

微水相超声波协同纳米 Ca - Mg - Al 固体碱 催化制备生物柴油

邓 欣¹, 方 真¹, 胡远飞¹, 曾虹燕², 廖凯波², 于长流³

(1. 中国科学院 西双版纳热带植物园昆明分部生物能源组, 云南 昆明 650223;

2. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105; 3. 大港油田集团石油化工公司 煅烧焦厂, 天津 300280)

[摘要] 以尿素为沉淀剂制备了纳米 Ca - Mg - Al 水滑石。采用 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对其进行了表征, 以其煅烧后得到的纳米 Ca - Mg - Al 复合金属氧化物为固体碱催化剂, 采用微水相超声波辐射协同固体碱催化小桐子油与甲醇进行酯交换反应制备了生物柴油, 并研究了催化剂的失活原因。实验结果表明, 纳米 Ca - Mg - Al 水滑石的柱撑阴离子为 CO_3^{2-} , 晶粒大小均匀, 呈良好的层状结构。在超声波功率 210 W、占空比 0.7、反应时间 30 min、温度 60 °C、甲醇与小桐子油摩尔比 4 : 1、催化剂用量 1.5% (基于小桐子油的质量) 的反应条件下, 生物柴油收率达 94.3%, 精制后的生物柴油完全符合德国生物柴油标准 DIN V 51606:1997。催化剂失活的主要原因是层状结构的塌陷和副产物甘油附着在催化剂表面, 使用后的催化剂用乙醇洗去表面的甘油后, 可连续使用 12 次。

[关键词] 固体碱催化剂; 生物柴油; 小桐子油; 超声波; 微水相; 酯交换

[文章编号] 1000 - 8144(2009)10 - 1071 - 05

[中图分类号] TQ 645.1

[文献标识码] A

Preparation of Biodiesel on Nano Ca-Mg-Al Solid Base Catalyst Under Ultrasonic Radiation in Microaqueous Media

Deng Xin¹, Fang Zhen¹, Hu Yuanfei¹, Zeng Hongyan², Liao Kaibo², Yu Changliu³

(1. Biomass Group, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650223, China;

2. School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China;

3. Petrochemical Company, Dagang Oilfield Group, Tianjin 300280, China)

[Abstract] Nano Ca-Mg-Al hydrotalcite was prepared by coprecipitation using urea as precipitation agent, and characterized by means of XRD, FTIR and SEM. With the aid of ultrasonic radiation, biodiesel were prepared from *Jatropha* oil and methanol in microaqueous media with calcined nano Ca-Mg-Al hydrotalcite as solid base catalyst. The results showed that Ca-Mg-Al hydrotalcite existed in laminar structure, particle size distributed uniformly, and the interlayer pillared anion was carbonate. Under conditions: ultrasonic power 210 W, duty ratio 0.7, reaction time 30 min, temperature 60 °C, mole ratio of methanol to *Jatropha* oil 4 : 1 and catalyst mass fraction of 1.5% (based on *Jatropha* oil), yield of biodiesel was 94.3%. The specifications of biodiesel after purification completely met DIN V 51606:1997. The main causes of catalyst de-activation were surface absorption of by-product glycerol, aggregation of catalyst particles and partial collapse of laminar structure. After removing the glycerol from surface of catalyst by washing with ethanol, the catalyst could be reused for 12 times.

[Keywords] solid base catalyst; biodiesel; *Jatropha* oil; ultrasonic; microaqueous media; transesterification

生物柴油属环境友好型燃料, 以植物油、动物油和废食用油等为原料与低碳醇进行酯交换反应即可制得生物柴油^[1~6]。固体催化剂用于酯交换反应, 具有生产工艺简单、产品后处理方便、易分离、无废水产生等优点, 是制备生物柴油的理想催化剂。目前, 以小桐子油为原料制备生物柴油的固体

