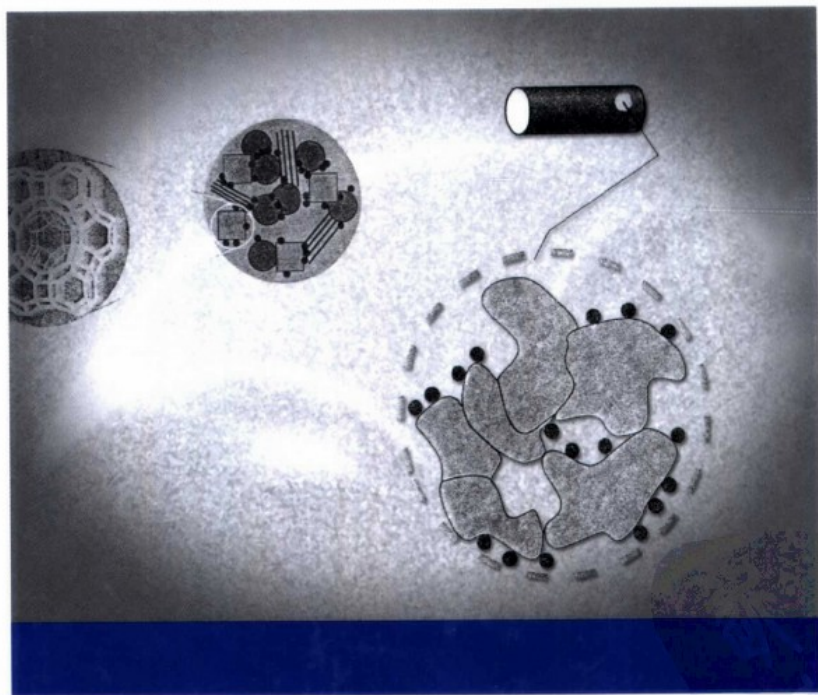


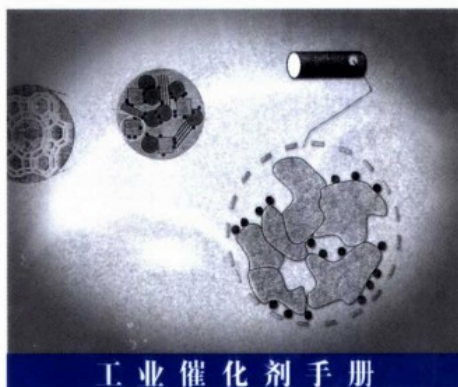
《工业催化剂手册》编委会 组织编写
黄仲涛 主编

工业催化剂手册



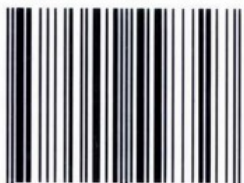
Chemical Industry Press

 化学工业出版社
化学与应用化学出版中心



工业催化剂手册

ISBN 7-5025-5872-1



9 787502 558727 >

ISBN 7-5025-5872-1/TQ · 2040 定价：120.00元

销售分类建议：化工/精细化工



工业催化剂手册

《工业催化剂手册》编委会 组织编写
黄仲涛 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北京 ·



(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

工业催化剂手册/《工业催化剂手册》编委会组织编写;黄仲涛主编. —北京:化学工业出版社, 2004.6
ISBN 7-5025-5872-1

I. 工… II. ①工…②黄… III. 催化剂-手册
IV. TQ426-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 077332 号

工业催化剂手册

《工业催化剂手册》编委会 组织编写

黄仲涛 主编

责任编辑:郭乃铎

责任校对:蒋宇

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 52½ 字数 1301 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5872-1/TQ·2040

定 价: 120.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换



第一版前言

我国塑料加工工业获得迅速发展，塑料制品广泛应用于工业、农业、交通运输业、军工、文教卫生和人民生活的各个领域，因此关注塑料制品生产的人们日益增多。为了适应我国蓬勃发展的塑料工业的需要和满足各行各业人员了解、掌握塑料制品生产基本知识的渴望，我们编写了这本手册。

本手册系统介绍了 38 大类 226 种塑料制品生产技术的基本情况，内容主要包括各种塑料制品的原材料配方、生产工艺流程、生产工艺控制参数、生产设备、产品标准、国内主要生产厂家等。

本书由河北省塑料工程学会组织编写，学会副理事长吴培熙、王祖玉任主编，其他主要编写人员有：景志坤、沈志刚、王进伍、王凤然、周振林、王爱珍、夏敏、陆作谬、王正侠、吴云琴、王泽军、谭平、秦秀杰、魏跃成、张殿杰等。此外，李宗国、李宗炎、王惠琼、金莲娣、宋宗升、秦玉军、杨丹、李景顺、苏学位、谢光贤、杜秀君、李新光、丁雨泽、卢振琦、郭玉敏、王福玲、李茂隆、马绍曾、宋秀玲、王金生、高乐、葛同江、赵须辰、胡志刚、王中明、李文章、李晓峰、张乔、李素华等也参加了编写工作。

我国塑料工程界著名专家、中国塑料工程学会副理事长陈文瑛高级工程师热情支持本书的编写并为本书作序。本书在编写过程中还得到了河北省塑料公司、河北省塑料科技情报站的大力支持和帮助，在此一并表示深切的谢意。

本书以产品类型分类，这是一次新的尝试。由于我们水平所限以及资料收集的某些困难（例如技术保密的原因），所以本书不尽完善，甚至谬误之处在所难免，我们恳请广大读者给以批评指正。

编者

1988 年 7 月

第二版前言

近十余年我国塑料加工工业一直持续快速发展，塑料制品在工业、农业、文教卫生、交通运输业、军事工程以及人民生活的各个领域获得越来越广泛的应用，因此从事和关注塑料、塑料制品研究、生产与应用开发的人们也日益增多。为了适应我国蓬勃发展的塑料工业的需要和满足塑料工程界以及各行各业人员了解、掌握塑料制品生产基本知识的渴望，我们在1988年完成了《塑料制品生产工艺手册》（第一版）一书的编写，并于1991年出版发行。

该书以产品类型分类（不是以成型加工方法分类）加以介绍，是一次新的尝试，也是与众多有关塑料专业出版物不同的一大特点；该书由我们主编，同时还邀请了许多在塑料制品生产第一线工作多年并富有经验的工程技术人员参加了编写（名单详见该书第一版前言），内容全面，讲求实际，结合国情构成了该书的另一特点。

我国塑料工程界著名专家、中国塑料工程学会副理事长、原轻工部塑料局陈文瑛总工非常支持我们的编撰工作，并欣然为该书作序。在陈总当年写的序言中，对发展塑料工业的重要性给予了精辟的阐述，同时充分肯定了该书的上述特点，指出该书“不仅是我国塑料制品生产工艺的总汇，更是适应塑料加工企业、应用设计部门、供销部门以及专业院校中的科技、经济和教学工作者需要的必备参考资料”。在序言中，陈总还热情向读者推荐该书，并称赞该书的编写是一项“大工程”，还提出“希望今后定期加以充实、完善和更新，以适应我国塑料工业的快速发展”。

正是在陈总的殷切希望、化工出版社龚浏澄编审的热情支持以及广大读者强烈的需求（该书已五次印刷，发行2万余册，仍供不应求）激励下，我们在去年又开始着手本书（即第二版）的编写。参加过第一版编写的人员中，大多数由于工作的变动或非常忙碌，未能参加本书（即第二版）的编写工作，这是我们深感遗憾的事，但他们曾经为此所做的贡献以及在与我们的合作中所建立起的深厚友谊，将永远铭记在我们的心中。

本书仍保持原书（即第一版）的结构框架和写作特点。内容上，由原来共十三章，38大类226种塑料制品扩展至共十四章，45大类264种塑料制品，并重点增补了关于塑料母料的内容。本书名仍为《塑料制品生产工艺手册》。沈志刚、李曙云、侯玉萍同志参加了部分内容的编写。

本书主要技术内容取自作者及其第一版合作者的多年工作经验，但亦有相当部分参考了国内的公开出版物。由于联系上的困难，未能一一征询这些出版物原作者的意见，尚请有关同志见谅，并接受我们的敬意。

在第一版前言最后一段说的话，现在仍有必要再重述一遍，即：由于我们水平所限以及资料收集的某些困难（例如技术保密的原因），所以本书不尽完善，甚至谬误之处在所难免，我们恳请广大读者给以批评指正。

编者

1996年8月于天津

第三版前言

近三十年来我国合成树脂及塑料工业一直持续快速发展，塑料制品在工业、农业、文教卫生、交通运输、军事及航空航天工程以及人民生活的各个领域获得越来越广泛的应用，因此从事和关注塑料和塑料制品的研究、生产与应用开发的人们也日益增多。为了适应我国蓬勃发展的塑料工业的需要和满足塑料工程界以及各行各业人员了解、掌握塑料和塑料制品生产基本知识的渴望，特编著此书以奉读者。

本书由塑料及塑料制品生产技术两个基本部分，共十八章组成。塑料部分，包含填充改性塑料、增强改性塑料、共混改性塑料（塑料合金）、纳米塑料及塑料母料等五章，刻意突出改性技术的特点；塑料制品部分，简要介绍了360余种重要塑料制品的生产技术，由于是以制品类型分类（不是以惯常的成型加工方法分类）加以介绍，所以便于检索和阅读，这是与众多有关塑料制品生产的专业出版物不同的一大特点。

本书由吴培熙、王祖玉、张玉霞、景志坤担任主编，并由吴培熙负责全书整理。其他参加编写的主要有：沈志刚、王进伍、王凤然、夏敏、魏跃成、秦秀杰、张殿杰、李曙云、薛平、龙文宝、李红艳等。

本书主要技术内容源于作者及其合作者多年的实际生产实践，所以具有真实、参考价值高的特点。本书中有一部分内容虽曾在我们先前的著作（《塑料制品生产工艺手册》）中有所介绍，在此又根据技术的发展加以修改补充重新发表。另有一部分内容撰自许多新的合作者或参考国内若干公开出版物而完成。

对于化工出版社和中国塑料杂志编辑部给予本书编著和出版的大力支持，在此表示衷心的感谢。

由于我们水平所限以及资料收集的某些困难，所以本书不尽完善，甚至难免有谬误之处，恳请广大读者给以批评指正。

编者

2004年3月于天津

目 录

第一篇 总 论

第一章 催化作用基础	3
第一节 绪论	3
一、催化作用定义.....	3
二、催化作用的特征.....	4
三、重要的催化反应领域.....	5
(一) 石油炼制催化.....	6
(二) 石油化工催化.....	6
(三) 聚合催化.....	7
(四) 络合催化.....	7
(五) 精细化工催化.....	7
(六) 相转移催化.....	7
(七) 酶催化、光催化与电催化.....	8
(八) 化肥催化.....	9
(九) 碳一化学催化.....	9
(十) 环境催化.....	10
(十一) 膜催化.....	10
(十二) 不对称催化.....	11
第二节 催化剂	12
一、催化剂的功能显示.....	12
(一) 活性.....	12
(二) 选择性.....	13
(三) 稳定性.....	14
二、催化剂的基本组成.....	15
(一) 主(共)催化剂.....	15
(二) 助催化剂.....	15
(三) 载体.....	16
三、催化剂的基本类型.....	17
(一) 过渡金属催化剂.....	18
(二) 过渡金属氧(硫)化物催化剂.....	21

(三) 过渡金属配合物催化剂	23
(四) 固体酸碱催化剂	26
(五) 双功能催化剂	30
四、新型催化材料	31
(一) 杂多酸催化剂	31
(二) 沸石分子筛	32
(三) 交联黏土(层柱分子筛)	36
(四) 非晶态合金	37
(五) 无机纤维催化剂	38
(六) 整体式催化剂载体	42
第三节 多相催化反应动力学	44
一、吸附作用	44
(一) 物理吸附与化学吸附	45
(二) 吸附位能曲线	45
(三) 吸附热与固体吸附剂的表面模型	46
(四) 吸附和脱附速率	47
(五) 吸附等温式	51
二、多相催化反应历程和动力学方程	54
(一) 多相催化反应历程的假设	54
(二) 动力学方程的推导	55
(三) 动力学分析示例	59
三、复杂反应	65
(一) 多相催化复杂反应的动力学特性	65
(二) 动力学数据的分析	68
(三) 传质对选择性的影响	70
参考文献	74
第二章 工业催化剂的设计	77
第一节 引论	77
一、经济和科技的发展对催化剂研制开发的推动作用	77
二、工业催化剂的基本要求	78
三、工业催化剂研制开发的任务	81
第二节 工业催化剂设计方法	82
一、引言	82
二、催化设计的框图程序	83
(一) 催化剂主要组分的设计	85
(二) 催化剂次要组分的设计	88
三、催化剂的类型设计法	89
(一) 块状(massive)金属催化剂	89
(二) 负载金属催化剂	91
(三) 固体酸碱催化剂	97

四、催化剂设计的经验程序	107
(一) 用于新催化剂设计经验框图	108
(二) 传统法催化剂设计的经验程序	111
第三节 计算机辅助催化剂设计	111
一、引言	111
(一) 计算机应用于催化剂的研究和开发	112
(二) 计算机辅助催化剂设计的分类	112
二、决定论模型法及案例分析	113
(一) 基于反应工程模型的决定论框图	113
(二) 用于控制 NO_x 发射催化剂的物理结构	113
(三) 其他的案例分析	114
三、非决定论模型法及案例分析	114
四、CAD 催化剂的微动力学分析法	116
第四节 固体催化剂设计的几种新思路	116
一、借用酶催化原理于非生物物质固体催化材料合成的设计思路	116
二、利用组合技术设计和开发催化剂	118
三、固体催化剂构件组装	120
参考文献	122
第三章 工业催化剂的生产原理和工艺	124
第一节 无载体催化剂和载体生产的传统方法与工艺	125
一、生产方法	125
二、单元操作	130
第二节 催化剂或载体的成型	133
第三节 负载型催化剂的制备	136
第四节 催化剂活化与钝化	140
一、焙烧活化	141
(一) 焙烧过程	141
(二) 焙烧条件的影响	142
二、还原活化	142
三、催化剂钝化	142
第五节 催化剂制备的新技术	143
一、溶胶-凝胶技术	143
(一) 基本过程	143
(二) 条件分析	144
(三) 特点和存在问题	147
二、超临界技术	147
(一) 气凝胶催化剂及其应用	147
(二) 超临界条件下的催化反应	148
(三) 展望	151
三、纳米技术	151

(一) 超细粒子概述	151
(二) 超细粒子的制备	152
(三) 超细粒子催化剂的应用	154
四、成膜技术	155
(一) 膜制备方法	156
(二) 膜修饰方法	163
(三) 催化膜(膜催化剂)	164
五、微晶化技术	165
(一) 急冷技术	165
(二) 烧结技术	166
六、主体-客体组装技术	167
(一) 引言	167
(二) 主体与客体	168
(三) 分子接受体	169
(四) 抗体酶	172
(五) 分子印迹	173
参考文献	175
第四章 催化剂表征与评价	179
第一节 催化剂性能评价	179
一、催化剂反应性能评价	179
(一) 反应区问题	179
(二) 实验反应器	180
(三) 实用活性评测	183
二、催化剂失活	183
第二节 常用的催化剂表征技术	185
一、X射线衍射分析	185
(一) 多晶X射线衍射	185
(二) 物相分析	187
(三) 结构表征	191
二、热分析	191
(一) 热分析定义与基本原理	191
(二) 差热分析技术	192
(三) 热重分析技术	195
(四) 热分析技术催化应用举例	196
三、气体色谱技术	198
(一) 气体色谱原理与实验技术	198
(二) 气体色谱用于吸附研究	203
(三) 色谱技术表征催化剂表面性质	204
(四) 色谱技术应用于催化反应研究	210
第三节 催化剂宏观物性测定	213

一、催化剂的颗粒分析	213
(一) 颗粒尺寸、颗粒度	213
(二) 平均粒径、粒径(度)分布	213
(三) 粒度分析技术	214
二、密度测定	218
(一) 松装密度测量	219
(二) 堆积密度测量	219
(三) 颗粒密度测量	219
(四) 骨架密度(真空度)测量	220
三、机械强度测定	220
(一) 压碎强度测定	220
(二) 磨损性能测试	221
四、孔结构的表征	223
(一) 蒸汽物理吸附等温线与表面积测定	223
(二) 蒸汽毛细凝聚方程与孔分布测定	224
(三) 蒸汽物理吸附实验技术	227
(四) 压汞法测量孔结构参数	227
第四节 表征催化剂的近代物理方法	229
一、电子显微术	229
(一) 基本原理	229
(二) 催化剂研究应用	231
二、红外光谱与拉曼光谱	233
(一) 红外光谱基本原理	233
(二) 催化剂表征应用红外光谱的实验技术	235
(三) 红外光谱的催化应用	237
(四) 拉曼光谱及其催化应用	240
三、核磁共振谱	242
(一) 基本原理	242
(二) 催化研究实验技术	244
(三) 催化研究应用	245
四、X射线光电子能谱	253
(一) 基本原理和实验	253
(二) 催化剂表征应用	257
五、延伸X射线吸收细结构(EXAFS)	259
(一) EXAFS基本原理	259
(二) EXAFS实验方法与数据处理	260
(三) 催化剂表征应用	261
六、穆斯堡尔谱	263
(一) 基本原理	263
(二) 催化表征应用举例	263

第二篇 各 论

第五章 石油炼制催化剂	273
第一节 概述.....	273
第二节 催化裂化.....	274
一、催化裂化催化剂.....	274
二、DCC 催化剂.....	289
三、MGG 催化剂.....	293
四、MIO 催化剂.....	296
五、CPP、HCC 催化剂.....	300
参考文献.....	302
第三节 催化重整.....	302
一、催化重整化学反应.....	303
二、重整反应的热力学和动力学特征.....	305
三、影响重整反应的主要因素.....	307
四、催化重整催化剂的特性及作用.....	310
五、重整催化剂的制备.....	312
六、重整催化剂的品种、牌号.....	316
参考文献.....	320
第四节 加氢处理催化剂.....	320
一、综述.....	320
二、反应机理.....	320
三、催化剂结构与催化反应活性之间的关系.....	325
四、国内外主要牌号加氢处理催化剂.....	329
参考文献.....	331
第五节 加氢裂化催化剂.....	334
一、综述.....	334
二、反应机理.....	334
三、加氢裂化流程及操作模式.....	336
四、反应参数的影响.....	339
五、加氢裂化催化剂.....	342
六、临氢降凝.....	346
参考文献.....	347
第六章 石油化工（基本有机原料）催化剂	348
第一节 概述.....	348
一、石油化工（基础有机原料）生产技术概况.....	348
二、石油化工生产中的主要催化剂简介.....	349
第二节 乙烯及其初级衍生物生产用催化剂.....	350

一、碳二馏分选择性加氢除炔	350
(一) 综述	350
(二) 催化反应及反应机理	350
(三) 催化剂的生产	351
(四) 催化剂工业应用及质量指标	352
(五) 催化剂的使用技术与操作	352
(六) 工业催化剂简介	353
二、乙烯部分氧化制环氧乙烷	354
(一) 前言	354
(二) 催化反应及反应机理	355
(三) 催化剂生产	356
(四) 催化剂的使用技术与操作指南	359
(五) 工业催化剂简介	361
三、乙烯和乙炔法制醋酸乙烯	361
(一) 综述	361
(二) 乙烯法制醋酸乙烯	362
(三) 乙炔法制醋酸乙烯	366
四、乙烯和苯合成乙苯	369
(一) 前言	369
(二) 催化反应及反应机理	369
(三) 催化剂的生产	370
(四) 催化剂的工业应用及质量指标	371
(五) 催化剂的使用技术与操作指南	371
(六) 工业催化剂简介	372
第三节 丙烯及其初级衍生物生产用催化剂	372
一、碳三馏分选择加氢除炔	372
(一) 前言	372
(二) 催化反应及反应机理	372
(三) 催化剂的生产	373
(四) 催化剂工业应用及质量指标	373
(五) 催化剂的使用技术与操作	375
(六) 工业催化剂简介	375
二、异丙醇脱氢制丙酮	375
(一) 前言	375
(二) 催化反应及反应机理	376
(三) 催化剂的制备	376
(四) 工业催化剂简介	377
三、丙烯氧化制丙烯酸	377
(一) 前言	377
(二) 催化反应及反应机理	378

(三) 催化剂的生产.....	379
(四) 催化剂的工业应用及质量指标.....	380
(五) 催化剂的使用技术与操作指南.....	380
(六) 工业催化剂简介.....	381
四、丙烯氨氧化制丙烯腈.....	382
(一) 前言.....	382
(二) 催化反应及反应机理.....	382
(三) 催化剂的生产.....	383
(四) 催化剂的工业应用及质量指标.....	384
(五) 催化剂的使用技术与操作指南.....	385
五、丙烯羰基合成制丁醇及 2-乙基己醇	387
(一) 前言.....	387
(二) 丙烯和一氧化碳制丁醛.....	388
(三) 丁醛和辛烯醛分别加氢制丁醇和 2-乙基己醇	392
六、丙烯和苯烷基化制异丙苯.....	394
(一) 前言.....	394
(二) 催化反应及反应机理.....	394
(三) 催化剂的生产.....	396
(四) 催化剂的工业应用及质量指标.....	396
(五) 催化剂的使用技术与操作指南.....	397
(六) 工业催化剂简介.....	397
第四节 碳四馏分主要初级衍生物生产用催化剂.....	399
一、异丁烷脱氢制异丁烯.....	399
(一) 前言.....	399
(二) 催化反应及反应机理.....	399
(三) 催化反应动力学.....	400
(四) 催化剂制备.....	400
二、正丁烷或苯氧化制顺丁烯二酸酐.....	401
(一) 前言.....	401
(二) 正丁烷氧化制顺酐.....	402
(三) 苯氧化制顺酐.....	405
三、异丁烯(叔丁醇)氧化制甲基丙烯酸.....	409
(一) 前言.....	409
(二) 催化反应及反应机理.....	409
(三) 催化剂的制备.....	410
四、顺酐酯化加氢或甲醛乙炔化制 1,4-丁二醇	411
(一) 前言.....	411
(二) 顺酐加氢及酯化加氢制 1,4-丁二醇	411
(三) 甲醛和乙炔制 1,4-丁二醇	415
(四) 工业催化剂简介.....	420

第五节 轻质芳烃及其初级衍生物用催化剂	422
一、乙苯脱氢催化剂	422
(一) 前言	422
(二) 催化反应	422
(三) 催化剂的生产	423
(四) 催化剂的工业应用及质量指标	424
(五) 催化剂的使用技术与操作指南	425
(六) 工业催化剂简介	425
二、甲苯歧化与烷基转移制二甲苯和苯	426
(一) 前言	426
(二) 催化反应及反应机理	426
(三) 催化剂的生产	427
(四) 催化剂的工业应用及质量指标	429
(五) 催化剂的使用技术与操作指南	429
(六) 工业催化剂简介	430
三、二甲苯临氢异构化	430
(一) 前言	430
(二) 催化反应及反应机理	431
(三) 催化剂的生产	433
(四) 催化剂的工业应用及质量指标	433
(五) 催化剂的使用技术	434
(六) 工业催化剂简介	434
四、苯制己内酰胺	435
(一) 前言	435
(二) 苯加氢制环己烷	435
(三) 苯部分加氢制备环己烯催化剂	438
(四) 环己烷氧化制环己醇和环己酮	440
(五) 环己醇脱氢制环己酮	442
(六) 环己酮氨氧化肟化制环己酮肟	445
(七) 己内酰胺加氢精制	447
五、邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐	449
(一) 前言	449
(二) 催化反应及反应机理	449
(三) 催化剂的生产	450
(四) 催化剂的工业应用及质量指标	452
(五) 催化剂的使用技术与操作指南	452
(六) 工业催化剂简介	453
六、对二甲苯氧化制对苯二甲酸	454
(一) 前言	454
(二) 对二甲苯氧化制对苯二甲酸	454

(三) 对苯二甲酸加氢精制	457
第六节 甲醇及其初级衍生物生产用催化剂	460
一、一氧化碳和氢气合成甲醇	460
(一) 前言	460
(二) 催化反应及反应机理	460
(三) 催化剂生产及使用技术	462
(四) 工业催化剂简介	462
二、甲醇羰基合成或乙醛氧化制醋酸	462
(一) 前言	462
(二) 甲醇羰基合成制醋酸	463
(三) 乙醛氧化制醋酸	465
参考文献	467
第七章 合成高分子聚合催化剂	476
第一节 概述	476
一、聚合催化剂在石油化学工业中的地位与作用	476
二、聚合催化剂的定义	476
三、合成高分子材料催化剂及产品的特点	477
第二节 聚乙烯催化剂	477
一、Ti系催化剂	478
二、铬系负载型催化剂	482
三、钒、锆系催化剂	485
第三节 聚丙烯催化剂	486
一、等规聚丙烯催化剂的发展	486
二、聚丙烯的立构规整性	487
第四节 聚烯烃催化剂的表征	488
一、活性中心	488
二、过渡金属的氧化态	490
三、配体对催化行为的影响	490
四、谱学表征	490
五、催化剂形态对聚合物颗粒形态的影响	491
第五节 茂金属催化剂研究进展	491
一、茂金属催化剂的特征	493
二、茂金属催化剂的改进	493
三、茂金属催化剂的应用状况	494
第六节 非茂后过渡有机金属催化剂研究进展	494
一、后过渡金属配合物催化剂的发现	495
二、含钨(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的催化剂体系	495
第七节 聚烯烃催化剂的国产化工作进展	496
第八节 合成橡胶催化剂简介	496
参考文献	497

第八章 均相络合催化剂	500
第一节 概述	500
第二节 基元反应	502
一、配体的配位和解离.....	502
二、氧化加成和还原消去反应.....	503
三、插入和消去反应.....	505
第三节 均相络合催化剂及催化反应机理	507
一、羰化反应	507
(一) 烯烃氢甲酰化反应.....	507
(二) 炔、烯烃氢羧基化反应.....	513
(三) 炔、烯氢酯基化反应.....	514
(四) 甲醇羰化制醋酸、醋酸甲酯.....	515
(五) 醋酸甲酯羰化制醋酐.....	516
(六) 甲醛羰化制乙二醇.....	517
(七) 环氧乙烷羰化制 1,3-丙二醇.....	519
(八) 氯苯羰化制苯乙酸.....	521
(九) 卤代烃双羰化制酮酸、酮酸酯及酮酰胺.....	521
(十) 硝基苯羰化制异氰酸酯.....	523
(十一) 芳基乙醇羰化制芳基丙酸.....	524
二、氧化羰化反应	525
(一) 醇氧化羰化偶联制草酸酯.....	525
(二) 醇氧化羰化制碳酸酯.....	526
三、氧化反应	527
(一) 乙烯氧化制乙醛 Wacker 法.....	527
(二) 乙醛氧化制醋酸, 醋酐.....	529
(三) 环己烷氧化制己二酸.....	530
(四) 对二甲苯氧化制对苯二甲酸.....	530
(五) 苯乙烯氧化制苯乙酮.....	531
(六) 丁二烯氧化制丁烯醛.....	531
(七) 乙烯醋酸氧化制醋酸乙烯.....	531
(八) 烯烃环氧化反应.....	533
四、环丙烷化反应	534
五、氢化反应	535
(一) 脱氢氨基酸氢化制氨基酸衍生物.....	535
(二) 芳基酰氨基丙烯氢化制 L-多巴 (L-Dopa).....	537
(三) 芳基丙烯酸氢化制芳基丙酸.....	537
六、氢氰化反应	539
七、氢硅烷化反应	540
八、烷基化反应和 C—C 键生成反应	541
九、烯烃异构化反应 (双键异构化反应)	543

十、复分解反应·····	543
参考文献·····	544
第九章 精细化工催化剂 ·····	551
第一节 概述·····	551
第二节 氧化反应·····	552
一、催化氧化·····	552
二、催化剂及催化反应·····	553
三、实例·····	561
第三节 还原反应·····	562
一、还原反应·····	562
二、催化加氢还原反应·····	563
三、催化加氢催化剂·····	564
四、实例·····	567
第四节 酸碱催化反应·····	570
一、固体酸催化剂·····	570
二、烷基化反应·····	575
三、环合反应·····	578
四、缩合反应·····	579
五、水合反应·····	579
六、酯化反应·····	580
七、醚化反应·····	580
八、氯化反应·····	581
九、硫化反应·····	581
十、固体碱催化剂和碱催化反应·····	582
十一、酸碱双功能催化作用·····	583
第五节 不对称催化反应·····	584
一、不对称催化反应·····	584
二、催化剂·····	585
三、工业应用实例·····	590
第六节 两相(水/有机相)催化·····	593
一、两相(水/有机相)催化体系·····	593
二、氟/有机两相体系·····	598
三、离子液体·····	600
第七节 相转移催化·····	601
一、基本原理·····	602
二、相转移催化剂·····	603
三、催化体系·····	610
四、相转移催化应用的若干问题·····	615
五、相转移催化在精细化工中的应用·····	616
参考文献·····	620

第十章 酶催化剂与光催化剂	623
第一节 酶催化剂	623
一、概述.....	623
(一) 酶催化剂的类别.....	623
(二) 酶催化剂的制备.....	624
(三) 模拟酶催化剂的制备.....	627
(四) 酶催化反应的类型和特征.....	628
(五) 酶的活性中心结构和反应机理.....	629
二、甲烷单加氧酶的催化功能和活性中心结构.....	629
(一) 甲烷利用细菌的分类和 MMO 的表现形态	630
(二) MMO 的催化功能	630
(三) MMO 催化作用机理和活性中心结构	631
参考文献	634
三、酶催化剂在手性药物合成中的应用.....	635
(一) 酶催化动力学拆分.....	635
(二) 酶催化不对称合成.....	639
参考文献	640
第二节 光催化剂	641
一、概述.....	641
参考文献	645
二、太阳能分解水制氢.....	645
参考文献	651
三、半导体光催化消除环境污染物.....	651
(一) 有机污染物的光催化氧化降解.....	652
(二) 金属离子的光催化还原研究.....	654
(三) 光催化氧化还原消除污染过程中的影响因素.....	656
参考文献	658
第十一章 化肥工业催化剂	660
第一节 原料净化催化剂	660
一、脱硫工艺及脱硫剂.....	660
(一) 精脱硫工艺.....	660
(二) 氧化锌脱硫剂.....	661
(三) 氧化铁脱硫剂.....	663
(四) 铁锰系脱硫剂.....	665
(五) 活性炭脱硫剂.....	666
(六) COS 水解催化剂	668
(七) CT8-3 型重整原料油脱硫剂.....	669
二、脱氯剂.....	670
三、脱砷剂.....	671
四、脱氧剂.....	672

五、脱氢剂	673
六、脱 HCN 催化剂	674
七、分子筛净化剂	674
(一) 分子筛干燥剂	675
(二) 分子筛脱硫	675
(三) PSA 装置的脱硫和脱氧作用	675
第二节 烃类转化催化剂	676
一、烃类一段转化催化剂	676
(一) 烃类一段转化	676
(二) 催化剂的性能及要求	678
(三) 转化催化剂的制备	680
(四) 一段转化催化剂的应用	682
二、二段转化催化剂	685
(一) 二段转化过程	685
(二) 二段转化催化剂的性能及要求	688
(三) 二段转化催化剂的制备	688
(四) 二段转化催化剂的应用	688
(五) 烃类二段转化催化剂	689
三、轻油制富甲烷预转化催化剂	691
(一) 预转化过程	691
(二) 预转化催化剂的性能和要求	691
(三) 预转化催化剂的制备	691
(四) 预转化催化剂的应用	692
(五) 国内外预转化催化剂	692
第三节 一氧化碳变换催化剂	692
一、一氧化碳变换反应与基本原理	693
二、一氧化碳中温变换催化剂	693
(一) 中变催化剂的性能与特点	693
(二) 中变催化剂的应用	695
三、低温变换催化剂	698
(一) 低变催化剂的性能与特点	698
(二) 低变催化剂的应用	699
四、宽温(耐硫)变换催化剂	701
(一) 宽变催化剂的性能与特点	701
(二) 宽变催化剂的应用	703
第四节 甲烷化催化剂	705
一、甲烷化反应过程	705
二、甲烷化催化剂的组成	706
三、甲烷化催化剂的制备要点	707
四、甲烷化催化剂的使用要求	708

五、甲烷化催化剂的制备方法	708
六、甲烷化催化剂的应用	708
七、城市煤气甲烷化催化剂	709
第五节 氨合成催化剂	710
一、氨合成催化剂发展简述	710
二、氨合成催化剂的主要组成和特性	711
(一) 氨合成催化剂主要化学组成和组分效应	711
(二) 工业催化剂主要性能	712
三、氨合成催化剂的质量标准	713
四、氨合成催化剂的还原	713
(一) 催化剂在还原过程中的物理化学变化	713
(二) 还原过程动力学	714
(三) 还原条件对催化剂性能的影响	714
(四) 还原过程操作	715
五、预还原氨合成催化剂	715
(一) 预还原催化剂的优点	716
(二) 预还原过程工艺简述	716
(三) 钝化	716
六、氨合成反应动力学	717
七、催化剂的使用和正常操作	718
八、催化剂的装填与卸出	721
参考文献	722
第十二章 碳—化学催化剂	725
第一节 甲醇合成催化剂及低碳醇合成催化剂	725
一、甲醇合成催化剂	725
(一) 前言	725
(二) 催化剂的生产	728
(三) 催化剂的应用技术	731
二、低碳混合醇合成催化剂	734
(一) 前言	734
(二) 催化剂及合成工艺	734
(三) 研究进展	735
第二节 甲醇氧化制甲醛催化剂	736
一、沿革	736
二、反应过程	736
三、银催化剂	737
(一) 电解银催化剂	737
(二) 浮石银催化剂	738
四、铁钼氧化物催化剂	738
五、其他催化剂	739
第三节 羰基合成催化剂	740

一、概述	740
二、氢甲酰化反应催化剂	740
三、炔烃羰基化催化剂	741
四、烯烃的羰基化催化剂	741
五、甲醇羰基化制醋酸催化剂	742
六、醋酸甲酯羰基化制醋酐催化剂	743
七、氧化羰基化合成碳酸酯催化剂	743
八、硝基化合物的还原羰基化催化剂	744
第四节 费-托合成催化剂	744
一、概述	744
二、费-托合成催化剂类型	745
三、费-托合成催化剂的制备、活化和操作	747
四、费-托合成工艺	748
第五节 碳一化学中的催化新工艺	750
一、天然气的直接转化	750
二、天然气间接转化利用	752
(一) 甲醇的液相合成	752
(二) 合成气直接合成二甲醚 (DME)	753
(三) 甲醇或二甲醚合成低碳烯烃 (MTO 和 SDTO 过程)	754
(四) 甲醇合成汽油 (MTG 过程)	754
三、膜技术在碳一化学中的应用	755
四、二氧化碳的利用	756
参考文献	757
第十三章 环境保护和环境友好催化技术	761
第一节 环境保护和催化技术	761
第二节 动态污染源的催化净化技术	762
一、污染排放源	762
二、交通对环境污染的重要影响	763
三、满足立法要求的技术	763
四、用于以汽油为燃料的火花点燃式发动机的催化剂	766
(一) 发动机的排放物	766
(二) 尾气组成之间的反应	768
(三) 排放控制概念	769
(四) 排放控制催化剂设计	770
(五) 三效催化剂性能	781
(六) 将来的概念	792
五、用于柴油为燃料的压缩点燃式发动机的催化剂	793
六、结论	798
第三节 静态污染源的催化净化技术	798
一、基本概况	798
二、NO 的分解	799

三、SCR 催化剂	799
四、SCR 催化剂的工业应用	800
五、挥发性有机化合物的催化剂净化技术	806
六、将来的趋势	808
第四节 新环境友好催化技术的一些实例	808
一、择形催化作用	808
二、汽油烷基化技术	810
三、烯烃氧化技术	810
四、催化燃烧技术	811
参考文献	812

第一篇 总 论

第一章 催化作用基础

第一节 绪 论

一、催化作用定义

化学反应是原料和产物分子化学键的断裂和（或）形成的过程。过程的实现一般需要一定的活化能，活化能愈大，反应愈难进行。有些反应，从热力学看虽能自发进行，但因在相同条件下不能满足活化能的要求，以致反应速度极慢，实际上得不到足量的产物。所以，利用热力学上可能的化学反应进行生产时还要恰当地解决反应速度的问题。

通常多采用加热的方法提高化学反应速度，但此法往往难以保证必要的化学选择性而应用催化剂的方法，既能提高反应速度，又能控制反应方向，并且所加的催化剂原则上是不消耗的，因此，利用催化剂来提高反应速度和实现选择反应，便成为现代化工业生产最经济有效的一种手段。同时，催化剂和催化作用的研究对生产发展和科技进步也就起着非常重要的作用。那么，什么是催化剂和催化作用呢？

根据国际纯粹和应用化学协会（IUPAC）于1981年提出的定义，催化剂是一种物质，它能够改变化学反应的速率，而不改变该反应的标准 Gibbs 自由焓变化；此过程称为催化作用，涉及催化剂的反应称为催化反应。

关于催化剂和催化作用，文献上还有别的定义，都与上述定义是自洽的。例如，说催化剂是一种能加速热力学上允许的化学反应的物质，它在反应结束时并不消耗，其对反应施加的作用称为催化作用；或说催化剂是一种物质，它能加速化学反应趋于平衡的速率，而自身在反应的最终产物中不显示，这里强调了催化剂作为一种化学物质，可以与反应物相互作用，但是在反应的终结它保持不变。

催化反应一般都是多步骤的，从反应物到产物都经过多种中间物，催化剂参与中间物的形成，但最终不进入产物的组成，所以说催化剂在反应终了时并不消耗或不显示在产物中；否则就不算催化剂。

催化剂之所以能够加速化学反应，是由于它为反应物分子提供了较易进行的反应途径，可用合成氨催化反应加以说明（图 1-1）。若不采用催化剂，令 N_2 分子与 H_2 分子进行均相反应，由于这两种分子非常稳定，要破坏它们的化学键而使其活化，需要很大的能量，即反应的活化能很高（达 238.5kJ/mol ），因而反应极慢，以致生成氨的量甚微。但采用熔铁催化剂（工业生产用）后，通过化学吸附使这些分子的化学键削弱乃至解离，然后化学吸附的氮（ N_a ）与化学吸附的氢（ H_a ）进行表面相互作用，中间经过一系列的表面化学反应，最后生成的 NH_3 分子从催化剂表面上脱附生成气态氨：



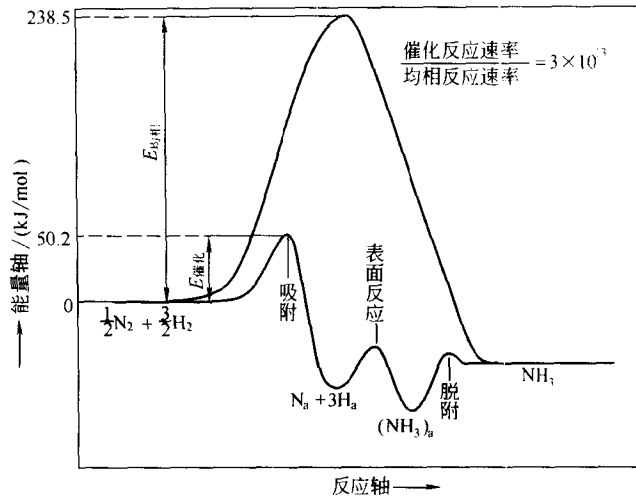


图 1-1 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$ 催化反应途径

催化反应速率的决定步骤为式 (a)，即 N_2 分子的解离吸附，它只需要 50.2kJ/mol 的活化能。可见在催化剂的作用下，反应的活化能较之非催化过程要低得多，从而反应进程得以大大加速，在常压、 500°C 下，它的速率比相应均相反应的高出 10^{13} 个数量级。但是，无论有无催化剂，反应的始态和终态的 Gibbs 标准自由焓值都是一样，故平衡转化率是相同的。这就表明催化剂只能影响反应的速率而不能改变平衡的位置。

二、催化作用的特征

根据上述定义，进一步引申或强调催化作用的一些基本特征，对于较确切了解催化剂的功能是很重要的。

(1) 催化剂只能加速热力学上允许的化学反应，它对热力学确定不能进行的反应则无能为力。某一化学反应自发进行的热力学判据是其 Gibbs 自由焓的变化值为负，如果为正值，则指定方向的化学反应便不能自发进行。此时，不论用什么催化剂都不能使之实现。因此，在开发一种新的化学反应的催化剂时，首先要对该反应体系进行热力学分析，判断在一定的条件范围内是否为热力学上所允许。

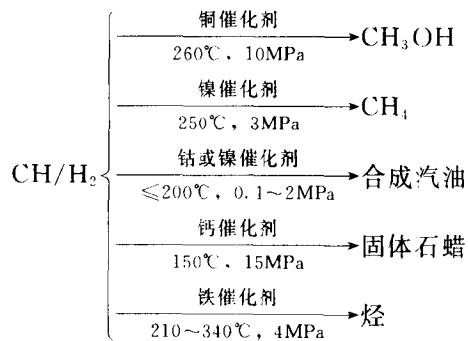
(2) 催化剂只能加速化学反应趋于平衡，而不能改变平衡的位置（平衡常数）。例如，乙苯脱氢生成苯乙烯的反应，在温度为 600°C 、总压为常压、乙苯与水蒸气的分子比为 1:9 时，按化学平衡计算，反应达平衡后苯乙烯的最大产率为 72.8%。这是热力学所预示的反应限度，常称之为理论产率或平衡产率。为了尽可能获得此产率，可以选择良好的催化剂使反应加速。实践证明，任何优良的催化剂都只能加快到达平衡的时间，而不能改变平衡点。即在上述条件下，企图用催化剂使苯乙烯产率超过 72.8% 总是徒劳的。

对于可逆反应来说，可以催化正向反应的催化剂，同时应该催化逆向反应，实际情况往往如此。一般脱氢反应的催化剂也是加氢反应的催化剂；水合反应的催化剂也是脱水反应的催化剂。

上述推论对于选择催化剂很有启发作用。例如，由合成气合成甲醇，由氢、氮混合气合成氨，直接研究正向反应都需要高压设备，很不方便；反过来，若从逆反应入手则比较省事。所以早期研究中，都利用常压下氨分解反应而初步筛选出合成氨用的催化剂，正是借助于这个推论。

(3) 催化剂对反应具有选择性。催化剂介入反应由于改变了生成产物的途径，使活化能降低，从而提高了反应速度，即增加了反应活性。当反应不止一个可能的方向时，催化剂对各个方向活化能的影响不尽相同，有的很显著，有的不大甚至没有影响。结果只有一种主要反应得到加速，而其他副反应则被抑制，这就是催化剂的专一性或选择性。利用这一特征，可以选择不同的催化剂（或改变反应条件）从相同的原料生成所需的目的产物。

例如，由合成气（CO/H₂）出发，按下列条件就能得到不同的产物：



(4) 催化剂的使用寿命有限。虽然催化剂作为反应体系的成员，通过吸附、配位络合等与反应物的相互作用，促进了热力学上允许的反应，自身仍然维持原来的化学状态，且能继续进行上述作用，不断地反复循环，但实际上它并不能无限期地使用。因为它参与了一系列中间阶段的反应，在长期受热和化学作用下，会经受一些不可逆的物理和化学变化，如晶相变化、孔结构和表面积变化、活性组分分散度的变化、易挥发组分的流失、易熔组分的熔融，以及反应产物在表面上的结焦等。这些因素不免会引起催化剂的组成和结构状态的改变，从而影响其催化性能。当反应过程持续进行时，催化剂受到的干扰愈积愈重，最后必然使催化剂失活而不能继续使用。所以催化剂具有一定的稳定性，但其使用寿命却不是无限长。

从以上的分析看，催化剂的基本功能有三：活性、选择性和稳定性。一个催化剂三种性能都很好时当然最理想，如果不能同时兼优，则又孰最重要，这就要由实际需要来定。从工业生产的角度考虑，强调的是原料和能源的充分利用，据此，可以认为催化剂功能的相对重要性是：选择性 > 稳定性 > 活性。

三、重要的催化反应领域

催化反应通常可划分为生物催化与非生物催化两大领域。后者可简称为化学催化。但这并不意味着生物催化主要不是化学作用。生物体内有千百种生物催化剂——酶，它们具有比一般化学催化剂高得多的催化活性和选择性。生物催化的高效性是化学催化追求的模枋榜样。

化学催化又可分为均相催化和多相催化两大类。

当催化剂和反应物处于同一相时称为均相催化反应。同为气相时则称气相均相催化反应，如 I_2 、NO 等气体分子催化的一些热分解反应；同为液体时则称为液相均相催化反应，如由酸、碱催化的加水分解反应。

当催化剂和反应物处于不同相时称为多相催化反应。在多相催化反应中，催化剂通常均为固体。由气体反应物和固体催化剂组成的体系称为气-固多相催化反应，这是最常见且最重要的一类反应，如氨的合成、乙烯氧化合成环氧乙烷。反应物是液体，催化剂是固体的体系称为液-固多相催化反应，如在 Ziegler-Natta 催化剂作用下的烯烃聚合反应，油脂的加氢等。

应该指出，均相和多相催化的划分并不是绝对的。例如，乙烯通过 Wacker 法合成乙醛时，催化剂 $PdCl_2 + CuCl_2$ 处于液相，而反应物乙烯是气体，在反应器内形成了气、液两相，但是反应却是在反应物溶于溶剂——水中之后才进行，所以反应仍属于均相催化。酶催化反应更具有特点：酶本身成胶体均匀分散在水溶液中（均相），但反应却从反应物在其表面上积聚开始（多相），因此同时具有均相和多相的性质。

一切与催化作用有关的反应过程都可以分别属于均相、多相或酶催化体系。当前催化研究的主要动向之一是通过对比均相、酶、多相三个不同催化体系的研究，概括出它们在反应机理、催化剂结构和反应性能之间的关系等方面的共同特点，以求达到在分子水平上了解催化作用的目的，进而为改进现有流程和开发新流程提供充实的科学基础。

从实用观点看，催化过程还可按行业或技术来分类叙述。下面简单介绍一些重要的催化领域，至于详细内容，将在各论部分的有关章节中展开论述。

（一）石油炼制催化

石油炼制是指对不同沸程的石油馏分催化加工成各类燃料油、润滑基础油和化工原料的过程。这是催化技术和催化剂最重要而大宗的应用领域。催化加工主要有催化裂化、催化重整、催化加氢处理、加氢裂化等。催化剂则包括多种固体酸和金属类（担于载体上）。前者如活性 Al_2O_3 、硅铝、沸石分子筛、层柱分子筛等；后者如金属铂、铂-铈、铂-锡、镍、钴、镍钼、钴镍、镍钴钼、钨镍等。催化工艺则有固定床、流化床、提升管催化裂化；铂重整、低压双（多）金属重整、连续移动床低压铂重整；常压渣油催化裂化、高温渣油催化裂化等。目前我国炼油工业已拥有现代的炼油催化技术，能生产多种催化剂，原油加工能力位居世界第五。

为了提高炼制技术水平，充分利用石油资源，增产降耗，先进国家的石油公司和有关部门都非常重视炼油催化技术的基础研究。这种趋势也引起了我国石油部门的注意，而且意识到我们的炼油催化技术要逐步走上技术创新的道路^[1]，因此也鼓励进行炼油催化的导向性基础研究，涉及的领域主要有：

- （1）石油资源的表征；
- （2）重要催化过程的反应机理和催化剂的活性本质；
- （3）新催化材料；
- （4）石油烃反应的开拓和应用。

（二）石油化工催化

利用石油烃和天然气生产各种化工产品已成为许多国家的支柱工业。石油化工过程大多少不了催化作用，因此催化技术是发展石油化工的重要手段。它包括了均相催化和多相

催化。

从广义说，石油化工应包含一切以石油烃为原料的化工过程，但因发展迅速，已形成了若干界限较为分明的行业。其中一些属于基本有机化工原料合成的催化过程^[2]有：

- (1) 催化加氢与脱氢；
- (2) 催化氧化；
- (3) 催化水合与脱水；
- (4) 烯烃二聚与齐聚；
- (5) 芳烃烷基化、脱烷基、歧化及烷基转移反应；
- (6) 烃类异构和芳构反应。

(三) 聚合催化

聚合催化是催化应用成就最大的部门之一，三大合成材料的迅速发展就是证明，即合成树脂、合成纤维^[3]、合成橡胶。

(四) 络合催化

络合催化历史习惯是属于均相催化的范畴，又称之为均相配位催化，指的是反应在金属（绝大多数是过渡金属）配位群内进行，且反应的空间进程是过渡状态中间配合物键合的直接结果。所以，配位络合化学原理形成了均相催化的基础。

过去，工业上采用均相配位催化的过程为数不多，远不如均相酸碱催化广泛，更不能与普遍应用的多相催化相比。困扰它推广应用的障碍是因配合物催化剂大多含有 Rh、Pd、Pt 等类金属组分，而在均相体系中它们难于与产品分离，进行回收利用，以致成本高或存在技术困难。其实，均相配位催化剂实体，通常就是分子的大小，其作用仅是多功能基分子的某一基因，参与某种特定的化学过程，这种特定配位的环境，可确保对反应物和产物的特定选择性，这往往不是非均相催化体系所能做到的。而且，均相催化剂的选择性，可以通过配体的选择、溶剂的变换、促进剂的增添等措施，精细地调变和设计，而非均相催化剂选择性的控制则难如理想。另一方面，均相催化反应条件较温和，有利于降低能耗，节约能源。此外，均相催化的作用机理比较简单，它的基元反应步骤，中间产物的提取和鉴定，催化动力学的研究，相对而言比较简单，了解得也比较深入、细致，较易从中得到指导实践的规律。所有这些客观因素意味着均相配合催化确实存在极大的工业应用潜力，值得加紧研究开发。

(五) 精细化工催化^[4]

精细化工是生产精细化学品工业的简称。精细化工产品是指对基本化学工业生产的初级或次级化学品进行深加工而得的具有特定功能、特定用途、小批量生产的系列产品，通称为精细化学品，有时也称为专用化学品。

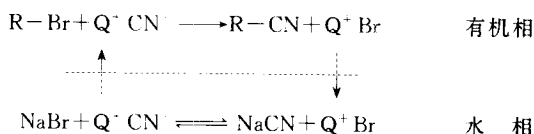
合成反应是精细化工产品生产的基础，而合成反应大多与催化剂的应用有关。诸如还原反应、氧化反应、碳链增减反应、杂环成环反应、重排反应、不对称合成反应等过程，广泛使用着酸碱催化剂、金属化合物和配合物等催化剂。老的催化体系需要改进以提高其效能，而新型催化剂和催化技术，如超强酸碱催化剂、稀土配合物催化剂、沸石分子筛-有机金属化合物主-客体组装催化剂、择形催化剂、手性催化剂，以及相转移催化技术、立体定向催化合成技术、电催化合成技术、固定化酶催化技术、膜催化反应技术等也有待开发利用。

(六) 相转移催化^[5,6]

在实际合成化学反应中，有许多产物需要由水溶性原料和脂溶性原料共同反应而生成。

由于原料的互溶性很差，即使强烈搅拌，反应也不易进行，因而造成反应速度慢，产率低，有的甚至不能发生反应。若采用极性溶剂，使之成为均相反应，情况虽可改善，但还存在不少困难。然而，采用相转移催化技术却能使反应速度加快，产率明显提高，反应条件变温和，并可在非均相体系中进行。因此，相转移催化这项新技术便成为研究合成化学和发展精细化工的一种重要手段。

相转移催化是 20 世纪 70 年代初 Stark 首先命名而后得到公认的^[7]，其基本原理可以有有机相中卤代烷 (R-Br) 和水相中无机阴离子 (CN⁻) 在催化剂 (季铵盐) 作用下的置换反应为例来说明：催化剂的正离子 (Q⁺) 和 CN⁻ 负离子结合成离子对，然后转移到有机相中，与有机相中的卤代烷发生反应，生成氰化物，而催化剂的正离子则和卤离子进行结合反应，又生成季铵盐再转移到水相中，如下式所示：



由此见到，反应可以循环进行。

相转移催化发展很快，从开始的亲核取代反应迅速发展到了缩合反应、加成反应、扩环反应、高分子反应、金属有机化合物合成、不对称合成等方面，覆盖了精细化工合成的许多门类，对不少专用化学品的生产有很大的促进作用。

相转移催化剂粗分大致有铵盐和聚醚两大类。聚醚类相转移催化剂又分环聚醚和链聚醚。

(七) 酶催化、光催化与电催化

1. 酶催化^[8~11]

酶是一类由活细胞产生、具有生理功能的功能蛋白质或生理活性蛋白质，具有催化生物化学反应的功能。

酶的催化功能与化学催化剂的相比，主要有以下的特点：

- (1) 活性高；
- (2) 选择性高；
- (3) 反应条件温和；
- (4) 可自动调节活性；
- (5) 同时具有均相和多相的特点。

正是由于酶具有这些特点，它才能在复杂的生命过程中，担负起形形色色的化学反应的催化剂的作用。这些特征的催化功能对于生物体外的化学反应是非常富有吸引力的。然而，酶催化剂的实际应用目前还有很大限制。首先是酶的分离、提纯很昂贵。其次，许多酶从活细胞中分离出后很不稳定，易变质失活。再者，多数的酶都是以很稀的水溶液形式应用，因此其回收也不经济。在操作上，酶催化只能采用间歇式，生产效率不如连续式。此外，许多酶还要与非蛋白质的辅酶配合使用才行。

为了把酶催化剂有效地应用于工业生产，要着重解决两个问题。一是要改善其稳定性；二是要开发出一种经济的非破坏性的回收方法。酶的“固载化”是达到这些目的的理想途径。酶的固载化是将酶负载于惰性载体上。这样，酶就可以反复使用，连续操作，且酶的稳定性和活性都可得到改善和提高，产物的纯度也更高。

固载酶的催化更集中体现了均相和多相催化剂的优点，预期将在工业应用中发挥巨大的作用。

2. 光催化^[12~16]

最早是把所有被光加速的化学反应定义为光催化的^[17]。现代的观点是光催化过程除光的作用外，还需有催化剂参加。这后一条件非常重要。

众所周知，像水分解、氮固定、二氧化碳还原以及其他许多氧化-还原化学反应，单用太阳光（是最想利用的光源）辐射是不能发生的。这是由于这类反应必须包含光诱发的电子转移过程。而希望转化的反应物如水，恰恰不能被太阳辐射使其激发电子，因为水的电子吸收光谱与太阳的发射光谱不相重叠。故此必须采用光催化剂作为引起过程的媒介。光催化剂具有借助光量子以产生催化活性物种的性质。这些活性中间物在均相光催化中就是分子催化剂（也叫敏化剂）的激发态，而在多相光催化中就是半导体材料的电子（ e^- ）-空穴（ h^+ ）对。正是这些激发态或 e^-h^+ 对，才能引发上述诸反应的进行。这是光催化过程的突出特点。

光催化为催化领域开辟了新天地，它涉及能源更新和储存，环境保护和改善，以及化学品的合成等与国计民生至关重要的多方面问题，因此受到极大的关注。

3. 电催化

电催化是发生在电极表面与溶液交界处，依靠电流促进的反应。电催化与光催化的原理十分相似，只是彼此借助的能量不同。

电催化的优点是易于控制反应速度，有选择性，并能随意投入或停止电能的应用。它的更有吸引力的优点，是具有催化活性的电极表面可改善某些原有的电化学反应或形成新的化学技术。前者如在氯碱电解槽中使用电催化技术就是一个很好的例子。把二氧化铈作为催化剂，沉积在基底金属电极上形成薄层。这种电极用在氯碱工业中能大大提高能效，减轻电解槽的消耗，有显著的节能作用。至于新的化学技术可以燃料电池为例。选择合适的催化剂，用电催化方法可能使 H_2O 、 CO_2 、 N_2 或 CO 这些廉价而丰富的原料转化为有价值的燃料，从而构成燃料电池。由于固体表面剪裁、修饰的技术不断改进，设计制备具有特定催化活性的电极是可能的。因而电催化合成各种燃料电池也是大有希望的。

更一般地说，电催化合成可能成为新的化学合成领域。

（八）化肥催化^[18]

以催化方法生产的化肥主要是指氮肥。常用的氮肥有硝酸铵、硫酸铵、尿素、碳酸氢铵和氨水等。国外还在发展液氨的使用。在氮肥生产中，以合成氨为基本方法。

合成氨工业已有多年历史。现代化的大型氨厂都采用石油轻质烃和天然气为原料（制取氢）进行生产，其工艺流程包括烃类加氢脱硫、水蒸气重整或部分氧化、水煤气变换、甲烷化和氨的合成等工序。典型流程如图 1-2 所示。在这样的合成氨工艺中，催化剂起着很重要的作用，每一步化学反应都是在催化剂参与下进行的，所需的催化剂多达 8 种。

（九）碳一化学催化^[19~21]

碳一（ C_1 ）化学是以含一个碳原子的化合物参与反应的化学，其目标是合成石油化学中间原料或化学品。它的研究开发虽然曾随石油危机的反复有过起落，但从 20 世纪 70 年代后期便平稳地受到重视，且有显著的进展。从世界矿物能源储存情况和合理利用，以及可持续发展需要的角度考虑，使合成化学的原料多样化，即不是单一依靠石油，而是同时来自煤炭、天然气等含碳物质，是必然的趋势。 C_1 化学的具体内容大致包括原料气的制取、含氧

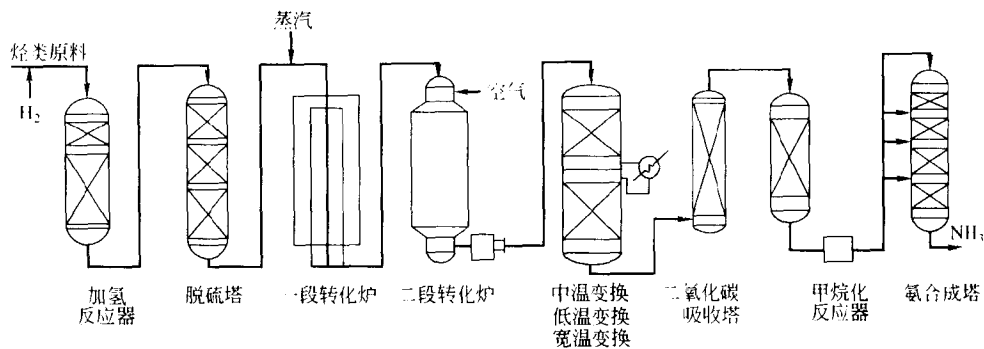


图 1-2 烃类水蒸气重整法制氨流程示意图

和含氮化合物的合成以及烃类合成三个方面。这些过程基本上都要使用催化剂。由于广泛涉及催化作用的基础和应用研究范围，所以成为催化领域一个较庞大而活跃的分支。

(十) 环境催化^[3,13]

为了人类健康和可持续发展，保护和改善环境是世界范围的重大问题，涉及各国政府和许多职能部门，除了依靠立法保障和人的自觉意识，还要有有效的技术处理措施。

利用催化技术预防污染和治理“三废”，是保护和改善环境的重要方法之一，实践中也是富有成效的。其中用到的有关催化剂和催化工艺，原则上与以上各领域介绍的基本相同。但由于环境催化的特点，对催化剂确有不同的具体要求。其中主要的有：

- (1) 要求催化剂具有除去有害物质的极高效率；
- (2) 要求催化剂具有高强度和高稳定性；
- (3) 要求催化剂具有抗毒性能强、化学稳定性高、选择性好；
- (4) 要求处理“三废”的催化装置结构简单，体形不大，以适应生产现场的实际；
- (5) 要求不产生二次污染。

环境催化技术的研究开发，涉及面非常广。除通常的“三废”治理外，还扩展到对流层空间的探讨，大概是与臭氧层破坏、酸雨及温室效应等引人注意的现象有关。

环境催化还有另一重要方面的课题就是环境友好催化技术的开发，例如洁净能源生产和创造无公害流程等，对催化技术的要求都是极富挑战性的问题，值得关注。

(十一) 膜催化^[22~26]

膜技术是从分离应用发展起来的。随着膜科学与技术的发展，膜分离过程与其他过程相结合正在产生一系列新的组合膜过程。如膜萃取、膜蒸馏、膜生物反应器（酶膜反应器）、膜催化等。

膜分离技术与催化技术相结合形成膜反应器技术，它是一种通过催化膜反应来实现反应与分离一体化的崭新工艺流程。采用该技术，可使反应产物选择性分离出反应体系或向反应体系选择性提供原料，不仅使反应产物提纯，而且因消除平衡控制的影响，使反应转化率显著提高。同时，通过分离出易反应的产物还可抑制副反应，提高选择性，尤其是对于以生产某种中间物为目的的反应过程，如烃类选择氧化，更有意义。这些都是膜反应器技术最明显的优点。

膜反应器的材料主要有金属膜、多孔陶瓷膜、多孔玻璃膜、碳膜等无机膜、高分子聚合膜，以及复合膜和表面改性膜等。无机膜具有高的热稳定性、耐化学腐蚀、无老化现象等特点，适用于一些高温催化反应与分离领域。目前，金属膜和多孔陶瓷膜催化的报道较多，而

高分子膜反应器则要求在较温和的条件下操作。

根据膜在反应器中的作用，膜反应器可分为以下几种类型。

(1) 膜与反应器是两个分立的单元，串联在一起，膜只起分离作用，反应与分离之间几乎没有相互影响。

(2) 膜作为反应器壁，但膜本身不具有催化作用，仅起分离作用，反应器中需另加催化剂（图 1-3a）。在这种膜反应器中，反应与分离两个过程在同一单元操作中完成，膜通过不断从反应区中选择性地移走反应产物或控制反应物进入反应区的量来控制反应。

(3) 膜作为反应器壁，同时具有催化与分离功能，膜的催化活性可由三种方式获得：膜材料本身具有催化活性（图 1-3b₁）；通过改性将催化活性组分分布于膜内（图 1-3b₂）；通过修饰将催化剂分布于膜表面（图 1-3b₃）。这种膜反应器中，反应和分离在一个单元操作中完成。这类膜反应器因具有催化功能，常被称为催化膜反应器，前二类反应器常被称为惰性膜反应器。

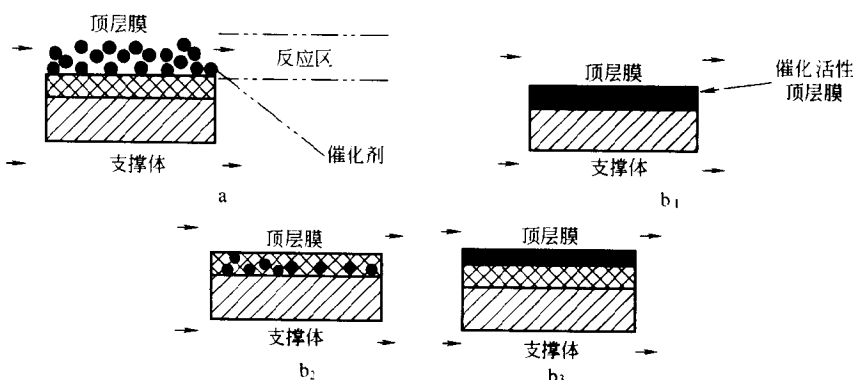


图 1-3 膜反应器类型

a—膜作为反应器壁的惰性膜反应器；b—催化膜反应器

根据膜反应器控制反应的机理，又可把它们分为两类：一类为部分或全部生成物能通过膜选择分离出反应体系，使化学平衡发生移动，或通过移去易反应的产物抑制二次反应，同时通过膜的选择透过作用，达到精制产物的膜反应器，这类膜反应器主要用于脱氢、脱水反应，如环己烷脱氢制苯、单烯脱氢制多烯、烷烃脱氢制烯烃等；另一类为能对反应原料之一选择透过，从而控制反应的膜反应器，这类膜反应器的应用主要涉及含氧的氧化反应，如丙烯氧化制环氧丙烷、甲烷氧化偶联等。

无机膜催化剂反应器技术尽管取得了不少进展，也体现出诱人的应用前景，但是要实现工业化，还必须解决许多问题。这些问题主要是：提高现有膜材料的渗透率和选择性，这与膜的制备、结构及催化剂的组成、分布等密切相关；克服膜材料加工组装的困难；开发能满足高温要求的封孔材料和组件的封接材料；解决组件外壳及有关辅助设备与膜材料在热胀性质上的匹配问题；解决膜反应器中传质、传热，催化剂失活及膜孔堵塞问题等。另外，价格太高也是一大困难。

(十二) 不对称催化

不对称催化是精细化学品合成，尤其是药物合成的重要方法之一，所以开展高效的不对称催化反应研究是当今合成化学面临的挑战性任务。不对称催化需要的是手性金属配合物催化剂，它是由手性配体与相应的金属盐制得。过去许多用于不对称催化的手性金属配合物，

尽管使不对称催化得到了飞速的发展，然而，除少数手性配体有较广泛用途外，大多手性配体及其金属配合物只能用于某一种特定的催化反应。而近十多年来颇受关注的手性 Salen 则是一种用途广泛的配体（它可以由 1mol 手性乙二胺的衍生物与 2mol 水杨醛的衍生物得到），在不对称催化环氧化、氮杂环丙烷化、环丙烷化、杂 Diels-Alder 反应、Strecker 反应、氢转移氢化以及环氧化合物动力学拆分、芳香醇动力学拆分等反应中显示出了非常好的不对称诱导效果。继续研制高效而有广谱应用的手性配体及其金属配合物仍然是不对称催化领域的重要课题。

可溶性手性 Salen 金属配合物用于不对称催化合成虽然有了长足进展，但也和一切均相催化体系一样，存在着产物难以分离和催化剂不能重复使用的困难，从而限制它们的实际应用。手性配合物的固载化可能是解决这些问题的途径。这方面的工作近年来也有所开展。较有效的方法是均相手性催化剂的共价接枝固载。有机载体和无机载体都可采用。前者多为高聚物，后者则用分子筛。而中孔沸石如 MCM-41，因其孔径较大，手性配合物易于接到孔道内壁，有利于大分子底物的不对称催化反应，更能适应许多精细化学品合成的要求。解决好固载手性配合物的催化稳定性、活性和选择性，便可为其工业应用创造条件。这又是不对称催化领域的另一重要课题。

第二节 催 化 剂

一、催化剂的功能显示

催化剂的三项基本功能（活性、选择性和稳定性）是衡量催化剂的最直观、最有实际意义的参量，常称之为三大指标。现对其显示表述如下。

（一）活性

催化剂的活性是表示催化剂加快化学反应速度的一种量度，其实是指催化反应速度与非催化反应速度之差。相比之下，非催化反应速度可以小到忽略不计，催化剂的活性，实际上就相当于催化反应的速度。

催化剂的活性，可以用催化反应的比速率常数来表示，常称比活性。对于固体催化剂，则包括表面比速率常数（单位表面催化剂上的速率常数）、体积比速率常数（单位体积催化剂上的速率常数）、质量比速率常数（单位质量催化剂上速率常数）。在排除温度梯度、浓度梯度的条件下，于催化剂衰变之前测得的起始比速率常数称为真实（本征）比速率常数，其余都是表观比速率常数。以表面比速率常数为例，其本征比活性（ a ）可表示为

$$a = k / A \quad (1-1)$$

式中， k 为本征速率常数， A 为表面积。而表观比活性（ a' ）则为

$$a' = k' / A = \eta k / A = \eta a \quad (1-2)$$

式中， k' 为表观速率常数， η 为效率因子。

速率常数的数值与所用的速度方程有关，这是因为同一个化学反应可能存在几个不同形式的速度表达式，它们的可靠程度也不尽相同，所以使用时须加注意。

为了避免速率常数的某些不足之处，有人引用酶催化中的转化数（turnover number）来表示活性。转化数的定义是单位时间内每个活性中心上生成目的产物的分子个数。与速率

常数相比，这样定义的转化数有一重要的特点，它不涉及因而也不需要了解反应的基元步骤和速率方程，物理意义更明确。

在实际应用中，人们常以某种主要反应物在给定反应条件下的转化率（ x ）来表示催化活性，其定义为：

$$x = \frac{\text{已转化的主要反应物的摩尔数}}{\text{主要反应物进料的总摩尔数}} \times 100\% \quad (1-3)$$

这样表示的活性，虽然意义上不够确切，但因计算简单方便，在工业生产上特别常用。

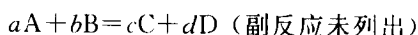
此外，量度工业催化剂的活性还采用另一些方法，如：时空收率 [即指定条件下单位时间、单位体积或单位质量催化剂上所得产物的量]；反应后产物的浓度；反应后某反应物的残余浓度；给定转化率所要求的温度（反应温度）；给定转化率所对应的空速，等等。它们的特点是应用简便，但不确切，因均受反应条件的影响。

(二) 选择性

催化剂并不是对热力学允许的所有化学反应都有同样的功能，而是特别有效地加速平行反应或连串反应中的一个反应，这就是催化剂的选择性。

选择性的量度有两种：一是主产物的产率，或称选择率，它最为通用；二是选择性因子，也称选择度，理论研究中常用。

今有主反应：



如果 A、C 分别为主要反应物和目的产物，则产率（ y ）可定义为

$$y_c = \frac{a}{c} \cdot \frac{n_c}{n_A} = \frac{a}{c} \cdot \frac{\text{目的产物 C 的摩尔数}}{\text{已转化的反应物 A 的摩尔数}} \quad (1-4)$$

式中 n_A ——反应后原料 A 的摩尔流量（流动体系）或摩尔数（封闭体系）；

n_c ——反应后目的产物 C 的摩尔流量或摩尔数。

假设主副反应的速率常数分别为 k_1 和 k_2 ，则选择性因子（ s ）定义为：

$$s = \frac{k_1}{k_2}$$

用真实反应速率常数比表示的选择性因子又称为本征选择性；以表观速率常数比表示者为表观选择性。

介绍了转化率和产率之后，就可以引出与之密切相关的第三个量度——收率。收率是已转化为主产物的反应物摩尔数对反应物总摩尔数的百分比。按此定义，收率（ z ）可表示为：

$$z = \frac{n_p}{n_t} \times 100\% \quad (1-5)$$

式中 n_p ——已转化为主产物的反应物摩尔数；

n_t ——反应物的总摩尔数。

若在上式中引入已转化为主、副产物的反应物摩尔数 n ，则

$$z = \left(\frac{n}{n_t} \times 100\% \right) \times \left(\frac{n_p}{n} \times 100\% \right) \quad (1-6)$$

使得

$$z = x \cdot y$$

此式表明收率（得率）等于转化率与产率的乘积。由此可见，收率是衡量催化剂活性与选择性的综合指标。只有同时具备高活性和高选择性的催化剂，才有可能得到高产量的目的产物。

（三）稳定性

催化剂稳定性是显示其活性和选择性随时间变化的情况，通常以寿命表示。寿命是指催化剂在作用条件下维持一定活性和选择性水平的的时间（单程寿命），或者每次下降后经再生而又恢复到许可水平的累计时间（总寿命）。测定一种催化剂的活性和选择性费时不多，而要了解其稳定性和寿命则需花费很多时间。对于工业催化剂来说，稳定性和寿命是至关重要的。催化剂稳定性包括热稳定性、抗毒稳定性和机械稳定性三个方面。

（1）耐热稳定性 一种良好的催化剂，应能在高温苛刻的反应条件下长期具有一定水平的活性。少数催化剂如氨氧化制硝酸的铂催化剂、烃类转化制氢的镍催化剂，能分别在900℃和1300℃下长期使用。然而，大多数催化剂都有极限使用温度，超过一定的范围便会降低甚至完全丧失活性，影响使用寿命。温度对催化剂的影响是多方面的，它可能使活性组分挥发、流失，负载金属或金属氧化物的烧结或微晶粒长大等，结果便使比表面积、活性晶面或活性点减少而导致失活。温度影响大致有这样的规律：当温度为0.5T_m（Tammam, Huttig 温度）时，开始发生晶格体相内的迁移；当温度为0.3 T_m时，开始发生晶格表面质点的迁移。

衡量催化剂的耐热稳定性，是从使用温度开始逐渐升温，看它能够忍受多高的温度和维持多长的时间而活性不变。耐热温度越高，时间越长，则催化剂的寿命越长。

（2）抗毒稳定性 由于有害杂质（毒物）对催化剂的毒化作用，使催化剂活性、选择性或稳定性降低、寿命缩短的现象，称为催化剂中毒。催化剂对有害杂质毒化的抵制能力称为催化剂的抗毒稳定性。这些毒物泛指含硫、氧、磷、砷化合物，卤素化合物以及重金属化合物，金属有机化合物等，它们可能是原料中的杂质，或者是反应中产生的副产物。

各种催化剂对各种有害杂质有着不同的抗毒性，同一种催化剂对同一种杂质在不同的反应条件下也有不同的抗毒能力。

催化剂的中毒现象可以粗略解释为：表面活性中心吸附了毒物，或进一步转化为较稳定的表面化合物，活性点被钝化了，因而降低了催化活性；毒物加快副反应的速度，降低催化剂的选择性；毒物降低催化剂的烧结温度，晶体结构受到破坏等。

催化剂中毒有暂时性（可逆中毒）和永久性（不可逆中毒）之分。可逆中毒可以通过再生而恢复活性，不可逆中毒则否。

衡量催化剂抗毒稳定性的标准有以下几条：①在反应气中加入一定量的有关毒物，使催化剂中毒后，再用纯净的原料气进行性能测试，视其活性和选择性保留的程度；②在反应气中逐量加入有关的毒物，至活性和选择性维持在给定的水平，视毒物的最高允许浓度；③将中毒后的催化剂通过再生处理，视其活性和选择性能否恢复及其恢复的程度。

（3）机械稳定性（机械强度） 固体催化剂颗粒抵抗摩擦、冲击、重力的作用和温度、相变应力的作用的能力，统称为机械稳定性或机械强度。机械稳定性高的催化剂能够经受得住颗粒与颗粒之间、颗粒与流体之间、颗粒与器壁之间的摩擦，催化剂运输、装填期间的冲击，反应器中催化剂本身的重量负荷，以及活化或还原过程中突然发生温变或相变所产生的应力，而不明显粉化或破坏。尤其是流化床和移动床反应器所采用的催化剂，由于频繁循环，对耐磨性能的要求特别高，只有这样，才能减少磨损量，保证应有的使用寿命。即便是

固定床的催化剂颗粒，也要尽量避免物理的或化学的演变引起结构或机械性质的变化，导致颗粒破裂或粉化，使气体流动性不良，床层压力降升高，而发生被迫停车的现象。

对固体催化剂机械强度的要求随反应器类型、使用条件、颗粒外形和颗粒尺寸而变。因此，强度的测定方法和指标也不一样，其中几种常见的见表 1-1。

表 1-1 测定催化剂机械强度常用的试验方法和指标

反应器	颗粒外形	颗粒尺寸	试验方法	强度指标	实例
固定床	圆柱体	毫米级	轴向抗压试验	kg/cm	变换、甲烷化等催化剂
			径向抗压试验	kg/cm	
	小球	毫米级	逐颗抗压试验	kg/颗	脱硫剂等
	无规颗粒	毫米级	床层挤压试验 旋管强度试验	未破碎率(%) 未破碎率(%)	氨合成等催化剂
流化床	微球	毫米级	流化抗磨试验(气升法)	未破碎率(%)	裂化、萘氧化、丙烯氨氧化等催化剂
移动床	小球	毫米级	逐颗抗压试验	kg/颗	裂化、重整等催化剂
			滚磨强度试验(Socony 法)	未破碎率(%)	
			振播抗磨试验(I. F. P. 法)	未破碎率(%)	

最后，由于结焦积炭引起催化剂衰变（失活）的现象也属稳定性范畴，有时也归入可逆中毒之列。不过，这类失活与中毒失活在作用机理上有所区别。

二、催化剂的基本组成

一些有实际用途的催化剂，不管是多相的，还是均相的，除少数是由单一物质组成的外，总是由多种成分组合而成的混合物。按各种成分所起的作用，大致可将其分为三类，即主（共）催化剂、助催化剂和载体，而在实用时则统称为催化剂。

（一）主（共）催化剂

主催化剂是催化剂的主要成分——活性组分，这是起催化作用的根本性物质。例如，在合成氨催化剂中，无论有无 K_2O 和 Al_2O_3 ，金属铁总是有催化作用的，只是活性较低，寿命稍短而已。相反，如果催化剂中没有铁，催化剂就一点活性都没有。因此，铁在合成氨催化剂 $Fe-K_2O-Al_2O_3$ 中是主催化剂。应该指出，催化剂在使用前和使用时，主催化剂的形态不一定相同。如氨合成催化剂中的主催化剂在使用前为没有活性的钝态 Fe_3O_4 和 $FeAl_2O_4$ ，使用时转化为活性态的 $\alpha-Fe$ 。

有时催化剂需要两种活性组分共存时才有很好的催化作用，可称之为共催化剂。例如，在 $MoO_3-Al_2O_3$ 型脱氢催化剂中，单独的 MoO_3 和 $\gamma-Al_2O_3$ 都只有很小的活性，但把两者组合起来，却可制成活性很高的催化剂，所以 MoO_3 和 $\gamma-Al_2O_3$ 互为共催化剂。

（二）助催化剂

助催化剂是催化剂中具有提高主催化剂的活性、选择性，改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能的组分。在催化剂中只要添加少量助催化剂，即可明显达到改进催化剂性能的目的。助催化剂通常可区分为：

（1）结构助催化剂 能使催化活性物质粒度变小、表面积增大，防止或延缓因烧结而降低活性等。能起结构稳定作用的助催化剂，大多数都是熔点较高、难还原的金属氧化物。如 CO 中温变换铁铬系催化剂中的 Cr_2O_3 ，氨合成铁催化剂中的 Al_2O_3 。

（2）电子助催化剂 其作用是改变主催化剂的电子状态，提高催化性能。如氨合成中使

用的钨-活性炭-碱金属催化剂中的碱金属便是一种电子助催化剂。实验证明,把金属负载在电子接受体的活性炭上,对氨合成完全不显示活性,添加能给电子的碱金属后活性剧烈增加,而且给电子能力越强,则活性越高。

(3) 晶格缺陷助催化剂 许多氧化物催化剂的活性中心是发生在靠近表面的晶格缺陷,少量杂质或附加物对晶格缺陷的数目有很大影响,助催化剂实际上可看成加入催化剂中的杂质或附加物。如果氧化物催化剂的晶格缺陷数目是由于某种助催化剂的加入而增加,并因而提高了它的催化活性,则这种助催化剂便是晶格缺陷助催化剂。

为了发生间隙取代,通常加入的助催化剂离子需要和被它取代的离子大小近似。

(4) 选择性助催化剂 其作用是对有害的副反应加以破坏,提高目的反应的选择性。如轻油蒸气转化镍基催化剂以水泥为载体时,由于水泥中含有酸性氧化物的酸中心,催化轻油裂化会导致结炭,因此需要添加少量碱性物如 K_2O ,以中和酸性中心,抑制结炭,使反应沿着气化方向进行。

(5) 扩散助催化剂 工业催化剂要求有较大的反应场所——表面积,有很好的通气性能。为此在催化剂制备过程中,有时加入一些受热容易挥发或分解的物质,使制成的催化剂具有很多孔隙,以利于传质通顺。这类添加物称为扩散助催化剂。经常使用的扩散助催化剂有氢氧化物、 NH_3 、碳酸盐、硝酸盐、萘、矿物油、水、石墨、木屑、糊精、纤维素粉、甲基纤维素、多孔性硅藻土等。至于选用哪一种好,要靠实践,而且要顾及对催化剂其他性质的影响。

(三) 载体

载体是固体催化剂的重要组成部分。顾名思义载体就是主催化剂物质的载体。但有时还能担当共催化剂和助催化剂的角色。与助催化剂不同,通常载体在催化剂中的含量远比助催化剂大。

载体的种类很多,可以是天然的,也可以是人工合成的,其中的一些代表如表 1-2 所示。

表 1-2 某些载体的比表面积及孔容

分类	载体	比表面积/(m^2/g)	孔容/(mL/g)	分类	载体	比表面积/(m^2/g)	孔容/(mL/g)	
合成产品	硅胶	200~800	0.2~4.0	合成产品	活性炭	500~1500	0.3~2.0	
	白土	150~280	0.4~0.52		碳化硅	<1	0.40	
	$\gamma-Al_2O_3$	150~300	0.3~1.2		氢氧化镁	30~50	0.3	
	$\eta-Al_2O_3$	130~390	0.2	天然产物	硅藻土	2~30	0.5~6.1	
	$\chi-Al_2O_3$	150~300	0.2		石棉	1~16		
	$\alpha-Al_2O_3$	<10	0.03		浮石	<1		
	硅酸铝				铁矾土	150	0.25	
	低铝	550~600	0.65~0.75		刚铝石	<1	0.33~0.45	
	高铝	400~500	0.80~0.85		刚玉	<1	0.08	
	分子筛				耐火砖	<1		
	丝光沸石	500	0.17		多水高岭土	140	0.31	
	八面沸石	580	0.32		膨润土	280	0.46	
	Na-Y		0.25					

一般情况下载体的作用在于改变主催化剂的形态结构, 对主催化剂起分散作用和支载作用, 从而增加催化剂的有效表面积, 提高机械强度, 提高耐热稳定性, 并降低催化剂的造价。而在很多情况下, 活性组分负载在载体上后, 二者之间会发生某种形式的相互作用, 或使相邻活性组分的原子或分子发生变形, 导致活性表面的本质产生变化。这些作用对催化反应可能产生有益的或有害的影响。如蒸气转化的镍催化剂, 由于 Ni 与载体中的 Al_2O_3 生成 NiAl_2O_4 而失去活性。又如用共沉淀法制得的 Ni- Al_2O_3 催化剂, 由于生成了尖晶石型的 NiAl_2O_4 , 用 H_2 还原后, 对碳-碳双键具有很高的加氢活性, 而对碳-碳单键却没有加氢分解的活性, 对反应起了选择性作用。

另一类催化活性物质与载体间的相互作用, 是建立在某种吸附气体能在表面上从活性组分转移到载体, 这种现象称为“溢流”(spillover)。例如, 氢在以活性炭为载体的铂上被大量地解离吸附, 然后吸附的氢溢流到活性炭表面上, 就是“氢溢流”。这样的氢已被活化, 并能够在与 Pt 接触的邻近固体上发生意外的反应。具有这种作用的金属还有钨、铈和镍。载体则还有 Al_2O_3 、 SiO_2 、沸石。活性氢还能溢流到一些过渡金属氧化物上, 如 CuO 、 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 和 MnO_2 。此外, 还有像 Ag_2S 等一类物质。氢溢流作用预料在加氢或脱氢反应中将有非常重要的效应, 因为在这类反应中, 氢的来源或储存方便, 对反应有利。

还有一类催化活性组分与载体间的相互作用就是金属-载体的强相互作用 (strong metal-support interaction, 简称 SMSI)。这是近 20 年来多相催化领域最热门的研究课题之一, 起因于 Tauster 等人^[27]的实验结果。他们曾研究了载于 TiO_2 上 Rh、Ru、Pd、Os、Ir 和 Pt 等金属催化剂对 H_2 和 CO 吸附的规律。发现低温 (473K) 用 H_2 还原的催化剂吸附 H_2 及 CO 的能力比高温 (773K) 还原的催化剂大。这种现象不能用高温处理后催化剂的颗粒变大、比表面积变小的经验来解释, 因为 XRD 和 TEM 测试表明, 经高温氢气还原后, 催化剂的结构并没有太多改变, 表面也未发生烧结。另外, 经高温氢还原的催化剂, 若再在 673K 用氧处理, 可使其吸附 H_2 和 CO 的能力恢复。这一现象也不能用烧结解释, 因为烧结一般是不可逆的。实验发现, 此种吸附性能随处理温度变化的可逆性, 不仅存在于上述金属与 TiO_2 之间, 而且也显著地出现在 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 及 MnO 之上。这就使人想到, 在负载型催化剂中, 金属与载体间可能存在着某种相互作用, 并由此在一定程度上影响其吸附能力以及催化性能。

目前人们对 SMSI 虽然进行了不少研究, 并在某种程度上肯定了它的普遍性, 但对其作用机理尚在探讨中。如能全面了解它的实质, 对于改进和创新负载型催化剂都很有帮助, 尤其对于许多结构敏感的催化反应更有重要的实际意义。

此外, 载体还可和活性组分组成多功能催化剂, 如 $\text{Pt}/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/$ 分子筛等。多功能催化剂与共催化剂是有区别的。

载体也可使均相催化剂固体化, 又为工业催化剂开发开创了另一新途径。

三、催化剂的基本类型

化学催化有均相催化和多相催化之分, 催化剂也应有其相应的类型。这样的区分, 尽管不能反映出催化剂的作用本质和内在联系, 但有实用的方便。

均相催化体系的催化剂主要包括 Lewis 酸、碱在内的酸碱催化剂和可溶性过渡金属化合物 (盐类和配合物) 催化剂两大类; 此外还有少数非金属分子催化剂, 如 I_2 、NO 等。均相催化剂是以分子或离子水平独立起作用的, 活性中心性质比较均一, 与反应物的暂时结合比

较容易用光谱、波谱以及同位素示踪方法进行检测和跟踪；催化反应动力学方程一般也不太复杂，因而相当多的均相催化反应动力学及机理已经研究得较清楚了。大量实验表明，有机化合物的酸催化反应一般是通过正碳离子机理进行的；而过渡金属化合物催化剂在均相反应中所起的作用，多数情形是通过络合使反应分子（或反应分子之一）中要起反应的基团变得比较活泼（络合活化），例如产生极化作用或形成络合着的自由基，故其能在配位上进行反应而转化为产物，这就是所谓的络合催化剂或配位催化。还有少数情况，其中催化剂是通过引发自由基型的反应并不断再生而起催化作用的。这些作用机制有时也能移植于多相催化体系而对某些过程作相应的解释。

多相催化体系的催化剂都是固体。工业上重要的固体催化剂按其起主要催化作用的组分，可粗分为导体、半导体和绝缘体。细分还可分为：①过渡金属催化剂；②半导体型氧（硫）化物催化剂；③过渡金属配合物催化剂；④固体酸碱催化剂。在这些类型之间，既有其本质的差别，又存在着某些互通性。例如，由多个过渡金属原子构成的金属原子簇催化剂的催化作用，可能与由一、二个过渡金属原子构成的金属配合物催化剂的催化作用相互演进；过渡金属配合物催化剂中的中心金属离子的 d 电子或空轨道可能起“酸”或“碱”的作用，这在某一特定条件下可能与酸碱催化作用相互渗透。所有这些都还在逐步深化中。

下面分别简述各类催化剂的典型代表及其主要特征。

（一）过渡金属催化剂

金属催化剂是一类获得最广泛应用的催化剂，在已知的催化反应中有 70% 以上都涉及到使用某种形式的金属组分。表 1-3 列出了金属催化剂的某些反应。可以看出，过渡金属是在唱主角，其中Ⅷ族金属特别重要。

表 1-3 金属催化的某些反应

反 应	具有催化活性的金属	高活性金属举例
H ₂ -D ₂ 交换	大多数过渡金属	W, Pt
烯烃加氢	大多数过渡金属及 Cu	Ru, Rh, Pd, Pt, Ni,
芳烃加氢	大多数Ⅷ族金属及 Ag, W	Pt, Rh, Ru, W, Ni
C—C 键的氢解	大多数过渡金属	Os, Ru, Ni
C—N 键的氢解	大多数过渡金属及 Cu	Ni, Pt, Pd
C—O 键的氢解	大多数过渡金属及 Cu	Pt, Pd
羰基加氢	Pt, Pd, Fe, Ni, W, Au	Pt
CO+H ₂	大多数Ⅷ族金属及 Cu, Ag	Fe, Co, Ru(F-T 反应) Ni-甲烷化反应
CO ₂ +H ₂	Co, Fe, Ni, Ru	Ru, Ni
氧化氮加氢	大多数 Pt 族金属	Ru, Pd, Pt
腈类加氢	Co, Ni	Co, Ni
N ₂ +H ₂ (合成氨)	Fe, Ru, Os, Re, Pt, Rh(Mo, W, U)	Fe
H ₂ 的氧化	Pt 族金属, Au	Pt
乙烯氧化为环氧乙烷	Ag	Ag
其他烃类氧化	Pt 族金属及 Ag	Pd, Pt
醇、醛的氧化	Pt 族金属及 Au, Ag	Ag, Pt

金属催化剂的特征之一是有裸露着的表面，而具有界面的固体金属原子，至少有一个配位部位是空着的，它有与外来分子达到配位饱和（通过化学吸附）的趋势。而金属催化剂的功能又都和 d 轨道有关。显然，过渡金属催化剂的催化活性是由化学吸附分子和其表面上的

单个原子借助于d轨道形成表面“配合物”而产生的。金属的高导电性在某些情况下可以保证“使吸附分子带有应有的电荷，并使氧化-还原过程易于进行”，然而它并非过渡金属催化剂作用的根本原因。那么，表面配合物的形成且能恰当地导致反应物旧键断裂和产物新键生成，从而实现催化反应，其过程主要与下列因素有关：

(1) 金属吸附强度（能量因素）与催化剂活性 一般说，只有对反应分子具备中等吸附强度的金属才有可能成为有效的催化剂。吸附太强，形成的表面配合物过于稳定，长久地占据活性中心，反应难以继续进行；太弱，又不够稳定，起不到活化作用，都对反应不利。吸附的强弱常用吸附键能或吸附热来表示。

金属的吸附能力取决于金属和气体分子的结构以及吸附条件。各种金属对典型气体分子的吸附状况列于表 1-4。

表 1-4 金属对气体化学吸附的选择性

分类	金 属	气 体						
		O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	W*, Ta, Mo*, Ti, Zr, Fe*	+	+	+	+	+	+	+
B	Ni*, Co*, Pt*, Rh*, Pd*	+	+	+	+	+	+	-
C	Cu*, Al, Au, Mn*	+	+	+	+	-	-	-
D	K	+	-	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Pb, As, Bi, Sb	+	-	-	-	-	-	-
F	Sc, Tc	-	-	-	-	-	-	-

注：* - 有加氢能力的金属；+ - 室温以下能化学吸附；- - 室温以下不能化学吸附。

吸附能力的大小，可以从各种气体在不同金属上的吸附热 Q 和相应金属在标准状态下生成最高价氧化物的生成热 ΔH_f 的关系中进行定性估计，如图 1-4 所示，吸附热与最高价氧化物的生成热呈直线关系。一般来说， Q 和 ΔH_f 大的都是强吸附；小的，都是弱吸附。这些气体在一系列金属上吸附能力的次序大致是相同的，并大致与金属在周期表中的次序相同。这就意味着金属对气体化学吸附的活性与过渡金属的某一种性质有密切的关系。

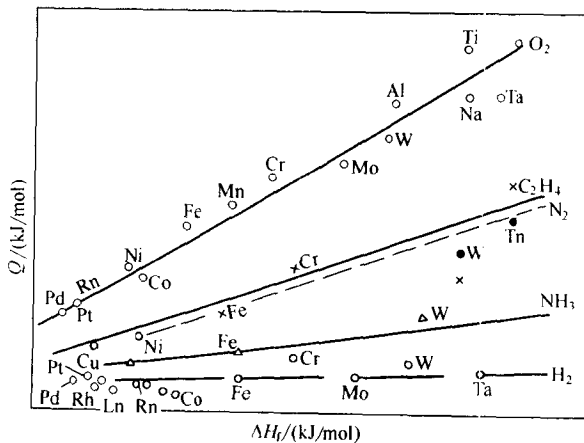


图 1-4 金属最高价氧化物生成热与吸附热的关系

已经知道，电负性是表明一个元素的原子吸引电子的趋势，是发生化学反应的原动力。从图 1-4 可见，电负性越大的金属（相同原子价）， ΔH_f 越小， Q 也越小。因此，电负性也

可定性地估计化学吸附能力。

吸附强度与催化活性密切相关。以 NH_3 的吸附强度与 NH_3 分解活性的关系为例， $-\Delta H_f$ 在 60~100kcal/金属原子的金属具有比较高的催化活性。

(2) 金属 d% (电子因素) 与催化活性 表 1-4 中打 * 号的金属除 Cu 具有 $3d^{10}4s^1$ 的电子构型以外，其他都显示出顺磁性或铁磁性 (Fe、Co、Ni)，暗示了未配对的 d 电子与 H_2 的配位活化吸附有关。实际上，金属 Ni 吸附 H_2 后，磁化率降低了，强磁性减弱了。这可以用金属能带理论来说明。

d 带空穴越多，说明未配对的 d 电子越多，所以呈现的磁化率就越大。 H_2 在 Ni 上解离吸附时，氢原子 1s 电子与 Ni 金属的 d 空穴作用形成配对电子，因而磁性减弱了。“d 空穴”也可以改用“d 轨道特征百分数”(简记为 d%) 来描述。d% 是指金属键中 d 成分的百分数。金属键的 d% 越大，则在相应的 d 能带中，电子越多，而 d 空穴便越少。实际上这只是同一事物的不同表述，两者并无本质区别。如上述的 Ni 金属，d 带空穴是 0.6，则 d% 为 $(1 - 0.6) \times 100\% = 40\%$ 。表 1-5 列出一些金属的 d%。

表 1-5 过渡金属的 d 轨道特征百分数 (d%)

IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII ₁	VIII ₂	VIII ₃	IB
Sc 20	Ti 27	V 35	Cr 39	Mn 40.1	Fe 39.7	Co 37.5	Ni 40	Cu 36
Y 19	Zr 31	Nb 39	Mo 43	Tc 46	Ru 50	Rh 50	Pd 46	Ag 36
La 19	Hf 29	Ta 39	W 43	Re 46	Os 49	Ir 49	Pt 44	Au

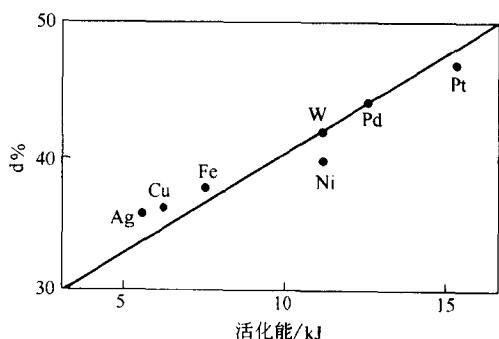


图 1-5 NH_3 和 D_2 的交换反应

化学吸附主要是反应分子和未参与金属键的 d 轨道作用，所以，d% 越大，参与化学吸附的 d 轨道就越少。或者说，d 空穴越多，吸附速度越大。看来 d 带空穴与催化活性有一定联系。如图 1-5 所示， NH_3 和 D_2 的同位素交换反应的活化能与金属的 d% 呈线性关系。

(3) 几何因素与催化活性 金属催化剂的表面原子间距及其几何排布对催化活性的影响，从环己烷脱氢制苯的实验考察，可以得到有力的说明。

曾经用 66 种金属对此反应进行实验，结果只有 Pt、Pd、Ir、Rh、Cu、Co、Ni、Re、Tc、Os、Zn、Ru 等 12 种金属有活性。这些金属的共同点是：①原子间最小距离都在 0.249 16~0.277 46nm 之间；②晶体内金属原子都排布成等边三角形。其他 54 种金属有的只具有①的特点，有的则只有②的特点，结果都没有活性。就是说，对环己烷脱氢有活性的金属必须同时具备以上两个条件。这可用图 1-6 的六位模型加以说明。图中数字表示具有等边三角形排布的金属原子，4、5、6 主要起吸附环己烷的作用，1、2、3 主要起脱氢作用。后三个金属原子每个拉断二个氢原子，共拉断六个氢原子，环己烷便脱氢成苯。由此可见，

上述两个条件缺一不可。

仍须指出的是：这些条件也只是必要而非充分。事实上，上述 12 种金属中，Cu、Zn 对环己烷脱氢的活性并不好，因为它们没有足够的 d 空轨道可供化学配位之用，虽然满足了几何因素的要求，却不能满足能量条件，所以活性不好。

以上仅就过渡金属的一般性质与催化活性的关系作了概略介绍。实际上金属催化剂的应用形式是多种多样的，有单组分、多组分、簇状、合金、负载型等，其组成、结构、晶体缺陷、分散度、助催化剂、载体、特别是表面状态等因素的影响或作用均未涉及，将在各论的有关反应过程中分别讨论。

(二) 过渡金属氧(硫)化物催化剂

过渡金属氧(硫)化物催化剂广泛用于多种类型反应，也是重要的工业催化剂。表 1-6 列出了某些过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化反应。

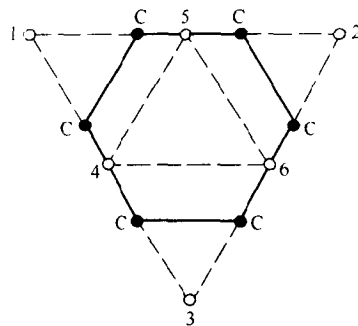


图 1-6 环己烷脱氢的六位模型

表 1-6 过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化反应

反应类型	反 应 式	催 化 剂 示 例
加 氢 脱 硫	$\text{COS} + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$ $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{S} \end{array} + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$ $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$	(1) CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ (MoS ₂ -Co ₉ S ₈) (2) ZnO
加 氢	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	ZnO-CuO-Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O (中温变换)
脱 氢 选 择 氧 化	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NH}_3 + \frac{2}{3}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}$	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O (1) Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ (2) CoO-MoO ₃ (1) Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ (2) Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ -MoO ₃ V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ V ₂ O ₅

工业用过渡金属氧化物催化剂，仅含一个组分的一般不常见，通常都是在主催化剂中加入多种添加剂，制成多组分氧化物催化剂。这些氧化物的存在形式可能有三种：①生成复合氧化物，如尖晶石型氧化物、含氧酸盐、杂多酸碱等；②形成固溶体，如 NiO 或 ZnO 与 Li_2O 或 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 与 Cr_2O_3 生成固溶体，在 V_2O_5 中能固溶的 MoO_3 约为 25%（摩尔），能固溶 P_2O_5 5%（摩尔），而且已经知道，形成固溶体后会影响到 $\text{V}=\text{O}$ 键的强度；③各成分独立的混合物，即便在这种情况下，由于晶粒界面上的相互作用，也必然会引起催化性能的改变，因而也不能以单独的混合物来看待，而要注意到它们的复合效应。

过渡金属氧（硫）化物催化剂多属半导体。半导体化合物的化学组成有非计量的和计量的两类。非计量化合物某一元素的组分按化学计量衡量或多一些或少一些。例如 ZnO 中的 Zn 和 O 的原子比不等于 1，Zn 比 O 多些，其导电靠准自由电子（由施主 $e\text{Zn}^+$ 提供，e 代表被束缚的电子），称 n 型半导体。又如 NiO 中的 Ni 比 O 少些，其导电靠准自由空穴（由 $\text{Ni}^{2+}\oplus$ 提供， \oplus 代表被束缚的空穴），称 p 型半导体。在非计量化合物中掺入杂质，亦属半导体范畴。能提供自由电子的杂质称为施主；能提供自由空穴或接受电子的杂质称为受主。

计量的半导体化合物如 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 等，它们具有尖晶石结构。例如，在 Fe_3O_4 晶体中，单位晶胞内包含 32 个氧负离子和 24 个铁正离子，24 个铁正离子中有 8 个 Fe^{2+} 和 16 个 Fe^{3+} ，即 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ ，由于此种计量化合物中没有施主和受主，晶体中的准自由电子或准自由空穴不是由施主或受主提供出来，这种半导体称为本征半导体。

半导体是介于导体和绝缘体间的一种固体。在绝对零度（0K）附近，半导体中能量较低的能带都被电子完全充满，这时半导体和绝缘体没有区别。半导体有个重要性质，就是它的禁带较窄，约 1eV。在有限温度时，电子因热运动具备的能量从最高满带激发到空带中，成为准自由电子。空带，即为没有填充电子的能带（图 1-7）。

当电子自满带激发到空带后，空带中有了准自由电子，空带变为导带，这就是半导体导电的原因。

从图 1-7 能看出另一情况，每当一个电子从满带激发到空带后，满带便出现一个空穴，用符号 \circ 表示，该空穴是准自由空穴。当外电场存在时，空穴能从能带中的一个能级跃迁至另一个能级，实际上就是和电子交换位置（图 1-8）。在外电场作用下，准自由空穴能从能带的一个能级跃迁至另一能级，这是半导体导电的另一个原因。靠准自由电子导电的是 n 型半导体，靠准自由空穴导电的是 p 型半导体。

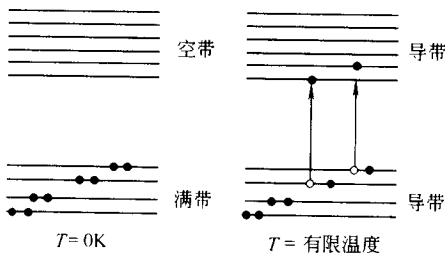


图 1-7 电子从满带激发到空带



图 1-8 空穴的跃迁

前面说到，非计量化合物或掺入杂质的非计量化合物半导体中，存在着施主或受主，施主 D^+ 所束缚的电子“·”基本上不是共有化的，因此这种电子基本上处在施主的能级上；同样，受主 A^\oplus 所束缚的空穴“ \circ ”基本上处于受主能级上（图 1-9）。

从图 1-9 可以看到施主 D^+ 束缚的电子能跃迁到导带，变成准自由电子，如果半导体的导电性主要靠施主激发到导带的电子，它就称为 n 型半导体。图 1-9 还说明，满带的电子可跃迁至受主能级，消灭了受主所束缚的空穴，同时在满带留下准自由空穴，若半导体的导电性质来自这种方式产生的准自由空穴，这种半导体称为 p 型半导体。满带由于出现空穴产生导电性质而变成了实际上的导带。

Fermi 能级 E_f 是表征半导体性质的一个重要物理量，是半导体中电子的平均位能，因此它和电子的脱出功 ϕ 直接相关。 ϕ 是把一个电子从固体内部拉到外部变成完全自由电子所需的能量，这个能量用以克服电子的平均位能，因此从 Fermi 能级到导带顶间的能量差就是脱出功 ϕ (图 1-10)。Fermi 能级的高低和半导体的导电性质相关。

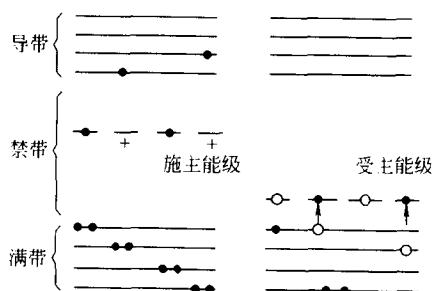


图 1-9 半导体中施主受主的作用

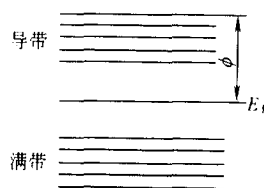


图 1-10 Fermi 能级与脱出功的关系

如果半导体掺入杂质，杂质对半导体的导电性能会产生影响。实际上是直接影响 E_f ，使它变化。掺入施主杂质， E_f 得到提高 (脱出功变小)，使导带电子增多，减少满带空穴。n 型半导体的导电来源主要靠导带中的电子，施主杂质增加 n 型半导体的导电率。p 型半导体的导电来源主要靠满带中的空穴，施主杂质降低了 p 型半导体的导电率。若掺入受主杂质，则降低 E_f (脱出功变大)，使满带中的空穴增加，导带中的电子减少，对 p 型半导体便是增加了导电率，对 n 型半导体便是降低了导电率，结果可总结如表 1-7。

表 1-7 施主受主杂质对半导体脱出功和导电率的影响

杂质类型	脱出功变化	导电率变化	
		n 型半导体	p 型半导体
施主	变小	增加	减少
受主	变大	减少	增加

半导体催化剂的这些性质或多或少与催化活性有关。

(三) 过渡金属配合物催化剂

过渡金属配合物起先作为均相催化剂的研究和应用比较多，后来固体催化剂也发展得很快，而且在工业生产上占了主要地位，表 1-8 列出一些重要的反应类型和典型催化剂。

不管是均相催化或多相催化，这些过程都有它们的共性，表现在生产类似的产品，有类似的催化剂、成键作用和反应机理。现就后面这些共性略加讨论。

1. 过渡金属配合物中的化学键

用作催化剂的有机金属化合物都含有过渡金属原子或离子，它们与配体原子、分子键合形成配合离子或分子。配体围绕金属原子或离子形成以它们为中心的多面体，最常见的有六配位八面体，五配位双三角锥，四配位平面四边形 (图 1-11)。

表 1-8 使用过渡金属配合物催化剂的重要化工过程

过 程	反 应	典型 催化 剂
Wacker	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$	(1) $PdCl_2 \cdot CuCl_2$ (水) (2) $PdCl_2$ -活性炭或 $PdCl_2 \cdot V_2O_5 \cdot Al_2O_3$
醋酸乙烯酯	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 + CH_3COOH \longrightarrow$ $CH_3COOCH=CH_2 + H_2O$	(1) $PdCl_2 \cdot CuCl_2$ (水) (2) $Pd \cdot Au \cdot KOAc \cdot SiO_2$
氢羰基化	$RCH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{c} CHO \\ \\ RCH_2CH_2CHO + RCHCH_2 \end{array}$	(1) $HCo(CO)_4$ -有机溶剂或 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 有机相 (2) 负载型钴配合物
甲醇羰基化	$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$	(1) $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、助剂 CH_3I 、有机溶剂或水溶液 (2) 负载型 Rh 配合物
加合	$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow$ $H_2C=CHCl$ $HC \equiv CH + HOAc \longrightarrow$ $H_2C=CHOAc$	$Hg \cdot Cl_2$ -活性炭或 $ZnCl_2$ -活性炭 $Zn(OAc)_2$ -活性炭
聚合	$nC_2H_4 \longrightarrow \langle C_2H_4 \rangle_n$ $nC_3H_6 \longrightarrow \langle C_3H_6 \rangle_n$	(1) $\alpha-TiCl_3$ (固) + $Al(C_2H_5)_2Cl$ 悬浮于有机相 (2) 二茂锆/ SiO_2 , $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ 负载型高效催化剂 $TiCl_3$ 负载型高效催化剂

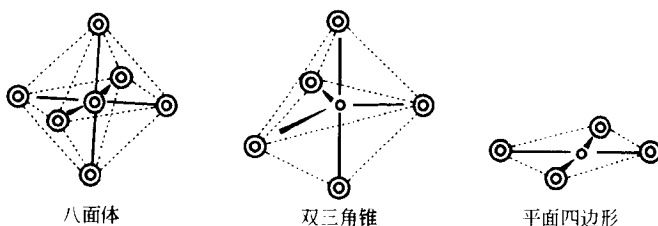


图 1-11 配合离子或分子的几何构型

金属原子以其部分充满的 d 轨道、相邻的较高一层的 s 轨道以及 p 轨道与配体的轨道相互作用，形成金属-配体化学键。有四种成键情况：

- (1) 由金属提供一个半充满轨道，配体提供一个半充满轨道形成配键；
- (2) 由金属提供一个空轨道，配体提供一个充满轨道形成配键；
- (3) 由金属提供一个充满轨道，配体提供一个空轨道形成配键；
- (4) 金属同时提供一个充满轨道和一个空轨道与配体的一个空轨道和充满轨道分别作用，形成金属-配体间的双键。

根据轨道的情况，配体可以分成四类：

第一类，它们只提供一个充满轨道（孤对电子）与金属的空 d、s 或 p 轨道作用，形成 σ 键，像 NH_3 和 H_2O 等属此类；

第二类，它们提供一个半充满轨道，与金属的一个半充满轨道作用，形成 σ 键，属于这类配体的有 H 和烷基等；

第三类，这类配体可提供两个充满轨道与金属的相应轨道作用，形成化学键（ σ 和 π ），

因为这类配体在形成 π 键时给出电子，故称之为 π 施主配体，如 Cl、Br、I、OH 等属之；

第四类，包括 CO、烯烃和磷化氢等，它们同时提供一个充满的成键轨道和一个空的反键轨道与金属的有关轨道相作用，比如，它提供一个被孤对电子占据的成键轨道与金属的空轨道相作用形成 σ 键，同时还提供一个空的反键轨道与金属一个充满的 d 轨道作用形成 π 键，乙烯与金属的作用与此类似。

在 CO 或乙烯与金属作用的两个例子中有一个共同点：金属的充满轨道内的电子向配体的反键轨道转移，同时配体的充满轨道的电子向金属的空 d 轨道转移。前一种作用称为反馈。以上两种电子转移都导致配体 CO 和烯烃中重键的削弱。经 X 射线测定，配体内 C 与 O，C 与 C 的距离变长。红外和 Raman 光谱测定的 C 与 O，C 与 C 间伸缩振动的力常数也较没有电子转移时为低。

金属与配体的成键，要求相互作用的轨道具有相同的对称性。由于金属的配体环境不同，金属将采用不同的轨道形成 σ 或 π 键。

金属与配体形成的化学键一般都是双电子键，仅在个别情况下有例外。

除了对称性外，轨道的能级差也是需要考虑的因素，它决定着形成化学键的强度。一般，分离原子的轨道能级差愈大，所形成的化学键强度愈低。金属与配体间形成双键时，有四个轨道相互作用。如果产生的是两个受体配键，那么在这四个轨道中，必有两个是空轨道，其余两个是充满轨道。根据前沿理论，这两个充满轨道叫最高占据轨道 (HOMO)，而空轨道叫最低未占据轨道 (LUMO)，这里讨论的金属-配体间形成双键的情况下，相互作用的 HOMO 和 LUMO 的能级差取决于金属与配体的 Fermi 能级 (图 1-12)。如果金属的 HOMO 向配体的 LUMO 靠近，即形成 π 反馈键时所使用的两个轨道的接近，将使 π 反馈键增强；但这却使金属的 LUMO 与配体的 HOMO 相偏离，而致 σ 键削弱。以上是金属 Fermi 能级上移时发生的情况。当金属 Fermi 能级下移时， σ 键增强， π 反馈键减弱。因此， σ 键和 π 反馈键的强弱是矛盾的。为了有利于催化反应， σ 键和 π 反馈键应有适当的匹配，这可以通过能级相对位置的调整而实现，或是调整金属能级，或是调整配体能级。调整金属能级可以通过更迭金属种类或改变金属氧化态实现。配体能级调整可由助配体的更换实现。根据配位场理论，每一金属轨道是与多个配体相联系的，配体轨道应按对称性匹配线性组合，然后与金属轨道作用。由于不同的助配体加入而产生的轨道的不同线性组合，将影响配体与金属的相互作用。比如 CO 和磷化合就属于这类配体。

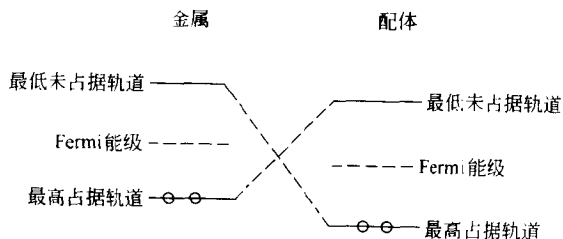


图 1-12 金属配体间双键的形成

为促使催化反应进行，希望能降低金属的氧化态，以便提高它的电子轨道能级，使电子较易转移至烯或 CO 的反键 π^* 能级上去，导致这些分子的活化。但金属氧化态不能降到零价以至于发生金属的沉析。为防止金属的形成，需要一种有潜在能力与金属成键的配体占据

在配位点上，而且当配位球内发生反应时，它又不受攻击。适于充当此种配体的应是强 σ 施主配体，而不是弱 π 受主配体。磷化物即属此类配体。这也就是磷化物能成为有机金属配合物催化剂良好配体的原因。也正是由于上述金属和配体较广泛而灵活的可能调变性，才使过渡金属配合物催化剂在许多重要的工业催化中得到应用，且继续发展。

2. 过渡金属配合物的反应与催化反应

过渡金属配合物在催化过程中的反应大致可归纳为三种类型。

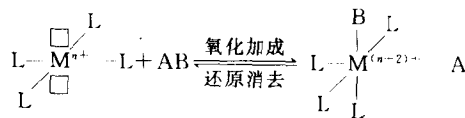
(1) 配体取代或交换 若是 A、B 两种分子在金属配合物 ML_n 的催化剂作用下发生反应，金属配合物应发生配体解离，形成两个空配位点



其中 M 代表金属，L 代表配体， \square 代表空位，n 代表配位数。然后 A、B 顺式配位至金属开始催化作用。

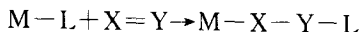
以上是解离式配体取代机理，另有一种缔合式配体取代机理，按此机理，取代配体先缔合到配合物，接着被取代配体从配合物解离。

(2) 氧化加成 氧化加成是一类配体加成至金属原子并使价态升高的反应。例如对配合物的加成。 H_2 分子先解离成两个 H，然后金属提供出两个电子接受 H 原子作为配体，因此金属氧化态升高。而 CO 、 C_2H_4 这样的分子配位到金属时，并不显著改变金属上的电子密度，因此它们对金属的加成则不属于氧化加成。氧化加成的逆过程为还原消去。氧化加成与还原消去这一对互逆过程可表示为：



这里，氧化加成要求金属周围有两个空配位点，还要求金属具有差值为 2 的两种氧化态。Rh 即为这种金属的一例。除 H_2 外，HI 和 CH_3I 等都可与金属配合物发生氧化加成反应。

(3) 插入反应 这是指一个原子或分子插入两个初始键合的金属-配体之间。在最终产物中，如果金属 M 和配体 L 都连到同一原子上，则称为 1, 1 加成。如果它们分别连到相邻的两个原子上，则称为 1, 2 加成。下式代表 1, 2 加成：



最常见的是对 CO 的 1, 1 加成和对烯烃的 1, 2 加成。

(四) 固体酸碱催化剂

酸碱催化也有均相和多相之分。均相酸碱催化的研究比较成熟，有相应的理论体系。由于近代石油化工的发展，在近二三十年内，多相酸催化在理论与实践上也获得了长足的进展。

固体酸碱催化剂与均相酸碱催化剂的作用相似，也是利用酸碱性质来促进化学反应，只是所借重的是固体表面的酸碱性质。

由于氧化物是固体酸碱催化剂的主要种类，所以有按多组分氧化物的组合特点，将其划分为简单氧化物、混合氧化物和复合氧化物三大类的方法，如表 1-9。

表 1-9 酸碱型氧化物催化剂

简单氧化物	混合氧化物	复合氧化物
Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CeO_2 , As_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3	BeO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, 杂多酸, 分子筛
BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Li_2O , In_2O_3 , Y_2O_3	$\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-BaO}$	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 碱性分子筛

简单氧化物的特征是结构单一；混合氧化物的特征是几种氧化物混合后依然保留各自的结构，至多只在界面上形成新相；复合氧化物的特征是几种氧化物混合后形成在结构上与原氧化物不同的化合物。

酸碱催化剂的工业应用，大多是酸催化的过程，下面主要对固体酸催化剂作概要介绍。

工业上常见的固体酸催化剂或载体有下列类型：

- (1) 天然黏土，如酸性白土、高岭土、膨润土、蒙脱石等；
- (2) 合成的混合或复合氧化物，如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, 杂多酸，分子筛等；
- (3) 盐类，硫酸盐如 Ca- 、 Mn- 、 Ni- 、 Cu- 、 Co- 、 Cd- 、 Sr- 、 Zn- 、 Mg- 、 Fe- ，磷酸盐如 Zr- 、 Ti- 、 Al- 、 V- 、 Fe- 等；
- (4) 负载酸，如 H_3PO_4 、 H_2SO_4 , H_3BO_3 等负载于硅藻土、硅胶、氧化铝上；
- (5) 阳离子交换剂，如磺化酚醛树脂、交换型分子筛等。

固体酸催化剂广泛用于催化裂化、异构化、烷基化、脱烷基、脱水、氢转移、歧化、聚合等反应，其中石油催化裂化用得最多。它所用的固体酸催化剂从无定形的硅铝胶发展到新型的结晶分子筛，不论在催化活性、选择性或稳定性方面，都超过了无定形硅铝胶。

下面简述固体酸性质与催化作用的关系。固体酸性质是其酸型、酸量（酸度、浓度）和酸强度的总称，其测定方法可参考有关专著。

(1) 酸类型与催化作用的关系 酸型反映酸中心和反应物之间相互作用的本质。有的反应需要 B-酸催化，有的需要 L-酸催化，有的反应可同时被两种酸催化。

异丙苯裂解是一个典型的 B-酸催化的反应，常用的催化剂是 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上既有 B-酸中心，又有 L-酸中心，但当用醋酸钠处理后其裂解异丙苯的活性便降低了，这是因为钠离子置换了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的质子，消去了相应的 B-酸之故。二萘嵌苯催化氧化的活性中心是 L-酸位，所以它在醋酸钠处理前后的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的反应活性就不受影响。

像链烷烃的催化裂解，既可是 B-酸活化，也可被 L-酸活化，所以其最大裂解速率与总酸量（B-酸+L-酸）相对应。

(2) 酸量与催化作用的关系 一般说，在合适的酸类型与酸强度情况下，催化作用的活性随酸量的增加而增加。例如，邻二甲苯在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上异构反应的转化率与催化剂表面 B-酸浓度之间便有如图 1-13 所示的关系。这个结果肯定了邻二甲苯异构是通过芳环质子化（B-酸的作用），生成碳鎓离子（或阳碳离子）进行的。

尽管有以上的结果，但在目前还找不出一个普遍成立的活性与酸量间的定量关系。

(3) 酸强度与催化作用的关系 催化剂既是酸，则反应物相对地成为碱。由于酸的强度不同，因此反应物活化的程度也不同。反应物只有在那些强度足够的酸的催化下才能进行反应。

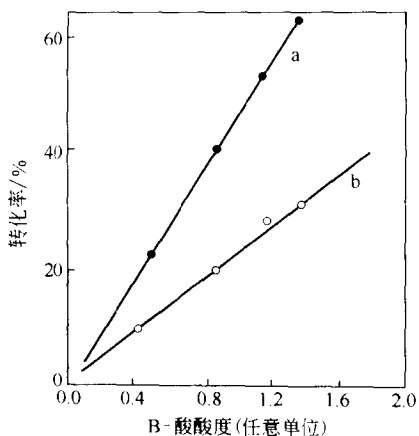


图 1-13 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在邻二甲苯异构反应中的活性与 B 酸浓度的关系
反应温度: a--500℃; b--425℃

反应与其所需的酸强度, 按增加的顺序, 一般有如下关系:

顺反异构 < 双键异构 < 聚合 < 烷基化 < 裂化 < 歧化
可以看出, 顺反应异构在较弱的酸中心上就能进行, 而裂解和歧化则需要较强的酸中心。

另一方面, 同一反应, 不同的酸强度对其活性的影响也不一样, 酸强度大的反应活性也高。例如己烯在不同分子筛上的裂解活性按下列的顺序而降低, 而反映这些分子筛中 B-酸特性的 -OH 基团在 IR 光谱上的振动频率 (1/波数) 的变化也有相同的顺序:

$\text{HZSM-5} > \text{H-丝光沸石} > \text{HY}$

$3600\text{cm}^{-1} > 3610\text{cm}^{-1} > 3650\text{cm}^{-1}$

振动频率高者酸强度大。上述变化序列, 正说明分子筛催化剂的 B-酸强度变化与己烯裂解活性的依赖关系。

ZSM-5 是高硅低铝沸石, 其 Si/Al 比约 40, 而其他常用作催化剂的分子筛的 Si/Al 比为:

类别	X	Y	HL	H-丝光沸石
Si/Al	1.23	2.43	3.00	6.25

Si/Al 比高, 酸性中心的数目 (即 AlO_4 基团) 便少, 即酸浓度低。也就是说 HZSM-5 比 H-丝光沸石和 HY 的酸量都小, 而酸强度则最大, 它对己烯裂解的活性也最高。由此看来, 酸量与酸强度相比, 后者对催化作用的影响似乎更为重要。分子筛催化剂中 Si/Al 比大者催化活性高的例子还有很多。例如, 不管任何反应中, H-丝光沸石的活性要比 HY 的大 16 倍之多; HL 对异丙苯裂解的活性为 HY 的 3 倍, 等等。还有, 无论是 Y 型、L 型分子筛, 还是丝光沸石, 如果将其结构中的 Al^{3+} 用 EDTA 或盐酸等处理除去其中的一部分, 许多实验表明, 它们的催化活性反而比原来的高。特别是部分脱铝的 Y 型分子筛, 热稳定性有显著的提高, 这种被称为超稳 (定) Y 的分子筛是当今催化裂化最重要的催化剂。

分子筛催化剂孔隙结构的性质也十分关键。优异的酸性和良好的孔隙结构 (一定的孔大小和均匀的孔分布) 相结合, 使分子筛成为石油炼制和石油化工领域最受重视的一类催化剂。它的发现, 被人们称为催化史上第二次革命, 不但大大地提高了催化效率, 创造了巨大的经济效益, 而且开发出新型的催化技术——择形催化。择形催化技术所以能够应用于柴油催化脱蜡、润滑油催化脱蜡以及甲醇转化为汽油等生产过程, 重要条件之一是得助于美国 Mobil 公司开发的 ZSM-5 分子筛。

以上是对一般固体酸催化剂的讨论。下面简述固体超强酸 (酸强度指数 $H_0 < -11.9$), 这是近年来研究与开发的新型固体酸催化剂。随着人们对固体超强酸不断深入研究, 催化剂的种类也从液体含卤素超强酸发展为无卤素固体超强酸。无论是催化剂制备、理论探索、结构表征, 还是工业应用研究都有了很大发展。固体超强酸由于其特有的优点和广阔的工业应用前景, 在国内外都备受重视^[28]。

固体超强酸是由负载物（或称促进剂）和载体两部分组成。自从报道了用 SO_4^{2-} 作促进剂合成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂后，人们主要集中于研究这类无卤素单组分固体超强酸催化剂的制备与应用，合成了各种含 SO_4^{2-} 负载物的催化剂，极大地丰富了催化反应与应用领域，主要有钨系（ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ）、钛系（ $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ）、铁系（ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ），并用于多种催化反应体系。例如，用钨系超强酸催化剂制备了用于高分子材料助剂的对叔丁基苯酚，发现这种催化剂具有很高的选择性，特别是对于邻、对位的反应有很好的位置选择，催化剂可再生和重复使用，克服了传统工业均相生产法采用硫酸或氟磺酸产生环境污染问题。此外，对以金属氧化物为促进剂制备超强酸进行了新的探索，至今报道过的负载氧化物有 WO_3 、 MoO_3 和 B_2O_3 ，它们对酰化、烷烃异构、烯烃齐聚及氧化反应都有较高催化活性。有报道 $H_0 < -11.9$ 的固体超强酸体系有 $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3/SnO_2 、 WO_3/TiO_2 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 。制备这类催化剂的主要方法有浸渍法、机械混合法和凝胶法。

在单组分固体超强酸催化剂的应用中，发现主要活性组分 SO_4^{2-} 在反应过程较易流失，尤其是在较高温度条件下容易失活，这类单组分固体酸催化剂虽然有较好的起始活性，但单程寿命较短。通过改性催化剂载体，使它能提供合适的比表面积、增加酸中心密度和酸种类型、增强抗毒物能力、提高机械强度等。目前工作主要以 ZrO_2 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 为母体，分别采取下述措施，以改善固体超强酸的性能。

(1) 引入其他金属或金属氧化物 在催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 中引入 Al 制成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-Al-O}$ 型固体超强酸。Ti/Al 原子比为 2 时，用于合成邻苯二甲酸二辛酯的催化性能比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 好。

以铁基催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为基体，制备时引入 Al_2O_3 合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸。用于甲苯甲酰化反应表明， Al_2O_3 的引入有利于延迟基体氧化物的晶化，比表面积比基体催化剂大，强酸位增加，催化活性比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 高。

(2) 引入稀土元素 将制得的含稀土的固体超强酸催化剂用于合成羟基苯甲酸醚及酯化反应，发现此等催化剂显示较高的催化活性，并具有较好的稳定性，催化剂可重复使用。

在制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 时加入 Dy_2O_3 进行改性，并用于柠檬酸与正丁醇合成柠檬酸三正丁酯。用 AES 分析重复使用后催化剂表层的组成，认为稀土 Dy_2O_3 对固体超强酸中的 SO_4^{2-} 具有稳定化作用，反复使用后的 SO_4^{2-} 不易流失，而活性下降的主要原因是积炭所致。

(3) 引入分子筛 将分子筛的多孔性、结构规整性以及高比表面积与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的强酸性结合起来，制得了具有 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-ZSM-11}$ 分子筛结构特征的超强酸催化剂。

在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 基础上改性引入 MCM-41，合成了 $H_0 < -13.8$ 的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 。此催化剂表面上含有比改性前更多的 B-酸和 L-酸中心，将其用于固定床反应器中，合成甲基叔丁基醚和正戊烷异构化反应，具有极好的选择性。

用分子筛和稀土同时引入以制备改性的 $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}/\text{HZSM-5}$ 固体超强酸催化剂，其中的 ZrO_2 以四方晶体存在，具有较大的比表面积（BET 法）和较强的表面酸性，用于酯化反应时，该催化剂有较好的活性。研究证明，这种催化剂失活的原因主要是表面积炭，而非 SO_4^{2-} 流失。

(4) 引入纳米粒子 为了进一步提高固体超强酸的活性和使用寿命，人们开始探索用超细纳米氧化物作为载体，进行固体超强酸制备的研究。以原料 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为 Co 源，用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂，在 400°C 下焙烧 3h，合成了新型的纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其 $H_0 < -14.5$ ，催化剂的粒径小于 50nm。它

们具有高的表面原子密度和高的比表面积，显示出纳米级催化材料的优异特性。

固体超强酸的研究的确很活跃，但工业应用还不多见。如何制备出活性更高，选择性更好、寿命更长、成本低廉的催化剂，以及解决固体催化剂与产物的工业分离、回收、重复使用和再生等工程中存在的问题，都是固体超强酸走向工业规模应用的关键所在。

至于固体碱催化剂，尽管它们也具备许多优势，可望成为新一代环境友好的催化材料。然而，相对固体酸催化剂而言，对它们的研究起步较晚，发展也比较缓慢，主要原因在于固体碱，尤其是超强固体碱催化剂制备复杂、成本高昂、强度较差、极易被大气中的 CO_2 等杂质污染，而且比表面积都比较小。因此，各国都处在积极研究开发阶段。即便这样，还是发展了多种类型的固体碱催化体系。按照载体和活性位性质的不同，固体碱大致可分为有机固体碱、有机无机复合固体碱，以及无机固体碱，其中无机固体碱又可分为金属氧化物型和负载型。但总的来看，固体碱催化剂的研究尚缺乏系统性^[29]。

通常有机固体碱主要是指端基为叔胺或叔膦基团的碱性树脂类固体碱，例如端基为三苯基膦的苯乙烯和对苯乙烯共聚物。这类有机固体碱的优点是碱强度均一，但是热稳定性不好，只能适用于低温反应，且制备复杂，成本较高。

目前所研制的有机无机复合固体碱主要为负载有机胺或季铵碱的分子筛，前者的碱性位是能提供孤对电子的氮原子，而后的碱性位主要是氢氧根离子。由于这类固体碱的活性位是以化学键和分子筛锚接的有机碱，所以反应过程中的活性组分不会流失，而且碱强度均匀。但也同样不能适用于高温反应，且无法制备出强碱性的催化剂。

无机固体碱催化剂因其制备简单、碱强度分布范围宽、热稳定性好而成为固体碱发展的主要方向。无机固体碱主要包括金属氧化物、水合滑石类阴离子黏土和负载型固体碱。

固体碱种类繁多，覆盖的碱强度范围宽，在实际应用时应视催化反应之需要而加以选择。

(五) 双功能催化剂

双功能催化剂是两种功能不同的催化剂组分的结合物，这是因为反应需要在各自独立的活性中心上进行才能完成而产生的。例如，正庚烷异构为异庚烷的反应，如果只在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上进行根本不显活性；如果以负载铂的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂，则活性明显升高。这个结果说明，正庚烷异构为异庚烷不是简单的烷烃直接异构反应，中间需要经过正庚烷脱氢为烯烃，烯烃异构为异烯烃，后者再加氢为最终产物异庚烷。这里铂组分起加氢脱氢作用，而异构反应则由 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的酸中心完成，这就是双功能催化剂。

双功能催化剂在石油工业中的应用例子很多，最典型的就是用于从石脑油生产汽油的铂重整催化剂，它是含量为 0.5%~1.0% 的铂分散在 $\gamma(\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的负载型催化剂。这类催化剂的双功能性质还可从另一角度加以考证，例如，曾用汞使贵金属组分中毒，结果催化剂的加氢活性大为减弱，而异构反应则影响很小。这就表明，加氢反应和异构反应是彼此独立进行的，并且分别发生在催化剂表面的金属部位和酸性部位上。

一般说，重整反应中所用的双功能催化剂上两个功能可用图 1-14 表示。以横坐标方向表示在载体氧化物酸中心上进行的反应，而纵坐标方向则表示在负载的金属中心上进行的反应。如环己烷的重整反应，若为生成苯则只沿纵坐标方向逐步脱氢；若异构为甲基环戊烯，则脱氢为环己烯后要再沿横坐标方向进行。至于正己烷的转化，首先在金属原子（如 Pt）上脱氢生成正己烯，后者在表面移动到邻近的酸中心上质子化为叔阳碳离子，经异构为吸附态的异己烯，此异己烯再移向邻近的金属原子加氢生成异己烷而脱附。或者，上述的叔阳碳

离子进一步反应生成甲基环戊烷。类似地，生成的某种产物如能继续在金属原子或表面酸中心上反应，便可得到更多的产物，如环己烯、苯等。

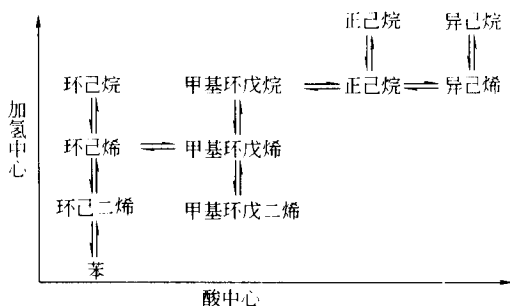


图 1-14 双功能催化剂功能图示

目前，双功能重整催化剂已由单金属发展到多金属，如铂-铈、铂-锡、铂-铱等，大大改进了催化剂性能，提高了石油加工效率和汽油辛烷值，同时也促进了基础研究的深入开展。

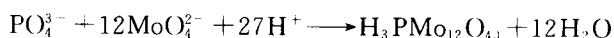
双功能催化剂的另一种类型是酸-碱双功能催化剂，最突出的一个例子是乙醇制丁二烯的反应，所用的催化剂如 $MgO-SiO_2$ 。一般认为该反应是通过脱氢、醇醛缩合、脱氧等步骤进行的。因为脱氢反应随催化剂碱性增强而上升，而阳碳离子的形成要求较强的酸，故此不能用纯 MgO ，但氧化镁的含量应大于 50%，实验证明含 85% MgO 的催化剂活性最高。

四、新型催化材料

前面按实用习惯对工业催化剂的五个基本类型作了概略介绍。近年来，随着石油资源不断消耗和公害问题加剧发生，为了开辟新能源和解决环境等方面的问题，迫切要求开发新型催化材料，以适应可持续发展的需要。同时随着现代物理方法在催化剂研究中的广泛应用，对其作用原理的认识愈趋深入，加之材料科学的迅速进展，各学科领域的互相渗透，也确实发掘了大量新型催化材料。其中有的已经进入实际应用或接近工业化，有的则预示了良好的应用前景，其发展态势正方兴未艾。限于篇幅，下面择要介绍几个类型。

(一) 杂多酸催化剂^[30]

杂多酸是由两种以上无机含氧酸缩合而成的多元酸的总称。如由磷酸根离子和钼酸根离子在酸性条件下缩合即可生成典型的磷钼杂多酸：



杂多酸及其盐这类新型材料，近年来在催化领域内受到很大重视，这是因为它在许多反应中都具有很高的催化活性，而且有的已经在生产过程中得到应用，如甲基丙烯醛或异丁酸氧化制甲基丙烯酸。除了多功能的催化作用特点外，还由于其组成简单，结构确定，表面层和体相结构差别很小，其表面状态可通过体相性质来推断，有利于从分子水平研究催化作用。

杂多酸（盐）的酸性和氧化还原性是和催化作用最密切相关的两种化学性质。这些性质均可通过改变阴离子组成或加入不同的抗衡离子在很宽范围内调变。

固体杂多酸是很强的 B-酸，而它们的盐既具有 B-酸中心，又具有 L-酸中心，固体杂多酸能催化 2-丁烯的顺反异构化、醇脱水、羧酸分解、异丁烯和甲醇合成甲基叔丁基醚、甲醇合成碳氢化合物、二甲苯异构化及甲苯烷基化等反应。

许多杂多酸是很强的氧化剂，而且是多电子氧化剂，杂多阴离子甚至在获得 6 个或更多的电子后也不分解。杂多酸的氧化性取决于配位和中心原子的性质，而配位原子的影响程度要更大一些。某些为杂多酸催化的多相氧化反应列于表 1-10，其中已实现了工业化的甲基丙烯醛氧化和异丁酸脱氢制甲基丙烯酸最引人注目。这类反应中磷钼酸盐是良好的催化剂，但添加如砷和铜等元素也是必不可少的。As 是以杂原子形式存在于杂多酸盐中，起提高催化剂选择性的作用；而 Cu 是抗衡离子，起提高催化剂活性的作用^[31]。

表 1-10 杂多酸（盐）催化的多相氧化反应

反 应	催 化 剂	收率/%	反应温度/℃
异丁烯→甲基丙烯腈	Mo ₁₀ PBi ₃ Fe ₆ K _{0.08}	74	420
丁烯→顺丁烯二酸酐	M ₁₂ PBi _{0.36} Mn _{0.52}	53	400
丁二烯→呋喃	NH ₄ PMO ₁₂ O ₄₀	21	350
丁烯醛→呋喃	PMO ₁₂	40	327
甲基丙烯醛→甲基丙烯酸	Mo-P-V-Cu, As, Bi, Cs	70~80	280~340
异丁酸→甲基丙烯酸	PMO ₁₀ V ₂	70	310
异丁醛→甲基丙烯酸	PMO ₁₀ V ₂	70	310
苯酚→邻苯二酚、对苯二酚	PW ₁₂ /H ₂ O ₂	82	80
环己酮→环己酮肟	PW ₁₂ /H ₂ O ₂ + NH ₃	91	0~5

今后还应根据前述杂多酸（盐）的特点，扩大研究范围，积累更多说服力强的数据，深入开展基础和应用研究，充分发挥其优异的催化性能，创造更多的应用实例。

（二）沸石分子筛^[32,33]

沸石分子筛作为固体酸的一类品种，前面曾就其酸中心的形成及酸性对催化剂作用的影响有过介绍，并且指出了它在催化领域中所占的重要地位，现在还要强调它作为新型催化材料的发展前景。

沸石分子筛新材料的开发，一般总是从改变组成和结构两方面来考虑。

从改变组成来看，沸石种类的迅速发展，经历了 20 世纪 60 年代的第一阶段，所合成的低、中硅铝比沸石（如 A、X、Y 和 L 型）被称为第一代分子筛。

20 世纪 70 年代 Mobil 公司开发的、以 ZSM-5 为代表的高硅沸石，称为第二代分子筛。此种类型分子筛的开发，活跃了新型分子筛的合成研究，尤其是同晶取代杂原子分子筛的合成，为精细调变分子筛催化剂性能提供了新途径，已有 Fe、Cr、V、Mo、As、Sb、Mn、Ga、B、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Hf、Ti 等元素引入沸石骨架的报道。

20 世纪 80 年代联合碳化物公司（UCC）开发出非硅、铝骨架的磷酸铝系列分子筛，这就是第三代分子筛。此类分子筛的成功开发，给了人们很有价值的启示：只要条件合适，其他非硅、铝元素也可以形成类似硅铝分子筛的结构，为新型分子筛的合成开辟了广阔的天地。

事实上，不管沸石的组成如何复杂，均可视为铝硅酸盐的同晶取代物。经过这样的同晶取代，改变了沸石的化学组成，随之而来，其骨架元素的电子结构、表面酸碱性、晶胞大小乃至孔径大小均有所改变，相应地改变了沸石的性能。这就是分子筛催化剂开发的优势所在。

下面介绍近年来很受关注的含钛沸石——TS 沸石。

TS 沸石可看作 Ti 对纯硅沸石同晶取代的结果。1983 年报道了 TS-1（S-1 指具有

ZSM-5结构的纯硅沸石)沸石的合成^[34]之后,相继有其他TS沸石的报道^[35,36]。最早报道的TS-1沸石是水热法合成的,关键的一点是体系中绝对无Na⁺,若存在Na⁺对Ti进入沸石骨架是极其不利的。

TS沸石的显著特点是其氧化性能。例如,含Ti量约2.3%的TS-1,在H₂O₂存在下,它可催化烷烃的部分氧化、烯烃的环氧化、醇类的氧化、苯及苯酚的烃基化、环己酮的氨氧化,其中,后二反应已实现了工业化,而低碳烯的环氧化则是另一类非常具有工业化前景的催化反应。所以TS沸石很有希望成为精细化工中的重要催化剂。

现在浅谈从改变结构开发沸石新材料的情况。为了解决笼状沸石(如八面沸石)易于结焦等不利的问题,已成功开发了一维、二维和三维孔道状沸石,随着现代化学工业的发展,对处理重原料和合成大分子,渴求制备出大于12元环的新型结构的沸石,已取得不少可喜的成果,而最有价值的则是Mobil公司开发的M41S新型沸石族^[37,38]。这类沸石族据称是按液晶机理形成的,其孔径可在1.5~20nm之间调变,且克服了某些沸石热稳定性差的弱点。MCM-41只是M41S族中的一员,下面就以它为对象稍作介绍。

在所有关于MCM-41的报道中都称之为中孔沸石,为了与文献统一并与传统沸石孔径的分类相区别,特录下按IUPAC^[39]规则对沸石的孔径所给的定义(表1-11)。这样一来,到目前为止,只有MCM-41这类中孔材料的孔径最大,其他所有的沸石均为小孔沸石。

表 1-11 沸石孔径的分类

沸石	孔径(nm)	代表物
小孔沸石	<2	ZSM-5,八面沸石
中孔沸石	2~20	MCM-41
大孔沸石	>20	尚无报道

MCM-41沸石可直接在水热体系中用无机硅、无机碱和表面活性剂C₁₈H₃₇(CH₃)₃NCl合成,反应物在下列摩尔配比范围内:

$a\text{Na}_2\text{O} : b\text{Al}_2\text{O}_3 : c\text{SiO}_2 : d\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{NCl} : e\text{H}_2\text{O}$, $a/e = 0.004 \sim 0.02$, $a/c = 0.1 \sim 0.3$, $c/b = 28 \sim \infty$, $c/d = 6.9 \sim 9.3$

可得硅铝比在26到∞的MCM-41^[40]。

MCM-41的具体结构尚在研究中,但已初步认识到它是一种六方棱柱状一维线性孔道(孔径在1.5~10nm之间)分子筛。

关于MCM-41的形成机理,有两种代表性的观点,即胶束导向理论和中间物转移理论。这两种观点都认为MCM-41的形成同样经过液晶导向机理,只是具体过程各有不同说法。

焙烧后MCM-41样品的一些物理性能见表1-12。

表 1-12 MCM-41 的物理性能

孔径/nm	BET比表面/(m ² /g)	微孔体积/(m ³ /g)	苯吸附量/%	水吸附量%
3.8	1 016	0.97	65.0	71.0

MCM-41的酸性较弱,以弱酸和中强酸为主,几乎无强酸中心,与ZSM-5相比,弱酸量接近,中强酸大大超出,而强酸量则远远不及。差热分析测得的热稳定性高,直接焙烧时则较差;水热稳定性也不太高,耐酸性强,耐碱性则差。

MCM-41分子筛的性能可以通过无机组分或有机官能化改性的方法予以改进。无机组

分改性法有离子交换,合成时掺杂金属、金属氧化物,以及负载杂多酸等方法。改性得到的不同类型的 MCM-41 催化剂,分别用于酰基化、烷基化、缩合、氧化、酯化等反应都能获得较满意的结果。有机官能化改性又称有机-无机杂化,有嫁接和共聚两种方法。

(1) 嫁接法 是利用 MCM-41 表面的硅羟基作为活性点,使硅烷化试剂与其反应进行改性。表面硅羟基是容易水解的,为了增加水解稳定性,可以嫁接钝化基团。例如,使用三甲基氯硅烷与 MCM-41 表面嫁接,经过硅烷化后,其表面的疏水性大大提高,吸附水的能力明显减小。若引入不同活性基团,便可扩大其应用范围。例如,将含有诸如 C=C、CN、SH 等活性基团的硅烷偶合试剂组合到 MCM-41 分子筛表面后,可以进一步引入其他功能基团。研究过对中孔分子筛骨架中的 C=C 进行溴化后的内部孔结构,表明大多的 C=C 键位于 MCM-41 的孔道内。CN 基团可通过水解得到羧酸,SH 被氧化后可得到磺酸,因此这种材料可用作催化剂或者离子交换剂。过渡金属配合物引入到 MCM-41 中,由于它具有均一的较大孔径,可以限制金属与相邻配体的配位,从而不会出现像在相应的无定形二氧化硅中那种随机配位的现象。在嫁接螯合物的研究中,发展了一种温和的嫁接法,即使用二甲基硅二胺钇配合物作为固定基团,配合物与 MCM-41 的表面以金属硅氧键相连,这种杂化中孔硅材料可作为环加成反应的催化剂。还有一种中孔材料的定向嫁接法,这是为了降低分子筛外表面基团的反应性和提高反应选择性的改性方法,可以先使外表面钝化再对内表面的羟基进行功能化。又有两种途径实现定向嫁接。一种是先通过焙烧除去模板剂,而后对外表面进行钝化基团嫁接,再对内表面进行活性基团嫁接;另一种是先不除去模板剂即对外表面进行嫁接,然后用萃取法除去模板剂,再对内表面进行嫁接。研究认为焙烧的 MCM-41 表面在动力学上更易功能化,并指出,当使用高浓度的烷基化试剂时,它可能进入 MCM-41 的孔道内。

(2) 共缩聚法 是把四烷氧基硅 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 与有机取代的烷氧基硅烷 $\text{RSi}(\text{OR})_3$ 进行共缩聚反应。在此反应中,为了使有机功能团在中孔分子筛中均一分布,以及避免 Si—C 键在反应和模板剂除去过程中断裂,当选择反应体系时应考虑使前驱体在均相中反应,以避免相分离。共缩聚因所使用模板剂的不同而有不同的反应途径。

① S^+I^- 缩聚 在制备原始 MCM-41 及相关的中孔结构时,使用阳离子表面活性剂 (S^+),如十六烷基二甲基溴化铵。反应在碱性条件进行时,有机烷氧硅及正硅酸酯变为负离子的形式 (I^-)。此种方式共聚后,模板剂的除去大多采用 HCl/乙醇萃取的方法,也有使用较低温度焙烧的方法。

② $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ 共聚 这种共聚包含有三种离子型物种, S^+ 为阳离子表面活性剂, I^- 为酸性条件下形成的阳离子型的硅前体, X^- 为体系中存在的阴离子物种。 S^+ 与 I^+ 的作用要通过 X 来完成。用该法合成中孔分子筛时,表面活性剂可以用乙醇萃取,而不需要 HCl 乙醇混合液,这是由于在酸性条件下,表面活性剂与硅酯的作用较弱。另外,如果在加入表面活性剂前把硅前体预水解,结果可获得具有六边形的中孔结构;若不使用预先水解,则获得立方相中孔结构。

③ S^0I^0 及 N^0I^0 共聚 这是使用非离子型表面活性剂及中性胺表面活性剂的共聚方法。 S^0I^0 共聚反应分为两类,即模板剂取代法和直接加成法。模板剂取代是指在反应中部分表面活性剂和四乙基正硅酯 (TEOS) 被有机烷氧硅等量取代,这种有机烷氧硅的有机基团在长度上应与表面活性剂相当;直接加成是指在反应中,TEOS 被等量的有机烷氧硅取代,而这种有机烷氧硅的有机基团则具有相对短的碳链。 N^0I^0 共聚反应中,表面活性剂为中性,如

Tierrgitol-s-12 及 Triton-100。用该法获得了对 Hg^{2+} 具有高度吸附能力的中孔材料。

采用嫁接法和共聚法的共同目的都是在于向中孔分子筛中引入有机基团。为了研究有机基团在中孔分子筛中的分布，曾以乙烯基功能化 MCM-41 为对象，采用多种测试手段进行系统研究。结果表明，使用嫁接法改性的中孔材料，乙烯基的分布不均匀；而用共聚法改性的材料中，乙烯基在整个孔道内的分布更加均匀。一般来说，如果希望有机基团均匀覆盖孔的表面，可以选用共聚法，而且这种方法可以控制有机基团的引入量。嫁接法所获得的材料在有序性及水解稳定性方面要优于共聚法所得的中孔材料。

中孔分子筛被有机改性杂化后，将功能化的催化活性组分引入孔道中，使它不仅具有一般固载化催化剂及择形催化剂的特点，且与有机聚合物相比，它在有机溶剂中不会膨胀和溶解，可以应用于非水体系的催化反应；由于催化剂被嵌入有序的孔中，其所处的环境是均一的，因此其选择性将得到提高；另一方面催化剂受孔道的保护，其稳定性也有所改善，因而对于获得高转化数也是有益的。

综上所述，MCM-41 及相关中孔分子筛的改性以及它们在合成化学、尤其是在有大分子参加的精细化学品合成的催化反应中，有着广阔的应用范围。因此，近年来的研究报道很多。

总之，分子筛催化剂的研究开发仍然十分活跃，各种组成和结构不同的分子筛品种不断发现，改性方法层出不穷，较成熟的品种努力推向工业应用，有应用前景者继续改进完善。它在当代催化材料领域中占着极为重要的地位。

最后，要对与沸石分子筛密切相关的“瓶中造船 (ship in a bottle)”技术略加介绍。

所谓瓶中造船，是指在沸石骨架（瓶）中制造某些材料（船）的过程，即沸石的组装技术^[41]。利用这种技术，可以将无机配合物、金属有机化合物、簇合物、半导体纳米材料等组装复合在分子筛孔笼内，以形成具有特殊性质和功能的新催化材料。用作“瓶”的材料可以是现成的分子筛，也可以按需要制备新型分子筛。

实现瓶中造船有两种方法可供采用^[42]。一种是所谓“瓶内建船” (assemble-ship-inside-bottle)。以 Y 型沸石内复合金属配合物为例。首先以配合物的中心金属离子 M 与沸石的 Na 离子交换，再使配体或配体前驱物扩散进入沸石内，然后进行络合反应，在沸石笼内生成稳定的配合物，如图 1-15 (a) 所示。

另一种是所谓“绕船制瓶” (build-bottle-around-ship)。还是以上述体系为例。这时将已经制备好的金属配合物加入合成分子筛的反应体系中，然后按反应条件进行水热晶化，于是分子筛骨架便绕着配合物而形成，最后达到瓶中造船的目的，示意如图 1-15 (b)。这一

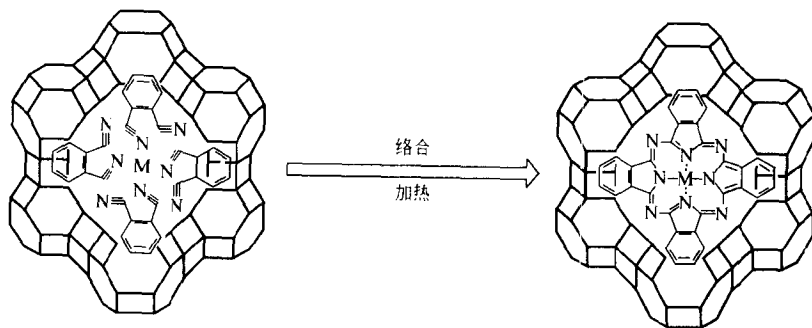


图 1-15 (a) “瓶内建船”示意

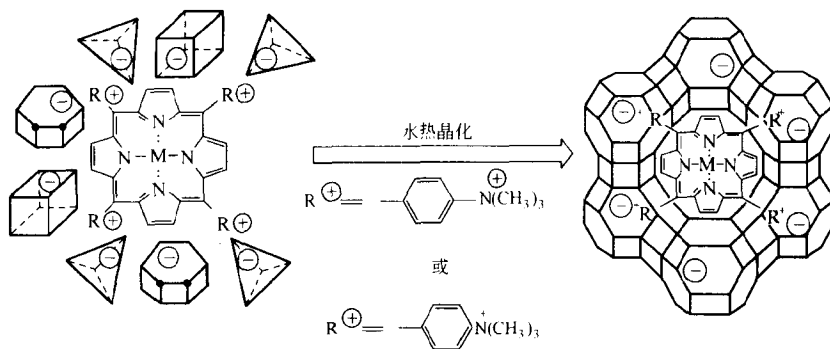


图 1-15 (b) “绕船制瓶”示意

方法可以制备完全确定的 (well defined) 沸石内金属配合物, 不会遗留未配合的金属离子或游离配体 (瓶内建船法却难保证不存在这些问题), 因而不会造成组装产物进行表征或用于反应时可能出现的某些复杂性。

这类新催化材料对烃类氧化转化很有效, 预料在精细化工生产、仿生化学反应等领域将大有作为。

(三) 交联黏土 (层柱分子筛)^[43]

交联黏土是近年来国际上正在大力研究开发的一种类似分子筛的新型催化材料。它是利用某些黏土在强极性分子作用下所具有的可膨胀性以及阳离子的可交换性, 将大的有机或无机阳离子引入黏土层间而形成的。大的有机或无机阳离子像柱子一样将黏土的层结构撑开并牢固地联结, 这一过程称之为交联, 所形成的结构就形象地称为层柱结构。因此交联黏土又称为层柱分子筛。图 1-16 是一种交联蒙脱土结构的图解剖视示意图。

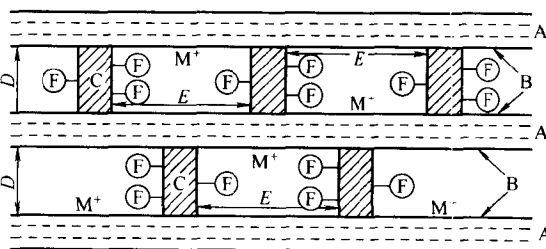


图 1-16 交联蒙脱土结构的图解剖视示意图

A—蒙脱石单(元)层; B—内表面; C—交联单元; D—层间距;
E—柱间距; F—官能团; M⁺—余下的可交换阳离子

层柱分子筛新催化材料之所以受到重视, 是因为:

(1) 它是一种固体酸。固体酸是用途广泛的催化剂或载体, 层柱分子筛对于石油炼制工业可能更有意义。

(2) 从结构看, 层柱分子筛具有二维通道, 其层间距可达 0.9~3.2nm, 远大于 Y 型分子筛的孔径 (0.7~0.8nm), 由此可能对大分子反应或生成大分子产物有利。层柱分子筛的这种二维通道, 结焦后可能不易引起孔口堵塞。此外, 它也可能有对大分子反应择形的特点。这些潜在的性能, 对于石油深加工也许是更具吸引力。

(3) 层柱分子筛可以采用不同的黏土, 如蒙脱土、斑脱土、绿泥石、拜来石、水辉石等和各种交联剂来制备, 也可进行化学计量交联或非化学计量交联。在非化学计量交联时, 单

土层上剩余的正离子还可用各种离子去交换。并且它的柱间距可以通过选择不同电荷密度的原土及控制交联程度来调节,使其通道在较大距离内变化。所以,由这类材料可以制备出多种多样的层柱分子筛,为发现新型催化剂提供了更多的机会。

(4) 从蒙脱土制备的铝-交联蒙脱土 (Al-CLM) 已具有一定的热稳定性,在 500°C 以前其结构不会破坏,所以在不少反应中都可能应用。

交联黏土的土源丰富,性能调变很有回旋的余地,开发潜力极大,值得深入探究。

(四) 非晶态合金^[44,45]

非晶态合金是 20 世纪 60 年代开发的一种新型金属材料。这类材料多为由过渡金属和类金属 (如 B、P、Si) 组成的体系,在特殊条件下,使其原子排列呈所谓短程有序、长程无序状态而形成的类似于普通玻璃结构的非晶态合金,因而又称为金属玻璃。它们的机械、电、磁、防腐等性能已被大量研究,并已在磁性材料、防腐材料等方面获得工业应用。至于用作催化材料的研究则始于 20 世纪 80 年代初,此后,引起了国内外催化界极大的关注,且取得了一些很好的结果。

目前制备非晶态合金的方法主要有液态骤冷法和化学还原法。

1. 液态骤冷法

液态骤冷法的基本原理是:将熔融的合金压置到高速旋转的铜辊上使其骤冷,其冷却速度高达 10^6 K/s,这样就制成了带状非晶态合金。依设备和制备过程不同,样品也可成薄片或细丝状。由于高速冷却,致使液态金属的无序结构得以保存下来而形成非晶态,因此不论什么形状的非晶态合金都具有长程无序、短程有序的体相结构,从而形成的催化中心数目可能多;非晶态合金表面能高,表面缺陷密度高,因而活性中心的活性可能高。另一方面,非晶态合金在一定温度下会逐渐晶化,因此其使用范围会受到一定限制。

以骤冷法制备的 Ni-P 非晶态合金对苯乙烯气相加氢活性的研究结果证明,非晶态合金的加氢活性和选择性显著优于相应的晶态合金,但在加氢反应过程中,虽然反应温度低于其晶化温度,非晶态金属仍逐渐晶化,导致加氢活性逐渐下降。就是说,非晶态合金的确存在热稳定性不好的问题,必须予以解决。

解决的办法就是向非晶态合金中引入原子半径大的原子,以阻止镍和磷原子的扩散迁移,避免或阻延它们从体相扩散而实现重排晶化的过程。稀土元素可能充当这种第三组分。向 Ni-P 非晶态合金中引 0.1% 的钇、铈、钐而制成的 Ni-Ce-P、Ni-Y-P、Ni-Sm-P 合金体系,仍然具有非晶态结构的 XRD 特征谱图 (见图 1-17)。却使 Ni-P 非晶态合金的晶化温度由 350°C 提高到 Ni-Ce-P 的 522°C、Ni-Y-P 的 519°C 和 Ni-Sm-P 的 460°C。这大概是由于加入少量稀土元素提高了非晶态合金的晶化激活能,使其不容易从非晶态转化为晶态之故。

2. 化学还原法

化学还原法制备非晶态合金催化剂的研究起步较晚,最早的报道始于 1986 年^[46],近年来报道较多,国内也相继展开了研究,且有负载型非晶态合金的制法^[47,48]。

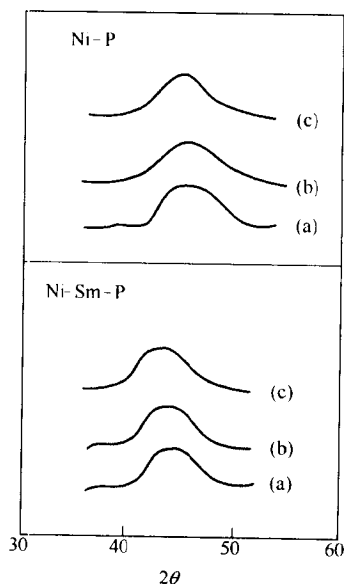
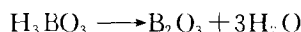


图 1-17 Ni-P 和 Ni-Sm-P 的 XRD 谱图
(a) - 条; (b) 粉末; (c) - 用氧
240°C、氢 300°C 预处理

化学还原法制备的非晶态合金也是以过渡金属-类金属型为主，这也是出于开发加氢、脱氢新型催化材料的考虑。所用的还原剂一般为 NaH_2PO_2 、 NaBH_4 或 KBH_4 。以制备 Ni-B 非晶态合金为例，其反应过程如下：



干燥时



主要还原过程通过反应 (a) 进行。反应 (b) 表明了在有水存在时会出现金属粉末，故非晶度要通过控制反应条件减少反应 (b) 来提高，比如在非水相中反应或改变 $\text{Ni}^{2+} : \text{BH}_4^-$ 的摩尔比，可见为得到超细非晶态合金，选择恰当的还原条件、优化还原过程是非常关键的。

实验室制备是在恒温浴中，于不断搅拌下将不同浓度的 KBH_4 溶液滴加到 0.1mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液中（固定 BH_4^- 与 Ni^{2+} 的摩尔比，如 2 : 1）。待反应完成后，加入适量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，搅拌后静置。抽滤，用蒸馏水充分洗涤，再用无水乙醇洗涤数次，在氮气保护下于室温干燥。

如需加入第三金属组分 M，以制成 Ni-M-B 非晶态合金，则将 M^{n+} 与 Ni^{2+} 按拟定的配比混合，其余步骤同上。

负载型非晶态合金催化剂的制备一般采用浸渍法。将一定体积的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液加到一定量的载体中，浸渍 24h 后，用 KBH_4 溶液还原，其余步骤同上。原则上，广泛的载体都可采用，目前以用 SiO_2 、 Al_2O_3 者为多，也有用海泡石的报道。

凡用化学还原法制得的 Ni-B 合金样品，经电镜检验都是极细颗粒的粉末聚集体；室温下的 XRD 谱图都具有非晶态结构特征，所以是一类非晶态合金细粉材料。当然，它们也会存在热稳定性差的问题，如前所述，可以在制备时引入稀土元素作第三组分进行改善。至于比表面积，不管用原粉或负载材料成型，其数值应该不会太小。尤其是不需要经过氧化、还原预处理即可直接使用，而且其加氢活性也比骨架镍的高。看来用化学法制备非晶态合金似乎比用骤冷法要简便些，但其进展却相对缓慢，除了历史原因外，是否另有缘故，值得思考。

总的说，无论是液态骤冷法或是化学还原法都还是处于初步发展的阶段，许多问题刚刚摆开，已发现和尚未发现的现象正待深入研究。特别是关于非晶态合金活性中心的组成、结构、状态及其催化作用本质等的观点，争议颇多，尚无定论。这也正好表明，非晶态合金新催化材料的开发研究存在着许多挑战和机遇。

(五) 无机纤维催化剂^[49]

无机合成纤维如碳纤维、碳化硅纤维等，由于它们具有高强度、高模量、耐高温等优异性能，已成为航天、导弹等一些与国防有关的工业不可缺少的材料，近年已逐渐扩大应用到民用工业。玻璃纤维、硅酸铝纤维、氧化铝纤维等都因其热稳定性好和导热系数低，已广泛用作保温节能材料。

以上这些材料由于缺乏多孔性和活性表面，不宜于直接用作多相催化剂或催化剂的载体。为了使无机纤维能够成为新型催化剂材料，必须在制备过程中采取措施，赋予其一定的孔结构和表面特性。

催化剂的形状是在应用中为充分发挥其作用特点必须考虑的一个因素。许多新型的不同形状的催化剂（例如多叶状、轮状、蜂窝状等），在工业上均得到应用并取得良好的效果。纤维催化剂的特征之一也是它具特殊的形状，对改善催化过程的传质有明显的特点。

纤维催化剂从外形看是柔软的、呈细而长的圆柱体，其直径一般为几微米，而通常工业上用的粒状催化剂的直径都大于 3mm。这说明纤维催化剂具有小得多的内扩散阻力。另一方面，催化剂的体积与外表面积之比，纤维催化剂比粒状的小得多，因而具有小得多的外扩散阻力。由此可见，对于扩散控制的反应，纤维催化剂应比粒状催化剂有高得多的效能，这已在实际应用中得到了证实。

纤维催化剂的制备一般包含两个步骤：一是适合用作催化剂的纤维载体的制备；二是活性组分的担载。只要纤维材料具有催化剂所必须具备的多孔性就都可以用作载体。制备无机纤维材料一般有熔纺和溶纺两类。每类所采用的工艺也有两种：一是气喷；二是挤压。前者为短纤维；后者为长纤维。玻璃纤维、矿渣棉等只能用熔纺的方法。氧化铝纤维用两种方法都可以，但用熔纺法得不到多孔性物质。碳纤维则是由有机纤维如聚丙烯腈、沥青、酚醛、人造丝等经预氧化成不熔物，然后在隔绝空气中高温碳化制成的。无机纤维一般不具备多孔性，需要在制备中采取措施，如不用熔纺或采取适当的后处理改性的方法赋予一定的表面结构。不同纤维用不同方法处理得到的产物具有不同的表面特性。例如玻璃纤维是通过熔纺制得的，不具有多孔性。根据原料特点如低碱玻璃纤维可以受盐酸的腐蚀产生多孔性。但如用氢氟酸处理则其表面性质差别很大。再如氧化铝纤维在溶纺中可得到含水氧化铝纤维，但如不采取措施，则在高温活化时将失去纤维的结构。熔纺所得的氧化铝不具有多孔性。所以纤维催化剂不仅在形貌和传递性能上与粒状催化剂有很大的差异，而且由不同制备和处理方法所得到的纤维的表面性质，相互之间也存在不小的差异。

具有多孔性的无机纤维与粒状催化剂载体一样，可通过吸附、浸渍或离子交换等方法制成催化剂。也可在纺丝前将活性组分与纤维原料混合纺丝，也可用复合材料纺丝如氧化铝-氧化铬纤维。氧化铬本身也可纤维化。由于纺丝后的纤维需高温活化，如活性组分经受不住高温处理，则不宜采用混合纺丝的方法。

下面只对氧化铝纤维加以介绍。

为了制成符合催化剂载体要求的纤维氧化铝，不能采用熔融纺丝的技术，因为熔纺所得的纤维本身不具有多孔性，而且也很难通过后处理来获得多孔性。湿法纺丝必须解决两个问题，一个是首先要制成能纺丝的氢氧化铝胶液，凝胶是不能纺丝的；另一个是保证纺成的丝在高温脱水活化过程中始终具有纤维的形貌而不变为粉末。第一个问题可以通过控制 AlCl_3 水溶液中 $\text{Al}:\text{Cl}$ 的比值来解决。或用金属铝粉加到 AlCl_3 水溶液中，回流加热，过滤，然后浓缩至一定黏度作为纺丝胶液。一般调节 $\text{Al}:\text{Cl}$ 比值可用有机胺如六次甲基四胺、吗啉等，也可以用环氧乙烷，这种胶状液体用气喷法或挤压法可成丝。此时温度和湿度都需加控制，因为成丝时产品是湿的，易于黏结，这样的纤维如果在高温活化将变成粉末。第二个问题可在喷丝前向胶液中加入晶体长大阻止剂来解决。这种阻止剂主要是一些水溶性的高分子化合物，如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯酮等。这些高分子化合物加入后，在高温隔绝氧气的条件下，将它完全碳化。这种分散得极细的碳粒可以阻止氧化铝晶粒长大，从而保持纤维的形貌，然后在空气中将碳烧掉。这样，在控制适当的条件下，可以得到柔软、洁白、无髓球、并有一定强度的氧化铝纤维。不用高分子化合物来阻止晶粒长大而用其他物质也可以，例如加入适量的硅酸溶液也同样能达到目的。

氧化铝纤维的一般性质见表 1-13。

表 1-13 氧化铝纤维^①的一般性质

项 目	氧化铝纤维,低 Al:Cl	氧化铝纤维,高 Al:Cl	含少量 SiO ₂ 的氧化铝纤维,高 Al:Cl
纤维平均直径/10 ⁻⁶ m	4~6	4~6	4~6
平均长度/10 ⁻³ m	20~50	20~50	20~50
比表面积/(m ² /g)	85	93	128.7
孔体积/(mL/g)	0.108	0.097	0.131
平均孔半径/10 ⁻¹⁰ m	25.0	20.9	20.3
真相对密度	2.6	3.1	3.7
单丝 1 号度/MPa	353	501	
外观	柔软,无碴球	柔软,无碴球	柔软,无碴球
最高使用温度/℃		~1 000	~1 250

① 气体喷吹法制备。

氧化铝纤维的晶相转变测定表明,在 800℃ 以下时基本上为无定形结构,比表面积很小,高于 800℃ 才开始出现特征衍射峰,此时表面积增加很快。活化温度与氧化铝纤维结构的关系见表 1-14。

表 1-14 活化温度与氧化铝纤维结构的关系

活化温度/℃	纤维氧化铝			一般粒状氧化铝		
	比表面积/ (m ² /g)	晶相	平均晶粒 /10 ⁻¹⁰ m	比表面积/ (m ² /g)	晶相	平均晶粒 /10 ⁻¹⁰ m
500	—	—	—	253	γ-Al ₂ O ₃	44
600	2.8	无定形	—	—	—	—
750	5.3	无定形	—	—	—	—
800	81.9	γ-Al ₂ O ₃	57	—	—	—
900	75.4	γ-Al ₂ O ₃	67	77.7	α-Al ₂ O ₃	—
1 000	51.9	γ-Al ₂ O ₃	72	—	—	—

氧化铝纤维为中等孔,大于 3×10⁻⁹m 和小于 8×10⁻¹⁰m 的孔都比较少。

用吡啶吸附测得氧化铝纤维的表面酸度见表 1-15。

表 1-15 氧化铝纤维的表面酸度

样品类型	吸附温度/℃	酸度,吸附吡啶/(mL/g)
氧化铝纤维	150	0.059
	200	0.026
一般粒状 γ-Al ₂ O ₃	150	0.137

氧化铝纤维载体催化剂对加氢、脱氢和催化氧化都有很高的活性。例如钨-氧化铝纤维催化剂对共轭双烯加氢的效能就比目前工业上通用的粒状催化剂高得多,从表 1-16 的对比便可看出它的优越性:使用条件较温和,空速却可高出 10 倍以上,尤其是稳定性好,使用 1 000h 后,空速提高 3 倍,油品中的双烯值仍然 < 0.1 (一般油品规格要求双烯值小于 1),这些都是粒状催化剂所不能及者。

表 1-16 钨-氧化铝纤维催化剂与工业使用的双烯加氢催化剂对比

催 化 剂	钨 氧 化 铝 纤 维 催 化 剂 ^①	工 业 用 PGC 催 化 剂 ^②
温度/℃	40	70~120
压力/MPa	3.92	5.29
氢油比(分子)	0.5	1.75
空速/[mL/(g·h)]	40	3
催化剂稳定性双烯值	<0.1 ^③	0.8 ^④

① 钨含量 0.3%；晶粒尺寸 $<15 \times 10^{-10}$ m。

② 钨-粒状氧化铝；钨含量 0.3%；晶粒大小 $(3 \sim 5) \times 10^{-9}$ m。

③ 反应 1 000h 后，空速提高到 120mL/(g·h)。

④ 反应 150h 时的结果。

对于重整生成油中烯烃的催化加氢，钨-氧化铝纤维催化剂与目前通用的粒状钨酸钴类型的催化剂相比，同样具有反应温度低与空速高的优点。

钨-氧化铝纤维催化剂良好的脱氢活性，从表 1-17 中可以清楚地见到。纤维催化剂比粒状催化剂的活性高得多。加大氢压虽活性下降较明显，但在高空速下适当提高温度，仍能保持较高的转化率。这一结果是很有意义的，因为有可能把纤维催化剂扩展应用到重整反应中去。

表 1-17 钨-氧化铝纤维催化剂上环己烷的脱氢

催 化 剂	反 应 条 件				产 品 中 苯 含 量 / %
	温 度 / ℃	压 力 / MPa	H / 烃 (分子比)	空 速 / [mL / (g · h)]	
0.05%Pt-氧化铝纤维	345	0.098	5	11.7	99.7
	345	0.098	5	23.3	99.0
0.5%Pt-工业钨重整小球	345	0.098	5	11.7	65.5
	345	0.098	5	23.3	25.7
0.5%Pt-氧化铝纤维	400	0.98	5	10.5	83.4
	400	0.98	5	62.0	83.0

贵金属-氧化铝纤维催化剂对催化燃烧表现出高效率的特点。已知可燃性气体在贵金属表面上的催化氧化是快速反应，受扩散控制，而纤维状催化剂具有优良的传质特性，有利于扩散过程。利用贵金属-氧化铝纤维催化剂高的活性和热稳定性的特点，便可使某些工厂排放的低浓度可燃气体在较低温度下进行完全燃烧。这样，一方面消除污染，一方面还可回收能量。同时，由于燃烧温度较低，生成氮的氧化物很少，更有利于环境保护。可以说，这类催化材料将是高效而又环境友好的新催化材料。

综上所述，无机纤维载体催化剂由于具有传质阻力小、耐高温、酸性弱（不太容易结焦）等特点，已在脱氧、加氢、催化燃烧等方面表现出比粒状催化剂优越的性能。估计对需要具备上述特点的催化过程还会发挥它的新应用。目前纤维催化剂在大生产装置还未能实现，其中重要问题之一是受纤维床填充密度的限制，这是要大力研究解决的，相信也将会得到解决。

无机纤维催化材料的研究虽已取得可喜的成绩，但开发的品种不多，例如对金属纤维和陶瓷纤维以及碳化硅、氮化硼等特种纤维的催化性能还很少报道。还有许多能制成纤维的体系，如复合氧化物，包括稀土元素氧化物尚未见报道。就已开发的材料而言也还有不足之处：如表面积一般都较小，有的酸性很弱，难适应强酸催化反应的需要；又如它们本身是很

好的保温材料，对于热效应大的反应可能造成床层传热难的问题等。这些都有待提高改进，以便拓宽它们的应用。

(六) 整体式催化剂载体

整体式催化剂载体，这种新型材料是供制备苛刻条件下应用的催化剂而开发的。例如汽车尾气净化装置用的催化剂便大量需要这类载体。

整体式催化剂载体具有连续、单一的结构，是由许多平行通道组成的。通道可以是环形、六角形、方形、三角形或正弦曲线形。制作过程可以控制通道的内边长和壁厚，同时控制孔穴的几何形状。这些因子决定整体载体的孔穴密度和孔隙率，也决定着整体载体的几何表面积和水力直径。这四个参数影响整体载体的性能。

催化剂的外部几何形状通常由使用情况决定，但是可能受制备方法限制。典型通道长度范围是1cm~1m，制得的单块整体直径可达2m。可以把多个单块堆积起来，达到所需要的床层长度。

整体式催化剂载体的制备方法一般采用片堆集法或挤条法。

一种波纹法制备整体载体的工艺大致是：采用颗粒直径为1~50 μm 的氧化铝、氧化锆、堇青石、钛酸钡或各种碳化物，与不同的有机黏结剂和增塑剂混合，用球磨机研磨几小时，确保混合均匀；然后把浆液或悬浮液涂在蒙着塑料的纸板上，涂层厚度决定着载体的壁厚；涂层部分干燥后，从纸板上剥下来，放在铝箔上，按普通皱纹纸生产工艺进行加工，交替地生成波纹层和平板层；然后剥掉铝箔，把两层卷成卷，交叉排列，或以常见方式把所有通道按相同的方向堆积起来，并在适当的高温下烧制。

挤条法也是用上述氧化物、碳化物等细粉为起始材料，加入增塑剂和液体赋形剂形成塑性混合物（是一种易变形的半固体）。这种塑性混合物经过脱空气后，在特制的压模中挤条生成整体构造。仔细焙烧驱赶掉有机物和液体，然后烧制。

整体载体壁的微观结构或相分布是决定物理性质的重要因素。晶体和玻璃相的排列和大小、孔结构和化学组成都决定热膨胀性质、热导率、强度、熔点、表面积和其他的重要物理性质。最终产品的微观结构取决于原材料、制作技术、焙烧温度和时间。

汽车尾气处理使用的整体载体对其物理性质有很高的要求，因为首先要适应运行时迅速变化的温度，所以，快速受热和冷却时抵抗破裂的能力，即抗热震阻力就是一种重要性质。抗热震最好的方法是减少热膨胀系数。经过考察，堇青石（主要化学组成为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）最受重视。这个材料热膨胀系数很低，为 $2.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。整块堇青石热膨胀系数甚至更低，为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。热膨胀系数降低是堇青石晶体在整体材料中定向排列造成的。

整体载体的热导率是一种既取决于化学组成，也与材料孔隙率有关的性质。孔隙率为30%堇青石的热导率典型数值是 $9.2 \times 10^{-1} \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

冲击强度不仅与制造整体载体的材料类型有关，而且也与几何形状，特别是与由孔穴密度、壁厚、孔径决定的孔隙率有关。

用整体载体制备催化剂的方法大致可分为四类：

- (1) 在制备整体载体时一起并入催化剂；
- (2) 活性材料直接沉积在整体载体上；
- (3) 用覆盖着薄涂层（即先涂覆一层高表面积过渡层）的整体载体制备催化剂；
- (4) 同时沉积高表面积涂层和催化活性材料。

其中(1)法必将大部分催化剂藏于载体中,显然其利用率不会高,只适宜于催化剂组分为廉价化合物时采用;(2)~(4)法均为制备负载型催化剂的方法,视载体表面积大小及其与活性材料相互作用强弱不同可分别选用。

整体催化剂与粒状催化剂相比,两者之不同主要表现在有关传质、压降和传热等操作性能上,也就是涉及反应工程的问题。

整体式床和散式床的流动性质是相当不同的,它决定它们的体相传质特征。多通道的整体催化剂可以认为是一束小管子,其传质过程与管道传质相似。在汽车尾气净化整体催化剂的实验研究中证实,过程的极限传质转化率与催化床外形无关。这意味着瘦长反应器和粗短反应器流速相同时,其行为相同。只有特别短的反应床(例如反应器长度和通道直径比小于10)才是例外。

极限传质转化率与催化床外部形状无关是整体催化剂独具的特点,表明反应器设计可以不受形状的限制。这种灵活性还包括这样的事实:刚性的整体催化剂能在水平形式的反应器中使用,而粒状催化剂几乎是不可能采用这种模式的。

对于粒状催化剂,当反应受传质限制时,转化率不仅与颗粒大小有关,而且也取决于反应器长。因为这些因素对粒状催化剂体系有总的限制,这是周知的事实。这种转化率对反应器外部形状的敏感性,便给反应器设计提出了某些限制,并且固定床反应器须垂直安放,反应气体(或液体)向下流,以保良好接触;而操作整体催化剂则不会受这些限制。

整体催化剂和粒状催化剂的压力降特性也有极大的差别。丙烯在空气中氧化的实验表明,床层长与气体流速相同,整体催化剂的压力降比对应的粒状体系的值低2~3个数量级;甚至在高的气体流速下也能达到较低的压力降,并且不损失传质转化效率。从反应器设计来看,整体催化剂的这个性质大概是最重要的。

传热性质方面,整体催化剂最重要的特征是没有气体的径向分散,因此没有气流产生的径向传热。另外,透过通道壁的径向热传导也是很低的,尤其热导率低的陶瓷整体载体网更是如此。所以使用多通道整体催化剂的严格限制是这些反应器几何形状决定的绝热性质。

对放热反应,由于整体式反应器的绝热性质,温度和反应速度随管道内反应的持续进行迅速升高,过程受传质限制的可能性将变大。对吸热反应,整体催化剂使反应骤然停止的倾向就比粒状催化剂大。

整体载体的瞬变热传递性能是特别有意义的。由于表面积高,热质量低,气体向表面传热是快的。这种瞬变热传递性能刺激了整体式热交换器和汽车尾气净化催化剂的发展。相比之下,粒状催化剂要加热的质量大,因此加热使催化剂着火的时间就长。

整体催化剂的辐射传热也应该与粒状催化剂不同。高空隙比的“直通”通道使向上或向下的辐射损失程度比粒状催化剂大。在汽车排气的操作范围内,辐射传热对温度起主要的影响作用。

目前,整体催化剂的应用主要在于硝酸厂尾气和汽车尾气处理上。

从硝酸吸收塔排出的废气一般含浓度为0.1%~0.3%的 NO_x 。一个每分钟排出这种废气约 570m^3 (标态)的工厂,烟道直径为0.91~1.11m,用负载Pt、厚约2.5cm的蜂窝状块(整体式)砌成,或用负载Pt、直径约3mm的球形催化剂填充,达到废气排放标准的空速,前者为 $9 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^5 \text{h}^{-1}$,后者为 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 。而在后一空速范围,使用整体催化剂的压力降只有3mm球形催化剂的1/20。

整体催化剂用于汽车尾气转化器的主要优点,除了很高的抗热震阻力外,还有压力降小

和着火温度低等。

在排气式车辆中，内燃机发动机受压力降的影响效率下降。采用整体式催化剂转化器可以减轻损失。例如，使用粒状催化剂（3mm 球），床层长-颗粒直径比为 14 : 1，时速为 50km 的发动机效率约损失 1%。床层长-颗粒直径比增加，损失也更大。整体式催化剂则有助于缓和这个矛盾。

发动机内燃烧不完全是造成公害的主要途径之一。例如，发动机开始加热的三分钟排出的大部分是烃类有害物。氧化催化剂加热到着火温度的速度决定了除去这些烃类的效力。在这方面，整体催化剂因其升温快故性能较好。

整体式载体催化剂在其他方面的开发应用是大有潜力的。例如发展催化燃烧方法，使用滴流床反应器，研制煤气化后接着甲烷化的催化剂等。这些过程都要充分利用它的高空隙比、高几何面积、耐高温、压力降小、着火点低以及反应器设计灵活和绝热性等特点。

改进整体式载体催化剂的性能，如提高催化剂组件的微观结构和孔隙率、使用温度、抗热震能力；改进完整的催化剂整体的生产方法；开发新型材料，如无机膜整体载体催化剂等；都会大大促进它们的应用发展。

第三节 多相催化反应动力学

多相催化反应动力学是多相催化作用的重要研究内容，其任务是为有关催化剂的性质和催化反应的历程提供资料和信息。当然，它也可作为催化反应器的设计和操作提供依据。

多相催化过程的基本特征是反应发生在催化剂的活性表面上。反应物为气态和催化剂为固态的多相催化体系在工业中是最重要的。因此，本节也就以这类体系为主要的讨论对象。

气固多相催化反应的完成包括以下步骤：

- (1) 反应物自气流的主体穿过催化剂颗粒外表面上的气膜扩散到催化剂颗粒表面；
- (2) 反应物自外表面向孔内表面扩散，然后在内表面上吸附成表面物种（当然外表面上也有吸附，只是其量甚微）；
- (3) 表面物种反应形成吸附态产物；
- (4) 吸附态产物脱附，然后沿与上述相反的过程，直到进入气流主体。

其中反应物向外表面扩散和产物从外表面扩散均属外扩散，孔内的扩散属内扩散，而吸附、脱附和表面反应是与内扩散同时进行的。

气固多相催化反应的动力学具有以下两个特点：

- (1) 反应是在催化剂表面上的单分子层内进行，所以反应速率与反应物的表面浓度或覆盖度有关；
- (2) 由于反应的多阶段性，因而反应动力学就比较复杂，尤其受吸附与脱附的影响，常常使得总反应动力学带有吸附或脱附动力学的特征。

一、吸附作用^[50~54]

气体与清洁固体表面接触时，气体在固体表面上浓集而使气相压力（或分压）降低的现象称为吸附。吸附气体的固体物质称为吸附剂，被吸附的气体称为吸附质。吸附质在表面吸附以后的状态称为吸附态。吸附是发生在吸附剂表面上的局部位置，这样的位置就叫吸附中心（或部位）。吸附中心与吸附态共同构成表面吸附络合物。当固体表面上的气体浓度由于

吸附而增加时，称为吸附过程；反之，当气体在固体表面上的浓度减小时，则为脱附过程。当吸附过程进行的速率与脱附过程进行的速率相等时，表面上气体的浓度维持不变，这样的状态称为吸附平衡。

(一) 物理吸附与化学吸附

按吸附质与吸附剂间作用力的不同，可以把吸附分为物理吸附和化学吸附两种。物理吸附是由分子间作用力，即 van der Waals 力所产生。由于这种力较弱，故对分子结构影响不大，所以可把物理吸附类比为凝聚现象。化学吸附力属于化学键力（静电与共价键力），由于此种力作用强，所以对吸附分子的结构影响较大。吸附分子与吸附中心间借此种力形成吸附化学键。化学吸附类似化学反应。

两种吸附有不同的特征，其比较列于表 1-18。

表 1-18 化学吸附与物理吸附的比较

项 目	化 学 吸 附	物 理 吸 附
吸附热	$\geq 84 \text{ kJ/mol}$. 这是化学吸附的充分但不是必要的条件	约 $8.4 \sim 41.8 \text{ kJ/mol}$
吸附速率	因为需要活化, 所以速率慢	因不需活化, 因而速率快
脱附活化能	\geq 化学吸附热	约等于凝聚热
发生温度	在高温下 (高于气体的液化点)	接近气体的液化点
选择性	有选择性, 与吸附质、吸附剂的本性有关	任何吸附剂上吸附
吸附层	单层	多层

(二) 吸附位能曲线

化学吸附是多相催化反应的重要基础。为了进一步阐明其基本特性，最好借助于吸附位能曲线。图 1-18 示出双原子分子 A-A 在固体吸附剂表面上发生解离吸附时体系位能的变化。这里假设距离吸附剂表面无穷远时，分子 A-A 的位能为零。曲线 1 相应于发生物理吸附的情况，其特征是分子 A-A 的核间距离不因分子接近吸附剂表面而发生可观察到的变化，以及吸附热 Q_p 值小。曲线 2 描写原子 A 与吸附剂表面相互作用时位能的变化，其特征是吸附热 Q 值大，这意味着原子 A 与吸附剂表面间形成化学吸附键。两条曲线相交于 P 点。在 P 点右边，A-A 的核间距离保持不变（物理吸附）；在 P 点左边，两个原子 A 是彼此分离的（解离化学吸附）。这就是说，当分子 A-A 向吸附剂表面靠近时，体系的位能先沿曲线 1 移动，达到 P 点，转而沿曲线 2 移动。因此，分子 A-A 从物理吸附过渡到化学吸附需要克服一定高度的能垒 E_a （P 点到零能级间的距离）。换言之，分子发生化学吸附时需要一定的吸附活化能。由此可见，化学吸附具有化学反应的基本特征，这是很重要的概念，从而有助于理解下述一些重要现象和推论。

既然化学吸附需要活化能，所以化学吸附一般是慢过程，需要在较高温度下才有可观察的吸附速率。但有少数例外，实验发现有的气体在洁净的金属上化学吸附是不需要活化能的快过程。这相当于图 1-18 中所示的虚线（物理吸附）和曲线 2 的交点落在零能级上的情况。人们常把需要活化能的化学吸附称为活化吸附。

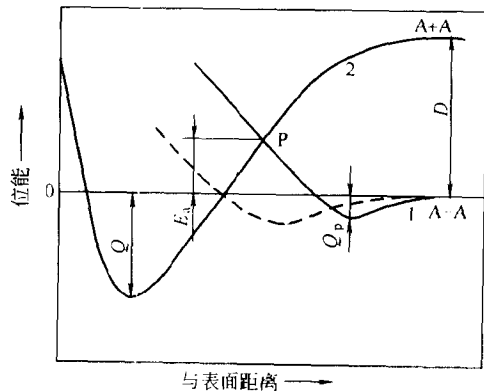


图 1-18 双原子分子 A-A 的吸附位能曲线

化学吸附既类似于化学反应，所以只有特定的吸附质在特定的吸附剂表面部位上才能发生化学吸附，这就是吸附剂对气体化学吸附具有选择性的原因。

因为化学吸附键是一种短程作用力，所以，化学吸附总是单分子层的。

在吸附剂表面上的化学吸附物种可能是定位的，也可能是非定位的，因而在高温下容易发生非定位吸附。

既然化学吸附实质上是化学反应，所以吸附前的物种和吸附后的物种有着化学本质的差异。这种差异可能导致反应分子被活化。这正是化学吸附在多相催化反应中起着重要作用的基本原因。这一观点也可用另一种方式来说明。从图 1-18 可以看到，由于表面的化学吸附作用，双原子分子 A-A 在表面上解离比在气相中解离的能量较少，在表面上需要 E_a ，在气相中需要 D 。显然，A-A 分子在表面上活化比在气相中容易。所以，实现一个多相催化反应，必须至少有一种反应物分子发生化学吸附。

此外，从图 1-18 还可看出：自化学吸附态算起，要吸收 $Q + E_a$ 的能量方可越过能垒而发生脱附，到达分子态 (P 点)。这部分能量称为脱附活化能 (E_d)。数值上

$$E_d = Q + E_a \quad (1-7)$$

可见吸附热愈大 (吸附愈强) 的物种愈难脱附。

(三) 吸附热与固体吸附剂的表面模型

吸附过程常伴随着热效应，通称吸附热。吸附热的大小反映了吸附质与吸附剂作用的强弱。从有利于催化反应考虑，要求催化剂对反应物的吸附不应太强，太强不利于反应分子的活化；对产物分子的吸附不能太强，太强不利于产物的脱附。

从吸附热效应的产生过程看，吸附热一般可分成积分性质的和微分性质的。积分性质的吸附热是指吸附量发生较大变化时产生的热效应，是累积的结果，是许多吸附中心性能的平均反映；而微分性质的吸附热，是指吸附量发生极小变化产生的吸附热效应，是瞬间的结果，它反映局部吸附中心的特征。对于了解催化剂的表面性质来说，微分吸附热可能会提供更细微的信息。

对于多数催化剂，吸附热总是随覆盖度变化的。所谓覆盖度是指催化剂表面被吸附质占据的程度。这可以用催化剂上发生吸附的面积与催化剂总面积之比来表示。在单分子吸附层时，也可以表示为某时刻的吸附量与饱和吸附量之比。吸附量通常以标准状况下的气体体积表示。若以 θ 表示覆盖度，则

$$\theta = V/V_m \quad (1-8)$$

其中， V 为某一时刻的吸附量， V_m 为饱和吸附量。

吸附热与覆盖度的关系大致有两种情况：吸附热不随覆盖度变化，或吸附热随覆盖度增加而下降 (参见图 1-19)。前一种吸附通常称为理想吸附，后一种吸附则称为真实吸附。

理想吸附和真实吸附对应着不同的固体吸附剂的表面模型。这里所说的表面模型主要是关于表面吸附部位的分布和吸附物种间相互作用的定性或定量描述。

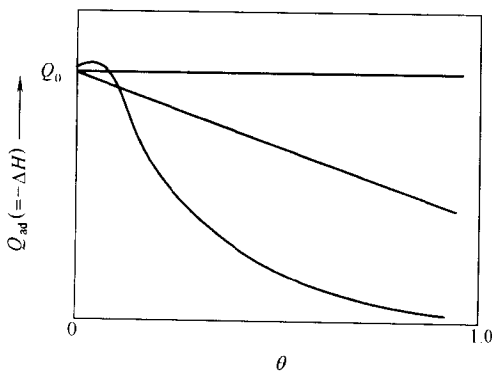


图 1-19 吸附热随覆盖度的变化

吸附热不随覆盖度变化，说明表面能量分布是均匀的，而且吸附物种之间没有相互作用，这正是 Langmuir 表面模型或理想表面模型的两个基本假设。符合这个模型的吸附体系，其吸附过程的参量（包含吸附热）就不会随覆盖度变化，吸附和多相催化中的许多实验现象都能利用它作出定性或定量的近似解释。证明 Langmuir 表面模型是近似合理而可以接受的。

然而，吸附热随覆盖度而下降，又说明理想表面模型并不能完全代表所有的吸附情况。于是，人们提出其他各种不同的表面模型（统称为真实表面模型）来解释上述实验结果。归纳起来，有两类真实表面模型。

(1) 原有的表面不均匀性 (a priori surface heterogeneity) 这类表面模型假设吸附剂表面上能量分布原先就是不均匀的，当气体在这种固体表面发生化学吸附时，气体分子优先在能量最大的即最活泼的表面部位上吸附。这时形成的吸附键最强，因而吸附热最大。继续进行，气体分子只能按能量下降次序的部位依次发生吸附。其结果就表现出吸附热随覆盖度增加而下降，正如实验观察到的那样。如果利用这种固有的表面不均匀性模型来定量分析气体在固体表面上的化学吸附行为，必须给出表面能量分布函数。不同的能量分布函数相当于不同的不均匀表面模型。

(2) 诱导的表面不均匀性 (induced surface heterogeneity) 这类表面模型假设吸附剂表面上能量分布原先是均匀的，但吸附物种之间的相互作用（排斥作用）会诱导产生表面不均匀性。根据这种假设，同样可以解释吸附热随表面覆盖度增大而减小的实验现象：覆盖度的增大会导致吸附物种之间相互排斥作用的加强，从而使吸附键强度减弱。同样，如果根据这种假设对化学吸附体系进行定量分析，必须给出吸附物种间相互作用的函数形式。

其实，很容易看出，上述所谓真实表面模型都是对 Langmuir 表面模型的两个基本假设之一进行修正：或者假设表面能量分布是不均匀的，或者假设吸附物种间存在相互作用。有趣的是这两种不同修正的效果是一样的。于是产生一个问题，这两种不同修正中哪一种更为合理？或者，表面不均匀性是固有的还是因吸附而诱发的？为此，人们曾设计各种各样的实验，企图进行判别。但是这个问题至今得不到确切的答案，因为有些实验事实有利于固有不均匀的假设，而另一些又有利于吸附物种之间存在相互作用的假设。

(四) 吸附和脱附速率

吸附是通过气体对固体表面的碰撞而产生的。根据气体动力学，单位时间内气体分子与单位吸附剂表面的碰撞数为 $p/(2\pi mkT)^{1/2}$ ，其中 p 为压力， m 为气体分子的质量， k 是 Boltzmann 常数。但这些碰撞并不都能导致吸附。设 s 为能导致吸附的碰撞几率，则气体的吸附速率为

$$r_a = sp/(2\pi mkT)^{1/2} \quad (1-9)$$

s 称为黏附系数。其值决定于：①吸附活化能 E_a ，根据 Boltzmann 能量分布定律，它使碰撞只有 $\exp(-E_a/RT)$ 的分数是有效的；②凝聚系数 σ ，它代表分子对表面碰撞的特定空间取向和碰撞后过剩能量及时移去的有效性（几率）；③表面覆盖函数 $f(\theta)$ ，因为只有当气体分子与空吸附部位发生碰撞时才可能有效，而空吸附部位浓度随覆盖度 θ 而变。因此，黏附几率可表示为

$$s = \sigma f(\theta) \exp(-E_a/RT) \quad (1-10)$$

这样，吸附速率为

$$r_a = \frac{\sigma p}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) \exp(-E_a/RT) \quad (1-11)$$

或简写为

$$r_a = k_{a,0} p f(\theta) \exp(-E_a/RT) \quad (1-12)$$

其中 $k_{a,0} = \sigma / (2\pi mkT)^{1/2}$ 。

气体的脱附速率决定于覆盖度函数 $\bar{f}(\theta)$ 和脱附活化能 E_d 。所以，脱附速率可表示为

$$r_d = k_{d,0} \bar{f}(\theta) \exp(-E_d/RT) \quad (1-13)$$

方程 (1-11) 和 (1-13) 就是吸附和脱附速率的一般表达式。对于理想表面，方程中所有参数 (σ , E_a , $K_{d,0}$ 和 E_d) 都是与表面覆盖度无关的常数；对于真实表面，这些参数一般是覆盖度的函数。

关于函数 $f(\theta)$ 和 $\bar{f}(\theta)$ 的具体形式可以根据统计方法找出。结果如下：

(1) 当一种气体分子在单个吸附部位上发生非解离吸附时，不论是定位吸附还是非定位吸附，

$$f(\theta) = 1 - \theta \quad (1-14a)$$

$$\bar{f}(\theta) = \theta \quad (1-14b)$$

(2) 当一种气体分子在两个部位上发生解离吸附时，如果是非定位吸附，

$$f(\theta) = (1 - \theta)^2 \quad (1-15a)$$

$$\bar{f}(\theta) = \theta^2 \quad (1-15b)$$

如果是定位吸附，

$$f(\theta) = \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2 \quad (1-16a)$$

$$\bar{f}(\theta) = \frac{(z - 1)^2}{z(z - \theta)} \theta^2 \quad (1-16b)$$

其中 z 为一个吸附部位邻近的吸附部位数，因子 $z/(z - \theta)$ 和 $(z - 1)^2 / z(z - \theta)$ 分别是在定位吸附条件下气体分子在两个相邻的空吸附部位上发生解离吸附和两个相邻的吸附物种发生脱附而引入的统计几率。但是当表面覆盖度小时，这两个统计几率均近似为 1。此时，方程 (1-15) 和 (1-16) 近似相同。在实际处理有关问题时，通常都采取这种近似，即不分定位和非定位的解离吸附， $f(\theta)$ 和 $\bar{f}(\theta)$ 都用方程 (1-15) 来表示。

(3) 当有几种气体在相同的吸附部位上发生竞争吸附时，如果第 i 种气体分子为非解离吸附，则

$$f(\theta_i) = 1 - \sum \theta_j \quad (1-17a)$$

$$\bar{f}(\theta_i) = \theta_i \quad (1-17b)$$

如果第 i 种气体分子为解离吸附（解离成两个吸附物种），则

$$f(\theta_i) = (1 - \sum \theta_j)^2 \quad (1-18a)$$

$$\bar{f}(\theta_i) = \theta_i^2 \quad (1-18b)$$

1. Langmuir 速率方程

这里, Langmuir 速率方程是指理想表面上吸附和脱附的速率表达式。对于这种情况, 只要根据吸附类型, 选择相应的 $f(\theta)$ 和 $\bar{f}(\theta)$ 的函数形式, 分别代入方程 (1-12) 和 (1-13) 就很容易得到 Langmuir 速率方程。

例如, 当一种气体分子在一个吸附部位上发生非解离吸附时, $f(\theta) = 1 - \theta$ 和 $\bar{f}(\theta) = \theta$, 分别代入方程 (1-12) 和 (1-13), 即得

$$r_a = k_{a,0}(1-\theta)p \exp(-E_a/RT) \quad (1-19a)$$

$$r_d = k_{d,0}\theta \exp(-E_d/RT) \quad (1-19b)$$

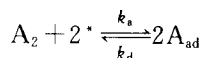
如果吸附和脱附是在等温条件下进行的, 则方程 (1-19) 可简写为

$$r_a = k_a(1-\theta)p \quad (1-20a)$$

$$r_d = k_d\theta \quad (1-20b)$$

其中 $k_a = k_{a,0} \exp(-E_a/RT)$, $k_d = k_{d,0} \exp(-E_d/RT)$ 分别称为吸附速率常数和脱附速率常数。

假设气体的吸附和脱附是一步完成的, 则它们是基元反应, 这样, 由方程式 (1-20) 可以看出, 气体吸附和脱附的速率是服从 (表面) 反应速度质量作用定律的。据此, 可以改用一种方式来列出 Langmuir 速率方程: 先将吸附和脱附过程写成相应的化学反应式, 然后根据质量作用定律直接写出。例如, 对于一种气体的解离吸附, 其化学反应式为

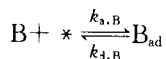
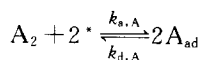


其中 * 代表空吸附部位, 下标 “ad” 表示吸附, 然后根据质量作用定律, 即可写出

$$r_a = k_a(1-\theta)^2 p \quad (1-21a)$$

$$r_d = k_d\theta^2 \quad (1-21b)$$

又如, 对于两种分子的竞争吸附, 其中一种发生解离吸附, 另一种发生非解离吸附, 其化学反应式为



根据质量作用定律, 即有

$$r_{a,A} = k_{a,A}(1-\theta_A - \theta_B)^2 p_A \quad (1-22a)$$

$$r_{d,A} = k_{d,A}\theta_A^2 \quad (1-22b)$$

$$r_{a,B} = k_{a,B}(1-\theta_A - \theta_B) p_B \quad (1-22c)$$

$$r_{d,B} = k_{d,B}\theta_B \quad (1-22d)$$

其余类推。

在多相催化反应历程中，有关吸附和脱附步骤都是以反应式的形式表现出来的。因此，采用上述方法既方便又不容易出差错。

2. Elovich 方程

对于真实表面的吸附和脱附曾提出了多种速率方程，其中 Elovich 方程便是著名的一组。

Elovich 方程显示，吸附和脱附的速率与表面覆盖度间成指数关系。对于只有一种气体的非解离吸附和脱附，其速率分别为

$$r_a = ap \exp(-a\theta) \quad (1-23a)$$

$$r_d = b \exp(\beta\theta) \quad (1-23b)$$

其中 α 和 β 都是常数，而比例系数 a 和 b 与温度有关。

对于多种气体的竞争吸附和脱附，其速率方程分别为

$$r_{a,i} \propto \exp(-\sum \alpha_j \theta_j) \quad (1-24a)$$

$$r_{d,i} \propto \exp(-\sum \beta_j \theta_j) \quad (1-24b)$$

其中 α_j 和 β_j 都是常数。

实际上，从不均匀表面模型出发就可以得到 Elovich 方程。现在简单说明 Elovich 方程 (1-23) 的实际应用。

设吸附速率以 $d\theta/dt$ 表示，则方程 (1-23a) 变为

$$\frac{d\theta}{dt} = a' \exp(-a\theta) \quad (1-25)$$

其中 $a' = ap/n_s$ ， n_s 为单位表面上吸附部位数。显然， a' 就是起始吸附速率。利用初值条件：当 $t=0$ 时， $\theta=0$ ，获得方程式 (1-25) 的积分式为

$$\theta = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{t+t_0}{t_0} \right) \quad (1-26)$$

其中 $t_0 = 1/aa'$ 。由此可见， θ (或吸附体积) 和 $\ln(t+t_0)$ 间成直线关系。图 1-20 表明，氢在复合金属氧化物 $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 上的化学吸附是服从 Elovich 方程的。作图时 t_0 的数值以试探法求取。

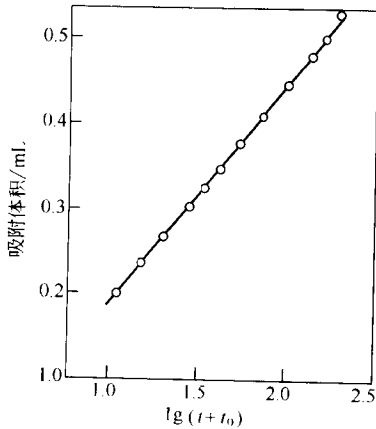


图 1-20 H_2 在 $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 上吸附 (100°C)

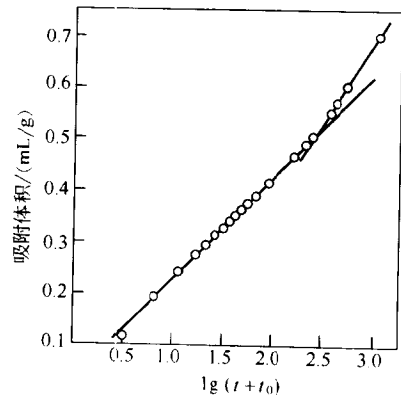


图 1-21 H_2 在 ZnO 上吸附 (184°C)

有时可以发现, 由 $\theta - \ln(t+t_0)$ 直线的截距和斜率计算得到的起始吸附速率远比实验观察值大。这表明, 起始吸附过程以高速率进行, 因而不服从指数规律。实验还发现, $\theta - \ln(t+t_0)$ 直线发生断裂, 例如图 1-21 所示。这种现象的一种可能解释是, 在 ZnO 表面上存在两种不同类型的吸附部位, 它们有各自的 E_a 和 α 值。

(五) 吸附等温式

实验表明, 吸附质与吸附剂表面之间的吸附平衡与体系的温度和压力有关。在等温条件下, 平衡吸附量与压力间的关系称为吸附等温式(线)。在对多相催化反应动力学的解释中, 经常需要用到有关的吸附等温式。表 1-19 列出几种常见的吸附等温式。其中 b, a, f, c 和 n 都是常数, 所有这些吸附等温式既为实验所检验, 也为理论所证明。

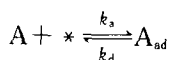
表 1-19 不同类型的吸附等温式

名称	等温式	名称	等温式
Langmuir	$\theta = \frac{bp}{1+bp}$	Temkin	$\theta = a \ln(f/p)$
Henry	$\theta = bp$	Freundlich	$\theta = cp^{1/n}, n > 1$

原则上, 可以有两种方法来证明各吸附等温式。一种是动力学方法, 即令相应的吸附速率和脱附速率相等, 然后求解。这种方法一般只适用于简单的吸附体系, 因为对复杂体系函数 $f(\theta)$ 和 $\bar{f}(\theta)$ 不容易确定。另一种是热力学方法, 即令吸附气体在气相和吸附相的化学势相等, 然后求解。下面采用动力学方法。

1. Langmuir 吸附等温式

设有一种气体 A 在吸附剂表面上发生一位非解离吸附



假设吸附剂表面是理想的, 则当体系达到平衡时, 有

$$K_a(1-\theta)p = k_d\theta \quad (1-27)$$

由此即得 Langmuir 吸附等温式

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (1-28)$$

其中

$$b = \frac{k_a}{k_d} = \frac{k_{a,0}}{k_{d,0}} \exp(Q/RT) \quad (1-29)$$

b 称为吸附平衡常数或吸附系数, 它的大小反映着吸附的强弱, 所以吸附系数可以作为吸附键强度的量度。方程式 (1-28) 表明, 当 $bp \ll 1$ 时, θ 与 p 成正比, 此即 Henry 吸附等温式; 当 $bp \gg 1$ 时, $\theta = 1$, 即吸附达到饱和, 表面盖满了一单层。

利用 θ 的定义式 (1-8), 可将等温式 (1-28) 变为

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad (1-30)$$

线性化, 得

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (1-31a)$$

或

$$\frac{V}{V_m p} = -\frac{bV}{V_m} + b \quad (1-31b)$$

据此，以 p/V 对 p 或 V/p 对 v 作图均可得到直线，由直线的截距和斜率则可估算 b 和 V_m 值。

用类似的方法不难推导出其他平衡吸附时的 Langmuir 等温式。举例概括如表 1-20。

表 1-20 其他的 Langmuir 吸附等温式

吸附类型	吸附反应式	吸附等温式
一种气体解离吸附	$A_2 + 2 * \rightleftharpoons 2A_{ad}$	$\theta = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}} \quad (1-32)$
两种气体非解离的竞争吸附	$A + * \rightleftharpoons A_{ad}$	$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (1-33a)$
	$B + * \rightleftharpoons B_{ad}$	$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (1-33b)$
一种气体非解离、另一种气体解离的竞争吸附	$A + * \rightleftharpoons A_{ad}$	$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + (b_B p_B)^{1/2}} \quad (1-34a)$
	$B_2 + 2 * \rightleftharpoons 2B_{ad}$	$\theta_B = \frac{(b_B p_B)^{1/2}}{1 + b_A p_A + (b_B p_B)^{1/2}} \quad (1-34b)$

仔细观察表 1-20 所列各种形式的 Langmuir 吸附等温式，可以发现书写这类等温式时有一个简单规则可遵循：如果有几种气体在相同的吸附部位上发生竞争吸附，则第 i 种气体的表面覆盖度 θ_i 等于该气体的“吸附项” ($b_i p_i$) 与 1 加所有气体的“吸附项” ($1 + \sum b_i p_i$) 之比，即

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum b_i p_i} \quad (1-35)$$

如果其中有些气体发生解离吸附（解离成两个吸附物种），则只需将这些气体的“吸附项”取其平方根。

2. Temkin 吸附等温式

当一种气体在一种吸附部位上化学吸附时，Temkin 吸附等温式为

$$\theta = a \ln(fp) \quad (1-36)$$

其中 a 和 f 都是常数，下面用诱导不均匀表面模型给出证明。

既然吸附剂表面原先是均匀的，所以吸附平衡可以用 Langmuir 吸附等温式来描写，联合方程式 (1-27) 和式 (1-29) 则可表示为

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 p \exp(Q/RT) \quad (1-37)$$

其中 $b_0 = k_{a,0}/k_{d,0}$ 。但由于吸附物种之间存在相互作用，以致吸附热 Q 不是常数，而是 θ 的

函数。

先找出 Q 与 θ 的关系。假设吸附活化能 E_a 和脱附活化能 E_d 与 θ 成线性关系，即

$$E_a = E_{a,0} + \alpha\theta \quad (1-38)$$

$$E_d = E_{d,0} + \beta\theta \quad (1-39)$$

则由方程式 (1-7) 知

$$Q = E_d - E_a = Q_0(1 - \gamma\theta) \quad (1-40)$$

其中 $Q_0 = E_{d,0} - E_{a,0}$ ，即起始吸附热； $\gamma = (\alpha - \beta)/Q_0$ ，为一常数。于是，方程式 (1-37) 变为

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 p \exp[Q_0(1 - \gamma\theta)/RT] \quad (1-41)$$

上式两边取对数，则有

$$\ln p = -\ln f + \frac{Q_0\gamma\theta}{RT} + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (1-42)$$

其中 $f = b_0 \exp(Q_0/RT)$ ，是与 θ 无关的常数。假设 Q_0 足够大，以致 $Q_0\gamma \gg RT$ ，则当 θ 为中等值时，方程式 (1-42) 中的 $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ 项可忽略。这样，方程式 (1-42) 可简化为

$$\ln p \approx -\ln f + \frac{Q_0\gamma}{RT}\theta \quad (1-43)$$

即

$$\theta \approx \frac{RT}{\gamma Q_0} \ln(fp) \quad (1-44)$$

这就是 Temkin 吸附等温式。

当一种气体在吸附剂表面上发生解离吸附时，其 Temkin 吸附等温式仍具有方程式 (1-36) 的形式。

将表面覆盖度 θ 用 V/V_m 来表示时，则根据方程式 (1-36)， V 和 $\ln p$ 间应成直线关系。参数 a 和 f 便可由直线的斜率和截距来估算。

3. Freundlich 吸附等温式

一种气体在吸附剂表面上发生非解离或解离吸附时，Freundlich 吸附等温式为

$$\theta = c p^{1/n}, \quad n > 1 \quad (1-45)$$

其中 c 和 n 都是常数。容易看出，在中等压力下，只要适当选择常数，Langmuir 和 Freundlich 两条吸附等温线是近似重叠的。但是 Freundlich 吸附等温式的适用范围常常要较宽些。

欲证明 Freundlich 吸附等温式，必须采用原有不均匀表面模型。这个模型假设吸附剂的不均匀表面可以划分成许许多多小表面，对于每个小表面，它是均匀的，但对于小表面与小表面间，它们的能量是互不相同的，即对于整个表面，它是不均匀的。这就是所谓均匀-不均匀表面模型。

假设各个小表面间的不均匀性是连续变化的，而且可以用一个以吸附热为变量的几率密

度函数 $g(Q)$ 来描述吸附部位的分布, 则总的覆盖度 θ 可用下列积分来表示:

$$\theta = \int \theta(Q)g(Q)dQ \quad (1-46)$$

其中 $\theta(Q)$ 为在平衡压力 p 下, 吸附能在 Q 和 $Q+dQ$ 之间的表面覆盖度, 它可以用 Langmuir 吸附等温式来描述, 即

$$\theta(Q) = \frac{b_0 p \exp(Q/RT)}{1 + b_0 p \exp(Q/RT)} \quad (1-47)$$

假设吸附部位的几率密度分布函 $g(Q)$ 服从指数规律

$$g(Q) = \frac{1}{Q_m} \exp(-Q/Q_m) \quad (1-48)$$

将方程式 (1-47) 和式 (1-48) 与方程式 (1-46) 相结合, 即有

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{Q_m} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{Q}{Q_m}\right) [1 + \exp(-Q/RT)/b_0 p]^{-1} dQ \\ &\approx \frac{1}{Q_m} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{Q}{Q_m}\right) [1 + \exp(-Q/RT)/b_0 p]^{-1} dQ \end{aligned} \quad (1-49)$$

这里将积分下限自零延伸至 $-\infty$, 目的是为了便于定积分。数值积分表明, 这样做不致引起明显的误差。

令 $U = \exp(-Q/Q_m)/b_0 p$, 则积分式 (1-49) 可简写为

$$\theta = (b_0 p)^{(RT/Q_m)} \frac{RT}{Q_m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U^{(RT/Q_m)} dU}{1+U} \quad (1-50)$$

其解为

$$\theta = (b_0 p)^{(RT/Q_m)} \frac{\pi RT}{Q_m} \cos \frac{\pi RT}{Q_m} \quad (1-51)$$

当 $Q_m \gg \pi RT$ 时, 方程式 (1-51) 简化为

$$\theta = (b_0 p)^{(RT/Q_m)} = c p^{1/n} \quad (1-52)$$

其中 $c = b_0^{RT/Q_m}$ 和 $n = Q_m/RT$, 这就是 Freundlich 吸附等温式。

如前, 令 $\theta = V/V_m$, 则方程式 (1-52) 可化为直线形式

$$\lg V = \lg(c V_m) + \frac{1}{n} \lg p \quad (1-53)$$

如果已知饱和和吸附体积 V_m , 则由直线的截距和斜率可以估算出 c 和 n 值。

二、多相催化反应历程和动力学方程^[13, 51, 55~57]

这一部分的内容是关于如何从多相催化反应的动力学行为来获得其历程的知识, 所有的讨论都是假设传质的影响是可忽略的, 即假设多相催化反应是速率控制的。

(一) 多相催化反应历程的假设

多年来, 通过不断探索, 对于多相催化反应这一非常复杂的表面化学现象, 得到的一个被普遍接受的观点, 就是多相催化反应的必要条件, 必须至少有一种反应物分子被化学吸附, 即反应物的化学吸附是多相催化反应必经的一个先行步骤。部分或全部反应物通过化学

吸附而活化，从而使表面转化变为容易。

根据上述化学吸附在多相催化反应中的功用，人们合理地假设多相催化反应历程至少包括反应物的化学吸附、吸附中间物的转化（表面反应）和产物的脱附三个连续步骤，而这些步骤是通过作为独立相存在的活性部位互相偶联起来的。

催化剂的活性部位参加反应，并偶联各表面步骤是导致多相催化反应出现一系列均相反应所没有的动力学特性。

但是，多相催化反应历程是十分复杂的。由于理论和实验研究上的困难，以致现在对有活性部位及吸附中间物结构和性质的认识非常肤浅，这更增加反应历程研究的难度。

拟设多相催化反应的历程时，下述一些原则是有用的，而且一般是应遵守的。

(1) 根据速率理论，实际表面反应的必要条件是吸附物种发生结构重排或遭遇。但是在催化剂表面上发生三个或三个以上吸附物种同时遭遇的几率是很小的。所以，表面反应极大可能是一个或几个偶联的单分子或双分子反应。由此，自然可以得到推论，表面反应可能是基元反应，也可能是非基元反应。

(2) 根据 Taylor 假设，对于单分子表面反应而言，反应物必须发生预化学吸附；对于双分子表面反应而言，有两种可能情况：或者两种反应物都必须发生预化学吸附，或者只需一种反应物发生预化学吸附。在后一种情况中，预吸附的物种与另一种气相反应物分子发生表面反应。属于前一种情况的常称其为 Langmuir-Hinshelwood 历程；属于后一种情况的则称其为 Rideal-Eley 历程。

上面所说的预化学吸附是指反应物分子通过化学吸附而达到活化。但要注意，反应物的化学吸附并不一定都导致分子的活化（由于吸附键太强或太弱）。因此，当表面反应是一种反应物的吸附物种与另一种气态反应物之间的反应时，并不意味着后一种反应物分子不能在催化剂表面上发生化学吸附，而只是说，即使它能发生化学吸附，但所形成的吸附物种是没有化学反应活性的（当然可以影响催化剂的活性）。

(3) 为了保证催化反应能够连续地进行，表面活性部位必须在催化剂循环中获得再生。活性部位再生的途径有二：一是由表面反应生成的吸附物种发生脱附；二是通过特定的反应，例如，在金属氧化物催化剂上，烃类选择氧化反应而消耗的晶格氧可以通过与气相中的氧反应而再生。

(4) 拟设多相催化反应历程时，常常感到困难的是关于表面吸附中间物的假设。为了使假设合理，除需要有关化合物在催化剂表面上可能存在的吸附态构型的一般知识外，最好进行一些非动力学的实验，以求获得某些有用的信息。此外，收集和分析有关文献资料也是必不可少的。

(二) 动力学方程的推导

关于多相催化反应动力学方程的推导问题，有两点要先说明：一是采用什么表面模型，二是采用什么近似方法。为使动力学数据的分析相对简单和便于实际应用，普遍采用理想表面模型和平衡近似方法，而较少采用真实表面模型和稳态近似方法。有人评述了这样做是有根据和合理的。但为了比较，偶尔也采用真实表面模型和稳态近似。

多相催化反应历程有各种不同的类型。但是推导它们的动力学方程的原则和程序都是类似的，因此没有必要对各种历程类型的动力学方程进行一一推导，而只需推导下列的多相催化反应历程的动力学方程就可以举一反三了。



1. 表面反应为速率决定步骤

假设表面反应式 (1-54c) 的正向反应为速率决定步骤, 则反应速率为

$$r = k_2 \theta_A \theta_B \quad (1-55)$$

其中 θ_A 和 θ_B 分别为反应物 A 和 B 吸附物种的表面覆盖度。根据速率决定步骤的性质, 物种 A、B 和 C 在催化剂表面上都是近似处于平衡吸附的, 因此, 如果催化剂表面是理想的, 则 θ_A 和 θ_B 可以用 Langmuir 吸附等温式来表示, 即

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C} \quad (1-56a)$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C} \quad (1-56b)$$

代入方程式 (1-55) 中, 得

$$r = \frac{k_2 b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C)^2} \quad (1-57)$$

这就是表面反应式 (1-54c) 为速率决定步骤时的动力学方程, 反映了 Langmuir-Hinshelwood 历程。这一方程的形式相当复杂, 但是可以在各种条件下简化。例如, 如果产物 C 为弱吸附或转化率小时, $b_C p_C \ll 1 + b_A p_A + b_B p_B$, 方程式 (1-57) 简化为

$$r = \frac{k_2 b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \quad (1-58)$$

此动力学方程的特征是, 当 p_B 保持不变时, 则可观察到反应速率 r 随 p_A 增加开始增加, 达到极大值后又下降; 同样, 当 p_A 保持不变时, 反应速率随 p_B 变化而出现极大现象。显然出现反应速率的极大值是由于 A (或 B) 对反应同时具有阻碍作用的缘故。

又如, 如果反应物 B 为强吸附, 以致 $b_B p_B \gg 1 + b_A p_A + b_C p_C$, 方程式 (1-57) 简化为

$$r = k_2 b_A p_A / b_B p_B \quad (1-59)$$

反应表现为对 A 为一级, 对 B 为负一级。

又如, 如果 A、B 和 C 都是较弱的吸附, 以致 $1 \gg b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C$, 方程式 (1-57) 简化为

$$r = k_2 b_A b_B p_A p_B \quad (1-60)$$

反应表现为二级, 对 A、B 均为一级。

2. 反应物的吸附为速率决定步骤

假设反应物 A 的化学吸附式 (1-54a) 为速率决定步骤, 则反应速率为

$$r = k_{a,A} p_A \theta_0 \quad (1-61)$$

因为 A 不是平衡吸附, 所以方程式 (1-61) 的 θ_0 不能直接用 Langmuir 吸附等温式来表示。但是可以这样来考虑: 既然 A 的吸附式 (1-54a) 为速率决定步骤, 那么其他步骤式 (1-54b)、式 (1-54c) 和式 (1-54d) 一定都是近似平衡的。

将反应式 (1-54b)、式 (1-54c) 和式 (1-54d) 相加所得到的反应



也一定是近似平衡的。这就是说, 在反应过程中 θ_A 是一平衡值。既然如此, 一定存在一平衡分压 p_A^* , 使 Langmuir 吸附等温式成立, 即

$$\theta_A = \frac{b_A p_A^*}{1 + b_A p_A^* + b_B p_B + b_C p_C} \quad (1-62)$$

显然, p_A^* 是假想的, 它不等于 p_A , 而且不能由实验直接测定, 但是因为表面反应式 (1-54c) 是近似平衡, 所以有

$$K = \frac{\theta_C \theta_0}{\theta_A \theta_B} \quad (1-63)$$

将各相应的 Langmuir 吸附等温式代入, 即得

$$K = \frac{b_C p_C}{b_A b_B p_A^* p_B} \quad (1-64)$$

于是

$$p_A^* = \frac{p_C}{K' p_B} \quad (1-65)$$

其中 $K' = b_A b_B K / b_C$ 。这样, 方程式 (1-61) 变为

$$r = \frac{k_{a,A} p_A}{1 + b_A p_C / K' p_B + b_B p_B + b_C p_C} \quad (1-66)$$

这就是反应物 A 的吸附为速率决定步骤时的动力学方程。同样, 这一方程的形式比较复杂, 但也可以在各种不同的条件下进行简化。例如, 如果 B 是强吸附, 以致 $b_B p_B \gg 1 + b_A p_C / K' p_B + b_B p_B + b_C p_C$, 则方程式 (1-66) 简化为

$$r = \frac{k_{a,A} p_A}{b_B p_B} \quad (1-67)$$

反应表现为对 A 为一级, 对 B 为负一级。形式上, 这一动力学方程与表面反应为速率决定步骤时动力学方程式 (1-59) 是一致的。当然, 这两方程中所包含的动力学参数的物理意义是不相同的, 但在实验上却无法区别。这是动力学方法研究反应历程不充分性的一个例证。

此外, 方程式 (1-66) 还可以在其他条件下简化。例如, 表面反应式 (1-54c) 的平衡常数值很大, 则方程式 (1-66) 简化为

$$r = \frac{k_{a,A} p_A}{1 + b_B p_B + b_C p_C} \quad (1-68)$$

而起始速率方程为

$$r_0 = \frac{k_{a,A} p_A}{1 + b_B p_B} \quad (1-69)$$

当 p_B 保持为常数时，反应表现为一级，等等。

3. 产物的脱附为速率决定步骤

产物脱附式 (1-54a) 为速率决定步骤时，反应速率为

$$r = k_{d,C} \theta_C \quad (1-70)$$

与反应物的吸附为速率决定步骤时的情况一样，Langmuir 吸附等温式不能直接引用，但可用类似的处理方法。因为这时表面式 (1-54c) 近似处在平衡，所以存在一平衡分压 p_C^* ，使

$$p_C^* = K' p_A p_B \quad (1-71)$$

这样，便有

$$\theta_C = \frac{b_C K' p_A p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C K' p_A p_B} \quad (1-72)$$

代入方程式 (1-70) 中，即得产物的脱附为速率决定步骤时的动力学方程

$$r = \frac{k_{d,C} b_C K' p_A p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C K' p_A p_B} \quad (1-73)$$

同样，方程式 (1-73) 可以在各种不同的条件下简化。例如，如果 B 是强吸附，以致 $b_B p_B \gg 1 + b_A p_A + b_C K' p_A p_B$ ，则方程式 (1-73) 简化为

$$r = \frac{k_{d,C} b_C K'}{b_B} p_A \quad (1-74)$$

反应表现为一级；又如，如果 K' 值很大，以致 $b_C K' p_A p_B \gg 1 + b_A p_A + b_B p_B$ ，方程式 (1-73) 简化为

$$r = k_{d,C} b_C \quad (1-75)$$

反应表现为零级；等等。

4. 速率决定步骤是可逆的

上面都是假设速率决定步骤是单向进行的（不可逆的）。下面推导速率决定步骤是可逆的情况下的动力学方程。作为一个示例，假设表面反应式 (1-54c) 是可逆的，而且是速率决定步骤。显然，反应速率等于表面反应的正向速率和逆向速率之差，即

$$\begin{aligned} r &= k_2 \theta_A \theta_B - k_{-2} \theta_C \theta_0 \\ &= \frac{k_2 (b_A b_B p_A p_B - b_C p_C / K)}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C)^2} \end{aligned} \quad (1-76)$$

其中 $K = k_2 / k_{-2}$ 。同样，这个动力学方程也可以在各种不同的条件下简化成比较简单的各种形式。

这里要注意，在推导这种动力学方程的过程中， θ_0 是不能忽略的，因为平衡时

$$k_2 \theta_A \theta_B = k_{-2} \theta_C \theta_0$$

即

$$\frac{k_2 b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C)^2} = \frac{k_{-2} b_C p_C}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C)^2}$$

所以

$$\frac{p_C}{p_A p_B} = \frac{k_2 b_A b_B}{k_{-2} b_C} = K'$$

由此清楚看出，如果不引入 θ_0 ，就得不到平衡常数，也就违背了催化剂不能移动化学平衡位置的热力学论断。因此，为了避免在推导动力学方程的过程中出现这种可能的差错，最好写出活性部位数配平的反应式，如同反应式 (1-54c) 所示的那样。

(三) 动力学分析示例

选择下面几个实例，其目的并不是对这些催化反应的动力学和历程研究工作进行全面总结，而在于通过这些实例来具体说明多相催化反应的动力学分析方法，并由此得到一些可能的结论。

[例 1] 氨的分解和合成

表 1-21 氨催化分解的动力学参数

催化剂	α	β	$E/(kJ/mol)$	温度/ $^{\circ}C$
W 丝	0	0	162	630~940
Mo 丝	0	0	223	824~855
Pt 丝	1	-1	586	933~1 215
Fe-Al ₂ O ₃	约 1	-1.5	226	492~524
Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O	0.5	-0.085	247	335~430

曾广泛研究过氨在各种金属催化剂上的分解动力学。实验表明，氨催化分解的动力学特性随催化剂和反应条件等的不同而有显著的差异。表 1-21 列出一些典型的结果。这里假设氨分解的经验速率方程具有下列形式

$$r = A p_{NH_3}^{\alpha} p_{H_2}^{\beta} \exp(-E/RT) \quad (1-77)$$

其中 A 为指前因子， E 为活化能， α 和 β 分别为对氨和对氢的级数。下面对表 1-21 的结果进行可能的历程解释。

图 1-22 是氨在钨丝上分解的动力学曲线。由图可见，反应初期氨的分解量随时间增加而增加，随后逐渐减小而偏离直线，并趋于极值；氢的加入并不影响动力学曲线。由此得出结论：在钨表面上氨分解反应对氨的级数是随时间变化的，由零级（见表 1-21）过渡到分数级，最后变为一级；对氢为零级。

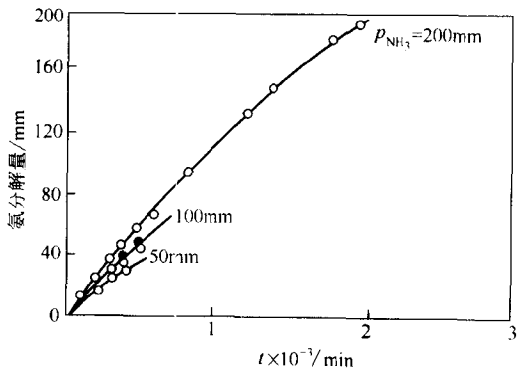


图 1-22 在钨丝上氨分解动力学曲线

●—加入 100mm 氢；○—没有加入氢

假设氨在钨表面上发生弱的化学吸附和反应的速率决定步骤 (RDS) 是表面氨的分解。其反应历程可表示为



在此历程中, 假设产物 H_2 和 N_2 都是弱吸附, 而且它们都是在速率决定步骤之后形成的, 所以无需写出其详细历程。假设钨表面是理想的, 则根据历程式 (1-78), 氨的分解动力学方程

$$r = k\theta_{\text{NH}_3} = \frac{kb_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}}{1 + b_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}} \approx k' p_{\text{NH}_3}^\alpha, 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1-79)$$

在反应的初始阶段, 因 p_{NH_3} 值大, $b_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3} \gg 1$, 所以

$$r \approx k \quad (1-80)$$

反应表现为零级 ($\alpha=0, \beta=0$)。在反应的后期, 因 p_{NH_3} 值变小, $b_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3} \ll 1$, 所以

$$r \approx k' p_{\text{NH}_3} \quad (1-81)$$

其中 $k' = kb_{\text{NH}_3}$ 。反应表现为对氨为一级 ($\alpha=1, \beta=0$)。在反应的中期为过渡期, 表现为对氨为分数级。这些预言是和实验观察到的现象相符合的。因此, 历程式 (1-78) 的假设是合理的。

假设氨在铂表面上催化分解也是按历程式 (1-78) 进行的, 但氢为强吸附。据此, 氨在铂上分解动力学方程为

$$r = \frac{kb_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}}{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (1-82)$$

反应表现为对氨为一级, 对氢为负一级。这是与实验观察的结果 (见表 1-20) 相吻合的。但是, 根据一般常识, 氢在铂表面上是解离吸附的, 即氢是以原子态被吸附的。如果是这样, 根据历程式 (1-78), 氨在铂上分解的动力学方程应为

$$r = \frac{kb_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}}{b_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (1-83)$$

因此反应对氢不是负一级, 而是负半级。这就与实验事实相矛盾了。换言之, 对氨在铂表面上分解来说, 历程式 (1-78) 是欠根据的。为了克服这一困难, 假设吸附的氨是逐步解离氢的, 即假设氨在铂上分解的历程为



生成的吸附中间物 $(\text{NH}_2)_{\text{ad}}$ 再逐步解离氢, 最后生成产物 N_2 和 H_2 。但从动力学分析的角度来说, 基元反应式 (1-84b) 以后的详细历程是无关紧要的, 因为它们都是发生在速率决定步骤之后。这样, 根据历程式 (1-84), 并假设氢为强吸附, 则可导出氨在铂上分解的动

力学方程为

$$r = k\theta_{\text{NH}_3}\theta_c = k\left(\frac{b_{\text{NH}_3}p_{\text{NH}_3}}{b_{\text{H}_2}^{1/2}p_{\text{H}_2}^{1/2}}\right)\left(\frac{1}{b_{\text{H}_2}^{1/2}p_{\text{H}_2}^{1/2}}\right) = \frac{kb_{\text{NH}_3}p_{\text{NH}_3}}{b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}} \quad (1-85)$$

这就较合理地解释了实验事实。值得注意的是，这里又一次看到用动力学方法研究反应历程不确定性的例子，因为从两种不同的反应历程式（1-78）和式（1-84）得到了形式上完全相同的动力学方程。

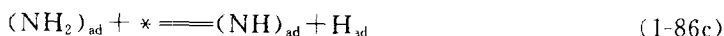
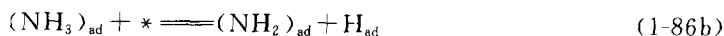
现在来分析氨在含助催化剂的铁催化剂上的分解动力学。由表 1-20 可见，其动力学行为较为复杂。这里较突出的是，氨在铁催化剂上的分解温度要比在钨、钼和铂上的低得多。这是否暗示反应的速率决定步骤的位置发生变化？下述实验支持这种猜想：

（1）在铁催化剂上， $\text{NH}_3\text{-D}_2$ 同位素交换反应的速率比氨分解的速率大得多，这表明氨的化学吸附不可能是一个慢过程，否则，二者的速率应该相近；

（2）在铁催化剂上，氢的吸附是快速的，而且在室温下 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交换反应就迅速发生，这些事实暗示，氢的吸附不太可能成为氨在铁催化剂上分解的速率决定步骤；

（3）氨在铁催化剂上是一个需要活化能的活化吸附。只有当温度达到 400°C 以上才能观察到 $^{14}\text{N}_2\text{-}^{15}\text{N}_2$ 同位素交换。因此，有理由认为氮的脱附可能是氨在铁催化剂分解的速率决定步骤。

假设氨分解的历程为



如果氮的脱附式（1-86g）为速率决定步骤，那么步骤式（1-86a）～式（1-86f）都应近似处于平衡。因此，历程式（1-86）可简化为下列两步



据此，氨的分解速率为

$$r = k_d\theta_{\text{N}_2} \quad (1-88)$$

因为步骤式（1-87b）为速率决定步骤，所以这里的 θ_{N_2} 不能直接引用 Langmuir 吸附等温式。但是步骤式（1-87a）处于平衡，从而可以假想气相中有一与 θ_{N_2} 成吸附平衡的氮分压 $p_{\text{N}_2}^*$ 。而且有

$$p_{\text{N}_2}^* = K p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{H}_2}^3 \quad (1-89)$$

其中 K 是步骤式 (1-87) 的平衡常数。因此

$$\theta_{N_2} = \frac{b_{N_2} K p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3}{1 + b_{NH_3} p_{NH_3} + b_{H_2} p_{H_2} + b_{N_2} K p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3} \quad (1-90)$$

假设氮和氢均为弱吸附，则吸附等温式 (1-90) 简化为

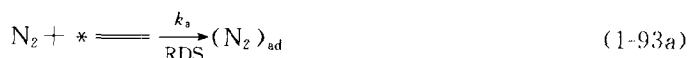
$$\theta_{N_2} = \frac{b_{N_2} K p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3}{1 + b_{N_2} K p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3} \approx K' (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^n, 0 \leq n \leq 1 \quad (1-91)$$

代入方程式 (1-88) 中，即得氮在铁催化剂上分解的动力学方程

$$r = k'_d (p_{NH_3}^2 / p_{H_2}^3)^n, 0 \leq n \leq 1 \quad (1-92)$$

其中 $k'_d = k_d K'$ 。此动力学方程是与实验观察相符合的，因为，如果取 $n = 0.5$ ，就给出氮在 $Fe-Al_2O_3$ 催化剂上分解的级数，即对氮为一级，对氢为 -1.5 级（见表 1-20）；如果取 $n = 0.3$ ，就给出氮在 $Fe-Al_2O_3-K_2O$ 催化剂上分解的级数，即对氮为 0.6 级，对氢为 -0.85 级（见表 1-20）。因此可以说，历程式 (1-87) 是合理的。

现在分析氮合成动力学。工业上氮合成一般采用 $Fe-Al_2O_3-K_2O$ 催化剂。根据微观可逆性原理^[58]，氮合成应按氮分解历程式 (1-87) 的逆方向发生，速率决定步骤是氮的化学吸附，即



据此，在铁催化剂上氮合成的动力学方程为

$$r = k_a p_{N_2} \theta_0 = \frac{k_a p_{N_2}}{1 + b_{N_2} p_{N_2}^*} = \frac{k_a p_{N_2}}{1 + b_{N_2} p_{N_2}^* / K' p^3} \approx k'_a p_{N_2} (p_{H_2}^3 / p_{NH_3}^2)^m, 0 \leq m \leq 1 \quad (1-94)$$

其中 K' 为步骤式 (1-93b) 的平衡常数。方程式 (1-94) 是与实验观察到的速率方程相符合的。例如，实验曾观察到

$$r = k_{obs} p_{N_2} p_{H_2}^{1.95} / p_{NH_3}^{1.30} \quad (1-95)$$

显然，如果取 $m = 0.65$ ，则方程式 (1-94) 和式 (1-95) 是一样的。

实际上，氮合成动力学方程最初是根据真实表面模型推导得到的。

假设铁催化剂表面是非理想的，氮在其上的吸附和脱附服从 Elovich 速率方程。根据反应历程式 (1-93)，氮合成的净速率等于氮的吸附和脱附速率之差，即

$$r = k_a p_{N_2}^* \exp(-\alpha \theta_{N_2}) - k_d \exp(\beta \theta_{N_2}) \quad (1-96)$$

与前面的考虑相似，假想气体中有一与 θ_{N_2} 成平衡的氮分压 $p_{N_2}^*$ ，则

$$k_a p_{N_2}^* \exp(-\alpha \theta_{N_2}) = k_d \exp(\beta \theta_{N_2}) \quad (1-97)$$

所以氮的吸附等温式为

$$\theta_{N_2} = \frac{1}{\alpha} \ln(f p_{N_2}^*) \quad (1-98)$$

其中 $a = \alpha + \beta$, $f = k_a/k_d$ 。其实, 这就是 Temkin 吸附等温式。但因 $p_{N_2} = p_{NH_3}^2/K'p_{H_2}^3$, 所以等温式 (1-98) 可改写为

$$\theta_{N_2} = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{f p_{NH_3}^2}{K' p_{H_2}^3} \right)$$

代入方程式 (1-96) 中就可以得到氮合成的动力学方程

$$r = k_+ p_{N_2} \left(\frac{f p_{NH_3}^2}{K' p_{H_2}^3} \right)^{\alpha/a} - k_- \left(\frac{f p_{NH_3}^2}{K' p_{H_2}^3} \right)^{\beta/a} \quad (1-99)$$

或写成

$$r = k_+ p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^{\alpha/a} - k_- \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{\beta/a} \quad (1-100)$$

其中 $k_+ = k_a(K'/f)^{\alpha/a}$, $k_- = k_d(f/K')^{\beta/a}$ 。方程式 (1-100) 亦称 Temkin-Pyzhev 方程。方程的右边第一项为正向反应 (氮合成) 的速率, 而第二项为逆向反应 (氮分解) 的速率。

有意义的是, 比较方程式 (1-92)、式 (1-94) 和式 (1-100) 可以看到, 如果令 $m = \alpha/a$, $n = \beta/a$, 那么由真实表面模型推导出来的动力学方程和由理想表面模型推导出来的动力学方程在形式上是一样的。换言之, 氮合成动力学方程既可由真实表面模型得到, 也可由理想表面模型得到。

[例 2] 乙烯加氢

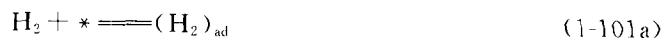
许多学者曾将乙烯在一系列过渡金属催化剂上加氢作为多相催化的模型反应之一进行广泛的研究。表 1-22 列出乙烯在各种金属催化剂上加氢反应的级数和表观活化能 E_{obs} 值。表中 α 和 β 分别为对氢和对乙烯的级数。由表 1-22 可以看到, 虽然乙烯在不同的金属催化剂上加氢反应的级数互有差异, 但是作为一级近似, 总的趋势是, 对氢为一级, 对乙烯为零级。这结果指示: 乙烯的吸附比氢的较强。此外, 由表 1-22 还可看到, 在各种金属催化剂上乙烯加氢活化能的变化范围不是太大。这说明各金属的催化活性间的差异主要是由于指前因子的变化而引起的。

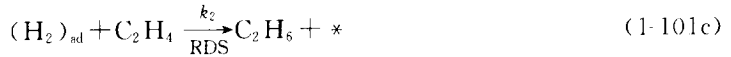
表 1-22 乙烯催化加氢动力学

催化剂	α	β	$E_{obs}/(kJ/mol)$	催化剂	α	β	$E_{obs}/(kJ/mol)$
Fe 膜	0.87	-0.6	30.5(32~80°C)	Pd/Al ₂ O ₃	1	0	47.7(50~77°C)
Ni 膜	1	0	42.7(20~150°C)	Os/Al ₂ O ₃	1	0	35.6(17~47°C)
Ni/Al ₂ O ₃	1	约 0	48.6(30~80°C)	Ir/Al ₂ O ₃	1.6	-0.4	57.6(80~120°C)
Cu 粉	1	0	45.2(150~200°C)	Pt 箔	1.3	-0.8	41.8(0~150°C)
Ru/Al ₂ O ₃	1	-0.2	36.4(32~80°C)	Pt/Al ₂ O ₃	1.2	-0.5	41.4(0~50°C)
Rh/Al ₂ O ₃	1	0	50.2(73~100°C)				

研究表明, 乙烯催化加氢的历程相当复杂。下面给出的反应历程只是一种可能, 而且无疑是简化了的。

假设乙烯催化加氢按 Rideal-Eley 历程进行





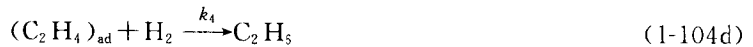
可以看出，在此历程中，乙烯和氢发生竞争吸附。吸附的乙烯没有化学活性，不参加反应，但能影响加氢速率。假设催化剂表面是理想的以及乙烷的吸附是弱的，则加氢速率为

$$r = k_2 p_{\text{Et}} \theta_{\text{H}_2} = \frac{k_2 b_{\text{H}_2} p_{\text{Et}} p_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{Et}} p_{\text{Et}} + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (1-102)$$

其中下标“Et”代表乙烯。前面指出乙烯的吸附比氢的强，因此再设 $b_{\text{Et}} p_{\text{Et}} \gg 1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}$ ，这样，方程式（1-102）简化为

$$r = k'_2 p_{\text{H}_2} \quad (1-103)$$

其中 $k'_2 = k_2 b_{\text{H}_2} / b_{\text{Et}}$ 。这与实验观察到的对氢为一级，对乙烯为零级是相符合的。但是历程式（1-101）很难解释下述实验事实：金属催化剂表面上吸附的氢和吸附的乙烯难用抽真空的方法将其脱除，但很容易分别被气态乙烯和气态氢除去。这些现象暗示氢和乙烯在催化剂表面上并没有建立吸附平衡。因此，乙烯催化加氢的历程可能为



因为此历程中不存在速率决定步骤，所以必须应用稳态近似来推导其动力学方程。稳态时，有

$$\frac{d\theta_{\text{H}_2}}{dt} = k_1(1 - \theta_{\text{H}_2} - \theta_{\text{Et}}) p_{\text{H}_2} - k_2 \theta_{\text{H}_2} p_{\text{Et}} = 0 \quad (1-105\text{a})$$

$$\frac{d\theta_{\text{Et}}}{dt} = k_3(1 - \theta_{\text{H}_2} - \theta_{\text{Et}}) p_{\text{Et}} - k_4 \theta_{\text{Et}} p_{\text{H}_2} = 0 \quad (1-105\text{b})$$

由此得到非平衡吸附等温式

$$\frac{\theta_{\text{H}_2}}{\theta_{\text{Et}}} = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{Et}}} \right)^2 \quad (1-106)$$

如果催化剂表面几乎完全被吸附的乙烯所覆盖，即 $\theta_{\text{Et}} \rightarrow 1$ ，那么有

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{Et}}} \right)^2 \quad (1-107)$$

根据反应历程式（1-104），所生成的乙烷来自气态乙烯与吸附氢之间的反应式（1-104b）和气态氢与吸附乙烯之间的反应式（1-104d）。现在来判断这两个表面反应对生成乙烷的相对重要性。这与氢和乙烯吸附式（1-104a）和式（1-104c）的相对速率有关。根据气体吸附速率方程

$$r_a = \frac{\sigma p}{(2\pi mkT)^{1/2}} (1-\theta) \exp(-E_a/RT)$$

如果两个吸附过程的活化能 E_a 值小以及可用于吸附的表面部位 $(1-\theta)$ 相同, 那么氢和乙烯的吸附速率之比近似等于乙烯和氢的摩尔质量之比的平方根 $\sqrt{M_{E_1}/M_{H_2}} = \sqrt{14}$, 即氢气的吸附速率比乙烯的吸附速率约快 $\sqrt{14}$ 倍。因此可以认为, 生成的乙烷主要来自气态乙烯与吸附氢之间的反应式 (1-104b)。这样, 乙烷的生成速率为

$$r = k_2 p_{E_1} \theta_{H_2} \quad (1-108)$$

将非平衡吸附等温式 (1-107) 代入, 得

$$r = k \frac{p_{H_2}^2}{p_{E_1}} \quad (1-109)$$

其中 $k = k_1 k_4 / k_3$ 。方程式 (1-109) 指示, 乙烯加氢对氢为二级, 对乙烯为负一级。这显然与实验结果不相符合。

但是, 如果假设催化剂表面是非理想的, 而且其能量呈指数分布, 则可证明乙烷的生成速率正比于 $(\theta_H/\theta_{E_1})^{n/2}$, 其中 n 为常数。据此, 乙烷的生成速率为

$$r = k' p_{E_1} (\theta_H/\theta_{E_1})^{n/2} \quad (1-110)$$

将等温式 (1-106) 代入, 并假设 $n=1$, 则

$$r = k'' p_{H_2} \quad (1-111)$$

这是与实验结果相一致的。

三、复杂反应

所谓复杂反应是指由若干个单一反应组合起来的、没有简单化学计量关系的反应体系。这里将反应划分为简单和复杂是形式的, 不涉及反应历程的简单或复杂的问题。

在复杂反应中, 各个单一反应按一定方式彼此偶联起来, 形成具有一定结构的网络。描写这种网络的化学反应式称为图式。

绝大多数的工业多相催化反应都是复杂反应。实验表明, 多相催化复杂反应具有一般的均相复杂反应所没有的某些动力学特性。因此, 研究多相催化复杂反应的动力学, 无疑是具有重要的实际和理论意义。

(一) 多相催化复杂反应的动力学特性

多相催化复杂反应是通过催化剂表面活性部位的参与而实现的, 或者说, 它们的反应图式中各个单一反应是通过催化剂的活性部位而互相偶联起来的, 多相催化复杂反应的许多反常现象 (相对于均相复杂反应而言) 皆源于此。

为了突出多相催化复杂反应的动力学特性, 下面的讨论将与均相复杂反应的动力性质对比地进行。

1. 反应图式的基本类型

考虑下列平行反应



如果这是一个均相反应体系，则在等温条件下，每一个单一反应的速率只与它的反应物浓度有关，个别情况还与它的产物浓度有关，即

$$r_1 = f_1(c_A, c_C) \quad \text{或} \quad r_1 = f_1(c_A, c_C, c_D) \quad (1-113a)$$

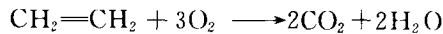
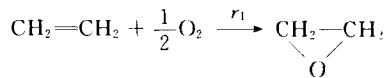
$$r_2 = f_2(c_B, c_C) \quad \text{或} \quad r_2 = f_2(c_B, c_C, c_E) \quad (1-113b)$$

但是，如果这是一个多相催化反应体系，而且两个单一反应都在相同的活性部位上发生，则在等温条件下，每一个单一反应的速率就可能与体系中所有物种浓度有关，即

$$r_1 = f_1(c_A, c_B, c_C, c_D, c_E) \quad (1-114a)$$

$$r_2 = f_2(c_A, c_B, c_C, c_D, c_E) \quad (1-114b)$$

例如，在银催化剂上，乙烯能发生下列竞争氧化反应：



其中环氧乙烷是目的产物， CO_2 是副产物。实验表明，在 $220 \sim 250^\circ\text{C}$ ， $1.01 \sim 2.23\text{MPa}$ ($10 \sim 22\text{atm}$) 和反应混合物组成为 $6\% \sim 15\%$ 乙烯， $4\% \sim 7.3\%$ O_2 ， $5\% \sim 12\%$ CO_2 的条件下，各单一反应的速率方程为：

$$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0.29} p_{\text{O}_2}^{0.47}}{(1 + p_{\text{CO}_2})^{0.56}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0.29} [0.60 - (p_{\text{O}_2} - 0.78)^2]^{0.66}}{(1 + 1.2 p_{\text{CO}_2})^{0.97}}$$

注意，第一个单一反应的速率方程中包含第二个单一反应的产物 (CO_2) 的分压。

因此得出结论，当一个固体催化剂能催化两个或两个以上独立的反应时，例如能催化



那么将这两个单一反应放在同一体系中进行时，它们之间就不再是独立的，而是竞争的，即它们通过催化剂的参与而变成偶联的。这种相互影响、相互偶联的现象在均相反应体系中是不会发生的（特别当反应物的浓度不是太大的时候）。因此，关于多相催化复杂反应的基本类型，除一般的平行反应和连续反应，还应包括像图式 (1-115) 所示那样的独立平行反应。

2. 速率决定步骤位置移动的影响

多相催化反应一般包括吸附、表面转化和脱附等多个步骤，其动力学行为与这些步骤的相对重要性有关。这个结论同样适用于多相催化复杂反应的情况。但是由于各单一反应是通过催化剂活性部位偶联起来的，以致其动力学行为会因速率决定步骤位置的移动而出现一些“反常现象”。现以多相催化的连续反应为例，来分析这种反常现象是如何出现的。为清楚起见，将连续反应写成下列图式：



(1) 表面转化为速率决定步骤 根据速率决定步骤的性质, 各物种 A、B 和 C 都近似处于吸附-脱附平衡状态, 因而各相应的吸附物种浓度分别为:

$$\theta_A = \frac{b_A c_A}{1 + \sum b_i c_i} \quad (1-117a)$$

$$\theta_B = \frac{b_B c_B}{1 + \sum b_i c_i} \quad (1-117b)$$

$$\theta_C = \frac{b_C c_C}{1 + \sum b_i c_i} \quad (1-117c)$$

其中 b_i 为吸附系数, $\sum b_i c_i = b_A c_A + b_B c_B + b_C c_C$ 。因此有下列速率方程:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 b_A c_A}{1 + \sum b_i c_i} \quad (1-118a)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 b_A c_A}{1 + \sum b_i c_i} - \frac{k_2 b_B c_B}{1 + \sum b_i c_i} \quad (1-118b)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_2 b_B c_B}{1 + \sum b_i c_i} \quad (1-118c)$$

其中只有两个方程是独立的。由此可见, 多相催化复杂反应的速率与各物种的吸附系数有关, 因而各物种吸附性质的差异可能会导致其表现动力学行为为异常现象。举例来说, 如果各物种的吸附系数近似相等, 那么方程式 (1-118) 与均相连续反应的速率方程^①在形式上是一样的。因此可以预料, 多相催化复杂反应的动力学行为与均相的相似, 不会出现反常现象 [参看图 1-23 (a), 这是连续反应的典型动力学曲线形状]。但是, 如果各物种的吸附系数相

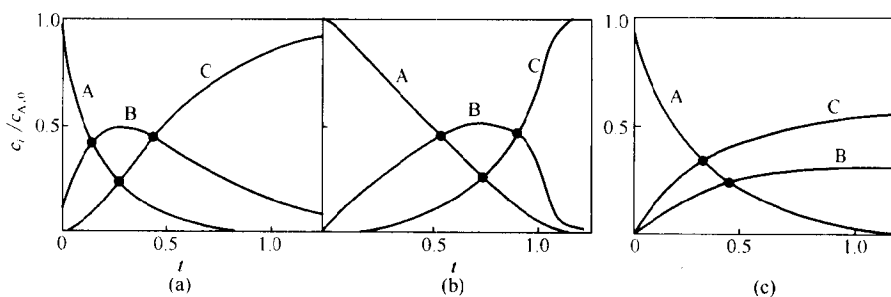


图 1-23 连续反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 中各物种的相对 $c_i/c_{A,0}$ 与时间 (t , 任意单位) 间的关系
 (a) 均相的或多相催化的 ($k_1=10, k_2=5, b_A=b_B=b_C=1$); (b) 多相催化的 ($k_1=1, k_2=50, b_A=100, b_B=b_C=1$); (c) 多相催化的 (A 的吸附为 RDS, $k_2/k_1=1.75$)

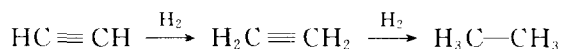
① 如下列均相连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

假设每个单一反应都是一级的, 则每一物种的速率方程为:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \quad (1); \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (2); \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \quad (3)。$$

差较大，反常现象就可能出现。图 1-23 (b) 画出 A 的吸附比 B 和 C 的吸附强得多时的浓度-时间曲线。

由图 1-23 可以看到，在反应的初始阶段，C 的生成速率近似为零，B 是主要产物；但在反应的后期，B 的生成速率迅速下降，而 C 的生成速率迅速增加，成为主要产物，实验确实证实这种现象。例如乙炔在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上加氢：



这一典型的连续反应中，就曾清楚地显示反应速率变化的两个十分不同的阶段：反应初期较慢，反应后期较快，就是因为在铂上乙炔的化学吸附比乙烯强得多。

(2) 吸附或脱附为速率决定步骤 考虑 A 的吸附为速率决定步骤的情况。根据速率决定步骤的性质，除 A 的吸附步骤外，所有其他的步骤都近似处于平衡状态。因此有

$$\frac{c_B}{c_C} = K_2 \quad (1-119)$$

式中， K_2 为 B (g) 和 C (g) 间的平衡常数。因此，在反应进行期间，B 和 C 的浓度比值由热力学性质所决定，与反应的动力学性质无关。图 1-23 (c) 示出 A 的吸附为速率决定步骤时的浓度-时间曲线。将图 1-23 (c) 与均相连续反应的图 1-23 (a) 相比较，可以看出二者的曲线开头几乎完全不相同，前者的动力学曲线形状变成典型的均相平行反应的动力学曲线形状了！这结果告诫人们，单凭浓度-时间曲线形状来推断多相催化复杂反应的图式有时会出错，必须审慎待之。

3. 选择性

多相催化复杂反应的选择性是个十分复杂的问题，这里仍以最简单的连续反应式 (1-116) 为例来说明多相催化复杂反应的选择性的一些基本特性。这里定义选择性为 B 的生成速率和 C 的生成速率之比。

如果表面转化为速率决定步骤，则由方程式 (1-118b) 和式 (1-118c)，B 对 C 的选择性为

$$\frac{dc_B}{dc_C} = s \frac{c_A}{c_B} - 1 \quad (1-120)$$

其中 $s = k_1 b_A / k_2 b_B = k_{\text{obs}, 1} / k_{\text{obs}, 2}$ ，称为选择性因子。因此，反应的选择性是受体系的动力学性质所控制的，而且其值是随 c_A / c_B ，即随反应的进行而下降的。

如果 A 的吸附为速率决定步骤，则由关系式 (1-119)，B 对 C 的选择性为第二个单一反应 ($B \rightleftharpoons C$) 的平衡常数 K_2 所决定，与体系的动力学性质无关。在等温条件下，选择性不随时间而变。

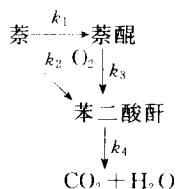
上述结论一般是可以推广的，就是说，在多相催化复杂反应中，如果表面转化为速率决定步骤，则选择性为体系的动力学性质所控制；如果吸附或脱附为速率决定步骤，则选择性为体系的热力学性质所控制。

(二) 动力学数据的分析

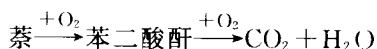
1. 关于反应图式

复杂反应动力学数据的处理是基于反应图式的给出。反应图式是根据实验证据（动力学和非动力学的）拟设出来的，它的合理与否直接关系到动力学分析结果的可靠性。

因为，在多相催化复杂反应体系中，实际发生的反应常常是十分复杂的，所以，为了不使数据处理过于困难，必须根据研究目的和各单一反应的相对重要性，对实际的反应图式作必要的简化。当然，简化的程度可因研究目的不同而不同。例如，萘在 V_2O_5 催化剂上氧化是一复杂反应，现在普遍接受如下所示的反应图式：

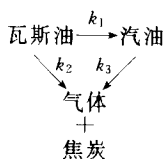


显然，这一反应图式是经过简化了的，因为萘和萘醌也可以发生完全氧化。此外，催化剂的中毒和结焦等过程也可能伴生。然而能否把这些单一过程也包括在反应图式中，这需要根据实际情况作出判断。比如说，如催化剂结焦严重，则反应图式中应该包括结焦反应。当然，这会增加动力学数据处理的难度。另一方面，实验表明， k_1 和 k_2 值相近，而 k_3 相对较大。据此，如果研究目的是为反应器设计提供动力学资料，则萘的催化氧化图式简化成下列两步连续反应就足以对付了：



总之，多相催化复杂反应的图式是在实验基础上拟设出来的，其繁简应根据实际情况和研究目的来决定。

另一方面，在许多有机多相催化中，特别在有关石油炼制的多相催化中，由于反应物和产物的组成十分复杂，即使采取种种可能的简化，也无法写出相关的反应图式。为了克服这种困难，人们提出集总动力学模型的概念。所谓“集总”就是把一些化学性质相似的物种当作一种化合物来对待。例如，瓦斯油在酸性催化剂上催化裂解制取汽油的反应图式简单地表示为



这样，把组成十分复杂的瓦斯油、汽油和副产物都集总地看作“纯的”化合物了。三角图式指示，副产物不仅来自汽油的裂解，也来自瓦斯油的直接深度裂解。搞集总反应图式的主要是为反应器设计提供依据。

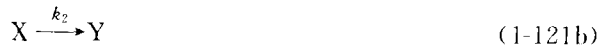
2. 关于数据处理方法

确定多相催化复杂反应的动力学参数有各种不同方法，但主要的是采用如下几种。

(1) 同时求解法 这种方法是对相关的微分方程组 (1-118) 求解析解或数值解。现在电子计算机已广泛应用，因而这种方法一般是可行的。但是必须指出，待定的参数愈多，数值解的结果（即参数值）的可靠性愈差。所以，为了提高计算的可靠性，常常采取一些措施。例如，忽略反应图式中一些相对不重要的单一反应，使待定参数的数目减少；将复杂的反应图式划分成若干个小的图式，逐步求解^[59]，等等。

(2) 时间消去法 这种方法是将微分方程组中的时间变量消去，得到新的微分方程

(组), 然后求解。对于在相同的催化剂表面活性部位上进行的复杂反应, 采用此法常常是有利的。这是因为有关的速率方程组中一般有相同的分母项 $(1 + \sum b_i p_i)^n$, 它可以在时间变量消去的同时被消除。这样一来, 不仅消去了时间变量, 而且还可以减少一些浓度变量和待定参数, 从而使动力学数据的处理变为比较容易。例如, 考虑下列两个在相同活性部位上发生的独立平行反应



假设表面转化为速率决定步骤, 则相应的动力学方程可能具有如下的形式

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{k_1 b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_X p_X + b_Y p_Y} \quad (1-122a)$$

$$-\frac{dp_X}{dt} = \frac{k_2 b_X p_X}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_X p_X + b_Y p_Y} \quad (1-122b)$$

其中包含五个变量和六个待定参数。但是, 将两个方程相除, 得

$$\frac{dp_A}{dp_X} = \frac{k_1 b_A p_A}{k_2 b_X p_X} \quad (1-123)$$

其中只包含两个变量 (p_A 和 p_X) 和一个待定参数 ($k_1 b_A / k_2 b_X$) 了^①。显然, 根据方程式 (1-123) 比根据方程 (1-122) 来进行实验设计和数据处理要简单得多。当然, 这种方法是以获得较少参数值为代价的。

(3) 分离法 这种方法的要点是, 先分别测定反应图式中各个或几个单一反应的速率方程或动力学参数, 然后引入到总的反应图式中进行考察。这种方法所确定的参数值一般较为可靠, 但实验工作量大大增加。具体应用时还须注意, 孤立地测定反应图式中某个单一反应的动力学参数值与该单一反应在图式中实际表现的参数值可能并不相同。产生这种差异的原因, 是图式中各个单一反应是通过催化剂的活性部位偶联起来的, 而不是孤立地进行的。仍以独立平行反应 (1-121) 为例来说明。如果单独测定单一反应 (1-121a) 的速率, 结果为

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{k_1 b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (1-124)$$

但当它与单一反应式 (1-121b) 共存时, 其速率方程为式 (1-122a)。显然, 由这两个不同的方程所获得的参数值完全有可能互不相同。因此, 采用分离法时必须对所得的结果作适当的验证工作。必要时要对其做一定的调整。

其实, 分离法并不一定限于逐个测定反应图式中各个单一反应的动力学, 也包括将复杂的反应图式划分成若干个小的图式, 然后进行分析^[60]。

(三) 传质对选择性的影响

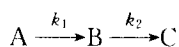
前已证明, 传质有可能影响多相催化反应的速率。由此容易推论, 传质也有可能影响多相催化复杂反应的选择性。前也指出, 复杂反应的选择性问题往往是十分复杂的。下面讨论只涉及传质对三种基本类型的多相催化复杂反应的选择性影响。假设所有的反应都是在等温

① 在稳态动力学中, 不能独立测定 k_1 、 k_2 、 b_A 和 b_X 的值, 最多只能测定 $k_1 b_A$ 和 $k_2 b_X$ 的值。

条件下进行的。

1. 外传质对选择性的影响

(1) 连续反应 设连续反应为



其中两个单一反应都是一级的且 B 是目的产物。外传质的困难使 A 在催化剂表面上的浓度低于它在气相中的浓度，结果降低由第一个单一反应生成 B 的速率。相反，外传质的困难使 B 在催化剂表面上的浓度大于它在气相中的浓度，结果增加由第二单一反应消耗 B 速率。因此可以预期，B 对 C 的选择性将因外传质的影响而降低。

定义选择性为 B 对 C 的生成速率之比，则

$$s = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 c_{A,S} - k_2 c_{B,S}}{k_2 c_{B,S}} \quad (1-125)$$

其中 $c_{A,S}$ 和 $c_{B,S}$ 分别为 A 和 B 的表面浓度。根据物料平衡原理，A 和 B 的表面浓度可以用它们的体相浓度来表示。对于 A，

$$k_{D,A}(c_{A,b} - c_{A,S}) = k_1 c_{A,S} \quad (1-126)$$

这里假设催化剂的外表面积为 1， $k_{D,A}$ 为 A 的传递系数， $c_{A,b}$ 为 A 的体相浓度，于是有

$$c_{A,S} = \left(\frac{k_{D,A}}{k_{D,A} + k_1} \right) c_{A,b} \quad (1-127)$$

对于 B，

$$k_{D,B}(c_{B,S} - c_{B,b}) = k_1 c_{A,S} - k_2 c_{B,S} \quad (1-128)$$

其中 $k_{D,B}$ 为 B 传递系数， $c_{B,S}$ 和 $c_{B,b}$ 分别为 B 的表面浓度和体相浓度。将方程式 (1-127) 代入方程式 (1-128) 中，整理，有

$$c_{B,S} = \frac{\left(\frac{k_1 k_{D,A}}{k_{D,A} + k_1} \right) c_{A,b} + k_{D,B} c_{B,b}}{k_{D,B} + k_2} \quad (1-129)$$

将方程式 (1-127) 和 (1-129) 代入方程 (1-125) 中，有

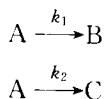
$$s = \frac{k_1 c_{A,b}}{k_2 c_{B,b}} \left[\frac{1 + k_2/k_{D,B}}{k_1 c_{A,b}/k_{D,B} c_{B,b} + (k_{D,A} + k_1)/k_{D,A}} \right] - 1 \quad (1-130)$$

如果外传质的影响可忽略 ($k_{D,A} \rightarrow \infty$, $k_{D,B} \rightarrow \infty$)，方程式 (1-130) 变为

$$s = \frac{k_1 c_{A,b}}{k_2 c_{B,b}} - 1 \quad (1-131)$$

比较方程式 (1-130) 和式 (1-131)，得出结论：过程的选择性因外传质的影响而降低的程度取决于方程式 (1-130) 中右边方括号内的值 (≤ 1)。

(2) 平行反应 设一级的平行反应为

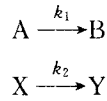


其中 B 为目的产物。按定义, B 对 C 的选择性为

$$s = \frac{k_1 c_{A,S}}{k_2 c_{A,S}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1-132)$$

这说明, 对于平行反应, 过程的选择性不受外传质的影响, 保持常值。

(3) 独立平行反应 设独立的一级平行反应为



其中 B 为目的产物。类似于方程式 (1-127) 的证明, 可以得到 A 和 X 的表面浓度和体相浓度间的关系:

$$c_{A,S} = \left(\frac{k_{D,A}}{k_{D,A} + k_1} \right) c_{A,b} = \left[k_1 \left(\frac{1}{k_{D,A}} + \frac{1}{k_1} \right) \right]^{-1} \quad (1-133a)$$

$$c_{X,S} = \left[k_2 \left(\frac{1}{k_{D,X}} + \frac{1}{k_2} \right) \right]^{-1} \quad (1-133b)$$

因此, B 对 Y 的选择性为

$$s = \frac{k_1 c_{A,S}}{k_2 c_{X,S}} = \frac{1/k_{D,X} + 1/k_2}{1/k_{D,A} + 1/k_1} \left(\frac{c_{A,b}}{c_{X,b}} \right) \quad (1-134)$$

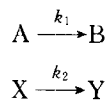
如果外传质影响可忽略 ($k_{D,A} \rightarrow \infty, k_{D,X} \rightarrow \infty$), 则过程的选择性为

$$s = \frac{k_1 c_{A,b}}{k_2 c_{X,b}} \quad (1-135)$$

比较方程式 (1-134) 和式 (1-135), 可以得出结论: 外传质对选择性的影响取决于因子 $k_{D,A}(k_{D,X} + k_2)/k_{D,X}(k_{D,A} + k_1)$ 。对于大多数场合, 两个传递系数近似相同, 即 $k_{D,A} \approx k_{D,X}$ 。因此, 如果 $k_1 > k_2$, 则外传质效应是使选择性降低; 相反, 如果 $k_1 < k_2$, 则外传质效应是使选择性增加。

2. 内传质对选择性的影响

(1) 独立平行反应 设一级的独立平行反应为



其中 B 为目的产物。因为反应是在催化剂的内表面上进行的, 所以两个单一反应的速率分别为

$$r_1 = \eta_1 k_1 c_A \quad (1-136a)$$

$$r_2 = \eta_2 k_2 c_X \quad (1-136b)$$

其中 η_i 为有效因子。假设催化剂为两端开口的圆柱孔, 则

$$\eta_i = \frac{\tanh \phi_i}{\phi_i}, \phi_i = L \sqrt{\frac{2k_i}{r_p D_i}}$$

因此, B 对 Y 的选择性为

$$s = \sqrt{\frac{k_1 D_X}{k_2 D_A} \left(\frac{\tanh \phi_1}{\tanh \phi_2} \right) \cdot \left(\frac{c_A}{c_X} \right)} \quad (1-137)$$

如果内传质的影响可忽略, 即如果 Thiele 模数 $\phi_i < 1$, $\tanh \phi_i \rightarrow \phi_i$, 所以过程的选择性变为

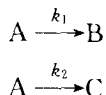
$$s = \frac{k_1 c_A}{k_2 c_X} \quad (1-138)$$

相反, 如果过程完全受内扩散所控制, 即 $\phi_i > 3$, $\tanh \phi_i \rightarrow 1$, 所以过程的选择性变为

$$s = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{c_A}{c_X} \right) \quad (1-139)$$

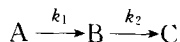
比较方程式 (1-138) 和式 (1-139), 清楚看出, 如果 $k_1 > k_2$, 则选择性会因内传质影响的存在而降低, 其极限值仅为本征选择性的平方根。所以, 为了提高 B 对 Y 的选择性, 应设法使内传质的影响尽可能地小。也就是说, 应采用粗孔结构和小的催化剂颗粒。

(2) 平行反应 设平行反应为



其中 B 为目的产物。如果两个单一反应有相同的级数 (例如都是一级), 则内传质不影响过程的选择性。这是因为, 在催化剂孔内任何位置上, 两个单一反应都以相同的相对速率 k_1/k_2 进行着, 与 A 的分压无关。但是, 如果两个单一反应有不同的级数, 则内传质的存在就会导致选择性的改变。举例来说, 假设第一个单一反应是一级的, 而第二个单一反应是二级的, 则催化剂孔内反应物 A 的浓度的降低使第二个反应的速率降低比第一个反应的速率降低要明显。因此, 在这种情况下, 增大传质的影响有利于选择性的提高。换言之, 采用微孔结构的催化剂能获得较高的 B 的产率。

(3) 连续反应 设一级连续反应为



其中 B 是目的产物。应用类似于前面的推导方法, 可以得到 B 在孔内的分布函数。但要注意, 对 B 而言, 相应的物料平衡方程为

$$\frac{r_p}{2} D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} = k_2 c_B - k_1 c_A \quad (1-140)$$

利用相应的初值和边值条件, 可以得到孔内 B 的分布函数。由此可以证明 B 对 A 的选择性为

$$s = \frac{dc_B}{-dc_A} = \frac{k_1/k_2}{k_1/k_2 - 1} - \left(\frac{c_B}{c_A} + \frac{k_1/k_2}{k_1/k_2 - 1} \right) \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} \frac{\tanh \phi \sqrt{k_1/k_2}}{\tanh \phi} \quad (1-141)$$

如果内传质的影响可忽略 ($\phi < 1$), 则方程式 (1-141) 简化为

$$s = -\frac{dc_B}{dc_A} = 1 - \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A} \quad (1-142)$$

积分, 得

$$x_B = \frac{k_1/k_2}{k_1/k_2 - 1} (1 - x_A) [(1 - x_A)^{-(k_2/k_1)} - 1] \quad (1-143)$$

其中 x_A 为 A 的转化率, x_B 为 A 转化为 B 的分数。方程式 (1-143) 除以 x_A 即为 B 对 A 的选择性。

相反, 如果过程为内传质所控制 ($\phi > 3$), 则方程式 (1-141) 简化为

$$s = -\frac{dc_B}{dc_A} = \frac{(k_1/k_2)^{1/2}}{(k_1/k_2)^{1/2} + 1} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \frac{c_B}{c_A} \quad (1-144)$$

积分, 得

$$x_B = \frac{k_1/k_2}{k_1/k_2 - 1} (1 - x_A) [(1 - x_A)^{-(1 + \sqrt{k_1/k_2})} - 1] \quad (1-145)$$

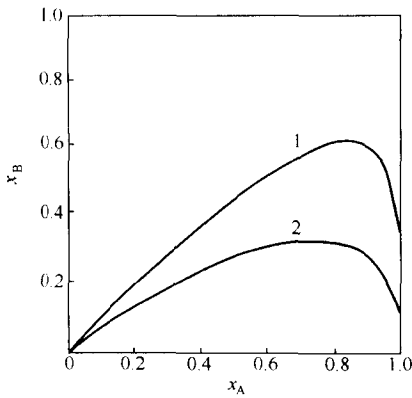


图 1-24 x_B 与 x_A 的关系 (取 $k_1/k_2 = 4.0$)
曲线 1—粗孔和小颗粒; 曲线 2—微孔和大颗粒

比较方程式 (1-142) 和式 (1-144), 清楚看出, 当内传质的影响大时, 选择性明显降低。图 1-24 是根据方程式 (1-143) 和式 (1-145), 取 $k_1/k_2 = 4.0$ 时的 x_B 对 x_A 图。由图 1-24 可见, 当内传质影响不能忽略时, B 的产率明显下降。因此, 为了提高 B 对 A 的选择性, 不宜采用微孔和大颗粒的催化剂。

参 考 文 献

- 1 闵恩泽. 石油炼制催化技术的发展与基础研究: [研究报告]. 北京: 中国石油化工总公司石油化工科学研究院, 1987
- 2 黄仲涛, 曾昭槐等. 石油化工过程催化作用. 北京: 中国石化出版社, 1995
- 3 王文兴. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 1978
- 4 陈金尤主编. 精细有机合成原理与工艺. 北京: 中国轻工业出版社, 1992
- 5 刘增勋. 相转移催化剂有机化学和农药合成中的应用. 北京: 科学出版社, 1987
- 6 Yari Goldberg. Phase Transfer Catalysis. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1992
- 7 Stark C. M. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95: 3631
- 8 计亮年, 莫庭焕等. 生物无机化学导论, 广州: 中山大学出版社, 1992
- 9 JJ 伯顿, RL 加坦著. 新型催化材料. 林西平译. 北京: 石油工业出版社, 1984. 292
- 10 Schneider M. P. ed. Enzymes as Catalysts in Organic Synthesis, Dordrecht. Holland: D. Reidel Publishing Company, 1986
- 11 吴越. 催化化学. 北京: 科学出版社, 1995. 501
- 12 Thoonas JM, Thomas WJ. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Weinheim. New York. Basel Cambridge. Tokyo: VCH, 1997. 590
- 13 Ertl G, Knozinger Weitkamp Hed. Handbook of Heterogeneous Catalysts. Weinheim: VCH, 1997. 1684
- 14 Marye Anne Fox and Maria T. Dulay. Chem. Rev., 1993, 93: 341~357
- 15 Kirill I, Zamaraev et al. Catal. Rev. Sci-Eng., 1994, 36 (4): 617~644

- 16 Amy L. Linsebigler, Guangguan Lu and John T. Yates, Jr. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 735~758
- 17 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 37: 238
- 18 Martyn V. Twigg ed. *Catalyst Handbook*. 2nd Ed. London: Manson Publishing Ltd, 1996
- 19 蔡启瑞, 彭少逸等. 碳—化学中的催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 20 W. 凯姆主编. C₁ 化学中的催化. 黄仲涛等译. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 21 加藤顺, 小栗博行, 林田义夫编著. 碳—化学工业生产技术. 金革, 王骥, 张俊甫, 张在明译. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 22 Hsieh H. *Catal Rev Sci Eng*, 1991, 33: 1
- 23 Eng O, Stoukides M. *ibid*, 1991, 33: 375
- 24 Bahve R R. *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991
- 25 Ence M, et al. *Appl Catal General*, 1993, 95: 1
- 26 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克, 庞先燊, 王乐夫. 无机膜技术及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1999
- 27 Tausfer S T, Fung S C, Garter R L. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 170
- 28 蒋平平, 卢冠中. 现代化工, 2002, (7): 13
- 29 魏彤, 王谋华, 魏伟等. 化学通报, 2002, (9): 594
- 30 于作龙, 胥勃, 吴越. 杂多酸催化剂. 见: 梁娟, 王善鉴主编. 催化剂新材料. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 31 Seiyama T, et al. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1985, 24: 1; 19
- 32 梁娟, 李宏愿. 分子筛催化剂. 见: 梁娟, 王善鉴主编. 催化剂新材料. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 33 赵修松, 王清遐. 沸石分子筛新材料. 见: 李新生, 徐杰, 林励吾主编. 催化新反应与新材料. 郑州: 河南科学技术出版社, 1996
- 34 Taramass M, et al. USP 4410501, 1983
- 35 Reddy Js, et al. *Appl. Catal*, 1990, 58: L1
- 36 Cambor M A, et al. *Zeolites*, 1993, 13: 82
- 37 Kresge C T, et al. *Nature*, 1992, 359: 710
- 38 赵修松, 王清遐, 徐龙伢等. 科学通报, 1995, 16: 1476
- 39 Everett D H. *Pure Appl Chem*, 1972, 31: 578
- 40 赵修松, 王清遐, 徐龙伢等. 催化学报, 1995, 16: 415
- 41 徐如人. 新分子筛型催化材料研究的近期进展与动向. 见: 辛勤主编. 第七届全国催化学术会议论文摘要集. 大连: 1994
- 42 Bi-Zeng Zhan. *Nanoscale Confined Biominetic Catalysts: Synthesis, Characterization and Catalysis*. Ph. D. Thesis Hong Kong: The Hong Kong University of Science and Technology, 1998, 12
- 43 王知群, 闵恩泽. 层柱状催化剂. 见: 梁娟, 王善鉴主编. 催化剂新材料. 北京: 化学工业出版社, 1990, 52
- 44 黄贻琛. 无定形合金催化剂. 见: 梁娟, 王善鉴主编. 催化剂新材料. 北京: 化学工业出版社, 1990, 135
- 45 石秋杰. 非晶态 NiB 合金催化剂的性能及其改性研究: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 1998
- 46 Jacques Van Wontergem, Steen Morup, et al. *Nature*, 1986, 322: 864
- 47 Deng Jingfa, Zhang Xiping, Min Enze. *Appl Catal*, 1988, 32: 339
- 48 李同信, 李惠敏, 崔灿等. 催化学报, 1991, 12 (6): 483
- 49 彭少逸. 无机纤维催化剂. 见梁娟, 王善鉴主编. 催化新材料. 北京: 化学工业出版社, 1990, 107
- 50 黄工辉, 万惠霖. 催化原理. 北京: 科学出版社, 1983, 186

- 51 李作骏. 多相催化反应动力学基础. 北京: 北京大学出版社, 1990. 39
- 52 Hayward B O and Tranell B M W. Chemisorption. 2nd Ed. London: Butterworth, 1964
- 53 Clark A. The Theory of Adsorption and Catalysis. New York, San Francisco, London: Academic Press, 1970. 3
- 54 Ruthven D M. Principles of Adsorption & Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984
- 55 Thomas J M and Thoma W J. Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis. Chap. 8. New York: Academic Press, 1967
- 56 Sinfelt J H. *Cat Rev Sci Eng.* 1970, (3): 175
- 57 Galwey A K. *Adv Cat.* 1977, 26: 247
- 58 Boudart M. In: Eyring H, ed. *Physical Chemistry and Advanced Treaties*, 1975, 7 (7)
- 59 Wei J and Prater C D. *Adv Cat.* 1962, 13: 294
- 60 朱开宏等. 石油学报, 1985, 1 (3): 47
- 61 Callahan J L et al. *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 1970, 9: 134

第二章 工业催化剂的设计

第一节 引 论

一、经济和科技的发展对催化剂研制开发的推动作用

催化的经济重要性是十分巨大的。仅就 20 世纪 90 年代以来国际上催化剂市场销售额数值就可见一斑。全世界一年催化剂销售金额达 50 亿美元，其中美国就占 19 亿美元。催化剂市场主要是三大领域，各占一定比例。以美国为例，炼油催化剂占 36%，化学品生产催化剂占 33%，发射控制用环保催化剂占 30%，其他的催化剂占 1%。催化剂的费用估计为催化加工燃料产品价值的 0.1% 左右，为催化合成的石化产品价值的 0.22%。用这样的催化剂消耗值，根据其年销售额推算，全世界一年催化加工产品价值将为 24 万亿美元。这是一个庞大而惊人的数值，比许多工业化国家一年的国民生产总值还大得多。由于在过程经济中催化剂贡献的附加值远超过其自身的消耗值，故它的经济重要性必须是用其加工产品的附加值来衡量的，而不仅仅由其自身的经济价值。

催化加工产品的社会价值以及对人类生存和发展的意义，也是要充分估计的。尤其是近十几年来，催化技术已成为环境保护的关键技术之一，利用催化技术能有效地控制燃料加工和石化产品生产中的污染发射，降低汽车尾气中和发电厂排放废气中有害组分的发射。更大的挑战是通过开创全新的催化技术，创建环境友好的石油炼制工艺和石油化工工艺，为人类的生存和发展提供洁净能源和化工产品，以利社会持续向前发展。

翻开化学工业的变革和发展历史，可以清楚地看到催化剂的研究和发展起着决定性的作用。例如在 20 世纪 30 年代至 80 年代的五十年期间，炼油和石油化工中共创新了 63 种产品和 34 种新工艺，其中 60% 以上的产品和 90% 以上的新工艺都是基于催化技术的创建^[1]。这说明催化的关键作用不仅表现在炼油工业和石化工业的发展，而且表现在对整个社会的经济进步方面。

21 世纪，科技与经济的发展提出了许多新的挑战。仅就能源、环境和材料三大领域来说，对未来的催化科学技术创造了一系列新机遇和挑战，促使它向前发展。

在能源工业中，作为动力燃料的资源仍以石油为主，预计到 21 世纪 30 年代以前仍不会有太大的变化。由于资源等原因，能源加工的第一个挑战是原料油的重质化。重质油中重金属（V、Ni 等）和杂原子（S、N）含量高，氢含量相对降低，这给催化裂化工艺及催化剂带来极大的挑战。

在未来能源资源构成中，天然气用作发电热能、交通能源和民用燃料的比重会有所增加，尤其在我国更是如此。天然气资源都远离城市，长距离输送困难多、投资大，最佳方案是就地加工成液体燃料。这种以甲烷为主体、同时含有少量低碳饱和烃的资源，要直接加工成含氧的液态燃料，是能源工业中对催化科学技术的第二个重大挑战。研究

和开发甲烷直接有效地转化为甲醇，轻饱和烃直接转化成相应的醇或醚是未来能源工艺中的关键技术问题。

持续发展战略对环境科学提出了许多新的要求。炼油和化工过程提出要做到环境友好，零级排放；原料和产品要求是绿色的，即所谓绿色化学、清洁化工。要达到这样的要求，反应过程必然是高度定向的，选择性是100%的。这些无疑是极富挑战性的。当前对保护大气层、有效地控制化学物质所采取的战略措施，如减少或消除发射、降低废弃物排放和对已造成污染破坏的修补办法中，催化技术就能对这三种途径作出很好的贡献。例如，适应环保要求的新配方汽油燃料，它需要减少不饱和烃的含量，尽量降低S、N杂原子化合物，不含芳烃，添加提高辛烷值助剂（MTBE等），正是开发新的催化工艺才得以满足这些要求。又例如控制发射，催化技术在这方面也是起着关键性的作用。发射源有静态的（发电厂）和动态的（机动车尾气）两类。前者发射的 NO_x 是造成酸雨和光化学烟雾以及破坏臭氧层的主要化学物质，现主要采用选择性催化还原（SCR）工艺，用 NH_3 将 NO_x 催化还原，生成 N_2 和 H_2O ，催化剂是SCR工艺的“心脏”。控制动态发射的催化剂，就是所谓的三元催化剂，它能同时将未燃烧的烃、 CO_x 、 NO_x 三者分解除去，保证排放尾气的净化。这两类发射控制用催化剂需要量大，从1989年起，在美国催化剂商品市场上第一次超过炼油用催化剂量。

传统的大宗高聚物材料的生产，都是基于催化工艺。聚烯烃材料早期采用Ziegler-Natta型催化剂生产。近年来在W. Kaminsky研究工作的带动下，出现了茂金属型的所谓“单中心”催化剂，使聚合工艺又掀起一次新的飞跃，它对聚合物的分子量和立规结构具有卓越的控制能力，还可以基于聚合机理、催化剂与载体的相互作用以及过程工程的需要，对聚合催化剂和聚合材料的性能要求进行预先的分子设计^[2]。未来聚合物材料工业对催化技术提出的机遇和挑战主要表现在两个方面：一是基于石油天然气原料路载中聚合物单体或中间物新催化工艺的开发，以适应环境友好或绿色化工的要求；另一是基于生物质资源的生化聚合工程的开发。后者的挑战性极为突出，尤其是生物酶催化技术的模拟与设计是全新的领域，会给催化科学带来许多新的机遇。

综上所述，社会经济的需求与发展，科学技术的革新与进步，都是工业催化的源动力，会促进催化科学与技术不断向前。

二、工业催化剂的基本要求

所谓工业催化剂，是强调具有工业生产实际意义的催化剂，有别于一般基础研究用的催化剂。一种好的工业催化剂，应该具有三个方面的基本要求，即活性（activity）、选择性（selectivity）和稳定性（stability）或者说寿命（life）。这些内容参见本书第一章第二节。以下主要介绍对工业催化剂的其他要求。

1. 形貌和粒度大小

工业催化剂的形貌与大小，必须与相应的反应过程相适应。对于移动床或者沸腾床反应器，为了减少摩擦和磨损，球形的催化剂较适宜。对于流化床反应器，除要求微型球状外，还要求达到良好的流化粒度分布。对于固定床反应器，小球状、环状、粒状、碎片状等都可以用。但是，它们的形状和尺寸大小对流化床层的压力降影响不同。所以，对于给定的同一当量直径，各种形状催化剂按其对应床层产生的相对压力降，可排列成以下顺序：

环状 < 小球状 < 粒状 < 条状 < 压碎片状

床层的压力降不能太小，以保证反应流体穿过它时呈均匀分布为宜；太大会造成压缩气

流或者循环气的消耗。另外，催化剂的形貌、大小，还会关联到其自身的颗粒密度和反应器的堆密度，这些都是影响催化剂生产效益的重要指标。表 2-1 列出了常见的各种工业催化剂的形貌。

表 2-1 各种工业催化剂的形貌

形貌类别	反应床	代表形状	大的直径	典型图	成型机	提供原料
片状	固定床	圆柱	3~10mm		压片机	粉料
环状	固定床	环状	10~20mm		打片机	粉料
球状	固定床 移动床	球状	5~25mm		造粒机	粉料浆料
挤出品	固定床	圆柱状	0.5~3mm× 10~20mm		挤出机 成型机	浆料
特殊形状 挤出品	固定床	三叶形 四叶形	2~4mm× 10~20mm		挤出成型机	浆料
球粒状	固定床 移动床	小形球粒	0.5~5mm		油中球状 成型机	溶胶
微球	流化床	微球状	20~200μm		喷雾干燥机	溶胶淤浆
颗粒	固定床	不定形	2~14mm		粉碎机	团块
粉末	悬浮床	不定形	0.1~80μm		粉碎机	团块

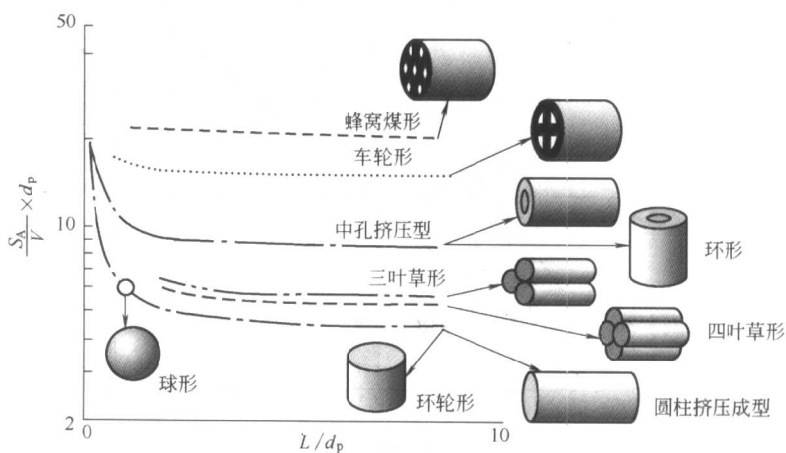


图 2-1 催化剂粒子的表面积对体积之比

控制催化剂粒子利用的几何因素，对于给定的催化材料来说，主要取决于外表面积对其粒子体积之比 (S_A/V)。凡几何相似形的粒子，其 S_A/V 反比例于一种特征维数，即直径 d_p 。对于这样的相似形， S_A/V 乘以直径 d_p ，得出一种无因次常数，反映出该形状的特征。图 2-1 绘出了固定床反应器中常用的某些催化剂形状的无因次常数 ($S_A/V \cdot d_p$) 与 L/d_p 的关系。

从图 2-1 中看出，蜂窝煤形、车轮形和中孔挤压型等比较相同的外径和长度的普通形颗粒能提供更大的 S_A/V 。因为在床层填充时压降和有效径向导热系数主要取决于粒子外径，故能提供更大 S_A/V 比的造型用于气相操作的绝热固定床反应器优点更多。用于非绝热列管反应器也是如此。催化剂形貌和粒度的选择，还关系到催化剂有效利用因子和反应的宏观动力学。

2. 机械强度

在催化剂的反应工程开发中，其机械强度是重要的性能指标。固定床要求催化剂颗粒有较好的抗压碎强度，如若不然，上层催化剂的质量负荷压力和气流产生的冲击力，会导致颗粒破碎，增加床层压降乃至被迫停车。另外，反应过程中的突然温升，压力波动，催化剂组成相变等所产生的应力集中，也会导致碎裂或粉化，造成许多不良后果。流化床要求催化剂颗粒有较强的抗磨损强度。流化会使颗粒之间、颗粒与器壁之间频繁摩擦和撞击，造成颗粒粉碎和粉化。化学侵蚀和热温的周期变化也会导致催化剂机械强度的下降。

根据催化剂的颗粒外形与尺寸，其机械强度可分成四种：①抗磨强度，阻抗催化剂在搬运、装填、翻滚过程中的磨损；②抗冲击强度，阻抗催化剂受负荷的冲撞，在更换催化剂时常从几米高处落入反应器中；③抗化变或相变引起的内聚应力强度，催化剂使用过程中，由于某些组分的氧化、还原变化，可能使之溶胀或收缩，产生很强的内聚应力，导致强度下降；④抗床层气压降导致的冲击强度。

图 2-2 和图 2-3 分别绘出了机械强度有关的数据，可供工业催化剂设计之参考。

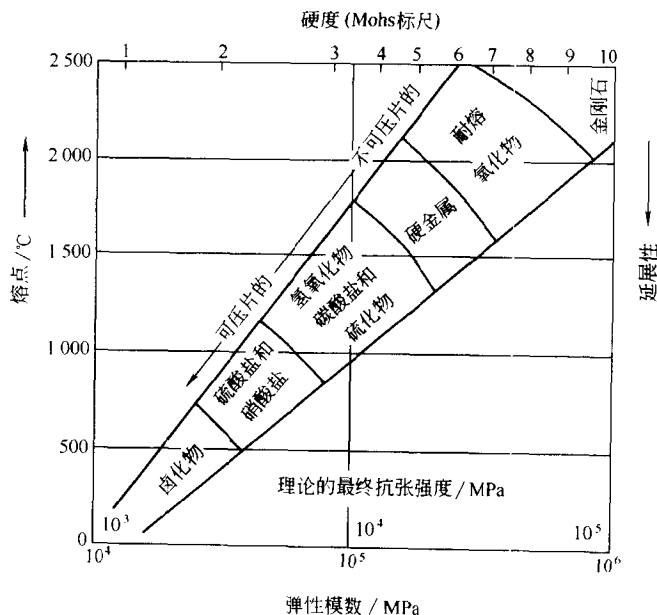


图 2-2 无机固体的熔点、硬度和机械强度的关系

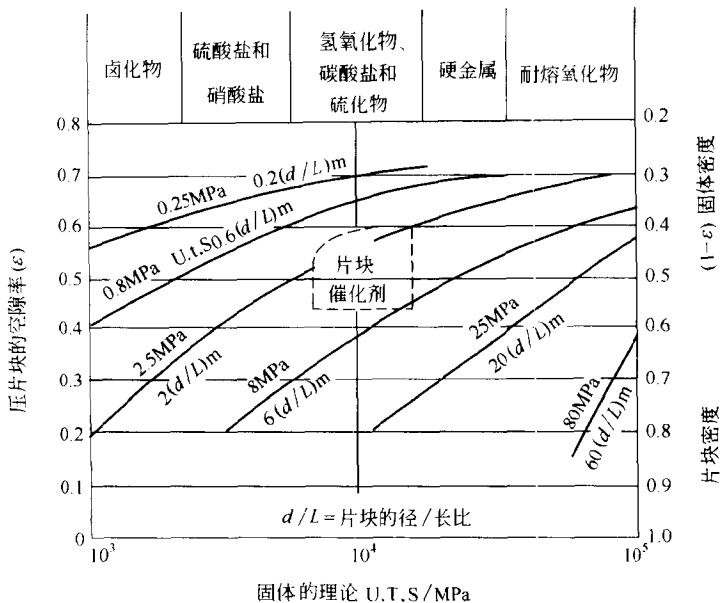


图 2-3 所需强度与颗粒空隙、成颗率的关系

3. 导热性能和比热容

用于强放热或吸热反应的催化剂，需要考虑其导热性能和比热容。高的导热性有利于降低催化剂颗粒内的温度梯度和催化剂床层的温度梯度。例如，乙烯氧化为环氧乙烷的催化剂，曾设计了环形载体和球形载体两种造型，计算结果表明，前者的床层有效导热系数增加了 70%^[3]，有利于解决这种高活性强放热反应的失控问题。

设计催化裂化催化剂，要特别考虑它的比热容大小。高的比热容有利于这种催化剂在大的热负荷下运转。因为烧焦释放出大量热，带到裂化反应器中供吸热的裂化反应进行。设计汽车排污套中的燃烧型催化剂，采用低比热容较有利，燃烧的氧化易于迅速将其带进高温区。

4. 再生性

当催化剂的活性和选择性逐渐丧失，不能继续使用时，就需要进行再生，即通过适当的方法进行处理，使催化剂全部或者大部分回复到它原有的催化性能。最通用的处理方法是燃烧除积炭，对于某些可逆性吸附毒物也可采用适宜的气体吹扫脱除，某些沉积在失活催化剂表面上的烃类物也可采用氢解的办法除去，在催化剂可以承受的前提下还可注入某些化合物再生。多次再生处理时连续二次之间的间隔越短，再生越重要。再生时除注意到活性、选择性外，还应注意保持其机械强度的完好。

三、工业催化剂研制开发的任务

工业催化剂的研究分两种情况，一种是全新工艺过程开发用的催化剂，从起始构思都是全新的；另一种是在已有催化剂基础上加以更新改造。

第一种情况是很少的。例如 20 世纪 70 年代以来，由于世界石油供求关系出现了经济的和政治的复杂因素，促使从甲烷氧化偶联制乙烯的开发研究。这是全新的工艺，开始专利催化剂文献基本没有，大家同在一个起跑线上，彼此都不存在专利法律的约束，故全世界成百家实验室将周期表中几乎所有适合做催化剂的元素都进行了实验，最终导致了有希望的

催化剂，其中一种是 LiCl/MgO 型的。这种全新开发的催化剂原始创新性越高，与其相联系的专利版税就越高。所以创新催化剂的研制要尽量避开别人的专利版权。

在已有催化剂基础上的更新改造是更多的情况。这种研究创新不属起始性的，属于改进性的。例如丙烯氨化氧化制丙烯腈催化剂，20 世纪 60 年代 Sohio 公司开发出 Bi-Mo-P 体系，属于起始性的专利。后来世界各大石化公司，包括中国上海石油化工研究院，在其基础上开发出各自多组元的丙烯腈催化剂。工业催化剂的研制开发任务绝大多数是属于这种类型的。

工业催化剂的使用单位、生产厂家和设计研制者所考虑的问题是各不相同的。使用单位关心的是催化剂促进反应的功能及其使用性质；生产厂家关心的是将催化剂作为一种产品的生产过程，当然也要考虑用户的特定需要；设计研制者集中考虑的是催化剂的构造（孔结构及其分布、比表面积、活性组分的分布、结构密度和颗粒密度等）、晶相特征（物相、固熔体、合金等）、电子结构（电子能级、元素价态、金属的 d% 特征等），以及表面的酸碱性、吸附性能和氧化还原能力等。三者之间通过催化剂的性能和使用效果联系沟通起来，通过不断改进完善达到最佳化。

第二节 工业催化剂设计方法

一、引言

工业催化剂的设计与开发，会涉及到许多学科和技术领域。催化剂多为无机材料，催化反应有无机的、有机的、高分子的，催化剂只能催化热力学上可行的反应，催化作用属于表面现象，故工业催化剂的开发需要较好地掌握无机材料、有机反应和物理化学原理等方面的知识。

一种催化过程的设计，包括催化剂在内，在原则上可以区分成三个不同的层次：第一个层次是在原子、分子水平上设计催化剂的活性组分、活性位，主要涉及催化材料和催化原理；第二个层次是在微观尺度的水平上设计催化剂的粒子大小、形貌和宏观结构；第三个层次是在宏观的尺度上设计催化反应的传递过程和反应器。三个层次之间的关联示于图 2-4。

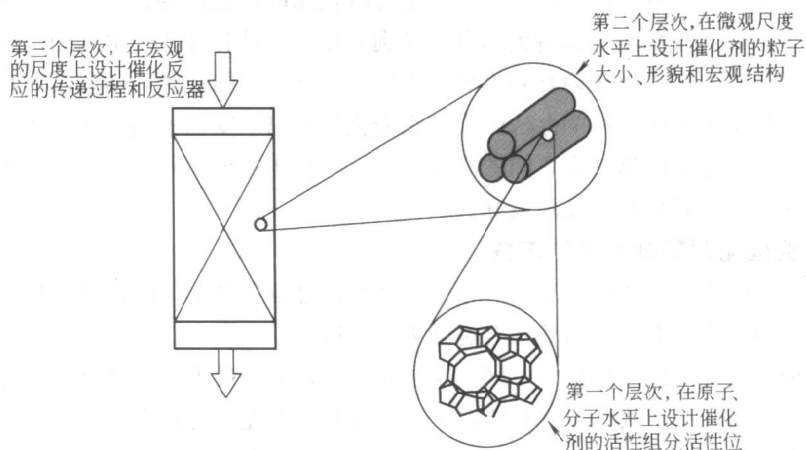


图 2-4 多相催化剂及催化反应系统的水平设计

故工业催化剂的设计除需掌握基础化学知识外，还需要较好地理解传递过程原理和反应工程学。催化剂的测试表征需用到许多现代技术。工业催化剂与相关学科及技术的关联示于图 2-5。

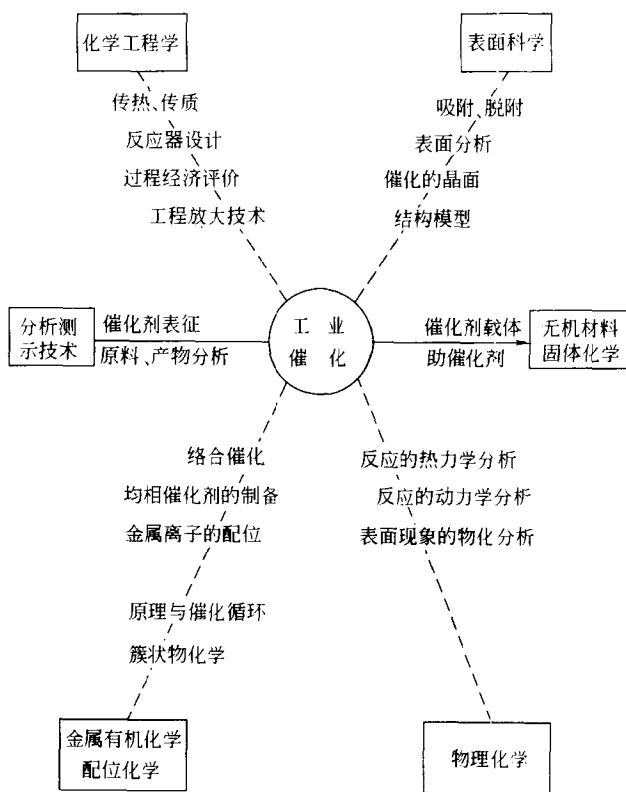


图 2-5 工业催化剂与相关学科及技术的关联

催化剂的设计方法，拟按三种方法讨论，即框图程序设计法、催化剂和催化反应类型设计法、计算机辅助设计法。

二、催化设计的框图程序

1968 年前后，英国的催化科学家 D. A. Dowden 根据当时的催化科学与技术的发展水平，在国际上第一次提出催化剂设计构想。他当时的想法是从催化反应出发，确定目的反应 (target reaction) 和寄生反应 (parastic reaction)；再根据这些反应的自由焓变和反应的形式 (如脱氢、加入氧等) 强化目的反应，抑制副反应；接着就是根据催化剂的属性 (酸碱性、氧化能力等) 预示和挑选实现这种目标可能的催化剂。这就是 D. A. Dowden 设计催化剂的方法论。

师从于 Dowden 的澳大利亚新南威尔大学的 D. L. Trimm 教授，进一步发挥了设计构想，并写成专著问世。他认为催化剂设计就是根据已确定的概念和催化原理，合理地应用现有的资料，为某一反应选择一种适合的催化剂。经过大量的实践和经验累积，现在已有一定的准绳来完成这一目的。催化剂设计过程应该是合理编排这些资料的过程。于是他就以开发全新的催化剂和改造更新原有催化剂的设计提出了一个合乎逻辑的程序，称之为催化剂总体设计程序，示于图 2-6，以此作为设计的科学基础。他也强调指出，设计毕竟是一复杂的过程，设计预测的可能是几种适当的催化剂，再经验证择优，预测结果的准确性也只能用验证

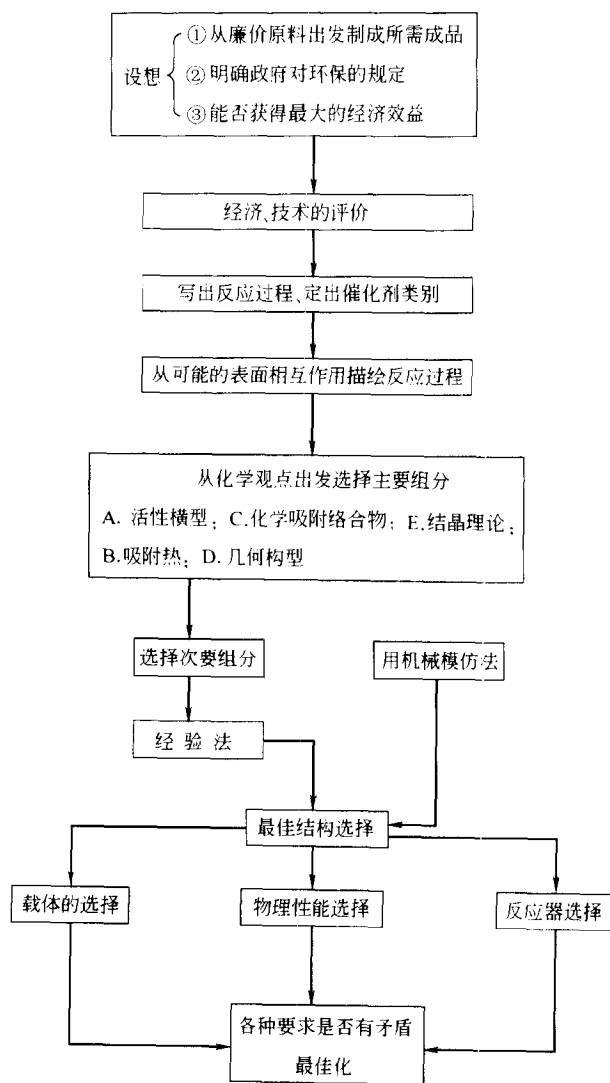


图 2-6 Trimm 的催化剂总体设计程序

试验加以考核。但是，采用这种适宜的设计方法，被测试的催化剂数量将会大大地减少。他还同时强调，他提供的方法仍处在发展中，包括他的问世专著，只能看作催化剂设计长河中的航标，而远非终点。

20 世纪 60 年代中期，日本学者米田幸夫 (Yukio Yuneda) 提出数值触媒学，将多相催化剂的化学特征数值（如酸、碱性和氧化能力的强度分布）与反应基质的分子物性（如热力学数据、量子化学的反应指数等）进行线性关联，接着又将催化剂的变量挑选出结构上的钝性、结构上的敏感性与催化反应速度和选择性数值进行关联，以预测催化剂的制造与筛选^[4]。他就新反应的探索，代用催化剂的开发和已有催化剂的改进，与御园生诚 (K. Missono) 共同提出了催化剂的设计程序，示于图 2-7^[5]。

他们同样强调其设计程序是处于发展中的，并结合数值触媒学对今后的展望强调了三点：一是物性数据的测定，建议采用多种现代谱仪测定表面结构、元素价态、酸碱强度分

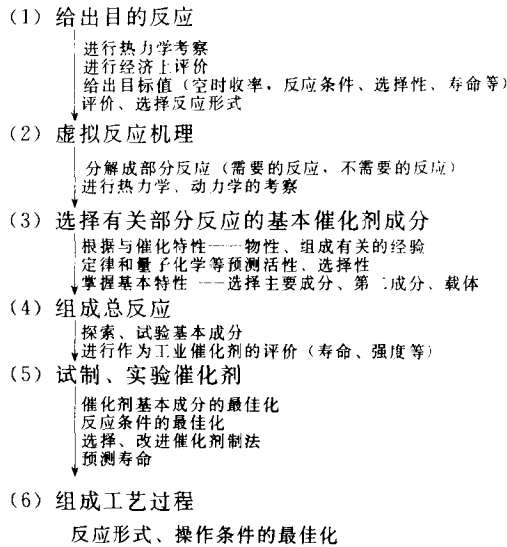


图 2-7 催化剂设计程序 (省略反馈过程) (米田幸夫、御园生诚联合提出)

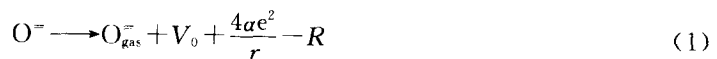
布的原位 (In situ) FT-IR 法和 ESCA 法研究; 二是建议大学与企业通力合作, 发现问题靠大学, 承担新催化剂的实践靠企业, 如 20 世纪 50 年代 Linde 公司开发的沸石催化效应, 70 年代以来的杂多化合物催化体系的研究; 三是开发计算机的辅助设计, 编制催化剂数据库, 开发催化剂设计的人工智能系统。米田幸夫和御园生诚的这些建议对推动工业催化剂的设计研究和开发, 起到了积极的作用。

综合上述几位学者对催化剂设计的构思, 推荐出催化剂设计框图程序于图 2-8。它包括 12 个步骤, 可应用于全新催化剂的开发; 对于原有催化剂的更新改造, 可以根据实际已有的资料数据或需要, 省略其中的某一步或某几步。后面拟针对催化剂的组成设计作进一步论述, 使之更具有实用参考价值; 然后就使用催化剂的环境设计作适当讨论, 作为催化剂粒度、形貌设计的参考。

(一) 催化剂主要组分的设计

催化剂的设计, 最主要是寻求主要组分。关于主要组分的选择可以遵循某些基本原理, 如基于吸附作用, 也可以基于反应分子活化模式分析, 还可以基于催化几何构型因素等。这些方法可能各有一定的作用, 也可能全然无效。但应有所了解, 可以尝试。

(1) 基于键合理论设计催化剂主要组分 催化作用涉及到配位化学键合, 有三种理论解释这种键合, 即价键理论、分子轨道理论和晶体场理论。Dowden 曾采用晶体场理论设计并解释了 O_2 、 H_2 、 H_2O 等分子在离子型晶体上的活化吸附与吸附态。他设计用 MgO 作吸附剂。对于完整的菱镁矿晶面 $[001]$ 面来说, 每个表面离子位于金字塔构型的中心, 各表面原子的电子能态可用已知的整体状态法加以测定, 即把 O_2 的解离活化吸附分解成三个连续的过程: 先从晶面上除去格子氧 O^-



再变 O_{gas}^- 为 O_{gas}



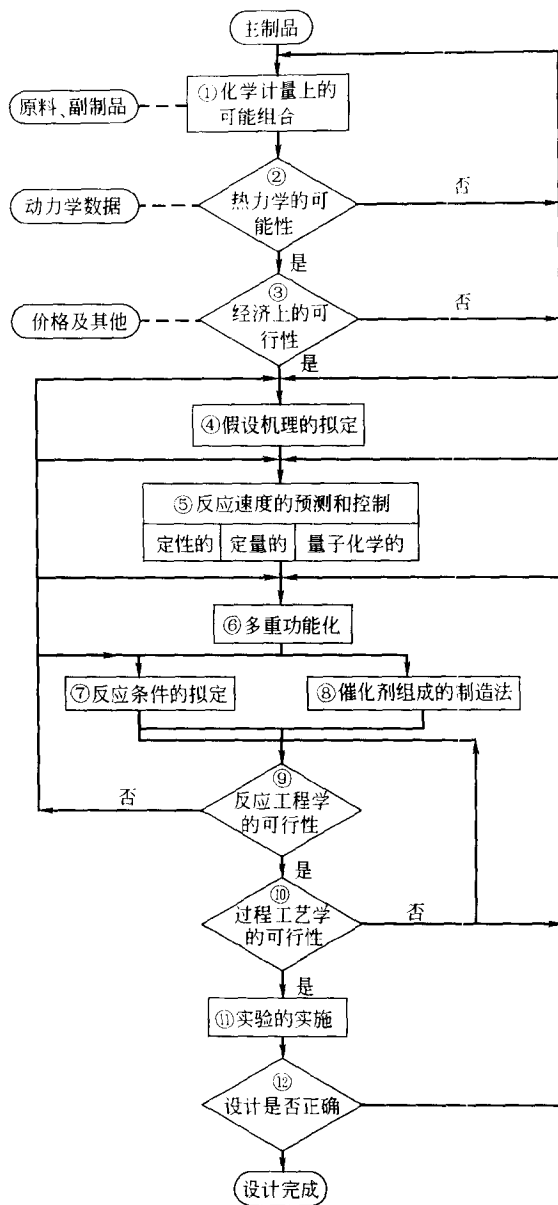
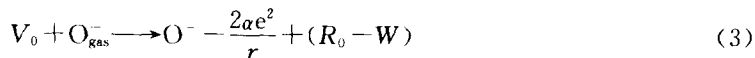
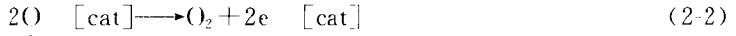


图 2-8 催化剂设计框图

最后将晶格中的 O_{gas}^- 位被吸附氧取代



此三过程的加和组成氧的化学吸附。此中 V_0 为空位， α 为 Modelung 常数， e 为电子电荷， r 为离子半径， R 为相邻 O^- 间相斥能， R_0 为相邻 O^- 离子相斥能， E 为电子亲和能， W 为格子极化能。将实验测得的 R_0 、 R 、 W 、 E 和 $\frac{2\alpha e^2}{r}$ 等数据代入求算，就可得出表面氧吸附的电子能态为 -9.4eV 。如果再将晶格不完整性（通常会如此）考虑进去，在 MgO 情况下由于 Mg^{2+} 空位造成电离能 $\left(\frac{4\alpha e^2}{r}\right)$ 和格子亲和能 (E) 发生变化，最后得到的数据为



(2-1)×2+(2-2) 就得出 2N₂O 催化分解为 2N₂ 和 O₂。因为 n 型半导体给出电子 e⁻，p 型半导体接受电子 e⁻。此处要求 p 型，事实上 p 型半导体为活性催化剂。理论研究表明，对于许多涉及氧的反应，p 型半导体氧化物（有可利用的空穴）最具活性，绝缘体次之，n 型半导体氧化物最差。活性最高的半导体氧化物催化剂，常是易于与反应物交换格子氧的催化剂。N₂O 的催化分解、CO 的催化氧化、烃的选择性催化氧化都遵循这种规律。NiO 和 CoO 都是 p 型半导体，在 400℃ 以下对 N₂O 的催化分解有较好的活性。

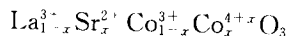
(2) 基于活化模式和基于经验规则设计主催化组分 这两方面的内容将在第二种设计方法中一并讨论。

(二) 催化剂次要组分的设计

由于催化剂主要组分在活性和选择性方面不够理想，经试验检验和考证突出了要加以调整，需要加入另外的组分以资促进，其加入量远小于主组分，谓之次要组分。次要组分的作用和功能可以是助催化剂、抑制剂、隔离剂等，这些不包括载体。

研究次要组分的设计方法大体可分成两类。第一类方法是针对问题的症结所在，运用催化科学的一般知识加以解决，着重于实用性，简易可行。例如，设计烃类异构化催化剂要有酸性组分，但不希望酸性太强，不然会导致裂化产物。要降低催化剂酸位就加入碱作次要组分毒化一部分。

第二类方法是通过催化机理的研究，弄清催化作用细节，以便对催化剂进行最佳的精细调节，机理研究正确就能取得非常有效结果。机理研究很费时，且不保证一定正确可靠。机理研究广泛采用现代的分析谱仪技术研究表面过程，包括吸附、反应、脱附乃至迁移传递等，如 FI-IR、XPS、TPD、TPR 都很有效；早期采用同位素标记化合物也很有启示。通过反应机理研究催化剂次要组分的设计中，需要知道某一特定变化对反应机理造成的影响。现代发展了两种较有实用的方法：一种是研究催化剂的类似物，可以通过控制初始催化剂一种组分的位置或价态进行调变。这样类似物催化剂体系有钙钛矿型、白钨矿型、硫钾钠铝矿型等。下面以钙钛矿型为例说明之。该物的组成式为 CaTiO₃，在此族系中有众多混合氧化物，通式为 ABO₃，他们都有相同的晶体结构。作为催化剂，其催化活性与其表相及体相的化学物理性质紧密相关联，在维护其基本构造不变的前提下，包括阳离子物种和阴阳离子空位等组成可以广泛地变换，以调节催化活性和选择性。这类体系累积了极多的结构性能信息。用作催化剂设计（含主要次要组分）的对策有 A、B 位元素的选取，价态和空位的控制，B 位两种阳离子的协同效应，催化剂表面积的增加作用等。例如，LaCoO₃（属 ABO₃ 型）设计用于 CO 氧化型催化剂，其活性强弱取决于 B（=Mn、Fe、Co 等）位元素的种类，LaCoO₃ 是活性最高的。为了进一步促进其活性，将晶格中 La³⁺、Sr²⁺ 部分取代造成电荷不平衡，导致 Co³⁺ 的相同份额由 Co³⁺ 氧化成 Co⁴⁺，故分子式变为：



因为式中 Co⁴⁺ 属于非正常价态，趋于部分还原，从晶格中放出了 O⁻ 离子，增强了 Sr²⁺ 部分取代 La³⁺ 形成的催化剂的氧化能力，故催化活性增强。这种控制 B 位元素价态办法，是次要组分设计的有力工具之一。这种价态变化和氧空位的形成，关联于每种钙钛矿型结构的热力学稳定性、温度和体系氧分压，要针对具体的对象具体分析。提高这类催化剂的活性，还可以将 ABO₃ 分散于 ZrO₂ 型载体上，起表面积增强作用。

基于催化机理研究设计次要组分的另一种方法，是利用制备足够小的金属簇状物 (metal cluster catalysts)，可以消除载体的影响，除了极邻近的效应外，再无别的配体效应 (包括电子效应和几何构型效应)。这种多原子的簇状物可以有两种以上的不同金属组分，可以考察主、从效应。问题主要在对簇状物的特定属性了解很不够，如何根据需要进行变化，又如何有效地对变化加以控制。故据此作为设计第二组分的方法还有待发展和完善，只能作为一种潜在的有发展前途的工具。

三、催化剂的类型设计法

固体催化剂可以分成不同的类型，如金属、合金型；半导体氧化物、硫化物型；固体酸、固体碱型；复合氧化物以及近年来发展迅速的沸石分子筛型等。作为模型研究的催化剂体系还有单晶材料型、金属薄膜型、负载的金属簇状物型以及近两年发明的玻璃金属型等。大量工业应用的催化剂主要是前述几种。这些工业催化剂不仅材质互不相同，而且制作方法也是彼此各异，他们在各自催化的反应领域中平行地发展，共同促进和完善催化科学技术这门学科。从催化剂设计的角度出发，可以根据长期实践中总结归纳出的经验规则和定律，结合催化作用原理进行有效设计。

(一) 块状 (massive) 金属催化剂

金属催化剂是一类重要的催化剂，他们广泛地应用于化工、炼油和环保等过程。此处所指的块状金属催化剂，主要限于金属以特定的分离的金属相形式存在的那些催化剂，如氨氧化制硝酸的贵金属催化剂、甲醇氧化制甲醛的银催化剂、加氢用骨架镍催化剂等。许多含有化合态金属的催化剂不在此系列。金属适合于做怎样类型的催化剂要看其对反应物的相容性 (compatibility)。发生催化反应时，反应物与催化剂要相互作用，但除表面外不得深入体相内，此即相容性。例如过渡金属对加氢脱氢是很好的催化剂，因为 H_2 很容易在金属表面吸附，反应不进行到表层以下。但是，一般金属不能作氧化反应的催化剂，因为他们在反应条件下很快被氧化，一直进行到体相内部。只有贵金属 (Pd、Pt) 包括 Ag 在相应的温度下能抗拒氧化，可用作氧化型催化剂。故对金属催化剂首先要认识其相容性。

1. 熔融态催化剂

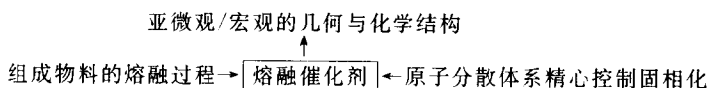
采用熔融法制备多相催化剂为数不多，主要因为这是一种耗能的高温熔融过程。近年来开发了摩擦化学法 (tribo-chemical procedures) 和火焰水解法 (flame hydrolysis)，后者类似于湿化学的溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 过程，特别是前者尚处于研究开发的初期阶段。熔融态催化剂是无载体的，属于非负载型催化剂的一个小分支，不应将其与非负载型催化剂等同起来。传统的制备法是将组成的原子经高温熔融形成所需要的块状物，这是原子混合分散过程，遵从热力学规律，有大量的相图数据和精细结构研究资料，金属冶金学能提供完整的制备工艺和产品性能表征。将熔融催化剂的制备步骤与湿化学沉淀法对照于表 2-2 中。

表 2-2 固体催化剂熔融法和湿沉淀法主要反应步骤

反应步骤	熔 融 法	湿化学沉淀法
原子的混合	在熔融态	在溶液态
产物特征	可能为合金,常为互化物	常为溶剂配合物
组成修饰	用挥发组分,常用热化学还原	常用溶剂配位交换
固化操作	步冷或骤冷,控制化学结构和长程有序极为重要	沉淀,难于挖掘具有分子均匀的微细粒子
焙烧	不需要	用以脱除溶剂,进行复杂反应,难以控制
成型	碾压、筛分、拉丝、造粒	加压挤出成型

对比两种方法可以清楚地看到，制造反应过程的动力学差别将会导致不同的亚微观和宏观结构，这些严重地影响到催化剂特性，故需要对这些分析上难以表述的参数严加控制，以便得到确切的原子排列或者局部电子结构，正是这些结构参数决定着给定材料的活性中心分布和丰度。据此可以认为，在某些特定情况下只得采用熔融这种耗费的方法，因为除此之外得不到最终催化剂的最佳亚微观和宏观结构。熔融法制成的催化剂，允许在原子分散态将结构组元结合，而不需要在溶液态或固态中混合。熔融提供了引发固有的原子水平分散的分布方法，采用精心控制的固化过程能保证熔融态介稳结构直到使用的操作温度。在熔融过程中，像合金化簇状物或者说OXO络合物这类的“分子”行为有可能发生，催化剂最终短程的有序是预定的。贵金属与前过渡元素之间藉熔融法制成的合金都是这方面的例证。

根据上述的分析，熔融块状催化剂的设计主要控制两个方面：一是组成原料物的熔融，二是原子分散体系的精心控制固相化，二者的结合达到最终催化剂具有希望的亚微观/宏观几何和化学的结构。可以简要图示于下：



从理论上还需要进一步说明两点：一是熔融态下化学结构的预示。组成物料结构单元（原子、离子、分子）的运动，受控于 Brownian 运动式的统计分布，也受控于物系的化学位和施加的外场（如机械搅拌力场、气体散出的扰动、电弧熔融炉产生的电场等），促使各向异性运动和浓度梯度出现，给预示带来困难。二是熔体的步冷或骤冷才能达到所期望的介稳结构。一般温度梯度要在 100K/s 以上。用于设计多组元反应混合物系相图所需的 T/t 峰值基本没有，这也给熔融催化剂的预设计造成困难。文献中有少许的经验规则可供参考^[7]。如指出当急冷速率在 100~10 000K/s 之间时，可导致熔体长程有序结构得以修饰，在如此快速的固化下，克服结构组元运动所需活化能的时间太短，使之来不及达到平均自由步长与结构组元维数相当，故熔体的单元混乱取向得以保持，最终得到玻璃态。有关无定形金属催化剂具体制备将在制备章节中另述。

2. 骨架金属催化剂

自从 20 世纪 20 年代 M. Raney 发明了骨架 Ni 催化剂以来，后来又有了骨架 Cu 催化剂，他们分别由 Ni-Al 或 Cu-Al 合金制造，再后又发展了骨架 Co、Pt、Pd 等二元合金系催化剂，最通用的仍然是骨架镍和骨架铜，都用于催化加氢。镍活性高，铜次之，但骨架铜选择性更好，现在多用于腈类的选择性加氢反应。骨架金属催化剂的主要优点是易于以活性金属相形态储存，不像一般负载型的金属催化剂，先用氧化物形态负载于载体上，变成活性相时要预先还原处理；制备也比较简单，需要使用前用苛性碱浸处即成，且批量制造时均匀性和重复性都很好，颗粒大小也易于控制；BET 表面实质上都是金属表面，对骨架 Ni 可达 100m²/g，骨架 Cu 为 30m²/g，故活性高，抗毒能力强，金属耗量成本低，可根据不同反应床层的需要或成型为大颗粒状（固定床）或微粒粉状（浆态床），所有骨架金属催化剂都有极好的导热性能。

骨架金属催化剂制造程序并不复杂，二元金属系主要是选好活性组分（Ni、Cu 等）对骨架支撑物（Al）的适当比例，采用感应电炉和石墨坩埚在熔点温度区熔化成合金，再根据应用需要造粒成型，配制适宜的碱液沥取活化，用液体（一般为水，最好用异丙醇）储存待用。从设计角度考虑，主要优化所需的活性和选择性，是否需要加入第三组元金属，再就

是针对特定的用途进行优化。

制备组成的优化主要依据相容二元、三元合金相图^[8]。对于 Ni-Al 合金系来说, 组成含 42%Ni (质量分数) 的对应于 NiAl_3 ; 含 60%Ni (质量分数) 的对应于 Ni_2Al_3 。通常工业上应用的骨架镍催化剂多系含 50%Ni, 其中含 58% Ni_2Al_3 (体积分数), 42% NiAl_3 (体积分数) 和 2%的共熔体 (体积分数)。对于 Cu-Al 合金系来说, 组成含 40%Cu (质量分数), 60%Al (质量分数) 合金制成的催化剂, 加氢活性最好, 而大多数通用的铜铝合金, 含二者各 50% (质量分数), 内中主要含纯 CuAl_2 相和少量 Al-CuAl₂ 共熔体。采用第三组元助催的骨架镍催化剂, 组成的优化在于第三组元金属 (Co、Cr、Fe、Mo、Cu 等) 及其含量。文献推荐的一种选择性加氢催化剂, 组成为 58%Al (质量分数)、37%~42%Ni (质量分数), 第三组元含量为 0~5% (质量分数), 后者的最优含量分别为 Mo=2.2% (质量分数), Cr=1.5% (质量分数), Cu=4.0% (质量分数), Co=2.5% (质量分数) 以上。其中以 Mo 的助催效果最好。沥取活化时用苛性碱除去 Al, 优化参数包括碱浓度和沥取温度。碱控制得当既有利于将铝以 NaAlO_2 形式除去, 又防止了氢氧化铝沉积的生成, 推荐采用 20%~40% (质量分数) 的 NaOH。沥取温度对制得的骨架催化剂的孔结构和表面积影响较大, 升高温度导致表面积下降, 微晶长大, 类似于烧结^[9]; 温度过低沥取速度太慢, 应优化达到最佳宏观结构的催化剂。对 50%Ni (质量分数) 合金用 40%NaOH (质量分数) 沥取, 以 323K 为宜。对 50%Cu (质量分数) 合金用 40%NaOH (质量分数) 沥取, 最适宜的温度为 293K。

优化设计特定用途的骨架催化剂, 主要有 Zn 助催的骨架 Cu-Zn 催化剂, 一个可用于低温合成甲醇, 取代共沉淀的 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂; 另一可用于水煤气变换反应, 取代现行的 WGS 催化剂。这两种优化设计的骨架 Cu-Zn 催化剂有较大的潜在应用前景, 而且还有可能应用于其他的催化反应, 包括甲醇脱氢制甲酸甲酯、甲酸烷基酯水解制醇等。用于低温合成甲醇催化剂的最佳组成 (质量分数) 为 50%Al, 33%~43%Cu, 7%~17%Zn^[10], 用于水煤气变换催化剂的最佳组成 (质量分数) 为 42.2%Cu, 43.5%Al, 14.3%Zn^[11]。所有这些骨架 Cu-Zn 催化剂, 在活性和选择性方面都超过原有的催化剂。

(二) 负载金属催化剂

很多工业实用的催化剂是金属负载型的, 将一种或几种催化活性的金属组分负载于高表面积载体上, 其主要目的在于最佳分散催化活性组分, 且稳定化防止烧结。研究负载型催化剂的论文很多, 其内容多系具体的制备方法和表征研究, 有关设计所需要的概念和逻辑分析的很少。因此, 这类催化剂的设计仅限于讨论: 给定催化反应所需要的活性中心性质或活性组分及其在分子水平上的再现性, 包括中心元素的氧化态、配位体的性能与对称性, 尤其是载体的构型与键合、配位数和配位不饱和等。负载催化剂的制备步骤关键是两步, 一是将活性组分前躯体以分散的形式沉积于载体上, 二是将这种前躯态转变成所希望的催化活性态。故本节的设计分成三小节论述, 先选定活性组分, 继而讨论负载与活化两个步骤。

1. 金属催化剂活性的理论分析

国际上著名的催化大师 Somorjai 曾多次在不同场合指出, 为什么金属是很好的催化剂? 为什么 d-电子过渡金属是好的催化剂? 这是与金属结构特别是表面结构的特性相联系的。金属有着裸露的表面, 这意味着其表面至少有一个以上的原子配位不饱和; 从能量上来说, 这种部位处于能量非稳或介稳状态, 故对表面区的气态物质有很强的吸附趋势。根据金属结构和结合的能带理论或价键理论计算分析, 过渡金属表面能将一些双原子分子顺利地解离吸

附，然后将这些解离的原子提供给另外的表面反应分子或中间物。 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 等是重要的键能传递的双原子分子，故过渡金属表面能成为既使分子解离吸附又能释放原子与其他分子反应过程的热力学推动力。过渡金属在催化反应中的重要作用之一是能提供从解离吸附开始，经过表现多次键的生成和断裂的复杂重排过程，直到生成反应产物并最后脱附这一系列复杂的催化过程。

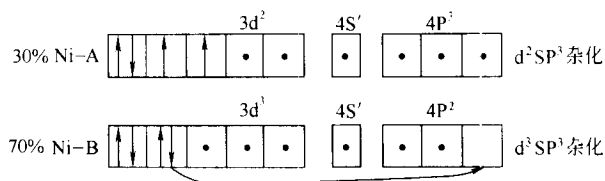
金属表面还有另外的独特性质，即各种可利用的反应中心的密度很高。这是因为不仅其最上层的原子可以成为结合中心，即同时和1、2、3、4金属原子成键的可能，次层中的原子也有成键的可能性，而且许多实验证明了这种可能。所有这些位置相互靠近的程度，都在吸附物种表面上停留时间内，通过扩散可以达到的距离之内。这样一来就有许多其他可能的成键格局。这两方面的特性结合在一起，使金属作为催化剂能在那么多的催化反应中既活泼又有效；又由于结合位置的多样性，使几个竞争反应的相似几率发生，从而降低了反应的选择性。故挑选金属作催化剂时，首先是选择设计好活性中心的利用，同时也要选择屏蔽某些金属结合位，通过加入合适的共吸附质以改变另一些吸附位，这就构成了催化剂设计配方的组成部分。

为什么d-电子过渡金属是好的催化剂，金属能带结构理论用d-空穴概念解释催化活性变化。以Ni催化剂为例说明之。Ni原子的3d壳层有 $3d^8 4s^2$ ，当Ni原子凝聚成金属Ni时（金属原子之间有凝聚作用，这是金属之所以具有较大导热性、导电性、展延性和机械强度的原因），原子间发生相互作用，轨道发生重叠或称简并，能带变宽，其3d与4s重叠较多，影响到d-带的填充度。Ni原子的10个电子中平均9.45个填充到3d带上，余下的0.55个填充到4s带上。因为d-带能填充10个电子，故保留有0.55空穴。其他的过渡金属有类似的情况，如金属Co为0.75空穴，金属Fe为0.95空穴。非过渡元素d-带完全填满。d-带空穴越多，则该金属从外界获得电子或吸附反应物与之成键的能力越强。不同的过渡金属d-带空穴不同，其催化活性就彼此相异。

例如，苯加氢制环己烷，采用Ni为催化剂，因为金属Ni d-带空穴多，故活性好；如若同一反应，采用Ni-Cu合金作催化剂，因Cu为非过渡金属，d-带填满，形成合金后，Cu的d电子向Ni的d-带上流入，导致Ni的d-带空穴减少，故加氢活性下降。又例如苯乙烯加氢生成乙苯，同样用金属Ni作催化剂，活性很高；但用Ni-Fe合金作催化剂，按理活性应更好，因为Fe的d-带也有空穴，但活性反而下降。原理论解释为d-带空穴不是越多越好，过多可能吸附键合太强反而对催化不利。实际上严格的能带模型是很不精确的。20世纪80年代中期，Somorjai根据分子表面科学的最新成就，提出了一种新的金属催化理论^[12]，与能带结构理论的定性结果仍保持一致，但概念完全不同。新理论认为：d电子金属的d-带，是与s电子态和p电子态叠加简并的，能够提供高浓度的低能电子态和电子空穴态，由于这些低能简并的电子能态的存在，且浓度很高，就允许电荷涨落、电子组态涨落和电子自旋态涨落，这对化学键的破坏和形成是十分有利的，故对催化作用是理想的。这些涨落过程，发生在高配位数的金属中心处，根据该中心位于晶面的不同部位，可以计算出其空穴态的密度(n)，它是电荷涨落几率的尺度。如在Ni(111)表面上 $n=0.38$ ，在台阶顶 $n=0.25$ ，在台阶底 $n=0.52$ 等。活性中心的原子配位数越高，电子空穴态密度越高，故具有台阶、棱等高活性中心，对催化反应较有利。

催化活性与d%特征的关系，是20世纪50年代后期开始讨论的催化价键理论。金属结构的价键理论出自于美国的化学家L. Pauling。对于d电子金属提出有两种不同性质的d轨

道，一种是由于 dsp 杂化的，用作相邻金属原子间的键合，称为成键 d 轨道；另一种仍为未键合的原子 d 轨道，与金属的化学吸附能力有关。以 Ni 为例说明之。形成金属镍时，每个 Ni 原子用六个 dsp 杂化轨道分别与周围六个 Ni 形成金属键。磁化率的测试表明，金属镍中有两种共存的电子结构状态。因为磁性是由原子 d 轨道的不成对电子引起的，理论推测这两种结构分别为五价镍 ($Ni-A$) 和六价镍 ($Ni-B$)，含量分别为 30% 和 70%，各自电子结构和杂化轨道示于下图：



价键理论提出概念，表达成键轨道中 d 轨道占有成分，称为 $d\%$ 特征。如图所示 $Ni-A$ 中为 $d\% = 2/6$ ， $Ni-B$ 中为 $3/7$ ，故金属 Ni 的 $d\% = 30 \times 2/6 + 70 \times 3/7 = 40$ 。采用类似的方法，可以推算出其他过渡金属的 $d\%$ 特征，相应的数据列于表 2-3。

表 2-3 过渡金属的金属键中 $d\%$ 特征

ⅢB	ⅣB	V B	ⅥB	ⅦB	Ⅷ ₁ B	Ⅷ ₂ B	Ⅷ ₃ B	I B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
20	27	35	39	40	39.5	40	40	36
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
19	31	39	43	46	50	50	46	36
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
19	29	39	43	46	49	49	44	

金属键的 $d\%$ 特征数据常以经验方法与化学吸附或催化数据关联起来。对于气体在金属表面上的化学吸附，可以利用尚未饱和的成键杂化轨道，也可以利用未键合的原子 d 轨道。由于后者所处的能级比前者高，因此吸附首先在未成键的 d 轨道处，但从成键叠加的最大原则要求，杂化轨道叠加大，形成的吸附键更强。对于催化反应来说，以烯烃的加氢为例，过渡金属中许多都具有加氢活性，其顺序如下：



可以将这些金属的催化加氢活性与其 $d\%$ 特征对画于图 2-10。

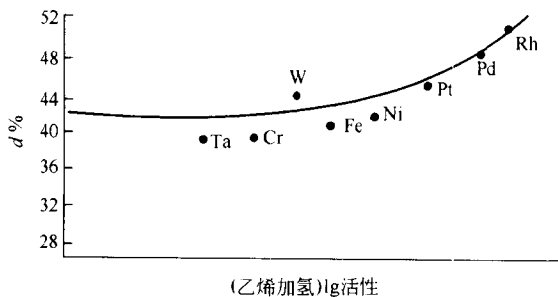
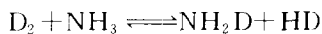


图 2-10 过渡金属乙烯催化活性与 $d\%$ 特征

过渡金属催化剂也是氢与氘同位素交换反应的良好催化剂。例如：



用 Rh、Pd、Pt、Ni 等一系列过渡金属催化，其交换反应活性与过渡金属的 $d\%$ 特征之间也有很好的特性对应关系。金属的键合中， $d\%$ 特征越大，表明 d 轨道填充越满， d 空穴就越少。这里所说的 d 空穴与金属能带理论所说的 d 空穴基本相似，都是定性的、半经验性的概念，可用于对金属催化实验结果进行关联。

除此之外，文献中还有用金属晶格几何构型参数讨论催化活性的，还有从金属离子的“硬”、“软”度讨论的。

2. 活性组分的负载

首先是负载方法的选择，现在常用的方法有浸渍法、离子交换法、锚定或称化学嫁接法、接枝法、敷散法和润湿法等，其中使用得最多的仍是浸渍法和离子交换法两种，近年来沉积沉淀法尤其是化学沉积法有了新的发展。

从设计优化的角度考虑，浸渍法的影响因素较多，优化的余地较大，研究工作也较为深入，已接近达到分子设计水平。浸渍法根据载体孔隙空间是否充满浸渍液溶剂区分成毛细管浸渍和扩散浸渍两种，各有不同的影响控制因素。

毛细管浸渍又称为干浸法，开始时载体孔隙空间仅为室温空气，当含有活性组分前躯体的溶液与干载体接触时，浸液与载体孔隙间产生毛细管压力，驱使浸液进入孔内，此压力是很大的，可达几十到上百兆帕 (MPa)，孔内空气被压缩最后为浸液取代。在所有干浸中孔隙体积 V_p 与浸液体积相等，最后孔隙外是无过剩浸液的。毛细管浸渍法主要优化三个参数：一是浸渍的热效应，用固-液界面取代固-气界面会导致体系很大的自由能下降，释放出很强的热效应会带来影响；二是毛细管渗透压很大，载体孔隙壁有时可能承受不了，会影响其机械强度；三是毛细管浸渍速度，浸渍时间的控制，一般数秒钟，主要考虑孔内空气的压缩和最终到大孔中气泡的消除。浸渍时间的长短与活性组分定位的深度有关：在外扩散区可浅一些，动力学区居中，内扩散区要更深一些。

扩散浸渍法又称为湿浸法。在浸液接触载体之前先用溶剂将其孔填满饱和，催化活性组分借助浓度梯度扩散进入内孔壁。与毛细管浸渍不同，这时不会产生放热效应，也不会孔隙内产生高的压力，浸渍时间明显要长很多。由于浸渍过程中溶质的扩散迁移作用，会发生从大孔转移到小孔的迁移，造成分布不均匀，这是扩散浸渍法的主要特征。为了改善这种情况，采用保持颗粒外浸液浓度始终恒定不变的办法，显然达到均匀浓度理论上需要无限长时间，P. B. Weisz 提出松弛时间常数概念 (τ)，它表示非常接近平衡所需时间^[13]：

$$\tau = \frac{R^2}{D} \times \frac{\beta}{\epsilon} \times K = \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \quad (2-3)$$

式中 R 是长度参数 (颗粒为球状时为半径)， D 是溶剂中前躯体的扩散系数， β 是弯曲因子， ϵ 是孔隙分数， K 是前躯体与载体相互作用系数 (无作用时 $K=1$)， $D_{\text{eff}} = \epsilon D / \beta K$ 为有效扩散系数 (指活性组分在固体颗粒内)。 β 值在 1.3~10 之间，多取 2~5； ϵ 多在 0.3~0.7 之间，在液相中 D 一般为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ，假定粒子半径为 2mm， $K=1$ ，则

$$\beta=1.3, \tau \approx 3\text{h}$$

$$\beta=1.3, \tau \approx 12\text{h}$$

由于 τ 正比于半径平方，降低颗粒大小就会显著缩短达平衡所需时间。当活性组分与载体间

无明显相互作用时，制备负载催化剂一般不采用扩散浸渍法。为了改善传统的浸渍法，现在操作工艺和设备上作出了一系列改进，如采用非水溶剂和表面张力大的溶剂浸渍，采用加热条件浸渍和流化浸渍，用蒸气态、熔盐态进行浸渍，采用混合组分和具有竞争组分浸渍等。

负载型催化剂的操作性能，很严格地依赖于活性组分在载体内的分布。浸渍法制得的催化剂主要有四种分布类型：A—均匀分布型；B—蛋壳结构型；C—蛋白结构型，活性组分较集中于内层，形成一亚表层；D—蛋黄结构型，活性组分沉积于载体的核心部分。载体上活性组分分布的四种类型见图 2-11。

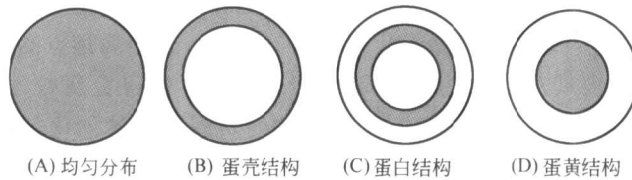


图 2-11 载体上活性组分的不同分布

人们对不同分布催化剂的操作性能有广泛的研究。在不存在传质扩散限制的情况下，为了获得单位体积催化床层的最高催化活性，活性组分在载体上的均匀分布是普遍认可的。如有传质扩散限制存在，且效率因子小于 1 时，采用蛋壳结构型的外壳分布负载为好，既保证了总体有效活性，又节省了催化材料，达到一举两得。对于遵循 Langmuir 动力学方程的双分子反应，如 CO 在贵金属负载型催化剂上的催化氧化，这时一个组分（此处是 CO）强烈快速吸附，扩散阻力强化了表面反应速率，韦潜昌等人^[14]从理论上分析论证了蛋黄型结构的分布是活性最高的。对于多种不同类型的多相催化反应，包括简单的，并行的和连串复杂的，存在或不存在粒子内的传质阻力，等温或非等温的，催化活性组分的最佳分布问题，已有详尽的综述评论，可参见有关文献^[15,16]。

催化剂的操作性能有活性、选择性、失活、中毒等，对于某一种性能最佳的分布不需要对别的性能也是最佳的。同一种催化剂，最初新鲜的与老化的情况可能不同；低温下的活性可能与高温的活性刚好相反。这些都是正常的、合理的。所以在实际的催化剂设计时，根据具体的要求要兼顾到催化剂不同的操作性能。例如，活性与稳定性常会有矛盾，有利于反应物接近的活性组分分布，也容易为毒物中毒，故要将促进活性与阻止中毒、失活协调考虑。Hegedus 和 Summeis 基于上述的原理，设计制备了用于汽车尾气净化的三种贵金属组分催化剂^[17]。注意到对载体孔结构和表面修饰的同时，设计三种贵金属在载体上的渗入与分布，以便促进更好的催化活性和阻止毒物（如 P、Pb 等）的中毒。构型为 Pt 在外层，Rh 在靠内的环分布，Pd 在最内环，如图 2-12 所示。

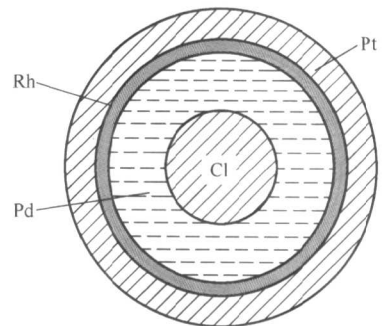


图 2-12 低 Rh 型三种贵金属 (Pt-Rh-Pd) 汽车尾气净化催化剂

活性组分的负载，除浸渍法外，视活性物种的化学形态还可采用离子交换法、化学嫁接法、沉积沉淀法等。采用这些方法进行某种催化剂的具体设计，应是已知对既定反应的活性中心组分，且能够在分子水平上使之再现，包括催化剂活性元素的氧化态，配位环境的性质和对称特性，即不同配体的性能和数目，特别是配合键的性质和配位不饱和数等，成功地设

计出的特定催化剂，它的活性、选择性、稳定性和再生性都应具有特定属性，并与其理化性能相关联，进而联系到制作方法的各参数。设计细节可以参考有关的文献^[18]。

3. 载体的作用与功能

金属催化剂尤其是过渡金属催化剂，常以微晶粒子分散于载体上，以便造成较高的金属表面积。过去广泛的研究证明，载体的组成能够影响金属的活性，且很强烈。文献中广为介绍的载体金属间的强相互作用（SMSI）已众所周知^[19]。通过浸渍程序或者离子交换方法等制备的负载型金属催化剂，在还原气氛下经高于 773K 温度下的高温热处理后，可能会发生两种极端情况。如果载体组分是不迁移的，则强相互作用发生于金属粒子与载体之间，金属组分在载体表面分散开，以孤岛状负载，见图 2-13 (a)。若金属熔点高，且载体组分是可迁移的，则强相互作用表现为金属为载体氧化物所润湿，使得金属粒子被封包，见图 2-13 (b)。以 TiO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 等为载体的负载型金属催化剂，都有这种 SMSI 效应，而以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 MgO 等为载体的，则不显示 SMSI 效应。能够显示 SMSI 效应的载体氧化物，都是在热处理条件下可以被还原的；而不显示 SMSI 效应的载体氧化物，都是不可还原的。显然，载体氧化物可以被部分还原是导致金属粒子被封包、表现出 SMSI 效应的必要条件之一。

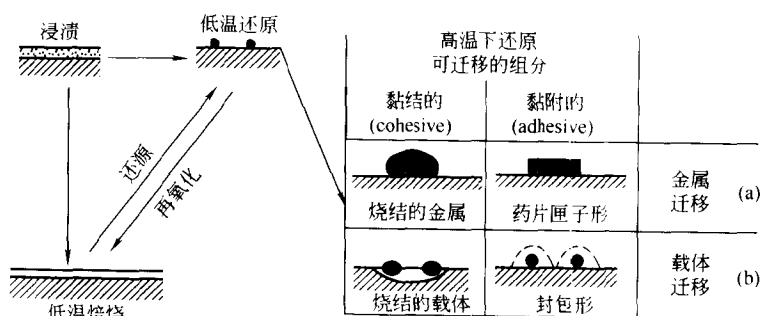


图 2-13 金属载体相互作用示意图

发生在活性组分与载体之间的强相互作用力是短程的，应该局限于金属与载体氧化物的界面处，故在金属粒子上形成的氧化物封包膜应是单层的，超过单封包层的润湿或黏附力急剧趋于零。这已得到实验上的有力证明^[20]。据此就可以认为：当活性组分的负载量超过载体的理论单层负载值后，就应形成活性相粒子或者微晶。利用 SMSI 原理可用于制备负载氧化物单层催化剂。事实上近年来采用固相机械混合法制备了多种工业应用的负载氧化物单层催化剂，这种程序的优点之一是避免了操作溶液相浸渍，还发展了负载氧化物膜影响修饰过渡金属催化剂的活性和选择性设计。

4. 负载的金属氧化物对过渡金属催化剂的影响

前已述及，负载型的金属催化剂常发生负载的金属粒子被涂饰或部分封包。涂饰时一小部分载体氧化物先溶解，待干燥处理时，先溶出的部分与金属前驱物一道以氧化物形式沉积在新形成的金属粒子之上。发生载体氧化物沉积的程度，既关系到氧化物的溶解度，也与湿浸液的 pH 值有关。金属粒子的被覆盖，也可以发生在还原处理时载体氧化物的迁移。此时，迁移的程度关联到还原温度，靠近迁移氧化物的塔曼温度，越是靠近越有利于迁移到分散的金属粒子上。文献中有关过渡金属催化剂采用 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 WO_3 或 Fe_2O_3 为载体沉积于其上，有不少的研究报道，都有相类似的效应。

下面以负载 Rh 催化剂催化 CO_2 加氢甲烷化为例, 表明单层 TiO_2 沉积于 Rh 上对加氢活性的影响。将无 TiO_2 覆盖的 Rh 催化剂催化 CO_2 加氢时, 活性比较低; 若在相同的操作条件下, 用 TiO_2 的覆盖量达 0.5mL (接近于覆盖最大) 时, 甲烷的生成速度达最大值, 接近为洁净 Rh 催化剂生成速度的 16 倍。当覆盖超过耗量 0.5mL 时, 甲烷的生成速度迅速降低, 甚至低到洁净 Rh 催化剂的速度以下 (见图 2-14)。因为催化剂 CO_2 加氢甲烷化的金属 Rh 离子定位在覆盖层界面处, 而涂饰或者封包的单层 TiO_2 覆盖了活性组分 Rh 以孤岛形式分布 [见图 2-13 (a)] 的表面, TiO_2 用于覆盖的耗量为 0.5mL 时覆盖定位于界面处 Rh 离子的表面浓度最大。这就是甲烷化生成速度最大之原因所在。

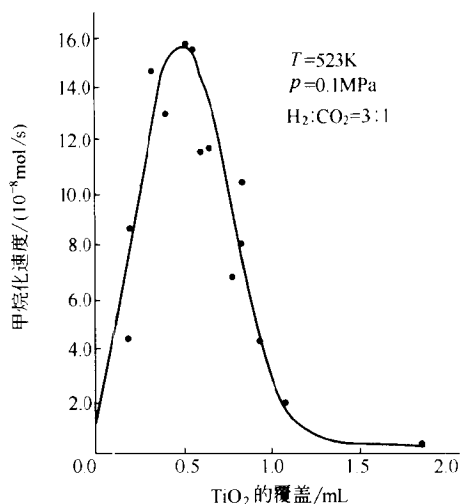


图 2-14 CO_2 加氢用 Rh 经 TiO_2 单层覆盖度与甲烷生成速度的关系

Bell 等人通过对 Ru、Rh、Pt 等过渡金属催化剂的活性和选择性研究, 证明在其表层覆盖 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 等可变价金属氧化物时, 会产生强的影响。

5. 过渡金属负载氧化物催化剂

由于对 SMSI 效应的研究, 尤其是发现这种作用力的短程性质, 导致在界面限制形成单层覆盖层, 将这种方法应用于负载型工业催化剂的设计, 开发了过渡金属氧化物单层固相机械混合法, 已经成功设计制造的所谓单层型的工业催化剂有 MoO_3 基、 V_2O_5 基和 WO_3 基等催化剂, 它们可分别应用于选择性催化氧化反应和 NO_x 的选择性催化还原等。制作程序是将一种可迁移的活性相氧化物, 分散于另一种不可迁移的载体氧化物上。要求作为载体氧化的表面自由能大过活性相氧化物的, 且满足 $U_{as} > 2\gamma_{ag}$ 条件。此处 U_{as} 是单位界面处活性相与载体相的相互作用能, γ_{ag} 是活性相与气相处的表面自由能。这样才可能发生活性相在载体相表面层的散开。不幸的是 U_{as} 常是未知数, 但可以认定: 若二种氧化物之间经发生反应形成第三种化合物, 如 MoO_3 与 TiO_2 之间经固相反应形成 $\text{Ti}(\text{MoO}_4)_2$, 就会对 U_{as} 作出较大的贡献。实验证明 MoO_3 易于在 TiO_2 上分散, 而在 SiO_2 上不易分散。实际制造时还要求两组分的粉体处于微晶粒度, 彼此有最佳的混合, 以便得到均匀的产物。如果粒度未达到必要的极限值, 还需要给予碾磨。最后, 在氧氛下、在活性相熔点高温下进行热处理, 制成最终催化剂。

这种单层氧化物负载的催化剂是近十多年来开发的新领域, 研究工作仍有待深化, 有广泛的应用前景。

(三) 固体酸碱催化剂

固体酸碱催化剂是指利用固体表面的酸碱性质以促进催化反应的催化剂。这类催化剂的应用很广泛, 也十分重要。从设计的角度考虑, 首先是新催化材料的选取与开发, 因为近年来在这个领域的研究进展较快, 成绩极为显著。备受关注的是杂多酸类、分子筛类和层柱状黏土类物以及超强酸等。

1. 杂多化合物

杂多化合物有杂多酸及其盐类, 常用 HPA 表示。杂多阴离子由光项原子 (V、Nb、

Mo、W 等) 和杂原子 (P、Si 等) 的氧化物组成, 其结构可分成以下几类:

- Keggin 型 $XM_{12}O_{40}^{n-}$
- Silverton 型 $XM_{12}O_{42}^{n-}$
- Dawson 型 $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$
- Strandberg 型 $X_2M_5O_{23}^{n-}$
- Anderson 型 $XM_6O_{24}^{n-}$
- Lindqvist 型 $XM_6O_{24}^{n-}$

此处 X 是杂原子, M 是尖顶原子。由于对 Keggin 型的 HPA 的催化活性进行了广泛的研究, 仅以该类为主进行讨论。它们的结构分为三个层次。第一个层次是杂多阴离子, 如图 2-15 (a) 所示; 第二个层次包括杂多阴离子的三维排布, 平衡阳离子和结晶水等, 如图 2-15 (b) 所示; 第三个层次包括粒子大小、孔结构等, 如图 2-15 (c) 所示。就其催化功能来说, 这三种结构层次都有影响。

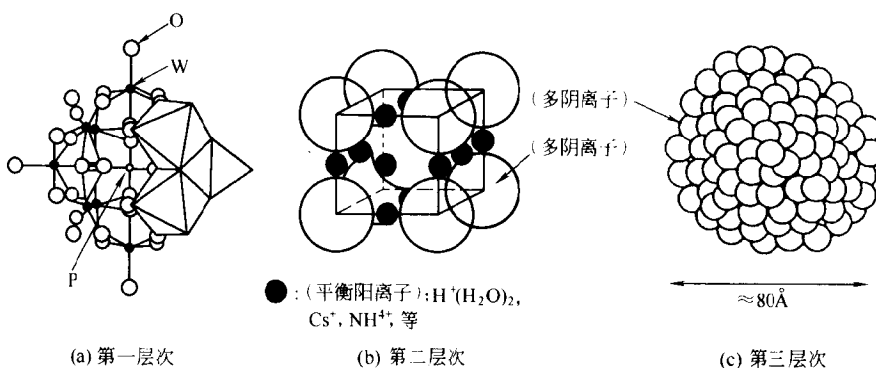


图 2-15 Keggin 结构

注: $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$

固态的 HPA 既有 B 酸, 而且有三种不同的质子酸位, 分别表示于图 2-16 (a)、(b)、(c)。通常的多相催化剂反应属于表面型的, 如 (a) 所示; 第二种属于体相 I 型, 是一种膺液相, 反应速度紧密关联到体相酸度, 如 (b) 所示; 第三种也属体相, 是体相 II 型, 反应范围遍及三维体相, 且在高温下表现为催化氧化行为, 如 (c) 所示。应该指出, 实际情况可能会随 HPA 的类型、反应物分子和反应条件而变化。

HPA 催化剂的重要特征是它们既可以显酸性功能, 也可显氧化功能, 且可以在某种特定的反应体系中协同显示。例如, 在甲基丙烯醛的催化反应中, HPA 催化剂的两种功能协

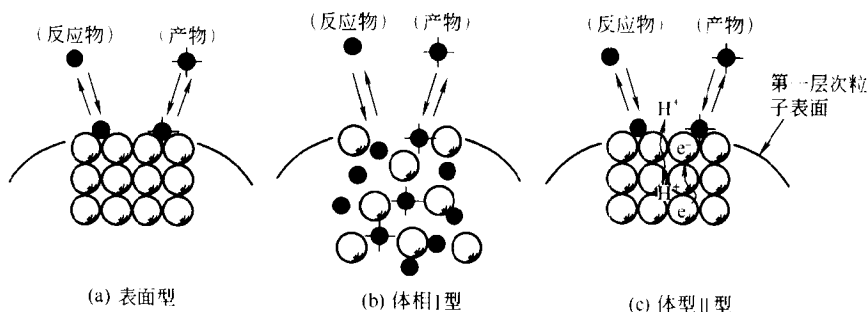


图 2-16 HPA 的三种多相催化位

同竞争显示，酸功能主要是表面型的，氧化功能是体相型的。从催化剂设计的角度考虑，这两种功能可以系统可控地调变。因为杂多酸阴离子是一种结构层次分明的氧化物簇状物，其尖端原子可调，可以为 Mo、W、V 等；杂原子也可调，可以为 P、Si 等；平衡阳离子也可调变。还可以改变反应环境，使催化反应在表面进行，也可以在膺液相进行，在高温下使反应在三维体相中进行。利用配位调变也是催化有效的，如 Mo-V 混合配比的 HPA 是有效的选择性氧化催化剂；过渡金属取代配位的 HPA 可以使烷烃氧化和烯烃环氧化等。HPA 的表面积都不高，也可以采用负载的办法改善其催化性能，常使用的载体都可采用。当然，载体的材质、负载量的大小以及制备方法都会带来不同的影响。

固态的 HPA 是一种比矿物酸强很多的酸，其酸强度既关联到组成元素，还联系到杂多阴离子大小，因为后者与阴离子的表面电荷分布有关。HPA 的酸催化活性，尤其在非水有机溶剂中高出矿物酸很多倍。固态的 HPA 也是一种好的多电子氧化剂，因为其组成中有 Mo^{6+} 、 W^{6+} 或者 V^{5+} 离子的存在，也与杂多阴离子结构中电荷的表面可离位性有关。所有这些特性对设计优化其催化行为都具有重要意义。

采用 HPA 催化剂实施的第一个工业过程是丙烯液相水合（1972 年），其后，甲基丙烯醛的 HPA 催化氧化也在 20 世纪 80 年代工业化了。

2. 分子筛

自 20 世纪 60 年代以来，在炼油工业、石油化学工业中广泛地使用分子筛基催化剂，因为这些微孔的结晶型硅铝酸盐有完好的结构，具有三维的表面，特定构型的笼和相互交通的孔道。以石油烃的催化裂化论，其催化活性较传统的无定形硅铝催化剂高出上万倍，最显著的特征是具有择形选择性，能够多出汽油，带来了十分巨大的经济效益。80 年代后，又陆续地研制出多种新型分子筛，包括微孔型的铝磷酸盐 AlPO_4 、MEALPO、硅-铝磷酸盐 SA-PO、钴-铝-磷-硅盐 COALPSO 等系列。进入 90 年代，Mobil 公司的研究实验室又宣布开发了中孔硅酸盐分子筛，所谓的 MCM-41 系列，它们的孔直径在 $25 \sim 100 \text{ \AA}$ ($\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 范围内。分子筛的合成研究仍会层出不穷，国内外也有许多专著报道。在此最关注的是作为工业催化剂的分子筛和它们的催化性能。

(1) 分子筛的酸性 与很多固体酸相类似，分子筛应用于多相催化的酸位可以区分成质子酸位 (BAS) 和电子酸位 (LAS)。这种酸位的性质与起源，关联到分子筛的结构和类型。对于一般硅铝酸盐型的分子筛，其大吨位的催化应用主要是 BAS，它起源于分子筛骨架链上的桥羟基，即 Z (OH)，可见图 2-17。

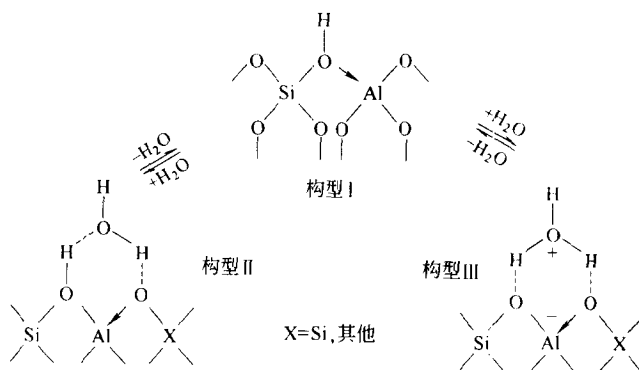


图 2-17 硅铝酸盐型分子筛骨架链

构型 I 代表 BAS，构型 II 代表 H_2O 蒸气形成的物理吸附络合物，构型 III 代表 H_3O^+ 吸附的络合物。理论上，分子筛骨架上的每个 Al 应能衍生出一个桥羟基或者说 BAS，故分子筛的硅铝比低、铝含量高则质子酸位的潜在位就大。但是，分子筛酸催化的理论模型认为：质子酸位与电子碱位（LBS）之间有协同效应，活性位是双功能性的。反应分子吸附于分子筛笼中不仅受到来自 BAS 的相互作用，同时受到笼中具有 LBS 性质的氧原子的相互作用。BAS 使反应分子质子化，LBS 使分子配位于分子筛骨架。桥羟基与骨架氧原子之间的这种协同效应对微孔分子筛结构是惟一的。这就是分子筛催化活性的起源和本质。

硅-铝分子筛中 BAS 的强度，主要是基于桥羟基氢-氧键的离子特征，这种早期的质子酸强度参数不足以表征 BAS 与 LBS 之间协调效应，后来基于分子筛簇状物模型建立了 BAS 强度的量化半定量理论，它将多个酸位的 BAS 强度，除与桥羟基键的离子特征相关外，还与邻近酸位的环境影响关联起来，即把分子筛的硅铝以及其骨架构型联系起来，引入了几种 BAS 的量化强度指标，如 Sanderson 平均电负性指标。铝位最邻近分布数（即 NNN 数）等，可用作筛选和设计预定酸强度谱的实用工具^[21]。

(2) 脱铝分子筛和非骨架铝的酸位 硅-铝分子筛最重要的修饰之一是自其骨架结构上脱铝。生产流化催化裂化（FCC）和加氢裂化沸石催化剂的本质一步就是从 Y 型沸石分子筛上脱铝。经混合稀土离子交换处理的 Y 型分子筛，在超过 773K 以上的高温下经水蒸气处理，这时骨架 Al—O—Si 键上的 Al 水解从链上脱除，依赖于实验条件，非骨架铝随后迁移至晶粒表面，以单铝阳离子，如 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 或 $Al(OH)_2^+$ 形态，二聚含氧的氢氧化物形态和多聚含水量氢氧化物形态或氧化物形态存在。脱铝后留下的晶格缺陷，或从晶体中无定形部分来的 Si 原子取代，或由邻近硅原子间形成新的氧桥愈合。结果，导致骨架上硅更多，相邻的分子筛笼相互联通，从微孔变成中孔，如图 2-18（a）、（b）所示。

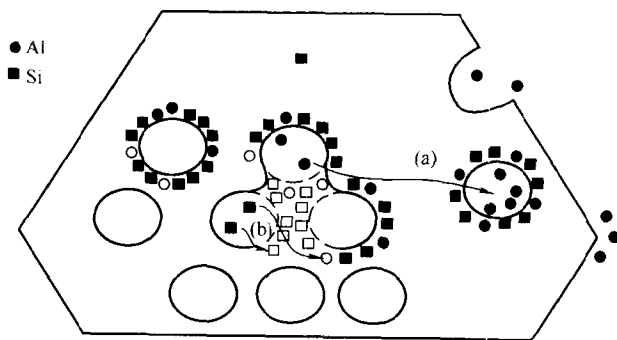


图 2-18

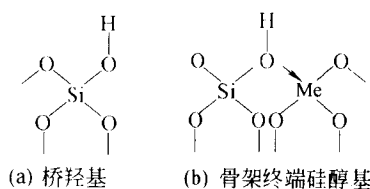
(a) 从骨架上脱除的 Al 移至晶粒表面；(b) 脱 Al 留下的空位 Si 填充

脱铝后的分子筛，由于非骨架铝的存在，完全脱离子骨架，但仍配位或中和骨架电荷显强 LAS，且增强催化活性，超过按骨架组成的期望值。有一种假定认为：超出的 BAS 是由于桥羟基（正常的 BAS）与邻近 LAS 相互作用产生协同效应形成的。桥羟基的 H—O 键，通过邻近的非骨架 Al 种拖电子，导致该键变弱，增强了酸位的强度。有时由于大量非骨架 Al 的存在，对催化反应速度产生不利的影响。这似乎意味着它应有最适宜的浓度存在^[22]。

(3) 金属硅酸盐的酸性 像有些分子筛催化剂，如 H-ZSM-5 有很高的酸强度，用作要求仅需温和酸度的催化反应，如二甲苯的异构化反应等就是一种缺点，希望在硅酸盐的骨架链中插入 Al 以外的三价金属，如 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 或 Fe^{3+} 等，合成金属硅酸盐系

沸石，以调整其酸强度，就设计的角度看这是很有意义的。

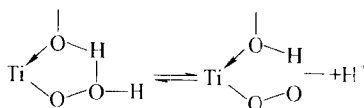
氢型的金属硅酸盐沸石与氢型的硅铝分子筛相似，在 Si 与取代的离子 Me^{n+} 之间有桥羟基，可以显 BAS 性质，如下图所示：



由于桥羟基利用氧原子的未共用电子对给予金属离子的未占有分子轨道，形成配位键，故桥羟基的 H—O 键的离子特征更大，比硅醇基上的 H—O 键显更大的 BAS 性质。而这种给予键的强度，也就是相应的 BAS 强度将取决于金属的性质。根据 IR 谱、TPD 谱测示和量化的计算顺序于下： $Si-(OH) < B-(OH)-Si < In-(OH)-Si < Fe(OH)-Si < Ga-(OH)-Si < Al-(OH)-Si$ 。

采用间二甲苯的异构化和甲苯-甲醇烷基化反应证明：与对应的硅-铝分子筛相比较，氢型 Fe^{3+} -硅的 BEA-Beta 型沸石、ZSM-5 型沸石、ZSM-23 型沸石和 Mor 丝光型沸石的催化活性都要低一些，但对二甲苯的选择性都得到强化。

全硅沸石 (Silicalite-1) 是一种增水分子筛，近年来也备受重视。若将氧化硅骨架上的一小部分硅原子用 Ti 取代，就形成了 TS-1 型和 TS-2 型的分子筛，前者具有 ZSM-5 型的晶型结构，后者具有 ZSM-11 型的晶型结构。这种钛硅分子筛的催化性能备受青睐。在氧化硅骨架上引入 Ti^{4+} 离子并不导入桥羟基的 BAS 性质，但是 TS-1 沸石有残存的质子酸性，是因为制备过程中常有痕量的铝和铁元素存在，偶尔有氧化钛粒子也难以免除。后者是些许电子酸位的来源，TS-1 的酸性是很微弱的，仅略胜过全硅沸石。另外，还应注意一种可能性，骨架 Ti 原子配位吸附可质子化的分子，如 H_2O 、 NH_3 、ROH 等，也可能引发 BAS。



(4) 磷酸盐基分子筛的酸性 20 世纪 80 年代初磷酸盐基分子筛的发现，不仅表现为无机材料科学上的突破，而且对酸性微孔固体催化剂的设计也是一个重大的突破。在原始的开发研究中，能够成功地引入磷酸盐基骨架中的元素，其中主要是过渡金属，也有主族元素，共 19 种之多。它们与磷的结构组合，可以构成带负电的网络，可以形成具有不同酸碱性质的固体，为固体酸碱催化剂开拓了广阔的天地。

结晶的微孔磷铝酸盐 ($AlPO_4$) 及其相关材料，其骨架 Al 原子能对极性分子配位吸附， H_2O 或者 NH_3 吸附能在晶体中形成五或六元配位，如图 2-19 所示。

故在 $AlPO_4$ 基分子筛中有两种 BAS 和 LAS 中心，且呈非均匀分布，在骨架棱边处较体相中更多。采用吸附吡啶的 IR 谱图可以测定 BAS 和 LAS 的浓度分布^[23]。关于 BAS 性质可从类质同晶取代得到合理了解。微晶磷酸盐基结构，可以看成为氧桥组成的三维网络中 P 与 Al 严格地交替成为中心，整个骨架网络呈电中性。各种不同价态的金属可能发生同晶取代，如图 2-20 所示。图中取代 I 型为 Al 被置换，II 型为 P 被置换，III 型为 Al 和 P 同时被置换。当发生 I_a 型取代 (主要为 Li^{-1})、I_b 型取代 (主要为 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Zn^{2+}) 或者 II_a 型取代 (主要为 Si^{4+}) 时，骨架会产生过剩的负电荷，由体系中的有机阳离子平

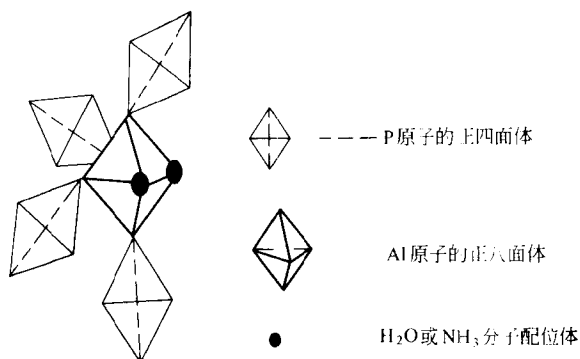


图 2-19 在 AlPO₄ 基分子筛中骨架 Al 的配位吸附，形成大量 LAS 中心

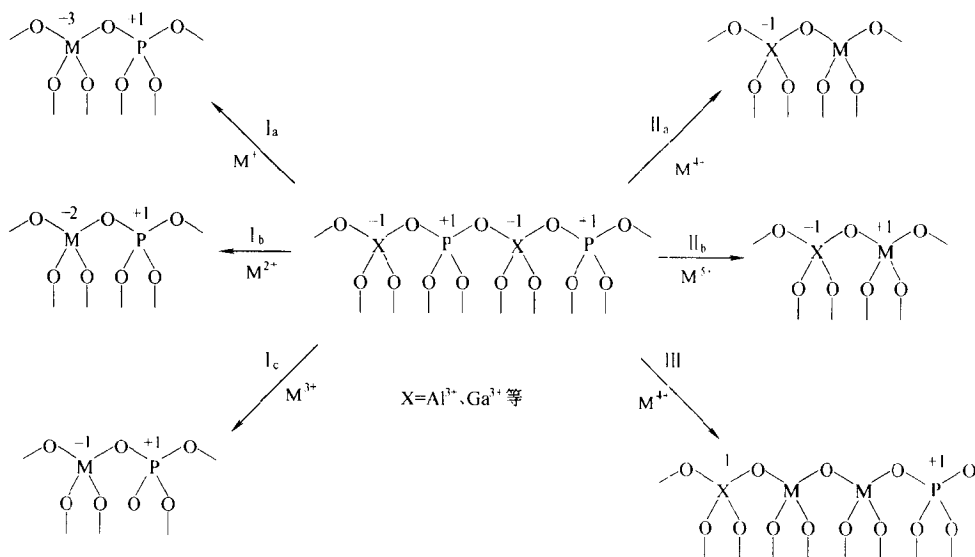


图 2-20 PO₄ 基分子筛中的类质同晶取代^[24]

衡。经焙烧处理后保留质子，形成桥羟基，衍生出 BAS 性质。这就是质子酸性的可能根源。但是，当两种乃至多种取代同时发生时，骨架的形式电荷就不易操作，其合理的酸性质就比较复杂，就要按具体的情况分析。例如，硅-铝-磷酸盐基分子筛型（SAPOs），就是这种情况。它们是目前最看重的磷酸盐基固体酸催化剂，进行的工作很多。

(5) 分子筛的碱性 与分子筛酸催化的研究相比较，分子筛的碱性和碱催化可以说是一个尚未开发的领域。日本学者田部浩三先生认为：碱分子筛应该也是一种具有吸引力的固体催化材料，因为可用以代替具腐蚀性的液态碱，同时也可消除相应的环境污染问题^[25]。

甲苯与甲醇的侧链烷基化反应，采用半径大的铷或者铯交换的 Rb-X 或 Cs-X 分子筛催化剂，就能得到很有效的催化。这是国内研究分子筛碱催化最早报道^[26]。这种碱位性质，关联到经碱金属离子交换后 X 型沸石中的骨架氧原子。

在硅铝分子筛中，并不存在质子碱位（BBS），即骨架碱性 OH 基，可能有三种情况产生碱位。一种是经碱金属阳离子交换处理得到的，就是上述的侧链烷基化反应使用的 Cs-X 型催化剂。骨架上的负电荷离子位于骨架氧原子上，使之足以产生电子碱位（LBS）；这种骨

架上潜在的 LBS 数，对于 X 型分子筛 (Si:Al 为 1) 恰好与骨架氧原子数相等，而负电荷为低电负性的碱金属阳离子所补偿。但是这种显 LBS 的氧原子几乎是无滴度的，是一种“硬”的碱环境，不是任意吸附的酸性分子都可以接近并与其相互作用的。分子筛笼小、窗口狭窄，潜在的 LBS 就无法显示。

第二种情况是在分子筛笼中由于发生碱金属簇状物沉积得到的。例如，经碱金属交换的八面沸石型分子筛 (X 型和 Y 型)，用碱金属蒸汽处理就会在笼中形成 M_n^{2+} 和 M_R 簇状物沉积，增强了分子筛的碱性^[27]。也可将脱水的 X 型和 Y 型沸石用叠氮酸钠 (NaN_3) 的醇溶液浸渍，然后控制热分解，得到钠簇状物沉积，增强沸石的碱性^[28]。

第三种情况是将碱金属氧化物封包在分子筛笼中，使分子筛的碱催化性质得到增强。用碱金属的有机酸盐浸渍脱水的分子筛，随之进行焙烧就可得到封包的碱金属氧化物处于非骨架体内或分子筛笼中。这样处理的分子筛能增强碱催化反应 (如侧链烷基化、异丙醇脱氢) 的活性。这些封包氧化物物化性状，新近也有些研究报道，有兴趣的读者可参考 20 世纪 90 年代以来的相关文献。

3. 分子筛优化设计的分子工程

分子筛作为良好的催化剂材料，主要基于它们具有三方面的优良性质：能够吸附气态和液态分子，能够催化化学反应和能够进行阳离子交换。优化分子筛的组成结构，优化操作这三方面的性能，就形成了分子筛催化剂优化设计的分子工程基础。

(1) 分子筛骨架结构的修饰 分子筛骨架结构的组成优化与酸碱性能调节，上一节已有较详细的讨论，此处仅就分子筛骨架的孔腔和笼的大小进行分子工程修饰。可以采取的途径有：通过热处理使发生结晶构型变化达到孔腔大小的修饰，例如通过高温水蒸气处理可以有效地调控分子筛的孔结构；其次，可以通过分子筛的吸附或桥羟基团的化学反应，移植附加的原子集团，对分子筛的内部和外部结构进行修饰；第三，可以通过沉积或者涂饰方法修饰分子筛的外表面，如取修饰剂分子大于分子筛孔径，像 $Si(OCH_3)_4$ 经热处理变成 SiO_2 涂层沉积于分子筛的外表面。

(2) 分子筛晶粒大小的控制 分子筛的择形选择性常对其晶粒大小很敏感，晶粒越大择形选择性越好。分子筛中的传质扩散也关联到晶粒大小，往往是晶粒越小构型扩散效应越大。在双功能型的分子筛催化剂中，晶粒的大小可能影响到酸位和金属位间的平均距，影响到产物的分布。对于大晶粒来说，催化剂结焦失活的严重性更大。总之，控制分子筛催化剂的晶粒大小是其优化设计分子工程的主要内容之一。结晶操作规律指出，晶粒大小是核晶速率和长晶速率之比的函数，二者都随溶液的过饱和度增加，只是核晶速率的指数规律较之长晶速率的幂级数更大。因此，高的过饱和度更有利于小晶粒形成。另外，结晶的条件参数，如温度、搅拌、凝胶时间等都是重要的影响因素。再就是与结晶组成有关的参数，如溶液的碱度、离子强度、模板剂浓度、硅与另外骨架组成元素之比等也要精心控制。在分子筛合成中，碱度高有利于微晶形成，还能影响到分子筛的形貌，但是对于 TS-1 型分子筛的合成，高碱性能形成大晶粒，ZSM-5 也如此。结晶时骨架元素的部分同晶取代也会影响到晶粒的大小。

(3) 极性分子预吸附的修饰 分子筛的分子尺寸、筛分效应还可以通过极性分子的预附加以调控。例如较小的极性分子 (NH_3 、 H_2O 等)，经预先脱水处理的分子筛给以预吸附，由于这种分子的偶极子与分子筛阳离子之间较强的相互作用，有可能产生极性分子的吸附簇状物，围绕在可交换阳离子的四周乃至阻塞分子筛孔道，阻滞或者减少第二种吸附质的

进行。

(4) 阳离子交换处理的修饰 这是分子筛催化剂制备中最常采用的步骤之一，一般文献中都有许多介绍，此处从略。

4. 层柱结构 (pillared-layered structure-PLS) 微孔固体物

近 20 年来，由于合成超大孔道分子筛工作遇到一定困难，引起人们对超大孔层柱结构材料的研究产生关注，于是开发出层柱分子筛，一种可用作酸的新型催化材料，国内闵恩泽等最先开展了这方面的研究^[29]。

层柱分子筛可以采用不同的白土和交联剂合成。白土包括蒙脱土、斑脱石、绿泥石、拜来石、水辉石等；交联剂最多用的为羟氧化铝，也可以用其他金属的羟氧化物和有机物阳离子物作交联剂。制备时首先将原料土中的平衡阳离子（一般为 Na^+ ）用交联剂形成的阳离子多聚络合物取代。如果交联剂为羟基氧化铝，则此络阳离子为 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ，简写成 Al_3 阳离子。经小心热处理后发生脱水、脱羟基生成热稳定的二维开口的长柱道体，将硅氧四面体层分开，层柱高可达 $0.9 \sim 3.2\text{nm}$ ，远远大于目前 Y 型分子筛的孔道 $0.7 \sim 0.8\text{nm}$ 。图 2-21 是层柱白土结构示意图。单元层中剩余的阳离子，可以用各种离子去交换，调控其吸附选择性使其显出分子筛效应。柱高度可通过选用不同原土和控制交联程度使在较大范围内加以调度。故可借助这种结构设计制造多种多样的层柱分子筛。

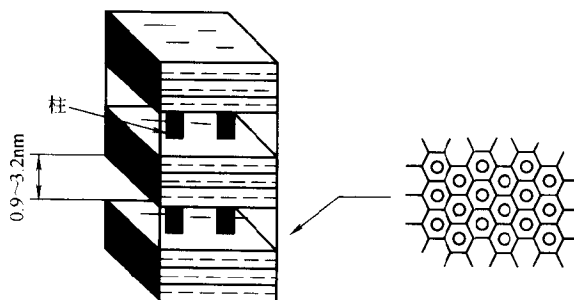


图 2-21 层柱白土

(1) 层柱分子筛的酸性 铝交联的层柱分子筛 (Al-PLS) 具有酸性已从 IR 光谱检测吡啶吸附实验得到证实。图 2-22 是闵恩泽等的测定结果。

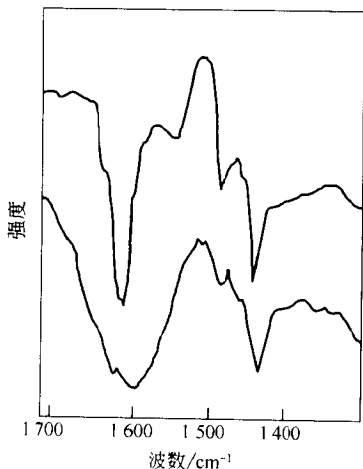


图 2-22 Al-PLS 吸附吡啶的 IR 光谱

1454 cm^{-1} 峰是 L 酸位，1550 cm^{-1} 峰是 B 酸位。图 2-21 中显示，Al-PLS 主要显 L 酸位，B 酸位较少。他们又采用比吡啶更小的碱分子 NH_3 进行测定，得到与 NH_3 吸附对应的 B 酸中心的 IR 峰也很强 (1430 cm^{-1}) (可参见闵恩泽的专著《工业催化剂的研制与开发》，第 181 页)。这是因为 Al-PLS 羟基位置隐蔽，其 Si-O 四面体围成的六圆环孔道直径较小 (0.26nm)，与 NH_3 分子直径 (0.26nm) 相当，故能反映出。

Al-PLS 的酸量测定，不仅关系到采用的碱分子大小，还与样品处理的温度有关。预处理温度越高，酸量越丢失，B 酸和 L 酸均减小。

用过渡金属羟氧化物代替铝作交联成柱剂形成的

Tr-PLS 固体物，虽然也观测到它们的相应酸性，但绝大多数仅显 L 酸性，B 酸没有超过 Al-PLS 样品的。由此可以肯定：B 酸位主要来自原土材料，极少来自交联成柱剂^[30]。

开发层柱分子筛材料的主要目的是希望用作酸性催化剂，尤其是希望用作重质烃的 FCC 催化剂。这种最初的目的现在远未达到，并不是材料的催化活性原因，主要是层柱材料的热稳定性和水热处理稳定，再就是它们的构造、筛分特征和 B 酸/L 酸之比，严重地受到热处理的影响。所有这些都不适应 FCC 操作条件的要求。

(2) 层柱结构固体物作 Redox-催化剂 由于采用过渡金属羟基氧化物作交联剂合成的 Tr-PLS 中能够形成较大的过渡金属簇状物，故有理由想到借此作为 Redox 反应的催化活性中心，事实上 NO 用 NH₃ 进行选择性的催化还原 (SCR)，就是在钛型的层柱分子筛 (Ti-PLS) 上实施的^[31]。近几年来，采用金属-PLS 作 Redox 催化剂的研究报道不少，总的情况是用作烃类化合物的催化转化时其水平未超过常用的分子筛型的相应反应，但是，对精细化学品的催化转化，显出较好的优越性，特别是将 PLS 作载体与金属相结合，这种催化剂的加氢选择性很高，常显出区域选择性和手性选择性。

值得进一步探索的尚有：PLS-固体物很少是晶态体系，原因何在？其次，他们在 600℃ 以上的高温下热稳定性差，尤其是有水蒸气存在时更为严重，应如何提高？

5. 固体超强酸的优化设计

固体超强酸较之液态的超强酸有以下优点：无腐蚀，不需要特种钢材设备；环境友好，无催化剂废弃物；操作安全、稳定且有较长的寿命，更适合于用作工业催化剂。单靠这几点还不足以说明对固体超强酸过程开发的必要性，更重要的是还得将高选择性、高生产能力、低能耗的经济效益结合起来，才能形成强的推动力。

现在已经开发出多种固体超强酸催化剂体系，计有：用硫酸盐处理的金属氧化物、混合氧化物且经铂修饰的；用氟化锑或氯化铝处理或者相结合的金属氧化物、混合氧化物，外加石墨、金属盐等；再一类是 Nafion-H 及 H-ZSM-5 类和杂多酸类等。从环保的角度考虑，第二类也属环境不友好的。H-ZSM-5 和杂多酸类前面已有讨论。Nafion-H 文献中已广泛评论过。此处仅讨论下述两方面的问题：

(1) SO₄²⁻/ZrO₂ 及其相关超强酸的优化 这类超强酸的制备方法与处理，对固体物的形貌、表面性质、超酸位结构和催化操作特性关系极大。其中控制 Zr(OH)₄ 沉积的 PH 值、沉淀所需的时间、SO₄²⁻/ZrO₂ 中 SiO₄²⁻ 的最佳含量以及最佳的焙烧温度等，都是优化操作的影响参数。较为重要的是 SO₄²⁻ 基团的来源，是来自 (NH₄)₂SO₄、H₂SO₄ 或加入 SO₃，又采用 Zr 的氢氧化物还是氧化物吸收 SO₄²⁻，这二者对引发超强酸关系极大。另外，添加 Fe³⁺、Mn²⁺ 氧化物促进的 SO₄²⁻/ZrO₂ 超强酸催化剂，对正构烷烃的异构化活性超出未促进的几个数量级^[32]，但如果以 SO₂/Fe₂O₃ 或 H₂S/Fe₂O₃ 形式加入，对超强酸不但毫无促进作用，反而会导致超强酸丧失。所以，固体超强酸的制备与使用，不应该在存在还原剂的条件下进行。尤其在超过 400℃ 以上的高温时要特别注意。

SO₄²⁻/金属氧化物超强酸位的类型有 L 酸位，也有 B 酸位，其比例随 SO₄²⁻ 含量变化。IR 光谱研究指出，它们在 1375~1390cm⁻¹ 区有共同的特征强吸收带，表明 S=O 键的高双键性质。基于 IR 谱和 Ramman、¹H MAS NMR 谱提出了超强酸结构模型，见图 2-23^[33]。未焙烧的 SO₄²⁻/ZrO₂ 试样，含有作为酸式硫酸根的质子和作为桥联两个 Zr²⁺ 离子的羟基基团。焙烧时失去 H₂O，从 (1) 变成 (2) 和 (3)，后二者都形成 L 酸位。但在结构 (3) 中酸式硫酸根仍存在，且有一个 L 酸位邻近于酸根的 S—O—H 基团，它不仅可显 B 酸，且为

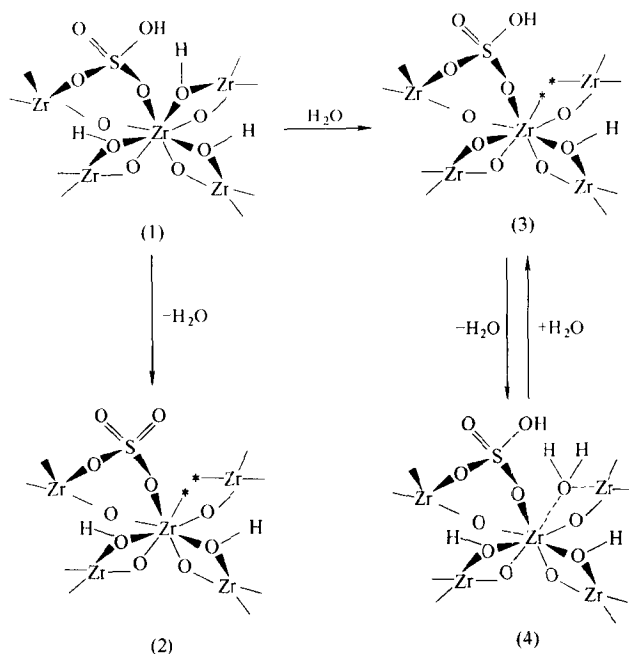


图 2-23 在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上形成超强酸的结构模型

强酸位。又 H_2O 分子也可作为弱 L 碱，通过非键电子对非解离吸附于 L 酸位，使 (3) 转变成 (4)，配位不饱和的 Zr 通过诱导效应从 O—H 键拖引电子，形成更强的 B 酸位。这种仅有一个 $\text{S}=\text{O}$ 键基团和一个联系于硫酸根的羟基模型，可以引发出高的 B 酸和 L 酸。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 类的超强酸，尤其是经 Fe_2O_3 和/或 MnO 促进的催化剂，可在室温条件下将正丁烷异构化成异丁烷，这是有重要工业应用的酸催化反应。随着反应的进行，催化剂活性会逐步下降，主要是表面积炭所致。一种经 Pt 或 Ni 促进的 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化剂，可以将正戊烷异构化，实验表明在 140°C 、 1.97MPa ($20\text{kgf}/\text{cm}^2$) 氢压下反应，催化剂寿命可保持 6 000h。除异构化反应外，烷烃、芳烃的烷基化、酰化以及羧酸的酯化等，都能借助超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 类催化剂有效地进行，有良好的应用前景。非 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 体系的固体酸催化生产大吨位的化工产品和精细化学品也有详细报道^[34]。

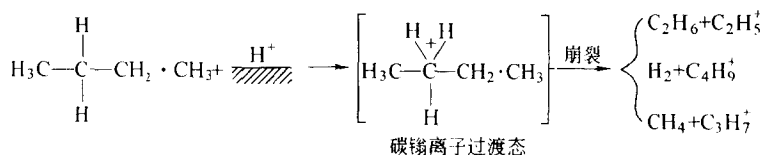
(2) 固体超强酸研究中有待解决的问题 尽管固体超强酸催化剂在异构化和烷基化反应中已取得工业上的成功应用，但仍存在若干重要问题有待解决^[35]。首先提出的问题是这些所谓的固体超强酸材料，是否真的类似如液体的超强酸？这涉及到超强酸的标定和检测方法。其次是关于固体超强酸衍生形成的机理，尽管提出了一些模型，仍需进一步研究。第三，饱和烃为 Pt、 Fe_2O_3 、 MnO 等促进的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化转化，促进的化学本质是什么？因为烷烃在低温下不可能整个为酸催化转化，这些添加的促进物是起催化剂的作用，还是引发剂作用？等等。

G. A. Olah 1985 年在其专著《超强酸》中是这样定义超强酸的：当一种固体材料的酸强度超过 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 的酸强度 ($H_0 = -11.9$) 时，这种固体材料就谓之超强酸。这种 Hammett 函数的数值，是用一种中性碱指示剂的颜色变化或者质子化（离子化）程度表达的，在液态酸时 H_0 数值能够准确反映出，但在固态条件下这种变化很难满意地判断。有的固体酸可能有颜色；有的固体的孔太小，大的指示剂分子进不去；固体酸表面常有多种活性

位，有的酸位可与指示剂碱作用，有的不一定作用，还可能有 Redox 位起不同的催化作用；还有固体表面的酸阴离子（共轭碱）对质子化物种起稳定化作用， H_0 函数并未反映这些情况；等等。总之，还需要作出更多的研究工作以便更确切地表征固体表面酸强度。采用 IR 谱、NMR 谱、TPD 谱等测试技术都在继续努力。

其次，分析超强酸形成的机理。因为催化活性与酸强度之间没有明确的对应关系，酸催化正丁烷转化成异构体的过程是通过正碳离子作中间物种进行的。该中间体首先在何处形成？循环如何起步？可能有多种不同的回答：

- ① 正构烷烃在高温下热解产生烯烃，后者容易质子化；
- ② 隔固体催化剂表面上的 L 酸位从正构烷烃中提取 H 离子，使之生成碳离子；
- ③ 固体催化剂是一种强 B 酸，足以使正构烷烃强持行质子化形成正碳鎓离子（Carbonium）过渡态，后者不稳崩裂成正碳离子（Carbenium）；列式于下



④ 固体酸也可能是一种氧化剂，先使烃分子以单电子转移氧化成阳离子自由基，再反应生成正碳离子。多种不同起步形成的正碳离子再经齐聚和 β 分裂将正构体转变成异构体。

Haag 及其同事在第 8 届国际催化会议上提出超强液态酸的正碳鎓离子异构化机理，即前式中固体酸为液态酸所替代的反应式。反应的转化率很低。对于正丁烷来说转化产物为 H_2 、 CH_4 和 C_2H_6 ，这在传统的正酸离子反应机理中是不出现的。因为这里的质子化要在 C—H 键和 C—C 键处发生。近几年来有些研究工作支持这种机理，即丙烷在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化下的裂化异构化，产物生成的转化率低，产物中有 CH_4 和乙烯，支持正碳鎓离子机理^[36]。这就是说，在固体超强酸表面有很强的给予质子的 B 酸位。同一作者在同一催化剂上观察到乙烷和丙烷进行 Olah 式的低聚得正丁烷，从逆反应也证明正碳鎓离子机理，反应温度只有 200°C ^[37]。理论研究也支持乙烯分子在固体酸表面配位质子化形成正碳鎓离子过渡态，作为氢交换反应为脱氢、裂化等相类似反应所必需；但是，理论预告在固体表面上自由的（即未配位的）正碳离子或者碳鎓离子一般是不存在的。也有研究^[38,39]强调指出， $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 及其促进体系的低温活性，不一定就是简单地表明质子给予的趋势，也可能表现为足够强的氧化能力，将正丁烷转化成阳离子自由基，后者再变成硫酸酯和亚硫酸酯，再离化形成正碳离子同时断开催化循环。看来，超强酸形成的机理需要进一步研究^[40]。

第三个问题是有关促进剂 Pt、 Fe_2O_3 、 MnO 对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 促进作用的本质，现在仍然不很了解。

所有以上的问题目前存在怀疑是有理由的，因为单靠 Hammett 函数 H_0 表征固体缺乏质感，不太可靠。

四、催化剂设计的经验程序

催化理论虽仍不很成熟，但工业催化实践却有近百年的历史，经验的累积是十分丰富的。前一节的催化类型设计法也是经验性的，只不过是采用先归类然后在同类反应中实践经验优化。本节拟介绍各类催化剂设计通用性的经验程序。

(一) 用于新催化剂设计经验框图

前面曾经指出过，工业催化剂的研制与开发涉及众多学科，设计开发时必然要通过各种途径寻求必要的资料数据来源。例如，从物理化学可以得到固体催化剂的表面积和孔结构之间的关系，或者得到蒸气压降低与孔结构相关的数据；从有机化学的反应规则提供的反应机理，其中较重要的规则之一是正碳离子的稳定度顺序；从反应工程学可以得到催化剂的 Thiele 模数和效率因子等参数；从催化文献资料中得到相类似催化剂的材料配方以及其他与设计有关信息等。所有这些都助于新催化剂的设计开发。用于解决催化剂经验设计的资料来源见图 2-24。

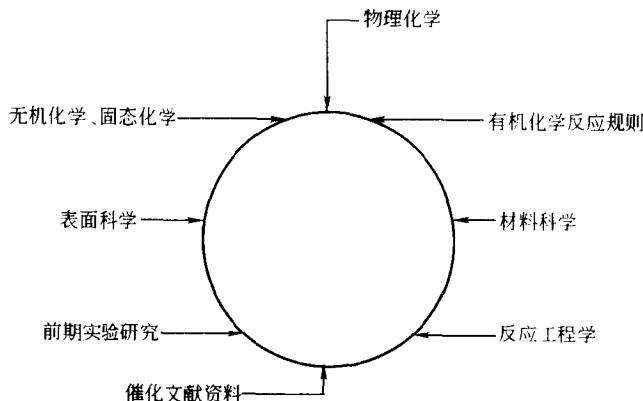
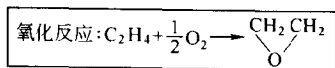


图 2-24 用于催化剂经验设计资料来源

下面可以列举几个例子说明经验框图。

(1) 氧化型催化剂的经验设计 先从反应化学方面入手。 O_2 分子的活化有两种方式：一为分子式的非解离活化；二为原子解离式的活化。前者以 O_2^- 形态参与表面过程，后者以 O^{2-} 或者 O^- 形态参与。

催化剂材料中，贵金属 Ag 对氧的吸附亲力最小，故多以分子态 O_2^- 形式吸附，乙烯在 Ag 催化剂上进行的环氧化反应，主要靠 O_2^- 物种起活化作用，反应残存在 Ag 上的原子氧进行副反应深度氧化。其他不为氧所氧化的金属，对氧的吸附活化基本上都是变成 O^- 或者 O^{2-} 物种，它们参与表面过程，结果是造成深度氧化，形成 CO_2 。能够为氧所氧化的金属，多是以 Redox 型反应进行选择性氧化。例如，Cu 对 CH_3OH 的催化氧化，结果是甲醇变成甲醛：



货币金属(Cu, Ag)
主族元素(Se, Bi)
前过渡金属(Mo, Ti)
钙钛矿型、尖晶石型化合物

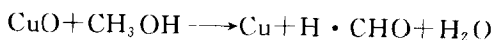
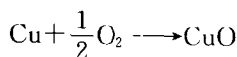
尽可能抑制副反应, 提高选择性

低表面积, 高孔隙率, 大孔结构

高的热稳定性, 小 ϕ , 高 D_c , $n=1$

Ag/ α - Al_2O_3

O^{2-} 物种，它们参与表面过程，结果是造成深度氧化，形成 CO_2 。能够为氧所氧化的金属，多是以 Redox 型反应进行选择性氧化。例如，Cu 对 CH_3OH 的催化氧化，结果是甲醇变成甲醛：



在金属氧化物型的催化剂中，如 MoO_3/SiO_2 、 V_2O_5/SiO_2 等， O_2 以解离式的吸附生成 O^- 物种参与表面过程， O^- 插入 C—H 键中反应。

选择性氧化最重要的是抑制副反应，提高反应的选择性。因此，催化剂的宏观结构设计应尽量采用高孔隙率和大孔结构。因为氧化反应多系强放热的，故载体应选用高

图 2-25 氧化型催化剂经验设计框图

热稳定型的。所以，乙烯的环氧化选择负载型的金属 Ag 催化剂，以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体，然后进行试验评选优化。其经验设计程序可见图 2-25。

(2) 费-托成型催化剂经验设计 首先分析 H_2 和 CO 分子的活化及反应化学。 H_2 分子有均匀解离活化和非均匀解离活化两种方式。在金属催化剂上，在 $-50\sim-100^\circ\text{C}$ 下可以解离吸附。解离后的原子 H 可在金属表面上有移动自由度，可以对不饱和物催化加氢。在金属氧化物，如 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 NiO 、 ZnO 等上于 400°C 下真空干燥处理，以除去氧化物表面的羟基，使金属离子裸露，在常温下可使 H_2 非均匀解离吸附。 CO 分子的解离能较大，为 1073kJ/mol ，故其分子相对比较稳定。如果经过过渡金属吸附活化后，可以通过 M 与 CO 之间形成 $\delta\text{-}\pi$ 键合成为 $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ ，将 CO 的三键减弱进一步活化。例如，在贵金属 Rh、Pd、Pt 等上 CO 吸附都能使之活化，温度高到 300°C 都保持分子态吸附。若为 Mo、W、Fe 等过渡金属，他们对 CO 的吸附亲和力强，即使常温下也能使 CO 解离吸附活化。因为 H_2 分子也易于为这类金属解离吸附活化，若 CO 与 H_2 二者共存时，易进行氢醛化反应。

在费-托合成中， CO 高选择性地加氢是主要的，最好的催化剂应该给出很高的 C_{20}^+ 产物，尽可能少出轻烃，特别是 CH_4 ； C_{20}^+ 高分子量产物是希望的产物，因为可进一步加工成燃料和石化产品。多孔负载的金属位 (Co、Ru、Fe 等) 有利于 CO 的催化加氢。但是，反应物和产物对活性位传递速率的控制十分重要。如果太慢，活性位处 CO 浓度低，造成催化剂孔道中 H_2/CO 高，有利于轻质烃的生成和二次反应的发生；最好是控制中等水平的传递，有利于导致线性高分子量烃类所希望产物的高收率，为合成燃料和石化产品提供卓越的原料。针对这些反应特点，催化剂的设计就是在微观水平上分析反应物分子和产物分子在活性位处的动态学，合成和控制必要的物理结构以利于分子迁移和形状选择的调控。在宏观水平上设计最佳的物理结构得到有利的质、能传递，同时兼顾到机械稳定性和机械强度。金属组分的选择、金属微晶的大小及其在载体上的分布，对于 Co/ TiO_2 、Ru/ TiO_2 等费-托催化剂，为了避免发生强金属载体相互作用 (SMSI) 阻碍 CO 和 H_2 的化学吸附，先经高温处理。这些措施提供了分子水平的设计处理。

宏观水平上物理结构的设计可以用 Thiele 模数表达，它将催化剂颗粒的宏观结构、微观结构和化学反应关联在一起：

$$\phi(\text{Thiele 模数}) = L(\text{宏观结构}) \cdot \sqrt{\frac{k \leftarrow (\text{化学反应})}{D_e \leftarrow (\text{微观结构, 孔结构})}}$$

此处 L 是催化剂特征长度有关参数，如直径； k 是表面反应的一级速率常数； D_e 是反应物在多孔介质中的有效扩散系数。经验上 Thiele 模数还可以与传递和反应的特征时间比关联起来：

$$\phi^2 = L^2 \cdot \frac{k}{D_e} = \frac{\tau_{\text{传递-扩散}}}{\tau_{\text{化学反应}}} \quad (\text{a})$$

效率因子 η 与 Thiele 模数的函数关系为

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (\text{b})$$

当 ϕ 低时， η 趋于 1；当 ϕ 高时， η 趋于零。 $\eta\phi$ 的对画曲线见图 2-26，大致可分成 A、B、C 三个区。在 A 区中 η 极大而 ϕ 很小，从 (a) 式可看出此时 D_e 很高，对应一种高传递

孔隙的物理结构，催化剂密度和强度过于耗费。在B区中 ϕ 大而 η 低， η 降到约为 $1/\phi$ ； ϕ 大则D_c小，材料类似如致密的，较高的微孔相对利用低。C区有中等的 ϕ 值，既有良好的传递性质，又有最佳的强度和密度利用，是催化剂的最佳操作性能。可以借助这样的 Thiele 模数指导催化剂设计。

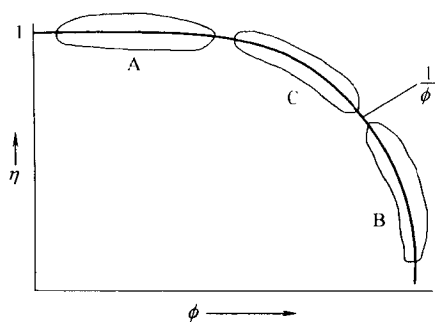


图 2-26 η 与 ϕ 的关系

用于费-托合成的催化剂活性组分，最可能的为 Co、Ru、Fe。通常用 Fe 因为比较便宜，而 Ru、Co 都花费多。专利资料推荐了不少采用碱金属促进的 Fe 催化剂，因为他们有很高的水煤气变换活性和高 H_2/CO 的

稳定性。Co 催化剂的优点是产物线性饱和烃收率最高，且寿命长。根据上面的这些分析，可以将费-托合成催化剂经验设计框图表示于图 2-27。

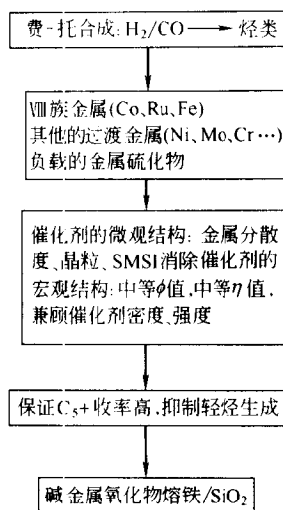


图 2-27 费-托合成催化剂经验设计框图

(3) 酸性催化剂的经验设计 酸性催化剂在上一节已经分析了很多，这里拟选择以 CH_3OH 和 NH_3 反应生成甲胺的酸催化为例说明其经验设计框图。这个化学是比较简单的，因为两种反应分子都是极性的，极易活化反应，主要是控制反应的选择性，防止二甲胺和三甲胺的生成。见图 2-28。

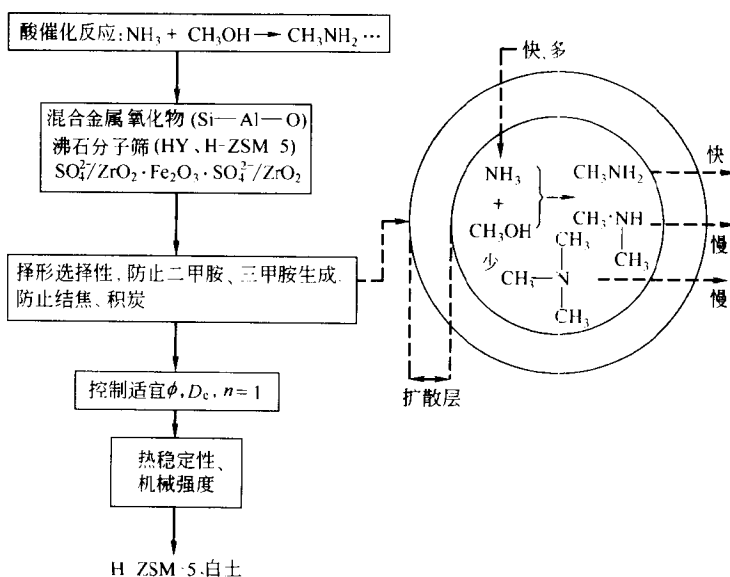


图 2-28 合成甲胺用酸催化剂经验设计框图

(二) 传统法催化剂设计的经验程序^[11]

基于上述几个经验设计催化剂的框图分析,可以推荐催化剂设计的经验程序,详见图 2-29。首先结合目标反应分析特定的反应化学,包括建立反应计量分析和化学反应学分析。如果涉及 H_2 、 O_2 、 CO 、 N_2 等小分子参加的氧化、加氢、羰化等催化反应,可从活化吸附、表面反应入手,分析小分子活化的途径和必要条件。接下去就是寻找与目标反应有关的反应动力学和可能的反应机理,据此拟定实施计划,再进行一系列实验,以便完成新催化剂的配方和设计,经过必要的迭代反复,收敛最终希望的配方与设计,并用化学组成、物理结构、机械性能和宏观形貌等表达出来。换句话说就是用活性相组成、助催化剂组分、表面积、孔容和孔径分布、热稳定性和机械稳定性、晶粒和晶型以及催化剂实际形貌给予表征。工业上实用的催化剂几乎都是采用这种程序开发的。

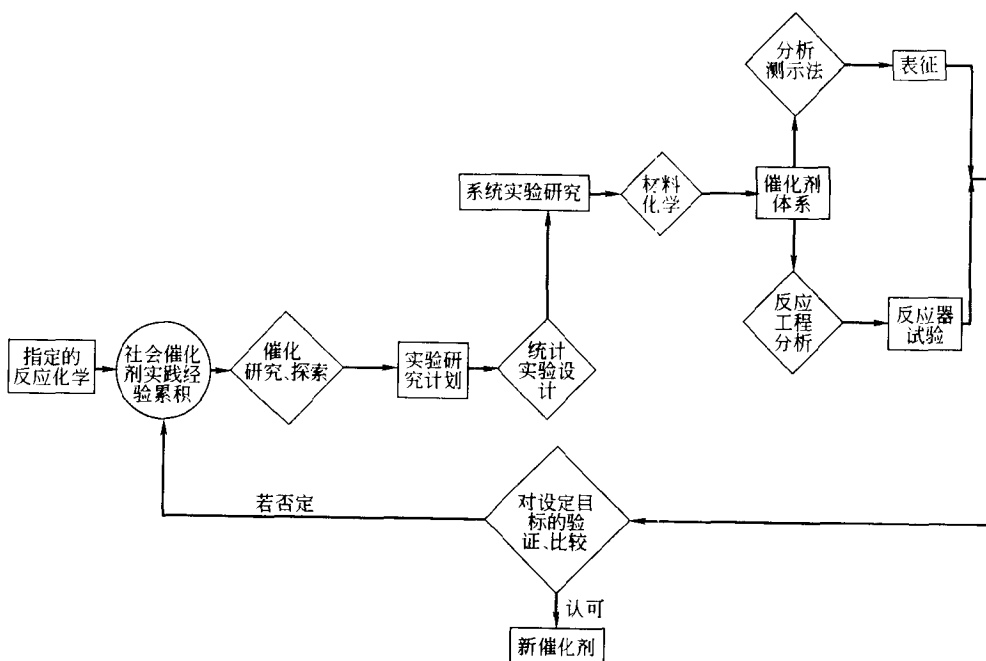


图 2-29 催化剂设计的经验程序

第三节 计算机辅助催化剂设计

一、引言

催化剂设计的构思,首先来自于英国的学者 D. A. Dowden,而采用计算机辅助催化剂研究、开发和设计的构思,最早来自于日本的米田幸夫。1968 年在莫斯科举行的第四次国际会上,米田幸夫介绍了他基于计算机辅助的“催化剂设计系统”,Dowden 博士认可米田幸夫发展了他的设计思想^[42]。米田幸夫当时的设计系统包括五个部分:①靶子分子的输入、原料等;②虚拟的反应机理的推导;③反应速率的估算;④实验试验;⑤结果验证。随后他又公布了几种计算机程序,构成催化剂计算机的设计单元。米田幸夫的研究工作在日本东京、名古屋等大学得到了广泛的发展。

(一) 计算机应用于催化剂的研究和开发

催化剂设计可能是催化研究者的共同目的。在催化领域中，有大量的、分散的研究结果，乃至 known-how，储存在论文报告能够直接应用于设计催化剂。计算机的目的之一就是寻找、编排和分析有用信息的聚集，以求得到这些有用知识的合理再构，使之能直接用于催化剂设计。这些科学和技术信息知识的应用于催化，对其研究、设计和开发是很本质的。

计算机应用的第二个目的，是希望快速增加数值计算的能力和速度，以发展催化剂设计的工具。因为计算常要花费很多的劳力和时间。量子化学已经能够详细描绘催化剂上反应中心的分子过程和反应步骤，但是，基于从头算法的量子化学，计算 N 个大分子轨道所需要的时间比例于 N^5 ，而且大的复杂体系的计算会超过硬件能力的增长。所以，催化剂设计不仅需要计算机加速数值计算，更重要的是开发新的应用于催化的计算程序，因为只希望它在极短的时间内就大的复杂体系提供催化剂表面的粗略数据。

此外，催化研究中试验数据处理，如吸附、表面反应、脱附以及测试分析，大量的数据采集和加工处理，可以借助计算机自动操作和管理。催化剂制备的自动化、新催化剂筛选评价中反应条件的优化自调变等都属于这种应用范畴。

催化研究中采用计算机绘图是一项重要的研究工具，它能够帮助了解在催化剂上所发生的事件。实施时要满足两个前提：输入的假定条件是完备的；计算机使用的语言是正确合理的。第一个前提用从图形导出的结论与实验结果相比较就可证明；第二个前提只能靠发展更适合的硬件和软件解决。目前对于沸石分子筛类型的催化剂采用计算机绘图可以满足，对于非晶态或者非分子筛催化剂应用上仍有困难。

(二) 计算机辅助催化剂设计的分类

目前，使用计算机辅助设计 (CAD) 催化剂的方法，大致可分成两类：一类是基于确定的数学模型法 (含分模型)，称为决定论模型法 (Deterministic models)，主要基于包括反应动力学和传递现象的反应工程模型，它是预先选定的。按照特定的化学反应，可将催化剂的类型、反应机理、反应动力学和传递参数直接输入选定的模型中去。据此模型就可以拟订试验计划和方案。当实验材料所得到的数据采集好后，可以反馈到原选定的模型以促进和改善原来的一组参数。通过计算机计算和实验的结果反复迭代，最终达到预期的结果。催化剂设计最佳的目标函数用其物理性质表达出来。

另一类方法是非决定论模型 (Non-deterministic-model)，主要基于知识数据库和专家系统。知识库的建立是在专家指导下完成的。当需要设计一种新催化剂时，就可访问知识库以求得解答和解释。所以这类方法也称为专家系统辅助催化剂设计，简称 DECADE。新催化剂的合成源于工业研究部门的实验研究，知道的内容是很不完备的，与传统催化剂的开发或改良是十分不同的，它的设计需要专家系统的虚构或者直觉创造，目前国际上已有许多学者从事此项研究工作。

近年来开始出现了一种将决定论模型法和非决定论模型法杂交组合 (hybrid) 的 CAD 催化剂法，是由 Dumesic 及其同事提出的^[43]，也可以将它单独称为第三类方法。该方法主要实施三项工作：首先提出一种反应机理，继之组构、核校出一个动力学模型，最后应用这种模型设计催化剂。之所以称这种方法为前两类方法的杂交组合，是因为它的初始层次是决定论模型的板块，将这些结构板块的组合靠的是专家系统。由于它的初始层次是基于催化反应的微动力学分析 (micro-kinetic analysis)，故冠以 CAD 催化剂的微动力学法也未尝不可。

二、决定论模型法及案例分析

(一) 基于反应工程模型的决定论框图

图 2-30 是这种 CAD 催化剂的本质内容。

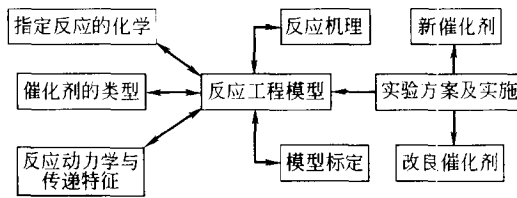


图 2-30 反应工程模型的决定论框图

第一步是选定靶子反应，以便生产出所需产物，同时抑制不需要的产物，特别是对环境有害的物质。第二步是催化剂的类型，选定催化剂材料、助催化剂材料和载体的组合，此中可以是经验导向也可以是逻辑导向，组成以催化剂组分和结构为目标函数，输入反应工程模型（含动力学与传递）进行设计，设计出的参数用于拟定实验方案与实施，从实验获得的结果又可反馈回模型本身，经反复迭代求得最佳的催化剂组成与结构。框图中每种结构单元即可单独又可组合与反应工程模型反馈迭代。第三步是开发工业催化剂。通过前两步得出的一种最佳的结果或若干种较佳的结果后，着手制备满足工业要求的活性、选择性、反应条件以及估价催化剂寿命的工作。这时最好配有催化剂制备的专家系统，它是案例导向的，而不是逻辑导向的，就能完成催化剂的最后开发。

反应工程模型的 CAD 系统，除应用于催化剂的设计外，还可用于催化剂失活评价以及评价动力学模型和解释反应机理。

(二) 用于控制 NO_x 发射催化剂的物理结构^[44]

这是反应工程模型的 CAD 应用中设计催化剂物理结构成功的例证之一。

多相催化剂的本质需要，是反应物种在其多孔结构内的扩散，因为催化活性位分散于高表面载体上能提供高活性位密度和大的体相活性。但是，比表面高孔径就会小，就会限制反应物接近活性位和产物从孔结构内移出，这常常导致表观反应速度低于本征值，同时也降低选择性。提高体相活性和降低扩散阻力常成为催化剂设计的关键问题之一。