催化剂主要有 $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ 固体酸、Cs/Al₂O₃ 和固

[收稿日期] 2009 - 05 - 20; [修改稿日期] 2009 - 07 - 14。

[作者简介] 邓欣 (1982—), 男, 湖北省广水县人, 硕士生。电话 0871 - 5190637, 电邮 dengxin@xtbg.ac.cn。联系人: 方真, 电邮 sunrise191009@sina.com。

[基金项目] 国家高技术研究发展计划资助项目 (2003AA214061)。

定化脂肪酶。Lotero 等^[7]以 $ZrO_2 - SO_4^{2-}$ 固体酸为催化剂,在 120 °C、甲醇与小桐子油摩尔比(简称醇油比)12 : 1、催化剂用量 10% (质量分数,下同)和反应时间 10 h 的条件下,脂肪酸甲酯收率达 84%。Verziu 等^[8]采用 Cs/Al_2O_3 催化剂,在催化剂用量 1.5%、醇油比 4 : 1 和反应时间 3 h 的条件下,小桐子油转化率达 93%。Kumari 等^[9]采用固定化脂肪酶催化剂,以小桐子油为原料在醇油比 4 : 1、反应温度 65 °C、正己烷为助溶剂和反应时间 48 h 的条件下,脂肪酸甲酯收率达 94%。小桐子油酸值高,采用上述方法,其利用率低,能耗高,制备的生物柴油稳定性差。为提高小桐子油的利用率,降低生物柴油的生产成本,提高生物柴油的稳定性,实现小桐子油连续化商业生产,本课题组开发了微水相超声波协同纳米 $Ca - Mg - Al$ 固体碱催化酯交换反应制备生物柴油的新工艺^[10]。该工艺利用超声波辐射传递能量,直接作用于反应底物分子,使之剧烈震动,显著加快了反应速率,可大大缩短反应时间,而且催化剂可重复使用,产物、催化剂和低碳醇易回收分离,后续处理简单,无三废产生,反应条件温和,能耗低。

本工作制备了纳米 $Ca - Mg - Al$ 水滑石(简称 $Ca - Mg - Al$ LDH),采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)对其进行表征;将 $Ca - Mg - Al$ LDH 煅烧后制得 $Ca - Mg - Al$ 金属复合氧化物(简称 CLDH),将其作为固体碱催化剂,采用微水相超声波协同 CLDH 催化小桐子油与甲醇进行酯交换反应制备生物柴油,并分析了所制备的生物柴油的性能,讨论了催化剂的失活原因。

1 实验部分

1.1 $Ca - Mg - Al$ LDH 的制备

先准确称取适量的尿素、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (均为分析纯),加入到盛有 250 mL 去离子水的三口烧瓶中,在强力搅拌下将三口烧瓶浸入 105 °C 油浴中,当溶液温度超过 90 °C 后,尿素开始分解,并有气体从溶液中逸出,约 1 h 后,溶液由澄清变为浑浊,30 min 后变成乳浊液,恒温反应数小时后,在 100 °C 下微波晶化,以保证尿素分解完全,抽滤,将所得产物于 100 °C 下干燥 18 h,制成 $Ca - Mg - Al$ LDH。将 $Ca - Mg - Al$ LDH 在 500 °C 下煅烧 6 h,得到 CLDH。

1.2 生物柴油的制备

按醇油比为 4 : 1 将甲醇和精制小桐子油(经过

脱酸、脱水处理)加入到 500 mL 三口烧瓶中,再加入 CLDH 催化剂,将三口烧瓶置于超声波反应器中,恒温水浴加热,强力搅拌,温度控制在 60 °C,每 5 min 取样测定收率,反应 30 min 后结束,抽滤、分离催化剂,产品静置分层,上层为生物柴油,下层为甘油。

1.3 分析和表征方法

采用理学公司 D/MAX - 3C 型粉晶衍射仪进行 XRD 表征, $Cu K\alpha$ 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,入射波长 15.406 nm,扫描速率 $2(^{\circ})/min$;采用 Perkin - Elmer 公司 Spectrum One B 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 分析, KBr 压片,测定波数范围 $400 \sim 4\,000\ cm^{-1}$;采用 JEOL 公司 JSM - 6360LV 型扫描电子显微镜测定试样表面的形貌;采用 Carlo Erba/CE 公司 EA/NA 1110 型元素分析仪分析试样组成。

生物柴油理化性能的测定方法参考文献[11]。采用北京中西仪器有限公司 SW9 - XLQ100 型柴油十六烷值测定仪测定生物柴油的十六烷值。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 表征结果

$Ca - Mg - Al$ LDH 的 XRD 谱图见图 1。

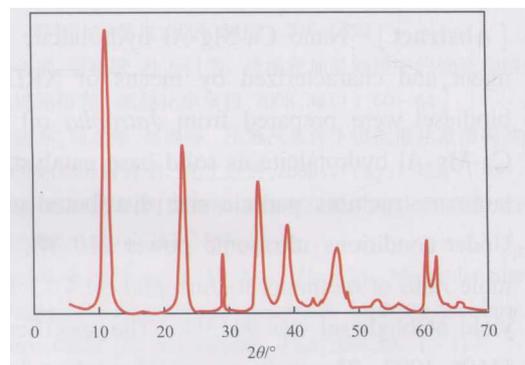
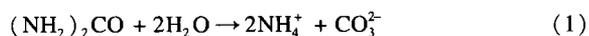
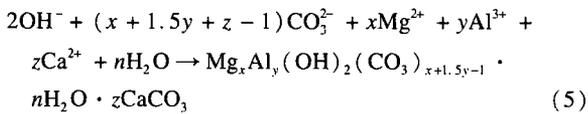
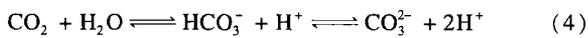
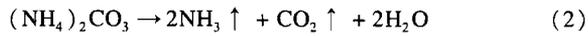


图 1 $Ca - Mg - Al$ LDH 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of $Ca - Mg - Al$ hydrotalcite nanoparticles ($Ca - Mg - Al$ LDH).

从图 1 可见, $2\theta = 11.44, 23.24, 34.76, 39.32, 46.68, 60.64, 62.04^{\circ}$ 对应的 (003), (006), (009), (015), (018), (110), (113) 晶面衍射峰为高结晶度 $Mg - Al$ 水滑石(LDH)的特征衍射峰; $2\theta = 29.32^{\circ}$ 处的衍射峰为 $CaCO_3$ 的特征衍射峰, $CaCO_3$ 颗粒随机分布在水滑石双层结构中^[12,13]。由此可推出生成 $Ca - Mg - Al$ LDH 的反应机理:





LDH 和 Ca-Mg-Al LDH 的晶体参数见表 1, 其中(003)晶面间距($d(003)$)的大小反映晶体层间距的大小,它与阳离子区域所带的电荷有关。(110)晶面间距($d(110)$)的大小反映晶体晶胞原子排列密度,它与 $n(\text{Ca} + \text{Mg}) : n(\text{Al})$ 有关。Ca-Mg-Al LDH 的晶体结构可用晶胞参数 a 和 c 来描述,其中 $a = 2d(110)$, $c = 3d(003)$ 。由表 1 可见, Ca-Mg-Al LDH 的层间距小于 LDH, 原子排列更紧密,且出现 CaCO_3 的特征衍射峰,这说明 Ca^{2+} 以 CaCO_3 形式随机分布在水滑石层状结构中。由元素分析结果可知, Ca-Mg-Al LDH 的分子式为 $\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.552\text{CaCO}_3$ 。

由 Scherer 方程可计算出 Ca-Mg-Al LDH 的平均晶粒大小。计算结果表明, Ca-Mg-Al LDH 的平均晶粒大小为 41.72 nm, 比 LDH 的平均晶粒 (87.41 nm) 小。

表 1 LDH 和 Ca-Mg-Al LDH 的晶体参数

Table 1 Lattice parameters of Mg-Al hydroxycarbonate (LDH) and Ca-Mg-Al LDH

Sample	a/nm	c/nm
LDH ^[1]	0.304	2.34
Ca-Mg-Al LDH	0.302	2.31

$a = 2d(110)$, $c = 3d(003)$, d is interplanar distance.