测量孔结构性质的标准方法很难正确估量有效扩散。例如，描绘传递行为的本质要求是孔道之间的连通性，这本身实验上无法测量。但是借助计算机的模型模拟技术可以描绘无序多孔结构的构成，进而表达它的物理传递性质。有两种有效的模拟技术：一种是把无序的多孔结构用 Bethe 网络表达，后者是无序互连通圆柱孔网，直径可变，但有特定的拓扑排布，主要的优点是可以采用解析式将网络结构与材料的物理传递性质关联起来；另一种是 Monte Carlo 模拟法，分别模拟出多孔固体的无序三维结构和它们的物理传递特征，从而得到扩散孔道重要的几何、拓扑性质，以用于催化剂物理结构设计。

对于控制 NO_x 发射催化剂的物理结构设计方面，结合过程的反应动力学和传递特性的细微分析，选定 NO_x 的转化与物理结构变化对应关系作目标函数，将相关的模型参数输入进行设计运算。这里的结构变数包括微孔和大孔的直径、它们的空隙率，并以催化剂体积为基础表达，目的是不要因变化导致催化剂骨架密度的变化。孔结构变化并非无限制的。第一，不能变化导致与 NO_x 共存的 SO_2 转化成 SO_3 太高，这会与 NH_3 生成硫酸铵而堵孔， SO_3 与 NH_3 都只允许在 5×10^{-6} 以下；第二，不能变到有损催化剂的机械强度，它紧密关

联到总的孔隙率，总孔隙率最好保持在 $0.7\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ；第三，最小的平均微孔直径不能太小，设计选 80\AA ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$)。在满足上述制约要求的前提下，目标函数的最佳结构绘于图 2-31。

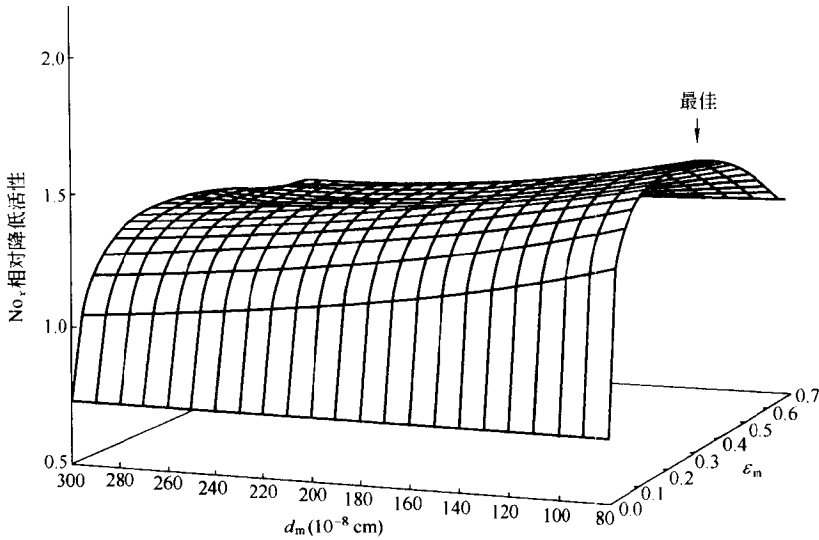


图 2-31 NO_x 相对降低活性与孔结构变化对画图 (催化剂 B)

$$d_m = 10^{-4}\text{cm}$$

(三) 其他的案例分析

包括粒状催化剂中活性组分的最佳分布、催化剂的失活和寿命预测模拟、促进瞬态操作单片催化剂的设计等，有多方面的研究结果。

三、非决定论模型法及案例分析

前面已经指出，这类方法的设计主要基于专家系统和知识库的建立。

专家系统是指能使计算机具有人类专家的作用功能，它拥有大量的专门知识，以此区别于其他的计算机系统。专家系统主要包括学习机制、知识库、数据库和推理机。学习机制使专家系统成为开放式的，不断在实践中获取新的知识。知识库中包括事实库、规则库、基本原理，对于催化的知识库应包括固体的物化性质与其催化性能的关系等，还有解决问题的策略方法和启发思考的能力。专家系统中知识表达和推理技术是其最重要的组成部分。用于催化剂设计开放的专家系统有多种，现分述于下。

(1) DECADE 专家系统 它的全称为 Design Expert for Catalyst Development，是一种较早的专家系统，由 Banares-Alcantera 等人开发^[45]，可用于过程工程设计，也可用于物性的估算。就用于催化剂的设计来说，该专家系统对催化剂和反应条件的选择，按三个不同的层次水平获取文献中的基本知识：

- ① 在最一般化的水平上选择目标反应所需的催化剂；
- ② 挑选某些催化剂，已知它们能够催化与目标反应属于同一类的反应；
- ③ 在催化知识最详细的水平上，包括拟订的反应步骤、某些化学键断裂与生成，挑选催化剂组分，已知它们活化不同反应分子的能力。

该专家系统还推荐反应条件，如压力、温度、反应物的摩尔比等。DECADE 运行原理示于图 2-32。

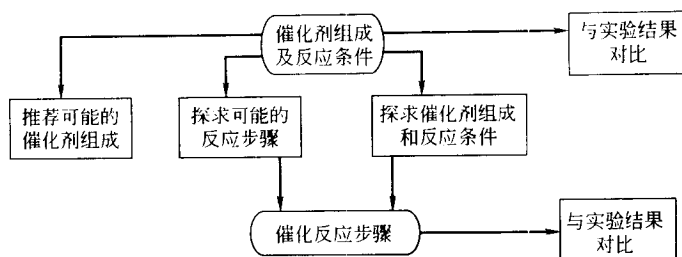


图 2-32 DECADE 专家系统运行原理

(2) INCAP 专家系统 全称为 Intergration of Catalyst Activity Patterns, 即催化剂活性模式集成, 由日本名古屋大学的服部忠 (Hattori, T.) 和鬼头繁治 (Kito, S.) 等人开发。该专家系统基于不同催化剂性能的已知活化模式, 评估催化剂组分对目标反应的可应用性, 已成功地应用于乙苯氧化脱氢制苯乙烯助催化组分的评选^[46]。一种改进型专家系统 INCAP-MUSE 可用于多组分催化剂的评选, 直到将所有需要的催化剂性能都评选出来, 这是他们进入 20 世纪 90 年代以来新的发展。虽然这些专家系统能够成功地应用于催化氧化的设计, 但是, 现在采用神经网络法 (Neural Network) 可以得到更好的结果。

(3) 用于催化剂设计、开发的其他专家系统 国际上这方面研究工作日益增多, 发展也很快。都能有效地用于催化剂主要组分和/或次要组分的选择, 还能推荐反应条件, 乃至判别反应动力学模型等。已开发的专家系统和反应体系列于表 2-4 中。

表 2-4 用于催化剂设计的专家系统

名称	目标反应	知识表达方式
DECADE	CO 加氢	规则、框图、函数
INCAP	氧化脱氢	规则、框图
INCAP-MUSE	合成醇类	规则、框图
ESKA ^①	加氢	规则、框图
ESYCAD ^②	各种反应	规则、框图

① ESKA (Expert System for Selection and Optimization of Catalysts), BASF 公司设计用于加氢反应。

② ESYCAD (Expert System for Catalyst Design) 为法国 Körting 和 Baerns 开发 (Chem. Ing. Tech., 1990, 62, 365)。

(4) 专家系统用于高级醇催化剂的设计 这是胡效东 (Hu X. D.) 和他的导师 Stiles 在 Delweie 大学催化科学与技术中心八年长期研究取得的结果。他们的目标是设计开发合成高级醇的新催化剂, 在铜、锌氧化物的基础上主要集中于助催化组分和稳定剂的开发。在八千多个用于合成乙醇催化剂的基础上, 将催化活性组分与分布、制备方法、催化剂表征、反应机理与工艺条件等的大量研究结果, 作为知识库、推理机、组合成专家系统, 筛选新催化剂及反应条件。以如此宽广的数据库集中用于一个方面, 这在经院式的实验研究中是惟一的。

(5) 专家系统运行法规 专家系统的运行法规, 采用 PROLOG 书写成图 2-33。

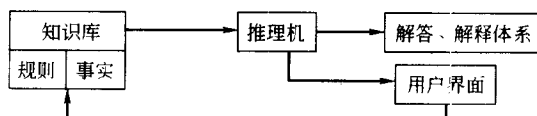


图 2-33 专家系统运行法规

在专家的指导下建立知识库。当用户向系统提问时, 专家系统就从知识库里的规则库寻

求答案。作出解释和结论或作出推理再反馈给用户。如果用户向系统发出特定的目标，如某种催化剂，专家系统的知识库就寻求相应的试验催化剂，将其中最好的某种催化剂数据报告给用户。以前面胡效东等开发的专家系统中的知识库来说，它将分成四组：沉淀的完备性，沉淀的均匀性，催化剂的体相和表面相，反应机理。从这些分组的知识库获得的知识，可以反馈回系统指导新的实验。

四、CAD 催化剂的微动力学分析法

现在，计算机辅助催化剂设计的杂交组合法是基于催化反应的微动力学分析，故以此冠名。这种方法实质上是决定论的，但是有非决定论成分。为了对特定的目标反应设计出一种高活性、高选择性的催化剂，Dumesic 等人建议应用微动力学分析。这种微动力学，与实验研究仔细分析得出的实际动力学是不同的，它的推导是用类比的办法，采用与其他已知催化过程相似进行推理分析。

对于某理想体系，当位于催化剂表面和表面上空的全部化学物种都能明确无误地识别，涉及一些化学键生成和断裂的基元步骤也能确切地建立，并且作为催化剂配方的函数，能够满足这些条件就能完成催化反应的微动力学分析，就能借助计算机辅助设计催化剂并加以优化。不幸的是所列出的条件对于任何催化反应都难以全部满足，仅对 CO 在负载 Rh 催化剂上的氧化，铁催化剂上 NH_3 的合成以及 Pt 催化剂上合成 HCN 等简单的反应，可以有理由地实施。新近，有人就甲烷氧化偶联 (OCM) 进行了微动力学分析^[47]，先拟定有关的主、副基元反应步骤，估算或测定其速率常数，参与反应的物种（含中间产物）用 IR 谱等手段测量，动力学参数分别关联到透过系数、表面键能、指前因子、表观活化能、活性位密度等，再将催化剂组成优化与动力学模型参数用函数关系偶联起来，采用相关的专家系统进行运作。

第四节 固体催化剂设计的几种新思路

一、借用酶催化原理于非生物物质固体催化材料合成的设计思路

酶化学活性的优越，在固体催化材料中是独一无二的。将酶催化原理借用到非生物物质催化材料上，形成催化实体，这种构思是由美国 CIT 化工系的 M. E. Davis 教授在第 12 届国际催化会议上提出的^[48]。其关键论点，不是仿造生物催化剂，而是要从蛋白质基质系统学习其作用机制，并将这种本质特征借用到非生物物质衍生的材料上，使之具有催化功能。

1. 酶/抗体催化模型

酶的化学活性，典型的是通过以下三个步骤：①有一正确的氨基酸功能基三维构型，提供与反应物间多位相互作用，以利发生催化反应；②反应物的键合作用，促使在氨基酸活性位区域内产生三维构象的相应变化；③这种结构上的相应变化，使得氨基酸功能基与反应物之间形成特定匹配，允许发生催化反应。非反应物也可能键合，但由于相互作用的匹配不当，不发生反应。酶加速反应是通过降低活化过渡态能垒，要求蛋白质具有最佳的键合、不键合状态。

Pauling 在半个多世纪之前就曾首先提出^[49]：酶选择地键合反应的过渡态，而抗体键合分子的基态。这种模式导致形成一种观念：抗体自升到基态分子，一种近似的过渡态，即稳定的过渡态比拟物 (transition-state analogue, TSA)。通过抗体自升到 TSA，它就可能有

一补偿到过渡态的键合区，据此，TSA 是过渡态的一种基态近似。通过创建一种环境，能使过渡态得以稳定化，就能降低活化能，加速反应。图 2-34 表明了这种概念。

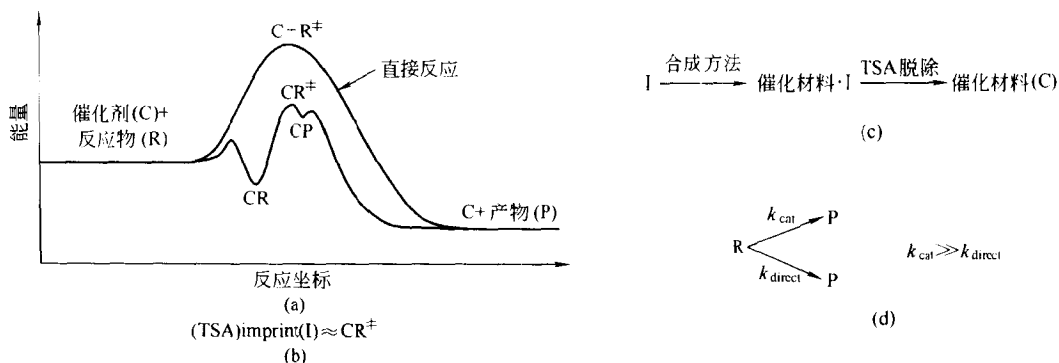


图 2-34 TSA (Imprinted) 催化剂 (c) 的概念步骤

- (a) 能量图示， CR^\ddagger 是催化步骤的过渡态及步骤；(b) $(TSA) \text{ imprint}(I) \approx CR^\ddagger$ ，TSA 为近似过渡态；
 (c) 基于 I 合成催化材料步骤；(d) 直接反应步骤

Davis 的论文已有报道，催化抗体能够按这种模式制备。它可作为设计催化材料的特例。尽管催化抗体与酶相比催化加速的功力显得很小，但与非生物物质制成的催化剂对比，其速度可能是十分快的。这清楚地说明，抗体的结构动态不能像酶那样达到催化的最佳匹配。催化抗体对其 TSA 态具有较高的结合亲和力，与反应物比较时显出。这意味着它们有稳定反应过渡态的功能。问题是它们能否有与酶相似的催化步骤。很多情况表明，其催化过程并不符合 TSA 概念。但酶与抗体都能提供环境补偿于构象限制的 TSA 态，二者都能稳定化无催化的直接反应的相同过渡态，只是特定的相互作用匹配会不同，是导致抗体具有较低化学活性的原因所在。需要着重指出，两种蛋白质都利用了多位相互作用，都存在有键合与构象可调变关系。所以说蛋白质基催化剂若干保持不变的本质面貌是：反应物种与氨基酸功能基之间通过非共价键相互作用的多位结合，环绕活性位的局部环境协调可变，以及这两种特征的相互正反作用。另外，活性位区能够提供足够的环境将体相大块水溶液与小块活性区区分，后者允许反应物和产物在活性位相与溶剂间分配。因为活性位区是亲油性的溶液环境。

2. 固体催化材料的分子设计

基于对酶/抗体催化模式的分析，可以借用蛋白质基催化剂成功应用的重要特征制备固体催化材料。为了促使反应物和产物能在催化活性位区与溶剂介质之间分配，拟采用氧化硅基的微多孔固体作为起始材料，因为在氧化硅的微多孔空间富亲油性。早期研究证明，钛硅沸石 TS-1 的亲油性对用 H_2O_2 水溶液于烯烃、烷烃的氧化反应是极严格的^[50]。现在定量测量烷烃、烯烃、极性化合物和水与 TS-1 的分配系数，同样支持上述结论。在钛硅沸石活性位亲油区和亲水的体相溶剂区之间有分配这种概念，已从 TS-1 推广到无定形的微多孔钛硅材料^[51]。故首先选择制备微多孔材料，以证明反应物/产物在体相溶剂和催化活性位间存在分配的可能性。

先将含有催化活性中心的有机功能基团定位于氧化硅微孔内，氧化硅常用作固相载体，提供孔隙状物的微孔网络。因为氧化硅是坚硬的，而有机高聚体在液相反应条件下有动态结构特性，故需要在氧化硅和有机功能基之间安置一种短程的“隔片”，以便允许催化活性位有某种构象可调变性。若以有机硅氧烷和氧化硅前驱体为起始材料制备微多孔的微晶分子

筛，它含有微晶内的有机功能基性质，即以有共价键合于骨架硅原子上的苯乙基、胺代丙基等；也可以制备无定形的微多孔有机硅酸盐，它们具有多配位的功能基团。图 2-35 概括了 Davis 等人的合成策略。这两类材料都可用于择形催化，都是将蛋白质基催化剂概念延伸到非生物物质固体催化材料的合成。

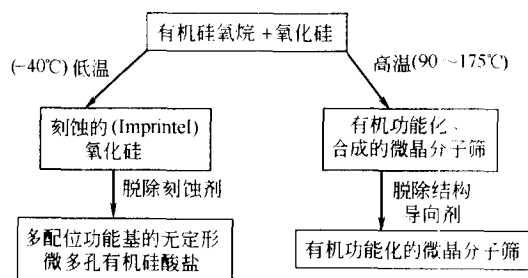


图 2-35 非生物物质固体催化材料合成策略

二、利用组合技术设计和开发催化剂

组合技术在制药化学、生化工程、材料学等领域中已取得耀眼的成就。由于这种技术易于开发新材料和过程优化，近几年来将它应用于多相催化剂或催化材料的研究报道日益增多，目的在于发现具有工业应用价值的配方新材料或组合催化剂。

组合多相催化剂的研制与开发，至少需要三方面的基本技术：①设计和并行合成法合成众多有希望的候选物库；②建立快速灵敏的鉴定方法，以较短的时间对众多候选物进行分析评选；③有希望候选物的优化和候选物库的改进。

1. 候选物库的设计与合成

催化材料固态候选物库的制备，基本上采用两组方法，一组是基于薄膜沉积 (thin film deposition) 法；另一组是基于溶液合成法 (solution-based synthetic methods)。现在，文献中已有较多的组合多相催化剂库合成报道。候选物库合成的实际重要性在于放大，因为催化剂研究的最终目标是发展工业用的制品，故希望组合技术的每步都能放大生产。这种要求只能按最下限来满足。在能满足库组元表征鉴别的前提下要尽量少，如此细微基质的表面化学将具有极重要作用。不然，它将从环境介质中选择性吸附痕量杂质，影响到最终催化剂的化学、物理以及晶相结构。

(1) 组合薄膜沉积固态法 该法是 X. D. Xiang 等人的研究组开发的^[52]。以 CO 氧化用多元金属催化剂合成库为案例，采用的是立体可编址的固体材料并行合成法。薄膜库含有 Rh-pd-pt 三种金属组合元 120 个，制备时将各个元序贯地沉积膜于石英基质上。沉积过程分 10 个序贯步骤完成。随后在 773K、H₂/Ar 气氛下将库煅烧 2h，以便诱导金属在膜间扩散，形成合金。图 2-36 展示出这种三元库制备的梗概。薄膜沉积技术有物理遮蔽溅镀法、等离子体沉积法、分子束外延法和脉冲-激光沉积法等。

(2) 溶液-基合成法 有共沉淀法、浸渍法、络合法、陈化法、离子交换法、接枝法、溶胶-凝胶法等，主要的还是前两种方法。共沉淀法涉及到两种以上溶液或悬浮物的混合，然后就是沉淀、过滤、洗涤、干燥、活化，作为制备过程的整体部分，还要考虑到催化材料的表面积和机械性能等。浸渍涉及到多孔载体与含有催化活性组分的接触，随之就是干燥、活化，载体就决定了催化剂的表面积和机械性能。工业上使用的主要是这两种方法，其余的多系它们的变体。故组合技术对这两种技术的微型化和自动化是发展的关键。现在开发出多

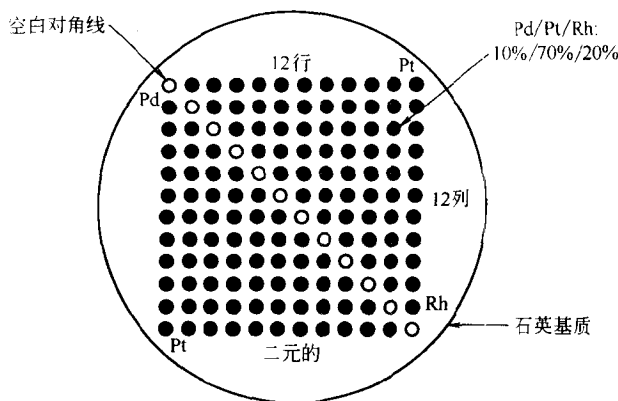


图 2-36 序贯溅射法制备催化剂库

种微型自动化装置，如已商业化的微型移液管自动装置就是其中的一种，对形成溶胶、控制固态材料的计量关系和体积沉淀量都极为方便，一次试验可以组合成百上千的样品。采用这些技术，已经成功地制备了甲醇变换的多组元催化剂。从组合成的 645 个 Pt-Ru-Os-Ir 多元库中，筛选出催化剂的最佳组成，即 44%Pt-41%Ru-10%Os-5%Ir。已报道的案例较多。详见有关文献^[53]。

2. 组元库的筛选

由于催化剂的功能是一种动态行为，是一种时间相依的性能，故表征和筛选它极富挑战性。有的催化剂的活性、失活经常随时间变化，有的催化剂活性有诱导期，故对新催化材料的开发，测示活性操作要延伸较长的试验时间。这构成了组合催化研究工作的瓶颈。现在开展了快速、高通量、并行的筛选技术，使之变得容易多了。

属于光学系统的筛选技术有：①红外热谱（IR-thermography）技术；②激光诱导荧光成像（LIFI）技术；③共振-强化多光子离子化（REMPI）技术；④光热偏转（PTD）技术等。属于质谱系统的筛选技术有：四极子质谱计（QMS）技术和气体敏化法相结合的质谱技术等。

3. 库的优化与模拟

经过高通量筛选出的催化剂数量是很低的，典型的都在毫克级以下，而且提供的信息也不够深入。需要发展优化技术，即更接近于传统催化剂开发采用的技术，以便使获得信息数据可直接用于放大。现在多采用的一种技术是排列式微型反应器（Array Microreactors），它能并行试验较多的（当然比前述高通的数目要小）催化剂，还能延伸时间周期，这就有助于获得更多有实际应用的催化剂信息。库的优化可以采用 QMS、REMPI 或其他适合的筛选技术完成。例如，环己烷脱氢制苯的 Pt-Pd-In 三元 66 个组合库，优化其活性和选择性，用排列式微型反应器与 QMS 结合，整个优化工作 24h 内就可完成。用同样的技术开发并优化了 NO 还原用催化剂（Pt-Pd-In-Na）/ γ -Al₂O₃^[54]。

排列式微型反应器的结构可以是多种多样的。除上述外，还有多管并行的反应器（每个约 1cm 直径），常压或加压的；也有内含 15 个填充床块状式微型反应器等。此外，对变容微型反应器也有研究。不管采用哪种形式的微型反应器优化，问题是所获得的信息数据与传统的单通式反应器得到的数据可否相比较。从目前所报道的研究结果看，无论排列式微反应器为 16 通道并行的、49 通道并行的或者更多通道的，两种情况下获得的数据不仅可以比

拟，而且基本一致。所谓的“基本”是指在微型反应器的设计时要考虑到：高放热反应的热负荷和温度梯度会带来偏差，为了避免出现这类问题应用经稀释的气体馏分。还要考虑不同器壁的均匀流通以及结构材质等问题。要消除可能导致差异的各类问题。

数值模拟也是开发和优化新催化材料的一种有价值的工具，如组合催化技术中，计算方法可用于建立结构模型；实验前候选材料的预筛选；催化材料中的结构-活性关系确定，以促进新材料活性的快速查明等。计算工具成功应用于组合催化，可能涉及相互补充的两步逼近。当先进行实验的情况下，首先近似而快速地计算模拟，利用半经验的量化方法建立化学活性的定性趋势；如果结论是可取的，就进一步用更精确的从头算法或密度函数（DFT）法加以肯定。文献中已报道有两步逼近法组合筛选甲烷氧化偶联（OCM）用催化剂。另外，采用更进一步的分子动态模拟和 DFT 计算相结合，设计有效的离子交换处理的 ZSM-5 催化剂，用于 NO 选择性还原^[55]。同时需要指出，计算工具对组合催化有一定的促进和帮助，但也会遇到不少困难。首先，计算机模拟新催化材料的合成和筛选，都非常简单，而实际实验合成不见得有效，有时甚至不可能或不可行；其次，催化功能和催化真实表面的三维活性中心的模拟计算，需要的原子数目很大，再加上这些原子多属含 d 和 f 轨道电子的过渡元素，模拟计算是很费时的，在一定程度上减少了避免实验费时的好处。

三、固体催化剂构件组装^[56]

荷兰 Shell 催化实验室的 Krijn P. de Jong 在分析了催化历史以及发展趋势之后指出，固体催化剂的生产，将会由现在的合成方法走向构件组装。1900 年前后，固体催化剂的生产和应用，都是从天然产物得到，如铝矾土、白土、硅藻土等，催化剂的制造生产只涉及天然物的造型、得到粒度足够大且均匀即可。从 20 世纪 40 年代到 80 年代，催化剂多数是通过合成得到。合成负载型催化剂，涉及含氧化物的载体和活性金属、含氧化物相或含硫化物相组成。今后的趋势是，催化剂生产将可能只采用构件组装方式。固体催化剂按年代、类型和生产技术列于表 2-5 中。

表 2-5 固体催化剂按年代、类型和生产技术列表

年 代	催化剂类型	生产技术	例 证
~1890	天然物	造型	铝矾土; Claus 流程
~1930	天然物	造型	白土; 催化裂化流程
~1940	合成的	浸渍	Pt/Al ₂ O ₃ ; 催化重整
~1970	合成的	沉淀	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ; 甲醇合成
~1980	合成的	水热处理	ZSM-5; 甲醇制汽油 (MTG)
>2000	构件	组装	见此处排出的案例

(1) 固体催化剂的结构层次 从传统的催化剂合成分析，它涉及到一些技术单元，如结晶（如分子筛）、沉淀（铜、锌、铝共沉淀）、浸渍（如负载的重整催化剂）等。这些技术单元，可以小心地控制催化剂的化学组成和材料的孔构造。它们与无机化合物的合成无原则上的差别，即控制化学组成与晶相结构。换句话说，这样制备的催化剂可以看成为一种无机化合物。催化剂颗粒的结构层次，可以看成为组成的控制、结构设定和活性相在三维空间的定位。它的制造生产宛如机械手表或电子船一样进行组装。再从图 2-37 可见：活性组分的组装必须在不同的尺度层次即 mm、 μ m、nm 上实施。

(2) 在毫米 (mm) 尺度上的组装 固定床反应器中装填的催化剂，最好用非均匀分布型的负载材料，活性组分在催化剂颗粒中呈非均匀分布，粒子内的扩散是受限制的。靠近粒

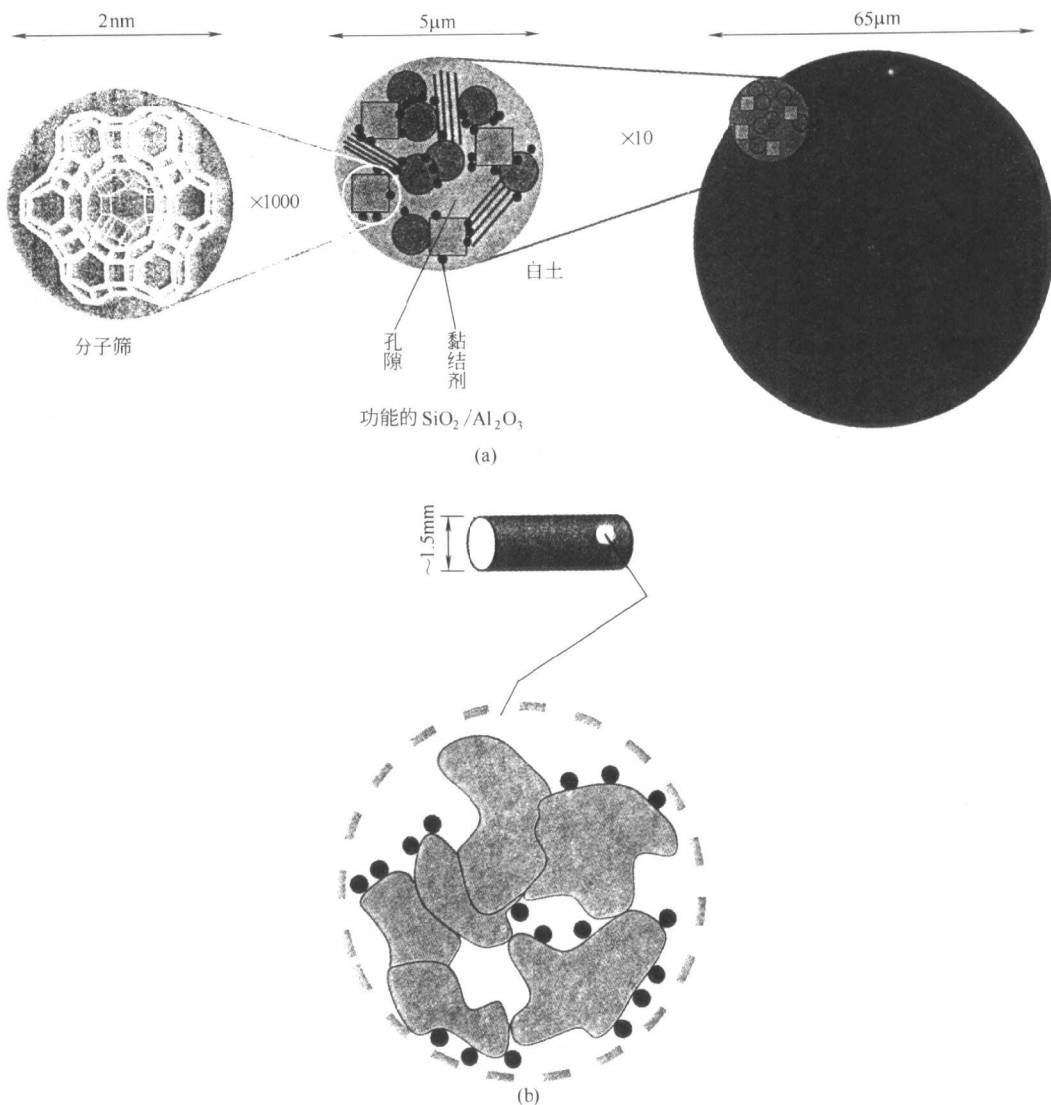


图 2-37 (a) 催化裂化用催化剂的活性组分；(b) 负载型催化剂的图示表达

子中心处的活性组分是较少有用的。蛋壳层类型的催化剂适合于这种目的。例如，不饱和烃加氢用的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 就是这种类型。又例如，防止表面中毒的催化剂，活性组分尽可能分布在催化剂颗粒的内部（蛋白型或蛋黄型活性组分分布），如汽车尾气排污用催化剂和渣油转化用催化剂，后者污染金属（Ni、V）来自渣油内，沉积于催化剂孔口。当改进的催化剂活性组分（Mo）浓集于颗粒中心，其操作寿命就得到改善。

控制金属在载体颗粒上非均匀分布的技术，是竞争性离子交换。近年来 Jong 又提出了瞬态、稳态浓度梯度法^[57]，能使活性组分分布选择性浓集于颗粒中心区。

(3) 在微米 (μm) 尺度上的组装 在流化床和浆态床反应器中，最好用 $50\mu\text{m}$ 左右的催化剂颗粒。例如，正丁烷氧化制顺酐，费-托合成反应，就是相应的工业实例。这种反应过程对催化剂颗粒性质与分布有特定要求。很多时候希望在 μm 尺度上有性能梯度存在。上述的顺酐生产用 V-P-O 催化剂，在流化床和提升管相结合的反应系统中，要求催化剂颗粒

中 V-P-O 的浓度尽可能高, 而流化态又要求流化粒子具有高耐磨性, 为保持高浓的 V-P-O 晶粒在一起需要加黏结剂, 兼顾到这几方面的要求, 工业上采用了薄层 SiO_2 敷涂活性组分相, 使 V-P-O 高浓度和粒子的高强度得以满足。

(4) 在纳米 (nm) 尺度上的组装 对于负载型的金属催化剂, 纳米粒子沉积是极为重要的。这种尺度上组装, 面临着两个挑战性的问题: 多金属的生成和防止烧结。前者要求粒子大小和组成均匀, 后者要求粒子在表面锚定。对于双金属纳米粒子的负载, 可以采用分步的两步法控制。例如, SiO_2 负载的 Pt-Ag 催化剂, 第一步先采用离子交换负载 Pt; 第二步 Ag 的负载, 可采用络合银在液相还原办法。因为 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络离子还原, 受到 Pt 的催化, 故粒子上原负载有 Pt 处, Ag 络离子优先还原, 得到均匀负载的 Pt-Ag 粒子。除此外介绍的控制办法外, 还有其他的有效办法。

金属粒子的锚定, 是防止烧结所必需的。关于金属粒子锚定的办法报道很多, 此处仍以负载 Ag 为例简述。传统的 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 因为银的熔点低, 在 873K 下焙烧 24h 分散的银粒子完全烧结成块。为了收银粒子锚定于载体上, 可以先沉积 SnO_2 于载体上, 这样负载的银, 即 $\text{Ag}/\text{SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在上述同样的条件下, 分散的银基本上不烧结, 甚至完全不发生烧结。

除上述几种不同尺度上的组控外, 关于活性位的组控、反应过程中催化剂的组控等, 有兴趣者可参见其他文献。

参 考 文 献

- 1 Bennett M J, et al. *Chem-Tech*, 1998, (18): 162
- 2 Burdett I D. The UNIPOL Process, *Chem-Tech*, 1992, 22 (10): 616~623
- 3 吴金城. 石油化工, 1987, 16: 304
- 4 米田幸夫. 触媒设计的体系试论. 化学工业, 1968, 19: 989
- 5 米田幸夫, 御园生诚. 化学总说, 1982, 34: 1
- 6 Mark P J. *Phys Chem Solid*, 1968, 29: 698
- 7 Davies H A, B G Lewis. *Scripta Met*, 1975, 9: 1107
- 8 Mondolfo L F. *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. Butterworths, London, U. K, 1976
- 9 Tomsett A D, et al. *J Mat Sci*, 1990, 25: 4106
- 10 Friedrich J B, et al. *J Catal*, 1983, 80: 1; Bridegewater A J, et al. *Appl. Catal*, 1983, 7: 369
- 11 Andreev A, et al. *Appl Catal*, 1991, 78: 199
- 12 Somorjai G A, Falicov L M. *Proc Nat Acad Sci*, 1985, 82: 2207
- 13 Weisz P B. *Trans Faraday Soc*, 1967, 63: 1801
- 14 Becker E R, J Wei. *J Catal*, 1977, 46: 365
- 15 Dougherty R C, X E Verykios, et al. *Rev Sci Eng*, 1987, 29: 101~150
- 16 Gavrilidis A, A Varma. *Cat Rev Sci Eng*, 1993, 35, 399~456
- 17 Hegedus L L. *J Catal*, 1977, 48, 345~353; *Ibids*, 1979, 56: 321~335
- 18 Acres G J K, et al. *Catalysis (London)*, 1981, 4: 1~30
- 19 Tauster S J. *Acc Chem Res*, 1987, 20: 389
- 20 Knözinger H, E Taglauer. *Catalysis (Eds: J J Spivey, S K Agarwal)*. Roy Soc Chem, Cambridge, 1993, 10: 1
- 21 Ertl G, et al. *Handbook of Heterogeneous Catal*. vol 1. Weinheim: VCH, Germany, 1997. 334~335

- 22 Bamwenda G R, et al. *J Catal*, 1994, 150: 243; 1995, 157
- 23 Zybowa H L, et al. *JCS Faraday Trans*, 1990, 86: 2307
- 24 Martens J A, P A Jacobs. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 85: 653
- 25 Tanabe K. *Appl Catal*, 1994, 113: 147
- 26 陈立斌, 黄仲涛. 石油学报 (石油加工), 1987, 3 (增刊): 9~17
- 27 Lasperas M, et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1995, 97: 319
- 28 Martens L R M, et al. *ibids*, 1986, 28: 935
- 29 闵恩泽等. 石油学报 (石油化工), 1987, 3 (增刊): 72
- 30 Corma A. *Chem Rev*, 1997, 97: 2378
- 31 Castillo M L, et al. *Catal Lett*, 1996, 36: 237; Yang R T, Chen J P. *IEC Res*, 1992, 31: 1440; *J Catal*, 1995, 151: 135
- 32 Hsu C Y, et al. *JCS Chem Comm*, 1992, 1645: 1479
- 33 Clearfield A, et al. *Catal Today*, 1994, 20: 295; Lunsford J H, et al. *Catal Lett*, 1994, 27: 305
- 34 Hosley J A. *Chem Tech*, 1997, 10: 45~49
- 35 Cheung T K, B C Gates. *Chem Tech*, 1997, 9: 28~35
- 36 Cheung T K, et al. *J Catal*, 1996, 159: 99
- 37 Cheung T K, et al. *J Catal*, 1997, 160
- 38 Van Santen R A, et al. *J Phy Chem*, 1996, 100: 3463
- 39 Van Santen R A, et al. *Catal Lett*, 1994, 27: 91; 345; 28: 211
- 40 Ghenciu A, Farcaciu D. *Chem Comm*, 1996, 21: 851
- 41 Foley H C, E E Lowonthal. *Chem Tech*, 1994, (8): 26
- 42 Misono M. *Catal Today*, 1995, 23 (4): 301
- 43 Dumesic J A, et al. *IEC Res*, 1987, 26: 1399
- 44 Beckman J W, L L Hegedus. *IES Res*, 1991, 30: 969
- 45 Banares-Alcantera R, et al. *Comput Chem Eng*, 1987, 11: 265; 1988, 12: 923
- 46 Hattori T, Kito S. *Appl Catal*, 1989, 48: 107; 50: 11
- 47 Wolf, D. *Catal Lett*, 1994, 27: 207
- 48 Davis M E. Molecular design of heterogeneous catalyst. in: *Studies in Surface Science and Catalysis*. A Carma, et al. Elsevier Science B E. 2000, 49
- 49 Pauling L. *Amerc Science*, 1948, 36: 51
- 50 Kleim S, W F Maier. *Amegew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 2230
- 51 Khouro, et al. *J Catal*, 1994, 149: 195
- 52 Xiang X D, et al. *Science*, 1995, 268: 1738
- 53 SenKan S. *Amegew Chem Int Ed Engl*, 2001, 41: 312~329
- 54 SenKan S, et al. *Catal Today*, 2000, 62: 281
- 55 Yajima K, et al. *Appl Catal*, 2000, 194~195A: 183
- 56 Jong K P de. *Cattech*, 1998, 2: 87~95
- 57 Jong K P de. *Surf Sci Catal*, 1991, 63: 19

第三章 工业催化剂的生产原理和工艺

工业催化剂设计为其生产提供了指导，而工业催化剂生产则为其设计要求付诸实现，二者有密切的关系。由于现代表面分析新方法的进展，以及人们不断增长的科学知识，催化剂的设计和生从艺术变成科学^[1,2]。这是很大的进步。然而，催化剂的组成、结构与性能之间的关系非常复杂，影响因素很多，条件不易控制，故就现有认识水平而言，催化剂生产还远远不能像机器制造那样，按照精密设计的图纸进行精密加工而造出预定规格性能的产品。这可以说是工业催化剂生产的特点和困难。估计到这点，对于组织生产是有益的。尽管如此，毕竟有利条件是主要的。根据积累的经验 and 掌握的规律，人们已经能够制造出性能可在宽广范围内变化，适用于实际生产的各种各样的工业催化剂。

工业固体催化剂除必须具备尽可能高的活性、好的选择性以及长期稳定性外，还必须具备较高的机械强度和良好的传热、传质、流体力学等性质。这些特性要求的内容、意义及其相互关系，曾在本书第一章、第二章的有关部分从不同角度加以论述，不再重复，但需要强调指出，这些性能不但决定于催化剂的材料和组成，而且很大程度上决定于催化剂的制备方法和加工条件。由此可见，催化剂生产对催化剂性能的影响是非常重要的。

生产催化剂时，首先要按设计成分选择所需的基本原料，然后再选择制备方法。可以想像，当把一种基本原料换为另一种时，催化剂的生产方法也要改变。甚至对于同一个选定的基本原料，经验表明，也还会有不同的生产方法。这种选择的多样性造成了催化剂生产的复杂化。幸好大部分催化剂的生产过程可以分为一些连续的基本阶段或单元操作，当由生产一个催化剂转到生产另一个时，这些单元操作虽不是完全重复，但有相当大的类似性，因此，可用一般的形式来描述它们。对于所有的催化剂，每个单元操作都具有下面的一般内容：

- ① 化学或物理变化的性质；
- ② 化学或物理变化的基本规律，不论是无机化学或固体化学的基本规律，还是秘方持有者积累的经验规律；
- ③ 影响单元操作的各种因素，如温度、压力、浓度、气氛、pH、时间等，对于不同的催化剂这些因素的变化范围有时是非常狭窄的；
- ④ 操作完成后获得产品的性能；
- ⑤ 使用设备的类型。

表 3-1 列出固体催化剂传统生产方法和单元操作。对于一种催化剂的制备，可按实际需要，将这些单元操作中的一部分依照一定的连接方式组合起来，形成一条具体的生产线。各种单元操作在实际应用中的排列次序可能是多种多样的。若按所得产品的特点划分，则可将这些结合方式概括为两大类，即无载体催化剂及载体和负载型催化剂。下面先扼要地讨论传统方法中两大类工业催化剂的生产原理和工艺，然后再介绍催化剂制备的新技术。

表 3-1 催化剂传统生产方法和单元操作

项 目	无载体催化剂	负载型催化剂	项 目	无载体催化剂	负载型催化剂
生产方法	沉淀与胶凝法 水热合成法 热分解法 熔解法 沥滤法	浸渍法 吸附法 离子交换法 均相催化剂负载化法	单元操作	共胶与沉淀 洗涤 过滤 干燥 成型 焙烧活化 还原活化	浸渍、吸附、离子交换 干燥 活化

第一节 无载体催化剂和载体生产的传统方法与工艺

无载体催化剂完全由活性物质所组成^[3]。例如石油裂解用的硅酸铝催化剂，一氧化碳转化和植物油加氢的亚铬酸铜催化剂，甲醇氧化制甲醛的钼酸铁催化剂，以及金属添加氧化铝和氧化钾的氨合成催化剂等。载体的生产可以采用和无载体催化剂相同的生产线，所以把二者合在一起讨论。载体的例子，如氧化铝、硅胶、硅酸铝、硅酸镁、分子筛等都是。

一、生产方法

1. 沉淀与胶凝法^[3~8]

沉淀与胶凝是生产固体催化剂的主要方法。金属盐溶液与沉淀（胶凝）剂通过化学反应，生成难溶的金属盐或金属水合氧化物（氧化物），从溶液中沉淀（胶凝）出来，经洗涤、过滤、干燥、煅烧后，即可得到催化剂或载体原料。所得产品的化学组成和物理结构在很大程度上决定了催化剂或载体的性能，而它们主要受两类因素的影响。首先就是原料盐和沉淀剂的种类；其次是沉淀条件，即沉淀过程中金属盐溶液的浓度、温度、pH 值，加料顺序和搅拌强度，沉淀物的生成速度和沉淀时间，以及沉淀物的洗涤和干燥方法等。因此，恰当地选择反应原料和控制好沉淀与胶凝条件，对生产高质量的催化剂和载体至关重要。

沉淀是溶解的逆过程，显然与溶液浓度有关，只有超过溶液的饱和浓度（沉淀与溶解达到平衡）时才可能发生沉淀。

对于金属氧化物，影响沉淀最重要的因素就是沉淀时的 pH 值。由盐溶液用共沉淀法生产氢氧化物时，各种氢氧化物不是同时沉淀出来，而是在不同 pH 值（表 3-2）下分别沉淀出来的。即使发生共沉淀，也仅限于形成沉淀所需 pH 值相近的氢氧化物。

沉淀的方法有：

(1) 单组分沉淀法 这是通过沉淀剂与一种待沉淀组分作用以生产单一组分沉淀物的方法；

(2) 多组分共沉淀法 这是将两种金属盐溶液与沉淀剂同时作用获得多组分共沉淀的方法；

(3) 均匀沉法 上述两种沉淀法，在一般的操作下，难免会出现沉淀剂与待沉淀组分混

表 3-2 形成氢氧化物沉淀所需的 pH 值

氢氧化物	形成沉淀物所需的 pH 值	氢氧化物	形成沉淀物所需的 pH 值	氢氧化物	形成沉淀物所需的 pH 值
Mg(OH) ₂	10.5	Co(OH) ₂	6.8	Zn(OH) ₂	5.2
Ag(OH)	9.5	U(OH) ₃	6.8	U(OH) ₄	4.2
Mn(OH) ₂	8.5~8.8	Ni(OH) ₂	6.7	Al(OH) ₃	4.1
La(OH) ₃	8.4	Pd(OH) ₂	6.0	Th(OH) ₄	3.5
Ce(OH) ₃	7.4	Be(OH) ₂	5.7	Sn(OH) ₂	2.0
Hg(OH) ₂	7.3	Fe(OH) ₂	5.5	Zr(OH) ₄	2.0
Pr(OH) ₃	7.1	Cu(OH) ₂	5.3	Fe(OH) ₃	2.0
Nd(OH) ₃	7.0	Cr(OH) ₃	5.3		

合不均，造成体系各处过饱和度不一、沉淀颗粒粗细不等、杂质带入较多的现象，均匀沉淀法则能克服此类缺点；

(4) 超均匀沉淀法 这也是针对沉淀法、共沉淀法中粒度大小和组分分布不够均匀这些缺点提出的方法，它是基于某种溶液（可称缓冲剂）的缓冲作用而设计的，即借助缓冲剂将两种反应物暂时隔开，然后快速混合，在瞬间内使整个体系各处同时形成一个均匀的过饱和溶液，令沉淀颗粒大小一致，组分分布均匀。瞬间混合可以说是此法的关键操作。

凝胶是一种体积庞大、疏松，含水很多的非晶形沉淀。它实际上是一些胶体粒子相互凝结、固化而形成的立体网络结构，经脱水后即可得到多孔的大表面积固体。采用不同的制备凝胶的条件以及选择合适的后处理条件，可以使制得的产品之孔结构、比表面积等物理性质在很大范围内变化。所以生成凝胶的胶凝过程也是催化剂和载体生产的一种重要方法。

从溶液中析出凝胶沉淀，需要经过由分子或离子凝聚生成溶胶，以及溶胶中的胶体粒子凝结成凝胶的两个过程。

胶凝法常用于生产多孔硅胶，它具有高度发达的孔网络和表面，是催化剂的优良载体，用途很广。胶凝法不限于孔性硅胶的制备，凡是凝胶物质（如 Al₂O₃-SiO₂ 凝胶、MgO-SiO₂ 凝胶等）一般都可用本法制取。

2. 水热法

水热法是催化剂生产的另一类方法，主要用于沸石分子筛的生产。沸石的合成方法按所用原料不同大致又分为水热合成法和水热转化法两类。

(1) 水热合成法^[9~14] 该法的基本点是把由原料制成的凝胶混合物置于密闭系统中，自生压力水热合成。水热合成反应必须在适当的温度下进行才能得到预期的分子筛晶体产物。通常有低温（20~150℃）和高温（> 150℃）水热合成之分。前法得到的晶体水合程度较大，后法则水合程度较小。

合成沸石所用的原料主要是含硅化合物、含铝化合物、碱和水四种。将原料按一定比例配成反应混合物，其组成常以氧化物摩尔比表示，一般写成 $xM_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot wH_2O$ 的形式。其中 M 为碱金属（Na、K 为主），x、y、z 为相应组分的摩尔数，有时也表示为 SiO₂/Al₂O₃，M₂O/SiO₂，H₂O/M₂O 三个比值的形式。

原料中的含硅化合物可用水玻璃、硅酸、硅溶胶、卤代硅烷及各种活性无定形硅石。含铝化合物有各种水合氧化铝、铝酸钠及各种铝盐。碱则用苛性钠、苛性钾等。

按要求配成的反应溶液混合均匀后成为凝胶，将之转入密闭反应釜中，在指定温度下进行晶化反应。晶化完成（几小时至几天）后，进行过滤、洗涤、干燥，即得白色沸石晶体原粉。粉体尺寸大部分在 1~10μm 之间。

沸石合成是相当复杂的过程，受着许多因素的影响，包括反应混合物组成、硅铝比、体系中 H_2O/Na_2OCl 等，如果控制不当，就可能得到非所预期的分子筛，甚至导致完全失败。

此外，温度对于沸石晶化过程的影响也很显著。

随着合成沸石大规模生产的发展，合成技术也不断改进，如采用老（熟）化步骤就是措施之一。即反应混合物在进行水热反应之前，先在某个温度下静置一定时间，然后再升至设定的晶化温度进行晶化反应。这样，可使晶化时间缩短，晶化度提高。

采用接种技术是沸石合成技术上的一个重要发展。首先是在反应混合物中加入少量拟合成的沸石粉末作为晶种，可以显著缩短晶化时间。后来采用部分晶化的反应混合物作为晶种也有加速晶化的效果，甚至进一步发展为使用非晶态物质作晶种。例如，按生成八面沸石的组成配比制成溶胶，老化一定时间后加入合成体系中，都能起到合成 X 型沸石的晶种作用。这种物质，实际上是已含晶胞的过渡态，称为“晶化导向剂”也许较能反映出所起“晶种”作用的本质。

低温合成是沸石合成技术的另一新进展。较低的温度有利于使较多的水结合到沸石之中，从而可以得到孔径较大的沸石。大孔沸石对发展新型微孔材料有重要作用。已经有许多沸石低温晶化获得成功。

使用有机碱合成高硅沸石是沸石合成技术的又一重大发展。有机碱常用季胺离子，如四甲胺（ TMA^+ ）、四乙胺（ TEA^+ ）、甲丙胺（ TPA^+ ）及四丁胺（ TBA^+ ）等。也有用其他有机胺的。曾经采用的种类已达数十种^[15,16]。20 世纪 60 年代末，这一技术的采用导致合成了大量高硅铝比沸石，甚至得到了纯硅沸石，统属 Pentasil 系列，其中 ZSM-5 沸石便是突出的代表，它的问世开创了择形催化的新局面。

还有一种应用前景很好的磷铝分子筛也是用水热合成法制取的，其合成步骤基本上类似于沸石分子筛。铝源多采用活性水合氧化铝，如拟薄水铝石；磷源多采用磷酸，二者混合形成溶胶后加入模板剂。目前尚未见有不加模板剂而成功合成磷铝分子筛的报道。所用模板剂已达 85 种之多^[15,16]。

沸石分子筛大多在强碱介质（ $pH > 12$ ）中生成，而磷铝分子筛则在弱酸性或中性（ $pH = 6 \sim 7$ ）介质中结晶，这是差别较明显的反应条件。

(2) 水热转化法^[3,17] 也称作碱处理法。它出现的背景是因为用水热合成法制备沸石分子筛，需要消耗大量碱、水玻璃及氢氧化铝等，使得沸石生产的成本较高，而且这样制备的分子筛经受流体冲击的强度较差。碱处理法就是针对这些情况而发展起来的。

碱处理法是在过量碱存在的情况下，将固体铝硅酸盐水热转化成沸石分子筛的方法。它所用的原料有铝的黏土类矿物，如高岭土、膨润土等；火山玻璃类矿物，如玄武岩、珍珠岩等；以及高硅类矿物，如硅藻土等。这些天然矿物资源丰富，容易取得，价格低廉。根据需要，可以单独使用，也可搭配使用。

碱处理与水热合成法生产沸石分子筛的主要操作工序都基本相同，而差别仅在于配料比例、原料和晶化条件的不同。

水热合成法由于使用高活性溶液，制备的分子筛纯度较高，活性也好，尤其是低温水热合成反应可以制得自然界中不存在的沸石品种。碱处理法所得产品由于含有相当量的固体成分，所以纯度及活性都不如水热合成法的产品好。但是，它制得的分子筛具有成本低、成型时可不加黏结剂而获得很高强度等优点，故在工业上仍有其实用价值。

合成的分子筛产品必须进行鉴定，以便了解产品的类型和质量。鉴定内容一般包括晶貌

观察，物相分析，化学组成分析，离子交换性能、吸附分离与催化效能的评价，以及晶格结构稳定性的测定等。鉴定的方法涉及许多物理和化学的检测手段，包括许多现代仪器的使用。为了确切鉴定分子筛的类型和质量，必须同时采用几种方法，进行综合对比。若只是初步鉴定产品是否属于目的产物及其纯度，则采用 X 射线衍射法及红外光谱法较为简便。

① X 射线衍射法 X 射线衍射 (XRD) 技术可用于确定沸石结构类型、结晶度 (纯度) 及晶胞参数等。

不同的分子筛晶体具有不同的组成和点阵结构，因而都具有一组特征的 d (平行晶面的间距，简称面间距) 值，当用 X 射线照射时就会产生特征的衍射图样。每种分子筛晶体的粉末衍射图如同人的指纹一样，都具有各自的特征，即有独特的衍射峰 (衍射谱线) 数目、位置及强度。在 XRD 谱图上，峰的位置以衍射角 θ 表示，强度可用峰高表示 (记为相对强度 I)，相应的 d 值也标出了。

将得到的 d 及 I 值与已知分子筛的这些数据对照，即可确定合成的样品属于何种沸石晶体。

如果样品中不止一种晶体，则各种样品的特征峰都会出现在衍射图上，且互不干扰。

② 红外光谱法 借助红外光谱 (IR) 法可以进行很多有关分子筛结构与性能的研究，如对分子筛骨架构型的判别，骨架元素组成分析，一些阳离子在分子筛骨架中的分布情况，分子筛表面羟基结构，表面酸测定，等等。

IR 法鉴定结构是以测定分子中各种键的振动频率为基础的。分子在振动过程中，如果引起分子偶极矩的变化，可产生红外吸收谱带，因此，IR 法得到的谱带可以反映分子中各种键、官能团等的结构特征。

在沸石分子筛中可以区分两种类型的谱带^[16]。第一类是属于内部联结的红外振动谱带，它是由硅 (铝) 氧四面体内部相互作用产生的，也就是每个中心离子 T 和直接相连的四个氧间相互作用引起的红外谱带。这些谱带对骨架类型、其他的金属阳离子等因素不敏感。这些内部四面体振动谱带又分为三个区间：内部四面体的反对称伸缩振动谱带；内部四面体的对称伸缩振动谱带；硅 (铝) 氧键 T—O 的弯曲振动谱带。

第二类是属于四面体外部联结的红外谱带。它和沸石分子筛的骨架类型、 TO_4 四面体之间互相联结的方式、骨架电荷与平衡骨架电荷的金属阳离子的类型及其分布有密切的关系。这一类外部联结振动又分为四个部分：外部联结的反对称伸缩振动谱带；外部联结的对称伸缩振动谱带；沸石骨架中的一些双环特征

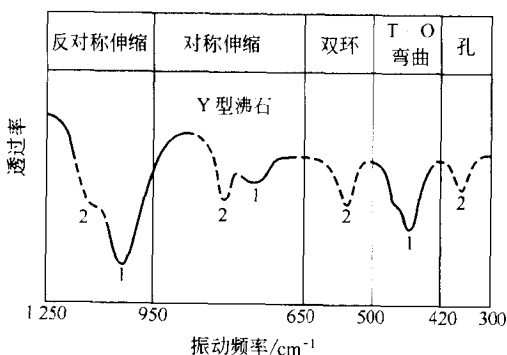


图 3-1 Y 型分子筛红外谱带的分配

谱带；骨架中的一些孔道特征谱带。两类振动频率的分配见表 3-3。图 3-1 是沸石红外谱带变化的代表。

表 3-3 两类振动频率的分配

项 目	内部四面体			外部四面体			
	反对称伸缩	对称伸缩	T—O 弯曲	反对称伸缩	对称伸缩	双环	孔道
振动频率/cm ⁻¹	1 250~950	750~650	420~500	10~1 150	750~620	650~500	300~100

沸石的 IR 研究是采用溴化钾压片法或矿物油涂膜法：在 IR 仪上摄下试样的谱图（透过率与波数 $\tilde{\nu}$ 的关系），然后与已知构型沸石的红外谱或标准谱对照，便可判断样品的类型。

3. 热分解法^[3,4,6]

热分解本属于催化剂生产过程的热处理范畴。因为从起始原料出发，通过热分解可以制得催化剂母体，所以把它列为催化剂生产的一类方法。

热分解法有时称为干法，有时也称为固相反应法。该法所应用的盐类大多属于硝酸盐、碳酸盐、甲酸盐、乙酸盐、草酸盐。通常不用硫酸盐及卤化物。按计量比例将几种盐类进行焙烧还可以生产混合催化剂。

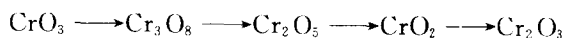
热分解反应的通式可以表示如下：



式中 Q 为反应热。得到的产物 B 一般为微细的粒子凝集体，它的结构和性状与原料的化学种类、加热的温度、气氛、时间等有关。由于结构又直接影响催化剂的活性和选择性，所以通常用热分解法生产催化剂时，就要在原料选择和分解的条件上进行许多研究工作。

影响热分解的条件很多。固体的热分解是吸热和体积增大的反应，提高温度和降低压力（或用惰性气体稀释）都有利于分解反应的进行。根据反应平衡常数可以算出分解所需用的温度；利用热分析实验也可以确定分解温度。

对于多价氧化物，不同的分解温度可以得到不同价态的氧化物。如欲将 CrO_3 热分解为 Cr_2O_3 ，其分解温度为 $434\sim 511^\circ\text{C}$ ，低于这一温度就可能得到三、四、五、六价的混合物：



一般而言，分解温度愈高，分解反应进行得愈完全。但在催化剂生产中往往不要求分解反应进行得完全彻底，例如酸碱催化剂常常是留有少量结合水时才具有催化活性。许多氧化物催化剂当结合水或 CO_2 除去过多时，会使其机械强度下降，且难以压片成型。这是因为氧化物，特别是耐高温的氧化物熔点高、延性差，很难单靠压力使它们黏结在一起，少量结合水或 CO_2 的存在，增加了物料的黏结性，因而提高了催化剂的机械强度。有实验指出^[19]，用于压片的催化剂物料，当其煅烧失重小于 5% 时，所得片剂机械强度迅速下降，若煅烧失重大于 20% 时，强度也会下降。

煅烧温度及气氛与热分解产物的性质和状态有密切的关系。低温煅烧得到细分散的粉末，晶格结构通常都有缺陷。高温煅烧能得到粗粒子粉末。一般说来，氧化物的颗粒随煅烧温度的升高而增大。这是由于一方面被煅烧物质在固相中的扩散过程，另一方面微细颗粒的蒸发与随后蒸气凝集在较大的颗粒上所致。

分解温度、升温速度以及周围气氛不仅影响粒子的大小，甚至可能影响生成产物的化学结构和结晶状态。

用热分解法生产金属氧化物催化剂时，由于有些金属化合物可能生成多种金属氧化物，所以生产的条件，特别是温度和分解时的气氛，需要严格控制和掌握，才能制得预期的催化剂。

4. 热熔融法^[19]

热熔融法是用来制备一些需借高温条件将各个组分熔合，成为均匀分布的混合体、氧化物固溶体或合金固溶体催化剂母体的方法，配合后续加工操作单元，可以制得性能优异的催化剂。

热熔融法主要用于生产氨合成和分解熔铁催化剂、氨氧化 Pt-Rh-Pd 和甲醇氧化 Zn-Ga-Al 合金等催化剂。具体过程限于篇幅不做讨论。至于也涉及热熔融过程的骨架型催化剂的生产则归入沥滤法。

5. 沥滤法^[1,5,20,21]

沥滤法是为制备骨架金属催化剂而创立的方法。这种方法首先是把具有催化活性的金属与能溶于碱的金属熔融制成合金，再粉碎成粉末，然后用碱沥滤出不需要（无活性）的金属组分，即得骨架结构的金属。这种金属呈现很高的加氢、脱氢活性，特称为骨架催化剂。

Raney 最早（1925）用沥滤法从 Ni-Si、Ni-Al 合金制得骨架镍催化剂。1934 年 Fisher 用沥滤法从 Ni-Co-Si 三元合金制成导热性良好的 Ni-Co 骨架催化剂。从此以后，合金沥滤法一直沿用至今。现在所有的骨架催化剂如 Ni、Co、Cu、Fe、Cr、Mn、Ru、Ni-Co、Ni-Cu、Ni-Fe、Ni-W、Ni-Mo、Fe-Ni 等几乎都以这一方法生产。工业上最重要的是骨架镍的催化剂。

二、单元操作

表 3-1 中曾列出了一系催化剂生产的单元操作。其中有的内容较多，如催化剂成型，需要另节介绍；有的与负载型催化剂制备的关系更密切，如浸渍、离子交换等，归入该节论述较为合适；还有的如焙烧过程，是属于催化剂活化的方法，应放到那里去讨论。所以，在这一部分里就只涉及洗涤、过滤和干燥过程。这些过程的基本原理和通用设备已见诸一般化工著作，这里只阐述与催化剂制备相关的内容。

1. 洗涤

前面制得的各种催化剂和载体物料，除了热分解法和熔融法的产品外，都要进行洗涤。洗涤的目的在于除去黏附的有害杂质和留存的制备母液。沥滤法骨架催化剂的洗涤已经作过说明，所以要作洗涤处理的便是晶形和非晶形沉淀物、凝胶和由凝胶晶化的分子筛。

由湿法制备的固体催化剂和载体，总是在溶液中生成，固体与母液接触就难免被母液的杂质污染。固体带入杂质是通过表面吸附、形成混晶（固溶体）、机械吸留和包藏等方式造成的。

表面吸附是具有大表面积的非晶形沉淀沾污的主要原因。由于沉淀表面电性不饱和，存在不饱和力场，带相反电荷的离子先后被吸附，形成表面双电层，较难洗净。

通常晶形沉淀物比非晶形沉淀物，特别是比凝胶容易洗涤干净。由于凝胶粒子的胶体性质，吸附的杂质离子不易扩散到洗涤液中，甚至使用比凝胶多 300~500 倍的水也不易洗净。这是由胶凝法生产催化剂和载体的难点。

溶液中存在的杂质如果与沉淀物的电子层结构类型相似，离子中半径相近，或电荷/半径比值相同，在沉淀晶体长大过程中，首先被吸附，然后参加到晶格排列中形成混晶（同形或异形混晶）。例如 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 与 $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ 可组成同形混晶，NaCl（立方体晶格）与 Ag_2CrO_4 （四面体晶格）能组成异形混晶。混晶的生成与溶液中杂质的性质、浓度和沉淀剂加入的速度有关。沉淀剂加入太快，结晶成长迅速，容易形成混晶。异形混晶晶格通常不完整，当沉淀与溶液一起放置熟化后，可以除去。

沸石合成过程中较易生成混晶，这是影响分子筛纯度的重要因素，所以必须严格控制合成条件。

机械吸留就是被吸附的杂质机械地嵌入沉淀之中，包藏在沉淀中。这种现象的发生，也是由于沉淀剂加入太快的缘故，在熟化后，也可能除去。然而对于多孔性物质仍须经过洗涤

置换才能除去。

洗涤操作看似很简单，但涉及的范围却很广。既要除去混杂在沉淀中的母液，以及洗去表面吸附的大部分杂质，又要尽量减少沉淀物的溶解损失，并避免形成胶体溶液而增加洗涤的困难，其中关于洗涤液的选择便显得非常重要。洗涤常用蒸馏水或去离子水。在某些场合经试验证明无不良影响时，也可采用自来水或软水来洗涤。

2. 过滤

沉淀物的过滤与洗涤是紧密相连的，二者有时可以交替进行，或者在同一设备上操作。过滤与洗涤在催化剂生产周期中占用的时间较多，正确选择过滤方法与设备可以缩短催化剂生产的周期。

选择过滤设备需根据悬浮液和沉淀物的性质以及工艺上的要求。主要是悬浮液中的固相含量，颗粒的平均直径及液相的性质；同时要考虑工业上对滤饼含水量的要求及生产能力等因素，以确定设备的类型和容量。设备的性能，如过滤效率及能耗等也是要考虑的。

对固相含量（简称固含量）大于25%、固体颗粒小于0.1mm、液相黏度较大的悬浮液，最好预先静置增稠，然后用真空过滤机过滤；固含量为1%~25%、颗粒小于0.01mm的悬浮液，可以直接采用真空过滤机过滤，但当处理量较大时，最好用正压操作的压滤机；对于固含量低于5%，颗粒大小为5~10 μm 的悬浮液过滤时，由于形成薄层滤饼的时间太长，一般不用连续操作而使用间歇操作的压滤器。

过滤介质（滤布）目前已普遍采用化学纤维，针对体系的酸碱性及过滤温度的不同，需要正确选用过滤介质。

催化剂生产中广泛采用的是压滤机，其中板框过滤机用得最多，它可以适用于颗粒大小不同的沉淀，在一台设备上可同时过滤和洗涤；生产能力也容许在较大的范围内波动，适用于生产多品种、小批量的催化剂工厂。对于处理量较大、颗粒较细的悬浮液，为了减少占地面积，并增大过滤压力，可以采用叶片过滤机。若是晶形沉淀物，则采用在负压下操作的真空转鼓过滤机，可以连续操作，使生产能力大大提高。对于生产能力较小的工厂，也可使用悬空式离心过滤机，利用离心力将晶形颗粒甩在滤布上，操作比较方便，用以分离颗粒从几微米至几毫米、液固比2%~5%的悬浮液。

3. 干燥

过滤后的湿催化剂或载体物料接着要进行干燥，通常是在60~200 $^{\circ}\text{C}$ 下的空气中脱水。一般对物料的化学结构没有影响，而物理结构，特别是干凝胶的孔结构和载体中的活性组分分布则有明显的变化。下面结合催化剂的生产，简单介绍常用的干燥技术。

（1）喷雾干燥 采用离心式、机械式（压力式喷嘴）或气流式雾化器，将待干燥的糊浆（或溶胶或悬浮液）状催化剂物料分散成雾滴，在热风中干燥脱水得到粉状或微粒状成品，这种技术称为喷雾干燥。

很多用于流化床反应器中的催化剂多用喷雾干燥，它的主要优点如下。

① 干燥时间短。物料雾化后成为小液滴，表面积很大，水分受热蒸发极快，干燥时间仅需几秒至几十秒。

② 干燥与成型相结合。改变操作条件，选用适当的雾化器，容易调节和控制成品的颗粒直径、粒度分布以及水分含量等。

③ 在干燥塔内使干燥与成型同时进行，可缩短工艺流程，且容易实现自动化及改善劳动条件。

喷雾干燥的缺点如下。

① 喷雾干燥器的体积给热系数一般较小，对于不能用高温载热体干燥的物料，所需设备比较庞大。

② 对气-固分离的要求较高，对于粉末状产品必须选择有效的分离装置，才能避免产品的损失和环境污染。

(2) 薄膜干燥 利用离心力将湿物料喷涂在筒体的内壁上，受到外壁夹套蒸气加热，使湿物料中的水分受热蒸发，干燥后的物料被旋转的刮刀刮下、放出器外。

薄膜干燥结构简单，占地面积小，可以省去过滤装置，简化生产流程。

(3) 红外线干燥 红外线干燥法具有较高的生产强度，可用于干燥块状或粉状物料。利用红外线辐照，可以缩短干燥时间，减少干燥设备容积，降低生产费用。

根据红外线发生的类型，红外线干燥器可以分为利用电能加热灯泡或电炉丝的电干燥器和利用煤气加热金属板或陶瓷的热能干燥器。

红外线对物体的加热速度与辐热强度、吸收能力、物体与辐射源间的距离、物体形状和表面颜色等有关。设计这种干燥器时，应力求使辐射线均匀分布于物体表面，尽量避免各物体互相遮盖，以提高干燥效率。

(4) 超临界流体干燥 先简述什么是超临界流体，然后介绍超临界流体干燥技术。

① 超临界流体简介 所谓超临界是指物质的一种特殊流体状态。当把处于气液平衡的物质升温升压时，热膨胀引起液体密度减小，而压力的升高又使气相的密度变大，当温度和压力达到某一点时，气液相界面消失，成为一均相体系，这一点就是临界点。当物质的温度和压力分别高于临界温度和压力时就处于超临界状态，也就成为超临界流体。它是一种无气液界面区别且兼具液体性质和气体性质的物质相态。

超临界流体具有特殊的溶解度、易调变的密度、较低的黏度和较高的传质速率等独特性能，因而在化学化工领域得到广泛应用，例如，超临界条件下的化学反应，包括气-液-固、固-固反应体系和超细粒子制备，以及超临界流体干燥等。其中，超临界相反应利用的是超临界流体的高扩散性和特殊溶解度等特性；超临界流体干燥法利用的是在超临界状态下，超临界流体可以消除由于粒子间的表面张力所引起的粒子聚集和凝胶孔结构塌陷等现象。近年来，超临界流体的应用已扩展到生物技术领域，包括生物物质的分离纯化、酶催化反应、细胞破碎、纤维素水解等。

② 超临界流体干燥法 1931年 Kistler 首次采用超临界流体干燥法制得了高比表面积、大孔隙、低密度、低折光指数和低导热率的气凝胶独石 (monolith) 和粉体。但也存在一些问题，如过程的周期长、设备和技术困难等。1968年，Nicolaon 和 Teichner 等采用有机醇盐制备醇凝胶，大大缩短了周期。1985年 Tewari 等^[22]又开辟了用 CO₂ 作介质的新途径，既降低了操作温度，又提高了设备的安全可靠性，从而导致了超临界流体干燥法的迅速发展。

近年来，中国科学院山西煤炭化学研究所应用超临界流体干燥法制备单一氧化物和复合氧化物催化剂和 (或) 载体^[23~25]，以及制备超细磁粉 γ -Fe₂O₃ 和陶瓷材料 ZrO₂^[26] 等，也取得了很大成效。

应用超临界流体干燥技术使凝胶类物质干燥，首先要选择合适的干燥介质。不同的物质有不同的临界温度 (t_c) 和临界压力 (p_c)。如表 3-4 所示。由表 3-4 可知，水的 t_c 和 p_c 都相对太高，在超临界条件下易引起凝胶溶胶化，因此，水不宜作为干燥介质。也就是说，水

凝胶不能直接用此法干燥。大量实验证明，选用乙醇作干燥介质是比较理想的。这样，若是水凝胶，就要用乙醇进行醇水交换，先制成醇凝胶，然后再用超临界流体干燥。显然，醇凝胶液相中的水含量将是影响操作的关键因素，应采用少量、多次的方法把水尽可能地置换出去。

表 3-4 不同溶剂的临界温度和临界压力

溶 剂	$t_c / ^\circ\text{C}$	p_c / MPa	溶 剂	$t_c / ^\circ\text{C}$	p_c / MPa
CO ₂	31.0	7.28	2-丙醇	235.1	4.70
H ₂ O	374.1	21.76	苯	288.9	4.83
甲醇	239.4	7.99	氨	132.5	11.0
乙醇	243.0	6.30	乙烷	32.2	4.72
1-丙醇	263.5	5.10	丙烷	96.7	4.15

凝胶的超临界流体干燥过程如图 3-2^[27] 所示。通常有两种途径可供采用。途径 1：从 a 点开始升温，介质挥发，体积开始膨胀，使压力增加，当到达 b 点后，恒定一定的时间，然后冷却至室温；途径 2：预先在高压釜中充入一定的情性气体，达到 a' 点，其余的步骤与途径 1 相同。

以上只是简单的描述，在具体操作过程中，有许多必须注意和谨慎的问题。

① 升温速率。升温太快，溶剂迅速膨胀，这样将使体系远离平衡，在介质（液相）和凝胶孔中会产生气泡甚至发生沸腾。气泡的产生导致气-液界面的出现，便不能完全消除表面张力的影响。

② 平衡时间。在 b 点保持一定时间的目的是为了使其凝胶中液相全部转化为流体且形成二元单相均质流体，时间太长或太短，对最终产品的影响很大。

③ 临界参数。如临界温度或压力太高，极易造成醇介质与凝胶表面羟基之间的酯化等副反应。为尽量避免这些不利现象的发生，通常采用的超临界温度以比 t_c 高 10~50℃、超临界压力比 p_c 高 1.0~3.0MPa 为宜。

此外，对于干燥介质 C₄ 以下的低碳醇和 CO₂ 等均可采用^[23]。

现以实验室锰锌铁醇凝胶的干燥^[25] 为例，简单说明超临界流体干燥的操作步骤：将得到的醇凝胶移入 0.5L 的高压釜中，加入 350mL 无水乙醇，密闭。升温升压，达到超临界状态（243℃、6.30MPa）后在 260℃、8.0MPa 条件下保持 0.5h。然后等温下释放乙醇至常压，通 N₂ 吹扫，冷却至室温，这样即得气凝胶超细锰和锌铁氧体粉末。

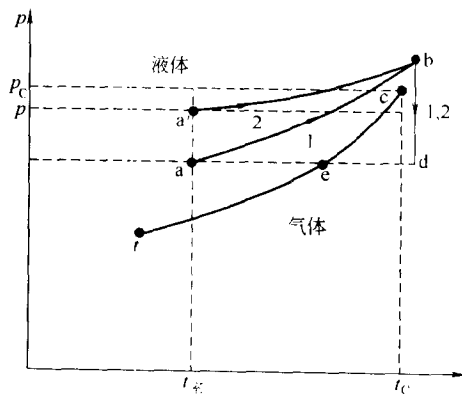


图 3-2 超临界流体干燥过程

第二节 催化剂或载体的成型

前述各种方法制得的催化剂和（或）载体产物，经洗涤干燥后，绝大多数都是粉状固

体,当用于气-固催化反应时,必须加工成一定的形状和大小才能投入反应器使用。催化剂经过成型加工,就能根据催化反应及反应装置要求,提供适宜形状、大小和机械强度的颗粒催化剂,并使催化剂充分发挥所具有的活性和选择性,延长其使用寿命。此外,由不同的催化剂成型方法和工艺所制得的催化剂孔结构、比表面积、表面纹理结构以及强度等各有显著的差别,从而将带来不同的使用效果。

成型方法的选择应根据成型物料的性质,尤其是成型后催化剂的性能要求来决定,而后者更是主要的参考依据。

常用工业催化剂的形貌可参见本书第二章表 2-1 (第 79 页)。

催化剂或载体粉料在成型之前都要进行混合,这是因为往往需要根据粉料特性,在粉料中加入适当的黏结剂或润滑剂,以增加粉末的流动性和改善加压聚集性,使之易于成型。

混合通常是一个物理过程,并不发生明显的化学反应。混合的目的,一是促进物料间的均匀分布,提高分散度;二是产生新的物理性质(如改变可塑性等),以便于成型。

催化剂的成型实质上是粉末在一定外力作用下互相聚集的过程。通常,固体颗粒的表面具有化学反应、吸附现象、润湿性、催化作用等物理化学性质,这种与外来物质有关的粉体物性,常称为一次物性。而从成型的角度来看,对粉末所具有的分散性、流动性、可压缩性、破裂性等各种性质,常称为二次物性。粉体的一次物性与二次物性存在着下面的因果关系:

物体的一次物性 \rightleftharpoons 流体力学性质 \rightleftharpoons 成型操作条件 \rightleftharpoons 物体的二次物性

成型实际上是通过控制粉末颗粒各种聚集因素而最终获得一定形状的产品。而已成型的催化剂颗粒,则是由两种以上的不同层次粒子构成,示意如图 3-3。一次粒子聚集成二次粒子,二次粒子再根据成型方式的不同聚集成不同形貌和大小的成型粒子。不同层次粉末颗粒之间的聚集力有如表 3-5 所示。

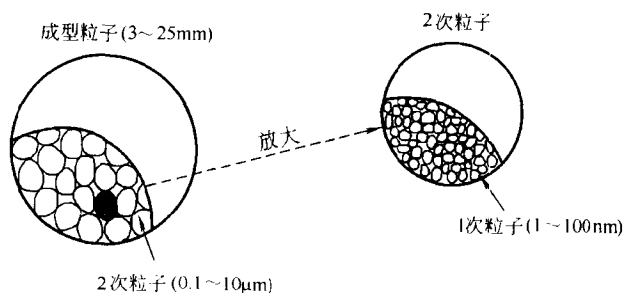


图 3-3 成型催化剂的颗粒层次

一旦成型主料确定后,就要根据其理化性能,选用某些数量微小、称作助剂或添加剂的物质,以改善成型主料的粉体附着性、凝集性,使之达到满意的成型效果。

催化剂或载体成型助剂主要分黏结剂及润滑剂两类。它们可以单独使用或同时并用。

根据黏结剂在成型中的作用原理,又可将黏结剂分为基体黏结剂、薄膜黏结剂和化学黏结剂三类,其常用品种列于表 3-6。

在催化剂成型时,尤其在压缩成型时,为了使粉体层承受的压力能很好传递、成型压力均匀及产品容易脱模,以及使壁和壁之间摩擦系数变小,而需添加极少量润滑剂。表 3-7 给出了一些常用的成型润滑剂。

表 3-5 粉末颗粒聚集力的种类

固体颗粒之间的结合力	分子间力(van der Waals 力)
通过自由流动液体产生的附着及聚结	由各种量子效应产生的结合力 静电力、电磁力 由于颗粒之间架桥的液体所产生表面及毛细压力 由于充满液体所引起的毛细压力
通过非流动物质产生的吸着及聚结	由黏结剂产生的结合力
通过固相架桥产生结合力	由吸附层产生的引力 烧结、熔融 化学反应 熔融物质的再结晶等

表 3-6 黏结剂分类及常用品种

基体黏结剂	薄膜黏结剂	化学黏结剂
沥青	水	Ca(OH) ₂ + CO ₂
水泥	水玻璃	Ca(OH) ₂ + 糖浆
棕榈蜡	塑料树脂	MgO + MgCl ₂
石蜡	动物胶	水玻璃 + CaCl ₂
黏土	淀粉糊	水玻璃 + CO ₂
干淀粉	树脂	HNO ₃
树脂	皂土	铝溶胶
聚乙烯醇	糊精	硅溶胶
甲基纤维素	糖浆	
	乙醇等有机溶剂	

表 3-7 常用成型润滑剂

液体润滑剂	固体润滑剂	液体润滑剂	固体润滑剂
水	滑石粉	硅树脂	二硫化钼
润滑油	石墨	聚丙烯酰胺	干淀粉、田菁粉
甘油	硬脂酸		石蜡
可溶性油及水	硬脂酸镁或其他硬脂酸盐		

有些有机和无机化合物在成型过程中，由于摩擦发热，局部发生表面熔化，因而不需添加润滑剂。

挤出成型时广泛使用的助挤剂，如田菁粉及某些二元酸等，也是润滑剂的一种类型。助挤剂具有减少小料团与螺杆及缸壁之间摩擦的作用，使压力均匀地传递到整个物料上，避免物料“抱杆”或“打滑”的作用，使高固含量物料能顺利连续挤出，同时还可起调整或控制产品孔结构的作用。

在催化剂成型过程中，无论选择黏结剂还是润滑剂，都应当采用那些在成型产品干燥或焙烧时容易挥发除去物质，以避免产品被污染。

在成型过程中，为了改进成型物的孔结构，有时需加入少量孔结构改性剂。在某种意义上讲，这种添加剂也起着黏结剂或润滑剂的作用。

例如，在氧化铝成型时，在水凝胶中加入一定量干凝胶，然后挤压成型，比起不加干胶的情况，孔容可从 0.45mL/g 增加到 0.61mL/g。

还有一种在氧化铝载体挤出成型过程中控制孔结构和压碎强度的新技术，其特点是在增加孔体积和孔径的同时提高压碎强度。该技术的要点是在成型前的混捏过程中加入少量表面活性剂，通常为 1% 左右，表面活性剂可以包括阳离子型、阴离子型、非离子型和两性类型的表面活性剂。表 3-8 给出了添加表面活性剂对改进氧化铝孔结构及强度的效果。

从表 3-8 看出，添加不同的表面活性剂，可以改变氧化铝的孔结构，同时可大幅提高挤出物的压碎强度。

目前，催化剂及载体成型常用的方法有压缩成型法、挤出成型法、转动成型法、喷雾成型法及油中成型法等（关于这些方法可参阅有关资料）。此外，还有喷动成型、蜂窝状催化剂成型和纤维状催化剂成型等方法。

表 3-8 添加表面活性剂对氧化铝性能的影响

表面活性剂 类 型	加入量/%	挤出速度 (kg/min)	氧化铝挤出物性能		
			孔体积 (mL/g)	比表面积 (m ² /g)	压碎强度 (kgf/cm ²)
不加	0	1.13	0.805	333	0.54
非离子型 I	1	0.10	0.900	348	7.29
非离子型 I	3	0.95	0.940	315	5.76
非离子型 I	5	0.95	0.950	328	5.04
非离子型 II	1	0.10	0.900	331	5.09
非离子型 II	3	1.13	0.990	307	6.17
非离子型 II	5	1.13	1.00	331	5.45
阴离子型	1	1.18	0.915	352	7.61
阴离子型	3	1.13	0.960	332	5.13
阴离子型	5	1.04	1.02	335	4.59

注：1kgf/cm² = 98 066.5Pa。

在选择成型方法及成型机械时，首先应考虑以下诸因素。

(1) 原料种类 即对粉末原料的物理化学性质，如密度、比热容、黏度、挥发性、粒度分布、形状、硬度、安息角^①、含水率等须预作了解，以确定粉末的填充特性及成型形状。

(2) 成型产品的形状 不同催化反应及反应装置对催化剂的形状和大小要求不同，因此要根据用途，确定成型产品的形状大小、硬度、抗压强度、耐磨性、熔融性等。

(3) 添加剂种类 对添加剂的物理化学特性和操作条件应预作了解。

第三节 负载型催化剂的制备

负载型催化剂实际上是活性组分、助催化剂和载体组合在一起的总称。有时，助催化剂和载体的作用很难明确区分，习惯上常把添加量多的指为载体。

催化剂中引入载体的目的和作用在于：

(1) 增加有效表面和提供合适的孔结构，有利于活性组分的分散，提高其利用率，并节省用量、降低成本，同时有利于反应物和生成物的传递扩散；

(2) 提高催化剂的机械强度、热稳定性和抗毒性能，有利于延长催化剂寿命；

(3) 可能与活性组分相互作用，形成新化合物，产生有益的效应（也可能产生有害的效应，则应避免）；

^① 安息角也称休止角或自然堆角。将粉末放在水平板上自然堆放成堆，颗粒的棱线与水平的夹角即为安息角。安息角又分注入角和排出角两种^[28]。

- (4) 可能提供活性中心，与活性组分形成多功能催化剂；
- (5) 为均相催化剂提供固化条件，使均相催化与多相催化作用优势互补；
- (6) 使活性组分附载于成型载体上，可简化催化剂制备过程，提高生产效率。

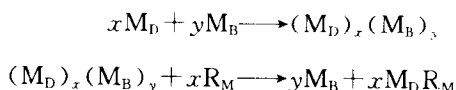
因此，一个理想的载体应满足下列要求：

- (1) 具有能适合反应过程的一定形状和大小；
- (2) 有足够的机械强度，能经受反应过程中机械的或热的冲击，并能抵抗催化剂在使用过程中因副产物或杂质逐渐沉积在细孔内而引起的破裂作用；
- (3) 有足够的稳定性，抵抗制备过程和反应过程中所接触化学物质的侵蚀作用；
- (4) 有一定温度范围的适用性，导热系数、比热容、密度适宜；
- (5) 需要时能提供合适的表面酸（碱）性或其他功能基团；
- (6) 不含有能使催化剂中毒或使副反应增加的物质；
- (7) 原料易得，制备方便，在制成载体和催化时不会造成环境污染。

可用作催化剂载体的材料，包括天然的和合成的，无机和有机物质，范围宽广，种类繁多。这里主要介绍若干新型载体。

有些载体因其具有特殊的性能而有特殊的适用场合，例如整体式载体（或叫蜂窝陶瓷），具有平行的毛细管通道，流体阻力很小，又有极好的抗热震等性能，是机动车排气处理催化剂的良好载体。氧化铝纤维和碳纤维等载体，具有大的外表面和低的传质阻力，适用于外扩散控制的高温、高空速反应的催化剂载体。由超临界流体干燥法制得的气凝胶，具有均匀的大孔结构，利于传质传热，是扩散控制的快速反应催化剂较佳载体。

一种在骨架金属制法基础上发展起来的 Baldi-Damino (BD) 技术能够制备活性金属载体^[29]。该技术的基本点是先选定基质金属和扩散金属，在高温下形成一种金属互化物，然后用化学浸析或气相提取技术除去互化物中的扩散金属而制成活性金属载体，或表述为



其中 M_D 、 M_B 和 R_M 分别为扩散金属、基质金属和浸析（或提取）剂。

这样形成的金属具有孔和高表面积，且结构稳定，可以做出网状、管状、板状、箔状、蜂窝状、海绵状以及任何其他形状的、具有高活性的金属和合金催化剂及载体。形状设计中的灵活弹性以及良好的导热性，使得活性金属载体具有优良的传热性能和低压降特征。这些特点对于放热和吸热催化反应都是非常重要的。例如，活性金属管用于吸热反应时利于加热，而在放热反应的情况下则便于冷却，这样就能提高反应效率和产品产率。

目前有不少用 BD 技术处理的活性金属载体和合金催化剂的报道^[29]，如工业制氢、氧电池的 Ni 阴极，甲烷化反应催化剂的 Ni 载体，合成甲醇的 Cu 或 Cu-Zn 催化剂，汽车尾气净化的 Pt10%-Rh 网状催化剂，NO_x 控制的不锈钢（17Cr，其余 Fe）催化剂等，其活性和稳定性都比在传统方法（未经 BD 处理）的样品上有所改善。

以氧化物陶瓷（BeO，ZrO₂）和非氧化物陶瓷 B₄C（β），AlN，Si₂N₄（β）等作为载体具有质量轻、膨胀系数小、高度耐热和耐蚀以及耐热冲击等性能。钙钛矿型化合物 [(ABO₃)_n]，其中 A 为 1 至 3 价的阳离子，B 为 3 至 5 价的阳离子，如 CaTiO₃、LaFeO₃、La_{0.96}Th_{0.04}CoO₃ 等，结构稳定，可耐高温和水蒸气作用，价态也很稳定，其中的氧具有活性，因而有较高的催化氧化能力，可用作汽车尾气处理的催化剂载体。上述陶瓷类和半导

体型载体的发展值得注意。

选择催化剂载体时，除应考虑满足前述对载体的要求外，还应考虑与活性组分之间的相互化学作用。化学因素的影响是多方面的，而且很复杂，需要考虑下面几种情况。

1. 活性组分与载体发生化学作用

活性组分与载体是否可能发生化学作用？如果发生，是有利的还是不希望有的？以 Ni/Al₂O₃ 催化剂为例，通常在 500℃ 或更低的温度下，即能生成 NiAl₂O₄ 尖晶石结构，当到达 800℃ 时，会大量生成。实验表明，在绝大多数的催化过程中，尖晶石中的结合镍是没有催化作用的，而试图把铝酸镍还原为金属镍和 Al₂O₃ 是十分困难的。为了避免催化剂在使用过程中 NiO（或还原后的金属镍在含有 O₂ 的气氛中）因生成 NiAl₂O₄ 而活性逐渐降低，可以在载体 Al₂O₃ 中加入 MgO，使载体在烧结过程中预先生成 MgAl₂O₄ 尖晶石，再负载上 NiO，就可避免以后生成 NiAl₂O₄。或是先将 Al₂O₃ 在高温（如 1200℃ 以上）下煅烧，使之大部分转化为惰性的 α-Al₂O₃，也可以减少生成 NiAl₂O₄ 的可能。倘若不允许有 MgAl₂O₄ 存在，比如因它而使选择性降低，又不允许高温煅烧 Al₂O₃（这会减少载体的比表面积），则可加入过量的镍，一部分镍被 Al₂O₃ 消耗掉，生成 NiAl₂O₄，而另一部分镍留在载体上成为活性组分。

有时，在某些情况下又希望生成一部分 NiAl₂O₄。虽然在还原过程中，只可能有极少一点 NiAl₂O₄ 会被还原为金属镍，但这种情况下生成的 Ni 活性高，长期操作也非常稳定。在金属镍负载在 NiAl₂O₄ 上时，要想通过扩散进入体相是极为困难的，这是它具有高稳定性的原因。

对 Ni/Al₂O₃ 的这些经验，也可供其他催化过程选择载体时参考。

2. 吸附物种的溢流及其催化效应

吸附物种的溢流是活性组分与载体间化学作用的一种重要表现形式。最早发现且研究得最多的是氢溢流。

氢溢流现象后来被推广到 O₂、CO、NO 以及某些烃类而泛称为物种溢流现象。

氢溢流的特殊效应对催化活性有重大影响。以下所述的实验中，Al₂O₃、SiO₂ 均使用 Pt/Al₂O₃ 催化剂，在 430℃、氢气氛下各自活化 12h^[30]。然后，把 Pt/Al₂O₃ 催化剂全部取出，留下被活化的载体，不使其暴露于空气中。己烯、苯、1,3-环己二烯及 1,4-环己二烯在低温 50~70℃ 条件下，分别用活化的载体进行加氢。为了测定氧气和氨气是否会使活化的载体中毒，将活化过的载体均各取出一部分，或用 O₂ 在 430℃ 温度下处理，或用 NH₃ 在 200℃ 温度下处理。然后再分别对上述各物进行加氢，以检验 O₂ 和 NH₃ 的抑制效应。在若干实验中，令进料在无氢气氛（只有氮气）条件下通过载体。现将每种氧化物的实验结果简述如下。

(1) Al₂O₃ 载体的氢溢出效应 表 3-9 列出了乙烯等用活化的 Al₂O₃ 作催化剂进行加氢的结果。可以见到，在 110~150℃ 下，乙烯被加氢成乙烷；而在 160℃ 下，苯加氢成环己烷，1,3-和 1,4-环己二烯加氢成环己烷，而 O₂ 和 NH₃ 都不抑制这些加氢反应，也即 O₂ 和 NH₃ 都不毒害活性 Al₂O₃ 的加氢性能。

(2) SiO₂ 载体的氢溢出效应 以活化 SiO₂ 作催化剂对乙烯等进行加氢的结果列于表 3-10。由表 3-10 看出，在氢气及 170~180℃ 温度下，乙烯被加氢生成乙烷。O₂ 和 NH₃ 都不抑制这一加氢反应。苯在氢气氛中破坏加氢（氢解）生成乙烷，而在氮气中生成乙炔。O₂ 和 NH₃ 均抑制苯的氢解反应。氧化硅的加氢性质类似于 Al₂O₃，但氢解是不相同的。活化

表 3-9 在 430℃ 及氢气氛下, 用 Pt/Al₂O₃ 活化 12h 的 Al₂O₃ 性质

反 应 物	温 度/℃	产 品	抑 制 作 用	
			O ₂ , 430℃	NH ₃ , 200℃
C ₂ H ₄ + H ₂	110~150	C ₂ H ₆	无	无
C ₆ H ₆ + H ₂	160	C ₆ H ₁₂	无	无
+ He	160	无转化		
1,3-环己二烯				
+ H ₂	160	C ₆ H ₁₂	无	无
+ He	160	无转化		
1,4-环己二烯				
+ H ₂	160	C ₆ H ₁₂	无	无
+ He	160	无转化		

的 SiO₂ 在氢气氛中可使 1,3-环己二烯破坏加氢生成乙烷, 使 1,4-环己二烯破坏加氢生成乙炔。Al₂O₃ 可进行简单的加氢。在无氢气氛条件下, 活化 SiO₂ 表面吸附的溢出氢可使 1,3-和 1,4-环己二烯加氢生成环己烷。而吸附在活化 Al₂O₃ 表面的溢出氢, 与 SiO₂ 正好相反, 不能对 1,3-和 1,4-环己二烯进行加氢。

表 3-10 在 430℃ 及氢气氛下, 以 Pt/Al₂O₃ 活化 12h 的 SiO₂ 性质

反 应 物	温 度/℃	产 品	抑 制 作 用	
			O ₂ , 430℃	NH ₃ , 200℃
C ₂ H ₄ + H ₂	170~180	C ₂ H ₆	无	无
+ He	170	C ₂ H ₄		
C ₆ H ₆ + H ₂	170	C ₂ H ₆	有	有
+ He	170	C ₂ H ₂	有	有
1,3-环己二烯		C ₆ H ₁₀ 和		
+ HSP ^①	170	C ₆ H ₁₂		加成反应
+ H ₂	170	C ₂ H ₆	有	有
1,4-环己二烯		C ₆ H ₆ 和		
+ HSP	170	C ₆ H ₁₂		加成反应
+ H	170	C ₂ H ₄	有	有

① HSP 为溢出氢。

由上观之, 溢出现象确实增加了多相催化的复杂性, 但它也有助于增加对多相催化反应的理解。已发现, 溢出物种的迁移距离相当大——可达若干毫米。由于迁移的物种的化学性质是活泼的, 故在迁移途中可与其他物种起反应。它们能与载体反应, 可改变载体的化学性质及电性质^[31]。在无化学反应的条件下, 它们通过简单地占据空位或缝隙间位置而被载体捕集。在催化剂表面, 它们也能与无机杂质起反应。上述各种反应的组合, 多半能生成新的催化剂结构——这与原先的催化剂大不相同。这种新的复杂结构在化学反应过程中通常与气相相平衡, 在催化剂的正常使用寿命期间, 随运转时间而不断变化。这种渐变形态在正常寿命期间表现为不断地改变其活性及选择性。总之, 催化剂的结构变化呈现为开始时非常急速, 随后变慢, 在尔后整个使用寿命期间始终以较慢速率在变化。

3. 金属载体相互作用

金属原物种 (precursor, 也称先驱体) 与载体接触后, 金属-载体相互作用在原物种的分解、催化剂的焙烧和/或还原过程中会经受相当大的变化, 从而影响催化剂的性能, 这也是选择载体时需要考虑的重要化学因素。

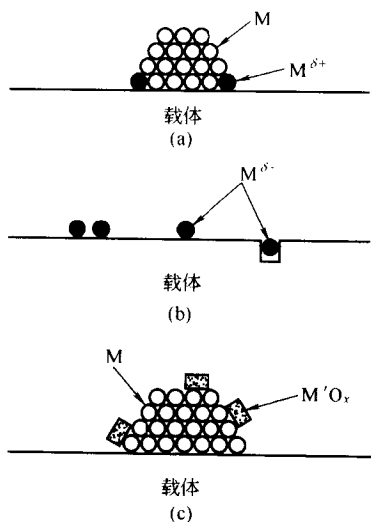


图 3-4 金属-载体相互作用的三种情况

- (a) 在金属颗粒和载体弥缝处的 $M^{\delta+}$ 阳离子中心;
(b) 孤立金属原子和原子簇阳离子中心; (c) 金属氧化物 $M'O_x$ 对金属粒面的涂饰

图 3-4 给出在最终催化剂中金属-载体相互作用的几种可能存在例子。

在图 3-4 (a) 中, 相互作用局限于金属颗粒和载体的接触部位, 在界面部位分散的金属原子可以保持阳离子的性质。这些金属阳离子对金属表面的电子性质及吸附性质的影响和金属粒度关系甚大。小于 1.5nm 的金属粒子可有显著的影响, 而由于体相金属原子对阳离子的屏蔽, 对较大的金属颗粒则影响较小。图 3-4 (b) 表示分散金属溶于氧化物晶格或生成混合氧化物的情况。此时, 根据金属粒度的不同, 同样可以使颗粒的全部或仅仅一小部分受到影响。一种金属和载体相互作用时, 究竟有多少能够形成像图 3-4 (b) 那样的高分散相和载体组成关系很大^[32]。采用 CeO_2 、 MoO_3 或 WO_3 等混合表面改性剂认为对金属分散相的改进效果最佳。

图 3-4 (c) 是金属-载体相互作用的第三种类型, 这种类型可以和前两种类型并存。图中表示这时的金属颗粒表面被来自载体的氧化物种涂饰。涂饰物种的化学式可以和载体相同, 也可以为部分还原态。

人们几乎对所有Ⅷ族金属都研究过金属-载体相互作用对 H_2 和 CO 化学吸附的影响, 一般观察到还原温度增加时, H_2 和 CO 吸附降低, 由此显示金属-载体相互作用的程度增加。这种现象文献上称为强金属-载体相互作用 (SMSI)。SMSI 现象本书第一章做过介绍, 这里不再重述。

关于金属-载体相互作用对催化性能的影响, 这方面早期的工作大部分已有综述^[33], 也取得很大进展, 可参考有关资料。

常用的负载型催化剂制备方法大致有: 浸渍法、吸附法、离子交换法、均相催化剂固载化法。

第四节 催化剂活化与钝化

前述各种方法制得的催化剂, 虽经成型 (也有的是原粉) 干燥, 但通常还只是以活性组分的母体或前身物的形式存在, 一般来说, 它们还不具备对反应起催化作用所需要的物理结构和化学状态, 可以称为催化剂的钝态, 只有将它们进行焙烧或再进一步还原、氧化、硫化、羟基化等处理, 使之具有一定性质和数量的活性中心后, 才转变为催化剂的活性态。这种把钝态催化剂经过一定方法处理而变为活性态催化剂的过程, 叫做催化剂的活化 (不包括

再生)。

一、焙烧活化

催化剂以不低于其使用的温度在空气或惰性气流下进行热处理，称为焙烧。焙烧一般有中温（低于 600℃）和高温（高于 600℃）焙烧的区分。催化剂在焙烧过程中既有物理变化，也有化学变化，是使催化剂有活性的重要步骤，所以常把焙烧与活化联系在一起。

在焙烧过程中，催化剂可能发生如下的化学和物理变化。

(1) 通过热分解反应，除去化学结合水及 CO_2 、 NO_2 、 NH_3 等挥发性杂质，转化成有催化活性的化合物，在较高温度下，氧化物还可能发生固相反应，形成具有活性的化合物状态。

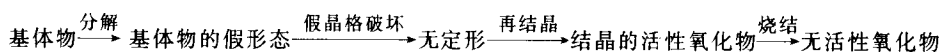
(2) 通过分解产物的再结晶，形成一定的晶型、晶粒大小、孔结构和比表面。通过高温下离子的热移动可能形成晶格缺陷，或因外来离子的嵌入，使组分的化学价态发生变化而改变催化剂活性。

(3) 使微晶适当烧结，提高催化剂的机械强度。

可见焙烧过程包含着热分解、再结晶、固相反应、烧结等过程^[34]。

(一) 焙烧过程

在焙烧过程中，随着水分和（或）挥发性组分的逸出，作为焙烧原料的基体物转变成结晶氧化物的新相，其转变过程为



例如基体物 MgCO_3 分解时，最初出现的氧化物的 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子仍然处于母体的晶格位置上，也就是先形成具有 MgCO_3 假形态的 MgO ；此时在晶格上产生很大的应力，很不稳定，这种亚稳的假晶格破坏后生成无定形 MgO ，然后再结晶成活性氧化物的微晶。随着焙烧温度的升高和焙烧时间的延长，这种结晶的活性氧化物将烧结变成无活性的氧化镁。在发生烧结以前，由于新相（氧化物）晶核生成和长大速度的不同，晶粒的大小也有很大的差异，因而氧化物的表面积也会有很大的变化。

在焙烧过程中固相之间可能发生固相反应，生成固溶体或化合物，可以根据需要采用不同的操作条件，促使它们生成或避免它们生成。

许多无机化合物在低温下就能发生固相反应，而催化剂的焙烧温度常常近 500℃ 左右，所以活性组分与载体发生固相反应是可能的，如用熔融法制氨合成的铁催化剂更是高温下固相反应最常见的例子。

当金属氧化物与载体氧化物发生固相反应后，金属氧化物在最后的还原阶段又能被还原为金属时，由于金属与载体形成最紧密的混合，阻止了金属微晶的烧结，使催化剂具有高活性和长寿命，显然这是有利的。然而如果活性金属氧化物与载体生成的化合物不能被还原时，则化合物中这部分金属含量就无催化效能而被浪费，这是要设法防止的。

烧结是指固体加热到一定温度（低于熔点）时，固体微晶或颗粒黏结长大的过程。

在焙烧时，再结晶与烧结往往是不能截然分开的。在再结晶时多少也会产生烧结现象。通常当焙烧温度低于 Tamman 温度（固体熔融温度绝对温标的 2/3 以上）时，再结晶占优势，而在 Tamman 温度以上时，烧结现象就突出了。由于烧结过程需要离子或分子的迁移扩散而导致微晶的互相接触、黏结或重排，所以它是一个缓慢的过程。焙烧温度愈高，焙烧时间愈长，烧结愈加严重。

烧结的结果使微晶孔径增大，比表面积、比孔容减少，因而催化剂活性随之下落；但适当的烧结却能提高催化剂的机械强度。

烧结不仅可能在催化剂焙烧活化时出现，而且在催化剂使用过程中，由于长期处于高温状态也会发生烧结，影响催化剂的寿命，这就是催化剂逐渐热老化的原因。尤其是当催化剂活性组分是熔点较低的金属时，这种情况更易出现，因此，常需加入适当量的耐热物质以起隔离剂的作用，阻止容易烧结的金属互相接触^[35]，许多氧化物，如 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 等都可作为一些易烧结催化活性组分的稳定剂。

烧结除主要受焙烧温度和时间的影响外，杂质的存在也是重要因素。杂质的作用是通过改变体系的熔点而影响烧结速度。如果混入杂质使熔点降低，则会加速烧结。例如在 NiO 中加入 Cr_2O_3 就使烧结加速，比表面积下降。因此为了抑制烧结，必须除去能降低熔点的杂质。相反，当加入耐高温的稳定剂可起间隔作用（如前所述）时，却是抑制烧结的结构助剂了。

（二）焙烧条件的影响

对于一个给定条件的焙烧过程，焙烧后催化剂所表现的性能也是几个过程作用的总结果。选择焙烧条件，如焙烧温度和时间、焙烧气氛和压力以及使用什么样的设备等，是十分重要的，要周密考虑焙烧条件对催化剂主要性质的影响，如对比表面的影响、对孔结构的影响、对晶粒和晶形的影响以及对机械强度的影响等。

二、还原活化

还原活化是制备加氢、脱氢催化剂的最后步骤。还原步骤的反应物就是这类催化剂制备中次后一步得到的产物，相当多数是高价金属的氧化物，也有一些金属盐，如贵金属氯化物等。用还原性气体将这些前身物转化为活性金属或低价氧化物的过程，叫做还原活化。它们一经还原后，不应再暴露于空气中，以免剧烈氧化引起燃烧或失活，所以还原通常多在装入反应器后使用前进行。

还原操作正确与否，对催化剂性能有很大影响。因此催化剂制造厂应向用户提供详细的还原操作步骤和条件。另一方面，催化剂的制备和活化是一个完整的、相互影响、相互制约的过程。催化剂在还原阶段的工况与其前身物的状态是密切相关的，所以掌握还原对象的性状资料，对于设计还原程序也是很重要的。

负载金属氧化物和贵金属氯化物在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 下还原，可以变为负载金属催化剂。

固体催化剂的还原是气-固多相反应，其过程包括扩散、界面反应等步骤（见第一章第三节），其中最慢的步骤成为还原过程的控速步骤。

影响负载金属氧化物或金属盐还原过程的因素很多，还原反应的程度（还原度）和产物的分散度，这些衡量还原质量的指标都与还原条件密切相关。还原条件大致包括还原温度、时间、还原气氛和空速以及催化剂颗粒的粗细等的选择。

三、催化剂钝化

催化剂钝化与催化剂活化反义。通常总是追求催化剂具有高活性、高选择性和高稳定性。在实际应用中，当选择性和活性基本满足后，最突出的要求就是要有相当长期的稳定性。按照催化剂运转过程中活性变化的规律看，一般要经过成熟期、稳定期、老化期几个阶段。起始活性很高的催化剂，很快下降达到老化成熟，而起始活性不高的催化剂，须经一段诱导期而趋于成熟稳定。从实用观点考虑，催化剂越快达到稳定化，而且稳定期越长越是理想。

关于催化剂钝化的技术方法可参阅有关资料。

第五节 催化剂制备的新技术

前面的内容主要是介绍工业催化剂传统的或经典的制造方法。一般说它们都是比较成熟的技术，因而能用于大规模生产。随着催化新反应和新材料的不断开发，催化剂制备的新技术也不断涌现。例如溶胶-凝胶技术、超临界技术、纳米技术、成膜技术、微晶化技术等，都被认为是与催化剂制备直接或间接相关的新技术，因而受到关注。这些技术均各有特点，既各自独立，又有一定关联。由于是新技术，成熟程度各不相同，均有待于发展完善。

一、溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶技术是制备材料的湿化学方法中的一种新技术^[36]，现已广泛用于多孔陶瓷膜^[37]、各种纳米材料^[38,39]、催化剂载体和催化剂^[40]等的制备。

(一) 基本过程

溶胶-凝胶法的基本过程是：易于水解的金属化合物（无机盐或金属醇盐或酯）在某种溶剂中与水发生反应，通过水解与缩聚作用而逐渐凝胶化，再经干燥、焙烧等后处理，最后制得所需的材料。该技术的关键是获得高质量的溶胶和凝胶。

根据起始原料和得到溶胶方法的不同，溶胶-凝胶法可分为胶体凝胶法和聚合凝胶法。前者也称为胶溶法，后者又称为分子聚合法。胶体凝胶法是通过金属盐或醇盐完全水解后产生无机水合金属氧化物，水解产物与胶溶剂（酸或碱）作用形成溶胶，这种溶胶转化成凝胶时胶粒聚集在一起构成网络，胶粒间的相互作用力是静电力（包括氢键）和 van der Waals 力。而聚合凝胶法则是通过金属醇盐控制水解，在金属上引入 OH 基，这些溶胶转化成凝胶时，在介质中继续缩合，靠化学键形成氧化物网络。聚合溶胶法的反应进程较难控制，因而应用较少，多数研究者是通过胶体凝胶法来制取溶胶的。

在胶体凝胶法中又发现，与金属盐相比，金属醇盐的水解更容易控制，可制得粒子小的溶胶。用胶体凝胶法制备 Al_2O_3 凝胶的工艺过程大致是：将去离子水加热至要求温度（大于 80°C ），恒温后将原料醇盐如异丙醇铝和异丙醇的溶液加入其中，回流状态下搅拌水解，形成一水氧化铝沉淀。然后加入一定量的胶溶剂（ HNO_3 或 HCl ），在不断搅拌下继续回流，使一水氧化铝重新分散，形成溶胶。去掉回流，适当提高温度，蒸出异丙醇。蒸毕，使溶胶在 80°C 搅拌回流条件下陈化，即可得到稳定的一水氧化铝溶胶。放置胶凝，最后将形成凝胶。

聚合凝胶法制备聚合溶胶难点在于，前驱物醇盐的水解速度很快，水解产物生成氢氧化钛的沉淀，而无任何进一步的聚合作用。

溶胶-凝胶法不仅广泛用于单组分材料的制备，而且能合成多组分材料，汽车排气处理三元催化剂载体 $\text{CeO}_x\text{-MO}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ （ $\text{M}=\text{Ba}$ ， La ， Zr 和 Pr ）的合成就是一例。由于 MO_y 组分的加入，较好地改善催化剂的热稳定性。该三组分氧化物载体的制备包含着络合、胶凝等步骤，其流程如图 3-5 所示。下述制法为典型示例。

在 500mL 的烧杯中，加入 60.4g 仲丁醇铝 $[\text{Al}(\text{O-SBu})_3]$ 、1.7g 乙酰丙酮钡 $[\text{Ba}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 25g 己二醇。将烧杯置于 100°C 的油浴并搅拌 3h。同时，在 300mL 烧杯中，加入 1.75g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、12g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 2.23g $\text{Ba}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。此烧杯放入 50°C 的油浴中并搅拌 3h。接着将油浴温度降至室温，过滤杯中物，滤液加到 500mL 烧杯

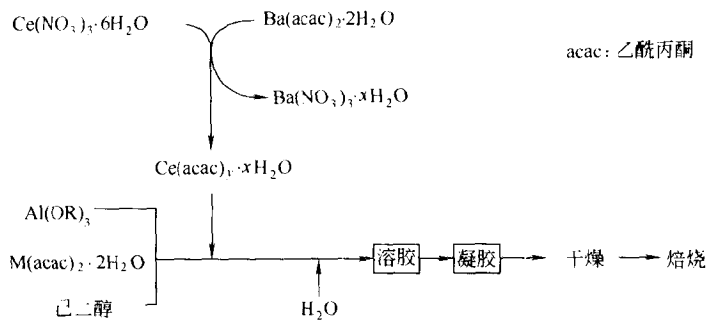


图 3-5 改进的溶胶-凝胶法制备载体流程

中。又将此烧杯置于 100℃ 的油浴并搅拌 3h，之后加入 17g 水，在 100℃ 下保持 10h 以获得凝胶。然后将凝胶转入 Kjeldahl 烧瓶，减压干燥，干凝胶在 250℃ 加热 3h，450℃ 焙烧 4h 和 1000℃ 焙烧 3h 后，形成淡黄色氧化铝粉。

(二) 条件分析

由上看到，溶胶-凝胶法制备无机材料主要包括金属盐水解、胶溶、陈化胶凝、干燥、焙烧等步骤。最终产物的结构和性能与所采用原料的本性及各步骤的操作条件密切相关。

1. 金属醇盐

过程的第一步是制取一个包括金属醇盐和水均相溶液，以保证盐的水解反应在分子均匀水平上进行。但由于金属醇盐在水中溶解度不大，所以一般先用醇作溶剂，因为醇既与盐互溶又与水互溶。醇的加入量要适当，如果加入量过多，将会延长水解和胶凝时间，这是因为水解反应是可逆的，醇是醇盐的水解产物，对水解有抑制作用，而且醇的增加必然导致醇盐浓度下降，使已水解的醇盐分子之间碰撞机率下降，因而对缩聚反应不利。但如果醇加入过少，醇盐浓度过高，水解缩聚产物浓度过高，又容易引起粒子的聚集或沉淀。

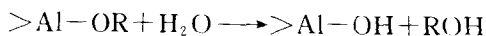
通常，是将醇盐溶解于母醇中，例如异丙醇铝溶于异丙醇中，仲丁醇铝溶于仲丁醇中。在某些情况下，当醇盐不完全溶于母醇时，可通过醇交换反应（醇解反应）进行调整^[41]。显然，它会受到位阻因素的影响，反应速率依 $\text{MeO} > \text{EtO} > \text{i-PrO} > \text{i-BuO}$ 顺序下降。此外醇解反应还会受到中心金属原子化学性质的影响，而同一中心金属原子不同的醇盐水解速率也不同。例如用 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 来制备 SiO_2 溶胶，胶凝时间随烷基中碳原子数的增加而增加，这是由于随烷基中碳原子数的增加，醇盐水解速率下降的结果。在制备多组分氧化物溶胶时，不同金属原子的醇盐水解活性不同，但如果选择合适的醇品种，可使不同元素醇盐的水解速率达到较好的匹配，从而保证溶胶的均匀性。

醇解反应在溶胶-凝胶法中，在调整金属醇盐的溶解性和水解速率等方面有着广泛的应用。

2. 水解

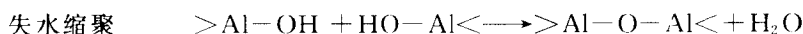
使金属醇盐在过量的水中完全水解，生成金属氧化物或水合金属氧化物的沉淀，在水解过程中存在着两个反应。

(1) 水解反应 金属醇盐与水反应



(2) 缩聚反应 氢氧化物一旦形成，缩聚反应就会发生。缩聚反应又分为失水缩聚和失

醇缩聚：



上述三个反应几乎同时发生，因此独立地描述水解反应和缩聚反应是不可能的。反应生成物是不同大小和结构的溶胶胶体粒子，而影响水解反应的主要因素是水的加入量和水解温度。

水的加入量习惯上以水与醇盐的物质的量比计量，常用符号 r 表示。由于水本身是一种反应物，水的加入量对溶胶的制备及其后的工艺过程都有重要的影响，被认为是溶胶-凝胶法工艺中一个关键参数。

前已述及，溶胶的制备有两种方法，即胶体凝胶法和聚合凝胶法。这两种方法之间的差别就是加水量的不同。在聚合凝胶法中，制备的聚合溶胶就是在控制水解条件，使水解产物和部分未水解的醇盐分子之间继续聚合而形成的，此时的加水量很少。对于钛醇盐 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ ，有人曾研究水的加入量对聚合溶胶的组成和凝胶性质的影响。结果发现，水的加入量对溶胶的黏度、溶胶向凝胶的转化以及胶凝作用的时间均有影响。水加入量越多，溶液的黏度越大，要获得清澈透明的凝胶，必须使 $r \leq 4$ 。而胶体凝胶法则是在加入过量水使醇盐充分水解的条件下进行的。水的加入量对醇盐水解缩聚产物的结构有重要影响，加水量少醇盐被水解的烷氧基团少，即水解形成的 OH 基团少。显然，这种部分水解的醇盐分子之间易于形成低交联度的产物（因为无论失水缩聚或失醇缩聚均需通过 OH 基）；反之，则易形成高交联度的产物。因此，缩聚物的结构与加水量的 r 值有密切的关系，须根据要求而定。此外，加水量也与所制备溶胶的黏度和胶凝时间有关。加水量少黏度增加，胶凝时间缩短；反之，当加水量大时，由于水冲淡了缩聚物浓度，黏度下降，胶凝时间延长。还有，加水量还对后续的干燥过程有影响，加入水过多，必使凝胶的干燥收缩和干燥应力增加，并使干燥时间延长。

水解温度的影响：提高水解温度对醇盐水解速率是有利的，特别水解活性低的醇盐（如硅醇盐）。为了缩短水解时间，常在加温下操作，此时制备溶胶的时间和胶凝时间会明显缩短。水解温度还影响水解产物的相变化，从而影响溶胶的稳定性。

表 3-11 列出了在 50~85℃ 范围内异丙醇铝水解胶溶后所得到的溶胶的性质。从表 3-11 可看到，当水解温度为 50℃ 时，氢氧化铝完全不能胶溶形成溶胶；60℃ 下氢氧化铝虽能胶溶，但稳定性差，放置一段时间后会有少量沉淀析出。而在 70℃、80℃ 和 85℃ 下水解得到的氢氧化铝胶溶完全且稳定性良好。从透明性来看，后面的三个样品要比前面的两个样品好。

表 3-11 异丙醇铝在不同温度下水解胶溶所得溶胶的性质

溶胶性质	温度/℃				
	50	60	70	80	85
稳定性	无溶胶	不稳定	稳定	稳定	稳定
透明性	较好	较好	好	好	好

前已指出，不同元素的醇盐和烷基不同的同一元素的醇盐，其水解速率有极大的差别，因而制备多组分的均匀凝胶困难很大。例如，硅和硼的乙醇盐混合并加水，则硼酸在硅酸乙酯反应前就沉淀，这样就得不到均匀的溶胶。目前解决的办法是，采用不同水解速率的醇盐以适当的步骤顺序水解；或选择活性相近的醇盐；或使用多核金属醇盐来解决。还有另一种

有效而普遍采用的方法是使用螯合剂，如乙二醇、有机酸、 β -二酮与高活性的醇盐反应形成螯合物，降低反应活性，控制水解速率。前面介绍的汽车排气处理催化剂三组分载体的合成就是应用这种原理^[40]。

3. 胶溶

向水解产物中加入一定量的胶溶剂，使沉淀分散为大小在胶体范围内的粒子形成金属氧化物或水合氧化物溶胶。这个过程也称为解胶。

胶溶是胶体凝聚法制备溶胶的必经步骤。只有加入胶溶剂才能使沉淀成胶体分散而且被稳定下来。胶溶是静电相互作用引起的，向水解产物中加入酸或碱胶溶剂时， H^+ 或 OH^- 吸附在粒子表面，反应离子在液相中重新分布从而在粒子表面形成双电层。双电层的存在使粒子间产生相互排斥作用。当排斥力大于粒子间的吸引力时，聚集的粒子便分散为小粒子而形成溶胶。

在溶胶-凝胶法中，最终产品的结构在溶胶中已初步形成，而且后续工艺与溶胶的性质有直接关系，因此溶胶制备的质量十分重要。多孔材料可能形成的最小孔径，取决于溶胶一次（原级）粒子的大小，而孔径分布及孔的形状则分别取决于胶粒的粒度分布及胶粒的形状。因此，制得超微胶粒，单一粒度分布的溶胶是获得细孔径和窄孔径分布材料的关键。

实际过程中胶溶剂一般多采用酸。实验表明，酸的种类及加入量常影响胶粒的大小、溶胶的黏度和流变性等性能。

就不同种类的酸对 $AlOOH$ 溶胶的胶溶效果而言，发现 HCl 、 HNO_3 、 CH_3COOH 均能使体系胶溶，但 H_2SO_4 、 HF 则不能^[42]。不同类型的酸对 SiO_2 凝胶孔径分布影响的考察结果表明^[43]，随着酸强度的增加，孔径分布范围增大，但平均孔径变小。此外，酸胶溶剂种类对溶胶的黏度和流动性也有影响。例如，在制备 $AlOOH$ 溶胶中，用盐酸作胶溶剂，溶胶表现出强烈的触变性，并具有较高的黏度，易于胶凝。而用硝酸作胶溶剂，溶胶具有较低的黏度和良好的流动性，无有机添加剂存在时，在室温下长期存放也不会胶凝。

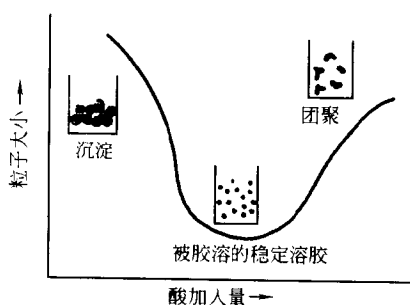


图 3-6 酸加入量对溶胶粒子大小的影响

表现出强烈的触变性，并具有较高的黏度，易于胶凝。而用硝酸作胶溶剂，溶胶具有较低的黏度和良好的流动性，无有机添加剂存在时，在室温下长期存放也不会胶凝。

酸加入量对溶胶粒子大小的影响，可用 TiO_2 溶胶粒子大小与加酸量的定性关系（图 3-6）来说明。当酸加入量过低时，会造成粒子的沉淀；而加量过高又会造成粒子的团聚。只有酸加入量适当时才能制得稳定的溶胶，这时 H^+ （来自酸）与 Ti 的物质的量比应在 0.1~1.0 之间。当溶胶被水稀释时，上述比值

范围还可以扩大，这可能是由于在稀溶液中粒子距离增加，使聚集更困难之故。

4. 陈化胶凝

陈化是以一定方式向溶胶体系提供能量，使胶粒的分散与聚集尽快地达到相对稳定的平衡，从而使胶体具有单一的粒度分布。陈化过程包括将醇盐水解生成的醇（如异丙醇或仲丁醇）全部蒸出，然后保持在一定的温度、强烈搅拌和回流的条件下陈化。影响陈化结果的主要因素是陈化时间和陈化温度。

陈化是为了改善溶胶粒子的结构，制得性能较好的溶胶。胶粒在水化膜或双电层的保护下，可以保持相对独立而暂时稳定下来。如果加入脱水剂或电解质，破坏上述保护作用，胶粒便会凝集，逐渐连接形成三维网状结构，把所有液体都网络进去，成为冻胶状的水凝胶，

这就是胶凝作用。其实，即使不用添加剂，溶胶也会自动胶凝，只是延长时间而已。溶胶-凝胶法看来是分成溶胶制备和凝胶形成两个阶段，即原料水解、缩合成溶胶基本粒子和由基本粒子凝集成为水凝胶。严格说来，两个阶段没有明显的界限，缩合反应一直延续到过程的终了，凝集作用也并非基本粒子的机械堆砌，而是缩合反应中的中间阶段，所以溶胶-凝胶法是从原料水解到形成湿凝胶的一个连续复杂的漫长过程。

胶凝作用的影响因素主要是溶胶浓度。溶胶浓度高，胶粒间缩合凝集的机会大，易于胶凝；浓度低则难胶凝，而且浓度低时，在外界条件干扰下容易发生新的胶溶现象^[44]。所以为缩短胶凝时间，提高凝胶的均匀性，可尽量提高溶胶的浓度。至于特殊应用如制膜之类，则须按工艺要求而选择溶胶浓度。其次，胶凝作用也受温度的影响。一般说，提高温度可加速胶凝，这是化学反应的基本规律；但如果温度过高，也可能使缩合的凝胶解聚。

5. 干燥焙烧

这些单元操作前面已经讨论过，其规律和条件一般也适用于湿凝胶的干燥和焙烧，不再重复。

(三) 特点和存在问题

相对于某些传统方法来说，溶胶-凝胶法制得的产品纯度较高，不带难以洗除的杂质；均匀性较好，尤其是多组分产物的均匀性能有保证；工艺条件较温和且较易控制，可以制得一些传统方法难以得到或根本得不到的材料。

但是到目前为止，溶胶-凝胶法仍存在许多缺点，主要表现在所用原料多数是有机化合物，成本高且有些对人体及环境有害；工艺流程长，费时；膜制品易开裂等。此外，对过程的机理细节了解不深入，于制备条件设计不利。

二、超临界技术

当物质的温度和压力分别高于其临界温度和临界压力时就处于超临界状态。超临界状态下的流体称为超临界流体。超临界流体具有特殊的溶解度、易改变的密度、较低的黏度、较低的表面张力和较高的扩散性。利用这些独特的性能处理化学反应、化学工业、医药工业、食品工业、石油炼制及加工、材料科学、催化剂制备和催化反应、生物工程等方面的有关问题，已有先后不同的历史，这些应用可统称为超临界技术。

前面讨论干燥操作时，曾介绍利用超临界流体干燥法消除气-液界面张力的影响，以制得孔体积大、比表面积高、强度好的气凝胶催化剂载体和（或）氧化物催化剂。其过程是以醇置换水凝胶中的水使变为醇凝胶，然后以醇或 CO_2 为介质进行超临界流体干燥而制得气凝胶。

超临界技术在催化领域中的研究和应用主要是气凝胶催化剂的制备^[45]和超临界条件下的催化反应和有关问题^[46]。超临界技术在超细粉粒的研制中也是一种重要的方法^[44,47,48]。

(一) 气凝胶催化剂及其应用

气凝胶具有高表面积和孔体积，既可作催化剂载体，也是某些反应的良好催化剂。而某些混合金属氧化物气凝胶（或再经一些特殊处理后），则是很好的催化剂。多组分金属氧化物气凝胶催化剂的制备与单组分气凝胶的制备相似，不同的是用盐或醇盐（或酯）的混合物代替单一的盐或醇盐（或酯）为起始原料。也是由溶胶-凝胶法先制成水凝胶，然后经水凝胶-醇凝胶-气凝胶路线而获得最终产物。

具有良好催化性能的一些氧化物气凝胶有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 - MgO 、 TiO_2 - MgO 、 ZrO_2 - MgO 、 Al_2O_3 - NiO 、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - NiO 、 SiO_2 - Fe_2O_3 、 ZrO_2 -

SiO₂^[49]、CeO₂-BaO₃-Al₂O₃^[40]等。下面简单列举若干应用实例。

(1) Fe₂O₃-SiO₂ 及 Fe₂O₃-Al₂O₃ 气凝胶用于 Fischer-Tropsch 合成 (简称 F-T 合成) 催化剂 该类催化剂比表面积约为 800m²/g。在 CO 催化加氢生成烃类的 F-T 合成中, 其活性比通常的还原铁催化剂高 2 至 3 个数量级^[50]。这样的结果对更好地利用煤炭资源转化为液体燃料具有相当大的吸引力。

(2) Ni-Al₂O₃ 气凝胶 这种催化剂是通过加氢还原 NiO-Al₂O₃ 气凝胶得到的。在水解其醇盐溶液时加入化学计量的水, 通入氢气, 氧化镍在超临界条件下干燥并同时被还原。所得催化剂 Ni 的分散性很好。该催化剂在乙苯脱烷基中具有相当高的选择性, 副反应芳环裂解产物不到 1%。

(3) NiO-Al₂O₃ 气凝胶 它用于烯烃部分氧化时, 选择性几乎高达 100%, 如异丁烯转化为甲基丙烯醛和丙酮。对丙烷和异丁烷部分氧化生成丙酮的反应具有较高的选择性, 分别为 50% 和 70%。若用三元 NiO-Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶, 其选择性接近 100%。

腈通常用烯烃氨氧化制取, 传统的催化剂是含有 Sn 和 Sb 或 Mo 和 Bi 的氧化物, 但这些催化剂不能使烷烃和芳烃转化为腈, 而气凝胶催化剂却可以。据报道^[50], 当以 NiO-Al₂O₃ 气凝胶作催化剂时, 用 NO 在 400℃ 下可使甲苯和二甲苯转化为相应的腈, 丙烯转化为丙烯腈, 异丁烯转化为甲基丙烯腈。

(4) Pd-Al₂O₃ 气凝胶 据报道, 采用 Pd-Al₂O₃ 气凝胶作为催化剂, 可使硝基苯加氢全部转化为苯胺。该催化剂的孔体积为 6.5cm³/g, 比表面积为 642m²/g。由于具有巨大的孔体积, 气凝胶用于脱硝基、加氢脱硫等过程具有相当大的潜力。

(5) Co/ZrO₂-SiO₂ 气凝胶 将硅酸乙酯、乙醇锆无水乙醇溶液、水和冰醋酸 (胶溶剂) 按一定比例和顺序混合, 制成溶胶。配制好的溶胶倒入一端密闭另一端罩有金属网的模具中, 模具置于高压釜内, 以乙醇为超临界介质进行干燥, 凝胶的形成在高压釜内升温升压过程中完成。所得气凝胶经焙烧破碎, 用等体积法浸渍 Co(NO₃)₂ 溶液, 再经干燥、焙烧、压片及筛分, 进行程序升温还原, 制成 Co/ZrO₂-SiO₂ 气凝胶催化剂, 用于 F-T 合成有利于液态烃的合成。

(二) 超临界条件下的催化反应

超临界流体由于具有较强的溶解能力, 温度和压力的适度变化能引起溶解度、密度和黏度等较大变化这些独特的溶剂性质, 因此无论作为反应介质或兼作反应介质和反应物参与反应, 均有可能提高反应速度和反应选择性。超临界流体引入反应也有可能改善, 简化产物与反应物、催化剂和副产物的分离。超临界技术还可能缓解多相催化剂的失活问题。这些方面都有些探索性研究成果的报道, 下面有选择地略加介绍。

1. 费-托 (F-T) 合成反应

20 世纪 20 年代开始研究的 F-T 合成反应, 是伴有大量放热的由合成气合成液态烃燃料的气固相催化反应。反应热的移除是一棘手问题, 另外在合成反应中生成的高级烃可能沉积在催化剂孔中, 导致催化剂失活。采用液相 F-T 合成过程, 改善了传热状况, 高级烃在液体中的溶解也降低了催化剂失活速率, 但液相中低的扩散速度减慢了整个反应速率。

有鉴于此, 选用 Co 催化剂, 正己烷作介质, 在 240℃、4.5MPa 条件下, 考察了超临界相 F-T 合成反应性能, 结果见表 3-12^[51], 表中并列了气相和液相反应的数据, 以作比较。从反应后的萃取产物数据知, 超临界相 F-T 合成反应接近液相反应的结果, 表明在超临界反应条件下, 可原位完成蜡从催化剂表面移去。

表 3-12 Co 催化剂在不同相态下的反应性能

项 目	气 相	超临界相	液 相	项 目	气 相	超临界相	液 相
CO 转化率/%	24.4	20.9	18.6	流出产物/[mmol/(kg·h)]	7 000	8 800	9 300
CH ₄ 选择性/%	19.5	7.5	8.1	萃取出产物/[mmol/(kg·h)]	1 600	900	600

对产物吸附与扩散的研究表明，在气相反应中，产物烯烃较难从催化剂表面脱附，容易发生二次反应；在液相反应中，尽管产物脱附较快，但较大的传质阻力限制了其扩散离开催化剂孔，也较易发生二次反应；在超临界反应相中，产物脱附与扩散速率匹配适当，在二次反应发生之前便被萃取移出催化剂孔。简而言之，反应相态对产物分布有影响，超临界相产生较多的长链烯烃^[52]。

催化剂孔径对反应速率及产物分布影响的研究表明，对一给定的总孔体积，随孔径减小，表面积增加，但孔内扩散减慢，这二个竞争因素对超临界相中 F-T 合成反应存在一最佳孔径。

总之，在 F-T 反应中，超临界流体的引入有效移去了反应热，避免催化剂局部过热，延长其寿命；利用超临界流体良好的传质性能，减少二次反应的产生，提高了产物中长链烯烃的含量，得到较有利的产物分布；另外，由于超临界介质对蜡的溶解能力较强，减少了蜡在催化剂孔中的沉积，减慢了催化剂失活速率。

2. 异构化反应

己烯异构化反应是研究较多的体系，其中对由于不同原因而失活的催化剂用超临界流体进行处理而使其活性恢复的过程研究得较详细。异构化反应以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂，2-氯己烷为共催化剂，1-己烯与 2-氯己烷摩尔比为 500:1，在高压微分循环反应器中进行，现分述如下。

(1) 催化剂结焦 在温度为 523.2K、压力 1.48MPa 下进行气相反应时，催化剂因结焦而使活性下降 [图 3-7 (a) 曲线 2]；在超临界状态 (523.2K, 49.33MPa) 下反应时，因生焦低聚物能溶解于超临界 1-己烯中，催化剂活性能恢复到结焦前的水平 [图 3-7 (a) 曲线 3]。

(2) 催化剂阻塞 液相反应 (493.2K, 49.33MPa) 时，由于引入反应器的少量 MoS_2 微粒阻塞催化剂微孔以致活性下降 [图 3-7 (b) 曲线 2]；使反应混合物处于超临界状态 (513.2K, 49.33MPa) 后，催化剂恢复其初始活性 [图 3-7 (b) 曲线 3]，可以认为是微量 MoS_2 被超临界混合物所脱附溶解。

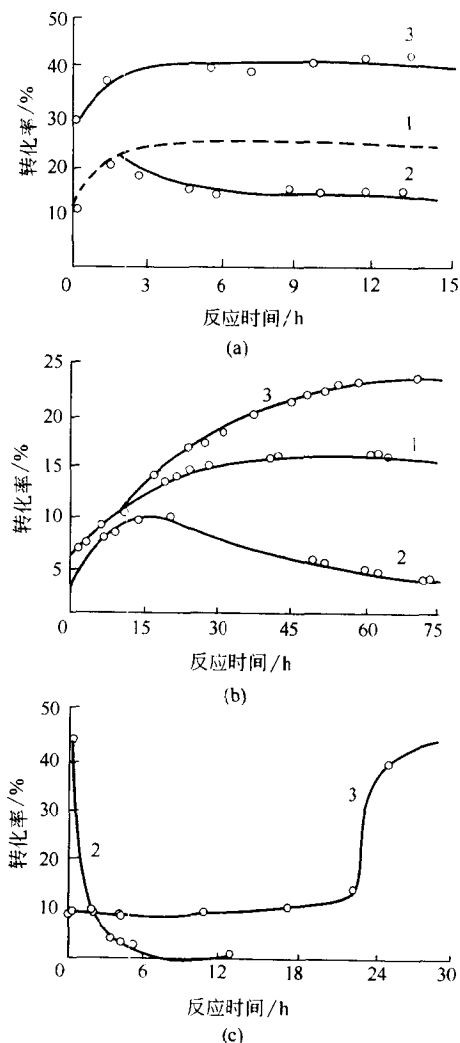


图 3-7 1-己烯异构化反应转化率与时间关系
1—催化剂不失活；2—催化剂失活；3—催化剂复活

(3) 催化剂中毒 在 318.2K、4.93MPa 的条件下, 1-己烯中含极低浓度的吡啶, 连续 12h 后, 催化剂中毒而完全失活 [图 3-7 (c) 曲线 2]; 只有将体系调节到超临界状态 (523.2K, 49.33MPa), 催化剂才逐渐恢复其活性 [图 3-7 (b) 曲线 3], 认为是毒物以盐酸吡啶的形式被溶解 (只须溶解百万分之几) 而使催化剂再生。

可以看出, 上述催化剂再生的条件相当温和, 温度较低, 不会大量放热, 也不会局部过热, 因而能有效地避免催化剂的烧结减活。

3. 氧化反应

用超临界 CO_2 作溶剂, 使甲苯在 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上部分氧化的气-液-固三相反应成为超临界相-固相催化反应^[53], 从而提高了部分氧化产物 (如苯甲醛、苯甲醇等) 的选择性, 减少凝聚态产物和二氧化碳的产生, 这是超临界技术用于催化氧化反应的一个实例。

超临界流体中的氧化反应在环境保护的应用上很有发展前途, 近来颇受关注。如超临界水中的完全氧化反应认为是一种处理废物的有效途径, 它是指在超临界水中溶解的氧气与有机废物发生化学反应生成 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等无毒物质的过程, 毒性有机物、生物废水^[185]等都是研究对象。

超临界水氧化是利用超临界流体的溶解能力, 把氧和有机物完全溶解在超临界水中, 产生一个单一相的反应环境, 较高的反应温度能加快反应进行, 另外, 生成的盐在超临界水中的溶解度极低, 容易析出分离, 在约 400~700℃ 反应条件下, 超临界水氧化把烃类转化成 CO_2 和 H_2O , 含氮化合物转化为 N_2 。空气和氧是最常用的氧化剂, 也有使用 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $\text{Cu-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe-H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 的探索报道^[54,55]。目前存在的主要缺点是高压下操作的反应器造价昂贵。

4. 烷基化反应

具有高辛烷值的异辛烷随环境保护的严格限制 (汽油中芳烃的含量), 其需求量与日俱增。通常用于烷基化的催化剂如 H_2SO_4 、 HF 等带来设备、环境和费用等方面的问题, 采用固体酸催化剂的新过程, 还存在催化剂失活快等困扰。把超临界流体用于固体酸催化剂上的烷基反应, 能够降低催化剂失活速率。

5. 歧化反应

对二甲苯是合成纤维 (涤纶) 的重要原料。通常靠从重整产物的混合二甲苯中分离取得, 但其平衡组成只占 24%, 供不应求, 往往要由甲苯歧化或烷基化或由间二甲苯异构化来补充所需。不管采用哪种方法, 分离提取仍然是大麻烦。若能选择性地生成对二甲苯, 使其远远超过平衡组成, 无疑是最经济、理想的。利用 ZSM-5 分子筛的择形催化特性, 可以使上述反应优先生成对二甲苯, 然而因初始产物不能立即与分子筛催化剂脱离接触, 仍有可能二次反应继续异构化生成热力学上最稳定的间二甲苯, 从而降低对二甲苯的选择性。有研究指出, 令超临界甲苯在 ZSM-5 沸石催化剂上进行歧化反应, 对二甲苯的选择性便得到了显著的提高。这主要是因为超临界流体使对二甲苯及时从催化剂表面移去, 不再进一步异构化成邻、间位的二甲苯。

使产物从表面及时移去, 不但使选择性大为提高, 而且还会让出活性表面, 使反应速度大大增加, 这方面的例子有用超临界 CCl_4 与固体 Al_2O_3 反应生成 AlCl_3 , 获得比气-固反应高好几个数量级的反应速度的结果。反应速度的增大是超临界 CCl_4 将产物 AlCl_3 及时地从固体表面脱附, 从而提供足够大的反应表面所致。

(三) 展望

从上述简单介绍可以看到,超临界技术在催化领域中的应用已开展了三个重要方面的探索研究:①制备催化剂载体及催化剂(包括本体、负载金属和金属氧化物催化剂),这些催化剂材料可能具有一般方法制得者所不具有的性质和反应性能;②用于因结焦、积垢和中毒而失活的催化剂的再生,这一新的再生方法具有温度低、不发生局部过热现象的特性,从而有效地防止催化剂的烧结失活;③改变某些反应的活性和选择性、巧妙地选择超临界介质,有可能使反应不受热力学限制,而且能改进反应的传质、传热性能,改进产物的分离过程。这些工作尽管还处于探索研究阶段,但从已有的信息成果看,明显地预示着超临界技术在催化过程中有十分诱人的实际应用前景。今后应加强基础、应用和工程研究,诸如超临界流体相的性质特征;多组分体系超临界条件的控制;超临界条件制备参数对催化剂及其载体性质、结构、反应性能的影响;超临界条件下合成化学的反应机理;超临界操作参数对超临界相中的反应的影响;超临界状态对吸附、扩散、反应和脱附的影响;超临界状态下催化剂保持或恢复活性的机理;以及对某些工业催化反应进行模拟和研究其化学反应工程等。

三、纳米技术

纳米技术是一门在0.1~100nm尺寸空间研究电子、原子和分子运动规律和特性的高新技术学科^[56]。它的最终目标是人类按照自己的意志直接操纵原子,制造具有特定功能的产品。这样的产品总是由纳米材料剪裁成功的。纳米材料是纳米技术的一个重要分支^[57]。

纳米材料是由超细粒子经压制、成型、烧结或溅射等工艺制造而成的凝聚态固体,其按颗粒的尺寸和排列状态可分为纳米晶体和纳米非晶体。由于超细粒子的粒度极细,这样就表现出一些独特的性质,如小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应,由此,而使得纳米材料与本体材料相比在磁性、光学、力学、催化等方面显示其特有的性能。

超细粒子是制备纳米材料的基础,这一部分的内容只限于有关超细粒子的一般讨论。下面简单介绍超细粒子的特性、制备方法和在催化领域中的一些应用。

(一) 超细粒子概述

超细粒子通常是指粒径在1~100nm范围内的粒子,其所含原子或分子数一般为 $10^2 \sim 10^5$ 个,由超细粒子构成的松散集合体称为超细粉。超细粒子粒径在1~10nm间时,又称为纳米粒子,由纳米微晶颗粒聚集而成的块状或薄膜人工固体称为纳米固体材料。超细粒子是介于宏观物质与微观原子或分子之间的过渡亚稳态物质。

当颗粒细化至超细粒子范畴,并达到某一临界尺寸之后,就会出现表面效应、体积效应和量子化效应,表现出与传统固体不同的特殊性质。纳米粒子表面原子或分子的化学环境和体相内部的完全不同,存在大量的悬空键和晶格畸变,呈现出较大的化学活性。超细粒子表面原子或分子占有很大的比例,如10nm微粒的表面原子占总原子数的20%;2nm时,占80%;1nm时占99%;一般占5%~50%。按等效球形粒子理论公式计算,超细粉粒愈小,其外表面积愈大。如对SiO₂超细粉,粒径为100nm时,外表面积为26m²/g;10nm时,为260m²/g;1nm时,为2600m²/g^[58]。这些都表明超细粒子的表面效应极为显著。

超细粒子晶界原子数比例大,无数的界面可以提供高密度的短移环形扩散途径。因此,与体相材料和单晶材料相比,它们具有很高的扩散性。高的扩散性可增加固体溶解度的限制,使其在一定的温度下形成金属间相,增加超细粉末的烧结性。高的扩散性还能在低于常规粉末的温度下烧结纳米粉末,且烧结物含有相对少的小空隙^[59]。

由于边界处平均原子间距的增加,使其界面具有大的自由体积,由此导致纳米材料的伸缩常数比体相材料减少30%或更多。当晶粒尺寸小至纳米量级时,其强度和硬度为常规材料的4~5倍。当然,由于受其他条件的影响,有时随颗粒尺寸的减小,材料的强度和硬度不是增大,而是减小^[61]。

纳米晶粒边界原子体积的增加,导致其材料的电阻高于常规粒子组成者。

随超细粉颗粒细化,其总表面能随表面积成线性增大,但在100~10nm间,比表面能基本保持恒定值;当颗粒粒径小于10nm时,比表面能不能保持定值,并随颗粒的进一步细化,比表面能减小,能级结构将发生变化,出现许多特异性能,包括量子化效应^[61]。

超细粒子以其表面效应、体积效应、量子效应等所产生的一系列物理化学特异性能,吸引着国内外科技界的极大关注。迄今,超细粒子的应用研究已广泛涉足于催化剂材料、陶瓷材料、电磁材料、光学材料、超导材料及传感材料等诸多领域,这种新型材料的开发已为人们展现出广阔的应用前景。

(二) 超细粒子的制备

任何纳米材料都是以超细粉为原料构成的,而超细粉则为超细粒子的松散集合体,因此超细粒子的制备便成为纳米材料研究、应用的先行官,其重要作用不言而喻。

实际应用时往往做成纳米复合材料。所谓纳米复合主要指在微米级结构的基体中引入纳米(超细)级分散相。以基体与分散相的粒径大小关系,复合可分为微米-微米、微米-纳米、纳米-纳米的复合,而最后一种复合在催化材料中是少用的。

超细粒子的制备方法习惯分为物理法和化学法;也有按形成途径分为由粗料细化的分散法和由原子或分子状态聚结的凝聚法;还有按原料物质状态分类的方法,即固相法、气相法和液相法,下面按最后一分类择要介绍若干具体方法。

1. 固相法

固相法包括固相物质热分解法和物理粉碎法。固相物质热分解法通常是利用金属化合物的热分解来制备超细粒,但其粉末易固结,还需再次粉碎,不易制备100nm以下的超细粉末,粒子形状也较难控制,且成本较高。物理粉碎法是采用超细磨制备超微粒。其原理是利用介质和物料间相互研磨和冲击,以达到微粒的超细化,也很难使粒径小于100nm。另一种高能机械球磨制备超细粒的方法是近年发展起来的新技术,它是一个无外部热能供给的、干的高能球磨过程,是一个由大晶粒变为小晶粒的过程。最初是用于制备超细合金,故又称机械合金化法(MA法)。把欲合金化的元素粉末混合,在高能球磨机等设备中长时间运转,将回转机械能传递给金属粉末,并在冷态下反复挤压和破碎,使之成为弥散分布的超细粒子。由此法曾制得粒径小于10nm的Al-Fe合金^[62]。该法特别适用于制备常规冶金方法难以获得的合金体系,如不相溶体系和两相熔点相差大的体系。除此以外,还可以通过颗粒间的固相反应直接合成化合物,如大多数金属碳化物、金属间化合物、Ⅲ-V族半导体、金属-氧化物复合材料、金属-硫化物复合材料、氟化物与氮化物。所以,MA法问世以来便得到极大的关注。

该法工艺简单,制备效率高;但在球磨过程中易引入杂质,存在着产量低、成本较高、粒度分布不均匀等尚待改进的不足之处,还难以大量生产。

2. 气相法^[63]

气相法合成的超细粒子具有纯度高、粒度细、分散性好、组分易控制等特点,被人们认为是具有生命力的方法。按构成粉体的基本粒子是否由化学反应形成大致可分为物理方法

(主要指蒸发-凝结法) 和化学方法 (主要指化学气相沉积法)。

(1) 物理制备法 蒸发-凝结技术又称为惰性气体冷凝法 (IGC)。其主要过程是在真空蒸发室内充入低压惰性气体 (He 或 Ar), 将蒸发源加热蒸发, 产生原子雾, 与惰性气体原子碰撞而失去能量, 凝聚形成的纳米尺寸的团簇, 并在液氮冷却棒上聚集起来, 将聚集的粉状颗粒刮下, 传送至真空压实装置, 在数百兆帕至几 GPa 压力下制成直径为几毫米、厚度为 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 圆片, 纳米合金可通过同时蒸发两种或数种金属物质得到。纳米氧化物的制备可在蒸发过程中或制得团簇后, 真空室通以纯氧使之氧化得到。IGC 法过程装置如图 3-8 所示。

近年来该技术做了很多改进。例如加热源从最初的炉源加热发展到了电弧法加热、电子束法加热、等离子体法加热和激光束法加热等, 因而能直接制备多种高熔点氧化物, 如 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 等的超细粒子; 同时还通过在该装置中加入其他反应气体, 使其在高温下与蒸发的蒸气发生化学反应来合成新物质, 如 TiN 、 AlN 等。这些发展尽管拓宽了该方法的应用范围, 但成本高, 不适合大规模生产。

(2) 化学制备法 化学气相沉积 (CVD) 是利用气体原料在气相中通过化学反应形成基本粒子, 并经过成核、生长两个阶段合成薄膜、粒子、晶须或晶体等固体材料的工艺过程。它作为超细粒子的合成具有多功能性、产品高纯度、工艺可控性和过程连续性等优点^[64]。由于 CVD 可以在远低于材料熔点的温度下进行纳米材料的合成, 因此在非金属粒子的高熔点无机化合物合成方面几乎取代了 IGC 法。最初的 CVD 反应器是由电炉加热, 这种热 CVD 技术虽可合成一些材料的超细颗粒, 但由于反应器内温度梯度小, 合成的粒子不够细, 且易团聚和烧结, 导致了该技术的最大局限。

后来开发了等离子体 CVD 技术^[65], 上述局限有所突破。它利用等离子体产生的超高温激发气体发生反应, 同时利用等离子体高温区与周围环境形成巨大的温度梯度, 通过急冷作用而得到纳米颗粒。另外, 激光 CVD 技术合成超细粒子也有很多优点^[66], 该法避免了污染, 具有迅速均匀的加热速率、粒子大小可精确控制、粒度分布均匀、无黏结等优点。使用上述两种热源时反应器内温度梯度很大, 非常适合纳米颗粒的合成; 但均因成本高, 同样不适合工业生产。

一种新型的化学气相制备法是将热 CVD 中的化学反应过程和 IGC 中的冷凝过程结合起来, 称为化学气相冷凝 (CVC) 的技术^[67]。CVC 法的装置示意如图 3-9。具体过程是先将反应器抽到 10^{-4}Pa 或更高的真空度, 然后注入惰性气体 He, 使之形成数百帕的低压, 反应物和载气 He 从外部系统进入前部分的热 CVD 装置, 通过化学反应得到反应物的前驱体,

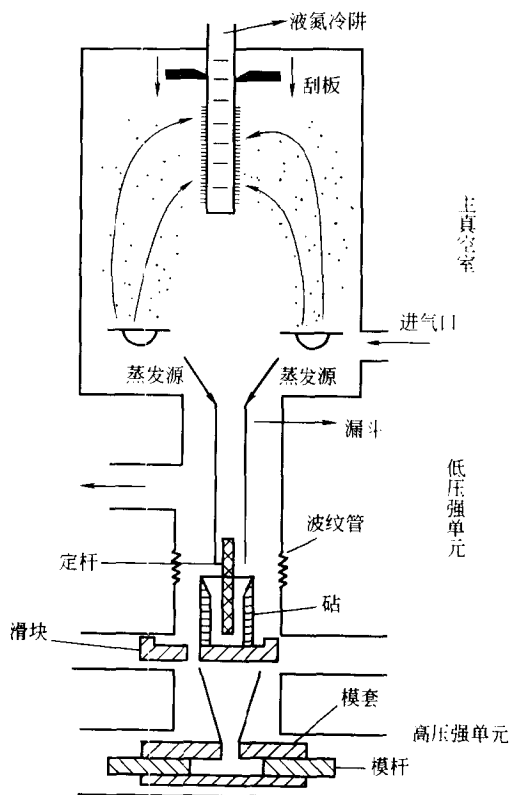


图 3-8 IGC 法过程装置示意图

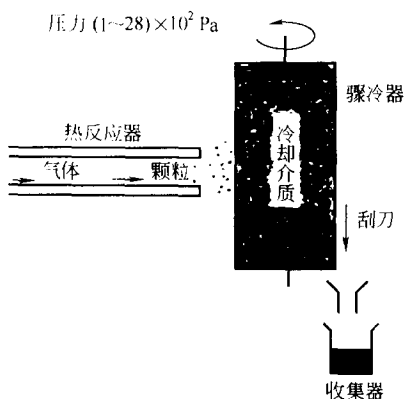


图 3-9 CVC 过程示意图

然后通过对流到达后部分的转筒式骤冷器（其中储有液氮作为冷却介质），用于冷却和收集成成的超细粒子。在转筒后面有一刮刀不断地移去沉积在转筒表面的超细粒子，因此可以提供干净的金属表面来进行连续的收集工作。CVC 技术不仅可以合成粒径小、分布窄、无团聚的多种超细粒子，而且与 IGC 技术一样可以采用原位加压法制备具有清洁界面的纳米结构材料。

CVC 技术将 CVD 技术和 IGC 技术的优点结合起来，既避免了热 CVD 反应器中温度梯度小、停留时间长（因而产物颗粒形态不易控制，且易团聚和烧结）的缺陷，又弥补了 IGC 难于合成高熔点化合物（实质

是可供蒸发的前驱物种类少）超细粒子的局限，因而具有较大的实用性前景。

3. 液相法

液相法又称湿法，因其初始物混合是在分子水平上的均匀混合，最终制备出的粒子小；另外，操作简单，设备投资少，安全，所以是目前实验室和工业上广泛采用的制备超细粒子及催化剂的方法。它主要包括沉淀法、水解法、水热反应法、喷雾干燥法、喷雾热分解法、溶胶-凝胶法、超临界流体干燥法、沉淀分解法、沉淀转化法、微乳液（反胶束）法等。其中许多方法都曾作为催化剂和（或）载体的制备方法讨论过，在制备超细粒子时，需要特别注意的是防止颗粒团聚，以免造成颗粒长大及粒度分布不均匀，因而影响其性能及使用效果。

液相法制备超细粒子的整个过程中，每一个阶段均可导致颗粒长大及团聚体的形成，因此需要对全过程进行严格控制，其中又以合成和干燥两步最为重要。防止的方法可在合成反应中采取化学表面改性的措施，例如添加有机螯合剂、干燥控制化学试剂、表面活性剂等，以及采用冷冻干燥法、超临界流体干燥法等，详情也曾在本章有关部分中叙述过。下面简单介绍沉淀转化法和微乳液法。

(1) 沉淀转化法^[68] 沉淀转化法是在综合各种液相法的基础上所形成的一种制备超细粉的高新技术。其理论依据是难溶化合物溶度积 (K_{sp}) 的不同，通过改变沉淀转化剂的浓度、转化温度以及借助表面活性剂来控制颗粒生长和防止颗粒团聚，以获得分散超细粒子。利用该法已成功制得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 CuO 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 ZnO 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 Co_3O_4 等氢氧化物和氧化物超细粉。

(2) 微乳液法^[69,70] 微乳液法或反胶束法是近年出现的液相化学反应合成超细粒子的新技术，它与微乳液的特性密切相关。油包水 (W/O) 微乳液体系反胶束中的“水池”或称液滴为纳米级空间，以此空间为反应场地可以合成纳米细粒（简称纳粒），因此近年把它称为反胶束微反应器^[71]。由于微乳液属于热力学稳定体系，在一定条件下胶束具有保持特定稳定小尺寸的特性，即使破裂也能重新组合，这类似于生物细胞的一些功能如自组织性、自复制性，因此又将其称为智能微反应器。

(三) 超细粒子催化剂的应用

超细粒子因具有高比表面积、高表面原子比例、高密度表面晶格缺陷、高表面能等特性而可能显现极高的催化反应活性；同时又因熔点低、扩散性高，可在较低温度下反应和较快

扩散，能减少副反应，提高反应选择性。因此超细粒子可为各类催化反应提供良好的催化剂材料。

各种方法制得的金属、合金、氧化物、复合物等类超细粒子，除特殊情况直接成型作为催化剂应用外，一般都是制成负载型催化剂使用。它们已广泛试用于催化领域的多类反应过程，都比同类的常规催化剂表现出优异的性能。下面略举数例以见一斑。

1. 加氢反应

对于环戊二烯加氢反应，使用 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细催化剂时，无论选用何种反应器，环戊烯的选择性都为 100%^[72]，并且与其他经典催化剂相比，转化频率也最高。又如当使用 Ni 超细粒子（20~30nm）作催化剂时，室温下能使 1,3-环辛二烯加氢产生环辛烯，生成环辛烯的速度要比用 RannyNi 时大 5~10 倍，还可以抑制继续加氢生成环辛烷^[73]。

用金属有机复合物分解法制得 Fe-Mn 超细粒子催化剂，对 CO 加氢具有优良的 F-T 反应性能。它能够在保持相当高的 CO 转化率的条件下给出很高的低碳烯烃选择性，同时高沸点组分和甲烷的生成也受到一定程度的抑制^[74]。而从超细粒子的制备方法比较看，用控制降解法制得的超细粒子 Fe-Mn 催化剂比用普通降解法制得者具有更高的 F-T 性和低碳烯烃选择性。实验还表明，催化剂的比表面积愈大，CO 的转化率愈高，这也正是超细粒子催化剂的尺寸效应在反应性能上的重要体现之一。

2. 部分氧化反应

普通的负载 NiO/SiO_2 或 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及非负载 NiO 都是烯烃完全氧化的催化剂，而超细粒子催化剂则对烯烃部分氧化具有 100% 的选择性^[75]。如超细 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 用于异丁烯部分氧化为甲基丙烯醛和丙酮的选择性达 100%。此外， $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细粒子对于烷烃的部分氧化也很有效。用它作催化剂，丙烷和异丁烷氧化为丙酮的选择性分别为 50% 和 70%，如果使用三元 $\text{NiO}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 超细粒子催化剂，部分氧化的选择性可达 100%。

3. 光催化反应

光催化反应是近年比较活跃的研究课题。据报道^[76]，Pt 吸附在超细 TiO_2 半导体上作为催化剂，使甲醇光分解反应中 H_2 的产率提高了 1~3 个数量级。Rh 超细粒子作为光解水的催化剂，其产率比普通催化剂提高 2~3 个数量级^[77]。此外，还报道了 TiO_2 在室温和紫外光照射下，对烷烃、烯烃和醇部分氧化为醛和酮的光催化反应结果。 TiO_2 为锐钛矿型，在相同的实验条件下，使用表面积为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的超细粒子作为催化剂时，转化率明显高于其他种类的锐钛矿。

氧化锌作为光催化剂可以使有机物分解^[78]。实验表明，超细氧化锌粒子的反应速度是普通氧化锌粒子的 100~1000 倍，而且与普通粒子相比，它几乎不引起光的散射，且具有大的比表面积和宽的能带；同时用沉淀-分解法容易制得所需形状和大小的超细粉^[79]，因此被认为是在有机污水处理中极具应用前景的高活性的光催化剂之一。曾用超细氧化锌对硝基苯进行光催化分解，得到完全无机化的结果^[80]。

4. 电催化反应

由于纳米材料具有很大的比表面积和高比例的表面原子数，而电化学中的电催化反应往往需要电极材料表面原子的参与，所以纳米材料与传统材料相比具有更高的电催化活性。

四、成膜技术

当前，不少高新技术的开发、应用都要借助膜的合成，催化反应过程也不例外。在膜催化反应装置中，无论是直接作为催化剂或作为分离介质，或者两者功能兼具的组件，都必须

用到膜材料，因此，成膜技术便与膜催化剂制备和膜催化反应有着密切关系。

多相催化反应一般是在较高温度（大于 200℃）下进行，能够适应这一条件的膜材料多半是金属、合金和无机化合物，所以这里讲的成膜技术主要是指这些膜的制备。

按成膜材料是否具有孔性质来区分，有致密材料和微孔材料两类。致密材料包括金属材料 and 氧化物电解质材料，它们是无孔的，由之形成的膜属于致密膜。微孔材料包括多孔金属、多孔陶瓷、分子筛等，由它们形成的膜属于多孔膜。致密膜和多孔膜分别用于不同的膜催化反应场合。

（一）膜制备方法

以下主要介绍一些有工业应用前景的成膜技术。

1. 固态粒子烧结法^[81]

此法是将无机粉料微小颗粒或超细粒子与适当的介质混合，分散形成稳定的悬浮物。成型后制成生坯，再经干燥，然后在高温（1 000~1 600℃）下进行烧结处理。这种方法不仅可以制备微孔陶瓷膜或陶瓷膜载体，也可用于制备微孔金属膜。

例如，多孔氧化铝基膜（底膜）的制备。首先将氧化铝研磨成细粉，经过筛分及水力沉降法分级，然后将其分散在水中制成悬浮液，加入适当的无机黏结剂，经成型可制成片状、管状或多通道状。成型方法可采用干压成型、注浆成型或挤出成型。成型产品干燥后在高温下焙烧，使粒子之间接触处烧结而互相连结在一起，形成多孔氧化铝基膜。

注浆成型是将浆料注入（满）有吸水性的石膏模型中，停留一段时间，待浆料吸附于石膏模型上，得到一定厚度的坯体后，再将多余的浆料倒出，坯体形状在模型内固定下来。待吸去一部分水分，坯体出现一定的收缩后，即可脱膜，得到生坯。这种空心注浆的方法，可用于基质膜管的成型，管的厚度由吸浆时间决定。

2. 溶胶-凝胶法

关于溶胶、凝胶的形成本节已作介绍，这里要补充的是成膜方法，主要是浸涂制膜。浸涂就是用适当方式使多孔基体表面和溶胶相接触。在基体毛细孔产生的附加压力作用下，溶胶有进入孔中的倾向；当其中的介质水被吸入孔道内时，胶粒流动受阻在表面截留、增浓、聚结，而形成一层凝胶膜。

浸涂通常有浸渍提拉和粉浆浇注两种方法。前者是将洁净的载体（多数为片状）浸入溶胶中，然后提起拉出，让溶胶自然流淌成膜。后者是将多孔管子垂直放置倒满溶胶后，保留一段时间再将其放掉。溶剂（在这里是水）被载体吸附于多孔结构上，水的吸附速率是溶胶黏度的函数。如果溶胶的黏度太高（大于 0.1 Pa·s），则浸涂层的厚度会造成从管子的顶部到底部的不均匀；反之，黏度太低（小于 0.1 Pa·s），则全部溶胶都被吸附于载体上。

关于浸涂过程的定量描述，目前一般采用陶瓷加工技术中的釉浆浇注模型。

$$\frac{dl}{dt} = N \cdot \frac{p}{a^2 \mu} \times \frac{1}{l}$$

式中， l 为膜厚度； t 为吸浆时间； a 为吸附层中固体颗粒的比表面积； p 为溶胶与载体的压力差； μ 为水的黏度； N 是与吸附层疏松程度及溶胶浓度有关的常数。

上式积分得

$$\frac{l^2}{t} = 2N \cdot \frac{p}{a^2 \mu} = K^2$$
$$l = K \sqrt{t}$$

其中

$$K = \sqrt{2N\rho/a^2\mu}$$

也就是说,在其他条件不变的情况下,膜的厚度与浸涂吸浆时间的平方根成正比。 K 值除依赖于溶胶及载体的性质外,还与浸渍时的温度有关,可见 K 值为描述在一定条件下浸涂快慢的常数。若以 $l^2 \sim t$ 或 $l \sim \sqrt{t}$ 作图得一直线,直线的斜率越大,浸涂速率也越大。例如,溶胶的黏度为 $0.06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 左右时,对于 ZrO_2 和 TiO_2 膜的 K 值为分别为 1.4 和 0.5,说明 ZrO_2 的浸涂速率要大于 TiO_2 的浸涂速率。

溶胶浓度对膜厚度有影响。实验发现,就 AlOOH 溶胶而言,膜厚度超过 $5 \mu\text{m}$ 时,烧结后就出现某种程度的开裂。

此外,载体的孔径与结构对膜的形成也至关重要,它们必须与溶胶微粒大小相匹配以利于浸涂。例如,曾分别以平均孔径为 $3.0 \mu\text{m}$ 、 $0.9 \mu\text{m}$ 、 $0.1 \mu\text{m}$ 的三种不同的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷底膜为载体,在其表面复合 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜,结果发现只有孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的细孔陶瓷膜,因其底膜表面光滑、孔径分布窄、孔细小、与溶胶粒径相适应,才能顺利地镀膜,制成完整、无裂缝及无针孔的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合膜^[82]。

一般说,一次浸涂难以得到连续、无缺陷、无裂纹的载体膜,必须进行多次浸涂,而且每次浸涂干燥后都必须进行焙烧,否则,膜与载体的附着力降低,易出现剥落及裂缝。经多次反复浸涂后,可使膜表面光滑均匀。

3. 薄膜沉积法

薄膜沉积法是用溅射、离子镀、金属镀及气相沉积等方法,将膜料沉积在载体上制造薄膜的技术。

薄膜沉积过程大致分两个步骤:一是膜料(源物种)的气化,二是膜料的蒸气依附于其他材料制成的载体上形成薄膜。例如,溅射镀膜是在低气压下,让离子在强电场的作用下轰击膜料,使表面原子相继逸出,沉积在载体上形成薄膜。其特点是,在溅射过程中膜粒没有相态变化,化合物的成分不会改变,溅射材料粒子的动能大,能形成致密、附着力强的薄膜。在 CeO_2 、 Cu/CoO_2 的研究中,用溅射镀膜法制备了粒径约 7 nm 的超细粒薄膜,该薄膜在 SO_2 与 CO 的还原氧化反应中,表现出比一般催化剂具有更高的活性与抗毒性^[83]。而离子镀膜则是在真空条件下,应用气体放电实现镀膜,即在真空中使气体或被蒸发物质电离,在气体离子或被蒸发物质离子的轰击下,同时将蒸发物或其反应物蒸镀在基体上。离子镀把辉光放电、等离子体技术与真空蒸发技术结合在一起,不但显著提高了沉积薄膜的各种性能,而且大大扩展了镀膜技术的应用范围。

以上为物理气相沉积镀膜技术的简介。化学气相沉积(CVD)也是制备薄膜的常规方法之一,包括常压、低压、等离子体辅助气相沉积等。利用气相反应,在高温、等离子或激光辅助等条件下控制反应气压、气流速率、基片材料温度等因素,从而控制微粒薄膜的成核生长过程,或者通过薄膜后处理,控制非晶薄膜的晶化过程,从而获得超细结构的薄膜材料。这一方法在半导体、氧化物、氮化物、碳化物等薄膜制备中应用较多^[84]。下面介绍电化学气相沉积法和化学镀膜法。

(1) 电化学气相沉积法 电化学气相沉积法(简称 EVD)是在 CVD 基础上进一步制备致密膜的一种方法。为了在多孔载体上覆盖一层薄的固体氧化物电解质,EVD 是一种很有希望的技术。例如,在多孔 Al_2O_3 载体上用 EVD 法可以制得厚度为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 的 Y_2O_3 稳

定的 ZrO_2 膜 (YSZ)。如在粗孔载体上覆盖一层陶瓷膜顶层, 然后用 EVD 法沉积, 从而制得更薄的膜 ($<2\mu m$) 也是可能的。这一类型的膜在膜分离和膜催化反应中有着潜在的应用前景。

为了制得 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 膜, 过程分为两个阶段。第一阶段是 CVD 过程, 装置如图 3-10 所示。它由 3 根致密的氧化铝管组成, 反应器由分为 6 段的电炉加热, 一多孔基片置于最小的氧化铝管末端。 $ZrCl_4$ 和 YCl_3 在升华床中以一定的比率气化, 由载气 (氩和氢) 带至反应区; 另一反应物氧和水蒸气则由基片的另一端通入。该反应器是在真空条件下工作的, 压力为 200Pa, 反应物锆和钇的氯化物以及氩和氢、氧和水蒸气通过扩散进入基片孔内进行反应。生成的 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 电解质沉积于孔内, 孔被堵塞后进入第二阶段 EVD 过程。这时, 由于孔已封闭, 反应物之间没有进一步发生反应。为了保持电中性, 氧离子通过业已沉积的电解质进行电化学传递, 从氧分压高的一侧 (氧/水蒸气) 向分压低的一侧 (氯化物) 迁移, 迁移过来的氧再和金属氯化物反应使电解质生长。过程的两个阶段示意于图 3-11^[65]。

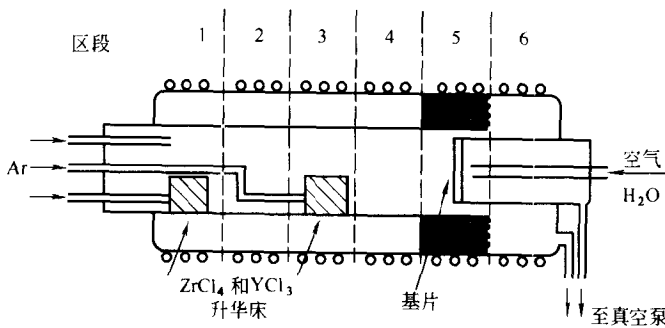


图 3-10 采用升华床的 CVD 装置

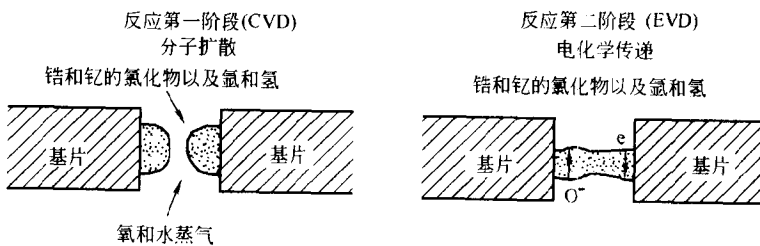
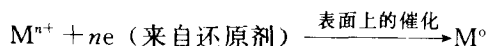


图 3-11 电化学气相沉积的两个阶段 (CVD 和 EVD)

(2) 化学镀膜法 化学镀通常也称为无电源镀, 它是属于反应沉积镀膜法的一种。其原理是: 在还原剂的作用下, 金属盐中的金属离子还原成原子状态, 在载体的固液界面上析出和沉积, 从而得到镀层。在这种镀覆过程中, 溶液中的金属离子被生长着的镀层表面所催化, 并因不断还原沉积在载体表面上。在这一过程中载体表面的催化作用相当重要, 因此也被称为自催化化学镀, 周期表中的Ⅷ族金属元素都具有化学镀过程中需要的催化效应。对于无催化性能的载体材料, 如陶瓷、玻璃等可以人为地赋予催化能力, 即可通过敏化处理来加以活化, 以利于化学还原沉积。由此可见, 化学镀不是靠通电而是靠化学反应沉积金属的镀膜方法, 同时化学镀的还原反应必须在催化剂的作用下才能进行, 因此沉积反应仅在载体的表面上发生, 而不是在整个溶液中。确切地说, 化学镀过程是在催化条件下发生在镀层上的

氧化还原过程。化学镀的特点是可以制得非常均匀和薄的膜层，涂层紧密不疏松，机械强度高，设备简单，不需要电源，而且可以在任何多孔的载体上进行。化学镀在制备选择性通过氢的复合致密型 Pd 和 Pd 合金膜，在膜分离和膜催化过程中有着广泛的应用前景。

在化学镀中所用还原剂的电离电位必须比沉积金属的电极电位低。但二者电位差又不宜过大。常用的还原剂有次磷酸盐（如 NaH_2PO_2 ）等。还原剂必须能在自催化条件下提供金属离子还原时所需要的电子，即



这种反应只有在具有催化性能的镀件表面上进行才能得到镀层，而且一旦沉积开始，沉积出来的金属就必须能继续这种催化功能，以便沉积过程连续进行，镀层才能加厚。就这个意义而言，化学镀必然是一种受控的自催化化学还原过程。

采用化学镀方法，在一多孔的银片（直径 47.0mm，孔径 0.2mm，厚度 0.5mm）上制得了高温下能选择性透过氢的复合 Pd 膜^[86]。银片首先在沸腾的酸性水中清洗 10min，以除去有机物及污垢。银片的一面用敏化液进行活化，敏化液由氯化锡和氯化钯组成。活化后的银片进行化学镀，镀液由钯-胺配合物和次磷酸钠组成，镀液用胺作缓冲剂以保持 pH 值在 10.2。表 3-13 示出了典型的镀液组成，镀覆过程分别在 23℃、40℃、48℃ 三种温度下进行，沉积的钯量由样品化学镀前后的质量算出，镀层的厚度则由镀层的密度和质量的增加进行计算，并且由扫描电镜独立进行测算，然后进行渗透率的测定。

表 3-13 在多孔银片上化学镀钯时典型的镀液组成

组 分	浓度/g/L	组 分	浓度/g/L
氯化钯	0.375	氯化铵	4.5
氢氧化铵	30.0	次磷酸钠-水合物	10.0

化学镀的速率与表面活性、金属盐和还原剂浓度、镀液温度和 pH 值以及镀覆时间等因素有关。

除了化学镀法外，采用喷射热分解法可在载体上制得厚度为 1.5~2.0 μm （仅为化学镀膜法的 1/3）的 Pd-Ag 合金膜，提高了氢的透过速率。

4. 阳极氧化法

阳极氧化法是目前制备多孔 Al_2O_3 膜的重要方法之一。该法的特点是，制得的膜的孔径是同向的，几乎互相平行并垂直于膜表面，这是其他方法难以达到的。

阳极氧化过程的基本原理是：以高纯度的合金铝箔为阳极，并使一侧表面与酸性电解质溶液（如草酸、硫酸、磷酸）接触，通过电解作用在此表面上形成微孔 Al_2O_3 膜，然后用适当方法除去未被氧化的铝载体和阻挡层，使得孔径均匀、孔道与膜平面垂直的微孔氧化铝膜。

制膜过程：先在一定压力下将厚度为 0.1~0.3mm 的高纯铝箔（99.99%）碾平，然后在 350℃ 热空气中处理 1h，再在丙酮中进行脱脂，接着用蒸馏水洗涤，之后在铬酸中经受化学的和电化学的抛光处理。抛光的铝箔用蒸馏水洗涤后，再在 90℃ 的铬酸溶液中浸泡几分钟，以除去斑点，最后用蒸馏水洗涤，干燥。

图 3-12 为阳极氧化法制备 Al_2O_3 微孔膜的实验装置。铝箔片作为阳极置于氧化室中，铂丝作为阴极，铝箔将装置分隔成 A、B 两部分，A 部分装入酸性电解质（例如 20% 硫

酸), B 部分装入蒸馏水, 这样只有铝片的一面和酸性电解质接触。为了保持一定的均匀温度 (例如 0°C), A 和 B 两部分均进行电磁搅拌。当施加一定的直流电压后 (例如 20V), 即发生阳极氧化反应。

和其他电解过程一样, 阳极氧化也服从 Faraday 定律, 即将一定的电量施加于电极上时, 将严格地定量转化为金属的氧化物。然而, 由于在阳极氧化过程中会有一些数量的氧化物又溶解在电解液中, 所以实际形成氧化物的有效质量要比理论值偏低一些。可以认为阳极氧化过程存在金属氧化物的形成与其金属溶解两个过程。金属铝片在酸性电解质中氧化时之所以能形成多孔 Al_2O_3 膜, 正是由于在金属氧化的同时存在着溶解反应的结果, 即膜形成时如果膜产生局部溶解, 则多孔形膜持续生长而形成多孔膜。

应当指出, 铝箔通过阳极氧化处理后得到近似圆柱形的孔, 但孔没有贯穿整个铝箔, 而是留下一层阻挡层。因此, 提出了阳极氧化膜的孔结构是由微孔层和阻挡层两部分组成 (图 3-13) 的见解^[87]。在微孔层中, 铝的氧化物膜层为六角柱状晶粒结构, 各晶粒中有通过中心的细孔。

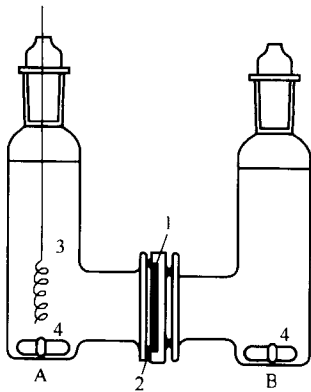


图 3-12 铝箔阳极氧化实验装置图

1—铝基片; 2—O 型圈; 3—铂
阴极; 4—磁搅拌子

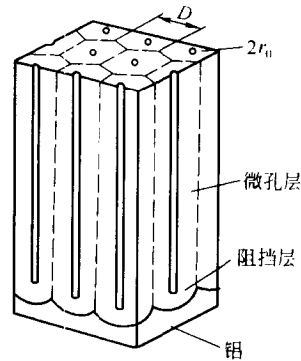


图 3-13 阳极氧化多孔 Al_2O_3 膜孔结构

[孔大小 ($2r_0$)、单位晶格大小 (D) 及孔层和阻挡层]

作为分离或催化膜应用, 必须将铝载体及阻挡层除去, 以便孔能贯穿整个膜层。一种方法^[88]是利用图 3-12 的装置在 B 部分装入浓度为 20% 的盐酸和 0.1mol/L 的 CuCl_2 溶液, 在室温下进行刻蚀直到铝金属刚好被除去。而阻挡层的除去则要视其厚度而定。如制膜时用硫酸为酸性电解质, 阻挡层的厚度约为 20nm , 这时 B 部分装入 20% 硫酸, 如制膜时用草酸作为酸性电解质, 阻挡层的厚度约为 60nm , 这时 B 部分装入 4% H_3PO_4 溶液代替硫酸, A 部分则用 1mol/L 的乙酸盐缓冲液充满, 并使静压保持在 2.942Pa , 以保护孔层。在两种情况下, 为了除去阻挡层需时 $40\sim 50\text{min}$, 阻挡层刻蚀后用水洗涤, 然后在真空中干燥。这时得到的 Al_2O_3 在其周边处还有一些未被氧化的铝, 如在高温下使用, 铝和氧化铝之间会形成热应力。未被氧化的铝可用溴-甲醇或氯化汞处理除去。

在成膜过程中, 影响膜层孔密度、孔径和阳极氧化速率的主要因素是电解质的种类和阳极氧化电压。

5. 相分离-沥滤法

相分离-沥滤法可以制备微孔玻璃膜、复合微孔玻璃膜和微孔金属膜。

(1) 微孔玻璃膜^[89] 微孔玻璃有采用一般原料制成的硼硅玻璃 ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$)、含有微量铝的碱金属硼硅酸盐玻璃 ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$)，以及近年来开发的化学耐久性好、耐碱性可提高 500 倍的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系多孔玻璃等。

普通微孔玻璃的制备过程大致是：将原料硅砂、硼酸、无水碳酸钠、氧化铝和碱金属氧化物等按一定比例调配好后，于 $1\ 200\sim 1\ 400^\circ\text{C}$ 熔融，再在 $800\sim 1\ 100^\circ\text{C}$ 下成型（如管状、板状等），得到未分相的硼玻璃。

将硼硅玻璃进行热处理 ($500\sim 600^\circ\text{C}$)，使之经过相分离形成两个彼此不混溶的相，即富 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 相和富 SiO_2 相的分相玻璃，成为互相连结的网络结构。再用浓度 5% 左右的盐酸、硫酸浸提，将 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 溶出，留下 SiO_2 骨架，形成具有连续的、互相连通细孔和高 SiO_2 含量的微孔玻璃。

用相分离-沥滤法制得的微孔玻璃膜，其微孔孔径可通过配料组成、分相温度和沥滤条件等在 $0.5\sim 50\text{nm}$ 之间调节，且孔径分布范围极为狭窄，比表面积可达 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，同时还可调节透过阻力、表面 Zeta 电位及其与水的润湿性。原料中 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 相含量越高，相分离温度越高，微孔孔径就越大。同时，相分离温度越高，分离时间越长，其孔径分布也越宽^[90]。

为了制备耐碱的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜，可在制备过程中加入 ZrO_2 ，且在分相过程中将 ZrO_2 移入 SiO_2 相。这类玻璃膜的典型性能为：视密度 $1.45\sim 1.50\text{g}/\text{cm}^3$ ，孔隙率 28%，平均孔径 4.0nm ，比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

微孔玻璃膜是一种耐热、耐腐蚀、性能优良、具有许多细孔的透明体。它的比表面积大，因而吸附性能良好，热膨胀小，含有大量的 SiO_2 ，化学性能稳定，可在高温 (880°C) 下使用，且成型性能好，可用作反应分离膜和催化剂载体膜。

(2) 复合微孔玻璃膜 这是将溶胶-凝胶法与沥滤法结合起来的成膜技术。首先在一多孔陶瓷管上用溶胶-凝胶法制成含有 B_2O_3 的 SiO_2 玻璃膜，然后用酸对陶瓷膜进行沥滤，制得复合微孔陶瓷膜^[91]。

浸涂液的组成如表 3-14。多孔陶瓷管一端封口，封口端向下浸在含有 B_2O_3 的醇盐溶液中，浸涂后以 $2\text{mm}/\text{s}$ 的速度慢慢提起，湿的陶瓷管在室温下干燥 1min，然后在 500°C 下热处理 1h，冷却至室温。这种浸涂操作反复进行若干次。

表 3-14 用于浸涂的醇盐溶液组成

组 分	组 成 ^① /%						
	25	25	25	25	25	25	25
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	25	25	25	25	25	25	25
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6	37.6
H_2O	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7
HCl	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
H_3BO_3	0	0	0	3.2	3.2	3.2	3.2
B_2O_3	0	0.5	1.0	0	0	0	0
$\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	0	0.07 : 1	0.14 : 1	0.25 : 1	0.25 : 1	0.25 : 1	0.25 : 1
浸涂次数	10	15	15	20	15	7	5
膜厚度/ μm	18	23	23	28	23	15	13

① 以体积分数计。

(3) 微孔金属膜 为了增加钯膜的渗透性，在钯箔表面上通过电解沉积法形成一层厚度

为 $10\mu\text{m}$ 锌表层, 然后在 250°C 下加热 2h, 冷却后用沸腾的 20% 盐酸把锌沥滤掉, 即得到多孔叠层型 Pd 膜。这种膜大幅度地提高了氢渗透率, 100°C 时氢渗透率增加 15 倍, 常温下提高 130 倍。该膜用于 1,3-环戊二烯加氢反应, 100°C 时转化率为 100%, 环戊烷选择率高达 95%, 而未经锌处理的钯箔转化率仅 50%^[92]。

此外, 还有制备微孔非晶质金属膜的报道^[93]。采用骤冷技术制备一种非晶质金属合金, 如 Ag-Au、Cu-Zr、Ni-Pb、B-Pd、Sb-Au 或 Cu-Au 等, 经高温热处理后再进行相分离, 用碱溶液或酸溶液沥滤以除去一种组分而制得具有孔径 $1\mu\text{m}$ 以下的多孔性膜或制成海绵状膜, 可望用于催化反应。

6. 水热法

膜的水热法实质上是指分子筛膜的合成。分子筛作为一般的固体催化剂已经取得富有成效的工业应用, 而作为膜的合成和应用研究却还处在试验阶段。从广义上讲, 分子筛膜可分为三类: ①分子筛填充有机聚合物膜, 例如将事先合成好的硅分子筛、生胶和交联剂充分混合后, 在有机玻璃板上浇铸成膜, 保持一定温度和时间以保证充分交联, 制得硅橡胶分子筛膜; ②非担载分子筛膜, 例如 1992 年报道了非担载的 ZSM-5 分子筛膜的制备, 并应用于正己烷/2,2-二甲基丁烷的分离, 分离系数为 17^[94]; ③担载分子筛膜, 这是目前最为集中的研究类型。

随着分子筛合成技术的发展, 除通常的水热合成法外, 相继出现了澄清溶液中分子筛合成法、气相合成法、微波合成法^[95]等新方法, 它们都各有优点。相应地这些新技术也可应用于担载分子筛膜的合成。然而当前较普遍采用的还是原位水热合成法, 下面也就介绍用此法合成担载 MFI (即 ZSM-5 和硅沸石-1) 分子筛膜的过程。

采用陶瓷管为基膜^[96], 表面先用溶胶-凝胶法合成 SiO_2 过渡层, 然后用原位水热法制备 ZSM-5 分子筛膜。增加过渡层的作用, 既可堵塞大孔, 防止 ZSM-5 膜产生缺陷, 又可以使膜与载体结合得更牢固, 不易剥离。分子筛膜的合成, 以硫酸铝、正硅酸乙酯、氢氧化钠及去离子水为原料, 正丁胺为模板剂, 按 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=90\sim 150$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3\ 400\sim 8\ 000$ 的配比制成凝胶。将涂有过渡层的载体管与凝胶一起放入晶化釜晶化, 晶化温度为 $140\sim 190^\circ\text{C}$, 晶化时间为 $1\sim 4\text{h}$ 。晶化完全后取出陶瓷管, 用蒸馏水洗涤, 在 110°C 下干燥 12h, 再在 350°C 和 550°C 下分别焙烧 4h, 制得 ZSM-5 分子筛膜。

XRD 和扫描电镜谱图显示, 合成的膜件具有 ZSM-5 分子筛特征。

新近有在管状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上合成硅沸石-1 分子筛膜的结果^[97]。管状基膜用浇注法制备。膜管外径 1mm, 内径 7mm, 长 260mm, 孔半径 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$, 孔隙率约 50%。基膜经过细砂纸打磨平整, 蒸馏水中超声波洗涤, 而后高温处理。

制备分子筛的合成液是由硅溶胶 (27% SiO_2 , 密度 1.16g/mL)、氢氧化钠溶液、四丙基溴化铵 (TPABr) 溶液和蒸馏水混合而成, 其摩尔组成为: $100\text{SiO}_2 : 3\text{Na}_2\text{O} : 4\text{TPABr} : 10\ 000\text{H}_2\text{O}$ 。将固定好的基膜垂直放置于高压釜内, 加入合成液, 然后在 180°C 加热晶化一定时间 (例如 24h)。取出高压釜, 自然冷至室温。合成后的膜管用蒸馏水洗涤, 烘干, 膜管在性能测试前焙烧活化以除去 MFI 分子筛孔道内的模板剂。活化升温的程序为: 室温 $\sim 350^\circ\text{C}$, $2^\circ\text{C}/\text{min}$; 恒温 450°C , 24h; $450^\circ\text{C} \sim$ 室温, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。活化在 3% O_2 -97% N_2 气氛中进行。

管状基膜经 XRD 和 SEM 法检测, 确认为 MFI 分子筛膜并和基膜牢固结合, 表明不经过渡层也是可以的。又用气体渗透法检测, 结果证明活化过的合成 FMI 分子筛膜在基膜上

是连续生长无缺陷的完整膜。

(二) 膜修饰方法

为了改善和提高膜的分离性能, 或使膜具有催化活性而制成催化膜, 可以对膜进行修饰。换言之, 膜(顶层)可以通过液体或气体物质在孔外表面或孔内的吸附、沉积, 再经过一定条件下的热处理以达到进一步改性的目的。

目前, 膜的修饰大多采用后修饰的方法, 即陶瓷复合膜制好后再进行修饰; 但也有在制备过程中(如溶胶-凝胶)将修饰物加入, 一起成膜的方法。下面简要介绍几种修饰方法。

1. 浸渍法

浸渍法是制造负载型催化剂最常用的方法之一, 在膜的修饰中也是应用最多的方法。例如用银对非支撑的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜进行修饰^[98], 将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜浸于浓度为 1.5mol/L 的银盐和 3mol/L 的尿素溶液中, 2h 后取出, 然后加热至 90℃ 进行反应, 尿素水解生成的羟基和银离子作用, 生成银的氧化物, 再在 400℃ 下热处理, 氧化银分解为金属银。反复进行多次上述操作, 结果如表 3-15。经此修饰后, 在低压下氢与氮的流量比从 3.8 增加至 8.6。

表 3-15 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜上浸渍银的负载和分散

浸渍次数	银负载量		银粒子的分散/nm
	%	g/g	
1	6	0.06	
4	11	0.13	<10
9	17	0.20	<10
10	18	0.21	部分粒子<10
11	19	0.24	全部粒子<10

以上是对非负载型膜的修饰。浸渍法用于负载型不对称复合膜修饰时, 浸渍液会进入过渡层和载体层, 使顶层的负载量降低, 为此, 提出了所谓“储器”(Reservoir)的方法, 即在控制干燥过程中, 使溶剂仅从膜的顶层上蒸发。由于较小的孔在顶层, 通过毛细管力的作用, 使载体层中的金属盐在沉积前聚集于顶层, 在这种情况下载体层被作为储器来使用, 连续提供为了修饰顶层的浸渍液, 使银的负载量比无载体条件下大大提高, 顶层的银含量可高达 67%, 相当于孔体积的 50%。

2. 修饰溶胶法

这是一种在制膜过程中将修饰组分引入的方法。例如, 在溶胶-凝胶法制膜时往溶胶中加入适量的某种可溶性盐溶液, 可制得金属氧化物修饰的膜。这种方法可用于制备具有催化活性的多组分氧化物陶瓷膜, 原则上也可用于金属-陶瓷膜的制备。

首先, 将金属盐(常用硝酸盐)配制成溶液, 然后将之加入到稳定的一水氧化铝溶胶中, 搅匀后再加入黏结剂和增塑剂, 制成用于浸涂的溶胶, 用这种掺杂的浸涂溶胶涂于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上, 再经干燥、焙烧便可得到被金属氧化物修饰的负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。这种方法得到的多组分顶膜中, 各组分均匀分布于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粒的表面, 通过修饰溶胶引入的活性组分被限制于顶膜之中, 是其显著的优点。曾用修饰溶胶法制备钙、镍、钾氧化物修饰的非负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, 以及用氧化铅修饰的负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。后者[顶层组成为 PbO (16%~18%) $\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$] 还曾用作催化膜对甲烷氧化偶联制乙烯进行了初步探索。

3. 其他方法

(1) 离子交换法 分子筛膜上的正离子可以通过离子交换的方法与其他离子交换,从而引入活性组分,使之同时具备从分子水平实现分离和催化的双功能作用。

(2) CVD法 此法既可以将沉积物引入基质膜,也可以通过单边沉积或双边沉积的方法控制沉淀物主要沉积于外表面的孔口或孔内壁,达到改变孔结构的目的(图3-14),而且在修饰过程中,可通过控制沉积时间、沉积温度的变化来改变沉积物的厚度,达到改变孔大小的目的。此外,通过CVD修饰法也可将催化活性组分引入膜内。

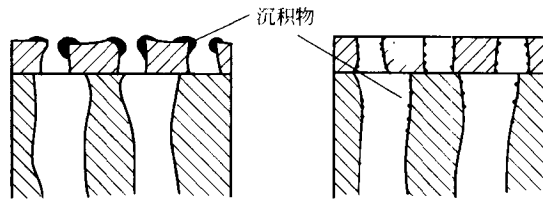


图3-14 用沉积物改变孔结构

(3) 离子植入法 在植入过程中,用高能(10~500keV)离子来轰击表面,由于离子在膜材料中的穿透作用而获得改性的表面层。根据不同的过程参数,植入深度可在几纳米到1 μm 之间,而表面掺杂物的原子分数高至50%。

(三) 催化膜(膜催化剂)

利用膜作为一种催化剂或者催化剂载体,是膜科学和膜材料应用研究的前沿领域之一,近年来受到了广泛的关注。

在催化反应体系中,根据操作模式的不同,膜可以具有不同的功能:膜本身是催化活性的,具有催化剂的功能;膜是催化惰性的,可以用催化活性组分浸渍负载或者埋藏于膜内,膜仅有选择性分离壁垒的功能;也有的膜具有催化活性和分离壁垒的双重功能。在催化过程中的成功应用,要求膜对反应关注的物种具有高的渗透选择性,膜的比表面积/体积比大,在高温(>200 $^{\circ}\text{C}$)下膜对化学气氛和腐蚀环境、对机械和热的袭击是稳定的,制作成本低;作为催化剂时对关注的反应有高的催化活性和选择性等。

膜催化剂按其材质可分成:金属及其合金膜催化剂,例如用于加氢或脱氢的钯膜和钯合金膜催化剂,用于选择性氧化的银膜和银合金膜催化剂等,用于甲烷水蒸气重整的负载于多孔不锈钢(SS)上的Pd膜和Pd-Ag合金膜催化剂等;金属氧化物膜浸涂于玻璃、陶瓷或金属载体的非对称膜催化剂,例如用于丙烷脱氢的 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜催化剂,用于 H_2S 气相膜分解的 $\text{MoS}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜催化剂,用于 C_4 烃转化的杂多氧化物/多孔钛膜催化剂等;分子筛膜催化剂和将催化活性组分埋藏于分子筛笼中的膜催化剂等。所有这些类型的催化膜或膜催化剂,都可分别采用前述膜制备和膜修饰(需要的话)的方法加以合成。下面列举几个简例。

1. 复合金属膜

这是用于天然气馏分中脱除硫化氢的催化膜,它由多层金属组成。金属钒作为基质,即膜的核心部分,因为它有较高的渗透氢(H_2S 以 H_2 和S的形式被除去)的能力,又比钯、铂价廉,在高温下不发生氢脆现象。铂作为涂饰金属,饰于膜的进料侧表面,以保护钒免遭硫化氢腐蚀。铂还对硫化氢的分解起到催化作用。在面对渗透的一侧表面涂饰一层钯,以保护钒在起步和后续过程中不被氧化,同时也更有利于氢的渗透。膜的渗透侧和进料侧两边还有一层 SiO_2 薄层,它将涂饰金属与基质金属分隔开。这种 SiO_2 层防止两种金属间的接触,

起着金属间扩散垒的作用，能够维护复合金属膜良好的热稳定性。如没有这种垒的存在，氢的通量会随时间逐步降低。这种多层复合金属膜是驱使硫化氢完全分解的关键元件。

2. 含金属分散的 Al_2O_3 膜

将异丙氧基铝 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 在高速搅拌下注入 80°C 的过量热水中 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 与水之比约为 0.01]，以形成清澈的溶胶，再加入稀盐酸 [盐酸与 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 之比为 0.1]，待溶胶的黏度适宜后，将 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 H_2PtCl_4 、 RhCl_3 、 RuCl_3 四种金属盐分别加入稀释好的溶胶中，作为热浸涂液待用。将市售粗孔基质管 (Al_2O_3 76%， SiO_2 23%，平均孔径 $8\mu\text{m}$ ，孔隙率 45%，外径 10mm，内径 8mm) 分别用上述浸涂液热浸涂 25~40 次。每次浸涂后都要在室温、空气中自然干燥，再经 500°C 焙烧 2h。这样得到的膜厚约 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，在约 500°C 下、氢气气氛中还原处理 3~5h，使分散的金属盐转变为金属态，即成为所需要的催化膜。

采用溶胶-凝胶技术制备的金属分散的 Al_2O_3 膜，与传统的 Al_2O_3 膜比较，对氢的渗透具有更高的选择性和透过性。它在甲烷水蒸气重整反应中得到了较好的应用。

3. 导体钙钛矿型膜

混合导体式钙钛矿型膜是为研究选择性的甲烷氧化偶联 (SOCM) 而开发的一种催化膜。钙钛矿型化合物的通式是 AMO_3 ，它们在氧化反应中显出活性，其催化行为紧密关联到 M 离子的性质。通常，A 位是催化惰性的，但若为其他相应离子取代，则可控制 M 元素的价态和体相中氧空位的浓度。经取代后 M—O 键强度和氧负离子的迁移性都受到影响。

有几种钙钛矿型氧化物已用作 OCM 反应的催化剂。其中， LaCoO_3 基钙钛矿物，经 A 位和 M 位部分取代，A 位用钡和 M 位用铁取代后对 OCM 显催化活性。

五、微晶化技术

微晶一般是指粒径介于 $1\sim 100\mu\text{m}$ 的晶体粉末。也因粉体比表面积大，化学活性高，成为制造催化剂或载体的重要原料。微晶的制备目前主要有两类技术，即急冷技术和烧结技术。

(一) 急冷技术^[99,100]

这类技术主要用于制备金属和合金的微晶粉末。所谓急冷是指液态金属和合金以大于 10^5K/s 的冷却速度快速冷却。在这样的冷却条件下，金属和合金的成分、组织结构都将发生巨大的变化。急冷技术的主要特点有：

(1) 大幅度地减少合金成分的偏析和聚集，极大地缩小枝晶距离，得到微晶和非晶的细粉；

(2) 增加合金的固溶能力，例如在一般情况下，铝中钴和铁溶解量很少，当快速冷却时，铝中溶解钴量可提高 500 倍，溶解铁量可提高 200 倍，而且可以增加合金中的元素，这样，有利于调变合金催化剂的组成；

(3) 急冷使非平衡亚稳态出现，有助于提高合金催化剂活性。

急冷技术主要包括各种雾化法、单辊和双辊淬冷法、喷射冲击法、溶液提取法、激光快速凝固法、气动法等。下面介绍气动法^[101]。

气动法实际上是一种雾化技术，它是用高速气流吹散熔融金属流，在气动作用下，金属流分散成许多细小的微粒，同时发生冷却和凝固，从而形成微粉材料。

图 3-15 是气动法制备微粉的工作原理图。金属在熔炉中熔化，以金属流的形式从下方流出。在金属流的流出部位下方，对称地设置了若干气流喷嘴，向金属吹出高速气流，使金

属流柱分散成许多液滴而雾化，液滴在向下飞散中冷却，并最后飞落入下方的收集器中。据报道曾使用过超声速和亚声速的喷嘴，而超声速流则可获得更细微的微粉。

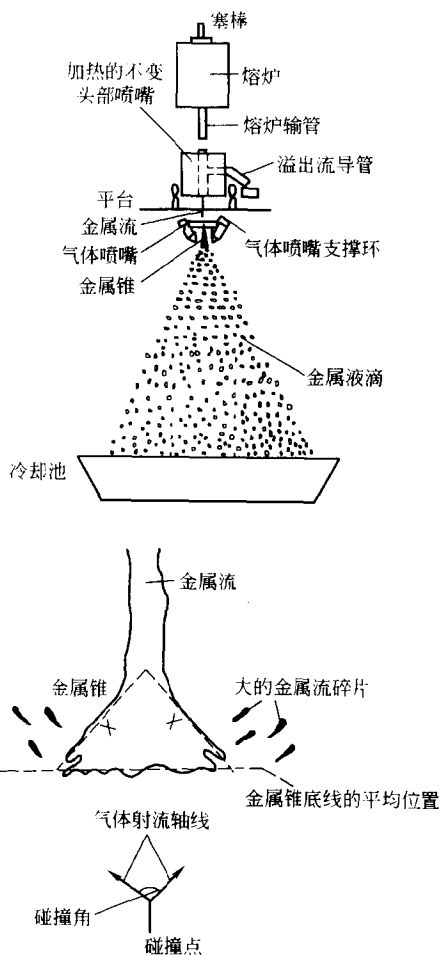


图 3-15 气动法制备微粉的工作原理图

上图为实验装置；中图为金属锥的略图；

下图为液体流片破碎的模型图

气流使液滴雾化是用气动法制备微粉的关键程序。可以设想，在均匀气流的作用下，液体的破碎可大致分为三个阶段，如图 3-15 所示。首先是液体流柱失稳，形成伞状流束，然后，这种严重畸变的变薄部分断开，形成分段的流体段；最后，这种流体段又拉断成液滴。

(二) 烧结技术

这一技术包括常规的烧结和特殊条件下的烧结。常规烧结法简单易行，许多微晶氧化物如 MgO 、 NiO 及其固溶体和 ZnO 、 $\alpha-Cr_2O_3$ 等都可以用这一方法制备^[102]，特殊条件下的烧结如冲击波烧结技术等则比较复杂，但其产品却具有许多静态烧结所不具备的特点，下面扼要叙述这一方法的基本点。

冲击波烧结是利用激波产生的瞬态高压、高温，使具有一定松散度（或孔隙率）的粉体发生烧结的方法。由于激波压缩伴随着材料很强的绝热塑性畸变和颗粒间的摩擦，从而大大地影响了颗粒变形特性和温度的分布规律，以及相伴发生的物理-化学现象。

激波烧结与常态下传统方法比较，具有如下特点：

(1) 激波烧结的密度可以接近理论烧结的密度，因而可以烧结一般静态方法不能烧结的金属或其他材料。

(2) 常规烧结方法由于持续时间较长，一般均要改变粉末的原始性质。激波烧结由于快速冷却 ($>10^5 K/s$)，大大减少了晶粒界的析出和晶粒粗化，并能提高合金元素的固溶度，避免颗粒间的化学反应。

(3) 原始粉末的性质，通过激波烧结能继续保持。

其中最后一个特点对于制备微晶或非晶功能材料具有重要意义。因为激波烧结过程

的温度升降速率可以达到 $10^8 \sim 10^9 K/s$ ，激波持续时间为微秒量级，其瞬间特性不仅传统烧结方法不能比拟，也远远快过金属快速急冷凝固制备微粉的速度，因而能使微晶不粗化、亚

稳态不破坏和保持原粉性质不变。

激波烧结的方法可以用爆炸法，它有投资少、产量大的优点。图 3-16 (a) 为平面飞片装置示意图，金属飞片在平面炸药驱动下，以 $1\sim 2\text{mm}/\mu\text{s}$ 的速度高速拍打试样，从而使后者发生烧结；图 3-16 (b) 为柱面收缩装置，试样在滑移爆轰作用下，发生压实或烧结现象；图 3-16 (c) 为环状飞片装置，在滑移爆轰作用下，环状飞片收缩并高速拍打试样，环状飞片拍打试样所产生的入射激波压力通常要比滑移爆轰的压力高得多。

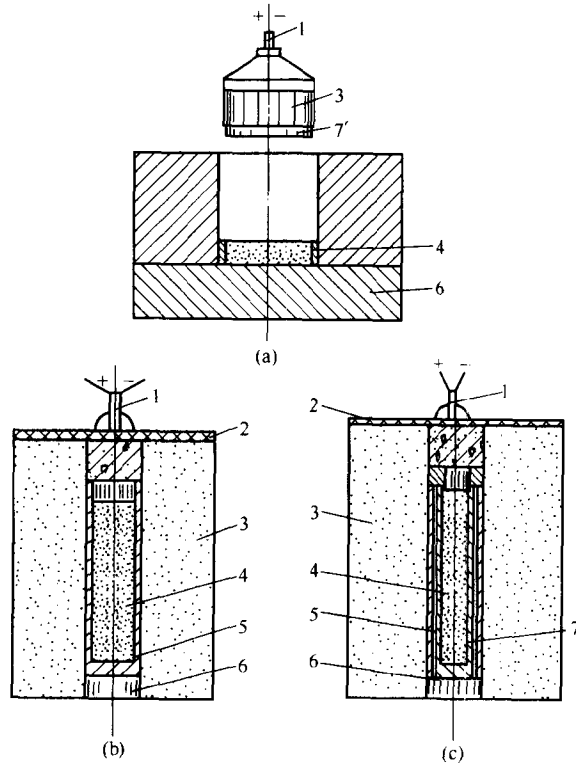


图 3-16 爆炸烧结装置示意图

1—雷管；2—引爆药；3—主药包；4—粉体材料；5—套管；
6—拉伸块；7—环状飞片（7'—平面飞片）

据分析，激波烧结过程外力所做的功绝大部分用于克服粉体颗粒之间的摩擦功和那里的局部塑性畸变，因此颗粒接触点附近的温度可以在瞬间达到很高的程度，而颗粒内部区域只受到很小的塑性变形，因而温升很小。

激波升温是一个瞬态过程，所以近似地可以认为是绝热的。由于颗粒界面为高温层，而颗粒内部接近常温，从而对边界金属起了急冷作用。使界面形成微晶，甚至是非晶组织。

以上概略介绍的几项催化剂制备新技术，都在不同程度上取得了相应的成就，其中有的已工业化。但就大多数而言，仍须继续进行大量的工作，加以改进完善。尽管如此，从其所显示的种种苗头看，的确具有十分诱人的良好前景，值得催化工作者关注。

六、主体-客体组装技术

(一) 引言

所谓主体-客体组装就是使客体物质包络在主体物质内构成新的材料体系。这种技术是

在主体-客体化学 (host-guest chemistry)^[193] 和超分子化学 (supramolecular chemistry)^[101] 理论指引下发展起来的制备材料 (包括催化剂) 的新方法。用这种方法制备催化剂, 为人们追求实现任何化学转化和在分子水平上研究催化过程的理想提供了极大的现实可能性。特别是对人工模拟酶研究更为有利, 这方面目前已有相当成功的例子。

大多数主体-客体组装研究都是以有机物为主体或接受体, 令客体或底物包络其中, 所以这样的体系又称为有机储存器化合物 (organic container compounds)。

接受体是由共价键固定起始的化合组元而形成的有机结构物, 能有选择地络合离子或分子。络合作用的推动力可由各种分子间的相互作用诸如静电作用、氢键、van der Waals 力、授-受效应 (doner-acceptor effects) 等产生, 底物结合则导致由两个或多个分子形成的单一组装——超分子。作为接受体的结构, 除了具备结合 (客体) 部位外, 还要具有使底物转化的官能团。这样, 接受体就成为分子试剂或催化剂。这种超分子过程包含两个主要步骤: 底物识别并随之转化为产物^[276]。

分子识别要求接受体及其底物能在广泛的范围内进行接触。因此, 合成的接受体必须含有足够大的分子内孔穴以便容纳底物, 并且具有排列好的几何及动态特性的三维骨架结构元素。一般来说, 大的多环分子结构便能满足这样的要求。这种结构可以提供骨架来排列结合部位、活性基团和键合物种。利用有此特性的接受体去结合底物便能形成有机储存器化合物。由于具有合适的官能团, 它们可以成为高效和高选择性的分子催化剂, 而且其性能可以通过适当的结构修饰而加以调节, 所以是极具活力的一类新型催化剂或化学试剂。

迄今研究过的大多数催化体系都是涉及均相反应, 但有几种方法去建立均相超分子催化转化与多相催化 (一般意义上的) 之间的桥梁。首先, 催化剂可以接枝在聚合的基体上; 这些固定试剂的明显优点是反应后催化剂可以循环使用。然而, 有机储存器化合物参与的反应, 实质上可以认为是多相的。按定义, 闭合的分子接受体刻画出内边缘和外边缘, 因而具有微观多相性。反应中心几乎可以完全与溶剂隔绝而为由孔穴壁产生的较低介电的介质所包围, 底物也可以或多或少嵌入接受体中; 在这种情况下, 反应中心可以靠近高度极化的水介质和疏水孔穴间的界面, 从而处于高度非均匀的环境中。最后, 真正的多相超分子催化剂可以设想使无机物或有机物, 比如沸石、聚合物等的外表面或内表面具有底物识别的特性和活性部位, 采用在这些材料的表面上或体相内产生形状和大小选择足迹 (selective footprint) 或称分子印迹 (molecular imprinting) 的方法即能办到, 这样就可制成基于分子识别而具底物选择性的多相催化剂。