2.1.2 FTIR 表征结果

Ca-Mg-Al LDH 的 FTIR 谱图见图 2。从图 2 可见,在 1 270 ~ 1 450, 800 ~ 880, 620 ~ 720 cm^{-1} 处出现的吸收峰与 CO_3^{2-} 柱撑 LDH 的 FTIR 谱图^[1] 中 CO_3^{2-} 的 3 个吸收峰一致,且元素分析结果表明 Ca-Mg-Al LDH 中不含 N 元素,说明以尿素为沉淀剂制备的 Ca-Mg-Al LDH 的柱撑阴离子是 CO_3^{2-} ,而非 NO_3^- 。 CO_3^{2-} 的 3 个吸收带对应柱撑阴离子的 D_{3h} 平面,1 400 cm^{-1} 附近出现双峰,这与 CO_3^{2-} 的对称性由 D_{3h} 降低到 C_{2v} ,以及层间的无序性有关,它导致 ν_3 和 ν_4 振动模式简并度的消除,同时这种对称性的降低也会引起 1 050 cm^{-1} 附近 ν_1 的活化^[14]。并且在 3 300 ~ 3 600 cm^{-1} 处出现 OH^- 的吸收峰^[15], Ca-Mg-Al LDH 表面吸附的水与 CO_3^{2-} 通过氢键

作用,使其振动波数比自由态的 OH^- 低。1 580 ~ 1 720 cm^{-1} 处的吸收峰为层间结合水的吸收峰; 1 270 ~ 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰为 CO_3^{2-} 的吸收峰,与纳米 CaCO_3 中的 CO_3^{2-} 的吸收峰^[13] 相比,该吸收峰波数降低,说明阴离子层间区域的 CO_3^{2-} 为非自由态,与层间 OH^- 通过氢键相连,使其向低频振动。556 ~ 784 cm^{-1} 处的吸收峰为 Mg-OH 的振动峰。

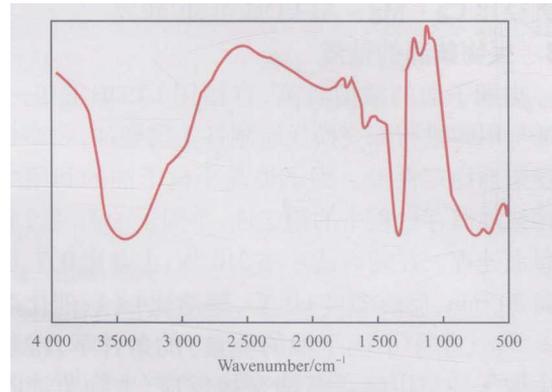


图 2 Ca-Mg-Al LDH 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of Ca-Mg-Al LDH.

2.1.3 SEM 表征结果

Ca-Mg-Al LDH 和 CLDH 的 SEM 照片分别见图 3 和图 4。

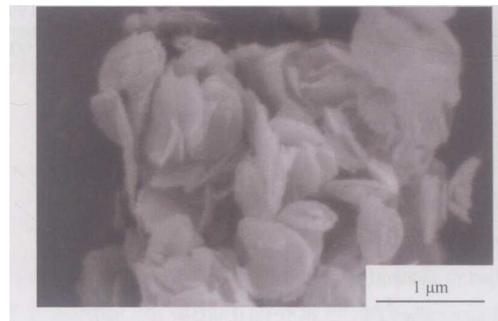


图 3 Ca-Mg-Al LDH 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of Ca-Mg-Al LDH.



图 4 CLDH 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of calcined nano-Ca-Mg-Al LDH (CLDH).

从图 3 可见, Ca-Mg-Al LDH 呈良好的层状

结构,颗粒大小分布均匀,平均直径为442.6 nm,厚度为72.3 nm。Ca-Mg-Al LDH 碱性较弱,以Ca-Mg-Al LDH 为催化剂制备生物柴油,生物柴油收率仅为0.7%,但Ca-Mg-Al LDH 煅烧后生成的CLDH 含有碱性位 O^{2-} , O^- , OH^- ,显示出较强的碱性和催化活性。由图4可见,CLDH 呈良好的层状结构,平均直径为371.2 nm,厚度为84.1 nm,颗粒直径比Ca-Mg-Al LDH 小,但较厚。

2.2 生物柴油的性能

小桐子油的酸值较高,直接用CLDH 催化小桐子油与甲醇进行酯交换反应制备生物柴油,收率低且生物柴油稳定性差。为了提高小桐子油的利用率和生物柴油储存过程中的稳定性,小桐子油需经过脱酸和脱水处理。在超声波功率210 W、占空比0.7、反应时间30 min、反应温度60℃、醇油比4:1、催化剂用量1.5% (基于小桐子油的质量)的条件下,精制后的小桐子油与甲醇进行酯交换反应,生物柴油收率达到94.3%。所得的生物柴油精制后完全符合德国生物柴油标准DIN V 51606:1997(见表2)。

表2 生物柴油的性能
Table 2 Properties of prepared biodiesel

Parameter	Prepared biodiesel	DIN V 51606:1997
Density(15℃)/(g·mL ⁻¹)	0.884	0.875-0.900
Flash point/℃	187	≥110
Viscosity(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	3.96	3.5-5.0
Acid value/mg	0.32	≤0.5
Free methanol content(w),%	0.1	≤0.3
Free glycerol content(w),%	0.14	≤0.2
Total glycerol content(w),%	0.147	≤0.25
Sulphur content(w),%	0.003	≤0.01
Cetane number	57	≥49
Water content/(mg·kg ⁻¹)	172	≤300
Ash content(w),%	0.024	≤0.05
Color	Buff	—

Reaction conditions: ultrasonic power 210 W, duty ratio 0.7, 30 min, 60℃, $n(\text{methanol}) : n(\text{Jatropha oil}) = 4 : 1$, $w(\text{CLDH catalyst}) = 1.5\%$ (based on *Jatropha oil*).

2.3 催化剂失活原因分析

催化剂失活的主要原因有3个:(1)产物或副产物附着在催化剂表面,降低了碱性位与反应物的接触几率;(2)催化剂活性组分部分分散到反应物中;(3)催化剂结构发生变化。CLDH 催化剂在第一次使用时,生物柴油收率达94.3%,离心分离后不经任何处理用于第二次反应时,生物柴油收率降

至90.7%;同样离心分离后直接用于第三次反应时,生物柴油收率仅为81.5%。第三次使用后,催化剂活性大大降低,催化剂表面附着大量黏稠状液体,用乙醇洗脱附着物后,对附着物进行FTIR 分析,分析结果见图5。从图5可见,附着物的FTIR 谱图与甘油的标准FTIR 谱图一致,说明催化剂表面的附着物为副产物甘油。

为了证实甘油是使催化剂失活的原因之一,将每次使用后的催化剂用乙醇洗脱甘油后再用于下次反应,催化剂重复使用12次后,生物柴油收率仍保持89.1%,说明副产物甘油是导致催化剂失活的原因。但催化剂在重复使用13次后,生物柴油收率大幅下降,说明催化剂已经失活。对生物柴油层和甘油层进行元素分析,没有发现 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ,证明催化剂的活性组分并没有分散到溶液中,这与Liu等^[16]的研究结果一致。对失活后的CLDH 催化剂进行SEM 表征,表征结果见图6。