由上所述, 主体-客体组装技术主要包括分子接受体合成和分子印迹两类方法。这些研究近年来发展很快, 覆盖面也很宽。下面仅就主体与客体以及有代表性体系的制备性能和应用稍作介绍。

(二) 主体与客体

在主体-客体包络物的形成中, 主体起着关键的作用。如前所述, 适合充当主体的候选者基本上可分为大环分子和多孔固体物质两大类。大环类分子中主要有环糊精、冠醚及穴醚、环番、杯芳烃, 此外, 抗体也是较理想的主体分子。

(1) 环糊精^[105,106] 环糊精 (cyclodextrins) 是由若干个葡萄糖基通过 1,4-糖苷键连接而成的锥形筒状分子。这些分子的内部呈疏水性, 外部为亲水性, 因此很容易包络某些有机分子而形成主体-客体组装物。环糊精的这种特性使它获得了广泛的应用, 并且作为一种人工模拟酶而受到人们的重视。

(2) 冠醚及穴醚^[104,105]冠醚 (crown ether) 亦称环聚醚, 它是一种大环多醚化合物, 因其形状似王冠而得名。由于冠醚能络合阳离子、阴离子以及中性分子, 所以作为主体分子也得到了广泛的应用。穴醚或穴体 (cryptand) 是多环聚醚化合物, 已设计合成的品种类型不少, 都能与离子和分子络合, 而且其空间结构性强, 比冠醚活性高, 形成的包络物较稳定, 用途更广, 研究更多。

(3) 环番 环番型分子接受体因其具有至少由一个芳环通过至少一个脂族连接物架桥的结构而称为环番 (cyclophanes)。它们构成一个非常多样的化合物庞大家族, 能在水溶液中结合荷电的有机客体, 也可在有机溶剂中结合非极性的有机客体, 还能结合扁平的有机底物, 从而引起了人们的极大兴趣。

(4) 杯芳烃^[107] 杯芳烃 (calixarene) 一般是由酚环和亚甲基组成的环多聚体。研究得最多的环四聚体, 其分子模型在形状上与称作 calix crater 的希腊式酒杯相似, 所以被称为杯芳烃。它与环糊精相似, 具有环状的孔穴结构, 能够包络中性分子, 形成分子内包络物。它也能表现多分子的包络行为, 即客体分子坐落在晶体所形成的管道或分子间的孔穴中。近年来, 杯芳烃在模拟酶和萃取化学等领域中受到极大的重视。

(5) 抗体^[108] 机体的免疫系统可产生 10^8 个不同的抗体分子。抗体分子的多样性正是抗体得以与靶分子精确匹配, 从而产生高度特异性和亲和性的分子基础。抗体的精细识别性使其能结合几乎任何天然的或合成的分子, 因此是比较理想的主体分子, 大有开发应用的潜力。

适合作主体的多孔物质是多种多样的, 包括沸石分子筛、黏土、凝胶、交换树脂、高聚物等。而目前选用最多的则为各种沸石分子筛^[109], 因为分子筛各有特定的孔结构, 有利于组装。主体纳米量级的分子筛孔道(或笼)网格在控制客体定向排列的同时, 也把客体粒子生长尺寸控制在纳米量级。此外, 分子筛对网格内量子点或量子线等纳米客体进一步聚合, 能起到动力学阻碍作用, 因而使纳米客体产生“钝化”稳定作用, 这些都是沸石分子筛主体特有的优势。

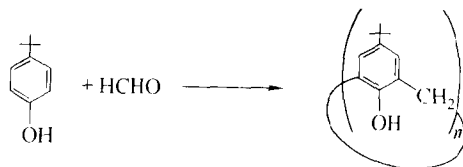
至于客体, 其来源无疑非常广泛, 凡形状和大小与主体结构相匹配或互补的化学物质原则上都可作为客体。其中就有金属或非金属离子或原子, 酸、碱分子, 金属簇合物, 半导体元素簇合物, 金属羟基簇合物, 金属羰基化合物, 金属有机配合物, 金属半导体化合物, 金属氧化物和金属卤化物, 有机化合物, 高聚物以及酶分子等。

(三) 分子接受体

文献报道了大量有关环糊精、穴醚、环番、杯芳烃等大环接受体分子的设计与制备、晶体结构、络合性能及催化作用的结果。其中杯芳烃及其衍生物的研究较具代表性。

1. 杯芳烃及其衍生物的(合成)制备

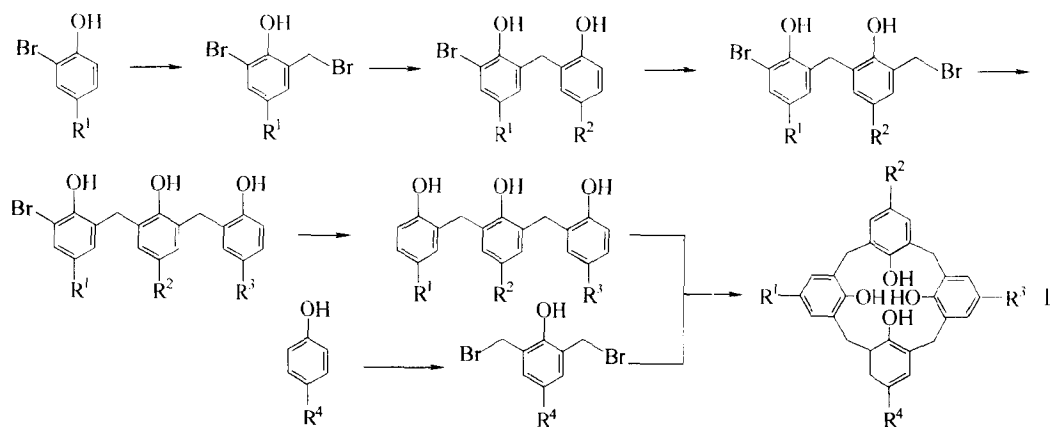
杯芳烃的制备最简单的是采用一步反应法。例如, 将对-叔丁基苯酚、多聚甲醛和氢氧化钾体系加热 4h, 环多聚体总收率达 75%。



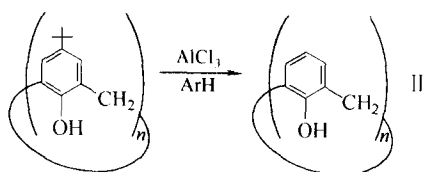
按此法得到的产品通常都是多种杯芳烃的混合物, 只是在经过优化合成条件后才可得到

几种常见对-叔丁基杯 [n] 芳烃 ($n=4, 6, 8$) 的纯品, 且其收率可达 80% 以上, 从而为进一步衍生化提供了易得的原料。

当杯芳烃分子是混合取代 (取代基团不相同)、直接分离困难或收率很低时, 便要采用多步合成。即便这样, 有的环化收率仍嫌较低。近来发现, TiCl_4 用于催化混合取代杯 [4] 芳烃 I 的合成, 成环收率一般可达 7%~14%^[110]。 TiCl_4 的作用不仅是作为一种 Lewis 酸和 Friedel-Crafts 反应的催化剂, 而且还是环化反应的模板剂。



从杯芳烃分子结构看, 其衍生物的制备可能有两途径: 一是在杯芳烃分子的苯环对位反应, 二是在羟基上反应。对-叔丁基杯芳烃是比较好的一种前驱体, 通过脱叔丁基反应, 即得对位和羟基上均可功能化的杯芳烃 II:



这是最简单的例子。

2. 杯芳烃的构象

曾把杯 [4] 芳烃的构象分为四种分离形式: “锥体” (cone)、“部分锥体” (partial cone)、“1,2-更迭” (1,2-alternate) 和 “1,3-更迭” (1,3-Alternate), 如图 3-17。

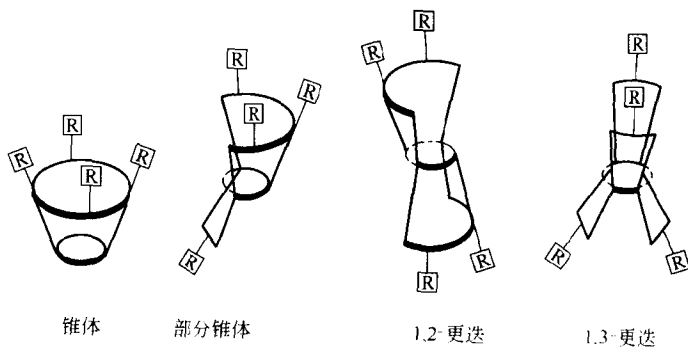


图 3-17 杯 [4] 芳烃的四种构象

这四种构象容易发生相互转变。构象可变性是杯芳烃的特点。构象变化将直接影响杯芳烃在主体-客体化学中的诸多行为。为此有人采取引入限制性基团的方法加以控制，其目的在于使杯芳烃成为含有“定型孔穴”（enforced cavity）的穴体型（cavitand-type）杯芳烃，像穴醚、环番等那样有着足以包容离子或小分子化合物的穴体体积。

母体杯芳烃，如Ⅱ（ $n=4$ ），室温下其构象易发生变化，并不具备“定型孔穴”。但是，如果设法固定构象，则可改善其与客体的包络性能。一种方法是用体积较大的基团（R）取代羟基上的氢，当芳基围绕杯〔4〕芳烃分子C-2/C-6轴转动时，因位阻效应，OR基不可能再穿过大环中心，从而阻止了构象变化。另一种方法是在分子中的两个或多个部位架桥，以增加分子的刚性。

杯〔4〕芳烃衍生物一般倾向于采取锥体和部分锥体的构象，1,3-更迭现象很少出现，仅乙酰化产物具有这种构象。

杯〔8〕芳烃在构象可变性方面类似杯〔4〕芳烃，但其酯和醚衍生物即使在很低的温度下也未显示出“构象冻结”现象。杯〔4〕芳烃的孔穴较小，只有像OH、OCH₃这样的小基团才能通过，而杯〔8〕芳烃孔穴甚大，甚至允许像三甲基硅基这类体积庞大的基团顺利穿过。对于杯〔6〕芳烃，在非极性溶剂中，其构象可变性比杯〔4〕和杯〔8〕芳烃都大。而对杯〔7〕芳烃，由于分子含奇数个芳环，且具有较大的孔穴，妨碍它依靠强的内氢键构成“锥体”构象，是目前已知的分子柔顺性最大的杯芳烃（氧代杯芳烃除外）。

杯芳烃衍生化结果显然会对构象产生影响，其程度取决于取代基的性质和衍生物的母体类型。

反应条件对产物的构象也会有影响。诸如反应试剂、温度、溶剂等都是影响因素。

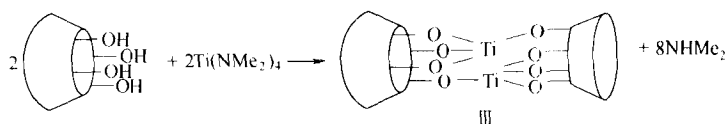
3. 杯芳烃的络合性能

杯芳烃的分子架构具有与环糊精相似的特点，因而也显示出包络其他分子的能力。按照杯芳烃所处状态的不同，有两种络合形式，即固态下的络合和在溶液中的络合。被作用的客体则包括中性分子、阳离子或两者同时兼有。包络行为主要取决于环的大小、取代基的性质和环的构象刚性。

（1）固态络合物 从溶剂中重结晶得到的杯芳烃常含有溶剂分子。例如，对-叔丁基杯〔4〕和杯〔8〕芳烃都能与氯仿络合，前者还与苯、甲苯、二甲苯和苯甲醚形成配合物。对-叔丁基杯〔5〕芳烃可与异丙醇和丙酮络合；对-叔丁基杯〔6〕芳烃形成既含氯仿也含甲醇的配合物，这些杯芳烃配合物的稳定性相差很大。杯〔8〕芳烃在室温和常压下仅几分钟就释放出氯仿，相比之下，杯〔4〕和杯〔6〕芳烃即使在高温、高真空下加热若干小时，仍残存一些溶剂。客体在主体分子中的结合部位，取决于两者之间的适配情况。

考察杯芳烃对碱金属离子的络合作用时，发现在羟基上引入酰氨基，可促进Na⁺和K⁺与对-CH₂CONEt₂杯〔4〕芳烃的作用，从而得到适于X射线分析的配合物单晶。在钾配合物中，钾完全包络在醚氧和酰胺氧构成的极性孔穴内；而一个甲醇分子（溶剂）则占据分子非极性端的孔穴。经磺酸化的杯〔4〕芳烃，其钠盐和铵盐中均同时络合有阳离子和水分子等。

杯〔4〕和杯〔6〕芳烃及其衍生物可与钛络合，所得配合物有一个共同特性，即杯芳烃邻近的三个苯酚单元通过氧原子与钛成键Ⅲ。由于这一特性，TiCl₄用于催化杯芳烃的环化获得成功。



在与烷基铝作用时，杯芳烃显示出不同于冠醚的特性。通常冠醚与烷基铝形成的加合物容易解离，但取代基为 CH_3 的杯芳烃形成的加合物则较难，并可分离出结晶产物，其中同时包络有阳离子和溶剂甲苯。

(2) 溶液中的络合 如前所述，杯芳烃与许多溶剂分子能形成固态配合物，但迄今尚无证据支持在溶液中亦存在这种络合作用。不过，已发现某些中性胺分子在乙腈中可以络合。此外，一些水溶性杯芳烃能按照“孔穴体积选择性” (hole-size selectivity) 规律在水溶液中络合而识别客体分子^[111]。

目前用于研究客体分子络合和识别的水溶性杯芳烃主要有阴离子型和阳离子型两类。此外，一种中性水溶性杯芳烃及磺酸钠基团处于取代基末端的阴离子型杯芳烃也有过报道。

杯芳烃在溶液中除可络合中性分子外，对金属阳离子也具有一定的络合选择作用。酯化后，杯芳烃对碱金属离子的选择性提高。比较杯 [6] 和杯 [8] 芳烃的酯衍生物，它们倾向于络合体积更大、水合作用小的阳离子，如 Cs^+ 、胍离子和 K^+ 等。以 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bu}$ 为取代基的杯 [4] 芳烃在低极性介质（如 CHCl_3 ）中具有分离离子对的能力。许多冠醚化合物，包括像双苯并-12-冠-4 这种能与 Na^+ 形成分子内“夹心”配合物、且络合选择性很高的分子，在相同的条件下，也不能将苦味酸根的紧密离子对隔开，杯芳烃的这一能力是极具特性的。

4. 杯芳烃的应用

杯芳烃作为一类结构特殊的大环化合物，其合成方法日趋完善，对其构象和络合性能的认识逐步深入。杯芳烃兼有环糊精、冠醚及穴醚和一般大环番的某些特点，且在结构修饰上有很大的灵活性，可以形成多种水溶性或脂溶性的衍生物，并与合适的客体（离子、分子）络合成相当稳定的包络物，因此有着极大的和独特的应用前景。例如作为阳离子液膜输送剂和超亲铀萃取剂都有很高的效率。在催化方面，由于具有络合亲脂底物的能力，已实现了选择芳烃取代、酰化作用等过程；也因促进了离子对的解离，引起强的阴离子活化，从而显著地增加了许多反应的速率，包括强碱的产生、亲核取代、碳甬 (carbanion) 反应、烷基化、重排、阴离子聚合以及相转移催化等。在酶模拟方面的尝试也很令人鼓舞。

(四) 抗体酶^[112]

主体-客体化学和超分子化学为人工模拟酶研究提供了重要的理论武器。根据酶催化反应机理，若合成出能识别酶底物又具有酶活性部位催化基团的主体分子，同时底物能与主体分子发生多种分子相互作用，那就能有效地模拟酶分子的催化过程。前已述及，抗体是比较理想的主体分子，若能把抗体变为酶（它们有惊人的相似之处），即可望实现上述过程。经过科学家的努力，抗体酶 (abzyme) 终于诞生了。可以说，抗体酶是抗体的高度选择性和酶的高效催化活性巧妙结合的产物，本质上是一类具有催化活力的免疫球蛋白，在可变区赋予了酶的属性，所以也叫催化性抗体 (catalytic antibody)。

Schultz 小组和 Lerner 小组开创了抗体酶研究的新时代。前者认为对硝基苯磷酸胆碱是相应羧酸二酯水解反应的过渡态类似物，用这类类似物做半抗原诱导产生单克隆抗体，经过筛选，找到一株 MOPC167，它使该水解反应速度加快 12 000 倍。后者根据金属钛酶的研究成果合成了一个含有吡啶甲酸的磷酸酯化合物作为半抗原，得到一单克隆抗体 6D4，用来催化

不含吡啶甲酸的相应碳酸酯的水解反应，使反应加速近 1000 倍。

此后，抗体酶制备技术得到了迅速发展。目前制备抗体酶的方法基本有四类：一是用抗体来稳定带电过渡态；二是用抗体作为陷阱；三是利用抗体-半抗原的互补性；四是在抗体的抗原部位上引入催化基团和辅基。这些方法综合运用现代化学、免疫学和分子生物学的成就，使抗体催化反应的类型越来越多。迄今，抗体酶催化的反应除酯、羧酸和酰胺键水解反应外，还有酰胺形成，光诱导裂解和聚合、酯交换、内酯化、 β -消去反应，克莱森重排反应，金属螯合，肽键裂解，环氧化反应，氧化还原、三基水解以及顺-反异构化反应，脱羧和亚胺形成等反应。这些抗体酶催化反应的专一性相当于或超过酶反应的专一性，催化速度有的可达到酶催化的水平，但一般地说，抗体酶催化反应速度比非催化反应快 $10^2 \sim 10^6$ 倍。

抗体酶的研究尽管还处于探索发展阶段，但从已经报道的一些结果看，抗体酶制备这项主体-客体组装技术，在合成需要具有精确底物识别和立体专一性的催化剂上确有其突出的特点。因此，可以预期，它将为精细化工、生物工程等部门提供有工业应用价值的新型催化材料。

(五) 分子印迹^[113]

分子印迹是指制备对某一特定分子（印迹分子或称模板）具有选择性的材料的过程。如前所述，这是获得真正的多相超分子催化剂的方法。在此过程中，特别感兴趣的是采用稳定的过渡态类似物作模板，将其特性印迹到固态主体的孔穴或吸附部位上，然后用萃取法从主体中除去印迹分子，则主体留下印迹分子的特性，可用于稳定类似的反应过渡态或选择分离该印迹分子。这种方法可能开发出高选择性的催化剂或色谱分离材料，具有很好的发展前景。

1. 在硅胶表面上分子印迹

在铝离子掺杂的硅胶表面上，利用过渡态类似物或反应中间体类似物作模板进行分子印迹，提供了特殊的吸附部位。这些分子足迹是由 Lewis 部位和对模板分子互补的结构孔穴组成。它们有显示底物选择的功能，因为这些互补的结构能够稳定处于过渡态的物种和降低反应的活化能，如同在天然酶和催化抗体的活性部位的情况。

采用由不同模板制得的硅胶催化基进行苯甲酸酐和对-甲苯甲酸酐的丁醇分解和 2,4-二硝基苯酚分解反应，与二苯甲酰胺或 *N*-苯甲酰基苯磺酸酰胺作为四面体中间物密切相关，表现显著的底物选择性。竞争性试验表明，每一催化部位对其原来的模板（作为抑阻剂）显示最大的亲和力。这个事实意味着足迹的分子识别能力是由于对其原来的模板互补而产生的。因此，材料的催化活性大大地依赖于足迹的原来模板过渡态之间的形状和结构的相似，模板专一地相似于过渡态会产生更加有效的催化活性。例如，以类似于苯甲酸酐四面体中间物的 *N,N'*-二苯甲酰基苯基膦二酰胺印迹的催化剂，表明要比其他的印迹催化剂的活性高出 10 倍。

利用手性模板分子又在铝离子掺杂的硅胶表面上设计和印迹了手性分子足迹。例如，把 *N*-苯甲酰基-(*N*- α -苄基氧羰基)-*L*-丙氨酸酰胺视为类似于苯甲酸 *N*-苄基氧羰基-*L*-丙氨酸酰胺受 2,4-二硝基苯酚分解的过渡态或反应中间物且用作手性印迹。由这种方法获得的手性足迹催化剂，在相应底物苯甲酸 *N*-苄基氧羰基-*L*-丙氨酸酰胺的 2,4-二硝基苯酚分解中，显示对映选择作用。按同样方法，采用手性 5-苯基乙内酰胺作模板进行印迹，在硅（铝）胶表面上留下手性分子足迹状的孔穴^[114]。这些孔穴在 (*R*)-和 (*S*)-*N*-羧基苯基甘氨酸酐与 2,4-二硝基苯酚盐的反应中也显示对映选择作用。

总起来说,按其催化行为,足迹催化孔穴可以看作抗体酶的化学型式。它们展示未来研究特别丰富的内容,不但在催化领域,而且在用亲和色谱法对化合物的分析和分离以及化学传感器的开发中均有其用武之处。

2. 在交联聚合物中分子印迹^[108,113]

通过以模板分子印迹而制得具有分子识别的聚合物是近年来十分活跃的探讨课题。此种交联聚合物的制备包含如下内容:①选定印迹分子和单体,让它们之间发生互补作用;②这种模板-单体复合物在大量过剩的交联剂存在下进行聚合反应;③用萃取法从聚合物中除去印迹分子,则聚合物留有恰似印迹分子的空间,可用作该分子的高选择性分离材料。此技术也叫“主-客”聚合(“host-guest” polymerization)或“模板”聚合(template polymerization)。显然,此法对制备高选择性亲和色谱材料是非常有效的新技术,已用于对映体氨基酸衍生物的外消旋拆分,也成功地用作高效液相色谱(HPLC)的固定相。而有的报道中,分子印迹还作为在由印迹手性衍生物得到的手性孔穴内进行对映选择或非对映选择有机合成的方法。然而,从人工酶角度看,它又是制备主体分子的有效方法。与用过渡态类似物法制备抗体酶的原理相同,若用过渡态类似物作为印迹分子,则所得聚合物应具有相应的催化活性,这是最令人感兴趣的。

应用分子印迹时,可按如下两种方法:①印迹分子被共价、可逆结合;②单体与印迹分子之间的最初相互作用是非共价的。

用可逆共价结合可得到能分辨糖的外消旋混合物的聚合物。如苯基- α -D-甘露吡喃糖苷(印迹分子)和乙烯基苯基硼酸之间的共价复合物,在大量交联剂存在下聚合,然后用酸水解除去印迹分子。可是,由于携带适当结合基团的化合物为数不多,在不破坏聚合物条件下能进行可逆反应的数目也有限,因此,可逆共价结合法的应用受到了限制。

基于非共价相互作用的分子印迹系统是多种多样的,因为可使用的单体数比可逆共价结合法多得多。由于使用不同单体的“合剂”,所以,很多相互作用可以使本法简化。这些相互作用包括离子的、氢键的、疏水的、电荷转移的等。况且印迹分子可用简单的萃取法除去,而不必使用任何剧烈条件。例如,用丙烯酸单体印迹染料,如藏红O和Rhodanile蓝,所得聚合物对聚合时存在的染料有选择性。选择性受使用的单体类型所影响。该系统在色谱中的价值已得到证明:将染料印迹在多孔硅石表面上的一薄层丙烯酸聚合物中,所得的制备物可在HPLC条件下使用。

以非共价相互作用为基础分子印迹法也可用来产生催化聚合物。模拟蛋白酶水解氨基酸的聚合物已由咪唑单体[4-(5)-乙烯基咪唑]制备出来了。

Mosbach K. 描述了一种制备具有专一结合部位的非蛋白质催化剂的方法。他用反应的过渡态类似物印迹聚合物,结果得到可水解对硝基苯乙酸酯的合成酶。所使用的过渡态类似物是对硝基苯甲基磷酸酯(印迹分子)。印迹分子和Co(II)与多聚乙烯基咪唑与65℃混反应5d,则得一蓝色聚合物,其水解对硝基苯乙酸酯的活性比非印迹聚合物高60%。

运用同样的分子印迹方法,还探讨过 β 消去反应。研究目标是4-氟-4-对硝基苯丁酮-2(1X)的脱氟化氢反应,这是曾经采用单克隆抗体研究过的体系。催化剂设计的一般策略是为1X构筑某种结合部位,它载有聚合物键合的碱,且正好定在紧邻底物 α -氢的位置,以便实现消去反应。

以羧基作碱和N-苄基异丙胺作印迹分子,聚合物的制备则采用甲基丙烯酸为官能单体和乙二醇甲基丙烯酸酯为交联剂。已知甲基丙烯酸的羧基官能团与氨基组成离子相互作用

而与印迹分子的极性官能团形成氢键(图 3-18),将模板分子从聚合物中除去便留下印迹空间,它们对结构上与印迹分子非常相似的底物有再结合的能力,而且带上恰当配置的羧酸酯以促进消去反应。试验表明,印迹聚合物参与的反应,其速率比无聚合物或非印迹聚合物条件下的都要高。

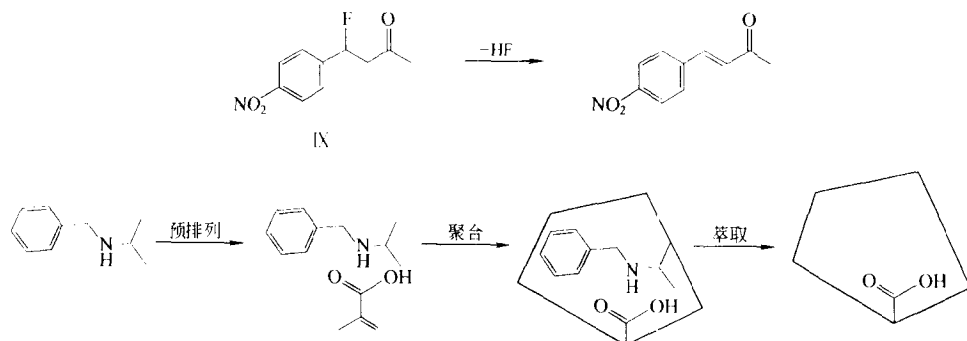


图 3-18 4-氟-4-对硝基苯丁酮-2 脱氟化氢催化剂的设计

综上所述,由主体-客体化学和超分子化学所派生的分子识别方法,主要包括催化抗体技术和分子印迹技术,为设计制备各类催化剂、以实现任何期望的化学转化以及从分子水平认识催化过程这些目标提供了有力的武器。通过不断改进完善,相信将有更多具备实用价值的不同催化剂陆续问世,同时,催化机里的研究也将得到相应的深入发展。

参 考 文 献

- 1 Proc Int. Symp. on Preparation of Catalysts. Delmon B. ed, Elsevier. Amsterdam: 1976
- 2 Borisova M S, Dzis'ko V A and Simonova L G. *Kin and Cat*, 1974, 15: 425
- 3 J F 勒巴日等著. 接触催化. 李宣文译. 北京: 石油工业出版社, 1984
- 4 王文兴. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 1978
- 5 向德辉, 翁玉攀, 李庆水, 张钲, 庄志福. 固体催化剂. 北京: 化学工业出版社, 1983
- 6 赵九生, 时其昌, 马福善, 康慧敏. 催化剂生产原理. 北京: 科学出版社, 1986
- 7 Martyn V Twigg, ed. *Catalyst Handbook*. 2nd ed. London: Manson Publishing Ltd, 1996. 38
- 8 Ertl G, Knözinger H, Weitamp J, ed. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH, 1997. 72
- 9 Breck D W. *Zeolite Molecular Sieves*. New York: John Wile & Sons, 1974
- 10 Rabo J A. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Washington: D. C. 1974
- 11 Barrer R M. *Zeolites and Clay Minerals*. London: Academic Press, 1978
- 12 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛. 北京: 科学出版社, 1978
- 13 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1978
- 14 朱洪法. 催化剂载体. 北京: 化学工业出版社, 1980. 348
- 15 Flanigen B M, et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 103
- 16 Lod B M, et al. *Zeolites*, 1983, 3~4: 282
- 17 上海试剂五厂. 分子筛制备与应用. 上海: 上海人民出版社, 1975. 23
- 18 Flanigen E M, et al. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. In: Robert F. Gould ed, *Adv. Chem Seres* 101. Washington: D. C, 1971. 201
- 19 厦门大学化学系催化教研室, 南京化学工业公司催化剂厂. 氨合成催化剂. 北京: 化学工业出版社, 1980

- 20 夏少武. 石油化工, 1978, 7: 382
- 21 李荣生, 甄瓦开吉, 王国甲. 催化作用基础. 第二版. 北京: 科学出版社, 1990. 336
- 22 Tewari P H, Hunt A J, Lofftus K L. *Materials Letters*, 1985, 3: 363
- 23 相宏伟. ZrO_2 和 $MZrO_2$ 气凝胶超细粉的制备、表征及催化作用: [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1993
- 24 刘源. 超细 ZrO_2 的制备、表征及铜基/二氧化锆合成甲醇催化剂的性能和结构研究: [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1995
- 25 姚志强. 超临界流体干燥法制备铁氧体超细磁粉: [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1988
- 26 CN1108424A
- 27 宁桂玲, 吕秉玲. 纳米颗粒的干燥及其研究进展. 化工进展, 1996, 5: 22
- 28 朱洪法. 催化剂成型. 北京: 中国石化出版社, 1992
- 29 A B 史泰尔斯等编. 催化剂载体与负载型催化剂. 李大东, 钟孝湘译. 北京: 中国石化出版社, 1992
- 30 Teichner S J, et al. In *Surface Properties and Catalysis by None Metals*. Bonnelle J P, et al. ed, Amsterdam; Reidel, Dordrecht, 1983
- 31 Khoobiar S, et al. *J Phys Chem*, 1968, 72: 1682
- 32 Yao C, Gandhi H S, Shelef M. *Stud Surf Sci Catal*, 1982, 11: 159
- 33 Schwag G M. *Adv Catal*, 1978, 27: 1
- 34 Pernicone N, Traina F. Catalyst activation by reduction. In: Delmon B. et al. ed, *Preparation of catalysts II*. Amsterdam; Elsevier, 1979
- 35 ICI 公司著. 合成催化剂手册. 南京化工研究院译. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974
- 36 黄传真, 艾兴, 侯志刚, 陈元春. 材料导报, 1997, 11 (3): 8
- 37 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克, 庞先荣, 王乐夫. 无机膜技术及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1999. 34
- 38 严东生. 无机材料学报, 1995, 10 (1): 1
- 39 郭永, 巩雄, 杨宏秀. 化学通报, 1996, (3): 1
- 40 Masuda K, et al. Preparation and catalytic effects of $CeO_x-Mo_y-Al_2O_3$ ($M=Ba, La, Zr$ and Pr) by an improved sol-gel method for automotive catalysts. In: Poncelet G, et al. ed, *Preparation of catalysts V*. Amsterdam; Elsevier, 1991
- 41 罗伍文. 硅酸盐通报, 1993, 4: 80
- 42 Yoldas B E. *Ultrastructured Processing of Advance Ceramics*. New York: Wiley, 1988. 333
- 43 Ulrich D R. CHEMTECH. 1988, 4: 242
- 44 张志波. 无机材料学报, 1993, 8: 123
- 45 秦张峰, 陈诵英. 石油化工, 1990, 19: 645
- 46 王涛, 艾大刚, 李成岳. 化工进展, 1992, (3): 17
- 47 冯丽娟. 超细氧化铝及有关催化剂的制备: [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1992
- 48 杨基础, 沈忠耀. 化工进展, 1995, (5): 28
- 49 张永青. 气凝胶负载 Co/ZrO_2-SiO_2 催化剂的制备、表征及其在长链烃合成中的应用: [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1997
- 50 Teichner S. In: *Aerogels, Proceedings of the First International Symposium*. Fricke J. ed, Berlin: Springer ver lay, 1986
- 51 Yokota K, Fujimoto K. *Fuel*, 1989, 68: 255
- 52 Yokota K, Hamakata K, Fujimoto K. *Fuel*, 1991, 70: 989
- 53 Dooley K M, Knopf F C. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 1910

- 54 Lee D S, et al. *J Supercrit Fluids*, 1990, 3: 249
- 55 Shanobleh A, Glogna E F. *Water Sci Tech*, 1991, 23: 289
- 56 林鸿溢. 北京理工大学学报, 1997, 17 (6): 665
- 57 孙琦, 盛京. 化工进展, 1997, 1: 48
- 58 崔志武, 孙甬编著. 超微粒子. 沈阳: 东北大学出版社, 1989
- 59 萧小月, 徐燕, 桂治轮等. 材料化学研究进展, 1996, 24 (3): 322
- 60 张密林, 赵华, 李茹民. 功能材料, 1996, 27 (3): 202
- 61 李萍, 江雷, 邹炳锁等. 高等学校化学学报, 1991, 8: 105
- 62 李泉等. 化学通报, 1995, (6): 29
- 63 孙志刚, 胡黎明. 化工进展, 1997, (2): 21
- 64 胡黎明. 化学世界, 1991, (1): 40
- 65 Kijima K, et al. *J Mater Sci*, 1991, 26: 6736
- 66 Bauer R A, et al. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74: 2759
- 67 Chang W, et al. *Nanostruct Mater*, 1994, 4: 346
- 68 周根陶, 刘又怀, 郑永飞. 科学通报, 1996, 41: 321
- 69 成国祥, 沈峰, 张仁伯等. 化学通报, 1996, (3): 14
- 70 王笃金, 吴谨光. 粉体技术, 1994, (1): 30
- 71 Pileni M P. *Adv Colloid Interface Sci*, 1993, 46: 139
- 72 Chaouki J, Chavaric C, Kivana D, et al. *Appl Catal*, 1986, 21: 187
- 73 张一平, 徐筠, 寥世健等. 催化学报, 1990, 11: 224
- 74 李先国. 超细粒子铁基催化剂的结构与 F-T 反应性能: [博士学位论文]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1993
- 75 Teichner S J. In: *Aerogels*, Fricke J, ed. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 22
- 76 Kawai T J. *Chem Soc Chem Commun*, 1985, 15: 694
- 77 冯丽娟, 赵宇靖, 陈涌英. 石油化工, 1991, 20: 633
- 78 Hoffmann A J, Carrway E R, Hoffman M R. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 776
- 79 袁方利, 李晋林, 黄淑兰等. 材料导报, 1988, 12 (6): 22
- 80 Minero C, Pilizeffi E, Piccinini P, et al. *Chemosphere*, 1994, 28: 1229
- 81 Klein L C, et al. *J Membr Sci*, 1988, 39: 213
- 82 纪群美等. 膜科学与技术, 1993, 13 (4): 29
- 83 Tschope A, Ying J Y. *Nanostructured Materials*, 1994, 4: 617
- 84 Tsapatsis M, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30: 2152
- 85 Pal U S, et al. *Electrochem Soc*, 1990, 317: 2937
- 86 Govindr R, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30: 501
- 87 Nagayama M, et al. *Electrochimica Acta*, 1967, 12: 1097
- 88 Itaya K, et al. *J Chem Eng Japan*, 1984, 17: 514
- 89 邹盛欧. 现代化工, 1987, 70 (4): 50
- 90 张华民, 王志群. 无机材料学报, 1993, 8: 1
- 91 Niwa M, et al. *J Membr Sci*, 1988, 39: 301
- 92 Armor J N. *Appl Catal*, 1989, 49: 1
- 93 陈庆龄. 化工进展, 1992, (2): 5
- 94 Tsikcyannis J G, Haag W O. *Zeolites*, 1992, 12: 126
- 95 Du H, Fang M, Xu W, et al. *J Mater Chem*, 1997, 7: 551
- 96 朱永忠等. 第四届全国高校有机化学学术会议论文集. 大连: 大连理工大学出版社, 1994. 229

- 97 徐晓春. 分子筛膜的合成及渗透分离性能: [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 1999
- 98 Uhlhorn R J R, et al. *J Membr Sci*, 1989, 46: 225
- 99 Savage S J, et al. *J Metals*, 1984, 36 (4): 80
- 100 Konitzer D G, et al. *Metallurgical Transactions*, 1984, 15B (3): 149
- 101 郑哲敏等. 材料科学中的若干特殊力学问题. 见: 师昌绪主编. 新型材料与材料科学. 北京: 科学出版社, 1988. 341
- 102 Zecchina A, et al. Microcrystalline Oxides. In: Ertl G, et al. ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997. 838
- 103 Gram D J. *Science*, 1988, 240: 760
- 104 Lehn J-M. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27: 89
- 105 Fender M L, Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1978
- 106 Wenz G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33: 803
- 107 Shinkai S. *Tetrahedron*, 1993, 49: 8933
- 108 罗贵民. 生物化学与生物物理进展, 1994, 21: 290
- 109 裘式纶, 翟庆洲, 肖丰收, 张宗韬, 韩宇. 物理化学学报, 1998, 14: 1116
- 110 Böhmer V, Marschollek F, Zetta L. *J Org Chem*, 1987, 52: 3200
- 111 Slinkai S, Araki K, Manabe O. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 7214
- 112 Pollack S J, Schultz P G. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 1829
- 113 Wulff G. *Trends Biotechnol*, 1993, 11: 85
- 114 Matsuishi T, Shimada T, Morihara K. *Bull Chem Soc Jpn*, 1994, 67: 748

第四章 催化剂表征与评价

第一节 催化剂性能评价

催化剂应有的基本性能是催化活性、选择性和寿命^[1]。催化剂组成、结构和基本的制法定型之后，为了越出实验室范围，经受放大和中试规模工艺条件检验，乃至成功的工业应用，必须进行催化剂性能评价。评价项目除催化活性、选择性、寿命等基本性能外，还应包括机械强度及某一特定应用的特定要求。

一、催化剂反应性能评价

催化剂反应性能评价，实际上也是催化剂开发和生产所必需的综合表征，评价目的是：
①对所开发或生产的催化剂进行基本催化性能的综合试验，或为反应器设计提供动力学数据；
②考察催化剂连续运转稳定性寿命试验；
③为推广应用催化剂确定优化的工艺操作条件（参数）；
④较温和条件下筛选大量催化剂；
⑤对工业生产催化剂进行质量控制检验。

无论上述任一目的，活性评价是基本要求，为此可以具体化为：
①给定温度下达到的转化率；
②达到给定转化率的反应温度；
③指定温度和给定转化率下所需的空速；
④给定反应条件下的总包反应速率；
⑤推导动力学方程。①~⑤项属实用活性评价，兼可获得选择性和寿命结果；第⑤项动力学研究是较为后期的工作，为工业反应器设计提供数学模型所必要的的数据，还应当结合反应机理与传质传热综合考虑。

(一) 反应区问题

没有浓度或温度梯度的本征动力学是理想的情况，实际催化过程中存在扩散限制，如图 4-1 Arrhenius 图所示。本征动力学仅可出现在 A 区，温度很低时反应速率很慢，因得不到足够能量可以忽略扩散流动。随温度升高，B 区和 C 区分别为内扩散区和外扩散区。在内扩散区由 Arrhenius 作图得到的（表观）活化能，是本征动力学活化能与扩散活化能的算术平均值，反应的表观级数趋于 1 级，中间产物选择性受到影响，并由有效因子 η 表示。变更孔结构或减小颗粒度，可在表观活化能不变情况下提高反应速率，当接近无孔或颗粒度足够小时，内扩散区接近消失，出现本征动力学向外扩散区直接过渡。在外扩散区（即 C 区），催化剂外表面的反应物浓度趋近于零，因周围流体的传质过程单一引致速率限制，因此反应级数均为 1 级，无

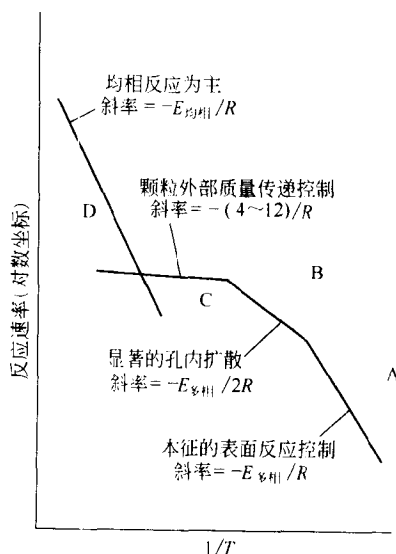


图 4-1 多孔固体催化剂上发生气
体反应时 Arrhenius 图

论任何催化剂其活性和选择性相同，反应速率在很大程度上依存于周围流体线速度。而D区则为均相反应区。

工业催化过程大多处于扩散区或靠近内扩散区的过渡，因此诊断浓度梯度和温度梯度效应十分重要。理论计算很复杂，且并不理想，通常采用简便的实验方法^[2]。对于固定床催化剂，保持恒定空速增大流体线速度，若反应速率明显提高，则反应处于外扩散区；若随减少催化剂颗粒度，反应速率（或转化率）递增，则指示存在明显内扩散区的传递效应。如果测得活化能反常的低或得到的是弯曲 Arrhenius 图，则都表明处于内扩散区。扩散限制对表观动力学参数影响见表 4-1，估算扩散影响则需有效扩散系数、传质系数和有效床层导热率等参数，测定它们的方法可参阅有关文献^[2,3]。

表 4-1 扩散限制对反应动力学参数影响

控制区	观察动力学参数		控制区	观察动力学参数	
	反应级数(n)	活化能(E)		反应级数(n)	活化能(E)
化学反应			外扩散	1	~ 0
内扩散	$(n+1)/2$	$E/2$			

(二) 实验反应器^[4]

理想实验反应器不能满足传质要求，实际上虽然尽量减小孔扩散限制，但在低流速下颗粒的雷诺数小，流化状态不良。雷诺数 Re 大于 25~50，才可处于湍流域，而很多实验反应器所能得到的 Re 值小于 1~10，扩散校正不可靠。较为合理的反应器应当具备：①良好的混合状态；②等温操作无质量和温度梯度；③可迅速达到稳态；④转化率高；⑤催化剂颗粒度和装填体积可变。

实验反应器类型有各种分类，例如图 4-2 所示，一般常用的有四类：管式、无梯度、间歇和脉冲式。评价试验的选择，依据反应特性和研究目的而定。

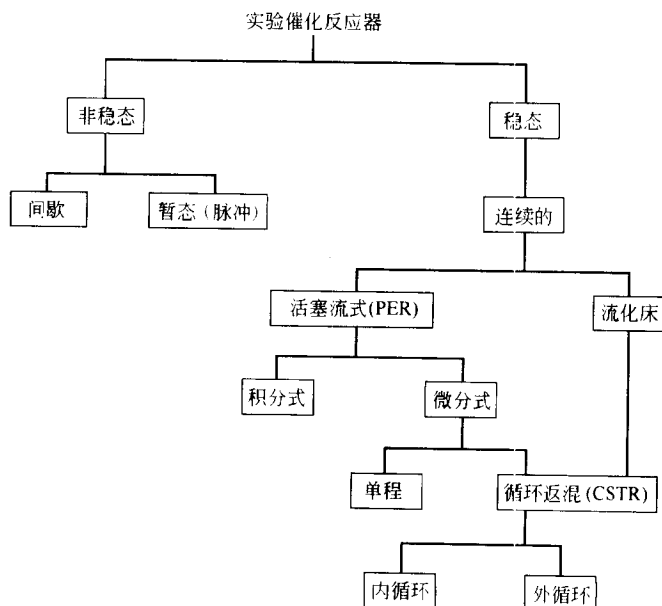


图 4-2 实验反应器类型

1. 管式反应器

管式反应器是使用最多的一种固定床反应器，方便评价催化剂活性、选择性、稳定性，一般在稳态下连续操作。从传热方式区分，有等温床、准等温床和绝热床；以物料存在状态区分，有两相反应床和多相反应床；而按反应方式则区分为微分法和积分法。

由于是稳态连续流下操作，这类反应器可作为活塞流管式反应器（Piston-flow tubular reactor, PFR）处理。实际典型管式反应器见图 4-3，尺寸大小因目的要求而不同。为排除内外扩散影响的动力学研究及调制催化剂组成等初选工作，使用催化剂装量 1~10mL 反应器，用于工业研究定型催化剂使用几十到 100mL 反应器，为了研究包括传质和传热在内的工业应用工艺条件，使用的反应器可 100mL 以上。无论反应器尺寸大小，要求管径和长度与装填催化剂颗粒尺寸与外形匹配，反应器管（直）径与催化剂颗粒（直）径比不低于 5~10，管长与催化剂颗粒粒径比大于 50~100。催化剂床层与管径比也不宜太小，为防止可能产生的沟流，一般应大于 6。反应器床层温度控制根据反应类型决定。动力学要求床层温度无梯度，应采用等温床，这实际很难做到，多用准恒温床替代，即维持反应管外壁恒温，允许管内轴向出现温度梯度，但加热方式应有利从反应器内取热，常用强搅动的熔盐浴实现。热效应较小的反应（例如烃化反应）使用绝热床，对一些强吸热反应（如脱氢），反应需热可由反应物显热供给，或在一定温度范围内催化剂热稳定性能保证选择性不大受温度影响的放热反应，也可以控制使用。但用实验室这类反应器模拟工业条件时，应采取分段反应，且各段间装设热交换装置以移出或供给热量。

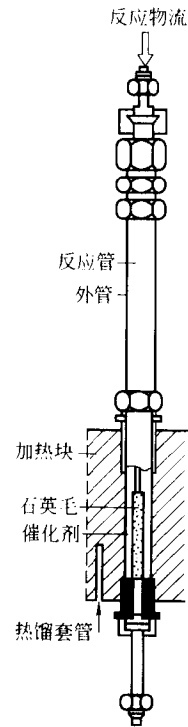


图 4-3 典型管式反应器

反应器的操作方式涉及转化率要求时，分为积分式和微分式。接近工业情况的高转化率下运行评价，是积分式操作，反应物料的浓度、组成及反应速率都沿催化剂床层高度而连续变化，调节反应物料初始浓度和空速 F/m （即接触时间），得到一系列的原料转化率或产物收率，可以模拟工业反应；如作动力学计算，还须作微分转换，通过设定方程：

$$\frac{m}{F} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kf(C_A)} \quad (4-1)$$

检验 $f(C_A)$ 而求出 k ，再拟合速率方程。式中 C_{A_0} 是反应物 A 的初始浓度， X_A 是转化分数（或分数转化率）， m 是催化剂质量， F 为反应物流的流速。转化率低于 5% 时是微分反应，在此低转化情况下，可以认为反应物料浓度近视不变，或以进出口物料浓度平均值代替，此时反应速率 r 可以求出：

$$r = X_A \left(\frac{F}{m} \right) C_{A_0} \quad (4-2)$$

并可用来检验假设的速率方程正确性。同时通过在某些标准条件下运行，如果检查结果相同，可认定未出现失活。微分法要求组分的分析精度高，否则易造成较大实验误差。

苯或甲苯与丙烯炔化、丁烯选择加氢脱炔等反应，现有工艺大都采用气-液-固多相固定床反应器。这类反应器又分为滴流床和鼓泡床，前者是气体反应物为连续相，液相物料自上

而下分配在固体催化剂床层流动，气相流与液相流可并流或逆流：后者则是液体为连续相，自下而上溢流通过催化剂，气相流是分配相，顺流均匀鼓泡通过催化剂颗粒间的液体。这种反应器可用以考察各项反应参数对反应的影响，以优化工艺操作条件。

2. 无梯度反应器

这种反应器的特点是混合良好，又称循环反应器，图 4-4 为栏框式无梯度反应器示意图。在操作过程中，进入反应器的反应气在通过催化剂床层前先与从出口循环送来的大量反应后物料混合（循环气量与进料量的循环比一般为 20~25），因此进入催化剂床层的物料组成决定于反应器进、出口成分和循环比，而接近于反应后物料组成，于是催化剂床层形成无浓度和温度梯度的微分反应，而由反应器进出口计算的总转化率很高，实际反应的空速很大，还由于可消除外扩散，所以计算的反应速率精度好，数据处理简化。此外，挤出成型的催化剂颗粒可直接放入栏框内反应评价，也是一个优点。但反应器结构比较复杂，有明显均相反应的过程，易产生误差。

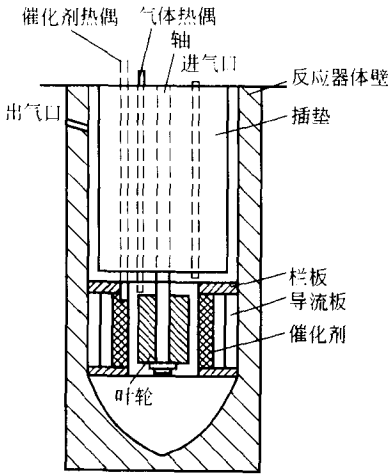


图 4-4 混合良好的栏框式无梯度反应器

3. 间歇式反应器

这种反应器在催化剂评价试验过程中较少使用。

流程过于简单，常可用作游浆催化剂的液相反应器，混合良好，可限制外扩散。可以作为一种检测气-液界面效应的方法，但必须在试验过程中变动催化剂的装载量。

4. 脉冲反应器

多相催化反应研究中广泛使用这种反应器，基本原理是以脉冲注入方式，将反应物注入载气流，通过微型反应管，反应后物流随载气进入色谱仪分析组成变化，见图 4-5。

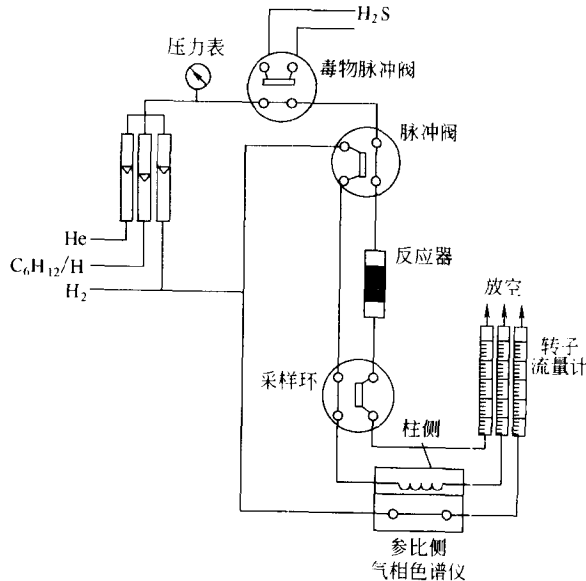


图 4-5 H_2S 中毒滴定的脉冲微反示意图

微型反应管可用金属或石英制作，管径一般 $\leq 4\text{mm}$ ，催化剂装量 $1\sim 3\text{mL}$ 。反应器加热采用循环流动热空气或自控电热系统，接触时间可由调节载气流速变动。这种反应器使用方便、简捷，主要用于催化剂快速初评，特别是活性和选择性的初评和中毒失活原因探讨，也有助于非稳态研究催化剂性质，以及初探反应机理。

(三) 实用活性评测

开发工业催化剂或对工业生产催化剂进行质量检测，常常只比较催化剂，可以采用实用活性评测办法。对此，既可采用上述实验反应器，也可以利用运行的中试装置。实用活性评测有以下三种方法^[5]。

(1) 固定空速测量转化率 固定空速测量转化率以比较两个催化剂实用活性的转化率-时空曲线见图 4-6。在此种情况下，A 催化剂显然比 B 催化剂活性好；影响因素为反应物料组成、温度、压力和过程时间，显然最好在两平行反应器中用同一进料运行试验，评价结果仅仅是对所选定空速下两催化剂的相对比较。

(2) 固定转化率改变空速 在维持转化率恒定条件下比较空速，可以看到低空速下两个转化率可能相同的催化剂如何在大空速下拉开档次，但要比较两个催化剂而绘制成空速-转化率曲线实验上不太容易。可是如应用这种方法，对于简单级数的反应，则可利用下式

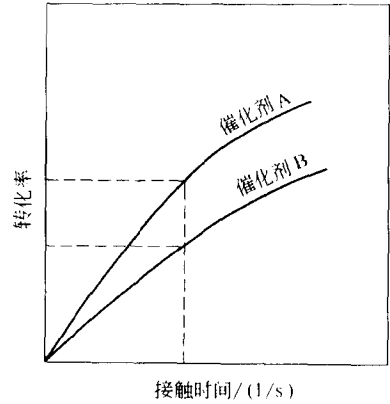


图 4-6 转化率与时空关系

$$\frac{m}{F} = \frac{1}{S} = \frac{C_{A_0}}{k} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{f(X_A)} \quad (4-3)$$

因为 X_A 是常数，空速 S 的倒数即时空 m/F 正比于速率常数的倒数，即

$$\frac{1}{S} \propto \frac{1}{k} \quad (4-4)$$

于是

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{k_A}{k_B} \quad (4-5)$$

在没有动力学分析情况下，获得两催化剂的速率常数比。

(3) 固定转化率改变温度 这种比较方法由于受温度限制一般不用，仅在跟踪失活时在一定温度限内使用，但要注意高温动力学行为改变。

二、催化剂失活

1. 失活原因

因为失活，催化剂才有寿命期限。影响失活的因素多而复杂，可概括如下：

(1) 中毒 进料中所含毒物杂质吸附于催化剂表面，损害催化活性和选择性。毒物不被强吸附，属暂时中毒；催化剂强吸附毒物，常造成永久中毒。

(2) 活性物种流失 含钒复合氧化物催化剂 V 物种升华引起活性下降。

(3) 热致烧结和水汽老化 反应过程中高温引起催化剂晶粒长大，包括负载金属烧结和金属氧化物晶粒聚积，由于有效表面积减小的物理因素造成催化性能衰化。热和水热引起的

活性相相变甚至结构破坏则常造成严重失活，或永久失活，例如水汽引起分子筛骨架脱铝老化，钠与氧化铝生成低熔共熔物导致分子筛骨架崩塌，以及合成氨锌铬催化剂热致亚铬酸锌活性相转变为非活性锌铬尖晶石结构等。

(4) 沉积物致污 机械粉尘、反应缩合物等沉积催化剂活性表面，造成活性下降。

(5) 机械破损 成型催化剂机械强度不良导致运转过程中催化剂破损，或者因环境控制不良引发催化剂固有缺点造成破损（例如硅藻土为基质的固体磷酸催化剂吸水产生“泥化”）。

2. 失活催化剂再生^[6]与催化剂延期失活

分析催化剂失活原因，是延长相应催化剂寿命的基础。

(1) 永久中毒和结构崩塌的快中毒情况，一般要经由近代物理技术表征确证，然后采取预精制脱除毒物和加入抗结构破坏阻抑剂加以防止。例如对重整催化剂铂组分的物理表征证实形成了 As-Pt 化合物是导致该催化剂迅速永久失活的主因，工艺过程增加脱砷剂的预精制进料方式，便可解决这一问题。

(2) 活性组分流失缓慢但永久失活情况，一旦判明流失组分，采用催化剂中加入稳定结构助剂或通过工艺过程补加流失成分（如石油重整过程的补氯）解决。

(3) 热和水热引起晶粒长大和相变的慢失活情况，经由物理结构表征和化学吸附判明原因，利用形成合金助分散原理、金属-载体相互作用原理、调制载体表面结构增大负载金属热稳定性原理以及控制反应环境温度与水汽加以解决。

(4) 对于机械强度不良引起催化剂床层压降升高的情况，改善成型催化剂强度和严格控制反应环境，可以延长这类催化剂使用寿命。

表面积炭和孔道沉积重烷基芳烃大分子化合物引起的催化剂活性下降，属于沉积致污的非永久中毒，都可再生，但是重油催化加工过程出现的催化剂孔道中重金属沉积则不可再生。

对于沉积致污中毒的硅酸铝基催化剂，一般先用 HF 处理，待溶解失活催化剂基质后，用二氯乙烷等溶剂抽提积炭部分，然后采用红外光谱、质谱等技术表征其组成结构，判别沉积物种^[7]。如是稠环类低 H/C 的重烷基芳烃，可以选用烧炭方式再生；若沉积物种是较高 H/C 的重烷基芳烃，可以选用较高空速的苯类芳烃物流连续通过和冲洗失活催化剂的方式再生。同时辅以对比失活与再生催化剂的表面酸性等活性中心和催化剂孔结构的表征，确定失活原因和选择再生方式。

积炭失活催化剂大多是固体酸催化剂，再生烧炭行为大致相同，但各自的烧炭动力学存在差异，取决于失活催化剂上的积炭量、再生烧炭温度、烧炭氧浓度、再生反应压力、催化剂成型形状与孔结构和反应器的结构，对于流态化再生器而言，还与催化剂的流态化状况有关。催化裂化分子筛催化剂的再生烧炭速率方程为：

$$r_{dc} = 0.5mf\rho TC_R \quad (4-6)$$

式中， m 代表再生器中催化剂藏量，kg； p 为操作压力×氧分压系统系数，MPa； T 为再生器密相床温度，K； f 为装置效率因子（与流态化有关）； C_R 为失活催化剂上积炭量百分数。在固定的工业装置上，上式简化为：

$$r_{dc} = kC_R \quad (4-7)$$

第二节 常用的催化剂表征技术

一、X 射线衍射分析

(一) 多晶 X 射线衍射^[8~10]

1. X 射线产生

X 射线是波长范围 0.001~10nm 的电磁波。用于测定晶体结构的 X 射线是波长 0.05~0.25nm，与晶体点阵面的间距大体相当，由 X 射线发生器发生。

X 射线发生器产生的 X 射线包括连续波长的“白色”X 射线与由阳极靶材成分决定的特征 X 射线，由于后者是高速电子将阳极靶的原子内层电子激发电离，外层电子随即跃迁至内层而产生的，因此特征 X 射线的波长由原子的能级决定。为了获得单色特征 X 射线，需用金属滤波片将“白色”连续 X 射线除去。图 4-7 示出 Cu 靶的 X 射线谱。

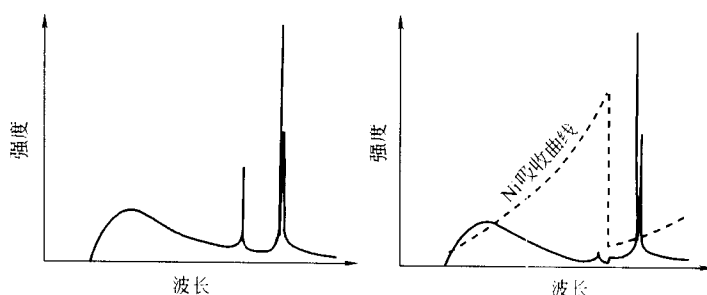


图 4-7 Cu 靶产生的 X 射线谱

2. X 射线衍射方程

X 射线入射到晶体上会产生相干散射即衍射，其衍射方向由晶体结构周期重复方向决定（当然也与安置晶体的方位有关），即晶体对 X 射线的衍射方向与晶胞大小和形状有函数关系。

对于晶体空间点阵的平行点阵族 (hkl) 而言，设其晶面间距为 $d_{(hkl)}$ ，若 X 射线入射到族 (hkl) 平面中的 1 个点阵面 1，入射角 θ 与反射角 θ' 相等，入射线、反射线与平面法线都处在同一平面，则相邻点阵点上的入射线与反射线之间光程差为零（图 4-8），波周相同，发生波加强；对于相邻平面 1, 2, 3...（图 4-8），入射线与反射线的光程差为 $MBN = MB + BN$ ，因为：

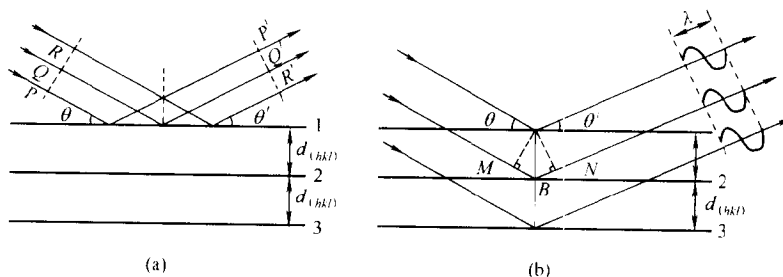


图 4-8 Bragg 衍射

$$MB = BN = d_{hkl} \sin\theta$$

所以光程差 $MBN = MB + BN = 2d_{hkl} \sin\theta$

因此只有满足

$$2d_{hkl} \sin\theta_n = n\lambda \quad (4-8)$$

即光程差为 X 射线波长 λ 的整数倍时，发生相互加强而产生衍射。式 (4-8) 称为 Bragg 衍射方程，式中 n 为衍射级数，可取 1, 2, 3... 整数； θ_n 为衍射角。

用衍射指标 hkl 代替晶面指标 (hkl) ，可以使用通用的 Bragg 方程计算衍射面间距 d_{hkl} 。

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (4-9)$$

例如立方晶系的 d_{hkl} 为：

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (4-10)$$

当 λ 与晶胞常数 a 已知，对于发生 110 衍射的衍射角可由式 (4-11) 求出：

$$\sin^2 \theta_{110} = \lambda^2 / 2a^2 \quad (4-11)$$

四方晶系的晶胞常数为 a 和 c ， d_{hkl} 等于：

$$d_{hkl} = 1 / \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2} \quad (4-12)$$

相应的衍射角通式为：

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (4-13)$$

3. 衍射强度

晶体对 X 射线的衍射起源于电子对 X 射线的散射，在波叠加方向上的散射总结果表现为衍射。晶体由晶胞中排列不同的原子构成，原子又包含不同的电子，所以 X 射线衍射强度是各电子散射线强度的总贡献，与衍射方向和晶胞中原子分布相关。衍射方向由衍射指标 hkl 决定，晶胞中的原子分布由原子在晶胞中的坐标参数 (x, y, z) 决定，再考虑到波的叠加和引入结构因子 F_{hkl} ，可以得到晶体对 X 射线衍射强度 I_{hkl} 的表达式：

$$I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2 \quad (4-14)$$

即衍射 hkl 的衍射强度 I_{hkl} 正比于 $|F_{hkl}|^2$ ，并与由常数 K 代表的晶体大小、入射 X 射线强度、晶体对 X 射线的吸收、温度等物理因素有关。 F_{hkl} 代表晶胞中各原子散射线复合波的振幅和相位：

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4-15)$$

式中的 f_j 表示原子散射因子。实验数据不能直接得到结构因子 F_{hkl} ，只能得到结构振幅 $|F_{hkl}|$ ，结构因子与结构振幅二者间关系为：

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[i\phi_{hkl}] \quad (4-16)$$

ϕ_{hkl} 为衍射 hkl 的相位角，因此解决相位角是晶体结构测定的关键。

多晶的粉末衍射谱（衍射花样）上衍射线强度是实验测量的相对强度，除与具体测量方法及实验影响因素有关外，主要受以下六个主要因子的影响：①偏振化因子 P ；②结构因子 F_{hkl} ；③倍数因子 J ；④洛伦茨因子 L ；⑤吸收因子 $A(\theta)$ ；⑥温度因子 $\exp(-2M)$ 。粉末衍射强度的通式为：

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot J \cdot A(\theta) \cdot \exp(-2M) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (4-17)$$

式中 $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ 是洛伦茨因子与偏振化因子联合构成的 L - P 因子。

（二）物相分析

物相分析包括相定性（物相鉴定）和相定量，对催化材料的研制、生产、剖析十分重要。

1. 相定性

每种晶体的粉末衍射图（花样）上各衍射线的分布位置和强度大小，都具有一定的特征规律，它所对应的各衍射的“ d - I ”数据是每种晶体的指纹信息，用作物相鉴定的基础。物相分析就是依据实验获得的“ d - I ”数据，再参照样品的化学组成、来源，与标准多晶衍射数据互相对比以进行鉴定的工作。

催化剂或载体常是多物相的混合物，即使同一化学组成的载体，例如氧化铝，也常含有不同晶体结构的物相，它们的粉末衍射图是各单相衍射谱的复合花样，不免出现衍射线彼此重叠干扰的情况，但大体上不影响各物相特征的显现。一般情况下，衍射线强度随相应组分的含量增大而提高；高对称性的、含重原子的物相和晶态比较完全的物相，衍射花样易于出现，高分散物相不易显现衍射线。

检索通用的标准衍射 d - I 数据集有两种：①ASTM 多晶衍射数据集卡，由美国材料试验协会收集编辑而成，每一卡对应一个单相；②国际粉末衍射标准联合会 JCPDS (Joint Committee on Powder diffraction standards) 编辑的粉末衍射卡集，内容丰富、规模宏大，现已出版 42 集，化合物总数 4 万余种。每卡给出实验条件下的衍射 d - I （相对强度 I/I_1 和衍射指标）、结晶学数据、物性数据以及样品来源等。可以通过索引查对。

实验相定性步骤：①摄取样品粉末衍射图；②根据 Bragg 方程计算或使用 2θ - d 表，确定各衍射的 d_{hkl} 值；③以衍射图上最强衍射的强度 I_1 为参比计算出各衍射的 I/I_1 ，按大小值排列并与各自 d_{hkl} 相对应；④通过索引查对标准 d - I 数据卡，解释衍射图对应的物相。目前 X 射线粉末衍射仪附带的电脑都贮存有 JCPDS 的 PDF，并有自动检索功能，对所摄样品的衍射图自动给出物相鉴定结果；但是仍然需要实验人员的综合判断。

2. 相定量

多元体系单一物相 j 的某 hkl 衍射强度通式是相定量的基础：

$$I_j = \frac{K x_j}{\rho_j (\mu_m)_M} \quad (4-18)$$

式中 x_j 代表物相 j 的百分含量， ρ_j 是物相 j 的密度， μ_m 是质量吸收系数， $(\mu_m)_M$ 代表多元体系混合物的质量吸收系数， K 是实验常数。

实验相定量方法有多种，常用的是外标法、内标法、冲洗法等，都基于方程 (4-18)，依据相的含量决定于该相某衍射强度与标准参比衍射强度之比。

3. 晶粒尺寸分析

(1) 线宽法测平均晶粒尺寸 实验发现, 随试样晶粒变小其 XRD 的特征衍射线加宽, 服从 Scherrer 方程

$$D_{hkl} = 0.89\lambda / B \cos\theta \quad (4-19)$$

式中, D_{hkl} 是垂直 hkl 衍射面方向的晶粒平均厚度, nm; B 是衍射 hkl 半高宽, rad。由实验测得 B 可算出表征晶粒尺寸的晶粒平均厚度 D_{hkl} , 以及晶粒尺寸分布。

线宽法测定晶粒尺寸范围为 3~200nm。

(2) 小角 X 射线散射法 试样中电子对小角 X 射线产生的相干散射称为小角 X 射线散射 (SAXS), 可由 Guinier 近似方程描述^[11]:

$$I = Mn^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \theta^2 R_G^2\right) \quad (4-20)$$

式中, M 代表散射体晶粒数; n 是散射体中总电子数; θ 是散射角, rad; R_G 是相对于散射体电荷中心的回转半径; I 为散射体系的散射强度。当 XRD 实验取 Cu K_α 辐射, $\lambda = 0.154\text{nm}$, 且以 K_0 代表 Mn^2 , 方程 (4-20) 两边取对数, 写为:

$$\lg I = \lg K_0 - \left(\frac{4\pi^2 R_G^2 \lg e}{3\lambda^2}\right) \theta^2 \quad (4-21)$$

作 $\lg I$ 对 θ^2 图, 所得直线的斜率 α 为

$$\alpha = -\frac{4\pi^2 R_G^2 \lg e}{3\lambda^2} \quad (4-22)$$

$$R_G = 0.4183\lambda (-\alpha)^{1/2} \quad (4-23)$$

负载金属型催化剂的高分散金属粒子尺寸可以采用 SAXS 法测定。一般常假设负载的金属粒子呈球形, 于是其半径 r 为

$$r = \left(\frac{5}{3} R_G\right)^{1/2} \quad (4-24)$$

实验上收集试样在一系列散射角下的散射强度, 制作 $\lg I$ 对 θ^2 曲线, 然后按方程式 (4-22)、式 (4-23) 和式 (4-24) 计算 r 。

4. XRD 相分析在催化剂研究与生产中应用

XRD 相分析是催化剂 (材料) 研究、制备与应用的基本表征方法之一。其重要应用方向为: ① 鉴定催化材料的相结构及定量分析该相含量; ② 分析催化剂制备过程或使用过程发生的相变化, 定量分析出现的新物相; ③ 联合其他物理技术 (例如 IR、DTA、TG) 并结合催化反应数据, 表征特定相与催化反应特性间关系。

(1) 研究金属氧化物在载体上的分散 氧化铝负载氧化钼系催化剂中, 活性组分 MoO_3 的分散状态与负载量是开发这类加氢精制催化剂必须关注的问题。谢有畅等^[12] 采用 XRD 相分析方法作过系统研究, 见图 4-9。谱 a 为一工业催化剂 XRD 谱, 载体氧化铝的比表面 $170\text{m}^2/\text{g}$, 负载 MoO_3 量达 15% (质量分数), 谱图形状与纯载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱相似, 即观察不到 MoO_3 晶相峰。谱 c' 是 0.1g MoO_3 粉与 $1\text{g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面 $178\text{m}^2/\text{g}$) 机械混合样品的 XRD 谱, 呈现清晰的 MoO_3 晶相峰; 此混合样经 450°C 焙烧后得到的 XRD 谱 c , 原

有 MoO_3 晶相峰消失, 表现为与纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ XRD 谱相似的谱图, 表明在低于 MoO_3 熔点 795°C 的温度下焙烧, MoO_3 会自发分散于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面。将 MoO_3 量加大到 0.3g 与 1.0g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合, 它的机械混合样 XRD 谱和经 450°C 焙烧后 XRD 谱分别是 d' 和 d , 发现 d' 谱上仍保留为 MoO_3 晶相峰, 但变小, 而且不再随进一步加长时间焙烧而变化。实验结果说明 MoO_3 在 450°C 下没有发生 MoO_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的固相反应, 仅限于 MoO_3 在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上分散。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入不同 MoO_3 量经 450°C 焙烧后作 XRD 的残留 (显示) MoO_3 晶相量对 MoO_3 总加入量的关系曲线见图 4-10。可见曲线在总加入量轴上有一切点, 此切点值正好是密置单层模型计算 MoO_3 在该 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 (比表面 $178\text{m}^2/\text{g}$) 上的单层量, 即 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上自发分散有一阈值, 当分散超过此值后以剩余晶相存在。

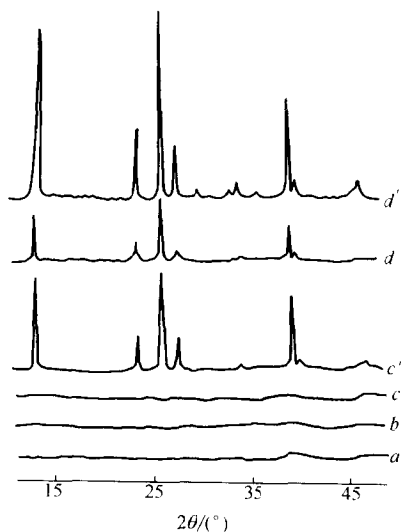


图 4-9 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ X 光衍射图

MoO_3 熔点 795°C , 密置单层量 $0.128\text{g}/100\text{m}^2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面 $178\text{m}^2/\text{g}$ 。a 工业催化剂, 含 MoO_3 约 15%;
b $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; c' MoO_3 0.10g/g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未烘;
c, c' 450°C 烘 24 小时; d' MoO_3 0.30g/g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未烘; d, d' 450°C 烘 24h

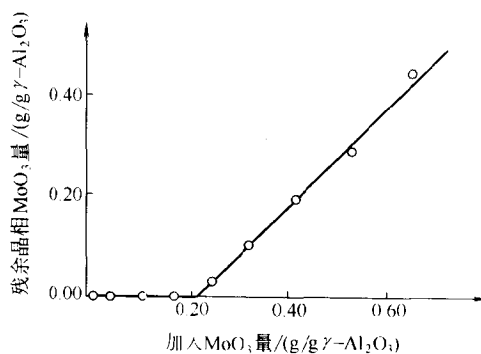


图 4-10 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焙烧后 XRD 相定量结果 (450°C , 2h)

这种金属氧化物自发分散于载体的现象, 普遍出现于 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等载体负载的催化剂体系^[13]。

(2) 研究复合氧化物固溶体 碱土金属氧化物在氧化锆上的分散状况和相互作用直接影响所制备的固体碱催化剂的性质。XRD 相分析方法研究 450°C 焙烧 CaO/ZrO_2 体系的 XRD 图见图 4-11, 当 Ca/Zr 原子比小于 0.69 时, 只显现四方相 ZrO_2 的特征衍射; 此后随 Ca 量增大, 四方相 ZrO_2 的衍射峰形加宽, 最强峰的 d 值逐渐变大。鉴于 Ca^{2+} 半径大于 Zr^{4+} , 可以认为这种现象起因于形成了 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 固溶体。实际上当进一步增加 Ca 量达 Ca/Zr 原子比大于 0.85 时, XRD 谱上除四方 ZrO_2 相衍射外, 果然出现了 $d = 0.24$ ($2\theta = 37.5^\circ$) 的 CaZrO_3 衍射, 表明高温下 ZrO_2 负载的部分 CaO 与载体 ZrO_2 固体反应生成了固溶体新相 CaZrO_3 ^[14]。

(3) 跟踪催化剂制备过程相变化 XRD 的重要催化应用是跟踪催化剂制备过程的物相

鉴定, 魏昭彬等研究双组分过渡金属氮化物催化剂的制备方法与特征是一例证^[15]。图 4-12 为共沉淀法制备的双组分氮化物的 XRD 谱, 共沉淀法制备是将第二组硝酸盐或硫酸盐的饱和水溶液加入到仲钼酸铵饱和水溶液中生成沉淀, 经过室温蒸干, 120℃烘干, 500℃焙烧制得前身物, 然后用 NH₃ 在 700℃氮化。所有实验样品都在 2θ = 37.7°、43.5°、63.4°、75.8°和 79.6°处出现 γ-Mo₂N 的特征衍射^[16], 其中 37.7°和 43.5°两峰通常归属为 γ-Mo₂N 的 (111) 和 (200) 的特征衍射, 表明所制样品主要晶相为 γ-Mo₂N, 这是 MoO₃ 被氮化的结果。引入第二组分 Ce 或 La, 样品 XRD 谱除呈现 γ-Mo₂N 特征衍射外, 还存在 Ce(MoO₄)₂ 或 La₂MoO₆ 的特征衍射, 表明 Ce 或 La 的钼酸盐不能在氮化条件下分解生成氮化物, 氮化条件下制得的样品由氮化钼和金属钼酸盐混合相组成。当第二组分为 Ti、Co 或 Zr 时, 没有观察到有关第二组分的衍射, 发现以 TiOSO₄ 作前身物氮化得到的是与 γ-Mo₂N 同属面心立方晶系的 TiN, 最强 XRD 衍射峰在 2θ = 42.7°处, 接近 γ-Mo₂N 的 (200) 衍射位置, 因此含 Ti 样品可能是生成了 γ-Mo₂N 和 TiN 的混晶。研究还发现含 Co 或 Zr 的样品不出现明显的 XRD 衍射峰, 有可能成为了相应的无定形 CoMoN_x 或 ZrMoN_x 化物。

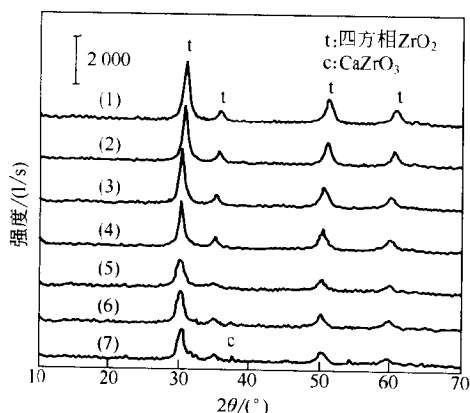


图 4-11 Ca/ZrO₂ 体系的 XRD 谱

Ca/Zr 原子比: (1) 0.116; (2) 0.246; (3) 0.298; (4) 0.358; (5) 0.693; (6) 0.854; (7) 0.942

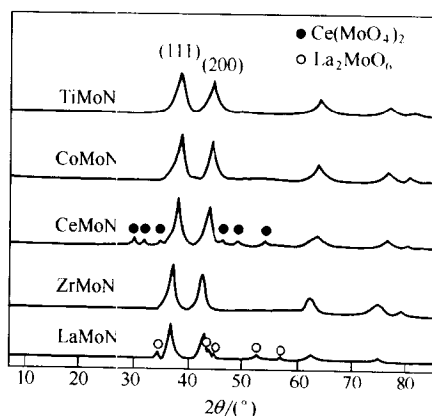


图 4-12 共沉淀法制备的双组分氮化物的 XRD 谱

(4) 合成沸石分子筛质量控制 合成沸石分子筛的质量指标主要是结晶度, 常采用 XRD 相定量方法检测。典型的 HZSM-5、丝光沸石、β沸石的 XRD 谱见图 4-13, 结晶度测量可选用前述任一相定量方法, 关键是选择特征衍射和扣除弥散的无定型硅酸铝衍射背景^[17]。作为一种相对结晶度的近似方法, 通常选择几个特征衍射, 对各衍射峰面积求和再与参比样的衍射峰面积和进行比较^[18]。

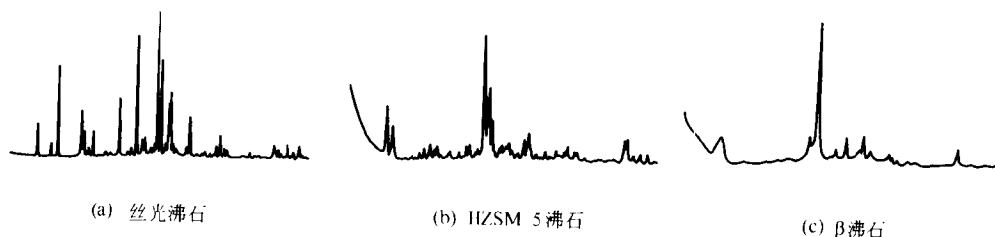


图 4-13 丝光沸石、HZSM-5、β沸石的 XRD 谱

(三) 结构表征

测定晶体结构是一项难度很大的研究工作，一般先要依据衍射图进行指标化和测定晶胞常数，再由衍射指标出现规律推导点阵型式，估计可能的空间群，用模型法求算原子在晶胞中位置^[19]。

测定晶胞常数是结构测定的第一步，也可提供有关合成沸石的一些结构特征和计算晶胞体积。通常测定样品一个或几个衍射的 d_{hkl} 值，依据下列各晶系面间距与晶胞常数间关系（方程 25~31）计算晶胞常数，而 d_{hkl} 值则由测量 2θ 通过 Bragg 方程计算或查表求出， λ 值取 $K\alpha$ 波长。为了减少测量误差，必需校正 2θ ，并选取高角度数据。 d_{hkl} 值与七个晶系的晶胞常数间关系：

$$\text{立方晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (4-25)$$

$$\text{四方晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-26)$$

$$\text{正交晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-27)$$

$$\text{三方晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)} \quad (4-28)$$

$$\text{六方晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-29)$$

$$\text{单斜晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4-30)$$

$$\text{三斜晶系} \quad \frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{1}{(1 + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\} \quad (4-31)$$

立方晶系比较简单， $(h^2 + k^2 + l^2)$ 是各衍射的加和；变量多的晶系须测若干衍射的 d_{hkl} 值，组成联立方程，采用最小二乘法计算。可以同时进行指标化（即标出各衍射的 hkl ）和晶胞常数计算。

测得沸石晶胞常数后，可以按照晶胞常数与 Si/Al 的关系求测沸石硅铝比。八面沸石硅铝比测定采用实验曲线方法，其他沸石的经验关系较少，也不易测出。其他化合物体系的结构测定参见有关专著^[20]。

二、热分析^[10]

(一) 热分析定义与基本原理

研究物质的物性参数随温度变化规律的技术，统称热分析；相同程序温度变动条件下，试样相对于热惰性参比物的温度差别变化，称为示差热分析，简称差热分析（DTA），是热分析技术的主体；在程序温度控制下研究试样因热物理化学变动发生的重（质）量变化，称为热重法（TG），在热分析技术中也占有重要地位；与差热分析相类似，以能量变化取代温度变化而作为测量对象的热分析技术，称为示差扫描量热法（DSC）。

热分析技术是动态测量为主的实验技术，可以快速、简捷、连续研究物质热致性状对温

度的函数关系，因此在跟踪催化剂制备与反应过程中的物理与化学状态变化方面，可以提供很有价值的信息，尤其与 XRD 结合，是表征催化材料物相的基本手段。

热力学上焓 H 的定义为：

$$H=U+PV \quad (4-32)$$

式中， U 为系统内能， V 为系统体积， P 为压力。根据热力学第一定律，恒压下：

$$\Delta H=dU+PdV=dQ \quad (4-33)$$

即系统对环境的吸热 (dQ) 转化为焓的增加。如果把实验样品当成一个系统，DTA 和 DSC 就是焓变的实验测定。

催化剂分析表征常用的热分析技术，主要是差热分析和热重分析。

(二) 差热分析技术

1. 差热分析曲线与 DTA 方程

两组成完全相同的热偶 S 与 R 对接为图 4-14 所示的双端热偶，如两端受热相同，整个回路处于平衡状态，两端电动势 E_S 与 E_R 相同，即 $E_S=E_R$ 或 $\Delta T=T_S-T_R=0$ ；若两端受热不同，回路热平衡状态破坏，产生温差电动势，即 $E_S-E_R \neq 0$ 或 $\Delta T=T_S-T_R \neq 0$ ，平衡指示电位差计显示相应的信号： $\Delta T > 0$ ， $T_S > T_R$ ，指示放热效应 (Exotherm)； $\Delta T < 0$ ， $T_S < T_R$ ，指示吸热效应 (Endotherm)。作 ΔT 对温度 T (或时间 t) 图，即得图 4-15 所示 DTA 曲线。

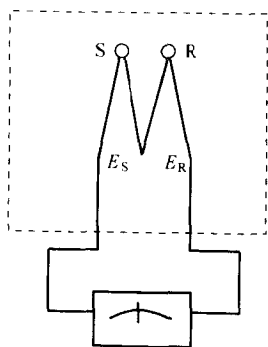


图 4-14 示差热偶

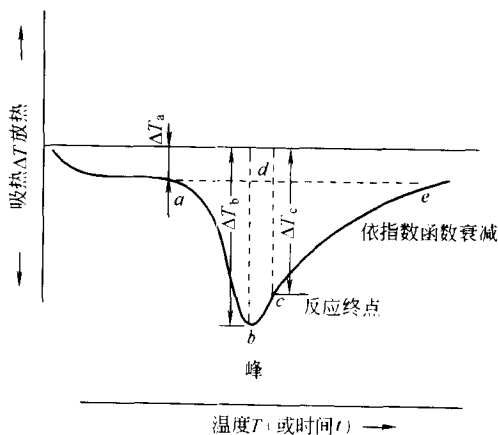


图 4-15 差热 (DTA) 曲线吸热峰

表达 DTA 曲线的方程如下：

$$\Delta Q=K \int_a^{\infty} (\Delta T-\Delta T_a) dt=KS \quad (4-34)$$

式中， ΔQ 代表总热效应； K 为有关试样导热系数和加热块与样品池几何因子的常数； S 是吸热或放热峰面积， ΔT_a 为基线位置。

恒压条件下，系统向环境的吸热转为焓增加，若试样质量为 m_s 时，则

$$\Delta Q=\Delta H \cdot m_s=KS \quad (4-35)$$

于是

$$S=\frac{\Delta H \cdot m_s}{K} \quad (4-36)$$

DTA 曲线热效应峰面积与试样的质量 m_s 和焓变 ΔH 成正比。公式 (4-34) 和公式 (4-36) 也是 DSC 的物理涵义方程。

2. 差热分析装置与实验技术

差热分析装置的构造原理见图 4-16，由试样支撑测量系统、程序温度控制系统和记录系统三部分组成，近代仪器随应用计算机的进步，改善了测量灵敏度并减小了仪器的体积。

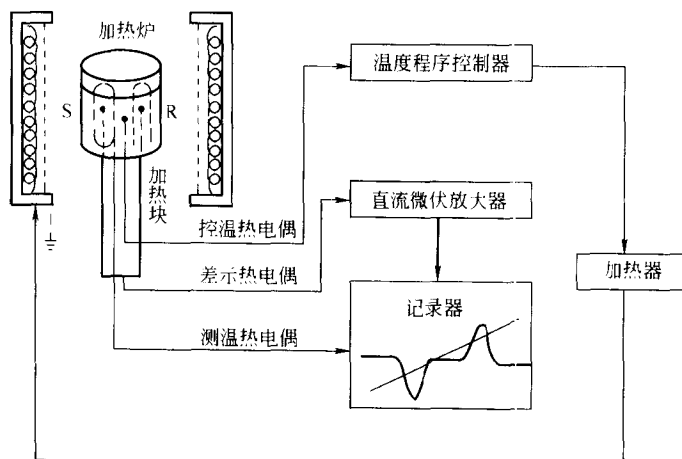


图 4-16 DTA 装置方框图

差热分析试验操作要求注意下列事项：①控制试样环境气氛，常规分析使用动态惰性气体 (N_2 、 He 等) 保护，避免试样与环境气氛作用引起错误结果；②升温速率一般选用 $5 \sim 12^\circ C/min$ ；③热偶位置应插入试样中心点；④试样颗粒度应与参比样相比拟；⑤试样样品装填取压紧方式，并与参比样相近；⑥固体催化剂试样一般在 $120^\circ C$ 预处理 2 小时。

3. 差热分析技术的催化表征应用

(1) 催化材料相鉴定 物质热致相变伴随的热效应，在 DTA 曲线上反映为特征吸热或放热峰的热谱，可用于鉴定物质的物相，或表征催化材料在制备和反应的热过程中发生相变^[21]。图 4-17 给出氢氧化铝-氧化铝典型相变 DTA 曲线。合成沸石的 DTA 曲线常可给出热稳定性信息，一般在高温段出现 1 到 2 个放热结构破坏峰，第 1 放热峰归属 AlO_4 四面体破坏，第 2 放热峰归属 SiO_4 四面体破坏，Y 型沸石的高于 $900^\circ C$ 放热峰是生成莫莱石新物相的表征。

DTA 相鉴定常与 XRD 表征相结合，并且一般用作 XRD 的前奏试验。

(2) 催化材料相定量分析 在不具备 XRD 等大型实验设备情况时，常可应用差热分析技术、依据公式 (4-34) 和公式 (4-36) 进行相定量分析。一般使用标准作图法或标准比例法，要求热谱的峰形清晰、标准样品相纯度高。

(3) 计算动力学参数 Kissinger 认为 DTA 曲线的峰温 T_p 、升温速率 ϕ 与动力学活化能 E 随实验温度 T 有函数关系^[22]：

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T)} = \frac{-E}{R} \quad (4-37)$$

式中， R 是气体常数。测量不同升温速率下的 T_p 值，作 $d[\ln(\phi/T_p^2)]$ 对 $d(1/T)$ 曲线，由直线段斜率 $(-E/R)$ 可以求算相应热效应的活化能。

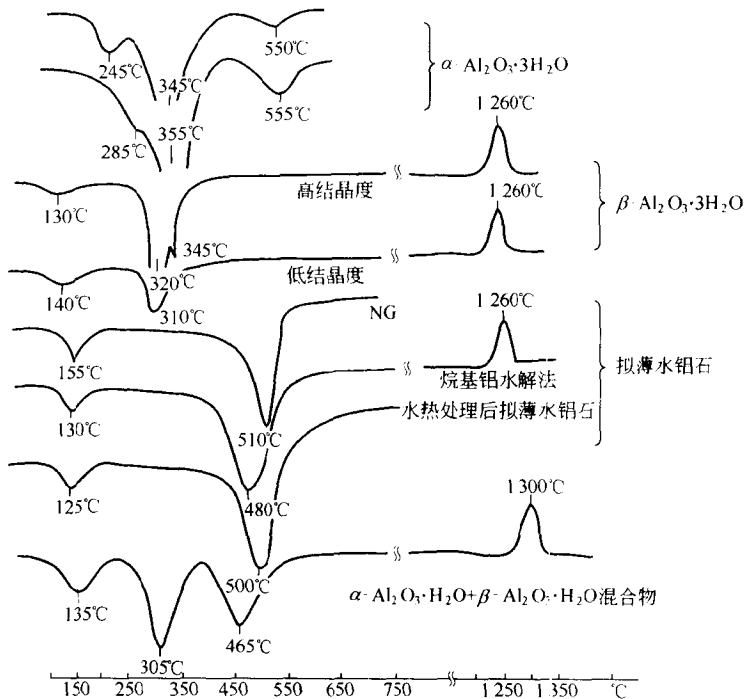


图 4-17 氢氧化铝-氧化铝相变 DTA 曲线

(4) 动态吸附与反应机理研究 脉冲微反与 DTA 联合构成脉冲热动力学装置 (PTK), 可同时获得动态吸附和反应动力学有关的热效应数据 (图 4-18), 对反应进行机理分析表征的同时, 能够进行动力学研究^[23,24]。

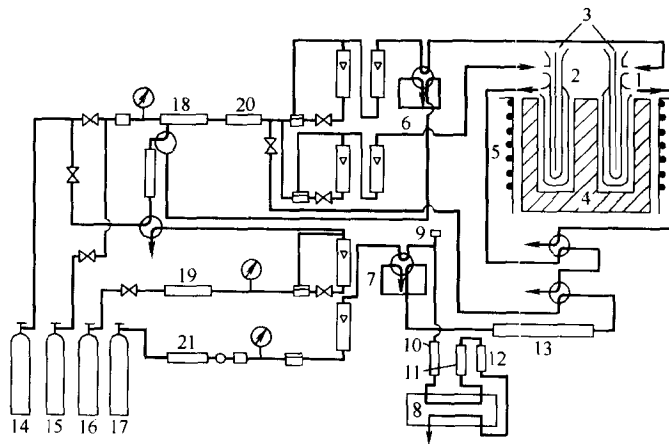


图 4-18 PTK 工作原理图

- 1-反应管; 2-参比管; 3-热偶; 4-黄铜加热块; 5-加热炉;
- 6、7-定量管; 8-热导池; 9-注射孔; 10-GDX-104 柱;
- 11-碱石棉柱; 12-5A 分子筛柱; 13-CaCl₂ 柱;
- 14-空气 (或 O₂); 15-N₂; 16-CO;
- 17-H₂; 18-反应气混合器; 19-碱石棉吸收管; 20、21-硅胶干燥管

(三) 热重分析技术

1. 热重 (TG) 曲线

在程序温度控制条件下, 使用热天平测量试样物质受热分解发生重(质)量变化的技术, 称为热重(TG)法, 实验重(质)量变化对温度的曲线是热重曲线(图 4-19), 即

$$w = f(T) \quad \text{或} \quad w = f(t) \quad (4-38)$$

式中, w 代表失重。按照国际热分析协会 (ICTA) 对 TG 曲线的定义, 平台部分 [图 4-19 (a) 的 AB 段] 质量基本不变, 热天平可检测重(质)量变化起始(转折)和重(质)量变化累积达最大值的温度分别是起始温度 T_i 和终止温度 T_f , 此两温度间 ($T_i \sim T_f$) 温区称为热重反应区间, 两平台间的垂直距离称为阶。物质热致物理化学变化引起重(质)量变化, 必在 TG 曲线上显现相应的阶, 阶的温度区间则对应不同物质的热致分解, 是鉴定变化的定性依据; 阶高代表重(质)量变化程度, 是定量计算的依据; 阶的斜率与实验条件有关, 给定条件下则决定于失重速率, 因此可据以进行动力学计算。

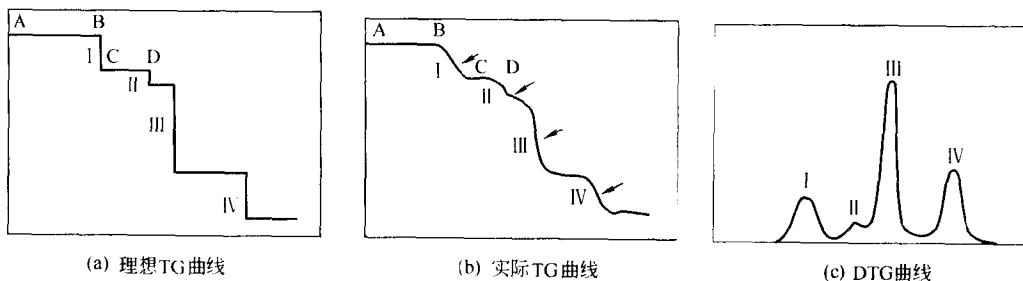


图 4-19 物质失重测量曲线

试样物质的失重(质)反应决定于温度, 为一依赖温度的速率过程, 因此不一定在某特定温度下失重, 而在某一温度范围失重, 因而一些失重多阶反应会发生重叠, TG 曲线呈非清晰理想平台的交叠曲线 [图 4-19 (b)], 拐点不清, 不易辨出失重起始温度。为克服这一缺点, 对热重曲线进行一阶导数处理, 得到微分型热重曲线 [图 4-19 (c)], 称为导数热重曲线 (DTG), 即 dw/dt (热失重速率) 与温度 T (或时间 t) 的函数关系。

2. 热重分析仪与实验技术

热重分析仪由程序温度控制系统、热天平和记录数据处理系统三部分构成, 前者与 DTA 装置相同, 关键设备是热天平, 因其灵敏度高而有常量与微量两种热重分析仪。微量热重分析仪采用具有光电检测元件和张丝结构的自动平衡技术, 可在称样载荷毫克级时感量达 0.01mg 。

热重分析实验注意事项基本与 DTA 实验相同, 另需注意的有: ①底装式热天平因样品池放于石英管中, 管壁容易产生静电, 须防止因此造成称量失灵; ②正确进行空白实验, 获得较理想基线; ③正确判别 TG 曲线上失重点, 对于多阶重叠的失重阶轮廓不清者, 应采用 ICTA 推荐的两翼切线法, 或使用 DTG 方式; ④合理进行温度和称量标定, 尤其后者, 最好使用标准物质的热重实验对照砝码标定。

3. 热重分析技术应用

(1) 结晶水或热化学生成物定量分析 由含结晶水试样的 TG 曲线直接获得失水率 ($w\%$), 按下式计算结晶水分子数 (n):

$$w\% = \frac{18n}{M+18n} \times 100\% \quad (4-39)$$

式中， M 为试样不含结晶水的相对分子质量。

金属氧化物或负载金属催化剂，加氢还原过程会还原失重，由 TG 曲线的失重百分数得到的活性组分还原度，按反应方程可获得负载金属含量或可还原的热化学生成新相含量。

(2) 动力学计算 积炭催化剂的 DTG 曲线直接提供了烧炭速率 (dw/dt) 与温度关系，可以方便地进行催化剂烧炭和失活动力学研究。与此相类似，可以方便应用 DTG 于研究金属催化剂的还原动力学。

(四) 热分析技术催化应用举例

1. 表征催化剂制备过程分解温度与化学变化

DTA 曲线吸热和放热峰指示化合物的分解温度和结构破坏与新相生成温度。魏昭彬等在制备氮化物相同条件下，使用 DAT 技术分析了共沉淀法制备双组分金属氧化物氮化过程，其差热分析结果见图 4-20。427K (154℃) 左右的吸热峰是脱附物理吸附水的贡献， MoO_3 转化为 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 过程中，不同样品分别在 513K (240℃)、643K (370℃) 和 743K (470℃) 处出现的三个放热峰是 MoO_3 在氮化过程中经历不同中间产物的反映，其中 470℃ 放热峰由 MoO_3 被还原为 MoO_2 所引起； MoO_3 最终在 943K (670℃) 完成向 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 的转变。 MoO_3 中加入 3% 第二组分必然影响样品的氮化过程，DTA 分析给出明确信息。含 Ti 或 Ce 的样品，氮化过程没有出现中间吸-放热峰；而在 928K (655℃) 和 933K (660℃) 分别出现类似 MoO_3 向 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 转化的吸热峰；含 Zr、La 或 Co 的样品分别显示出过渡的放热峰：653K (380℃)、698K (425℃) 或 733K (460℃)，经历相类似的 MoO_3 氮化过程，最后于 928K (655℃)、928K (655℃) 或 878K (605℃) 完成氮化。第二组分的加入使 MoO_3 氮化温度移向低温，即促进氮化。

烧脱沸石分子筛原粉中胺类模板剂是生产合成高硅沸石分子筛的必要步骤，研究其脱胺过程化学对正确选择工艺条件从而保证产品质量十分重要。图 4-21 是 β 沸石原粉脱胺的 DTA 和 TG 跟踪图，表现出四个显著热效应失重区：I 区 25~150℃，对应有吸附水的脱附 DTA 吸热峰，失重 2.02%；II、III、IV 区分别为 15~277℃、277~377℃、377~550℃ 范围，各自都对应有放热 DTA 峰，失重分别为 3.24%、3.64% 和 6.52%。经与红外吸收

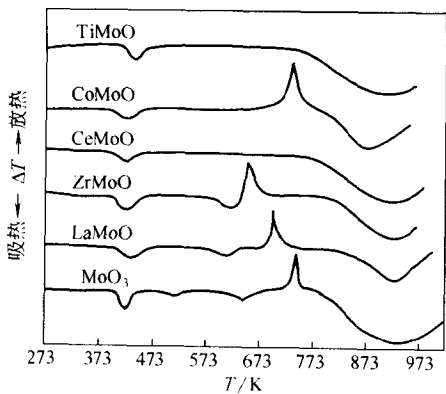


图 4-20 共沉淀法制备的双组分氧化物氮化过程的 DTA 谱

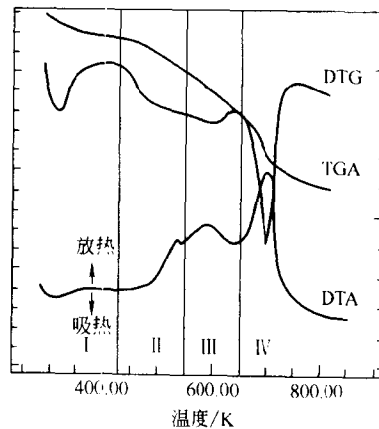


图 4-21 β 沸石原粉 TG-DTG-DTA 曲线 (空气流速 40mL/min)

光谱表征结果关联, 表明 II 区氧化放热峰是模板剂 TEABr 氧化降解的贡献, III 区放热峰起源于酰胺生成, IV 区放热峰则是酰胺的完全分解, 这三个过程是质量减少的反映, 最终形成富含酸中心的 β 沸石活性表面。

2. 研究催化剂活性相组成与制法关系

烃类蒸汽转化催化剂多数由 Al_2O_3 负载过渡金属化合物构成, 其热稳定性和催化性能与制备方法密切相关。 NiO/Al_2O_3 是这类催化剂的典型代表, 通常在约 $1000^\circ C$ 高温下 NiO 与载体 Al_2O_3 生成有利于活性持久的 $NiAl_2O_4$ 尖晶石结构。为了比较不同制备方法催化剂的活性相量, 热重分析是优选的研究方法。图 4-22 给出两个组成相似催化剂的还原 TG 图, 可见两条曲线虽然相似, 但由 $760^\circ C$ 开始的 $NiAl_2O_4$ 还原失重计算, $2^\#$ (809) 催化剂和 $1^\#$ (810) 催化剂的镍铝尖晶石量分别为 87.9% 和 73.9%, 显示 $2^\#$ 催化剂的制备方法优于 $1^\#$ 催化剂^[25]。

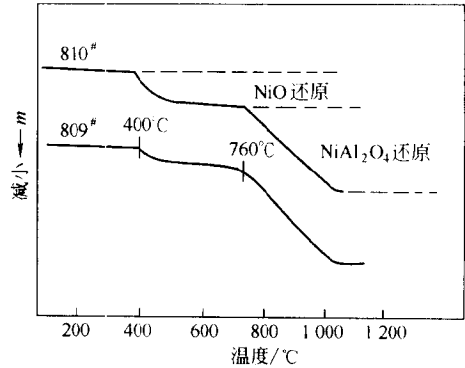


图 4-22 不同于混法制备的 NiO/Al_2O_3 催化剂的还原 TG 曲线

3. 确定催化剂焙烧温度

热重分析甲醇蒸汽转化催化剂 $Cu/Zn/Al_2O_3$ 的前身物, 表明 $250^\circ C$ 和 $540^\circ C$ 失重峰分别归属于铜、锌、铝盐的分解转化为氧化物, 超过 $540^\circ C$ 生成不利于甲醇蒸汽转化的尖晶石, 因此所研究的催化剂焙烧温度选定为 $540^\circ C$ ^[26]。

煤矸石的主要成分是高岭石, 热化学处理对其作为催化剂材料的应用有很大影响, 图 4-23 所示为煤矸石与 Na_2CO_3 共热处理物的 DTG 图, 表明单一 Na_2CO_3 (曲线 c) 在 $800^\circ C$ 前是稳定的, 单一煤矸石 (曲线 b) 在 $500^\circ C$ ($773K$) 左右脱水失重, 而煤矸石加 Na_2CO_3 (曲线 a) 则在 $830^\circ C$ ($1103K$) 表现为一强失重反应过程, 这是高温下煤矸石所含高岭石中硅铝氧化物与 Na_2O 的强热反应与耦合的 Na_2CO_3 分解释放 CO_2 生成 Na_2O 强反应的贡献^[27], 反应的结果是生成了活性的硅铝酸钠, 为进一步转化为结晶硅酸铝准备了条件。

4. 催化剂中毒研究

热分析技术可以对催化剂非永久中毒提供有益信息。王琪、张维新研究常压气相合成三

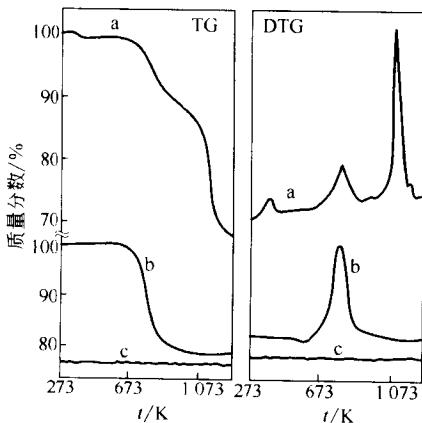


图 4-23 煤矸石、 Na_2CO_3 及混合物的 TG-DTG 曲线
a 煤矸石与 Na_2CO_3 混合物 ($n_{Na_2CO_3}/n_{SiO_2}=1.9$);
b 煤矸石; c- Na_2CO_3

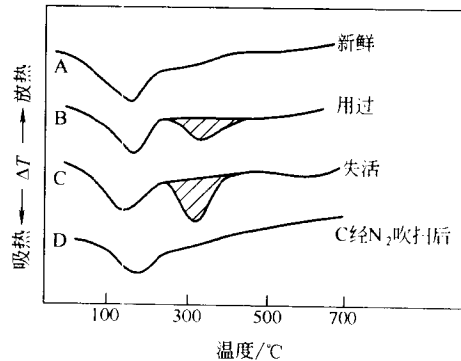


图 4-24 三聚氯氨催化剂的 DTA 曲线

聚氯氰催化剂失活机理热分析曲线见图 4-24。新鲜催化剂（曲线 A）只显示 110℃ 脱水吸热峰，使用后降活催化剂的 DTA 图（曲线 B）除脱水吸热峰外，又在 330℃ 处出现一吸热峰，它与完全失活催化剂的 DTA 图（曲线 C）相似，说明催化剂活性下降与失活因素有关。380℃ 氮气吹扫失活催化剂 4 小时并跟踪 TG 分析，证明在此过程中产生失重，处理后催化剂的 DTA 图为曲线 D，并且基本恢复活性。因此推断该催化剂的失活系由表面覆盖污染物引起，而污染物则为可被 N₂ 吹扫脱除的多聚物^[28]。

三、气体色谱技术^[29~31]

（一）气体色谱原理与实验技术

1. 气体色谱实验流程及基本原理

色谱技术问世 30 多年，已为研究固体表面性质、催化与吸附过程开发了诸多方法，成为多相催化剂表征的常用技术。气体色谱用于研究有关催化剂性质的内容见表 4-2。

表 4-2 气体色谱研究固体催化剂性质

气-固体系平衡与动力学	总表面积与选择表面积
测定吸附等温线	吸附剂-吸附质相互作用
吸附热力学函数	固体上吸附质-吸附质相互作用
表面吸附势	固体表面反应
表面酸性	催化过程

气体（流动相）流经色谱柱中多孔吸附剂或催化剂床层（固定相）时，产生多种基元过程，如果流动相的气体由多组分构成，则各组分依据其在固定相上不同吸附系数而按各自的特定速率通过固定相，于是得到一系列分离的谱峰。图 4-25 示出可研究催化剂性质的气体色谱流程，在试验条件下可以脉冲或连续进样。催化剂（或吸附剂）研究一般要求：①载气流速应高度稳定，色谱柱压梯度降至最小，保证载气纯度；②使用专用的多通阀进样，按

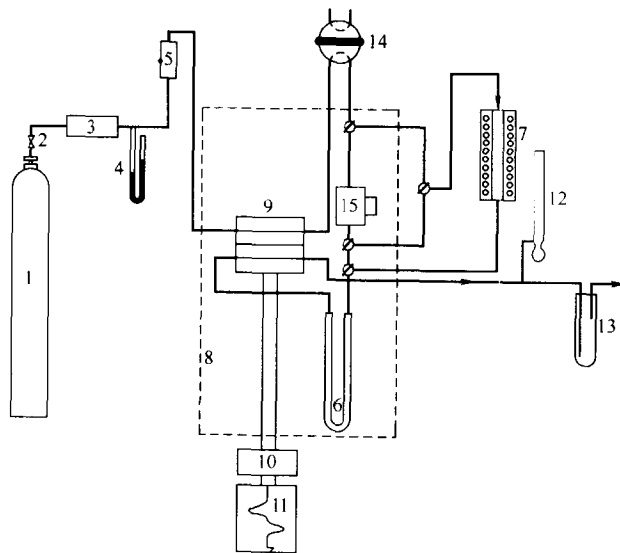


图 4-25 可研究催化剂性质的气体色谱流程

- 1—载气；2—针阀；3—净化系统；4—压差计；5—流量计；6—色谱柱；7—微反；
8—恒温箱；9—检测器；10—桥路；11—记录器；12—流量计；
13—冷阱；14—气体进样器；15—液体进样器

“无限稀浓度”范围确定进样量，以保证等温线的线性过程和易于研究气-固界面的平衡行为；③采用简单色谱柱，催化剂粒径应小于柱直径的 15%~20%；④柱温稳定性 0.2~0.3K；⑤使用热导池作微分检测器时，工作环境宜高于柱温，氢-氮载气可获得与被测物质的大比导热系数差，对于相同进样量的被测物质，色谱峰面积与柱的理论板数平方根和保留体积倒数成反比“无限稀浓度”情况时，应使用火焰离子化检测器，对有机物表现高灵敏度，但对 N₂、H₂O、O₂、CO₂、NH₃、SO₂、NO 等无机组分灵敏度差，要求 He 作载气。

2. 研究吸附与催化的气体色谱技术

研究吸附与催化的气体色谱技术有^[32]：①洗脱（冲洗）技术与顶替技术；②迎头（前沿）分析；③热脱附技术；④脉冲及脉冲断流技术。

(1) 洗脱技术 向恒速载气流中非连续脉冲注入吸附质，后者在作为固定相的吸附剂表面上多次交替吸附-脱附和在两相间分配，获得近高斯分布状的色谱图（图 4-26），从中可见洗脱色谱峰的各保留值特征量。表征色谱峰的参数为：峰面积 S_{peak} 、峰高 h 、峰高与保留时间 t_R 的乘积 ht_R ，半高峰宽 $w_{1/2} = 2\delta(2\ln 2)^{1/2}$ 和标准偏差 δ ，其中 δ 是由色谱图直接得到的“基元”参数，等于峰的基线宽 w 的 1/4，它与半高峰宽之比可判断色谱峰呈高斯形的程度， $w/w_{1/2}$ 比值在 1.60~1.73 间时，近似认为峰高对称。

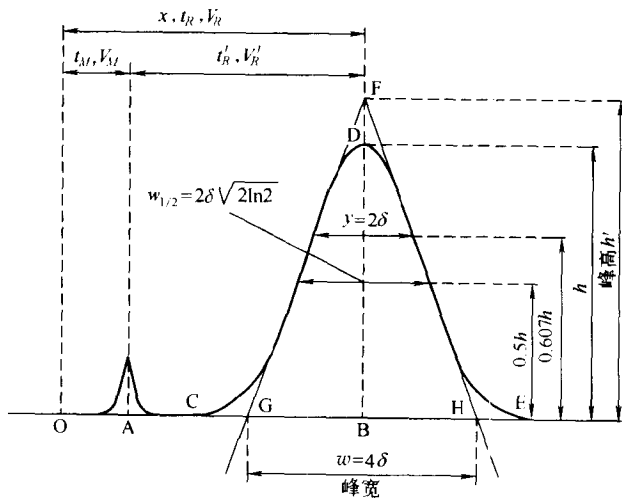


图 4-26 洗脱色谱峰各保留值

- O—注入样品；A—出现载气峰；B—吸附质峰； δ —标准偏差； t_R —未修正的保留时间； t_M —载气保留时间； t'_R —修正的保留时间； V_R —保留体积； V'_R —修正保留体积； V_M —气体滞留体积（死体积）； w —基线处峰宽

稳定条件下色谱峰的流出时间是给定体系的特征值，即保留时间。给定吸附质的保留时间 t_R 与中性的载气保留时间 t_M 之差，定义为修正保留时间 t'_R ：

$$t'_R = t_R - t_M \quad (4-40)$$

t'_R 值决定于柱出口处载气的体积流速 F_c (mL/min)，后者则与柱温、环境压力有关。保留时间与体积流速的乘积 V_R ：

$$V_R = t_R F_c \quad (4-41)$$

称为保留体积，即从进样到峰顶载气流经色谱柱的体积， V_M 是未吸附气体（载气）的保留

体积 ($=t_M F_c$), 即死体积, 所以固定相上留有吸附质时载气流经色谱柱的修正保留体积 V'_R 为:

$$V'_R = t'_R F_c = (t_R - t_M) F_c = V_R - V_M \quad (4-42)$$

保留比

$$R = V_M / V'_R = t_M / t_R \quad (4-43)$$

表述为平衡时停留死体积的时间与停留死体积及吸附剂的时间比。

273K 时单位质量吸附剂的修正保留体积称为比保留体积 V_k :

$$V_k = (V_R - V_M) / m \quad (4-44)$$

式中 m 为吸附剂或催化剂的质量, g。单位面积的比保留体积称为净保留体积 V_s , 即

$$V_s = V_k / S_g \quad (4-45)$$

式中, S_g 是吸附剂的比表面, m^2/g 。

方程 (4-43) ~ (4-45) 是重要的保留理论的基础, 由 V_k 和 V_s 可以计算许多物理化学参数值。

(2) 前沿 (迎头) 技术 向恒速载气流连续注入一定浓度吸附质, 使其在色谱柱内流动相与固定相间进行分配, 当流动相中吸附质浓度也达恒定时, 没有峰的展开, 于是得到一 S 形前沿作先导 (迎头) 的平衡浓度分布图 (图 4-27), 图中前沿部分和平衡部分分别反映吸附剂对吸附质的吸附与吸附平衡, 当流动相切换为纯载气时, 即得后部脱附曲线。

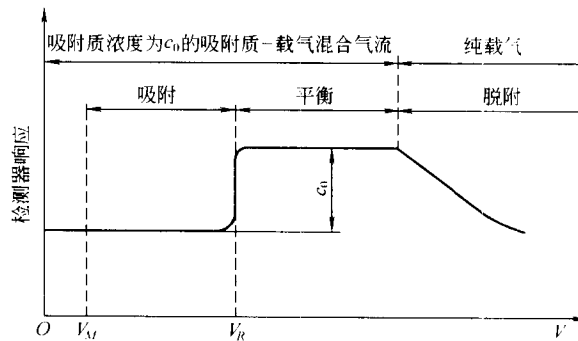


图 4-27 单组分迎头色谱 (显示吸附、平衡和脱附三阶段)

前沿 (迎头) 色谱很适于等温线研究。将洗脱技术与前沿分析相结合得到平阶洗脱技术^[33], 尤适研究载气中高吸附质分压下的吸附等温线。

当用一种可以顶替吸附剂表面上最强吸附组分的可吸附物, 取代纯的惰性载气而对吸附剂进行洗脱时, 则被洗脱下的组分又可顶替吸附能力较它为弱的另一组分, 依此类推, 每一组分皆可形成一恒浓度色谱带, 表现为对应各组分的阶式色谱图 (图 4-28)。这种强吸附物洗脱法称为顶替洗脱技术^[54], 对于研究催化剂表面对混合物各组分吸附性质颇为有用^[35]; 但要求必须可逆吸附, 否则不能应用。

(3) 热脱附技术 在给定温度和惰性载气流下先进行气相吸附, 然后在较高温度下使已吸附组分脱附并进入载气流。脱附温度由吸附质-吸附剂相互作用性质决定。常使用程序升温, 即色谱与热分析技术结合办法热脱附, 可以进行吸附和催化动力学研究、测定表面活性及金

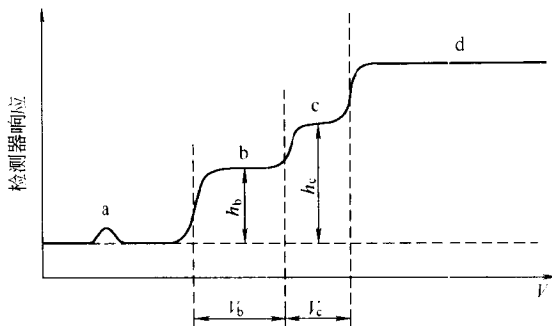


图 4-28 顶替色谱图

属表面积等选择表面积。

热脱附色谱法有三种主要实验方法：

① 常压混合气流热脱附 按一定比例混合的氮（或氢）载气与吸附质气体（如氮）室温下恒速流经热导池参考臂、样品吸附管、热导池测量臂，记录得到色谱基线；将样品吸附管置于例如液氮低温环境，记录得到吸附峰和吸附达平衡后的基线；再将样品吸附管重新恢复到室温，记录得到脱附峰和脱出后的基线。混合气流热脱附流程见图 4-29。

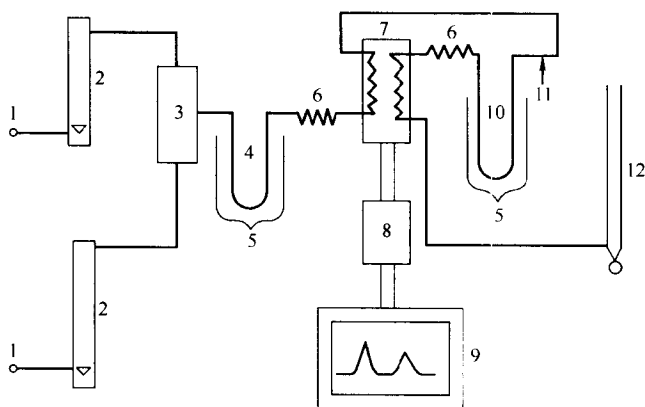


图 4-29 混合气流热脱附色谱法流程

1—针形阀；2—流速计；3—混合器；4—净化管；5—杜瓦瓶；6—热交换管；7—热导池；
8—直流电桥；9—记录器；10—吸附管；11—进样器；12—皂膜流速计

② 加压混合气流热脱附 固定混合气比例但改变体系压力，可以实现动态条件下的相对压力变化。应用这种办法于热脱附技术即为加压热脱附法，分析实验流程与常压混合气流热脱附法类似。这种实验技术适用于孔分布分析。

③ 纯载气流热脱附 实验流程见图 4-30。实际是将常压混合气流热脱附法的吸附和脱附过程分开，实现被吸附组分在纯载气冲洗下脱附，有利于克服常压混合气流热脱附法不易宽范围调节相对压力的缺点，适合分析催化剂孔分布。

(4) 脉冲与脉冲断流技术 脉冲色谱技术是向恒流速载气中脉冲注入吸附质、获得由相反方向两迎头色谱曲线边界线包围的色谱峰（图 4-31），可采用迎头色谱特征点法（Frontal analysis by characteristic point method, FACP）计算平衡压力与吸附量，即通过测量迎头色谱图上不同高度 h_i 对应的阴影面积 A_i 而找到等温线上浓度 c_i （或平衡压力 p_i ），而确定

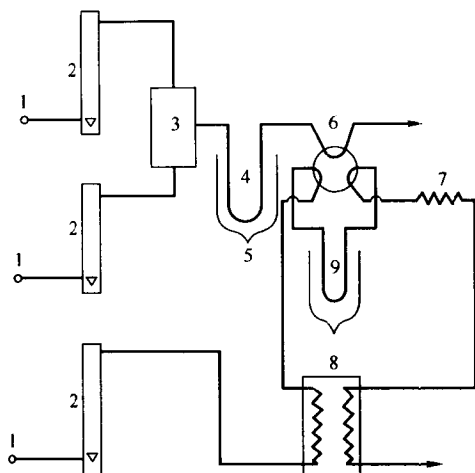


图 4-30 纯载气流热脱附法流程

1—针形阀；2—流速计；3—混合器；4—净化管；5—U形管；
6—六通阀；7—热交换管；8—热导池；9—吸附管

该色谱图对应的等温线。因为迎头色谱图（图 4-31）的阴影面积 A_i 大小与该色谱图由基线量起到某平台高度 h_i 有关（例如高度 OD 对应的面积 ODBC 大于高度 OE 对应的面积 OEFC），而对应于阴影面积 A_i 的等温吸附量 a_i 又由流经色谱柱的吸附质浓度 c_i 决定的相对压力（即 $c_i = p_i / p_0$ ）所决定，因此通过迎头色谱图上数个不同高度特征点可以找到等温线上对应数个特征浓度点而确定等温线^[36]。这种方法研究吸附，一般只适用于测定表面积^[37]。

脉冲色谱研究催化剂反应性质具有操作简单、快速、处理方便的优点，适于评价催化剂活性、研究催化反应机理和对一级反应给出有意义的动力学信息。但脉冲技术不能保证稳态过程，难以做严格动力学研究。使用脉冲技术时，应十分重视选择脉冲输入体积与装填催化剂体积的比例。

脉冲注入色谱柱经一定时间后，切断载气（断流操作）一段时间，再重新通入载气，如此反复进行，柱后记录得如图 4-32 所示产物断流色谱峰^[38]。脉冲断流色谱上显示锐峰反映产物对催化剂呈弱吸附；较强吸附产物则须多次断流操作方可流出。

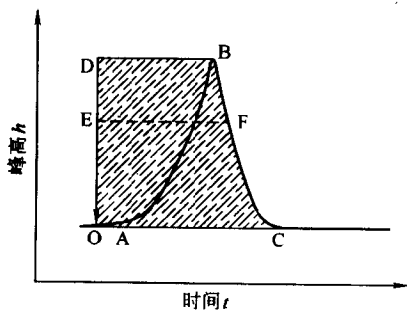


图 4-31 脉冲色谱峰和迎头色谱曲线脱附段

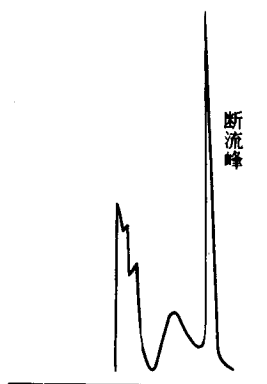


图 4-32 断流催化色谱峰

(二) 气体色谱用于吸附研究

1. 固体比表面积测定

色谱测定固体比表面积方法分为三类：①吸附等温线-BET 法计算比表面^[39~42]；②保留体积算法；③第二维里系数(virial coefficient) B_2 和第三维里系数算法。实验技术主要采用热脱附法和迎头色谱法^[37]。

(1) 热脱附法测比表面 热脱附法测定比表面的方法简单，灵敏度高，可测比表面范围广(0.01~1000m²/g)；如对具有同一种孔结构的吸附或催化材料进行比表面测定，不需要色谱平衡。实验测量原理流程见图 4-29。因为热脱附峰颇为对称，可用以计算某一合适相对压力下的氮吸附量 a 。以混合气中含吸附质(如 N₂) 的某一组成下进行一次实验，即得吸附等温线上一点，吸附量 a 可由脱附峰面积按下式计算：

$$a = A(F_m / F_{cal})K \quad (4-46)$$

式中， F_m 和 F_{cal} 分别是混合气体积流速和校正混合气体积流速， K 是仪器常数。吸附分压 p 按 (4-47) 式计算：

$$p = \left(\frac{F_{ads}}{F_m} \right) \cdot p_b \quad (4-47)$$

式中， F_{ads} 是吸附质体积流速， p_b 是气压计的指示压力。

测得吸附质蒸气分压 p 及对应的吸附量 a 后，即可根据 BET 方程计算饱和和单层吸附量 a_m 和比表面积。

(2) 迎头色谱法测比表面 迎头色谱法实验流程示于图 4-33，它由载气流速调控与测量、吸附质饱和汽化器及调控和检测器三部分构成。载气分为三路：I 路输送吸附质，II 路为稀释气，III 路用作检测器的平衡气和脱附洗脱气。吸附质可以是苯、正己烷、正庚烷等有机烃。

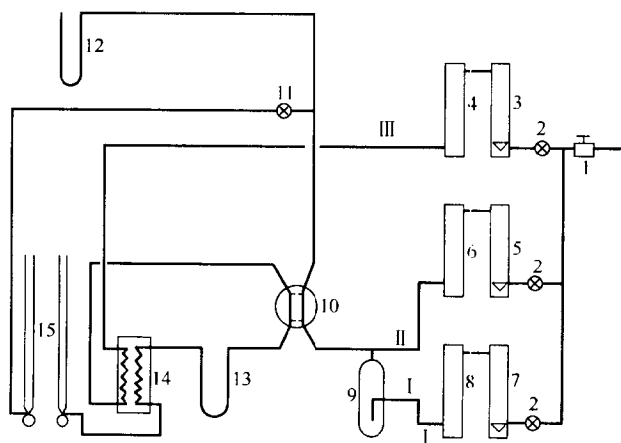


图 4-33 迎头色谱法流程图

1—稳压阀；2—三个针形阀；3、5、7—流量计；4、6、8—干燥管；9—饱和汽化器；10—四通阀；
11—阻力阀；12—压力计；13—吸附管；14—热导池；15—皂膜流速计

计算比表面积方法包括按特征点法由色谱图上不同高度 h_i 计算相对压力 p_i/p_0 和吸附量 a_i ，然后按 BET 公式算出比表面。

(3) 保留体积法测比表面^[43,44] 理想平衡色谱理论定义比保留体积 V_R 与色谱柱中吸附剂的比表面积 S_g 有正比关系

$$V_R = V_s S_g \quad (4-48)$$

或

$$S_g = V_R / V_s \quad (4-49)$$

式中, V_s 是单位面积的净保留体积, 恒温条件下对所研究的吸附质-吸附剂体系为一常数, 是亨利定律适用范围内吸附能的表征, 因此本法只适用于结构和化学性质相似的各吸附剂。实验上宜采用参比样依式 (4-49) 按比较法测定比表面。

实际上, 在恒载气流速和恒温条件下, 并且待测样品与参比样的吸附热相差较小时, 可以利用以下关系测定吸附剂比表面:

$$\frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{S_{g2}}{S_{g1}} \quad (4-50)$$

式中, t'_{R2} 和 t'_{R1} 分别是试样和参比样的修正保留时间, S_{g2} 和 S_{g1} 分别是试样和参比样的比表面。

2. 吸附等温线测定

测定完全等温线是进行孔分布分析的基础。尽管静态吸附法一直是多孔固体等温线测定的基本方法, 但对多数接近实际化工过程较高温度和压力条件下研究吸附时, 动态法较为适宜; 对于表征小表面积 ($1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$) 介孔固体孔结构, 动态法也比静态法测量误差小, 而且已经发现色谱技术可以测定 Brunauer 的各种类型吸附等温线^[45]。

色谱法测定吸附等温线的理论原理与测定比表面相同, 创造近似无限稀释条件下实现洗脱色谱的实验条件是: ①采用合适的载气流速; ②吸附剂 (或催化剂) 样品颗粒尺寸与形状均匀, 色谱柱充填均一; ③测量温度相对较高。符合上述要求情况下, 可以减少色谱的扩散展宽与动力学展宽, 获得较理想的色谱图。

热脱附法仍是测定吸附等温线首选的色谱技术, 但用此种方法提高 p/p_0 到 0.90 以上, 由于热导池检测混合气主体组分 N_2 的灵敏度大为降低, 严重偏离检测信号与实际 N_2 量的线性关系, 难以获得完全等温线。采用如图 4-30 所示纯载气流热脱附法, 使吸附和脱附气路分开, 被吸附的吸附质氮气 (或其他气体) 由纯载气洗脱脱附, 可以克服上述缺点, 实现 $p/p_0 \approx 1.0$, 因而是较理想便捷的实验方法。

迎头色谱法可以用以实现等温线测量, 尤其迎头色谱特征点法测得吸附等温线比较准确, 但测定等温线脱附较为烦琐, 需要先用吸附质饱和待测样品满足 $p/p_0 = 1$, 然后变动通过饱和汽化器的载气流速 F_{c1} 和稀释气流速 F_{c2} , 降低 p/p_0 到下点的相对压力要求值, 平衡后进行脱附, 再从脱附曲线段计算吸附量 a 。

(三) 色谱技术表征催化剂表面性质

1. 化学吸附-常规色谱表征技术

(1) 催化剂吸附热测定 色谱法是由动力学数据测定吸附热的主要实验技术。使用脉冲色谱技术, 在吸附质分压很低条件下, 测量吸附质在所研究催化剂上不同温度的比保留体积 V_R , 作 $\lg V_R$ 对 $1/T$ 图, 取其斜率 $\Delta H_a/2.3R$, 按照公式 (4-51) 可计算吸附热; 作 $\lg (V_R/T)$ 对 $1/T$ 图, 取其斜率 $q_s/2.3R$, 依照公式 (4-52) 可计算出吸附等容热。

$$\lg V_R = \Delta H_a/2.3RT + B \quad (4-51)$$

$$\lg\left(\frac{V_k}{T}\right) = \frac{q_{st}}{2.3RT} + B \quad (4-52)$$

两式中, ΔH_a 为吸附焓变即吸附热, q_{st} 是吸附等容热, B 是一常数^[16,17]。

(2) 催化剂表面酸性表征 NH_3 和吡啶、脂肪胺、喹啉、苯都可在 B 酸和 L 酸中心上吸附, 但 2,6-二甲基吡啶只吸附于 B 酸中心^[18], 因此可用这些吸附质化学吸附-色谱法单测 B 酸中心量和总酸量后, 通过差减法得知 L 酸量。一般以化学吸附碱性吸附质在催化剂上的脱附温度、吸附热或脱附活化能表征固体酸中心的强度。

表征酸性的实验色谱技术大多采用迎头色谱法和程序升温脱附法 (TPD)。氨吸附迎头色谱测酸性的实验设备流程与图 4-33 类似, 典型的实验操作程序为: ①空气或 He、Ar 等载气流下预处理催化剂样品, 脱除可挥发组分; ②降温到适宜氨吸附温度 (如 $20\sim 25^\circ\text{C}$), 向载气流注入氨以进行 NH_3 吸附, 待催化剂样品饱和吸附氨后, 色谱柱即流出氨而记录为迎头色谱曲线 (图 4-34 之 AB), 色谱出现平台, 切断氨流, 载气脱除物理吸附氨, 直到谱图出现基线; ③程序升温 ($500\sim 700^\circ\text{C}$) 热脱附化学吸附氨。图 4-34 为典型氨吸附迎头色谱图, 曲线 AB 代表氨吸附前沿, CD 代表氨脱附, A_1B_1 和 CD_1 代表固体酸不吸附的前沿, NH_3 吸附的总量与面积 A_1B_1BA 成正比, 物理吸附 NH_3 与面积 CDD_1 成正比, 上述两面积差与化学吸附氨成正比, 对应于脱附曲线 EFG 的面积。从 EFG 曲线到基线画出对应的各中间温度, 由相对应的确定温度下的面积算出确定温度范围内的氨化学吸附量, 依此即可测定酸中心的强度分布。

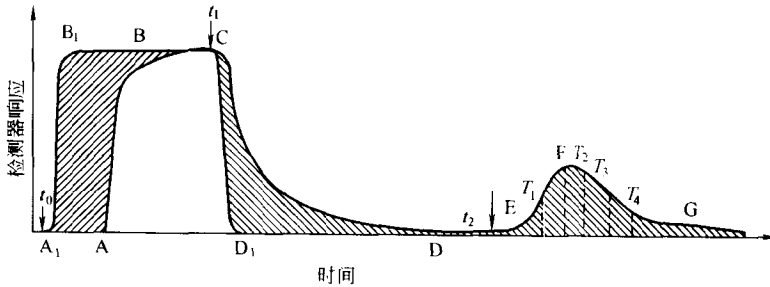


图 4-34 典型氨吸附迎头色谱图

(面积 A_1ABB_1 对应于 NH_3 总吸附量, 面积 D_1CD 对应于氨的物理吸附量, 热脱附峰面积 EFG 对应于化学吸附氨量)

氨吸附量 a_{NH_3} ($\mu\text{mol/g}$) 由方程计算:

$$a_{\text{NH}_3} = \left(\frac{KF_c}{mu_1}\right)S \quad (4-53)$$

式中 F_c 为载气体积流速, mL/min ; m 为催化剂试量质量, g ; u_1 为记录器走纸速率, cm/min ; K 是检测器常数, $\mu\text{mol}/(\text{mL}\cdot\text{cm})$; S 为色谱图上面积 A_1ABB_1 (氨吸附总量)。

NH_3 -TPD 法是固体酸常规表征酸强度分布的方法, 实验操作程序类似迎头色谱法。图 4-35 是分子筛的 NH_3 -TPD 谱, 可以作为一般 TPD 谱的代表, 基本原理见本章相关部分。

(3) 催化剂中金属分散度与选择表面积测定 催化剂中金属和活性相分散度测定方法, 有电子显微术、磁化率、小角 X 射线散射、静态化学吸附法等, 化学吸附与色谱技术结合的动态法应用最为广泛。

测量催化剂活性相的实验色谱技术, 可采用脉冲法、迎头法和脱附法。

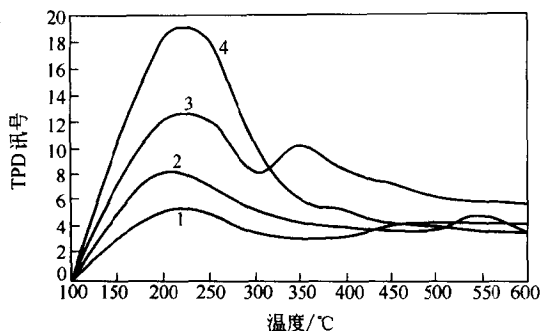


图 4-35 各种沸石分子筛的 NH₃-TPD 谱
1—HZSM-5; 2—HM; 3—Hβ; 4—HY

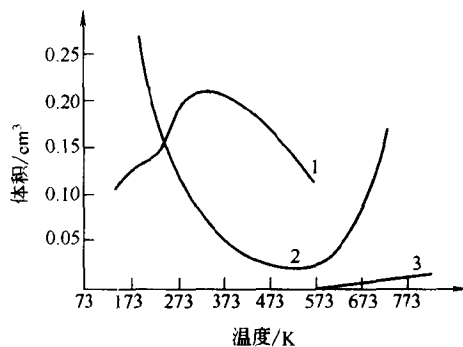


图 4-36 Pt(1)和 SiO₂(2)上的氢吸附等压线
注: 曲线 3 为氢在 Pt 中溶解度

化学吸附法测量催化剂活性相除选择实验技术外, 还必须考虑下述几点: ①选择适宜的化学吸附条件; ②选择合适的吸附质; ③选择分散度计算方法。对于第①点, 不同催化剂都需有一特定化学吸附条件, 包括温度和压力范围, 均需通过可以达到吸附平衡的方式加以选择。第②点要求吸附质只被欲测活性相或金属组分吸附, 而不能吸收, 且其他催化剂组分很少吸附; 吸附质的沸点要低, 以适应较高温度和低压的化学吸附实验条件, 合理的吸附质与化学吸附温度最好通过催化剂不同组分的吸附等压线试验挑选, 例如图 4-36 所示氢在铂和 SiO₂ 上吸附等压线, 表明 313K (40°C) 附近铂上氢吸附最大, 523K (250°C) 时 SiO₂ 吸附氢最少, N_{m_0} 因此在 523K 对催化剂 Pt/SiO₂ 进行氢吸附有利于减少载体 SiO₂ 对负载 Pt 氢吸附干扰, 且保证氢在铂中溶解度最小。第③点金属分散度 d_t 通常系指催化剂表面活性金属原子数 N_m^* 与催化剂上总金属原子数 N_{m_0} 之比:

$$d_t = N_m^* / N_{m_0} \quad (4-54)$$

如果催化剂上负载金属分散度很高, d_t 又可定义为化学吸附的金属原子数 N_{m_c} 与总金属原子数 N_{m_0} 之比:

$$d_t = N_{m_c} / N_{m_0} \quad (4-55)$$

实际上, 金属分散度常与催化剂负载金属的比表面 S_g 或金属粒子尺寸互相关联, 化学吸附方法可有以下两种计算负载金属比表面的方式:

① 与已知表面积的纯金属 (参比样) 的化学吸附比较, 条件是纯金属与负载金属化学吸附性质相同, 且负载金属的晶粒充分小, 当 a_m 代表每克负载金属化学吸附量, α 代表纯金属和负载金属单位面积化学吸附量 (二者相同), 则负载金属比表面

$$S_g = a_m / \alpha \quad (4-56)$$

② 测算化学吸附单层容量 a_m 。当已知金属表面原子的平均表面积 σ_m 时, N_{Av} 为阿伏加德罗常数, 则金属的 $S_g = a_m \sigma_m N_{Av}$ 。

$$(4-57)$$

测定金属表面化学的方法有 H₂、O₂ 或 CO 化学吸附法与氢氧等气体滴定法, 可进行化学吸附试验的色谱技术有脉冲色谱法与迎头色谱法。目前测定铂、钨、镍等金属的表面积的方法, 较常使用的有氢吸附脉冲色谱法和氢氧滴定脉冲色谱法。

氢吸附脉冲色谱法^[49~51] 实验样品吸附管为内径 3~4mm、长约 25cm 的不锈钢 U 形管, 脉冲进样定量管体积约 0.25mL, 含金属 0.1% (质量分数) 左右的催化剂样品量约

1.5~3.0g。第1脉冲进样在金属表面上呈不可逆吸附，依次脉冲进样到金属表面饱和吸附止，再脉冲进样时，色谱图呈现相同高度（或面积）的多个色谱峰（图4-37），每个色谱峰即1个脉冲进样吸附质的贡献，加和各次吸附质脉冲进样的各色谱峰总面积 $A_i(I)$ ，剩余氢所引起的色谱峰总面积 $A_i(II)$ ，则实验总 H_2 注入量和催化剂样品金属吸附 H_2 量各相应的面积分别为 $A_i(I)$ 和 $A_i(I) - A_i(II)$ ，于是经换算为吸附氢量按式（4-56）计算被测催化剂负载金属比表面。

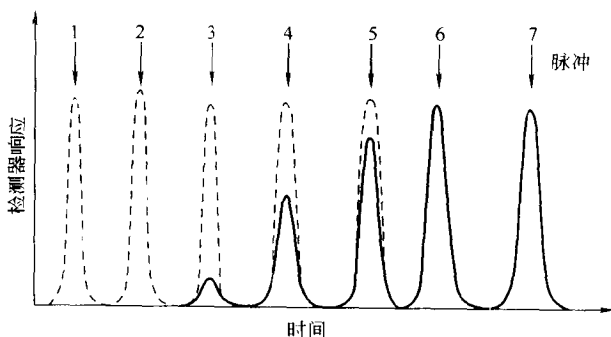
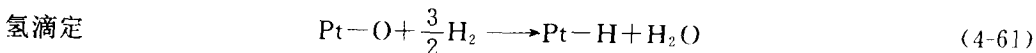
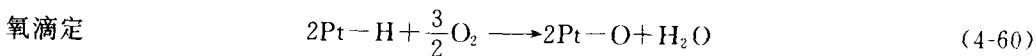
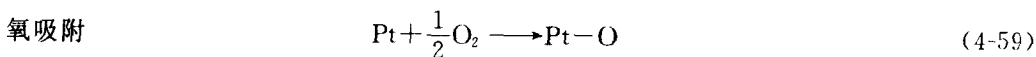
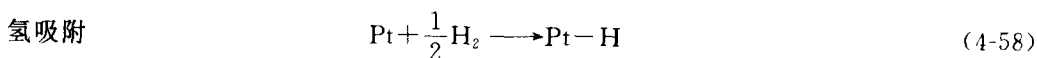


图4-37 纯金属表面上前7个连续氢、氧或CO脉冲色谱图

氢氧滴定脉冲色谱法^[52,53] 对于测定负载铂催化剂的Pt分散度而言，氢氧滴定的反应如下：



氢氧滴定的灵敏度是 H_2 或 O_2 吸附法的3倍。

实验装置色谱流程图见图4-38，用Ar作载气，经净化处理后进入吸附样品管的Ar含氧量小于 1×10^{-6} 。 H_2 和 O_2 也经过净化分别达到脱除痕量氧和氢。试验催化剂样品称重约

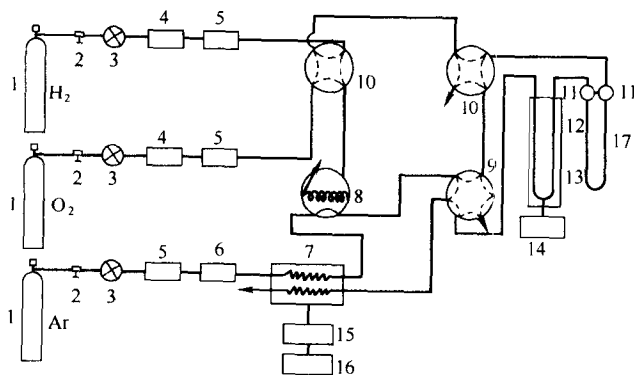


图4-38 脉冲色谱氢氧滴定装置流程图

- 1—各种气源；2—减压阀；3—微调阀；4—105 催化剂；5—5A 分子筛；6—401 脱氧剂；7 热导池；
8—进样阀；9—六通阀；10—四通阀；11—三通阀；12—样品管；13—电炉；
14—温控系统；15—电桥；16—记录仪；17—脱氧支管

1g, 氢气流速 40mL/min, 以约 5°C/min 升温速率加热样品管到 200°C, 恒温 30min 干燥处理后, 升温到 450°C 继续通 H₂ 还原催化剂 2h, 并在该温度下通过 Ar 吹扫 1h, 降温到室温, 待 30min 后脉冲 H₂ 进样, 并保持 1 分钟间隔脉冲 1 次, 直到色谱峰面积 (或峰高) 不变止。改通氧脉冲, 操作到同样达吸附饱和止, 通 Ar 吹扫 5~10 min, 再以 H₂ 滴定到吸附饱和止。

由色谱峰面积换算出 H₂ 吸附量 a_H (mL, STP), 然后计算 Pt (或 Pd) 等金属分散度

$$d_t = 2a_H A_m / 22\,400 P_m \quad (4-62)$$

式中, A_m 代表 Pt 或 Pd 等金属的相对原子质量; P_m 为催化剂上铂等活性金属百分含量。

如果活性金属是铂, 催化剂上铂的比表面积 (每克铂的表面积) S_g 为:

$$\begin{aligned} S_g &= \sigma_m N_{Av} d_t / A_{Pt} \\ &= 2.75 \times 10^2 d_t \end{aligned} \quad (4-63)$$

式中, A_{Pt} 为铂的相对原子质量。

2. 程序升温法表征技术

(1) 程序升温脱附法 (TPD)^[54~56]

① 基本原理 反应池中催化剂饱和吸附的吸附质, 在程序升温控制下可以在线升温或指数升温 and 稳定载气流条件下脱附出来, 色谱柱后记录吸附质脱附速率随温度变化的关系, 即得到 TPD 曲线 (脱附谱)。如以反应物取代吸附质, 可得反应产物与脱附温度关系曲线, 称为程序升温反应法 (TPSR)^[57]。

在视催化剂表面为均匀表面、脱附时不发生再吸附且表面脱附不受扩散效应影响情况下, 单一组分的吸附质脱附速率 r_d 为:

$$r_d = -\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta^n \quad (4-64)$$

式中, θ 代表表面覆盖度; k_d 为脱附速率常数; n 是脱附级数; t 为时间。因为 k_d 与 θ 无关, 仅是温度的函数, 服从阿累尼乌斯方程, 于是式 (4-64) 可变为:

$$r_d = A_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (4-65)$$

式中, A_n 是指前因子; E_d 为脱附活化能。因为程序升温脱附过程中, 脱附速率受时间和温度两因素制约, 当线性升温时:

$$T = T_0 + \phi t \quad (4-66)$$

φ 为升温速率 (K/min), 即 dT/dt, 由 t=0 时温度 T₀ 开始程序升温, 随脱附温度升高会出现一脱附速率最大值, 即得到相应的程序升温脱附峰, 如以脱附量对温度绘制 TPD 曲线 (图 4-39), 即得一最大峰温 T_m。

由于 T_m 处 $\frac{d}{dT} \left(\frac{d\theta}{dT} \right) = 0$, A_n 和 E_d 与温度无关,

经过推导得到 TPD 方程:

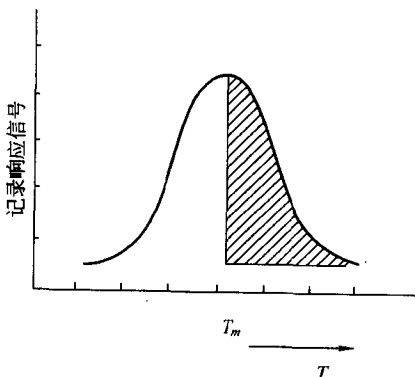


图 4-39 程序升温脱附 (TPD) 峰

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \left(\frac{nA_n\theta_m^{n-1}}{\phi} \right) \exp\left(\frac{-E_d}{RT_m}\right) \quad (4-67)$$

式中, θ_m 为 $T = T_m$ 时覆盖度, 对 1 级 TPD 过程, 上式化简为对数方程式 (4-68):

$$2\lg T_m - \lg \phi = \left(\frac{E_d}{2.303RT_m} \right) + \lg \left(\frac{E_d}{A_n R} \right) \quad (4-68)$$

② 脱附动力学参数测定 脱附动力学参数反映催化剂的表面性质。脱附活化能 E_d 表征表面键能, 近似等于吸附热; 指前因子 A_n 与吸附熵变有正比关系, 可反映吸附质分子的表面吸附情况; n 反映吸附分子间相互作用。

以 $(2\lg T_m - \lg \phi)$ 对 $1/T_m$ 作图, 由其直线斜率 $E_d/2.303R$ 算出 E_d , 由直线在纵轴上截距和 E_d 值算出 A_n 。当 $n > 1$ 时, 保持 θ 一定仍可由上述作图法求算 E_d 与 A_n 。

③ TPD 表征固体酸的酸性 以氨、吡啶或甲基吡啶为吸附质, 使用 TPD 方法表征固体酸酸性中心及酸强度分布已经成为最常用的酸性表征方法。TPD 曲线上不同 T_m 反映各类酸中心强度, 每一 TPD 峰面积可表征对应酸中心的酸量^[58,59]。

④ TPD 研究金属催化剂表面性质 利用 TPD 表征氢在过渡元素金属上脱附行为的性能, 可以研究 H_2 -金属互作用。由氢的 TPD 曲线发现 H_2 在镍上的脱附动力学是 2 级, 有三种脱附形式^[60], 脱附活化能分别为 41.9、81.7 和 123.6 kJ/mol。铂上氢脱附有四种形式: 室温下脱附的 α 和 β 低温形与 873K 脱附的 γ 和 δ 形。钨上氢脱附表现为三个温区: 第 1 温区略高于室温, 钨上大部分氢解离脱附; 第 2 温区在 373~673K 间, 吸附氢基本以 1 级脱附方程脱附, $E_d = 25.1$ kJ/mol; 第 3 温区在 673~873K 间, 是 $E_d = 104.7 \sim 159.2$ kJ/mol 的高脱附活化能的氢解吸^[61]。

采用 CO 、 O_2 等吸附质的 TPD 研究, 也已成为常规催化剂表面性质表征方法。

(2) 程序升温还原法(TPR) 在程序升温过程中, 利用 H_2 还原金属氧化物的还原温度变化, 可以表征金属催化剂金属间或金属-载体间互作用^[62]。

① 基本原理 设金属氧化物还原过程



氢浓度变化为:

$$\Delta c_H = c_{H_m} - c_{H_{out}} \quad (4-70)$$

则还原速率为:

$$r = -\frac{dc_H}{dt} = -\frac{d[M_{ox}]}{dt} = kc_H^2 [M_{ox}]^2 \quad (4-71)$$

$[M_{ox}]$ 表示金属氧化物浓度。根据阿累尼乌斯公式, 用 TPD 方程相似推导方法可得 TPR 对数方程如下:

$$2\lg T_m - \lg \phi + \lg c_{H_m} = \left(\frac{E_R}{2.303RT_m} \right) + \lg \left(\frac{E_R}{A_n R} \right) \quad (4-72)$$

式中, c_{H_m} 代表还原速率达最大时氢气浓度。由 $2\lg T_m - \lg \phi + \lg c_{H_m}$ 对 $1/T_m$ 作图, 从直线斜率可求出还原活化能 E_R 。

② TPR 催化应用 TPR 的实验流程参见图 4-40, 还原气为含 5%~15% (体积分数)

H₂ 的 N₂-H₂ 混合气, 升温速率 1~20K/min, 催化剂称样量 1.0g, 载气流速 50~100mL/min.

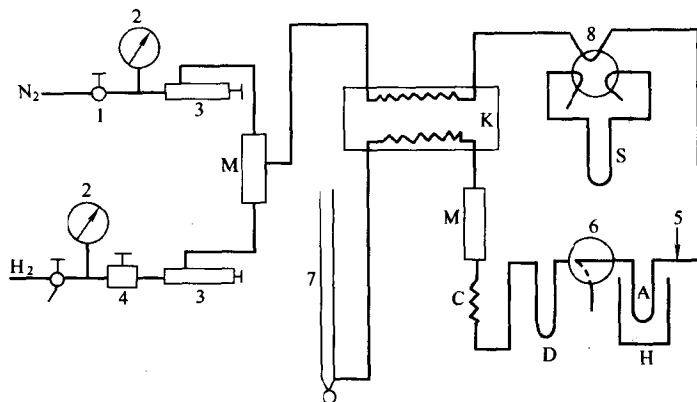


图 4-40 H₂O-TPR-TPD 联合装置流程

1—稳压阀; 2—压力表; 3—针形阀; 4—稳流阀; 5—进样器; 6—三通阀;
7—皂膜流速计; 8—六通阀; A—吸附管; C—冷却器; D—干燥管;
H—加热炉; K—热导池; M—混合器; S—定量管

TPR 主要应用于负载贵金属和Ⅷ族金属催化剂^[63], 如发现 Al₂O₃ 上负载 PtO₂ 的 TPR

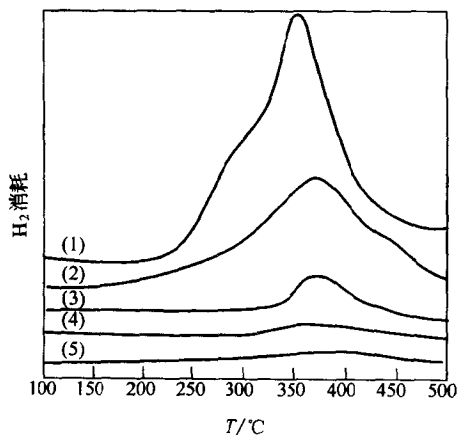


图 4-41 不同温度处理的 Ni/C 催化剂的 TPR 谱

的 T_m 约 280°C, 而非负载 PtO₂ 的 T_m 在室温附近, 表明负载铂与载体间产生较强相互作用。可以利用 TPR 研究不同载体与负载活性组元间相互作用, 或不同制备方法引起的载体-金属间相互作用及其负载不同金属间相互作用, 以选择合理的催化剂组成与制备工艺。图 4-41 是负载活性炭上的镍催化剂经不同温度处理的 TPR 图。未处理的 C-Ni 催化剂与经高温处理后催化剂的还原性能明显不同, 未处理 C-Ni 的还原 T_m 为 355°C, 且在 295°C 处有一肩峰; 热处理后 T_m 移向高温, 而且峰面积减小, 其顺序为 (C-Ni)₉₃₀ < (C-Ni)₈₃₀ < (C-Ni)₇₀₀ < (C-Ni)₄₀₀ < (C-Ni), 表明热处理增加活性组分 Ni 与载体

炭间的相互作用, 增强效应与上述顺序相反。表明热处理增强 Ni 与 C 间的相互作用, 导致还原困难, 但还原后的金属分散度增大^[64]。

(四) 色谱技术应用于催化反应研究

1. 色谱技术研究催化反应的特点

反应动力学研究常需精确区分反应混合物的组分。气体色谱分离效率高 (10⁴ 理论板)、分析时间短、检测器灵敏度高、仪器设备标准, 这些优点符合上述要求, 所以色谱是非稳态催化反应动力学研究的主要技术手段^[65~67]。

色谱技术研究催化反应可取两种方式: ①催化剂装入色谱柱, 反应物以脉冲方式注入载气流, 充填催化剂的色谱兼起反应器与分离器双重作用, 这种情况下的催化反应与流动反应

器或微反中进行的反应完全不同,有利于研究催化接触过程反应;②微反置于色谱柱前,催化反应在微反中进行,色谱柱只是进行反应后产物分析。这种方式又有两种进样方法:一种是脉冲式;另一种是连续式即连续流动色谱法,它本质上在研究动力学方面与传统流动法相同。脉冲式色谱微反测量简单、快速、灵敏,反应物与催化剂操作容量小,可避免局部过热,适用于评价催化剂的反应活性、选择性和研究催化反应机理,可以分析催化剂中毒原因及测定反应物的吸附系数等,但不能用于催化剂寿命试验。

采用脉冲微反研究催化过程时,正确选择脉冲输入体积(V_{pul})和催化剂体积(V_{cat})极为重要。 $V_{pul}/V_{cat} \gg 1$ 时,可视脉冲色谱微反为理想活塞流条件下进行脉冲运动的流动反应器,所得实验结果与传统流动法相当;若 $V_{pul}/V_{cat} \ll 1$,多数情况催化反应在色谱条件下进行,反应物浓度梯度明显,将干扰实验结果的汇总,不过仍对分析反应机理有用,在此条件下,注入前一脉冲后迅速导入另一脉冲,可以评价催化剂活性变化。因为反应物脉冲通过催化剂床层涉及扩散、吸附和脱附诸过程,影响反应动力学,所以反应平衡常数小而反应速率快的反应适用色谱催化技术;反应速率较慢的反应,色谱技术应用范围应当受到限制。

2. 脉冲催化动力学研究

脉冲色谱法难以得到定量的动力学数据,但对1级反应,因为反应速率不受反应物浓度的影响,可以给出简单动力学方程^[68]。假设:①反应物分压与转化率无关;②表面反应是控制步骤;③吸附等温线呈线性。在此前提下,著名的Bassett的脉冲一级色谱催化动力学方程为:

$$kK_a = \left(\frac{F_c}{Rm}\right) \left(\frac{p_A}{p}\right) \left(\frac{1}{T_0}\right) \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \quad (4-73)$$

式中, k 为反应速率常数; K_a 为吸附平衡常数; p_A 和 p 分别是大气压和反应系统压力; T_0 为室温; x 是反应转化率; F_c 为载气体积流速; m 是催化剂装填量; R 为气体常数。应用方程式(4-73)已经较好地研究过异丙苯裂解、烷烃异构、环烷脱氢等反应^[69,70]。

3. 脉冲色谱用于研究催化反应机理

一般是脉冲注入反应物并观察转化率和产物组成随注入脉冲次数的变化,关联催化剂的结构^[71];待催化剂转化率下降后,分析并采用恢复活性的措施,找出反应的控制步骤、过渡中间产物与催化剂结构的关系。例如锡锡复合氧化物催化剂上丁烯氧化脱氢反应,先向催化剂注入1-丁烯脉冲,分析得到1-丁烯转化率、丁二烯选择性与催化剂表面氧还原度关系,找出活性和丁二烯选择性下降随丁烯脉冲注入次数增加关系,推断与催化剂晶格氧损耗的关系,待停止了丁烯脉冲注入而令载气流保持通过催化剂一段时间后,重新脉冲进样,又发现恢复了催化剂活性与选择性,表明体相氧慢速扩散而补充表面晶格氧后,催化剂重又恢复了催化性能,由此证明催化剂晶格氧参与丁烯氧化脱氢的氧化-还原反应机理。

4. 连续微反色谱评价催化剂反应性能

连续微反色谱反应技术已经成功应用于一级反应的工业催化剂性能评价,表征沸石催化剂裂解性能的约束指数 α 值测定方法与催化裂化催化剂催化性能的微反活性(MTA)评价方法是两个广为应用的实例。

(1) 表征催化剂裂解性能的 α 值测量 Weiz等提出采用微反色谱技术、通过调变反应温度控制正己烷的转化率维持5%~40%,可以有效比较各种裂化催化剂的裂解活性^[72],定义被评催化剂与参比催化剂上正己烷的裂解反应速率常数比为 α 值,用以表征催化剂的裂解

性能。目前这一方法已被改进为等温测量 α 值方法^[73]，普遍用于沸石分子筛及沸石催化剂的裂解性能评价。

进行 α 值测量的微反色谱流程见图 4-42，反应器为 $\phi 3\text{mm} \times 10\text{cm}$ ，恒温段长 8cm，催化剂装填床层高约 6cm，其上和下端充填石英砂。色谱柱长 2m，填充 6201 担体 OV-1，柱温 120°C 。氮载气流经 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 正己烷鼓泡器进入反应器，连续反应 5min 后，由六通阀取样色谱分析组成。反应温度 $530 \sim 540^\circ\text{C}$ ，控制载气流速使正己烷转化率为 $5\% \sim 40\%$ 。依

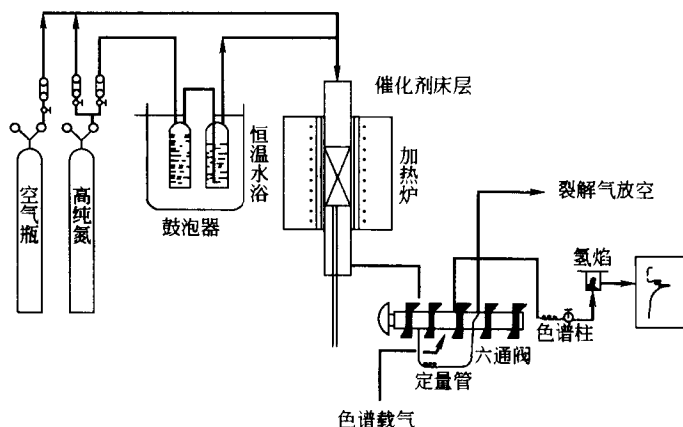


图 4-42 α 值测定流程示意图

据公式 (4-74) 计算反应速率常数 k ：

$$k = \left(\frac{F_c}{V_{\text{cat}}} \right) \ln \left(\frac{96.53}{1-x} \right) \quad (4-74)$$

式中 F_c 为含正己烷的器前载气流速， mL/min ； V_{cat} 为催化剂装填体积（由催化剂称样量与堆积密度比给出）； x 为正己烷转化率。参比催化剂为含 Al_2O_3 约 9% 和 SiO_2 约 90% 的硅酸铝，测得它对正己烷的反应速率常数为 $k_{\text{ref}} = 0.020 \text{ s}^{-1}$ ，定义 $\alpha = 1$ 。

实验过程须注意催化剂的颗粒尺寸可能引起的扩散影响和石英砂固体稀释剂裂解活性校正。

(2) 催化裂化催化剂微反活性评价 催化裂化 (FCC) 平衡催化剂或实验室催化剂的活性评价，采用微反-色谱方法已经成为 ASTM 的标准方法^[74]，可以近似反映工业运转催化剂的活性和选择性。

试验装置为连续流动微反-色谱系统^[75]，固定床微型反应器内径 14mm ，催化剂装填量 4g ，另加入 10mL $80 \sim 100$ 筛目的玻璃微球，使催化剂上部玻璃微球床层厚约 20mm 。评价时，先以 $30\text{mL}/\text{min}$ 流速通 N_2 约 30min ，切换已预热到 40°C 的原料油（瓦斯油），进料重（质）量空速约 1h^{-1} ，反应温度 516°C 。对于反应的液体产物，采用 ASTM 2887 方法用带火焰离子化检测器的色谱仪分析其组成。在微反装置气体放空线上安装气体收集器，可采样经色谱进行分析，一般用热导检测器和氮作载气分析烃类气，用另一色谱柱分离分析氢；也可采用带热导和氢火焰离子化检测器的色谱仪，以 He 作载气分析气体中 H_2 、 H_2S 及烃类气。由分析组成结果计算原料油转化率，基于原料油质量转化百分数的活性和生成油中目的产品百分数的选择性。

在这一方法中，微反是连续流微分反应器，色谱完全是起组成分析手段作用。

第三节 催化剂宏观物性测定

工业催化剂或载体是具有发达孔系的颗粒集合体。一般情况是一定的原子（分子）或离子按照晶体结构规则组成含微孔的纳米（nm）级晶粒（原级粒子）；因制备化学条件和化学组成不同，若干晶粒聚集为大小不一的微米级颗粒（particle），即二次粒子；通过成型工艺制备，若干颗粒又可堆积成球、条、锭片、微球粉体等不同几何外形的颗粒集合体，即粒团（pellet），尺寸则随需要由几十微米到几毫米，特别情况者可达上百毫米以上。近年迅速开发的纳米材料是二次粒子纳米化或不存在二次粒子的颗粒集合体。

一、催化剂的颗粒分析^[76]

（一）颗粒尺寸、颗粒度

颗粒尺寸（particle size）称为颗粒度。实际催化剂颗粒是成型的粒团即颗粒集合体，因此狭义催化剂颗粒度系指成型粒团的尺寸；负载型催化剂负载的金属或其化合物粒子是晶粒或二次粒子，它们的尺寸符合颗粒度的正常定义。通常测定条件下不再人为分开的二次粒子（颗粒）和粒团（颗粒集合体）的尺寸，都泛称颗粒度。

单颗粒的颗粒度用粒径表示，又称颗粒直径，均匀球形颗粒的粒径就是球直径，非球不规则颗粒粒径用各种测量技术测得的“等效球直径”表示。圆柱形等显著长度标度的催化剂成型粒团以实际几何特征尺寸标示，一般不简单地使用颗粒度涵义。

（二）平均粒径、粒径（度）分布^[77]

催化剂原料粉体、实际的微球状催化剂以及组成的二次粒子等，都是不同粒径的多分散颗粒体系，测量单颗粒粒径没有意义，统计地平均粒径和粒径（即粒度）分布是表征这类颗粒体系的必要数据。

表示粒径分布的最简单明了方法是直方图，即测量颗粒体系最小至最大粒径范围划分为若干逐渐增大的粒径分级（粒级），它们与对应尺寸颗粒出现的频率作图，频率内容可表示为颗粒数目、质（重）量、面积或体积，见图 4-43。如果将各粒级再细分为更小的粒级，则随级数增至无限多，级宽趋近于零，于是不再是由两个粒径 d_i 和 d_{i+1} 定义一个粒级，而是由一个“点”的粒径值代表无限小的分级范围，直方图变为颗粒总频率图的 1 级微商，描绘颗粒数或质量、面积、体积随粒径的变化。

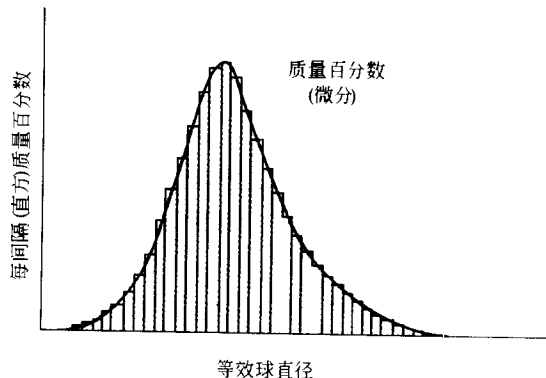


图 4-43 粒径分布直立方图与微分图

(三) 粒度分析技术

1. 催化剂粒度分析的注意事项

从实用角度出发, 粒度分析须注意以下事项:

(1) 粒径范围与粒度测试技术选择 测量粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的粒度分析技术, 除筛分外, 有光学显微镜法、重力沉降-扬析法、电敏计数器的 Coulter 电感法、沉降光透(射)法及光衍射法等; 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下颗粒, 由于测量下限制(光学显微镜和重力沉降-扬析法)、衍射效应增强(光衍射法)和自然线宽、噪声背景(光透法)等因素造成误差增大, 上述技术或方法不适于测量纳米级颗粒, 应代之以电子显微镜、离心沉降、光散射(如光子相关谱, pholo correlation spectroscopy 即 PCS)以及颗粒色谱的场流动分级(Field Flow Fractionation, FFF)等方法。当然 $1\mu\text{m}$ 划分界限含有一定的人为成分。

(2) 分离颗粒的能力与粒度测试技术选择 依据对颗粒的分离能力, 可将测量颗粒的技术分为单颗粒计数、颗粒分(粒)级和整体平均结果等三类。图像分析、显微镜是典型单颗粒计数方法; 分级方法包括筛分、沉降、离心和颗粒色谱等; 整体平均的粒度分析方法, 从收集到的所有测量颗粒产生信号的总和计算粒度分布, 即测量结果由解析得到, 是被测颗粒整体的平均, 因此易于实现自动化和在线分析, 但分辨率较低。用于催化剂工业生产的粒度分析宜选择整体平均的方法; 实验室研究多数情况希望获得单颗粒计数与形貌信息。分级方法的选择, 应当结合测量颗粒性质与测量方式考虑。

(3) 粒度分析的信息与技术指标要求 粒度分析的信息要求, 系指给出结果的表达方式, 可以是平均粒径、累加频率值、正态分布、分布宽度, 也可有对数正态分布、非对称分布宽度、多峰分布的各峰相对量, 以及累加频率的不同名义(如颗粒数、体积、面积等)表达。催化剂粒度分析最有用的信息是平均粒径和粒径的颗粒数分布。

(4) 测量基准 不同粒度分析技术的原理不同, 原信息源和计量目标不同。例如光散射法的原信源是散射光强度, 要求防止细颗粒中少数大颗粒对信息源的支配, 电敏技术则按颗粒体积计数, 因此各方法的基准不同, 彼此不能简单归一同比。所以必须强调数据转换会因基准不同带来明显的误差。

(5) 不同粒度分析技术的局限性 不同粒度分析技术都受其测量原理限制, 光衍射法不能测量小于光源自然线宽的颗粒, 沉降法既受制于大尺寸端乱流影响, 也受小尺寸端扩散(布朗运动)的限制。测量仪器因制作和操作规程会带来一定限制, 激光衍射仪检测器受粒级对数坐标的限制, 造成最终粒级仅为全程一半, 沉降法操作规定了对介质密度、黏度和符合雷诺(Reynolds)准数的要求。有时测量技术还对测量样品的准备提出限制, PCS 测量必须使颗粒悬浮, 电镜制样要求优良分散。理解测量技术局限性和严格满足其限制要求, 对获取正确测量结果非常必要。

2. 沉降 X 射线光透法

(1) 原理 利用 X 射线检测颗粒系统沉降过程中悬浮物透射率的变化。

颗粒通过黏滞流, 其在重力场作用下的平衡沉降速率与颗粒尺寸有关, 由 Stokes 定律描述:

$$d = Ku^{1/2} \quad (4-75)$$

$$K = \left[\frac{18\eta}{(\rho - \rho_0)g} \right]^{1/2} \quad (4-76)$$

式中, d 为球形颗粒直径 (粒径); u 为平衡沉降速率; g 为重力加速度; ρ 是该球形颗粒的密度; ρ_0 为介质密度。对于非球形颗粒, 当满足使用 Stokes 定律条件时, 若经 t 时间间隔沉降距离为 h , 则等效球粒径与其沉降距离间的关系为:

$$d = K(h/t)^{1/2} \quad (4-77)$$

在给定时间 t_i 后, 颗粒系统中所有大于 d_i 的颗粒都从初始均匀悬浮颗粒表面沉降距离 h , 如果该颗粒系统初始均匀浓度是 c_s (g/mL), t_i 后在距离 h 的浓度是 c_i (g/mL), 则小于 d_i 的颗粒的质量百分数 P_i 为:

$$P_i = 100 \frac{c_i}{c_s} \quad (4-78)$$

于是根据不同时间后所得的 c_i 值和相应的 P_i 值, 以及可算出的 d_i 值, 对 (P_i, d_i) 数据对的集作图, 即得等效球粒径分布的积分图或累加图。

通过测量沉降颗粒悬浮物相对其初始均匀态的光透射率变化, 可以监测颗粒系统沉降过程的浓度变化。选用低能 X 射线束能够保持测量过程 X 射线的透射率是悬浮颗粒质量浓度的函数。

设 I_0 和 I 分别代表入射和透射 X 射线强度, α_l 、 α_s 、 α_c 分别代表介质液体、固体颗粒、样品池窗的 X 射线吸附系数, ϕ_l 和 ϕ_s 分别代表悬浮物中液体和固体的质量分数, L_1 是 X 射线照射方向上样品池的内厚, L_2 为样品池窗的总厚, 则 X 射线束透射悬浮颗粒样品池前后的强度比为^[78]:

$$I/I_0 = \exp[-(\alpha_l\phi_l + \alpha_s\phi_s)L_1 - \alpha_c L_2] \quad (4-79)$$

由于 $\phi_l = 1 - \phi_s$, 当定义通过样品悬浮物的透射与通过纯悬浮介质溶液的透射之比为透射率 T 时, 得到下式:

$$T = \exp[-\phi_s(\alpha_s - \alpha_l)L_1] \quad (4-80)$$

或

$$\ln T = -A\phi_s \quad (4-81)$$

式中的 A 在固定仪器设备和一定悬浮物组成情况下为一常数。X 射线束平行入射颗粒悬浮物一定时间间隔后, 测量 T 值即可计算样品的颗粒尺寸 (或粒度) 分布 P_i :

$$P_i = 100 \frac{\ln T_i}{\ln T_0} \quad (4-82)$$

式中, T_0 代表悬浮物的初始透射率; T_i 代表时间间隔 t_i 后悬浮物的透射; P_i 为时间 t_i 后颗粒的质量百分数。

(2) 仪器构造与实验粒度分析 Micromeritics 的 Sedi Graph 5100 粒度分析仪器是这类仪器的代表, 整个仪器系统由分析器、界面控制器、多功能控制模块以及自动进样器组成, 其结构原理见图 4-44。经过充分分散和悬浮处理的样品悬浮物手动或自动导入样品分析池, 待循环到样品池中悬浮物有代表性时进行测试。X 射线束从分析样品池底部起始扫描, 分析池则步阶式下移至扫描结束, 样品悬浮物被泵打到废物罐, 新鲜清洗液循环全系统后, 等待下个样品的粒度分析。

SediGraph 沉降 X 光透射式仪器可测量粒度范围为 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$; 除高吸收 X 射物质和强磁性材料外, 各种催化剂都可分析。沉降液体介质的选择要求为: ①对样品颗粒不溶解;

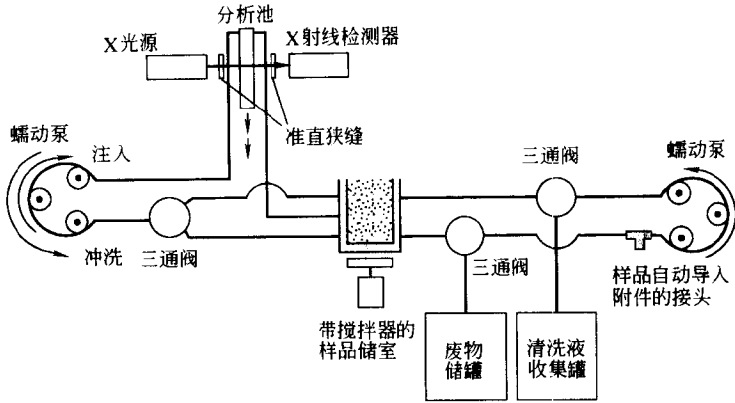


图 4-44 沉降 X 光透射式粒度仪结构原理图

②介质密度和黏度应满足最大颗粒沉降的雷诺准数条件 $du\rho_0/\eta=Re<0.3$ ；一般使用的分散剂是焦磷酸四钠，贫湿颗粒可用表面活性剂；悬浮物的固含量一般取 0.5%~1.0%。

3. 激光衍射法

(1) 原理 激光衍射粒度分析法基于夫朗和费 (Fraunhofer) 衍射理论^[79,80]。单球形颗粒对光的衍射与相同直径的圆孔衍射相同，对于粒径为 d 的颗粒，其在任意散射角 θ 下的散射光强度 $I(\theta)$ 服从 Arry 分布：

$$I(\theta) = I_0 \frac{\pi^2 d^4}{16 f^2 \lambda^2} \left[\frac{2J_1(X)}{X} \right]^2 \quad (4-83)$$

式中， I_0 是入射光强度； f 是接收透镜的焦距； λ 是入射波长；参数 $X = \pi d \sin\theta / \lambda$ ； J_1 是 X 的一阶贝塞尔函数。不同粒径球形颗粒产生衍射的衍射角不同（见图 4-45），可用以颗

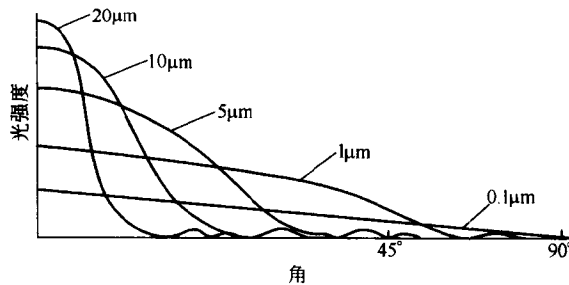


图 4-45 不同粒径颗粒衍射角向分布

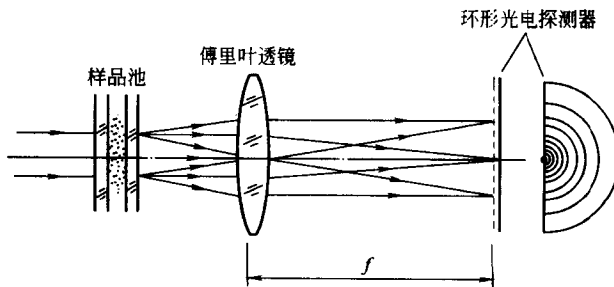


图 4-46 激光衍射粒度测量光学系统原理

粒分级, 各衍射角方向的散射光强, 包涵对应粒径颗粒的数量。如在接收透镜焦平面上设置同心多元光电探测器 (光靶), 则经不同粒径颗粒衍射的光依据不同的衍射角而落在光电探测器的各同心环上 (图 4-46), 任一第 n 环 (环内径 r_n , 环外径 r_{n+1}) 上接收的光能量 E_n 可由下列积分式求得:

$$E_n = \int_{r_n}^{r_{n+1}} I(\theta) 2\pi r dr \quad (n=1, 2, \dots, 30) \quad (4-84)$$

当粒径大于入射光波长时, 由于接收透镜焦距 f 远大于光电探测器的半径, 衍射角很小, 可以做以下近似处理:

$$\sin\theta \approx \theta \approx r/f \quad (4-85)$$

将式 (4-83) 和式 (4-85) 代入式 (4-84) 得到

$$E_n = \frac{\pi d^2}{4} I_0 [J_0^2(X_n) + J_1^2(X_n) - J_0^2(X_{n+1}) - J_1^2(X_{n+1})] \quad (n=1, 2, \dots, 30) \quad (4-86)$$

式中, $X_n = \pi d r_n / \lambda f$, $X_{n+1} = \pi d r_{n+1} / \lambda f$, J_0 为零阶贝塞尔函数, 可由贝塞尔函数递推关系式求得。计算得到光电探测器上和各环的光能 E_1 、 E_2 、 \dots 、 E_n 后, 按照上述公式应可求得被测样品的粒径及其分布。

应用上述衍射原理计算光能分布, 对于颗粒尺寸 \gg 光波长时, 一般可给出较精确的结果; 但是, 由于忽略了还存在几何散射, 会出现测量下限“无中生有”出小颗粒错误结果^[81], 需要作米氏 (Mie) 理论校正。尤其小颗粒时, 当粒径 $\ll \lambda$ 射光波长, 光散射服从瑞利定律, 散射光强与粒径六次方成正比而与光波四次方成反比, 折射率影响不能忽略, 任意角度下的散射光强度应按严格 Maxwell 理论数学解所得到的米氏光散射理论计算:

$$E_n = \int_{r_n}^{r_{n+1}} I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2 x^2} (i_1 + i_2) 2\pi r dr \quad (4-87)$$

Mie 理论复杂, 计算繁琐, 但可应用计算机解决。

(2) 仪器与实验 基于上述原理的激光粒度仪是应用广泛的粒度分析仪器, 测量的光学系统见图 4-46, 以平行准直的激光为光源, 半球形光电探测器接收衍射光, 计算机系统处理数据并给出粒度分布结果, 仪器附带标准粒径分布板作为拟合用的各种球形颗粒组合, 一般适用的测量粒径范围为 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 。目前这类仪器测量下限可达 $0.04 \mu\text{m}$, 测量重复性 $95\% \sim 98\%$ 。

实验测量方法有湿法和干法两种, 一般采用湿法。保证准确测量的实验前提是充分分散, 影响湿法分散的因素有分散剂和表面活性剂、超声波强度、分散搅拌速度与样品循环速率, 这些都应根据催化剤性质调节选择。测定时, 将称重样品放入样品池, 加分散剂 (一般是水) 和必要的表面活性剂, 超声分散稳定后, 循环, 接通入射激光源, 记录测量和处理结果。测定前应空白校正。

除了筛分法之外, 1985 年 ASTM 发布了一个催化剤粒度分布测定标准方法 D4464, 测量粒径范围 $20 \sim 150 \mu\text{m}$, 规定使用激光衍射式粒度分析仪, 但未作其他限制, 可以用于 FCC 流化床反应器用微球催化剤粒度分析^[82]。

4. 纳米粒度分析

纳米颗粒和原子团或离子簇又称零维物质，尺寸约几十纳米以下，小于磁性物质的磁畴大小，导体中电子平均自由程即粒度达到了临界尺寸。几个纳米的颗粒具有幻数结构。

纳米级粒度分析是纳米催化研究的基本信息来源，一般要求测量范围约 5~500nm，适用的方法有光子相关谱 (PCS)^[83]、小角 X 射线散射 (SAXS)、电子显微镜和激光全散射法等。其中，SAXS 分析过程繁琐且误差较大；电镜方法直观且可得粒度分布形貌信息，如与小型图像仪结合，更可给出粒度统计处理的结果。测量纳米颗粒的电镜方法最好采用电镜暗场技术，即以围环方式，围住一个或数个衍射环的一部分，仅允许满足某个或某些特定 Bragg 角的衍射束通过光阑，由于晶面随机取向，原来团聚的相邻颗粒的暗场像上因为有的显示，有的不显示，呈“分散了”的单纳米颗粒图像（见图 4-47）。实验摄取暗场像后，进行图像分析获得颗粒分析结果。

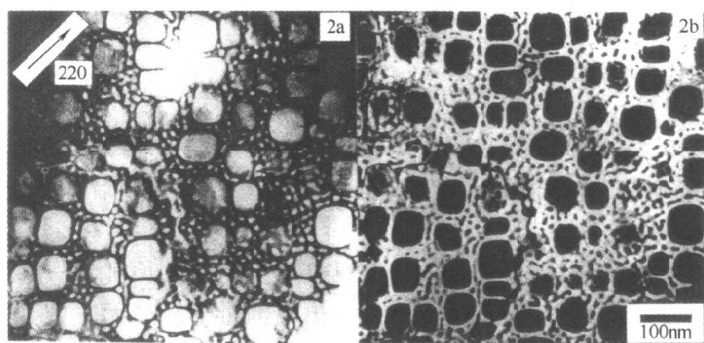


图 4-47 粒度分析的电镜亮场像 (BFI) (2a) 与暗场像 (DFI) (2b) 比较

激光全散射法仪器结构简单，可以推广应用。其原理是对于多分散颗粒体系，若每一颗粒对入射光的散射量用全散射系数或消光系数 E 表示，并由米氏 (Mie) 理论处理和化简，可推导出其浊度消光的 Lambert-Beer 公式：

$$\ln(I_0/I) = \frac{\pi}{4} L \int_a^b d^2 N(d) E(m, \lambda, d) d(d) \quad (4-88)$$

式中， d 是粒径； N 是颗粒数； $N(d)$ 是被测样品的粒径分布函数； I_0/I 是消光值； λ 是入射光波长； m 是颗粒相对折射率。由可测出的不同入射光波长下的消光 (I_0/I) 值，反推颗粒体系粒径分布的“反演求解”。可以在 0.003~7 μm 粒径范围进行纳米级粒度分布测定，测量误差小于 5%。

测量时间-平均散射光强度可用于光学计数。激光被悬浮的纳米级固体颗粒或胶体粒子散射，其散射角强度花样包含光子计数信息，通过米氏理论处理，可以精确测量纳米级颗粒尺寸及其分布^[84]。Brookhaven 公司 BI 系列光子相关谱仪是这类商品仪器的代表，由准直的激光源、旋转探测器和计算机数据处理系统组成，样品池与激光衍射粒度仪相类似。实验时须分散样品成悬浮状，实验测量参数为旋转角度、温度、入射激光波长、计数速率。

二、密度测定

单位体积催化剂的质量定义为催化剂密度，即

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4-89)$$

式中, m 代表催化剂质量, g; V 代表催化剂占有的体积, mL。仅当 V 代表理想的原子(或分子)规则排列的固体颗粒体积时, 由它与该固体颗粒的质量计算的密度才是理想密度。实际催化剂是多孔体, 成型的催化剂粒团的体积应含固体骨架体积 V_s 和内孔隙体积 V_{p_0} , 当堆积成一颗粒群时, 各催化剂粒团间还会存在孔隙体积 V_{sp} , 因此一堆积的颗粒群占有的总体积 V_c 应为上述各体积之和, 或粒团的颗粒体积 V_p 与粒团间空隙体积之和:

$$V_c = V_{sp} + V_s + V_{p_0} = V_{sp} + V_p \quad (4-90)$$

用这些不同含义的体积代入式(4-89)的 V 项, 会得到对应含义的密度; 况且, 即便是 V_{sp} , 也因催化剂成型粒团间堆积松密程度不同而不同, 因而含 V_{sp} 项的密度值也彼此差异, 所以不同定义密度的测量, 实质是不同条件下测量不同含义的体积。

(一) 松装密度测量

松装密度 ρ_B 又称表观松密度 (ABD), 表示反应器中单位松装体积成型催化剂粒团的质量, 因此应在无荷载状态下测量体积。

测量设备要求直径 10.16cm (4in) 的铜质漏斗 1 个, 颈长 2.54cm (1in), 25mL 量筒 1 个, 25mL 的刻度应位于筒壁顶沿处。将 400~600°C/h 预处理过的催化剂装入 1 个干净干燥细口瓶中, 充分摇匀后转入 50mL 烧杯, 然后迅即经垂直的铜漏斗倒入 25mL 测量量筒并呈突起状, 用木制或竹制刮铲沿量筒顶沿刮平凸起催化剂, 再用毛刷刷去粘在量筒外壁上的催化剂粉末。称量松装催化剂前后量筒的质量, 由质量差除以量筒体积 25mL, 即可算出被测催化剂的松装密度 ρ_B (g/mL)。

(二) 堆积密度测量

反应器中密实堆积的单位体积成型催化剂粒团的质量, 称比堆积密度 ρ_c 。

$$\rho_c = \frac{m}{V_c} = \frac{m}{V_s + V_{p_0} + V_{sp}} \quad (4-91)$$

由于体积项含因密实程度不同而变动的粒团间空隙体积 V_{sp} , 所以强调必须在振动密实条件下测量 V_c 。

测量堆积密度常用振动法, 使用如图 4-48 所示 ASTM 标准规定的实验设备, 将在 400°C 下于空气中预处理 3h 的催化剂 (还原催化剂应在惰性气氛中进行) 冷却后, 在该测量设备的振动器工作情况下, 以每秒 2~3mL 的速率经过进料漏斗加入测量量筒之中, 然后继续振动 1 分钟, 关停振动器, 量取催化剂体积并称量质量, 计算出 ρ_c 。

实验室无标准设备情况下, 可以用 250mL 量筒在橡皮板上边墩实边加入催化剂样品, 待加完样后继续墩实 2min。这种方法测得的是非严格测量堆积密度。

(三) 颗粒密度测量

单粒催化剂的质量与其几何体积之比定义为颗粒密度 ρ_p 。实际上很难准确测量单粒成型催化剂的几何体积, 而是取一定堆积体积

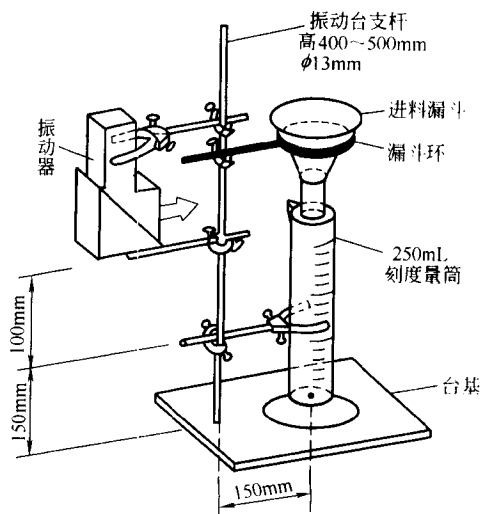


图 4-48 振动器法测 ρ_c 试验装置

(V_c) 的成型催化剂粒团群, 要求精确测量出各粒团间空隙 (V_{sp}), 然后换算求得 ρ_p 。

因为 101.325kPa (1atm) 时汞会充满粒间自由空间, 即空隙体积, 所以用汞置换法测算出的颗粒密度又称假密度。经典的汞置换装置均可进行 V_{sp} 测量, 要求该装置由抽空单元、汞计量管和样品管组成。近似条件下, 推荐采用如图 4-49 所示汞置换空隙体积瓶 (玻璃) 进行。瓶体积 30mL, 厚壁毛细管内径 2mm, 标有精确的长度刻度或体积刻度。也可用压汞仪附带已知管径的长颈样品管替代, 但须使用测高仪准确量取位置读数。测量时, 称取经 400°C/2h 预处理催化剂样品 20g, 先测出堆积体积 V_c , 再将此样品装入测量玻璃瓶中, 插入毛细管并用卡套固紧毛细管与瓶口的密接处, 接通抽空系统抽空至 0.1~1.3Pa ($10^{-3} \sim 10^{-2}$ torr) 继续抽空 30min, 在不停止抽空下注汞使汞面达到毛细管上部某一位置, 然后接通大气, 观察毛细管中汞面下降的新位置, 记录接通大气前后两汞面位置刻度差可以给出 V_{sp} 。实验重复三次, 取平均值。由测量的 V_{sp} 和 V_c 按下式计算颗粒密度:

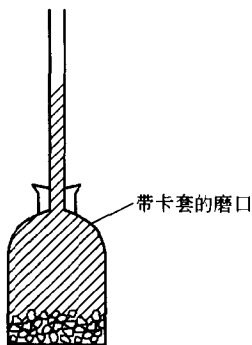


图 4-49 近似汞置换粒间空隙体积瓶

$$\rho_p = \frac{m}{V_p} = \frac{m}{V_* + V_{p0}} = \frac{m}{V_c - V_{sp}} \quad (4-92)$$

(四) 骨架密度 (真空度) 测量

单位体积催化剂的实际固体骨架质量称作骨架密度 (ρ_s), 又叫真密度 (ρ_t)。氮分子直径 < 0.2 nm, 并且几乎不被样品吸附, 用以置换测量催化剂的内孔隙与粒间空隙总体积最为理想。测量设备可以是常规静态容量气体吸附装置^[85], 也可直接使用自动密度计。测量样品导入 He 前后的压力差, 由气体定律换算出样品的 V_* , 然后按下式计算骨架密度:

$$\rho_s \text{ (或 } \rho_t) = \frac{m}{V_*} = \frac{m}{V_c - (V_{p0} + V_{sp})} \quad (4-93)$$

三、机械强度测定

因为催化剂机械强度不良导致工业生产停车的事例屡见不鲜, 研制和生产机械性能优良的催化剂, 是工业催化剂最基本的规格要求之一。但是成型催化剂形状各异, 使用条件不同, 不可能以一种通用指标表征催化剂普适应用要求的机械性能, 因此至今没有建立起一种通用的催化剂强度测定方法。事实上, 尽管催化科学已经发展到准科学设计阶段, 催化工艺与工程的论著也层出不穷, 然而催化剂机械强度的理论与试验研究却少见文献, 仅停留在抗压碎能力与催化剂孔隙率和构成的次级粒子粒径有函数关系, 以及磨损主要来自颗粒与器壁间摩擦和物流冲击的定性认识上。经验上则认为, 催化剂的工业应用至少需要从抗压碎和抗磨损性能两方面作出相对评价。

(一) 压碎强度测定

均匀施加压力到成型催化剂颗粒碎裂止前所承受的最大负荷, 称为催化剂抗压碎强度。大粒径催化剂或载体, 如拉西环、直径大于 1cm 的旋片, 可以使用单粒测试方法, 以平均值表示; 小粒径催化剂, 最好使用堆积强度仪, 测定堆积一定体积的催化剂样品在顶部受压下碎裂的程度。因为对于细颗粒催化剂, 若干单粒催化剂的平均抗压碎强度并不重要, 有时可能百分之几破碎就会造成催化剂床层压力降猛增而被迫停车。实际上, 我国生产的条状催

化剂，其圆柱直径或等效圆柱直径大于1mm者，大多也采用单粒测试法，但须特别注意径向抗压碎性能。

1. 单粒抗压碎强度测定

ASTM已经颁布了一个催化剂单粒抗压碎强度测定标准试验方法^[86]，规定试验设备由两工具钢平台及指示施压读数的压力表组成，施压方式可以是机械、液压或气动等系统，并保证在额定压力范围内均匀施压。国外通用试验机按此原理要求由可垂直移动的平面顶板与液压机组组合而成。我国催化剂抗压碎强度测定设备普遍使用1983年原化工部颁布化肥催化剂抗压碎强度测定方法使用的强度仪，其基本原理是：弹性强度范围内，弹性体（弹簧）变形产生的弹性力作用于成型催化剂颗粒上，被测催化剂颗粒将破碎前引起的弹性体变形，即相应于抗压碎强度的压力值。原则上符合上述ASTM抗压碎强度设备的原理要求。

单粒抗压碎强度测定结果，一般要求以正（轴向）、侧（径向）压碎强度表示，即条状、锭片、拉西环等形状催化剂，应测量其轴向（即正压）抗压碎强度和径向（即侧压）抗压碎强度，分别以 $\sigma_{轴}$ 和 $\sigma_{径}$ 表示；球型催化剂以点抗压碎强度 $\sigma_{点}$ 表示。

单粒抗压碎强度测量，要求：①取样代表性，测量数不少于50粒，最好多于80粒，条状催化剂应切选长度3~5mm，以保证平均值重现性 $\geq 95\%$ ；②样品须在400℃预处理3h以上，沸石催化剂则须经450~500℃处理（特别样品另定），放入干燥器冷却至环境温度后立即测定；③施压匀速。

2. 堆积抗压碎强度测定

堆积抗压碎强度（bulk crush strength）的评价，可能提供运转过程中催化剂床层的机械性质变化，预测单粒压碎强度径向和轴向变动损失^[87]。测定方法可以通过活塞向堆积催化剂施压^[88,89]，也可以恒压载荷。

ASTM“催化剂D32委员会”正在试验一种单轴活塞向催化剂床层一端施压的方法，样品经400℃焙烧3h后，以 $3.45 \times 10^4 \text{ Pa/s}$ 负荷施压到试验压力下，恒定60s，数据以固定压强下细粉量或生成指定细粉量需要的压强报出。实验发现，使用这类设计装置测定催化剂强度，催化剂堆积床层的L/D变动不仅对细粉生成量的测量带来误差，而且影响壁摩擦对轴向的压强，为了提高测定结果重现性，要求测量池中催化剂应保持相同堆密度和湿含量。

孟山都公司开发了一种适于细颗粒催化剂抗压碎强度测定方法^[90]，可在近似反应条件下测量，设备的结构原理见图4-50。试验样品取200~300cm³，催化剂顶部受压与位移指示器指示位移数值对画曲线上的任一点，代表被测催化剂的微分抗压碎强度，给定压力下，位移小表示抗压碎强度大。

（二）磨损性能测试

要求测试过程中催化剂应由摩擦造成磨损，防止破碎形成细颗粒。20世纪80年代以来，ASTM的“催化剂D32委员会”已经颁布了两个标准试验方法，分别适用于固定床用颗粒催化剂和流化床用粉体（微球）催化剂的磨损性能测试。

1. 旋转磨损筒试验^[91]

试验设备的结构图见图4-51，规定磨损圆筒内径254mm（10in），长152mm（6in），内装挡板的径向高

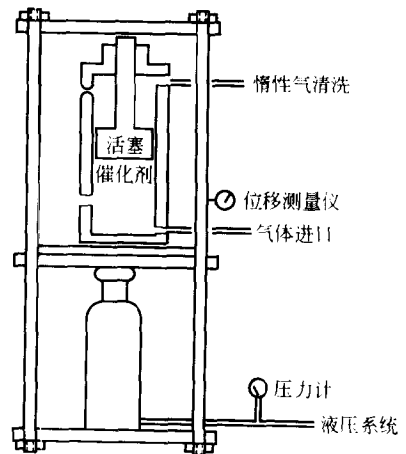


图4-50 催化剂堆积颗粒强度测定仪

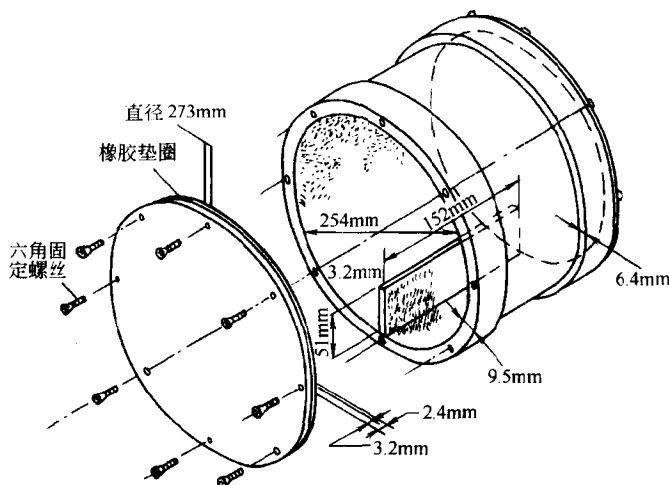


图 4-51 ASTM 磨损实验用磨损筒

度 51mm (2in), 长度与圆筒相等, 圆筒配加一个顶盖, 防止摩擦-磨损生成的细粉飞逸, 圆筒内壁的粗糙度小于 $6.4\mu\text{m}$ 。磨损圆筒置于一旋转轴上, 使圆筒径向旋转, 转速 60r/min , 磨损时间 30min, 试验装样 100g, 样品预处理与压碎强度法相同。试验结束后, 过 ASTM 20 号筛, 筛上物质质量以 m_1 代表, 试验样品质量 m_0 , 催化剂的磨损率 η 由下式计算, 方法精确度 $1\% \sim 7\%$ 。

$$\eta(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4-94)$$

2. 空气喷射法

高速空气流喷射作用下使粉体催化剂流态化, 颗粒间以及与器壁间摩擦产生细粉, 小于 $20\mu\text{m}$ 细粉生成率即为磨损率, 是试验催化剂在流化环境使用过程中抗颗粒磨损的表征。

1995 年 ASTM 颁布了空气喷射测试磨损的标准试验方法^[92], 规定适用对象是骨架密度 $2.4 \sim 3.0\text{g/cm}^3$ 、粒径范围 $10 \sim 180\mu\text{m}$ 的球或非球形粉体催化剂, 试验设备由增湿压缩空气源和空气喷射摩擦系统两部分组成, 后一部分是设备的核心, 又由摩擦管与喷嘴、沉降室、小于 $20\mu\text{m}$ 细粉收集器构成。摩擦管长 710mm、内径 35mm, 材质为不锈钢; 三嘴系喷嘴由蓝宝石制成, 喷嘴钻孔精度要求直径为 $0.381\text{mm} \pm 0.005\text{mm}$; 三嘴系喷嘴上接摩擦管。沉降室是 $\phi 30\text{mm} \times 110\text{mm}$ 的中间圆柱体上下各连接一圆锥, 下圆锥的口径为 30mm, 长约 230mm, 上圆锥长 100mm, 整个沉降室置于摩擦管上部。细粉收集器实际为 250mL 过滤器, 下接沉降室。增湿压缩空气的相对湿度 $30\% \sim 40\%$ (防止静电效应), 维持流速 10.00L/min , 在压力 200kPa 时稳定到 0.05L/min 。方法规定试验取样量约 65g, 经干燥预处理后, 过 ASTM 80 号筛, 除去大于 $180\mu\text{m}$ 粗颗粒, 从余留部分准确称取 50g 进行试验。试验时, 样品先经干燥, 再在 35% 湿度下平衡。先收集第 1 小时磨损细粉, 然后更换另一细粉收集器再进行 4 小时磨损试验。试验后的实验结果以“空气喷射磨损指数”(AJI) 报出。因为方法定义 AJI 为 5 小时的磨损率, 所以

$$\text{AJI}(\%) = \frac{(m_1 - m_0 + m_5 - m'_0)}{m_1} \times 100 \quad (4-95)$$

式中, m_0 和 m'_0 分别是空白细粉收集器重和第二细粉收集器重; m_1 和 m_5 分别是磨损试验 1 小时空白细粉收集器重 (包括收集的细粉) 和 5 小时第 2 细粉收集器重 (包括后 4 小时收集细粉); m_5 为摩擦磨损试验称样质量 (50g)。

四、孔结构的表征^[93]

催化剂孔结构涵义, 包括孔 (通) 道形状、尺寸及孔道构织的网络和孔道构成的孔容 (体) 积、表面积。采用透射电镜结合超薄切片等特殊制样技术, 可以直接显微观察孔形貌。孔道尺寸、体积和表面积一般采用蒸汽物理吸附法或压汞法测定, 依据上述两种技术实验结果, 在一定物理模型基础上对孔网络表征虽然也已作了许多模拟研究, 但至今仍然是远未解决的难题。

为了统一孔尺寸的表述, 国际纯粹与应用化学协会 (IUPAC) 于 1972 年按孔宽度对多孔固体的孔尺寸划为三类: 微孔 (micropore), 小于 2nm; 介孔 (或中孔 mesopore), 2~50nm; 大孔 (macropore), 大于 50nm。

(一) 蒸汽物理吸附等温线与表面积测定

1. 吸附等温方程

恒温条件下, 蒸汽在多孔体上物理吸附量 (n) 随其蒸气压变化, 当控制温度在临界温度以下, 某一多孔体上的吸附量与吸附压力之间的函数关系即为该多孔体的吸附等温线, 写为:

$$n = f(p)_T \quad (4-96)$$

或
$$n = f(p/p_0)_T \quad (4-97)$$

若以标准状态下气体体积容量 V 表示吸附量, 则公式 (4-96) 或 (4-97) 又写为

$$V = f(p/p_0)_T \quad (4-98)$$

式中, p_0 代表吸附质饱和蒸气压; p 是实验蒸气压; p/p_0 称为相对压力。不同孔结构的各种多孔体, 吸附等温线各不相同, 但都可归类于图 4-52 所示六种类型。催化剂材料大多属于 IV 型, 少数属于 II 型, 沸石分子类的多数属 I 型。

描述等温线的经典方程是 Brunauer-Emmett-Teller 理想多层吸附等温式^[94]:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1-p/p_0)[1+(C-1)p/p_0]} \quad (4-99)$$

或

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (p/p_0) \quad (4-100)$$

称为 BET (二参数) 方程, 式中 C 为 BET 常数, 是吸附质-吸附剂相互作用的表征, C 值大于 1 表明第 1 层吸附优势大于其他层, C 值大于 10 时, 可以使用 BET 方程处理实验数据, 用以计算孔结构参数。

考虑到实际催化剂的多孔体吸附表面不均匀性, 吸附质分子间相互作用以及吸附层限制影响, 提出多种理想

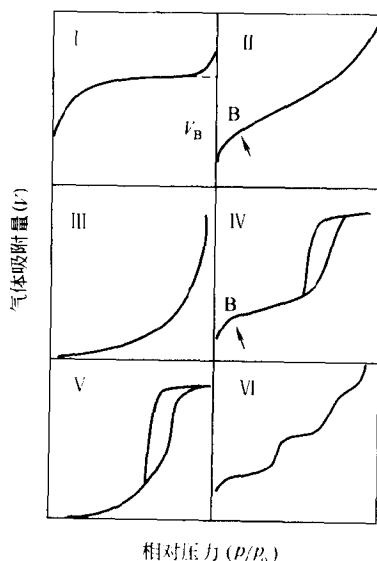


图 4-52 吸附等温线类型

BET 方程的改进式和如 Jaroniec 能量分布式^[95,96]等新等温方程,但是至今 BET 方程仍是吸附法的基础,而且基于这一方程的固体表面积测定法已被国际上公认为标准方法^[97,98]。

2. 表面积测定方法

按照 BET 方程式 (4-100),由实验吸附数据 $p/V(1-p/p_0)$ 对 p/p_0 作图,直线段斜率和纵轴上截距分别为 $\frac{C-1}{V_m C}$ 和 $\frac{1}{V_m C}$,于是由此斜率和截距按下式求算单层饱和吸附量 V_m :

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} \quad (4-101)$$

设每一吸附质气体分子截面为 σ_m ,则每克多孔体(催化剂)的表面积(即比表面) S_g 由下式给出

$$S_g = \frac{V_m (\sigma_m N_{Av} / 22.4 \times 10^3) \times 10^{-22}}{m} \quad (4-102)$$

式中, m 为多孔固体催化剂(即吸附剂)的质量, g ; N_{Av} 为阿伏加德罗常数 (6.023×10^{23})。吸附质氮的截面 σ_m 取 0.162 nm^2 ,则式 (4-102) 化简为

$$S_g = 4.36 V_m / m \quad (4-103)$$

一些常用吸附质的分子截面见表 4-3。

表 4-3 Ar、Kr 和 H₂O 分子截面

吸附质分子	温度/°C	σ_m/nm^2	吸附质分子	温度/°C	σ_m/nm^2	吸附质分子	温度/°C	σ_m/nm^2
Ar	-195	0.138	Kr	-195	0.202	H ₂ O	25	0.125

当 $C \gg 1$, BET 曲线[即按 BET 方程画出的 $p/V(1-p/p_0) \sim p/p_0$ 曲线]的截距很小,可忽略不计,式 (4-101) 近似等于方程式 (4-104):

$$V_m \approx \frac{1}{\text{斜率}} \quad (4-104)$$

于是可在 $p/p_0 < 0.3$ 范围内任选一相对的压力点,测量吸附量 V ,将此实验点与原点相连的直线的斜率值代入方程式 (4-104),求得 V_m ,进而测得 S_g ,称此方法为 BET “一点法”。

BET 一点法简化了实验手续,从而缩短了测试时间,但应满足两个条件方可应用:① $C \ll 1$;② 测试样品是单一品种。

通常情况下采用多点法完成比表面测定,即在 $p/p_0 < 0.3$ 的范围选择不少于五个相对压力的吸附量实验点,完成 BET 曲线,按前述计算比表面积。

有许多测定比表面的经验作图法,其中统计吸附层厚法 (t -图) 和 α_s -图法十分重要,可用于测定含介孔和微孔的催化剂体系中的微孔体积和表面积^[99,100]。

(二) 蒸气毛细凝聚方程与孔分布测定

1. Kelvin 毛细凝聚方程

吸附质在多孔体孔系中的吸附-脱附过程,可以理解为蒸气在毛细管中的凝聚与蒸发,对此可用热力学气-液平衡理论的 Kelvin 方程描述:

$$\ln(p/p_0) = \frac{-2\gamma\bar{V}_L}{RT r_k} \quad (4-105)$$

式中, γ 是吸附质-多孔体 (或凝聚液-毛细管) 的表面张力; \bar{V}_L 为吸附质液体平均摩尔体积; r_k 相应于不同 p/p_0 时毛细管中球形弯月面半径, 称为 Kelvin 半径。令 θ 代表多孔体与吸附质凝聚相的接触角, 方程 (4-105) 又可写为

$$r_k = \frac{-2\gamma\bar{V}_L\cos\theta}{RT\ln(p/p_0)} \quad (4-106)$$

Kelven 毛细凝聚方程表明, 在 $\theta < 90^\circ$ 情况下, 低于饱和蒸气压 p_0 的任意压力 p 下, 吸附质蒸汽将在孔半径为 r_k 的相应毛细管中凝聚为液体, 并与液相平衡; r_k 愈小, p 也愈小。所以, 吸附实验时随 p/p_0 由小增大, 凝聚作用由小孔开始逐渐向大孔径孔发展; 反之, 脱附时 p/p_0 由大减小, 毛细管中凝聚相的解凝蒸发作用则由大孔向小孔径孔发展。