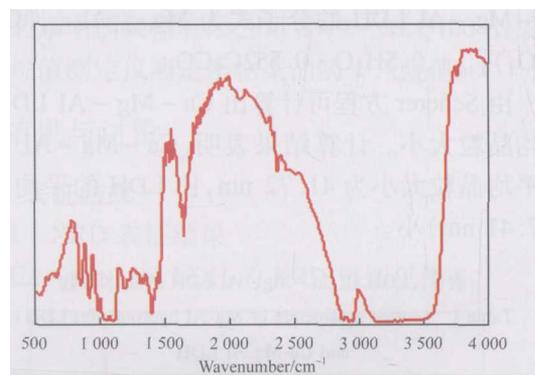


图5 催化剂附着物的FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of adhesive substance on catalyst (by washing with ethanol).

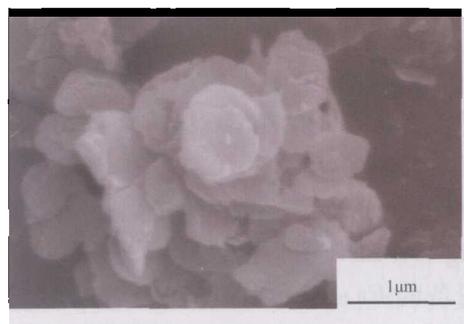


图6 失活的CLDH 催化剂的SEM 照片

Fig. 6 SEM image of de-activated CLDH catalyst.

由图6可见,失活后的CLDH 催化剂也呈良好的层状结构,但层状结构大小分布不均,平均直径为559.4 nm,厚度为117.5 nm,失活后的CLDH 催化剂的层状结构比新鲜催化剂(见图4)大,主要原因是失活后的催化剂颗粒大量团聚,空间结构部分

坍塌,层状结构部分被破坏。

3 结论

(1) Ca-Mg-Al LDH 晶粒大小分布均匀,呈良好的层状结构,柱撑阴离子为 CO_3^{2-} 。

(2) 在超声波功率 210 W、占空比 0.7、反应时间 30 min、温度 60 °C、醇油比 4:1、CLDH 催化剂量 1.5% 的反应条件下,生物柴油收率达 94.3%,精制后的生物柴油完全符合德国生物柴油标准 DIN V 51606:1997。

(3) CLDH 催化剂失活的主要原因是层状结构塌陷和副产物甘油附着在催化剂表面,使用后的催化剂用乙醇洗去表面的甘油后再用于下一次反应,催化活性迅速恢复,可连续使用 12 次。

参 考 文 献

- Zeng Hongyan, Feng Zhen, Deng Xin, et al. Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalyst for Transesterification of Rapeseed Oil. *Fuel*, 2008, **87**(13-14): 3 071~3 075
- 缪晓玲, 吴庆余. 微藻油脂制备生物柴油的研究. *太阳能学报*, 2007, **28**(2): 219~222
- Zeng Hongyan, Deng Xin, Wang Yaju, et al. Preparation of Mg-Al Hydrotalcite by Urea Method and Its Catalytic Activity for Transesterification. *AIChE J*, 2009, **55**(5): 1 229~1 235
- 邓欣, 曾虹燕, 冯震. 纳米晶镁铝水滑石制备机理及其抗毒性研究. *功能材料*, 2007, **38**(6): 965~971
- 曾虹燕, 邓欣, 廖凯波等. 纳米晶镁铝水滑石固定化脂肪酶性质