通常采用氮作吸附质, 在液氮温度 ($T=77\text{K}$) 下, Kelvin 半径由各有关参数求出:

$$\gamma = 8.85 \times 10^{-5} \text{ N/cm}, \quad \bar{V}_L = 34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \quad \theta = 90^\circ$$

$$r_k = \frac{-0.414}{\lg(p/p_0)} \quad (4-107)$$

由于实际发生毛细凝聚时, 先已在管壁上覆盖有吸附膜, 相应于一定压力 p 的 r_k 仅是孔心半径尺寸, 所以真实孔半径 r_p 应当加以吸附膜厚 t 的校正, 即

$$r_p = r_k + t \quad (4-108)$$

所以圆柱孔半径的凝聚方程为

$$r_p = \frac{-2\gamma\bar{V}_L\cos\theta}{RT\ln(p/p_0)} + t \quad (4-109)$$

2. 吸附回线

吸附时毛细凝聚曲线由方程式 (4-106) 表达, 亦即

$$\ln(p/p_0)_a = \frac{2\gamma\bar{V}_L\cos\theta}{r_k RT} \quad (4-106')$$

脱附时毛细解凝方程为

$$\ln(p/p_0)_d = \frac{\gamma\bar{V}_L\cos\theta}{r_k RT} \quad (4-110)$$

所以吸附支相对压力 $(p/p_0)_a$ 与脱附支相对压力 $(p/p_0)_d$ 有关系:

$$\ln(p/p_0)_a = 2\ln(p/p_0)_d \quad (4-111)$$

对于给定的吸附量, 吸附支相对压力 $(p/p_0)_a$ 必然大于脱附支相对压力 $(p/p_0)_d$, 就完整的吸附-脱附过程而言, 发生吸附支与脱附支在中压区分离而在低压与高压区闭合成环现象, 称为吸附回线或滞后环。

不同催化剂及各种多孔固体的孔几何形状不同, 气体的吸附-脱附过程反映为不同的吸附回线, 概括有 A、B、C、D、E 五类 (见图 4-53), 但实际多孔材料的实验吸附回线很少与五类典型回线直接相符, 而呈它们的叠合状, 这又为了解这些试验多孔材料的孔形结构提供了信息。

3. 孔分布分析

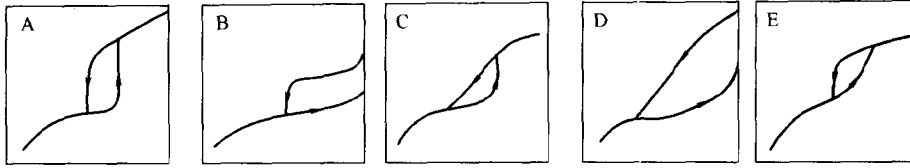


图 4-53 德·博尔五类吸附回线

不同孔（半）径范围（或孔组）的孔体积或吸附量分布，称为孔分布，第 $(r_{p_i} - r_{p_{i-1}})$ 段（即第 i 孔组）的孔体积分布函数积分式为：

$$\Delta V_i = \int_{r_{p_i}}^{r_{p_{i-1}}} V(r) dr \quad (4-112)$$

分布函数的微分式为

$$\Delta V_i / (r_{p_i} - r_{p_{i-1}}) \text{ 即 } dV_i / dr$$

分析孔分布的实施步骤如下：

- (1) 确定选用孔模型，催化剂表征多采用圆柱孔模型；
- (2) 采用脱附支测量实验吸附量；
- (3) 按选用的孔分布方法计算各孔组的 ΔV_{p_i} ；
- (4) 作图法制作 $\Delta V_p / \Delta r_p$ 对 r_p 关系图。

BJH 法实际上已被接收为孔分布计算的经典方法。令孔半径 $r_{i-1} \sim r_i$ 间隔孔区的孔体积即孔心体积（脱附量）以 Δv_i 表示，孔分布计算式写为：

$$\Delta V_{p_i} = R_i [\Delta v_i - (t_{i-1} - t_i) \sum_{j=1}^{i-1} C_j S_{p_j}] \quad (4-113)$$

$$= R_i [\Delta v_i - \Delta t_i] \sum_{j=1}^{i-1} C_j S_{p_j} \quad (4-114)$$

$$\text{式中 } R = [(r_{p_i} / r_{k_i}) + \Delta t_i]^2; \quad (4-115)$$

$$\Delta t_i = t_i - t_{i-1}; \quad (4-116)$$

$$C_j = \frac{\bar{r}_{p_i} - t_i}{r_{p_i}}, \quad \bar{r}_{p_i} \text{ 是 } r_{p_i} \sim r_{p_{i-1}} \text{ 的平均值}; \quad (4-117)$$

S_{p_j} —— 圆柱孔的环体表面积；

r_{k_i} —— 孔心半径。

上述运算由计算机完成。目前各商品气体吸附仪均附有 BJH 法计算孔分布的软件。

孔分布计算 p/p_0 趋近于 1 的吸附量，即为总孔体积。工业催化剂生产中有时不需要详细孔分布数据，只要求测定孔体积。采用氮吸附法，测量 $p/p_0 \geq 0.98$ 的吸附量，换算为标准状态下的吸附体积，按每克多孔体吸附剂的吸附体积表示，即为孔体积，或称比孔容，以符号 V_g (mL/g) 代表。

常规孔体积分析方法还有四氯化碳法、水滴法等，只适用于特定的体系，而且是近似方法。

通常催化剂生产对孔结构表征的要求是比表面、孔体积和平均孔（半）径，对此可以由

氮吸附技术在低压区测量的吸附量和 $p/p_0 \geq 0.98$ 测量的吸附量，分别计算出 BET 比表面积 S_k 和孔体积 V_k ，然后按圆柱孔模型的关系计算平均孔半径 \bar{r} ：

$$\bar{r} = \frac{2V_k}{S_k} \quad (4-118)$$

(三) 蒸汽物理吸附实验技术

等温条件下测定气体吸附量的技术，有动、静态之分。动态法利用变更吸附质-载气流速比调节相对压力，在载气流动状态下，采用气体色谱技术在常压下测量吸附量；静态法是在抽真空和直接控制不同吸附质气体蒸气压条件下测量吸附量，由于测量方式可以是体积测量或称量质（重）量，又分为静态容量法和静态重量法。

1. 静态容量法

实验装置原理要求如图 4-54 所示，对一定量吸附气体进行温度、压力和体积测量后，计算吸附质气体始态体积量，在恒温和控制某一蒸气压下，使吸附质-吸附剂系统达到平衡，计算吸附质气体的终态体积量。此始态和终态气体量之差，表示吸附质气体转变为吸附相的体积量，即为该控制压力下的吸附量。吸附量的精确测定取决于死体积的精确测定。盛有多孔体样品的样品管浸入到液氮杜瓦瓶的固定标记刻度处，在液氮温度和吸附平衡压力下，样品管中未吸附的（氮）气体体积（标准状态）称为死体积。气体吸附体积的计算，都以还原到标准状态时的体积为准。

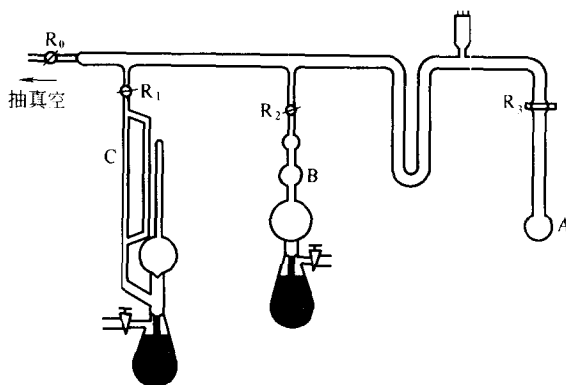


图 4-54 容量法测定吸附量的示意图

A—吸附管；B—气体量管；C—真空计；R₀~R₃—活塞

近代气体吸附仪在上述基本原理基础上，采用压力传感器构成测压单元，与控制单元、真空系统、样品管-歧管系统和储气器由计算机程序控制，给出吸附-脱附过程测量压力值和吸附量值，并由各有关表面积、孔分布等计算机软件算出所需孔结构的结果。

2. 静态重量法

以称重方式直接测量吸附量的质量取代吸附体积量的测量，真空系统与压力控制和测量系统均与静态容量法相同。称重质量的方式一般采用真空微量天平，也可以用石英弹簧称量。

(四) 压汞法测量孔结构参数

1. 压汞法原理

压汞法是介孔（以中孔）分析仅次于气体吸附法的主要实验技术，尤其是大孔分析的首

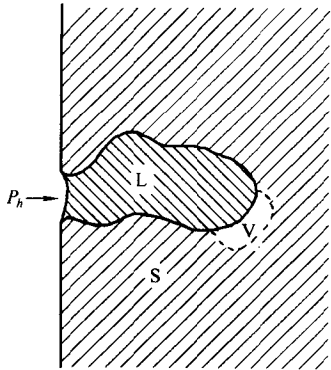


图 4-55 压汞进入固体孔中示意图

P_h —外压力； V —汞蒸气；
 L —汞液体； S —多孔固体

选实验方法，其基本原理基于汞对多孔固体的非润湿毛细作用。使 dV 体积汞进入固体孔中（图 4-55）所需外压力 P_h 的做功与形成汞-固体界面 S 的功关系应为：

$$-P_h dV = \gamma_L \cos\theta dS \quad (4-119)$$

不同外压力段的积分

$$-\int_0^{S_n} \gamma_L \cos\theta dS = \int_0^{V_n} P_n dV \equiv \sum_{i=1}^n \bar{P}_h \Delta v \quad (4-120)$$

$$\text{式中, } \bar{P}_h = (P_{h_i} + P_{h_{i+1}}) / 2 \quad (4-121)$$

$$\text{总表面积: } S_t = \frac{-1}{\gamma_L \cos\theta} \int_0^{P_h \max} P_h dV \quad (4-122)$$

式中， γ_L 为汞-固体接触表面张力； θ 为汞-固体接触角。

当 γ 和 θ 分别取 $480 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 和 140° 时，可推得圆柱孔半径 r 与进汞外压力 P_h 间简单关系的 Washburn 方程：

$$P_h r = 7500 \quad (4-123)$$

利用公式 (4-122) 可以在施加外压力范围测得被测固体催化剂总表面积 S_t ，联合称样质量，可以获得压汞法比表面积。利用公式 (4-123) 可以直接由进汞外压力测得相应压汞法孔半径。

设孔半径 $r + dr$ 的进汞量（即孔体积）为 dV ，则孔体积出现率 $D(r)$ 为

$$D(r) = \frac{dV}{dr} \quad (4-124)$$

于是可以推得孔体积对孔半径的分布式为

$$D(r) = \frac{Dv}{dr} = \frac{P_h dV}{r dP_h} = \frac{-1}{r} \frac{dV}{d(\ln P_h)} \quad (4-125)$$

由公式 (4-125) 得到的压汞孔分布曲线见图 4-56。

2. 压汞法实验技术

压汞仪的结构原理如图 4-57 所示，它由膨胀计、外压力系统和进汞测量系统三部分构成。膨胀计是一个带有毛细管长颈的瓶子，瓶底部充装固体催化剂。近代压汞仪仅仅是上述各功能单元实现了自动化，并可由计算机控制操作与处理实验数据。

实验中需要注意因测量体系不同，选择表面张力和接触角带来的误差。

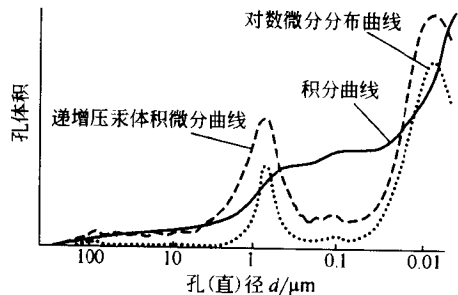


图 4-56 压汞孔分布图

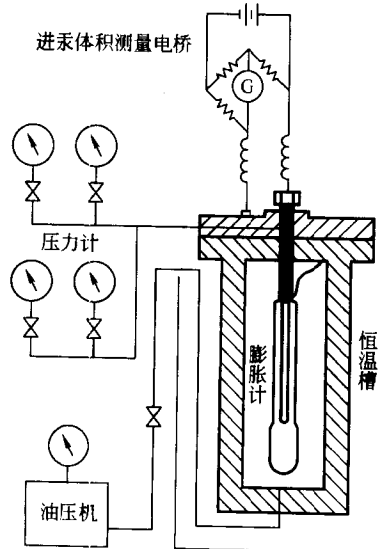


图 4-57 压汞仪结构原理

第四节 表征催化剂的近代物理方法

一、电子显微术

(一) 基本原理

1. 电子与固体间物理相互作用

具有一定能量的电子(束)与固体试样作用,会发生电子透射和被固体吸收、散射等多种物理效应(见图 4-58),利用这些效应的电子光学特性,开发出多种表征固体特性的电子显微技术。

弹性散射电子经过试样后透镜(物镜)光阑的反向傅里叶转换而成像,即由试样质量厚度不同引起不同量的散射或透射电子构成试样的成像衬度,是提供实空间结构信息的透射电镜(TEM)的物理基础。如弹性散射电子由固体试样按 Bragg 定律衍射,其相干弹性散射的衍射花样可以提供试样倒易空间的结构信息,是电子衍射的物理基础。

非弹性散射的能量损失转化为击出二次电子和 Auger 电子与特征 X 射线的发射(见图 4-59)。二次电子从 5nm 以内的表面层逸出,其产额与有效逸出深度、因而与试样表面形貌有关,是扫描电镜(SEM)二次电子象的信息来源。发射的特征 X 射线波长与试样组成元素的原子序数服从 Moseley 定律,射线强度与对应元素的质量含量有函数关系,关联电子束与其扫描入射试样微区的特征 X 射线即为电子探针显微分析技术。发射的 Auger 电子信息则是 Auger 探针物理基础的信息源。

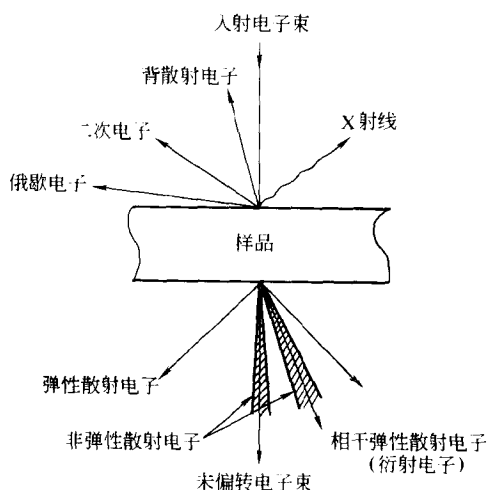


图 4-58 电子与固体试样的相互作用

弹性散射电子($E \approx E_0$); 样品电流(或吸收电子)($E = E_F$);
透射电子($E = E_0$); 俄歇电子($E < 10\text{eV}$); 背散射电子
($50\text{eV} < E \leq E_0$); 特征, 连续 X 射线光子($0 < h\nu < E_0$);
二次电子($0 < E \leq 50\text{eV}$); 阴极发光($0 < h\nu < 1 \sim 3\text{eV}$);
衍射电子($E = E_0$); 能量损失电子($E = E_0 - \Delta E$)

2. 透射电镜 (TEM)

透射电镜的基本原理是利用磁透镜对电子束作用固体试样的弹性散射衬度放大成像。实际透射电镜的电子束是一可对电子聚焦成束的电子枪。由物镜得到的放大试样像,通过中间

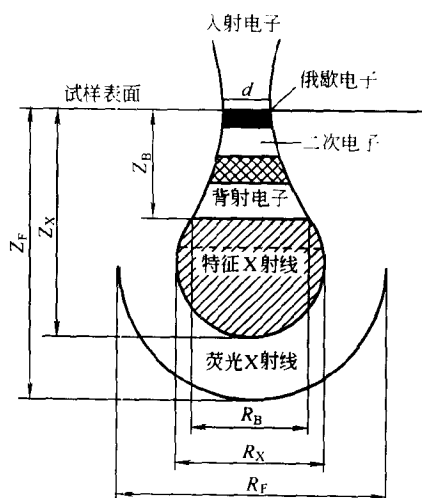


图 4-59 入射电子在试样内扩散情况

(透) 镜在一定范围连续调节放大倍数, 见图 4-60。物镜光阑挡住衍射束仅允许透射电子的衍射衬度成像, 得到试样亮场像 (bright field image); 反之物镜光阑挡住直接透射电子, 仅由散射电子成像, 则得到暗场像 (dark field image)。由于电子光学与计算技术的进步, 通过改进电子枪和成像系统, 可以获得分辨 0.1nm 的高分辨电镜 (HREM), 对于催化材料研究十分有效, 要求使用薄试样, 多数情况限于几十纳米。当 TEM 或 HREM 配备电子束扫描试样微区和接受该微区发射特征 X 射线的器件时, 即可获得试样几何结构信息的同时兼可得到组成元素分布的信息。这类电镜称为分析电镜 (AEM), 探测扫描微区特征 X 射线的器件主要使用能量色散波谱仪 (简称能谱仪 EDX), 不仅定性给出元素分析结果, 且可定量元素含量及其面或线分布 (见图 4-61)。也可用波长色散 (WDX) 型谱仪分析元素组成, 尤其轻元素组成。

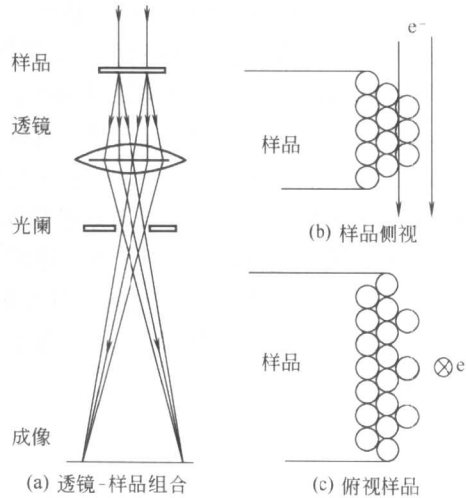


图 4-60 透射电镜原理示意图

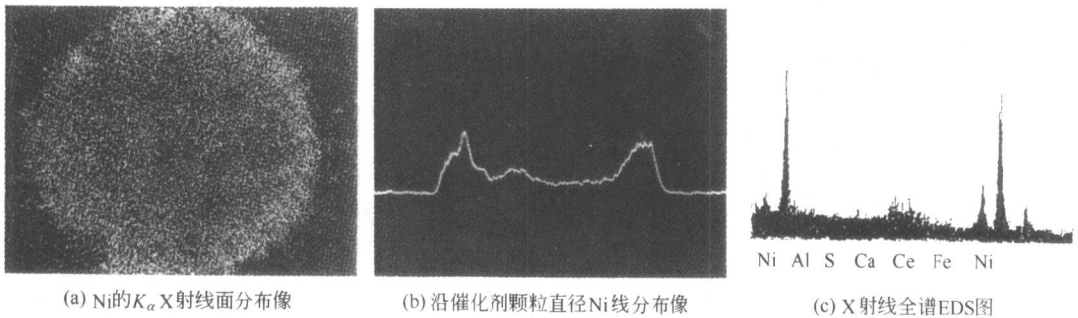


图 4-61 一种 FCC 再生催化剂的 NiK_{α} X 射线面分布像 (a)、线分布像 (b) 和 X 射线全谱 EDS 图 (c)

3. 扫描电镜 (SEM)

由扫描线圈控制电子束对试样扫描, 二次电子探头探测到的二次电子信号经电子学处理后输到调制显像亮度的栅极, 然后严格同步电子束扫描线圈和显像管偏转线圈的扫描电流, 即可在显像管上得到对应试样扫描区不同形貌凹凸的不同亮度二次电子像。如果在扫描电镜上配备 EDX 或 WDX, 即构成电子探针显微分析仪 (EPMA), 它的功效与 AEM 类似, 实际上 AEM 正是 HREM 与 EPMA 的结合, 代表了当前电子显微术的发展方向。

SEM的制样要求简单,一般采用原颗粒固定-真空喷涂法,注意良好导电问题。由于SEM成像衬度机制是信号,所以除实验参数调节外,使用电子计算机对信号进行甄别处理,提高信噪比,常可达到提高衬度质量的要求。

(二) 催化剂研究应用^[101,102]

1. 催化材料常规形貌鉴别

鉴别固体催化材料的形貌特征是电子显微术常规应用之一,多采用普通TEM亮场像(例如硅藻土形貌)。对于晶粒尺寸微米级的沸石分子筛和一般成型催化剂颗粒(集合体),采用SEM摄取二次电子像是推荐的办法,可以给出晶粒外表面几何外形、表面粗糙状况、成型催化剂颗粒截面织构的疏密程度(见图4-62)。这些信息可以有效配合催化剂制备工艺的开发。

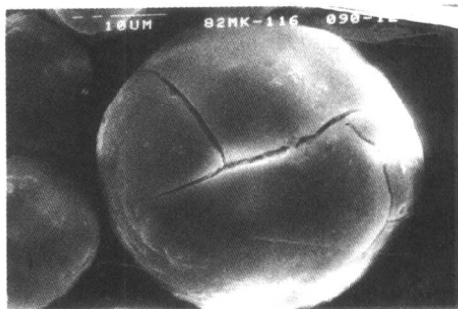


图4-62 一种微球形催化剂颗粒形貌二次电子像

2. 负载型催化剂表征

负载金属催化剂的负载金属粒子的形状和尺寸与它们的催化性能直接有关,TEM是有力表征手段。一般说大于2nm的较大粒子在200keV下有较好的可视度,可由亮场像或暗场像鉴别。但是表观粒子形状与尺寸受电镜操作条件影响,例如透镜散焦就是重要因素^[102],所以观察小于1nm的粒子,要求在400keV下成像,这又会带来诸如引起样品发生变化等许多不利影响;即令在稳定情况下,无定型载体上金属粒子边缘清晰度也明显变差,不易观察其形状与大小。对于负载在晶体状载体上的小金属粒子,例如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[103]和沸石分子筛^[104]上负载极少量Pt,采用高角环形暗场成像办法可以得到较好结果。当获得负载金属粒子清晰成像时,测定金属粒子尺寸分布的方法按等效面积圆直径方法进行测量和作统计处理。这类测量结果是表征重整等工艺使用的负载贵金属催化剂催化活性稳定性的基础数据。

催化剂烧炭再生是氧处理过程,所以能够反映氧化-还原循环的金属粒子的形貌像,受到广泛研究,还有学者提出氧化处理会导致晶粒分裂,因而重分散^[105]。氧化物载体影响负载的金属粒子的反应性能,也可以通过观察粒子形状进行研究,1075K氢中热处理Pt/TiO₂,发现Pt粒子变为小屋状结构^[106],这被认为是强金属载体相互作用(SIMS)的结果。也有人认为所看到的这类载体效应多在双功能催化剂上发现,似乎是金属与载体以协同方式相互作用^[107,108]。

吸附质和助剂也会引起负载的金属的表面重构,例如硫化造成Pt/Al₂O₃催化剂上Pt表面重构^[109],近表面边缘区晶格间距倍增,而且粒子的形状也发生了变化。

3. 氧化物催化剂表征

基于边角共用八面体的氧化物,尤其插入BiMo的氧化物是高效多相催化剂的代表。因为HREM可分辨八面体中心阴离子柱,所以可利用表面分布像表征氧化物催化剂的表面形貌和使用过程发生的微结构变化。例如已发现了低化学计量的CaMnO_{3-x}氧化物原钙钛矿结构会发生超结构变化^[110],LaPO₃晶体的形貌差异与催化性质可以关联,铁锌尖晶石氧化物FeZnCrO₄含有催化活性相的ZnO的表面筏形结构^[111]。

过渡金属氧化物大多以负载型催化剂使用,它们的催化活性与选择性常明显不同于其相应的体相化合物。如果分散良好,例如单层分散于另一氧化物(如Al₂O₃)载体,则由于基底衬度交叠,不易找到分散相的可见衬度,可以推断氧化物催化剂高度分散。如果负载的氧

化物是结晶状的，如 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ，在沿 SiO_2 边缘处可以观察到锐钛矿 TiO_2 的结晶^[112]。

复合氧化物是一类优异的氧化催化剂，它们的缺陷微结构因表面原子排布变化产生而与催化性能密切相关。电子显微、尤其 HREM 和 AEM 是强有力的表征手段。

4. 沸石分子筛表征

SEM 提供沸石晶粒几何外形形貌像，HREM 则可使沸石骨架成像，提供结构表征的最基本数据，并可表征孪晶缺陷和其他缺陷，对确定沸石结构发挥过重大作用。

早期合成的 β 沸石由于结构不清没有获得广泛应用，20 世纪 80 年代一经解决了结构问题，便促进其应用，成为继 ZSM-5 之后第三代沸石分子筛的重要代表。 β 沸石结构表征工作虽然也有化学吸附、IR、XRD 等研究的多方面贡献，但基本上是 Newsam^[113] 和 Higgins 等依据出色的电子显微术研究结果推算出的^[114]，他们摄取了形貌像，又做了电子衍射花样，分别给出 β 沸石的结构特征。我国邹本三也采取倒易点阵平面几何构图法确定了 β 沸石点阵参数，并拍摄到 β 沸石的 HREM 结构像图 (4-63)^[115]，清晰显示 4、5、6 和 12 元环分布，并可与计算模拟像匹配。 β 沸石不同取向的电子衍射花样见图 4-64，由图 4-64 (a) ~

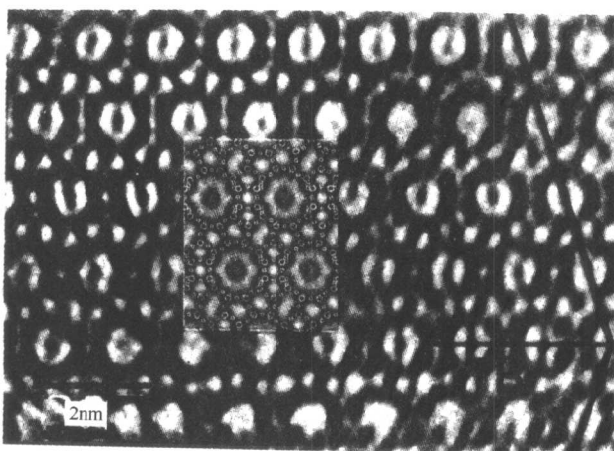


图 4-63 β 沸石 [010] 取向结构像、计算机模拟像及结构骨架原子投影位置

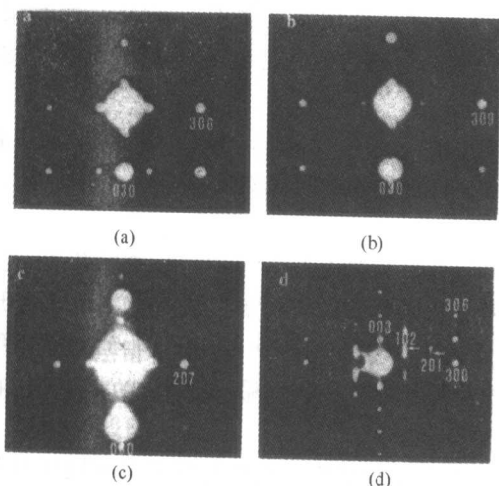


图 4-64 β 沸石不同取向的电子衍射图

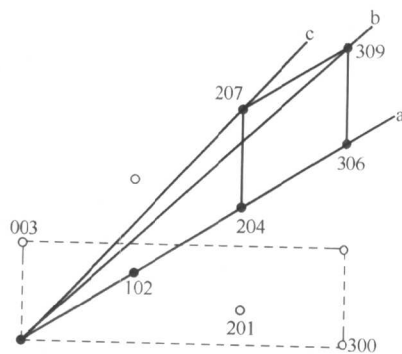


图 4-65 由图 4-64 (a) ~ (c) 电子衍射图及其夹角关系构成垂直于 oko 点列的二维倒易点阵

(c) 电子衍射花样及其间夹角关系构成的垂直于 $[0k0]$ 点列的二维倒易点阵见图 4-65。

TEM 研究介孔沸石材料 MCM-41 也摄得其共生结构的 HREM 像 (图 4-66), 利用 MCM-41 的配位晶核、畴结构的高分辨像可以研究其晶化机理。

5. 加氢催化剂研究

$\text{Ni}(\text{C}_6\text{O})\text{-M}_0(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂广泛用于石油烃的加氢精制与加氢裂化。应用电镜研究其结构, 现已认识到硫化型催化剂的钼呈六角形片状 MoS_2 形貌, 助剂 Ni 原子处于这些晶片的角和边位, 并修饰其性质。完全饱和的六角形 MoS_2 单层晶片中 S 和 Mo 可能的位置分别有 3 种和 4 种, 见图 4-67。角位的六配位三棱柱体电负性最大, 边 1 和边 2 次之, 基面为零, 因此 Ni 优先趋向 MoS_2 晶片角边位形成活性中心。

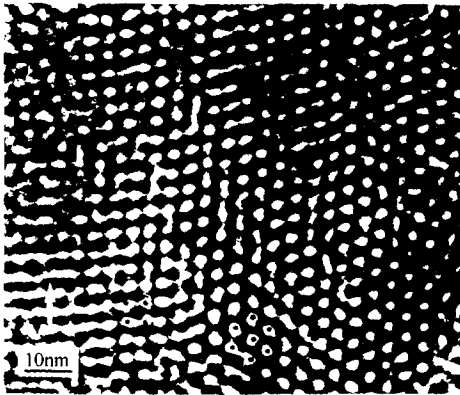


图 4-66 MCM-41 的共生结构 HREM 像

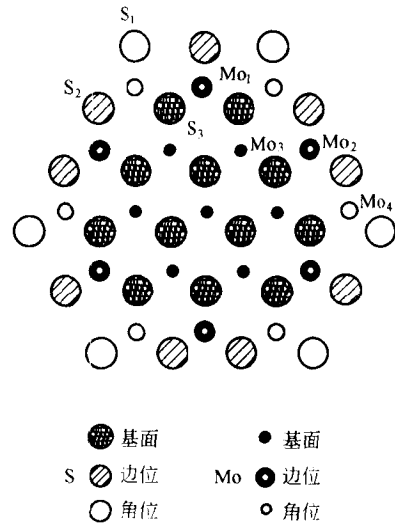


图 4-67 六角形单层 MoS_2 中 S 和 Mo 的可能位置示意图

二、红外光谱与拉曼光谱

红外光谱是固体表面研究应用最为广泛的波谱技术, 其最有用部分处在电磁频率 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围。

早期利用结晶水 (如天然沸石) 与结构水 (如云母) 的红外谱带区别而分类矿物, 20 世纪 50 年代后已经应用红外光谱技术研究催化: 氧化物表面羟基及吸附分子与羟基间的相互作用, 负载金属催化剂与吸附性能, 以及硅酸铝和沸石分子筛的酸碱性, 打下催化剂表征的基础。近二十多年应用红外光谱研究固体振动谱, 尤其沸石骨架振动与吸附态已经成为常规表征内容, 加之傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术的进步与普及, 更加推动了红外光谱在催化动态学研究方面的应用。

(一) 红外光谱基本原理

红外光谱属于分子光谱学。分子光谱与分子内部运动密切相关, 涉及的分子运动方式有分子转动、分子中原子间振动和分子中电子跃迁等, 能量都是量子化的, 三者运动能量分别是 E_R 、 E_V 和 E_E , 它们的和即为分子运动的能量 E :

$$E = E_R + E_V + E_E \quad (4-126)$$

三种运动方式的能级差 ΔE 、光谱频率范围 $\bar{\nu}$ 和波长范围 λ 见表 4-4。

表 4-4 分子三种运动方式的能级差、光谱频率与波长

运动方式	$\Delta E/eV$	$\bar{\nu}/cm^{-1}$	$\lambda/\mu m$
转动	$10^{-4} \sim 0.05$	$1 \sim 400$	$10^4 \sim 25$
振动	$0.05 \sim 1$	$400 \sim 10^4$	$25 \sim 1$
电子运动	$1 \sim 20$	$10^4 \sim 10^5$	$1 \sim 0.1$

分子的转动绕质心运动，跃迁能级间隔较小，对应的吸收或发射光的波长处于远红外或微波区。分子中原子在其平衡位置附近振动，振动跃迁能级差大于转动能级差，其光谱落在近和中红外区，通称红外光谱，谱线一般呈一定宽度的谱带。分子中电子运动的不同分子轨道间跃迁能级差，比转动和振动能级差都大，实际观察到的只是电子运动-振动-转动兼有的谱带，位于紫外-可见光区。

分子光谱的选律与分子偶极矩有关。同核双原子分子的偶极矩为零，没有转动和振动光谱；由于电子跃迁改变分子中电荷分布而引起偶极矩，不仅产生电子光谱，而且会伴生振动和转动光谱。极性双原子分子产生转动、振动和电子光谱。多原子分子转动过程中保持非极性，因而不产生转动光谱，但有振动光谱和电子光谱。

红外光谱即分子振动光谱可用谐振子模型处理。双原子分子的振动光谱仅有一条谱线，其频率与双原子分子经典振动频率 ν_E 一致：

$$\nu_E = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (4-127)$$

多原子分子的振动光谱最强线频率，也与其经典振动频率相一致。式中 k 为键力常数， μ 是双（或多）原子分子的折合质量。

n 个原子构成的多原子分子，其自由度为 $3n$ ，除去 3 个平动和 3 个转动（线性分子是 2 个转动）以外，共有 $(3n-6)$ 个振动自由度，每一个振动自由度都有一种各原子相同频率（而且同位相）的基本振动方式，即简正振动（方式）。简正振动有两类。键长变动而键角不变者称为弯曲振动。分子的各种振动都可以表示为简正振动方式的叠加，例如对称的非线性三原子有三个简正振动或三种基本振动，如图 4-68。

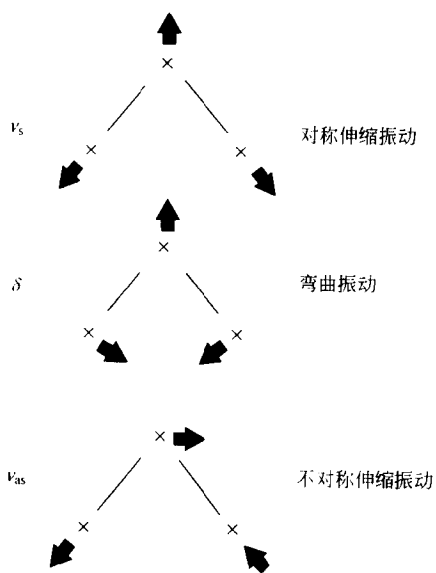
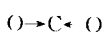
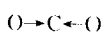


图 4-68 非线性三原子三种基本振动的位移

分子的振动能级跃迁（由振动基态 ψ_a 向振动激发态 ψ_b 的跃迁），只有引起或发生偶极矩变化时，即 $\int \psi_a \mu \psi_b d\tau \neq 0$ 的振动，才产生分子的红外光谱，称为红外活性，振动偶极矩变动越大，红外吸收带越强；偶极矩不变，不发生红外吸收，称为非红外活性。例如 CO_2 有四种振动：



对称伸缩振动 $1383cm^{-1}$



不对称伸缩振动 $2349cm^{-1}$



弯曲振动 $667cm^{-1}$

其中对称伸缩振动不改变偶极矩，是非红外活性的，特征频率由 Raman 光谱测定。所谓特征频率，就是对应红外光谱上一个吸收峰（带）的一个红外活性的简正振动特征频率。虽然任一振动模包括所有原子的振动运动，但实际与特征频率有关的振动常常是几个原子的官能团占优，也就是官能团的特征频率与分子其余部分的结构无关，因此反过来可由各红外谱带的特征频率鉴定官能团或基团和化学键。

基团频率的概念十分重要。当由于化学环境不同而影响基团内部化学成键时，基团频率会出现位移。引起基团频率位移的一个重要原因是化学吸附。吸附质分子在固体表面上发生化学吸附，因为吸附键的形成，不仅原来吸附质分子的基团频率发生位移，而且可能出现新的吸附键的键伸缩振动谱带，频率位移大小随影响化学结构的程度有所不同。因此依据和分析基团频率的观察结果，可以获得吸附物种的结构特征信息。固体点阵的晶格振动也表现出类似基团频率的特点，主要发生在低频区，但当化学吸附分子的振动频率与其相近时，二者会发生偶合，鉴识低频区红外光谱必须谨慎。红外光谱除特征频率外，还有倍频（基态到第 2、第 3 激发态的跃迁）、合频（两不同频率之和）、差频（两不同频率之差）的贡献，不过这些谱带的强度较弱。

与其他波谱类似，红外谱带强度包含着定量测定的信息。红外光谱的基团频率谱带强度和偶极矩与沿特定振动模相关坐标简正的距离的导数平方成正比，由此，如果吸附分子的谱带频率不随覆盖度变化，则其红外谱带强度与表面覆盖度间有正比关系；也可以通过测量吸附量找到红外吸光度与表面覆盖度之间的函数关系。对于表面吸附，由于吸附分子处于非对称力场之中，不伴随偶极变化的对称振动模可能产生一表面诱导偶极矩而具有红外活性，这种谱带的强度依表面电场的平方而增大。

(二) 催化剂表征应用红外光谱的实验技术

1. 透射光谱实验技术

透射光谱测定常使用固体样品的自撑片。研究一般固体催化剂本身红外吸收谱，普遍用压盐法制样，即将待测样品与具有良好红外透过率和在压力下能冷流动的卤化物（如 KBr、CsI）盐类充分机械混合，然后压成自撑片，片直径推荐 25mm，使用的压片模具结构示意图于图 4-69。其主体冲模由底座模膛、柱塞、底模、顶模构成。底座和模膛的材质为不锈钢，柱塞、底模和顶模由工具钢制成，要求表面粗糙度 $R_a < 0.5 \mu\text{m}$ 。使用 10^3MPa 油压机。样品自撑片厚度依其红外吸收和散射而定，一般透过率选择 20%~60%。压盐法压成的自撑片

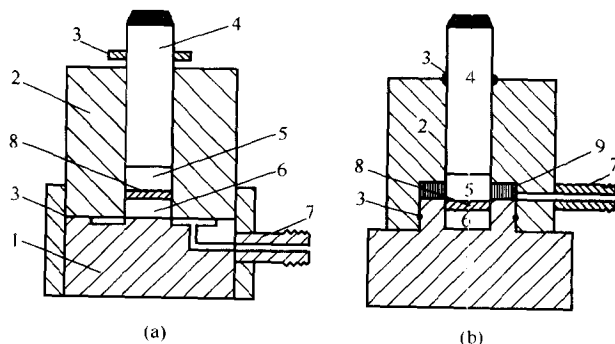


图 4-69 压模的结构图

1—底座；2—模膛；3—橡皮垫圈；4—柱塞；5—顶模；
6—底模；7—抽气口；8—样品；9—套圈

会损失可用表面，也可能因盐类与样品（如沸石分子筛）间发生交换引起光谱变化，而且碱金属卤化物易潮解，在OH伸缩振动区易出现水吸收谱；聚四氟乙烯易干燥，且可压出薄镜片，尤其适于研究OH伸缩振动区光谱。不过为了原位研究吸附-脱附和减少压片基体干扰，最好采用催化剂样品本身的自撑片。

应用红外光谱研究催化剂，尤其原位吸附和反应时，必须选择使用合适的红外吸收池。吸收池的设计随研究要求可有多种形式，但主要要求是：①池子的窗片应有效透过红外光，并与池体密封，可以承受 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (10^{-6} torr) 抽真空和 5MPa 正压；②允许样品在池内加热到 700℃，最好还能冷却到液氮温度；③吸附池可自由移出或移入红外光度计的测量光路中，而不受抽空脱气、吸附和反应影响；④记录红外光谱不受气相组分影响，而且池子本底对样品光谱干扰小。图 4-70 是一种广为应用的吸附池示意图，带外加热和水冷。

2. 红外反射谱实验技术

催化研究用的红外反射谱技术主要是衰减全反射和漫反射。

当晶体基底和其上面的待测样品对红外辐射分别有高折射率和低折射率，入射红外光在晶体与样品界面的入射角大于临界角时，红外光即在此界面上发生全反射。如果样品对入射的红外光选择吸收，其全反射光被选择吸收波长的能量随之衰减，因而反射谱也表现出吸收光谱的特点。为了增强反射的吸收谱带强度，实际采用多重衰减全反射（ATR）装置，将催化剂样品散布（涂）在卤化银等晶体上研究吸附行为。

与衰减全反射相比，催化剂吸附研究较多采用近和中红外区的漫反射技术。由于红外探测器对环境热辐射敏感，为降低因此带来的背底噪声，必须减小样品面积与探测器面积，采用半椭圆镜测量装置可以改善能通低的不足（图 4-71），样品和探测器分别放到铝镜椭圆两点不同焦点上。一般用高漫反射输出的无水 KCl 或 KBr 作标样，也可将试验样品与它们混合（浓度 5%~10%）制样，可获得良好漫反射谱。

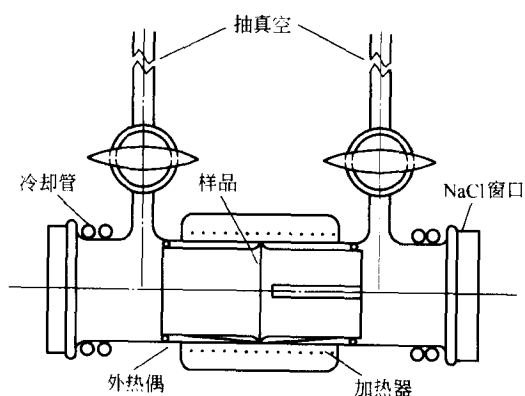


图 4-70 红外吸附（单）池

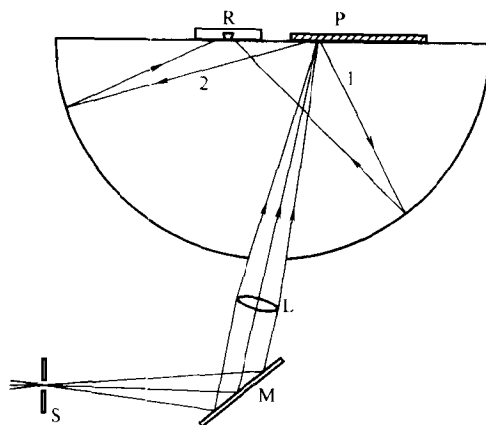


图 4-71 半椭圆镜式漫反射装置的漫反射光线光学投影图
S—光源；M—反射镜；L—会聚透镜；
P—样品；R—探测器

3. 红外谱仪

催化剂样品多数透光不佳，原位吸附和反应要求一定温度条件下测量光谱，一般光栅式红外光度计较难胜任，最好选用傅里叶变换红外谱仪。

傅里叶红外谱仪（光度计）主要由迈克尔逊（Michelson）干涉仪和微电脑组成，前者的功能是由分束器将光源光分为有一定程差的两束再使之复合而产生干涉，干涉图函数包涵光源全部频率与强度信息。计算机功能是对干涉图函数进行傅里叶变换计算，给出光强度按频率的分布。进行红外测量时，由于复合光束中放置了能吸收红外辐射的（催化剂）样品，测量给出的干涉图函数经傅里叶变换计算的光源强度按频率分布，并与未放试样情况比较，即得试样光谱。傅里叶变换红外光谱仪具有快扫描速度、高灵敏度和分辨能力、波数精确的优点，特别适于进行原位吸附反应研究，尤其瞬态动力学研究。

（三）红外光谱的催化应用

1. 催化剂体相结构表征

（1）表面羟基 氧化物表面的结构羟基与氢键形成和脱水反应等催化行为密切相关，红外光谱是简捷、灵敏和有效的表征方法。已经发现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在五种不同的结构羟基，对应五种红外吸收谱带，见表 4-5。 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 表面存在两种羟基，它们的红外谱带分别为 3460cm^{-1} 和 3520cm^{-1} ，相应于纯 SiO_2 的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$ 。沸石分子筛的羟基会与吸附质形成氢键，显现出沸石酸性，例如两个甲醇分子与一个沸石（MOR 沸石）羟基的吸附作用：

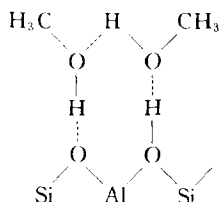


表 4-5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的五种表面羟基及红外谱带

羟基类型	红外谱带 $\nu_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1}$	邻近配位数
A	3 800	4
B	3 744	2
C	3 700	0
D	3 780	3
E	3 733	1

不同分子筛的羟基振动谱有所不同，但多数分子筛的端羟基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）振动频率在 3745cm^{-1} 附近，桥式羟基 $[\text{Si}(\text{OH})\text{Al}]$ 振动频率约 3660cm^{-1} ，就 HY 沸石而言， 3650cm^{-1} 峰的桥式羟基伸缩振动是超笼中 SII 处羟基引起的，处于吸附质分子自由出入位置， 3745cm^{-1} 峰是氧化硅的端羟基，此外引起 3530cm^{-1} 附近峰的羟基处于双六元环中的 SI 位（或 β 笼中）上^[116]。ZSM-5 沸石的羟基振动峰分别出现在 3720 、 3665 和 3605cm^{-1} ，分别归属于 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$ ^[117]。

（2）沸石分子筛骨架振动 $1300\sim 200\text{cm}^{-1}$ 是沸石骨架振动谱带区，一般说：① 1000cm^{-1} 附近有很强吸收；② 450cm^{-1} 附近有较强吸收；③ $1000\sim$

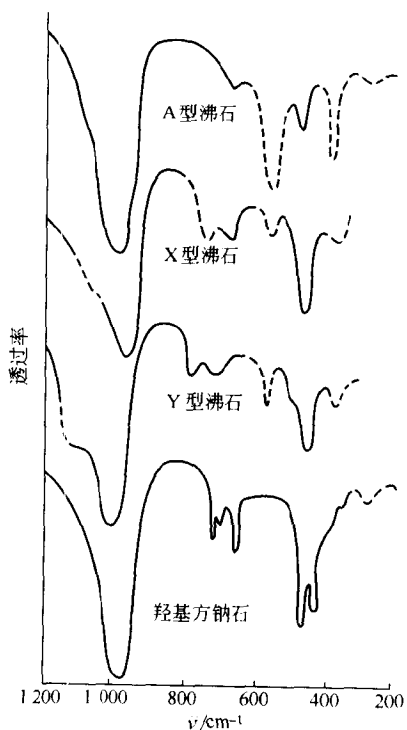


图 4-72 A 型、X 型、Y 型和羟基方钠石的红外光谱

450cm⁻¹与400~200cm⁻¹附近各种骨架构型的吸收谱变化复杂；④同构型的沸石的红外谱形状相似，见图4-72。Flanigen等人对红外光谱应用于沸石骨架振动的结构研究做了开创性工作，提出将沸石分子筛骨架振动谱分为两类的FKS归属方法。

①参照分子晶体或络合物的红外谱带归属方法，将硅铝沸石内部四面体连接的谱带分为三区：内四面体的反对称伸缩振动谱带1250~950cm⁻¹；内四面体的对称伸缩振动谱带720~650cm⁻¹；硅或铝氧键T—O弯曲振动谱带500~420cm⁻¹。

②将四面体外部连接方式和骨架电荷与平衡骨架电荷的金属阳离子类型及其分布有关的红外振动分为四区：外部连接的反对称伸缩振动谱带1150~1050cm⁻¹；外部连接的对称伸缩振动820~750cm⁻¹；沸石骨架中一些双环的特征谱带650~500cm⁻¹；骨架中的孔(通)道特征谱带420~300cm⁻¹(参见表4-6)。

表4-6 FKS分类沸石分子筛红外谱带的基本归属

项 目	内部四面体	外部四面体
振动方式	反对称伸缩, 对称伸缩, T—O 弯曲	反对称伸缩, 对称伸缩, 双环, 孔道
振动频率/cm ⁻¹	1250~950, 720~650, 500~420	1150~1050, 820~750, 650~500, 400~300

但是这些归属仍是初级的，缺少严格的理论计算，实际表征需要从实验和理论分析两方面补正。尽管如此，人们仍然总结出若干骨架振动谱的规律：

①骨架硅铝比对谱峰位置有较大影响，相同构型的沸石，骨架反对称伸缩振动频率位移随骨架硅铝比而线性下降；420~300cm⁻¹的孔道多元环谱带区，环的元数多其振动频率降低。

②骨架外金属阳离子对红外光谱也有一定影响，不同金属离子具有不同的谱峰位置，SII位上不同金属阳离子的谱峰频率与阳离子质量和离子半径有关；阳离子对骨架振动谱峰影响，主要表现在孔道和双环结构的特征谱上。

2. 吸附态研究

红外光谱研究催化剂表面性质的有效应用，是探针分子吸附态的红外光谱表征^[118]，典型的探针分子如CO、NO、CO₂、NH₃和吡啶。

(1) CO吸附态红外光谱 CO的空轨道易与过渡金属作用，当其在过渡金属表面上吸附时，存在电子的d-π反馈，即ν_{CO}与d-π反馈程度密切相关，因此吸附态的CO红外谱带化学位移可以表征发生在过渡金属之间的电子转移和吸附分子与金属表面间的电子转移。例如CO与NH₃在Pt上共吸附，由于氨N的孤对电子与Pt配键，Pt-CO之间d-π反馈增强，导致ν_{CO}由2065cm⁻¹红移到2040cm⁻¹，当吡啶取代NH₃时，更使ν_{CO}红移到1990cm⁻¹。

CO在金属单原子上以直线形式吸附，在双原子或多金属中心上则呈桥式吸附。在Pd上桥式结构占优势，Pt上CO吸附以线式结构为主，当等摩尔Pd-Pt合金上吸附时，发现红外光谱与Pt上吸附相同，因此认为该合金金属表面不是两种组分的简单混合，没有桥式CO谱带，表明少有相邻Pd原子存在，而且CO不在Pd和Pt原子对之间成桥^[119]。

郭燮贤、辛勤利用CO和H₂O的共吸附红外光谱研究了不同分散度Pt/Al₂O₃催化剂^[120]：①由高分散Pt的催化剂上ν_{CO}的波数随Pt平均晶粒尺寸增大而增大；②线式CO的ν_{CO}明显红移，且当Pt晶粒增大时分裂为两峰，由此分裂两峰的相对强度可以估计粒子相对Pt和分散相Pt的相对丰度；③线式CO吸收峰分裂是共吸附水破坏分散相Pt与载体Al₂O₃

间相互作用，导致 Pt 原子电荷密度增加和 Pt-CO 间 d- π 反馈变化的结果。据此提出高分散金属-载体催化剂中金属部位的性质，主要决定于同它紧邻的金属和载体部分相互作用的竞争结果。

(2) NO 吸附态红外光谱 NO 与 CO 的分子轨道相似，NO 比 CO 多 1 个电子，充填于反键合 π^* 轨道，和 CO 一样也与金属氧化物表面形成 σ 键，而表面阳离子的电子也易反馈到 NO 的反键合 π^* 轨道，d- π 反馈的结果导致 N—O 键弱化，相应的红外频率降低。表 4-7 给出一些典型 NO 红外谱带频率，NO 可以是过渡金属络合物中的配位基，以 $M(NO)_n$ 单独存在，一般 $\nu_{NO} > 1850\text{cm}^{-1}$ 基本上可认为对应的络合物有线性 MNO 基，利用吸附态 NO 的红外光谱，可以表征吸附表面络合物的几何性。

表 4-7 典型吸附态 NO 的红外谱带频率^[118]

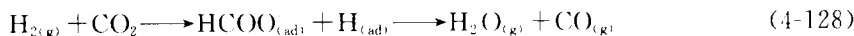
物种	固体催化剂	ν/cm^{-1}	物种	固体催化剂	ν/cm^{-1}
NO	气态	1 876	$M^{n+}-NO$	还原的 $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 880, 1 905
M^{n+} NO	NaY 沸石 / Cr^{3+}	1 900, 1 775		还原的 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 870~1 880
	$\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 940, 1 820		CoAl_2O_4	1 875
	$\text{Cr(III)}/\text{SiO}_2$	1 880, 1 753		$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 875
	$\text{Cr(II)}/\text{SiO}_2$	1 875, 1 475		Cu^{2+} 分散于 Al_2O_3	1 920
	还原的 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 817, 1 713	$M^{n+}-NO^+$	还原的 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	1 810
	CoAl_2O_4	1 860, 1 780		CuO/SiO_2	1 890
	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 860~1 870, 1 780~1 795	$M^{n+}-NO^-$	Fe_2O_3	1 595
Co^{2+}/Y 沸石	1 910~1 830		还原的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1 735	

(3) NH_3 和吡啶吸附态红外光谱 NH_3 和吡啶与固体氧化物表面有三种键合模式：第 1 种涉及表面羟基的质子转移到吸附质分子，随表面活化以 Bronsted 酸形式出现；第 2 种是 NH_3 或吡啶 N 的孤对电子对氧化物的金属配位 (σ 键)，以 L 酸形式出现而表面活化；第 3 种模式是 NH_3 或吡啶 N 与表面羟基氢作用形成氢键，也可以由 NH_3 的 H 与过氧化物的阴离子相互作用形成。 NH_3 与质子酸形成的 NH_4^+ 谱位于 $1400\sim 1480\text{cm}^{-1}$ ，表征 B 酸存在；表征 L 酸的 NH_3 在金属氧化物上的吸附态红外谱是^[121]：非对称伸缩振动 $\nu = 3330\sim 3380\text{cm}^{-1}$ ，对称伸缩振动 $\nu = 3260\sim 3280\text{cm}^{-1}$ 。在 3400cm^{-1} 和 3200cm^{-1} 附近出现的 NH_3 的红外谱带指示 NH_3 与表面羟基 H 形成氢键。可指示 B 酸存在的吡啶吸附态，也是结合了固体表面质子而活化的，其特征红外谱带 1540cm^{-1} 和 1635cm^{-1} ，两者分别归属于吡啶环上 C—C 伸缩振动和 N—H 弯曲振动合频；吡啶的 1450cm^{-1} 表征 L 酸位；由于与吸附吡啶形成氢键，例如沸石分子筛超笼中 SII 处羟基振动由 3650cm^{-1} 移向 3640cm^{-1} ，端羟基振动由 3745cm^{-1} 向低波数移至 3740cm^{-1} 。

3. 催化反应动力学研究

瞬变-红外光谱法，为原位动态研究反应过程和鉴定反应中间物，从而确定动力学和推断反应机理提供了必要的依据，田完谦二等在这方面作了开创性工作。他们将一系列相连的 ZnO 片置于一密封循环体系中，进行水气变换反应： $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ，ZnO 片的表面组成由红外光谱检测，气相组成则抽样送色谱分析。ZnO 暴露于等摩尔的 CO_2 和 H_2 混合气中，所观察的红外光谱与吸附 HCOOH (或 DCOOD) 光谱一致， 2870cm^{-1} 、 1572cm^{-1} 和 1369cm^{-1} 谱带分别归属于表面甲酸根的 C—H 伸缩振动、O—C—O 反对称伸缩振动和 O—C—O 对称伸缩振动，还有 C—H 弯曲振动的 1379cm^{-1} 谱带。低于 200°C 吸附在 ZnO 表面上的甲酸根稳定不变；温度达 230°C 时，由红外光谱带强度计算的表面甲酸根的分解速率

与气相中的 H_2O 和 CO 生成速率相等，于是推断其反应机理为：



中间产物甲酸根分解为 H_2O 和 CO 是速控步骤。

固相反应动力学也可应用红外光谱研究，姜明等人对 CuCl 与 NaY 型沸石分子筛固相离子交换动力学进行红外跟踪。吡啶在 NaY 沸石上的吸附带有 1592 、 1489 和 1442cm^{-1} ，是吡啶配位 Na^+ 的典型红外振动谱带，当与 CuCl 混合后在 180°C 进行反应，初期红外谱图没有变化，随反应时间延长，上述 1592cm^{-1} 和 1442cm^{-1} 带强度下降， 1489cm^{-1} 宽化，出现的两新带 1604cm^{-1} 和 1451cm^{-1} 强度增强，对比 NaY 上吡啶红外光谱，表明 1604cm^{-1} 、 1489cm^{-1} 和 1451cm^{-1} 带是配位于沸石上 Cu^+ 红外吸收谱带（见图 4-73）。 1451cm^{-1} 和 1442cm^{-1} 带交叠区 $1460\sim 1440\text{cm}^{-1}$ ，展示沸石上不同阳离子的吡啶配合物特征振动，利用该 1451cm^{-1} 和 1442cm^{-1} 谱带强度随反应时间的变化，研究 $180\sim 260^\circ\text{C}$ CuCl 与 NaY 进行固相 Cu^+ 与 Na^+ 交换动力学，当温度超过 380°C ， Na^+ 重又迁移回到 Y 型沸石分子筛的阳离子位置。进行动力学计算时须对 $1460\sim 1440\text{cm}^{-1}$ 区叠

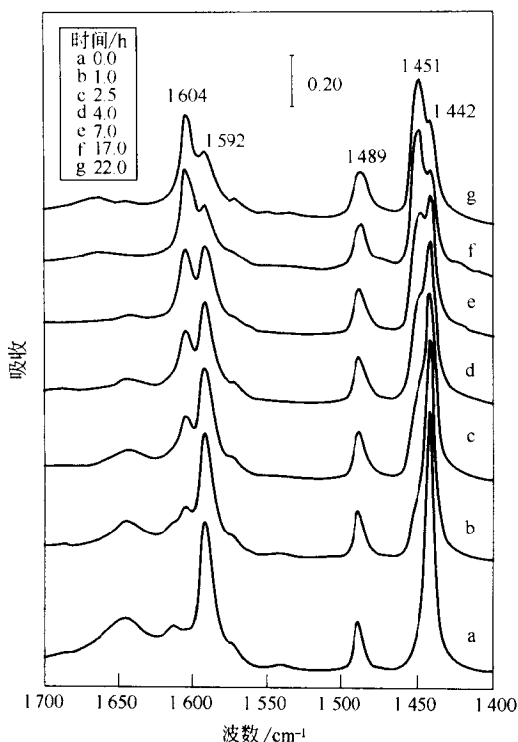


图 4-73 CuCl/NaY 上 180°C 吸附吡啶的 IR 谱跟踪固相离子交换反应

合谱带进行拟合。

(四) 拉曼光谱及其催化应用

1. 拉曼光谱基本原理、特点和催化应用的实验方法

可见频区的辐射受分子非弹性散射而产生拉曼效应，其光谱反映了分子振动或转动能级的跃迁，本质上也是分子的振动或转动光谱。它与单光子共振吸收的红外光谱不同，是双光子散射过程。同一分子之所以产生红外吸收光谱和拉曼散射光谱，与分子对称性密切相关，取决于分子振动的选律：引起分子永久偶极矩改变的振动是红外活性振动，产生红外吸收谱；引起分子极化率改变的振动是拉曼活性振动，产生拉曼散射，其强度比例于分子极化率的导数平方。但其仅约入射辐射强度的 10^{-6} ，而且探测又须在强度大于其 3 个数量级的瑞利散射存在下进行，低灵敏度限制了它的应用。20 世纪 70 年代以来，激光强光源技术进步在很大程度上改善了检测灵敏度，使得激光拉曼光谱技术成为表征催化剂的一个有力手段，在分子振动谱方面与红外光谱形成优势互补。红外光谱适合分子端基鉴定，激光拉曼光谱适于分子骨架测定，给出红外光谱不能观察到的低频振动信息，又不受水的干扰，适合水溶液体系和固体催化剂表征。最近李灿等^[122]采用连续波 (cw) 紫外激光源取代已有激光拉曼光谱中的可见区激光，在紫外区获得拉曼信号，不仅进一步改进了灵敏度，尤其可以避开表面

荧光干扰，有利于催化剂骨架结构表征，特别是表面吸附物种的研究。

拉曼光谱进行催化研究的实验方法较为简单。①无须样品制成自撑片，直接将细颗粒或粉末状样品放入高硅玻璃毛细管（ $\phi 1\text{mm}$ ）于 90° 方向观察散射谱，也可将样品放于称量瓶，再置于旋转样品台上观察光谱；液体样品可放入样品池测量，常用背向散射台观察其 180° 散射谱。②原位吸附试验用吸收池可采用光学玻璃或石英玻璃制作，窗口使用石英，升温等设施类似红外吸收池。③实验仪器使用激光-拉曼光度计，它主要由激光器、单色器、检测器和数据处理系统构成。传统的即可见区激光器用以产生 $400\sim 700\text{nm}$ 的高能量密度的激光，商品化的激光-拉曼光度计常用的激光器及其功率和激光波长见表 4-8。较新的染料（工作物质是罗丹明 6G 等染料）激光器所产生激光波长由 800nm 可连续调到 530nm 。单色器一般多用双或三光栅串联式，探测器由高灵敏光电倍增管和量子光度计构成。新的紫外共振拉曼光谱仪采用大功率 Ar^+ 激光器的 514nm 线，经非线性光学晶体后获得 257nm 倍频线作为紫外激发光源，椭球镜面收集的拉曼散射经三光栅分光后，用 IPMT 多道探测器接受、记录为紫外激光拉曼光谱。

表 4-8 激光-拉曼光度计常用激光器功率与激光波长

激光器	激光谱线波长/nm	功率/W	激光器	激光谱线波长/nm	功率/W
He-Ne	632.8	0.050	Kr^+	530.9	0.20
Ar^+	514.5	2.0	$\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$	647.1	0.50
	488.0	1.5		488.0	0.70
	476.5	0.75		568.2	0.060

2. 催化研究应用

(1) 沸石分子筛骨架结构表征 拉曼光谱方便研究低频谱，这一优点有助于表征氧化物的体相结构。Angell 曾研究沸石分子筛的骨架的拉曼光谱^[123]，发现一般分子筛的 Al—O 振动带和 Si—O 振动带难以区分，即二者极化率基本相同，而硅铝比为 10 的丝光沸石则呈现 395cm^{-1} 和 634cm^{-1} 两拉曼光谱带，表明这类沸石 Si—O 键与 Al—O 键二者极化率显著不同。近年含 Ti 分子筛（TS-1）合成过程中，判别钛是否进入 silicalite-1 骨架生成具有 Si—O—Ti 结构的重要表征之一，就是拉曼光谱是否出现非结晶的 TiO_2 的 146cm^{-1} （主峰）和约 390cm^{-1} 、 520cm^{-1} 与 640cm^{-1} 特征谱带，一旦生成骨架含 Ti 分子筛，由于有序结构，这一频区光散射减弱而消失上述谱带。当用紫外共振拉曼光谱技术取代传统可见频区激光拉曼光谱时，可以获得沸石分子筛本身的特征光谱，例如 TS-1 骨架钛原子对 244nm 紫外线光源产生拉曼光谱，清晰呈现出 490cm^{-1} 、 530cm^{-1} 和 1125cm^{-1} 三个特征谱带^[124]，从根本上解决了含 Ti 分子筛骨架钛的表征问题。

(2) 负载氧化物催化剂表征 拉曼光谱能较好地表征加氢处理用负载的 Co-Mo 催化剂或 Ni-W 催化剂。例如研究获得 $\text{CoO-MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 工业催化剂使用前和预硫化后三种状态的拉曼光谱，没有发现归属体相 MoO_3 谱带，而呈现归属 Mo-O-Mo 结构的强 877cm^{-1} 带和次强的 Mo-O 结构的 948cm^{-1} 带，硫化后催化剂的 Mo-O 振动带为 Mo-S 带取代，因此认为此催化剂 MoO_3 与载体有相互作用，只有被硫化的表面氧化物结构能充分极化^[125]。

(3) 吸附物种与表面吸附中心研究 传统激光拉曼光谱研究吸附分子体系较少，主要采用吡啶吸附分子和 H_2 吸附分子拉曼光谱。近期紫外激光拉曼光谱技术的应用，由于克服了

表面荧光干扰，可以在紫外区获得催化剂上吸附分子与炭物种的拉曼光谱^[122]，预期将会获得更多吸附键性质的信息。

三、核磁共振谱

(一) 基本原理

1. 核自旋与核磁共振

电荷运动产生磁场，与电子自旋一样，核沿其轴自旋即核自旋也产生磁场；置自旋的核于外磁场，又会绕外磁场的轴作拉莫尔进动，进动角速度 ω_0 与外磁场强度 \mathbf{B} 成正比

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B} \quad (4-129)$$

式中， γ 称为旋磁比 (magnetogyric ratio)，是每一核的特征常数。

核自旋由核自旋量子数 I 和核自旋磁量子数 m_I 描述，核自旋的角动量大小 \mathbf{M}_N 决定于核自旋量子数 I ：

$$\mathbf{M}_N = [I(I+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (4-130)$$

式中， h 为普朗克常数。核自旋磁量子数 m_I 则决定核自旋角动量在 Z 轴上的分量 \mathbf{M}_{Nz}

$$\mathbf{M}_{Nz} = m_I \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (4-131)$$

m_I 可以是 $-I, -I+1, \dots, -I-1, I$ 。核自旋角动量产生的核磁矩 $\boldsymbol{\mu}_N$ 与核自旋角动量大小 \mathbf{M}_N 的关系由核的 g 因子 g_N 和核磁子 β_N 及 I 关联：

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \beta_N [I(I+1)] \quad (4-132)$$

β_N 为一物理常数，等于 $5.051 \times 10^{-27} \text{J/T}$ (T 是磁感应强度单位，称为特斯拉)。

核自旋为零的核没有磁矩；核自旋不为零的核的样品加一外磁场 \mathbf{B} ，核磁矩必与其相互作用产生核磁偶极能量 E

$$E = -\boldsymbol{\mu}_N \mathbf{B} \cos\theta \quad (4-133)$$

θ 为 \mathbf{B} 与 $\boldsymbol{\mu}_N$ 的夹角。当外磁场能量辐射的频率 ν_0 与核进动的角速度 ω_0 相等时，就会因吸收能量发生由低向高的核自旋能级间的跃迁，即产生核磁共振吸收或称核磁共振 (NMR)。因为核磁共振的跃迁选律为 $\Delta m_I = \pm 1$ ，所以

$$h\nu = |\Delta E| = g_N \beta_N \mathbf{B} \quad (4-134)$$

共振吸收频率也就是产生核磁共振的外场辐射频率 ν 为：

$$\nu = \frac{g_N \beta_N \mathbf{B}}{h} \quad (4-135)$$

如设外磁场 $\mathbf{B} = 1\text{T}$ ，因为质子的 $g_N = 5.586$ ，所以 ^1H 核的吸收频率 ν 为 $5.586 \times 5.051 \times 10^{-27} \text{J/T} \times 1\text{T} \times (6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^{-1} = 42.576\text{MHz}$ 。 ^1H 核自旋能级与外磁场大小 (强度) 的关系见图 4-74。

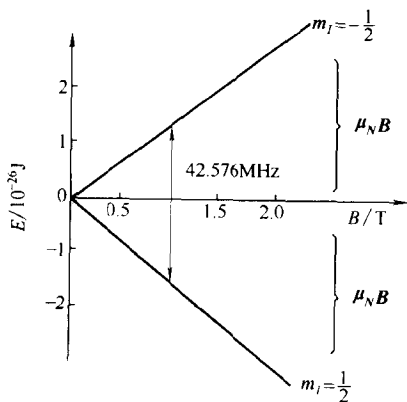


图 4-74 ^1H 核自旋能级与外磁场 \mathbf{B} 的关系

核自旋为零的核如 ^{12}C 、 ^{16}O ，因没有磁矩不产生

核磁共振。 $I > 1/2$ 的核产生 NMR 谱，同时有电四极矩，使 NMR 吸收峰变宽，失去化学环境有价值的细节；但是也出现了四极共振现象。 $I = 1/2$ 的核有磁矩，产生核磁共振，但电四极矩也为零， ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 和 ^{29}Si 应用较多。固体催化剂研究中常见的原子核的磁共振特性见表 4-9。

表 4-9 催化研究常见的原子核的磁共振特性

核	天然丰度	I	电四极矩 $Q_j (\times 10^{-24} \text{cm}^2)$	相对灵敏度
^1H	99.984	1/2	0	1.00
^2H	0.0156	1	2.73×10^{-3}	9.65×10^{-3}
^7Li	92.58	3/2	3.0×10^{-2}	0.29
^{11}B	80.42	3/2	3.55×10^{-2}	0.17
^{13}C	1.108	1/2	0	1.59×10^{-2}
^{15}N	0.365	1/2	0	1.04×10^{-3}
^{19}F	100.0	1/2	0	0.83
^{27}Al	100.0	5/2	0.149	0.21
^{29}Si	4.70	1/2	0	7.84×10^{-3}

实际 NMR 谱仪多采用固定频率 ν_0 而调变外磁场大小 B ，以改变能级间隔，使之满足式 (4-135) 产生跃迁。

2. 化学位移

同一种原子核，由于所处化学环境不同，感受到有限磁场与外磁场有所差异，使发生核磁跃迁吸收的外磁场强度由 B 变为 B_i ，这种变动称为化学位移，即同一核因不同化学环境会在 NMR 谱的不同位置上显现吸收峰。化学位移 δ 可定义为：

$$\delta = \frac{B_r - B_i}{B_r} \times 10^{-6} \quad (4-136)$$

式中， B_r 和 B_i 分别代表参比核和某 i 核产生 NMR 跃迁吸收的外磁场，若选四甲基硅 (TMS) 为参比物，因为其中全部质子都具有相同化学环境，对于 ^1H 谱只显示一个质子的 NMR 吸收峰，即以此峰位置为参比零点，被测样品其他 H 核吸收峰与参比零点相对距离作为化学位移。因为化学位移相对参比核很小，只有百万分之几，所以化学位移常以 ppm 为单位，式 (4-137) 乘以因子 10^6 ，而 δ 无量纲。化学位移与实验 NMR 仪器产生的频率成正比，频率高化学位移分开大，仪器越灵敏，所以 δ 也可表示为

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_r} \times 10^6 = \frac{\nu_i - \nu_r}{\nu_r} \times 10^6 \quad (4-137)$$

规定 TMS 的质子的 δ 为 0.00ppm，其他质子吸收峰在低磁场区者， δ 值为正值；在高磁场区者， δ 为负值。


分子中不同化学环境的质子化学位移不同，或晶体结构中不同化学环境的同一核（例如 ^{29}Si 、 ^{27}Al ）化学位移不同，借鉴化学位移和该吸收峰强度有可能鉴别质子所属基团，或推测表征所研究晶体的结构。

3. 核的自旋-自旋耦合作用与弛豫现象

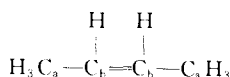
核附近存在其他核影响时，产生核与核之间各向同性磁耦合，则该核磁共振峰分裂成为多重峰，称为自旋-自旋耦合，分裂峰之间距离即频率改变大小用自旋-自旋耦合常数 J 表

示，它是核磁矩间各向同性作用的量度，取决于所涉及两核的性质及相隔键的数目。一些代表性质子-质子的 J 值（以 H_z 表示）见表 4-10。自旋分裂包涵各类质子的相互作用，对推测样品结构颇为有用。

表 4-10 某些氢核间的耦合常数 (H_z)

键的形式	J 值	键的形式	J 值		
CH—CH	4.2~7.8		$\left\{ \begin{array}{l} o \quad 6.6 \sim 9.6 \\ p \quad 0 \sim 3.5 \\ m \quad 0 \sim 1.5 \end{array} \right.$		
CH=CH	$\left\{ \begin{array}{l} \text{反式} \quad 14.5 \sim 16.5 \\ \text{顺式} \quad 9.1 \sim 12.2 \end{array} \right.$			CH—OH	4.6~8.5
CH—NH	3.8~9.0				

如图 4-75 所示为 SiO_2 上吸附顺-2-丁烯的 ^{13}C NMR 谱。因为顺-2-丁烯分子有两种不同类型碳原子和质子：



C_a 和 C_b 的化学位移不同，分别在 500Hz 处产生四重峰和位于 2250Hz 处产生双峰，四重峰由 C_a 与三个等价质子间自旋耦合引起，双峰起因于 C_b 和与之键合的质子间自旋耦合。

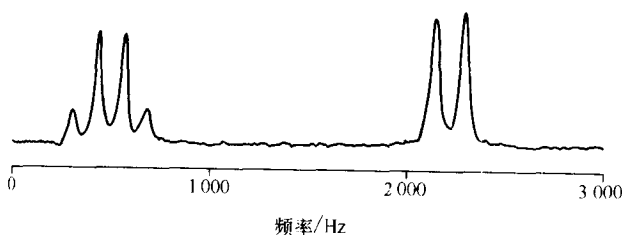


图 4-75 硅胶上顺-2-丁烯的 ^{13}C NMR 谱

当自旋体系不存在传递能量的机制时，自旋态的集综相等，不再吸收射频能量，于是处于共振态的自旋集综的能量，既可通过自旋-晶格相互作用给予晶格，也可通过自旋-自旋相互作用给予其他不共振自旋而弛豫。自旋-晶格弛豫时间 T_1 是磁化强度重新恢复到其初值时所需时间的量度，自旋-自旋弛豫时间 T_2 （即横向弛豫时间）与相的相干性衰减有关。

(二) 催化研究实验技术^[126]

实验 NMR 谱仪主要有两类：连续波型和脉冲型。连续波型通过共振条件缓慢扫频（或扫场），又分为高分辨谱和宽线谱仪两种。固体表面研究多用宽线谱仪，可以测量弛豫时间，但不精确，而且噪声大，数据解释假设多。现代脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪，是将一短而强的宽带射频能量脉冲（ $1\mu s$ 达 $1kW$ ）加到样品上扰动其核磁矩，使处于不同环境的核同时受激，因此收集相同数量的频谱信息所需时间比连续波谱仪减少几个数量级，计算机处理后改善了信噪比，大大提高了灵敏度，同时还易于获得弛豫时间和除去同核和异核质子的去偶极作用，加上 ^{13}C 化学位移大，峰窄，且谱图简单，因此 ^{13}C 傅里叶变换 NMR 是十分重要的 NMR 新技术。

固体魔角核磁共振（Magic Angle Spin NMR）是研究固体催化剂的重要技术，它是使样品沿与外磁场倾斜角成 $54^\circ 44'$ 的轴快速旋转且令旋转频率大于静线宽（例如 $3kHz$ ）时，可以有效平均掉任何偶极作用或化学位移张量上的各向异性和四级相互作用，消减伴峰对主峰

干扰，明显窄化 NMR 谱峰，大为提高分辨率。这种技术不仅对沸石分子筛骨架结构表征，而且对研究吸附分子的中分辨谱都十分有用。

NMR 谱仪结构示意图于图 4-76，基本要求是：①试样应置于一均匀磁场 B_0 ；②垂直于 B_0 平面上有一以角频率 ω_0 旋转的射频场；③检测 ^1H 或其他核与样品作用的手段，当样品处于共振条件时，可以是扫描磁场强度的方式（扫场法），也可以是扫描射频频率法（扫频法）。

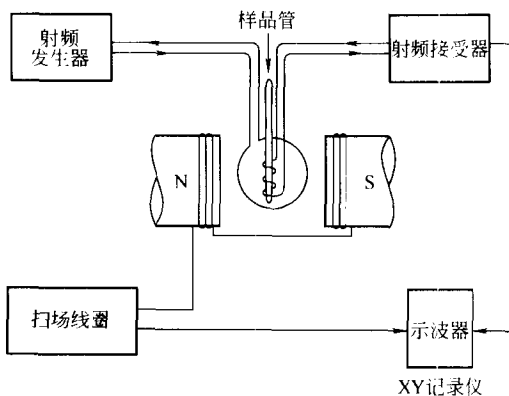


图 4-76 核磁共振谱仪装置结构示意图

(三) 催化研究应用

1. 沸石分子筛表征

(1) 研究沸石分子筛的 ^{29}Si MAS NMR 谱和 ^{27}Al MAS NMR 谱 沸石分子筛的 ^{29}Si MAS NMR 谱一般最多含 5 个谱峰，对应 SiO_4 四面体硅核及环邻 Si、Al 分布的五种可能情况（见图 4-77），称为 Si [4Al]，Si [3Al, 1Si]，Si [2Al, 2Si]，Si [Al, 3Si] 和 Si [4Si]；它们出现的化学位移范围见图 4-78^[127]。应用它们可以表征第 1 配位壳层的组成。

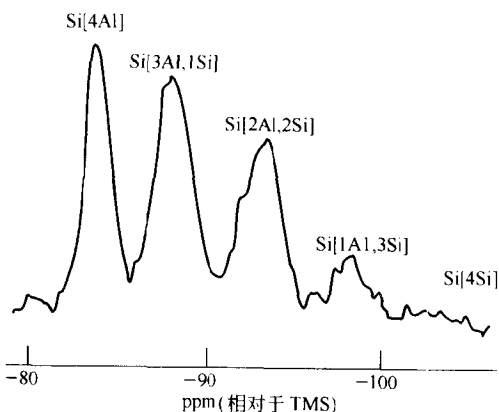


图 4-77 沸石 SiO_4 硅核及邻 Si、Al 分布五种情况的 ^{29}Si MAS NMR 谱

沸石 ^{27}Al NMR 谱可以提供有关 Al 配位信息，八面体配位 Al 的 NMR 峰位于 0ppm 处，相应于 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot \text{aq}$ ，四面体配位峰位于 50~65ppm 处。使用氢谱必须对偶极相互作用进行去偶，采用小的 ^{27}Al 脉冲角 ($\leq 15^\circ$)，可提供定量结果。

AlPO_4 分子筛的 ^{27}Al 核磁共振谱能提供不同类型信息，在一定条件下某些骨架铝原子

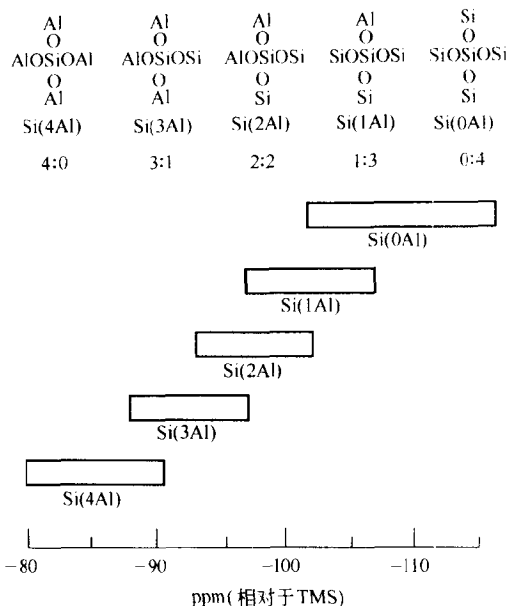


图 4-78 沸石 SiO₄ 五种不同 Si 环境的特征化学位移

可能水合，由四配位变为六配位，拓扑则由四面体变为八面体，如图 4-79 所示 VPI-5 沸石的²⁷Al NMR 谱^[128]，四配位 Al 核磁共振峰在 41ppm 处，八面体配位 Al 共振峰约在 -18ppm 处出现。

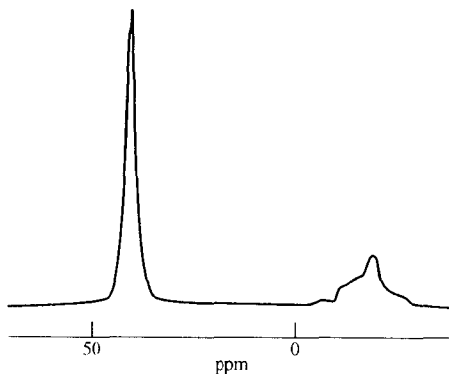


图 4-79 VPI-5 沸石的²⁷Al NMR 谱

按照 Loewenstein 定则^[129]，假设可避免生成 Al—O—Al 链，则沸石骨架的 Si/Al 比可由²⁹Si 谱的五个峰面积按下式计算求出：

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_n^4 I_{\text{Si}[n\text{Al}]}}{\sum_n^4 0.25nI_{\text{Si}[n\text{Al}]}} \quad (4-138)$$

式中， I 是峰强度（面积）； n 是所给峰配位铝原子数。

(2) 沸石分子筛酸性与羟基表征 沸石分子筛的表面羟基可以作为质子施予中心（位）而起酸（B 酸位）作用，NMR 谱能对此提供丰富的信息，凡能贡献于 B 酸位的原子都可使用 NMR 方法检测，因此用于这方面研究的核磁共振谱有¹H、¹³C、²⁹Si 和²⁷Al NMR 等^[130]，一般采用²⁹Si 表征 T 原子次邻配位层骨架 Al 原子数和平均 Si—O—T 键角；采用²⁷Al 谱研究 Al 原子的氧配位和骨架 AlO₄ 四面体几何结构；由¹H NMR 谱推算 B 酸位浓度，酸强度及局域 SiOHAl 桥式羟基结构中原子-原子间距（¹H—²⁷Al 偶极相互作用）；利用¹³C、¹H 和²H NMR 谱研究羟基与吸附质分子（或反应物分子）的化学互作用。

脱水沸石分子筛中羟基质子的¹H NMR 信号覆盖的化学位移范围 0~7ppm，不同类型羟基的化学位移范围见图 4-80^[131]和表 4-11。沸石颗粒外表面与骨架缺陷上的硅醇基（SiOH）的化学位移区 1.2~2.2ppm [图中（a）]；金属羟基（MeOH）的化学位移区见图

中 (b), 未扰金属羟基例如位于 Y 型沸石超笼中 Mg^{2+} 离子上的 OH 基, 其核磁共振峰位于 $\sim 0\text{ppm}$ 处^[132], 当此未扰 MeOH 与邻近氧原子形成氢键, 对应一低场位移 $\Delta\delta_{\text{H}} = 2.8\text{ppm}$, 而 LaNaY 沸石的 LaOH 的 ^1H MAS NMR 信号低场位移值约 5.6ppm , 脱铝 HY、H-MOR、HZSM 等沸石骨架外铝物种的羟基信号出现在 $2.6\sim 3.6\text{ppm}$ 化学位移处; 桥式羟基 (SiAlOH) 的 ^1H NMR 位移范围 $3.6\sim 7.0\text{ppm}$ [图中 (c)], 不同沸石桥式羟基的化学位移随沸石骨架平均电负性增大而增加^[131,134]。

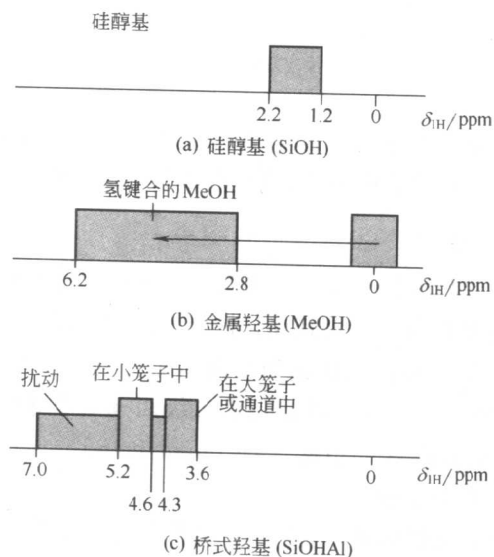


图 4-80 沸石分子筛不同类型羟基的 NMR 化学位移范围

表 4-11 ^1H NMR 化学位移与脱水沸石羟基归属^[133]

^1H NMR 化学位移/ppm	羟基归属	羟基类型
-0.5~0.5	MeOH	沸石大笼中或颗粒外表面上金属阳离子 OH
1.2~2.2	SiOH	外表面上或晶格缺陷上的硅基醇
2.8~3.6	AlOH	键合到位于笼或通道上的羟基(包括氢键)
2.8~6.2	CaOH	位于 Y 型沸石方钠石笼和 ZSM-5 沸石通道内的阳离子羟基, 包括氢键
	AlOH	
	LaOH	
3.6~4.3	SiOHAl	位于沸石大笼或通道中的桥式羟基
	SiOHAl ^①	
4.6~5.2	SiOHAl	处于沸石小笼和小通道中的桥式羟基
	SiOHAl ^①	
5.2~7.0	SiOHAl	HZSM-5 和 Hbeta 沸石中的扰动桥式羟基

① 八面沸石中羟基。

因为未扰羟基的 ^1H NMR 化学位移与沸石骨架的平均电负性相关, 可以假设用 δ_{H} 作为酸强度的一种量度。不过推荐的方法与 IR 法类似, 也采用吡啶作探针分子, 以区分酸和非酸 OH 基。沸石 SiOHAl 基与吡啶作用形成质子化吡啶 (PyH^+) 的 ^1H NMR 信号的化学位移在 $15.5\sim 19.5\text{ppm}$ 处, 用以表征强 B 酸; 沸石 (例如 HZSM-5) 的 SiOH 基与吡啶作用产生的 ^1H MAS NMR 峰化学位移落在 $2\sim 10\text{ppm}$ ^[135], 表征弱的 B 酸酸性, 见图 4-81,

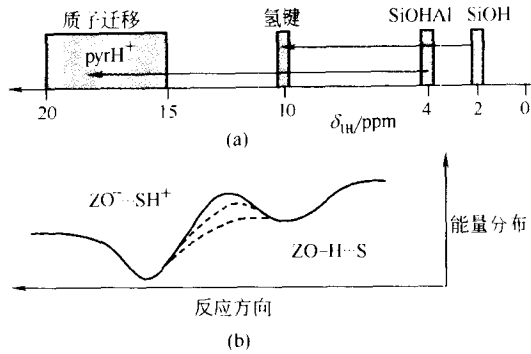


图 4-81 沸石弱酸羟基(SiOH)和强酸羟基(SiOHAl)的吸附诱导¹H MAS NMR 共振峰位移(a)与相应的酸碱对活化能分布(b)

NMR 谱峰面积则可定量酸浓度。

(3) 沸石结构表征 沸石脱铝处理后结构变化的表征十分重要。²⁷Al MAS NMR 跟踪水蒸气处理八面沸石前后的结构变化, 对其催化性能研究很有助益。²⁷Al 在 60ppm 和 0ppm 处的共振峰分别归属沸石骨架四面体配位铝和八面体配位铝, 处理后在 50ppm 出现的峰归属无定型 SiO₂ 中的四配位铝, 30ppm 峰可能是由二级四极效应导致四配位铝峰变动的结果, 0ppm 附近出现窄峰由可交换的 Al³⁺ 引起, 4~0ppm 和 -5~-15ppm 宽峰可能是脱 Al 后处于通道中的聚合铝物种所引起的。

对于含杂原子的沸石, 通过解析 T—O—T' 键角变化和 T 的化学位移变化, 可提供结构性质的信息。Klinowski 等曾提出一个关系式, 用于表达各种 Si(-OAl)_{4-n}(O—Si)_n 硅铝酸盐的化学位移(δ)与四面体物种间距 d_{TT} 及与 T—O—T 键角 θ 之间关系^[171]:

$$\delta_{(\text{ppm})} = 143.03 - 20.34 \sum d_{\text{TT}}$$

$$\sum d_{\text{TT}} (0.1 \text{ nm}) = [3.37n + 3.24(4-n)] \sin(\theta/2) \quad (4-139)$$

式中, n 是环硅的邻近铝原子数。Weller 等^[136]认为²⁹Si 的共振峰化学位移是不同骨架类型的 Si—O—T 角函数(见图 4-82), 不同杂原子的方钠石的化学位移随 T—O—T 键角增大而移向更负值, 顺序为 Si < Al < Ga < Be。²⁷Al 化学位移与 Al—O—T 键角间关系见图 4-83。这种每一四面体 T 物种的 MAS NMR 峰化学位移都随 T—O—T 键角增大而下降的事

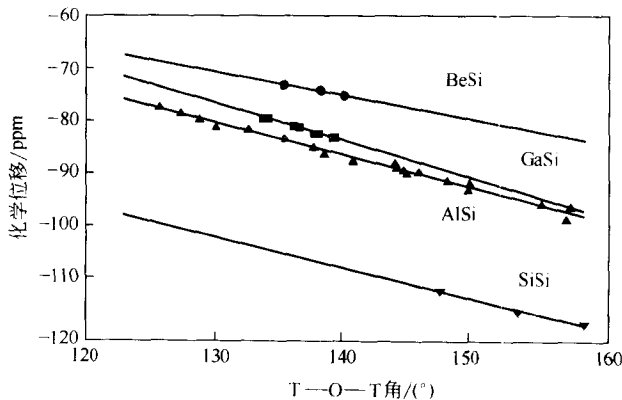


图 4-82 ²⁹Si NMR 化学位移与不同骨架 Si—O—T 键角关系

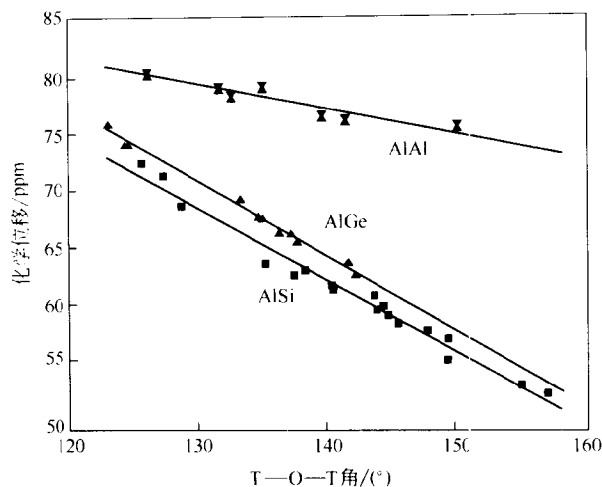
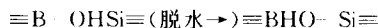


图 4-83 ^{27}Al NMR 化学位移与不同骨架 Al—O—T 键角关系

实，与因为 SP 杂化导致有效氧的电负性变化相关联。利用半整数四极核的中心跃迁只考虑二阶微扰项的原理，当样品在转子中绕与静磁场为一夹角的轴快速旋转时，多晶粉末的 NMR 谱型是对转角依赖的谱型，可以从一系列转角条件下的谱型解析提取结构信息。陈铁红、丁大同等^[137]据此对 B 取代 Al 的 BZSM-5 沸石脱水状态进行了变角旋转 (VAS) NMR 研究，实验采用 $\pi/2-\tau-\pi-\tau$ 回波序列， $\pi/2$ 脉冲宽 $11.2\mu\text{s}$ ，循环时间 8s，转子转速 4.5kHz，信号累加 32 次。 ^{11}B NMR 谱在化学位移 -3.66ppm 的宽峰对应四配位骨架硼，分析四极作用粉末谱认为：BZSM-5 沸石脱水后，硼羟基断裂为三配位状态，酸性羟基转化为类硅醇结构，但与表面骨架缺陷的硅醇结构不同：



(4) ^{13}C MAS NMR 研究沸石晶化过程与模板剂排列 固体高分辨 ^{13}C MAS NMR 的化学位移范围大，分辨率高，谱峰锐而简单，而且 ^{13}C 具很小核磁矩，剩余的偶极作用较小，容易解析，适于研究吸附分子状态，对于沸石分子筛，尤适跟踪晶化过程。

水热合成高硅沸石分子筛常须加入有机胺或表面活性剂作模板剂，它们在晶化过程的不同阶段，因与沸石晶格的不同环境相互作用，对应产生不同位移与形状的 ^{13}C NMR 谱。图 4-84 示例四丙基溴化铵 (TPABr) 作模板剂 ZSM-5 沸石晶化过程的 ^{13}C NMR 谱。(a) 为固体 TPABr 的 ^{13}C 谱，三个谱峰归属 TPA⁺ 的丙基链中不同化学环境的三个 C 原子。(b) 为晶化 20 时的 ^{13}C 谱，三个峰的线宽增大，这是晶化初期只有 TPA 单元的部分结合充填到晶体骨架中，与周围凝胶相不均匀环境作用的结果。随晶化时间延长，TPA 周围晶体骨架完整而化学环境趋于均匀， ^{13}C 谱的谱峰又重新窄化。(c) 即为晶化 110 时的 ^{13}C 谱。此外联合 ^{13}C MAS NMR 与差热分析技术，还可推断四烷基铵或四烷基磷阳离子在合成沸石的笼中数目、位置和形状的信息。

2. 复合氧化物催化剂结构表征

许多过渡金属复合氧化物是重要选择氧化催化剂，它们的活性相结构表征是研究开发这类催化剂的关键。由于 NMR 受到存在顺磁氧化态的若干限制，具有未偶电子自旋的原子的 NMR 信号一般不能用常规方法检测，所以这一领域的研究较多应用于抗磁的钒氧基化合物类催化剂。

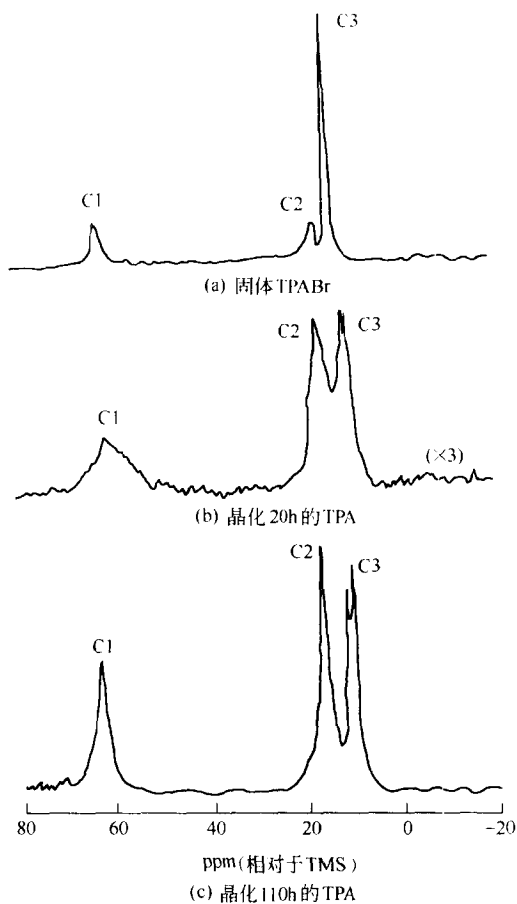


图 4-84 ZSM-5 晶化进程中 TPA 的¹³C MAS NMR 谱

P/V 比为 0.9~1.1 的 V-P 氧化物，由于氧化正丁烷制马来酸酐的优异催化性能备受关注。这类催化剂中钒以 +4 和 +5 两种氧化态存在。用³¹P 宽域 NMR 研究钒氧化态分布指出：靠近 V⁵⁺ 位的所有 P 原子在 0ppm 处给出锐 NMR 信号，相应于 β-VOPO₄ 的共振；靠近 V⁴⁺ 的 P 原子则在中心位于约 2500ppm 处出现一很宽的吸收，这是未偶电子引起的低场位移与宽化³¹P 共振的结果，起因于 (VO)₂P₂O₇。图 4-85 所示的³¹P 宽线 NMR 谱，表现出当将 β-VOPO₄（或 VOP 工业催化剂）暴露于正丁烷或丁烯后，显著提高了 V⁴⁺/V⁵⁺ 比，氧化态的分布也受催化剂 P/V 比影响。在整个反应过程中 (VO)₂P₂O₇ 谱保持恒定，证实了它是应用于正丁烷氧化的钒磷氧催化剂的活性相^[138]。

使用⁵¹V NMR 谱可以表征 Bi₂O₃-V₂O₅ 催化剂体系中钒的化学环境，发现这类催化剂构成中存在 3 个结晶相：BiOV₄（单斜晶系）、Bi₄V₂O₁₁（正交晶系）、Bi₁₂V₂O₂₃（三斜晶系）、Bi₂₀V₂O₃₅（面心立方）和 Bi₂₇VO₁₆（体心立方），各晶相产生一个特征的⁵¹V MAS NMR 谱。在这些结晶相中，钒原子都是四配位，仅对称性略有差异，而且随 Bi/V 比增大，钒配位环境对四面体对称性的畸变下降^[139]。

3. 反应动力学机制与扩散研究

(1) NMR 技术研究反应和动力学 多采用原位¹³C NMR，通常需用¹H 去耦以消除杂核偶极耦合引起的线宽。原位 NMR 实验的特点之一，是存在一与分子运动相关的较宽时间

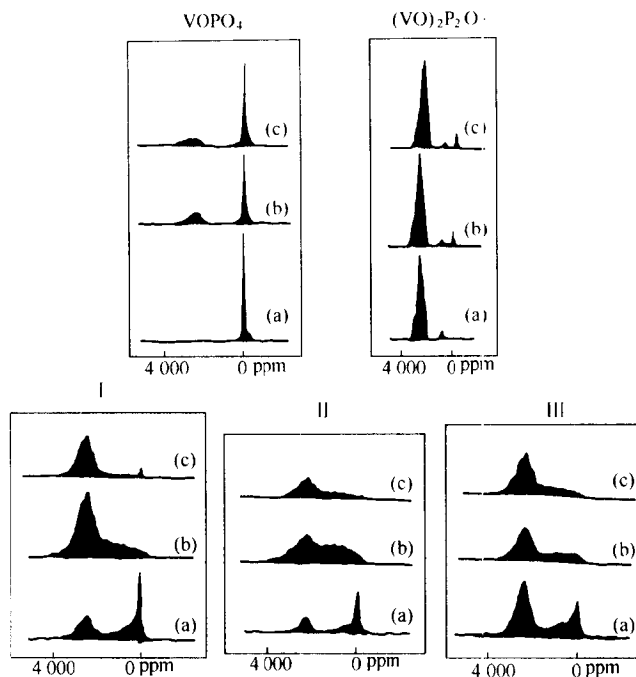


图 4-85 自旋回波法测得 V-O-P 催化剂的³¹P 宽域 NMR 谱 (121.5MHz)
 (a) 新催化剂; (b) 450℃ 暴露于 1.5% 正丁烷-空气; (c) 450℃ 暴露于 1.5% 丁烯-空气
 系列 I: P/V=0.9; 系列 II: P/V=1.0; 系列 III: P/V=1.1

范围, 许多沸石或其他固体催化剂上的吸附质在较高的反应温度下扩散很快, 常常使得¹³C NMR 的性质居于类液体和类固体中间。为了克服这一宽动态变化的缺点, 推荐使用交叉极化 (cross-polarization) 谱 (CP)^[140], 以增强对应分布的反映。

¹³C MAS NMR 研究催化裂化过程是 NMR 技术变温动力学研究的一个范例。图 4-86 是乙烯齐聚物在 HZSM-5 上裂化反应的¹³C MAS NMR 谱^[111]。室温下中心在 32ppm 处的宽峰归属 (C-CH₂)_n 链, 13ppm 处的窄峰归属 -CH₃ 基; 加热到 523K 时, 齐聚物裂解为丙烷、丁烷和较高碳数脂肪烃 (10~40ppm), 位于 130~140ppm 处峰和 250ppm 处峰, 分别归属生成的少量芳烃和环戊烯基阳离子; 当将样品升温到 573K, 化学位移的总趋势是生成低分子量烃 (丙、丁烷) 和较多的芳烃; 623K 时, 反应物的组成变为甲烷 (-10ppm)、乙烷 (5ppm)、丙烷 (15ppm) 和甲基取代苯类 (125~140ppm)。523K 时裂化反应只生成脂肪烃和羰离子而不生成甲、乙烷, 可以认为是 β 消除形成 C₃ 和 C₃ 以上碳数烃占优的结果。523K 时, 平均碳链长随着出现二级裂化反应而开始下降, 直到 623K 之前不生成甲、乙烷。因此 623K 与 523K 在 HZSM-5 上进行的是机制不同的裂化反应化学, 生成甲烷则可由形成五配位羰离子机理解释。图 4-86 上 250ppm 归属 1,2,3-三甲基环戊烯基阳离子 (I), 148ppm 归属 1,3-二甲基环戊烯基阳离子 (II), 48ppm 峰佐证 148ppm 峰的归属, 表明裂化过程生成了五配位的羰离子。

甲醇转化生成汽油烃 (MTG) 反应研究长期受到重视, 但至今机理尚未完全清楚。MTG 化学关键问题之一是初始 C-C 键生成机理, 对此曾提出过碳烯、羰离子、氧噶炔化物 (Oxonium Ylide) 和自由基等若干种机理, 其中涉及沸石骨架键合的氧甲基 (methoxy)

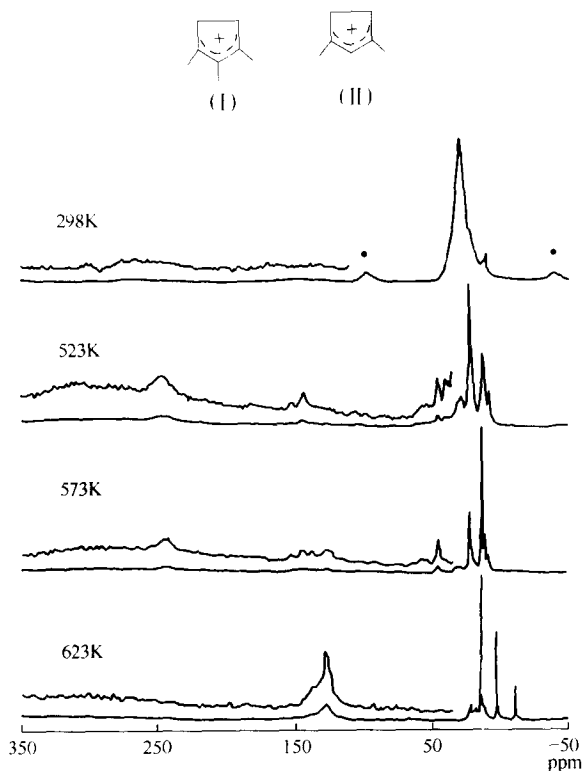


图 4-86 跟踪 HZSM-5 上 ^{13}C 乙烯齐聚物裂解反应的 ^{13}C MAS NMR 谱
 随温度升高反应产物分布由中间馏分 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_6$) 向轻烃和焦炭方向移动, 523 和 573K
 谱图上表明存在甲基取代环戊烯基碳离子 (250、148 和 48ppm)

物种, 它是 MTG 反应的甲基化剂或过渡态化合物。Dybowski 等^[142] 和 Anderson 用 ^{13}C MAS 谱分别取得 HZSM-5 和 SAPO-5 沸石上甲醇反应生成甲氧基物种的结果。为了更好地认识 HZSM-5 沸石或其他催化材料上 MTG 化学, 研究者们曾使用过各种原位 ^{13}C NMR 技术, 图 4-87 所示为硅铝钾沸石上甲醇反应的研究结果; 催化剂吸载 30% (质量分数) 的 ^{13}C -甲醇, 封于样品管。离线加热与室温下收集谱图交替进行, 发现 573K 加热 10min 后, 甲醇先转化为二甲醚, 再转化为其他烃类混合物^[143]。

(2) 扩散系数测定 NMR 技术对有机气体在晶内扩散研究十分成功, 在已知测量时间内使用脉冲场梯度 (PFG) NMR 直接测量自扩散系数的方法, 在表征分子筛扩散性能方面已经得到应用^[144]。

NMR 活化核 (如 ^1H) 的旋进频率与外磁场强度成比例, 在两个场梯度脉冲之间不同位置上的旋进相各不相同, 若在两个场梯度脉冲的时间间隔变动各气体分子的位置, 各分子的相就会不同, 显现出一个 NMR 信号衰减 (ψ)。当场梯度脉冲的宽度为 δ , 旋磁比为 γ , NMR 自旋响应衰减 (ψ) 的对数与脉冲强度 g 平方有比例关系, 斜率项中包含扩散系数 D :

$$\ln(\psi) = (\gamma^2 \delta^2 D t) g^2 \quad (4-140)$$

当由 PFG NMR 测得分子均方根位移即 $[\gamma^2(t)]^{1/2}$ 远大于平均晶粒尺寸 (直径) 时, 则通过沸石晶粒的传质速率, 即长程扩散系数 $D_{L,r}$ 可能直接测量:

$$D_{L,r} = \frac{[\gamma^2(t)]_{inter}^{1,2}}{6t} \quad (4-141)$$

如果观察时间充分长, 则 $[\gamma^2(t)]_{inter}^{1,2}$ 实际大于晶粒的平均半径。

四、X 射线光电子能谱

(一) 基本原理和实验^[145]

1. 光电效应与光电子能谱

光电子能谱技术基于光电效应现象, 利用单色 X 射线辐射或紫外辐射激发被研究固体物质表面的光电子, 这些表面发射的光电子按照它们动能大小的分布即为光电子能谱。X 射线激发的光电子能谱称为 X 射线光电子能谱 (XPS), 在具有充分能量的光量子作用下, XPS 可以再现原子从内层到价层的全部电子能级结构。紫外辐射激发的光电子能谱称为紫外光电子能谱 (UPS), 可以提供有关原子簇价带的丰富信息。

光电效应的能量守恒原则由爱因斯坦方程表达:

$$h\nu = E_b + E_k + E_r \quad (4-142)$$

式中, $h\nu$ 是光量子能量; E_b 是固体物质 (表面) 原子的电子结合能; E_k 为光电子动能; E_r 是发射光电子的反冲能, 当 $h\nu = 1500\text{eV}$, $E_r < 0.1\text{eV}$, 可忽略不计 E_r 。在已知 $h\nu$ 和实验测得 E_k 后, 由式 (4-142) 可得电子结合能 E_b :

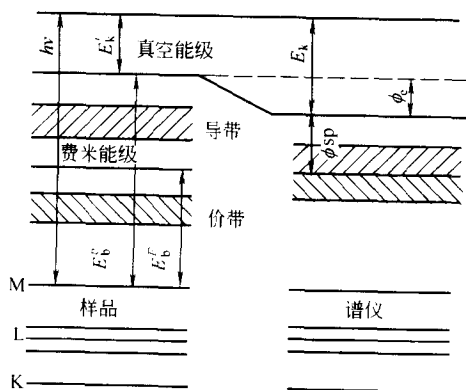


图 4-88 固体样品与谱仪的能级示意图 (ϕ_c 代表样品与谱仪界面的接触电位差)

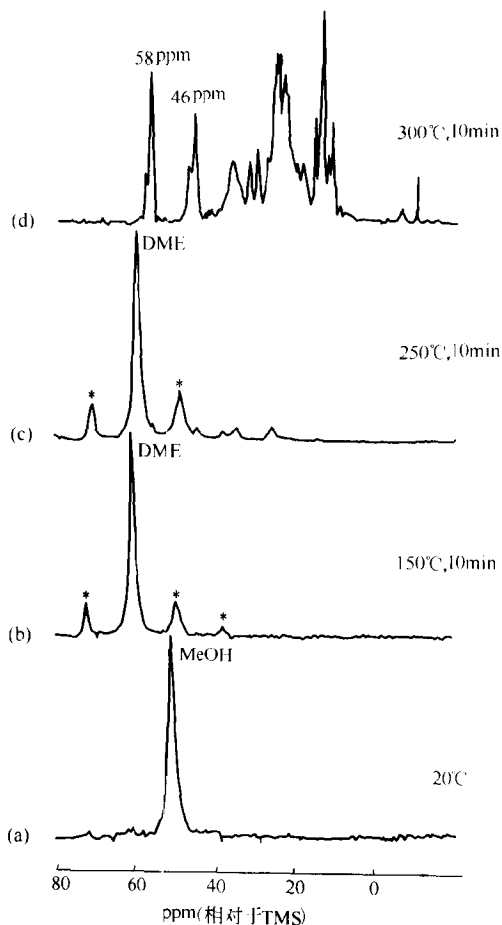


图 4-87 甲醇在硅铝钾沸石上转化反应的 ^{13}C MAS NMR 谱
(a) 室温; (b) 150°C , 10min; (c) 250°C , 10min;
(d) 300°C , 10min * 代表自旋边带

$$E_b = h\nu - E_k \quad (4-143)$$

这就是光电子能谱技术的基础。就气相分子而言, 相对于真空能级的电子结合能可以 E_b^s 代表, 光电子动能用 E_k^s 代表, 则式 (4-143) 可等于

$$E_b^s = h\nu - E_k^s \quad (4-144)$$

对于良导体固体样品, 当使用光电子能谱仪鉴别样品原子的光电子能谱时, 发射光电子的样品处于与谱仪接触状态, 谱仪中样品原子的电子能级配置示意图 4-88, 此时从谱仪出来的被分析样品原子的光电子动能 E_k 与单纯发射的电子相应的动能 E_k^i 略有不同, 电子结合能则以相对于谱仪材料费米能级的结合能 E_b^i 表示, 于是方程式

(4-143) 变为方程式 (4-145)

$$h\nu = E_k + E_b^f + \phi_{sp} \quad (4-145)$$

式中, ϕ_{sp} 为谱仪功函数, 即光电子从谱仪出来的逸出功。固体催化材料多为半导体或者绝缘体, 由于样品与谱仪的电接触不良, 发射光电子时表面荷电, 因而有效费米能级相对于谱仪的费米能级发生位移, 确定结合能时须考虑对样品的荷电校正 ϕ_c (其值因样品室壁的二次电子发射而可能为正或负):

$$h\nu = E_k + E_b^f + \phi_{sp} + \phi_c \quad (4-146)$$

采用标准谱 (如 C_{1s} 谱) 方法校正 ϕ_c , 应用现代光电子能谱仪, 基于方程式 (4-145) 可以直接测出被分析样品原子的芯层能级电子结合能。

2. 化学位移和 XPS 谱峰形状与分裂

(1) 使用 AlK_{α} (1487eV) 或 MgK_{α} (1254eV) 作激发源可以激发原子芯层电子。由于各元素原子的任一电子结合能都对应其量子能级 $E_{n,l,j}$, 可以对组成样品的元素进行定性检测。十分重要的是处于不同化学态的原子, 由于化合价、配位价、化学键形成与断裂等引起的电荷分布变化, 导致芯层能级 E_b 改变, 即发生化学位移 ΔE_b , 它是化学键性质的基本信息来源, 因而研究 XPS 化学位移是一种普遍表征化学键性质的方法。严格计算 ΔE_b 必须采用 Hartree-Fock 从头计算法, 按照点电荷简化模型推导的离子晶体的 ΔE_b 表达式如下:

$$\Delta E_b = q \left(\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R} \right) \quad (4-147)$$

式中, q 是原子有效电荷; r 是价电子轨道径向最大值, 或价层平均半径; α 是 Madelung 常数; R 为该原子与邻近原子电荷密度间距离 (近似两原子间距)。化学位移有以下一级近似的简单规律供参考:

① 许多化学环境相近的化合物, 元素氧化态每变动 1 价, 结合能位移约 1eV。

② 保持氧化深度不变时, 键的离子性增强, 引起正化学位移, 配位键增长伴随负化学位移。

③ 化合物的总化学位移, 具有各原子团产物化学位移的加合性。

一定原子的芯层能级结构在谱图中以单谱线形式表现, 即芯层能级结构具有分离特征。激发能量 ($h\nu$) 大的 XPS 的价带谱特征由始态结构决定, 因为始态结构反映价电子能量状态的占有密度; 激发能量 ($h\nu$) 小的 XPS, 则强烈依赖于 $h\nu$ 而提供价电子的始和终态信息。

(2) XPS 谱峰形状与分裂是原子能级价态及光致作用过程的信息来源, 解释它们是应用 XPS 表征固体的基础, 一般可归纳为以下几类:

① 自旋-轨道分裂 处于基态的满层能级原子光致电离后, 生成离子中必有一未成对电子, 如若其角量子数 $l > 0$, 则产生自旋-轨道耦合作用而能级分裂, XPS 谱图上呈现相应的双峰结构, 如图 4-89 所示, Ag 的全扫描 XPS 谱图上除了 s 能级外, 都表现出双峰, 而且双峰的分裂间隔大小顺序为 $3p > 3d$ 。

② 多重分裂 芯满层与价层未偶电子作用导致产生多重分裂, 也就是当价层存在未偶电子时, 芯层能级光致电离后发生分裂。例如 s 能级光致电离可能生成两种终态原子: s 能级与价层未偶电子自旋平行的低能态原子和不平行的高能态原子, 所以 s 能级 XPS 谱呈双峰。图 4-90 所示: O_2 是顺磁性分子, 其 $2\pi^*$ 轨道上有两个未偶电子, 当 O 原子 $1s$ 能级电离后, O_1 XPS 谱发生分裂, 间隔 1.1eV。NO 分子的 $2\pi^*$ 轨道上有一个未偶电子, 内芯层

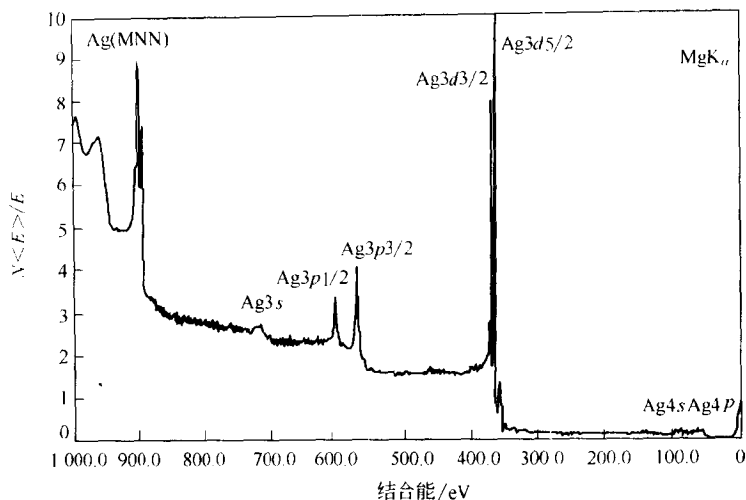


图 4-89 Ag 的全扫描图

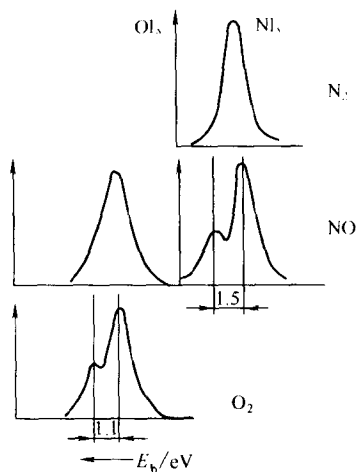


图 4-90 N_2 、NO 及 O_2 的 XPS 谱

电离后 N_{1s} XPS 峰发生 1.5 eV 的分裂，而 O_{1s} 则不分裂，表明未偶电子主要分布在 N 上。因为 N_2 是闭壳结构的反磁性分子，不含未偶电子，所以 N_{1s} 谱不产生分裂。

③ 激起和激离卫星伴峰 光致电离发射一个光电子后，外层电子相当增加一个核电荷，即引起外层电子屏蔽势急剧变化，使光离子化原子处于极不稳定状态，弛豫以释放附加能量，在该弛豫过程则引起外电子单极激发或电离：外电子跃迁到尚未被占据的更高激发能级，呈跃起受激态，称为激起 (shake up)；外电子跃迁到连续自由态，即使得受激外电子完全电离，称为激离 (shake off)。由于是入射光量子数不变，所以 XPS 谱图上相应于主峰低动能（高结合能）侧出现卫星伴峰，伴峰与主峰的能量间距等于内层空位的原子基态与其激发态间能量差。

$3d$ 化合物的 $2p$ 能级卫星伴峰和 $4f$ 离子的 $3d$ 能级伴峰见图 4-91。对于 $3d$ 和 $4f$ 离子形成配合物出现的卫星伴峰，也可用配位基-金属间电荷转移型单极跃迁机制解释^[146,147]。

④ 多电子激发不对称拖尾峰 金属的费米能级以上还存在未满能级，为产生激起

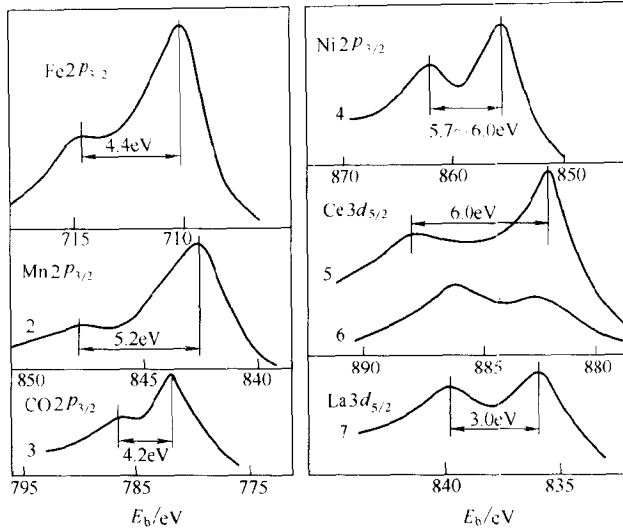


图 4.91 沸石基质中 3d 离子的 $2p_{3/2}$ 和 4f 离子的 $3d_{5/2}$ 光电子能谱卫星峰
 ① Fe^{2+} ; ② Mn^{2+} ; ③ Co^{2+} ; ④ Ni^{2+} ; ⑤ CeO_2 中的 Ce^{4+} ; ⑥ Ce^{3+} ; ⑦ La^{3+}

(shake up) 提供了条件。于是构成一个多电子过程，在 XPS 谱图的主峰高结合能侧呈现为不对称拖尾而不是分离的特征峰。

⑤ 其他 XPS 谱图上还会出现主要由等离子体激发振荡引起的非弹性散射能量损失谱峰（在主峰高结合能侧呈现一附加不连续伴峰）、俄歇峰和价带光电子峰等。其中俄歇 (Auyer) 峰具有确定能量值，可用作 XPS 谱峰的内标；价带峰虽然反映化学键性质，但一般强度弱，线宽大于 UPS 谱。

3. 光电子能谱强度

光电子能谱强度 (I) 是 XPS 表面定量分析的基础，与试样被测原子浓度和其他有关因素有关，对于二元体系样品，实际上常用两元素的相对强度比计算浓度：

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot T_{1,2} \quad (4-148)$$

式中， N_1 和 N_2 分别代表两元素的原子浓度； σ_1 和 σ_2 是两元素原子的能级光电离截面； $T_{1,2}$ 是两元素的仪器实验比常数，由能量分析器探测效率、电子平均自由程、光电子穿过阻挡层时强度减弱估算因子及影响光电离截面的角度估算因子等决定。当谱仪能量分析器维持恒电势和确定的收集效率时，表面元素原子浓度与光电截面和测量峰动能值有以下关系：

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \left[\frac{E_{k(2)}}{E_{k(1)}} \right]^{1/2} \quad (4-149)$$

式中， N_1 和 N_2 分别代表样品中主元素和次元素的表面原子数浓度； $E_{k(1)}$ 和 $E_{k(2)}$ 分别为主元素和次元素的谱峰动能值。

4. XPS 表征催化剂实验注意事项

在选定谱仪并确认运转正常情况下，进行以下事项。

(1) 样品准备 虽然成型的锭片、球、条状催化剂可以直接或横向固定于样品托上进行测试，最好研成粉末采用下面各方式中之一进行准备：

- ① 粉末样直接涂敷于双面胶带之一侧，另一侧黏附于金属样品托或金属铜网上；
- ② 粉末样负载于金属栅网或箔上，达到可进行真空或各种气氛中热处理的要求；
- ③ 粉末样与光谱纯炭粉按一定比例混匀后压成小锭片，直接或用导电胶带固定于样品托上。

总之样品准备必须注意良好导电问题。

(2) 样品处理 将准备好的样品在预备室或原位分析室进行样品处理，这包括抽空（一般 500°C ， $1.33 \times 10^{-6} \sim 10^{-9} \text{Pa}$ ）， Ar^+ 净化（ $1 \sim 5 \text{keV Ar}^+$ 流、 $1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$ ）以及原位硫化或 H_2 还原等各种处理。

(3) 正式检测前必须进行光电子能谱校准，这对催化剂表征十分重要。一般采用：① 样品喷涂导电物质的准备工作；② 谱仪上装配低能量电荷补偿装置（电子射流枪）；③ 标准谱线峰位置校正实验样品的测量能级等三种方法之一或它们的组合，以克服样品的荷电效应。就光电子能谱校准而言，是以准确已知结合能值的参比谱线作为能量计算的基准，并在实验谱图上定位。样品表面上吸附烃类的 C_{1s} 是最常用的参比线，吸附烃源自扩散泵油残留物等，取 C_{1s} 的结合能 $E_b = 284.6 \sim 285.0 \text{eV}$ 之间一定值，要求 C_{1s} 峰窄而对称。采用样品上喷涂金的 Au_{4f} 峰作参比线也较普遍。当然也可采用被表征催化剂样品中所含可用作参比线的若干元素的谱峰作内标。不过无论何种参比线，在不同催化剂体系中都可能宽化，甚至分裂，在此情况下均不能使用，需要重新选择或仔细准备和处理样品。

(二) 催化剂表征应用^[148]

1. 活性组元化学态研究

活性组元的化学态是催化性能的直接依据，组元化学态的重要标志则是价态或氧化态，即使相同价态，由于化学环境变化引起电荷密度微小变化，也可能表现为不同的 XPS 化学位移。大量文献资料汇集的结论是：表观电荷改变 2~3 个单位，XPS 化学位移约 2~4eV，氧化度改变 1 个单位，化学位移约 1eV，过渡元素价态变化引起的化学位移见表 4-12。合成氨催化剂不同还原程度的 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 谱见图 4-92。

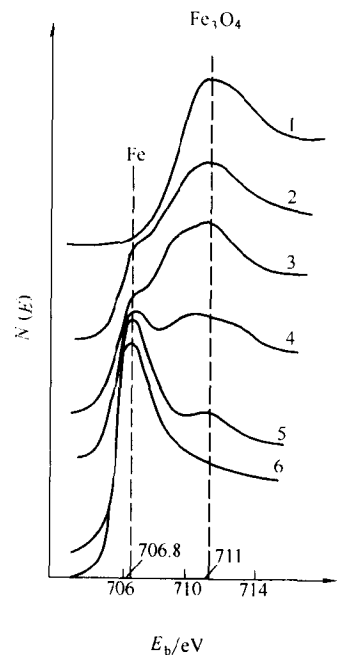


图 4-92 合成氨催化剂的 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 谱随还原度的变化
1~6 完全氧化→完全还原

表 4-12 过渡元素价态变化对应 XPS 化学位移

元素	价态变化	化合物	XPS 化学位移	
			电子能级	eV
Cr	$\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	$\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_3$	$\text{Cr}3p$	5.0
	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$	$\text{Cr}3p_{3/2}$	2.5
Fe	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}3p$	2.3
	$\text{Fe}^2+ \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	FeNaY	$\text{Fe}3p_{3/2}$	3.5
Co	$\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+}$	CoNaY	$\text{Co}2p_{3/2}$	4.2
	$\text{Co}^2+ \rightarrow \text{Co}^{3+}$	Co_2O_3	$\text{Co}2p_{3/2}$	2.8

续表

元素	价态变化	化合物	XPS 化学位移	
			电子能级	eV
Ni	$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ni}2p_{3/2}$	3.5
	$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	NiNaY	$\text{Ni}2p_{3/2}$	4.0
	$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$	$\text{Ni}2p_{3/2}$	2.5
Cu	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$	$\text{Cu}2p_{3/2}$	1.4
Pd	$\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^{4+}$	$\text{K}_2\text{PdCl}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{PdCl}_6$	$\text{Pd}3d_{5/2}$	4.6
	$\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{4+}$	$\text{Pd} \rightarrow \text{K}_2\text{PdCl}_6$	$\text{Pd}3d_{5/2}$	4.7
	$\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$	$\text{Pd} \rightarrow \text{K}_2\text{PdCl}_4$	$\text{Pd}3d_{5/2}$	1.9
Pt	$\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{4+}$	$\text{Pt} \rightarrow \text{K}_2\text{PtCl}_6$	$\text{Pt}4f_{7/2}$	4.4
	$\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$	PtNaY	$\text{Pt}4f_{7/2}$	2.2

负载或非负载金属氧化物催化剂制备方式与活性组元化学态及催化性能间关系的研究, 以及氧化物的还原态或硫化态与催化性能间关系是应用 XPS 表征最为成功的领域, 20 世纪 80 年代搞清 Co-Mo/ Al_2O_3 、Ni-W/ Al_2O_3 硫化物结构与加氢脱硫、脱氮活性方面尤显功效。铜催化剂不同价态物种与制备关系研究也是成功的例子^[149,150]。

2. 沸石分子筛研究

较早期使用 XPS 技术研究了含 Ni 沸石脱水前后的 Ni 配位状况, 发现 100~500°C 脱水处理后, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 峰加宽 3.0~4.5eV, 而且伴峰相对强度增加, 表明在对称场各结构区域中金属迁移引起的过渡金属配位状况变化表现在芯级谱峰宽化上, 脱水前 Ni 在 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中处于八面体配位, 脱水后 Ni 处于沸石晶型中, 可以是八面体或四面体配位。交换碱土金属阳离子的丝光沸石和 A、X、Y 型等沸石, 经过 XPS 表面 Si 2p/Al 2p 峰强度比和体相 Si/Al 比分析比较, 得出结论: 所研究沸石具有充分的体相性质, XPS 表面分析方法可以良好表征它们的体相性质; 对比被交换碱土金属芯级谱及它们不同类型化学键化合物的 XPS 谱, 证明这些阳离子与沸石骨架形成了离子键。

二元或多元过渡金属交换改性的沸石分子筛, 金属彼此间相互作用是改变金属还原性能和表面扩散的重要原因, 并且影响它们在沸石分子筛中的分布与聚集, 对此, XPS 表征可以给出十分丰富的信息。原位氢还原 Ni-CuY 沸石, 观察到 Ni 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{3/2} 峰增强, 表面 Ni、Cu 在还原过程中向外表面扩散, 对照磁化率测定结果, 认为是形成了 Cu-Ni 合金所引起; 此样品再经氧化处理, 发现 Cu 2p_{3/2}/Si 2p 峰强度比下降, 表明氧化造成 Cu 向沸石晶体内部扩散, 这已得到 ESR 检出 Cu^{2+} 的结果证实。

3. 催化剂表面组成分析

活性组元随处理过程温度、气氛或反应运转过程会发生表面迁移、富集, 毒物沉积等, 常常是影响催化性能乃至失活的原因, XPS 辅以 Ar⁺ 溅射的表面组成分析是解决这类问题的有效方法。

4. 表面酸性表征

Defosse 和 Canesson 对 XPS 表征沸石表面酸性做过大量工作^[151,152], 主要是脱气后的样品在室温下吸附吡啶, 惰气保护送入谱仪在 -90°C 测量能谱。取参比 Al_{2p} 的 N_1 结合能位置或参比 Si_{2p} 的 N_1 峰位, 区别 B 酸和 L 酸中心, 并与吡啶吸附红外数据相对应。XPS 方法没有表现出比红外光谱更大的优越性, 而且不如后者操作简便。

5. 吸附态研究与催化反应过程监测

XPS 虽然一般说也可用于研究吸附态和催化反应过程，但是吸附键涉及价带能级，价电子可以直接反映催化剂表面与吸附质的键性质，对此 UPS 比 XPS 能给出更丰富的信息，实验工作与数据处理均较 XPS 复杂。近年来，除特别需要外，很少有光电子能谱表征吸附态与催化动力学研究成果发表。

五、延伸 X 射线吸收细结构 (EXAFS)

(一) EXAFS 基本原理^[153~155]

元素的质量吸收（衰减）系数 μ_m 与入射 X 射线能量关系表现出吸收边现象，在吸收边的高能侧 50~1500eV 范围，吸收曲线呈振荡状。如以 $\ln(I_0/I)$ 对 $E_k = h\nu - E_b$ 作图，可得图 4-93。其中 I_0 和 I 是入射和出射 X 射线强度， E_k 为光致发射光电子的动能， E_b 为某层电子结合能。图 4-93 中振荡部分即为吸收细结构。细结构部分（如 K 层）光电吸收 $\mu_k(E)$ 由两部分构成：

$$\mu_k(E) = \mu_k^0 [1 + \chi(E)] \quad (4-150)$$

式中， μ_k^0 表示原子处于自由状态的吸收，即无散射时仅由单调下降得到的吸收系数； $\mu_k(E)$ 由实验测得； $\chi(E)$ 则是吸收系数的振荡部分，即 EXAFS 的函数。

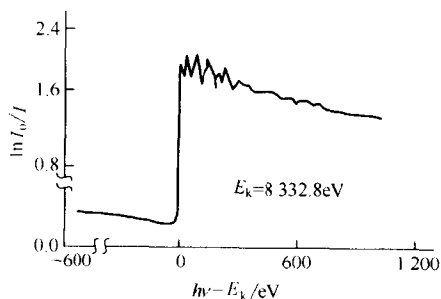


图 4-93 Ni 的 X 射线吸收细结构

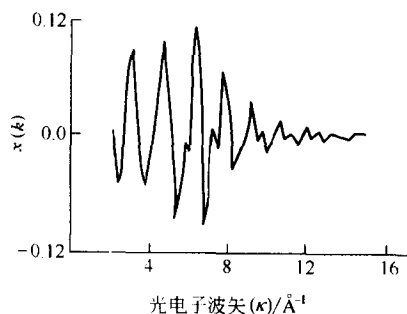


图 4-94 金属镍的 EXAFS 谱
注：1Å = 10⁻¹⁰m。

如将 E 能量用波矢 κ 的大小 $\kappa = [2m(E - E_0)/h^2]^{1/2}$ 表示，式中 E_0 为内能，则式 (4-150) 变为

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu^0(k)}{\mu^0(k)} \quad (4-151)$$

EXAFS 函数变为波矢 κ 的函数，见图 4-94。

EXAFS 的吸收边位置决定于吸收 X 射线的原子种类即 E_b 大小， $\chi(k)$ 变化特征决定于该原子的局域环境，即周围原子的种类、配位数及与中心原子的距离。

之所以产生 EXAFS 图，是吸收原子因吸收 X 射线而光致发射的光电子波在外传过程受到其近邻原子的散射，由于散射电子波的回散射部分与外传光电子波发生了干涉效应的结果（图 4-95）。随电子波波长（或能量）的变化，干涉结果时而相长，时而相消，于是表现

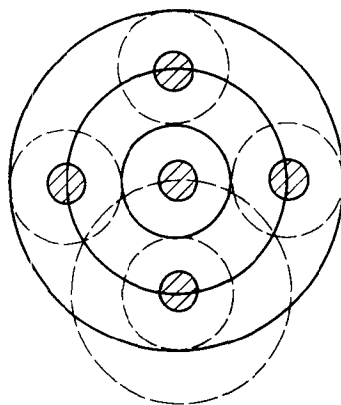


图 4-95 光电子波受邻近原子
散射电子波的干涉

为吸收原子对 X 射线吸收几率的极大和极小即振荡。

当忽略多重散射效应后，吸收系数函数 $x(k)$ 随波矢大小振荡变化的关系为：

$$x(k) = \sum_j A_j(k) \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (4-152)$$

求和对所有的配位壳层 j ， R_j 为中心吸收原子到第 j 配位层原子的距离， ϕ_j 是总相（位）移，与中心吸收原子和配位原子有关， $A_j(k)$ 为振幅函数，表示第 j 壳层的总散射振幅

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \quad (4-153)$$

式中， N_j 是第 j 层上的原子数即配位数； σ_j 为中心吸收原子与第 j 层原子间距 R_j 的均方根偏差，亦即第 j 层原子离开其平衡位置的均方根偏差，它包含静止偏差和热作用偏差； $F_j(k)$ 为振幅因子：

$$F_j(k) = f(\pi, k) e^{-2R_j/\lambda} \quad (4-154)$$

λ 为光电子非弹性平均自由程， $f(\pi, k)$ 是从 j 壳层散射的光电子的散射振幅。将各有关函数代入式（4-152）展开后得到：

$$x(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} f_j(\pi, k) e^{-2R_j/\lambda} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (4-155)$$

这个式子意味着：对于多原子材料中每一种吸收原子，都可测定出 N_j 、 R_j 和 σ_j ，即可取得有关配位数、原子间距和配位原子离开平衡位置的平均偏差的信息。式（4-155）是测定原子配位情况的基本公式^[156,157]。

由于同步辐射光源是包括红外、可见、紫外、真空紫外及 X 光的广谱连续光谱，因此可以广泛用于研究各种原子。

（二）EXAFS 实验方法与数据处理

1. 实验方法

实验装置见图 4-96，对于同步辐射光源，由电子储存环来的 X 射线束先在单色仪出与光源相距 20m 远的两个平行截频晶体连续进行 Bragg 反射而单色化，经离子室 1 测量入射强度，通过样品后进入离子室 2 测量透射强度。由计算机控制单色入射光，并记录入射光强度 I_0 和透射光强度 I ，从而得到 $\ln(I_0/I)$ 对 $h\nu$ 关系曲线。

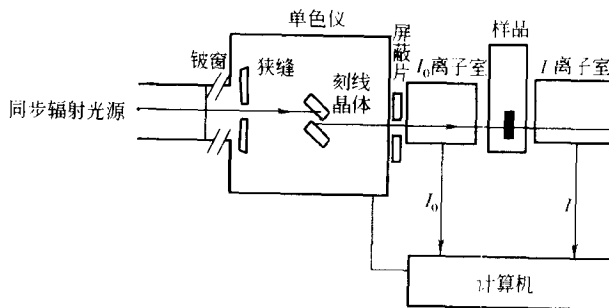


图 4-96 EXAFS 实验装置示意图

也可以在常规 X 射线衍射仪上改装为可测 EXAFS 的装置。一般多用 Johann 或 Johansson 弯晶单色器为关键部件的弯晶 EXAFS 谱仪和双 LiF 平晶单色器的全反射 EXAFS 谱仪。

测量宜由吸收边低能侧较远端开始,以一定角度间隔测量直至高能侧约 1 000eV 以上止,实验测得基本数据是入射 X 射线光量子能量 (E_k),入射和透射光强度 I_0 和 I ,吸收系数 $\mu(E)$ 及样品厚度 x 的乘积 $x\mu(E) = \ln(I_0/I)$ 。

2. 数据处理

测得的吸收系数 $\mu(E)$,必须经由傅里叶数据分析方法从已知与待测样品结构类似模型化合物的 EXAFS 谱中找出式 (4-155) 中反射振幅 $f_j(\pi, \mu)$ 、相移函数 $\phi_j(\mu)$ 、电子自由程等有关物理量,设定若干待求数据代入式 (4-155),作出 $x(k)$ 曲线,从而实现由实验测得 $\mu(E)$ 求出与吸收光的原子个数成比例的谱关系,即

$$x(k) = \frac{x\mu - x\mu^0}{x\mu^0} \quad (4-156)$$

为 EXAFS 函数。

在有限波矢 k 值范围内,由电子波矢最小值 k_{\min} 到最大值 k_{\max} 对 $x(k)$ 傅里叶变换为径向结构函数 $\bar{x}(R)$:

$$\bar{x}(R) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^3 x(k) \cdot e^{2ikR} \cdot dk \quad (4-157)$$

式中, k^3 是权重因子,以 k^3 乘以 $x(k)$ 是数据处理的重要步骤,可以抵消式 (4-155) 中的 k^{-1} 和 $f(\pi, k)$ 中 k^{-1} 作用。 $\bar{x}(R)$ 表示以吸收原子为中心、径向距离为 R (原子间距) 的球面上原子分布情况,分离出此结构函数中各个单峰再反演到 k 空间,由曲线拟合法即可求出不同配位壳层 (R_j) 的配位数 N_j 和表示原子间距 R_j 变动大小的均方偏差 σ_j 。

(三) 催化剂表征应用^[153,158,159]

EXAFS 具有如下优点:①不需要长程有序,可同样用于结晶和非结晶材料分析;②可以较高分辨率测知样品各类原子的局域化学环境;③通过直接分析 EXAFS 获取信息。因此可用以表征金属催化剂的金属簇性质、负载活性组元与载体间互作用、非金属催化剂结构特征和进行吸收态研究。

1. 催化剂活性原子化学环境与活性相结构表征

EXAFS 研究氧化铝负载的过度金属化合物,表明金属离子可以处于氧化物载体内或载体表面各不同位上,在各氧化中心和氧化物中,第 1 壳层的原子间距基本相等,但第 2 壳层显示出不同的化学环境。

对 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 K-EXAFS 进行分析和测定了环绕 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的氧离子数与均方偏差,发现氧化铝载钴量增大时,钴的配位 O^- 数由 4 增到 5.3,证明低载钴量时 Co^{2+} 处于 Al_2O_3 的四配位氧中心,高载钴量时则在催化剂表面形成体相 Co_3O_4 。 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的情况与此不同,无论载镍量多少, Ni^{2+} 的配位 O^- 数都比 Co^{2+} 多。通过模型化合物的确又观察到 1s-3d 峰,更说明这类催化剂吸收原子倾向于四面体配位^[160]。

沸石分子筛交换阳离子的配位信息,采用 EXAFS 技术也远比其他表征技术方便而全面。发现水合的交换 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的 A 型与 Y 型沸石中金属阳离子与氧的间距与溶液中 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 的情况相同,氧配位数 6 和 5;而脱水的同种沸石却只观察到一个产生于骨架六元环最邻近氧原子的背散射峰,和另一个由六元环上 Si、Al 和余留 O 散射的第 2 峰,而且这些结果随沸石结晶度变化而有一定变动,认为沸石中等价的结晶中心可能被不等价阳离子充占,造成存在静态和动态无序的阳离子化合物^[161]。

EXAFS 研究氧化态和硫化态 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂的金属组元化学态的结果，是充分显示吸收边细结构可提供有关活性相结构信息的一个范例。对氧化态 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂和许多氧化钼模型化合物的钼 K-EXAFS 研究，发现在 $R=0.173\text{nm}$ 处出现 1 个强峰，对应于典型四配位的 Mo-O 间距比八面体配位的 Mo-O 间距要短。虽然若干同类研究曾在 $R=0.255\text{nm}$ 、 0.286nm 和 0.35nm 处观察到小峰，但它们的峰强度与 Al₂O₃ 上载钼量无合理化关系。

2. 金属催化剂表征

(1) 金属簇结构研究 金属催化剂的大部分由分散于氧化铝等无机载体上金属原子簇构成。表征这类还原型催化剂常取吸收原子的第 1 配位壳层，并作单种金属原子处理通过傅里叶变换与曲线拟合，求算相移、键长与配位数，并以相应纯金属箔作参比物。表 4-13 给出几种载铂催化剂单原子簇结构的 EXAFS 测定结果^[153]。

EXXON 等公司曾将 Pt-Ir 簇结构研究作为其开发新型工业双金属催化剂技术的基础^[162]。选择 SiO₂ 或 Al₂O₃ 作载体，用浸渍法负载一定量 Pt 和 Ir，在 300~500℃ 条件下氢还原制成金属簇催化剂。研究它们与 Pt/Ir=1/1 物理混合后由 Al₂O₃ 稀释的样品的 PtL_{III} 吸收边 EXAFS 和 IrL_{III} 吸收边 EXAFS，经傅里叶变换，得到原子间距 R 的结果如表 4-14。

表 4-13 铂催化剂单原子簇结构的 EXAFS 测定结果

催化剂	R/nm	配位数
Pt/SiO ₂	0.277 4	8.0
Pt/Al ₂ O ₃	0.275 8	7.2
Pt/ α -Al ₂ O ₃	0.275	6
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0.272	4
Pt/Y 沸石	0.276	存在十二面体对称性

表 4-14 Pt-Ir 金属簇的 EXAFS 测定结果

样 品	R_{Ir}/nm	R_{Pt}/nm
纯 Pt 或 Ir 金属	0.271 4	0.277 5
体相合金	0.274	0.275 6
10%Pt-10%Ir/SiO ₂	0.272 4	0.275 3
10%Pt/SiO ₂		0.277 4
10%Ir/SiO ₂	0.271 3	

10%Pt-10%Ir/Al₂O₃ 催化剂的 $R_{\text{Pt}}=0.2753\text{nm}$ 明显小于纯 Pt 的 0.2775nm 和 Pt/SiO₂ 的 0.2774nm ，而 $R_{\text{Ir}}=0.2724\text{nm}$ 则明显高于相应纯 Ir 和 Ir/SiO₂ 的 R_{Ir} 值： 0.2714nm 和 0.2712nm 。说明环绕双金属簇 Pt 原子和 Ir 原子的第 1 配位层的平均组成不同，在催化剂上存在富 Pt 区和富 Ir 区，表面能量分析指出富 Pt 区出现在双金属簇表面，簇芯富 Ir，簇的组成呈由簇内到簇外梯度分布。

王其武使用 12kW 转靶 X 射线衍射仪装 EXAFS 装置系统研究过油脂加氢用 Cu-Ni 还原不完全分散型催化剂，发现氧化态 Cu-Ni/SiO₂ 中的 Cu 和 Ni 的径向结构函数分别与 CuO/SiO₂ 和 NiO/SiO₂ 的径向结构函数相似，表明为金属氧化物形式，还原 Cu-Ni/SiO₂ 中的 Ni 和 Cu 的径向结构函数分别与 NiO 和金属 Cu 的情况相似，指示镍未被还原，而铜被还原为金属。曲线拟合表明最好的结果是形成以铜为主的双金属簇：铜周围大部分仍为 Cu 原子，环绕小部分 Ni 原子，镍的主要形式为 NiO，它不仅具备自身催化作用，并且通过 Ni-O 起到金属原子簇与载体 SiO₂ 间的连接作用^[163]。

(2) 金属 d 原子结构研究 具 d 电子结构的金属催化剂活性与 d 电子特性有关。催化剂中金属原子 EXAFS 谱中阈值峰面积大小与该原子所含空 d 电子态有关^[164]，一般金属化合物因失去 d 电子，其值阈峰面积较纯金属的大，比较二者大小可用以测定空 d 电子态的多少。例如：1%Pt/SiO₂ 经 H₂ 还原，由于 Pt 吸附氢，H 原子的电子进入 Pt 的 d 轨而减少空 d 态，L_{III} 阈值峰面积较小（相对值 0.69），氧化态铂催化剂的空 d 态数相对较多，对应

L_{III} 阈值峰面积较大 (相对值 1.02)。研究 Al_2O_3 负载贵金属 d 态结构表明, 金属与载体的互作用增加了贵金属原子上的空 d 电子态, 金属与 O_2 之间化学吸附键的离子性小于固体氧化物的离子性。

3. 化学吸附研究

EXAFS 研究化学吸附的特点, 是可以直接测定与金属吸附中心键合的原子种类、个数及键合强度, 测定不需高真空, 较为接近实用条件。Van'tBik 等^[165], 采用 EXAFS 技术研究 CO 吸附对 Rh/ Al_2O_3 催化剂 Rh 粒子拓扑结构的影响是一典型实例。他们发现当 CO 吸附于高分散且充分还原的 Rh/ Al_2O_3 催化剂上时, 显示存在铑晶粒的铑 K-EXAFS 谱中 Rh-Rh 振荡消失, 这意味着小的铑金属簇 Rh-Rh 键被插入的 CO 打破, 径向结构函数谱显示三个峰, 分别归属 Rh-C, Rh-O (羟基氧) 和 Rh-O (载体氧)。籍 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 和 Rh_2O_3 为参比物对数据进行分析比较, 得出结论认为: 催化剂吸附 CO 后, 每一 Rh 原子被两个 CO 分子和三个载体氧离子 (O^-) 环绕, 因此形成了连接载体 (Al_2O_3) 上三个 O 的 $Rh(CO)_2^+$ 物种。

六、穆斯堡尔谱

(一) 基本原理

放射源原子核由激发态跃迁到基态发射的 γ 射线, 会发生被同种原子核共振吸收的现象, 激发该同种原子核由基态跃迁到激发态。自由原子的核发射或吸收 γ 射线时, 因为核反冲而不发生共振吸收现象; 对于处于固体晶格中的发射或吸收 γ 射线的原子核, 如若反冲能小于晶格中原子间的束缚能, 则该原子核发射或吸收 γ 射线时就不离开其所在晶格中的位置, 实际上没有反冲能量损失, 实现无反冲的共振吸收, 称为穆斯堡尔 (Mössbauer) 效应。当由放射源发射的 γ 射线经过一个多普勒速度发生装置调制后, 能被作为吸收体的催化剂内相同穆斯堡尔同位素原子共振吸收, 就可通过测量透过的或吸收的 γ 射线强度, 对多普勒速度作图, 即得到穆斯堡尔谱。

吸收体 (催化剂) 原子核周围的物理、化学环境 (如价态、配位情况) 发生变化, 穆斯堡尔谱图上即可显现出所谓共振吸收峰位移 (同质异能移或化学位移)、四极分裂或磁超精细分裂, 以及谱线宽度变化和二次多普勒能移等穆斯堡尔参量变动, 它们反映吸收体微观结构的信息。通常以 δ 表示同质异能移, Δ 表示四极分裂, H 表示磁分裂后的内磁场强度。于是通过测定这些参数值, 可以确定催化剂上物种的化学状态。就铁磁性材料而言, 由磁分裂后磁场强度数值还可判定物种的粒子尺寸、物种归属及化学配位情况。

穆斯堡尔谱实验测量多利用能量 keV 级的 γ 射线, 一般取 25~50mCi (毫居里, $1Ci=3.7 \times 10^{10} Bq$) ^{57}Co 源, 采用 α -Fe 箔进行多普勒速度标定, 无须超高真空, 可在一定温度、压力和反应气氛下原位表征催化剂, 这是此项技术的主要优点; 但应用元素有限, 是其主要缺点。

(二) 催化表征应用举例

1. 结合 TPR 技术考察 Fe/ Al_2O_3 催化剂还原过程

10% Fe/ Al_2O_3 催化剂在 H_2 -Ar 流中的 TPR 曲线见图 4-97, 可见在 460°C 和 790°C 处呈现两显著耗氢还原峰, 850°C 还有若干小的还原峰。将 TPR 分别升温 420°C、450°C、460°C、470°C、600°C、630°C、700°C、800°C、850°C、985°C 和 1025°C 恒温 5~10min 的各样品冷却至室温测得穆斯堡尔谱见图 4-98, 计算机拟合处理谱图后得到表 4-15 列出的 TPR 全过程可能发生的化学反应, 表明 10% Fe/ Al_2O_3 的原过程包涵三大步骤:

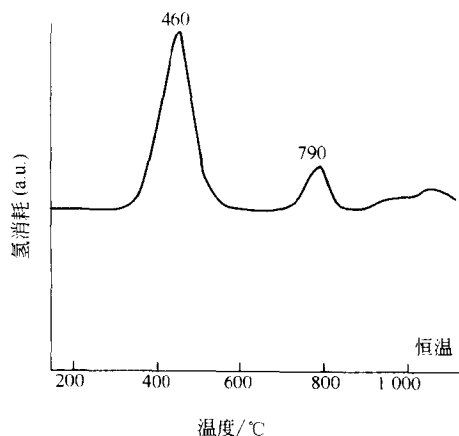


图 4-97 10% Fe/Al₂O₃ 的 TPR 图

(1) 第一步, 300~600°C 还原前的 Fe³⁺ 以 α-Fe₂O₃ 形式存在, TPR 升温至 420°C 时, 部分 Fe³⁺ 还原为 Fe₃O₄。升温至 450°C 部分 Fe₃O₄ 开始被还原为 Fe²⁺、并随升温而数量增多, 此 Fe²⁺ 的生成机制是由 Fe₃O₄ 与 Al₂O₃ 表面活性位和 H₂ 反应形成了尖晶石结构 FeAl₂O₄ 中的二价铁离子。当从 470°C 升温到 600°C 时, Fe₃O₄ 物种消失, Fe³⁺ 的比例反而增加, 这一现象的产生源于进一步升温还原的同时, 部分 Fe₃O₄ 发生生成 FeAl₂O₄ 和 FeAlO₃ 的转换反应, 即 Fe³⁺ 以 FeAlO₃ 形式存在。

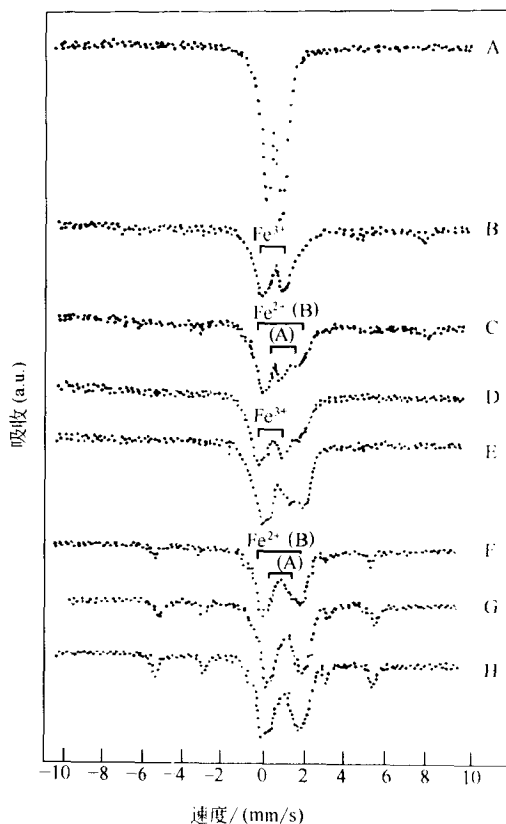


图 4-98 10% Fe/Al₂O₃ 不同处理后的穆斯堡尔谱
A - 空气焙烧; B - TPR 到 420°C; C - TPR 到 470°C;
D - TPR 到 600°C; E - TPR 到 700°C; F - TPR 到 800°C;
G - TPR 到 985°C; H - TPR 到 1025°C

表 4-15 10% Fe/Al₂O₃ TPR 过程中可能发生的化学反应

TPR 峰温/°C	可能发生得化学反应	温度 °C
460	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	300~470
	$\text{Fe}_2\text{O}_4 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 3\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	450~470
	$\text{Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{FeAlO}_3$	470~600
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{FeAlO}_3$	420~600
790	$2\text{FeAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	600~790
	$2\text{FeAlO}_3 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	790~850
>850	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 + (4-x)\text{H}_2 \longrightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + (4-x)\text{H}_2\text{O} (0 < x < 3)$	>850

(2) 第二步, 600~850°C 600 到 700°C, 大量的 Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺, 但不出现 TPR 耗氢还原峰, 这是由于金属氧化物在 H₂ 中还原时, 氧化物表面 O²⁻ (a) 与 H₂ 反应转变为 HO⁻ (a) 基, 其周围会束缚相应数量电子, 仅当升温适合到 H₂O 从 OH⁻ (a) 中逸出脱附时, 金属离子才捕获周围电子而还原。因此, 这一温度段无 TPR 耗氢峰表明 Fe₃O₄ 还原过程由于缺少能令 H₂ 解离的金属活性位, 所以形成 OH⁻ (a) 基的化学反应成为还原速率的控制步骤, 慢生成 HO⁻ (a), 部分 H₂ 即以表面络合物形式存在, 从而造成部分 Fe₃O₄

来不及还原。同理 600~700℃温区发生无氢耗的 FeAlO_3 被还原为 FeAl_2O_4 。

升温到 800℃，由于 Al_2O_3 表面活性位被生成的 FeAl_2O_4 饱和， FeAlO_3 不能再经由与活性位的 Al_2O_3 和 H_2 反应生成尖晶石结构，而被直接还原为 Fe^0 。

(3) 第三步， $\geq 850^\circ\text{C}$ FeAl_2O_4 中 Fe^{2+} 被还原 Fe^0 ，因此 Fe^0 比例随温度升高而增大，但直到 1025℃仍有相当比例 Fe^{2+} 存在，表明 850℃以上高温，处于八面体配位 Fe^{2+} 移向稳定性较差的四面体中心位置，便于被还原为 Fe^0 。

联合 TPR-穆斯堡尔谱表征 10% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的还原过程，揭示共包括 5 个耗氢还原反应和两个不耗氢转换反应，790℃以上高温始有 Fe^0 生成，即便升温到 850℃以上，由于 FeAl_2O_4 结构稳定，催化剂中大部分铁仍以 Fe^{2+} 状态存在^[16]。

2. 研究活性组分与载体间相互作用

Co-Mo/ Al_2O_3 催化剂组分与载体作用的一例穆斯堡尔研究见图 4-99，谱图在室温下摄得。曲线 (a) 是加入 ^{57}Co 的晶体状体相 CoMoO_4 的穆斯堡尔谱；(b) 为非身载的 Co-Mo 催化剂穆斯堡尔谱，谱形状与 (a) 相似；当 Co-Mo 负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上得到曲线 (c)，它不同于 (b) 和 (a)，说明载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抑制了 CoMoO_4 得形成；曲线 (d) 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载单组分 Co 的穆斯堡尔谱，形状与 (c) 相似。由 (a)~(d) 四谱图可以推断催化剂焙烧过程中 Co 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作用生成了 Co 溶入氧化铝的固溶体^[167]。

铁磁性金属与载体间的相互作用 (SMSI) 现象，可以用穆斯堡尔谱学技术充分表征，Berry 和杜鸿章等对 $\text{Fe-Ru}/\text{TiO}_2$ 进行原位穆斯堡尔谱实验时^[158]，意外发现当还原温度升高到 500℃时，低温还原得到的 Fe^{2+} 物种竟然在还原气氛下重被氧化为 Fe^{3+} 。他们经过对比研究金属组分的分散程度、制备条件和贵金属种类对再氧化的影响后，得出结论：在较低温度下还原的 Ru 上氢溢流作用的结果，使部分 Fe^{3+} 在较低温度下即被还原为 Fe^{2+} ；高表面积 TiO_2 上，由于 Ru 和 Fe 分散度较高，有较多的 Fe^{2+} 与 TiO_2 表面接触，当提高还原温度到 400~600℃，由于 TiO_2 与 Fe^{2+} 的 SMSI， Fe^{2+} 上电子向 TiO_2 转移，使 TiO_2 还原为 Ti^{3+} ， Fe^{2+} 则被氧化为 Fe^{3+} 。

3. 确定催化剂的组成

丁烯氧化氢制丁二烯铁催化剂，催化剂性能与催化剂活性相组成及分散形式相关。依田等以硅酸乙酯与硝酸铁的混合液（溶于乙二醇）经水解和焙烧制得硅胶上高分散铁催化剂，分别在室温 (a)、液氮温度 (b) 和液氮温度 (c) 下研究他们的穆斯堡尔谱，看到液氮 (4.5K) 温度下的谱由两部分组成：一部分是中央双峰，另一部分是超精细分裂。前者是超

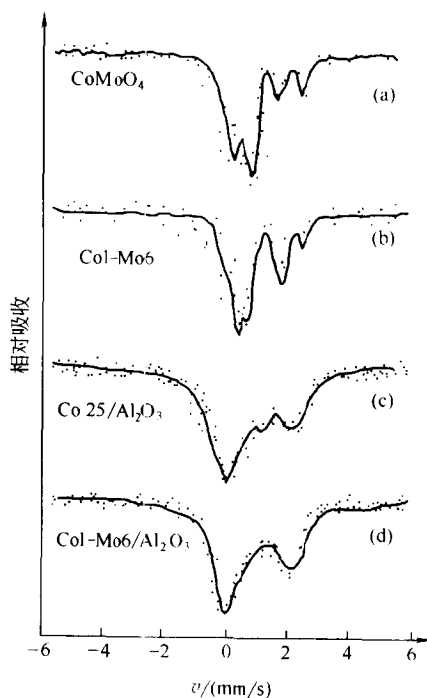


图 4-99 不同钴-钼催化剂氧化态的穆斯堡尔谱 (室温)

注：金属含量用数字表示，例如：Co1-Mo6/ Al_2O_3 即氧化铝负载的样品含 1%Co 和 6%Mo

顺磁性氧化铁颗粒的贡献,后者由铁(渗氧)磁性氧化铁颗粒引起,在液氮温度 78K 下已不可见。通过测量同质异能移和磁分裂场强并与体相磁赤铁矿材料比较和计算机拟合,得到该催化剂中 75% 的铁原子存在于超顺磁性颗粒中,另 25% 存在于铁磁性颗粒中,而且超顺磁性氧化物与载体 SiO_2 强相互作用形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 键^[69]。

参 考 文 献

- 1 刘希尧. 有机化工原料工业中的催化技术和催化剂. 见: 魏文德主编. 有机化工原料大全, 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 2 Satterfield C N. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. New York: Kreifer, 1981
- 3 Rulkarni B D, Doraiswamy L K. *Catal Rev Sci Eng*, 1980, 22: 431
- 4 安德森 J R 著. 催化剂表征与测试. 庞礼等译. 北京: 烃加工出版社, 1989
- 5 Richardson J T. Principles of Catalyst Development. New York: Plenum Press, 1989
- 6 Froment G F. Catalyst Deactivation. Amsterdam: Elsevier Sci Publ Comp Inc, 1980
- 7 Guisnet M, Magnoux P. *Appl Catal*, 1989, (1): 54
- 8 Klug H P and Alexander L E. X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. Wiley, 1974
- 9 林炳雄. 多晶 X 射线衍射法. 北京: 高等教育出版社, 1986
- 10 刘希尧. 工业催化剂分析测试表征. 北京: 中国石化出版社, 1990
- 11 黄胜涛. 固体 X 射线学 (I). 北京: 高等教育出版社, 1990. 330
- 12 谢有畅, 杨乃芳, 刘英骏, 唐有祺. 中国科学, B 辑. 1982, (8): 673
- 13 赵壁英, 江德恩, 谢有畅等. 见: 段启伟等主编. 第 9 届全国催化学术会议文集. 北京: 海潮出版社, 1998. 483
- 14 朱月香, 庄伟, 江德恩, 谢有畅. 催化学报, 2000, 21: 52
- 15 魏昭彬, 赵勇阁, 辛勤. 催化学报, 2000, 21: 225
- 16 Choi J G, Brenner J R, Colling C W. *Catal Today*, 1992, 15 (2): 210
- 17 王淑菊, 赵同复, 林炳雄等. 石油炼制, 1981, (4): 26
- 18 ASTM D 5758-95
- 19 孟宪平, 王颖霞, 张婉静, 林炳雄等. 物理化学学报, 1996, (12): 727
- 20 周公度. 晶体结构测定. 北京: 科学出版社, 1981
- 21 刘金香. 石油化工, 1981, (10): 55
- 22 Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702
- 23 Richardson J T, et al. *J Catal*, 1975, 37: 1; 8
- 24 朱天存, 刘希尧. 燃料化学学报, 1984, (12): 246
- 25 刘金香. 石油化工, 2000, 29 (5): 378
- 26 陈兵, 董新法, 林维明. 石油化工, 2000, 29 (9): 661
- 27 倪铮, 唐颐, 华伟明. 石油化工, 2000, 29 (5): 336
- 28 王琪, 张维新. 石油化工, 2000, 29 (6): 461
- 29 Conder J R and Young C L. Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. New York: J. Wiley, 1979
- 30 Laub R J and Pecsok R L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography. New York: J. Wiley, 1978
- 31 杨锡尧. 气相色谱. 见: 尹元根主编. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988

- 32 董为毅, 陶克毅, 吴德明. 石油化工, 1984, 13: 601
- 33 Reilley C N, Hildebrand G P and Ashley J W. *Anal Chem*, 1962, 34: 1198
- 34 King J W, Chatterjee A and Karger B L. *J Phys Chem*, 1972, 76: 2769
- 35 Kormen A J. *Gas Chromatogr*, 1965, 3: 180
- 36 Khan G M. *The Rev Sci Instr*, 1972, 43: 117
- 37 卢学栋, 张亮玫, 彭少逸. 燃料化学学报, 1982, (10): 238
- 38 臧雅茹, 张一宝, 郭薇等. 催化学报, 1980, (1): 146
- 39 Supryniewicz Z, et al. *J Chromatogr*, 1978, 148: 151
- 40 Serpinet J. *J Chromatogr*, 1976, 119: 483
- 41 Gavrilova T B and Kiselev A V. *Zh Fiz Khim*, 1965, 39: 2582
- 42 Datar A G and Romanathan P S. *J Chromatogr*, 1975, 114: 29
- 43 Crenier E. *Angew Chem*, 1959, 71: 512
- 44 卢学栋, 张亮玫. 石油化工, 1984, 13: 527
- 45 Gregg S J. *The Surface Chemistry of Solids*. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1961. 329
- 46 Jeffery P G and Kipping P J. *Gas Analysis by Gas Chromatography*. New York: Pergamon Press, Oxford, 1972
- 47 Ruchelman M W. *J Gas Chromatogr*, 1966, 4: 265
- 48 Benesi H A. *J Catal*, 1973, 28: 176
- 49 徐竹生, 臧景龄. 催化学报, 1980, (1): 261
- 50 胡家芬, 李全枝. 催化学报, 1981, (2): 217
- 51 杨孔章, 刘传朴. 石油化工, 1980, (9): 586
- 52 张谊华, 林治银, 杨亚书. 催化学报, 1980, (1): 299
- 53 钟承德. 石油化工, 1980, (9): 511
- 54 王吉祥, 谢筱帆. 催化学报, 1980, (1): 229
- 55 刘君佐. 石油化工, 1980, (9): 13
- 56 胡云行. 石油化工, 1987, 16: 414
- 57 王晓鸣. 石油化工, 1984, 13: 132
- 58 王公慰, 尹桂林, 郑禄彬. 催化学报, 1981, (2): 121
- 59 马秀莲等. 石油化工, 1984, 13: 452
- 60 Lapuiculate J. *Surface Sci*, 1973, 35: 288
- 61 Sokolskii D V, Popova N M. *Dokl Akad Nauk, SSSR*, 1973, 210: 888
- 62 Contreras J L, Toro G D, Schifter I. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, 38: 51
- 63 Hurst N W, et al. *Catal Rev*, 1982, 24: 233
- 64 杨彩虹, 郭怡卓, 王定珠等. 催化学报, 1999, 20: 399
- 65 房德仁, 王洪道, 姜炳南等. 石油化工, 1990, 19: 802
- 66 梁五更, 陈涌英, 彭少逸等. 石油化工, 1991, 20: 187; 268
- 67 赵国良, 石仁敏, 张有家. 石油化工, 1984, 13: 334
- 68 李栋藩, 郭郁珠. 石油化工, 1986, 15: 85
- 69 杨锡尧, 庞礼. 化工学报, 1979, (2): 178
- 70 杨锡尧等. 催化学报, 1984, (5): 19
- 71 林伟忠, 唐新硕, 金松寿. 石油化工, 1987, 16: 511
- 72 Weiz P B and Miale J N. *J Catal*, 1965, 4: 527
- 73 周佩玲等. 石油炼制, 1984, (2): 42
- 74 ASTM D 5154-91

- 75 Compagne R J, et al. *Oil and Gas J*, 1986, 24: 85
- 76 刘希尧. 石油化工, 1999, 28 (12): 850
- 77 Allen T. Particle Size Measurement, 3rd ed. London: Chapman and Hall, 1981
- 78 Oliver J P, Hickin G K and Orr C. *Powder Techn*, 1970, 4: 257
- 79 Arth H G. *Anal Chem*, 1987, 59 (11): 1562
- 80 Wang Naining, Yu Xianhuang. *Adv Powder Techn*, 1991, 2 (1): 39
- 81 张福根, 荣跃龙, 程路. 粉体技术, 1996, (2): 7
- 82 ASTM D 4464 85
- 83 Cummins H Z and Pike E R (eds). Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1974
- 84 Ostrowsky N, Sornel D, Parker P, Pike E R. *Optica Acta*, 1981, 28: 1059
- 85 刘家均等. 石油化工, 1985, (3): 161
- 86 ASTM D 4179 82
- 87 Hutching G J. *J chem TechBiotechnol*, 1986, 36: 255
- 88 Adams A R, Sartor A F and Welch J G. *Chem Eng Prog*, 1975, 71: 35
- 89 Fulton J W. *Chem Eng*, 1986, 93 (10): 71
- 90 Beaver E R. in: (Weller S W, ed) Standardization of Catalyst test Methods. New York: AIChE, 1974. 3
- 91 ASTM D 4058 81
- 92 ASTM D 5757-95
- 93 刘希尧. 石油化工, 2000, 29 (1): 63
- 94 Rudzinski W and Everett D H. Adsorption of Gasses on Heterogeneous Surface. London: Academic Press, 1992. 395
- 95 Jaroniec M and Mader R. *J Phys Chem*, 1988, 92: 3986
- 96 Jaroniec M. *Langmuir*, 1987, (3): 795
- 97 ASTM D 3663-87
- 98 GB 5816-86
- 99 Gregg S T and Sing K S W. Adsorption surface Area and porosity. london: Academic press, 1982
- 100 Lippins B C and de Boer J H. *J Catal*, 1965, 4: 319
- 101 Datye A K, Smith D J. *Catal Rev Sci Eng*, 1992, 34: 129~178
- 102 Gai P L. *Catal Rev Sci Eng*, 1992, 34: 1~54
- 103 Treacy M M J and Rice S B. *J Microsc*, 1989, 156: 211
- 104 Rice S B, Yoo J Y, Treacy M M J, et al. *Ultramicroscopy*, 1990, 34: 108
- 105 Ruckenstein E and Malhotra M L. *J Catal*, 1976, 41: 303
- 106 Baker R T K and Garten R L. *J Catal*, 1979, 56: 390
- 107 Mao T F and Falconer J L. *J Catal*, 1990, 123: 443
- 108 Robbins J L and Maruchi Soos E. *J phys chem*, 1989, 93: 2885
- 109 Jefferson D A and Harris P J F. *Nature*, 1988, 332: 617
- 110 Reller A, Thomas J M. *Proc Roy Soc*, 1984, A 394: 223
- 111 Hutchinson J L and Briscoe N A. *Ultramicroscopy*, 1985, 18: 435
- 112 Reichmann A G and Bell A T. *Langmuir*, 1987, 3: 111
- 113 Treacy M M J and Newsam J M. *Nature*, 1988, 332: 249
- 114 Higgins J B, LaPierre R B, Sollenker J L. *Zeolites*, 1988, 8: 446
- 115 邹本三, 陈锡花. 石油化工, 1997, 26 (4): 249

- 116 徐如人等编著. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987. 105
- 117 Jacobs C. *J Catal.* 1979. 59: 248
- 118 Kung M C and Kung H H. *Catal Rev Sci Eng.* 1985. 27: 425~460
- 119 德尔加斯 W W 等著. 波谱学在催化中的应用. 刘希尧译. 北京: 化学工业出版社, 1989. 52
- 120 郭燮贤, 辛勤. 催化学报, 1981, 2: 243
- 121 Morimoto T, Nagao M. *J Phys Chem*, 1976, 80: 471
- 122 李灿. 第八届全国催化会议论文集. 厦门大学出版社, 1996. 24~25
- 123 Angell C L. *J Phys Chem*, 1973, 77: 222
- 124 Li Can, Xiong Guang, Xin Qin, et al. *Angewchem Int Ed.* 1999. 38: 2220
- 125 Brown F R and Makovsky L E. *Appl Spectrosc.* 1977, 31: 44
- 126 Bell A T, Pines A. *NMR Techniques in Catalysis*. New York: Marcel Dekker Inc, 1994. 139~189
- 127 Lippmaa E, Magi M, Samoson A, et al. *J Am chem Soc*, 1980, 102: 4889; 1981, 103: 4992
- 128 Grobet P J, Martens J A, Jacobs P A, et al. *Appl Catal*, 1989, 56
- 129 Loewenstein W. *Am Mineralog.* 1954, 39: 92
- 130 杨青. 石油化工, 1997, 26 (1): 60
- 131 Hunger M. *Solid state Nucl Magn Reson*, 1996, 6: 1
- 132 Hunger M, Freude D, Pfeifer H, et al. *Chem Phys Lett*, 1989, 163: 221
- 133 Hunger M. *Catal Rev Sci Eng.* 1997, 39: 345
- 134 Brunner E. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1993, 89: 165
- 135 Hunger M, Freude D, Froehlich T, et al. *Zeolites*, 1987, 7: 108
- 136 Weller M T, Damm S E, Johnson G M, et al. *Stud Surf Sci Catal.* 1997, 105: 455~462
- 137 陈铁红, 王敬中, 丁大同. 波谱学杂志, 2000, 17 (2): 109
- 138 Li J, Lashier M E, Schrader G L, et al. *Appl Catal*, 1991, 73: 83
- 139 Hardcastle F D, Wachs I E, Eckert H, et al. *J Solid State Chem.* 1991, 90: 194
- 140 Pines A, Gibby M G and Wangh J S. *J Chem Phys*, 1973, 59: 569
- 141 Oliver F G, Munson E J and Haw J F. *J Phys Chem*, 1992, 96: 8106
- 142 Tsiao C, Corbin D R and Dybowski C. *J Am Chem Soc.* 1990, 112: 7140
- 143 Anderson M W, Klinowski J. *Chem Phys Lett*, 1990, 172: 275
- 144 刘希尧. 石油化工, 2000, 29 (2): 155
- 145 王建祺, 吴文辉, 冯大明编著. 电子能谱学 (XPS, XAES, UPS) 引论. 北京: 国防工业出版社, 1992
- 146 Kim K S. *J Electron Spectrosc.* 1974, 3: 217
- 147 Frost D C, McDowell C A, Wallbank B. *Chem Phys Lett*, 1976, 40: 189
- 148 米纳切夫, 安托辛, 西比诺编著. 光电子能谱及其在催化中的应用. 刘忠惠等译. 北京: 轻工业出版社, 1987
- 149 Stooheier B R, Leyden D E, Field R S, et al. *J Catal.* 1985, 94: 514
- 150 Kaushik V K. *Spectrochem Acta.* 1989, 81: 485
- 151 Defosse C, Canesson P, Delmon B. *J Phys Chem*, 1976, 80: 1028
- 152 Defosse C, Canesson P, Rouhet D G, et al. *J Catal*, 1978, 51: 269
- 153 王其武, 刘文汉编著. X射线吸收精细结构及其应用. 北京: 科学出版社, 1994
- 154 王其武, 黄念祖. 自然杂志, 1983, 6 (2): 143
- 155 Sandstrom D R, Lytle F W. *Ann Rev Phys Chem*, 1979, 30: 215
- 156 Lee P A, Citrin P H, Eisenberger P, et al. *Rev Mod Phys*, 1981, 53: 769
- 157 Stern E A. *Phys Rev*, 1974, B10: 3027

- 158 Koningsberger D C and Prins R, Ed. X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. New York: John Wiley & Sons, 1988
- 159 Sinfelt J H, Via G H, Lytle F W. *Catal Rev Sci Eng*, 1984, 26: 81
- 160 Grego R B, Lytle F W, Chin R, et al. *J Phys Chem*, 1981, 85: 1232
- 161 Morrison T J, Hon L E, Shenoy G K, et al. *J Phys Chem*, 1981, 75: 4086
- 162 Sinfelt J H. *J Chem Phys*, 1982, 76: 2779
- 163 Wang Qiwu. *Chinese J Chem Phys*, 1988, 1: 450
- 164 Lytle F W. *J Catal*, 1976, 43: 376
- 165 Ibid. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3139
- 166 徐长海, 沈俭, 杜鸿章. 见: 辛勤主编. 催化研究中的原位技术. 北京: 北京大学出版社, 1993. 377~381
- 167 Topsoe H, et al. Preparation of Catalysts II (Eds Delmon B, Grange P, Jacob P and Poncelet G). Elsevier Scientific Publishing Company, 1979. 479
- 168 Berry F J, Du HengZhang, Lin liwu, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987
- 169 Takashi Ida, Hideyasa Tsuiki, Akifumi Ueno, et al. *J Catal*, 1987, 106: 428

第二篇 各 论

第五章 石油炼制催化剂

第一节 概 述

原油是由成千上万种有机化合物组成的复杂混合物。构成原油中化合物的主要元素为碳和氢，此外还或多或少含有某些杂原子如硫、氮和氧。在大多数原油中还含有痕量金属如镍、钒和砷，在个别原油中甚至还含有钙。这些元素以金属有机化合物形式存在。原油中的有机化合物多种多样，极为复杂，但从大的方面可划分为烷烃、环烷烃及芳香烃三大类。其相对分子质量分布从数十到数千（如沥青分子）不等。

世界原油储量和产量在地区分布上极不均匀。以 1993 年为例，在世界原油总产量中，中东地区占 30%，北美洲占 16%，南美洲和东欧各占 13%，非洲和亚洲各占 10%，而西欧仅占 8%。当然，上述比例并非一成不变，例如俄罗斯，近年来原油产量迅速上升，已超过位于中东的沙特阿拉伯。

在 20 世纪 50 年代初，中国主要在辽宁省抚顺市生产页岩油，年产量不过 0.7Mt/a。1960 年以后，随着大庆、胜利油田和一系列新油田的发现和开发，1978 年原油产量达到 100Mt/a，而 1997 年原油产量达到了 160Mt/a。现在，中国已基本不生产页岩油了，而油田则遍布全国，并从陆地扩展到海洋。

石油炼制工业自始至终就是一种由需求来推动的工业。采用常压蒸馏将原料油中的轻组分分离出来的方法开始于 1860 年。采用这种方法从原油中得到的轻质馏分非常有限。随着市场对汽油需求量的增加，便出现了热裂化的方法。采用这种方法将重质馏分转化为马达燃料。在 20 世纪 30 年代，采用催化裂化技术以满足随着汽车工业大发展对汽油的巨大需求。随着汽车技术的发展，对汽油辛烷值也提出了新的要求，因此，催化重整技术应运而生。20 世纪 50 年代开始采用铂重整技术。原油中含硫、含氮化合物的存在，使石油及石油产品存在异味，并导致其安定性下降。在石油使用（燃烧）过程中，释放出大量 SO_2 和 NO_x 物质，从而污染大气。加氢处理技术正是为了减少上述影响而在 20 世纪 40 年代被逐渐采用并推广的。随着在世界范围内重质原油产量的日渐增加，原有油田的原油也有日渐重质化的趋势，与此同时，原油中的硫、氮及金属等杂质含量也呈上升趋势。为了生产更多的轻质油品，重油加工技术例如渣油催化裂化、渣油加氢裂化等技术也逐渐被采用和推广。自 20 世纪 90 年代以来，国际上环境保护呼声日益高涨，许多国家颁布了新的环保法规，提出生产清洁燃料，生产“环境友好产品”。对汽、柴油中的硫、氮及芳香烃含量，柴油中的芳香烃含量及十六烷值等分别提出了更加严格的要求。因此，加氢处理、加氢裂化过程显示了越来越大的重要性，也得到了更快的发展。

为了转化、改质（提高品质），炼油工业采用了许多装置。在这些装置中，只有减黏裂化和焦化是属于不用催化剂的热过程，而其余装置都要使用催化剂。炼油工业中使用的催化剂，绝大部分是固体催化剂，只有很少装置采用液体催化剂。在全世界催化剂市场中，炼油

工业催化剂占 33%，而化学工业及环境保护催化剂分别占 27% 和 40%。全世界炼油工业催化剂年消耗额约 200 亿美元，相当于产品价值 0.5%。其中催化裂化催化剂约占总值的 40%，加氢处理和加氢裂化催化剂消耗快速增长，目前约占总值的 25%，重整和烷基异构催化剂约占 15%，烷基化催化剂约占 15%。中国的炼油工业催化剂生产已形成了多品种、系列化，基本能满足于国内需求。

随着原油产量的增加和国民经济对石油产品需求的增长，中国的石油加工工业也迅速发展起来。目前，中国已有超过 50 座炼油工厂。在 1995 年底，中国原油总加工能力已超过 200Mt/a，而在当年的原油加工量也达到 135Mt/a。与此同时，各种加工工艺及相应催化剂也发展了起来，例如流化催化裂化（FCC）、催化重整、加氢裂化以及延迟焦化等加工装置相应建立起来。在 1995 年的总加工能力中，FCC 占 28.0%，达到 56Mt/a，延迟焦化占 6.3%，减黏裂化占 4.1%，而加氢裂化仅占 4.6%。

中国原油主要为低含硫原油。随着中国经济的迅速发展，从国外进口原油逐年增多。自 1993 年以来，中国已从石油净出口国变为石油净进口国，且原油进口量逐年增加。其中沙特阿拉伯、伊朗等国的高含硫原油进口增幅最为显著。在炼油厂总流程中，催化裂化是非常重要的装置。近十年来，中国新增了相当大的催化裂化加工能力。但是，催化裂化过程生产的汽油存在着芳烃（包括稠环芳烃）和烯烃含量高等缺点；催化裂化过程生产的柴油也存在硫含量高、芳烃总含量高、稠环芳烃含量高、十六烷值低和安定性差等问题。这同环境保护、清洁燃料生产的要求发生了矛盾。此外，催化裂化过程还存在生产汽油多、柴油少，即柴汽比低的问题。因此，今后，中国将会更加注重扩大加氢处理和加氢裂化装置的能力，并建设更多的新装置。

第二节 催化裂化

一、催化裂化催化剂

催化裂化（fluid catalytic cracking，简称 FCC）是将原油（或称石油）中沸点高于汽油、柴油沸程的烃类化合物转化为汽油、柴油的一种技术。在很多原油中，沸点高的烃类化合物很多，通过直接蒸馏可获得的汽油、柴油较少。因此，催化裂化是炼油工业中重要的技术。以我国为例。1999 年生产的汽油 80% 以上来自 FCC，美国销售的汽油中来自 FCC 的占 1/3，还有 1/3 的汽油也是以 FCC 副产的 C_4 为原料（异丁烷、丁烯）生产的，也就是说美国生产的汽油有近 2/3 来自 FCC 或与 FCC 有关，从这里不难看出 FCC 在炼油工业中的重要作用。

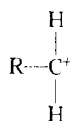
经过试验探索，人们发现适于将烃类高沸点的大分子转化为汽油、柴油等较小分子的催化剂是酸性催化剂。FCC 早期使用的催化剂是硅酸铝催化剂，20 世纪 60 年代初发明的 X、Y 型沸石，特别是 Y 型沸石用于烃类催化裂化具有更高的活性和选择性，至今 Y 型沸石一直是 FCC 催化剂的主要活性组分。当然 Y 型沸石的改性及催化剂制备方法的改进研究一直没有停止过。20 世纪 60 年代初使用的 Y 型沸石是用稀土元素改性的 REY 型沸石，后来发现经过稳定化处理的超稳 Y 型沸石即 USY 沸石催化性能更好。继 Y 型沸石之后，研究开发成功的 ZSM-5 沸石及 β 沸石等对烃类化合物的催化反应具有一些独特的性能，这些沸石也作为 FCC 催化剂的活性组分用于实际生产中。

FCC 工艺和催化剂经过很多科技工作者的不断研究、改进，现已成为一项成熟并被广泛使用的技术。但进入 20 世纪 90 年代后，人们发现 FCC 技术不仅可以用于生产高辛烷值汽油，而且，可以用于生产石油化工原料。中国石化总公司石油化工科学研究院（RIPP）先后研究开发成功了以生产丙烯为目的的催化裂化（Deep Catalytic Cracking，简称 DCC）技术；以多生产丙烯和高辛烷值汽油为目的的 MGG（Maximum Gas and Gasoline）和 ARGG（Atmospheric Residue Maximum Gas plus Gasoline）技术；以多生产异构烯烃为目的的 MIO（Maximum ISO-Olefine）技术；还有为大量生产乙烯和丙烯，RIPP 研究成功了 CPP（Catalytic Pyrolytic Process）技术，洛阳石化工程公司研究成功了 HCC（Heavy-Oil Contact Cracking Process）技术。这些技术都是 FCC 技术的延伸和发展，或称 FCC 家族技术，所使用的催化剂和 FCC 催化剂也有类似之处。

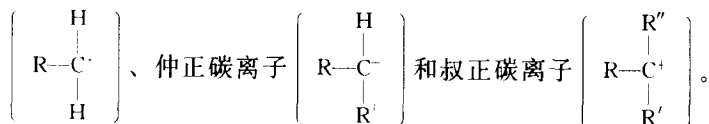
（一）催化裂化反应机理和烃类的主要反应^[1]

1. 催化裂化反应机理

烃类的催化裂化反应与热裂化反应具有不同的反应机理。热裂化反应是通过复杂的链式自由基机理进行的，而催化裂化反应是通过正碳离子中间体进行的。所谓正碳离子是指含有一个带正电荷的碳原子的烃离子，如：

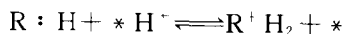


根据与带电荷正碳离子结合的种类数目的不同，正碳离子可分为伯正碳离子

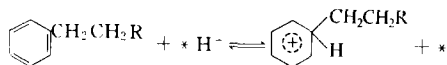
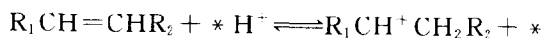


（1）生成正碳离子的几种主要途径

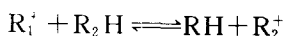
① 烷烃上与碳形成共键的氢可以与催化剂上的质子酸中心（*H⁺）或非质子酸中心（*）作用生成正碳离子：



② 烯烃或芳烃与催化剂上的质子酸中心作用生成正碳离子：



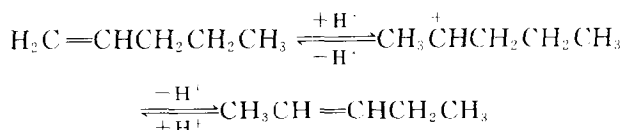
③ 正碳离子和饱和烃反应时，就发生氢转移反应，生成一个新的正碳离子：



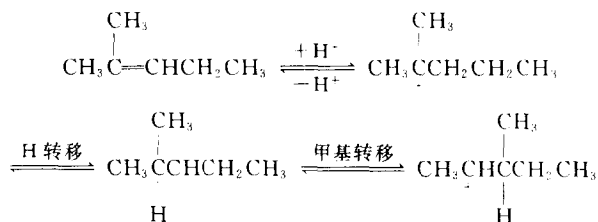
（2）正碳离子反应

① 异构化 正碳离子的异构化是一个重要反应，它是通过氢原子和碳原子的变位而发生的重排反应。氢原子的变位导致烯烃的双键异构化，氢变位加上甲基变位则形成骨架异构化。

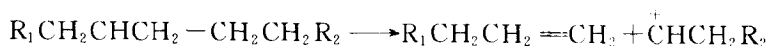
烯烃的双键异构化反应如下：



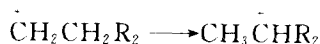
烯烃的骨架异构化反应为：



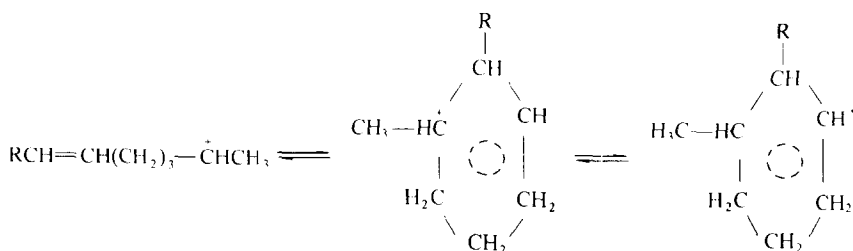
② 裂化 直链的仲正碳离子的 β 位断裂生成一个烯烃和一个伯正碳离子：



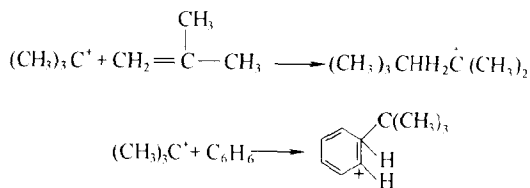
由于仲正碳离子比伯正碳离子更稳定，生成的伯正碳离子很快进行氢转移而生成仲正碳离子：



③ 环化 烯烃正碳离子能按下列路线转化生成环状正碳离子：



④ 烷基化 正碳离子与烯烃和芳烃进行烷基化反应：



⑤ 氢转移 氢转移是催化裂化特征反应之一。氢转移反应由烯烃接受一个质子酸中心形成正碳离子开始。此正碳离子从“供氢”分子中抽取一个氢离子生成一个烷烃。“供氢”分子则形成一个新的正碳离子，并继续反应：

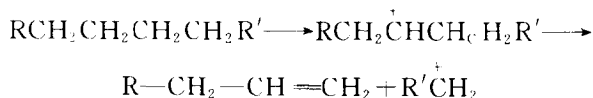


饱和烃、烯烃、环烯烃、氢化芳烃等都可作为“供氢”分子。

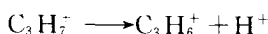
⑥ 缩合 缩合是新的 C—C 键生成及分子量增加的反应。叠合也是一种缩合反应，属于缩合的特殊情况。催化裂化时不仅有缩合反应发生，并且起到重要作用。焦炭生成就是一种缩合反应。

2. 单体烃的催化裂化反应

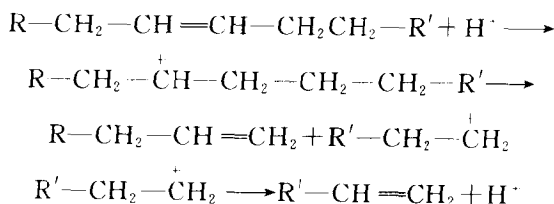
(1) 烷烃 烷烃裂化反应时，首先是形成正碳离子，然后 C—C 键断裂生成一个较小的吸附在催化剂上的正碳离子和一个气相烯烃。断裂本身遵循 β 原则，所生成的烯烃是 α -烯烃：



新生成的正碳离子是伯正碳离子，极不稳定而迅速转为仲正碳离子，然后再在 β 位置上断裂。反应可继续下去，直至成为不能再断裂的小正碳离子（即 C_3H_7^+ 、 C_4H_9^+ ）为止。在反应过程中正碳离子可将 H^+ 还给催化剂变成烯烃，如：

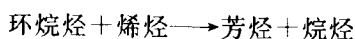


(2) 烯烃 烯烃催化裂化时，也首先形成正碳离子，并且遵循 β 位断裂原则，生成一个较小的烯烃和一个较小的伯正碳离子。该伯正碳离子既可重新排列成仲或叔正碳离子，也可以将 H^+ 还给催化剂变成烯烃，如：



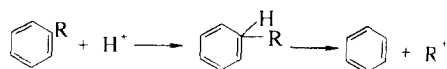
烯烃比相应链长和相似结构的烷烃能更快地裂解。

(3) 环烷烃 环烷烃形成正碳离子的机理与烷烃一样。由于存在大量仲碳原子和叔碳原子，环烷烃的反应能力很高，并能生成各种不同的裂化产品。在产品分布上，环烷烃比较接近于烯烃而不是接近于烷烃。但在环烷烃裂化产品中，除烷烃和烯烃裂化所产生的烃类外，还存在着烷基苯、原始环烷烃的异构物、低分子量的环烷烃和环烷-芳香烃。生成芳烃是下述反应的结果：



环烷烃中的氢容易转移，可促进这一反应进行，这样就使环烷烃的气态和液态裂化产品中烯烃含量比烷烃裂化产品少。

(4) 芳烃 芳烃催化裂化时，首先形成正碳离子，然后在侧链断裂，而芳香核基本上不参加反应，如下式：



3. 石油馏分的催化裂化反应

(1) 反应类型及反应速度 石油馏分为复杂的烃类混合物。在裂化条件下，前述各种单体烃的反应都在进行并发生许多交错反应，因而形成一个复杂的反应体系。在体系中，C—C 键断裂是最基本的一次反应。然后在此基础上发生各种二次反应。石油馏分催化裂化中较重要的二次反应大致可分为两类：一类反应只在 C—H 键上进行，这类反应有双键位移、双键几何异构、氢转移、环烷脱氢、烯烃饱和等；另一类是 C—H 和 C—C 键都参与反应的，这类反应有烯烃叠合、芳烃缩合、烯烃骨架异构化、烯烃芳构化、烷基转移及烷烃歧化等。

值得注意的是，以上各类二次反应除少数外（环烷脱氢、芳烃缩合、烷基转移），都是通过烯烃或炔烃参与而进行的。这样，正碳离子是催化裂化一次反应的中间体，而由一次反应产生的烯烃，则基本上成为催化裂化二次反应的中间体。

在石油馏分催化裂化的各类反应中，在一般裂化条件下，以 C—C 键断裂的一次反应的速度最快和反应最完全，而且不受化学平衡的限制，可以连续反应下去直至生成不能断裂的小正碳离子（ $C_3H_7^+$ 、 $C_4H_9^+$ ）；一些氢转移、异构化、环化、脱烷基及烷基转移、环烷脱氢等处于中间速度，而芳构化、歧化、叠合、缩合等反应则较难进行。表 5-1 列出了一些催化裂化反应的热力学数据。

表 5-1 催化裂化中一些反应的热力学数据

反应种类	反应式	lgK _p (平衡常数)			反应热/(kJ/mol)
		454℃	510℃	527℃	510℃
裂化	$n-C_{10}H_{22} \rightarrow n-C_7H_{16} + C_3H_6$	2.04	2.46		33 812
	$i-C_8H_{18} \rightarrow 2i-C_4H_{10}$	1.68	2.10	2.23	35 514
氢转移	$4C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{14} + C_6H_6$	12.44	11.09	—	-115 713
	$环 C_6H_{12} + 3i-C_5H_{10} \rightarrow 3C_5H_{12} + C_6H_6$	11.22	10.35	—	-77 278
异构化	$i-C_4H_8 \rightarrow t-C_4H_8$	0.32	0.25	0.09	-5 142
	$n-C_4H_{10} \rightarrow i-C_4H_{10}$	-0.20	-0.23	-0.36	-3 608
	$o-C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow m-C_6H_4(CH_3)_2$	0.33	0.30	—	-1 382
	$环 C_6H_{12} \rightarrow CH_3-环 C_5H_9$	1.00	1.09	1.10	6 609
烷基转移	$C_6H_6 + m-C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$	0.65	0.65	0.65	-233
脱烷基	$i-C_7H_7C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$	0.41	0.88	1.05	42 835
环化	$i-C_7H_{14} \rightarrow CH_3-环 C_6H_{11}$	2.11	1.54	—	-40 069
脱氢	$n-C_6H_{14} \rightarrow 1-C_6H_{12} + H_2$	-2.21	-1.52	—	59 008
叠合	$3C_2H_4 \rightarrow 1-C_6H_{12}$	—	—	-1.2	—
烷烃烷基化	$1-C_4H_8 + i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_8H_{18}$	—	—	-3.3	—

(2) 焦炭的生成 焦炭一般是多环芳环的缩合产物。大量的反应数据说明，焦炭的生成来源于芳烃和烯烃，而主要是芳烃。芳烃一是来源于原料，含芳烃高的原料在裂化中生成较多的焦炭；二是来源于裂化中一次反应产生烯烃的二次反应。烯烃是由原料中的烷烃和环烷烃裂化而来，原料越重即烷烃、环烷烃分子越大，裂化时产生烯烃越多，因而重质原料产生焦炭的倾向大。不同的烃类生成焦炭的速度递减次序为：

双环芳烃 > 单环芳烃 > 烯烃 > 环烯烃 > 烷烃

此外，催化剂的性质对焦炭也有明显的影响。一般增加催化剂酸性中心的密度和酸强度，会增加焦炭生成的速度。

(3) 反应热 表 5-1 也列出了一些催化裂化反应的反应热数据。由表中看出，有吸热反应也有放热反应，而不同烃分子反应所吸收或放出的热也不同。因此，石油馏分裂化所需要的反应热大小与原料组成、反应条件及转化深度密切相关。通常，在低转化率以裂化和脱烷基等吸热反应为主时，需要的反应热大；而在高转化率时，一些放热反应如氢转移、环化、缩合等逐步增加，从而可使需要的净反应热相应减少。

此外，随着所采用的催化剂在裂化、氢转移和异构化等方面的性能不同，所需的净反应热也有所不同。

4. 石油馏分油催化裂化的一次反应及二次反应^[2]

John 等人用饱和烃含量高的馏分油（其中含烷烃及环烷烃约 92%，不含烯烃，有取代基的单环芳烃低于 8%）进行催化裂化，从裂化产品的分布来研究一次反应及二次反应。

试验用 LaY 沸石催化剂在固定床催化裂化装置上进行。固定反应温度 503℃，改变剂油比、空速和进油时间，得到各剂油比下不同转化率时的产物分布。从转化率与产物产率的曲线来判断一次反应与二次反应，及其相应生成的一次产物及二次产物。这些产物产率曲线均位于一最佳特性包络线 OPE (optimum performance envelope) 内。此 OPE 表示进油时间很短，即催化剂上积焦对活性影响较小时的瞬时产率，代表了催化剂的最佳选择性。实际上 OPE 接近连续催化裂化装置中产品产率随转化率变化的曲线。

(1) 一次反应及一次产物 最初的裂化反应为一次反应。裂化反应生成的烯烃及烷烃为一次产物。用上述馏分油为原料在 LaY 催化剂上得到的汽油、正丁烷、丁烯及丙烯等产物为一次产物。图 5-1 到图 5-4 分别为这四种产物在不同转化率时的产率曲线（均以质量分数表示），图中实线为 OPE。从原点作 OPE 曲线的切线，此切线即为一次产物的生成线，其斜率大于零。

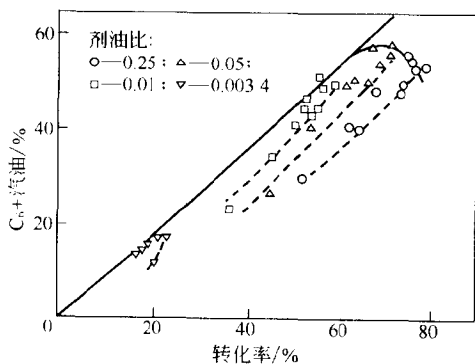


图 5-1 汽油产率曲线

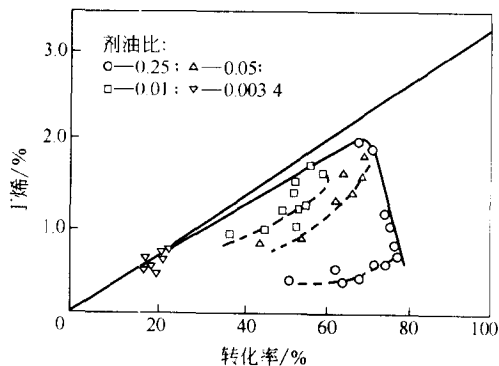


图 5-2 丁烯产率曲线

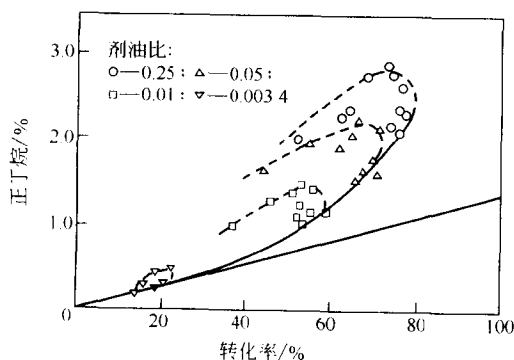


图 5-3 正丁烷产率曲线

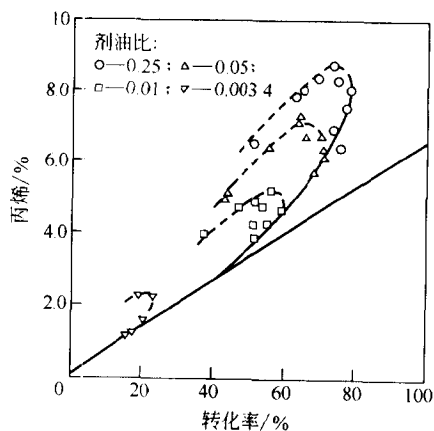


图 5-4 丙烯产率曲线

从图 5-1 可以看到在低转化率时切线与曲线重合，开始裂化即有汽油生成，说明汽油为一次产品。汽油产率随转化率的增加沿直线上升，在转化率为 68% 时得到最高汽油产率，

转化率继续增加时汽油产率下降，说明到一定转化深度时汽油会进行再裂化，属不稳定产物。丁烯与汽油类似，也为一次不稳定产物。

正丁烷及丙烯也是一次产物。与汽油及丁烯不同点是曲线在切线之上。说明正丁烷及丙烯除了一次产品外还有二次产物生成，属稳定产物，在高转化率时基本上不再转化。

(2) 二次反应及二次产物 图 5-5 到图 5-8 分别为异丁烷、丙烷、乙烯及焦炭在不同转化率时的产率曲线（均以质量分数表示）。它们的共同点是 OPE 曲线不从零开始，且产率随转化率的增加迅速增加。说明反应开始时没有生成这些产物，而是经过一段反应时间，由一次反应生成的一次产物进一步反应，因此为二次产物。甲烷及乙烷也属二次产物。

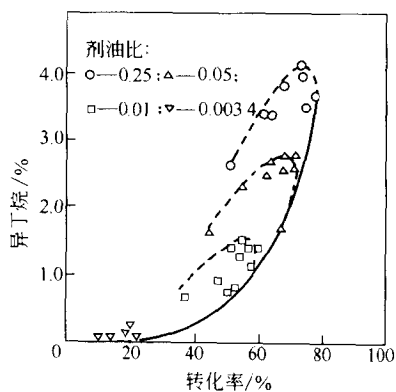


图 5-5 异丁烷产率曲线

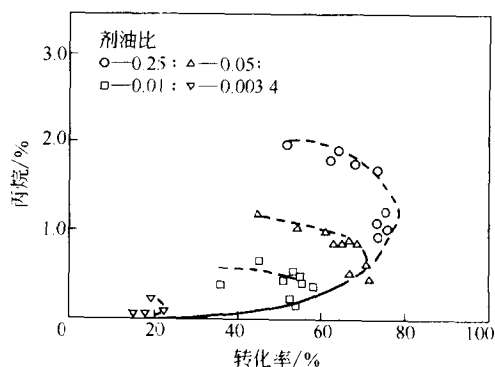


图 5-6 丙烷产率曲线

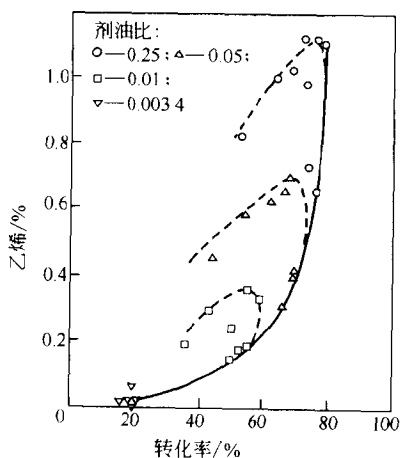


图 5-7 乙烯产率曲线

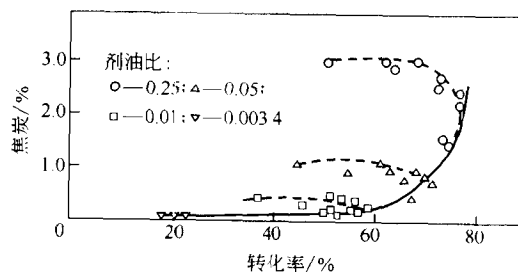


图 5-8 焦炭产率曲线

(3) 几种主要的二次反应 在催化裂化的二次反应中特别重要的是氢转移及缩合反应，异构化反应也很显著。

(二) 催化裂化催化剂的制备

1. 微球硅铝催化剂的制备

微球硅铝催化剂是用于流化床催化裂化装置的一种催化剂。在制备工艺上有间断成胶分步沉淀法、连续成胶分步沉淀法和共沉淀法三种工艺流程。

(1) 间断成胶分步沉淀法 间断成胶分步沉淀法采用水玻璃和稀硫酸溶液进行中和反应，生成硅凝胶。然后再向反应物料中加入硫酸铝和氨水溶液，进行中和反应，与硅胶结合，生成硅酸铝胶体。经真空过滤、喷雾干燥成型、洗涤和气流干燥，就可获得微球硅铝催化剂成品。其制备流程见图 5-9。

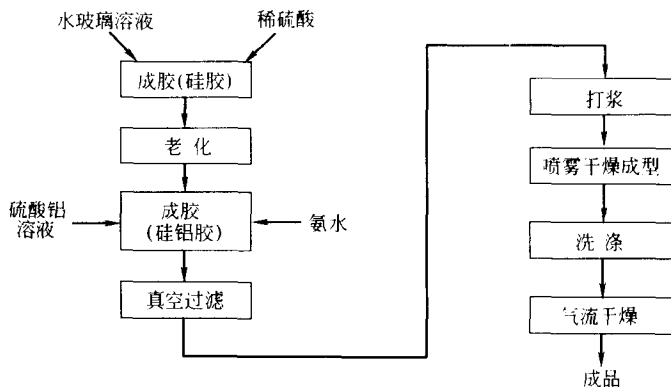


图 5-9 无定形微球硅铝裂化催化剂间断成胶分步沉淀法制备流程

(2) 连续成胶分步沉淀法 连续成胶分步沉淀法是水玻璃与硫酸溶液同时进入混合器连续混合，连续流过溶胶罐，形成硅溶胶，在凝胶罐和老化罐中经打浆、老化，最后流入成胶罐中，加硫酸铝和氨水溶液生成硅酸铝胶体。其后，即与间断成胶分步沉淀法一样，经真空过滤、喷雾干燥成型、洗涤和气流干燥，即得成品催化剂。

(3) 共沉淀法 共沉淀法是用水玻璃和酸化硫酸铝进行中和反应，使硅胶和铝胶同时反应生成硅铝溶胶，通过油柱成型，变成凝胶小球。然后进行热处理、活化和水洗等过程，这些过程与小球硅铝催化剂的生产流程相同。水洗后的小球，经破碎打浆，再经喷雾成型和最后的气流干燥，得到催化剂成品。

上述三种方法制备的微球硅铝催化剂的质量基本相同。间断成胶法操作较频繁；连续成胶法对自动控制仪表的精度要求较高。

2. 全合成稀土 Y 型沸石催化剂的制备

(1) NaY 沸石的合成 NaY 沸石的合成方法有许多种，我国均进行过研究。但我国工业上采用的，主要是以水玻璃和偏铝酸钠为原料，用导向剂促进晶化过程的水玻璃晶化导向剂法。

水玻璃晶化导向剂法合成 NaY 型沸石的条件如下。

导向剂： $16\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{SiO}_2 : 320\text{H}_2\text{O}$

导向剂用量： Al_2O_3 总量的 3%

原料配比： $3.4\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 204\text{H}_2\text{O}$

晶化温度： $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$

晶化时间：10~12h

NaY 型沸石的典型质量分析结果见表 5-2。

(2) Y 型沸石的离子交换 沸石催化剂的制备既可采用沸石与基质混合前进行离子交换，也可采用沸石与基质混合后再离子交换。采用与 NaY 沸石进行交换的离子有 H^+ 、

表 5-2 NaY 型沸石的典型质量分析结果

化学组成(质量分数)/%					X 光分析				吸苯量/ (mg/g)	比表面积/ (m ² /g ²)	平均颗粒 直径/ μ m	差热放热峰 温度/℃
Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	物相	晶胞常数	硅铝比 ^①	结晶度/%				
10.20	47.82	16.04	0.19	25.70	Y	24.66	4.8	85	253	1007	0.5~0.8	915
10.26	49.64	14.88	0.30	25.01	Y	24.68	4.6	90	247	986	0.5~0.8	885

① 指 SiO₂、Al₂O₃ 摩尔比

② B 点法测定 (P/Ps=0.1), 甲醇吸附剂。

NH₄⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、RE³⁺ 等。根据试验结果, 用 RE³⁺ 离子交换的沸石, 催化剂活性高、稳定性好。

我国有丰富的稀土资源, 并有从不同工艺分离而得的各种稀土原料。所以, 采用稀土作为交换离子更有便利的条件。不同稀土原料及其所制得的催化剂的活性, 结果见表 5-3、表 5-4 和表 5-5。NaY 沸石制备成稀土 Y(REY) 沸石的离子交换流程, 见图 5-10。

表 5-3 不同稀土原料的组成

名 称	组成(质量分数)/%								
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	NdO ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	其他重稀土	Tb
混合稀土	27	50	5.0	16.0	1.2	0.21	0.35	<1	0.013
无铈稀土	51	<1	11.5	33.0	2.3	0.36	0.7	<1	0.014
富镧稀土	75.0	—	5.0	15.2	<1	—	—	—	—
镨钆稀土	9.5	<1	22.0	67	1.0	<0.1	<0.1	<1	0.013
重稀土	3.2	<1.0	<0.3	1.8	21.0	8.0	8.0	①	1.2

① Dy 5.8%, Er 3.7%, Y 28.0%, Yb 7.6%, Tm 0.5%, Lu 0.55%。

表 5-4 不同稀土 Y 型沸石催化剂的微反活性

交换溶液 ^①	催化剂组成(质量分数)/%				微反活性 ^②
	RE ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	Al ₂ O ₃	
混合稀土	2.0	0.09	<0.3	14.2	75
无铈稀土	2.1	0.08	<0.3	14.1	78
富镧稀土	2.0	0.08	<0.3	14.7	78
镨钆稀土	2.5	0.09	<0.3	14.1	75
重稀土		0.11	<0.3	14.6	77

① 交换方式为先 NH₄⁺ 交换, 后 RE³⁺ 交换。

② 790℃ 蒸汽老化 4h, 大港柴油反应温度 460℃, 空速 16h⁻¹。

表 5-5 REY 沸石的典型质量分析

化学组成(质量分数)/%					吸苯量/ (mg/g)	比表面积 ^① / (m ² /g)	差热放热峰 温度/℃	平均粒径 ^② / μ m
Na ₂ O	RE ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃				
1.9	19.06	18.61	58.8	0.35	186	937	945	0.5~0.8

① B 点法测定 (P/Ps=0.05), 甲醇吸附剂。

② 电子显微镜法测定。

(3) 全合成稀土 Y 型沸石裂化催化剂的制备

① 低铝稀土 Y 型沸石裂化催化剂 低铝稀土 Y 型沸石裂化催化剂是一种中等活性的裂化催化剂, 主要用于床层式反应装置上, 是采用全合成的无定形硅铝催化剂为基质, 在适当位置加入一定量的稀土 Y 型沸石而制成。制备流程见图 5-11。这类催化剂随着我国提升管

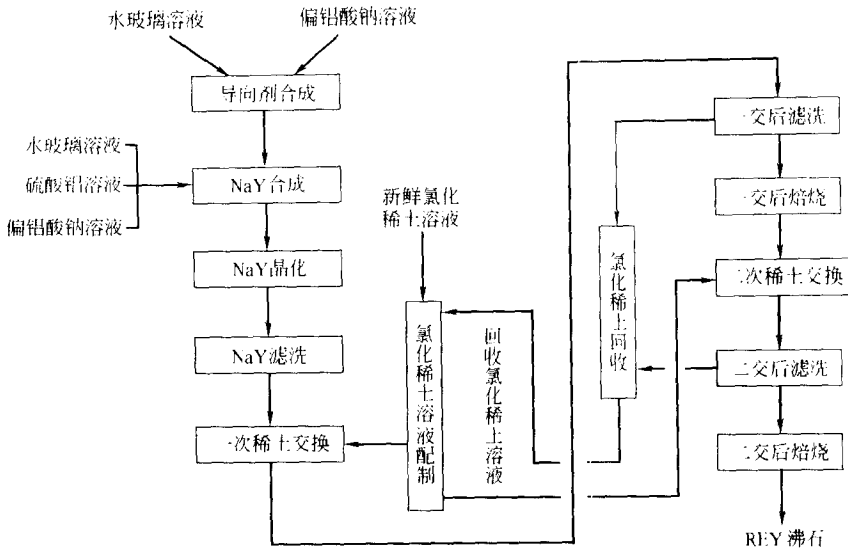


图 5-10 REY 沸石制备流程

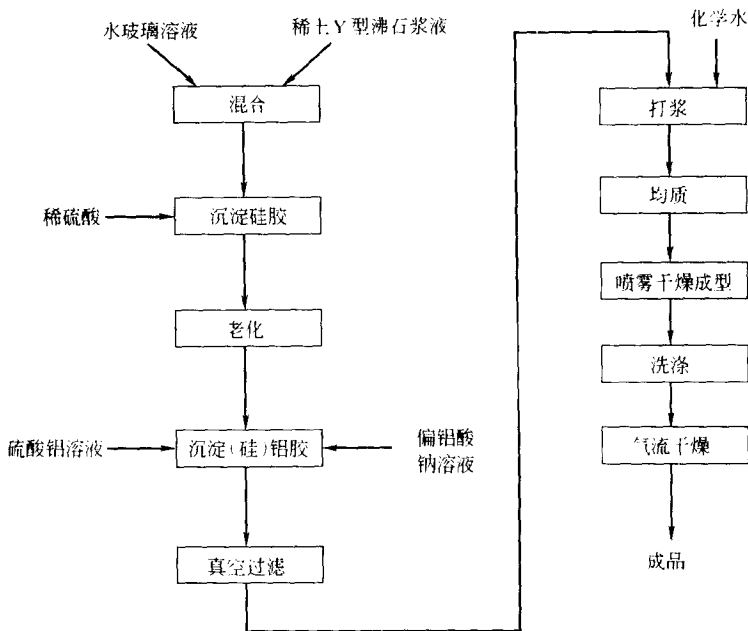


图 5-11 低铝稀土 Y 型沸石裂化催化剂制备流程

催化裂化装置的不断发展，用量日渐减少。

② 高铝稀土 Y 型沸石裂化催化剂 沸石催化剂随着基质硅酸铝中氧化铝含量的提高，催化剂的稳定性显著提高。当催化剂中含有相同的沸石时，含氧化铝 25%~30% 的催化剂比含氧化铝 13%~15% 的催化剂微反活性高，老化后比表面和孔体积的保留值也高。制备流程见图 5-12。这种催化剂主要用于短接触时间的提升管催化裂化装置中。

由于基质的合成方法及稀土含量不同，我国高铝稀土 Y 型沸石裂化催化剂也有不同的牌号。

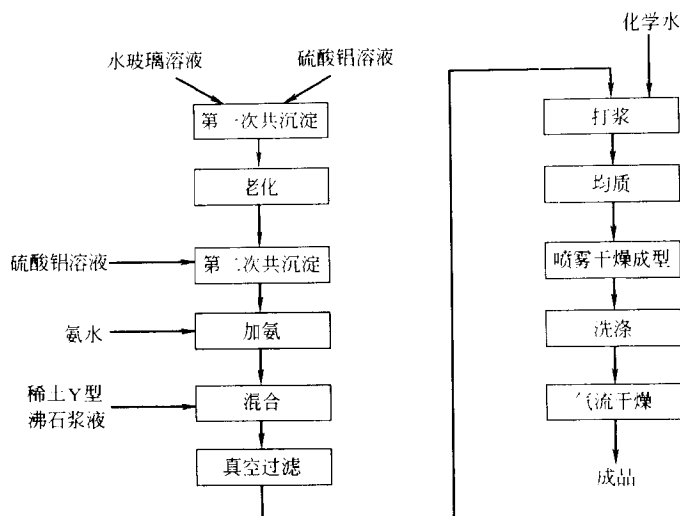


图 5-12 高铝稀土 Y 型沸石裂化催化剂制备流程

3. 半合成稀土 Y 型沸石裂化催化剂的制备

半合成稀土 Y 型沸石裂化催化剂是我国 20 世纪 80 年代发展的一种新型催化剂。它与凝胶法制备催化剂的工艺有很大差别，采用铝或硅溶胶作胶黏剂，将沸石和高岭土等组分粘合而成。制成的催化剂具有高密度、高耐磨、低比表面、小孔容、大孔径等特点。由于高密度、耐磨损，降低了使用中催化剂的损耗，减少了粉尘的污染；催化剂的低比表面、小孔容、大孔径，有利于反应分子的扩散，减少二次裂化，改善了汽提性能和再生性能，提高了裂化选择性和汽油收率。这种催化剂与全合成裂化催化剂的制备工艺相比，简化了制备流程，能耗低，废水等污染物排放少。

半合成沸石裂化催化剂的制备流程见图 5 13。

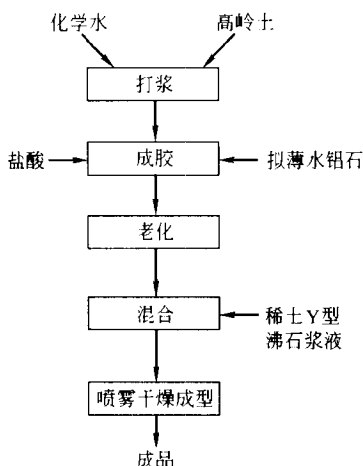


图 5-13 半合成沸石裂化催化剂制备流程

半合成沸石裂化催化剂已在国内广泛应用。采用这种催化剂后，轻质油收率提高，干气和焦炭产率降低，催化剂损耗明显下降。

4. 全白土 Y 型沸石裂化催化剂的制备

20 世纪 80 年代初我国还发展了 LB-1 全白土型沸石裂化催化剂。它是高岭土为原料，经喷雾成微球、焙烧后在一定水热条件下使高岭土微粒进行晶化，部分转化成 Y 型沸石，剩余部分作为基质。再经离子交换，即得沸石催化剂。这类催化剂的制备特点是原料单一，将活性组分和基质的制备合为一个流程，简化了生产步骤。在催化剂的性能上具有磨损指数低、堆积密度大、孔径大、活性指数高、水热稳定性好、结构稳定性好和抗重金属污染能力强等特点。

LB-1 裂化催化剂的典型分析结果见表 5-6。

表 5-6 LB-1 裂化催化剂的典型分析结果

化学组成(质量分数)/%		堆积密度/(g/cm ³)	1.02
Al ₂ O ₃	49.6	磨损指数(质量分数)/%	2.1
Na ₂ O	0.4	筛分组成(质量分数)/%	
RE ₂ O ₃	5.0	<40μm	21.1
物理性质		40~80μm	66.3
比表面积/(m ² /g)	306	<80μm	12.6
孔体积 ^① /(cm ³ /g)	0.28	微反活性 ^② /%	68

① 色谱法。

② 800℃, 100%水蒸气老化 17h。

5. 超稳 Y 型沸石裂化催化剂的制备

为了满足渣油催化裂化加工和提高汽油辛烷值，我国成功开发了一系列超稳 Y 型沸石以及 USY 裂化催化剂。

(1) 超稳 Y 型沸石的制备 NaY 沸石经水热处理，分子骨架发生脱铝等过程即生成热稳定性更好的 USY 沸石，通常的制备流程见图 5-14。

USY 沸石的制备方法很多，有的只经过一次交换、一次焙烧即可制成，有的则需经过几次交换、几次焙烧，有的还使用其他处理办法。

(2) 超稳 Y 型沸石裂化催化剂的制备 USY 型沸石裂化催化剂的制备流程(图 5-15)与 REY 型沸石裂化催化剂制备流程相似，由于很多 USY 催化剂不是单一沸石的催化剂，载体也会有改性处理等，因此，实际生产流程可能还会更复杂一些。

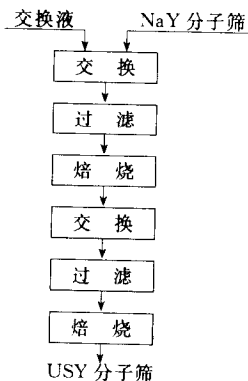


图 5-14 USY 分子筛制备流程

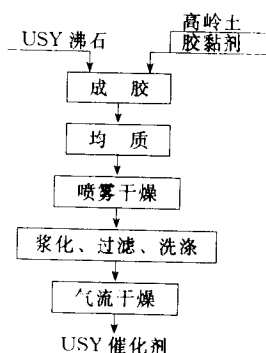


图 5-15 USY 型裂化催化剂制备流程

(三) 我国催化裂化催化剂的工业牌号

20 世纪 70 年代以来我国生产和使用的催化裂化催化剂牌号见表 5-7。目前我国催化裂

化催化剂的性能已达到国际先进水平，完全可以满足炼油工业发展的要求，并有部分出口到国外。

表 5-7 国产催化裂化催化剂牌号及主要性能

序号	型号	研制单位	生产厂家	催化剂主要组分	裂化原料	反应性能及特点
1	偏 Y-15	RIPP	兰州炼化总厂 齐鲁石化公司催化剂厂	16%~18%REY 分子筛 Si Al 胶	瓦斯油为主, 可掺炼重馏分油	孔容大、比表面积大、低堆密度、高活性、轻质油收率高、水热稳定性好(工业应用)
2	共 Y-15 (CGY-1)	RIPP	长岭炼油化工总厂催化剂厂	16%~18%REY 分子筛	减压馏分油和掺炼渣油	孔容大、比表面积小、活性高、选择性好、轻质油收率高、水热稳定性高、抗重金属污染能力和机械强度高(工业应用)
3	CC-14	RIPP	长岭炼油化工总厂催化剂厂	REHY 分子筛		结晶保留度高、中堆积密度、双重孔结构有利于大分子裂化、重油裂化能力强、热和水热稳定性高、焦炭选择性好、汽油辛烷值高、轻油收率高, 具有一定抗重金属能力(工业应用)
4	CC-15	长岭炼油化工总厂	长岭炼油化工总厂	REHY 分子筛	适于掺炼渣油和其他劣质油	堆比适中、活性高、选择性好、焦炭产率低、热和水热稳定性好, 抗重金属污染、轻油收率高(工业应用, 国内十多套装置用)
5	CHP (大堆比 CHP-1 低堆比 CHP-2)	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	ZRP 等沸石(DCC 专用剂)		反应性能好, 活性、稳定性和气体烯烃选择性均满足 DCC 要求; 抗金属污染能力强, 重油裂解能力强
6	CHZ(SRNY)	RIPP	长岭炼油化工总厂	SRNY 高硅铝分子筛	渣油	晶胞小、结晶保留度高、热和水热稳定性高、抗 V 性能好、汽油选择性好、适于加工重油和掺炼渣油(工业应用)
7	CRC-1 (属 Y-7 系列)	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	高岭土-REY 分子筛	重油	大堆比、高强度、低比表面积、低孔容、高稳定性、汽油选择性好、抗重金属污染性能和烧焦再生性能好(工业应用)
8	CRC-3	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	REY 分子筛	重油	高堆积比、低比表面积、高活性、高稳定性、高强度、汽油选择性好、抗氮碱污染能力强、轻油收率高、适于加工重油(工业应用)
9	LCS-7	RIPP	兰州炼油化工总厂	稀土氢 Y 型分子筛	一般 FCC 原料	中堆积密度、轻油收率高, 加工石蜡基原料焦炭选择性优于 REY(工业应用)
10	Orbit 3000	RIPP		改性 USY 分子筛	重油	焦炭选择性好、高裂化性、生油裂化能力强、汽油和轻循环油选择性明显优于其他催化剂(即将工业应用)

续表

序号	型号	研制单位	生产厂家	催化剂主要组分	裂化原料	反应性能及特点
11	RHZ-200	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	REHY 分子筛	适于掺炼焦化蜡油和重油	中堆积密度、易流化、活性、稳定性高,汽油选择性好,辛烷值高,轻油收率高、焦炭选择性好,抗氮碱和金属能力强(工业应用)
12	RHZ-200B	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	REHY 分子筛	适于掺炼焦化蜡油和重油	基本同 RHZ 200,但裂化活性明显提高,掺炼渣油量不多时,轻油收率增加(工业应用)
13	RHZ-300	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	半超稳和多活性组元	范围宽	焦炭选择性好、适于重油裂化、裂化活性高、轻油收率高、机械强度高、耐磨性好、单耗低、抗重金属污染、抗碱氮能力强(工业应用)
14	Y-7-09	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	REY 分子筛		高堆积密度、低表面积、高机械强度(工业应用)
15	Y-9	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	REY 分子筛	蜡油	铝含量低、堆比小、中等活性、较好的机械强度(工业应用)
16	ZCM-7	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	USY-高岭土	蜡油掺渣油	高堆比、大孔径、小孔容、低表面积、活性稳定性好、焦炭选择性好、丙烯、丁烯、液态烃和轻油收率高、汽油辛烷值高等(工业应用)
17	CIP-1 II 型 (DCC-II 型用)	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	ZRP 等沸石-高岭土	蜡油和脱沥青油	多产异丁烯、异戊烯,汽油 RON>96,平衡活性高、机械强度高、轻烯烃选择性好、重油转化能力强(工业应用)
18	CRP-1 (新一代 DCC 剂)	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	ZRP 分子筛	重质馏分油	主要产物丙烯、LPG、汽油和柴油,平衡活性高、机械强度高、重油转化能力强、轻烯烃选择性好(工业应用)
19	RAG-1 (MGG 用)	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	USY 等沸石-高岭土		丙烯、丁烯、液态烃和轻油收率高,抗重金属污染能力和抗碱氮能力强,与 RMG-2 比,重油裂化能力强
20	RMG-2 (MGG 用)	RIPP	齐鲁石化公司催化剂厂	USY 等沸石-高岭土	可掺炼重渣油	结构稳定性和水热稳定性好,选择性好,气体稀烃和汽油产率高、汽油辛烷值高、重油裂化能力强,焦炭产率低、抗重金属和抗碱氮能力强(工业应用,具有世界先进水平)
21	Comet-400	RIPP		USY	重油	高活性、重油裂化能力强、焦炭选择性好,是在 Orbit-3000 基础上发展起来的,即汽油和 LPG 收率提高

(四) 催化裂化工业装置及运转结果

1. 催化裂化工业装置

我国已建成几十套催化裂化工业生产装置，年加工能力约 0.7 亿吨。已建成的工业装置有如图 5-16~图 5-18 所示三种类型。目前我国催化裂化装置技术已达到国际先进水平。

2. 工业运转结果

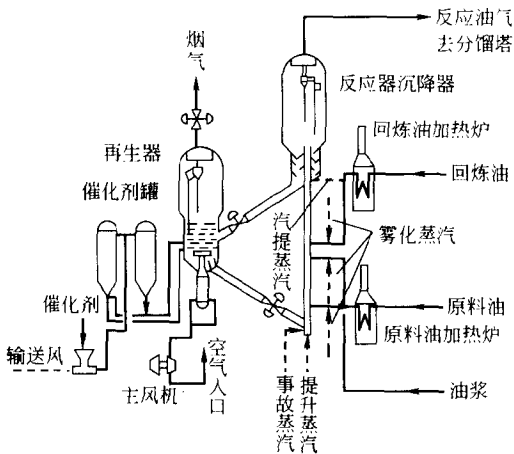


图 5-16 高低并列式催化裂化反应再生系统流程

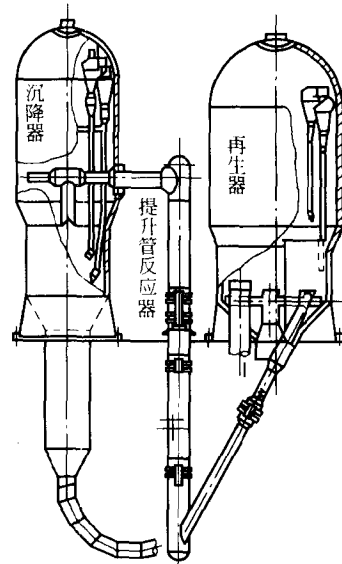


图 5-17 同高并列式催化裂化床层反应器改成提升管反应器的两器示意图

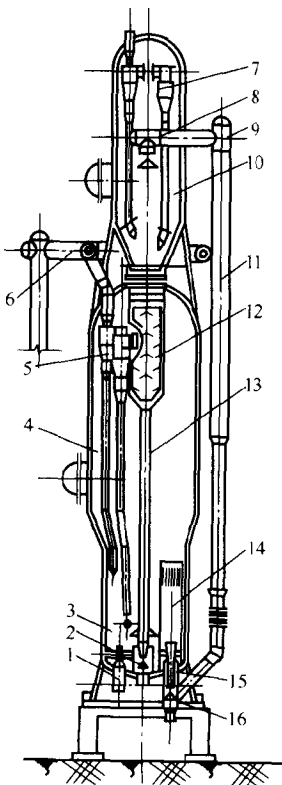


图 5-18 同轴式提升管催化裂化反应器和再生器简图

- 1—空气分布管；2—待生塞阀；3—一段密相床；
- 4—稀相段；5—旋风分离系统；6—外部烟气集合管；7—旋风分离系统；8—快速分离设施；
- 9—耐磨弯头；10—沉降段；11—提升管；
- 12—汽提段；13—待生立管；14—二段密相床；15—再生立管；16—再生塞阀

我国催化裂化装置除能加工各种国产原油外，还能加工多种进口原油。近些年发展的渣油催化裂化催化剂和工艺，使国内多数炼油厂的催化裂化装置都掺炼部分渣油。一般催化裂化装置工业运转结果见表 5-8。

表 5-8 催化裂化工业装置运转结果

项 目	1	2	3
原料油	大庆原油	胜利原油	辽河原油
密度(20℃)/(g/cm ³)	减压馏分油 0.859 3	减压馏分油 0.899 6	减压馏分油 0.914 0
残炭含量(质量分数)/%	0.55	0.19	0.24
催化剂	-Y15 型沸石催化剂		
操作条件			
反应温度/℃	490	473	508
再生温度/℃	682	676	738
再生催化剂含碳量(质量分数)/%	0.25	0.30	0.15
剂油比	3.3	4.1	3.6
回炼比	0.40	0.76	0.47
转化率/%	70.2	61.5	61.0
产品产率/%			
气体	13.5	9.7	15.2
汽油	52.6	46.9	40.5
轻柴油	25.3	36.8	33.7
重柴油	4.5	1.7	2.3
油浆	0	0	3.4
焦炭	4.1	4.4	5.0
损失	0	0.5	0.3
轻质油收率/%	77.9	83.7	73.8
产品质量			
汽油诱导期/min	665	765	825
柴油十六烷值	42	34.7	24.8

经过催化裂化催化剂改进等措施，我国催化裂化汽油的辛烷值（RON）已达到或超过 90。

二、DCC 催化剂^[3]

DCC 是在 FCC 基础上，通过改进工艺和催化剂以生产低碳烯烃特别是丙烯为目的的一种新技术，现已在国内外建有几套工业生产装置。

（一）DCC 的基本原理

DCC 的工艺流程与 FCC 相似，主要设备包括催化剂流化输送的反应-再生系统及一个主分馏塔。DCC 和 FCC 都是以重质油（减压馏分油和渣油）为原料，由于这两种技术的目的产物不同，反应条件和催化剂有较大差别，DCC 采用较长的催化剂与原料接触时间，催化剂与原料接触时比例（简称剂油比）也明显大于 FCC。长接触时间增加了二次反应，有利于生成低碳烃分子。在 DCC 反应过程中烃类分子转化率高，大量生成气体，因此，所需反应热也较高，约是 FCC 的 2~3 倍。受催化剂水热稳定性的限制，催化剂再生温度不宜过高，只有提高催化剂循环量即增大剂油比，才能提供反应所需热量。当然剂油比高对提高催

化剂动力学活性、增加烃类分子的转化率都是有好处的。DCC 的目的产物是低碳烯烃而不是汽油。因此，反应温度高于 FCC，通常在 500~600℃ 之间。在反应过程中烃类分子的分压对化学平衡、反应速率及产物分布等都有影响，为降低氢转移等双分子反应，DCC 工艺加入的水蒸气量高于 FCC，这有利于提高气体烯烃的选择性和降低焦炭的生成量。

DCC 与蒸汽裂解制乙烯、丙烯相比，由于使用催化剂，降低了烃类分子裂化反应的活化能，从而降低了烃类分子裂解的反应温度。蒸汽裂解不使用催化剂，烃类分子裂解时主要遵循自由基机理，反应温度高，反应物以乙烯为主。DCC 催化剂是一种固体酸催化剂，烃类分子裂解反应主要按正碳离子机理进行，反应产物以丙烯为主。DCC 工艺使用的水蒸气量比蒸汽裂解低得多。因此，能耗比蒸汽裂解低。

(二) DCC 催化剂的制备及评价^[4~6]

1. DCC 催化剂的制备方法

DCC 催化剂的制备方法 with FCC 催化剂相似，基本方法有如下两种。

方法 I：

(1) 按常规方法制出铝溶胶、硅溶胶或硅铝溶胶或凝胶，胶体溶液可以是酸性的，最好是 pH 为 2~4，加入占催化剂质量 0~70% 的黏土，搅拌均匀，升温至 50~100℃，静置老化 0.5~2 小时；

(2) 预定量的 P-ZRP 分子筛或 P-ZRP 和 Y 型分子筛的混合物加水打浆后，加入第 (1) 步骤所得物料中，混合均匀，再按常规方法成型、洗涤、过滤、干燥，即得成品。

方法 II：

(1) 黏土加水打浆，加入包括盐酸、硝酸、磷酸、硫酸等在内的无机酸中的一种，使浆液呈酸性，最好是 pH 为 2~4，然后加入包括氧化铝及其前身物、氧化硅及其前身物和氧化硅-氧化铝及其前身物在内的一种无机氧化物，搅拌均匀，升温至 50~100℃，静置老化 0.5~2 小时；

(2) 预定量的 P-ZRP 分子筛或 P-ZRP 和 Y 型分子筛的混合物加水打浆后，加入第 (1) 步骤所得物中，混合均匀，再按常规方法成型、洗涤、过滤、干燥，即得成品。

2. DCC 催化剂的组成和性能

DCC 催化剂组成：

催化剂 A 的组成 (质量分数) 为 15.0% 的 P-ZRP 沸石、59.5% 的高岭土和 25.5% 的氧化铝。

催化剂 B 是按照中国专利申请号 93102783.7 中实例 5 的方法制得的。其组成 (质量分数) 为 18.0% 的 P-ZRP 沸石和余量的无定形硅铝 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。

催化剂 C 是按照中国专利申请号 93102783.7 中实例 7 的方法制得的。其组成 (质量分数) 为 16.2% 的 P-ZRP 沸石、1.8% 的 REY 沸石、57.4% 的高岭土和 24.6% 的氧化铝。

催化剂 D 是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成 (质量分数) 为 12% 的 P-ZRP 沸石、8% REUSY 沸石、54.5% 的高岭土以及 25.5% 的氧化铝。

催化剂 E 是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法得的。其组成 (质量分数) 为 10% 的 P-ZRP 沸石、10% 的 USY 沸石、2% 的 REY 沸石、59.3% 的高岭土以及 18.7% 的氧化铝。

催化剂 F 是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成 (质量分数) 为 10% 的 P-ZRP 沸石、10% 的高硅 Y 型沸石 (由液相抽铝补硅方法制得)、2% 的 REY 沸石、

59.3%的高岭土以及18.7%的氧化铝。

催化剂 G 是按照常规半合成裂化催化剂的制备方法制得的。其组成(质量分数)为8%的P-ZRP沸石、8%的REUSY沸石、4%的USY沸石、56.5%的高岭土以及23.5%的氧化铝和氧化硅。

DCC催化剂评价用原料油的性质见表5-9。

表 5-9 原料油性质

原料油名称	a	b	原料油名称	a	b
密度(20℃)/(g/mL)	881	904	钒/ 10^{-6}	0.01	0.05
残炭 ^① 含量(质量分数)/%	0.10	0.13	DOP/K	12.0	11.8
碱性氮/ 10^{-6}	537	585	馏程/℃	256~545	2243~507
镍/ 10^{-2}	0.08	1.41			

① 电炉法测得。

DCC催化剂 A、B、C 在小型固定流化床装置上评价(装置流程见图5-19),其中催化剂 A、B 使用原料油 a, 催化剂 C 使用原料油 b, 评价条件为: 反应温度为580℃, 剂油比为5:1, 水油比为0.2:1, 反应时间为5s及反应器压力为 1.3×10^5 Pa的操作条件下进行催化转化试验, 结果列于表5-10。

表 5-10 催化剂性能评价结果

项 目	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C	催化剂 C
产物产率/%				
裂化气	51.02	55.30	49.24	35.93
其中, 乙烯	6.16	6.20	5.32	2.52
丙烯	19.74	18.32	18.31	12.45
总丁烯	13.71	13.11	13.47	15.71
异丁烯	5.92	5.38	5.49	6.57
汽油($C_5 \sim 221^\circ\text{C}$)	28.80	26.50	27.61	40.98
其中, 总戊烯	5.38	4.90	4.99	9.41
异戊烯	3.62	3.25	3.32	6.52
柴油(221~330℃)	6.60	7.77	7.32	12.06
重油(>330℃)	7.22	3.65	8.22	6.64
焦炭	6.36	6.78	7.61	4.39
转化率/%	86.18	88.58	84.46	81.30

催化剂 D, 在连续反应-再生操作的中型提升管装置上进行催化转化试验。试验采用单程通过的操作方式, 原料油经预热炉加热至350℃左右后进入到提升管反应器的入口, 在预热炉出口处和提升管反应器入口处都注有高温水蒸气, 水蒸气与原料油的质(重)量比为0.1:1, 原料油 a 在提升管反应器内与热的催化剂接触进行催化转化反应, 反应器出口温度为530℃, 压力为 1.7×10^5 Pa, 反应时间为2.3s, 催化剂与原料油的质(重)量比为10:1。

评价结果见表5-10。

3. DCC 工业用催化剂及运转结果

DCC工业用催化剂的物化性质见表5-11。

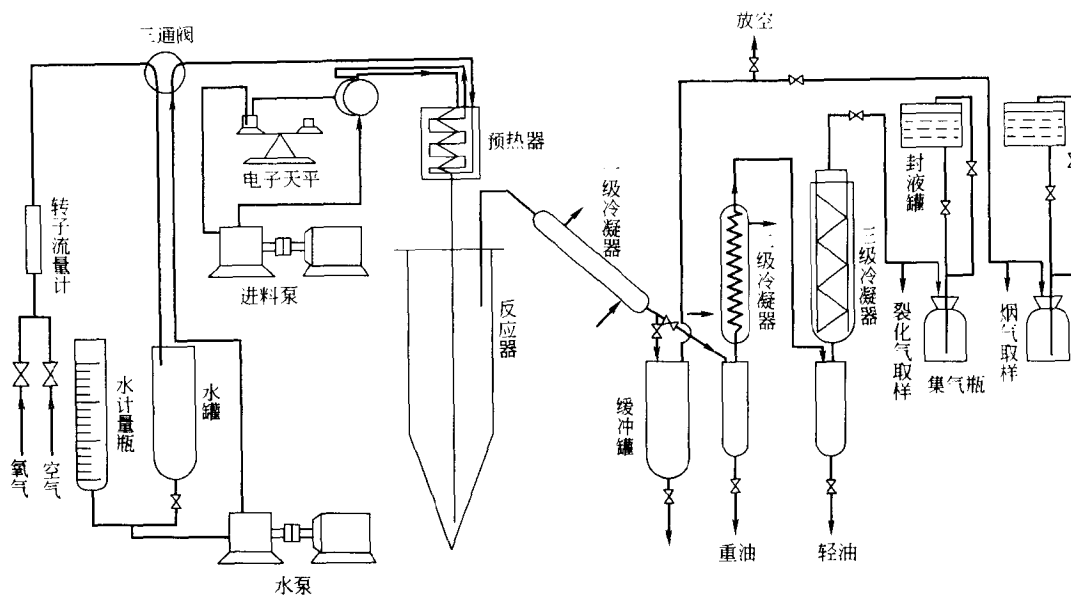


图 5-19 小型固定流化床催化裂化试验装置

表 5-11 工业 DCC 催化剂的物化性质^①

物化性质	数据	物化性质	数据
化学组成/%		磨损指数/%	1.2
Al ₂ O ₃	54.2	筛分组成/%	
Na ₂ O	0.03	0~20μm	5.8
Fe ₂ O ₃	0.37	20~40μm	20.2
物理性质		40~80μm	60.8
孔体积/(mL/g)	0.26	>80μm	13.2
比表面积/(m ² /g)	160	微反活性指数(800℃,水蒸气,4h)/%	63
堆积密度/(g/mL)	0.86	气体烯烃度(800℃,水蒸气,4h)/%	70

① 表中%均为质量分数。

DCC 技术 1990 年在济南炼油厂 15 万吨/年工业装置, 1995 年 3 月在安庆石化总厂 40 万吨/年工业装置, 1997 年 5 月在泰国 TPI 公司 75 万吨/年工业装置运转均获得成功, 工业运转结果见表 5-12。

表 5-12 DCC 工业生产装置运转结果^①

炼厂	大庆	安庆	泰国 TPI
原料	大庆 VGO+30%渣油	管输 VGO	阿拉伯 VGO 加氢
密度(20℃)/(g/mL)	0.8605	0.8934	0.8846
康氏残炭/%	1.13	0.29	...
H/%	13.65	12.56	
S/%	0.09	0.70	0.13
K 值(UOP)	12.56	12.0	12.3
操作条件			
反应温度/℃	545	550	565
剂油比	8.88	11.2	14.07
催化剂	CRP	CRP	CRP

续表

炼厂	大庆	安庆	泰国 TPI
产品分布/%			
干气	8.15	8.54	10.54
液化气	49.69	37.39	40.69
C ₅ 汽油	23.02	25.12	32.89
LCO	12.12	20.83	6.83
澄清油	—	—	1.47
焦炭	5.56	7.51	7.45
损失	0.46	0.41	0.13
总计	100.00	100.00	100.00
烯烃产率/%			
乙烯	3.59	3.76	4.94
丙烯	22.91	17.41	17.91
丁烯	17.36	13.39	12.81

① 表中%均为质量分数。

据美国 S&W 公司技术经济评价结果,用 DCC 技术生产的丙烯、乙烯的成本比蒸汽裂解法低,因此,DCC 是一项有经济效益和受欢迎的技术。

三、MGG 催化剂

随着民用液化气(LPG)化工原料丙烯需求量的不断增加,以及汽车工业对汽油辛烷值要求越来越高,通常 FCC 技术很难满足这些新的要求。为此,RIPP 成功开发了兼顾多产液化气和高辛烷值汽油的 MGG 技术,这项技术对原料适应性很广,用于渣油或常压渣油时,又称为 ARGG 技术。由于市场广,技术经济好,这项技术很受欢迎,现已建成很多套工业生产装置,是 FCC 家族技术中推广面较大的技术。

(一) MGG 的基本原理

一般的 FCC,当反应温度提到很高时,可以增加液化气的产率和汽油辛烷值,但是较高的反应温度必然导致低价值干气和焦炭大量增加,以及汽油、柴油收率的显著下降,最终结果是 FCC 的经济效益很低,这不是增加液化气和汽油辛烷值的有效办法。MGG 或 ARGG 技术通过使用特殊的催化剂,以及改变剂油比,适当提高温度等技术措施,可以使 FCC 装置同时做到:①液化气和汽油产率高;②干气焦炭产率低;③原料广泛,可以加工减压馏分油、渣油或其他重质油;④催化剂活性高,选择性及水热稳定性好,抗重金属污染能力强;⑤产品灵活性大,可根据市场需求即时调整。

(二) MGG 催化剂的制备及评价^[7~9]

在 Y 型沸石为活性组分的 FCC 催化剂中,引入少量的五元环沸石如 ZSM-5 沸石,可以增加液化气收率和汽油辛烷值,但增加的幅度不大,而且通常的 ZSM-5 水热稳定性不太好,导致催化剂活性下降较快。RIPP 研究成功的 ZRP 沸石具有很好的催化活性、选择性和水热稳定性。在 MGG 催化剂中还使用 RIPP 研究成功的高硅 DASY 型沸石作活性组分。DASY 型沸石具有较好的选择性和水热稳定性,可增加液化气和汽油辛烷值,但不增加干气和焦炭的产率。为使催化剂具有较高的转化率还需加入一定量的 ReY 沸石作活性组分。

1. 催化剂制备方法、组成及性能

(1) 催化剂制备方法有如下两种。

① 当采用全合成载体时，催化剂制备如下：将 ZRP、REY 和高硅 Y 按预定的比例制成混合浆液，加入用共胶法或分步沉淀法制成的无定形硅铝或硅镁浆液，均质后成型、洗涤、干燥。

② 当采用半合成载体时，催化剂制备如下：将选自铝溶胶、拟薄水铝胶、硅溶胶、硅铝溶胶的胶黏剂前身物与预定量的黏土浆液混合均匀，老化或不老化，然后将 ZRP、REY 和高硅 Y 的混合浆液加入其中，均质后成型、洗涤、干燥。

为进一步降低催化剂中碱金属（如钠）的含量，洗涤时可采用含 H^+ 或 NH_4^+ 的水溶液为洗涤液。

(2) 催化剂组成见表 5-13。

表 5-13 催化剂组成

编号	沸石质(重)量/g	净水质(重)量/g	H-ZRP:REY:DASY(质量比)	催化剂中沸石的质量分数/%
1	428	514	16.6:50:33.4	30
2	471	565	6.4:62.4:31.2	32
3	539	678	14.3:28.6:57.1	35
4	538	646	31.4:42.9:25.7	35
5	538	538	25.7:42.9:31.4	35
6	539	647	42.9:42.9:14.2	35
7	429	515	6.8:49.9:43.3	30
8	177	212	13.6:53.1:33.3	15

(3) 催化剂性能。催化剂经 790℃、100% 水蒸气常压下减活处理 17h 后，在小型固定流化床上以石蜡中间基蜡油为原料，在 530℃、质量空速 $14h^{-1}$ 、剂油比 8 的条件下反应的结果列于表 5-14。

表 5-14 催化剂性能评价结果

催 化 剂	1	3	4	5	6	7	8
转化率/%	83.97	85.12	82.08	72.94	68.41	71.92	62.01
产物产率/%							
$H_2 \sim C_2$	2.84	2.96	2.61	1.22	1.10	1.21	1.08
C_3^o	4.02	3.76	3.52	0.11	0.11	0.25	2.22
$n-C_4^o$	2.30	2.29	1.98	0.93	0.99	0.97	1.27
$i-C_4^o$	9.42	9.96	9.22	3.54	3.65	3.49	2.64
C_5^o	7.91	8.15	8.82	5.63	5.67	4.25	3.41
总 C_4	6.50	6.91	7.52	4.28	4.15	3.01	2.49
$i-C_4^o$	1.89	2.41	2.07	1.24	1.22	0.75	0.67
C_5^o 汽油	45.40	46.07	43.94	50.94	50.52	55.88	46.47
焦炭	5.62	5.02	4.47	2.29	2.22	2.83	2.43
C_5^o 汽油+烷基化油/%	75.20	77.60	77.80	71.60	65.70	67.20	58.18
外部供应 $i-C_4^o$ /%	7.79	8.00	10.20	8.20	7.55	5.20	4.40
* C_5^o 汽油 ^① RON(净)	95.1	93.7	94.5				
MON(净)	82.6	81.7	82.4				

① 不含烷基化油。

注：表中%均为质量分数。

2. MGG 工业用催化剂的性能及运转结果

MGG 或 ARGG 催化剂工业牌号有 RMG 系列和 RAG 系列。RMG 系列主要用于加工减压馏分油，RAG 系列可用于加工常压渣油、减压馏分油掺炼减压渣油等。RAG 系列催化剂中型流化床装置评价结果见表 5-15。

表 5-15 几种 RAG 类型催化剂的产品分布 (530℃, 单程通过)

催 化 剂	RAG-1	RAG-2	RAG-1	RAG-2	RAG-5
试验装置	提升管中型装置		ARCO 装置		
原 料	AR ^①		VGO+53%AR		
主要产品分布(质量分数)/%					
H ₂ ~C ₂	2.78	3.07	2.35	2.89	1.89
C ₃ ~C ₄	27.64	35.52	31.74	36.20	29.27
C ₅ ~汽油	40.45	37.36	14.49	39.76	50.08

① AR 代表常压渣油。

从表 5-15 可以看出，RAG-2 催化剂可以多产液化气，RAG-5 催化剂汽油产率高，根据市场需求的变化可以选用不同牌号的催化剂。

MGG 工业用催化剂的物化性质见表 5-16。

表 5-16 工业用 MGG 催化剂物化性质

化学组成(质量分数)/%		物 理 性 质		微反活性(MA)	
Al ₂ O ₃	42.9	比表面积/(m ² /g)	206	100%水蒸/℃	
Na ₂ O	0.18	孔体积/(mL/g)	0.20	800℃	800℃
SO ₄ ²⁻	0.85	表观密度/(g/cm ³)	0.79	4h	17h
Fe ₂ O ₃	0.49	磨损率/(%/h)	1.7	74	68

MGG 催化剂工业运转结果见表 5-17、表 5-18。

表 5-17 工业装置结果^①

炼油厂名称	兰州炼油化工总厂		扬州石油化工厂		
原 料	VGO+21.6%VR(中间基)		AR(石蜡基)		
催 化 剂	RMG		RAG-1		RAG-2
主要操作条件					
反应温度/℃	534	538	530	534	534
反应压力/MPa	0.14	0.15	0.11	0.11	0.12
回炼比(质量)	0.15	0.49	0.27	0.35	0.29
催化剂镍含量/(μg/g)	1 200	1 600	8 400	13 000	8 400
产率/%					
H ₂ ~C ₂	3.97	5.13	4.94	5.24	4.19
C ₃ ~C ₄	26.78	27.38	27.18	28.31	33.41
C ₅ ~汽油	48.07	51.87	47.72	49.28	40.03
轻柴油	12.36	4.94	11.23	6.30	13.17
焦炭	8.20	9.64	8.60	10.40	8.76
损失	0.62	1.04	0.33	0.47	0.44

续表

炼油厂名称	兰州炼油化工总厂		扬州石油化工厂		
转化率/%	87.64	95.06	88.77	93.70	86.83
液化气+汽油/%	74.85	79.25	74.90	77.59	73.44
烯烃产率/%					
C ₃	8.79	9.73	9.88	10.39	11.17
C ₄	7.26	7.22	10.05	10.61	10.70

① 表中%均为质量分数。

表 5-18 汽油性质

性质	I	II	III
密度(20℃)/(g/cm ³)	0.7113	0.7298	0.7190
实际胶质/(mg/100mL)	2	6	1.6
诱导期/min	535	655	680
辛烷值			
RONC	92.1	91.6	92.7
MONC	80.5	80.6	80.0
(R+M)/2	86.3	85.5	86.4
饱和蒸气压/kPa	63	45	52

从表 5-17、表 5-18 的结果可以看出, MGG 所产的液化气和汽油收率高, 干气、焦炭的产率低, 汽油辛烷值 (RON) 约 92, 诱导期大于 500min, 完全达到了预期的目标, 是一种兼顾多产液化气和高辛烷值汽油的好技术。

四、MIO 催化剂

为了减少汽车尾气对大气的污染, 美国 1990 年通过了清洁空气法修正案, 这项法令要求汽油中必须添加 MTBE、TAME 等含氧化合物, 在这要求的推动下, 全世界对制备 MTBE、TAME 原料异丁烯、异戊烯的需求量迅速增加。FCC 是大量生产异丁烯、异戊烯最经济、有效的方法, 由于汽油是最大宗的石油产品, 现有 FCC 提供的异丁烯、异戊烯仍不能满足需求, 为此, 很多国家和公司都开展了生产异丁烯、异戊烯新方法的研究。RIPP 在 FCC 基础上成功开发的 MIO 技术, 与一般 FCC 相比, 异丁烯、异戊烯的产率可增加 2.85 倍, 是一种增产异构烯烃的好方法。

(一) MIO 催化剂的制备及评价^[10,11]

在重质油转化为低碳烯烃、汽油和柴油等的过程中, 由于活性组分沸石的孔径较小, 通常是烃类大分子先在载体表面裂化成较小的分子, 这些较小的分子再由沸石选择性裂化成异构烯烃、汽油和柴油等。但是催化活性高的载体往往是焦炭选择性不好, 导致大量焦炭生成, 而只有孔径较大、催化活性适当、焦炭选择性好的载体, 才适用于重质油的裂化。MIO 催化剂使用的就是这类载体。另外, 要增加异构烯烃的产率, 还应尽量抑制或降低催化剂的氢转移活性。还有沸石孔径大小、酸性中心密度和酸强度等的不同对产物分布也有一定影响。RIPP 系统研究了多产异构烯烃催化剂的组成和制备工艺, 使多产异构烯烃催化剂达到了一个较高的水平。

1. 催化剂制备方法

多产异构烯催化剂有如下两种方法。

方法 I :

(1) 制备沸石水浆液 将沸石与脱阳离子水混合, 胶磨至粒度小于 $6\mu\text{m}$ 为止;

(2) 制备催化剂载体浆液 将脱阳离子水、黏结剂与黏土混合均匀, 配制成固含量为 $10\% \sim 50\%$ 的浆液, 搅拌均匀, 于 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 下静置老化 $0 \sim 2$ 小时;

(3) 将上述沸石水浆液加入到催化剂载体浆液中, 并进行混合均质、喷气干燥;

(4) 焙烧或任选用氢氧化铵和/或磷酸铵溶液洗涤并干燥。

方法 II :

(1) 将天然黏土和脱离子水混合打浆 $0.5 \sim 1\text{h}$, 然后加入盐酸酸化, 再加入拟薄水铝石搅拌均匀后升温至 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 、老化 $0.50 \sim 1\text{h}$, 制得固含量为 $15\% \sim 25\%$ 的载体浆液, 其中盐酸的加入量占拟薄水铝石中 Al_2O_3 含量的 $15\% \sim 30\%$;

(2) 将含磷和稀土的五元环高硅沸石、USP 和 β 沸石混合均匀, 然后加脱离子水打浆、均质, 制得固含量为 $20\% \sim 40\%$ 的分子筛浆液;

(3) 将分子筛浆液加到载体浆液中, 打浆、过滤、干燥、成型。

2. 催化剂组成及评价结果

催化剂组成见表 5-19、表 5-20。

表 5-19 催化剂组成^①

催化剂编号	催化剂组成 胶黏剂/% (Al_2O_3 灼基) ^②	高岭土/%	沸石分子筛/%	
			Y 型沸石	其他沸石
1	拟薄水铝石: 30 铝溶胶: 5	35	DASY: 10	P-ZSM-5: 20
2	铝溶胶: 25	45	DASY: 10	ZSM-5: 15 β 沸石: 5
3	铝溶胶: 15	50	RSY: 10	ZSM-5: 15 $\text{H}\beta$: 10
4	拟薄水铝石: 35	35	DASY: 5	$\text{P}\beta$: 10
5	铝溶胶: 15	60	HD: 15	$\text{RE}\beta$: 10
6	拟薄水铝石: 20	50	HD: 10	ZSM-5: 20

① 表中%均为质量分数。

② 黏结剂的含量是以 Al_2O_3 灼基为计算基准。

表 5-20 催化剂组成 (质量分数) /%

组 分	催化剂名称						
	A	B	C	D	E	F	G
HZSM5(64) ^①	15.50	13.30	14.66	13.83	15.92	14.80	15.92
HZSM5(328) ^①	2.73	2.06	3.71	2.00	4.74	3.70	4.74
USY 沸石	9.12	5.16	9.28	8.02	4.74	9.25	4.74
β 沸石	2.73	2.06	1.85	2.00	1.90	1.85	1.90
多水高岭土	42.76	56.80	42.67	54.31	44.45	42.58	44.45
拟薄水铝石 ^②	27.16	20.62	27.83	19.84	28.25	27.82	28.25

① 1.64、328 是指 HZSM-5 的硅铝比。

② 拟薄水铝石以其中 Al_2O_3 含量为计算基准。

催化剂评价结果见表 5-21、表 5-22。

表 5-21 催化剂评价结果^①

项 目	催 化 剂					
	1	2	3	4	5	6
催化剂中分子筛含量 %	30	30	35	30	25	30
剂油比	3.5	6.0	6.0	3.0	4.5	3.0
转化率 %	70.3	69.6	70.2	68.2	70.6	69.7
产品 %						
气体	33.7	27.7	29.4	24.2	26.5	2.95
焦炭	2.19	1.91	1.86	1.68	1.54	1.72
汽油	34.4	40.0	38.9	42.3	42.6	38.5
C ₃	13.14	9.22	10.12	9.12	7.24	8.95
C ₄	13.28	12.13	13.26	11.48	11.94	11.70
C ₅	8.82	9.64	11.32	10.40	9.00	8.33
C ₃ -C ₅	35.24	30.99	34.70	31.00	28.18	28.98
<i>i</i> -C ₄	4.84	4.40	5.21	4.38	4.70	4.31
<i>i</i> -C ₅	6.01	6.29	7.56	6.87	5.83	5.57
<i>i</i> -C ₄ + <i>i</i> -C ₅	10.85	10.69	12.77	11.25	10.53	9.88
<i>i</i> -C ₄ / <i>i</i> -C ₅	1.16	1.15	2.07	1.14	1.34	1.08

① 表中%均为质量分数。

表 5-22 催化剂评价结果

项 目	催 化 剂 名 称				
	A	B	C	D	E
烯烃产率(质量分数)%(对原料)					
C ₂	1.41	1.29	1.10	1.67	1.49
C ₃	10.60	10.85	10.26	11.53	10.88
总 C ₄	10.58	10.41	10.34	11.18	11.52
C ₂ +C ₃ +C ₄	22.59	22.55	21.70	24.38	23.89
总 C ₅	8.09	7.35	7.10	6.64	7.96
<i>i</i> -C ₄	4.47	4.33	4.43	4.70	4.81
<i>i</i> -C ₅	5.77	5.26	5.07	4.68	5.65
<i>i</i> -C ₄ + <i>i</i> -C ₅	10.24	9.59	9.50	9.38	10.49
<i>i</i> -C ₄ / <i>i</i> -C ₅	1.80	0.89	0.77	1.64	1.83
<i>i</i> -C ₄ /总 C ₄	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
<i>i</i> -C ₅ / <i>i</i> -C ₄	2.93	1.72	1.08	2.47	3.04
<i>i</i> -C ₅ /总 C ₅	0.71	0.71	0.71	0.70	0.71
汽油辛烷值					
MON	81.6	82.0	81.2		81.2
RON	94.4	94.6	94.0		93.9

(二) MIO 工业用催化剂及运转结果

MIO 工业用催化剂的牌号为 RFC, RFC 催化剂的物化性质见表 5-23。

1995 年 MIO 技术首次在兰州炼油化工总厂进行工业试验, 工业试验原料的性质见表 5-24。

表 5-23 RFC 催化剂的性能

操 作	FCC 回炼	MIO-2 回炼	MIO-1 单程
催化剂	LB-1	RFC	RFC
催化剂含量/%	100	95	90
金属含量			
V/($\mu\text{g/g}$)	4 500	3 409	3 151
Ni/($\mu\text{g/g}$)	1 700	1 560	1 561
Ni+V/($\mu\text{g/g}$)	6 200	4 969	5 011
物理性质			
孔体积/(cm^3/g)	0.23	0.18	0.19
比表面积/(m^2/g)	117	124	126
微反活性/%	68	61	63
比表面积(沸石) 比表面积(基质)	1.72	2.03	2.00

表 5-24 工业试验原料的性质

试 验 方 案	FCC(回炼)	MIO-2(回炼)	MIO-1(单程)
密度(20℃)/(g/cm^3)	0.878 8	0.889 8	0.891 5
渣油掺入量(质量分数)/%	22.0	23.0	27.0
馏程(体积分数)/%			
<350℃	21.0	14.9	12.5
>500℃	25.0	37.0	33.0
康氏残炭/%	3.1	3.1	3.3
Ni/($\mu\text{g/g}$)	4.3	2.7	2.9
V/($\mu\text{g/g}$)	6.3	5.7	7.1
烃族组成(质量分数)/%			
饱和烃	64.0	61.5	62.2
芳烃	22.1	21.8	23.2
胶质	13.8	15.7	13.8
沥青质	0.1	1.0	0.8

工业试验结果见表 5-25。

表 5-25 MIO 工业试验结果^c

工艺操作方式	FCC 回炼	MIO-2 回炼	MIO-1 单程
产品产率/%			
C ₂ 以下	3.45	2.76	2.15
C ₃ ~C ₄	13.53	30.23	25.72
汽油	43.62	40.75	39.97
柴油	30.46	18.37	17.46
重油	1.08		7.09
焦炭	7.40	7.66	6.35
损失	0.46	0.52	0.45
转化率	68.46	81.93	74.64
产品性质			
汽油辛烷值(RON/MON)	90/79	94.6/81.5	93.2/81.2

续表

工艺操作方式	FCC 回炼	MIO-2 回炼	MIO-4 单程
柴油十六烷值	36	27	26.5
烯烃产率 %			
C ₃	4.30	10.23	9.40
i-C ₄	1.46	4.82	3.97
i-C ₅	2.11	5.36	5.25
选择性 %			
异构烯烃	3.57	10.18	9.22
丙烯+异构烯烃	7.87	20.41	18.62

① 表中%均为质量分数。

从表 5-25 可以看出, MIO 技术与 FCC 相比异丁烯、异戊烯的产率增加了 2.85 倍, 汽油辛烷值增加了近 5 个单位, 因此, MIO 技术可以获得很高的异构烯烃产率和汽油辛烷值。

五、CPP、HCC 催化剂

1. CPP 催化剂^[12]

在 DCC、MGG 等技术顺利工业化之后, RIPP 又研究成功了用于生产乙烯、丙烯的 CPP 技术。正如前述中谈到的, 蒸汽裂解以自由基机理为主, 裂解产物中乙烯约是丙烯的二倍, 而 DCC 等催化裂解反应过程以正碳离子反应机理为主, 产物中乙烯、丙烯的分布相反, 丙烯约是乙烯的二倍。在石油化学工业中, 乙烯的需求量大于丙烯, 为了多产乙烯, CPP 的反应温度比 DCC 高, 但低于蒸汽裂解。

为了增加乙烯、丙烯的产率, CPP 催化剂应具有对烃类大分子较强的裂解能力、较低的氢转移活性和生成正碳离子的能力等。经过研究筛选, CPP 催化剂的活性组分是含稀土五元环高硅沸石或层柱黏土分子筛, CPP 催化剂的基质是高岭土, 黏结剂是氧化铝。

CPP 催化剂的制备方法与 FCC 催化剂类似。CPP 催化剂的物化性质见表 5-26。

表 5-26 催化剂物化性质^①

化学组成/%		堆比重/(g/mL)	0.8
Al ₂ O ₃	50.7	磨损指数/(%/h)	1.0
Na ₂ O	0.08	筛分组成/%	
物理性质		0~40μm	23.5
孔体积/(mL/g)	0.24	40~80μm	70.5
比表面积/(m ² /g)	117	>80μm	6.0

① 表中%均为质量分数。

CPP 催化剂评价结果见表 5-27。

表 5-27 催化剂评价结果

反应温度/℃	680	700	720	780
剂油比	10:1	10.0:1	5.4:1	5.4:1
水油比	0.8:1	0.8:1	2.0:1	0.5:1
重时空速/h ⁻¹	10.0	10.0	30.6	34.5
产物收率(质量分数)%(对原料油)				
裂化气	64.07	69.12	63.04	63.77
其中, 乙烯	17.53	20.93	24.50	24.75

续表

丙烯	23.14	20.77	14.07	13.46
丁烯	11.19	10.48	13.53	10.38
C ₅ 液体	31.53	25.20	30.35	27.28
焦炭	4.40	5.68	6.61	8.95

从表 5-27 结果可以看出, 在反应温度低于 700℃ 时, CPP 反应产物中乙烯和丙烯产量相差不多, 说明在此条件下, CPP 反应过程中自由基机理和正碳离子机理同时起作用, 两者的贡献相近, 而反应温度高于 720℃ 时, 反应产物中乙烯的数量几乎是丙烯的二倍, 说明此时的反应过程以自由基机理为主, 实际是催化热裂解的过程。

CPP 技术由于反应温度比蒸汽裂解低, 因此能耗也低。CPP 采用 FCC 相似的工艺和设备, 由于 FCC 技术比较成熟, 并具有易大型化和连续化的特点, 用于生产乙烯、丙烯合适。估计工业化时, 化学工程方面的问题不会是障碍。

2. HCC^[13]

蒸汽裂解制乙烯、丙烯技术, 当使用重质油为原料时, 炉管易结焦, 不能正常生产, 大多数蒸汽裂解装置都以石脑油, 甚至乙烷、丙烷等轻烃为原料, 预计随着全世界石油化学工业的发展, 将会出现石脑油短缺的局面。洛阳石化工程公司 (LPEC) 研究开发的以重质油为原料生产乙烯、丙烯的 HCC 技术, 对石油化学工业未来的发展有一定的作用。HCC 采用与 FCC 相似的反应器, 已完成中试, 正准备工业放大试验。

(1) HCC 采用有催化活性的接触剂作为裂解反应的热载体和催化剂。

接触剂的组成 (质量分数) 是: SiO₂ 30%~90%, Al₂O₃ 20%~70%, 接触剂如采用碱金属或碱土金属氧化物作组分时, 其含量为 0.5%~30.0%, 接触剂如采用八面沸石作为组分时, 其含量为 1%~30%。

(2) HCC 接触剂的制法 以 SiO₂-Al₂O₃ 为主要组分时, 接触剂的制备方法如下:

① 先将 SiO₂-Al₂O₃ 组分 (如高岭土等) 加上分散剂和水进行打浆, 然后进行喷雾干燥成型, 再于 758~1350℃ (最好为 900~1200℃) 的高温下进行焙烧, 制得成品接触剂;

② 当接触剂中还采用 MgO、CaO、BaO 等其他金属氧化物或八面沸石组分时, 可在上述打浆步骤中加入。

(3) 接触剂物化性质和反应评价结果 按前述方法制备的接触剂 B、C、D 的组成, 物化性质及反应评价结果见表 5-28、表 5-29。

表 5-28 不同接触剂的化学组成和物化性质^①

项 目		编 号		
		B	C	D
化学组成/%	Al ₂ O ₃	46	38	36
	BaO			
	Na ₂ O	<0.4	3.3	<0.2
	Fe ₂ O ₃	0.9	0.8	8.6
物化性质	比表面/(m ² /g)	19.3	49.1	63.2
	孔容/(mL/g)	0.07	0.11	0.14
	堆比/(g/mL)	0.86	0.90	0.89

续表

项 目			编 号		
			B	C	D
物 化 性 质	筛 分 组 成 %	0~20 μm	4.2	1.3	3.1
		20~48 μm	18.9	20.5	18.7
		48~80 μm	53.7	54.2	56.0
		>88 μm	23.2	24.0	21.4

① 表中%均为质量分数。

表 5-29 在不同接触剂上裂解制乙烯的结果

反应装置	固定流化床		
	B	C	D
接触剂型号			
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	780	780	775
接触时间/s	0.18	0.18	8.57
烯烃产率分布(质量分数)/%(对原料)			
C_2H_4	24.90	24.45	22.81
C_3H_6	8.69	9.17	10.70
C_4H_8	2.36	2.89	5.68
焦炭	11.4	6.1	13.1
$\text{C}_2 + \text{C}_3 + \text{C}_4$	35.95	36.51	39.19

从表 5-29 可以看出, HCC 技术反应温度高于 770°C , 反应产物以乙烯为主, 可以推测在 HCC 过程中, 烃分子裂解以自由基机理为主。HCC 技术的另一个特点是接触剂在高温和水蒸气作用下不发生破裂粉碎, 这是 HCC 技术与沙子炉裂解的主要差别之一。

参 考 文 献

- 1 侯祥麟. 中国炼油技术. 北京: 中国石化出版社, 1991
- 2 陈俊斌, 曹汉昌. 催化裂化工艺与工程. 北京: 中国石化出版社, 1995
- 3 侯祥麟. 中国炼油技术新进展. 北京: 中国石化出版社, 1998
- 4 CN 1043520A
- 5 CN 1102431A
- 6 CN 1093101A
- 7 CN 1072203A
- 8 CN 1085825A
- 9 CN 1099788A, CN 1143666A
- 10 CN 1103105A, CN 1145396A
- 11 CN 1083092A
- 12 CN 1069016A

第三节 催化重整

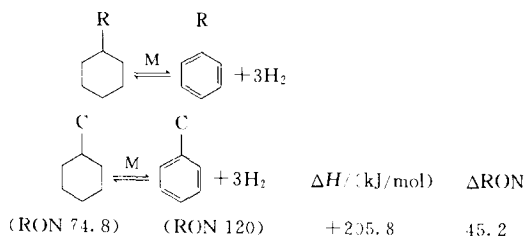
催化重整是将石油中的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{11}$ 石脑油馏分, 在一定操作条件下, 通过催化剂转化成

芳烃或高辛烷值汽油的技术。催化重整生产的汽油，辛烷值（RON）可达 100 以上，而且，汽油的其他质量指标也很优良，是优质汽油的主要组分。因此，催化重整是炼油工业最重要的技术之一。催化重整用于生产芳烃，不仅芳烃的质量优于其他方法，而且具有成本低、来源广等优点。很多企业将催化重整用于生产大量的芳烃，是生产对二甲苯（生产聚酯的原料）、邻二甲苯（生产增塑剂等的原料）、苯等所谓芳烃联合装置的核心部分。

一、催化重整化学反应

催化重整的化学反应归纳起来主要有以下几种（式中 M 为金属功能，A 为酸性功能）。

1. 六元环烷烃脱氢

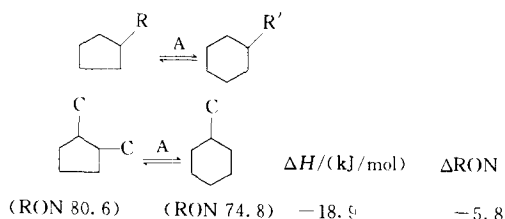


在所有的重整反应中，六元环烷烃脱氢反应速度最快，而且能充分转化成芳烃，是重整的最基本反应。此反应为高吸热反应。

2. 异构化反应

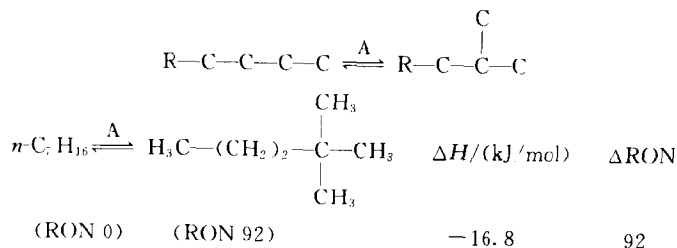
催化重整中异构化反应有两种情况：一种是五元环烷烃异构化成六元环烷烃；一种为直链烷烃的异构化。

(1) 五元环烷烃的异构化：



五元环烷烃在异构化转化成六元环烷烃的同时也发生较多的开环反应，转化成烷烃。

(2) 直链烷烃的异构化：



异构化反应是弱的放热反应。

3. 烷烃的脱氢环化反应

7. 积炭反应

烃类的深度脱氢，生成烯烃和二烯烃，烯烃进一步聚合及环化形成稠环芳烃，吸附在催化剂上，最终转化成积炭而使催化剂失活。

二、重整反应的热力学和动力学特征

在重整反应中，由于原料油的组成复杂，不可能逐一研究其反应过程的特性。现将有代表性的 C₆ 烃类在 500℃ 时转化的热力学数据和相对反应速率列入表 5-30 和表 5-31 中加以说明。

表 5-30 C₆ 烃类的几种反应热力学数据

反 应	K(500℃, atm)	ΔH/(kJ/mol)
环己烷 ⇌ 苯 + 3H ₂	6 × 10 ⁵	221
甲基环戊烷 ⇌ 环己烷	0.086	-16.0
正己烷 ⇌ 苯 + 4H ₂	0.78 × 10 ⁵	260
正己烷 ⇌ 2-甲基戊烷	1.1	-5.9
正己烷 ⇌ 1-己烯 + H ₂	0.037	130

注：1atm = 101.325Pa。

表 5-31 催化重整反应的相对反应速率

反 应	相对反应速率		反应速率的 相对比较
	C ₆	C ₇	
六元环烷脱氢	100	120	最快
五元环烷的异构脱氢	10	13	快
烷烃及环烷异构化	10	13	快
烷烃加氢裂化	3	4	慢
环烷开环	5	3	慢
烷烃脱氢环化	1	4	最慢

从表 5-30、表 5-31 可以看出，六元环烷烃脱氢是催化重整反应中最基本的反应，它的平衡常数最大，反应速度最快。温度提高时，苯产量增加，氢分压降低对苯的生成也有利。所以，从平衡观点来看，高温低压对生成苯最有利，但在工业生产上温度和压力都有一定的限度。

甲基环戊烷异构成环己烷的平衡常数很低，其结构较环己烷稳定，难于转化，但环己烷生成苯时平衡常数很大，当环己烷一旦生成，即转化成苯，系统中环己烷的浓度很低，有利于甲基环戊烷异构反应的进行。

烷烃的脱氢环化是强烈的吸热反应。平衡常数也很大，但此反应的反应速度很低。随着烷烃分子碳数的增加、温度的提高和压力的降低，反应速率提高。

烷烃异构化反应是轻度的放热反应，其平衡常数较小。温度和压力对烷烃异构的影响较小。

烷烃脱氢生成烯烃，在重整条件下，它作为中间产物出现，在重整生成油中很少。

烷烃的加氢裂化，如正庚烷，700K 反应热为 -58.3kJ/mol，为放热反应，化学平衡常数较大，800K 时为 1.76×10^3 ，但反应速度较慢，温度和氢分压的提高，有利于反应的进行。

催化重整工业装置通常有四个（或四段）反应器。重整反应在反应器内进行的情况一般

如表 5-32 和图 5-20 所示。其中反应器进出口的温降，依所用原料油及特定的反应条件不同而有所差异。重整典型工艺流程见图 5-21。

表 5-32 重整装置各反应器内主要反应及温降

反应器名称	主要反应	组成变化	温降 / °C
第一反应器	六元环烷脱氢, 烷烃异构	环烷烃下降多, 芳烃有增加	70~80
第二反应器	环烷脱氢, 五元环烷异构脱氢及开环 C ₇ 烷烃裂解	环烷烃继续下降, 芳烃有增加, C ₅ ~C ₆ 有增加	30~40
第三反应器	烷烃脱氢环化, 加氢裂化	C ₇ 烷烃减少, 芳烃增加	15~25
第四反应器	烷烃脱氢环化, 加氢裂化	C ₅ ~C ₆ 先增加, 后略有下降, 芳烃增加	5~10

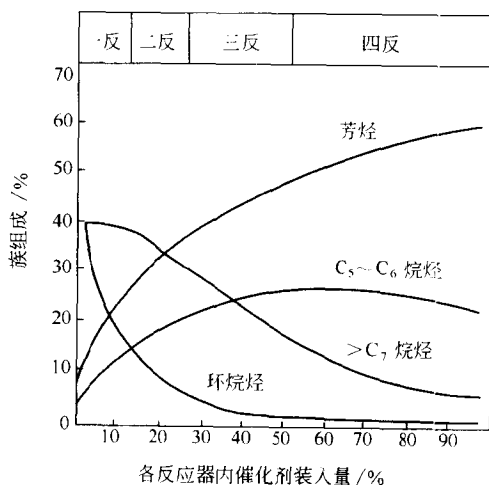


图 5-20 重整装置各反应器内烃组成 (质量分数) 的分布

催化剂: Pt-Ir-Al-Ce/ γ -Al₂O₃; 第四反应器压力: 1.3MPa;

第四反应器入口温度: 502°C; 质量空速: 1.93h⁻¹

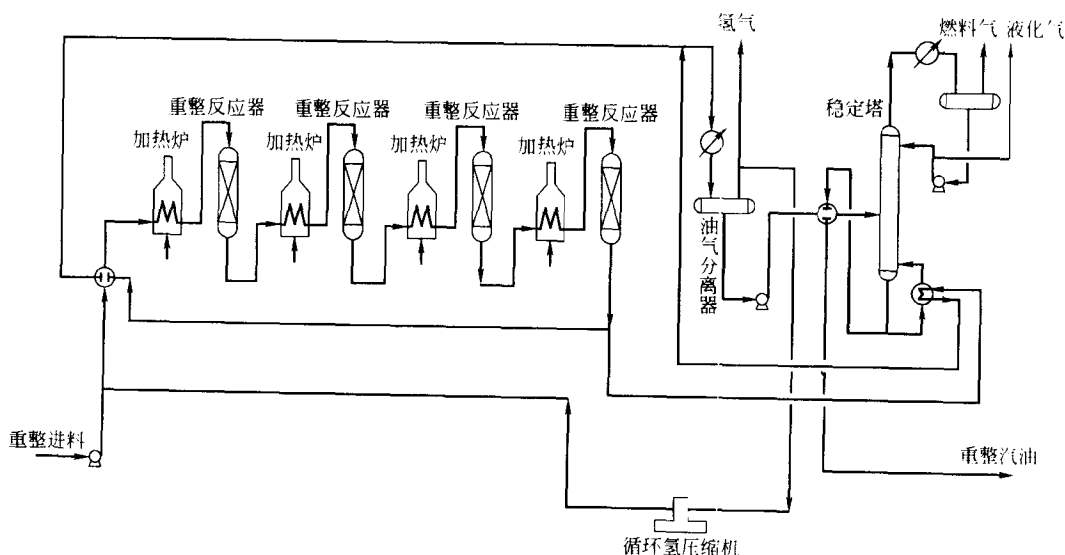


图 5-21 重整典型工艺流程

三、影响重整反应的主要因素

除了催化剂以外，影响重整反应的主要因素有以下几项。

1. 原料油

我国炼油厂重整原料油一般为直馏石脑油，其中烷烃约占 45%~60%，环烷烃约占 30%~45%，芳烃一般不超过 10%，烯烃极少。

我国常用芳烃潜含量的多少来表示重整原料油的优劣。

三苯（苯、甲苯、二甲苯）芳烃潜含量

$$= C_6 \text{ 环烷} \% \times \frac{78}{84} + C_7 \text{ 环烷} \% \times \frac{92}{98} + C_8 \text{ 环烷} \% \times \frac{106}{112} + \text{芳烃}$$

（苯、甲苯和 C₈ 芳烃）%

也有用芳烃收率指数（N+2A）来表示重整原料油的优劣。N 为环烷烃含量，A 为芳烃含量。（N+2A）大，生成的芳烃就多。

由于原料油中芳烃收率指数（N+2A）或芳烃潜含量的不同，在一定反应条件下，重整生成油的芳烃产率、辛烷值和液体收率有很大差别。见图 5-22、图 5-23 和图 5-24。

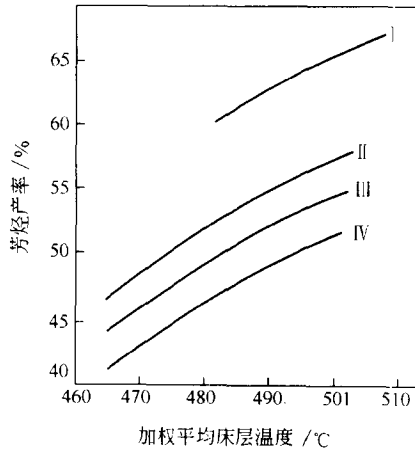


图 5-22 不同原料油反应温度与芳烃产率（质量分数）的关系

I — N+2A=73.10%；II — N+2A=60.4%；III — N+2A=57.4%；IV — N+2A=55.6%

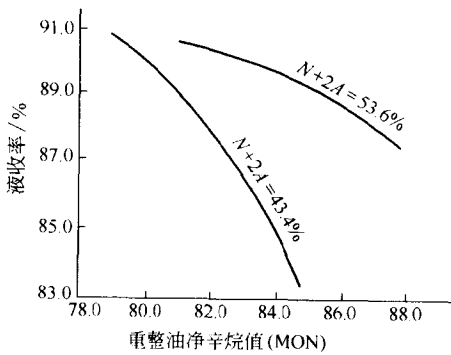


图 5-23 不同原料油重整油辛烷值与液收率（质量分数）的关系

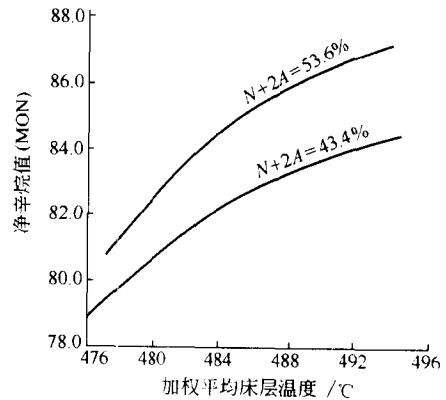


图 5-24 不同原料油反应温度与重整油辛烷值的关系

原料油中轻重组分含量的多少与馏程有关。重整原料油馏程可根据目的产品的要求进行选择。

为了防止重整催化剂中毒，重整原料油中杂质含量（以质量计）一般要求如下：

硫	0.5×10^{-6}	水	5×10^{-6}
氮	0.5×10^{-6}	砷	1×10^{-6}
氯	1×10^{-6}	铅、铜等	20×10^{-6}

2. 反应温度

反应温度是控制产品质量和芳烃产率的重要参数。在工业上普遍采用反应器进口温度或床层加权平均温度来表示反应温度。

由于重整反应总的热效应是吸热反应，所以每个反应器都有温降。反应器总温降大时，一般认为催化剂活性好。温降以第一反应器最大，因为最容易反应而且热效应最大的环烷脱氢反应主要在第一反应器内进行。最后反应器温降最小，因为最难反应的烷烃脱氢环化反应和加氢裂化反应主要在其中进行，两反应的转化率均较低，而且热效应相反，热量相互抵消。

重整催化剂可在不同温度下操作，高温有利于芳烃的生成和辛烷值提高。但高温也加速副反应的进行，使生成油收率降低，如图 5-25、图 5-26、图 5-27 所示。其试验条件如下：

催化剂 Rt-Re 催化剂

原料油

原料油 A 大庆 80~160℃ 直馏石脑油

原料油 B 新疆、长庆原油混炼，80~170℃ 直馏石脑油

原料油 C 新疆、长庆原油混炼，60~130℃ 直馏石脑油

反应条件

压力（表）/MPa	1.57
空速（体积）/h ⁻¹	2.0
气油比（体积）	1 200

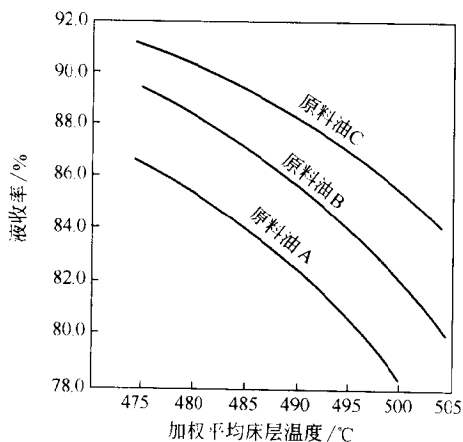


图 5-25 反应温度对液收率（质量分数）的影响

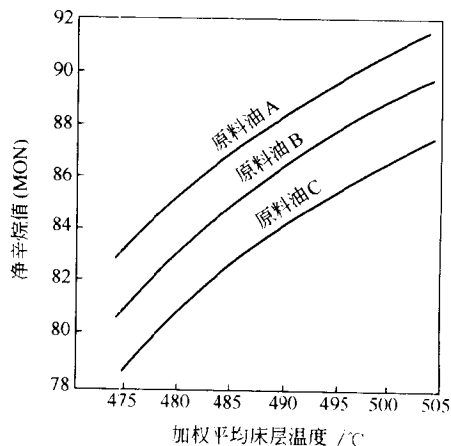


图 5-26 反应温度对重整油辛烷值的影响

3. 进料空速

空速对芳烃转化率（芳烃产率与芳烃潜含量之比）的影响随反应深度的增加而增加。当芳烃转化率低于 100% 时，主要是环烷脱氢生成芳烃，而脱氢反应很快，控制因素是热量的

供应，如空速变化不大时，它对芳烃转化率的影响不大。如图 5-28 所示。但芳烃转化率大于 100% 后，有一部分芳烃是由烷烃脱氢环化反应而得，空速的影响就明显。如图 5-29。

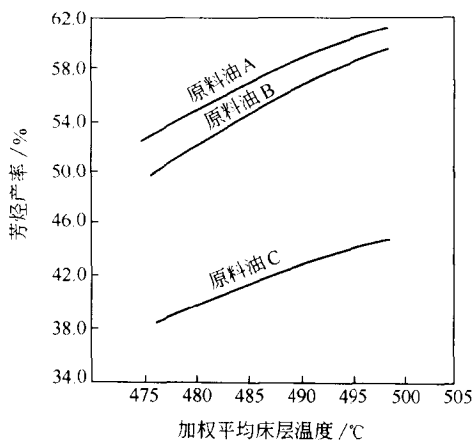


图 5-27 反应温度对芳烃产率（质量分数）的影响

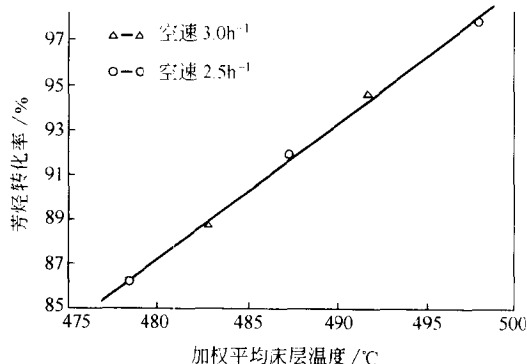


图 5-28 低转化率条件下空速对芳烃转化率（质量分数）的影响

以中原原油石脑油为例。馏程为 65~170℃，总芳烃潜含量为 51.7%，反应压力为 1.5MPa，空速的影响见图 5-30、图 5-31。

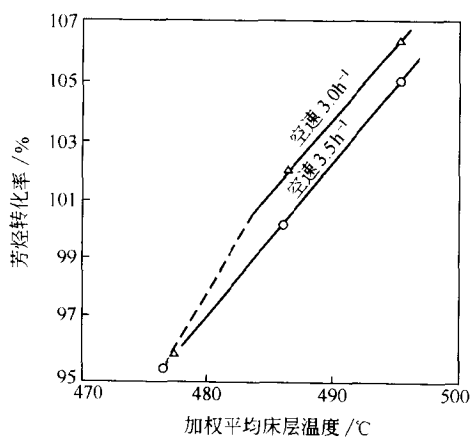


图 5-29 高转化率条件下空速对芳烃转化率（质量分数）的影响

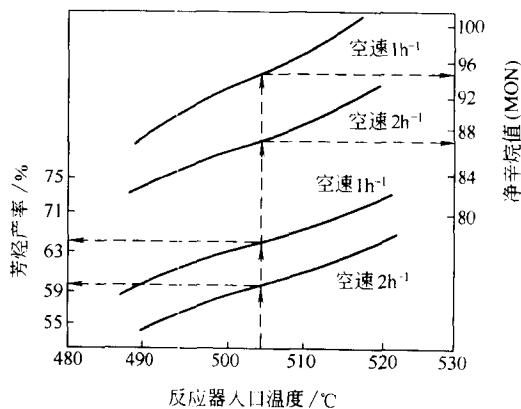


图 5-30 不同空速下温度与辛烷值及芳烃产率（质量分数）的关系

4. 反应压力

反应压力影响生成油的收率、芳烃产率、汽油质量和操作周期。在工业装置上，一般以最后一个反应器进口压力代表反应压力，也有用加权平均压力表示反应压力的。低压有利于环烷脱氢和烷烃的脱氢环化，并减少加氢裂化反应。随着反应压力降低，生成油的收率和芳烃产率增加。如图 5-32 所示。但压力降低，催化剂上积炭加快，会缩短开工周期。提高反应压力有利于加氢裂化反应，生成油收率降低，但积炭减少，开工周期加长。在不同压力下，反应温度与生成油收率、芳烃产率、辛烷值与液收率（质量分数）乘积及循环氢纯度等关系见图 5-33、图 5-34。

5. 氢油比

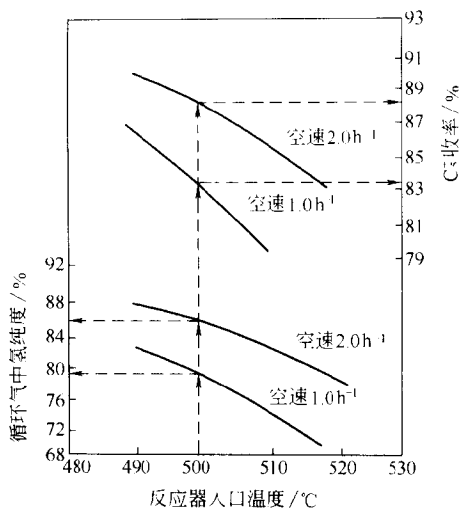


图 5-31 不同空速下温度与 C_5^+ 收率 (质量分数) 及循环气中氢浓度的关系

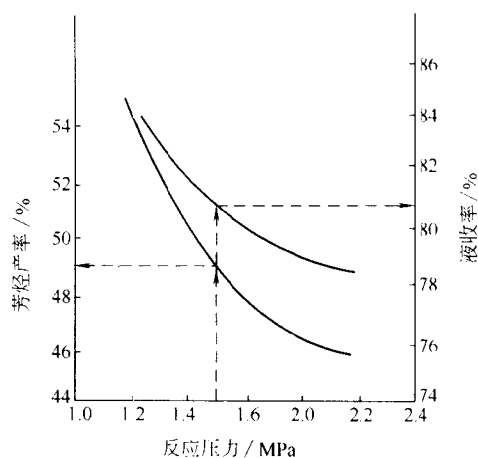


图 5-32 反应压力与芳烃产率及液收率 (均为质量分数) 的关系

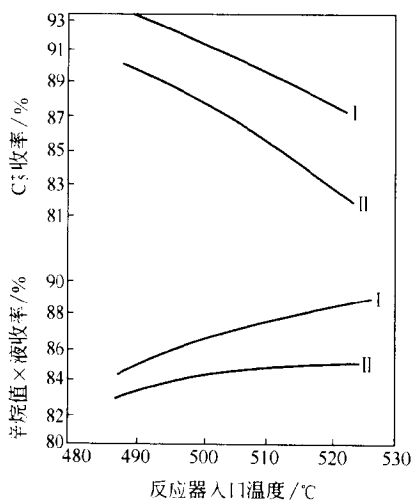


图 5-33 不同压力下与 C_5^+ 收率及辛烷值×液收率的关系 (Pt-Sn 催化剂)

- I 压力 0.9MPa, 空速 $2.0h^{-1}$;
- II 压力 1.5MPa, 空速 $2.0h^{-1}$

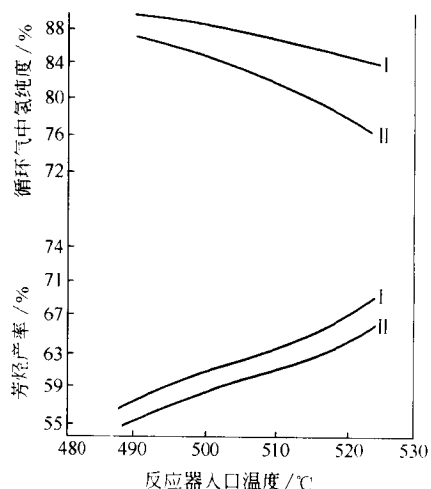


图 5-34 不同压力下温度与循环气中氢浓度及芳烃产率的关系 (Pt-Sn 催化剂)

- I 压力 0.9MPa, 空速 $2.0h^{-1}$;
- II 压力 1.5MPa, 空速 $2.0h^{-1}$

氢油比大, 氢分压高, 能降低催化剂的失活速率, 提高催化剂的稳定性, 延长催化剂的寿命, 而对生成油的性质影响不大。降低氢油比, 氢分压降低, 有利于烷烃的脱氢环化和环烷脱氢, 但积炭加快, 缩短开工周期。氢油比降低则能耗降低。随着氢油比的增加, 所带入到反应器内的热量也增加, 因此加权平均床层温度增加。见图 5-35。

四、催化重整催化剂的特性及作用

催化重整过程是在催化剂的作用下烃类分子结构重新排列的过程。在此过程中有环烷脱氢、五元环烷异构成六元环烷、烷烃脱氢环化以及烷烃异构化等反应。这 4 类反应中, 前 3 类反应可以生成芳烃, 同时也可使汽油辛烷值提高; 烷烃异构化则可提高辛烷值。因此, 这

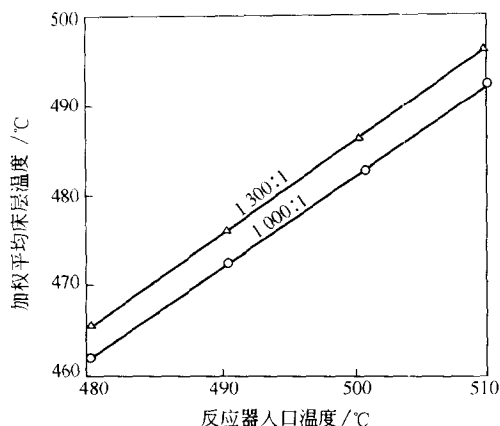


图 5-35 汽油比对加权平均床层温度的影响

4 类反应均属于重整过程中有利的反应。此外，在重整过程中还有加氢裂化、氢解及积炭反应，这 3 类反应在重整过程中则为不利的反应，必须设法抑制。在上述的诸反应中，有的反应主要在金属中心上进行，如脱氢和氢解；有的则主要在酸性中心进行，如烷烃异构化及加氢裂化等；还有的则需要两类中心的相互配合作用下进行，如脱氢环化等。因此，重整催化剂必须具有双功能，而且在反应过程中金属功能与酸性功能要有机地配合。烃类分子在催化重整过程中交替地在催化剂的金属中心和酸性中心上进行反应，总的反应速率取决于该过程中各个步骤的反应速率。其中最慢的步骤将起决定性作用。所以，重整催化剂的双功能必须调配好，才能取得满意结果。

从单铂催化剂发展为双、多金属催化剂，主要目的是为了改善催化剂活性中心的性质，使其更有利于提高催化剂的活性、选择性和稳定性。目前国内外已工业化的双、多金属催化剂有 3 大系列，即 Pt-Re、Pt-Sn 及 Pt-Ir 系列。对于重整催化剂中第二金属组元 Re、Sn 或 Ir 的作用有各种解释。有人从电子因素上考虑第二组元的作用，认为第二组元与 Pt 形成合金或簇团，改变了铂金属活性中心的性质，即改变了铂原子周围电子的分布，从而对重整反应的活性、选择性甚至稳定性产生影响。有人则认为第二组元 Sn 或第二组元 Re 经硫化后生成的 Sn-S 或 Re-S 引入到催化剂内，会使铂原子簇团稀释，而一些积炭反应常常需要在多个相互邻近铂原子所构成的多位中心上进行，第二金属组元引入可以稀释这些多位中心，从而也就抑制了积炭反应。持以上观点的，基本上是考虑第二金属组元可以被还原为金属态。目前也有些人认为在载体的作用下，第二金属组元并没有被还原为零价金属态，而铑是以 Re^{4+} 存在，锡则以 Sn^{2+} 或 Sn^{4+} 价态存在，锡作为氧化态与载体相互作用从而改变载体的酸性。总之，引入第二金属组元 Re、Sn 或 Ir 都明显地具有提高稳定性的作用。但是由于 Re 或 Ir 组元的裂解性能较强，引入后必须经过适当硫化才能使催化剂的选择性不受损伤。而 Sn 组元引入时就不需要硫化，它的引入对催化剂的活性稍有抑制，但催化剂的选择性好，尤其是在低压高温条件下具有较好的稳定性。

重整催化剂的酸性功能主要靠 Al_2O_3 载体提供，即在 Al_2O_3 表面上相邻近的 OH 基在焙烧过程中形成氧桥，通过极化作用可以产生酸性。

有卤素组元（如 F 或 Cl 组元）存在时，将加强这种极化作用，因此直接影响催化剂的酸性。重整催化剂中引入第二金属组元时，也可能影响酸性，如 Pt/ Al_2O_3 引入 Sn 后，可

以在总酸性不变的情况下减少强的酸性中心。

重整催化剂上金属中心与酸性中心的调配，是保证催化性能的非常重要的环节。金属功能过强，很容易生成积炭，造成催化剂失活，致使催化剂的稳定性下降，也会造成氢解反应增加，液体收率下降，催化剂的选择性变差。而且氢解反应是强放热反应，新鲜催化剂在其金属活性过高时，如未经预硫化就会造成超温，使催化剂受到损伤。若催化剂上酸性功能太强，则加氢裂化反应加剧，烷烃或环烷烃的裂解反应增加，也会使液体收率下降，使环烷烃或烷烃转化为芳烃的选择性下降。同时，酸性功能强的催化剂同样地会促使积炭前身物在酸性中心上结焦，而使催化剂的稳定性降低。因此在催化剂的制备及使用中要认真地考虑双功能的平衡问题。

五、重整催化剂的制备

重整催化剂是双功能催化剂，其金属功能是由载体上的金属组元提供，而酸性功能则由含卤素的氧化铝载体来提供。高质量的重整催化剂的制备，其关键就是使双功能充分发挥彼此的协调配合，最早研究的重整催化剂就是具有金属功能及酸性功能的两种物料机械混合以达到重整反应的目的。目前制备负载型金属催化剂的方法很多，常用的有浸渍法、离子交换法、共沉淀法等。无论采用哪种方法，载体的选择都是非常重要的。由于载体的作用已不单纯为一担载金属组元的场地，它还要提供酸性功能。在金属与载体的强相互作用下，载体还直接影响金属功能的发挥。所以要想得到高质量的催化剂，首先需要制备出高质量的载体，而且设法使金属组元按所需的状态高度分散在载体表面上。

1. 载体的制备

一个最佳的载体应具有以下多方面的性能：有合适而稳定的晶相结构；有足够大的比表面和适宜的孔分布；应能确保金属活性组元高度分散，使活性组元沿颗粒径向分布以及内表面的分布全要合乎要求，对重整催化剂来讲要求均匀分布；有高机械强度及热稳定性；能确保催化剂颗粒内及颗粒间有良好的传热和传质性能；载体的粒度适宜，在移动床使用时要具有最小的流体流动阻力。

我国重整催化剂曾选用 η - Al_2O_3 作载体，其比表面高、酸性强，但可见孔径小，热稳定性差。虽然它的比表面高，保持氯能力较好，而且酸性强，初活性较高，但是在高苛刻条件下操作时，由于载体的热稳定性差，失活较快，尤其是经过多次再生后，比表面积下降较多。现一般选用 γ - Al_2O_3 作载体，在新鲜状态下 γ - Al_2O_3 的比表面略低于 η - Al_2O_3 ，保持氯的能力上也较 η - Al_2O_3 差一些；但经过多次再生后，比表面下降甚微，催化剂的稳定性较好。此外，从孔径分布看， γ - Al_2O_3 的可见孔径比 η - Al_2O_3 大，孔结构稳定性也好。这两类氧化铝都是由氢氧化铝高温焙烧脱水制成， α -单水氧化铝经脱水可得 γ - Al_2O_3 ，而 β -三水氧化铝经脱水则得 η - Al_2O_3 。因此在氧化铝制备中，有效地控制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶相的生成，焙烧后才可得所需的氧化铝晶型。我国重整催化剂制备氧化铝的方法大体有如下几种。

(1) 铝盐与碱中和高温成胶法 制备流程见图 5-36。

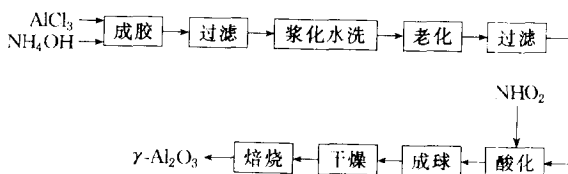


图 5-36 铝盐与碱中和高温成胶法制备流程

在高温成胶时要控制好反应温度、反应物浓度及 pH 值等。因为氯化铝与氢氧化铵进行中和成胶时, 首先形成 30~50nm 大小的氢氧化铝无定形凝胶, 其中也存在薄水铝石的微晶, 将这种凝胶在一定温度下老化, 它可以转化为 β -三水氧化铝或 α -单水氧化铝。铝盐溶液与氨水中和生成凝胶时, 只有始终维持在较高温度 (大于 70°C 即高温成胶法), 胶体经反复过滤、洗涤、老化、成型、干燥后才可能生成 α -单水氧化铝, 经 500~600°C 焙烧, 则得 γ - Al_2O_3 。若中和温度不高, 老化温度在 400°C 左右时, 就可能生成 β -三水氧化铝, 经焙烧则得 η - Al_2O_3 。由于在浆化水洗及老化过程中同样地要进行相变, 而且从一级粒子向二级粒子转化, 相互结合脱水时就有孔形成, 所以老化温度及老化 pH 值对晶相的生长以及对载体孔结构的形成也十分重要。老化后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 先经过滤, 其滤饼可以进行酸化滴球。即将 HNO_3 加入浆液中使其黏度达到一定要求, 然后在油氨柱内成球。凝胶状小球经干燥、焙烧, 即可得到所需氧化铝载体。另外也可将老化后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浆液先经喷雾干燥, 然后挤条成型或压片成型, 再经干燥、焙烧即得所需载体。用此类方法制得的 γ - Al_2O_3 小球载体, 主要性能见表 5-33、表 5-34 及表 5-35 所示。

表 5-33 载体晶相及杂质分析

载体名称及制备方法	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 差热特征峰/°C	Al_2O_3 晶相	Al_2O_3 中杂质/ $\times 10^{-6}$			
			Fe	Si	Na	Cu
γ - Al_2O_3 (高温成胶法)	445~455	γ	110	110	58	9
γ - Al_2O_3 (铝溶胶法柱法)	485~495	γ	50	420	8	7
γ - Al_2O_3 (高碳烷氧基铝水解法)	490~500	γ	11	50	6	5
γ - Al_2O_3 (三异丙氧基铝水解法)	约 479	γ	97	110	5	2
γ - Al_2O_3 (铝盐与碱中和法)	---	η	160	530	40	9

表 5-34 载体的酸性表征^①/mV

载体	脱附时间/min				
	0	2	5	10	30
γ - Al_2O_3 (铝基铝水解法)	700	340	285	255	210
γ - Al_2O_3 (铝溶胶油柱法)	765	395	340	290	230
γ - Al_2O_3 (铝盐与碱中和法)	1082	607	527	457	357

① 氨吸附差热法。

表 5-35 载体的孔结构 (低温氮吸附测定)

载体制备方法	Al_2O_3 晶相	堆积密度/ (g/cm^3)	比表面积/ (m^2/g)	孔体积/ (cm^3/g)	孔径分布、孔体积/%					可儿孔径/ nm	压碎强度/ (N/粒)
					2.0~3.0	3.0~4.0	4.0~5.0	5.0~10.0	>10.0		
					nm	nm	nm	nm	nm		
高温成胶法	γ	0.81	182	0.45	—	26.2	53.0	20.5	0.3	40	73.5
高碳烷氧基铝水解法	γ	0.81	188	0.48	4.0	38.4	52.5	5.0	—	42	
铝溶胶油柱成球法	γ	0.55	199	0.82	—	10.6 ^①	10.6 ^①	89.4	—	76	
三异丁丙氧基铝水解法	γ	—	182	0.52	12.4	17.1	15.9	54.2	0.4	—	

① 为 3.0~5.0nm 孔分布。

(2) 铝溶胶油柱成型法 高温成胶制备的载体, 杂质含量较高, 而且机械强度及热稳定性较差。连续重整工艺开发后, 催化剂要在反应器内或靠自身重力下移或靠气提升, 因此对催化剂的粒度及磨损强度均有较高要求。铝溶胶油柱成型法可以较好地解决这方面的问题, 其主要流程见图 5-37。

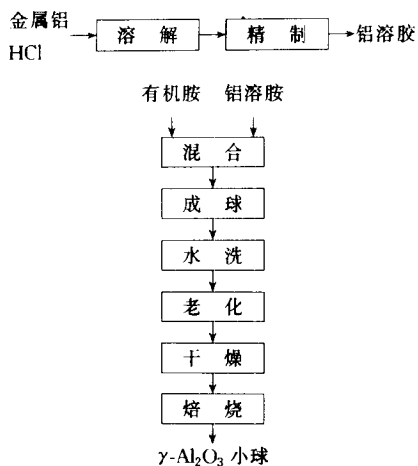


图 5-37 铝溶胶油柱成型法制备流程

流程中前一部分为铝溶胶的制备。为了获取高纯氧化铝小球，在制备铝溶胶的过程中要多次精制脱铁。将铁含量合格的铝溶胶先与有机胺混合，然后滴入热油柱内成型。从油柱中形成的凝胶小球再经水洗老化，最后经过干燥和焙烧生产出合格的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小球载体。在此过程中要严格控制铝/氯比、胺/氯比、柱温及老化温度等，利用铝溶胶油柱成型方法生产的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的主要性能见表 5-33、表 5-34 及表 5-35。

(3) 低碳烷氧基铝水解法 我国制取高纯氧化铝的另一途径是用三异丙氧基铝水解的方法。即先将金属铝与异丙醇作用生成三异丙氧基铝，将此三异丙氧基铝进行水解，即生成高纯氢氧化铝，再经干燥、焙烧等步骤即可制得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。反应过程中副产物异丙醇可重复使用。其主要生产流程如图 5-38。

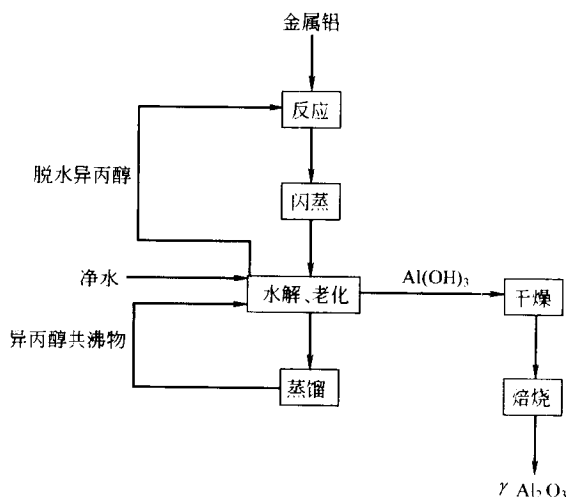


图 5-38 低碳烷氧基铝水解法制备流程

利用此方法所生产的氧化铝载体的性能见表 5-33 及表 5-35。

(4) 高碳烷氧基铝水解法 德国 Condia 公司采用正戊醇或正己醇与金属铝反应制得高碳烷氧基铝再将其水解得纯度较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，经焙烧后也可得到高纯度 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

国外出售的SB氢氧化铝粉就属于这类产品。利用这种方法制出的氧化铝载体，晶相纯度高，Si、Fe、Na、Cu等杂质含量低，孔径分布集中，孔半径在2.0~5.0nm的孔占总孔体积90%以上。该载体表面羟基分布适中，保持氯的能力较强。

利用烷基铝水解法制得的氧化铝，其性能见表5-33、表5-34及表5-35。从表5-34所列几种方法制出的氧化铝载体酸性比较可以看到，此方法所制载体与铝溶胶油柱成型制得载体，酸性相近，但低于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2. 金属组元的引入

当载体确定后，就要设法将金属组元如铂、铈、锡、铈等引入到催化剂。可以选用混捏、共沉淀、离子交换或浸渍等方法。浸渍法应用最普遍。它是将载体放置在含有预先计量好金属组元的溶液中进行。浸渍时须加入合适的竞争吸附剂，使活性组元能均匀分布于颗粒的各个部位。 H_2PtCl_6 在 Al_2O_3 载体上的浸渍是吸附浸渍，一般可用Langmuir等温吸附式表示，即

$$a_s = a_m \frac{bc}{1+bc}$$

式中 a_s ——活性组元在载体表面上的吸附量；

b ——吸附平衡常数；

c ——吸附时溶液浓度；

a_m ——载体表面上金属活性组元全部铺满情况下的吸附量。

当 $c \rightarrow 0$ ， $a_s = a_m bc = k_H c$

对于不同物质在同一载体上吸附时， k_H 常数也不一样。在用 H_2PtCl_6 与竞争吸附剂混合吸附时，竞争吸附剂要根据其 k_H 值认真选择，并调整其用量，以达到被浸渍的活性组元均匀分布，并达到预期浸渍量。

浸渍后的催化剂还要经过干燥焙烧和还原步骤。在干燥过程中同样地要防止载体上所吸附的金属活性组元再次迁移，而造成金属组元分布的不均匀。因此对于干燥温度、介质和干燥速率等方面均要认真考虑。干燥温度一般选在100~120℃左右。干燥后的催化剂要进行焙烧，其目的是使浸渍上的金属盐类转化为相应的氧化物，如 PtO_2 ，以便使其还原为具有活性的金属组元；与此同时，还可使载体表面上剩余的OH进一步脱水，并在焙烧过程中适当调节催化剂上氯含量。在焙烧过程中，不仅温度、时间会影响金属组元的分散，焙烧的气氛也很重要。制备催化剂过程中，采用水氯处理就是在焙烧时引入少量水汽及氯化氢蒸气，以调节催化剂上的氯含量，同时还可以增加金属组元的分散度。J. P. Bournonvills曾将仅经干燥就立即进行还原的催化剂及经干燥又经焙烧然后进行还原的催化剂，分别测定两者金属分散度，见图5-39。可以看到前者的金属分散度低于后者。不经焙烧的催化剂含有较多水分，会促使铂在高温下迁移而造成金属晶粒的聚集。另外，焙烧温度对还原后金属的价态也会产生影响，如铂铈催化剂的焙烧温度高于500℃时，铈的氧化物就很难被还原。不同的金属组元的焙烧温度也不相同。对铂铈催化剂，焙烧温度要求控制在427℃(800°F)以下，否则铈组元一旦生成 IrO_2 这类氧化物后，就很难还原高分散的铈。

焙烧后的催化剂在使用前还需还原，此步骤也可以在装置内进行。但还原用的氢气纯度要高（最好是用电解氢），氢气中含水量要小于 10×10^{-6} 。如氢气中含有微量氧，也要设法除掉，因为氧在还原的过程中生成水，这些水分会使还原过程中生成的金属晶粒聚集而降低

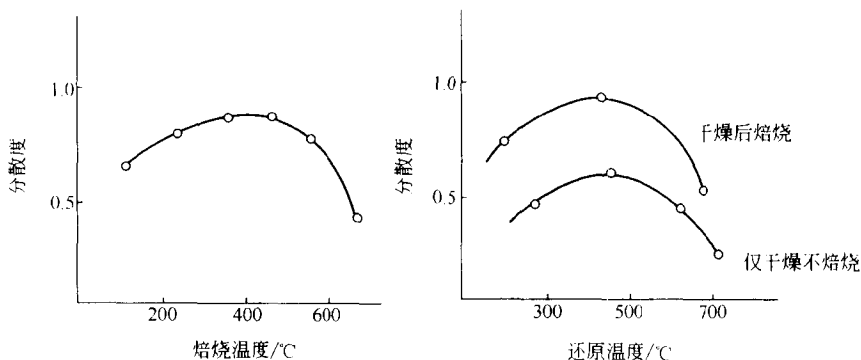


图 5-39 铂催化剂焙烧温度及还原温度对其金属分散度影响

焙烧条件：干空气，空速 2000h^{-1} ，时间 2h；还原条件：氢气，空速 2000h^{-1} ，时间 2h

活性。另外，还原时所用氢气应不含低分子烃类，因为低分子烃类会在新生的铂上加氢裂解，放出大量的热，致使催化剂表面局部超温。同时催化剂上积炭增加，活性下降，稳定性也要下降。还原时所用氢中，CO 及 CO_2 含量也要严格控制在 10×10^{-6} 以下。否则有可能生成羰基铂等化合物，而损伤催化剂的活性。

六、重整催化剂的品种、牌号

我国重整催化剂有单铂、铂铈、铂铼、铂锡几大系列，目前工业上使用的主要是铂铼、铂锡两个系列的催化剂，几种重整催化剂的主要组成见表 5-36。

表 5-36 近期开发的重整催化剂

类型	催化剂	组成(质量分数):%			形状	催化剂开发单位	工业化年份
		Pt	Re	Sn			
固定床	3741-2	0.52	—				1984
	CB-5	0.5	0.35		小球	FIPRR	1982
	CB-6	0.30	0.27		小球	RIPP	1986
	CB-7	0.21	0.42		小球	RIPP	1990
	3932	0.25	0.25		条形	RIPP	1995
	3933	0.21	0.46		条形	RIPP	1995
	CB-8	0.15	0.30		小球	RIPP	1996
	CB-9	0.25	0.25		小球	RIPP	1997
移动床	3861-I	0.37		0.30	小球	RIPP	1990
	GCR-10	0.29		0.23	小球	RIPP	1994
	3962	0.35			小球	RIPP	1996
	PS-V	0.29			小球	RIPP	1998

注：FIPRR 表示抚顺石油化工研究院，RIPP 表示石油化学科学研究所。

1. 单铂催化剂

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的单铂催化剂（工业牌号 3701 及 CB-3）自 1970 年开始在工业装置上使用以来，其活性、选择性及稳定性都比较好。它主要适用于较低苛刻条件下操作。如 CB-3 催化剂在压力 2.45MPa，温度 485~495°C，质量空速 $2 \sim 3\text{h}^{-1}$ 条件下进行重整反应，芳烃转化率可达 90%，循环氢纯度为 88%~90%，脱戊烷油收率为 85%~88%，催化剂寿命为 $60\text{m}^3/\text{kg}$ 左右，催化剂上积炭为 2%~4%。但这类催化剂在压力较低的情况下，如压

力为 1.47MPa 时进行操作，稳定性较差。

2. 铂铈催化剂

我国第一代铂铈催化剂的工业牌号为 3741 催化剂，其主要组成及物化性能见表 5-36。该催化剂是采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共浸铂及铈二组元制成的一个氟氯型重整催化剂，1974 年正式在工业装置上使用。在末反出口压力为 1.47MPa、温度在 490~500℃ 范围、液时空速为 2h^{-1} 的条件下，芳烃转化率约在 100% 以上。1982 年又开发了工业牌号为 CB-5 的铂铈钛催化剂，该催化剂采用高温成胶法制得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，为全氯型催化剂，其主要组成见表 5-36。CB-5 催化剂在工业上运转的结果表明，其活性、选择性和稳定性都比较好。

以胜利直馏油 60~130℃ 馏分为原料，在压力 2.06MPa、温度 490℃、空速 2.5h^{-1} 条件下 CB-5 与 3741 相比，芳烃产率相近，液体收率高 1%。与 CB-3 单铂催化剂相比，芳烃产率约高 2%，液体收率约高 1.5%。但是 CB-5 催化剂金属含量偏高。为了进一步降低铂用量，并在载体及制备技术等方面进行改进，1985 年开发出低铂铈双金属催化剂（工业牌号为 CB-6）。该催化剂选用的载体为高碳烷氧基铝水解法的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。催化剂具有较强的氯保持能力。此催化剂既可用于制取高辛烷值汽油，也可用于生产芳烃。CB-6 催化剂在工业装置上运转结果见表 5-37。

表 5-37 CB-6、CB-7 催化剂的理化性质和工业运转结果^[2]

项 目	CB-6	CB-7
理化性质		
Pt/%	≥0.28	0.21
Re/%	≥0.25	0.43
Cl/%	1.0~1.4	1.0~1.2
堆积密度/(g/mL)	0.78~0.82	—
强度/(N/粒)	≥49	>100
比表面积/(m ² /g)	—	>190
载体及晶相	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
形状/mm	φ1.5~2.5 球	φ1.5~2.5 球
反应条件		
压力/MPa	1.25~1.51	1.62~1.64
温度(入口/Δt)/℃		
一反/二反	480~495/485~495	475~485/485~495
三反/四反	489~495/495~499	495~505/500~510
总温降/℃	99.5~133.1	16.3~17.5
体积空速/h ⁻¹	1.25~1.51	2.02~2.05
收率/%	83.24~88.41	84.81~88.13
实得 BTX/%	—	40.02~45.52
汽油辛烷值	RON91.8~96.8	MON86.1~85.4

为了适应重整工艺进一步提高反应苛刻度的要求，我国近年来又研制开发了高铈铂比的催化剂（CB-7 及 CB-8 催化剂），虽然该类催化剂的铂含量低于基准的一半，但稳定性却有提高。CB-7、CB-8 催化剂的物化性质及工业运转结果见表 5-37、表 5-38、表 5-39。

1995 年 RIPP 又成功开发了条形铂铈催化剂，工业牌号为 3932、3933。经几个工业装置使用表明 3932、3933 催化剂的性能与 CB-6、CB-7 相当。工业运转结果见表 5-40。由于

条形载体容易制备，生产成本可以降低，因此受到用户欢迎。

3. 铂锡催化剂

我国已开发的铂锡催化剂有两种类型。一类是高铂锡催化剂（工业牌号为 3861-II），主要用于半再生装置，它具有液体收率高、选择性好、高温低压操作稳定性好的优点；另一类是低铂锡催化剂（工业牌号为 3861-I），虽然其稳定性不如前者，但能满足连续重整的要求。3861-I 低铂锡催化剂工业运转结果见表 5-41。

表 5-38 CB-8 催化剂的物理化学性质^[3]

催化剂的物化性质	指 标
理化性质	
外观形状	微黄色小球
尺寸/mm	φ1.5~2.5
孔容/(mL/g)	0.50~0.60
比表面积/(m ² /g)	>70
堆积密度/(g/mL)	0.72~0.80
强度/(N/粒)	>70
化学组成 ^①	
Pr/%	0.15±0.01
Re/%	0.30±0.02
Cl/%	1.0~1.5
载体	γ-Al ₂ O ₃
杂质含量 ^①	
Fe/%	不大于 0.012
Na/%	不大于 0.005

① 均为质量分数。

表 5-40 3932、3933 催化剂工业运转结果^[4]

项 目	标 I	标 II
C ₅ 液体收率/%	91.51	91.04
稳定汽油辛烷值 RON	94.0	94.9
RON 产率/%	86.0	86.4
稳定汽油芳烃含量/%	62.93	63.37
芳烃产率/%	57.59	57.69
转化率/%	119.8	120.8
循环氢纯度(体积分数)/%	95.08	95.48
纯氢产率(质量分数)/%	2.64	2.73

表 5-39 CB-8 催化剂工业装置运转结果^①

运转周期	第一周期	第二周期	推荐结果
原料芳烃潜含量/%	40.01	40.13	41.11
反应条件			
反应器入口平均温度/℃	495	495	500
反应器加权平均温度/℃	481.8	481.0	484.5
高分压力/MPa	0.96	0.99	1.23
三反出口压力/MPa	1.23	1.20	
体积空速/h ⁻¹	1.95	1.93	2.0
汽油体积比	1 217	1 320	1 200
反应结果			
脱戊烷油收率/%	83.42	84.04	87.12
芳烃产率/%	50.02	50.34	49.95
芳烃转化率/%	125.0	125.4	121.5
纯氢产率/%	2.55	2.96	2.75
循环氢纯度/%	86.13	88.90	86.00
MON(高分油)	85.6	84.8	84.7

① 循环氢纯度单位为体积分数，其余均为质量分数，以下相同。

表 5-41 3861-I 催化剂工业运转结果^[5]

项 目	3861
反应条件	
温度/℃	493.2/503.8
总温降/℃	132.8
WABT/℃	483.8
压力/MPa	0.80
空速/h ⁻¹	1.0
H ₂ /油	8.0
收率(质量分数)/%	84.5
芳烃收率(质量分数)/%	50.5
芳烃转化率(质量分数)/%	155
汽油辛烷值(RON)	95.6

1994 年 RIPP 成功开发的 GCR-10 连续重整催化剂，在广州石化总厂炼油厂 40 万吨/年连续重整装置上应用，获得了成功。工业运转结果见表 5-42。之后 RIPP 于 1996 年成功开发了 3961 连续重整催化剂，该剂同年在上海石油化工股份有限公司芳烃厂 40 万吨/年连续重整装置使用获得圆满成功。3961 催化剂的物化性质及工业运转结果见表 5-43，表 5-44。1998 年 RIPP 新研究成功的 PS-V 连续重整催化剂完成了工业试生产，正准备用于压力为

0.34MPa 连续重整装置。

表 5-42 GCR-10 催化剂工业应用标定结果^[6]

项 目	1995 年 3 月 标定	1996 年 2 月 标定
进料量 ^① /(t/d)	1 007.8	1 174.8
汽油产量/(t/d)	874.0	1 023.0
汽油收率/%	86.72	87.08
汽油 RON	97.1	98.5
产率纯度(摩尔分数)/%	84.53	86.33
纯氢产量(标准状态)/(m ³ /d)	315 058	364 100
纯氢产率(标准状态)/(m ³ /d)	312.6	310.0
催化剂粉尘量/(kg/d)	0.458	0.455

表 5-43 3961 催化剂的物化性质^[7]

项 目	规格指标	分析结果
铂质量分数/%	0.35±0.02	0.35
钌质量分数/%	1.0~1.2	1.17~1.20
堆积密度/(g/mL)	0.56±0.02	0.57
比表面积/(m ² /g)	200±20	207~209
压碎强度/(N/粒)	>39	51~58
1.4~2.0mm 粒度含量/%	>98	99.9

① 标定期间的进料量根据生产要求而定。

表 5-44 3961 催化剂第一次标定结果

项 目	标-I (1)	标-I (2)	标-I (3)	原催化剂标定	试验目标
原料性质					
(环烷烃+芳烃)含量/%	40.78	39.93	39.27	42.06	>38.5
芳烃潜含量/%	39.57	38.88	37.23	39.93	
反应条件					
WABT ^① /℃	481.6	482.9	490.2	492.2	490
WAIT/℃	498.7	499.9	507.5	508.8	
总温降/℃	194.8	192.3	195.0	190.6	--
高分压力/kPa	725	725	725	725	725
LHSV/h ⁻¹	0.85	0.85	0.91	0.85	0.85
反应结果					
芳烃质量产率/%	58.4	58.7	58.9	58.9	≥58.0
转化率/%	145.6	151.1	158.1	147.5	--
C ₆ ⁺ 体积收率/%	68.93	67.97	67.38	67.76	--
产氢量(标准状态)/(m ³ /t)	320	315	343	302	≥300
催化剂再生性能					
再生速率/(kg/h)	344	318	340	318	295~340
床层峰温/℃	541	536	543	542	--
烧焦气氧体积分数/%	1.12	1.00	1.06	1.03	--
待生剂含碳/%	4.25	4.02	4.45	4.20	--
再生剂含碳/%	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.15
待生剂含氯/%	1.12	1.06	1.00	0.95	--
再生剂含氯/%	1.18	1.14	1.06	1.12	1.0~1.2
粉尘量/(kg/d)	1.53	1.53	--	2.0	<5
注 EDC 量/(kg/d)	7.0	7.0	--	24	<20

① 加权平均床层温度。

此外, 1977 年大连石化公司还使用过铂铈多金属重整催化剂(工业牌号 3752)。此催化剂以 γ -Al₂O₃ 小球为载体, 由于铂、铈等贵金属用量较高, 烷烃脱氢环化能力较强, 催化剂积炭少, 稳定性好; 但选择性差, 后被铂铈催化剂所取代。

从上述工业运转结果可以看出, CB-6、CB-7、CB-8、3932、3933、3861、GCR-10 及

3961 催化剂均达到国际先进水平，特别是 3961 催化剂，从物化性质到催化性能均优于国外同类催化剂水平。

参 考 文 献

- 1 侯祥麟. 中国炼油技术. 北京: 中国石化出版社, 1991
- 2 段启伟, 何鸣元, 朱义勤. 炼油, 1996, (2): 34~43
- 3 孙逢铎. 石油炼制与化工, 1999, (8): 28~32
- 4 孙作霖, 张大庆. 石油炼制与化工, 1996, (8): 1~6
- 5 侯祥麟. 中国炼油技术新进展. 北京: 中国石化出版社, 1998
- 6 李国友等. 石油炼制与化工, 1999, (2): 1~4
- 7 朱国宏等. 石油炼制与化工, 1999, (2): 1~5

第四节 加氢处理催化剂

加氢处理催化剂主要包括: 加氢脱硫 (HDS) 催化剂、加氢脱氮 (HDN) 催化剂、加氢饱和 (HYD) 催化剂和加氢脱金属 (HDM) 催化剂。

一、综述

加氢处理过程包括不饱和烃的加氢饱和以及从不同石油原料或石油产品中除去 S、N、O 及金属元素。加氢处理过程之所以特别重要, 首先是油品通过精制以减少向空气中排放能导致酸雨产生的硫和氮氧化物。此外, 多数用于油品加工的催化剂的抗硫、抗氮以及抗金属性能较差, 因此, 炼油厂中的许多油品都必须进行加氢处理。加氢处理催化剂的年销售额约占世界催化剂市场总份额的 10%, 仅次于废气转化催化剂及 FCC 催化剂。

加氢处理催化剂通常含有 VIB 族金属钼或钨和 VIII B 族金属钴或镍, 担载在 Al_2O_3 (或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 表面上。硫化钼是传统的加氢处理催化剂, 但是硫化态的 $\text{MoCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性要比硫化态的 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 高得多。因此, 钴和镍称为钼和钨活性的助剂 (促进剂, promoters)。在 HDS 催化剂中, 主要采用 Co 为助剂, 而在 HDN 催化剂中, 则更多采用 Ni 为助剂。此外, 加氢处理催化剂还经常含有其他助剂 (也称添加剂, additives; 或称改进剂, amplifiers), 例如 P、B、F、Cl 等。这些助剂的引入可能影响到催化剂的催化性能及机械性能。

关于加氢处理催化剂的起源可追溯到 20 世纪 20 年代。当时德国的研究者开发了非负载的金属硫化物催化剂, 用于煤的液化。但是, 在一个相当长的时期内, 加氢处理反应仅限于从各种燃料油中除去硫元素。20 世纪 70 年代才确定了作为工业加氢处理催化剂中的钼, 是以 MoS_2 颗粒的形式存在于载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面之上。只是到了 20 世纪 80 年代, 有关助剂离子在加氢处理催化剂中的作用才有了比较好的了解。关于助剂 P、F 或 Cl 的作用的报道只是近年的事。

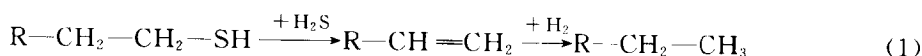
钨在化学性质上类似于钼。由于某些原因, 钨在中国的应用受到更多重视。在芳香烃加氢方面, 可能硫化态 $\text{WNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 优于硫化态 $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

二、反应机理

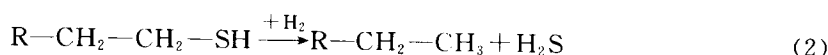
1. 加氢脱硫 (HDS)

石油及石油产品中的硫主要以有机硫化物形式存在。有机硫化物在不同馏分中的分布是不一样的。在轻质馏分中，含硫化合物结构较简单，含量也较低；而在重质馏分中，含硫化合物结构较复杂，含量也较高。例如在直馏汽油馏分（干点为 180~200℃）中，含硫化合物主要以硫醇、硫醚和噻吩形式存在（含量不足 0.5%）。而在减压馏分中（含硫 1.5%~2.0%），含硫化合物主要以环状化合物——缩环噻吩类如硫杂茛、二苯并噻吩、环烷噻吩和苯并环烷噻吩等形态存在。显然，在石油馏分加氢脱硫的过程中，开环反应是一类重要而普遍的反应。

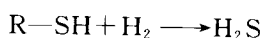
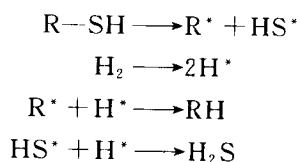
作为含硫有机化合物开环反应过程中间产物的脂肪类硫醇 R—SH 和芳香族硫醇（硫酚）Ar—SH，具有较高的反应性能，其分子中的硫很容易除去。R—SH 可能通过消去反应和加氢反应以除去分子中的硫原子：



还可通过氢解反应以脱除硫原子：



消去反应可通过酸-碱催化或金属硫化物表面催化而发生。在高温下，也可为 Al₂O₃ 表面所催化^[1~3]。加氢及氢解反应则只能在金属硫化物表面上进行。与金属表面上的氢解作用相似，在金属硫化物表面上发生的氢解反应是通过一系列的反应而实现的^[4]：



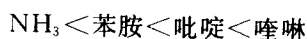
含 β-H 原子的 R—SH 的消去反应速率比氢解反应速率高^[5]。而不含 β-H 原子的 R—SH，如甲硫醇和芳香基硫醇（硫酚），可能是通过氢解反应而脱硫。硫酚 HDS 过程主要生成苯^[6]，因此，硫酚 HDS 的一条途径（即芳香环先加氢，然后通过消去反应而脱去硫原子）似乎行不通。这是因为在这种情况下，其主要热力学产品应当是环己烷，而事实并非如此。

噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及其烷基衍生物是油品中的主要含硫有机化合物。关于苯并噻吩、二苯并噻吩 HDS 的机理已有过详细研究。两者都通过相似的反应历程，即首先噻吩环的部分加氢，接着是消去反应和双键加氢（或氢解反应）。硫酚实际上是通过氢解反应而脱硫的。

在高氢气压力下，噻吩 HDS 的主要反应历程是噻吩通过加氢生成中间产物四氢噻吩，后者通过消去两个 β-H 原子而生成丁二烯^[7]。在高氢气压力下，丁二烯进一步反应很快生成 1-丁烯和 2-丁烯。

一般说来，含氮化合物的存在会对噻吩反应起抑制作用。例如噻吩在催化剂上反应时，加入吡啶会引起 HDS 活性的下降。加入苯并吡啶也有相似的情形。

有报道说，含氮化合物对噻吩 HDS 活性的影响有如下顺序：



显然，含氮化合物的毒化作用大致地随其碱性增加而增大。

空间位阻也起着相当的作用。研究发现，2,6-二甲基吡啶对噻吩 HDS 活性只起很小的毒化作用。而吡啶、哌啶和 3,5-二甲基吡啶则明显降低噻吩的 HDS 活性。在石脑油的 HDS 研究中，原料中添加 2,6-二甲基吡啶对活性没有什么影响，而添加 4-乙基吡啶却导致 HDS 活性的明显降低。这些结果表明，氮原子邻位上甲基的存在所产生的空间位阻作用避免了 2,6-二甲基吡啶分子在催化剂表面活性中心上的有效吸附，从而减少其毒化作用。

2. 加氢脱氮 (HDN)

由于中国原油含氮量较高，所以在中国，石油馏分尤其重质石油馏分的 HDN 显得更为重要。石油产品中的含氮化合物主要是多环芳香氮化合物如喹啉、吲哚、吡啶和咪唑。而单环芳香氮化合物如吡啶、吡咯以及苯胺则存在于煤焦油中。环状饱和有机胺是作为加氢过程中上述含氮有机化合物的加氢产物而出现的。脂肪胺分子中的氮很容易脱去，因此在 HDN 过程中只有低浓度脂肪胺存在。

含氮芳香烃的芳香性要比含硫芳香烃高，因此，HDN 比 HDS 需要更高的 H_2 压力。HDN 反应在顺序上与 HDS 相似，即先加氢，接着开环，然后再加氢。因此，认为从吡啶分子中除去 N 原子的过程如下^[7,8]：第一步是吡啶环加氢，这一步为金属硫化物表面上的“缺硫” (sulfur-poor) 中心所催化，因为 H_2S 对这一步反应有副作用；第二步是开环及脱氮步骤，这一步最有可能是通过消去反应及产生烯烃中间物。开环及脱氮反应受到 H_2S 的促进。这些反应很像是发生在金属硫化物表面上相对“富硫” (sulfur-rich) 中心上的消去反应。

H_2S 对吡啶 HDN 反应既有促进作用也有毒化作用。在极小 H_2S/H_2 比条件下，吡啶加氢生成哌啶的反应能温和地进行，而哌啶通过 β -H 消去反应的开环反应却进行缓慢，因而总的 HDN 转化为 C_5 烃的转化率是低的。而在足够高的 H_2S/H_2 比条件下，吡啶加氢生成哌啶的反应速率大大减慢了，而总的 HDN 转化为 C_2 烃的转化率却提高了 (见表 5-45)。

表 5-45 H_2S 浓度对吡啶、哌啶 HDN 转化率的影响
(反应温度 500℃，压力 3MPa，硫化 $MoNi/Al_2O_3$ 催化剂)

反应物	$H_2S : H_2 = 0$			$H_2S : H_2 = 3 \times 10^{-3}$		
	转化率/%	哌啶	C_5	转化率/%	哌啶	C_2
吡啶	57	49	4	48	18	24
哌啶	16		6	60		48

在低 H_2 压力及高温下，吡啶加氢是速度控制步骤，而 H_2S 更加扮演着毒物的角色。而在高 H_2 压力及低温下， H_2S 的作用有如一种助剂。因为在这种情况下，开环反应成为速度控制步骤。

芳香环加氢不仅是吡啶也是苯胺脱去 N 原子的先决条件。苯胺 HDN 主要是通过加氢生成环己基胺，后者通过 NH_3 消去反应很快生成环己烯。环己烯是一种中间物，可转化为环己烷和苯。

喹啉分子含有一个碳环和一个六元杂环，因此，喹啉分子脱去 N 原子主要有两个途径。第一途径是喹啉分子中的六元杂环先加氢生成邻丙基胺 (OPA)，第二途径是喹啉分子中的两个芳香环全加氢生成十二氢喹啉 (DHQ)。通常第二途径 DHQ 比第一途径 OPA 更为重

要，因此，喹啉 HDN 类似于吡啶 HDN。首先喹啉分子全加氢饱和，随后连续两步 C—N 键断裂。在 350~370℃ 及 3~7MPa 条件下，H₂S 对喹啉 HDN 反应有促进作用^[9]。

吲哚与喹啉相似，分子中含有一个六元碳环和一个五元杂环。五元杂环的芳香性低于六元杂环（喹啉分子中的吡啶环），因此，吲哚 HDN 的第一步是五元杂环先加氢，生成二氢吲哚。

关于烷基取代基对含氮杂环 HDN 的影响目前尚不清楚。以一系列含有取代基的吡啶为例，有报道谈及，其反应性按如下顺序递减（基于一级反应速度常数）^[10]：

吡啶 = 2,6-二甲基吡啶 > 2-乙基吡啶 > 4-乙基吡啶 > 3,5-二甲基吡啶 > 2,4-二甲基吡啶

HDN 过程中 C—N 键断裂的机理与 N 原子在催化剂活性中心上的键合方式有关。通常认为：含氮环状化合物是通过 N 原子上的孤对电子垂直地吸附到活性中心上。例如，吡啶就是通过 N 原子上的孤对电子吸附到金属中心上^[11,12,13]。有的报道则指出，胺是同时以垂直和平行两种方式键合的^[14]。最近的综述文章指出^[15]，环的加氢是通过 π -芳香体系以平面吸附方式进行的，而 C—N 键的断裂则是通过 N 原子的垂直吸附方式进行的。

Bhinde 提出含 N 化合物和芳香烃的加氢是发生在相同类型中心上，而 C—N 键氢解反应则发生在另外中心上^[16]。Yang 等人认为^[17]，后一类中心实际上就是 B (Bronsted) 酸中心。已经发现在反应条件下酸中心的存在，所以，HDN 反应过程与正碳离子的存在有关。最近通过研究证明了吡啶的 HDN 反应活性随催化剂酸性增加而提高^[18]。由此来看，HDN 催化剂表面上存在一定数量的酸性中心是必要的。而这些酸中心主要由载体来提供。因此，常常在制备 Al₂O₃ 过程中加入含硅化合物，制成 SiO₂-Al₂O₃，用于制备加氢处理催化剂。还有人采用加入少量高酸性沸石（例如 Y 型沸石）的办法来增加载体的酸性。

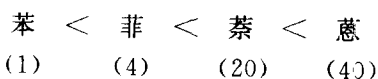
3. 加氢饱和 (HYD)

加氢饱和 (HYD) 过程主要用于脱除石油产品中易于产生聚合作用的烯烃和二烯烃以改善其安定性。此外，汽油、柴油中的稠环芳香烃容易在催化剂上结焦，HYD 过程也能将其加氢转化为部分饱和的氢化芳香烃化合物。

为保持催化剂处于硫化物状态，常常加入少量二硫化碳或二甲基二硫醚到反应原料中去。这些化合物在加氢处理条件下能与 H₂ 作用生成 H₂S。这一点对高氢压力下的流化反应器尤为重要。否则，催化剂可能由于失硫而降低活性。

在硫化的 Mo 催化剂上烯烃的加氢饱和在一个氢压下是比较容易进行的。通常，其反应性随烯烃侧链长度增加和双键邻位取代基的存在而下降^[19]。与烯烃相反，芳香烃的加氢饱和要求高氢压力。这一方面是芳香体系的反应性较低，另一方面则是反应压力和温度之间的相互制约。除非在高氢压力下，否则在高反应温度下，芳香烃的 HYD 反应将进行得很不完全。通常，HYD 反应速率随芳香环数目的增加而上升^[20]，苯的 HYD 反应速率特别的低。

一系列模型化合物的研究表明，在硫化型 MoNi/Al₂O₃ 催化剂上，稠环芳香烃第一个环加氢的相对活性有如下顺序^[15,21]：



括号中的数字为相对反应速度常数。一般地说，稠环芳香烃分子中环的数目越大，其中的一个环就越容易加氢。但是，由于分子中三个芳香环排列的不一样，菲的加氢活性要比蒽的低得多。这一点可能与菲分子上较低电子密度有关。已经发现，加氢反应速率常数与电子密

度有关^[22]。苯环上取代基的存在也会提高加氢活性^[22~24]：

苯 < 甲苯 < 邻二甲苯 < 对二甲苯 < 乙苯

对稠环芳香烃，外侧的第一个芳香环加氢速率最快，其余芳香环则难以加氢。例如，菲加氢的最初产物是 1, 2, 3, 4-四氢菲，第二步加氢产物是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢菲^[25]。由于空间位阻作用，外面两个环的加氢破坏了原来分子的空间平面性结构，使得在位于中心位置上芳香环的吸附更加困难，所以后一个化合物（第二步加氢产物）完全加氢的速率很低。

通常认为，芳香烃是通过芳香环 π 键吸附在催化剂表面上。Nag 已经发现，许多芳香化合物的加氢活性与其离子化电位成反比^[26]。反应速率的高低还取决于被吸附反应物的浓度以及 π -络合物的稳定性。最后，由于芳香化合物分子结构中的非平面性所导致的空间效应也影响到反应活性。当使用担载在氧化铝上的硫化型 MoCo 和 MoNi 催化剂，在高压下研究萘加氢反应的空间效应时，发现了大比例的反式/顺式十氢化萘，这一点与非硫化的 VIII 族金属相反^[27]。

含氮化合物对加氢反应有明显的毒性。已发现，吡啶、苯胺、喹啉以及这些化合物的甲基衍生物全都能明显降低己烯的加氢活性^[28]。2,6-二甲基吡啶与 3,5-二甲基吡啶对己烯加氢的抑制作用大体相同，显然，烯烃加氢的活性中心与 HDS 中心相比，受空间因素影响较小。与此相似，萘加氢活性由于吡啶的存在而下降^[29]，茈的加氢活性由于喹啉的存在而下降^[30]。

芳香烃加氢和烯烃加氢发生在不同类型的活性中心上。因为对烯烃 HYD 活泼的催化剂并不总是适合于芳香烃加氢^[31]。在硫化型 WNi 催化剂上，苯和环己烯的加氢反应是发生在不同的活性中心上^[32]，这大概与其吸附程度有关。烯烃可能与 W 形成 σ 键，而芳香烃更有可能形成 π 键。Schuit 设想^[33]，芳香环是平行地吸附在 Mo₂S 的边角处（edge plane），在这种情况下，每个芳香环需要至少 6 个空穴中心（vacancy centers）。

4. 加氢脱金属（HDM）

所谓加氢脱金属（HDM），是指通过加氢处理过程除去原油（或渣油）中所含的金属组分。原油，尤其是重质原油及渣油中的金属主要是镍和钒，主要以金属有机化合物卟啉及非卟啉类型化合物存在^[34]。

据 Rankel 报道：含 V 和 Ni 的卟啉在硫化过的 MoCo 催化剂上 HDM 反应的主要产物是聚吡咯^[35]。Weitkamp 等人发现过部分加氢的含 Ni 卟啉中间物（还没有发现过不含 Ni 的卟啉）、二聚吡咯和单环芳香烃^[36]。Mitchel 等人认为：卟啉反应的初始步骤是间位碳的加氢^[37]。显然，HDM 过程是在含金属卟啉化合物分解为金属硫化物及烃类化合物之前，首先对含金属的卟啉化合物进行部分加氢。相对来说，在 400℃ 以下 Al₂O₃ 本身对这些化合物的 HDM 反应并不活泼^[38]，而将 Co 引入到 Mo/Al₂O₃ 中也不会促进 HDM 反应^[39]。引入卤素化合物到 MoCo/Al₂O₃ 催化剂中去，可提高含 Ni 有机化合物分解的速率，而引入碱性添加剂则起相反作用^[40]。

有报道说^[39,41~43]：卟啉在还原态及硫化态 MoCo 催化剂上的 HDM 的动力学为一级反应，并发现由卟啉加氢生成二氢卟啉的反应是可逆的。通常 HDM 反应速率随反应温度和氢气压力上升而上升，而含 V 卟啉的反应速率要比含 Ni 卟啉的高^[38]。已经发现，催化剂上硫化钒的沉积可降低其 HDS 活性^[44]，但对 HYD（加氢饱和）反应活性影响较小^[45]。对 Mo-Ni 催化剂，金属沉积可使 Ni 的助剂作用丧失，从而导致催化剂失活^[46]。令人奇怪的是：

在 MoCo 催化剂上, 即使达到 100% 的 Ni 沉积 (来自含 Ni 卟啉), 也不会导致该催化剂 HDM 活性的丧失, 而 V (来自含 V 卟啉) 的沉积则降低其 HDM 活性^[47]。

Mitchell 等人认为^[48]: 含 V 卟啉分子是平面朝下吸附的, 通过卟啉分子中的 π 键发生电荷转移作用。而 Cordischi 等人则认为^[49]: 这种作用是通过含 V 基团以及 π 键发生的。虽然普遍认为加氢和脱金属两个步骤是在催化剂表面不同类型活性中心上进行的, 但是, HDM 活性中心尚未被确认。

三、催化剂结构与催化反应活性之间的关系

自 20 世纪 70 年代以来, 已有相当大量的文献涉及到加氢处理催化剂的制备。其中绝大部分涉及到 Mo/Al₂O₃、MoCo/Al₂O₃ 和 MoNi/Al₂O₃, 而有关含 W 催化剂的研究则主要限于国内。

加氢处理催化剂可采用混捏法和浸渍法制备。

混捏法是较早使用的加氢处理催化剂制备方法。该法要点是将制备催化剂所需原料——拟薄水氧化铝、含金属及助剂组分的化合物及黏结剂在一起混合、捏和, 然后成型、焙烧。因而该法具有制备过程简单等优点。混捏法的缺点是催化剂的活性组分金属 Mo (W) 及助剂 Co (Ni) 分散状态较差, 在焙烧过程中会有部分活性组分因与载体 (γ -Al₂O₃) 发生强相互作用并生成非活性物种如镍 (钴) 铝尖晶石和钼 (钨) 酸铝等。

浸渍法包括“分步浸渍法”和“共浸渍法”两种。两种方法均需要先制备载体 (γ -Al₂O₃ 或 SiO₂-Al₂O₃), 然后用含活性组分溶液浸渍该载体, 经干燥、焙烧等步骤, 最后制成催化剂。由于活性金属组分是通过与载体之间的相互作用而分散在载体表面上的, 因此, 制备表面性质优良的载体是浸渍法的关键和前提。

分步浸渍法: 以含 Mo (或 W) 溶液浸渍载体 (例如 γ -Al₂O₃), 干燥、焙烧, 制成 Mo (W)/Al₂O₃。再用含 Ni (或 Co) 溶液浸渍该 Mo(W)/Al₂O₃, 干燥、焙烧, 制成 Mo(W)Ni (Co)/Al₂O₃ 加氢处理催化剂。

共浸渍法: 首先将氧化钼 (或钼酸铵) 和硝酸镍 (或碱式碳酸镍) 或硝酸钴 (或碱式碳酸钴) 在一起, 配制含双活性组分 (或含多活性组分) 溶液。然后用该溶液浸渍 γ -Al₂O₃, 经干燥、焙烧等步骤, 制成 MoNi(Co)/Al₂O₃ 加氢处理催化剂。配制高浓度而且稳定的浸渍溶液是共浸渍法的另一关键问题。含 Mo-Ni(Co) 溶液可以在碱性 (含氨) 介质中配制, 但是该溶液的稳定性较差 (尤其在高浓度时)。此外, 在工业生产过程中, 高浓度的氨水会严重污染环境。现在, 更多的是采用加入磷, 以制成含有三种组分的 Mo-Ni(Co)-P 溶液的办法。含磷化合物可以采用磷酸铵或磷酸。引入磷的目的是通过生成磷钼酸盐络合物以加速钼的溶解并使溶液稳定。研究表明, 当溶液 (含 Mo、P) 中含有一定量的镍时, 溶液可以更加稳定。

已经用 IR (红外光谱)、拉曼光谱和 NMR (核磁共振谱) 研究过存在于浸渍液中络合物的组成^[50]。溶液中 Mo 离子的组成和稳定性与该溶液的 pH 值有关。在高 pH 值时, 以 MoO₄²⁻ 形式较为稳定; 而在低 pH 值时, 则以 Mo₇O₂₄⁶⁻ 形式较为稳定:



Al₂O₃ 的零电点 (PZC) 位于大约 pH 值为 8 处。在溶液 pH 值较低时, Al₂O₃ 表面为正电荷, 而在 pH 值较高时, Al₂O₃ 表面为负电荷。因此, 在 pH < PZC 和高 Mo 浓度下, Mo 主要以 Mo₇O₂₄⁶⁻ 阴离子吸附在 Al₂O₃ 表面上。

当钼和磷同时存在于溶液中时,溶液中可能存在磷酸盐离子,随着溶液 pH 值改变和钼、磷浓度的不同,这些磷酸盐离子可能以不同的形式存在,例如 $P_2Mo_7(O)_{23}^{6-}$ 、 $PMo_9(O)_{31}^{6-}$ 、 $(OH)_3^{6-}$ 、 $PMo_{11}(O)_{39}^{7-}$ 、 $PMo_{12}(O)_{40}^{8-}$ 和 $P_2Mo_{18}(O)_{62}^{8-}$ 等。^[51]

加氢处理催化剂通常在干燥之后在空气中高温焙烧。但是随后暴露于空气中则会很快重新水合,并含有 -OH 基及吸附水。原位拉曼光谱和 EXAFS(Extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy) 研究表明,未暴露于空气中的催化剂和再水合的催化剂在结构上是不一样的^[52]。采用 IR 和 1H NMR(核磁共振谱)观察到焙烧过的 Mo/Al_2O_3 中存在 Al_2O_3 的 -OH 基(即使在高 Mo 含量时也是如此),这表明钼并没有完全覆盖住 Al_2O_3 的整个表面。当 Mo/Al_2O_3 在更高温度下($>650^\circ C$)焙烧时, $Al_2(MoO_4)_3$ 开始生成。但是, MoP/Al_2O_3 在高温下焙烧时,首先是生成 $AlPO_4$,只有当焙烧温度 $>700^\circ C$,才会生成 $Al_2(MoO_4)_3$ 。

在表征硫化态加氢处理催化剂的过程中所取得的重要进展,使得有可能将催化剂活性与其物理及结构方面的性质进行关联。通过这些关联已经可以阐明催化剂的活性结构及活性中心的性质,从而为选择和优化制备催化剂方法提供了基础。因此,活性与结构之间的关联实质上是在科学与工艺之间架设桥梁。

1. 不含助剂的 Mo 和 W 催化剂

不含助剂的 Mo、W 催化剂的研究主要目的,是提供一个基础以便了解更加复杂和工业上更重要的含助剂催化剂。通过对不含助剂催化剂的研究,能为活性-结构之间的关联提供信息。

不含助剂的催化剂可以含有载体,即担载型催化剂,也可以不含载体即非担载型催化剂。从结构的观点来看,担载型催化剂要比非担载型催化剂复杂得多。此外,由于活性相的高分散度,担载型催化剂为活性-结构之间的关联提供了特殊的机会。在担载型和非担载型 Mo、W 催化剂两种情况下,金属的活性态都是类似于 MoS_2 和 WS_2 相。毫不奇怪,在结构-活性关联方面,这两种类型的催化剂常常十分相似。

已经证明^[53]: HDS 反应的活性中心是在 MoS_2 的边角中心上。Topsøe 等人^[54]发现了 Mo/Al_2O_3 催化剂的 HDS 活性与 MoS_2 边角中心的数目之间有关联。加氢饱和反应也同样被观察到发生在 MoS_2 的边角中心上^[55~58]。使用不同的探针分子(例如 O_2 、 CO 、 NO)进行吸附研究时,都可以观察到化学吸附与活性之间有着很好的关联。这也许是在所有这些情况下,化学吸附和催化反应都发生在 MoS_2 (WS_2) 边角中心上,尽管这些中心在催化和化学吸附方面并非等同。

在 $Mo(W)/Al_2O_3$ 催化剂表面上可能存在两种类型的 MoS_2 (I-型 MoS_2 和 II-型 MoS_2)。对于从低到中等 Mo(W) 含量的 $Mo(W)/Al_2O_3$ 催化剂,Mo(W) 与 Al_2O_3 之间存在着强的相互作用,因而 I-型 MoS_2 (WS_2) 结构占优势,这种结构的 MoS_2 边角中心催化活性较低。在较高含量时,Mo(W) 与 Al_2O_3 之间的相互作用较弱,因而 II-型 MoS_2 (WS_2) 结构占优势,催化活性较高^[59~61]。Gil-Llambias 还得出结论:多层结构的 MoS_2 比单层结构的 MoS_2 活性要高^[62]。

可以作出结论:多数的加氢处理反应都与 MoS_2 (WS_2) 边角中心有关。对非酸催化的反应,多数的研究表明,边角中心是配位不饱和的 Mo(W) 或 S 空穴。

de Beer 等人发现^[63,65]:硫化态 Mo/Al_2O_3 催化剂的还原性能与其 HDS 活性有关。在 TPR(程序升温还原谱)中,排放 H_2S 的最低起始温度相应于该催化剂的最高反应活性。

显然，表面硫（空穴生成）加氢的难易程度决定了催化剂的 HDS 活性。

2. 含助剂的 Mo、W 催化剂

在含 Mo 或 W 的催化剂中引入 Co 或 Ni 助剂（promoters）可以明显改善其催化活性，这是加氢处理催化剂的一大特点。作为 HDS 催化剂，一般以 Co 为助剂，而 HDN 催化剂则以 Ni 为助剂。也有的报道认为含 Ni 催化剂（W/Ni/Al₂O₃）可以 HDS 和 HDN 两种功能都优。研究表明，在 Mo(W)Co(Ni)/Al₂O₃ 催化剂中，助剂 Co 或 Ni 有一个最佳的含量范围，即 Co/Mo(W) 或 Ni/Mo(W) 原子比为 0.3~0.5 时，催化剂的活性达到最高。此原子比称为最佳原子比。近年的研究更证明了，引入助剂是通过生成 CoMoO₄-like(NiMoO₄-like) 或 CoWO₄-like(NiWO₄-like) “表面化合物” 而提高催化剂活性的，因为它们是具有高活性结构 Co-Mo-S(Ni-Mo-S) 或 Co-W-S(Ni-W-S) 的前体。此外，助剂的行为还受到许多变量（例如制备参数、活化步骤、添加剂的引入以及载体改性等）的强烈影响。这些变量的细小变化都可能引起活性组分类型和浓度的变化。例如，导致不同类型 Co-Mo-S 结构（即 I-型和 II-型）的存在。

3. 氧化态催化剂

氧化态（即在空气中焙烧过的）催化剂是硫化态催化剂的前体。硫化态催化剂的活性与其前体，即氧化态催化剂密切相关。因此，氧化态催化剂的表征可以提供有关结构方面的详细信息，从而为活性-结构之间的关联提供依据。

已经知道，在硫化时只有某些“活泼的前体结构”能转化为活性的 Co-Mo-S 结构。不同的含助剂催化剂在活性方面存在着巨大差异与这些催化剂本身的多相性有关，同“活泼”与“不活泼”的前体结构有关。

业已证明：活性的 Co-Mo-S 结构主要来自氧化态催化剂中的八面体 Co 组分（Co_{oct}）。催化剂活性与这一前体相含量之间存在着线性关系^[66~68]。在氧化态 MoCo/Al₂O₃ 催化剂中，通常还可观察到其他 Co 组分，即在 Al₂O₃ 体相中和 Co₃O₄ 中的四面体 Co 组分（Co_{tet}）^[67~70]。对于 MoNi/Al₂O₃ 催化剂，情形和 MoCo/Al₂O₃ 催化剂极为相似^[71~73]。

4. 催化剂制备参数

催化剂制备过程中的细小变化可能影响到加氢处理催化剂的活性、选择性及活性稳定性。因此，即使化学组成完全相同的催化剂，也可能表现出非常不同的催化性质。

催化剂制备的参数包括载体类型、金属引入方式、金属担载量、焙烧过程及条件、活化过程及助剂的引入等。

在催化剂制备过程中，由于 Mo(W) 和 Al₂O₃ 之间的相互作用，便产生了一种形成单层结构的“驱动力”。因此，即使使用“混捏法”（即前面提到的将两种或多种固体原料与黏结剂一起混捏、成型，然后干燥、焙烧以制成催化剂），钼（钨）也可以很好地分散在载体表面上，并且有很好的活性^[68,74,75]。

(1) 金属担载量 金属 [例如 Mo(W), Co(Ni)] 担载量的大小，是催化剂最重要制备参数之一。应选择合适的金属担载量以便最大量地产生活泼的 Co(Ni)-Mo(W)-S 结构，同时避免因产生低活性或无活性结构而浪费掉宝贵的金属。对低 Mo(W) 含量的催化剂，只需增加 Mo(W) 担载量就可以做到。而当 Mo(W) 担载量达到某一数值时（大约相当于一个单层），Mo(W) 的晶相（bulk）就开始形成，并且随着 Mo(W) 担载量的增大，MoS₂ 边角中心的增加值减少，因而催化活性的增加也相应变小。同样，对于助剂金属 Co 或 Ni，也存在一个最佳含量（即最佳 Co/Mo 或 Ni/Mo 原子比）。这一最佳比值决定了 MoS₂ 边角中

心的总浓度和得到 Co(Ni)—Mo—S 最佳前体结构的可能性。实际上,最佳金属担载量的选择比上面叙述的更为复杂,因为其他制备参数也相当重要。

(2) 浸渍步骤 前面提到,催化剂浸渍可采用“分步浸渍法”和“共浸渍法”进行。采用分步浸渍法制备催化剂时,金属加入的顺序对最终产品的活性有相当大的影响。先浸 Mo(W) 后浸 Co(Ni),比先浸 Co(Ni) 后浸 Mo(W) 所制得的催化剂活性要高。这与生成不同的前体结构有关。将 Co(Ni) 加入到已经很好分散的 Mo(W)/Al₂O₃ 中去,活泼的 Co(Ni)—Mo(W)—O 前体物能很容易生成。反之,若先引入 Co(Ni),则会优先生成不活泼的前体物 Co₃O₄,后者在加入 Mo 后并不转化为 Co(Ni)—Mo(W)—O 结构^[67,69,70]。

工业 Mo(W)Co(Ni)/Al₂O₃ 催化剂一般采用共浸法制备。采用共浸法制备 Mo(W)Co(Ni)/Al₂O₃ 催化剂,可以得到与分步浸渍法中先浸 Mo(W),后浸 Co(Ni) 相同的效果。

(3) 焙烧 若干研究表明^[72,76,77]:将焙烧温度提高到远高于 500~600℃,通常会引起催化剂活性下降。对 MoCo/Al₂O₃ 催化剂来说,这种活性下降可能与活泼的八面体结构的钴(Co_{oct}) 转化为不活泼的四面体结构钴(Co_{tet}) 有关^[78]。活性下降还可能与催化剂的表面积下降有关,而且这种影响对 MoNi/Al₂O₃ 比对 MoCo/Al₂O₃ 催化剂更为明显^[76]。

Scheffer 等人证明^[79]:提高焙烧温度对催化活性的影响程度与助剂金属(Co、Ni) 含量有关。在低助剂(Co) 含量时,提高焙烧温度会增加催化剂中不活泼前体物 Co₃O₄ 的含量,从而降低了催化活性。而在较高助剂(Co) 含量时,由于不活泼前体物 Co₃O₄ 含量的降低,提高焙烧温度对催化剂活性反而有利。

有人研究过双助剂催化剂 MoCoNi/Al₂O₃ 并得出结论^[73,77,80,81]:Ni²⁺ 比 Co²⁺ 更倾向于存在表面上,这样可避免体相 Co:Al₂O₃ 的生成。

(4) 添加剂的作用 除了主金属 Mo(W) 和助剂金属 Co(Ni),加氢处理催化剂中还常常加入其他助剂,也称添加剂或改进剂。到目前为止,大多数的研究工作主要集中在关于添加剂对催化剂活性或选择性和催化剂寿命的影响方面,而添加剂对催化剂活性组分的结构、性质及分散方面影响的研究工作仍然很少。

已研究过大量的添加剂,例如 I、Cl、F、B、P、Zn、Mg、Ti、Zr、Si 等。添加剂可能通过改善表面酸性质或改变其调变金属的能力从而改善氧化铝的表面性质。添加剂引入到催化剂中去的方式不同,其作用也不相同。

硫酸盐和磷酸盐能改善作为含 Mo 催化剂载体 Al₂O₃ 的性能^[82,83]。B 元素^[84] 和 Zn^[85] 会影响氧化铝表面上 Co 的性质。发现氧化铝中引入 Mg 和 Zn,会生成表面尖晶石结构的化合物^[86]。Mitchell 等人的研究表明^[87,88]:催化剂中引入 Mg 和 Zn,可以使大部分表面 Co 离子定向地占据载体表面的八面体中心,从而增加生成 Co—Mo—S 活性结构的前体物 Co—Mo—O 的数量。将 Zn 和 Co 一起加入到 Mo/Al₂O₃ 中,可以减少 CoAl₂O₄ 的生成并有助于增大表面活性组分的分散^[89]。将 Ti^[90] 和 Ru^[91] 引入到 MoNi/Al₂O₃ 催化剂中,或将 Ru 引入到 MoNi/Al₂O₃ 催化剂中去也有相似效果^[92]。

磷是含 Mo 加氢处理催化剂(以 Al₂O₃ 为载体)中最常用的添加剂之一。在工业催化剂中常含有磷作为第三组分。许多研究报道和专利都强调了磷能改善 MoNi/Al₂O₃ 加氢处理催化剂的性能,尤其是 HDN 活性^[93]。磷酸根阴离子能与 Al₂O₃ 表面发生强相互作用,改善其 L(Lewis) 酸中心,并有可能生成 AlPO₄ 类型的表面相。这样就削弱了活性金属(Mo、W) 与载体 Al₂O₃ 之间的相互作用^[94,95]。有报道说,MoNi/Al₂O₃ 催化剂原来只含有活性较低的 I-型 Ni—Mo—S 中心,引入了 P 以后,有部分 I-型的 Ni—Mo—S 中心转化为 II-型

Ni—Mo—S 中心，即活性较高的中心^[75]。此外，许多报道认为：P 的主要作用是抑制尖晶石 NiAl_2O_4 的生成和增加杂多化合物 P—Ni—Mo 的含量^[96,97]。DRS 研究表明，P 的引入减少了 $\text{WNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的四面体配位 Ni，增加了八面体配位 Ni 的含量。

关于 B 元素作为添加剂的研究不多。据报道认为，B 对催化剂结构的影响与 P 相似^[99~101]。

若干报道涉及到 F 元素对含助剂与不含助剂的 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的作用，指出加入 F 能改变金属活性相的分散及分布，并提高其催化活性^[75,102~106]。研究表明：在 $\text{MoCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中引入少量 F 能改变金属-载体之间的相互作用，从而提高硫化相 Co 和 Mo 的分散度。但是，较大的 F 会降低活性相的分散并抑制 Co 相的硫化。在加入 Mo 和 Co(Ni) 之前，先引入 F 所制备的催化剂，也有类似的情形^[105]。与磷比较，添加氟能更有效地将 I-型 Ni—Mo—S 转化为活性较高的 II-型 Ni—Mo—S^[75]。氧化铝表面上的碱性羟基可通过交换 F⁻ 离子而除去，从而改变钼酸铵的吸附性能^[107~109]。Massoth 等人发现^[108]：只有经大含量氟改性过的不含剩余羟基的氧化铝，才能有较大程度分散的钼相存在其表面之上。

(5) 催化剂活化 众所周知，氧化态 $\text{Mo(W)Co(Ni)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢处理催化剂在使用前必须首先转化为活性的硫化态，此过程称为硫化或活化。硫化过程对加氢处理催化剂的使用极为重要，因为它影响到催化剂表面上所形成的不同结构物质的性质和分布^[110~113]。因此，在开发新催化剂时，硫化过程必须加以认真考虑。已经有大量的文献报道涉及到不同的硫化过程。硫化过程受到诸多因素的影响，例如硫化气体的组成、含硫化合物气体分压、活化过程中的升温、加热步骤以及最终的硫化温度等。此外，若在活化前将催化剂置于惰性气体或氢气中进行预处理，也会影响到催化剂的结构。

文献中报道得最为普遍的硫化过程，是将氧化态催化剂在 400°C 左右在含 $2\% \sim 10\%$ (体积分数) H_2S 的 H_2 气流中进行直接硫化。研究表明：如果在硫化之前先用纯氢气对催化剂进行预处理，那么，这种预处理（预还原）过的催化剂就比较难以硫化，催化剂活性也明显下降。这种影响会随预还原过程温度的提高和还原时间的延长而加大^[114~118]。

通常是在工业装置开工时将含硫 (CS_2 、二甲基二硫醚或 H_2S) 原料油或加入 H_2S 的循环 H_2 气通过催化剂床层。经验表明，硫化过程可能明显地影响加氢处理催化剂的活性和选择性。研究指出：在硫化以 Al_2O_3 为载体的催化剂时，如果硫化温度远低于 350°C 或高于 450°C ，或者如果采用预还原的话，催化活性可能受到明显影响。一般有如下趋势：①低温硫化的催化剂，通常催化活性相对较低；②在很高温度下硫化，也会导致催化活性下降；③在硫化前预还原（除非还原温度很低）会导致催化活性下降^[111]。

I-型和 II-型 Co—Mo—S 中心显示出不同的催化选择性，也即是说，它们两类不同的活性中心^[59,60,119]，这种现象也同样存在于 $\text{WNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中^[120]。

四、国内外主要牌号加氢处理催化剂

目前，国内外主要加氢处理催化剂牌号有数十个之多。几乎各大公司，例如 American Cyanamide（美国氰胺公司），Union Oil Co.（美国联合油公司），UOP（美国环球油品公司）和 IFP（法国石油研究院）等都有自己的品牌，尽管有些品牌催化剂性能相同或相近。

抚顺石油化工研究院和抚顺石油三厂是国内最早研制和工业生产加氢处理催化剂的单位。由它们自主研究、开发和生产的加氢处理催化剂已形成了系列产品。表 5-46 和表 5-47 分别列出部分国外和国内主要公司加氢处理催化剂的品牌。

表 5-46 国外主要公司加氢处理催化剂

公 司	牌 号	用 途	催化剂组成	催化剂形状
美国氰胺公司	HDS-3A	石脑油加氢	MoNi/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.8mm)
美国氰胺公司	HDS-9A	HDS, HDN	MoNi/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.3~1.9mm)
美国氰胺公司	HDS-10	中间馏分 HDS	MoCo/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
美国氰胺公司	HDS-16	馏分油深度 HDS	MoCo/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
美国氰胺公司	HDS-86	烃类加氢 HDS	WNi/Al ₂ O ₃	
美国联合油公司	N-21	轻质烃加氢精制	MoNiCoP/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
美国联合油公司	N-22	轻油、VGO HDS, HDN	MoNiCoP/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
美国联合油公司	N-23	低氮原料油 HDS	MoCo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	条形(φ=1.6mm)
美国联合油公司	HC-K	馏分油、柴油加氢, VGO HDN, HDS	MoNiP/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	四叶草条(φ=1.2mm)
美国联合油公司	N-100	柴油加氢	MoCo/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
美国联合油公司	HC-F	柴油加氢, 加氢裂解原料加氢预精制	MoNiP/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	四叶草条(φ=1.2mm)
环球油品公司	S-7	煤油、轻馏分油加氢精制	MoNiCo/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.5mm)
环球油品公司	S-9	VGO HDS 及其他	MoNi/Al ₂ O ₃	球形(φ=1.6mm)
环球油品公司	S-10	VGO HDS 及其他	MoNiCo/Al ₂ O ₃	球形(φ=1.6mm)
环球油品公司	S-11	VGO HDS 及其他	MoCo/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm, 3.2mm)
环球油品公司	S-112	VGO HDS 及其他	MoCo/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
法国石油研究院	HR155	煤油加氢精制	MoNi/Al ₂ O ₃ 助剂	球形(φ=2~4mm)
法国石油研究院	HR304	石脑油加氢精制	MoCo/Al ₂ O ₃	球形(φ=1.5~2.3mm)
法国石油研究院	HR306	加氢脱硫	MoCo/Al ₂ O ₃ (0.05% Pt)	圆柱形(φ=1.2mm)
法国石油研究院	HR344	石脑油加氢脱氮	MoNi/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.5mm)
法国石油研究院	HR346	石油馏分深度加氢精制	MoNi/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)
法国石油研究院	HR354	加氢脱硫	WNi/Al ₂ O ₃	圆柱形(φ=1.6mm)

表 5-47 国内主要加氢处理催化剂牌号

牌 号	用 途	催化剂组成
481	汽油、煤油、柴油加氢	MoNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
481-2B	石蜡加氢、凡士林加氢	MoNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
481-3	二次加工汽油加氢, 煤油、柴油加氢, 重整原料预加氢	MoCoNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
3936	重油加氢裂化一段精制	MoNiP/Al ₂ O ₃
3926(FDN-1)	CGO 加氢	WMoNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
3936(FSN-1)	VGO 加氢	MoNi/Al ₂ O ₃
FDS-4A	汽油加氢脱硫	MoCo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
RN-1	灯油加氢, 催化柴油、重油、FCC 柴油、RFCC 柴油、焦化柴油加氢, 重整原料加氢预精制	WNi/Al ₂ O ₃
RS-1	重整原料油加氢预精制	
RJW-1	石蜡加氢精制	

牌 号	用 途	催化剂组成
FH-5(181-5)	二次加工柴油加氢	WMoNi/Al ₂ O ₃
FH-5A	二次加工柴油加氢	MoNi/Al ₂ O ₃
FH-98	二次加工柴油加氢	WMoNi/Al ₂ O ₃
FZC-18	VGO加氢	Ni/Al ₂ O ₃
FZC-22	VGO加氢	Ni/Al ₂ O ₃
FZC-32	焦化全馏分加氢	MoCo/Al ₂ O ₃

参 考 文 献

- Nelson N, Levy R B. *J Catal*, 1979, 58: 485
- Zdrazil M. *J Catal*, 1993, 141: 316
- Rajagopal S, Miranda R. *J Catal*, 1993, 141: 318
- Sinfelt J H. *Catal Lett*, 1991, 9: 159
- Kieran P, Kemball C. *J Catal*, 1964, 3: 426
- Moreau C, Aubert C, Durand R, Zmimita N, Geneste P. *Catal Today*, 1988, 4: 117
- Schulz H, Schon M, Rahman N M. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 27: 201
- Hadjiloizou G C, Butt J B, Dranoff J S. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 2503
- Satterfield C N, Gultekin S. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1981, 20: 62
- Cox K E, Beg L. *Chem Eng Prog*, 1962, 58: 54
- Bandy B J, Lloyd D R, Richardson N V. *Surf Sci*, 1979, 89: 344
- Somorjai G A. *Catal Lett*, 1992, 15: 25
- Fransen T, van der Meer O, Mars P. *J Phys Chem*, 1876, 80: 2103
- Ledoux M J, Puges P E, Maire G. *J Catal*, 1982, 76: 285
- Moreau C, Geneste P. Theoretical aspects of heterogeneous catalysis. Moffat J B ed. Van Nostrand Reinhold catalysis series, 1990, 256
- Bhinde M V, Shih S, Zawadski R, Katzer J R, Kwart H. In: Proc 3rd Int Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum. Barry H F, Mitchell P C H. eds. America: Climax Molybdenum Company, 1979, 184
- Yang S H, Satterfield C N. *J Catal*, 1983, 81: 168
- Rajagopal S, Grimm T L, Collins D J, Miranda R. *J Catal*, 1992, 137: 453
- Uchytel J, Jakubickova E, Krans M. *J Catal*, 1980, 64: 143
- Sapre A V, Gates B C. *Ind Eng Chem Proc Res Dev*, 1981, 20: 68
- Moreau C, Durand R, Zmimita N, Geneste P. *J Catal*, 1988, 112: 411
- Franck J P, Marquis J C, Derrien M. CR Hebd Seances Acad, Sci, 1977, 97
- Lepage L F. Applied Heterogeneous Catalysis. Paris: Technip, 1987
- Dufresne P, Bigeard P H, Billon A. *Catal Today*, 1987, 1: 67
- Shabtai J, Valuswamy L, Oblad A G. *Am Chem Soc Div Fuel Chem Prepr*, 1978, 23: 107
- Nag N K. *Appl Catal*, 1984, 10: 53
- Shabtai J, Nag N K, Massoth F E. 9th *Ing Cong Catal*, 1989, 1: 1
- Miciukiewicz J, Zmierczak W, Massoth F E. Proc 8th Int Congr Catal. Weinheim: Verlag Chemie, 1984, 671

- 29 Callant M, Grange P, Holder K A, Delmon B. *Bull Soc Chim Belg*, 1991, 108; 823
- 30 Ting P S, Curtis C W, Cronauer D C. *Energy Fuel*, 1982, 6; 511
- 31 Linero M, Jacquin Y. Proc 6th Ibero-American Symp on Catal. 1978
- 32 Voorhoeve R J H, Stuiver J C M. *J Catal*, 1971, 23; 228
- 33 Schuit G C A. Int Journal of Quantum Chemistry. **VI** Suppl, 1977, 2; 43
- 34 Fish R, Komlenic J J. *Anal Chem*, 1988, 56; 510
- 35 Rankel L A. *Am Chem Soc Petro. Div. Prepr.* 1981, 26; 689
- 36 Weitkamp J, Gerhardt W, Scholl D. Proc 8th Int Congr Catal. Weinheim; Verlag Chemie, 1984. 245
- 37 Mitchell P C H, Scott C E. *Polyhedron*, 1986, 5; 237
- 38 Chen H J, Massoth F E. *I & EC Research*, 1988, 27; 1629
- 39 Morales A, Garcia J J, Prada R, Abrams O, Katan L. Proc 8th Int Congr Catal. Weinheim; Verlag Chemie, 1984. 341
- 40 Ware R A, Wei J. *J Catal*, 1985, 93; 135
- 41 Agrawal R, Wei J. *Ind Eng Chem Process Des Dev.* 1984; 23, 505
- 42 Ware R A, Wei J. *J Catal*, 1985, 93; 100
- 43 Ware R A, Wei J. *J Catal*, 1985, 93; 122
- 44 Ledoux M J, Hantzer S. *Catal Today*, 1990, 7; 479
- 45 Dejonghe S, Hubaut R, Grimblot J, Bonnelle J P, des Courieres T, Faure D. *Catal Today*, 1990, 7; 569
- 46 Ledoux M J, Michaux O, Hantzer S. *Stud Surf Sci Catal*, 1987, 34; 269
- 47 Smith B J, Wei J. *J Catal*, 1991, 132; 1
- 48 Mitchell P C H, Scott C E, Bonnell J P, Crimblot J G. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1985, 81; 1047
- 49 Cordischi D, Vielhader B, Knozinger H. *Appl Catal*, 1987, 30; 265
- 50 Knozinger H. Proc 9th Int Congr Catal. Phillips M J, Ternan M. The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, 5; 20
- 51 van Veen J A R, Sudmeijer O, Emeis C A, de Wit H. *J Chem Soc. Dalton Trans*, 1986, 1825
- 52 de Boer M, van Dillen A J, Koningsberger D C, Geus J W, Vuurman M A, Wachs I E. *Catal Lett*, 1991, 11; 227
- 53 Tauster S J, Pecoraro T A, Chianelli R R. *J Catal*, 1980, 63; 515
- 54 Topsøe H, Candia R, Topsøe N-Y, Clausen B S. *Bull Soc Chim Belg*, 1984, 93; 783
- 55 Takeuchi A, Tanaka K, Miyahara K. *Chem Lett*, 1974, 171
- 56 Tanaka K, Okuhara T. *Catal Rev -Sci Eng*, 1977, 15; 249
- 57 Okuhara T, Tanaka K I. *JCS Faraday Trans I*, 1979, 75; 7
- 58 Tanaka K-I, Okuhara T. *J Catal*, 1982, 78; 155
- 59 Candia R, Clausen B S, Topsøe H. Proc. 9th Iberoamerican Symp on Catal. Lisbon; Portugal, 1984. 211
- 60 Candia R, Villadsen J, Topsøe N-Y, Clausen B S, Topsøe H. *Bull Soc Chim Belg*, 1984, 93; 763
- 61 Miciukiewicz J, Massoth F E. *J Catal*, 1989, 119; 531
- 62 Gil-Lambias F J, Salvatierra J, Bouyssieres L, Escudey M, Gid R. *J Catal*, 1990, 59; 185
- 63 de Beer V H J, van der Aalst M J M, Machiels C J, Schuit G C A. *J Catal*, 1976, 43; 78
- 64 Scheffer B, Arnoldv P, Moulijin J A. *J Catal*, 1988, 112; 516
- 65 Scheffer B, Dekker N J J, Mangnus P J, Moulijin J A. *J Catal*, 1990, 121; 31
- 66 Topsøe N-Y, Topsøe H. *J Catal*, 1982, 77; 293
- 67 Wivel C, Clausen B S, Candia R, Topsøe H. *J Catal*, 1984, 87; 497
- 68 van Veen J A R, Gerkema E, van der Kraan A M, Hendriks P A J M, Beens H. *J Catal*, 1992,

- 69 Wivel C, Candia R, Clausen B S, Morup S, Topsøe H. *J Catal*, 1981, 68: 453
- 70 Breysse M, Bennett B A, Chadwick D, Vrinat M. *Bull Soc Chim Belg*, 1981, 90: 1271
- 71 Gil-Llambias F J, Mendioroz S, Agudo A L. *Bull Soc Chim Belg*, 1981, 90: 1331
- 72 Burch R, Collins A. *Appl Catal*, 1985, 18: 389
- 73 Gil-Llambias F J, Fierro F L G, Tascon J M D, Agudo A L. Proc 4-th Int Conf on the Chemistry and Uses of Molybdenum. Barry H F, Mitchell P C H. America: Climax Molybdenum Company, 1982. 361
- 74 Knozinger H. *Proc 9th Int Congr Catal*. 1988. 20
- 75 van Veen J A R, Colijn H A, Hendriks P A J M, van Welsenens A J. *Fuel Proc Tech*, 1993, 35: 137
- 76 Stanislaus A, Absi-Halabi M, Al-Dolama K, Katrib A, Ismail M. *Appl Catal*, 1988, 41: 109
- 77 Laine J, Severino F, Caceres C V, Fierro J L G, Agudo A L. *J Catal*, 1987, 103: 228
- 78 Candia R, Topsøe N-Y, Clausen B S, Wivel C, Nevald R, Morup S, Topsøe H. Proc. 4-th Int Conf on the Chemistry and Uses of Molybdenum. Barry H F, Mitchell P C H eds. America: Climax Molybdenum Company Ltd, 1982. 374
- 79 Scheffer B, van Oers E M, Amoldy P, de Beer V H J, Moulijin J A. *Appl Catal*, 1986, 25: 303
- 80 Caceres C, Fierro J L G, Agudo A L, Severino F, Laine J. *J Catal*. 1986, 97: 219
- 81 Agudo A L, Fierro J L G, Caceres C. *Appl Catal*, 1987, 30: 185
- 82 Kim S I, Woo S I. *J Catal*, 1992, 133: 124
- 83 Chen Y W, Tsai M C, Kuo Y C. *Stud Surf Catal*, 1991, 68: 323
- 84 Houalla M, Delmon B. *Appl Catal*, 1981, 1: 285
- 85 Chin R L, Hercules D M. *J Catal*, 1982, 74: 121
- 86 Saini A R, Johnson B G, Massoth F E. *Appl Catal*, 1988, 40: 157
- 87 Martinez N P, Mitchell P C H. Proc 3rd Int Conf on the Chemistry and Uses of Molybdenum. Barry H F, Mitchell P C H eds. Climax Molybdenum Company, 1979. 105
- 88 Lopez F J, Medina H, Martinez N P, Mitchell P C H, React Kinet. Catal Lett, 1983, 22: 253
- 89 Fierro J L G, Agudo A L, Grange P, Delmon B. Proc 8th Int Congr Catal. Weinheim; Verlag Chemie, 1984. 363
- 90 Houalla M, Kibby C L, Eddy E L, Petrakis L, Hercules D M. Proc 8th Int Congr Catal. Weinheim; Verlag Chemie, 1984. 415
- 91 Yoshimura Y, Yoshitomi S, Ooishi K, Sato T, Shimada H, Matsubayashi N, Nishijima A. *1st Tokyo Conf of Advanced Catalytic Science and Technology*, 1990. 201
- 92 Xiao F-S, Xin Q, Guo X-X. *Appl Catal A*, 1993, 95: 21
- 93 Mitchell P C H. catalysis. Kembal C, Dowden D A eds. Specialist Periodica Report. Royal Society of Chemistry. London, 1981. 175
- 94 van Veen J A R, Hendriks P A J M, Andrea R R, Romers E J G M, Wilson A E. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5282
- 95 Atanasova P, Halachev T. *Appl Catal A*, 1994, 108: 123
- 96 Atanasova P, Halachev T. *Appl Catal A*, 1989, 48: 295
- 97 Atanasova P, Uchytel J, Kraus M, Halachev T. *Appl Catal*, 1990, 85: 153
- 98 Atanasova P, Halachev T. Proc. 10th Int Congr Catal. Guzzi L et al eds. Amsterdam; Elsevier, 1982. 107
- 99 Occelli M L, Debies T P. *J Catal*, 1986, 97: 357
- 100 Lafitau H, Nell E, Clement J C. Preparation of Catalysts. Delmon B, Jacobs P A, Poncelet G eds. Amsterdam; Elsevier, 1976
- 101 Chen Y W, Tsai M C, Kang B C, Wu J C, Le L J. *AIChE Symp Ser*, 1992, 87: 101

- 102 Matralis H K, Lycourghiotis A, Grange P, Delmon B. *Appl Catal*, 1988, 38: 273
- 103 Papadopoulou Ch, Lycourghiotis A, Grange P, Delmon B. *Appl Catal*, 1988, 38: 255
- 104 Kordulis Ch, Gouromihou A, Lycourghiotis A, Papadopoulou Ch, Matralis H K. *Appl Catal*, 1990, 67: 39
- 105 Ramirez J, Cuevas R, Lopez F J, Agudo A, Mendioroz S, Fierro J L G. *Appl Catal*, 1990, 57: 223
- 106 Sarbak Z, Andersson S L T. *Appl Catal*, 1991, 69: 235
- 107 Mensch C T J, van Veen J A R, van Winderden B, van Dijk M P. *J Phys Chem*, 1988, 92: 4961
- 108 Okamoto Y, Imanaka T. *J Phys Chem*, 1988, 92: 7102
- 109 Miciukiewicz J, Qader Q, Massoth F E. *Appl Catal*, 1989, 49: 247
- 110 Topsøe N-Y, Topsøe H. *J Catal*, 1993, 139: 631
- 111 Prada Silvy R, Grange P, Delmon B. *Stud Surf Sci Catal*, 1990, 53: 233
- 112 Ho T C, Reyes S C. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 2633
- 113 Ho T C. *J Catal*, 1991, 131: 298
- 114 Grimblot J, Dufresne P, Gengembre L, Bonnelle J P. *Bull Soc Chim Belg*, 1981, 90: 1261
- 115 Massoth F E. *J Catal*, 1975, 36: 164
- 116 Seshadri K S, Massoth F E, Petrakis L. *J Catal*, 1970, 19: 95
- 117 Patterson T A, Carver J C, Leyden D E, Hercules D M. *J Phys Chem*, 1976, 80: 1700
- 118 Okamoto Y, Tomioka H, Imanaka T, Teranishi S. *J Catal*, 1980, 66: 93
- 119 Topse H, Clausen B S, Topsøe N-Y, Zeuthen P. *Stud Surf Catal*, 1989, 53: 77
- 120 Breyse M, Bachelier J, Bonnelle J P. *Bull Soc Chim Belg*, 1937, 96: 829; *J Catal*, 1990, 88: 66; *Appl Catal*, 1990, 88: 66

第五节 加氢裂化催化剂

一、综述

作为重油轻质化重要手段之一的加氢裂化（裂解）技术，由于原料和产品灵活性大，产品质量好，尤其是能提供优质石脑油、喷气燃料、柴油、蒸汽裂解（制乙烯）原料和润滑油基础油，因而在炼油厂中的重要性日益增加。

现代加氢裂化技术是在 20 世纪 20 年代煤糊或煤焦油三段加氢^[1]基础上发展起来的。现代加氢裂化技术始于 1959 年美国 Chevron 公司在里奇蒙炼厂的第一套工业化装置^[2]，到 2000 年全世界加氢裂化总加工能力已超过 2 亿吨。

加氢裂化技术的关键之一是催化剂。正是由于催化剂的发展，开发出多种裂化模式。加氢裂化催化剂是由酸性（载体）和加氢（金属）性能组成的双功能催化剂。提供酸性的载体主要有 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 等无定型载体和分子筛。而加氢性能主要有由Ⅷ族和Ⅵ-B 族金属提供，可以分为贵金属（Pt, Pd）和非贵金属（Ni, Co, W, Mo）两类。除了上述主要成分以外，还常常含有黏结剂、助剂等辅助成分^[3]。

二、反应机理

加氢裂化反应实质上是氢气存在下的催化裂化反应，或者说催化裂化反应和加氢反应的综合。在催化剂的作用下，非烃化合物进行加氢转化，烷烃、烯烃进行裂化、异构化和少量环化反应，多环化合物最终转换成单环化合物。

经典的加氢裂化反应机理是 Conrads 的正碳离子机理^[4]（见图 5-40），可以按此机理来

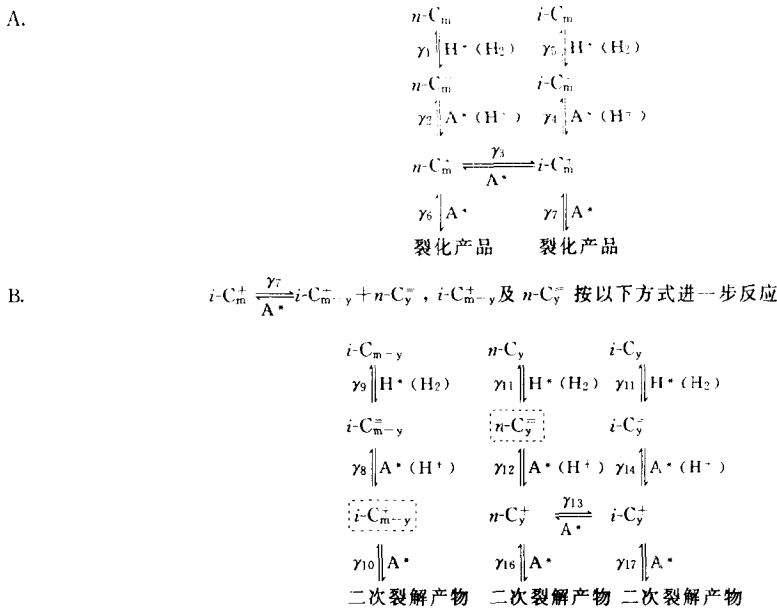


图 5-40 正碳离子机理示意图

C⁻ 表示烯烃；C⁺ 表示正碳离子；A^{*} 表示酸性中心；

H^{*} 表示加氢、脱氢中心； $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{17}$ 表示各步反应的反应速度

解释双功能催化剂各组分的作用和产品分布。

1. 烷烃和烯烃的反应^[5]

(1) 裂化反应 按正碳离子机理，烷烃分子首先在加氢活性中心上生成烯烃，烯烃在酸性中心上生成正碳离子，然后发生 β 断裂，产生一个烯烃和一个分子较小的仲（叔）碳离子。一次裂化所得到的正碳离子，可以进一步裂化成二次裂化产品。如果烯烃和较小的正碳离子都被饱和，则反应终止。

加氢裂化催化剂中酸性和加氢两种性能的匹配，对裂化产品分布有重要影响。如加氢活性很强，酸性较弱时，一次裂化的烯烃和正碳离子很快被加氢饱和，二次裂化就少，而原料烷烃也可能发生异构化反应。

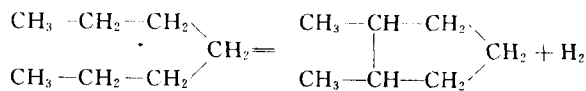
(2) 异构化反应 异构化反应也是正碳离子反应的结果，正碳离子的稳定性顺序是：

叔碳离子 > 仲碳离子 > 伯碳离子

因此加氢裂化反应时生成的正碳离子趋于异构成叔碳离子，从而使产品中 i/n 比值较高，往往超过热力学平衡值。

其实异构化反应包括原料异构化和产品异构化两部分。当催化剂加氢活性低而酸性强时，主要发生的是产品分子异构化。相反是原料分子发生明显异构化，而产品异构化减少。

(3) 环化反应 在加氢裂化反应中烷烃和烯烃分子在加氢活性中心上脱氢而发生少量环化反应。例如：



2. 环烷烃和芳香烃的反应

在加氢裂化反应条件下芳香烃可以加氢饱和和成环烷烃，而环烷烃主要反应是断侧链、开

环和异构化。

(1) 单环化合物 单环化合物很稳定，不易开环，带侧链的单环化合物主要是断侧链反应，但是烷基苯与烷基环烷烃反应有较大的区别：烷基苯是先环化后异构化，而烷基环烷烃首先是断链异构，然后裂化，这样其产物也不相同。当烷基苯的侧链较长时还可生成双环化合物，而烷基环烷烃则不能环化。

(2) 多环化合物 双环化合物加氢裂化的产物随催化剂加氢功能与酸性功能匹配而变化。首先饱和其中之一环，然后当加氢功能较强、温度较低时，主要通过生成十氢萘的烃加氢裂化。而当酸性功能较强、温度较高时，主要按照加氢异构化生成甲基茛满途径进行反应。

关于稠环芳香烃的加氢裂化反应，许多人进行了研究^[6,7,4]。尽管他们所提出的机理不完全相同，但在许多基本点上是一致的。稠环芳香烃的加氢裂化是逐个环加氢、开环（异构）的平行、串联反应。稠环芳香烃很快被部分加氢生成稠环烷芳香烃，其中的环烷较易开环，随之发生异构化，断侧链反应。若分子中有两个以上的芳环起加氢饱和，其开环断侧链较容易进行。若只有一个芳环则此芳环加氢很慢，但环烷的开环和断侧链反应仍很快，这样芳香烃和稠环化合物加氢裂化的主要产物是单环芳香烃。

综上所述，可将加氢裂化反应归纳如表 5-48。

表 5-48 烷烃加氢裂化反应

反 应 物	主 要 反 应	主 要 产 物
烷烃	异构化,裂化	低分子异构烷烃
单环环烷烃	异构化,脱烷基	C ₆ ~C ₈ 环戊烷及低分子烷烃
双环环烷烃	异构化,开环,脱烷基	C ₆ ~C ₈ 环戊烷及低分子烷烃
烷基烃	异构化,脱烷基,歧化加氢	C ₆ ~C ₈ 烷基苯低分子异构烷烃及环烷烃
烯烃	异构化,加氢,裂化	低分子异构烷烃
环烷芳香烃	环烷环开环,脱烷基	低分子异构烷烃
双(稠)环芳香烃	逐环加氢,开环,脱烷基	低分子异构烷烃

从加氢裂化反应的基本原理可将此过程归纳出以下特点：产品中硫、氮及烯烃含量极低；异构烷烃含量高，裂解气体以 C₄ 为主，干气少；稠环芳香烃深度转化进入裂解产物；改变催化剂及操作条件，可改变产品分布；反应过程需要较高压力和较高氢耗。

加氢裂化过程优点是原料适应性强，产品质量高并可根据需要调整产品分布，这些都是催化裂化或热裂化所无法达到的；但加氢裂化投资和操作费用较高。

三、加氢裂化流程及操作模式

现代加氢裂化技术自 20 世纪 50 年代末发展以来，经各国技术人员 40 余年的努力已开发出近 20 种工艺流程。工业上常用的固定床加氢裂化流程可以分为一段和两段两种基本流程。

1. 两段加氢裂化

它是 20 世纪 40 年代发展的最早的工艺流程，如图 5-41 所示。其特点是在两个流程之间有分离设备。第一段是原料预处理，将原料中的有机硫、氮、氧化物转化成硫化氢、氨和水，同时也发生一些芳香烃加氢反应。而裂化反应很少（一般在 10%~50%）。第一段反应馏出物在分离器中分成气体和液体产品，含 NH₃ 和 H₂S 的气体送入气体洗涤塔，液体产品

分离出裂化产品后，未转化部分进入第二段进行裂化，此时裂化率通常控制在 50%~90% 之间。

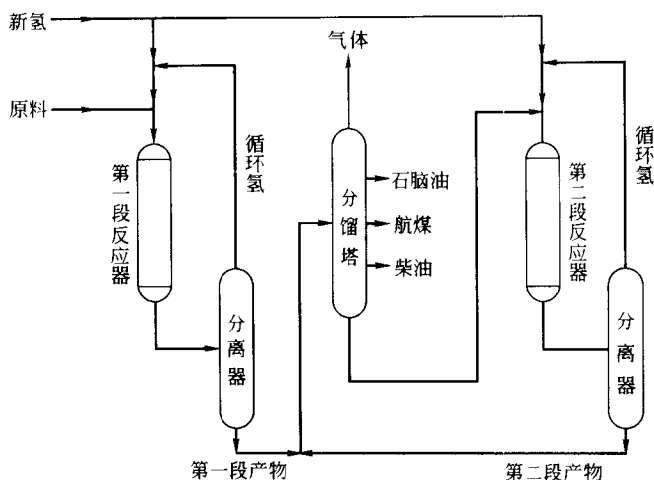


图 5-41 加氢裂化两段工艺流程示意图

第一段的原料预处理催化剂通常是以 Al_2O_3 或以无定型 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的 W-Ni 催化剂。第二段裂化催化剂早期使用无定型 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为酸性组分，20 世纪 70 年代以后使用了沸石分子筛。加氢组分一般用贵金属。

两段流程虽然设备较为复杂，但因进入第二段的原料几乎不含毒物，所以催化剂寿命长，运转周期中温度变化小，因而产品分布保持基本稳定，对原料的适应性也较广泛，目前仍有一些装置在运转中。

2. 单段加氢裂化

因两段流程投资高，在 20 世纪 60 年代就开发了单段流程和相应的催化剂，即在一个反应器内同时进行加氢脱硫、脱氮和加氢裂化。虽然流程简单，投资低，但对原料的适应性变差，灵活性也较差。它只有一个反应器，但可以装一种或多种催化剂，原来此流程中的未转化部分不像两段加氢流程那样进行循环，因为它会影响催化剂的活性。现今由于高活性催化剂的出现可以是一次通过也可以是循环，而一次通过模式主要用于未转化部分作为润滑油基础油，蒸汽裂解制乙烯原料或催化裂化原料。工艺流程如图 5-42。

单段串联流程是将单段流程中的一个反应器改为两个反应器，分别装入加氢精制和加氢裂化催化剂，原料油经精制段出来后不经冷却和分离直接进入第二反应器。由于含沸石分子筛的催化剂有较高的裂化活性，虽然 NH_3 的存在也对其活性有影响，但其所保留的活性仍远高于以无定型硅-铝为载体的催化剂，因此它可不需要两段流程中的两个反应器间的分离系统。实际上含沸石分子筛催化剂的发展才实现了串联流程。我国 20 世纪 70 年代末引进的以及后来自建的加氢裂化工业装置都是串联流程。未转化部分可以循环回第一反应器或第二反应器，而大多数情况是循环回第二反应器。单段串联流程如图 5-43。

3. 加氢裂化应用的其他形式

随着加氢裂化工艺和催化剂技术的发展，加氢裂化的优点得到充分发挥。利用它的灵活性，通过催化剂、工艺流程、操作条件和操作方式的选择，可以实现不同原料制取不同目的产品的要求。

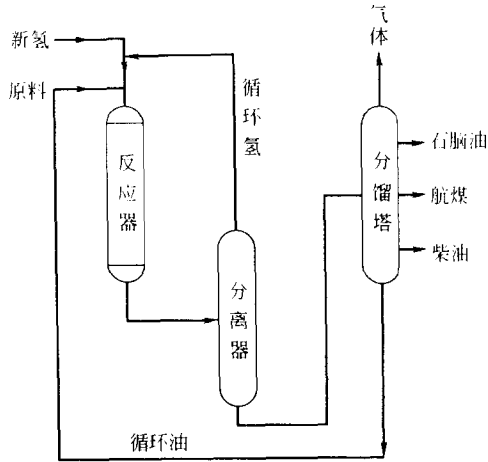


图 5-42 单段加氢裂化流程示意图

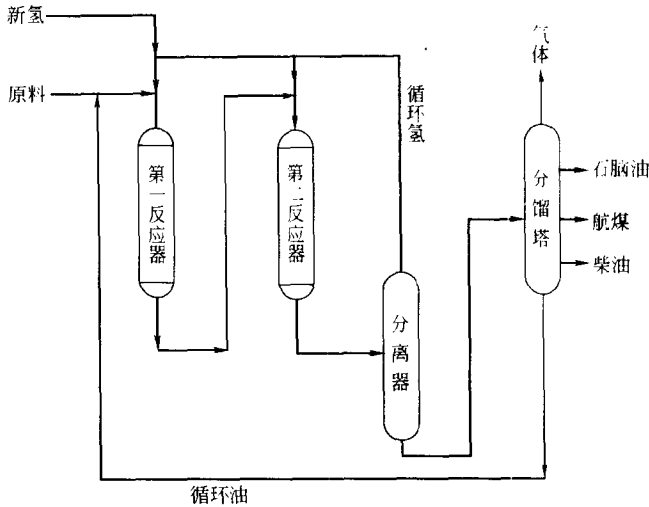


图 5-43 单段加氢裂化串联流程示意图

(1) 缓和加氢裂化 它是以 VGO 为原料，在较低的压力（6.0~10MPa）下，采用一次通过流程控制转化率在 30%~40% 左右，其未转化部分为蒸汽裂解制乙烯的优质原料，也可以作催化裂化原料。

(2) 中压加氢裂化 与缓和加氢裂化相比其差别在于有更高的转化率，轻、重石脑油和柴油、尾油均是目的产品，可以用轻 VGO 和较重的 VGO 为原料。由于操作压力较低，因而设备投资和操作费用均比高压加氢裂化低；但某些产品的质量会受到一定的影响。

(3) 提高催化柴油十六烷值的技术（MCI） 由于催化裂化技术的发展，原料中掺渣油或重油的比例增加，从而产生了大量硫、氮和芳香烃含量高、十六烷值低的催化柴油。而环保对油品质量的要求又日益严格，MCI 技术即是针对这一情况开发的。它采用单段流程，在加氢精制的操作条件下，使柴油发生脱硫、脱氮、芳香烃饱和及开环反应，从而大幅度提高柴油质量，特别是十六烷值可提高十个单位以上，且柴油收率在 95% 以上。在此过程中几乎不发生裂解反应，氢耗低。

4. 串联高压加氢裂化的几种操作模式

串联高压加氢裂化可根据不同的目的产品要求而改变操作模式。

全循环加氢裂化是将未转化油全部循环回第二反应器，使其尽量多转化为各种产品，这是最常用的操作模式。若未转化的尾油也作为产品或作为其他装置的进料，则可采用一次通过方式。如对某一馏分有特殊需要则可采用中间馏分油部分或全部循环。

四、反应参数的影响

1. 原料油的影响

在众多影响因素之中，原料油是较为重要的。在一般情况下用作加氢裂化原料的大多数是沸点在 350~600℃ 之间的直馏 VGO，也有用焦化瓦斯油、循环油、脱沥青油甚至渣油。

原料主要影响因素有密度、干点、氮含量、芳香烃含量、重金属含量和特性因素（K 值）。

(1) 原料馏程和干点的影响 原料油越重相对分子质量越大，由于稠环芳香烃和氮含量都增加，胶质、沥青质和重金属含量也增加，使操作苛刻度增加，造成系统（催化剂床层）压力下降而使催化剂失活速度加快，如图 5-44。重金属会造成催化剂不可逆失活，有机碱性氮化物强烈吸附在催化剂酸性中心上，降低裂化催化剂的活性。

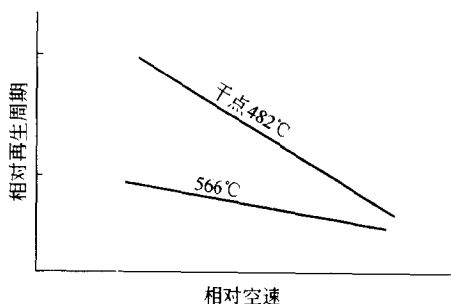


图 5-44 不同干点的原料对再生周期的影响

此外原料油的干点还对预精制反应器中精制催化剂装填容积有影响（见图 5-45）。由图可见，在氮含量、氢分压、平均反应温度、循环氢流速均不变的情况下，若干点变化 27.8℃，预精制反应器中精制催化剂装填容积要变化 15%，进料体积空速也将变化 15%。

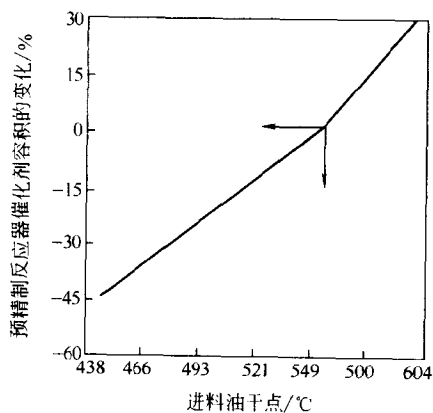


图 5-45 原料油干点对预精制反应器催化剂装填容积的影响

(2) 原料油特性因素（K 值）的影响 K 值对石脑油的芳香烃潜含量和喷汽燃料收率和质量均有影响。随着进料特性因数降低，产品中环烷烃和芳香烃含量增加，因而有利于提高石脑油的芳香烃潜含量。结果如图 5-46 所示。

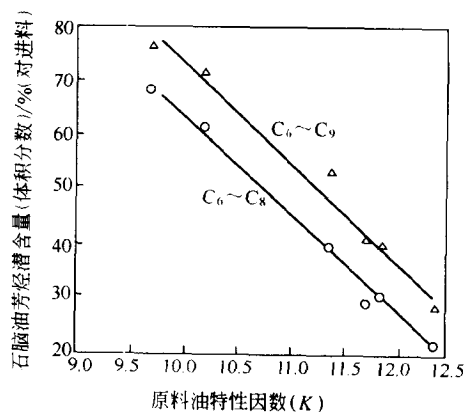


图 5-46 原料油特性因数与产品石脑油芳烃潜含量的关系

K 值高, 加以适当工艺条件配合, 有利于提高喷汽燃料之收率; K 值低的原料喷汽燃料产品芳烃含量高, 烟点低, 其关系如图 5-47 和图 5-48 所示。

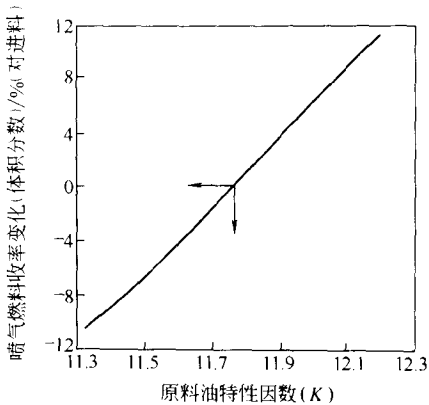


图 5-47 原料油特性因数与产品喷汽燃料收率的关系

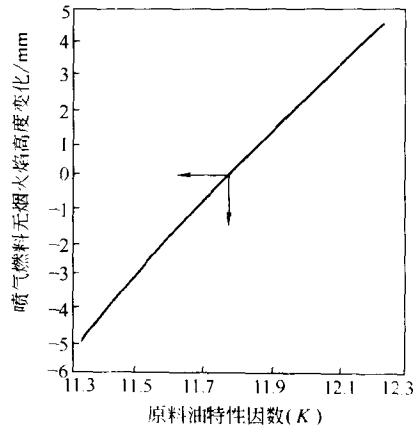


图 5-48 原料油特性因数与产品喷汽燃料无烟火焰高度的关系

(3) 原料油中氮含量的影响 原料油中的氮化物含量随馏分变重而增加。氮化物不仅影响催化剂的活性(起始反应温度), 而且影响其稳定性, 特别是碱性氮化物可使催化剂酸性中心中毒而丧失活性。

表 5-49 和表 5-50 分别列出了氮含量对加氢裂化起始反应温度和活性的影响。

表 5-49 原料油中有机氮化物含量与起始反应温度的关系

原料中氮含量/($\mu\text{g/g}$)	起始反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	原料中氮含量/($\mu\text{g/g}$)	起始反应温度/ $^{\circ}\text{C}$
1~10	288~304	50~200	360~382
10~50	288~304		

表 5-50 原料中氮含量对活性的影响

催 化 剂	Mo-Ni/分子筛		Pd/分子筛	
原料中氮含量/($\mu\text{g/g}$)	0	2 000	0	2 000
65%转化时所需温度/ $^{\circ}\text{C}$	295	380	250	360

氮化物对催化剂稳定性的影响如图 5-49 所示。

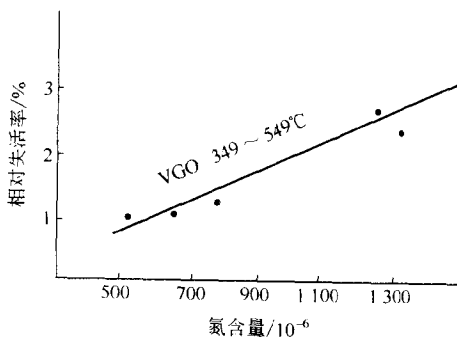


图 5-49 进料油氮含量对催化剂失活率的影响

此外, 氮含量还对精制催化剂反应温度有影响。原料中氮含量高, 精制油要达到同样的氮含量, 反应温度需提高。

(4) 其他杂质的影响 非贵金属催化剂的加氢活性相是硫化态, 要求原料中有一定的硫含量, 以避免催化剂使用过程中因硫的流失而活性降低。但硫含量过高会使催化剂选择性降低并增加氢耗, 同时产生的硫化氢过多会降低氢分压。对贵金属催化剂来说硫则应尽量除去。

重金属会沉积在催化剂上，环烷酸铁在催化剂表面上会结块，增加催化剂床层压力降并缩短催化剂寿命，应尽量除去。原料油允许重金属含量 $<30\mu\text{g/g}$ ，脱金属后的加氢裂化原料要求重金属及环烷酸铁的含量 $<1\mu\text{g/g}$ 。

2. 反应压力的影响

反应压力是加氢裂化的重要操作参数。总的来说加氢裂化是分子数减少的反应，提高反应压力有利于热力学平衡，特别是对芳香烃加氢影响尤为显著。例如反应压力由 5.0MPa 提高到 10.0MPa ，芳香烃加氢反应速度可提高20倍。提高压力还可增加反应器内原料的浓度，并促使氢气穿过液膜向催化剂表面扩散。这些都可使转化率增加，提高压力可延长催化剂使用寿命。高温、低压会导致产品中特别是未转化部分中稠环芳香烃的集聚，在循环油中高浓度的稠环芳香烃会强烈吸附在催化剂表面上而使催化剂快速失活。

原料中含硫、氧等化合物的加氢脱除以及烯烃饱和反应在较低压力下即可完成，而脱氮反应速度较慢，需要提高压力。要根据原料油的干点和氮含量选择适当的反应压力。一般情况下是干点越高，含氮量越高，所需的反应压力也越高。

3. 反应温度的影响

反应温度是加氢裂化过程中要严格控制的操作参数之一。因为加氢裂化是强放热反应，反应温度高时，反应速度加快，放出大量热而来不及取出则会导致催化剂超温，使活性催化剂因烧结而失活。如果反应温度过低，则反应速度过慢。

一般情况下，转化率与反应温度均呈直线关系，但含分子筛催化剂的直线斜率要大于无定型载体催化剂。反应温度提高时，裂解速度提高最快，会使产物中轻馏分增加，烷烃增加而环烷烃减少， i/n 比下降。

实际上温度和压力都是对加氢裂化催化剂活性、稳定性和产品质量有影响的主要参数。它主要影响芳香烃和环烷烃间的热力学平衡。当中间馏分油中芳香烃含量过高时则产品的质量变差，但石脑油为主的产品则希望芳香烃含量高些。

4. 催化剂的影响

加氢裂化技术的发展很大程度上取决于催化剂的发展。加氢裂化催化剂是由加氢功能（金属）和裂化功能（载体）组成的双功能催化剂。一个好的催化剂要求两种功能的适当匹配。加氢金属为Ⅷ和Ⅵ-B族金属，包括贵金属（Pt，Pd）和非贵金属（W，Ni，Mo，Co）两类。前者加氢活性优于后者；但对硫、氮等毒物，前者较后者敏感得多。非贵金属是以硫化态起催化作用的，贵金属则是以金属状态起催化作用的。

作为裂解活性中心的酸性载体，一般是无定型硅-铝（ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）或沸石分子筛与部分氧化铝或无定型硅-铝两类。沸石分子筛的酸性比无定型载体强得多，因此裂解活性也较高。但是并非酸性越强越好，强酸吸附力强，相应脱附速度慢，所以最有利的酸性应是能完成化学反应而又较易脱附的中心。

对无定型 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体来说，其上有质子酸和非质子酸两种酸性中心，两种中心都起作用，酸性中心越多，活性越高。研究表明，转化率和选择性都是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比的函数。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比低，选择性好； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比高，转化率高。因此只需改变 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比，反应条件不变，就可改变产品分布。

加氢金属组分的主要功能是使不饱和烃加氢，将含硫、氮、氧的非烃杂质脱除，还能保护酸性中心以减少表面生焦。

Ⅵ-B族金属硫化物对选择性好坏起决定作用，而Ⅷ族金属化合物影响不大。金属组分

在酸性载体上的分散度也影响活性和选择性。金属比表面积大小与加氢活性成正比，但当金属含量超过一定值时，对加氢活性的促进就不大了。

5. 空速的影响

空速虽然是装置处理能力大小的标志，但更重要的是它是控制加氢裂化反应深度的一个重要参数，是调节温度和控制产品分布的重要手段。降低空速，反应时间增加，加氢裂化反应深度也增加，因而催化剂床层温度上升，氢耗和催化剂表面上积炭也增加。

空速还可调节产品分布。提高空速，一次转化深度降低，轻油收率下降，中间馏分油收率提高。

6. 轻油体积比的影响

为了抑制生焦和缩合反应，需要保持较高的氢分压，需要通过大量的氢气循环来实现，所以加氢裂化的氢油体积比大大超过反应所需的值。大量的循环氢还可以有效地将反应热从系统中导出，以保持反应温度的平稳控制。提高氢油比有利于原料油的气化和降低催化剂表面油膜厚度，可以提高转化率。

7. 氨的影响

在单段加氢裂化体系中氨分压主要决定于原料油中的氮含量。氨分压实际上对加氢裂化催化剂的活性和选择性有明显的影响。当进料中含 $2000 \times 10^{-6} \text{NH}_3$ 时，对第二段裂化催化剂的裂解活性有很大影响，而中间馏分油选择性明显增加。

8. 目的产品

加氢裂化的产品大都是优质运输燃料，较其他加工过程（例如催化裂化）有更大的产品分布灵活性，而这一灵活性是靠选用不同流程、压力、温度、催化剂和切割点来实现的。

五、加氢裂化催化剂

加氢裂化技术的发展，催化剂起着十分重要的作用。

按反应历程所示，加氢裂化催化剂应为具有酸性和加氢作用的双功能催化剂，所以加氢裂化催化剂中酸性功能和加氢功能之间的匹配是首要考虑的问题。轻油型催化剂要具有强的酸性和弱的加氢活性，因此催化剂中沸石含量较高。中油型催化剂要有中等酸性和强加氢活性，催化剂中沸石含量较少，配以无定形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 Al_2O_3 。也有用无定型 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的。用于制造高级润滑油和低凝柴油的催化剂，要有中弱酸性和强加氢活性。一般用无定型 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或少量低酸度沸石的载体。弱酸性和强加氢活性的催化剂用于以断裂 C—S、C—N、C—O 键为主，而 C—C 键断裂较少的催化剂。加氢裂化催化剂由载体和催化剂两部分组成。载体除了起一般催化剂金属组分的担载作用以外，主要是提供酸性。这些载体有 Al_2O_3 、无定型 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、氟化 Al_2O_3 、改性沸石分子筛或它们之间的组合。其酸性顺序大致如下：