- 研究. *化学反应工程与工艺*, 2008, **24**(5): 455~460
- 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定脂肪酶催化制备生物柴油条件优化. *天然产物研究与开发*, 2008, **20**(1): 113~116
- Lotero E, Suwannakarn K, Goodwin Jr J G, et al. Stability of Sulfated Zirconia and the Nature of the Catalytically Active Species in the Transesterification of Triglycerides. *J Catal*, 2008, **255**(2): 279~286
- Verziu M, Florea M, Simon S, et al. Transesterification of Vegetable Oils on Basic Large Mesoporous Alumina Supported Alkaline Fluorides-Evidences of the Nature of the Active Site and Catalytic Performance. *J Catal*, 2009, **263**(1): 56~66
- Kumari A, Mahapatra P, Garlapati V K, et al. Enzymatic Transesterification of *Jatropha* oil. *Biotechnol Biofuels*, 2009, **2**(1): 1~6
- 湘潭大学. 生物柴油的生产方法. 中国, CN 101029243. 2007
- 方芳. 生物柴油的试剂及其质量指标分析方法的探讨:[学位论文]. 湘潭:湘潭大学化工学院, 2005
- 邓欣, 曾虹燕, 冯波等. 纳米晶镁铝水滑石结晶动力学. *功能材料*, 2008, **39**(2): 341~345
- Cui Aili, Sun Xiaoming, Dong Yajie, et al. Preparation of Ultrafine CaCO_3 with Different Morphologies by Controlled Precipitation Method. *Chin J Inorg Chem*, 2001, **17**(4): 518~522
- 邓欣. 纳米晶镁铝水滑石超微结构可控制备及应用:[学位论文]. 湘潭:湘潭大学化工学院, 2007
- 曾虹燕, 冯震, 邓欣等. Mg-Al 水滑石的制备及其催化合成丙二醇单甲醚的性能. *石油化工*, 2008, **37**(8): 788~792
- Liu Yijun, Lotero E, Goodwin Jr J G, et al. Transesterification of Poultry Fat with Methanol Using Mg-Al Hydrotalcite Derived Catalysts. *Appl Catal, A*, 2007, **331**(1): 138~143

(编辑 王 萍)

· 技术动态 ·

华南农业大学进行改性纳米 TiO_2 固相光催化降解 低密度聚乙烯薄膜的研究

近年来,将纳米 TiO_2 引入聚合物,利用其光催化活性使废弃聚合物在阳光的作用下自然降解成为当前的研究热点。虽然 TiO_2 固相光催化降解塑料薄膜的前期研究取得了比较好的效果,但实际应用时还受局限。有关 TiO_2 固相光催化降解聚合物的报道大都是将未进行表面处理的 TiO_2 直接引入聚合物中,这样会导致 TiO_2 在聚合物中严重团聚,团聚粒子的形成将减小纳米 TiO_2 与聚合物的接触面积,并影响光线进入薄膜内部,大大降低了 TiO_2 的光催化效率。

华南农业大学理学院应用化学系以苯乙烯(PS)接枝改性的纳米 TiO_2 (TiO_2-g-PS) 颗粒为催化剂,制备了一种新型的固相光催化降解的低密度聚乙烯(LDPE)/ TiO_2-g-PS 复合薄膜,并在紫外光照下进行了薄膜的固相光催化降解实验;利用热重、傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜等方法对光照前后的纯 LDPE 薄膜、LDPE/ TiO_2 和 LDPE/

TiO_2-g-PS 复合薄膜进行了表征。表征结果显示, TiO_2-g-PS 颗粒在 LDPE 基体中的分散性良好,催化活性较高,能有效降解 LDPE 薄膜,复合薄膜经紫外光照 336 h 后,光降解失重率达 36.2%。

昊华宇航化工公司在焦作建 200 kt/a 聚氯乙烯装置

昊华宇航化工有限责任公司在河南焦作沁北工业园区的二期工程于今年 6 月 30 日开工建设,包括 200 kt/a 聚氯乙烯树脂、240 kt/a 离子膜烧碱和 80 kt/a 三氯氢硅,总投资约 11.6 亿元。该工程的核心技术均为国内外先进技术,实现了盐化工循环经济新模式。

昊华宇航化工有限责任公司之前建设的烧碱和聚氯乙烯项目都没有配套的三氯氢硅装置。此次配套开工三氯氢硅项目,目的是发展下游产品。该工程预计于 2010 年底建成投产,每年可新增销售收入 26 亿元、利税 5.5 亿元、利润 4 亿元。届时,该公司的烧碱、聚氯乙烯树脂和三氯氢硅的生产能力将分别达到 640,600,80 kt/a。