金属组分是加氢活性的主要来源，它们包括Ⅷ族和Ⅵ-B族金属元素，非贵金属以 Mo、W、Co 和 Ni 为主，贵金属以 Pt、Pd 为主。

1. 国外主要加氢裂化催化剂

国外几家主要公司向市场提供的加氢裂化催化剂见表 5-51^[9]。

2. 国内已工业化的加氢裂化催化剂

我国自行研制的第一个工业加氢裂化催化剂是 3652，采用无定形载体的催化剂，并在大庆炼油厂工业装置上使用（1966 年）。20 世纪 70 年代末以后我国相继研究开发了许多品

表 5-51 几家国外公司的加氢裂化催化剂

牌 号	特 点
谢夫隆公司	
ICR-106	最大量生产柴油、喷气燃料、润滑油基础油、低芳香烃乙烯原料
ICR-120	最大量生产柴油、喷气燃料
ICR-126	生产柴油、喷气燃料、低芳香烃乙烯原料,稳定性好
ICR-117	灵活生产车用汽油、乙烯原料,稳定性好
ICR139,141	灵活生产石脑油和喷气燃料,稳定性好
ICR-220	最大量生产柴油、喷气燃料
ICR-142	灵活生产高黏度指数润滑油和柴油
ICR-136	灵活生产车用汽油和乙烯原料,稳定性好
ICR-147	灵活生产喷气燃料和柴油
ICR-208,210	最大量生产石脑油、喷气燃料
ICR-207	最大量生产重石脑油、喷气燃料
ICR-209	最大量生产重石脑油、喷气燃料
环球油品公司	
DHC-2	高加氢、低活性,用于生产润滑油或缓和加氢裂化
DHC-8	活性高、水热稳定性好,最大量生产中间馏分油
DHC-32	分子筛的活性及无定型的选择性,最大量生产中间馏分油
DHC-39	分子筛的活性及无定型的选择性,最大量生产中间馏分油
DHC-41	高活性、灵活生产柴油和喷气燃料油
DHC-23	专门用于第一个裂化反应器的催化剂
DHC-24	高活性、灵活生产柴油和喷气燃料油,可产部分石脑油
HC-80	降低倾点选择性加氢裂化
20 世纪 80 年代以前联合油品公司开发的催化剂	
HC-11	生产液化气、汽油、石脑油
HC-18	最大量生产液化气、汽油、石脑油
HC-14	最大量生产石脑油
HC-16	最大量生产中间馏分油
HC-22	最大量生产柴油或喷气燃料,HC-102 的换代产品
HC-28	最大量生产液化气、石油或石脑油,再生性能好,HC-18 的换代产品
HC-26	HC-16 的换代产品,可处理高沸点原油
HC-30	降低倾点,选择性加氢裂化
HC-102	最大量生产柴油或喷气燃料

种加氢裂化催化剂,其中十余种催化剂在工业上使用,形成了我国自己的加氢裂化催化剂系列产品。

(1) 轻油型加氢裂化催化剂 3825 和 3905 是先后开发的两代轻油型加氢裂化催化剂,它们以生产石脑油为主,并具有生产喷气燃料的灵活性。3825 催化剂自 1990 年起先后在六套工业装置上使用,显示出优良的活性和稳定性,其中上海股份有限公司第一周期使用五年后平均反应温度仅 376℃。3905 催化剂在相同条件下,反应温度比 3825 低 5℃,耐氮能力提高,可在精制油平均氮含量 15~20μg/g 条件下长期运转。气体产率较低,重石脑油选择性优于 3825。1997 年起已在多套工业装置上使用。

(2) 中油型加氢裂化催化剂 3824 和 3903 是以生产喷气燃料和重石脑油为主的中油型

加氢裂化催化剂。3824 催化剂于 1988 年首先在荆门炼化总厂中压加氢裂化装置上使用，其后又在茂名、镇海装置上使用。其中茂名工业装置上使用五年多后再生反应温度仅上升 12℃左右。3903 催化剂是 3824 催化剂的换代产品，其反应温度比 3824 低 14℃左右。3976 催化剂则是一种高加工灵活性的催化剂。

(3) 高中油型加氢裂化催化剂 它是以生产喷气燃料和柴油为主要目的产品的催化剂，其代表催化剂 3974 已在镇海炼化股份有限公司使用。

(4) 单段加氢裂化催化剂 单段加氢裂化是原料油不经精制直接接触加氢裂化催化剂，因此要求催化剂具有好的耐氮能力。ZHC-01 是中油型催化剂，并可生产高黏度指数润滑油，产品质量好、柴油凝固点低、收率高、空速高、催化剂稳定性好。

ZHC-02 是无定型载体催化剂，加氢和异构性能好，中间馏分油收率高、凝点低。以大庆常三、减一为原料可获得 42.8% 的凝点 < 40℃ 的柴油或生产约 80% 的 -20[#] 轻柴油。

(5) 在中等压力下使用的催化剂 高压加氢裂化投资和操作费用都较高，在原料较好或特殊需要时，用中压即可满足要求。

缓和加氢裂化催化剂 3882，即在中等压力下 (< 10MPa)，以 VGO 为原料，控制单程转化率在 30%~40% 之间，未转化尾油的 BMCI 值大幅度降低，是蒸汽裂解制乙烯的良好原料，三烯产率分别比直馏石脑油和柴油高 8 个和 3 个百分点，也可用作 FCC (流化催化裂化) 进料。

劣质催化柴油加氢改质 (MCI 技术) 催化剂 3963，可使催化柴油硫含量降至 0.05% 以下，十六烷值提高十个单位以上，而柴油收率大于 95%。

(6) 与加氢裂化配套的精制催化剂 3926 催化剂可在中等反应压力和典型的加氢处理条件下，将干点不大于 510℃ 的 VGO 中的氮含量由 1 100 μg/g 降到 40 μg/g。

3936 催化剂在典型的加氢裂化条件下，可将干点小于 560℃ 的胜利蜡油 (VGO: CGO=9:1) 的氮含量由 2 000 μg/g 降到 10 μg/g 以下。

3996 是脱氮能力优于 3936 的新一代精制催化剂。

3. 含沸石分子筛载体与无定型载体的加氢裂化催化剂的差别

无定型载体和沸石分子筛载体在酸性质^[11]、结构上的差别，给催化剂的性能带来很大差别。首先是活性。以含沸石分子筛为载体的催化剂，在其他条件大致相同的情况下，反应温度比无定型载体催化剂低得多，或在相同的温度下其转化率高，对温度的敏感性大，操作灵活性大。

其次随运转时间的延长，为维持一定的转化率，反应温度要不断提升，无定型载体提温速度比含分子筛的快。这样，含分子筛载体的催化剂起始反应温度低，升温慢，所以其寿命比无定型载体催化剂长得多。

表 5-52 概括了国内已工业化的加氢裂化催化剂。

表 5-52 国内已工业化的加氢裂化催化剂

催化剂	主要用途	催化剂	主要用途
3824, 3903	生产中间馏分油	3963	劣质柴油中压加氢改质提高十六烷值
3825, 3905	生产石脑油	3926, 3936	与裂化催化剂配套的精制催化剂
ZHC-01	单段加氢裂化生产中间馏分油	3976	生产中间馏分油, 灵活性高
3882	缓和加氢裂化	ZHC-02	无定型载体催化剂, 中间馏分油收率高

在产品方面，无定型载体催化剂更适宜生产中间馏分油，而含沸石分子筛载体的催化剂在相似条件下石脑油产率高^[12]。

无定型载体催化剂在运转初、末期产品分布和产品质量没有变化；而含分子筛载体催化剂在运转末期中间馏分油选择性变坏，产品质量也变差。

图 5-50、图 5-51 和图 5-52 分别显示了上述差别。

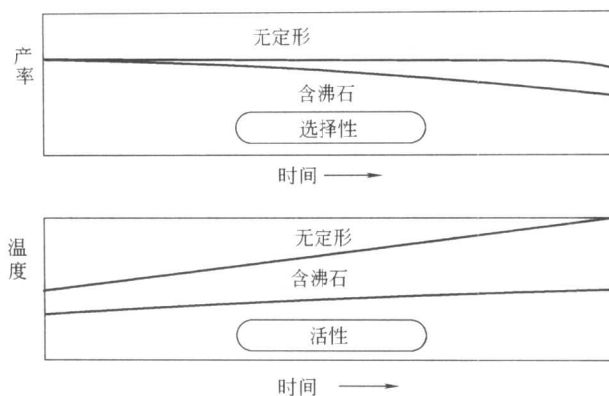


图 5-50 无定型载体和含沸石分子筛载体催化剂的活性、选择性随运转时间的变化

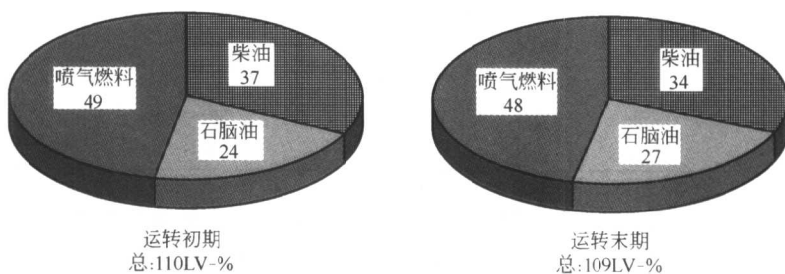


图 5-51 含沸石分子筛载体催化剂运转初、末期产品分布的变化

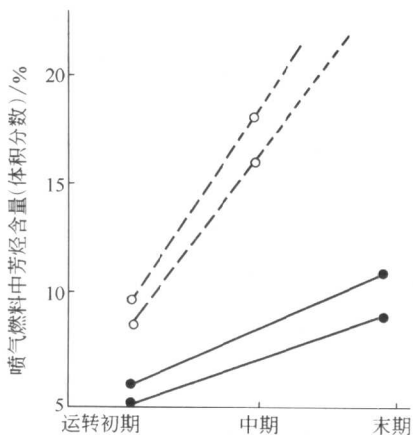


图 5-52 无定型载体和含沸石分子筛载体催化剂运转初、末期产品喷气燃料中芳烃含量的变化

六、临氢降凝

当产品中存在有正构或短侧链烷烃时，对产品质量有不良影响，例如汽油就是低辛烷值，如果是中间馏分，则冰点或凝点高，对瓦斯油和润滑油来说就是倾点高。以前主要用溶剂抽提除去这些组分。近年则用择形催化剂将这些正构或短侧链烷烃裂解成轻组分，以提高汽油辛烷值，降低喷气燃料的冰点，降低柴油凝点。

1. 机理和择形反应

这一工艺的开发主要是通过催化剂的发展而实现的。20世纪60年代初各种沸石分子筛合成技术相继问世，而沸石分子筛具有均一大小、孔径一定的结构。只有直径小于孔道的直链或带短侧链的烃类才能进入沸石分子筛孔道。催化剂还含有加氢金属，故链烷烃被催化剂吸附后，先脱氢成烯烃，再在酸性中心上生成正碳离子，按加氢裂化机理进行反应。

临氢降凝工艺主要产品有汽油、中间馏分油和润滑油三个方面。应用最多的是柴油馏分的临氢降凝。经临氢降凝以后，汽油的研究法辛烷值可提高十个单位以上；加工中间馏分油（柴油或喷气燃料），原料油馏分干点最高可达450℃，凝点或冰点可降低40~60℃；润滑油则主要是通过临氢异构化提高黏度指数。

2. 催化剂

临氢降凝催化剂中最重要的是选用适宜孔的沸石。在此工艺中最常用的沸石有三种，即毛沸石、丝光沸石和ZSM-5。其主要性质如表5-53。

表 5-53 几种常用沸石的主要性质

品 种	晶 系	孔 口	孔径/nm	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比
毛沸石	六角	八元环	0.45~0.54	4.5~6.0
丝光沸石	斜方	十元环	0.52~0.58	不小于35
ZSM-5	正交	十二元环	0.58~0.69	9~11

除了孔径以外，还对沸石分子筛的粒度、SiO₂/Al₂O₃比和约束指数都有一定要求。

在达到相同反应深度时，小晶粒（0.02μm）沸石分子筛比大晶粒（0.5μm）的初期反应温度低30℃，而随反应时间的延长大晶粒活性下降更快，而且副产氢量也少得多。

沸石分子筛的SiO₂/Al₂O₃比高则酸性强，裂解活性就高，最好SiO₂/Al₂O₃比超过30。

催化剂一般要求骨架密度不低于1.6g/cm³，其值越大则晶体内自由空间越小，而自由空间正是催化剂的活性中心所在，缩小自由空间可使产物在晶体内停留时间减少，有利于降低积炭和提高稳定性。

约束指数是表示分子筛晶体结构的选择性，也表示分子筛的有效孔径。最好在2.0~7.0之间，在此范围内对正构烷烃裂解性能最好。

按上述要求，ZSM-5应具有0.1μm的晶粒，SiO₂/Al₂O₃比为40，骨架密度为1.79g/cm³，约束指数8.3。这样的ZSM-5在临氢降凝反应中的活性、稳定性和选择性都较好。

由于此种催化剂不需很强的加氢活性，所以加入金属量不多，如ZSM-5沸石，加入的Ni都在1.0%~1.5%之间。

国内外典型的几种临氢降凝催化剂及研制单位见表5-54。

表 5-54 用作临氢降凝的催化剂及研制单位

编 号	NDZ-1	FDW-1	3792	ZSM-5	Pt-丝光沸石
研制单位	南京炼厂	抚顺石化院	石油三厂	Mobil	BP公司

3. 异构脱蜡

由于带侧链的烷烃扩散速度低于正构烷烃而容易引起二次裂解，ZSM-5 的异构选择性就较低，脱蜡产品产率就低。

从概念上说，异构物的外扩散比较容易，而孔结构对异构化来说比加氢裂化更重要。正因为如此， β 沸石比 ZSM-5 更有利于蜡的异构化，低酸性的 β 沸石比 ZSM-5 有更高的异构化选择性。

雪夫隆公司研究正辛烷在贵金属催化剂上的加氢转化反应时发现：像无定形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 HY 这样孔分布宽的材料，异构化选择性高；而像 β 沸石和 ZSM-5 这样的窄孔范围的材料，异构化选择性低。特殊的是中孔 SAPO-11 (含硅-铝磷) 分子筛显示了高的异构化选择性。最近该公司提出了好的脱蜡催化剂应具有以下条件：

- (1) 中孔沸石分子筛；
- (2) 晶粒大小低于 $0.5\mu\text{m}$ ；
- (3) 直径在 4.8\AA ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$) 和 7.1\AA 间的椭圆形孔；
- (4) 对活性和异构化选择性有足够高的酸性；
- (5) VIII 族金属作为加氢组分。

参 考 文 献

- 1 Hydrogenation Processes. Ministry of Fuel and Power (Report on the Petroleum and Synthetic Oil Industry of Germany) 1947. 46
- 2 OGJ. *Oil and Gas*, 1959, 57 (44): 48
- 3 Bridge A G, Carsh D R, Mayer J F. NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, AM-93-60, March, 1993
- 4 USP 3 364 133
- 5 Teichman D P. *Hydrocarbon Processing*, 1982, 5 (61): 150
- 6 Qader S A. *J Inst of Petrol*, 1973, 59 (568): 178
- 7 吉川彰一. 石油学会志, 1976, 19 (10): 863
- 8 Qader S A, et al. *Prep Of Petrol Chem.* ACS, 1973, 18 (1): 60
- 9 OGJ. *Oil and Gas*, 1999, 47
- 10 OGJ. *Oil and Gas*, 1984, 82 (41): 68; 1985, 83 (46): 127; 1989, 87 (40): 59
- 11 Tanabe K. *Solid Acids and Bases*. New York: Academic Press, 1970. 29
- 12 Howel R L, Sullivan R F, Hung C-W, Laity D S. *Petroleum Refining Conf.* Japan: Tokyo, 1988. 10

第六章 石油化工（基本有机原料）催化剂

第一节 概 述

一、石油化工（基础有机原料）生产技术概况

20 世纪 50 年代以来，聚合工艺和技术不断取得进展，为合成材料走向市场造就了条件，合成树脂、合成纤维、合成橡胶不断取代天然橡胶、棉织物和木材。这些合成材料的原料是一些具有反应活性的化合物，主要来自于石油和天然气组分的加工，即石油化工生产，合成材料的发展促成了石油化工生产的发展。

在当今的定义中，石油化工生产是以石油和天然气为原料的大宗石化产品的生产，其品种包括乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯和甲醇七个品种（即“三烯三苯加甲醇”）。习惯上，石化产品也包括上述七个品种的初级衍生物，构成数十种产品，因此，通常所说的石化产品包括了乙烯的衍生物聚乙烯、环氧乙烷/乙二醇、氯乙烯、醋酸、醋酸乙烯、苯乙烯、 α -烯烃等；丙烯的衍生物聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、丁醛（丁醇/辛醇）、丙烯酸及酯、甲基丙烯酸及酯、异丙苯（苯酚/丙酮）等；二甲苯的衍生物苯酚和对苯二甲酸等。由于上述产品中除聚合物以外的醇（酚）、醛、酸（酐）、酯均是生产其他化学品的原料或聚合物的中间体，因此通常将七种产品及其初级非聚合物衍生产品称为基本有机原料。

“三烯三苯加甲醇”的进一步加工中，几乎所有过程均要采用至少一种催化剂。在当今生产工艺日趋成熟的情况下，石油化工生产过程中的催化剂技术的进展强烈地影响着生产的效益。从某种意义上讲，石油化工催化技术的进步或多或少依赖于催化剂技术的进步。

在过去的几十年中，催化剂的性能获得了大幅度的提高。特别是氧化性催化剂，其性能获得了较大的提高。如丙烯氨氧化催化剂，由于催化技术的进步，产品收率由 20 世纪 60 年代的约 60% 上升到约 80%，乙烯氧化生产环氧乙烷由 20 世纪 70 年代选择性约 70% 上升到目前的近 90%。

同其他催化剂的发展方向类似，石油化工催化剂的发展所追求的是高效和低污染。随着催化技术的不断进展，新型催化材料的开发成功，新型清洁工艺迅速取代传统的污染严重的工艺。如烯烃与苯烷基化生产乙苯和异丙苯等工艺，完成了从三氯化铝法、固体磷酸法向沸石分子筛的转变；氧化型催化剂所致的产品收率提高减少了副产物和废物的生成，磺化碱融法苯酚生产技术逐步被异丙苯法取代。

过去 30 余年中，随着催化剂研究重点从现象转入分子水平的结构和机理的研究，不断加深了对反应机理、催化剂中分子传递工程和工艺数据模型研究，从而能够根据机理、反应工程及数学模型从分子水平上“裁剪”出新型高效催化剂。使其具有更高的效率、更少的废物排放、使用更安全。

石油化工催化剂生产也是工业化学品生产中的一个重要类别。据统计,1998 年全球用于化工(主要是石油化工)生产的催化剂的销售总额约为 30 亿美元,占全球催化剂销售总额的 40%左右。

二、石油化工生产中的主要催化剂简介

1. 乙烯及其初级衍生物生产用催化剂

乙烯生产目前采用的唯一方法为烃类的蒸汽裂解。尽管催化裂解技术已经取得一些进展,但至今没有工业应用的报道。

乙烯生产技术中涉及的催化剂主要是精制过程中的加氢催化剂。其目的在于解决乙烯的纯度,通过加氢,脱除裂解过程中产生的炔烃。根据脱出炔烃的工艺不同,有“前加氢”和“后加氢”两种工艺。“前加氢”是在未脱出甲烷之前对气体进行加氢,主要适合于以乙烷为裂解原料的工艺,采用通常的催化剂(Ni-Co-Mo)在 H_2S 存在下就可获得较高的乙烯收率;“后加氢”是在脱乙烷塔后对 C_2 组分进行加氢。氢/炔比为 1.5~2,比值较小脱炔不彻底,比值太高会使部分乙烯转化为乙烷,影响乙烯的收率。采用的催化剂组分主要是含钨的催化剂。请参阅加氢催化剂部分(本章第二节)。

乙烯的重要衍生物中,除聚合物外,主要有环氧乙烷(生产采用负载银氧化催化剂,参见本章第二节)、醋酸乙烯(采用负载钨催化剂醋酸和乙烯氧化合成,参阅本章第二节)、乙苯/苯乙烯(由乙烯和苯采用沸石催化剂烷基化合成乙苯,乙苯在铁基等脱氢催化剂作用下生成苯乙烯,参见本章第二节和第五节)。

2. 丙烯及其初级衍生物生产用催化剂

工业丙烯主要来自乙烯伴产和石油炼制的 FCC 工艺。但随着市场对丙烯的需求不断上升,其需求增长率超过了乙烯的市场增长率和现有 FCC 工艺所能提供的资源,丙烷脱氢、乙烯与丁烯歧化、甲醇经 MTO 工艺制烯烃以及多产烯烃的催化裂解(DCC)等路线引起了人们的重视。

乙烯裂解过程中,为了获得较高的乙烯收率,需要采用较短的停留时间和较高的反应温度,使得炔烃含量较高,丙烯组分的利用需要预先除去炔烃和二烯烃,需要对组分中的丙炔和丙二烯进行加氢处理。加氢有两种可选择的工艺:气相加氢和液相加氢,其中工艺也分全馏分加氢和产品加氢,多采用钨催化剂(具体情况请参阅本章第三节)。

丙烯的重要衍生物中,除聚合物外,主要有丙烯腈(采用钨铋等氮氧化催化剂合成)、丙烯酸(采用钨铋等组分催化剂)、丁醇和辛醇(丙烯和合成气在铑或钴络合催化剂作用下合成丁醛,再加氢或缩合加氢为醇)、异丙苯(丙烯和苯在沸石等烷基化催化剂作用下合成)、丙酮(异丙醇脱氢)等(具体情况均可参阅本章第三节)。

3. 碳四组分重要初级衍生物生产用催化剂

碳四组分中,最重要的组分包括丁二烯、异丁烯和正丁烯。特别是丁二烯,其化工利用的消耗量很大。

异丁烷脱氢被认为是解决异丁烯资源问题最重要的技术。采用多种催化剂,参阅本章第四节。

碳四组分中,除作聚合物组分外,重要的衍生物包括马来酸酐(由正丁烯或丁烷在氧化催化剂氧化下实现)、1,4-丁二醇(由乙炔和甲醛合成丁炔二醇,再加氢为产品)、甲基丙烯酸(由异丁烯或叔丁醇氧化为甲基丙烯醛并进一步氧化为甲基丙烯酸)等(具体情况请参阅本章第四节)。

4. 轻芳烃及其初级衍生物生产用催化剂

苯、甲苯、二甲苯（BTX）是重要的基本有机原料。其工业来源主要由催化重整组分和裂解汽油组分抽提。低碳烷烃芳构化也是最近发展的方向。

催化重整制备芳烃的催化剂及工艺请参阅本书第五章。裂解汽油中抽提芳烃工艺主要涉及到了裂解汽油加氢，请参阅本书有关章节。

轻质烃芳构化技术主要有旭化成的 Alpha 工艺、BP/UOP 的 Cyclar 工艺、三菱/千代田的 Z-Forming 工艺、IFP 的 Aroformer 工艺、Mobil 工艺、Chevron 的 Aromax 工艺等。但国内尚未有工业化装置。

甲苯歧化和烷基转移工艺是二甲苯生产的重要方法，主要采用丝光沸石为催化剂，详细资料请参阅本章第五节。

在芳烃重要衍生物中，主要有对苯二甲酸（采用醋酸钴、醋酸锰催化剂对二甲苯氧化生产，加氢精制采用钨/炭催化剂）、邻苯二甲酸酐（采用邻二甲苯氧化，催化剂为 V-P-O 等氧化物）、己内酰胺（苯加氢多步工艺）等（具体情况均可参阅本章第五节）。

5. 甲醇及其初级衍生物生产用催化剂

在世界基础有机化工原料中，甲醇消费仅次于乙烯、丙烯和苯。甲醇的工业来源主要以合成气合成。甲醇生产有高压法工艺和低压法工艺，分别以 Zn-Cr 和铈络合物为催化剂，请参阅本章第六节和其他有关章节。

甲醇的重要衍生物主要包括羰基化合成醋酸（见本章第六节）和甲酸甲酯、氧化脱氢生产甲醛等，请参阅本书有关章节。

第二节 乙烯及其初级衍生物生产用催化剂

一、碳二馏分选择性加氢除炔

（一）综述

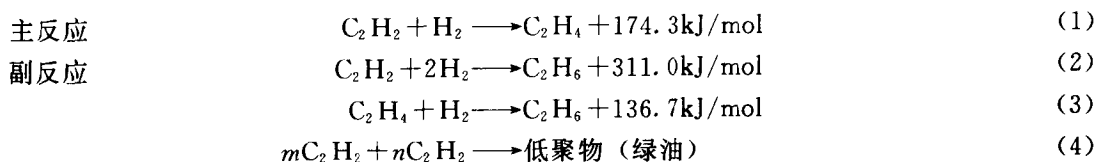
烃类原料裂解制乙烯是石油化工生产中最重要过程。在早期的裂解工艺中，装置主要针对以乙烷为原料的工艺。随着对石化产品需求的不断增加，原料的规格发生了较大变化，石脑油、柴油、重油等都被采纳作为裂解原料，伴随的结果是乙烯的选择性随原料组分变重而下降。为了提高乙烯的选择性，常采用高温短停留时间的运转模式，而高温裂解最大的问题就是二烯烃和炔属化合物含量随温度上升而增加。而随着聚合工艺对乙烯纯度的要求不断提高，特别是对反应性较烯烃更大的炔烃含量要求日益严格，将其从烃类化合物从烯烃中除去就成了石化生产必须解决的问题。

选择加氢是实现经济地提纯裂解烯烃的最重要的方法之一。在多数情况下，选择加氢替代了其他工艺，主要的原因有：加氢精制相对较简单，投资较少，操作费用较低；效果好，在大多情形下甚至可提高主产品的收率（如乙炔加氢为乙烯，进一步加氢为乙烷，在一定条件下可提高乙烯的收率）；易于操作；加氢速率很易控制；催化剂再生也很容易，催化剂的使用寿命可达数年。

（二）催化反应及反应机理

1. 催化反应

碳二馏分的选择加氢反应包括^[1]：



2. 催化反应动力学

国内外学者已有众多研究，其中以北京化工研究院 BC-037 催化剂碳二馏分选择加氢为例得到两种情况的动力学方程^[2]：

原料中无乙烯存在时，

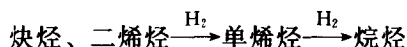
$$r_{C_2H_2} = 3.13 \times 10^{-4} \exp(-954/RT) p_{C_2H_2} p_{H_2}^{0.41}$$

原料中有乙烯存在时，

$$r_{C_2H_2} = 2.69 \times 10^{-4} p_{C_2H_2}^{1.05} p_{H_2}^{0.95}$$

3. 催化反应机理

炔烃和二烯烃的催化加氢反应遵循下述历程^[2]：



由于炔烃和二烯烃在催化剂上比单烯烃更容易吸附，因而炔烃和二烯烃加氢生成单烯烃在热力学上是有利的。

以乙炔在 Pd/Al₂O₃ 催化剂选择加氢为例，有两种机理。一种机理认为，在 Pd/Al₂O₃ 催化剂上存在两种吸附态的氢 α-PdH 和 β-PdH。α-PdH 和乙炔加氢生成乙烯，而 β-PdH 和乙炔加氢没有选择性，直接加氢生成乙烷。另一种机理如图 6-1 所示，即在 Pd/Al₂O₃ 催化剂上存在三种活性吸附态。I 型乙炔加氢生成乙烯，II 型乙炔直接加氢生成乙烷，III 型乙烯加氢生成乙烷。

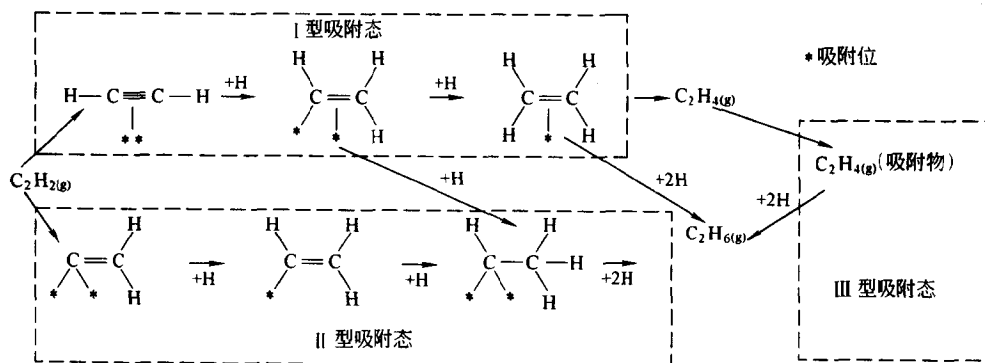


图 6-1 反应机理示意图

(三) 催化剂的生产

1. 载体和活性组分的选择^[2~3]

采用铝酸钠制得的并经 1100℃ 焙烧的 α-Al₂O₃ 较适宜作为该催化剂的载体，这种载体具有小表面、大孔径、强度好、耐热性也好的特点。球形载体具有无棱角、耐磨性好的特点，在反应器中充填均匀，制备工艺也简单。

早期乙炔加氢采用 Ni-Cr 系、Cu-Mo 系。但金属钯具有良好的催化活性和选择性，所以目前工业应用的各种选择加氢除炔催化剂的主要活性组分均为钯。在钯催化剂加入其他金属对催化剂进行修饰，降低催化剂活性位对单烯烃的吸附能力，从而提高生成单烯烃的催化剂加氢选择性。例如钯铜合金加入银后，氢的扩散渗透能力大大提高。

不同制备条件形成的钯粒度和分散度不同，催化性能差别很大。浸渍液浓度、酸度和浸渍时间影响催化剂中钯层厚度和钯粒度，催化剂中钯特定分布和钯粒度不同，催化剂性能不同。用透射电子显微镜 (TEM) 测得的钯粒子大小见表 6-1。钯粒度次序为：均匀型 < 蛋壳型 < 蛋白型 < 蛋黄型。对 C₂ 馏分加氢的合适钯含量一般为 0.01%~0.1%，最适宜的是 0.01%~0.005%。

表 6-1 TEM 法测定钯粒子的大小/nm

催化剂	钯粒子大小的分布/%							钯颗粒的平均直径
	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	
蛋壳型	9.3	40.3	27.9	17.8	4.7	—	—	3.6
蛋白型	8.4	25.2	29.8	25.9	7.6	3.1	—	4.0
蛋黄型	—	15.5	28.7	27.9	12.4	9.3	6.2	4.9
均匀型	16.4	42.9	26.4	10.0	4.3	—	—	3.4

制得的催化剂上的钯一般均以氧化态存在，须在含氢气体中进行还原。

2. 催化剂生产^[3~4]

以硝酸与偏铝酸钠中和制成的氢氧化铝为原料，制得含铝酸镍尖晶石结构的球形载体，其球径为 $\phi 2.0\sim 4.5\text{mm}$ 。然后该载体用 Pd(NO₃)₂ 或 PdCl₂ 溶液浸渍，通常 PdCl₂ 为原料制成的催化剂加氢活性比 Pd(NO₃)₂ 为原料的催化剂高。但是，这种用酸法制氢氧化铝成本高，且对环境有污染，为此，新改进的催化剂，其载体采用碳化法制得的氢氧化铝。

(四) 催化剂工业应用及质量指标

由北京化工研究院开发的碳二馏分加氢除炔催化剂的质量指标及工业应用数据分别参见表 6-3 和表 6-4^[5]。

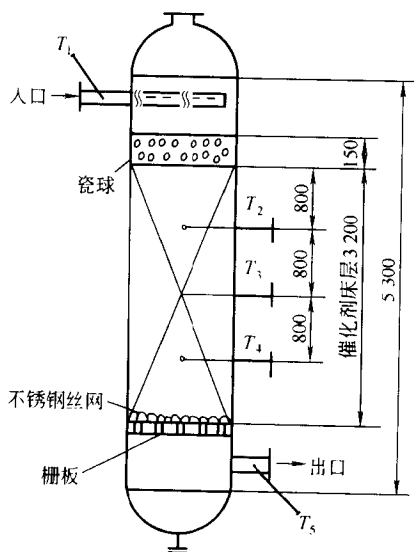


图 6-2 反应器催化剂装填简图
(单位: mm)

(五) 催化剂的使用技术与操作

1. 催化剂的装填^[5]

以 30 万吨/年乙烯装置为例，有 2 台 C₂ 馏分加氢反应器，生产中一台运行，一台备用。两台反应器尺寸均为 $\phi 3377\text{mm} \times 38.5\text{mm} \times 5300\text{mm}$ ，装填容积 27.3m³。详细装填情况见图 6-2。

2. 催化剂活化和再生^[5]

由于 H₂S、CO、CO₂ 等物质介入会导致催化剂中毒，应将该反应器从流程中切换下来进行活化处理，即 N₂ 气吹扫、120~150℃ 氢气恒温 12~16h、降温及 N₂ 气置至常温并保压备用。

同样再生也要启用备用反应器，再生反应器用 N₂ 置换反应气体，同时进行预热，然后用空气-蒸汽使催化剂再生。

3. 催化剂的安全使用及保护^[5]

催化剂使用初期,活性较高,宜在较低温度下操作。操作中不宜大幅度提温,以避免副反应发生,也对延长催化剂寿命有利。氢炔比不得频繁、随意增减,要防止加氢操作失控,特别要防止氢气的过量而引起床层飞温。同时乙烯厂因大量氢气直接进入反应器而发生爆炸的事故值得警惕。

(六) 工业催化剂简介

碳二选择加氢有前加氢和后加氢之分,部分前加氢催化剂牌号及催化性能见表 6-2^[5]。

表 6-2 前加氢催化剂及其操作条件

牌 号	C-35	G-83	38-1	G-73	C-36	G-54
生产厂商	CCI	Girdler	ICI	Girdler	CCI	Giedler
活性组分	Pd	Pd	Pd	Ni-Co-Cr	Ni-Co-Mo	Co-Mo
反应温度/℃	45~85	100~130	45~80	150~200	150~260	150~300
反应压力/MPa	2.0	0.5~3.5	1.0~3.9	1.8	1.5	0.5~1.9
空速/h ⁻¹	2 500~10 000	4 000~7 000	5 000~12 000	2 500	1 500	500~1 000
脱除乙炔指标/10 ⁻⁶	1	2	5	<10	10	10~20
乙烯损失/%	0.2	0.5	0.3	1.0	1~2	1~3

我国引进乙烯装置都采用后加氢催化剂。前期引进的燕山、上海乙烯装置分别采用 CCI 公司的 C-31-1A 和 Girdler 公司的 G-58 催化剂。辽阳乙烯装置采用法国石油研究所 (IFP) 的 LT-161 催化剂。新近引进的乙烯装置,如扬子乙烯装置采用 CCI 公司的 C-31-1A 催化剂,北京东方和中原联化乙烯装置采用 Girdler 公司的 G-58 催化剂,茂名乙烯装置采用 Girdler 公司的 G-83C 催化剂。国内大部分乙烯装置在更换新催化剂时都采用由北京化工研究院开发的 BC-1-037 和 BC-2-037 催化剂。新近开发的 BC-H-20 催化剂又在原先 BC-2-037 的基础上作了改进,其最大优点是可在高空速 (4 500~6 000h⁻¹) 下操作,从而提高了生产能力^[7]。

部分国内外碳二馏分加氢催化剂的物性数据见表 6-3,工业应用数据见表 6-4。

表 6-3 国内外部分碳二馏分加氢催化剂物性数据

催化剂牌号	BC-1-037	BC-2-037	G-58B	LT-161
生产厂商	北京化工研究院	北京化工研究院	Girdler	IFP
外观	土黄色球状	土黄色球状	条状	白色球状
粒度/mm	φ2.5~5.0	φ2.5~5.0	φ2.6~3.4×5~12	φ2.5~4.0
组成(质量分数)/% Pd	0.035±0.002	0.035±0.002	0.045	0.030
Ni	1.0~2.0	1.0~2.0	—	无
堆密度/(g/mL)	0.74~0.84	0.75~0.90	0.72	0.86
比表面/(m ² /g)	40~65	40~65	~180	8.6
强度/(kg/颗)	>5	>5		>8
吸水率/%	37~48	37~48	~60	39.7

续表

催化剂牌号	BC-1-037	BC-2-037	G-58B	LT-161
载体品相	θ -Al ₂ O ₃ 35%~50% α -Al ₂ O ₃ 为主	θ -Al ₂ O ₃ 35%~50% α -Al ₂ O ₃ 为主	α -Al ₂ O ₃ 无 γ -Al ₂ O ₃ 为主	α -Al ₂ O ₃ 38.5% θ -Al ₂ O ₃ 为主
预计寿命/年	3~5	3~5		3
再生周期/月	3~10	3~10		6

表 6-4 国内外部分碳二馏分加氢催化剂工业应用数据

牌 号	BC-1-037	C31-1A	G-58B	LT-161
厂 家	北京化工研究院	CCI	Girdler	Procatalyse
催化剂组成	Pd-Al ₂ O ₃	Pd-Al ₂ O ₃	Pd-Al ₂ O ₃	Pd-Al ₂ O ₃
加氢工艺流程	单段床	单段床 双段床 三段床	单段床 三段床	双段床
进料温度/℃	25~93	27~93 27~93 35~95	40~110 38~130	60~130
反应压力/MPa	1.9~2.2	2.25 2.06 2.60	1.0~3.0 2.4~2.6	2.53
气体空速/h ⁻¹	2 000~3 000	2 365 2 130 2 000	1 500~4 000 1 800	2 600
原料中 C ₂ H ₂ 摩尔分数%	0.2~0.8	0.72 0.9 2.5	0.3~0.54 1.15	0.67
H ₂ /C ₂ H ₂ (摩尔比)	1.5~2.5	1.5~2.5 ①1.0~2.0 ①1~1.4 ②1.5~2.5 ②1.2~1.8 ③2.0~5.0	2.0 ①0.8~1.4 ②1.5~3.0 ③3.0~5.0	①1.3~2.0 ②3.0~5.0
除炔指标/10 ⁻⁶	<2	<2 <5 <1	<10 <5	<5
使用周期/月	6	6 6 3	3 3	6
寿命/年	3~5	3~5	3~5	
使用情况	已在兰州、大庆、扬州、上海、辽阳、齐鲁多套乙烯装置上使用	燕山、扬子等乙烯装置上使用	中原联化等乙烯装置上使用	辽阳等乙烯装置上使用

注：G-58 系列催化剂包括 G-58-A、B、C、D、E-F-G 等产品。

二、乙烯部分氧化制环氧乙烷

(一) 前言^[8~9]

环氧乙烷 (EO) 主要用于生产聚酯产品的原料乙二醇 (EG), 历年约耗用世界 EO 总量的 60% 以上。EG 主要用于聚酯产品和汽车用防冻剂。除特殊情况外, 世界上 EO 和 EG 都在同一套生产装置上生产。

世界上参与工业 EO/EG 生产装置用银催化剂的厂商有 Shell、SD、UCC、日触和日本三菱石化公司等, 我国燕山石化公司 YS 系列银催化剂也开始参与国际竞争, 美国 UCC 公司生产的催化剂仅供本公司使用。在上述生产催化剂公司中, Shell 提供催化剂的量约占世界总供应量的 59%, UCC 占 15%, SD 占 13%。

在 EO 技术发展过程中, 开发高性能催化剂是其核心问题。各国围绕了高性能催化剂的研制和开发开展了大量的工作, 使催化剂的选择性从 20 世纪 60 年代的 68% 提高到目前的 80% 以上。

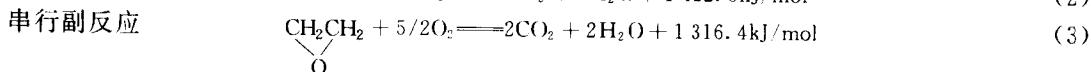
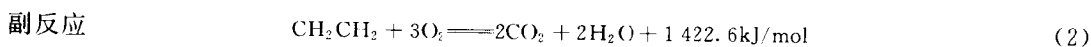
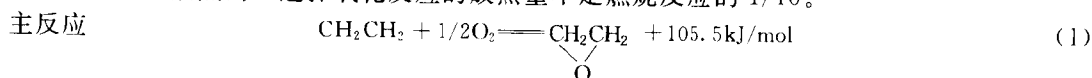
据 1997 年统计, 世界 EO 生产能力已达 12 000kt/a。以 10kt EO 生产能力装置使用 5t 催化剂 (寿命 3 年) 计, 目前世界 EO 催化剂需求量约为 2 000t/a。

我国燕山石化公司研究院研制的 YS 系列催化剂自 1989 年首次用于引进装置后, 相继多次用于燕山、辽阳、扬子、上海石化和抚顺石化 EO/EG 装置, 国产催化剂运行结果显示, YS 系列催化剂能满足长期满负荷生产的需要, 可和国际上先进的工业催化剂 S-859、S-1 105 相媲美。至今我国 EO 工业的催化剂国产化程度以生产能力计达 56.5%, 以装置数计达 45.5%, 并随国内其他装置的应用, 国产化率呈上升的较好势头。我国 YS 系列催化剂以其优良的性能已受到国际上众多 EO/EG 生产商的关注, 也受到 EO 催化剂生产厂商的密切关注, YS 系列催化剂正步入国际地位。

(二) 催化反应及反应机理^[8~9]

1. 催化反应

乙烯、氧在银催化剂表面同时发生两个反应: 乙烯、氧的部分氧化 (或选择氧化) 反应生成 EO 以及完全氧化 (或燃烧) 反应生成 CO₂ 和水。反应过程中也生成少量甲醛和乙醛。两个反应均是放热的, 选择氧化反应的放热量不足燃烧反应的 1/10。



乙烯在 200~300℃、1~3MPa、氧化银催化剂存在下, 在气相与氧反应生成 EO、CO₂ 和水, 还有极少量的远小于 1% 的甲醛和更少量的乙醛。生成 CO₂ 和水两个反应 [方程式 (2)、(3)] 是单独进行的, 由 EO 生成的 CO₂ 量不会多于总 CO₂ 生产量的 25%。乙醛是由方程式 (6) 而不是方程式 (4) 生成的。甲醛则由乙烯在催化剂上直接氧化生成的。由 EO 转化成 CO₂ 和水的过程, 大部分经由 EO 分子重排成乙醛, 后者再氧化成 CO₂ 和水。

2. 催化反应动力学

实验研究表明, 生成的反应速度方程式为:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}{dt} = K_1 [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^{0.45} [\text{O}_2]^{1.55}$$

反应活化能为 (63±17)kJ/mol。

生成 CO₂ 的反应速度为:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]^{0.3} [\text{O}_2]^{1.1}$$

反应活化能为 (42±13)kJ/mol。

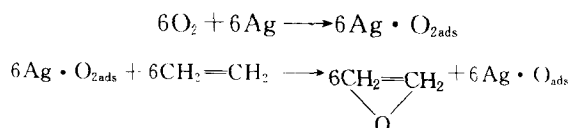
反应动力学方程式与反应条件、催化剂组成等因素有关。

3. 反应机理探讨

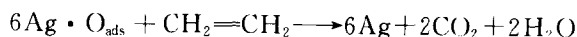
目前, 用来解释乙烯在银催化剂上反应机理的理论主要集中于银表面上参与生成 EO 和生成 CO₂、水的氧种理论。许多表面特性研究结果指出, 银表面上存在着三种吸附氧种: 原子氧、分子氧、次表面氧。原子氧来自银表面上一种溶解的或解离的吸附氧; 分子氧来自银表面上一种不溶解的或非解离的吸附氧, 界键较弱; 次表面氧则来自当温度高于 420°K 下一种从表面扩展到次表面的原子吸附氧。

过去人们普遍接受这一机理解释, 即乙烯 (气相, 而不是被吸附乙烯) 同时与分子氧和原子氧作用, 前者生成 EO, 后者生成 CO₂ 和水。

来自抑制剂中的氯化物离子抑制了原子氧在银表面上的吸附, 在较理想的状态下, 受抑制的银表面只吸附分子氧, 然后与乙烯作用生成 EO, 留下一个被吸附的原子氧。



留下的被吸附原子氧与乙烯发生燃烧反应生成 CO₂ 和水。



由于一个乙烯分子的燃烧反应需 6 个吸附的原子氧, 而 6 个 EO 分子在 1 个乙烯分子发生燃烧反应前已生成, 即以乙烯计算, 有 6 个乙烯分子参加环氧化反应, 就必定有一个乙烯参加燃烧反应, 因此如对原子氧在银表面上吸附的阻止是理想的话, 最大的 EO 选择性应是: $6/7 \times 100\% = 85.7\%$ 。

近期, 通过对银表面上氧种理论进一步的研究, 提出了与上述不同的机理解释, 认为在银表面上吸附原子氧可能与吸附在次表面原子氧结合在一起, 完成部分和完全氧化两个反应, 而分子氧则起到间接的作用。控制部分或完全氧化反应的因素是电荷场, 强电荷原子氧呈碱性, 导致乙烯失去氢, 发生完全反应。当与次表面原子氧结合后, 它与吸附的原子氧竞争银电子, 减弱了吸附氧的负电压, 增加了对富电子双键乙烯的亲合力, 由于乙烯的骨架结构, 使乙烯氧化反应主要生成 EO。而氯离子、助催化剂金属离子均起到减弱原子氧负电符的作用。因此 EO 选择性不受理论值 85.7% 限制, 现这一机理已得到较多支持。

此外, 在乙烯氧化反应机理上还有另一种解释。

吸附氧以原子态形式留在银表面, 然后与反应混合物中乙烯反应。乙烯与吸附在银表面上的原子氧之间的距离大小, 决定了反应生成物。当与原子氧距离较远时生成 EO, 反之氧化结果生成 CO₂ 和水。

(三) 催化剂生产^[8~9]

1. 载体和活性组分的选择

至今还没找到一种比银更好的金属活性组分, 银是惟一被用于乙烯氧化制 EO 反应并获得满意结果的活性金属。银被牢固地沉积在以氧化铝为主体的多孔载体上, 而要求载体具有适宜的物化性能 (比表面积、孔体积、孔径等); 具有必要的强度 (压碎强度、磨损强度); 以及具有适宜的形状。

制备 α -氧化铝载体的原料, 可用刚玉粉 (α -氧化铝细粉) 通过加入黏结剂, 成型后煅烧制备而成; 也可用活性氧化铝和一种不是形成结晶型的水合氧化铝 (α -三水氧化铝); 还可利用勃姆石 (α -一水氧化铝) 作原料。

通过控制载体原料的粒度配比与黏结剂和调孔剂的配比, 可以控制载体的孔大小、孔隙

率及孔分布。

各种晶型氧化铝在 1 200℃ 以上都转变为 α -氧化铝，根据对所用载体的强度、堆比、孔结构的要求，可调节煅烧温度或控制煅烧时间达到所需载体的物化指标。

黏结剂和调孔剂也很重要。黏结剂一般采用黏土类物质及水合纤维素等。调孔剂采用石墨、淀粉、木屑等。

美国 Norton 公司生产的 α -氧化铝系列产品的牌号、化学组成及物理性能如表 6-5 所示。

表 6-5 美国 Norton 公司 60 年代氧化铝系列产品

牌 号	LA 956	LA 4103	LA 4118	LA 4556	LA 101
化学组成 / %					
Al ₂ O ₃	99.3	99.0	—	99.3	90.4
SiO ₂	0.4	0.15	—	0.4	8.5
其他氧化物	0.3	0.25	—	0.3	1.1
物理性能					
比表面 / (m ² /g)	0.17	1.07	0.35	0.24	0.05
孔容 / (mL/g)	0.19	0.25	0.31	0.25	
平均孔径 / μ m	2.5	0.8	5.7	4.4	
孔隙率 / %	40~44	25	—	38~47	45~49
形状	空心柱	圆球		空心柱	圆球

近年来，催化剂载体除以 α -氧化铝为主体外，向载体中添加少量变价金属；在含水氧化铝载体中添加氧化物、锡化物、碱金属氢氧化物或盐（如氟化物、氯化物、硫酸盐等）、碱土金属、硅和铝等改进了催化剂的性能。

工业上通常采用在上述 α -氧化铝上浸渍乳酸银和草酸银等碳酸银和氨或者胺类混合物，同时还添加碱金属、碱土金属或其他金属，其后进行热分解还原方法制成负载银催化剂。

2. 催化剂的结构组成及物化性能

以世界上主要三家催化剂制造商催化剂结构为例，催化剂均由活性组分、助催化剂和载体三部分组成。其中 Shell、UCC 采用草酸银和 EDA 银铵络合液为浸渍液；SD 采用新癸酸银为浸渍液；载体均采用 α -氧化铝；而助催化剂各家不同。三家公司的催化剂结构见表 6-6，三家公司催化剂的物化性能见表 6-7。

表 6-6 三家公司的催化剂结构

Shell	SD	UCC
草酸银-EDA、MEA 络合液浸渍在含 Cs 的 α -氧化铝上，助催化剂为 Cs EO S=85%	乳酸银 α -氧化铝，加 Cs77%	草酸银-EDA、MEA 络合液浸渍在 α -氧化铝上，助催化剂为 K、Cs EO S=78%
草酸银-EDA 络合液浸渍 α -氧化铝上，助催化剂为 Cs、铈、硫 S=85%	新癸酸银 α -氧化铝，加 Cs S=82%	草酸银-EDA 银铵络合液浸渍含氟 AD α -氧化铝，反应气中加 NO ₂ S=91%
草酸银-EDA、MEA α -氧化铝，加 Cs S=81%		

表 6-7 三家公司催化剂的物化性能

项目	Shell S-860	SD-1105	UCC-1285
外观	中空圆柱形、灰色	中空圆柱形、灰色	中空圆柱形、灰色
尺寸/mm	8×8	8×6	8×8
组成	Ag, Al ₂ O ₃	Ag, Al ₂ O ₃	Ag, Al ₂ O ₃
堆积密度/(kg/m ³)	800	831	770
银含量/%	14.5±0.4	9.0	14±0.25
预期寿命/年	3	4~5	4~5
测向耐压强度/kg		4.3	
时空产率/[g/(h·L)]	199	165~200	194
助催化剂	碱或碱土金属	碱或碱土金属	碱或碱土金属
抑制剂	EC 或 EDC	EDC	EDC
平均强度/(N/粒)			68.1
空速/h ⁻¹	3 540	4 460	5 000~6 000
压力/MPa	2.0~2.2	2.0~2.2	2.0~2.2
温度/℃	220~270	220~270	230~268
初始S	81.0	82.1	81.5

3. 催化剂生产

(1) 载体制备，见图 6-3。

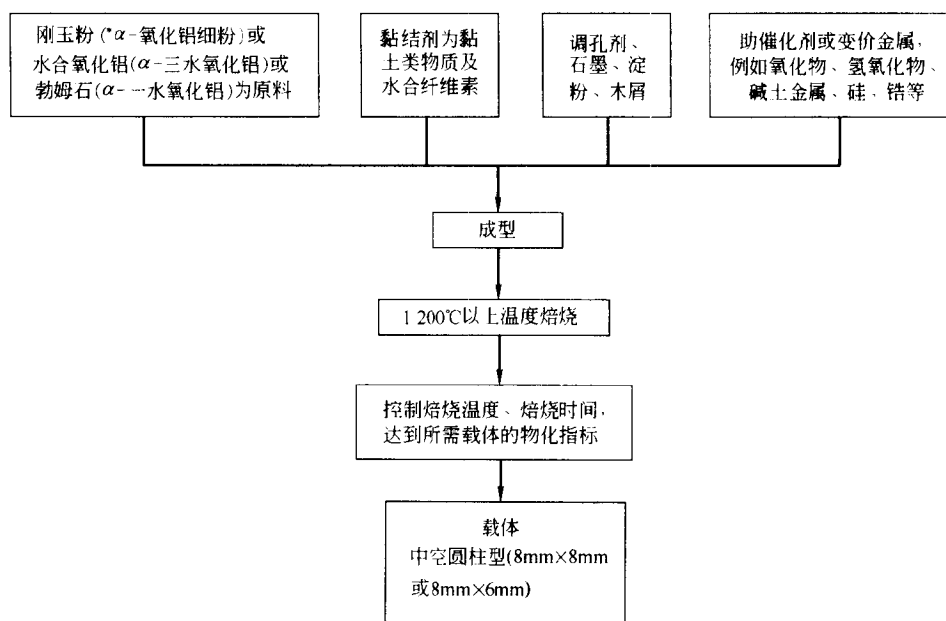


图 6-3 载体制备工艺流程

* α-氧化铝细粉：高温焙烧的 Al₂O₃ 孔径 0.5~50μm，表面积 < 2m²/g

(2) 浸渍液配制 乳酸银或草酸银等羧酸银与氨或胺类化合物形成络合银胺溶液，其后加入碱金属、碱土金属或其他金属助催化剂以载体与含助催化剂金属的络合液一定配比，在

真空条件下，载体倒入银氨络合液，得到氧化银催化剂。然后在热分解条件下还原得到银催化剂。电镜测试结果显示，在载体表面上精细分布的银粒直径为 0.1~1 μm ；银含量为 7%~20%；堆积密度 800 kg/m³ 左右；寿命 2~5 年，但取决于 EO 产率和反应气纯度。

(3) 关键设备 ①焙烧炉，例如燕山石化公司研究院引进的立窑，一次可焙烧 1.2m³ 载体，每次焙烧时间需 60h，可确保每颗载体焙烧温差小于 0.1 $^{\circ}\text{C}$ ；②浸渍器；③热分解塔；④催化剂筛分机等。

4. 催化剂的工业应用及质量指标

以世界上主要五家 EO/EG 催化剂制造商为例，催化剂规格和性能如表 6-8 所示。

表 6-8 各家公司催化剂的规格和性能

项 目	SHELL	SD	UCC	YS	日触
催化剂型号规格	S-859	S-1105	1285	YS-6	H-4
银含量(质量分数)/%	14.0	8~9	14 \pm 0.25	16~17	13.5
载体	α -氧化铝	α -氧化铝	α -氧化铝	α -氧化铝	α -氧化铝
密度/(kg/m ³)	790	831	770	550	
助催化剂	碱金属或碱土金属等	碱金属或碱土金属	碱金属或碱土金属等	碱金属或碱土金属	碱金属或碱土金属
C ₂ H ₄ 摩尔分数/%	25.0	25.0	30.0	28.0	28.0
O ₂ 摩尔分数/%	8.58	8.0	8.0	7.0	7.0
CO ₂ 摩尔分数/%	5.0	7.0	6.0	<8.0	<8.0
抑制剂	EC 最佳量	EDC 最佳量	EDC 最佳量	EDC 最佳量	EDC 最佳量
致稳剂	甲烷	甲烷	甲烷	N ₂	N ₂
空速/h ⁻¹	4 200	4 600	3 800	7 000	7 000
$\Delta\text{EO}/\%$	1.8~2.3	1.8		1.3~1.4	1.35
时空产率/[g/(h·L)]	150	150~200	194	185	235
压力/MPa	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
转化率/%	9	8~9		8.9	
选择性/%	81.0	82.1	81.5	83~84	79.6
寿命/年	3	4~5	4~5		4~6

(四) 催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装填与卸出

在催化剂装填前，需对反应器进行清理和泄漏检查。

(1) 装弹簧 用 Shell 设计的专用工具从列管下面装入弹簧，要求弹簧的下端距反应管下管口的距离为 250mm。

(2) 催化剂装填 利用 Shell 专利商提供的振动筛设备装填催化剂。这种方法有利于除去催化剂表面上残留的粉尘及可能有的杂物，此外每根装填催化剂管子的压差比较均匀，减少了压差的调整时间。

(3) 测空高、吹扫 空高指催化剂上端与反应器上管板的垂直距离。每根列管装填好催化剂后要求测空高，判断列管中催化剂有无架桥现象。

(4) 压差的测量及调整 用 Shell 提供的专用测量仪器进行压差测量, 要求每根管压差的平均值为 550mmH₂O (1mmH₂O=9.806 65Pa), 每根列管间压差允许误差为 2%。如果偏差较大, 超过了其误差范围, 需卸出催化剂重新进行装填。

(5) 热电偶管催化剂的装填及最终调整 非热电偶管的催化剂装填完毕并经测压差后, 对热电偶管进行手工装填, 调整压差为 600mmH₂O (1mmH₂O=9.806 65Pa), 较普通管高 7%~10%。压差小于平均值的 5%。

上述工作完成后, 在催化剂上层加惰性球至上管板处。

催化剂卸出: 卸弹簧, 采用经严格脱酯处理的专用工具卸弹簧。

卸催化剂前, 在反应器的下部搭个平台, 用不锈钢丝从反应管下部向上把卸下的催化剂收集在平台上。

2. 催化剂使用的开工方法

Shell 公司与 SD 和我国燕山石化公司研究院催化剂使用的开工方法有所不同。

Shell 催化剂的开工包括以下过程:

(1) 脱氨过程 以 10℃/h 的速度将反应器升温至 210~220℃, 再以 20%~40% 左右循环气量通过反应器和 EO 吸收塔从吸收塔急冷段以 5t/h 的速度排放急冷液, 至嗅觉感觉不到氨味, 然后每 2~3h 分析一次急冷液中的氨浓度, 直至氨浓度小于 10×10^{-6} , 脱氨处理结束。

(2) 抑制剂的预浸 为防止 Shell 催化剂初期的高活性造成反应失控, 采用抑制剂对催化剂进行预浸。方法是首先标定抑制剂流量, 再将一定量抑制剂在四小时内加入到循环气中, 使催化剂达到氯饱和 (氯离子浓度大约为 20~37mL/m³)。

(3) 催化剂转入正常使用 在撤热剂温度 220℃、循环气中乙烯体积浓度 25% 条件下, 投氧开车。刚投氧时, 保持 25% 循环气体积通过反应器, 待投氧 1 个多小时后再将循环气全部切入反应器。然后以较均匀的速率提高循环气中氧含量和空速, 并稳步在此氧浓度下操作, 使反应平稳, 热点稳步下移到一定的位置, 各项指标接近设计值, 环氧乙烷选择性达 80% 左右, 转入正常生产运行。

SD 和燕山催化剂的开工方法 首先把装填好催化剂的反应器通过撤热剂把温度升至 200℃ 左右, 在氮气或甲烷致稳条件下通入占循环气浓度 2%~3% 的乙烯和微量二氯乙烷 (EDC) 开始催化剂活化, 然后逐步提高循环气中乙烯、氧浓度, 并视乙烯转化率和 EO 选择性情况调节反应温度和 EDC 量。待乙烯、氧浓度、EO 选择性达到设计要求, 并稳定一定时间后即催化剂活化完成转入催化剂正常运转。通常情况下催化剂活化阶段约需 5~6 天。

3. 催化剂再生^[16]

工业上使用的银催化剂随时间的增加, 为维持相同转化率, EO 选择性约每年下降 2%。分析其原因有如下几种:

- (1) 在运转过程中催化剂破碎成粉末, 堵塞了催化剂孔径。
- (2) 随反应气带入杂质的累积 (如乙烯、甲烷中带入硫) 使催化剂中毒。
- (3) 催化剂表面银粒径增大, 导致银粒分布不匀。
- (4) 催化剂中碱金属助催化剂挥发流失。

催化剂再生的研究工作归类为两大方面:

- (1) 用碱金属助催化剂溶液浸渍充满催化剂的反应器, 补充催化剂流失的碱金属。
- (2) 在反应器前加一个内含碱金属助催化剂床层, 在反应过程中, 由反应气把挥发的碱金属均匀、逐步地补充给催化剂。

根据专利的报道,这两种方法均能对使用了4~8年的旧催化剂起到较明显的再生作用,EO选择性可提到5%~8%。但再生后催化剂的稳定性均未提及,工业应用的实例也未见报道。

Huels公司在EO工业反应器前气体进口位置处安装另一床层,它由未处理的载体和涂有铈、钡、钾助催化剂金属的载体构成。在反应条件下进行对比试验,结果显示反应管前装有涂有碱金属助催化剂的催化剂,选择性提高了2%~3%,反应温度降低了近20℃。

至于因生产事故造成的催化剂中毒如催化剂浸水,碳酸钙、压缩机油污染催化剂等,通常工业上作为催化剂事故处理而不列入催化剂再生范畴。

4. 催化剂的安全使用与保护

乙烯、氧直接氧化制环氧乙烷过程中,原料乙烯、氧可形成爆炸性混合物,其中含反应生成物环氧乙烷时,危险性增大。工业上采用的致稳气氮或甲烷对原料气组成可起到稀释作用,使循环气组成保持在爆炸范围之外,但爆炸范围可随循环气压力、反应温度而变化,特别是催化剂使用到后期,银粉剥落,反应温度上升,操作控制条件有利于循环反应气组成与爆炸范围靠近,催化剂的安全性更为突出。

在整个催化剂的操作过程中,各环氧乙烷制造商根据长期的生产实践经验,针对催化剂的安全生产和保护制定了一系列措施,其关键是强化对催化剂的管理。其中包括低温开车法、反应器的优化操作、对原料气中杂质的控制、防止催化剂中进入污染物或中毒物、减少非计划停车等。

(五) 工业催化剂简介

我国从20世纪70年代起引进多套EO生产装置,其初装催化剂均为进口催化剂,其中辽阳EO装置空气法采用Huels催化剂,燕山石化和扬子石化采用SD催化剂,上海石化采用Shell催化剂。此外,UCC的催化剂也在燕山石化使用过。1988年燕山石化公司研究院开发成功YS-系列银催化剂后,于1992年后相继用于辽阳化纤、扬子石化、上海石化和燕山石化EO/EG装置,取得了重大的经济效益。YS-6银催化剂1994年在燕山石化EO/EG装置上使用。

现将五家主要催化剂制造商供应的最新催化剂性能归总于表6-9。

三、乙烯和乙炔法制醋酸乙烯

(一) 综述

醋酸乙烯酯简称醋酸乙烯,主要用于生产聚醋酸乙烯、聚乙烯醇、涂料、浆料、黏结剂、维纶、薄膜、乙烯基共聚树脂、缩醛树脂等一系列化工产品。

据统计,1998年全球醋酸乙烯总生产能力约为4500kt/a,需求量3800kt^[11]。

目前,国外醋酸乙烯主要生产工艺路线是乙烯气相法、乙炔气相法和乙醛醋酐法,其中乙烯法由于工艺性、经济性好而占主要地位,乙烯法大于总生产能力的88%。乙醛醋酐法则因流程过长,技术经济相对落后而遭淘汰。

我国醋酸乙烯生产始于20世纪60年代。1963年北京有机化工厂从日本可乐丽公司引进电石乙炔法装置,之后,用自己的技术建成10套同类装置。1973年和1974年,上海石化总厂和四川维尼纶厂分别从法国和日本引进天然气固定床乙炔法和乙烯法醋酸乙烯装置。1996年国内醋酸乙烯总生产能力达586kt/a,同时催化剂均实现了国产化。

近年来,我国在乙烯法催化剂开发方面取得了许多重要进展,例如上海石油化工研究院与上海石化总厂共同开发的CT-Ⅱ催化剂在引进装置上使用,性能优于Bayer-I,并使醋酸乙烯生产能力提高10%。20世纪80年代后期该装置又采用Bayer-Ⅲ催化剂。现上海石化

表 6-9 五家主要催化剂制造商最新催化剂的性能总结

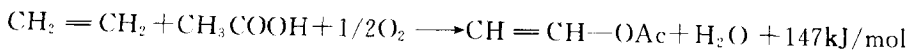
项 目	Shell		SD	UCC	日触	燕山院
	S 860	S-882	S 1105	1285	HY-4	YS 6
催化剂型号	S 860	S-882	S 1105	1285	HY-4	YS 6
形状	中空圆柱体	中空圆柱体	中空圆柱体	中空圆柱体	中空圆柱体	中空圆柱体
尺寸/mm	8×8	8×8	8×6	A. 8.1×8.8 B. 8.1×5.6 C. 6.4×6.4		视要求而定
堆密度/(g/ml)	0.79	0.86~0.9	0.80	0.77		0.5~0.6
含银量/%	14.5±0.4		8~9	14±0.25	13.5	16.0~17.0
时空产率/[kg/(h·L)]	0.17	0.24	0.165~0.20	0.194	0.235	0.185
空速/h ⁻¹	4300		4600	3800	7000	7000
乙烯/%	25		25	28	28	28
氧/%	8.5		8.0	7	7	7.0
ΔEO/%	2.183		1.8	<8	<8	1.3~1.4
操作压力/MPa	2.1		2.1	2.1	2.1	2.1
操作温度/℃	216	240℃以上	225~275			231
转化率/%	10.7		8.0			
初选择性/%	81.0	>88.0	82.1	82.0	79.6	82.0
第一年选择性/%	79.6		80.1	79.9	79.2	78.5
第二年选择性/%	78.1		79.1	78.8	78.9	77.0
第三年选择性/%	76.8		78.6	78.1	78.3	
第四年选择性/%	75.4		78.1	77.4	78.3	
第五年选择性/%	74.0		77.6	76.7		
寿命/年	3	2	4~5	4~5	4~6	

工总厂等又在开发新乙烯法醋酸乙烯催化剂。此外乙炔法催化剂、用煤制活性炭载体也已在工业上使用，并取得了良好的经济效益。

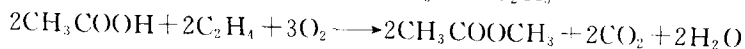
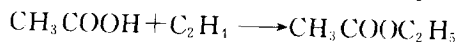
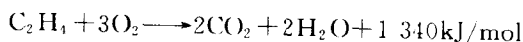
(二) 乙烯法制醋酸乙烯

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应^[12] 主反应：



副反应主要有：



副产物包括二氧化碳、醋酸乙酯、醋酸甲酯、丙烯醛、乙醛等。

(2) 催化反应动力学^[13] 人们采用阶跃应答技术研究了乙烯工业用 CT-II 型催化剂 (Pd-Au-KAc/SiO₂) 气相乙酰化合成醋酸乙烯动力学。结果表明, 在工业条件下, 生成醋酸乙烯和生成二氧化碳两个主副反应动力学方程仅是氧分压的函数, 主反应级数为 1 级, 副反应级数为 0.5 级, 其方程分别为:

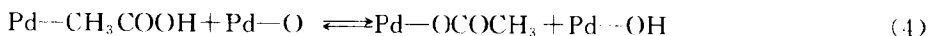
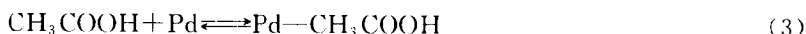
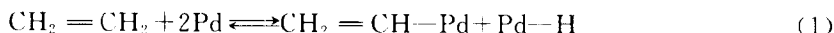
$$r_{VAc} = 1.5464 \exp(-71.94/RT) p_{O_2}$$

$$r_{CO_2} = 1.0972 \times 10^8 \exp(-109.37/RT) p_{O_2}^{0.5}$$

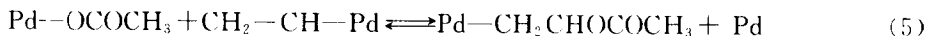
主副反应活化能分别为 71.94kJ/mol 和 109.37kJ/mol。

(3) 反应机理探讨^[12] 多数学者认为, 乙烯在 Pd-Au-KAc/SiO₂ 的气相乙酰化合成醋酸乙烯的反应机理为:

① 乙烯、氧气离解吸附于金属钯, 醋酸 (物理吸附于金属钯) 和离解吸附的氧作用后, 离解吸附于钯。



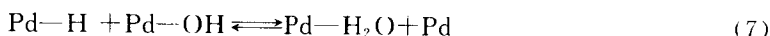
② 离解吸附于钯的乙烯与离解吸附于钯的醋酸反应生成醋酸乙烯, 并脱离催化剂而逸出。



上述诸反应中, 生成醋酸乙烯的反应是这些反应最缓慢的阶段, 即反应控制阶段。

③ 醋酸钾作为助催化剂能促进反应 (4) 及 (5) 的进行, 同时可防止钯凝聚。

④ 由于反应 (1)、(4) 所生成的 Pd-H 和 Pd-OH 而生成水。



金属有防止钯凝聚并能使钯的分散状态保持良好的效用, 可以认为对催化剂的活性和寿命都具有一定的效果, 适宜于催化剂细孔径分布的硅胶载体, 对于催化剂的活性、强度和耐酸性有利。

2. 催化剂生产

(1) 载体和活性组分的选择 作为乙烯气相乙酰化催化剂载体, 首先应是耐醋酸腐蚀的物质。二氧化硅、氧化铝均为两性物质, 而在水悬浮液中, 二氧化硅的等电点为 1.0~2.0, 氧化铝为 7.0~9.0, 因此选用二氧化硅较为合适。其二, 一般硅胶投入水中, 水沿其毛细管体内, 迅速向球心渗透, 并较难从球体内溢出, 从而发生破裂。而由许多硅胶细粉滚制成形的硅胶则避免在球体中心形成高压, 可保持遇水后的颗粒的完整。其三, 为使金属组分在硅胶球上有“蛋白型”分布, 硅胶球必须同时具有 Å (1Å = 10⁻¹⁰m) 级孔和 μm 级孔。

为了抑制钯的氧化凝聚, 并在载体上有一个良好的分布状态, 加入一定量的金。钯和金能生成一系列的混合晶体, 适当的钯金比例使钯能最大限度地吸附乙烯中的氢和较大程度的吸附醋酸中的氢, 因而有利于加快醋酸乙烯的生成速度^[14~15]。助催化剂醋酸钾的作用则是

帮助醋酸在钯上缔合，促进物理吸附的醋酸离解和放出氢离子，减弱钯—氧键的结合，促进醋酸—钯的分解，抑制深度氧化，以提高选择性。

(2) 催化剂的结构组成和物化性能 工业用乙烯气相乙酰化催化剂的结构分三层，第一层为灰色表皮，厚度约 100 μm ；第二层为钯、金集中处，形成黑色环，环厚为 500~700 μm ；第三层为浅土黄色的载体芯子。

反应 17 665h 后的 CT-II 催化剂，比表面积下降 24.5%，主要原因是表面聚集物含量的增加。Pd-Au 粒子增长的速率为 0.313nm/1 000h，较小的粒子容易聚集长大，但当粒子增长到一定程度后，增长速率变慢。XPS 测试还表明，随着反应时间的延长，在 2nm 深度表面上，Pd/Si 及 Au/Si 比均降低，这是 Pd-Au 粒子变紧、长大并导致分散度降低的结果。

(3) 催化剂的生产 催化剂生产首先是载体的制备，即用粗孔硅胶经高温干燥后磨成粉末，并制成直径为 5~6mm 的圆球，经打光干燥、焙烧、过筛、扩孔、干燥、造粒及热处理，得到成品。催化剂生产包括氯化钯溶解在盐酸中制成氯钯酸、联氨还原等步骤。

① 工艺流程 见图 6-4。

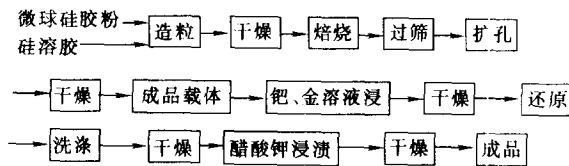


图 6-4 乙烯法醋酸乙烯催化剂制备工艺流程

② 原料要求

微球硅胶	市售；	硅溶胶	市售；
纯水	工业脱离子水；	氯化钯	化学纯，含 Pd \geq 58%；
氯金酸	化学纯，含 Au $>$ 47%；	醋酸钾	化学纯，含量 85%

③ 制备工艺要求 载体焙烧温度 750~780 $^{\circ}\text{C}$ 。

钯、金溶液浸渍工序主要是把配制好的氯钯酸-氯金酸溶液根据测定好的载体吸水值与载体进行等体积浸渍。之后先经表面干燥再在链板干燥箱进一步干燥，其温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ ，时间 10~11h。还原后的催化剂用纯水洗去 Cl^- ，之后在热风干燥器中干燥。其热风进口温度一般不超过 92 $^{\circ}\text{C}$ 。进行醋酸钾等体积浸渍后再进行干燥。

④ 关键设备 转盘滚球成型机、隧道窑、钯、金浸渍液配制釜、鼓风机、链板干燥器、还原釜、醋酸钾浸渍釜、吊筐干燥釜。

3. 催化剂的工业应用及质量指标

(1) 催化剂规格 见表 6-10。

表 6-10 国产和进口催化剂规格比较

物化性能	CT-II	Bayer-I
形状	圆球形	煤球形
粒径/mm	5.11~5.50	长径 5.4~5.7, 短径 4.7~5.3
比表面积/(m^2/g)	493.5~495.0	637.5
活性组分	Pd-Au- CH_3COOK	
载体	SiO_2	SiO_2 及少量 Al_2O_3 、石英、云母等

(2) 应用条件及使用性能 见表 6-11。

表 6-11 乙烯法和乙炔法催化剂工业应用情况

项 目	上海石化总厂	四川维尼纶厂	其他 VAc 生产厂
原料	乙烯	天然气乙炔	电石乙炔
反应器类型	固定床	固定床	流化床
单台反应器生产能力/(万吨/年)	6.6	1.0	1.0~1.3
反应器台数	1	9	1~3
催化剂	Pd-Au-SiO ₂ 添加醋酸钾, 粒度 φ4.3~5.7mm	Zn(OAc) ₂ , Bi(OAc) ₂ , 活性炭, 粒度 φ2.5~5.0mm	Zn(OAc) ₂ , Bi(OAc) ₂ , 活性炭, 粒度 φ20~70 目
热载体温度/℃	管间加压水 144~180	165~205	S·K 油 170~220
反应压力/MPa	0.8	0.02~0.05	混合器入口 0.07
原料配比/mol	C ₂ H ₂ : O ₂ : HOAc : CO ₂ : N ₂ : H ₂ O = 43.5 : 5.2 : 20 : 20 : 10 : 1	C ₂ H ₂ : HOAc = 6~8 : 1	C ₂ H ₂ : HOAc = 2.5~3.5 : 1
空速/h ⁻¹	2 100	约 250	120~180
VAc 空时收率/[t/(m ² ·c)]	6.72~7.20	2.0	1.0~1.4
单程转化率/%	HOAc 20 C ₂ H ₂ 9~10	HOAc 70 C ₂ H ₂ 10	HOAc 30~40 C ₂ H ₂ 10~14
选择性/%	92~94(以 C ₂ H ₂ 计)		92~98(以 C ₂ H ₂ 计)
催化剂寿命	KOAc 补加方式改进后, 2~3 年	4 个月	3 个月

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出 将反应器内的列管平均分成若干区域, 在 φ38.1mm×2.6mm×800mm 的列管中, 其底部装有 φ8~11mm 的氧化铝球 85mm, 并有 5 层不锈钢网经栅板托住。装填催化剂高度为 7.75m。

催化剂的卸出要在装置停车、降温降压后进行, 并用布袋和振动筛相连送出催化剂。

(2) 催化剂使用的开工方法 开工分三个阶段进行。第一阶段为驯化期, 用较缓和起始条件和缓慢的升温速度, 时间约 10 天, 温度 140~146℃, 氧浓度 3.8%~4.7%, 助催化剂醋酸钾则在 120h 后加入; 第二阶段, 通过提温和提氧浓度来逐步提高产量, 此阶段温度 146~158℃, 氧浓度 4.7%~5.0%; 第三阶段正常运行, 反应温度 163~167℃, 氧浓度 5.0%~5.2%。

(3) 催化剂的再生 促进失活原因众多, 对因催化剂表面聚集物以及硫、氯、乙炔、一氧化碳等物质而导致的催化剂失活, 常常可以再生, 其步骤包括:

- ① 用含 1%~4% 的盐酸及 0.05%~0.5% 的除氧剂 (含胍及甲基胍) 洗涤、浸渍催化剂, 以除去结构松散的金属、载体细粒及可溶性的金属杂质;
- ② 部分干燥洗涤过的催化剂, 使其含水量降为饱和度的 65%~95%;
- ③ 用氯气和部分干燥过的催化剂发生作用;
- ④ 用湿空气处理氯化过的催化剂, 以除去过量的氯;

⑤ 用碱性的还原剂溶液 [1%~10%的甲醛、5%~20%的甲醇、5%~20%的碱金属氯化物 (NaCl、KCl 及其混合物)] 将催化剂中的金属氯化物还原成金属;

⑥ 用 0.05%~0.5%的碱金属化合物 (醋酸钾、醋酸钠、磷酸钠、碳酸钠及其混合物) 溶液洗涤还原过的催化剂, 以除去残存的还原性溶液及可溶的氯化物;

⑦ 干燥已洗涤、还原的金属催化剂。

对钯、金粒子发生凝聚, 活性中心减少等因素造成的催化剂失活, 则为永久性失活, 难以再生。由于钯、金都是价格昂贵的金属, 必须加以回收, 用碱熔法一步富集钯、金, 比传统王水法更好。

(4) 催化剂的安全使用与保护 催化剂为颗粒状, 忌碰撞、摩擦, 以免浸渍上去的钯、金失活, 影响催化剂质量。在装卸催化剂时, 难免有粉尘存在, 对体会有一定影响, 最好戴上口罩。成品催化剂宜防潮, 防剧烈振动, 并以密封包装为好。

在使用过程中, 应尽可能避免多次开、停车。同时要严格控制原料气中氯、氨、硫、炔烃化合物含量, 以防止催化剂中毒。醋酸钾的补加也应适量, 因为过多醋酸钾吸附在催化剂表面, 会覆盖催化剂钯的活性中心, 使活性下降。

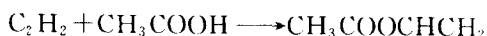
5. 工业催化剂简介

现国内乙烯法醋酸乙烯装置有两套。其中上海石化总厂初装催化剂为进口产品, 即 Bayer 公司的 Bayer I 或 Bayer III 催化剂, 现已改用国产 CT-II 及新开发催化剂。上海石化总厂研究院开发的 SPC-KC-V03 催化剂空时收率已达 $8.7t/(m^3 \cdot d)$, 超过 Bayer III 的 $8.5t/(m^3 \cdot d)$ 。

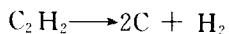
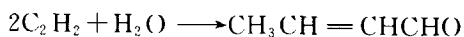
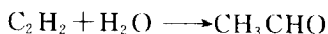
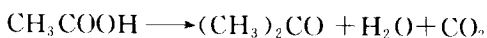
(三) 乙炔法制醋酸乙烯

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应^[16] 主反应



副反应



副反应产物包括乙醛、巴豆醛、苯、丙酮、二醋酸亚乙酯、醋酸酐、乙烯基乙炔及二乙烯基乙炔等。

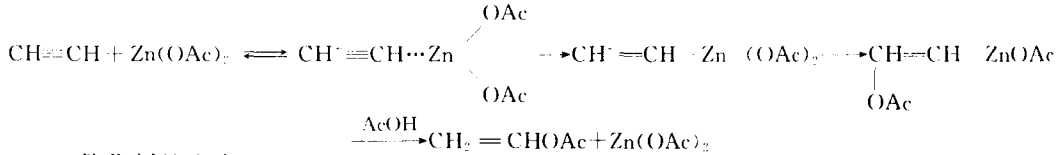
(2) 催化反应动力学^[17] 实验证明, 乙炔和醋酸生成醋酸乙烯的反应属于吸附控制, 或化学动力学控制。对乙炔而言, 为一级反应; 对醋酸而言, 为零级反应。实验数据推导的反应速率常数为 $k = 8.602 \times 10^8 \exp[-24080/RT]$ 。

用非等温固定床反应, 参照工业条件, 对新型醋酸锌-活性炭催化剂合成醋酸乙烯的宏观动力学研究, 同样表明反应符合简单的 1 级反应速率式。

实际工业生产中, 乙炔用量大大过量, 目的在于加速乙炔的吸附, 以加快总反应速率, 提高反应总生产能力, 而单纯增加醋酸投料量, 并不能有效提高生产能力。同时由于反应活化能较大, 所以反应对温度敏感性很大。反应温度过高, 副产物较多, 催化剂失活也较快。

(3) 反应机理探讨^[18] 乙炔和醋酸在醋酸锌-活性炭催化剂作用下，气相反应生成醋酸乙烯的机理如下：

- ① 催化剂活性中心吸附乙炔后，被锌离子极化；
- ② 极化后的乙炔分子，进一步与锌离子作用生成中间络合物；
- ③ 该络合物再与催化剂吸附的醋酸分子作用，迅速分解成醋酸乙烯。



2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 迄今为止，催化剂的活性组分和载体仍分别采用醋酸锌和活性炭，尽管就催化活性而言： $\text{Hg}(\text{II}) > \text{Bi} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Ba}$ ，然而醋酸锌因原料易得、制备简单、容易处理、活性良好、价格便宜，故工业上大多采用此活性组分。

硅胶、氧化铝、硅酸铝、分子筛等是常用的载体材料，但浸渍同样数量的活性组分醋酸锌，在相同的反应条件下活性很低。以椰壳炭和硅胶为载体，浸渍 35% 的醋酸锌，前者在 180℃ 时的空时收率为 1.8~1.9 kg/(L·d)，后者仅 0.12~0.2 kg/(L·d)^[12]。

实验结果表明，助催化剂碱式碳酸铋能够有效抑制乙醛与丁烯醛生成的物质^[19]。

(2) 催化剂的结构组成及物化性能 工业上一般都用醋酸吸附量来衡量活性炭比表面积大小。当活性炭对醋酸吸附能力大于 500mg/g 时，催化剂就会有较高的活性；活性炭微孔直径为 2~3nm 时，催化剂活性最高；直径过大，反应气体可自由扩散，却降低了比表面积^[12]。

单独使用醋酸锌时并不起催化作用，必须与活性炭联合使用。实际上活性炭微孔上的羰基促使了醋酸锌的活化。如果活性炭的比表面积大，孔径分布好，可以提高它的羰基含量。而且，不同活性炭载体的羰基含量也不一样，显示的活性也不相同。表 6-12 列出了各种不同活性炭的羰基含量及其催化活性。

表 6-12 各种活性炭的羰基含量及催化活性^[12]

载体性能	日本白鹼牌炭	法国活性炭	北京光华椰壳炭	北京光华杏壳炭	朝鲜活性炭	硅胶
羰基含量/%	0.73	0.72	0.67	0.59	0.55	0.00
活性/[kg/(L·d)]	1.28	1.25	1.18	1.03	0.88	0.12

(3) 催化剂的生产

① 工艺流程及制备工艺条件 以原煤为原料制活性炭，以醋酸锌为活性组分的催化剂制备工艺流程见图 6-5。

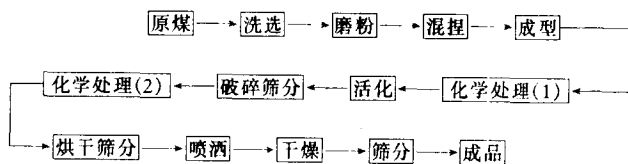


图 6-5 乙炔法醋酸乙烯催化剂制备工艺流程

经洗选的原煤磨成 200 目，加黏结剂（煤焦油及沥青）、水混捏之后成型。200℃ 以下烤硬，使其与空气接触，将相当部分沥青质氧化成炭的前驱体。在经 550℃ 炭化后，进行化学

处理产生聚孔结构。活化在鞍式炉中进行，温度 870~940℃，过氧量 0.5%，活化后要求醋酸吸附量为 470~490mg/g。破碎筛分筛出 24~28 目的粒料，再经第二次化学处理，处理有害杂质，通常要求盐酸浓度在 2% 左右，酸处理后用水洗到 pH 5~7，烘干、筛分，即为载体活性炭^[20]。

催化剂制备有箱式干燥法及沸腾干燥法之分，大多数采用后一种方法。即在配制槽内投入一定量的水和醋酸锌，制成 30% 的溶液。活性炭放在加料槽内，槽底出口接文丘里加料器。开动鼓风机，空气通过文丘里加料器将活性炭送到沸腾干燥器中。再开动醋酸锌溶液加料泵，把醋酸锌送入沸腾床干燥器，借助于喷头均匀地喷洒到活性炭上。喷洒完规定量醋酸锌之后，继续通热空气干燥，结合水量降到规定的 0.5% 以下，停止加热、冷却出料、筛分并包装。

② 原料要求 原料煤：灰分 3%~6%；硫分 ≤ 0.5%；挥发分 5%~9%；磷分 ≤ 0.1%；化学活性 (1100℃) 60%~80%；灰熔点 > 1100℃。醋酸锌：试剂级，含结晶水的晶体醋酸锌。

③ 关键设备 球磨机、混捏锅、成型机、活化炉、烘箱、箱式干燥器或沸腾干燥器等。

3. 催化剂规格

流化床催化剂规格见表 6-13。

表 6-13 流化床用催化剂规格

项 目	指 标	项 目	指 标	
含水量/%	< 0.5	平均粒径/mm	0.44~0.49	
堆积密度/(g/cm ³)	0.38~0.42	临界流化速度/(cm/s)	9~10.5	
醋酸吸附量/(mg/g)	> 600	平均粒径/%	24 目以下	0
醋酸锌含量/(g/100mL)	> 7		24~28 目	< 5
粒度/% 流动法(32~35 目)	> 95		28~32 目	> 25
球磨法(32~35 目)	> 75		32~35 目	> 45
着火点/℃	450		35~42 目	> 17
干碱量/%	< 3		42~48 目	< 7
pH 值	5~7		48 目以上	1

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出 在装催化剂时，先打开反应器顶盖，在每根反应管中先加入少量未经醋酸锌浸渍的活性炭作垫底层，以支撑催化剂并使气体均匀分布。然后再装经醋酸锌溶液喷洒的催化剂，直至装满为止。更换或卸出催化剂，只要操作栅板转动轴，废催化剂即可从卸料斗卸出。

流化床反应器中应有一定的内存量，同时为维持催化剂活性和保证反应器的生产能力稳定，应每天从反应器下部卸出部分废旧催化剂，上部补加一定量的新催化剂。由于高温催化剂遇空气能自燃，卸催化剂要小心，取出槽必须用氮气置换，使分析氧含量低于 1% 才能取出。

(2) 催化剂再生 反应一段时间后，由于焦油和聚合物堵塞了孔及 AsH₃、PH₃、H₂S 引起的中毒而使活性下降，则可通过蒸汽加热去除催化剂表面毒物使催化剂得以再生。

(3) 催化剂安全使用及保护 催化剂操作温度通常在 165~205℃，温度过高虽有利于乙炔转化率的提高，但同时醋酸锌升华速度加快，容易导致失活。开车时升温过快，同样会使催化剂床层中心部位产生局部过热而缩短催化剂寿命。由于原料乙炔转化率仅 10%~

13%，即大量乙炔在循环使用，因而乙炔质量好坏，直接影响催化剂活性和产品质量。用醋酸洗涤法除去循环气中醋酸乙烯等杂质，十分必要。

为了防止催化剂潮解，成品催化剂应密封包装。

5. 工业催化剂简介

国内乙炔法醋酸乙烯装置基本上由本厂自己生产，无特别商品牌号。

四、乙烯和苯合成乙苯

(一) 前言

乙苯作为苯乙烯单体的原料，90%由苯和乙烯烷基化制得，其余少量是从石油炼制产品和煤焦油中分离而得。

工业上用苯与乙烯经过烷基化和烷基转移反应合成乙苯。反应所得烷基化混合物，经分离得到纯乙苯。

烷基化工艺若以催化剂分类，可分为 AlCl_3 法、 $\text{BF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 法和固体酸三种；若以反应状态分类，则分液相法和气相法两种。早期工业上广泛采用液相 AlCl_3 法生成乙苯，该法由于存在着较为严重的环境污染及设备腐蚀现象，已逐渐被新工艺所取代。液相法主要工艺是 Y 分子筛工艺，它是由 Lummus/Unocal/UOP (L/U/U) 开发的与 Y 型沸石催化剂配套的先进工艺技术。

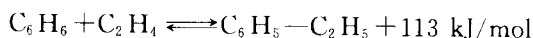
气相法典型工艺技术可分为以 $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的 Alkar 法和以 ZSM-5 分子筛为催化剂的 Mobil/Badger 法，目前气相法生产乙苯多用后一种工艺。

我国合成乙苯技术已开发多年。上海石油化工研究院开发的 ZSM-5 分子筛气相法合成乙苯的 AB-96 催化剂已进行了 70kt/a 乙苯生产装置工业试验，运转情况良好，可与 Mobil/Badger 的第三代催化剂相媲美。石油化工科学研究院开发的 β 分子筛催化剂已完成 500t/a 的模式，可用于 70kt/a 乙苯生产装置的技术改造。另外，中国科学院大连化物所利用 FCC 干气中乙烯合成乙苯，催化剂也是用 ZSM-5 分子筛，已建成 30kt/a 乙苯生产装置，有待长期运转考核。

(二) 催化反应及反应机理

1. 催化反应

在酸性催化剂作用下，苯和乙烯进行烷基化反应生成乙苯。其反应如下^[21]：



过程为可逆放热反应。然而，在实际生产的化学平衡中，乙烯基本上全部参加了反应，一些乙烯反应生成多烷基组分，如二乙基苯、三乙基苯。

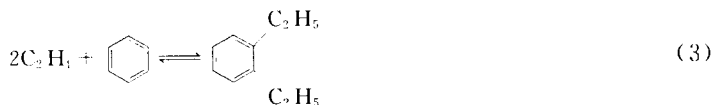
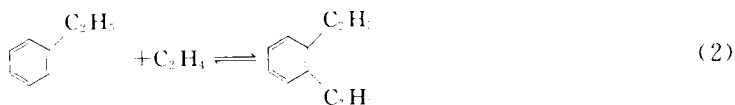
虽然 ZSM-5 等烷基化催化剂是对乙苯选择性很高的催化剂，然而仍有一些副产物生成，少量的乙烯齐聚生成丙烯和丁烯等。

在烷基化反应中，进料的非芳香烃组分进行裂解反应，也生成一些丙烯和丁烯。乙苯、丙苯和丁苯都能不同程度地产生少量的甲苯，同样也可产生二甲苯。丙苯和丁苯在催化剂孔隙中结焦，催化剂慢慢失活。最后活性显著降低，以致必须对催化剂进行再生。

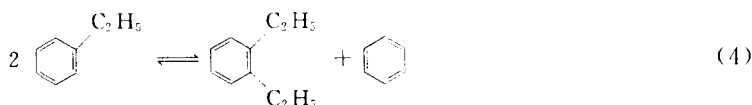
2. 催化反应动力学与反应机理^[22]

苯和乙烯的烷基化反应，是一典型的酸催化反应。其反应机理可描述为：乙烯首先吸附在催化剂的酸性位上，再与苯反应生成中间过渡产物，随后酸性位从中间产物上离去，得到产物乙苯。

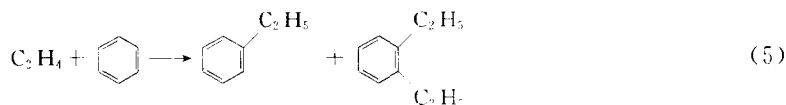
反应动力学描述如下：



烷基化转移反应：



将 (1) 式、(2) 式、(3) 式概括成为一个乙烯和苯的反应式：



假设 (1) 式的可逆反应忽略不计，以及乙烯总消失率仅与乙烯分压有关，而与苯的分压无关，以乙烯消失率表达的速率方程为：

$$-r_A = \frac{dx}{dW/F_{A0}} = k P_{A0}^n (1-x)^n$$

式中， x 为乙烯消失率； W 为催化剂质量，kg； P_{A0} 为乙烯总消失率， $\text{kmol}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ ； k 为反应速率常数； n 为反应级数。将上式积分得：

$$k = \frac{1}{P_{A0} W / F_{A0}^{(n-1)}} \left[\frac{1}{(1-x)^{(n-1)}} - 1 \right] \quad (6)$$

将试验数据代入 (6) 式，并以试差法求得，但 $n=a$ 时，各温度下的 k 为常数，且 k 与温度的关系能满意地服从阿累尼乌斯方程。

(三) 催化剂的生产

1. 载体和活性组分的选择

工业上通常用 AlCl_3 等质子酸作催化剂，但随着环境保护意识的提高，新工艺中已逐步淘汰了 AlCl_3 法，现多用分子筛作烷基化催化剂。沸石是具有网状结构的碱金属或碱土金属结晶硅铝酸，含有可交换的 H^+ 离子。这赋予沸石具有类似无机酸的性质。合成沸石为不含结晶水、具有规则的大孔结构，其表面可供吸附或催化反应。尤其对烃类转化显示很大活性。如 ZSM-5 及 Y 分子筛现被用来作为烷基化催化剂。下面以 ZSM-5 分子筛为例介绍催化剂的结构和性能。

2. 催化剂的结构组成和物化性能

ZSM-5 合成沸石为高硅/铝比 ($\text{Si}/\text{Al} = 25 \sim 75$) 十元氧环结构结晶硅铝酸。具有近似

椭圆结构的均匀三维孔道，孔道直径 $4.8 \times 7.1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。这种结构使 ZSM-5 具有较强的酸性，对苯的烷基化反应有较高的活性与选择性。当苯和乙烯在 ZSM-5 作用下进行烷基化反应能得到较高的乙苯选择性，多乙苯的生成相应减少。由于 ZSM-5 沸石具有较好的热稳定性，有助于选择较高的烷基化温度，促使多乙苯脱烷基化反应的进行。

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

1. 催化剂的规格

ZSM-5 催化剂是铝硅酸盐固体酸催化剂，无味，不溶于水，不易燃烧。 SiO_2 、 Al_2O_3 是其主要成分，两者的比例为 4~12。ZSM-5 分子筛为浅灰色圆柱体，松装密度为 0.58 kg/m^3 ，外形尺寸为 $1.6 \text{ mm} \times (1.6 \sim 13) \text{ mm}$ 。

2. 催化剂的应用条件

ZSM-5 催化剂应用过程中，要求原料乙烯的含量（体积分数，下同）大于 99.7%；甲烷、乙烷的含量小于 3000×10^{-6} ； C_3 和烯烃含量小于 100×10^{-6} ；水含量小于 10×10^{-6} 。原料苯中，S 含量（质量分数，下同）小于 3×10^{-6} ；氯化物含量小于 1×10^{-6} 。

烷基化操作温度一般控制在 400°C 左右，操作压力为 $1.6 \sim 2.1 \text{ MPa}$ 。乙烯和苯的进料摩尔比为 0.425。摩尔比太大，反应深度增加，多乙苯及残油量增加；太低，乙苯产量低，苯循环量增多，能耗增加。乙烯空速 $2 \sim 6 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ ，苯和乙烯在高温、中压的气相中进行。

烷基化反应器是立式柱塞流式反应器，反应器内有 4~6 个固定床层，每个床层装有一层 ZSM-5 沸石催化剂。反应器材质为 5/4Cr1/2Mo。所设计的反应器的正常操作条件是 2.0 MPa 、 400°C ；再生操作条件是 1.0 MPa 、 500°C 。

3. 使用性能

用 ZSM-5 作烷基化催化剂，反应活性高，选择性好。反应中乙烯转化率可达 99%，乙苯收率达到 99.6%。当然，随着反应时间的延长，催化剂也会由于表面结炭而导致活性下降，此时需要通过烧炭的方法来再生催化剂，但催化剂的使用寿命仍可达到 3~4 年。

(五) 催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装填与卸出

通过人孔安装好装填软管，当催化剂装填到应有的高度时，将催化剂拉平，并用圆形不锈钢网覆盖在催化剂上。再用 $18 \sim 20 \text{ mm}$ 的耐高温瓷球覆盖在网上。覆盖高度为 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 。之后用氮气吹扫，使氧含量（体积分数） $< 0.5\%$ ，并用氮气保护催化剂直至开车。烷基化催化剂的拆卸方法：将催化剂冷却到 90°C 以下，打开人孔，用真空抽吸设备把催化剂和铝球卸出。

2. 催化剂的开工方法

Mobil/Badger 气相法和 Lummus/UOP 液相法的开工方法不完全相同，应根据技术提供方的工艺条件和控制方案进行开车。供应商应提供全部开车工艺条件和控制程序。

3. 催化剂的再生

催化剂再生方法应由供应商提供。不同催化剂的再生方法不同。因此，在采购催化剂时，一定应向生产商索取使用方法和再生方法。

4. 催化剂的安全使用与保护

以 ZSM-5 为例，该催化剂属铝硅酸盐，白色颗粒，无味、不燃烧。消防方面，使用标准的化学消防方法，在密闭区域消防人员必须使用自储式呼吸面罩。要防止灭火用水流入到物料或饮水中。对健康的危害方面，如果吸入粉尘，将刺激鼻子和咽喉，使眼睛轻微发炎。

对于粉尘造成的危害，推荐值为：10mg/m³。

应急和急救方法：接触眼睛，用水冲洗；接触皮肤，用肥皂水冲洗患部。

失落和泄漏的处理方法：用真空抽吸的方法收集失落的物料，将其装入容器中；进行清理的人员必须戴防护设施。

(六) 工业催化剂简介

我国现有 8 套引进乙苯生产装置，其中燕山石化和齐鲁石化两套装置采用 Monsanto 的改良 AlCl₃ 法；盘锦乙烯、大庆石化、广州石化 3 套装置采用 Mobil/Badger ZSM-5 分子筛气相法技术；茂名石化、扬巴公司和吉林化工公司 3 套采用 Lummus/Unocal/UOP (L/U/U) 的液相法 Y 型沸石催化剂技术。此外，中科院大连化物所利用 FCC 干气中乙烯制乙苯的两套装置则采用该所开发的 ZSM-5 分子筛催化剂。

现石油化工科学研究院已完成 β-沸石催化剂的研制，拟用于工业装置。上海石油化工研究院开发的 AB-096ZSM-5 分子筛已在引进装置上进行工业试运转，结果良好。

几种乙苯催化剂的简况见表 6-14。

表 6-14 各种乙苯催化剂的催化性能

催化剂名称	改良 AlCl ₃	ZSM-5	Y 分子筛	ZSM-5
生产厂商	Monsanto	Mobil/Badger	L U/U	大连化物所
反应温度/℃	160~180	390~420	250~320	400~430
反应压力/MPa	0.7~0.9	1.4~1.6	3.5~4.0	3.15
苯/乙烯	1.6~3.0	14~17	8~10	7.6
催化剂寿命/a	反应一次	3~4	4	1.5~2
催化剂耗量/(kg/t)	2~3	0.01	0.03	不详
乙烯浓度/%	15~99.5	可用浓度乙烯	不详	10~20

第三节 丙烯及其初级衍生物生产用催化剂

一、碳三馏分选择加氢除炔

(一) 前言

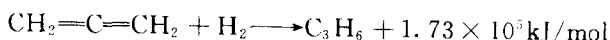
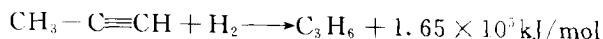
石油烃裂解分离得到的碳三馏分，一般含有 1.0%~3.5% 的丙炔和丙二烯。为获得聚合级丙烯，现代乙烯工厂多采用类似于碳二馏分加氢除炔烃和二烯烃的方法，使其达到要求指标。由于液相加氢具有生产能力大，反应在较低温度下进行，能量利用合理，催化剂用量少，反应器体积小，催化剂使用寿命长等优点，目前新建乙烯装置大多采用液相加氢工艺。

(二) 催化反应及反应机理

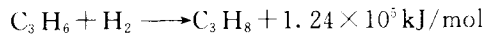
1. 催化反应

碳三馏分的选择加氢反应包括^[23]：

主反应



副反应



2. 催化反应动力学

当采用工业催化剂对石脑油裂解产生的 C_3 馏分加氢，研究得到的丙炔、丙二烯和丙烯的动力学方程为^[22]：

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1.752 \times 10^7 \exp(-4.824 \times 10^3/RT) P_{\text{H}_2}^3$$

$$-r_{\text{MAPD}} = 1.114 \times 10^6 \exp(-5.879 \times 10^3/RT) P_{\text{H}_2}$$

上述动力学方程式中， r 为反应速率， $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ ； P 为压力， MPa ； T 为温度， K ；MAPD 即丙炔和丙二烯。

3. 反应机理^[23]

丙炔、丙二烯加氢是强放热反应，其含量越高，总反应热越大。若产生较大温升，会导致低聚物的生成，可能的历程如图 6-6 所示。

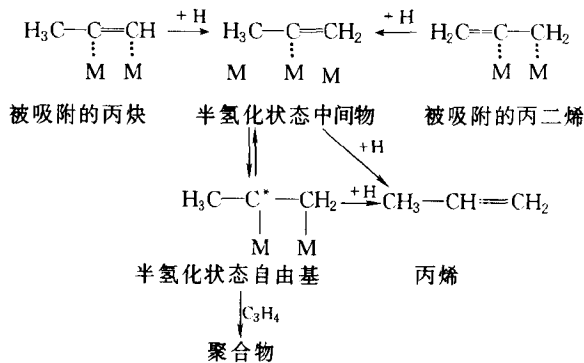


图 6-6 丙炔和丙二烯加氢反应历程

低聚物是被吸附在催化剂上的半氢化状态自由基（ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{M}}{\underset{\text{M}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$ ）与相邻的被吸附的丙炔（或丙二烯）反应的结果。为避免低聚物的产生，加氢反应应控制在较低温度下进行。

（三）催化剂的生产

1. 载体和活性组分选择

碳三馏分加氢除炔烃和二烯烃的载体与活性组分与碳二馏分加氢除炔催化剂类同。

2. 催化剂生产^[23]

碳三馏分液相加氢催化剂生产过程是将硝酸中和偏铝酸钠得到的氢氧化铝干胶粉碎过筛，用含适量硝酸的铝溶胶为胶黏剂，在转盘滚球机上（或转鼓）制成 $\phi 2 \sim 4 \text{ mm}$ 小球，经干燥、分解硝酸，高温焙烧后即得氧化铝载体。配好的钨盐溶液喷洒在氧化铝小球上，烘干、 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ 分解钨盐，即得所需催化剂。

（四）催化剂工业应用及质量指标

由北京化工研究院开发的碳三馏分气相和液相加氢催化剂的工业应用及质量指标见表 6-15、表 6-16^[24]。

表 6-15 国内外部分碳三气相加氢催化剂性能比较

催化剂牌号		BC 3803	C31-1
生产厂商		北京化工研究院	CCI 公司
物化性能	球直径/mm	2~4.5	2~5
	Pd 含量/%	0.03	0.03
	堆积密度/(g/mL)	0.82~0.85	0.81
	比表面积/(m ² /g)	280~330	260~310
	吸水率/%	40~50	41.8
	孔容(<800Å)/(mL/g)	0.3~0.4	
	平均孔径/Å	20~30	31
	可几孔半径/Å		
多相		γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
运转条件	起始入口温度/°C	60	60
	终了入口温度/°C	90	90
	出口温度/°C	100~125	100~125
	空速/h ⁻¹	1500	1500
	压力/MPa	1.7~2.0	1.7~2.0
氢炔比(mol)		1.5~2.0	1.5~2.0
反应结果	丙炔/10 ⁻⁶	<5	<5
	丙二烯/10 ⁻⁶	<5	<5

注: 1Å=10⁻¹⁰m.

表 6-16 国内外部分碳三液相加氢催化剂性能比较

催化剂牌号		BC-L-80	BC-L-83	LD-265
生产厂商		北京化工研究院	北京化工研究院	IFP
物化性能	外观	浅土黄色小球	浅土黄色小球	浅黄褐色小球
	粒度/mm	φ2.0~4.5	φ2.5~5.0	φ2.0~4.5
	堆密度/(g/mL)	0.85~0.98	0.85~0.95	0.75
	孔容/(mL/g)	0.32~0.42	0.35~0.45	0.45~0.55
	比表面积/(m ² /g)	5~20	10~30	75~93
	压碎强度/(N/粒)	50~95	>49	>45
	载体	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
活性组分		Pd	Pd	Pd
工艺参数	工艺流程	双段床(替代进口用)	单段床(专利)	双段床(专利)
	反应器台数	串联 2台(2用,1备)	2台(1用,1备)	3台(2用,1备)
	加氢反应	第一段 第二段	单段	第一段 第二段
	压力/MPa	0.98~1.57 1.96~2.55	1.0~3.0	1.1~1.5 2.2~2.6
	温度/°C 入口	10~20 10~30	10~45	10~20 10~30
	出口	30~40 35~50	55~60	27~40 31~51
原料中 C ₃ H ₄ 含量(摩尔分数)/%		2.5 0.1~0.3	≤2.5	2.5 0.1~0.3

续表

催化剂牌号		BC-L-80	BC-L-83	LD-265
生产厂商		北京化工研究院	北京化工研究院	IFP
工艺参数	H ₂ /C ₃ H ₄ (摩尔比)	0.9~1.4	1.2~2.5	0.9~1.2
	丙烯收率 %	4~10	0.2~2.0	7~12
	液体空速/h ⁻¹	1.0~0.6	35~60	~1.0
	加氢指标/10 ⁻⁶	50~150	0.2~2.0	~1.4
	丙炔	<5	<5	<5
	丙二烯	<10	<5	<10
丙烯总收率 %		0.4	0.2~2.0	~0.4

(五) 催化剂的使用技术与操作

1. 催化剂装填^[25]

以用于碳三馏分液相加氢除炔的绝热式固定床为例。内径为 700mm，实况如图 6-7 所示。反应器上、下装有瓷球，中间装填催化剂。

2. 催化剂还原、活化和再生

首次装入的新鲜催化剂和再生过催化剂，其钯呈氧化态，故需还原。还原采用干燥富氢，还原气温度 80~140℃，空速 200h⁻¹，正压保持 8h，还原后催化剂不得再与空气接触。活化与再生条件与碳二馏分加氢除炔催化剂类同。

3. 催化剂使用及保护

当丙烯馏分中含有诸如水、砷、一氧化碳、碳四、硫化物等杂质，并超过限制含量时，会使催化剂加氢性能大幅度降低，尤其是砷。其解决办法是采用经处理过的废钯催化剂起抵挡作用^[25]。

(六) 工业催化剂简介

我国引进乙烯装置中，丙炔、丙二烯的脱除采用气相加氢工艺的有北京燕山、上海、吉林三套乙烯装置，原使用 CCl 公司的 C31-1 催化剂，后改用北京化工研究院开发的 BC-3803 催化剂。之后引进的装置均采用液相加氢法。除辽宁乙烯装置采用 IFP 的 LD-265 催化剂外，其余均采用北京化工研究院开发的 BC-L-80 和 BC-L-83 催化剂。

二、异丙醇脱氢制丙酮

(一) 前言

尽管丙酮可作为异丙苯氧化制苯酚联产品获得，但仍有部分丙酮是通过异丙醇法得到。从异丙醇出发制丙酮有三条路线：脱氢法、氧化法及两步反应法。三者化学反应与工艺上有类似之处，主要区别在副产品的差异。早在 1929 年美国就实现了异丙醇脱氢制丙酮的工业化。在美国常以含 40%~60% 丙烯的 C₃ 馏分用作异丙醇原料^[26]。

脱氢法有气相法和液相法之分。前者在 20 世纪 50 年代得到大规模发展；后者是 1955

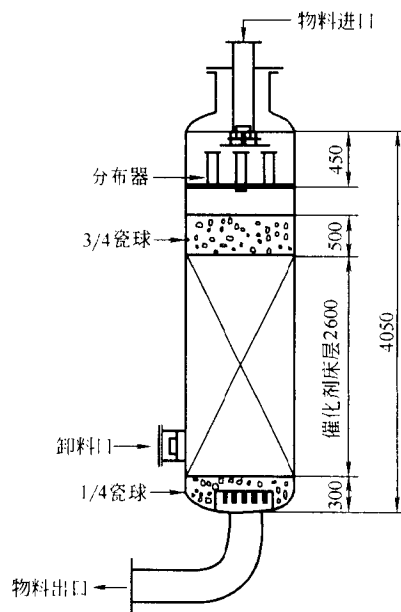


图 6-7 反应器催化剂装填图
(单位: mm)

化锌、氧化铜、铬-活性氧化铜、氧化锰、氧化镁等)。惰性载体有浮石等。活性较高的催化剂有贵金属铂和钌,或者是在钠-活性氧化铝上载铂催化剂。然而,工业上用的较多的还是铜和氧化锌催化剂。铜系催化剂制备通常采用共沉淀法,以还原态铜计,铜含量(质量分数)在25%~50%,其他组分主要起稳定作用,提高其分散度^[27]。Cu-Cr₂O₃催化剂(有时还加入BaO),也是通过铜和铬的硝酸盐溶液与碳酸钠共沉淀制得的。醇脱氢催化剂也有用铜与锌的合金,或者是氢氧化钠与铜-铝合金制得的雷尼铜。铜系催化剂的缺点是分散得很细的金属很容易融结,以致逐步失活。因而铜系催化剂须在较低温度和较低转化率下进行,但选择性较高。铜锌合成催化剂则可在较高操作温度下进行。

氧化锌也是常用脱氢催化剂,并与还原铬等活性氧化物结合起来使用。单一的氧化锌催化剂采用醋酸锌浸渍在浮石或硅藻土上。然而,氧化锌和铬、铁的氧化物共沉淀焙烧后形成尖晶使催化剂具有较大比表面积。通常锌和铬的摩尔比为2:1时,催化剂活性最佳。

(四) 工业催化剂简介

目前国外异丙醇脱氢主要厂商使用的催化剂及操作条件见表6-17。

表 6-17 典型异丙醇气相脱氢操作条件

厂商名称	催化剂	反应温度/℃	反应压力/kPa	转化率/%	选择性/%	收率/%	参考文献
Standard Oil	ZnO/ZnO ₂	400	201~304	98.2	90.2	88.6	a
Knapask-Griesheim	CuO/Cr ₂ O ₃ /Na ₂ O 浮石	300		89.5	99.0	88.6	b
Toyo-Rayon	CuO/NaF/SiO ₂	300		93.4	100	93.4	c
Engelhard Industries	5%Pt/C	310				92.4	d
Usines de Melle	CuO/Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	220	151	75	98.2	73.7	e

注: a. USP2, 549, 844 (1951); b. GB804, 132 (1958); c. Chem Abstr1969; 70; 19573; d. GB823, 514 (1959); e. Chem Abstr1969; 68; 63105.

最近,抚顺石油化工研究院成功地开发了X型耐温阳离子交换树脂水合催化剂和L型铜-锌系低温脱氢催化剂及相应的丙烯直接水合、脱氢制丙酮工艺,已完成了成套技术的开发^[28]。与国外同类技术相比反应温度和反应压力明显下降,具有更高的时空产率、简单的流程,而且催化剂与工艺配套,可根据市场需求灵活调节异丙醇和丙酮产量。工艺条件见表6-18。

表 6-18 丙烯水合-脱氢制丙酮工艺条件

项 目	水 合	脱 氢
反应温度/℃	130~155	200~300
反应压力/MPa	8.0	0.2
水烯摩尔比	12.5	-
单程转化率/%	75	70
选择性(摩尔分数)/%	95	97

三、丙烯氧化制丙烯酸

(一) 前言

丙烯酸为不饱和脂肪酸。丙烯酸及酯类应用领域遍及涂料、纺织、胶黏剂、化纤、造纸、皮革、建材、塑料改性、合成橡胶、辐射固化与水处理剂等行业。

工业规模生产丙烯酸的方法按其投产年代的先后大致有:氯乙醇法、高压 Reppe 法、丙内酯法、Dorr-Badische 法(即改进的 Reppe 法)和丙烯两步氧化法及丙烯腈水解法。由于

丙烯价廉易得，二步氧化法工艺很快为工业界接受。1969年美国UCC首先从英国BP公司引进技术建厂生产。此后，日本触媒化学、三菱油化、BASF等公司相继建成工业装置^[31]。1998年全球丙烯酸生产能力和需求量已分别达2855kt/a和2100kt^[32]。从1995年到2005年生产能力将从2100kt/a增加到3500kt/a，消费也将以年均4.4%的速率递增^[33]。

1984年我国首套引进丙烯氧化制丙烯酸装置在北京东方化工厂建成投产。1992年和1994年吉林和上海也分别引进技术建成两套工业装置。总计生产能力为105kt/a。

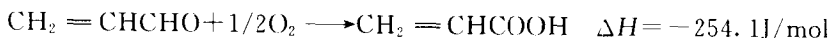
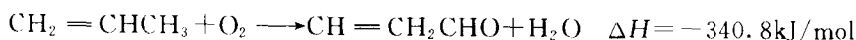
(二) 催化反应及反应机理

1. 催化反应^[34]

丙烯氧化制丙烯酸有一步法和二步法之分。一步法工艺的化学反应方程式为：



二步法工艺的化学反应方程式为：



工业上主要采用二步反应，以有助于优化催化剂组成和采用条件，提高催化剂选择性。丙烯转化为丙烯醛的副产物有丙烯酸、CO₂、少量乙醛、醋酸等；丙烯醛氧化为丙烯酸的副产物有醋酸、甲醛、丙烯醛、丙酸、顺丁烯二酸、反丁烯二醇、丙烯酸二聚体等。

2. 催化反应动力学

研究表明，以氧化亚铜为催化剂，当丙烯过量时，丙烯转化速度对于氧为一级反应而与丙烯无关。用钼酸铋作催化剂时，对丙烯为一级反应，而对氧为零级反应。在Sb-Sn催化剂上的结果与在钼酸铋上结果相似，但和氧有一定关系^[35]。在固定床微分反应器中，压力为0.12MPa。研究丙烯在 α -钼酸铋催化剂上的氧化反应动力学还表明：丙烯醛生成对丙烯和氧气的反应级数分别为0.9~1级和零级。反应活化能在410℃发生转折，高温区为79.0kJ/mol，低温区为125.4kJ/mol^[36]。

3. 催化反应机理

一般认为，丙烯氧化过程中，丙烯先脱掉一个氢而形成烯丙基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ），然后烯丙基继续脱掉一个氢并与催化剂晶格氧作用产生丙烯醛^[35]，即



但如果条件改变，也可能经由异丙基游离基历程。例如，当进料中包含大量的水，在某些催化剂上，反应温度又低于300℃，则产物以丙酮为主。

以Mo-V体系为催化剂的反应过程首先是丙烯醛以其羰基氧上孤对电子与催化剂Mo⁶⁺配位，这个步骤活化能几乎为零，钼-丙烯醛配合物形成的同时，丙烯醛醛基的C-H键因电子的迁移形成氢的质子化，然后羰基碳与催化剂氧发生作用生成一种不稳定的丙烯酸盐类

负离子 $\left[\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right]^-$ ，这种丙烯酸盐负离子的稳定化中心为催化剂的V⁴⁺离子，丙烯

酸盐负离子解离生成丙烯酸过程为反应的控制步骤^[31]。所以要使丙烯醛产率高，必须注意

严格控制反应条件及进料组成。

(三) 催化剂的生产

1. 载体和活性组分的选择

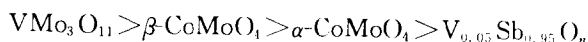
早期丙烯氧化制丙烯醛的催化剂采用氧化亚铜，其丙烯转化率仅 15%。1957 年美国 Sohio 公司开发了钼酸铋和磷钼酸铋系催化剂，使丙烯基本上能一次转化，丙烯醛收率可达 90% 以上。目前工业上使用的主要是 Mo-Co-Bi-Fe 催化剂。研究表明，在 Mo-Bi 催化剂中加入钨 (MoWBiFeSiPK) 制得的催化剂活性高、选择性好。少量 K 的加入，使丙烯醛收率和选择性显著提高；硅的加入可提高催化剂强度^[37]。

丙烯醛氧化为丙烯酸，早期催化剂基本上以钴-钼氧化物为主，目前已转化为使用钼-钒氧化物型。最初钼-钒型催化剂两种元素的原子比为 1:1。经深入研究，不但钒量可大大减少，而且如加入其他成分，且选配得当，还有助于增加活性，提高产率。以铜、砷、铀、铝、钨、银、锰、锗、金、钡、钙、锶、硼、锡、钴、铁和镍等元素的氧化物中的一种或多种，负载于铝海绵上，其活性和产率均佳^[35]。

2. 催化剂的结构组成及物化性能

丙烯氧化制丙烯醛的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 催化剂有三种变体： $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 (\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3)$ ，其中 Mo 处于八面体； $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_6 (\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3)$ ，其中 Mo 有八面体和四面体两种； $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} (\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3)$ ，只有四面体。它们中活性最高、选择性最好的是八面体结构的钼酸盐离子 $[\text{MoO}_6]$ ，具有 $\text{Mo}=\text{O}$ 键^[38]。当钼酸铋或 MoO_3 在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 与丙烯接触时，产生由还原形成的 Mo^{5+} 离子引起的电子自振共振信号，但丙烯和氧两者都存在时则不出现这种信号。铋有双重功能，首先它能被还原，使 Mo 再氧化成 Mo^{6+} ，其次可保持 Mo 对氧的结构状况，有利于 Mo 离子的催化作用^[39]。

丙烯醛氧化为丙烯酸催化剂有三种体系，即 V-Mo 系、Co-Mo 系、V-Sb 系。人们用 XRD、IR、ESCA、ESR 等物化仪器对 V-Mo 系的物化性能作了表征，并指出对生成丙烯酸最有效的物相是 $\text{VMo}_3\text{O}_{11}$ 。在三个催化体系中活性和选择性的次序为^[40]：



3. 催化剂的生产

通常的丙烯氧化制丙烯醛催化剂的制备是将钼酸铵溶于蒸馏水中，再加入磷酸配成 A 溶液。如组成中有钒与钨，则以偏钨酸铵和仲钨酸溶解于该溶液中一起制成 A 溶液。硝酸盐（除硝酸铋外）溶于蒸馏水中，再将硝酸铋溶于稀硝酸溶液中，合并到其他如铁、镍、钾等硝酸盐溶液中配制成 B 溶液。将 B 溶液倒入 A 溶液中，迅速搅拌，再加入硅溶胶（含 SiO_2 20%~30%），不断搅拌、蒸干。所得的固体物在 300°C 下分解，直至不产生 NO_2 为止。然后在 $480\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内焙烧 5h，粉碎、压片或挤条成型即可。该催化剂的组成为： $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{P}_c\text{Fe}_d\text{K}_e\text{Ni}_f\text{X}_g$ ，其原子比范围为 $a=12$ ； $b=0.5\sim 4$ ； $c=0\sim 3$ ； $d=1\sim 4$ ； $e=0.02\sim 2$ ； $f=2\sim 10$ ； $g=0\sim 3$ ；X 代表碱土金属，如 Al、Ti、B、Sn、Sb、Cr、Cn、V 和 W 中的一种或两种元素^[41]。

丙烯醛氧化为丙烯酸催化剂组成为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{X}_d$ ，其中 $a=12$ ； $b=2\sim 5$ ； $c=0.1\sim 4$ ； $d=0.3$ ；X 为 Mn、Ce、Cn、Mg、Fe、Cr、Sb、Sr 和 Ni 元素中的一种或两种。其具体制法与丙烯氧化制丙烯醛催化剂大体相同。制得的活性组分浸渍在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上，经烘干、分解、活化即可^[42]。

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

目前国内装置采用的日触和三菱油化两种工业催化剂的应用情况见表 6-19^[43]。

表 6-19 日触和三菱油化催化剂应用情况

序号	指标名称	日触	三菱油化
1	反应温度/℃		
	一段	295	320~360
	二段	240	250
2	催化剂系列		
	一段	Mo-Bi-W	Mo-Bi
	二段	Mo-V	Mo-V
3	催化剂寿命/a		
	一段	4	4~6
	二段		4~6
4	反应接触时间/s	2	1.8
5	转化率(摩尔分数)/%		
	一段	97.5	97~98
	二段	99.5	99~99.8
6	消耗		
	(1) 丙烯/(t/t)	0.68	0.676
	(2) 水/(t/t)	400	438
	(3) 电/(kW·h)	100	30
	(4) 蒸汽/(t/t)	-1.4	-0.4

表 6-20 列出进口一段和二段催化剂的质量指标。

表 6-20 一段和二段催化剂的质量指标

指标	一段	二段
外形	圆柱形	球形
尺寸/mm	7.0±0.3×7.7±1.0 及 5.7±0.2×6.4±1.0	8.2±0.8 及 5.0±0.8
颜色	灰茶色	绿黑色
假比重/(g/mL)	0.93±1	1.30±0.2
所含元素	钴、铜、铋、铁、钨、钾、硅	钼、钒、铜、钨、铈
载体	无	硅石、氧化铝
活性物质质量比/%	100	约 25
比表面积/(m ² /g)	约 10	约 3
催化性能	丙烯转化率 95%~97% 丙烯醛收率 80%~82%	丙烯酸收率 85%~87%

(五) 催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装填

一段和二段反应器均为固定床列管反应器。装填过程与一般列管反应器无多大区别。但根据该反应采用高丙烯浓度特点，故一段反应器分五层装填，各层的数量和种类各不相同。二段反应器分四段装填，与一段反应器不同的是它设有急冷瓷环段。两段反应器最上部的惰性小球以装至与列管上沿平为限。这种装置的目的是使丙烯和空气进入反应器后能从上至下依次产生浓度梯度分布，避免因为在反应器上部反应过于激烈，热点温度上移，产生飞温，

使催化剂层烧结^[14]。

2. 催化剂使用的开工方法

丙烯氧化是强放热反应，催化剂床层极易发生“飞温”。例如当丙烯/增湿空气比例失调时也会出现“飞温”，从而导致催化剂失活。

催化剂需三星期 70% 负荷下钝化后才投入正常运转。操作过程中应谨慎调节热点温度，提温之后需稳定较长一段时间；谨慎提负荷；稳定操作，尽量减少床层大幅度波动，对各反应区热电偶测量温度进行趋势管理，以确保床层其他区域纵向反应正常，同时对同层热电偶测量值进行比较值的趋势管理，以确保横向反应散热情况正常。

3. 催化剂再生

催化剂失活大致原因有三种，即结焦、活性组分钼的流失以及“飞温”引起的催化剂永久性失活。对结焦催化剂的烧焦主要采用干空气吹扫的方法，并分三个阶段：360℃干空气吹 3 天；400℃约半天；450℃吹扫到 CO₂ 含量降到 0.20%，共 8 天。对氧化钼在高温下与水汽结合，以 MoO₃·nH₂O 的形式升华而造成的催化剂活性下降，可以通过 380~540℃高温，在一还原性氛围中加热一定时间，通过热扩散，将催化剂体内钼迁移到催化剂的表面，达到再生目的。

4. 催化剂安全使用及保护

首先是对原料丙烯及循环尾气的要求。原料丙烯除要求达到一定纯度外，对 C₄ 含量有严格要求，含量超标，将直接影响催化剂寿命。循环尾气要最好控制酸含量在 0.3% 以下，否则会使催化剂活性下降；也要求废气总量控制在 20%~80%，否则氧量不足，同样会使催化剂活性和寿命下降。另外，丙烯和氧的含量比一定要控制在操作范围内，尤其要防止操作点进入爆炸区和窒息区。

当流量值发生异常或紧急停车时，须自动关闭所有进料阀门，并向气体混合器内充入氮气，以强制停止反应保护催化剂不受损害。

(六) 工业催化剂简介

目前国内三家丙烯酸生产厂全部采用进口催化剂。北京东方化工厂采用日触技术及催化剂，吉林和上海高桥石化两套装置采用三菱油化技术及催化剂。日触的 ACF-1、ACF-2 以及三菱油化的 MA-F87 用于丙烯氧化制丙烯醛；日触的 ACS，以及三菱油化的 MA-S87 用于丙烯醛氧化制丙烯酸。国内兰州化工公司研究院研制的 LY-A-9601 及 LY-A-9602 丙烯氧化制丙烯醛和丙烯醛氧化制丙烯酸催化剂已达到国外同类催化剂水平，并打算在国内工业装置上应用。表 6-21 列出该研究院曾开发的 8201 及 8202 催化剂的基本情况。

表 6-21 兰化研究院 8201 及 8202 催化性能

牌 号	8201	8202
用途	丙烯氧化制丙烯醛	丙烯醛氧化制丙烯酸
形状	茶灰色圆柱体，外观尺寸 $\phi(7.2 \pm 0.2) \text{mm} \times (7 \sim 8) \text{mm}$ 或 $\phi(5.2 \pm 0.2) \text{mm} \times (5 \sim 6) \text{mm}$ ，堆密度 1.0~1.10g/mL，比表面积 7~10m ² /g，孔容 (0.3 ± 0.02)mL/g，压碎强度(轴向) ≥ 4MPa	墨绿色球体，外形尺寸 $\phi 5 \text{mm}$ 或 $\phi 8 \text{mm}$ ，堆密度 1.1~1.2g/mL，比表面积 4m ² /g
生产方法	将活性组分溶液喷淋浸渍于载体上，经干燥、分解、活化而得	将活性组分溶液喷淋浸渍于载体上，经干燥、分解、活化而得
催化性能	丙烯转化率 ≥ 93%，丙烯醛收率 80%，丙烯酸收率 7%~9%	丙烯醛转化率 95%，丙烯酸收率 84%~86%，残余丙烯醛 < 1%，时空产率 143g/(h·L)

四、丙烯氨氧化制丙烯腈

(一) 前言

丙烯腈的用途很广，大多数国家有一半以上的丙烯腈用于制造腈纶纤维，我国 70% 用于腈纶。丙烯腈还可用于制造 ABS/SAN 树脂、丁腈橡胶、己二腈/己二胺、丙烯腈阻隔性树脂、丙烯酰胺、腈弹性体和碳纤维等。

Sohio 法丙烯腈工艺工业化已有三十多年，至今，全世界的丙烯腈生产几乎都采用 Sohio 的丙烯氨氧化工艺。1993 年 BP 公司开发的催化剂 C-49MC 工业化，丙烯腈收率为 79%~80%。

目前居于先进水平的还有中国石化集团公司、日本日东化学公司、旭化成公司和美国 Monsanto 公司等。日东化学公司的 NS-733 系列催化剂在几个公司推广应用。Monsanto 公司的催化剂是 MAC-3，已开始销售，其特点是提高丙烯腈和氢氰酸收率而乙腈很少，而且 Monsanto 公司已经开始推广它的工业化技术，在韩国所建工厂已于 1998 年投产。旭化成的催化剂是 S 催化剂，与美国 BP 公司之间有合作协议。这些催化剂的丙烯腈单收率均已达 80% 以上。

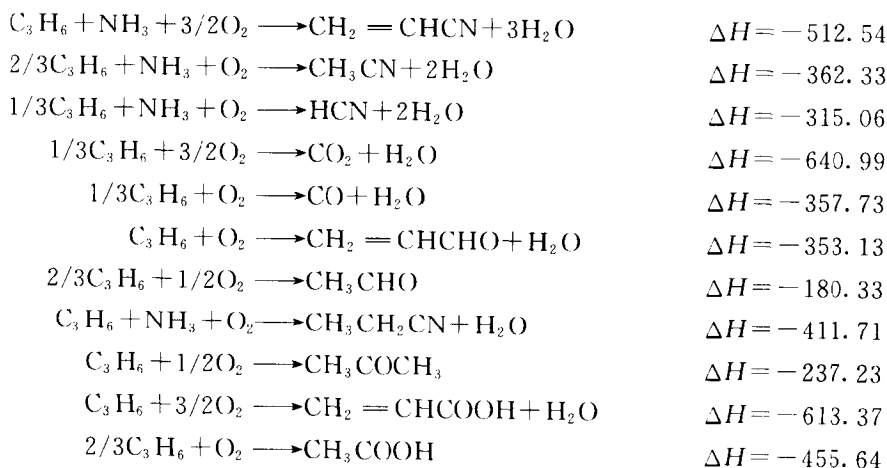
中国氨氧化法制丙烯腈工艺技术及催化剂的研究开始于 1961 年。1963 年上海石油化学研究所（上海石油化工研究院前身）建成了一套 60t/a 的固定床和全解吸回收精制流程的中间试验工厂，所用的催化剂也是自己开发的 1116 号固定床催化剂，组成为磷钼酸铋。

1982 年，上海石油化工研究院开始进行代号为 MB-82 催化剂的研究，1985 年投入生产使用。MB-82 催化剂主要化学成分为钼铋铁多元组成，丙烯腈单收率 76%~77%。在四个工厂使用，其中最大生产能力为 25kt/a。1986 年在 MB-82 催化剂的基础上开发了 MB-86 催化剂，1994 年用于 50kt/a 工厂，丙烯腈单收率 80%~81%。1996 年又开发成功 MB-96A 催化剂，1997 年在反应器内径 5m 的工厂应用丙烯腈单收率达到 82%，在较高反应压力和较高催化剂负荷的运行条件下表现仍然良好。

(二) 催化反应及反应机理

1. 催化反应

丙烯氨氧化反应生成丙烯腈的同时还生成一定量的氢氰酸、乙腈、碳的氧化物和少量羰基化合物。是强放热反应。其主、副反应式和反应热（460℃，kJ/mol）如下^[45]：

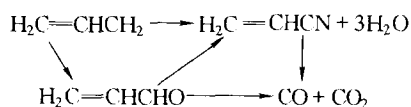




$$\Delta H = -632.62$$

2. 催化反应动力学及反应机理^[16,17]

丙烯氨氧化反应是典型的选择性氧化反应，许多同位素示踪实验已为晶格氧参加反应提供了有力的实验证据。大量文献表明它遵循“氧化还原”机理，机理的核心是催化剂的晶格氧作为氧化剂参加反应（晶格氧被还原），然后气相氧再不断补充被消耗的晶格氧（再氧化），完成一个催化循环。20世纪60、70年代的研究结果大多将其动力学方程归纳成 $-r_A = k p_A^n$ 幂指数形式。有关副反应的动力学研究尚无系统报道。催化剂表面的晶格氧与金属形成的氧键强弱不同，烃类深度氧化生成 CO_2 的活性与氧键的强弱有关，氧键越弱的晶格氧活性越高。氧键强的晶格氧活性较低，但具有较好的选择性。研究也表明催化剂表面的晶格氧活性和选择性是不均一的。研究结果为建立机理型的动力学模型奠定了良好基础。采用上海石油化工研究院开发的钼铈系统 MB-82 催化剂，在管式积分式反应器中，考察了反应器进口氧烯比及反应温度变化的条件下丙烯氨氧化的反应特性，确定了复杂反应的网络。丙烯氨氧化的反应网络近似可以写成：



以氧化还原机理为基础建立了动力学模型。从模型的讨论可知，反应温度 430°C 为再氧化反应活化能的转折点。当低于 430°C 时过程由再氧化反应控制；随着温度的提高，反应转为受晶格氧的还原所控制。所以过分提高温度将使生成丙烯腈的选择性下降，由此可知催化剂的最佳反应温度为 $430\sim 440^\circ\text{C}$ 。由模型还得出氧烯比对活性和丙烯腈选择性的影响。当氧烯比足够大时，再氧化速率远大于还原速率，消耗的晶格氧能迅速得到补充，催化剂具有最大活性，而当氧烯比低时丙烯腈的选择性上升。由此可见，氧烯比对活性和选择性的影响是相互矛盾的，必须选择适当的反应条件才能获得最高的丙烯腈单程收率。该动力学模型所得出的12个模型参数估计值均具有明确的物理意义和良好的拟合精度。

(三) 催化剂的生产

1. 载体和活性组分的选择

目前丙烯腈催化剂的技术水平已相当高，国际上先进的催化剂丙烯转化率一般都在98%以上，丙烯腈选择性在82%左右。对转化率如此高的催化剂，研究改进的重点在于提高选择性，使副反应和深度氧化反应受到抑制，提高所需产物的单收率。另一方面，提高催化剂负荷、降低操作温度、延长催化剂寿命、寻找廉价的催化剂原料、简化催化剂制备工艺等也都是催化剂研究改进的目标。此外，对于丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂还有其特殊的从环保要求的研究方向，即提高氨转化率，实现清洁的工艺流程。

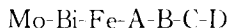
催化剂各组分的电荷平衡、氧化还原平衡、晶格缺陷、碱金属对表面酸度的影响等都是设计组成的重要依据。经多年研究，在主要元素的基础上加入各种各样的助催化剂元素，构成相应的活性相。目前使用的催化剂均具有复杂的多元组成。

几乎一律采用二氧化硅作为载体，近来开始有采用复合载体的报道。

2. 催化剂的结构组成及物化性能

丙烯腈催化剂由活性物质、助催化剂和载体组成。从各公司研究的催化剂来看，组成虽

各异但有共同的规律，其中钼铋催化剂组成可用以下通式代表：



其中，A 代表酸性元素，包括 P、As、B、Sb 等；B 代表碱金属，包括 Li、K、Rb、Cs、Tl 等；C 代表二价金属元素，包括 Ni、Co、Mn、Mg 等；D 代表三价元素，包括 Ce、Cr 等。

另外，Mo 也可被 W 部分取代。

众多文献和研究结果均已证实催化剂的主要物相是钼酸盐，如钼酸铋、钼酸钴、钼酸镍、钼酸铁等。根据制备条件，其中每种盐又形成不同的相组成而且表现出不同的活性。特别是钼酸铋在成功地应用于丙烯氧化和氨氧化后，刺激了对 Mo-Bi 氧化物的物理化学性质和它对催化活性及选择性的关系的研究，找出了在这个系统中存在 Bi/Mo=0.6~2.0 的化合物。不同的学者对此比例有不同看法，因此引出了适当的催化活性对应某个化合物的课题。大量研究工作的结果证明在催化范围的组成中，存在三种钼酸铋，即 α 、 β 、 γ 相。还证实其中一些存在不同的变态。对于三种相的活性看法也不尽相同^[48]。不同的制备方法和热处理对活性相组成都会产生影响^[49]。

在钼铋系统中引入铁所造成的巨大影响是多方面因素的结果。铁的加入与钼、铋形成含有三种组分的新化合物，它具有更高的活性和选择性。同时也加速了催化剂的氧化还原平衡速度，即使在较低的氧分压下，也能保持其结构的稳定性，而不会形成永久性失活。加入铁后反应温度明显降低，带来了节约工艺过程能耗、减少钼挥发流失、延长催化剂使用期等诸多好处，在生产上有显著经济效益。因此在各国丙烯腈生产中，Mo-Bi-Fe 系催化剂占有很大优势。

此外还有 Mo-Bi-W、Mo-Bi-Sb 等系统的催化剂，分别由日本三菱化成和宇部兴产公司开发应用，但至今未得到引人注目的成果。

3. 催化剂的生产

(1) 工艺流程 钼铋系统丙烯腈催化剂的制备过程主要为浆料配制、喷雾干燥成型、焙烧活化三个工序。不同的催化剂，配方有变化，但工序基本相近。具体的操作条件根据催化剂研究实验的结果确定。

(2) 原料要求 催化剂组成确定后，一般选择含相应元素的盐作为原料，而且尽可能选用可溶性盐，以便配制成溶液，进一步配制后形成均匀稳定的浆料。此外，来源可靠、价格低廉、毒性小、无放射性、容易制备等也是在选用原料时必须注意的条件。

(3) 制备的工艺参数 制备工艺参数因催化剂配方不同而异，无法一概而论。研究人员在催化剂生产的每一步对其微观结构加以检测，系统地控制微观结构的形成，从而制得合格的催化剂。配浆、喷雾、焙烧三个工序各有其控制指标。

(4) 关键设备 关键设备是喷雾干燥器和焙烧炉。根据产量、粒度分布、堆积密度、压紧密度、孔容等物性指标选择或设计合适的喷雾干燥器，再按照焙烧温度、焙烧停留时间设计焙烧炉。

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

由于国外催化剂保密性强，其应用性能及使用技术很少公开发表，因此仅以上海石油化工研究院生产的 MB 系列催化剂为代表说明，更具实用性。

(1) 催化剂规格，见表 6-22。

表 6-22 MB 系列丙烯腈催化剂规格

项 目		MB-82	MB-86	MB-96
粒度分布(通过 20 目) %		100		
+88 μm %		0~30		
-45 μm %		30~50		
表观密度/(g/mL)		0.88~1.02		
压紧密度/(g/mL)		1.04~1.28		
磨损率/%,<		4		
孔容/(mL/g)		0.20~0.30		
比表面/(m ² /g)		30~40	35~45	30~40
催化剂 反应性能	丙烯腈收率/%,>	75	78	79
	乙腈收率/%,<	4	4	4
	氰氨酸/%,<	8	8	8

(2) 催化剂应用的条件 (对 MB 系列丙烯腈催化剂) 运行条件如下。

NH_3/C_3^- : 1.15~1.2 (控制尾氨 6~8g/m³)

Air/C_3^- : 9.5~9.8 (控制尾氧 1.0%~1.5%)

反应温度: 440~450°C

反应压力: 0.05~0.08MPa

WWH: 0.065~0.08

(3) 使用性能 (MB-86 催化剂反应性能) 在 1.5in (1in=25.4mm) 流化床内进行工艺条件试验, 供工业用的反应器参考。

试验基本反应条件: 负荷 0.045

催化剂加入量 550g

反应器稀相压力 0.082MPa

① 反应温度 温度试验从 430~460°C, 从结果可知, 随着温度升高, 乙腈的产率降低, 丙烯腈升高, 丙烯醛变化很小。温度升高 CO 稍降, CO₂ 略有升高。

② 空气对丙烯之比对丙烯腈收率的影响 空气对丙烯的摩尔比从 9.2~10.2, 由实验结果可知, 空气比在 9.2~10.2 范围内丙烯腈单收率均在 79%~80%之间, 证明本催化剂性能较好, 能适应较大范围的空气比。

③ 氨对丙烯之比对丙烯醛生成量的影响 氨对丙烯的摩尔比由 1.1~1.25, 实验结果显示, 当比值低于 1.15 时, 随着比值下降丙烯醛逐渐升高, 比值大于 1.15, 丙烯醛的生成量无明显改变。

④ 反应压力对丙烯腈收率的影响 压力从 0.04~0.12MPa, 实验结果说明随反应压力升高, 丙烯腈收率下降, 副产乙腈上升, CO、CO₂ 上升。

需要说明的是, 由于实验室小型反应器与生产装置反应器结构上的差异, 上面所进行的各种条件试验结果, 与生产装置并非等同, 仅以其变化规律供生产装置参考。

(五) 催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装填与卸出

丙烯腈生产采用流化床反应器, 催化剂的装卸过程是与开工同步进行的, 下面的过程

适用于国内所有丙烯腈工厂。

(1) 催化剂从运输桶输入催化剂料斗和补充催化剂料斗 采用蒸汽喷射泵抽真空办法, 将催化剂从桶中通过输送软管吸入催化剂料斗。在吸料过程中, 必须注意:

① 向催化剂料斗吸入催化剂时, 严禁吸入其他杂物;

② 吸入速度、催化剂料斗真空度 (0.03MPa) 必须严格按照要求控制, 防止催化剂跑损。

向补充催化剂料斗输入 MB-86-1 催化剂时, 也采用同样的程序。料斗中的催化剂通过料斗下端的电磁阀, 按照 0.4kg/t 的加入量, 定时补加 MB-86-1 催化剂。补加的量和次数, 以少量多次为准。

(2) 催化剂装入反应器 向反应器系统送入热空气, 升温至 250℃ 进行热紧。热紧之后确认反应器内部及出口管道的温度均在 200℃ 以上时可以准备由催化剂料斗向反应器输送催化剂。对所有反应器仪表的料腿及从催化剂料斗到反应器的催化剂传输管线上阀门都开始吹扫。调节吹扫量, 在设计空气流量下, 使料斗密度仪表读数为零。反复检查以确保所有的吹扫都已进行。每一料腿的空气吹扫量约为 30L/min。

调盲板, 试通催化剂料斗至反应器管线, 使输送空气通过催化剂卸料管线进入反应器, 并调整送入反应器的空气量和反应器压力, 使反应器线速在 0.2m/s。

向催化剂料斗底部通空气, 使底部催化剂流动并吹扫料面计导管。

从催化剂料斗顶部加压配管通入空气, 使料斗顶部加压至 0.03MPa (G), 并保持压力。将空气输送风引至催化剂料斗至反应器输送阀前。

开启反应器催化剂进料阀及输送风阀, 风量按要求控制一定。

慢慢开启催化剂料斗输送阀, 控制阀开度, 使催化剂加入量一定, 防止催化剂跑损。注意, 应确认催化剂输送管线的管壁温度不得在露点以下。

从急冷塔下段排水中观察催化剂含量, 并据此调整催化剂装填速度及反应器线速。

加到反应器的催化剂数量可由反应器料面位置和密度记录仪测定。装在催化剂料斗上的料位指示器, 也可以用于测定已输到反应器的催化剂量, 直至确认全部催化剂装入反应器为止。

(3) 卸出催化剂 依次切除丙烯、氨进料阀。同时开启与分布器相连的氮气管线阀门, 向丙烯、氨分布器通氮防止分布器被催化剂堵塞。反应器继续通空气降温。

当床层温度降到 200℃ 以下时, 开催化剂输送管线上阀门, 使催化剂通过蒸汽喷射泵吸入料斗。

2. 催化剂使用的开工方法

(1) 反应器升温 在输送催化剂期间, 反应器的温度将下降, 在氨投入反应器时, 反应器的各点温度须加热到 380~400℃。在这期间反应器压力必须调节以保持反应器中一定的线速。

当反应器温度达到 400℃ 时, 应完成下列工作: 在丙烯和氨进料阀保持关闭的情况下调整它们的流量控制器零点; 打开反应器紧急氮气吹扫手控制阀; 氧分析仪应进行零点和量程调整, 并置于高量程 0~25% 挡, 反应器出料到分析仪的气流应给上。

(2) 开车投料 打开到丙烯-氨分布器的氮气吹扫。减少到反应器的空气流量至设计值的 30%, 并同时降低反应器压力, 以便增加线速。

在流量控制下开始将氨通到反应器。平滑而迅速地按开车程序增加氨投料量。当氨和氧开始反应时, 反应器出料中的氧含量将下降, 而反应温度将升高。

当氨和氧的反应足以使反应温度上升时,停止开工加热炉的燃料供应,仅暂时保留长明灯以备不时之需。投用一定量的冷却水管,使反应温度不致上升太快。

分析反应器出口气体中的氧含量,在低于7.5%时,丙烯可在流量控制下加入反应器中。将空气和氨的流量逐步向设计值调节,丙烯流量也平滑地升到设计值,控制反应器压力,以保证适当的线速度。

在增加各物料投料量的同时,投用一定数量的冷却水管以调节反应器温度。冷却水管的投用应注意均匀性,最好能对称使用。

当反应器达到设计流量时,反应器的温度应处于435~450℃的范围。此时投入或撤出的冷却水管数应是少量的。因此,在提高原料流量,温度上升较快的阶段应投用管数多的冷却水管,而将管数少的留作条件即将到位时微调用。

上面的程序描述了反应器投料的大致过程,在具体执行中如何实施,操作者的经验和技巧是十分重要的决定性因素。

3. 催化剂的安全使用与保护

异常现象处理如下。

(1) 催化剂跑损过多 最常见的原因有三种:

- ① 旋风分离器料腿被堵塞;
- ② 反应器线速过高;
- ③ 反应器冷却水管泄漏。

需现场操作人员对故障原因作分析判断,采取相应的措施。

(2) 催化剂被还原 反应器内空气需要量的增加或反应器温度不稳定可能表明催化剂已还原或催化剂表面已积炭。伴随这个状况的是丙烯转化率或丙烯腈的单程收率逐渐降低。从反应器取出催化剂样品可以观察到催化剂几乎是黑色。发生这种情况时,有时通过减少氨和丙烯的进料量或提高空气的进料量可能使催化剂再生。也可以用在一定温度下通氨处理的方法来进行再生。

五、丙烯羰基合成制丁醇及2-乙基己醇

(一) 前言

丙烯和一氧化碳合成制丁醇及2-乙基己醇包括羰基合成反应制丁醛,以及丁醛和丁醛缩合产物加氢反应。丁醇主要用于制造邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二丁酯、丁酸、丁胺、丙烯酸丁酯、三聚氰胺甲醛树脂及溶剂等。2-乙基己醇主要用于制造丙烯酸辛酯、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯、农药乳化剂、表面活性剂、消泡剂以及合成纤维油剂等^[50~51]。

氢甲酰化反应通常只采用铑和钴为中心原子的络合催化剂。随催化剂技术的改进,生产工艺发生了较大的变化,先后推出了四代催化剂和工艺。目前工业上以采用第三代铑膦催化剂低压合成工艺为主,第四代铑-双膦催化剂和工艺发展也较快。

羰基醇合成反应中消耗铑催化剂的量非常少,一般催化剂铑的耗量在1~3kg/10⁶t,但铑的价格较贵,一般在100万元/kg。以目前全球产量约5000t/a(装置能力约7000t/a)计,每年消耗铑10~15kg(一次装载总量约2~3t)。膦配体的耗量约为铑的3万倍,估计每年全球消耗膦配体120~200t(一次装载量约1000~1500t,约为铑装载量的500倍)。

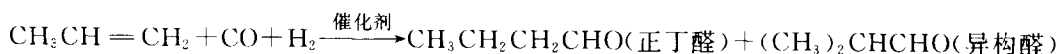
我国有羰基合成丁醇和辛醇装置4套,2000年前丁醇和2-乙基己醇规模分别达到170t/a和270t/a。我国铑催化剂的一次装载量约600~700kgROPAC(三苯基膦戊烷-2,4-二酮羰基铑),每年消耗的铑催化剂总量很少,估计在500g,消耗的膦配体约10~20t/a。由北京

化工研究院开发的 BC-2-007 低压羰基合成催化剂现已在大庆石化总厂和齐鲁石化公司工业装置上应用，水平与国内同类催化剂相当。

(二) 丙烯和一氧化碳制丁醛

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应^[51~53] 目前氢甲酰化反应主要的工业应用为以丙烯为原料生产丁醛，进而加氢或缩合加氢生产丁醇和辛醇。以正丁烯（抽余油-II）为原料的生产技术已经在韩国推向工业应用，其反应特征类似。丙烯氢甲酰化反应式为：



氢甲酰化反应中，存在的副反应主要有丙烯加氢生成丙烷、丁醛缩合为聚丁醛等，在采用铑磷催化剂的通常操作条件下，生成正丁醛、异丁醛和丙烷的比例约为 10 : 1 : 0.3。反应为放热反应，反应热为 117.0~146.3J/mol。

(2) 催化反应动力学 氢甲酰化反应的动力学研究中，宏观动力学研究相对较多，而微观动力学研究较少^[52]。反应的速率方程为：

$$r = k \times [\text{烯烃}]^v \times [\text{催化剂}]^w \times [p(\text{CO})]^x \times [p(\text{H}_2)]^y \times [\text{配体}]^z$$

对于上式中的参数，不同催化剂的结果见表 6-23。

表 6-23 端烯氢甲酰化反应的动力学参数

参 数	v	w	x	y	z
Co ₂ (CO) ₈	1	1	-1	1	0
Co ₂ (CO) ₈ L ₂	1	1	负数	正数	≈0
Rh ₄ (CO) ₁₂	1	1	-1	1	0
HRh(CO)L' ₃	0.6	1	-0.1	0.05	-0.7
HRh(CO)L' ₃	1	1.2	负数	1.5	0

注：L=P(n-C₄H₉)₃, L'=P(C₆H₅)₃。

① 非改性催化剂 对于高压、采用非改性的催化剂的反应，其反应式可通常表示为：

$$r = k \times [\text{烯烃}] \times [\text{催化剂}] \times \frac{[p(\text{H}_2)]}{[p(\text{CO})]}$$

反应的速率随催化剂浓度、烯烃浓度和氢气浓度的上升而提高，而 CO 浓度的增加会降低反应速率。

对于低压 $[p(\text{CO}) < 1.0\text{MPa}]$ 反应，增加 CO 的浓度会增加反应速率。在较高的压力下，氢气和 CO 在溶液中的溶解度足够高，使得催化剂和反应温度成为反应速率的决定步骤。

对于压力为 0~10.0MPa，反应温度 110~150℃，丙烯的氢甲酰化反应式为：

$$r = k \times \frac{[p(\text{H}_2)]^{0.6} \times [p(\text{CO})] \times [\text{催化剂}]^0 \times [\text{烯烃}]}{(1 + K_B \times [p(\text{CO})])^2}$$

其中，k 和 K_B 为速率参数，典型的范围为 (0.6~6.0) × 10⁻⁷ (m³/mol)^{2.4}/s 和 (7.2~7.9) × 10⁻³ m³/mol，反应活化能为 77kJ/mol。

② 改性催化剂 对于改性过的催化剂，如磷改性的催化剂，具有以下特征：

- 对催化剂浓度成正比；
- 对氢气分压成正比；

- c. 在低烯烃浓度成正幂指数，在高浓度成负指数；
- d. 在低 CO 分压成正指数，在高分压成负指数；
- e. 在低配体浓度成正指数，在高配体浓度幂指数为零。

研究表明，对于三苯基膦（TPP）改性的铑催化剂，速率决定步骤为 CO 和 TPP 的加入，表观活化能为 84kJ/mol，与非改性的钴催化剂的值相近。

(3) 催化反应机理 采用的催化剂不同，反应机理各异。但共同点是金属羰基氢络合物 $[HM(CO)_xL_y]$ 被认为是活性组分。

对于以铑金属为中心原子的催化反应，提出了以下机理（见图 6-8）：催化剂 (1) 的配体 L 被消除一个，导致催化剂出现配体空缺 (2)，丙烯与其形成络合物 (3)。由于此 π 络合物较不稳定，重排为更稳定的 σ 络合物。由于较大的配体对形成正构异丙基有利，配体的空间阻碍越大，正构体的比例越高，相反，如果对异构体的比例要求较高，最好的办法就是不用配体，而直接采用羰基铑。CO 的加入使得络合物 (5) 极不稳定，使其丙基转移形成丙酰基络合物，在氢的反应中形成另一个不稳定的络合物 (7)，它分解就形成正丁醛，并使催化剂再生。

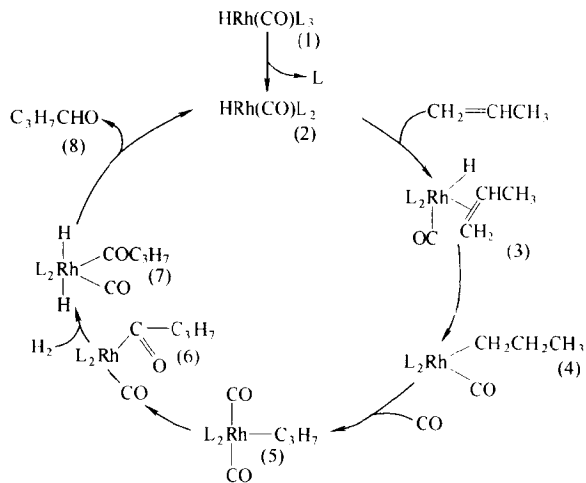


图 6-8 氢甲酰化反应机理

2. 催化剂的生产

(1) 活性组分的选择 元素周期表中第 VIII 族元素钴、铑、钌、铱、铂、铁、镍等金属的羰基配位络合物对丙烯的羰基合成反应有催化作用。其相对活性为：



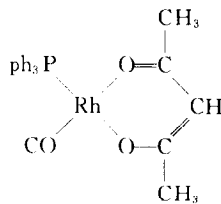
工业上应用的氢甲酰化催化剂主要是 Rh 系和 Co 系两种催化剂。后者因操作压力高、活性低，所以近年来发展受到限制。而且大多数采用 Co 系催化剂的高压装置都改造为低压铑法装置。但是铑的价格是钴的 3 600 倍，故必须解决铑的回收和循环使用问题。

为了提高羰基铑催化剂的稳定性和选择性（包括醛醇比、正构醛与异构醛比），必须引入其他配位体。试验表明，用 TPP 作配位体时，活性高，正异比高，催化剂用量少。近期开发的双亚膦配位体又比三苯基膦在活性和选择性都有大幅度提高。UCC 开发的第四代氢

甲酰化工艺就采用双亚磷酸酯配体。由于此配体的较高空间阻碍作用，正异构比可达 96/4。

(2) 催化剂的结构^[33] 目前工业上用得最多的是三苯基膦改性的铑络合物催化剂。其中心原子为铑。配位体是 TPP。铑原子序数为 45 (钴为 27)，比钴多一个 18 电子壳层，原子体积大，易形成高配位数的化合物，所以其活性比羰基钴高得多；铑在反应中空间位阻小，所以产物正、异构比低。引入三苯基膦后，中心原子铑的负电荷密度增大，加强了铑向羰基的电子反馈，也就加强了铑和羰基间的重键性，结果增强了羰基铑络合物的稳定性。另一方面，TPP 是 1 个 sp^3 不等于杂化构型，成为配位体后是异构四面体结构，比直线的羰基配位体体积大得多，这样大的空间阻碍作用对提高产物醛的正、异构比起到重要的作用。而且，也抑制了烯烃的异构化。

铑催化剂母体 ROPAC (RO 系铑，P 指三苯基膦，A 指乙酰基丙酮，C 指 CO) 的分子结构式为：



在反应过程中起活性作用的催化剂形态为一簇催化剂复合物，即在反应条件下 ROPAC 与一氧化碳及氢接触形成的羰基氢三苯基膦铑复合物。

(3) 催化剂的生产 低压丁辛醇装置大都备有催化剂制备工段，其中包括含铑催化剂和/或三苯基膦溶液的制备。其顺序是将分批制备的三苯基膦溶液和铑催化剂溶液 (两者均以无铁丁醛作溶剂) 混合后泵入反应器或送入小贮槽。输送过程必须在无氧无水情况下进行。原料三苯基膦的规格为：

- ① 外观 白色片状结晶；
- ② 熔点 78.5~81.5℃；
- ③ 化学成分 纯度 99.0% (质量分数)；TPPO 1.0% (最大值)；Fe 10×10^{-6} ；Mg 5×10^{-6} ；Ce 25×10^{-6} ；Sn 10×10^{-6} ；S 10×10^{-6} ；灰分 100×10^{-6} 。

3. 催化剂的工业应用及质量指标

目前在大庆石化总厂和齐鲁石化公司所用的国产 BC-02-007 和引进低压羰基合成催化剂规格及使用情况见表 6-24。

表 6-24 国内外铑磷络合催化剂性能比较

牌 号		BC-2-007	ROPAC
生产厂家		北京化工研究院	英国 John Mathey 公司
物 化 性 能	铑含量(质量分数)/%	19~21	19~21
	氯含量(质量分数)/%	<0.1	
	铁含量/ 10^{-6}	<50	
	镍含量/ 10^{-6}	<50	
	钙含量/ 10^{-6}	<50	
	丙酮不溶物含量(质量分数)/%	<0.5	

续表

牌 号		BC-2-007	ROPAC
生产厂家		北京化工研究院	英国 John Mathey 公司
运 转 条 件	催化剂加入量/mL	15	
	其中, Rh/10 ⁻⁶	200	
	三苯基膦/(质量分数)/%	12	
	溶剂(三聚丁醛)(质量分数)/%	88	
	原料气组成(C ₃ :CO:H ₂)	1:1:1	
反 应 结 果	反应速率/[mol/(h·L)]	0.77	0.78(指标大于0.7)
	丁醛正异构比	10.5	10.2(指标大于10)

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出^[53] 以 UCC/Davy 低压气相法合成为例, 介绍如下。

氢甲酰化催化剂要先配制后再装入。配制时, 首先向催化剂混合槽充填 80% 液位的无铁丁醛, 升温到 50℃, 将 ROPAC 或三苯基膦加入催化剂料斗, 经螺旋输送机送入混合槽, 启动搅拌器搅拌 10min, 使其充分溶解, 再启动低压催化剂泵将催化剂的丁醛液体送入一台羰基合成反应器, 分几批充填完一台反应器后, 再充填其他反应器 (如果有多台反应器, 一般是两台反应器), 最后用丁醛冲洗混合槽和泵、设备管线到反应器。配制设备完全是锈钢材质, 配制过程中采用氮封。

催化剂的补加除采用高压泵将配制的液体送入反应器外, 其他情况与此相同。

(2) 催化剂使用的开工方法^[53] 反应器充填完催化剂, 用氮气升压到 0.9MPa, 升温到 90℃ 时投入丙烯, 反应器压力达到 1.3MPa 时, 开始投合成气。反应器运行一段时间后, 若催化剂活性下降, 丙烯分压升高, 或丁醛正异构比下降, 要补充铑催化剂或三苯基膦, 其补充量为首次充填量的 20%。

(3) 催化剂的再生^[53~54] 羰基铑-膦络合催化剂的永久性中毒包括有机硫、无机硫、氯化氢、有机氯化物及氰化氢等。也有些物质与催化剂络合物结合不太牢固, 引起催化剂的暂时失活, 如乙炔、甲基乙炔、氧、丁二烯、丙二烯、戊二烯等, 这些物质都能与丙烯争夺催化剂的活性位, 抑制丙烯与 CO、H₂ 在催化剂晶格上发生羰基合成反应。此外, 合成气和原料丙烯中的氨、胺、铁、镍等也影响催化剂活性。关于催化剂内部退活 (intrinsic deactivation) 原因, 通常认为是由于膦配体的变质, 其影响在两方面, 其一, 形成了磷桥的羰基铑簇, 它对氢甲酰化反应无活性。并且形成了供电子的膦, 是催化剂的毒物。当三苯基膦被供电子的基团 (p-CH₃O, P-NMe₂ 等) 取代时, 失活性能更强。失活机理是由于铑金属原子氧化性插入到三苯基膦中的 P-C 键之间引发。研究表明, 邻位金属化在其中不起作用, 连续反应中形成的含磷化合物说明了此机理中形成的芳基铑的存在。此化合物属磷酰桥二聚体, 在氢甲酰化中无活性。连续反应产物, 如 C₃H₇PPh₂ 和磷酸化合物 (Ph₂P(O)H) 已经检测出。烷基二苯基膦于铑中心配合, 使其不能参与催化剂循环, 造成催化剂活性下降。

的催化剂相组成和晶粒度以及还原后的活性比表面积大小不一样。混浆法是一种较好的制备方法，它是将一定量的镍、铜和锰等硝酸盐溶液与硅胶混合球磨 10h，在 110℃ 干燥后，以硅溶胶为胶黏剂挤压成型、干燥即可。

但用混浆法制备催化剂时，焙烧温度以 450℃ 为宜，温度过高，尤其当高至 900℃ 时氧化镍和硅胶就开始形成硅胶镍新物相，而使加氢反应活性明显下降。

吉林化工公司研究生产的辛烯醛液相加氢催化剂的工艺如图 6-9 所示^[53]。

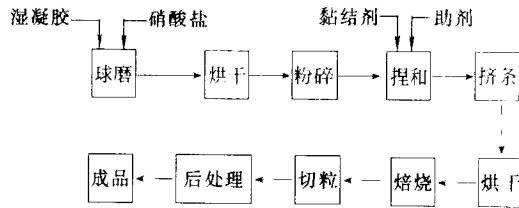


图 6-9 混合法辛烯醛催化剂生产流程示意图

3. 催化剂使用技术与操作指南^[53]

(1) 催化剂的装卸 使用 G66B-1 铜基催化剂作为醛加氢催化剂，在卸出催化剂要进行氧化过程。步骤大致如下：转化器与系统隔离后，使转化器放空，用氮气吹入转化器，直至把氢气吹净。在转化器微正压氮保护下，补入 1.3MPa 压力的蒸汽，再加入空气，温度低于 270℃，使催化剂表面有机物烧掉。继续通入空气 12h，然后停通空气，降温才能卸下催化剂，否则还原的催化剂会自燃。

使用镍系催化剂作为辛烯醛液相加氢催化剂，一般底部装上规格为 25mm×25mm×0.6mm 不锈钢丝小环。

(2) 催化剂的还原 新装填的 G66B-1 铜基催化剂需经过活化即还原处理才有活性。当催化剂维持在 170~230℃ 范围内，循环气中 H₂ 含量达 8% 情况下进行还原，还原是强放热反应，所以必须严格控制温度。当收集槽中排出的还原水和理论排水量接近时，继续还原 2~3h，即可准备投产。

(3) 催化剂的再生 为了再生而需进行氧化过程时，这个氧化过程比上述催化剂卸出时的氧化温度要高，氧化反应更剧烈。蒸汽引入转化器流程，以每小时 25℃ 的速率升温，当床层温度超过 165℃ 时，把蒸汽引入床层逐渐增加蒸汽流量，升温达 425℃。在床层温度 330~360℃ 时就向床层引入空气，并使氧含量为 0.8%~1.0%。在这个过程中，氧和氢发生化合反应生成水，沉积在催化剂表面的有机物被氧化为二氧化碳。同时催化剂一价铜被氧化为氧化铜。当床层出现峰值温度后又返回到 330~360℃，并且转化器进出口氧含量不变时，说明氧化处理已完成。

4. 工业催化剂简介

我国引进丙烯羰基合成制丁醇和辛醇装置共有 4 套。其中吉化公司采用 BASF 的高压钴法（现已改造为低压法），大庆和齐鲁采用 Davy 低压铑法，北京化工四厂采用日本三菱化成低压铑法。但辛烯醛加氢均为进口催化剂。最近，吉化公司研究院开发成新液相加氢 C48-H 催化剂，并投入工业运行。表 6-25 列出国内外醛加氢催化剂性能的比较。

表 6-25 醛加氢催化剂性能指标

牌 号		JFG-813	G 66B-1		C48 H	
生产厂家		齐鲁石化公司第一化肥厂	美国联合催化剂有限公司		吉化公司化肥厂	
研究单位		北京化工研究院		吉化公司研究院		
物 化 性 能	粒度/mm	$\phi 6.4 \times 6.4$	$\phi 6.4 \times 6.4$			
	组成(质量分数)/%					
	CuO	33±1	33±3		Cu 7.01%	
	ZnO	64±2	65±3		Ni 20.02%	
	Na	<0.10	0.10		SiO ₂ 60.30%	
	S	<0.009	<0.04			
	Cl	<0.001	<0.001			
	Al ₂ O ₃	0~2	<2			
	Fe ₂ O ₃	0.1~2				
	比表面/(m ² /g)	28~35			170~200	
堆密度/(g/cm ³)	1.30~1.41	1.294kg/L		1.153		
压碎强度/(N/cm ²)	≥883			≥1000N/cm ²		
运 转 条 件	辛烯醛加氢液体负荷/h ⁻¹	0.19				
	氢醛比	57:1				
	反应温度/℃	185±3			90~185	
	反应压力/kPa	49			2.5~4.0	
	混合醛加氢液体负荷/h ⁻¹	0.26			1.5	
	氢醛比	27:1				
	反应温度/℃	165±2				
反应压力/kPa	49					
反 应 结 果		辛烯醛加氢	混合丁醛加氢	辛烯醛加氢	混合丁醛加氢	辛烯醛加氢
	转化率/%	100	100	100	100	100
	选择性/%	98.1	96.9~97.6	97.5	96.8~97.8	99
	收率/%	98.1	96.9~97.5	97.5	96.8~97.8	

六、丙烯和苯烷基化制异丙苯

(一) 前言^[55~58]

异丙苯主要用于生产苯酚丙酮、 α -甲基苯乙烯。丙烯和苯烃化合成异丙苯的方法在 1895 年发现,于 1942 年工业化,生产工艺主要有:①三氯化铝催化剂的液相鼓泡反应工艺;②固体酸催化剂的工艺。自 1994 年来,沸石催化剂液相烃化技术在抗积炭性能和稳定性方面取得突破后,成为迅速推广的先进工艺,在新建装置和改造老装置上实现工业化,表现了很强的竞争能力。其特征是催化剂无腐蚀、工艺无污染。目前,拥有工业化的沸石催化剂液相烃化合成异丙苯技术许可商有: Mobil/Badger、CD Tech、Dow/Kellog、UOP、Enichem 等。

(二) 催化反应及反应机理

1. 催化反应^[59]



烷基化反应 (1) 强放热, $\Delta H_r = -98 \text{ kJ/mol}$ 。二异丙苯三种异构体在烷基化反应 (2) 中均可生成。烷基转移反应 (3) 受化学平衡控制。

与异丙苯产品质量相关的副反应是:



由热力学可知, 高温有利于生成正丙苯。在异丙苯产品中, 丙烯齐聚物会造成溴指数高, 应予降低。后继副反应如进一步烷基化、裂解, 会生成如己基苯、丁苯和乙苯等副产物。

2. 催化反应动力学

对工业应用的 FX-01 催化剂进行了常压下三相 (丙烯、苯、FX-01 催化剂) 反应动力学研究, 获得烃化反应动力学方程^[59]:

$$dC_1/dt = k_1 C_B - k_2 C_1$$

其中, $k_1 = 1.741 \times 10^7 \exp(-6138.5/T)$; C_1 和 C_B 分别表示异丙苯和苯的浓度; $k_2 = 6.327 \times 10^{26} \exp(-23855.2/T)$ 。

烷基化反应是快反应, k_1 、 k_2 隐含了丙烯浓度的因素, 因而是近似的动力学模型, 可供反应条件相似的工艺设计使用。

FX-01 催化剂对二异丙苯与苯反应体系的本征动力学, 通过实验数据分析和数学模型拟合, 认为烷基转移反应、脱烷基反应、脱下的异丙基与苯烷基化反应均对生成异丙苯有贡献^[60]。

3. 反应机理探讨

苯与丙烯烃化反应是苯环上亲电子取代反应。酸性沸石的催化反应通常属于正碳离子型机理。在 B 酸活性中心上, 异丙基化机理如图 6-10 所示^[61]。丙烯被质子化, 形成活性物种, 接着的反应途径主要有两种: 与苯反应生成异丙苯, 进一步反应主要生成二、三异丙苯; 或者, 与其他丙烯分子反应, 产生 C_6 物种, 通过齐聚、裂解、异构化、烷基化等进一步转化, 生成烯烃、其他烷基苯等。

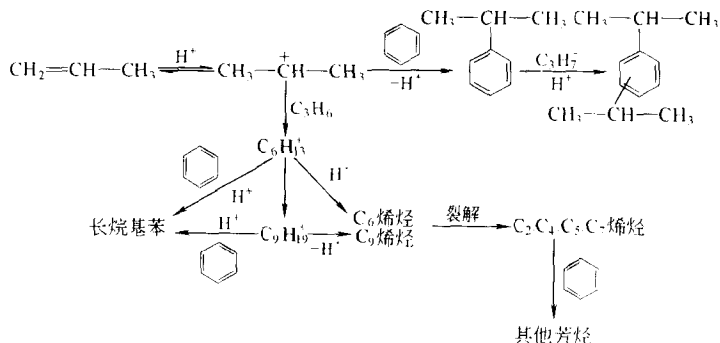


图 6-10 丙烯与苯烷基化的反应途径

根据上述机理，沸石酸性取决于 B 酸浓度，而 B 酸密度与丙烯浓度在沸石孔道中是同数量级，从而解释了酸密度高则低聚物少的现象。

在催化剂上生成异丙苯，伴随着异构化反应生成正丙苯。正丙苯是不希望的副产物，会对后续反应过程造成不利的影晌。有人根据同位素跟踪实验，提出了经历二苯基乙烷中间体的分子间反应机理^[62]。

(三) 催化剂的生产^[63~66]

合成异丙苯的沸石催化剂的基本组成为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Na_2O 及其他金属元素，通常要求分子筛催化剂的再生周期大于一年，能再生一次。

1. 催化剂的生产工艺流程

合成分子筛和催化剂制备的工艺流程分别见图 6-11 和图 6-12。合成制备分子筛的原料主要是硅源、铝源，往往需要相应的模板剂，也有采用导向剂法。

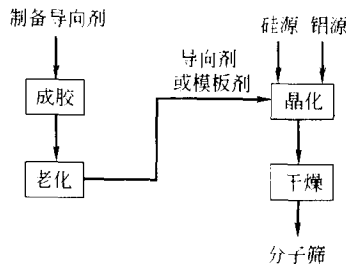


图 6-11 合成分子筛的工艺流程

催化剂制备由分子筛离子交换、改性而成。首先分子筛经铵离子交换和/或酸离子交换，除去绝大部分碱金属离子，洗涤，进一步水蒸气处理和/或浸渍过渡金属等改性元素和/或络合物处理，然后加胶黏剂成型，经焙烧得到成品催化剂。

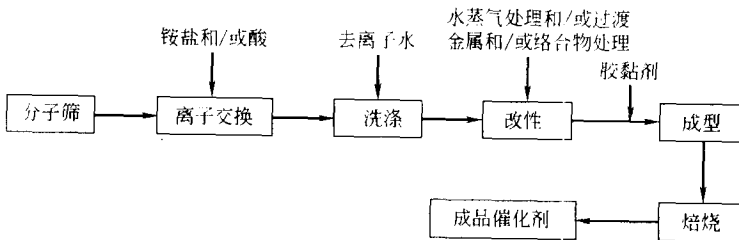


图 6-12 催化剂制备的工艺流程

2. 主要原料

硅源 工业级或特殊要求；

模板剂 工业级或化学纯或特殊要求

铝源 工业级或特殊要求；

导向剂 现场配制

3. 关键设备

生产分子筛催化剂的关键设备有晶化釜、压滤机或离心机、捏合机、挤条造粒机、焙烧隧道窑。

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

1. 催化剂规格

通常合成异丙苯分子筛成品催化剂中组成为： Na_2O < 0.1%、 SiO_2 10%~30%、 Al_2O_3 70%~90%，催化剂黏结剂往往是氧化铝、高岭土以及硅铝胶等。催化剂的基本控制指标如下：堆密度为 0.4~0.8g/cm³；粒子尺寸为 $\phi 1\sim 2\text{mm}\times 3\sim 8\text{mm}$ 。

2. 催化剂的工业应用

分子筛催化剂生产异丙苯的生产工艺条件大致如下。

反应原料：丙烯（聚合级）；苯（石油苯，工业级）。

工艺参数：反应压力 0.5~3.5MPa；反应温度 140~200℃；苯烃比（mol/mol）4.0~8.0；反应器为固定床或催化蒸馏塔。

（五）催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装填与卸出

装填前，需对反应器进行清洗，去除反应器污物，并将反应器吹扫干净。装填催化剂必须均匀，防止反应原料走短路。

催化剂卸出反应器，需对反应器进行吹扫，脱除催化剂吸附的反应物。

2. 催化剂使用的开工方法

催化剂使用前需进行活化处理，一般可通入空气或氮气，在 400~550℃ 温度下，进行活化处理。活化完成并冷却后，需先升压、通入苯，使催化剂充分吸附，方可通入原料，进行反应。

3. 催化剂的再生

再生前的准备：停止进丙烯和苯，调节反应器压力为常压，并维持温度 60℃，通入一定量的氮气吹扫反应器内和附着在催化剂上的残余液体。

再生的预处理：在常压、200℃ 的条件下通入一定量的氮气对催化剂处理 10h 左右，进一步除去催化剂中沸点较低的化合物，减轻后续步骤中通氧再生时的放热量。

烧焦开始阶段：将催化剂加热到 300℃ 左右，压力 0.1~0.3MPa，通入低浓度的含氧气体，同时加入一定量的水蒸气，避免催化剂温度过高。

烧焦中间阶段：将催化剂加热到 400℃ 左右，同时加入一定量的水蒸气，压力不变，提高含氧气体的浓度继续再生。

烧焦结束阶段：将催化剂加热到 550℃ 左右通入空气，使焦炭完全燃烧。这时由于大部分焦炭已被除去，剩余的焦炭较难燃烧，放热速率较慢，造成催化剂飞温的可能较小。

4. 催化剂的安全使用与保护

催化剂为无毒固体物料，但大量或长期接触会损坏呼吸、视觉器官等。劳动防护按防止粉尘处理。

催化剂应包装于密封铁桶内，存放于通风干燥处。谨防散包，避免受潮。

废催化剂处理：未反应过的或再生过的催化剂为无毒固体物料，可作一般固体废物处理。已使用过但未经再生的催化剂应按含芳烃固体废物处理条例处理。

（六）工业催化剂简介

我国异丙苯装置生产能力约 180kt/a。其中高桥石化采用 AlCl_3 法，燕山石化、吉林化工公司、哈尔滨化工公司采用 UOP 的固体磷酸催化剂。1998 年，燕山石化已改用该公司与北京服装公司共同开发的 FX-01 沸石催化剂。高桥石化最近改扩建的 120kt/a 装置已改用 UOP 的 Q-Max 技术，同样采用沸石催化剂。上海石油化工研究院开发的 M-92 催化剂在完成中试之后可望进入工业化运行。表 6-26 和表 6-27 列出国产 FX-01 和 M-92 催化剂的物化

性能和催化性能。

表 6-26 FX-01 催化剂物化性能与工业应用概况

牌 号	FX-01 异丙苯合成催化剂			
规格	白色三叶草形		白色圆球	
	粒度/mm	$\phi 2.5 \times 3 \sim 6$	粒径/mm	$\phi 2.7$
	堆密度/(g mL)	0.45	堆密度/(g mL)	0.56
	耐压强度 (N/颗)	≥ 10		
使用条件	烷基化反应		温度 140~180℃ 压力 0.5~1.0Pa 苯/烃比 6~8 苯重量空速 2~3h ⁻¹	
	烷基转移反应		温度 180~240℃ 压力 3~3.5MPa 苯/多烷基苯比 10~12 液体重量空速 6~10h ⁻¹	
性能	烃化反应选择性/%		≥ 92	
	烷基转移反应选择性/%		≥ 94	
	异丙苯总选择性/%		≥ 99	
	时空产率(吨异丙苯/Y吨催化剂)		≥ 3000	
再生方法	450~500℃下,水蒸气/空气混合物烧炭再生;再生气中含氧量控制在1%~5%,再生时间72h,再生后催化剂活性可恢复至90%以上			
生产单位	北京服装学院化工研究所,北京东大化工实验厂			

表 6-27 M-92 催化剂物化性能及概况

牌 号	M-92 异丙苯合成催化剂	
规格	白色圆柱或三叶草形	
	粒度	$\phi 1.6\text{mm} \times 6 \sim 10\text{mm}$
	堆密度	0.6~0.65g/mL
	耐压强度	$\geq 80\text{N/cm}$
使用条件	烷基化反应 温度 175~200℃ 压力 2.6MPa 苯/烃比 4.5~5.0 丙烯质量空速 0.4~0.6h ⁻¹	
	烷基转移反应 温度 180~200℃ 压力 2.6MPa 苯/多烷基苯比 8~10 液体重量空速 6~12h ⁻¹	
性能	丙烯转化率/%	~100%
	丙基选择性/%	99.5%
	时空产率(吨异丙苯/Y吨催化剂)	≥ 6000
生产单位	中国石油化工集团公司上海石油化工研究院	

第四节 碳四馏分主要初级衍生物生产用催化剂

一、异丁烷脱氢制异丁烯

(一) 前言

由于人类对其赖以生存的环境给予了更大的关注，引发了汽油的无铅化。MTBE（甲基叔丁基醚）主要作为汽油辛烷值的改进剂而引人注目，需求量越来越大，从而促进了异丁烯需求的增长，异丁烷催化脱氢制异丁烯则成为解决异丁烯短缺的重要途径。1993 年全球异丁烷脱氢制异丁烯生产能力为 3 239kt/a。在 1992~1995 年全球计划新建的 MTBE 生产能力 16 600kt/a，其中 70% 以上采用油田丁烷作原料^[67]。

目前工业上异丁烷脱氢制异丁烯的主要生产工艺有：UOP 的 Oleflex 工艺、Phillips 的 STAR 工艺、ABB Lummus Crest 的 Catofin 工艺、Snamprogetti-Yarsintez 的 FBD-4 工艺，以及 Linde 工艺。我国异丁烷资源比较丰富。中科院兰州化学物理研究所一直在从事这方面的研究开发工作，采用氧化物体系为主（ $K_2O-CuO-Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ ）的催化剂，在 $580^\circ C$ 、 $400h^{-1}$ 时，异丁烷转化率为 65.1%，异丁烯选择性为 93.2%^[68]。

(二) 催化反应及反应机理

异丁烷脱氢反应是强吸热反应。高温有利于平衡向目的产物转移，但在高温时，裂解反应比脱氢反应更有利，因而必须采用高效催化剂使热力学上处于不利地位的脱氢反应能在动力学上占绝对优势。

异丁烷脱氢的反应网络如图 6-13 所示^[69]。从图 6-13 可见，过程既有脱氢反应，又有裂解、异构化、芳构化、烷基、聚合、结焦等各种副反应。产品也就众多，除异丁烯外，还包括各种烷烃、丁烯类、重芳烃以及焦炭等。

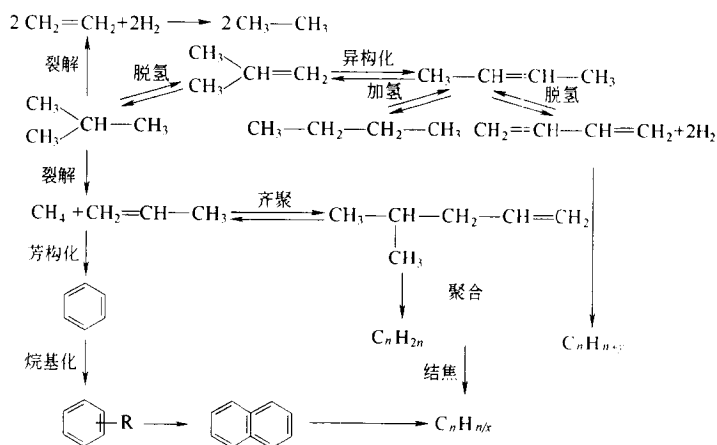


图 6-13 异丁烷脱氢反应网络

一般认为，烷烃脱氢有自由基机理和离子机理二类，前者以均裂方式脱氢；后者反应物分子被催化剂上的金属离子 M^{n+} 作用而脱去 H^+ ，然后再脱去 H^- 而成不饱和键。但无论用何种机理解释有两点是一致的，即从反应分子上脱去第一个氢常常是较难的一步，也就是整个脱氢反应的控制步骤；当脱去第一个氢后，必须迅速有效地脱去第二个氢，方能形成烯

烃，否则会发生各种副反应^[70]。

(三) 催化反应动力学

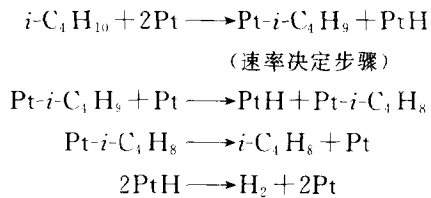
异丁烷在无梯度反应器 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系催化剂上的脱氢动力学研究结果，导出下述反应速率方程^[71]：

$$-r_A = \frac{k(p_A - p_E p_H / K)\Theta_A}{(1 + K_{EH} p_E p_H + K_E p_E)}$$

$$-(d\Theta_A/dt) = (k_1 p_A - k_2 p_E)\Theta_A$$

式中， k 是动力学常数， K 是热力学平衡常数或吸附常数， p 是分压， Θ 是活性项，下标 A、E、H 分别为异丁烷、异丁烯和氢气。该速率方程由 Langmuir-Hinshelwood 模型推算而来，并假定异丁烷吸附速率是决定步骤，不存在与氢的竞争吸附。

在 Pt-Sn/ Al_2O_3 系催化剂上动力学研究结果表明，异丁烷吸附后的解离步骤很慢，而且吸附和解离实际上是不可逆的，但第二个氢脱除速率很快，总反应机理可用下式表示：



(四) 催化剂制备

异丁烷脱氢催化剂主要有贵金属催化剂和氧化物催化剂两大类。助催化剂有 K_2O 、 K_2CO_3 和 MgO 等，其目的是降低结焦和增加催化剂稳定性和活性。根据不同工艺，采用催化剂也各不相同^[71]。

1. UOP Oleflex 工艺用催化剂

该工艺采用 Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂 (USP 4,827,066; 4,778,942)。其催化剂载体是比表面积为 $25\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的球形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，小球直径为 1.59mm。 Al_2O_3 载体采用油中滴入法制备，即将金属铝与盐酸反应形成铝溶胶，在加入合适胶凝剂混合均匀后，滴入 100°C 油浴中，直至液滴在油浴中生产凝胶球，再从油浴中分离出来。经油和氨溶液（氨水、氯化铵组成）中特殊老化处理，以改善其物理性能。之后，再用稀氨水溶液洗涤、干燥、焙烧（ $450\sim 700^\circ\text{C}$ ， $1\sim 20\text{h}$ ）。金属铂用量为 $0.01\%\sim 2\%$ 。铂组分采用载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在含盐酸的氯铂酸溶液中浸渍法，盐酸作用是改善金属铂在载体的分散度。锡在催化剂中起助催化剂作用，以元素计加入量为 $0.1\%\sim 1\%$ ，即 Sn/Pt 原子比为 $1:1\sim 6:1$ 。锡组分是在制备 Al_2O_3 载体溶胶中混合均匀后，再按合成 Al_2O_3 载体中所述加入合适胶凝剂时滴入油浴之中，也可用浸渍法加入锡组分。催化剂中还加入一定量（ $0.2\%\sim 2.5\%$ ）的碱金属钾或锂，以提高催化剂的抗积炭性能，改善其稳定性。

2. ABB Lummus Crest 的 Catofin 工艺用催化剂

该工艺采用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (GB 2162082A, 1986)。其中 Cr_2O_3 含量（质量分数）为 $15\%\sim 25\%$ 。制备方法是采用常规的过量铬化合物溶液浸渍法技术，浸渍铬溶液后的载体在移动过量浸渍液后再经干燥、焙烧制成。通常催化剂中也加入第三组分。早期专利曾报道过在载体 Al_2O_3 中加入 $0.5\%\sim 2.0\%$ 的钠膨润土，然后再浸渍。催化剂中碱金属含

量以 Na_2O 计为 0.25%~0.45%，以改善催化剂的稳定性。也有的采用铬化合物溶液喷涂法来代替传统的浸渍法，催化剂的活性和选择性均得到提高。喷涂可在室温下进行，喷涂时间要求也不严格，一般在 2~15min 之间。

3. Phillips STAR 工艺用催化剂

该工艺采用的催化剂是以铝酸锌尖晶石为载体的铂催化剂 (USP 4962005)。它具很高的选择性，很少有异构化活性，能抗原料中的烯烃、含氧化合物和一定数量的硫。专利报道的铝酸锌含量 (质量分数，下同) 为 80%~98%，铂含量为 0.05%~5%。此外，还含 0.1%~0.5% 的锡。催化剂采用浸渍法制备，即先将一定量的 ZnO 和 Al_2O_3 混合在一起球磨，然后在空气中高温下加热足够长的时间，以生产铝酸锌尖晶石载体，再依次分别或同时用含铂和锡组分的溶液浸渍。锡组分 (SnO 或 SnO_2) 也可以在球磨时加到载体上。

4. Snampogetti-Yarsintez FBD-4 工艺用催化剂

该工艺也采用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (GB 2177317A)。专利报道的组成 (质量分数/%) 为： SiO_2 0.5~3； K_2O 0.5~3； Cr_2O_3 10~25；其余为 Al_2O_3 。催化剂呈微球形，颗粒尺寸 (直径) 小于 10^{-4}m ，密度小于 $2000\text{kg}/\text{cm}^3$ ，采用浸渍法制备。具有良好的流化特性和抗磨损性能，还能抗烯烃和含氧化合物，但不抗重金属。

5. Linde 工艺用催化剂

Linde 与 Engelhard 两公司共同开发的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，其助催化剂为碱和/或碱土金属。

几种工艺用催化剂的反应性能如表 6-28 所示^[71]。

表 6-28 异丁烷脱氢催化剂反应性能

工艺名称	Catofin	Oleflex	STAR	FBD-4	Linde
反应器类型	固定床	移动床	燃烧管形	流化床	燃烧管形
催化剂	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{载体}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
反应温度/°C	535~635	650	565~620	550~600	500~600
压力/psi	7	17	30~60	18~22	常压以上
循环时间	15~30min	2~7d	8h(1h再生)	连续	9h(3h再生)
稀释剂	无	氢气	蒸汽	无	无
转化率/%	60~61	45~55	45~55	50	40~45
选择性/%	91~93	91~93	91~94	91	91~95

注：1psi=6.894.76Pa。

国内中科院和高等院校进行过实验室的研究工作，并发表了相关专利。如中科院兰州化物所采用一种或多种碱土金属和过渡金属元素，与氧化铝或适宜比表面积及孔径的铝小球催化剂^[72]。南京大学采用 $\text{PtSn}/\text{MgAl}(\text{O})$ 催化剂，其 Mg 与 Al 的摩尔比为 2:1~15，Pt 为载体 $\text{MgAl}(\text{O})$ 质量的 0.2%~1.2%，Pt 与 Sn 的摩尔比为 0.5:1~1.5^[73]。

二、正丁烷或苯氧化制顺丁烯二酸酐

(一) 前言

顺丁烯二酸酐 (简称顺酐) 广泛用于石油化工、农药、染料、纺织、食品、造纸及精细化工等行业，其衍生物主要有 γ -丁内酯、四氢呋喃、1,4-丁二醇和 N-甲基吡咯烷酮等。

1920 年 Weiss 和 Downs 以 V_2O_5 催化苯制得顺酐，1933 年 National Aniline and Chemi-

cal 公司将该技术首先工业化。由于苯价格的上升和苯对环境的污染, 1970 年日本三菱化成公司开发了以含丁二烯的 C₄ 馏分为原料流化床氧化工艺, 建成 20kt/a 的工业装置; 1974 年美国 Monsanto 公司开发了以正丁烷为原料的固定床氧化工艺; 20 世纪 80 年代中后期日本三菱化学、英国 BP 公司和意大利 Alusuisse 公司相继开发了以正丁烷为原料的流化床氧化工艺^[75-76]。这些工艺都采用焦磷酸氧钒 (VPO) 催化剂。由于正丁烷价格相对低廉, 且环境污染小, 因而近年来发展迅速。20 世纪 80 年代全球苯法占 80% 左右, 1995 年正丁烷法占 70.3%, 而苯法仅为 25.7%, 其余为苯酐的联产。美国则在 1986 年完成由苯法向正丁烷的转换^[76]。

1997 年全球顺酐生产能力估计为 1 070kt/a, 1995 年全球顺酐的消费量和需求量分别为 800kt 和 775kt。1996 年到 2000 年预计年均消费增长率约 5.7%。

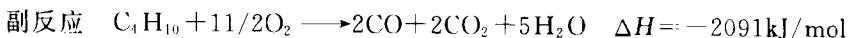
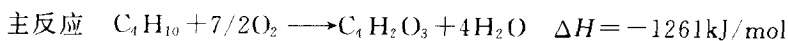
我国顺酐生产自 20 世纪 50 年代开始, 目前全国顺酐生产厂 20 多家, 生产能力估计近 70kt/a。1988 年天津中河化工厂引进美国 SD 公司的苯氧化法技术建成第一套 10kt/a 装置。1994 年, 辽宁盘锦有机化工厂引进 SD 公司正丁烷固定床氧化工艺建成我国第一套正丁烷氧化的顺酐生产装置, 其生产能力为 10kt/a。1996 年, 山东东营胜化精细化工有限公司引进 ALMA 正丁烷流化床氧化工艺, 建成规模为 15kt/a 的生产装置。由于流化床正丁烷进料浓度 (摩尔分数) 高达 4%, 而固定床仅 1.70%, 故能耗和投资均优于固定床。

现包括引进装置用苯法催化剂已实现国产化。正丁烷法催化剂正在开发之中。

(二) 正丁烷氧化制顺酐

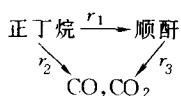
1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 正丁烷和空气 (或氧气) 在 V₂O₅-P₂O₅ 系等催化剂上气相氧化反应生成顺酐。其反应式如下^[74]:



还有生成醛、酮、酸等副反应。

(2) 催化反应动力学 三角形的反应网络是较为人们所接受的氧化反应动力学模型



研究表明^[74,77], 氧化速率受 O₂ 的化学吸附及表面氧和正丁烷气体的反应步骤控制。化学吸附的表观活化能比表面反应的活化能大, 在较大的正丁烷压力时, 速率控制步骤是 O₂ 的化学吸附, 而在低正丁烷压力下, 氧化反应是速率控制步骤。在正丁烷压力小于 1kPa (7.5mmHg) 时, 正丁烷氧化反应可以用一级反应来描述。估计的反应速率常数为: K₁ = 11.44 × 10⁵ e^{-7180/T}, K₂ = 7.20 × 10⁶ e^{-9301/T}, K₃ = 2.53 × 10⁴ e^{-5558/T}, T 为绝对温度 K。

正丁烷氧化至 CO₂ 的反应收率并不与烃类浓度相关, 而是同氧浓度有关^[4]。为使动力学研究更符合工业催化剂的实际状况, 也可以在带有反应气体循环的情况下, 实测了各反应步骤的反应速率常数及活化能^[78]。

(3) 催化反应机理探讨 一般认为, 正丁烷氧化为顺酐的反应历程如图 6-14 所示^[79]。

丁烷氧化先经丁烯, 丁烯反应则有两个途径: 一是生成丁二烯, 二是生成丁烯醛。丁二烯和丁烯醛都可以经过呋喃中间物或者直接生成顺酐。这些中间物都在实验中被检测到。但是实际反应远为复杂, 除了丁烯醛、丁烯酸、呋喃外, 还副产醋酸、甲基乙烯基酮、甲醛、

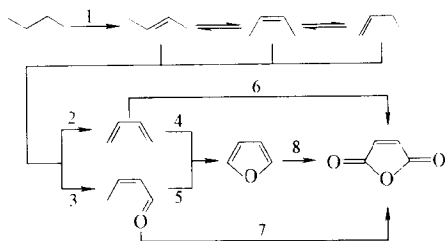


图 6-14 正丁烷氧化为顺酐反应历程

乙醛、二羟基醋酸等。

2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 正丁烷固定床氧化制顺酐催化剂一般不用载体。对各种不同形状催化剂 VPO 的催化反应性能等研究结果表明, 床层阻力大小次序为: 圆柱状 > 三叶草状 > 环状^[80]。在相同操作条件下催化剂活性大小顺序为: 环状 > 三叶草状 > 圆柱状。

正丁烷流化床和移动床氧化制顺酐催化剂除具有良好的活性和选择性外, 颗粒大小与分布对其反应是至关重要的。颗粒尺寸大小不仅对流化质量是有影响, 而且也影响反应效果。采用同种型号的催化剂前体, 并经喷雾干燥可制得不同粒度的催化剂。发现在相同反应条件下测得的反应效果有明显的差异^[81]。平均粒径在 75 μm 左右, 粒度范围在 20~200 μm , 其中小于平均粒径的细粒子占 70% 以上的粒度分布, 流化和催化反应的效果最佳。这种粒度的催化剂易流化, 床层更稳定, 无明显气泡并聚。气相呈分散型, 属于细粒流化床操作范围。

提高流化床或移动床催化剂的耐磨强度同样是重要的。由于焦磷酸钒呈晶体状态, 很难单独成型, 为克服其疏散性, 可使用硅溶胶作黏结载体^[82]。

从元素周期表的 I A、III A、IV A、VIII A 族和镧系中可选择某些元素作添加组分。结果表明, 正丁烷转化率提高约 10%, 顺酐收率可提高 20%~30%^[83]。

(2) 催化剂结构及物化性能 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 是正丁烷选择氧化制顺酐的活性相^[84]。 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 存在 α 、 β 、 γ 三种异构体。活性和选择性的考察结果表明, 活性顺序 $\beta > \gamma > \alpha$; 选择性顺序 $\alpha > \gamma > \beta$ 。当在氧化活性高、顺酐选择性低的 β 相内加入过量的磷元素后, 催化活性下降、选择性提高^[85]。

用 BET、XRD、NARP、TPD 等技术对催化剂进行了表征, 结果表明, 各种助催化剂的加入诱发晶体失序和缺陷, 从而增加了比表面积和表面 $\text{V}=\text{O}$ 物种, 进而改善活性和选择性, 同时不同离子势元素的加入改变了表面化学结构, 包括对表面酸碱度作了调整。因为 (020) 晶面具有中等强度的 L 酸。如果晶体错位、缺陷引起 $\text{V}-\text{P}-\text{O}-\text{V}$ 键的扩张, 则有强 L 中心生成。 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键上有可能联结 OH 基因, 从而给出 B 酸中心。因此在 (020) 晶面上, 具有 L 酸和 B 酸中心^[86]。添加 Zr、Mo 金属具有较明显作用是因为它们是电负性较强的电子受体, 在反应过程中起着对钒离子的价态调节作用, 以利于催化剂的氧化还原循环^[84]。此外, 有些元素, 如 I、II 族元素的加入可抑止反应过程中渐渐挥发的磷的流失^[80]。

研究结果还表明^[86], 提高催化剂活性的元素顺序为: $\text{Zr} > \text{Ce} > \text{La} \approx \text{Fe} > \text{Nb} > \text{Ti} \approx \text{Co} \approx \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Si} > \text{W} > \text{Ge} > \text{K} > (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。提高催化剂选择性的元素顺序为: $\text{Nb} > \text{Co} > \text{Ce} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{La} > \text{Ge} > \text{Zr} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Si} > \text{Ca} > \text{Ni} > \text{W} > (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 > \text{K}$ 。

(3) 催化剂的生产 固定床和流化床正丁烷制顺酐催化剂前体制备基本相似。但成型过程不一样，前者采用黏结剂如淀粉，即在基质粉中掺入改性淀粉和适量硬脂酸和石墨，经捏和、挤条、切粒、干燥，得到如三叶型等所要求的催化剂^[87]；后者则采用喷雾成型法。现以天津大学开发的流化床催化剂为例，简要叙述如下^[188]。

① 工艺流程 用球磨机将 V_2O_5 研磨成粒度为 5nm 的粉末，磷酸、异丁醇计量后一起进入带有蒸馏塔的反应釜，将反应生成的水与异丁醇形成共沸混合物蒸出，反应一直到 V^{5+} 还原为 V^{4+} 为止。反应产物经热滤后，在离心机内将液体甩干，其滤饼烘干即得催化剂前体。该前体在水中（或有机溶剂中）进行改性处理，即加热然后再脱水（或有机溶剂），除去有害杂质，以使活性相中微晶量增加。改性后的催化剂添加微量金属第三活性组分作助催化剂，如锆、钼、铁等，以改善催化剂活性价态。

将上述催化剂粉料掺加黏结剂（最好用硅胶，也可用铝胶、聚乙烯）之后，调浆喷雾成型，雾粒经并流或热流式干燥塔干燥，即得成品。

简单的流程示意图 6-15。

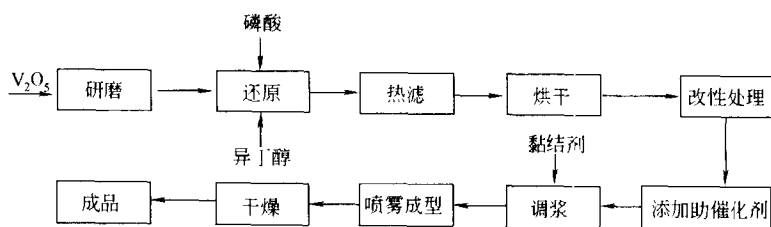


图 6-15 正丁烷氧化制顺酐催化剂制备工艺流程

② 原料要求 V_2O_5 ，工业级，研磨粒径为 5nm；磷酸，工业级， H_3PO_4 含量 85%；异丁醇，工业级，沸程 107~108℃；硅溶胶， SiO_2 含量 20%。

③ 制备工艺参数 还原条件，反应釜温度 107~108℃；蒸馏塔回流比 0.5~1，馏出速度 0.1~0.5L/h；反应时间 6~12h，以 V^{5+} 基本还原为 V^{4+} 为宜。

热滤浆液温度 35~40℃；干燥温度 110℃，时间 4~8h；喷雾温度 120~160℃；喷雾压力 0.1~0.8MPa，气液质量比 0.01~0.1。

④ 关键设备 球磨机、带有共沸蒸馏塔和搅拌器的反应釜、烘箱、喷雾成型器、并流或逆流式干燥塔。

国外有关专利公司如美国 Monsanto、意大利 Alusuisse Halia SPA、日本三菱化成有关催化剂的制备见有关文献^[89~92]。

3. 催化剂的使用技术与操作

固定床催化剂的使用技术与操作与苯法类同。流化床催化剂装填较固定床容易得多，且可自动加料。通常是将催化剂盛在反应段中，以 ALMA 工艺为例，一个专用的催化剂处理系统可用于催化剂的装填，并给反应器补充催化剂，也可以收集和除去废催化剂。过细粒子由旋风分离器排出。一套 30kt/a 装置一次催化剂投放量约 7.6t。

流化床开工，有一个专用的加热炉用于最初的试运转。原料正丁烷加热到 70℃，气化后从反应器下部进入，而空气则从反应器底部进入。反应热由床内异型盘管撤除，并产生高压蒸汽。在操作中应防止气体返混和短路现象发生。反应器床层温度控制需通过管束水流来实现。

4. 工业催化剂简介

引进固定床正丁烷氧化制顺酐装置采用 SD 公司的 Syndanel 222 催化剂, 其性能优于 Syndanel 102 催化剂; 引进流化床正丁烷氧化制顺酐装置采用 Lonza 公司生产的催化剂。有关这些催化剂的详细情况尚未透露。故本书仅列出相关专利和资料, 见表 6-29。

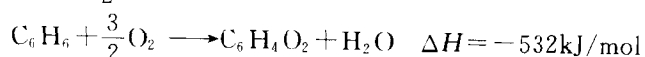
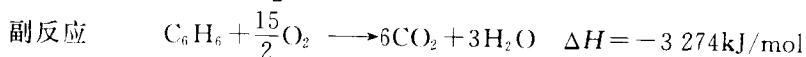
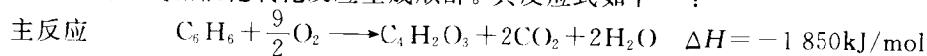
表 6-29 国内外专利报道的部分正丁烷制顺酐催化剂概况

公司名称	专利号	催化剂组成	反应条件	催化剂性能
Monsanto	USP5,137,860	$(VO)_2(M)_mP_2O_7 \cdot B(P_2O_5)$ 式中 M 为助催化剂, 包括元素周期表中 I 至 VI 主副族元素以及镧 A 元素, $m=0 \sim 0.2$, a 至少为 0.5, b 为 $P/V=1 \sim 1.3$, c 为 5; 催化剂形状为三叶形	固定床, 正丁烷浓度(摩尔分数)2.4%±0.2%; 空速 1 500h ⁻¹ ; 盐溶温度 406~445℃	正丁烷转化率(摩尔分数)85%±2%, 顺酐收率 49%~59%
Huntsman	USP5,364,824	VPO 催化剂, 其 $P/V=1.15$, 助催化剂可从 Bi, Sb, Ge, Ti, Zr, La, Ce, Ni, Zn, V, Sn, Si 等中选择, 加入量为 0.007~0.02	固定床, 正丁烷浓度 2.4%, 盐溶温度 383~425℃	正丁烷转化率 85%~86.9%, 顺酐收率 42.2%~59.3%
北京化工研究院	CN1090224A	$V:P:Zn:Me:(O)=1:(0.9 \sim 2.01 \sim 0.20):(0.0005 \sim 0.0050):x$, Me 可为 Er, Ho, Gd, Td 等, x 为 Mo, Fe, Co, Ni 等; 基质粉: 硬脂酸: 石墨: 改性淀粉 = 1:(0.0004~0.018):(0.0058~0.0220):(0.01~0.25)	固定床, 正丁烷浓度 1.5%~1.6%, 反应温度 400~420℃, 空速 2 000~2 200h ⁻¹	正丁烷转化率 90%~99%, 顺酐收率 101%~119%, 选择性 62%~73%
天津大学	CN1059297A(1992)	$P/V=1.1 \sim 1.3$; 添加 Zr, Mo, Fe 等, 以钒为基准, 在 0.001~0.01 范围, 粒径 20~200nm	流化床, 反应温度 390~400℃, 空速 900~1 000h ⁻¹ , 正丁烷浓度 1.8%~2.0%	正丁烷转化率 84.94%, 顺酐收率 98.00%, 选择性 68.27%, 空时收率 48.2g/(L·h)
Lonza		VPO, 堆密度 1 000kg/m ³ , 平均粒径 60nm	流化床, 正丁烷: 空气 = 4.3:100; 反应温度 380~410℃, 表观速度 0.5m/s, 停留时间 14~15s	正丁烷转化率 82%~84%, 选择性 60%~62%, 收率 49%~51%, 空时收率 50g/(kg·h)

(三) 苯氧化制顺酐

1. 催化反应及催化机理

(1) 催化反应 苯和空气(或氧气)在 V_2O_5 - MoO_3 等为活性组分、 γ - Al_2O_3 等为载体的催化剂上气相催化氧化反应生成顺酐。其反应式如下^[93]:



主反应主要产物是顺酐, 但苯有两个碳分子变为 CO_2 。副反应除生成 CO_2 和水外, 还有酚类、羰基化合物和羧酸。

(2) 催化反应动力学 一般认为, 反应包括两个各自独立的步骤, 即苯分子与催化剂上氧原子作用, 部分还原表面由气相氧再氧化。通常的反应简化模型为^[94]:



实验表明平行副反应的活化能大于生成顺酐主反应的活化能。所以在反应前期，由于苯浓度较高，保持较高温度有利于顺酐反应。串联副反应活化能最高，所以在反应后期应保持较低温度，以降低顺酐深度氧化，提高产物收率。

(3) 催化反应机理探讨 苯在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 催化剂上的氧化制顺酐反应机理也有详细评述^[95]。其中在选择氧化中通过过氧化加成物生成氢醌的机理目前已为众多学者所接受。反应过程如图 6-16 所示^[79]。

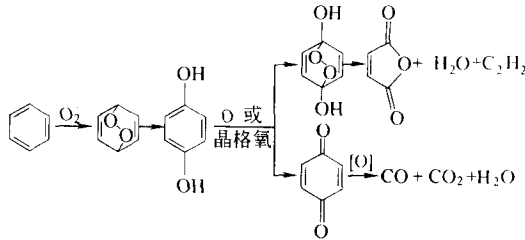


图 6-16 苯氧化制顺酐反应历程

将苯醌、苯和氢醌在 MoO_3 含量为 30% 的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上氧化，三者选择性分别为 3%、60% 和 60%。苯和氢醌制顺酐的选择性相同，由此推断氢醌是苯氧化为顺酐的中间物，而苯醌则为非选择性氧化的中间体。苯的氧化是在其共同吸附氧分子之间相互作用而发生的。

2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 苯法固定床制顺酐采用 V-Mo 系或 V-P 系负载型催化剂。载体除对活性组分起分散承载作用外，而且可以通过对载体化学组成以及物化性能参数的调节使反应得以优化。

载体的形状和颗粒尺寸十分重要。通常球型载体装填的催化剂粒子最多，是圆柱形和环形载体的 1.5 倍。催化剂的外表面积要算环形最大，因而制得催化剂的散热性能最好，催化剂床层分布更平缓，有利于提高选择性^[96]。另外环状载体阻力降也较小，因而近期开发的苯法制顺酐催化剂载体以环状为多。

低比表面积、粗孔径和高粗孔隙率是有利于防止产物的深度氧化，并避免反应热过于集中。合适载体的比表面积在 $0.01\sim 0.1\text{m}^2/\text{g}$ ，95% 以上孔径在 $50\sim 1500\mu\text{m}$ ，表观孔率在 0.5% 以上。

各种惰性的无机耐火材料均可用作本反应催化剂载体。载体中 Al_2O_3 含量增高，催化剂活性和选择性都有所增加。 Fe_2O_3 含量增加，顺酐收率下降。载体中钠含量过高会导致催化剂活性下降。XRD 和原子吸收光谱分析结果表明，长期高温反应，载体钠离子会向表面迁移，并形成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 使活性相 V_2MoO_8 相应减少^[97~98]。

工业用苯法固定床制顺酐催化剂的主要活性组分为 V_2O_5 和 MoO_3 。适量的 P_2O_5 加入会使顺酐选择性提高。适量的 Na_2O 对活性选择性都有良好作用，但增加到一定程度时活性反而下降，这是因为 Na_2O 可以夺走 V_2O_5 减少活性相 V_2MoO_8 的生成。同时在配方中加入 Ni、Ag、Co、Mn、B、Bi、K、Ce、Sn、Cs、Ba、Pr、Pb、Sr 等元素更有利于活性和选择性的提高^[99]。

(2) 催化剂的结构组成 V_2O_5 属斜方晶系，它的晶格结构是由公共顶点的二个三方两锥形 VO_5 多面体连成，在通常制备的 V_2O_5 中就存在 V^{4+} 和氧负离子缺位^[100]。然而， V_2O_5 中加入 MoO_3 后才会有较好的活性与选择性。这是因为 V_2O_5 是 N 型半导体，加入 MoO_3 后形成固溶体， V_2O_5 中的 V^{5+} 被 Mo^{6+} 取代，放出一部分氧成为晶格氧缺欠，带有两个正电荷，输出 2 个电子，生成 V^{4+} 离子，具有 N 型半导体性质，是强的电子接受体，从而提高了活性。另外，由于 MoO_3 的固溶使晶格歪曲， V_2O_5 中的晶格氧沿 (001) 面削弱了 $V=O$ 键，从而提高了活性。

(3) 催化剂的生产 早期的 V_2O_5 - MoO_3 系催化剂采用浸渍法，现大部分采用喷涂法，这是因为用喷涂法制得的催化剂，其活性组分集中在外表面，可减少深度氧化，从而提高顺酐选择性。现以北京化工研究院研制的催化剂生产过程为例叙述如下^[101]。

载体制备是将 288g 刚玉粉、23g 低压瓷土、23.4g 甲基纤维素均匀混合，25.4g 硅溶胶溶于水，然后两者在捏和机中捏和数次，放置 24h。在一不锈钢挤条机中将上物流挤成空心条、切粒，产品呈环状物。之后烘干，再在马弗炉中 1270℃ 煅烧 6.5h，自然冷却即可。

活性物质溶液的配制是将 61.2g 草酸在搅拌下溶于 300mL 水中，再加 51.7g 偏钒酸铵，边搅拌边加热，一直至固体物全部溶解；然后加 23.45g 钼酸铵。在搅拌下依次加入固体磷酸钠 3.38g、硝酸镍 0.63g 和碳酸铷 0.0216g，得到墨绿色透明活性物溶液。

催化剂制备是将载体放入一转动着的糖衣锅内，将配制好的活性物溶液通过喷枪喷涂到载体表面，边转边喷涂。再冷却到室温、称量、密封保存即可。

① 简明催化剂制备流程 如图 6-17 所示。

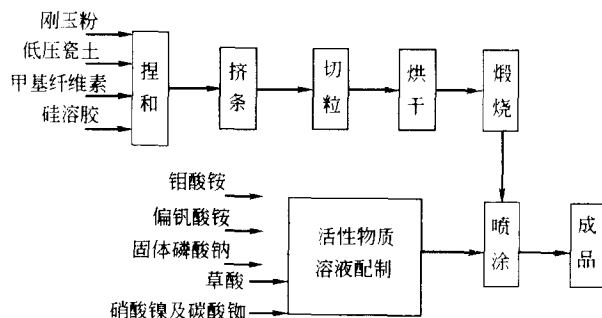


图 6-17 苯氧化制顺酐催化剂制备工艺流程

② 原料要求 刚玉粉：粒度 60~300 目，最好为 100~200 目；低压瓷土：粒度 >200 目；甲基纤维素：相对分子量 20~600，最好为 20~450；硅溶胶：含 SiO_2 24%；钼酸铵等活性组分原料要求均为试剂级。

③ 制备工艺参数 捏合后放置时间 8~24h；马弗炉煅烧温度 1260℃~1300℃，时间 6h；糖衣锅转速 20~21r/min；喷涂温度 230℃±30℃。

④ 关键设备 捏合机、隧道窑、糖衣锅、喷枪。

国外有关公司如 Halcon、日触公司发表的专利分别见有关文献^[102~103]。

3. 催化剂工业应用及质量指标

见表 6-30。

4. 催化剂的使用技术与操作

(1) 催化剂的装填与卸出 固定床催化剂的装填通常包括以下步骤：①反应器的清洗；

②催化剂装填反应器列管时，从底部起依次为弹簧、预热载体（如瓷环或玻璃球）、催化剂，上部再放预热载体及弹簧；③装填催化剂要及时调整层高，防止架桥，并测量压力降，其平均制在±5%为好。

催化剂的卸出必须用惰性气体将催化剂冷却，最好降至常温，然后装入铁桶。

(2) 催化剂使用的开工方法 以固定床苯法为例，包括升温活化和投苯两个过程。投苯生产前，先要将熔盐在储槽内用电炉加热至 320℃。送熔盐至反应器列管外循环之后 5min 才可投苯。开始投苯 1h 测一次转化率，然后慢慢提高苯浓度和空速。

(3) 催化剂再生 再生方法包括物理处理和化学处理两个过程。物理处理过程是将老催化剂进行严格筛选，使颗粒大小、颜色深浅、比表面积大小达到所需工艺要求。化学处理过程则采用喷洒 V_2O_5 、 K_2CO_3 、 NH_4MoO_3 、 H_3PO_4 、 $H_4C_2O_4$ 的混合物溶液，再经类同制备过程的一系列步骤处理，使催化剂恢复。

(4) 催化剂的安全使用及保护 需要控制原料苯中毒物含量。其中主要是砷化物、硫化物及噻吩等。生产过程中应尽量减少停车次数，因为多次开停车会造成催化剂工作状态的失调，尤其是 V^{5+} 与 V^{4+} 比例的失调。催化剂在装填和运输过程中必须避免剧烈震动。同时催化剂还必须防潮。钒是有毒物质，因此在催化剂装卸时，操作人员必须带上口罩。

5. 工业催化剂简介

目前国内苯制顺酐装置用催化剂有北京化工研究院的 BC-114、BC-116、BC-118A、BC-118B 型；天津天环精细化工研究院的 TH-2 型；美国 SD-402；意大利 Lonza 公司的 SC-56、BL/B 型；日本触媒化学工业公司的 NSKK MS-36 型等。由于国内苯法催化剂水平已与国外同类催化剂水平相当，包括引进苯法装置也已采用了国产化催化剂。

表 6-30 列出部分国内外苯法催化剂生产厂商的牌号以及简况。

表 6-30 国内外部分苯制顺酐催化剂概况

公司名称	牌 号	催化剂组成	反应条件	催化剂性能
美国 S. D 公司	SD402	外观：灰绿色实心状不规则圆柱体， $\phi 3\sim 5$ mm，长 3~7mm，密度 1.3g/cm ³ ，主体 V~Mo	反应热点温度 380~389℃，盐溶温度 350℃，空速 2500h ⁻¹ ，苯浓度(摩尔分数) 1.2%~1.5%	苯转化率≥98%，顺酐选择性≥75%，顺酐收率≥92%，催化剂寿命 4 年
日触公司	MS-36 (包括 MS-36R _A 及 MS-36R _B)	外观：空心圆柱体，平均直径 6.5~7.0mm，长度 5.0~7.0mm，机械强度 10kg/粒，堆积密度(0.75±0.1)g/cm ³ ，摩擦损耗≤2%，主体 V-Mo	热点温度 45℃，熔盐中层温度 372℃	苯转化率 98.9%，顺酐收率约 92%
意大利 Alusuisse		外观：环形	苯负荷 147g/(kg·h)，空速 2500h ⁻¹	苯转化率≥98%，顺酐收率 94%，催化剂寿命 3 年
天津天环精细化工研究所	TH-2	外观：环形，外径 6.5mm，内径 3.5mm，高 4.0mm，堆积密度 0.72~0.78g/mL，主体 V-Mo-P 等	盐溶温度 345~375℃，苯浓度 <55g/m ³ ，空速 2000~2500h ⁻¹	苯转化率≥98.5%，顺酐收率≥95%，顺酐选择性 80% 左右
北京化工研究院	B-118	外观： $\phi 6$ mm×3mm×5mm，黑色或墨绿色，环状或 $\phi 6$ mm 球状，压碎强度>3.5kg/粒，堆积密度 0.8kg/L，比表面积~2m ² /g，活性组分 V ₂ O ₅ ·MoO ₃ ，添加 P ₂ O ₅ 、Na ₂ O 及稀土	盐溶温度 350~370℃，苯浓度 35~50g/m ³ ，空速 1500~2500h ⁻¹	苯转化率>97%，顺酐收率>90%，催化剂寿命 2~3 年

三、异丁烯（叔丁醇）氧化制甲基丙烯酸

（一）前言

甲基丙烯酸（MMA）是合成有机玻璃单体聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）重要单体。传统生产 MMA 主要采用丙酮氰醇法（ACH）。由于 ACH 法存在大量废水处理和副产硫酸出路问题，因而以异丁烯（叔丁醇）为原料生产 MMA 在环境保护和经济上极具吸引力。

据统计，1997 年全球 MMA 生产能力为 2 225kt/a，1996 年产量和消费量分别为 1 820kt 和 1 656kt^[105]。大约有 15.3% 来自异丁烯（叔丁醇）路线，而且在日本该合成路线生产 MMA 又占主要地位。1982 年，日本触媒公司首先在姬路工厂以异丁烯为原料建成 15kt/a 工业装置。翌年，日本三菱人造丝公司也宣布以叔丁醇为原料的 4kt/a 装置投产。1989 年日本旭化成公司通过丙烯腈装置的改造还进行了异丁烯氨氧化制 MMA 工业生产。最近该公司又开发了直接甲基法，即将制成的甲基丙烯醛在甲醇存在下直接氧化酯化合成 MMA^[106]。

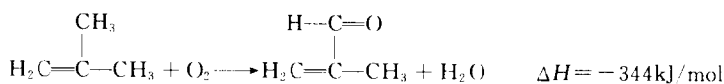
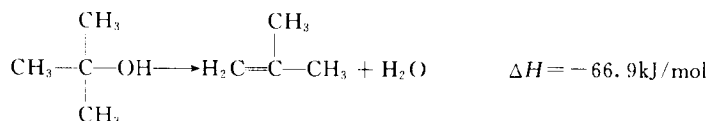
我国 MMA 生产始于 20 世纪 50 年代末，1996 年生产能力达 59.5kt/a。除少部分采用废旧 PMMA 制品裂解法外，大部分采用 ACH 法。国内齐鲁石化公司研究院等有关科研单位和工厂企业曾进行过实验室和中试开发，并研制成相应的催化剂。

（二）催化反应及反应机理

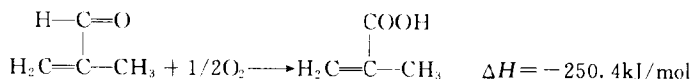
1. 催化反应

以异丁烯（叔丁醇）两步法制甲基丙烯酸化学反应方程式及热效应如下：

第一段反应



第二段反应



在第一段反应中，若以叔丁醇为原料，须先脱水为异丁烯，异丁烯氧化为甲基丙烯醛（MAL）。在第二段反应中，甲基丙烯醛进一步氧化为甲基丙烯酸。过程副产物主要有 CO₂、H₂O，以及甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸等。

2. 催化反应动力学

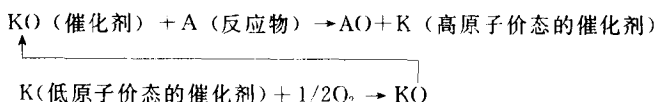
在气相催化氧化过程中，异丁烯和丙烯性能非常相似，正如在适宜条件下可由丙烯生成丙烯酸和丙烯腈一样。在类似条件下，采用相同催化剂也可从异丁烯得到甲基丙烯醛和甲基丙烯腈，然而在钼酸铋和磷钼酸铋催化剂存在下，丙烯和异丁烯分别氧化为相应醛类时发现，在低转化率下这两个过程对异丁烯均为一级反应而与氧无关，并且醛生成机理也相同。但当烯烃转化率超过 30% 时，异丁烯的动力学则表现为和一级有较多的偏差。实际上，异丁烯比丙烯更容易氧化，在 450℃ 时生成甲基丙烯醛的速度常数是丙烯醛的 4.5~13.5 倍。而且丙烯氧化明显取决于磷助催化剂，其表观活化能从 96.1kJ/mol 降到 58.5kJ/mol。但异

丁烯氧化则不受影响, 活化能不变。异丁烯在不同催化剂上产物(醛、CO₂等)活化能和异丁烯氧化反应级数见有关文献^[107~108]。

在类似工业条件和工业催化剂(钼铋多元复合催化剂)上的动力学研究表明, 在300~320℃时, 对氧的反应级数为0.7级, 对异丁烯为0.2级; 320~350℃时, 对氧的反应级数为0.2级, 对异丁烯为0.7级。300~320℃的表观活化能为88.6kJ/mol, 320~350℃则为49.3kJ/mol^[107]。

3. 反应机理探讨

异丁烯在钼铋多元催化剂上的氧化反应机理可写作^[107]:



过程第一步是异丁烯分子与催化剂晶格氧作用, 由氧原子拉下甲基烯丙基位置的一个氢原子, 在催化剂表面形成一个共轭稳定的甲基烯丙基和一个OH吸附基。甲基烯丙基中间体与另一个氧原子结合而生成甲基丙烯醛之前脱掉第二个氢原子。第二步是气相氧将还原了的催化剂再氧化, 分子氧解离吸附为晶格氧。

(三) 催化剂的制备

1. 活性组分选择

通常的工业用异丁烯氧化制甲基丙烯醛催化剂中含Mo、Bi、Te、Ni、Sb、Pb、W、Cs等元素。并以相应元素的铵盐、硝酸盐或氧化物为原料采用共沉淀法制备, 经干燥和焙烧后形成30~50目颗粒。催化剂X射线衍射和穆斯鲍尔研究表明, 钼主要与其他金属以钼酸盐的形式存在, 而铁则形成超顺磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的小颗粒^[109]。

甲基丙烯醛氧化为甲基丙烯酸采用磷钼钒杂多酸催化剂。这类催化剂具有稳定的Keggin结构。催化剂物相组成为 $\text{H}_{4-2y-z}\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12-x}(\text{VO}_3)_x\text{Cu}_y\text{Cs}_z$ 。催化剂中加入 Cu^{2+} 、 Cs^+ 后调节了催化剂的酸性, 使活性明显提高^[110]。如在 MoPVCuZO (Z为K、Rb、Ti、Cs)中加入硼, 甲基丙烯醛转化率可达92%以上, 甲基丙烯酸收率达74%^[111]。

2. 催化剂的制备^[112]

由异丁烯或叔丁醇氧化为甲基丙烯醛(第一段反应)的化学组成为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_f$ 。甲基丙烯醛氧化为甲基丙烯酸(第二段反应)的催化剂化学组成为 $\text{Mo}_{12}\text{P}_a\text{As}_b\text{V}_c\text{A}_d\text{D}_e\text{O}_f$ 。式中X是从铬和镍中选出的至少一种元素, Y是从锰、镁、锌、钛、钒中选出的至少一种元素, Z是从碱金属中选出的至少一种元素, A是从铜、铋、钴、铁、锌、银中选出的至少一种元素。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 和 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 表示各元素的摩尔比例, 它们分别取正的数值: $a=0.01\sim 5$, $b=0.1\sim 10$, $c=2\sim 15$, $d=0\sim 5$, $e=0.001\sim 0.5$, f 由其他各元素的原子价和原子比决定; $a_1=0.5\sim 3$, $b_1=0.01\sim 2$, $c_1=0.01\sim 5$, $d_1=0.01\sim 5$, $e_1=0.01\sim 3$, f_1 由其他各元素的原子价和原子比决定。

其实例是将88.3g钼酸铵溶解在100mL、50℃的脱离子水中, 将24.3g硝酸铋溶解在质量浓度15%、40mL的稀硝酸中, 40.4g硝酸铁溶解在10mL脱离子水中, 87.5g硝酸钴溶解在200mL脱离子水中, 2.3g硝酸钾溶解在20mL脱离子水中, 将含有硝酸铋、硝酸铁、硝酸钴和硝酸钾的水溶液, 在不断搅拌的情况下分别加入钼酸铵溶液中, 最后再加入50%硝酸锰17.9g, 得到一浆状液。将该浆状液在水浴中蒸干, 然后在110℃干燥24h得到一固体物质。将该固体在250℃的空气中焙烧10h, 得到粉末状物质。将该粉末制成10~20目的

颗粒，然后在 500℃ 的空气流中焙烧 5h。即得到不包括氧在内的组成为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Co}_6\text{Mn}_1\text{K}_{0.1}$ 的第一段反应催化剂。

将 63.6g 钼酸铵溶解在 100mL、50℃ 的脱离子水中。然后加入 3.46g 85% 的磷酸和 0.5g 85% 的砷酸。再依次加入溶有 8.24g 三氯化铋的 6mol/L 盐酸 6mL，溶有 1.76g 钒酸铵的水溶液 50mL，溶有 8.86g 氢氧化钾的水溶液 30mL，得到一浆状溶液。在 70%~90% 搅拌陈化 2h，降温 35℃ 以下加氨水中和使 pH 为 5~7。该溶液在水浴上蒸干后在 110℃ 干燥 24h 得到一固体物质。将该固体在 250℃ 空气流中焙烧 3h 得到粉末状物质。将该粉末成型制成 10~20 目颗粒，然后在 380℃ 的空气中焙烧 6h，即得到不包括氧在内组成为 $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0.1}\text{Sb}_{0.7}\text{K}_{20}$ 的第二段催化剂。

将用上述方法制得的一段和二段催化剂，经碳化硅稀释后，分别装入固定床流动反应器，在叔丁醇：水：空气=1：4：10、空速为 3000h^{-1} 、常压和 395℃（热点）条件下通过第一反应器。第一反应器产物直接引入第二反应器，在第二反应器的温度为 320℃（热点）条件下，反应结果为叔丁醇转化率 100%，甲基丙烯酸收率 64.4%，甲基丙烯醛收率 10.5%。

与国外催化剂相比，此催化剂不使用铈和铊等元素。因为这类元素在长期运转过程中易飞散流失，而且贵金属元素使用量大会使催化剂成本提高。采用该催化剂，甲基丙烯酸的总收率在 65% 以上。

四、顺酐酯化加氢或甲醛乙炔化制 1,4-丁二醇

(一) 前言

1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, 简称 BDO) 主要用来制备四氢呋喃、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮等。20 世纪 70 年代后聚氨酯工业和热工程塑料聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的迅速发展，又促进了 BDO 需求的增长。据统计，1997 年全球 BDO 生产能力已达 741kt/a。1996 年产量为 541kt。预计 2005 年全球 BDO 生产能力可望达 1000kt/a，需求量则可达 750kt^[113]。

BDO 合成方法有多种，其中包括 1982 年日本三菱化成以丁二烯、醋酸为原料的丁二烯氧乙酰化法、日本三菱油化和三菱化成共同开发的顺酐加氢法、日本可乐丽公司开发后为美国 Arco 公司工业化的烯丙醇氢甲酰化法，以及英国 Davy-McKee 公司开发的顺酐酯化加氢法等。然而，目前工业上用得较多的仍是 30 年代 W. Reppe 等人发明的由乙炔和甲醛合成丁炔二醇即 Reppe 法工艺，之后进一步加氢为 BDO。

我国 BDO 技术开发始于 20 世纪 60 年代，并建成数套百吨级和千吨级规模的 Reppe 法装置，实际产量仅数百吨。1999 年 11 月，由于经济上的因素，大部分企业只生产丁炔二醇。山东东营采用引进顺酐酯化加氢工艺建成 10kt/a 工业 1,4-丁二醇装置，从而改变了我国 1,4-丁二醇生产的落后面貌。

(二) 顺酐加氢及酯化加氢制 1,4-丁二醇

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 顺酐加氢是一个复杂过程，其加氢产物有丁二酸酐 (SA)、 γ -丁内酯、1,4-丁二醇、四氢呋喃、正丁醇等。已知的顺酐气相加氢反应网络如图 6-18^[114]。

顺酐浅度加氢生成丁二酸酐，深度加氢生成四氢呋喃和正丁醇，1,4-丁二醇和 γ -丁内酯是顺酐适度加氢的产物，而且 1,4-丁二醇和 γ -丁内酯之间操作可逆反应。

顺酐酯化加氢制 1,4-丁二醇分酯化和加氢两个步骤。其中顺酐酯化为顺丁烯二酸单乙酯

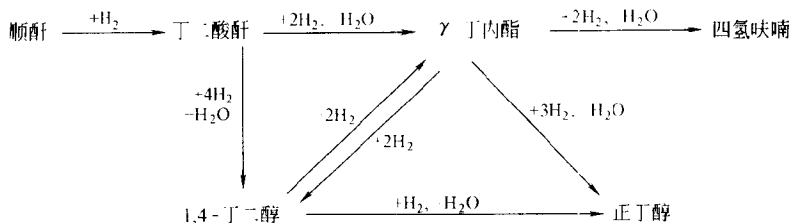
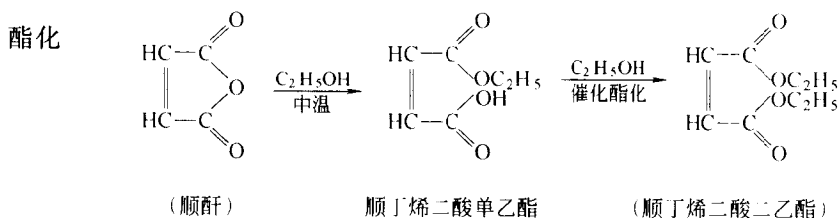
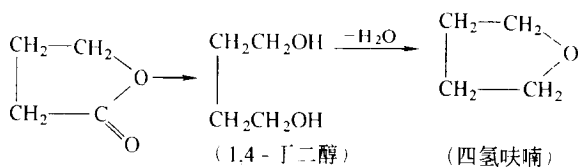
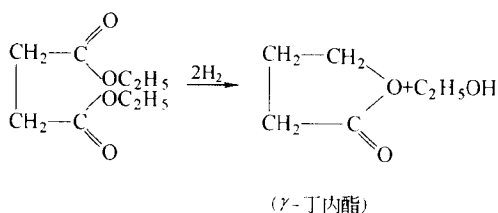
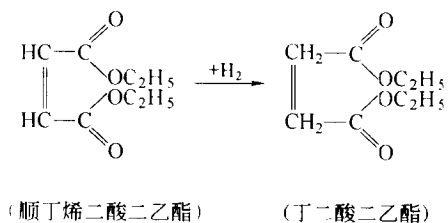


图 6-18 顺酐气相加氢反应网络

不需要催化剂，合成顺丁烯二酸二乙酯则采用离子交换树脂催化剂（如 Rohm & Hass 的 Amberlyst），加氢则采用铜铬催化剂（如以 Ba 或 Mn 为稳定剂的亚铬酸铜催化剂）。化学反应方程式如下^[115]：



加氢



(2) 催化反应动力学及反应机理 由于顺酐酯化后，在铜系催化剂存在下，顺丁烯二酯分子中的双键很容易加氢为丁二酸二乙酯 (SE)，所以影响过程控制的是 SE 的进一步加氢。在连续流动管式固定床反应器中研究了气相加氢反应本征动力学，得到了如图 6-19 所示的反应网络^[34]。

估计结果表明， k_4 是负值，说明该网络中 $\text{BD} \xrightarrow{k_4} \text{THF} + \text{H}_2\text{O}$ 不可能发生。计算得到的动力学方程：

$$r_1 = 5.56 \times 10^7 \exp(-28.25 \times 10^3 / RT) P_{H_2}^{1.0} P_{SE}^{1.5} P_{H_2O}^{1.0}$$

$$r_2 = 6.66 \times 10^3 \exp(-22.56 \times 10^3 / RT) P_{H_2}^{0.5} P_{SE}^{0.4} P_{H_2O}^{1.0}$$

$$r_3 = 3.98 \times 10^{21} \exp(-54.88 \times 10^3 / RT) P_{H_2}^{1.1} P_{BL}^{1.0}$$

$$r_4 = 5.10 \times 10^{27} \exp(-65.68 \times 10^3 / RT) P_{H_2}^{1.4} P_{BD}^{1.0}$$

$$r_5 = 1.52 \times 10^{12} \exp(-39.83 \times 10^3 / RT) P_{H_2}^{0.4} P_B^{0.2}$$

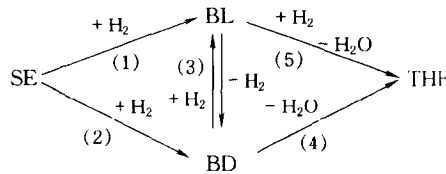


图 6-19 丁二酸二乙酯气相加氢反应网络

丁二酸二甲酯在不同铜系催化剂上的动力学研究见有关文献^[117,118]。

2. 催化剂制备

Du Pont 公司最早研究顺酐加氢工艺，采用 Raney 镍、Raney 钴、Ni-Mo 混合氧化物、Co-Mo 混合氧化物等催化剂，对顺酐进行液相加氢制取四氢呋喃。但是反应条件苛刻，且催化剂用量大，因此无法实现工业化。日本三菱化成成功地开发了顺酐液相加氢工艺，采用 Ni-Co 系催化剂，但产品主要是四氢呋喃和 γ -丁内酯。

目前工业上以顺酐为原料生产包括 1,4-丁二醇的催化剂大致有以下几种。

(1) KPT (Kvaerner Process Technology, 即原 Davy McKee 公司) 工艺中顺丁烯二酸二乙酯加氢用 Cu-Cr 催化剂^[119]。工业用加氢催化剂是一种精细颗粒状的铜铬催化剂，而铜铬活性组分比例是首要的研究参数。研究表明，催化剂的活性随铜含量的增加而增加。但在工业生产中，增加催化剂中的铜含量，生产成本就会提高，因此推荐的铜铬比例以 2.1 : 1 为宜。

为使催化剂能有较高的活化，采用氢气快速还原和提高操作温度，而且有一个控制得很好的活化程序是相当重要的。这种程序包括在尽可能低的温度下除去还原反应产生的水。还原反应是一个放热反应，因此要使催化剂的局部过热减少到最低程度，否则有可能导致催化剂的烧结。在快速气流还原中，随着氢气分压从低到高的缓慢上升，催化剂的活性也会明显提高。这是因为活化后，活性金属保持了较小的晶体粒度，从而使活性金属具有较大的比表面积。据称，这种铜铬催化剂已在日本东燃公司和韩国信和公司成功地运转了 4 年。

无疑，铜铬氧化物催化剂具有优良的加氢活性、足够的热稳定性以及抗中毒性。但它的活性会随着运转时间的增加而逐渐失活，而且使用铬还会带来环保方面的压力。为此 KPT 公司正在开发无铬催化剂。根据最初筛选阶段研究的 Cu-Zn 和 Cu-Zn-Al 催化剂试验，具有尖晶石结构的铜锰型催化剂性能最好，同时具有类似于铜铬型催化剂的高稳定性。现无铬催化剂的开发工作正与德国南方催化剂公司 (Sud-Chemie) 一起合作。据称，所开发的铜锰型催化剂活性已优于铜铬催化剂。前者原料转化率达 99.5%，后者仅 95.7%。

(2) Du Pont 公司的 Pd-Re/C 催化剂。Du Pont 公司自 1996 年来在西班牙 Asturias 地

区的一套正丁烷制顺酐装置中采用循环流化床技术 (CFB)。顺酐由水吸收为顺酸, 粗顺酸催化加氢为四氢呋喃及1,4-丁二醇。据称此加氢催化剂含有1%~6%的钯和3%~6%的铼, 并沉积在炭载体上, 其顺酸加氢转化率达100%, 且四氢呋喃与1,4-丁二醇的比例也容易控制^[120]。该催化剂的制备方法见有关文献^[121]。

以制备炭上载有3%钯、3%铼催化剂为例, 先用六偏磷酸钠多氯联苯清洗剂洗涤炭 (尺寸为12×30目), 在200℃焙烧2h, 然后再在400℃焙烧2h。经处理后的炭, 比表面积为1000~1300m²/g、空隙率为0.6cm³/g。

将2.5g PdCl₂、10mL浓盐酸和80mL蒸馏水配成溶液, 在此溶液中加入50g经处理的炭, 在室温下不断搅拌, 经3h后, 将浆液在110℃干燥18h。

催化剂得到的样品, 其还原过程是先在150℃氩气流 (流速为1000cm³/min) 加热1h, 然后在150℃、He/H₂气流中 (He/H₂摩尔比为50:50, 流速为1000cm³/min) 加热1h; 最后在300℃He/H₂气流中加热3h。之后迅速冷却至50℃, 加入氮气, 同时使样品冷却至室温。在N₂气流中处理30min, 再在室温下加入O₂/N₂气流 (O₂/N₂的摩尔比为1:99), 使样品钝化2h。

在50mL蒸馏水中加入5g Re₂O₇, 将19.7mL的铼溶液和70mL的蒸馏水与50g上述Pd/C催化剂样品一起加到1000mL烧瓶中。在室温下不时搅拌, 3h后, 使浆液干燥, 还原并用上述Pd/C催化剂样品钝化方法使产品钝化即可。

用X射线衍射、扫描电子显微镜以及H₂/O₂滴定法测定用上述方法制得的Pd/Re/C催化剂。结果表明, 钯晶粒的平均粒径为150~200Å (1Å=10⁻¹⁰m), 估计铼的粒径小于Å。

制得催化剂在直径为0.5in (约12.7cm) 的反应器中考察表明: 四氢呋喃/1,4-丁二醇选择性好, 且产率随温度增加而增加, 接触时间的增加和/或氢气空时增加而增加, 控制好反应条件可使产率从基本上只生成1,4-丁二醇调节到基本上只生成四氢呋喃。

(3) Standard Oil公司 (现已归属BP公司) 的Pd-Ag-Re-Fe/C催化剂。BP公司与Lurgi共同开发的Giminox工艺即将工业化。Standard Oil公司开发的顺酸或顺酐加氢用催化剂, 其特点是可获得高收率的1,4-丁二醇和较低得率的四氢呋喃, 生成γ-丁内酯量则下降到最低程度。专利报道的这种催化剂制备方法如下^[122]。

将45g浓硝酸 (质量分数为75%) 和1g硝酸铁 [Fe(NO₃)₃·9H₂O] 用去离子水稀释至50mL。此溶液用于浸渍炭载体, 其载体比表面积至少是200m²/g, 优选的在500~1500m²/g范围内。烧瓶中浸渍65min, 然后在130℃干燥2h。可一次或多次浸渍。

将35.1g硝酸钯 (含Pd 8.5%)、11.95g高铼酸 (含Re 53.3%) 溶液, 7.9g浓硝酸 (70%) 用去离子水稀释至50mL, 用该Pd/Re溶液逐步浸渍上述载体。浸渍2.5h, 然后在130℃干燥2.25h。

将4.7g硝酸银和7.9g浓硝酸用去离子水稀释至50mL, 用硝酸银溶液逐步浸渍上述PdReFe/C样品。浸渍80min, 在130℃干燥69h。得到的催化剂含3.3%的Pd/3.3%的Ag/7.1%Re/0.3%Fe。

专利声称, 炭载体在金属沉积之前, 最好与氧化剂接触, 以可使催化剂的活性和选择性有明显的改善。硝酸、过氧化氢、次氯酸钠、过硫酸铵、高氯酸和氧等都是有效的氧化剂, 其中特别有效的是硝酸。同时, 在炭载体的氧化剂预处理过程中, 还可任选一种或多种金属如铁、镍、钯、铼、银、金、铜、铈、锡、钴、锰、镓和铂与氧化剂混合, 之后再沉积在炭载体上。

在相同反应条件下,含铁催化剂(PdAgReFe/C)比不含铁催化剂(PdAgRe/C)有更强活性,前者在153℃下1,4-丁二醇收率为89.5%;后者在162℃下,1,4-丁二醇收率为86.3%。

(4) 中国石油化工科学研究院的顺酐一步气相制1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯CuZnCr系催化剂。鉴于顺酐酯化加氢生产1,4-丁二醇工艺流程冗长,1,4-丁二醇脱氢法生产γ-丁内酯成本过高,为此,该院开发了一步法工艺^[114]。试验表明,以铜系氧化物为催化剂,在温和条件下进行气相加氢,可获得高产率的1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯。其催化剂制备方法见有关文献^[123]。

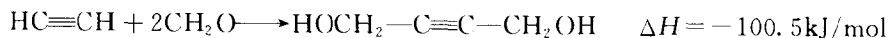
上述催化剂(Cu/Zn/Cr/Zr)在0.8~7.0MPa、224~253℃、0.1~0.2h⁻¹、H₂/顺酐摩尔比为250~350:1的条件下,顺酐转化率为100%,1,4-丁二醇和γ-丁内酯的总选择性超过90%,两者产率则可通过调整反应参数来调节。

研究还表明,导致Cu/Zn/Cr/Zr催化剂化学下降的主要原因是Cu、Cr晶粒烧结和重质物对催化剂表面的覆盖。再生方法有氧化-还原法、醇洗法等,但前者效果更好些^[124]。

(三) 甲醛和乙炔制1,4-丁二醇

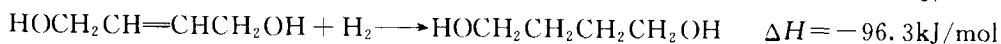
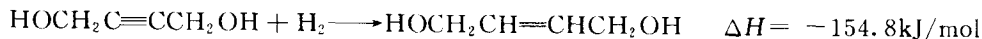
1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 由Reppe法合成1,4-丁二醇包括乙炔和甲醛的炔化反应和丁炔二醇的加氢反应。其化学反应方程式及热效应如下^[125]:



通常产物中含丁炔二醇33%~55%,丙炔醇1%~2%,未反应甲醛0.4%~1%。另有1%~2%的副产物,其中主要是甲酸钠和高沸物。

丁炔二醇加氢过程的化学反应方程式为^[126]:



副反应有:丁炔二醇与2-丁烯-1,4-二醇生成半加氢缩合物,2-丁烯-1,4-二醇异构化为4-羟基丁醛、加氢脱水生成丁醇,环化生成γ-丁内酯、四氢呋喃。

以细分散的合成孔雀石[经验式为CuCO₃·Cu(OH)₂]为催化剂,在常压、带机械搅拌并盛有甲醛溶液的浆态反应器内通入乙炔,并进行动力学研究。在消除内外扩散阻力的条件下,当乙炔分压大于0.03MPa时,反应速度与乙炔分压无关,反应速度对甲醛浓度呈非直线关系,表现级数为0.4级。当甲醛转化率高时,由于产物丁炔二醇在催化剂表面的强吸附作用,遮盖活性中心会抑制反应速度。以甲醛浓度变化计算的反应速率为^[127]:

$$r = -\frac{dC_F}{dt} = \frac{WK C_F}{1 + K_F C_F + K_P C_P}$$

式中, r 为以甲醛浓度变化计算的反应速率, mol/(cm³·s); W 为催化剂浆料量, g/cm³; K 为反应速度常数; C_P 、 C_F 分别为丁炔二醇和甲醛浓度, mol/cm³; K_P 、 K_F 分别为丁炔二醇和甲醛吸附平衡常数, cm³/mol。由70℃实验数据得到: $K = 2.921 \times 10^{-3}$, $K_F = 951$, $K_P = 1500$ 。

尽管由于催化剂和反应条件差异,各学者得到的动力学方程和参数值也不同。但也有其

2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 工业用乙炔铜催化剂应有负载型和无载型两种。通常的载体有 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、活性炭、 Al_2O_3 、浮石等。

不同床型对用催化剂载体要求各为不同。涓流床用催化剂要求颗粒完全浸润，而且颗粒直径过细产生床层压降过大。因而采用 5mm 遇水不裂硅胶作载体就比较合适，并且通过载体的扩孔，可使催化剂活性有所提高^[132]。淤浆床和悬浮床用催化剂要求具有一定的耐磨性，颗粒度比涓流床催化剂细得多。如 Al_2O_3 的粒度在 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ，孔雀石粒度最好为 $15\sim 20\mu\text{m}$ 。这样可使催化剂保证有足够的比表面积。当孔雀石粒度 $>50\mu\text{m}$ 时活性会下降，而且过滤时易沉降形成较硬的板块。此外，载体的溶解性对产品的分离及后面的加氢工艺也有较大的影响^[128]。研究结果还表明，选用含镁的硅胶作载体，它能使铜、铋牢固地附着在载体上。可以认为含镁硅胶与铜盐有特殊的“化学交互作用”。显然这种催化剂比用其他载体制成催化剂安全得多，不易发生爆炸^[133]。

元素周期表中 I B、II B 族元素的炔化物，如乙炔汞、乙炔铜等可用作合成丁炔二醇催化剂，但以乙炔铜为主要活性组分的催化剂催化效果较为理想。某些金属可以改进氧化铜催化剂的性能，如 Bi、Ni、Cd、Cr、Fe、Mn 这些金属及其氧化物都可以作助催化剂使用。加入氧化镍可以提高催化剂活性和选择性，加入 Bi_2O_3 能提高催化剂的比表面积，并使选择性提高。 Bi_2O_3 还可抑制某些溶于水的聚合物生成，如乙炔齐聚物等，而引入 Cr_2O_3 则使催化剂活性降低，只有在必要时用于调节催化剂活性。反应通常在 pH 值为 5~8 条件下进行，因而用碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐的混合物来调节^[126]。

早期丁炔二醇加氢为丁二醇采用一步法固定床工艺，以 Ni-Cu-Mn/ SiO_2 （或 Al_2O_3 ）为催化剂，用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 代替 SiO_2 作载体可以提高抗粉碎性，加入钼作助催化剂能提高选择性，一步法悬浮床工艺以骨架镍或改进骨架镍为催化剂。目前较为普遍采用的是，第一步为淤浆床或悬浮床工艺，第二步为固定床工艺。前者以改进骨架镍为催化剂，后者以 Ni-Cu-Mn/ SiO_2 或负载钼为催化剂^[126]。骨架镍催化剂中引入铬有助于提高催化活性，加入铁虽对催化活性无明显影响，但可提高催化剂的稳定性。

近年来工业上较多采用了负载型 Pd/C 催化剂，而且大多数用在一段加氢，这是因为大比表面积的活性炭有利于金属钯的高分散性，也有利于氢的储存，使催化剂表面氢浓度即使在低氢分压下仍可使用较温和的反应条件，以满足炔键加氢而不对烯键加氢，这样反应可停在 1,4-丁烯二醇这一步。负载型钯催化剂的常用载体有 Al_2O_3 、 BaSO_4 等，但使用较多的是活性炭，其中又以椰壳活性炭为好。

Pd/C 催化剂对载体活性炭有较高要求，即：①有大的比表面积，一般果壳为原料的活性炭很易制成 $1\ 200\sim 1\ 600\text{m}^2/\text{g}$ ，而煤炭大多小于 $1\ 000\text{m}^2/\text{g}$ ；②有一定的大孔通道进入，过小的通道使反应物孔隙的扩散速率减慢，从而降低活性；③要求有完好的表面形貌，因为负载于活性炭上的活性组分的稳定性和晶粒生长速率与载体表面形貌有很大关系；④应控制会使催化剂中毒的杂质含量，如硫 $<500\times 10^{-6}$ ，铜 $<40\times 10^{-6}$ ，铁 $<200\times 10^{-6}$ ；⑤一定的强度和落粉度。

(2) 催化剂生产 介绍两种用于甲醛乙炔化的催化剂的生产方法。一种是传统的涓流床用催化剂，一种是北京化工研究院开发的淤浆床用无载体催化剂制备方法。其中传统涓流床催化剂采用硅胶小球为载体。

① 工艺流程 见图 6-20。

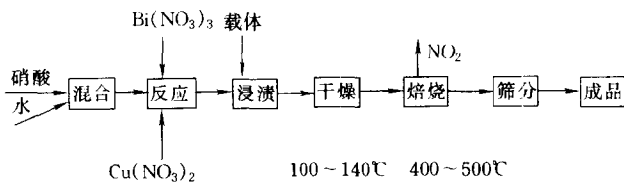


图 6-20 涓流床丁炔二醇催化剂制备工艺流程

② 原料要求 65% HNO₃，试剂二级；Bi(NO₃)₃ · 5H₂O，试剂二级；Cu(NO₃)₂ · 3H₂O，试剂二级，载体为粒度 3~7mm 的遇水不裂硅胶。

③ 关键设备 带搅拌的反应釜、焙烧炉等。

以北京化工研究院开发的无载体催化剂为例^[134]，其铜和铋之间的质量比为 100 : 1 ~ 100 : 4，其制备方法如图 6-21 所示。

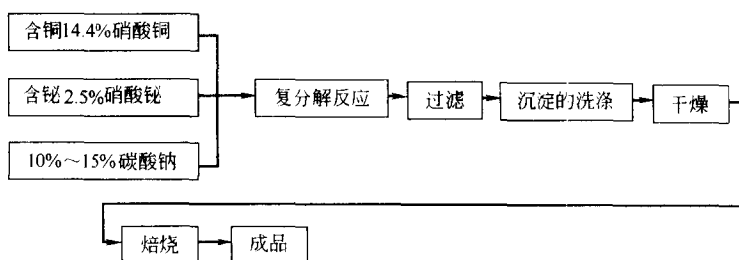


图 6-21 无载体丁炔二醇催化剂制备工艺流程

复分解反应温度 15~55℃，反应最终 pH 值 6.5~7.5。反应得到的碳酸铜和碳酸铋沉淀物，可以在沉淀过程完成之后，置放 1~8h，最好不低于 2h，再过滤分出沉淀物。沉淀物洗涤依次用净水和去离子水除去杂质。洗涤用水温控制在常温与 80℃ 之间，最好用 40~50℃ 热水。干燥可用任何形式。焙烧温度在 200~800℃，最好为 400~500℃。

GAF、BASF、Du Pont 等公司各自发表了炔化催化剂的制备专利^[136~139]。

GAF、BASF 同样发表了用于丁炔二醇加氢的镍催化剂、改进镍催化剂以及钨催化剂的制备方法专利^[140~143]。

北京化工研究院在开发 1,4-丁炔二醇中压加氢制 BDO 工艺的同时，也开发了相关两段加氢工艺所用催化剂^[54]，并分别为骨架镍催化剂和镍-铝催化剂。其中改性骨架镍催化剂是通过一种 60~80 目的镍-铝合金，用碱性溶液进行处理，然后用无离子水洗至中性再吸附一定量的二价金属制成。此催化剂用于丁炔二醇一段悬浮床加氢时，配入 Cu²⁺ 等二价金属离子，以对骨架镍催化剂的活性和选择性进行改性。

固定床所用的镍-铝催化剂可以用不同方法制备而成，一种是将 Al₂O₃ 作为载体浸没在含有活性组分镍的水溶液中，浸渍至一定时间后，经过滤、干燥、焙烧制得的浸渍型催化剂。另一种方法以沉淀法制备 Ni-Al₂O₃ 催化剂，首先制备沉淀剂偏铝酸钠 (NaAlO₂) 水溶液，在适宜的 Ni/Al (质量) 配比和反应温度下 Ni-Al₂O₃ 沉淀，经干燥、焙烧、预还原和钝化等步骤而制成 φ(2~4)mm × (3~5)mm 的 Ni-Al₂O₃ 催化剂。该催化剂的物性数据为：比表面积 110~180m²/g、孔容 0.16~0.3mL/g，堆密度 1.0~1.3g/mL，侧压强度 4~8

kg/粒，活化组分 Ni 含量约 50%。

国内有些 BDO 生产厂一段加氢用 Pd/C 催化剂采用上海石化科技开发公司生产的 SPC-KC-CS₃ 系列催化剂，该催化剂原用于对苯二甲酸加氢精制反应，但 Pd 含量从 0.5% 提高到 5%。二段加氢用骨架镍催化剂也直接向专门生产厂订购，仅提出原料组成 (Ni36%、Al61%、Cr1.5%、Fe1.5%) 即可，与常用的骨架镍制备方法并无多大差别。

Pd/C 的制备方法是：将粉状和粒状活性炭用氢氟酸洗，用水充分洗涤，在处理后的活性炭中进入水，使呈悬浮状，加热下不停搅拌，缓和加入调成适当浓度的钯盐水溶液，使活性炭中钯含量达到指定值。等到水溶液中 Pd⁺ 颜色消失，除去多余水分，洗至无氯根即可。

3. 催化剂使用技术与操作指南

(1) 催化剂装填与卸出 甲醛乙炔化涓流床反应器的上下部都要放些瓷环或载体类惰性材料，最下面放大瓷环，最上层则可铺一层废催化剂。经验表明，催化剂在水中浸泡数日，有利于将催化剂表面的粉尘以及未牢固黏结在催化剂表面的主体清洗掉，从而减少催化剂结块和硬块的生成。

淤浆床和悬浮床炔化催化剂的装填通常是将催化剂前体与甲醛水溶液配成浆料，并充氮气密封保护，使用时放入反应器。在连续生产时，需要把反应器流出浆液进行分离，分离出固体催化剂供循环。分离可在反应器内进行，也可在反应器外进行。向反应器中外加催化剂的方式是将制成的催化剂细粒通过一个锁合加料装置，送入靠近反应器底部的筛网分配器上而进入反应器的。这种催化剂在进入反应器后就会转变成乙炔化物的形式^[145]。

催化剂卸出一般在停车之后，也就是在停料、降温、泄压、氮气扫洗之后，才可将催化剂缓缓卸出。然而在涓流床炔化反应器内，当催化剂出现结块现象并堵塞部分床层时，则必须用人工方法将结块清除，然后缓缓卸下催化剂。

目前国内外丁炔二醇加氢普遍采用的是悬浮床或涓流床两种。其装卸方法与炔醛法丁炔二醇生产所用悬浮床或涓流床类同。

(2) 催化剂的使用开工方法 甲醛乙炔化催化剂活化处理可以在乙炔和甲醛反应系统中原地进行，也可以在其他容器中进行。以淤浆床为例，是在具有搅拌的浆状反应器内加入 5%~45% 的甲醛溶液，然后放入未活化的催化剂，开始搅拌，通入混有 20%~30% 的 N₂，并开始对反应物加热。当反应液的温度升到 70℃ 时，控制升温速度，使温度由 70℃ 升高到 90℃ 的时间控制在 1~15h 之间，最好不少于 7h，然后在 90℃ 恒温 4h，向反应器内通入乙炔，活化用乙炔气体中不应再掺入惰性气体。活化后催化剂可从溶液中取出备用，如在反应器中活化，可继续供反应使用。

对于丁炔二醇加氢反应，无论采用何种反应器形式，系统必须用氮气将空气置换掉，取样分析结果氧含量（体积分数）小于 2% 之后才能用氢气置换。同时要求原料氢气中含氧量小于 0.5% 才算合理。由于加氢催化剂还原过程是一放热过程，因而要求严格控制温度，升温过快会造成催化剂局部过热，而升温过慢则活性达不到要求并延长了还原时间。

在正常加氢反应操作中，空速也要逐渐提升，而且可以根据催化剂的活性，在其初期、中期及后期采用不同的温度和空速。

(3) 催化剂的再生 涓流床甲醛乙炔化用 Cu-Bi/SiO₂ 催化剂失活之后可以用高温灼烧法，通常在 450~550℃ 下灼烧除去覆盖催化剂表面的有机物。然后重新浸以硝酸铜和硝酸铋，补充流失的铜铋。再经过类似催化剂制备的步骤使其复活。乙炔铜是易爆物，但也可回收其中的铜。可先将废催化剂以水润湿，加氨通氧使乙炔铜分解再蒸出氨液，之后用硫酸稀

溶液将铜溶解便回收铜。

淤浆床用炔化催化剂的再生方法是将废催化剂和甲醛溶液进行还原反应，经分离、水性、干燥、焙烧后可得到再生催化剂，据称该法处理过程方便、产品回收率高。再生所得催化剂具有与原催化剂相同的催化性能，降低了成本，减少了对环境的污染。

对丁炔二醇加氢用失活钯炭催化剂通常再生方法是用溶剂洗去积炭物，然后在低温下将积炭物烧除，再将已被还原的金属组分氧化为原来的氧化物状态，以恢复其活性。对于催化剂结构已破坏的永久性失活催化剂，通常是回收其金属组分。由于 Pd 价格昂贵，因而大多采用王水法、焙烧浸出法、酸浸法等加以回收。其中王水法的 Pd 回收率可达 99%。

4. 催化剂的安全使用与保护

在甲醛乙炔化反应中，在未通乙炔前，甲醛与催化剂前体不能长时间接触，否则活化液会出现蓝绿色，可能的原因是被甲醛还原的亚铜化物与并存的甲酸生成可溶性的甲酸铜而流失，从而影响催化剂活性及寿命。

在涓流床反应器内，应尽可能使催化剂保持湿润状况，以避免聚炔的生成，必须使用低浓度的乙炔或使用耐压高于实际压力 11~12 倍的反应器。在悬浮床反应器中反应器顶部加氮封，以降低乙炔分压，使安全更有保障。

废乙炔铜催化剂应以水湿润盛放一容器，再进行再生和回收处理，若暴露于空气容易发生危险。

丁炔二醇加氢反应使用的骨架镍催化剂，由于在空气中易吸附各种有害物质，也极易着火，所以必须保存在适当的溶剂中。Pd/C 催化剂需二层聚乙烯包装袋包装。还原后的 Pd/c 催化剂不宜暴露在空气中，否则因强烈的氧化反应而产生自燃。

在加氢反应中要注意原料丁炔二醇中的杂质对加氢催化剂的影响，这些杂质有丁炔二醇合成中残留的催化剂金属元素 Cu、Bi 及载体硅酸盐类，以及水溶物和低聚高分子物。一般通过离子交换柱加以澄清，并用 pH9.5~10（加入少量浓 NaOH）使未反应甲醛聚合沉淀而把其他杂质一并除去。

（四）工业催化剂简介

国外丁炔二醇和 1,4-丁二醇厂商一般不转让生产技术，催化剂无牌号。国内催化剂生产批量小，除北京市化工研究院的 E-86W 和上海吴淞化工厂的 WS-I 和 WS-II 外，其余工厂都是自己生产自己使用，没有特定牌号。现根据专利报道将国内外部分丁炔二醇和 1,4-丁二醇合成用催化剂性能汇总成表 6-31 及表 6-32。

表 6-31 国内外部分丁炔二醇合成催化剂性能

厂商名称	催化剂规格	反应条件	使用性能	备注
吴淞化工厂	Cu-Bi/SiO ₂ 催化剂粒度 3~7 μ m, 载体为扩空后的遇水不裂硅胶	涓流床, 反应温度 90~110 $^{\circ}$ C, 反应压力 0.5MPa	甲醛转化率 < 76%, 以甲醛计选择性 \approx 90%, 催化剂空时收率 < 0.8t/(m ³ ·d)	牌号 WS-I
北京化工研究院	Cu-Bi 催化剂, 含 Cu 10%~20%, 含 Bi 2%~6%, 外观为黑色球状颗粒, 粒度 10~100 目	悬浮床, 反应温度 80~105 $^{\circ}$ C, 反应压力 < 0.2MPa	甲醛转化率 96.9%, 以甲醛计丁炔二醇收率 94.5%, 催化剂空时收率 1.2t/(m ³ ·d)	牌号 E-86W

续表

厂商名称	催化剂规格	反应条件	使用性能	备注
GAF	主体 Cu、Bi, 载体可为硅藻土、浮石、氧化铝、硅酸镁等, 粉状硅酸镁的堆积密度 0.2~1.0g/cm ³	淤浆床, 反应温度 80~105℃, 压力 < 0.2MPa	第三段反应出口物组成: 甲醛 3.6%, 1,4-丁二醇 34.6%, 丙炔醇 1.0%	见文献 135~137
BASF	Cu-Bi/SiO ₂ (或 Al ₂ O ₃)	悬浮床, 反应温度 66~90℃, 压力 0.1MPa, pH=5	乙炔转化率 99%, 甲醛转化率约 98%; 丁炔二醇总收率(摩尔分数): 以乙炔计 99.6%, 以甲醛计 95.8%	见文献 138
Linde/油公	Cu-Bi/MgSiO ₂	悬浮床, 反应温度 80~90℃, 压力 0.12~0.13MPa, 4 个串联反应器	1,4-丁二醇对甲醛的收率为 94%, 对丁炔二醇合成选择性 97%~99%	见文献 146

表 6-32 国内外丁炔二醇制 BDO 催化剂使用情况

生产厂商	催化剂组成	反应条件	催化性能	备注
GAF	一段骨架 Ni, 二段 Ni-Cu-Mn/硅胶或 γ -氧化铝, 其中 γ -氧化铝比表面积 125~425m ² /g, 堆积密度 0.5~1.25g/cm ³	一段加氢搅拌釜式反应器, 反应温度 50~60℃, 反应压力 1.4~2.1MPa, pH 6~8; 二段加氢固定床反应器, 反应温度 120~140℃, 压力 14~21MPa	丁炔二醇转化率 100%, 二段丁炔二醇总收率大于 90%	见文献 140
GAF	主体: 镍; V 族元素: Re=(10~90):(0.05~5):(0.03~10), 其中 V 族元素较多采用的是 Pd, 载体有 MgO-SiO ₂ 沸石等, 较多使用的是 γ -氧化铝; 催化剂比表面积 30~175m ² /g, 孔容 0.2~1.2cm ³ /g	反应温度 140℃, 反应压力 13.6MPa	1,4-丁二醇纯度达 99%, 羰值小于 0.1, 产品有良好的稳定性	见文献 141
SISAS	Pd-Ru/Al ₂ O ₃ , 其中 Pd/Ru=1/4 为好	反应温度 60~180℃, 反应压力 0.1~5.0MPa, 溶剂乙二醇二甲醚	1,4-丁炔二醇转化率 57%~100%, 1,4-丁二醇选择性 58%~95%, 1,4-丁烯二醇 0~41%	
Linde/油公	一段 Pd/Al ₂ O ₃ , 二段 Ni/SiO ₂	一段淤浆床反应温度 60~70℃, 压力 2.0~2.5MPa; 二段固定床反应温度 120~150℃, 压力 2.0~2.5MPa	二段总和, 1,4-丁二醇收率 94%~96%	见文献 147
吴淞化工厂	一段采用 Pd/C 催化剂, 二段骨架 Ni 催化剂	一段反应温度 60℃, 反应压力 3~4MPa; 二段反应温度 100℃, 反应压力 3~4MPa	二段总和, 1,4-丁二醇收率约 85%	见文献 148

第五节 轻质芳烃及其初级衍生物用催化剂

一、乙苯脱氢催化剂

(一) 前言

苯乙烯主要用于生产苯乙烯系列树脂及丁苯橡胶，也是生产离子交换树脂及医药品的原料之一，苯乙烯也是仅次于聚乙烯、聚氯乙烯、环氧乙烷的第四大乙烯衍生物。

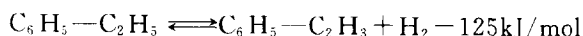
1997 年全球苯乙烯生产能力约为 20 000kt/a。1996 年全球苯乙烯需求量为 16 980kt。苯乙烯的生产方法有乙苯脱氢法和苯乙烯/环氧丙烷联产法等，前者约占苯乙烯生产能力的 90%。

我国苯乙烯生产始于 20 世纪 60 年代初。乙苯脱氢催化剂早期是由兰州化学工业公司开发成功的 315 型催化剂和上海高桥化工厂、厦门大学联合开发的 11 号催化剂。后来又开发了几种无铬催化剂，例如：厦门大学的 XH-02、XH-03、XH-04，兰州化学工业公司 345 及 355 型。上海石油化工研究院自 20 世纪 80 年代初期先后研制成功了 GS 系列催化剂，其中 GS-05、GS-06B 催化剂在引进装置中多次应用，效果良好，其性能达到或超过了国外催化剂的水平。近年来推出的 GS-08 催化剂已用于 60kt/a 苯乙烯生产装置，效果良好。中国科学院大连化学物理研究所也开发了 DC 系列乙苯脱氢催化剂。

(二) 催化反应

1. 主反应和副反应^[149,150]

乙苯在过热蒸汽存在下，在以氧化铁为催化剂的固定床上，脱氢生成苯乙烯，反应式如下：



这是一个可逆吸热反应，反应方向取决于反应条件，通过控制苯乙烯和未反应乙苯之间的平衡，控制该反应的最大深度。

与乙苯脱氢反应有关的主要副反应是生成甲苯和苯，即：



同时产生少量的甲烷、烯烃、焦油等。

2. 催化反应动力学

由乙苯生成苯乙烯的反应速度可表达为^[151,152]：

$$r = k \frac{p_E - \frac{a}{K_p} p_S p_H}{(1 + b_S p_S)^2} = k \frac{p_0 \left(1 - a - \frac{a}{K_p} p_0 x^2\right)}{(1 + b_S p_0 x)^2}$$

式中 p_E 、 p_S 、 p_H ——乙苯、苯乙烯和氢的分压；

p_0 ——进料乙苯的初始压力；

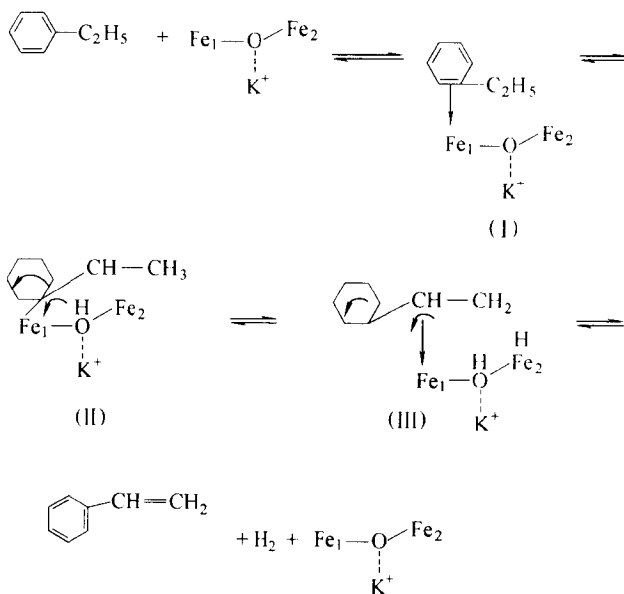
k ——反应速度常数；

- K_p —— 乙苯脱氢为苯乙烯的反应平衡常数；
 a —— 考虑体系中氢对苯乙烯过量的校正系数；
 b_s —— 苯乙烯的表现吸附常数；
 x —— 乙苯总转化率。

在方程的分母中没有考虑乙苯和氢的吸附。这是因为，实验表明乙苯的吸附比苯乙烯弱得多，而氢的吸附比乙苯还弱。另外，水蒸气也不影响反应速度。

3. 催化反应机理^[153]

苯环与催化剂中的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 或 $Fe^{2+} \sim Fe^{3+}$ 离子进行亲核络合，形成烯丙自由基或烯丙正基中间过渡物，进而在高温下烯丙基异构化，生成苯乙烯。过程如下：



(三) 催化剂的生产

1. 载体与活性组分的选择

乙苯脱氢反应中，可以使用多种不同体系的催化剂，例如铁系、锌系催化剂。锌系催化剂由于机械强度差，选择性差，最终过渡到铁系催化剂。以后，含有结构稳定剂 Cr 的 Fe-K-Cr 系催化剂占主要的地位，并得到广泛的应用。进入 20 世纪 60 年代，人们在 Fe-K-Cr 系催化剂中，添加 V 等元素提高苯乙烯选择性。随着全球环保意识的加强，各国逐步淘汰了含 Cr 量较大的 Fe-K-Cr 系脱氢催化剂，开发了含有 Ce、Mo 氧化物的 Fe-K-Ce-Mo 系催化剂，该类催化剂因具有高选择性而被广泛用于绝热型反应器。

2. 催化剂的结构组成及物化性能^[153, 155]

氧化铁系催化剂是工业上普遍使用的乙苯脱氢催化剂。该类催化剂以氧化铁为主要活性组分，同时还含有少量的 Mg、Cr、Mo、Ce 及 Ca 的氧化物作为结构稳定剂。此外，还含有少量的碱金属或碱土金属氧化物为助催化剂，通常使用氧化钾。

虽然，一般公认氧化铁系催化剂的活性组分是氧化铁，但目前铁以何种价态和相态促进脱氢反应，有许多不同的看法。有研究者认为，在反应条件下氧化铁是以磁性 Fe_3O_4 的形式存在的。但也有人认为，乙苯脱氢活性近似地与 Fe_2O_3 成正比，而不是与 Fe_3O_4 的量成正比。采用多种现代化测试手段对铁系催化剂及脱氢过程中该类催化剂的行为变化过程进行

了详细的研究,发现随着使用时间的增加,催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相减少,而由 Fe_2O_3 和 FeO 共同组成的 Fe_3O_4 物相逐渐形成。说明乙苯脱氢反应过程中存在着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的缓慢还原过程,催化剂的脱氢活性,可能就是通过 Fe^{+3} 还原 Fe^{+2} 的过程实现的,在反应过程中,活性相的存在形式是 Fe_3O_4 。

用氧化钾作助催化剂的氧化铁催化剂活性很高,因而在新鲜的催化剂上,乙苯的脱氢速度通常为内扩散阻力所限制。所以,工业催化剂的颗粒一般不能太大。另一方面,内扩散对生产苯和甲苯所速度影响较小,降低催化剂的颗粒度往往可以显著地改进催化剂的选择性。考虑到催化剂机械强度和催化剂床层阻力等其他因素,在等温固定床反应器中采用三叶型或瓷环型,催化剂粒径为5~8mm。绝热式固定床反应器一般采用圆柱形催化剂,粒径3mm。

乙苯脱氢铁系催化剂通常为红褐色,形状分别有圆柱体、三叶形、拉西环等。粒径为3~4mm不等,长度为5~15mm,比表面积常在 $3\text{m}^2/\text{g}$ 左右,堆积密度大都集中在 $1.20\text{kg}/\text{L}$ 上下,线强度在 $2.3\text{kg}/\text{mm}$ 左右。

3. 催化剂的生产

乙苯脱氢铁系催化剂是由氧化铁、助催化剂、结构稳定剂、制孔剂和增强剂等组成的。其中主要的助催化剂是钾,钾可以以氧化钾或相应的盐类形式加入。结构稳定剂、制孔剂和增强剂等各生产厂家均有所不同,但所起作用分别是稳定催化剂结构、获得合适的比表面和催化剂强度。催化剂制备工艺流程如下:

原料预处理→配料→拌和→挤压成型→热处理→成品包装

催化剂制备的关键设备是捏合机、挤条机、焙烧炉。

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

1. 催化剂规格

工业化的铁系催化剂有多种,国外主要有德国南方化学公司(Sud-Chemie)、美国标准催化剂公司(Criterion)生产该类催化剂,表6-33中给出的是几种代表性催化剂的规格。

表 6-33 催化剂规格

催 化 剂		Styromax-4	C045
生产厂商		Sud-Chemie	Criterion
元素含量 (质量分数)/%	Fe_2O_3	72	75
	K_2O	10	12
	Ce_2O_3	7.5~8.5	6
	MoO_3	2.5	2
	CaO	2.0	2
	MgO	2.0	2
堆密度/(kg/L)		1.20~1.25	1.25~1.35
压碎强度/(kg/mm)		1.6~2.0	
比表面/(m^2/g)		3.5~4.5	2.0~3.5
外形		圆柱形	

2. 催化剂的应用条件

铁系脱氢催化剂的原料要求是:乙苯含量大于99.6%,苯含量小于0.2%,甲苯含量小于0.05%,二乙苯含量小于 10×10^{-6} ,氯离子含量小于 1×10^{-6} 。

每台反应器的入口温度是控制脱氢反应最敏感的因素。由于催化剂的老化和失活，为保持苯乙烯产率不变，就要提高反应器入口温度，但不能超过反应器设计温度（一般为 650℃ 左右）。反应器在正常运行范围内温度增加时，转化率也增加，但由于在催化剂床层上游的无效空间中产生的副产物增多了，所以对苯乙烯的选择性也降低。

增加反应压力，将降低苯乙烯的选择性，通常采用负压操作。

高的汽/烃比，降低反应物和产物的分压，改善了化学平衡、催化剂的稳定性、乙苯转化率和苯乙烯选择性。但汽/烃比高，从综合的工艺观点看，催化剂的使用是不经济的。因而反应初期的汽/烃比较低，后期汽/烃比相应提高。通常控制摩尔比在 8 : 1 ~ 9 : 1 之间。

反应器设计为立式，径向流动。

3. 催化剂的使用性能

乙苯脱氢制苯乙烯的反应中，乙苯转化率一般控制在 60% ~ 65%，选择性大于 95%。转化率太低，苯乙烯产量低，操作不经济。转化率太高，势必要求较高的反应温度，这对反应能耗、苯乙烯选择性均会产生不良影响。

苯乙烯催化剂的寿命一般为二年，对催化剂配方和生产工艺进行调整，使用寿命可达二年以上，甚至三到四年。

（五）催化剂的使用技术与操作指南

1. 脱氢催化剂的装填与卸出

装填催化剂前，确保反应器干燥、干净。利用布袋装填催化剂，保证催化剂从布袋底部到床层表面的自由落差不得超过 30cm。装填人员不要直接站在催化剂上，而要用木板把人的质量均匀地分开。装填完毕后，要清除所有掉进反应器夹层中的催化剂或其他杂物。

脱氢催化剂的拆卸须将反应系统冷却到环境温度，并用氮气吹扫后方可打开反应器，卸掉每个反应器的人孔盖，在反应器底部的两个催化剂卸出口的一个上安置一台卸料风机或输送机。移开管嘴顶部的盲板法兰，在卸料口上接一个闸阀，以便控制催化剂从反应器中流出的速度。

2. 催化剂的开工方法

开车前的准备工作包括：检查设备、管线，确保管线密封、开关状态正确无误。开车步骤必须严格遵守，做到先提蒸汽流量，再提乙苯流量，保持汽/烃比（摩尔）在 16 : 1。流量的提升，必须做到逐步提高，少量多次。常压、半负荷运行 72h 后，开启压缩机，转入负压操作，再次提高蒸汽、乙苯流量，直到设定值。

3. 脱氢催化剂的再生

当脱氢反应过程中，乙苯转化率、苯乙烯选择性出现明显降低时，说明脱氢催化剂的使用寿命已到，必须更换新催化剂，一般不采用再生的方法。

4. 催化剂的安全使用与保护

由于催化剂含有 K_2O 成分，所以在生产、运输、装填及使用过程中应尽可能避免接触水。对健康的危害方面，吸入、吸收或接触皮肤、眼睛，可能损害健康。

失落和泄漏的处理方法：用真空抽吸的方法收集失落的物料，将其装入容器中，密封保存。进行清理的人员必须戴防护设施。

（六）工业催化剂简介

我国引进苯乙烯装置，初装催化剂都使用引进催化剂，例如扬子石化、茂名石化使用 Styromax-4 催化剂；盘锦乙烯和大庆石化使用 C045 催化剂。之后，大部分引进装置改用国

产催化剂，如上海石油化工研究院开发的GS系列催化剂已在燕山石化、茂名石化、大庆石化、盘锦乙烯等苯乙烯装置上使用。表6-34列出国内外部分工业催化剂的牌号及性能。

表 6-34 工业催化剂简介^①

牌 号	生产厂商	催化性能		使用寿命/a
		转化率/%	选择性/%	
Styromax-I	德国南方化学公司	63~67	96~97	2
C045	美国标准公司	63~65	96~97	2
GS05、GS06B	上海石油化工研究院	63~67	96~97	2

① 大工业装置运行数据。

二、甲苯歧化与烷基转移制二甲苯和苯

(一) 前言

甲苯歧化与烷基转移工艺目的是把甲苯和碳九芳烃(C₉A)转化为苯和二甲苯，1968年首次实现工业化。目前，工业应用的主要技术路线有：①Xylene-Plus(二甲苯增产法)；②Tatoray法；③MTDP(Mobil甲苯歧化法)；④T2BX法；⑤MSTDP(Mobil甲苯选择歧化法)；⑥TransPlus(烷基转移法)。各种工艺路线均以沸石分子筛为催化剂(见表6-35)。

表 6-35 各种工艺路线所用沸石分子筛

工艺路线	专利商	催化剂所用沸石分子筛	工艺路线	专利商	催化剂所用沸石分子筛
Xylene-Plus ^[155]	ARCO	Y-沸石	T2BX ^[158]	Fina	丝光沸石
Tatoray ^[159]	日本东丽公司/UOP	丝光沸石	MSTDP	Mobil	ZSM-5
MTDP ^[163,164]	Mobil	ZSM-5	TransPlus	Mobil	β-沸石

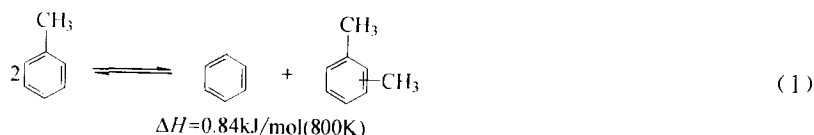
据报道，至1991年全世界投产、在建和设计中的歧化与烷基转移装置共28套，到1999年已接近60套。我国目前运转在建和设计中的装置11套(未含台湾省2套)，均使用丝光沸石催化剂。

我国的甲苯歧化与烷基转移工艺和催化剂开发研究始于20世纪70年代初。1979年复旦大学和湖南长岭炼油厂进行了工艺和催化剂工业试验。1987年上海石油化工研究院的ZA-3催化剂代替进口催化剂工业应用成功，之后，先后又有ZA-90、ZA-92^[159]、ZA-94和HAT-095^[160]、HAT-096等牌号催化剂工业应用成功；其中ZA-92、ZA-94达到目前国外同类催化剂先进水平，而HAT-095和HAT-096为目前国际领先水平。

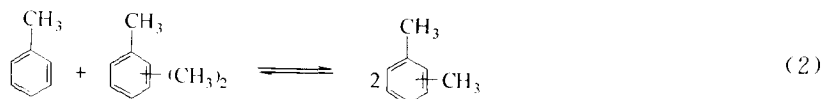
(二) 催化反应及反应机理

1. 主反应和副反应

甲苯歧化反应：



烷基转移反应：



副反应：甲苯加氢脱烷基反应生成苯和甲烷，甲苯加氢脱烷基反应生成甲苯和乙烷或乙苯和甲烷，丙苯加氢脱烷基反应生成苯和丙烷，三甲苯歧化反应生成二甲苯和四甲苯。此外，还发生芳烃裂解生成烷烃和环烷烃，茚满或芳烃缩合生成稠环芳烃（焦）等副反应。

反应特点：

(1) 歧化与烷基转移的主反应为不消耗氢和吸热量极微的反应；

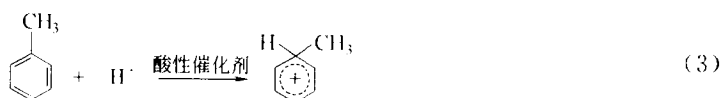
(2) 加氢脱烷基等副反应造成了氢气消耗，造成了反应放热，但因副反应小，反应过程总的氢耗低、放热量小，简单的绝热固定床反应器即可满足工业要求；

(3) 一分子甲苯与一分子三甲苯烷基转移生成二分子二甲苯，可最大限度地生产二甲苯。

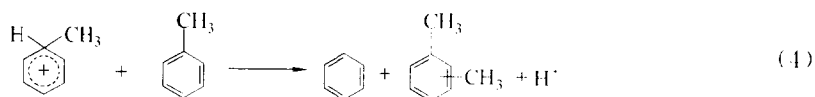
2. 反应机理

甲苯歧化与烷基转移反应是在固体酸催化剂存在下进行的，属于正碳离子反应机理。

正碳离子 R^+ 的形成：各种酸性催化剂能够提供 H^+ 质子，芳烃是对质子具有一定亲和力的弱碱，容易与 H^+ 质子亲和而形成正碳离子。



正碳离子的进一步反应：烷基芳烃正碳离子上的烷基转移到另一个烷基芳烃分子上去，变成烷基数比原来少一个的芳烃，而后者脱去质子生成烷基数比原来多一个的芳烃。



(三) 催化剂的生产

1. 活性组分和黏结剂

曾用作甲苯歧化与烷基转移研究的催化剂的有：①强酸性催化剂，例如， $\text{AlBr}_3\text{-HBr}$ 、 $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ 、 $\text{BF}_3\text{-HF}$ 等，反应约在 100°C 下进行，液相反应，转化率低，副反应多，设备腐蚀严重，未工业化；②无定型固体酸催化剂，主要有 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及氟化物改性的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 等，气固相反应，活性较高，但选择性差、寿命短，无法工业化；③沸石分子筛固体酸催化剂，主要有 X-沸石、Y-沸石、丝光沸石、ZSM 系列沸石和 β -沸石等，气固相反应，已工业化的有 Y-沸石、丝光沸石、ZSM-5 和 β -沸石。

用作固定床反应器的催化剂要有一定的形状和强度，而沸石分子筛黏结性能差，为了成型并达到足够的强度，须加入黏结剂。常用作歧化催化剂黏结剂的是氧化铝或氧化硅。氧化铝可以是各种含水氧化铝或氧化铝凝胶，氧化硅可以是硅溶胶或硅凝胶。

2. 催化剂的结构组成

甲苯歧化与烷基转移工业催化剂所用沸石的结构特点如表 6-36。

表 6-36 几种沸石的结构特点

沸石	元环数	孔尺寸/ \AA	沸石	元环数	孔尺寸/ \AA
ZSM-5	10	5.5 × 5.6	丝光沸石	12	6.5 × 7.0
	10	5.1 × 5.5		8	2.6 × 5.7
Y 沸石	12	7.4	β -沸石	12	7.6 × 6.4
	12	7.4 × 6.5		12	5.5 × 5.5

注： $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ 。

3. 催化剂的生产

(1) 丝光沸石催化剂的生产

① 工艺流程 丝光沸石催化剂生产工艺与其他分子筛催化剂相似，主要工序包括沸石分子筛合成、离子交换、催化剂成型、焙烧与活化。上海石油化工研究院 ZA-催化剂生产工艺流程如图 6-22。

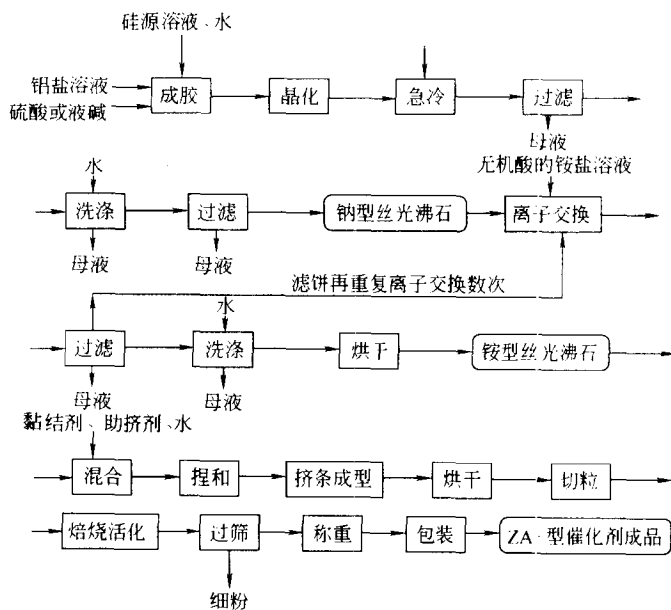


图 6-22 ZA-甲苯歧化与烷基转移催化剂生产工艺流程

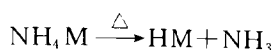
钠型丝光沸石 (NaM) 合成：硅源溶液、铝盐溶液、硫酸或液碱（氢氧化钠）、水按一定配比在搅拌情况下成胶，接着在密闭的晶化釜中加热至一定温度，恒温若干小时，在自生压力下水热合成 NaM，再经急冷、过滤、水洗得到 NaM 滤饼，NaM 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 15~30。

NaM 的离子交换：NaM 滤饼与离子交换溶液加至交换釜中，搅拌加热至 80~100℃，恒温 1~8h，进行离子交换，滤去母液，滤饼再重复交换数次，然后过滤、水洗、烘干得到 Na^+ 低于 0.2% 的铵型丝光沸石 (NH_4M)。离子交换反应原理如下：



挤条成型： NH_4M 与黏结剂、助剂等充分捏合，挤条成型，然后经 100~120℃ 烘干切粒。

焙烧与活化：切粒后的催化剂通过焙烧活化炉，空气氛中 450~600℃ 停留 2~10h，将 NH_4M 转变为氢型丝光沸石 (HM)。反应原理如下：



② 关键设备 晶化釜，带搅拌装置的不锈钢受压容器，设计压力 2.5MPa，工作温度 250℃。

(2) ZSM-5 催化剂的生产 一般的 ZSM-5 甲苯歧化催化剂生产工艺与丝光沸石催化剂基本相同，主要工序包括：晶化合成钠型 ZSM-5 沸石，离子交换成 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ 、再

离子交换（或浸渍）载上 Ni²⁺ 改性、成型、焙烧与活化。但这类催化剂未能选择性地生成对二甲苯。

选择歧化制对二甲苯催化剂的制法多见于专利上，其工业生产方法属于高度商业秘密。据称，其关键是 ZSM-5 沸石催化剂经过结焦预处理，堵塞了沸石的部分孔道，或者 ZSM-5 沸石的硅改性处理，减小了孔道尺寸，提高了对二甲苯的选择性。

（四）催化剂的工业应用及质量指标

1. 催化剂规格

见表 6-37。

表 6-37 上海石化院 ZA-、HAT-歧化与烷基转移催化剂规格

催化剂牌号	ZA-90	ZA-92	ZA-94	HAT-095
主要化学组分	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃
助催化剂	无	无	无	有
X 衍射	丝光沸石	丝光沸石	丝光沸石	丝光沸石
外观	白色圆柱状颗粒	白色圆柱状颗粒	白色圆柱状颗粒	白色圆柱状颗粒
堆积密度/(g/mL)	0.65~0.75	0.65~0.75	0.65~0.75	0.65~0.75
直径/mm	1.6~1.8	1.6~1.8	1.6~1.8	1.6~1.8
长度/mm	3~10	3~10	3~10	3~10
压碎强度/(N/cm)	>100	>100	>100	>100

2. 催化剂应用条件和使用性能

见表 6-38。

表 6-38 ZA-、HAT-催化剂应用条件和性能

催化剂牌号	ZA-90	ZA-92	ZA-94	HAT-095
反应温度/℃	375~480	360~480	360~480	350~460
反应压力/MPa	2.0~3.2	2.0~3.2	2.0~3.2	2.0~3.2
空速(WHSV)/h ⁻¹	0.9~1.2	0.9~1.2	0.9~1.2	0.9~1.5
氢烃摩尔比, ≥	8.0	6.7	6.7	6.0
甲苯/C ₉ A(质量)	65/35	60/40	60/40	60/40
转化率(摩尔分数)/%	40~42	40~42	42~44	45
选择性(摩尔分数)/%	96.5	96.5	96.5	95.0
再生周期/月	12	24	24	24
催化剂寿命/月	36	48	48	48

某厂使用 HAT-095，反应器进口原料含 C₁₀A 2.5%~3.5%，三年未再生。

（五）催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装卸

歧化与烷基转移工艺采用绝热轴向或径向固定床反应器。结构简单，催化剂装卸方便。

2. 催化剂使用的开工方法

以 Tatoray 工艺为例，采用丝光沸石催化剂，其开工方法比较简单：先进行氮气置换、氢气置换和气密试验，建立氢循环，反应器升温，催化剂脱水；然后，投入甲苯原料；再调整温度、空速、原料甲苯与 C₉A 比例等，使达到预定的转化率。

注意：投料初期容易出现“飞温”和“耗氢严重”的现象，故应按专利商提供的方案开工。

3. 催化剂的再生

工业上大都采用原位烧焦方法再生，催化剂不卸下，原位放在反应器内，控制再生温度

和压力，通入低氧含量的氮气流烧焦再生。

4. 催化剂的安全使用与保护

以 ZA-催化剂及 HAT-催化剂为例。

(1) 催化剂安全数据，见表 6-39。

表 6-39 ZA-、HAT-催化剂安全数据

可溶性	不溶于水	稳定性	稳定
气 味	无	免于接触条件	无
燃烧性能	不可燃	分解危害性	无
爆炸性能	不爆炸	聚合危害性	无

(2) 催化剂保护与使用

① 包装、储运：铁桶包装，存放于通风干燥处，储运中谨防散包，避免受潮。

② 使用中应注意：催化剂的装填、开工和运转按照专利商提供的方法进行。反应原料应符合规格，C₉A、C₁₀A 含量过高，水、茚满等杂质过高会缩短运转周期。如循环氢中断后需立即切断甲苯和 C₉A 进料，避免催化剂迅速失活。反应温度、空速和转化率过高，氢烃比过低也会加速催化剂失活。如原料供应不足或市场销售不畅，需要降低空速时，应降低反应温度使转化率在原定水平上，或在较低转化率下运转，这有利于延长运转周期。

5. 废催化剂处理

未反应过的或再生过的催化剂无毒、无味、无燃烧爆炸危险，可作填坑、铺路之用。已使用过、但未经再生的催化剂应按国家有关三废处理条例处理。

(六) 工业催化剂简介

我国引进多套大型芳烃联合装置，其中上海石化一期甲苯歧化与烷基转移采用 T-81 催化剂，其他装置均采用 TA 系列催化剂。目前凡已更换催化剂的引进装置都已采用上海石油化工研究院开发的 ZA 型或 HAT 型催化剂。国内外有关催化剂的概况见表 6-40。

表 6-40 丝光沸石甲苯歧化与烷基转移工业催化剂

专 利 商	催化剂牌号	形状	主要化学成分	助催化剂	工业化年份
日本东丽公司	TA-81	小球	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		1969
美国 UOP	TA-2	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		20 世纪 70 年代末
美国 UOP	TA-3	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		20 世纪 80 年代初
美国 UOP	TA-4	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		20 世纪 90 年代初
上海石化院	ZA-3	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		1987
上海石化院	ZA-90	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		1992
上海石化院	ZA-92	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		1994
上海石化院	ZA-94	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃		1995
上海石化院	HAT-095	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	有	1996
上海石化院	HAT-096	条状	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	有	1998

据了解，目前 TA-81、TA-2、TA-3、ZA-3、ZA-90 等牌号催化剂已被淘汰。

三、二甲苯临氢异构化

(一) 前言

由于聚酯工业的发展，促进了对二甲苯的需求迅速增长。1997 年全球对二甲苯需求量

为 13 401kt, 比 1996 年增长 17.5%, 1998 年又达 13 753kt^[165]。

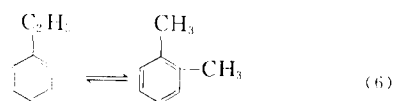
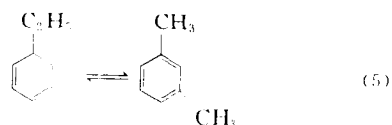
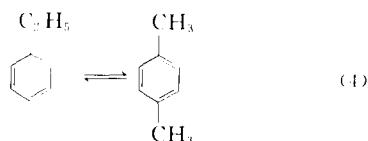
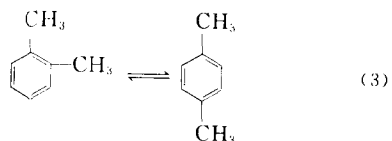
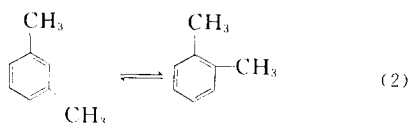
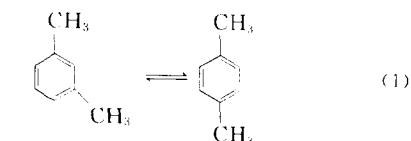
从重整油和裂解汽油得的 C₈ 馏分中对二甲苯和邻二甲苯比例不到二甲苯异构体总量的一半, 而且还含有较大比例的乙苯。为此, 工业上采用异构反应来生产所需对二甲苯和邻二甲苯。其主要工艺及所用催化剂为: Enghald 公司的 Octafining 工艺, 催化剂牌号为 U-750, UOP 公司开发的 Isomer 法及日本东丽公司的 Isolene-II, 催化剂牌号为 I-5、I-9 及 T-12; Mobil 公司采用 ZSM-5 为催化剂的 MHAI 工艺等^[165]。

目前, 由石油化工科学研究院开发的 SKI 系列二甲苯异构化催化剂已用于国内所有二甲苯异构化装置, 具有优良的稳定性和选择性, 催化剂再生周期可达 5~8 年。由于选择性优于引进催化剂, 对二甲苯总收率增加较多, 为企业带来显著的经济效益^[166-168]。

(二) 催化反应及反应机理

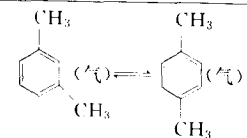
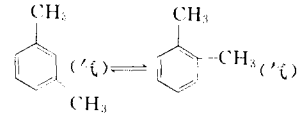
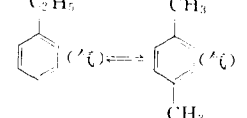
1. 主反应和副反应^[169]

C₈ 芳烃异构化时, 可能进行的异构化反应为:



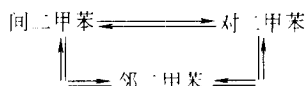
但独立反应只有三个, 其中两个是二甲苯的异构化反应, 一个是乙苯与二甲苯之间的异构化反应。表 6-41 是所选的是三个独立反应的 $\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ 、 $\Delta G^\circ_{298\text{K}}$ 和 $K_{P_{298\text{K}}}$ 值。

表 6-41 C₈ 芳烃异构化反应的热效应及平衡常数

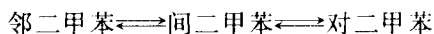
反 应	$\Delta H^\circ_{298\text{K}} / (\text{J/mol})$	$\Delta G^\circ_{298\text{K}} / (\text{J/mol})$	$K_{P_{298\text{K}}}$
	711.6	2 260	0.402
	1 758	3 213	0.272
	-11 846	-9 460	45.42

2. 催化反应动力学

二甲苯异构化有两种不同的反应图式^[169]。第一种是三种异构化的相互转化, 即



第二种，一个反应是连串反应，即



对于非均相催化异构化反应，反应速率由表面反应所控制，其动力学规律与单吸附位反应机理相符合，异构化反应速率方程为：

$$r_{\text{异构}} = \frac{k'}{1 + K_A P_A} \left(P_A - \frac{P_B}{K_P} \right)$$

式中 P_A —— 间二甲苯分压；

P_B —— 对位或邻位二甲苯分压；

K_A —— 间二甲苯在催化剂表面吸附系数；

K_P —— 气相异构化平衡常数；

k' —— 间二甲苯异构化的反应速率常数。

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上间二甲苯异构化的 k' 值见表 6-42。在 $\text{Ni-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的临氢异构化动力学规律也基本相似。实际上二甲苯异构化过程中甲基绕苯环的移动只能移至相邻的一个碳原子上。

表 6-42 间二甲苯异构化的 k' 值

温度/K	$k' \times 10^3$ (间→对)	$k' \times 10^3$ (间→邻)
700	0.0263	0.0180
800	0.118	0.089
900	0.4973	0.334

3. 催化反应机理探讨

在贵金属型双功能催化剂上均相二甲苯异构化，其基本反应可用下述反应网络来描述，见图 6-23。

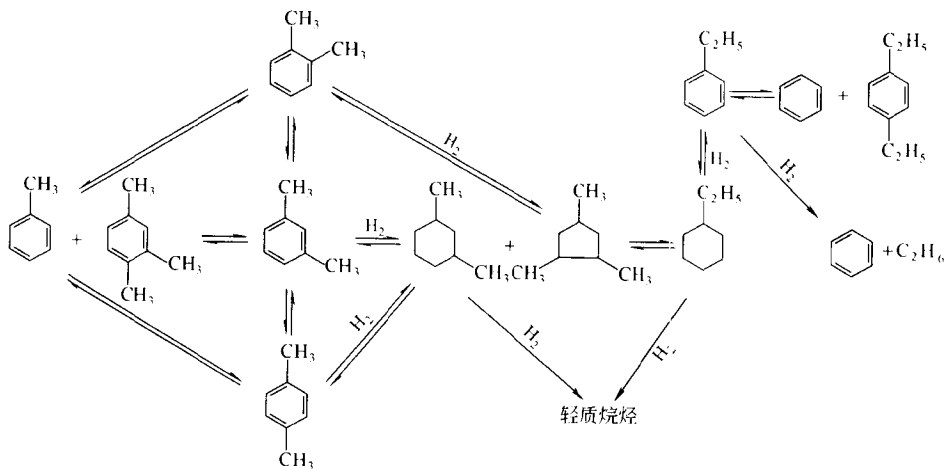


图 6-23 二甲苯异构化反应网络

这类催化剂既能提供酸式功能，又具有加氢脱氢功能，故此法除二甲苯异构体能相互转化外，尚能将乙苯转化为二甲苯，乙苯经加氢生成乙基环己烷，再异构化为二基环己烷，脱氢即得到二甲苯。 C_8 环烷烃是乙苯转化为二甲苯的中间物，为保持一定的乙苯转化率，则需要一定浓度的 C_8 环烷， C_8 环烷量与操作条件有关，高压有利于加氢生产 C_8 环烷，高温有利于 C_8 环烷脱氢生产二甲苯。反应过程还发生歧化、脱烷基和开环裂解等副反应。

(三) 催化剂的生产

常用二甲苯异构化催化剂有贵金属和非贵金属两大类。它们都具有较高的活性和选择性，对歧化、芳烃破裂和焦生成的倾向都小。因此催化剂不需经常再生，寿命长。它们的差别在于前者能使乙苯异构化而后者则不能。贵金属催化剂由铂载于固体酸载体上制成。铂系催化剂为多功能催化剂，它既有加氢功能，又有较高功能。贵金属虽然价格贵，然而因乙苯也参与异构化，不仅 C_8 芳烃总收率高，并可最大限度生成对二甲苯，而且省去了乙苯的分离费用，所以仍是目前实际上采用最多的技术路线。

由石油化工科学研究院开发和生产的SKI-400-40是以铂为加氢脱氢组元，氢型丝光沸石和ZSM-5沸石为酸性组成的双功能催化剂，其制备过程如图6-24所示^[172]。

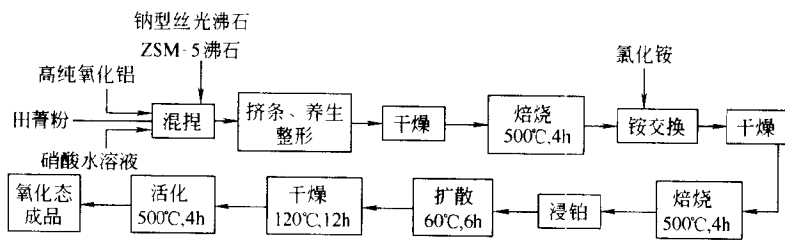


图 6-24 SKI-400-40 催化剂制备工艺流程示意图

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

SKI系列催化剂的质量控制指标及工业应用数据分别见表6-43和表6-44。

表 6-43 SKI 催化剂质量指标

项 目	数 据	项 目	数 据
组成	Pt/Al ₂ O ₃ -沸石	堆积密度/(g/cm ³)	0.65~0.75
直径/mm	1.6	强度/(N/cm)	58.8
长度/mm	2~8		

表 6-44 SKI 系列催化剂工业运转结果

催 化 剂	SKI-300	SKI-400	参比剂 C
温度/°C	387	383	395~397
压力/MPa	1.177	1.167	1.098~1.265
空速/h ⁻¹	3.1	2.7	2.4~2.8
氢烃摩尔比	5.6	5	6
对二甲苯/二甲苯	21.3	21.7	19.3~21.8
对二甲苯收率/%	84.2	>84.2	~81.5

(五) 催化剂的使用技术

下面以上海石油化工总厂 C₈ 芳烃临氢异构化装置为例, 说明 SKI 催化剂使用技术^[26]。

(1) 装填 异构化反应器为径向反应器, 催化剂分为主床层、密封层和坍塌层, 各层装填情况如表 6-45 所示。

表 6-45 反应器内催化剂装填情况

催化剂	主床层		密封层		坍塌层		总质量/t
	体积/m ³	质量/t	体积/m ³	质量/t	体积/m ³	质量/t	
SKI-100	46.690	32.944	4.497	2.980	6.148	4.676	40.00

(2) 清扫 当废催化剂卸出后, 用含 1%~4% 氧气的氮气进行清扫, 直至烃类及 HCl 为 0。之后再用刷子和吸尘器除去反应器壁的颗粒粉尘, 直至有金属光泽出现为止。

(3) 脱水 新鲜催化剂为氧化态型, 需要在氢气流中将氧化铂还原成金属铂才有活性。为防止催化剂的吸附水在还原过程中晶粒长大, 影响活性, 还原前还必须进行脱水干燥。采用氧-氮混合气在高温 (450℃) 下循环, 可脱除催化剂的吸附水。催化剂吸水量约为总量的 1.27%。

(4) 还原 干燥结束降至常温, 先用氮气置换至氧含量小于 0.5%, 再用 H₂ 置换至氮气含量小于 0.5%, 即可升温进行催化剂还原。还原用制氢装置生产的高纯度不含 HCl 的 H₂。还原结束降温至 370℃, 压力升至 1.1MPa。

(5) 再生 采用低氧浓度的氮气和空气混合后, 在 350℃、400℃、450℃ 下分段烧焦的方法再生。再生时需控制床层出口与进口温差不超过 10℃。燃烧层最高温度不超过 450℃, 直至尾气中无二氧化碳为止。再生好的催化剂通氢气还原, 以进行下周期的运转。

(六) 工业催化剂简介

国内外主要二甲苯异构化催化剂的牌号、生产厂商见表 6-46^[168,171]。

表 6-46 国内外主要催化剂牌号及用途

厂商名称	催化剂牌号	主要特点	用途	载体	活性组分
Acreeon/Ptocalyse	0750	二甲苯异构化	原料: C ₈ 芳烃 产品: 对、邻二甲苯	专利	Pt
印度石油化学公司	Encilite-501	以分子筛为原料、高稳定床	原料: C ₈ 重整油 产品: 对、邻二甲苯	专利	分子筛
Katalcuna 公司	8831	二甲苯异构化	原料: C ₈ 芳烃 产品: 对、邻二甲苯	Al ₂ O ₃ /分子筛	Pt 分子筛
	8835	二甲苯异构化 + 高乙苯脱氢活性	原料: C ₈ 芳烃 产品: 对、邻二甲苯	Al ₂ O ₃ /分子筛	Pt 分子筛
联合催化剂公司 (UCD)	Isoxyl	二甲苯异构化	原料: 芳烃 产品: 对、邻二甲苯	Al ₂ O ₃ /分子筛	Pt
UOP	I-9	高活性和选择性	原料: 混合二甲苯 产品: 对、邻二甲苯	专利	Pt
	I-100	高活性和选择性	原料: 乙苯 产品: 对、邻二甲苯	专利	Pt
中石化石油化工科学研究院	SKI	二甲苯异构化	原料: 混合二甲苯 产品: 对、邻二甲苯	γ-Al ₂ O ₃ 及分子筛	Pt

四、苯制己内酰胺

(一) 前言

己内酰胺作为聚酰胺 6 的单体，是一种重要的石油化工产品。它用于加工聚己内酰胺纤维、聚酰胺工程塑料、聚酰胺薄膜，广泛用于工业、农业、军工和人民日常生活。

工业上己内酰胺生产的原料路线有苯（环己烷）、苯酚（异丙苯）、甲苯和丁二烯。其中以苯法为主，苯酚法也占有一定比重，甲苯法甚少，丁二烯法即将投入工业化。

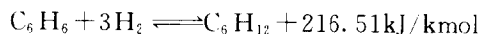
我国己内酰胺技术研究始于 1959 年。20 世纪 70 年代建成多套中小型装置。20 世纪 90 年代鹰山石油化工厂和南京东方化工有限公司分别引进 50kt/a 工业装置。

通过多年的研究开发和引进技术消化吸收，我国已开发成功苯加氢、环己烷氧化、环己醇脱氢和氨氧化等一系列催化剂，并在工业装置得到应用。同时对苯部分加氢、环己酮氨氧化肟化、高效环己烷氧化和气相贝克曼重排等过程用催化剂也做了大量开发研究工作。

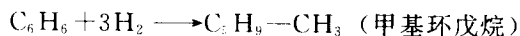
(二) 苯加氢制环己烷

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 苯分子在一定的温度、压力下，通过催化剂的作用与氢分子发生加成反应，生成环己烷，同时放出大量的热。这是一个强放热反应，根据化学热力学的计算，在 473K 以下，该反应基本上向右进行。苯加氢制环己烷的反应方程式为^[172]：



同时伴有副反应：



(2) 催化反应动力学和反应机理 工业生产中苯完全加氢有气相和液相之分。前者以 Ni/Al₂O₃ 为催化剂，后者以均相镍为催化剂。在国产 Ni/Al₂O₃ 催化剂上进行了气相苯加氢反应动力学研究表明，在催化剂上存在两种活性中心：一类能吸附苯和各种中间化合物，但对产物环己烷吸附极少，可以认为不吸附；另一类能吸附氢。这两类活性中心彼此相邻分布，苯的吸附呈分子状态，氢的吸附则离解为原子。反应过程的控制步骤是在催化剂表面上吸附的苯和吸附的氢进行表面化学反应，即第一个氢原子加到苯环上的第一步^[173]。

化学动力学方程可简化为：

$$r = K \frac{p_B \sqrt{p_H}}{1 + b_B p_B}$$

式中 K 反应速度常数；

b_B 苯的吸附平衡常数，MPa⁻¹；

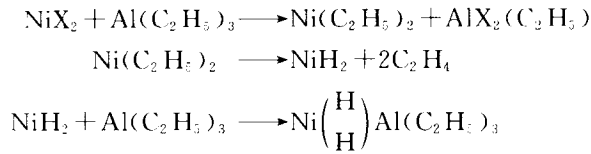
p_B 苯的分压，MPa；

p_H 氢的分压，MPa。

不同作者对苯在 Ni/Al₂O₃ 催化剂加氢提出的动力学方程因反应条件和催化剂性能的差异而各有不同^[174,175]。

苯加氢制己内酰胺的均相催化剂主要是以镍和钴为基础的齐格勒催化剂。一般用 Al(C₂H₅)₃ 与过渡金属镍盐或钴盐进行络合制得，催化剂为深黑色或深棕色的液体。均相镍催化剂既不是自然性的，也不是顺磁性的，在超离心分离时也不产生固体。好像液体中含有

通过配位到铝上而稳定的金属氢化物物种。镍和钴的络合物可能是按下列反应顺序而产生的^[176]：



2. 催化剂的生产

(1) 催化剂的活性组分选择 苯加氢反应采用的催化剂主体为 Pt、Pd、Ni、Ru 和 Co 等几种过渡金属。过渡金属以 d 轨道为特征，与催化加氢反应有密切的关系。这些金属都能有效地吸附氢，并与之形成共价键。催化作用的好坏与此共价键的强弱密切相关。过强，则形成稳定的氢化物，难于起催化作用；过弱，不足以干扰吸附分子的电子结构，也无法起到催化作用。适当的键合强度是提供催化作用的条件。对苯加氢反应而言，这些金属催化剂的加氢活性有如下规律，从周期表的位置上看，第 VIII 族过渡金属的活性顺序是 $4d > 5d > 3d$ 。Ni 或 Pd 在室温下就有相当高的烯烃加氢活性，然而，要使苯加氢，镍催化剂至少要在 50°C 以上温度反应，钯催化剂则需在 100°C 以上反应^[173]。

目前苯加氢仍是世界上生产环己烷的主要方法。常用的催化剂是 Ni、Pt、Pd，这些催化剂可以负载在 Al_2O_3 载体上，也可直接使用，如醋酸镍等^[177]。辽阳石化化纤公司与鹰山石油化工厂生产的 HC-402-2 型苯加氢均相催化剂组成是主催化剂为异辛酸镍，助催化剂为三乙基铝，调节剂为异辛酸与水。与法国 HC-102 型均相催化剂相近^[168,169]。

美国 UOP 公司 LD-143 型苯加氢催化剂以及南化催化剂厂生产的 NCG 型、0501 型苯加氢催化剂均是固相催化剂，用于气相加氢，主要成分为载有镍的高纯度氧化铝。南京化工公司催化剂还生产一种以 Pt 为主活性元素、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的苯加氢固相催化剂。

(2) 苯加氢均相催化剂的生产^[180~182]

① 工艺流程见图 6-25。

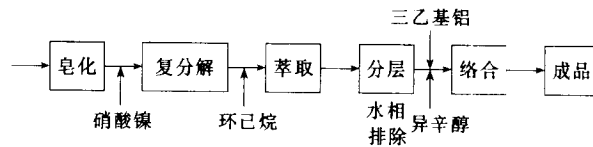


图 6-25 均相催化剂生产流程示意图

② 原料要求与消耗定额见表 6-47。

表 6-47 均相催化剂原料要求与消耗定额表

原料名称	规格	消耗定额/(kg/t)
异辛酸(2-乙基己酸)	纯度 $\geq 98\%$	90
硝酸镍	工业级	90
30%烧碱	工业级	85
三乙基铝	外观:清晰透明,总铝质量分数: $\geq 23\%$, 乙烷体积分数: $\geq 92\%$,纯度: $\geq 97\%$	130
异辛醇(2-乙基己醇)	化学试剂	15
环己烷	工业级	790

③ 制备的工艺参数如下。

铝镍比：3.8；醇镍比：0.4；反应温度：40~60℃；反应时间：30~50min；反应压力：0.06MPa；老化时间：24小时。

④ 关键设备 成盐釜、络合釜。

(3) 苯加氢固相催化剂生产 NCG 型 Ni/Al₂O₃ 苯加氢催化剂制备工艺，见图 6-26。

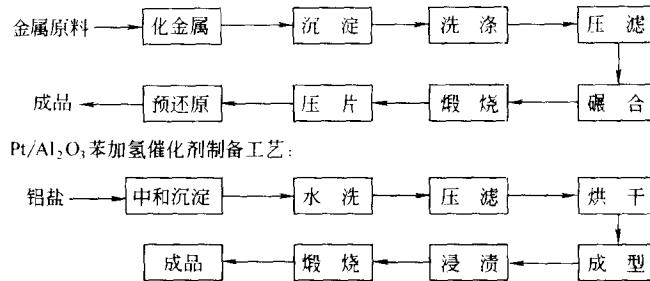


图 6-26 固相催化剂生产流程示意图

3. 催化剂的工业应用及质量指标

见表 6-48。

表 6-48 苯加氢催化剂规格

牌 号	HC-402-2	LD-143
生产厂商	辽阳石油化纤公司、鹰山石化厂	UOP 公司
外 观	黑色均匀液体	球形 $\phi 2 \sim 4\text{mm}$
含镍量(质量分数)	$\geq 1.6\%$	14.9%
密度(20℃)	0.82~0.83g/cm ³	0.83g/cm ³
参 数	初馏点: 不小于 76℃ 沸点: 80.1℃ 凝固点: 不大于 5℃ 转化率(10 小时): $\geq 99.5\%$ 选择性(10 小时): $\geq 99.8\%$	比表面=210m ² /g 孔容=0.40cm ³ /g 抗碎强度: 5kg

催化剂应用的条件如下。

反应温度：180~230℃；反应压力：2.6MPa；

原料限制：原料中 $\text{H}_2\text{O} \leq 300 \times 10^{-6}$ ， $\text{S} + \text{Cl} \leq 1 \times 10^{-6}$ ， $\text{CO} \leq 10 \times 10^{-6}$ 。

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出 ①均相催化剂向系统加入使用计量泵，卸出废催化剂从反应器底部卸料阀放；②固相苯加氢催化剂加入列管式反应器的列管中时，应同时加入适量的铝粒或失活的废催化剂作为稀释剂，以减少单位体积中催化剂浓度。卸出固相苯加氢催化剂时，应先用贫氧钝化，钝化合格后方可卸出。

(2) 催化剂使用的开工方法 ①均相催化剂的开工，先开催化剂泵向系统加入所需量的催化剂。以后，根据工艺运行情况进行补加；②固相催化剂在投入使用前，必须先活化，活化在氢气流中进行，流量宜大。先由常温以 30℃/h 的速度升温到 100℃，恒温 4h，再由 100℃以 20℃/h 速度升温至 170℃，恒温 12 小时，再以 20℃/h 速度降温。

(3) 催化剂的安全使用与保护 苯加氢所用镍系催化剂的主要毒物是周期表中ⅤA族(氮、磷、砷、锑)和Ⅷ族(氧、硫、硒、磷)的非金属化合物,以及d电子层中至少含5个电子的金属离子。催化剂在试验中催化剂在使用中一定要严格控制原料的纯度,严防催化剂中毒,储存均相催化剂时要用氮封。固相催化剂在保存和装填时要避免粉碎,以免降低机械强度和增大阻力。

5. 工业催化剂简介

均相苯加氢催化剂的生产厂家国内有辽阳化纤总公司研究院和鹰山石油化工厂研究所(催化剂牌号 HC-402-2),国外典型厂家有法国石油科学院(IFP, 催化剂牌号 HC-102)。

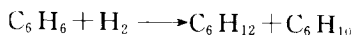
固相催化剂国内有南京化学工业公司催化剂厂生产的 0501、0801、NCG 等型号催化剂,国外有美国环球油品公司(UOP)生产的 LD143 型催化剂等。

目前,国内几套较大的苯加氢装置使用的催化剂中均相催化剂和非均相催化剂各占50%左右。中国石油化工总公司鹰山石油化工厂和辽阳化纤总公司化四厂使用均相催化剂 HC-402-2;中国石油化工总公司南京东方化工有限公司和岳阳石油化工厂总厂使用固相催化剂 NGG。

(三) 苯部分加氢制备环己烯催化剂

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 苯在钌催化剂作用下发生催化加氢反应产生环己烯。反应式为:



(2) 催化反应机理探讨 苯加氢反应机理可用图 6-27 表示^[183]。

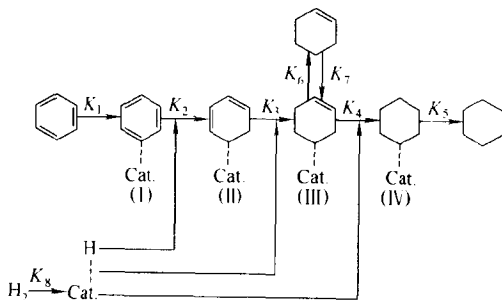


图 6-27 苯加氢反应机理

由图 6-27 可见,苯加氢反应可分为吸附、化学转化和解吸三个阶段。原料苯和氢气先被催化剂吸附到表面,然后连续进行加氢反应。 K_1 、 K_7 、 K_6 分别代表苯、环己烯和氢气的吸附速率; K_2 、 K_3 、 K_4 表示分步氧化速率; K_5 和 K_6 分别表示环己烷和环己烯从催化剂表面的解吸速率。在各步反应中,对环己烯产率有直接影响的是 K_4 、 K_6 和 K_7 。为提高环己烯的产率,必须抑制环己烯加氢生成环己烷的反应 K_4 和环己烯再吸附反应 K_7 ,促进环己烯脱附反应 K_6 。合适的助催化剂、载体、配制方法和残留氯有助于降低催化剂和环己烯的亲合性,结果抑制了 K_4 和 K_7 ,促进了 K_6 。溶剂水的竞争吸附具有从催化剂上赶走环己烯的作用,有利于提高环己烯的选择性。

2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 苯部分加氢催化剂的活性组分为金属钌,但制备催化剂时,如果使用金属钌粉末,得到的催化剂对环己烯的选择性很差。若使用 $RuCl_3$ 作原料,

经煅烧并在氢气流中活化，可得到较高的活性和环己烯选择性的产品。

催化剂载体宜选择亲水性物质。在负载型钌催化剂中，K、Fe、Co、Cu 等元素作为助催化剂，可明显提高催化剂的活性和选择性。Fe、Co 等过渡金属元素的助催化作用较强，这是由于它们都具有 d 轨道，可与环己烯产生很强的作用力，能从 Ru 催化剂上夺取环己烯。同时加入两种元素作助催化剂，比单独使用一种元素具有更明显的效果。

适当的添加剂，如氢氧化钾、硫酸钴、硫酸亚铅等，可明显提高环己烯产率。在反应温度 170℃，反应压力 4MPa 下，硫酸钴的加入可使 Ru/Al₂O₃ 催化剂的环己烯产率从 10.3% 提高到 29.7%，环己烯选择性从 19.6% 提高到 58.4%。

(2) 催化剂的结构组成及物化性质 工业用苯部分加氢催化剂通常是以钌为主催化剂以锌为助催化剂，以金属氧化物或氢氧化物如 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂。促进剂为锌化合物为添加剂。催化剂外观为黑色粉末状。

(3) 催化剂的生产 钌催化剂常规制备方法有浸渍法、离子交换法和沉淀法。用常规方法制备钌催化剂，为在使用时提高环己烯收率，经常添加无机添加剂。但无机添加剂容易腐蚀设备且使催化剂寿命变短。日本已开发出一种在不使用腐蚀性添加剂的单纯体系中仍能保持较高环己烯收率的 Ru 催化剂的制备方法——化学法混合法。化学混合法制备流程如图 6-28 所示^[184]。

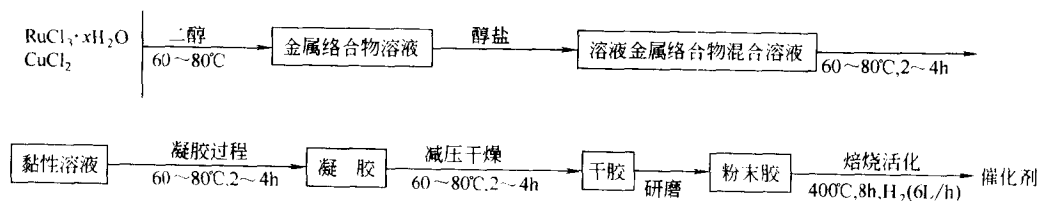


图 6-28 钌催化剂生产流程示意图

3. 催化剂的工业应用及质量指标

日本旭化成公司苯不完全加氢工艺：水为连续相，油为分散相，反应温度 120~180℃，反应压力 3~7MPa。其中催化剂消耗约为每千克环己醇耗 2.9mg 催化剂。

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出 使用泵将配制好的催化剂与苯悬浮液打入系统，卸出时将反应器底部放料阀打开即可。

(2) 催化剂使用的开工方法 因催化剂为活化态出厂，可直接使用。

(3) 催化剂的再生 使用一套烛芯或过滤分离装置，将催化剂从产物中分离出来并再生。

(4) 催化剂的安全使用与保护 应储存于阴凉干燥处，防止日晒雨淋和受潮，避免碰撞。

5. 工业催化剂简介

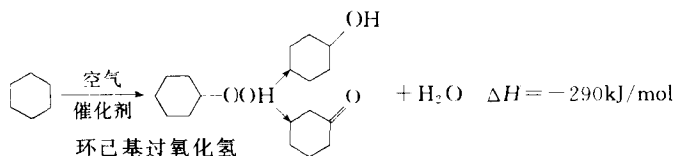
苯部分加氢生产环己烯的催化剂日本旭化成公司生产，使用该催化剂苯转化率可达 40%~50%，环己烯选择性可达 80%。

国内河南省平顶山神马集团引进日本旭化成苯部分加氢装置已于 1998 年投产。该装置使用从旭化成引进的 Ru/C 催化剂。

(四) 环己烷氧化制环己醇和环己酮

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应



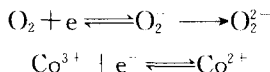
(2) 催化反应动力学^[185]

$$r = C \times C_1 \times (2e^{-5} \times C_2 + 1.5e^{-3}) \times e^{(25 + 9400/T)}$$

式中, C 为环己基过氧化氢质量分数, %; C_1 为反应器中水相体积, %; C_2 为水相碱度, meq/g; T 为绝对温度, K。

(3) 催化反应机理^[185]

① 氧和金属络合物的反应 反应按单电子步骤进行:

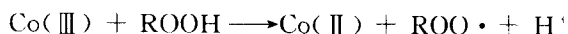


钴、锰合铬盐络合物均可作为环己烷氧化催化剂。

烷基氢过氧化物与钴离子的两种催化反应特别重要。一种反应是钴(II)通过形成络合物而氧化,在这个络合物中,氢过氧化物成为钴离子上的配位体:

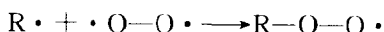


络合以后,电子从钴转移到氧上,削弱 O—O 键,便于打开络合物,并生成活泼的烷氧基。另一种反应是还原 Co(III),随之形成比较稳定的烷基过氧自由基:



这些反应的氧化电位几乎是相等的,因此,这两个过程在溶剂中同时发生。钴在两种氧化态之间快速往复使 ROOH 催化断裂成引发烷氧化的自由基。

② O_2 与烷烃的反应 多数烷烃与氧反应的速度特别慢,除非存在自由基引发剂。烷烃氧化的主要产物是氢过氧化物 ROOH,它可能是通过 O—O 分裂产生自由基的一个来源。金属离子 Co(II)可以用来催化分解 ROOH 并加速正常的自动氧化过程。金属离子在实际应用中攻击脂肪烃 C—H 键使其产生自由基。烷基自由基一旦生成,便与氧结合产生烷基过氧自由基:



环己烷氧化过程中,6个 C—H 键都是等同的。当环己烷上的一个氢原子被夺走而生成环己基自由基后,环己基自由基与 O_2 结合生成环己基过氧自由基。当环己基过氧自由基遇到环己烷时,夺取环己烷上的一个氢原子,生成环己基氢过氧化物,并再生一个环己基自由基,引发另一轮反应循环。

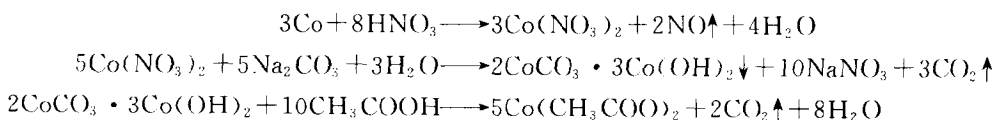
烷基氢过氧化物的分解可以通过以下几种键的断裂方式进行: O—O、O—H、C—C 和 C—H。这些键的断裂,有的是由金属离子催化的,有的是简单的自由基链过程,还有的是由金属离子引发的自由基链次序。金属离子的性质不同,反应的相对速度就不同。

2. 催化剂的生产

(1) 催化剂的结构组成及物化性质 醋酸钴的化学式为 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，相对分子质量为 249.08。

物理化学性质：红紫色单斜形结晶。密度 1.704 g/cm^3 。熔点 140°C （失去结晶水）。微有醋酸味。溶于水、乙醇、稀酸和脂类等。易潮解。遇强酸、强碱起分解反应。

(2) 催化剂的生产 以金属钴或氧化钴为原料，与硝酸（或硫酸）反应制取硝酸钴（或硫酸钴），再与碳酸钠（或碳酸氢铵）反应生成碱式碳酸钴，然后与醋酸反应，即得醋酸钴。反应式如下：



① 工艺流程 向反应釜中加入硝酸，再缓慢加入金属钴或氧化钴，并进行反应。调节 pH 值，水解除铁，过滤。向滤液中加入碳酸钠或碳酸氢钠溶液，生成碱式碳酸钴沉淀。用真空吸滤，脱离子水洗涤。用醋酸溶解滤饼，过滤、浓缩、冷却、结晶、离心干燥，即得醋酸钴成品。工艺流程见图 6-29^[236]

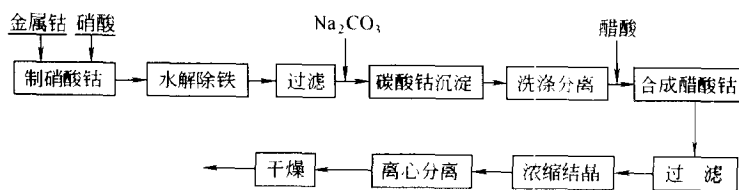


图 6-29 醋酸钴催化剂制备工艺流程

② 原料要求及消耗 见表 6-49。

表 6-49 醋酸钴生产原材料要求与消耗

原料名称	规格	消耗/(kg/t)
金属钴	$\text{Co} \geq 99.5\%$, $\text{Ni} \leq 0.4\%$	290
硝酸	工业品	70
碳酸钠	工业品	
醋酸	工业品	720

3. 催化剂的工业应用及质量指标

(1) 催化剂规格 见表 6-50。

表 6-50 醋酸钴质量标准 (HG/T 2032-91)

项 目	优 等 品	一 等 品	合 格 品
$\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量/%	≥ 99.0	≥ 98.0	≥ 97.0
杂质含量/% ≤			
水不溶物	0.02	0.02	0.02
氯化物	0.003	0.005	0.005
硫酸盐	0.01	0.01	0.01
Fe	0.001	0.001	0.001
Ni	0.20	0.20	0.20
Zn	0.03	0.04	0.04
重金属(以 Pb 计)	0.01	0.02	0.02
硫化铵不沉淀物(以 SO_4^{2-} 计)	0.30	0.40	0.50

(2) 催化剂应用的条件 分解反应温度, 85~95℃; 反应压力, 0.4MPa; 碱度, 1meq/kg; Co^{2+} 浓度, 1×10^{-6} 。

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填、开工和卸出方法 无特别要求。将其配置成溶液后, 直接用泵加入系统。一般用量极少, 随废液排除。

(2) 催化剂的再生 因用量少 (1×10^{-6} 左右), 且随废液排出, 难以回收, 一般不进行再生使用。

(3) 催化剂的安全使用与保护 应储存于阴凉干燥处, 防止日晒、雨淋和受潮。避免碰撞。

5. 工业催化剂简介

国内主要生产厂家有大连有机化工一厂、北京化工厂、大连渤海化工厂、金陵化工厂和上海试剂一厂等。国外产品有英国 Mechema 化学品公司的醋酸钴催化剂等。表 6-51 给出国内外同类产品的质量指标比较。

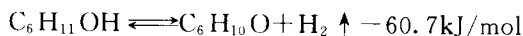
表 6-51 Mechema 化学品公司和大连有机化工一厂醋酸钴产品质量指标

指 标	Mechema 化学品公司产品	大连有机化工一厂 I 型产品
外观	红色晶体粉末	红色晶体粉末
相对分子质量	249.08	249.08
堆密度 (g/cm^3)	0.94	
相对密度	1.71	
Co 含量 / %	>23.5	
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含量 / %	>99.3	>99.0
Ni 含量 / %	<0.1	<0.20
Fe 含量 / %	<0.003	<0.001
Cu 含量 / %	<0.005	重金属(以 Pd 计) <0.01
Cl 含量 / %	<0.002	<0.003
SO_4 含量 / %	<0.01	<0.01
水不溶物含量 / %	<0.03	<0.02

(五) 环己醇脱氢制环己酮

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 环己醇在催化剂的存在下于 230~300℃ 温度下脱氢生成环己酮。其主反应式为^[189]:



$$k_p = \frac{p_{\text{酮}} \times p_{\text{H}_2}}{p_{\text{醇}}}$$

式中 k_p —— 反应平衡常数;

$p_{\text{酮}}$ —— 环己酮的分压, MPa;

p_{H_2} —— 氢气分压, MPa;

$p_{\text{醇}}$ —— 环己醇的分压, MPa。

主要副反应有脱水反应生成环己烯、深度脱氢反应生成环己烯酮以及环己酮的缩合反应等。

(2) 催化反应动力学 环己醇脱氢反应是一个吸热和体积增大的反应, 提高温度、降低

压力有利于提高平衡转化率。

催化脱氢是催化加氢的逆反应，实施催化脱氢时，既要考虑化学动力学因素，又要考虑热力学平衡。而两者均与温度和压力密切相关。脱氢的平衡常数 k_p 随温度的升高而增大。在脱氢反应中应首先考虑所需的平衡转化率，再针对催化剂和反应物考虑温度对主反应和副反应的动力学影响。

环己醇脱氢过程中，脱掉第一个氢原子较难，是反应的控制步骤。随后脱掉第二个氢较容易，因为它将形成 π 键结构。环己醇脱氢又是一个分子数增加的反应，降低压力有利于提高平衡转化率。设 x 是环己醇的平衡转化率，系统压力 P ，则反应达到平衡时，醇、酮和氢气的分压分别为 $(1-x)P/(1+x)$ 、 $xP/(1+x)$ 和 $xP/(1+x)$ 。代入下式可得：

$$x = \sqrt{\frac{k_p}{k_p + P}}$$

在温度一定下， k_p 是一个常数。从上式中可见， P 越小，平衡转化率越大。

(3) 催化反应机理 环己醇脱氢机理可随催化剂不同而不同，在金属催化剂上（如 Cu、Ag 等）的脱氢机理见有关文献^[185,186]。在金属氧化物上，环己醇按离子机理进行脱氢。

2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 醇脱氢催化剂有 ZnO、ZnO-CaCO₃、Zn-Cr、Zn-Fe、Zn-Fe-K 等 Zn 系催化剂和 Cu-Mg、Cu-Zn 等 Cu 系催化剂。Zn 系催化剂使用温度为 350~420℃，由于反应温度高，所以副产物增多，选择性下降。Cu-Zn 催化剂反应温度低（220~280℃），转化率高，选择性好，所以国内外大部分脱氢装置均使用该系催化剂。

(2) 催化剂的化学组成 见表 6-52。

表 6-52 几种常见环己醇脱氢催化剂化学组成^[189~190]

型 号		B205-1	B206	T2492
组分	CuO/%	≥39	34~41	40~41
	ZnO/%	≥39	34~41	44~50
	Al ₂ O ₃ /%	≥8	6.5~10.5	7.5~12.5
	石墨/%	2~3		2~3
	Cl/×10 ⁻⁶	≤100		≤100
	S/×10 ⁻⁶	≤200	≤150	≤400

(3) 催化剂的生产 环己醇脱氢催化剂常用的生产方法有两种，即共沉淀法与氨络合法。共沉淀法生产 Cu-Zn-Al 催化剂制备工艺见图 6-30^[191]。

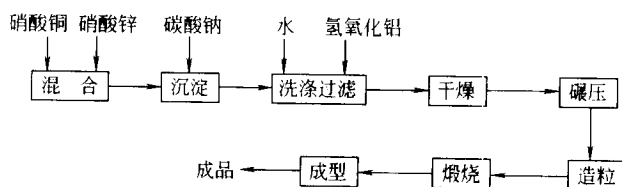


图 6-30 共沉淀法 Cu-Zn-Al 催化剂制备流程

3. 催化剂的工业应用

(1) 催化剂应用的条件 B205-1 型和 T-2492 型催化剂操作温度（℃）为 180~250，操

作压力 (MPa) 为 0.1~5.0。

(2) 使用性能 B205-1 型催化剂使用寿命为 2~4 年, 醇转化率为 48%~55%, 酮选择性为 98%~99%; T-2492 型催化剂使用寿命为 1~1.5 年, 醇转化率为 45%~50%, 酮选择性为 95%~98%。

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填 用 6~8 目筛网过滤除去运输过程中产生的粉末, 通过料斗将其装入催化剂列管。装完后, 用氮气吹扫列管, 用吸尘器清洁管板, 测量每根列管压力降, 不合格者重装。

(2) 催化剂的卸出 用空气将催化剂钝化, 控制钝化反应的温度, 待钝化完成, 温度降至 40℃ 时, 拆除反应器顶部、底部大盖, 用水淋湿催化剂, 防止自燃起火。将废催化剂的容器备好, 放在反应器底部。取下催化剂的支撑件, 用震动器将废催化剂从列管中震出。

(3) 催化剂的开工方法 使用前, 应先用低浓度的氢气 (0.1%) 对催化剂进行还原, 在整个升温还原过程中, 应遵循“提高还原反应温度就不提高配氢浓度, 提高配氢浓度就不提高还原反应温度”的原则, 避免反应剧烈使催化剂床层飞温引起微晶铜的烧结。测定进出反应器氢气浓度不再下降, 可认为活化结束。

(4) 催化剂的再生 当反应器床层压差增大, 可用氢气中配蒸汽的方法带料烧炭再生。

(5) 催化剂的安全使用与保护 应存放在干燥通风处, 严防潮湿和化学污染。运输过程中轻拿轻放, 避免滚动、撞击。

5. 工业催化剂简介

目前国内外普遍采用氮肥工业中应用的低温变换催化剂作环己醇脱氢催化剂。其中美国 United Catalyts Inc. 产 Cu-Zn 系 T2492 型催化剂的物化参数见表 6-53。

表 6-53 美国 United Catalyts Inc. 环己醇脱氢催化剂物化参数

催化剂型号:T-2492	化学组成/%	物理性质
催化剂形状:圆柱状 催化剂尺寸:1/4in×1/8in	CuO 40~44 ZnO 44~50 Al ₂ O ₃ 7.5~12.5 S ≤ 0.04 Cl < 0.01 C(石墨) 2~3 1000°F下烧失率 <7	堆密度 (kg·m ⁻³) 1201.4~1361.5 表面积 (m ² /g) 40~70 孔隙率(>29.2Å)/(mL/g) 0.2~0.3 破碎率(最小平均值) 9.1

注: 1in=25.4mm, °C = $\frac{5}{9}(\text{°F}-32)$ 。

国产低变催化剂 B202、B204、B205-1 和 B206 均与 T2492 属 Cu-Zn-Al 系催化剂, 均能满足环己醇脱氢工业条件要求, 其主要性能和质量指标详见表 6-54。

表 6-54 国产低变催化剂主要性能和质量指标

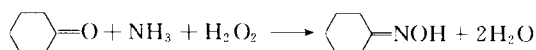
催化剂牌号	B205-1	B206
组分	Cu, Zn, Al	Cu, Zn, Al
制法	络合法	络合法
外形尺寸/mm	φ6×4~6	φ5×4.0~5.0

催化剂牌号	B205-1	B206
堆密度/(kg/L)	1.1~1.2	1.4~1.6
比表面/(m ² /g)	60~80	65~85
操作温度/℃	180~250	180~260
操作压力/MPa	≤5.0	≤4.0
操作空速/h ⁻¹	5 000	2 000~4 000
初活性(变换率)/%	≥40.0	≥70
耐热后(变换率)/%		≥60
径向强度(侧压)/(N/cm)	≥250	250
磨损率/%	≤5.0	6.0
单片率/%	5.0	6.0
S含量/%	0.02	0.015
Cl含量/%	0.01	
Na含量/%		0.05
生产厂商	辽河化肥厂催化剂厂	南化公司催化剂厂

(六) 环己酮氨氧化制环己酮肟

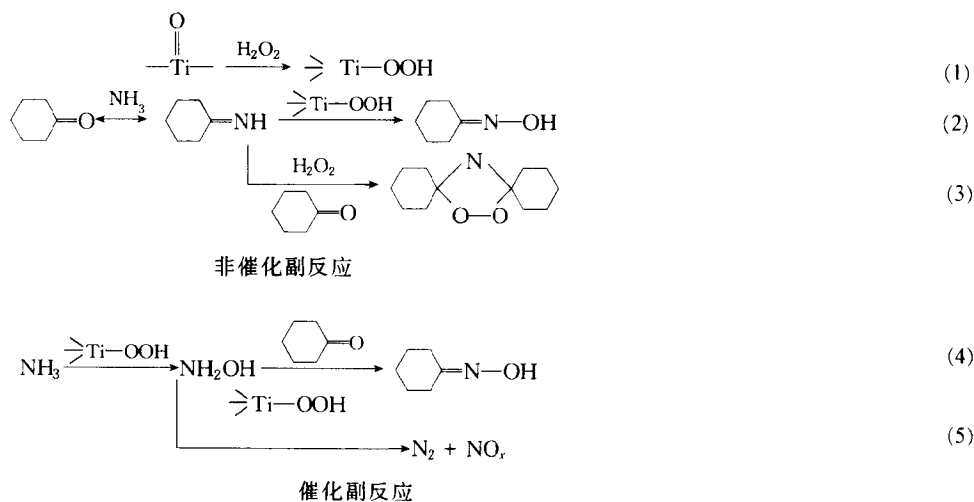
1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 环己酮、氨和双氧水在钛硅分子筛催化作用下发生反应直接生成环己酮肟，反应式为：



上述反应通常在溶剂（如叔丁醇）中进行。

(2) 催化反应机理 TS-1 催化环己酮氨氧化反应可能有以下两种机理^[191~195]。



第一种机理是：环己酮先和氨反应形成亚胺，亚胺再进一步被钛和过氧化氢的活性中间体氧化生成环己酮肟；第二种机理是氨先被催化氧化成羟胺，羟胺再通过非催化过程直接与环己酮反应生成环己酮肟。有关研究结果表明：环己酮氨氧化反应是经历羟胺的反应机理

(4)，而主要副反应是经历亚胺的过程(3)。根据第二种机理，氨的浓度和催化剂的用量是决定催化反应速度的主要因素，而体系中游离的 H_2O_2 会导致非催化副反应(3)。增加催化剂的用量会加快环己酮肟化反应的速度，并使体系中 H_2O_2 的浓度降低，从而会大幅度提高肟的选择性。

TS-1 分子筛的活性中心为进入骨架的 Ti 位，它的独特催化性能都归因于骨架中 Ti 的存在，骨架钛含量决定着氨氧化的转化率和肟的选择性，而非骨架钛则是加速氧化剂双氧水分解的活性中心。

2. 催化剂的生产^[196~199]

(1) 催化剂的结构组成及物化性质 钛硅分子筛 TS-1 以正硅酸四乙酯、钛酸四丁酯及四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为原料合成时，典型的分子筛胶体组成为： $n(SiO_2) : n(TiO_2) : n(TPAOH) : n(H_2O_2) = 10 : 0.25 : 2 : 500$ 。

TS-1 分子筛为均一的圆球体，其 BET 比表面积一般大于 $350m^2/g$ ，它具有 ZSM-5 型结构和典型的 MFI 拓扑 Ti 进入分子筛的骨架后，晶体从 Silicalite-1 的单斜晶形变为 TS-1 的正交晶系。其动力学尺寸小于 $0.6nm$ ，分子筛的选择性决定了只有那些分子直径小于 $0.6nm$ 的化合物才能进入它们的孔道。

IR 研究结果表明，TS-1 只含有 L 酸中心，而没有 B 酸中心，其表面酸性极其微弱，酸强度随焙烧温度变化不明显，具有很高的热稳定性和抗酸性。

由于分子筛结构的复杂性，许多因素如晶体的完整性、表面酸性、Ti 在骨架中的位置及数量都会直接影响催化剂的催化活性，而分子筛的结构性能则取决于不同的制备过程。

(2) 催化剂的生产 Ti-Si 沸石合成方法是将正钛酸四乙酯和正硅酸乙酯按一定比例所得的反应物于 $448K$ 在自身压力下用水热法合成，晶化时间约 10 天。目前最常用的 TS-1 合成方法采用正硅酸 (TEOS)、钛酸四丁酯 (TBOT)、四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和二次蒸馏水为原料，合成时间大大缩短，为防止 TBOT 与硅物种在结合之前过早地水解，合成中采用 TBOT 溶解在无水异丙醇中，然后再滴加到反应物中，此法合成的 TS-1 沸石晶粒均一，可达到 $0.2\mu m$ 。但合成中所使用的硅源 (如 TEOS)、钛源 (如 TBOT) 及模板剂 (如 TPAOH) 价格均昂贵。我国石油化工科学研究院目前已开发出无机硅钛源合成 TS-1 分子筛的工艺。该工艺用硅球代替硅酸四乙酯，用于 TiO_2 代替钛酸四丁酯，生产成本大大降低。

① 工艺流程 有机硅钛源法。

以钛酸四丁酯 (TBOT)、正硅酸乙酯 (TEOS)、无水异丙醇、四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 及二次蒸馏水为原料，在剧烈搅拌下，将 TBOT/异丙醇溶液滴加到 TEOS 和一定量 TPAOH 的透明水溶液中，得到的透明溶液于 $330K$ 搅拌 $1\sim 2h$ 后用 TPAOH 调节 pH 到一定的值，溶液经 $353K$ 完全脱醇后变为半透明。将半透明稀胶转至高压釜中，升温至 $443K$ 晶化 $2\sim 3$ 天，经洗涤、过滤、干燥后，于 $823K$ 空气中焙烧 $8h$ 。流程见图 6-31。

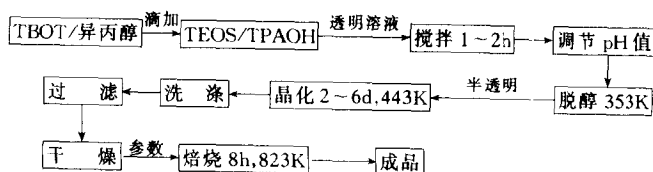


图 6-31 钛硅分子筛制备工艺流程

② 制备 钛硅分子筛制备条件见表 6-55。

表 6-55 钛硅分子筛制备工艺参数

项目	SiO ₂ /TiO ₂ 配比	脱醇温度/℃	脱醇 pH 值	晶化温度/℃	晶化时间/h
指标	30~40	80~90	6.5~7.5	100~200	2~6

③ 关键设备 高压釜、晶化釜、离心机。

3. 催化剂的工业应用及质量指标

(1) 催化剂规格 见表 6-56。

表 6-56 TS-1 分子筛规格

项目	粒度/μm	Ti 在骨架中含量 Ti/uc	BET 比表面积/(m ² /g)
指标	5~100	2.5	>350

(2) 催化剂应用的条件 反应温度为 80℃；反应压力为 0.25MPa；催化剂用量占 1%~6%。

(3) 使用性能 在一定的反应条件下，利用 TS-1 分子筛催化环己酮氨氧化反应，环己酮转化率可达 99.9%，环己酮肟选择性可达 98.2%，环己酮肟收率相对于环己酮为 98%，相对于双氧水可达 93%以上。

目前，中国石化集团公司巴陵石化有限责任公司已投入大批量生产。

4. 催化剂的使用技术及操作指南

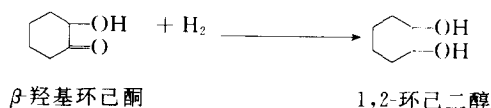
(1) 催化剂的装填 催化剂配制成水溶液后，用泵以微量间歇式加入反应器。

(2) 催化剂的安全使用与保护 TS-1 分子筛具有较高的热稳定性和抗酸性，但应注意使用时不能将催化剂毒物带入系统。

(七) 己内酰胺加氢精制

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 β-羟基环己酮是粗己内酰胺的主要杂质，其加氢过程的主要反应式为：



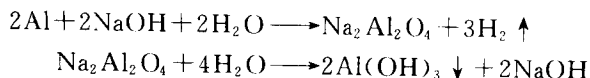
(2) 催化反应动力学 己内酰胺加氢精制催化反应过程的动力学表征因其杂质成分复杂，很少见报道。

2. 催化剂的生产

(1) 催化剂的结构组成及物化性质 己内酰胺加氢精制可用雷尼镍催化剂与非晶态合金催化剂，两种催化剂主体活性组分为镍，加入铬起强化骨架作用，铁起助催化作用，铝起骨架载体作用。

己内酰胺加氢精制催化剂通常为粉末状，其颜色为灰黑色，干燥状态下在空气中极易燃烧，因此，只能保存在惰性有机溶剂或水中，运输时须用密闭容器。

(2) 催化剂的生产 采用熔融法与氢氧化钠活化相结合的生产工艺。有关的化学反应方程式如下：



① 工艺流程 见图 6-32。

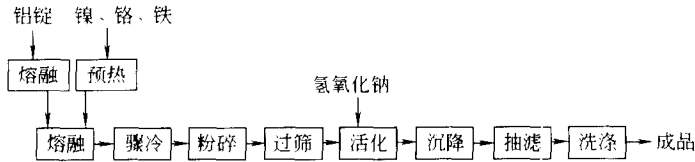


图 6-32 加氢精制催化剂生产流程示意图

② 原料要求 见表 6-57。

表 6-57 雷尼镍催化剂原料要求

原材料	规格	原材料	规格
铝	纯度(99%)	铁	纯度(99%)
镍	纯度(99%)	氢氧化钠	工业品
铬	纯度(99%)		

③ 制备的工艺参数 铝合金熔融温度为 1 500~2 000℃，氢氧化钠浓度为 20%~25%，活化温度≤35℃，活化溶液 pH 值≥11.5。制备非晶态合金催化剂时，将熔融的合金压置到高速旋转的铜辊上使其骤冷即可。

3. 催化剂的工业应用及质量指标

(1) 催化剂规格 见表 6-58。

表 6-58 己内酰胺加氢精制催化剂规格

品种 项目	AII-400 型雷 尼镍(扬州产)	非晶态合金催化剂		A-5000 型雷尼镍 催化剂(美国)
		SRNA-3	SRNA-4	
外观	黑褐色	黑灰色	黑灰色	黑灰色
粒度	200~400 目	大于 300 目	大于 300 目	300~450 目
组分	Al:4%~8% Fe:0.4% Ni:90%~96%	Ni Fe P Al	Ni Fe Mo Al	Ni Mo Al
pH 值	9.5~11.5			

(2) 催化剂的应用条件 沥滤(碱化): 出厂产品为无孔合金, 经 NaOH 溶液沥滤而形成多孔活性骨架镍; 加氢温度: 90℃; 加氢压力: 0.7MPa; 催化剂用量: 反应液的 0.005%。

(3) 使用性能 对于含己内酰胺 30% 的粗己内酰胺水溶液加氢前 PM 值(高锰酸钾氧化值是己内酰胺中不饱和杂质变成饱和杂质的量度, 单位为 s) 约为 100s, 使用雷尼镍催化剂加氢后溶液 PM 值可达 3 000s, 使用非晶态合金催化剂, 加氢后溶液 PM 值可达 12 000s 以上。

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出

① 装填 先向催化剂溶液混合槽内充入保护氮气, 然后向混合槽内灌入定量的水溶液, 边启动搅拌器, 边加入定量的催化剂, 使浓度达到所需要值, 再用泵送入加氢反应器。

② 卸出 打开装有催化剂的容器, 用软管或刮刀将容器内的催化剂去掉, 装入储存容

器中。清除过程中，应注意定期喷水，使催化剂润湿，防止它变干和燃烧。

(2) 催化剂使用的开工方法 在己内酰胺精制装置首次开车过程中，用于加氢工序的反应器必须预涂一层催化剂，以提高加氢效率，降低催化剂的流失。

(3) 催化剂的安全使用与保护 在使用催化剂的过程中，任何溢出的催化剂都必须用大量的水进行彻底冲洗，被污染的衣服必须立即单独冲洗。清洗装有催化剂的容器时，工作人员必须穿戴整齐的安全保护用品。储运时应保持密封，避免包装桶的摔滚和重大撞击。

5. 工业催化剂简介

适用于己内酰胺加氢精制的雷尼镍催化剂，国外有美国 Activated Metals & Chemicals, Inc. 的 A-5000 型催化剂，德国 Degussa 公司的 B-113CW 型催化剂，BASF 公司的 H1-50 型催化剂。国内雷尼镍催化剂的生产厂家有大连油脂化学厂、辽阳石油化纤公司、南京化学工业公司催化剂厂和扬州催化剂厂等厂家。其中扬州催化剂厂生产的 AII-400 型雷尼镍催化剂产品用于己内酰胺加氢精制，效果达到进口产品水平。

五、邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐

(一) 前言

邻苯二甲酸酐（以下简称苯酐）主要用于生产聚氯乙烯树脂增塑剂、不饱和聚酯、醇酸树脂和酞菁染料等。

目前，世界苯酐生产所采用的工艺路线有萘流化床氧化和萘或邻二甲苯固定床氧化；其中邻二甲苯固定床氧化技术约占世界总生产能力的 90% 以上。邻二甲苯固定床气相氧化技术主要有 BASF、Wacker-Chemie、Elf Atochem (Rhone-Poulenc) / 日触、Alusuisse 等几种典型的生产工艺。

据统计，不包括中国大陆在内，1997 年全球苯酐总生产能力约为 3 749kt/a。同年消费量约 3 400kt，并以年均 4.0%~4.5% 的速率递增，至 2005 年将达 4 600~4 800kt。

1997 年我国苯酐生产能力为 380kt/a，产量为 253kt，需求量为 372kt^[200]。

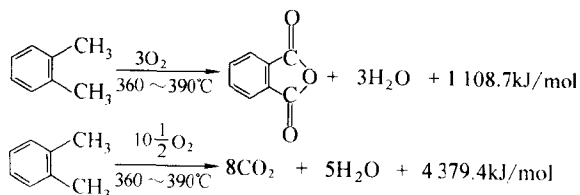
以邻二甲苯为原料的固定床氧化技术现正向低温、高收率、高负荷、高选择性和低空烃比方向发展。催化剂负荷已达到 200g/(L·h)；进料气浓度从 60g/m³，提高到 75~85g/m³。Lurgi 公司开发了进料浓度为 100g 工艺，采用 Wacker 公司高产催化剂，并于 1996 年进行工业化生产；BASF 公司正在开发进料浓度为 105g 的催化剂，Elf Atochem/日触正在开发进料浓度为 120g 的催化剂。

我国从 20 世纪 50 年代中期开始生产苯酐，直至 80 年代我国仍以萘法工艺为主。从“七五”开始，我国先后引进了 BASF、Von Heyden、Alusuisse 邻二甲苯氧化法固定床工艺，我国自行研制的“70~80g”苯酐催化剂正处在工业应用试用阶段，且已用于国产的 5~10kt/a 年装置。预计在不久的将来有可能应用在引进的大型装置上。

(二) 催化反应及反应机理^[201]

1. 催化反应

反应式如下：



邻二甲苯完全氧化的反应热为邻二甲苯部分氧化成苯酐反应热的近 4 倍，而在列管式反应器内氧化反应所产生的反应热在 1 300~1 800kJ/mol 之间。

反应的主产物是苯酐，副产物为顺酐、苯酞、CO₂ 和水等，选择性（摩尔分数）一般在 75%~80% 左右。

2. 催化反应动力学

一般认为的邻二甲苯氧化的动力学模型如图 6-33 所示，研究结果表明：

(1) 邻二甲苯的氧化是一级反应。在 370~440℃ 时的活化能为 109kJ/mol，在 440~550℃ 时为 54.5kJ/mol。在 370~440℃ 时反应速率与氧气分压无关，在更高的温度和邻二甲苯浓度下，则为与氧浓度成正比的一级反应。

(2) 邻甲苯甲醛和苯酞的氧化为一级反应。

(3) 同一催化剂在低转化率下对 C₈ 产物的选择性为常数，不同催化剂的选择性在 0.75~0.82 之间。

(4) 苯酞的氧化忽略不计。

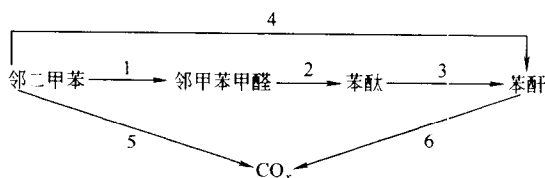
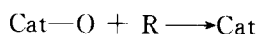


图 6-33 邻二甲苯氧化过程示意图

3. 反应机理探讨

总体上可接受的反应机理是一种“Redox”机理^[202]，简单的描述如下：

(1) 氧化态的催化剂 (Cat-O) 与烃类 (R) 之间发生反应，氧化态的催化剂被还原：



(2) 还原态的催化剂 (Cat) 与气相中的氧反应，还原态的催化剂被氧化：



在稳定状态下，这两步反应的速率是一样的。

其他学者提出的所谓“Rack”机理等机理详见有关文献^[203,204]

(三) 催化剂的生产

1. 载体和活性组分的选择

最初用于邻二甲苯氧化制苯酐的催化剂是以 V₂O₅ 为基础的，但由于该催化剂在高邻二甲苯浓度的情况下效率较低。因此，随后又开发了以 V₂O₅/TiO₂ 为基础的球型载体催化剂。随着邻二甲苯氧化工艺从“40g”向“60~100g”转移，对催化剂的性能提出了更高的要求，因此，现在邻二甲苯氧化制苯酐的工业催化剂的制备方法为在惰性、无孔的载体上（球型或环型）涂一催化剂薄层，催化剂层的组成为 V₂O₅/TiO₂。在催化剂层与非孔载体之间的通过黏结剂（甲胺、二甲基甲胺、各种丙烯酸和硬酯酸等）黏结。其优点是惰性、无孔的载体能吸收热量，改善催化剂的温度条件。

V₂O₅/TiO₂ 系统中的两组分比例是此类催化剂的关键所在，研究显示钒以高分散、无定形的形式存在时有高的活性和选择性。

在很多专利文献中^[205~214]都提到把1%左右的Nb、Sb、P、K、Na、Cs、Rb、Mo等一系列氧化物或盐类加入到V₂O₅/TiO₂系列催化剂中以提高催化剂的产率,降低副产的生成量,同时增加锐钛矿型TiO₂的稳定性,防止其由于向金红石型TiO₂的转化而使催化剂发生不可恢复性的失活。其中,K的存在改善V₂O₅/TiO₂系列催化剂的对苯酐的选择性。而Mo的作用是增加锐钛矿型TiO₂的稳定性从而提高该系列催化剂的性能。

决定向催化剂添加何种助催化剂及其数量的重要参数是该氧化物的Tamman温度(T_T)^[215],其定义如下:

$$T_T = \left[\frac{T_M + 273}{2} \right] - 273$$

其中,T_M为该氧化物的熔点,℃。

在V₂O₅/TiO₂系列催化剂中,加入的各种氧化物的T_T一般不应超过500℃。

2. 催化剂的结构组成及物化性能

对V₂O₅催化剂表面结构、载体TiO₂颗粒的形状、气相的组成和表面迁移的动力学等研究,发现在TiO₂结晶表面上形成的无定形V₂O₅为介于结晶V₂O₅和单层VO_x之间的过渡态。V₂O₅的含量和钒的氧化价态决定催化剂表面的Brønsted和Lewis酸性中心的比例,实际上,氧化态的V₂O₅催化剂表面Brønsted酸性中心占优势,反之,还原态催化剂Lewis酸性中心占优势。

在V₂O₅/TiO₂系列催化剂,催化剂表面钒离子呈现不同的价态。当V₂O₅在板钛矿型TiO₂表面时主要以四价钒存在,而在锐钛矿型TiO₂表面则四价和五价钒同时存在。四价和五价钒的比例是影响催化剂选择性的重要因素之一。

研究和专利还表明:

- (1) 当V₂O₅的含量低于2%时,该化合物以单层形式覆盖于锐钛矿型TiO₂载体表面;
- (2) 催化活性中心位于的V₂O₅表面,并具有Brønsted和Lewis酸性(有电子接受体的特征);
- (3) 单层V₂O₅对邻二甲苯氧化制苯酐的选择性最高;
- (4) 最常用的助催化剂为碱金属元素,主要作用是改变催化剂的酸碱性;
- (5) 最合适的载体是比表面在10m²/g左右、特定孔分布的锐钛矿型TiO₂。

3. 催化剂的生产

典型的薄层型催化剂制备方法如下^[216]。

将锐铁矿与80%的硫酸充分反应,然后用水稀释得硫酸钛,再加入铁片把其中的铁元素还原为亚铁离子,经冷却后硫酸亚铁生成沉淀并分出。将得到的硫酸亚铁加热到150℃后喷雾形成含水的钛氧化物,用水多次洗涤后在800℃通空气煅烧4h,再用空气喷射器粉碎,得到锐钛矿型的TiO₂。其平均粒径为0.5μm,比表面为22m²/g。

将200g草酸溶于6400mL去离子水中,加入47.24g偏钒酸铵、5.95g磷酸二氢铵、18.67g氯化铈、8.25g硫酸铈和4.91g的五氧化二铈(平均粒径20μm),搅拌得到的溶液。再加入1800g锐钛矿型的TiO₂。用乳化器搅拌成淤浆。

在一外带加热装置的旋转炉(直径为35cm、长度为80cm)内,装入表观孔积为35%的球型自烧结SiC。将旋转炉加热到200~250℃,将含有催化活性组分淤浆以每100mL载体8g的比例加入。然后在580℃通空气煅烧6h即得成品催化剂。

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

参见表 6-59。

(五) 催化剂的使用技术与操作指南

1. 催化剂的装填

根据一般固定床催化剂的装填方法，可先在管子底部加入弹簧，再加入瓷环等惰性物质，然后再加入催化剂，最后加入瓷环。催化剂装填过程中应注意防止架桥等催化剂在管内分布不均的情况发生；防止催化剂破损；催化剂装填完毕后，应测压力降，在一定范围内方为合格。

2. 催化剂使用的开工方法^[204]

催化剂装填完后，需经高温煅烧和预处理两个阶段。

(1) 催化剂的高温煅烧阶段 新催化剂出厂时其颗粒外表包裹一层有机物质，此时的催化剂基本属于钝态，不具备足够的活性表面，在初次投料前，须将装入反应器的新催化剂用热空气以 $5\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度加热到 400°C 左右，在此温度下恒温一定时间，同时要连续地向反应器中通一定量的空气。催化剂经高温煅烧后被激活。经过煅烧，使催化剂中残留的有机物被烧掉，从而形成涂层中的微孔，大大增加了活性表面。同时大部分钒盐分解为 V_2O_5 而形成活性单分子层覆盖在 TiO_2 载体上，此时催化剂的选择性最好。

(2) 催化剂的预处理阶段 在一定时间内（通常为 $10\sim 60\text{d}$ ），负荷逐渐由低到高直至最大，但无论何种型号的催化剂，其初次投料负荷不应超过 $40\text{g}/\text{m}^3$ （通常值为 $30\text{g}/\text{m}^3$ ）。因为邻二甲苯与空气混合物的爆炸下限为 $44\text{g}/\text{m}^3$ ，如果催化剂因某种原因失活而使反应无法进行， 40g 以上的负荷会有爆炸的危险。再加上此时催化剂极为敏感活跃，负荷过高会产生“飞温”现象。在逐渐提高负荷的同时，盐浴温度逐渐降低到正常值。

3. 催化剂的失活与再生

为保持催化剂的活性和选择性，最初的方法是在反应物料加入一定含量的硫化物（如 SO_2 ）。其缺点是硫化物若未经处理排入大气会造成环境污染，而处理费用通常很昂贵。因此 BASF 公司开发了一种新的催化剂再生法^[210]，具体描述如下。

催化剂在 60g 工艺下运行 460d 后，苯酐的收率从 112% 降为 104% ，此时停止进邻二甲苯，将 SO_2 与空气以 $1:5$ 的比例通过催化剂层，熔盐温度为 394°C ，保持 32h 。然后在进邻二甲苯，两天后重复一次 32h 的 SO_2 处理过程。此时的熔盐温度可降为 378°C ，苯酐收率达 110% ，苯酐含量少于 0.03% 。9 个月后苯酐收率仍为 110% ，苯酐含量少于 0.03% 。

4. 催化剂的安全使用与保护

催化剂使用大致分诱导期、稳定期和失活期三个阶段。在诱导期内应严格实施对催化剂的高温活化、低负荷诱导操作，使催化剂的性能得以发挥，活性趋于稳定。

在稳定期内，应注意原料、工艺、操作条件的对催化剂性能的影响，尽量减少非正常开停车次数，以使装置在满负荷下安全、高效地运行。

催化剂在装填前有一段储藏期。储藏催化剂的地点应保持干燥，不受其他化学物质干扰。

在催化剂装填时，因钒为有毒物质，故装填催化剂的人员必须戴口罩，以防职业伤害。

(六) 工业催化剂简介

国内外部分催化剂生产厂商、牌号见表 6-59。

表 6-59 国内外部分催化剂生产厂商、牌号及使用性能

牌 号		R-LS、R-HS	O4-28、 O4-30 ^①	ST96OX、 ST106OX/N	NX-15A/B	BC-2-25AB“60g”、 BC-2-28SX“70g”、 BC-2-38AB“80g”	
生产厂商		Wacker-Chemie	BASF	Lonza ^②	日本触媒公司	北京化工研究院	
物理性质	催化剂形状 尺寸/mm	环形, $\phi 7 \times 7 \times 4$	环形, $\phi 8 \times 8$	环型、半环型	球形, $\phi 5$	环型, $\phi 8 \times 6$ 或 $\phi 7 \times 6$	
	堆积密度/(kg/L)	0.93				0.88~0.92	
使用性能	进料浓度/(g/m ³)	80	60	76	83	60~80	
	产品收率(质量分 数)/%	粗酐 110~111	精酐 109	111、109	粗酐 113~114 (反应器出口)	粗酐 108~111	
		期待值	108	105			
		保证值					
	寿命/a	期待值	45~5	4	3.5		3
		保证值	3	3			
	添加 SO ₂ /(g/kg)	不加	3.7~9.2		不加		
熔盐温度/℃	开始		360~365	360~370	350~355		
	后期		390~395				
反应热点温度/℃	470 450	470~480 430			425~440	450~470	
国内使用情况		R-LS、R-HS 分别为齐鲁石化烯烃厂苯酐装置上采用的 Wacker 公司的 70g 工艺、80g 工艺催化剂	齐鲁石化公司烯烃厂和金陵石化公司最初采用的催化剂都为 BASF 公司的 60g 催化剂	1993 年齐鲁石化公司烯烃厂曾采用 Lonza 公司的催化剂	厦门厦扬化工有限公司曾有意采用日本触媒公司的技术建一套 20kt/a 的装置, 但未实施	BC-2-25AB “60g” 和 BC-2-28SX “70g” 催化剂已应用于国内自行设计或改造的 10kt/a 装置中; BC-2-38AB “80g” 目前正在沙市合成树脂厂 5kt/a 年的装置中进行工业试验	

① Basf 公司的 O4-30 催化剂仅向采用 Basf 工艺的装置销售, 因无该催化剂的使用性能数据, 故仅列出该公司原 60g 工艺催化剂的数据。

② Lonza 公司原为 Alusuisse 公司。

六、对二甲苯氧化制对苯二甲酸

(一) 前言

对苯二甲酸主要用于生产聚对苯二甲酸二乙酯，进一步用来生产聚酯纤维和薄膜，少量对苯二甲酸用作除草剂、黏结剂、印刷油墨、涂料和油漆中间体^[218]。

最初，对苯二甲酸的生产采用对二甲苯硝酸氧化法，但该方法曾发生局部爆炸事故，硝酸回收率低、杂质多，使对苯二甲酸的直接精制困难，因而大多将对苯二甲酸与甲酸反应生成对苯二甲酸二甲酯，用酯交换法得到聚酯，即 DMT 法。20 世纪 60 年代 Amoco 化学公司开发了粗对苯二甲酸加氢精制法，从此开创了精对苯二甲酸（即 PTA）直接缩聚生产聚对苯二甲酸二乙酯的历史^[218]。

据统计，1997 年全球 PTA 生产能力为 13 380kt/a，需求量 12 500kt，其中瓶料树脂、薄膜、工程塑料和涂料树脂分别占 75%、15%、7%、3%。

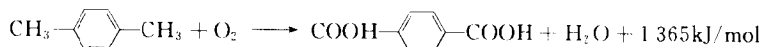
目前工业上 PTA 生产路线主要是对二甲苯高温氧化法，采用醋酸钴-醋酸锰催化剂，以及溴化物促进剂。PTA 的加氢精制则主要用钯炭催化剂。

从 70 年代后期起，我国先后引进多套 PTA 生产装置，1996 年生产能力达 1 111kt/a，主要生产厂有燕山石化、上海石化、济南涤纶厂、乌鲁木齐石化、仪征化纤等。

(二) 对二甲苯氧化制对苯二甲酸

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 主反应^[219]



对二甲苯氧化是分步进行的，可能有两个途径，见图 6-34^[220]。

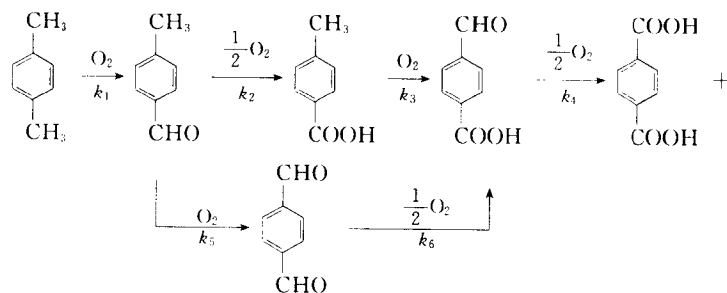


图 6-34 对二甲苯氧化反应历程

在反应过程中，任意一段的停留都会导致副反应的产生，副产物通常约占反应产物总质量的 4% 左右。主反应，即由 PX 到 TPA，可占 94% 左右，其余 2% 为深度氧化物 CO_2 和 H_2O 。

(2) 催化反应动力学^[220] 对二甲苯氧化反应动力学研究假设反应按上述方程式的第 1 到第 4 步进行，得出了不同温度下氧化反应的反应速度常数和活化能，见表 6-60。

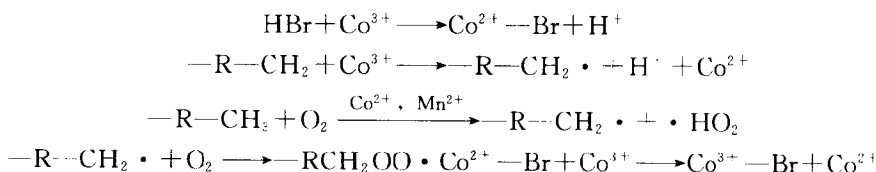
表 6-60 对二甲苯在不同温度下的氧化反应速度常数和活化能

速度常数/ min^{-1}	温 度/ $^{\circ}\text{C}$					活化能/ (kJ/mol)
	130	140	150	170	200	
k_1	0.056	0.064	0.075	0.250	0.400	53.2
k_2	0.055	0.090	0.095	0.300	0.600	60.3
k_3	0.018	0.027	0.028	0.200	0.400	87.5
k_4	0.045	0.050	0.054	0.320	1.300	72.8

从表 6-60 可见, 在 130~200°C 间反应速度常数 $k_1 \sim k_4$ 随温度升高而明显加速, 为促进反应进行必须保持较高的温度, 但温度过高副反应增加, 还影响产品收率和纯度, 设备腐蚀速度也加快, 因而采用 190°C 左右的中温氧化较为适宜。

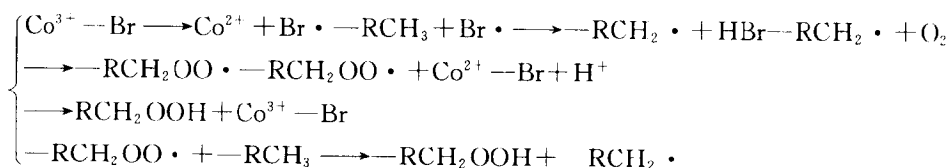
(3) 催化反应机理探讨^[219] 一般认为, 对二甲苯氧化是一种自由基氧化反应。它包括链的引发、链的增长及链的停止。过程如下所示:

① 开始反应 (链引发)

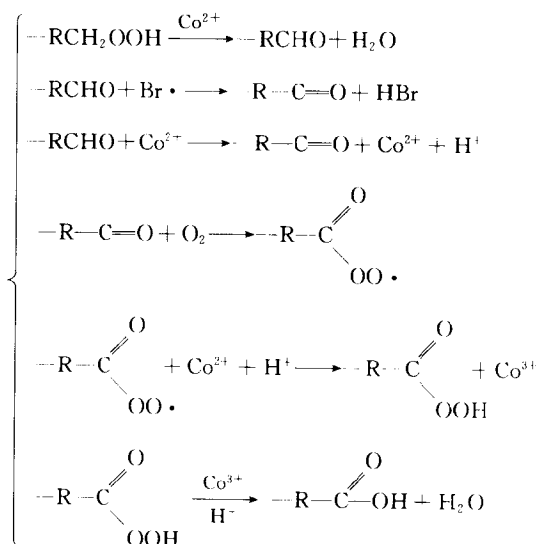


② 成长反应 (链增长)

主链锁反应

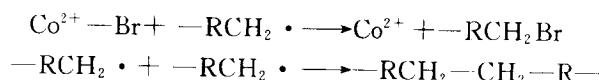



快速反应



③ 停止反应

各种自由基 → 稳定物质



上述各式中, $-\text{R}-$ 代表 

反应机理的研究说明是高价钴离子在起催化作用。溴化物的加入是利用溴游离基的吸氢作用产生过氧化物, 并将二价的钴氧化为三价的钴。三价钴离子使反应脱氢而活化, 活化后

的官能团与氧发生氧化反应。反应链的延续发展是在高价钴离子氧化基体和二价钴离子还原游离基以及过氧化氢之间依次进行的。钴离子起着链载体的作用。

2. 催化剂生产

(1) 催化剂活性组分的选择^[220] Co—Br 或 Mn—Br 可以催化对二甲苯，使其氧化为对苯二甲酸，Co—Br 活性高于 Mn—Br，但其活性远不如 Co—Mn—Br 三元催化体系。

在三元催化体系中，Co—Mn 的协同作用，主要是 Mn^{2+} 使 Co^{3+} 还原成 Co^{2+} ， Co^{3+} 比 Mn^{3+} 具有更高的氧化性。采用高钴和低钴两种配比，前者活性高、4-CBA（对羧基苯甲醛）含量低；后者则更适用于氧化-精制两段法的 PTA 工艺。

Br 的加入有助于对二甲苯的第二个甲基的进一步氧化。Br 的主要作用是其自由基 $Br \cdot$ 或 $Co^{2+} \cdot Br \cdot$ 夺取烃基上的氢，形成活泼自由基而引发自由基氧化反应。尽管 HBr、NaBr、CoBr 等均可作对二甲苯氧化促进剂，但通常工业上用的溴化物是四溴乙烷，这是由于四溴乙烷中溴含量高，且溶于反应液。

反应介质通常用醋酸，其作用是使对二甲苯在反应体系中有效分散，溶出杂质和有利于体系的传质和传热，并溶解氧化过程的中间产物，如甲基苯甲酸等，促进对二甲苯一步深度氧化为对苯二甲酸。同时醋酸又是质子供予者，可保持对二甲苯氧化过程中体系的活性。

(2) 催化剂的生产 在配制槽中加入一定数量的脱离子水，然后经由催化剂加料斗向其中加入一定量的醋酸钴、醋酸锰，其中钴、锰催化剂的质量比为 1:2。搅拌 2h 后，分析取样，待合格后用氮气将配制好的催化剂溶剂压入另一储槽。使用时，再压送到氧化进料混合槽^[219]。

有关制备催化剂用的原料要求，见表 6-61。

表 6-61 醋酸钴、醋酸锰、四溴乙烷原料规格

名称	规格	指标	名称	规格	指标
醋酸锰	含量/%	≥ 97	醋酸钴	含量/%	≥ 97.0
	氯化物/%	≤ 0.01		氯化物/%	≤ 0.01
	硫酸盐/%	≤ 0.02		硫酸盐/%	≤ 0.02
	非沉淀物/%	≤ 0.6		碱及碱土/%	≤ 0.03
	铁/%	≤ 0.004		钙/%	限度内
四溴乙烷	外观	淡黄液体	铜/%	≤ 0.5	
	相对密度(25/25℃)	2.950~2.970			
	色度(APHA)	≤ 300			
	凝固点/℃	≥ -2			

3. 催化剂工业应用及质量指标

(1) 催化剂规格^[219] 催化剂在氧化反应进料中的组成： Co^{2+} 浓度为 $(2.75 \times 3.10) \times 10^{-4}$ ； Mn^{2+} 浓度为 $(4.60 \sim 5.90) \times 10^{-4}$ ；溴原子比为 $(Co+Mn)/Br=0.45 \sim 0.5$ 。

(2) 催化剂应用条件 见表 6-62。

4. 催化剂使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填 配制好的催化剂由泵压至氧化进料混合槽。反应过程中由于氧化配料系统催化剂浓度采用在线仪表控制，故配制中 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Br⁻ 离子浓度在较长时间内

都比较稳定。

表 6-62 氧化工艺正常操作条件与控制指标

指 标	Amoco	ICI	三井油化
温度/℃	190	201	185~190
压力/MPa	1.26	1.5	0.98~1.18
类型	气液相鼓泡反应	气液相鼓泡反应	气液相鼓泡反应
催化剂	溶剂比 HAc/PX = 3, Co : Mn = 1 : 2, (Co+Mn) : Br = 2 : 1	溶剂比 HAc/PX = 4.5, Co : Mn : Br = 1 : 2 : 8.3	溶剂比 HAc/PX = 5~6, Co : Mn = 2 : 1, 助催化剂 Br
停留时间/min	51	40	55~65
氧化母液循环量/%	95~98, 取消催化剂回收装置	92~93, 无催化剂回收装置	≥90, 有催化剂回收装置

(2) 催化剂使用开工方法 开车时, 反应器用蒸汽预热至 160℃, 并用惰性气体冲压至 2.1MPa。进料混合物槽内物料 (包括二级离心滤液醋酸, 干燥洗涤塔醋酸, 从溶剂脱水塔出来的脱水溶剂以及母液循环系统运行时生成的循环液等四种物料混合物) 加入反应器中, 在开车加入器中预热。然后将醋酸溶剂由泵通过换热器加热到约 204℃, 再加入反应物中。催化剂和促进剂从开车催化剂进料槽压入溶剂中。当空气引入高温的开车进料物中就会引进氧化反应。之后就开始连续进料。当进料和空气的流率缓慢地增大至预先条件, 并且反应器液位到预定位置时, 便将反应物抽出第一结晶器。

装置停车时, 残留在系统中的物料可用 5%NaOH 溶液洗涤, 使物料溶解, 其中包括容器内搅拌器液位下的对苯二甲酸浆液以及附在搅拌轴与器壁上的对苯二甲酸结垢。

(3) 催化剂回收 对大型氧化装置来说, 可以增设催化剂回收装置, 比较经济稳定的是用水萃取氧化装置排出的残渣中的 CoAc₂、MnAc₂ 及 Br⁻, 然后分解浓缩, 做再生催化剂重复使用, 通常回收率可达 80%^[226]。

(4) 催化剂的安全使用与保护 醋酸钴是一种结晶粉末, 虽然大部分为人体所排泄, 但也有部分分布到人体各器官残留下来, 其允许浓度为 0.1×10⁻⁶, 因而接触时应戴好防尘面罩。

醋酸锰粉末的吸入, 将导致中枢神经系统的慢性神经症, 同样接触时应戴好防尘面罩。

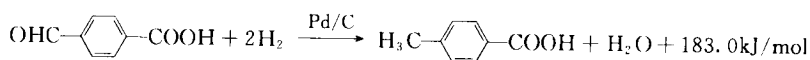
四溴乙烷的蒸气是很毒的, 必须避免长期处于这种蒸气中。

当系统短时间或局部停车时在 36h 内, 必须保温保压, 并有一定料位, 以防结垢堵塞。如超过 36h, 则应将反应器及结晶器内料退完, 并用酸洗 1~2 次, 下次开车时重新配料。

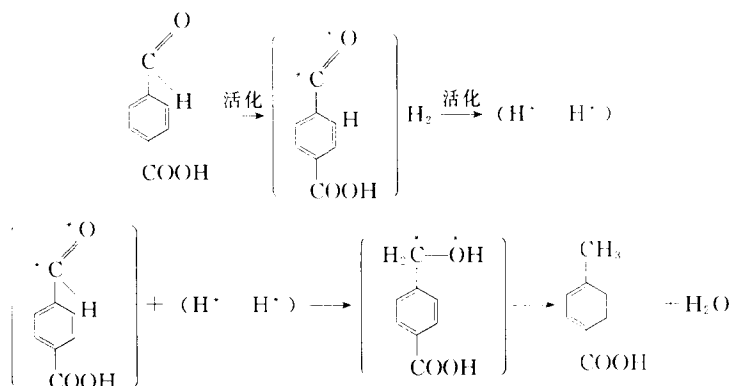
(三) 对苯二甲酸加氢精制

1. 催化反应及反应机理

粗对苯二甲酸中杂质对羧基苯甲醛加氢反应方程式及热效应如下:



反应过程为: 反应物分子被催化剂活性中心吸附活化, 被活化的醛基与扩散到催化剂表面的氢还原为甲基, 还原产物甲基苯甲酸脱离表面溶解于水中^[222], 即



2. 催化剂的生产

(1) 载体和活性组分的选择 工业上粗对苯二甲酸加氢精制都采用以活性炭为载体的钯催化剂。通常的钯盐有钯的硝酸盐、钯的氯化物、钯溴化物以及钯醋酸盐等。活性炭来源为动植物，最好为椰壳活性炭。活性炭载体应为活化状态，能在与钯盐反应时，将钯盐还原为钯金属晶粒。

钯催化剂的助催化剂一般可用少量的其他金属、金属氯化物、氢氧化物等，已知的助催化剂有二氧化锰、氧化铬以及 Fe、Ni、Co、Li、Mg、Ag、V、W、Se 等，其加入量大约为钯含量的 0.5%~3%^[222]。

(2) 催化剂的结构组成及物化性能 研究表明，钯负载量、钯晶粒大小以及载体活性炭的比表面积等结构组成对催化剂性能有较大的影响^[223]。

新鲜 Pd/C 催化剂的钯负载量以 0.5% 为好，负载量过高，除提高成本外，还会使催化剂活性太强而增加对苯二甲酸的羧基和苯环的加氢副反应。

新鲜 Pd/C 催化剂中小于 2.5nm 的钯晶粒的含量为 66%~79%。晶粒太小，如只有 2~3 个原子组成的原子簇，它的电子只与载体表面发生吸附，而不能吸附 H₂ 成为 H[·]，没有反应活性。

活性炭结构随原料和活化条件不同而异。大多数位于微晶集中的碳原子以共价键结合，因此在一般情况下，活性炭表面呈非极性，但处于微晶体边缘的碳原子，由于共价键不饱和而易与其他元素如 O、H 等化学结合，形成各种含氧官能团，这部分表面是有极性的，载体活性炭通过酸处理可以增加酸表面的 O—H 基团，这样具有阳离子交换性质，而使贵金属离子负载在载体表面上。活性炭的物化性能包括具有一定的比表面、孔径分布、松装密度、完好的表面形孔以及一定的强度和落粉度^[222]。

(3) 催化剂的生产 钯/炭催化剂的通常生产方法已有综述^[222~224]。通常是将氯化钯溶液溶解在 0.1mol/L 盐酸溶液中，并使钯充分地浸到活性炭上，在 110℃ 下干燥，用氢气在 100~300℃ 下还原，或者浸渍后直接用甲醛、苯胂等还原剂还原。浸渍、干燥、活化、还原过程中应防止活性组分迁移或烧结等现象发生。在用于对苯二甲酸加氢精制催化剂制备时，还须用溶剂洗涤颗粒活性炭，以除去过细颗粒，在搅拌状态下，将相同有机溶剂的钯盐溶液加到上述活性炭中，在低于溶剂沸点的温度下，反应 1~2h。之后，过滤生成的催化剂，在 0~50℃ 用水洗涤，在 13.3kPa (100mmHg) 的真空中，80℃ 干燥 16h (不超过 16h)。

3. 催化剂的工业应用及质量指标

见表 6-63。

表 6-63 上海石化总厂催化所的 Pd/C 催化剂与 Amoco 的性能比较

项 目		Engelhard Corp	上海石化催化所
规格	钯含量(质量分数)/%	0.5	0.5
	Cu 含量/ 10^{-6}	≤ 10	< 10
	S 含量/ 10^{-6}	≤ 500	< 500
	比表面积/(m^2/g)	1 594.8~1 744.0	1 379
	颗粒度/目	4~8	4~8
	压碎强度/(kg/颗)	10.6	龟纹较多
反应条件	反应温度/ $^{\circ}C$	280	281 \pm 2
	压力/MPa	6.85	6.81 \pm 0.05
	H ₂ 分压/MPa	0.5~0.7	
催化性能	粗 TA 含 4-CBA/ 10^{-6}	2 800~3 500	$\leq 2 500$
	反应后 TA 中 4-CBA/ 10^{-6}	< 25	≤ 25
备 注		见文献[74]	见文献[71]

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出 加氢反应在滴流床反应器中进行。一套 450kt/a PTA 装置的加氢反应器内约装填 9.5t Pd/C 催化剂,床高 6.7m,并由装在反应器底部的 Johnson 型网支承。催化剂床浸在反应液中,保持床层上面有一定的液位^[225]。

装置停工阶段催化剂应浸没于纯水中,并充氮气保护,冬天防止床层结冰可适当向反应器内通入低压蒸汽保温^[225]。催化剂的卸出是在装置停车降压、降温后进行的。

(2) 催化剂使用的开工方法 装入反应器内的催化剂需要正反向的清洗,每隔 1h 切换一次方向。常温、常压清洗时间为 72h,清洗完后,取排出水样,没有检测到细小颗粒,说明清洗比较彻底。之后开始水运、升温升压。升压到 6.8MPa 进行热水运,之后才可投料^[226]。

所投物料粗对苯二甲酸先与二级脱盐水(无离子水)混合,形成固体总含量为约 25% 的浆料,然后通过泵输送、加热、搅拌,在 281 $^{\circ}C$ 、6.8MPa 条件下溶解在无离子水中,形成透明溶液,再将此溶液和氢气通过与溶解氢所充满的 Pd/C 催化剂固定层进行反应^[227]。

(3) 催化剂的再生 由于氧化系统的腐蚀和操作原因,使粗对苯二甲酸中金属离子增多,尤其是 Fe、Cr 等离子易与对苯二甲酸形成一种络合物,覆盖在催化剂表面,或者由于进料对苯二甲酸浓度过高,致使对苯二甲酸颗粒附着在催化剂表面从而降低催化剂活性。对这种情况可采用碱洗操作恢复催化剂活性。具体步骤是,先用 50% 的高纯碱液洗 4~8h,然后用脱盐水洗 8~12h 即可。此外,在催化剂使用后期,也可用适当的碱洗操作延长其使用周期^[228]。

Pd/C 催化剂中毒的原因是多种多样的,有些中毒是永久性的,如硫化物的中毒,长期处于高温反应导致钯晶粒的增大以及粉尘剥落等。由于钯是一种价格昂贵的金属,对永久性中毒的钯催化剂必须加以回收。通常的回收方法是在特殊设计的焚烧炉中将催化剂燃烧,收集燃烧后的灰分,用王水溶解,再用盐酸赶走硝酸制成氯化钯结晶^[223]。

5. 催化剂的安全使用与保护 Pd/C 催化剂一般用大口铁桶内衬聚乙烯包装袋包装。还原后的 Pd/C 催化剂暴露在空气中,因强烈氧化反应而发生自燃,须注意安全。粉状催化剂

使用时不易迅速沉淀到反应液下面，所吸附的氢可能与空气发生自燃，故可先将催化剂加到反应釜底，加入少量溶剂覆盖，再加反应物和其他溶剂^[223]。

6. 工业催化剂简介

目前 Pd/C 催化剂的主要生产厂商有美国 Engelhard 和意大利 Montecatini 两公司。上海石化总厂催化研究所也研制出国产 Pd/C 催化剂，并在国内装置上试用。表 6-63 列出该所与 Engelhard 催化剂的性能比较。

第六节 甲醇及其初级衍生物生产用催化剂

一、一氧化碳和氢气合成甲醇

(一) 前言

甲醇是重要有机化工原料，主要用来生产甲醛、甲基叔丁基醚 (MTBE)、醋酸、甲酸甲酯、氯甲烷、甲胺、硫酸二甲酯、丙烯酸甲酯、二甲醚等有机化工产品。此外，还有 10% 左右用于能源工业。

在世界基础有机化工原料中，甲醇消费仅次于乙烯、丙烯和苯。据统计，1998 年全球甲醇生产 33 690kt/a，需求量 26 630kt/a，比 1997 年增长 4.4%^[229]。

直到 1965 年甲醇生产大部分采用 BASF 公司于 1923 年开发的高压法工艺，并以 Zn-Cr 为催化剂，其牌号有美国 CCI 公司的 C_{70.2}、丹麦 Topsøe 公司的 SMKQ 等。1966 年英国 ICI 公司开发了以天然气为原料的低压法工艺。1971 年德国 Lurgi 公司开发了以天然气或渣油为原料的低压法工艺。由于低压法在能耗、装置投资、单系列生产能力等方面较高压法具有明显优越性，所以，从 20 世纪 70 年代起国外新建甲醇装置几乎全部采用低压法工艺。

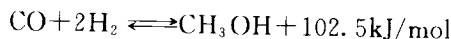
我国甲醇工业始于 1957 年，近年来发展迅速，到 1997 年生产能力已达 2 000kt/a^[230]。国内自行设计、制造的 200kt/a 甲醇装置的成功投产标志着我国甲醇生产趋向大型化，缩短了与国外先进水平的差距。同时包括引进装置在内的催化剂国产化，同样表明我国甲醇合成催化剂水平达到或接近国外先进水平。

(二) 催化反应及反应机理

1. 主反应和副反应

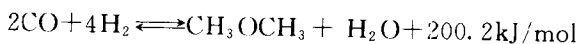
一氧化碳和氢生成甲醇的反应是体积缩小的强放热反应，其反应方程式及热效应如下^[231]。

主反应：

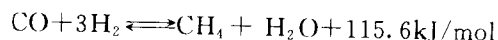


副反应：

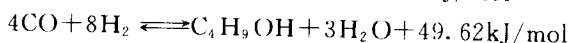
生成醚类



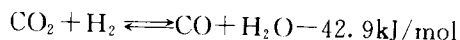
生成甲烷



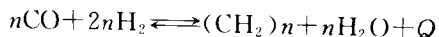
生成醇类



生成氯化硅



生成烃类



2. 催化反应动力学

有关甲醇合成反应动力学国外许多学者已作了综述，并推出各自的反应速率方程式^[232]。

以国产 C₃₀₁ 工业用铜基催化剂为研究对象，得到的本征动力学方程式如下^[233]：

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3 \left(1 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3}\right)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2})^4}$$

$$r_{\text{CO}} = \frac{K_1 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 \left(1 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2}\right)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2})^3}$$

甲醇合成反应速率：

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2}$$

上述式中 f = 组分逸度；

K_j = 反应 j 以逸度表示的平衡常数， $j=1, 2, 3$ ；

$$K_1 = 1482 \exp\left(\frac{-50430}{RT}\right)；$$

$$K_2 = 1.511 \times 10^5 \exp\left(\frac{-69970}{RT}\right)；$$

$$K_{\text{CO}} = \exp[-6.549 - 13090(1/T - 1/\bar{T})]；$$

$$K_{\text{CO}_2} = \exp[-3.398 + 2257(1/T - 1/\bar{T})]；$$

$$K_{\text{H}_2} = \exp[-1.493 - 1185(1/T - 1/\bar{T})]；$$

$$\bar{T} = 508.9\text{K}。$$

在 5.0MPa 压力下对 $\phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 工业颗粒 C₃₀₁ 催化剂进行宏观动力学测试，其宏观动力学方程式形式与上式相同，但正、逆反应速率常数 K 、 K' 值及吸附平衡常数 K_{H_2} 、 K_{CO} 、 K_{CO_2} 值与上式不相同。

3. 催化反应机理

有关甲醇合成的催化反应机理有 3 种方案，详见图 6-35^[234]。

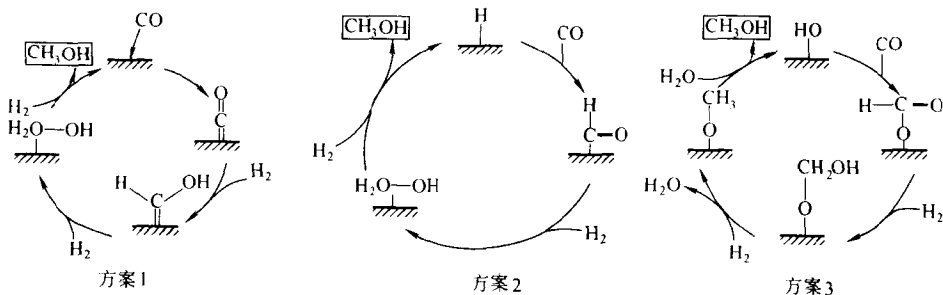


图 6-35 甲醇合成催化反应机理示意图

方案 1 表示的是一种广泛被接受的机理，它是基于化学吸附的 CO 连续的加氢作用。当 CO 没有离解作用发生时生成甲醇。方案 2 认为 CO 插入金属-负离子键中生成甲酰中间物，

中间物进一步被还原导致生成与方案 1 类似的中间物羟亚甲基化物。方案 3, 第一步是 CO 插入表面羧基中生成表面甲酸盐。随后加氢/脱氢, 经过甲醇盐生成甲醇。

(三) 催化剂生产及使用技术

甲醇合成催化剂主要分两类: 锌-铬催化剂和铜基催化剂。前者用于高压法, 后者用于低压法。有关催化剂生产的详细过程及使用技术已在本书有关章节叙述。

(四) 工业催化剂简介

国内外部分主要低压甲醇合成催化剂牌号及简况见表 6-64。目前我国各种甲醇合成催化剂的生产能力估计为 1kt/a 左右, 其中西南化工研究设计院为 300~400t/a, 南化(集团)公司等每年也有数百吨的生产能力。西南化工研究设计院的 CNJ502 是近年研制开发的新型高效催化剂, 其活性超过国外当时同类催化剂的 40%~50%。新研制的 CHJ96 则达到或接近国外第四代甲醇合成催化剂水平^[235]。目前包括引进甲醇装置在内, 大部分均已采用国产催化剂。

表 6-64 国内外主要低压甲醇合成催化剂的组成和操作条件

国别及厂商名称	型号	组成/%					规格/mm	工作条件压力	
		CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅		压力/MPa	温度/℃
英国 ICI	51-1	48.75	24.0	8.42			φ5.4×26	5.0	210~270
	51-2	45.41	24.94	8.72			φ5.4×26	5.0~10.0	210~270
	51-3								
德国 BASF	S3-85	35.4	44.25	2.67			φ5×5	5.6	220~280
	S3-80	70						4.0~10.0	200~300
德国 Lurgi	GI.104	57.19	28.63	1.73		5.0	φ5×5	5.0	210~270
丹麦 Topsoc	LMK-2	36.0	37.0		20.0		φ4.5×4.5	5.0~15.0	210~290
美国 UCI	C79-2						φ6.4×32	5.0~15.0	210~290
西南化工研究院	CNJ202 ^①	Cu-Zn-Al					φ5×5 圆柱形	5.0	220~270
南京化学工业公司催化剂厂	NC301-1 ^②	Cu-Zn-Al						5.0	210~270
	NC208 ^③	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ , M ₁ O _x , M ₂ O _y					φ5×4.8~5.5	5.0	250

① 空时产率 > 0.65t/(m³·h)。

② 每吨甲醇耗天然气 3 048~3 095m³。

③ 甲醇单程收率(初活性) 0.91g/(h·g)。

二、甲醇羰基合成或乙醛氧化制醋酸

(一) 前言

醋酸 (Ethanoic Acid, Acetic Acid), 又名乙酸, 是重要的低级脂肪一元羧酸。醋酸主要用于生产醋酸乙烯、醋酸纤维素、醋酸酯类, 在化工、纺织、医药和染料等行业有广泛用途。

目前世界醋酸工业生产方法主要有甲醇羰基化法、乙醛氧化法、丁烷(或轻油)液相氧化法等。其中以甲醇羰基化法占主要地位。

1941 年在德国 BASF 公司工作的 W. Reppe 发表了元素周期表第 VIII 族金属元素对羰基化与氢甲酰化反应的催化作用后, 开发出以羰基钴-碘为催化剂的甲醇高压羰基化制醋酸工艺,

反应条件为温度 250℃，压力 70MPa，以甲醇计收率 90%。1960 年 BASF 公司利用该生产工艺建成了 3 600t/a 的工业生产装置。1968 年美国 Monsanto 公司开发出羰基铑-碘的催化体系，具有高催化活性、高选择性，而且反应条件更温和，1970 年 Monsanto 在 Texas 建成了 180kt/a 的生产装置。1982 年英国 BP 公司对 Monsanto 技术进行改进，使甲醇与醋酸甲酯一起进行羰基化反应，同时得到醋酸和醋酐并建厂生产。BP 公司于 1986 年获得 Monsanto 公司的专利权转让，因而成为低压羰基化生产醋酸技术的所有者。

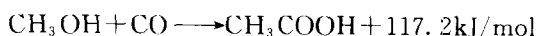
我国的醋酸工业始于本世纪 20 世纪 50 年代，1996 年 8 月国内首套年产 10 万吨甲醇为原料的羰基法制醋酸装置在上海吴泾化工厂投产。1998 年四川维尼纶厂又建成年产 15 万吨装置。用国内技术建成的年产 10 万吨装置则在 1998 年初在镇江索普集团公司建成投产。

(二) 甲醇羰基合成制醋酸

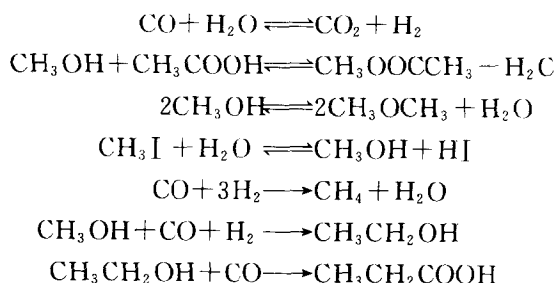
1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 Monsanto 法反应方程式如下^[235]。

主反应：



副反应：



该法生成醋酸的选择性可达 99%，所以，虽然也有副产物生成，但其量甚微。

(2) 催化动力学^[235] 低压甲醇羰基化反应分五步进行，即甲醇与碘化氢生成碘甲烷、碘甲烷与铑络合物的氧化加成反应、一氧化碳的配位络合、一氧化碳的顺式插入，以及酰基络合物水解等。其中碘甲烷与铑络合物的氧化加成反应速度最慢，是反应控制步骤。动力学研究表明，反应对甲醇和一氧化碳为零级，而对铑和碘离子浓度为一级，可写成下式：

$$\text{反应速度 } R = K[\text{Rh}][\text{CH}_3\text{I}]$$

(3) 催化反应机理 铑碘催化的甲醇低压羰基化反应过程如图 6-36 所示^[236]。

Monsanto 法中，由于铑基催化剂比钴基催化剂更易与 CH_3I 反应，且生成的 $[\text{CH}_3-\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ 比 $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ 更不稳定，即 CO 顺式插入 CH_3-Rh 键更加容易，最后由于乙酰碘可直接从 $[\text{CH}_3\text{CO}-\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$ 中消去而使铑基催化剂比钴基更加有利^[232]。

在 Monsanto 法中，碘甲烷与碘-铑催化剂铑络合物先发生氧化加成反应，然后与一氧化碳发生配位络合，一氧化碳的顺式插入形成酰基络合物，然后酰基络合物水解生成醋酸和铑-碘络合物，从而完成整个催化循环过程。

2. 催化剂的生产

(1) 活性组分的选择 催化剂一般选择三卤化铑或三苯磷羰基氯化铑为催化剂，因为三苯磷羰基氯化铑有剧毒，实际一般采用三卤化铑为催化剂。

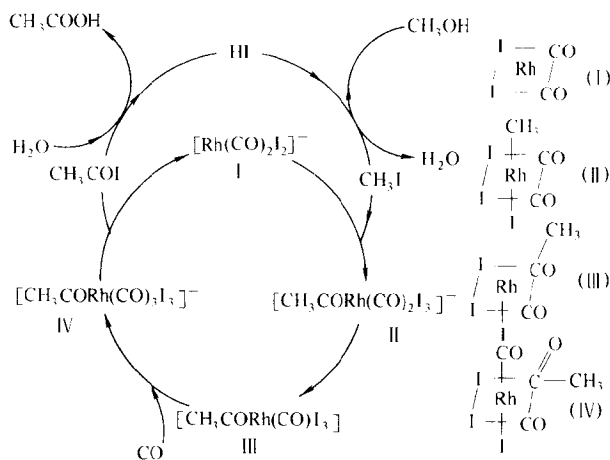


图 6-36 甲醇低压羰化反应机理

由于金属铑含量稀少，价格昂贵，国外化工厂纷纷开发新的可取代铑的催化剂。目前最新开发出的是 BP 公司的以铱为原料的催化剂 Cativa。催化剂活性组分是 H_2IrCl_6 ，该催化剂与锂和钨等助催化剂结合使用，反应效率最高。

为了减少工业生产中铑的损耗，国外又开发了以活性炭等为载体的均相催化剂固相化技术，该技术同时也可以免去催化剂的分离循环操作。目前这些研究虽然取得一定进展，但距离工业应用尚有距离。

(2) 催化剂的配制^[235] 铑催化剂的母体铑的卤化物，以碘化铑为好，商品三碘化铑也可直接使用，助催化剂是碘甲烷。Monsanto 法用催化剂的配制是将一定数量碘化铑加入含碘甲烷的醋酸水溶液中，搅拌下升温至 $80\sim 150^\circ\text{C}$ ，在 $0.2\sim 1.0\text{MPa}$ 通入一氧化碳直至全部溶解为止，生成二碘二羰基铑络合物，以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 阴离子形式存在于溶液中。该均相催化剂在生产过程中在反应器和闪蒸器之间旋回而不至失活，一般在一年之内无需再生，铑的消耗量小于等于 170mg/t 醋酸。

碘甲烷助催化剂的制备分两步进行。先将碘溶解于含氢碘酸的水溶液，在铑催化剂存在下，升温加压，一氧化碳作还原剂，碘与水反应生成氢碘酸，再降温降压，注入甲醇，甲醇与氢碘酸反应生成碘甲烷。

3. 催化剂使用技术与操作指南

(1) 催化剂的装填与卸出 Monsanto/BP 甲醇低压羰化工艺催化剂一般都由醋酸生产厂家自行采购原料配制，配得的催化剂溶液置于催化剂储罐内，在生产装置运行时不断补充入催化剂循环中。

(2) 开工方法 开发中须使催化剂循环系统经常保持足够的一氧化碳分压与适当的温度，以使由三碘化铑等反应生成的二碘二羰基铑络合物以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 阴离子形式存在于此溶液中，而氧、光照或过热都能使其分解为碘化铑，并以沉淀析出。

同时反应器内必须保持充分浓度的水分，以保证醋酸有有效高的转化率和铑催化剂的稳定性^[237]。

(3) 催化剂的再生 Monsanto/BP 甲醇羰化法催化剂的再生是除去溶液内的其他金属离子和反应液中的高聚物。纯化方法有两种：一是离子交换法，羰基铑络合物以阴离子形式

存在，用离子交换法除去其中的阳离子；二是沉淀法，羰基铈络合物受热分解，如果对溶液添加少量甲醇，常压下加热回流就可以使大部分的铈以碘化铈的形式沉淀，而其他金属则仍然存在于溶液中。这两种方法都可用于工业生产，但都会造成少量铈损失^[235]。

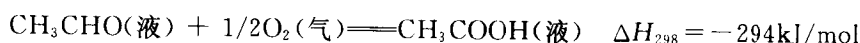
Monsanto 公司沉淀再生法的一种技术步骤如下^[238]：向含有羰基铈-碘催化剂、水、醋酸和其他杂质的催化剂溶液中加入甲醇，溶液被加热到 145~150℃，搅拌溶液 1~2h 后冷却得到沉淀。向沉淀中加入含有醋酸、水和碘化铈的新鲜催化剂溶液，将混合物在 150℃ 搅拌，并对溶液加以 0.57MPa 的一氧化碳压力直至所有铈沉淀物溶解。该溶液经冷却后可以循环回醋酸生产装置使用。

Monsanto 的另一篇专利提及了离子交换再生催化剂的方法^[239]。该专利使用的是磺酸基二乙烯基苯共聚物为离子交换树脂。在实验中，交换树脂首先以弱酸溶液（如醋酸、丙酸等）处理，待其体积膨胀后被装填入交换柱中，树脂被洗去细屑，以弱酸溶液冲洗后即可使用。含催化剂的溶液在常温、常压下，以不同的速度通过交换柱。实验分析结果表明，离子交换树脂可以有效地除去催化剂溶液中的铁、镍、铬等杂质金属离子。

(三) 乙醛氧化制醋酸

1. 催化反应及反应机理

(1) 催化反应 乙醛催化自氧化生产醋酸的化学方程和热效应为^[240]：



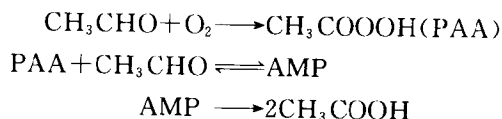
主要副产物是甲烷、二氧化碳、甲酸和醋酸甲酯。

(2) 催化反应动力学 当乙醛浓度大于 2.0kmol/m³ 时，宏观反应动力学总反应级接近 1.0，说明反应将受氧气扩散所控制。最后求得反应速度常数 $K_a[(\text{kmol}/\text{m}^3)^{-1}(\text{s})^{-1}]$ 为：

$$K_a = 2.402 \times 10^3 \exp\left(-\frac{4.11 \times 10^3}{T}\right)$$

(3) 反应机理探讨 乙醛氧化反应的初期存在诱导期或存在自由基的引发过程。在反应的诱导期中，氧气激发乙醛产生自由基，催化剂二价锰盐首先被氧化成三价锰盐，然后引发产生更多的自由基。在足够的三价锰盐产生以后，由于反应溶液中有足够的自由基，发生自由基的成长和转移，迅速产生大量的中间体过氧醋酸 PAA，过氧醋酸再与醛作用生成两个类似醋酸分子结合的乙醛单过氧乙酸酯中间化合物 AMP，该中间化合物再作单分子分解得到二分子醋酸。

乙醛氧化反应式可以由以下三个反应式概括：



在反应全过程中，中间体 PAA 和 AMP 的生成和分解是醋酸产生速度的关键所在。在催化剂醋酸锰的作用下，自由基的乙醛分子首先被氧化成 PAA，然后 PAA 与一个分子的醛作用生成醋酸的中间体 AMP，反应活化能为 29.3kJ/mol。

催化剂醋酸锰在这三步中，能够促进中间体 PAA 的生成，又可以加速 AMP 的分解。

2. 催化剂的生产

(1) 活性组分的选择 多种金属如锰、钴、铜等都能够诱发氧化连锁反应, 对该反应有促进作用。在没有催化剂存在时, 存在着 AMP 积累达到爆炸浓度的危险, 而金属催化剂可以促进 AMP 的分解而使生产安全。通常选择醋酸锰或 Mn-Ni、Mn-Co、Mn-Cu、Co-Cu 等混合醋酸盐为催化剂, 醋酸钴或磷酸盐也能用作催化剂, 在这些催化剂组分中醋酸锰是现在工业上广泛应用的催化剂。钴盐的催化作用不如醋酸锰, 而铜盐则可以导致醋酐的生成。

实验证实, 在可变价金属的醋酸盐(锰、钴、镍、铜、铁等)中, 钴盐催化剂活性较高, 它对过氧醋酸的生成有很快的加速作用。但是在实际氧化过程中不仅要求生成 PAA 的过程进行得快, 还要求 PAA 继续分解成醋酸的过程也进行得快。因此工业生产中宁可使用活性较差的锰盐催化剂, 以防止 PAA 的过分积累。

(2) 催化剂的生产 生产采用的催化剂原料为四水合醋酸锰, 外观为淡玫瑰红粒状结晶。四水合醋酸锰的原料质量要求如下:

含量: $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$	$\geq 95\%$
氯化物	$< 0.01\%$
硫酸盐	$< 0.02\%$

乙醛氧化法的醋酸锰催化剂的制备过程如下: 将固体醋酸锰称量后置入溶解槽内, 加入醋酸锰质量 2.5~3 倍的纯水并加热使晶体溶解, 由催化剂输送泵送入催化剂配制槽, 配置适量醋酸, 并加热到 85~90℃ 和醋酸锰水溶液混合并充分搅拌, 得到含醋酸锰催化剂 1.6%~1.85% 左右的醋酸溶液, 由输送泵送入催化剂储罐供生产使用。

催化剂在配制罐在加热过程中会有部分醋酸挥发, 可经冷凝器冷凝后流回配制槽中。

3. 催化剂的工业应用

(1) 催化剂应用条件 乙醛氧化法的工业生产条件随原料不同而略有差异。当使用氧气进行氧化时, 反应温度为 70~80℃, 而使用空气进行氧化时, 反应温度略低, 为 55~60℃。工业上一般以空气为氧化剂。反应温度需严格控制, 若温度过低, 反应速率下降, 造成过氧醋酸分解速度下降而积累, 有爆炸危险; 而温度高则使副反应加剧, 增加原料消耗。生产中一般通过调节乙醛、催化剂、氧气和冷却水量来控制反应温度。

由乙醛氧化反应的方程式可以看出, 提高压力有利与反应的正向进行, 而且压力提高可以增加氧气向液体界面扩散和被吸收的速度, 但是压力升高增加了设备费用, 也存在着爆炸的危险, 因此实际生产中以空气为氧化剂生产时压力为 0.5~0.6MPa, 以氧气为氧化剂生产时压力为 0.3~0.4MPa。

原料反应液中醋酸锰的含量有一定限制。醋酸锰的用量一般不低于 0.065%, 用量过低时氧的吸收率较低, 而逸入塔顶的乙醛和氧增加导致气相反应, 由于过氧醋酸的积累而发生爆炸。工业上常用量为原料量的 0.1% 左右。若再继续增加醋酸锰用量, 对氧化速度及过氧醋酸分解速度的增加幅度减少, 反应器的清洗次数却要增加。

在氧化生产中, 原料乙醛中水含量不应超过 0.2%~0.4%, 这是因为乙醛氧化成醋酸是通过气液相界面的接触进行的, 影响氧气吸收的主要阻力是液膜, 如果液膜中水含量高, 液膜阻力增加, 不利于氧气的吸收。因此, 水分的存在会使氧化过程恶化, 反应诱导期增加, 而且水能与催化剂生成不活泼的二氧化锰的水合物而使催化剂失活。

原料液中乙醛含量的增加, 对氧气的吸收作用不大, 但是气相中乙醛的含量却会因此增

加, 并有可能和氧气在反应器塔顶发生气相反应发生爆炸。因此, 乙醛浓度不易过高。原料液中乙醛的浓度一般在 1.5%~15% 之间。此外原料中的三聚乙醛能增长反应诱导期、影响醋酸产品质量, 因此生产中应尽量使用新鲜乙醛。

反应结束后的粗醋酸中的醋酸锰催化剂用蒸发的方法分离。在分离醋酸锰时, 蒸发温度要高于所有高沸物的沸点, 使塔釜出料除了醋酸锰和不挥发物外尽量减少其他组分。

(2) 使用性能 乙醛氧化法中乙醛的单程转化率为 90%, 以乙醛计醋酸的收率为 95% 左右。

工业生产中使用的醋酸锰催化剂一般循环使用。也有厂家采用催化剂开路循环 (如 96% 催化剂循环, 添加 4% 新鲜催化剂)。

4. 催化剂的使用技术与操作指南

(1) 醋酸生产工业反应条件

原料:	含乙醛 5%~10% 的醋酸
醋酸锰催化剂浓度:	0.1%
反应温度:	50~80℃
反应压力:	0.3~1.0MPa
乙醛单程转化率:	90%
以乙醛计收率:	94%~95%
以氧计收率:	75%~85%

(2) 开工方法 以某厂 3.5 万吨/年醋酸装置为例, 采用两只串联的容积为 16m³ 的氧化塔为反应器。其中一个氧化塔内盛有含 0.1%~0.3% 醋酸锰的浓醋酸约 14t, 先加入适量的乙醛混合均匀加热, 然后乙醛与纯氧按一定比例连续通入反应器进行气液鼓泡反应, 中部反应区温度 75℃, 塔顶压力 0.15MPa。氧化塔上部溢出含乙醛 2%~8% 的氧化反应液, 依两塔间压力差进入第二氧化塔, 该氧化塔盛适量的醋酸, 待达到一定的液位时开始通入氧气, 并维持中部反应温度 80~85℃ 之间。

乙醛氧化合成醋酸的开车中, 需注意以下事项:

① 加醛 在最短的时间内向反应器内加入乙醛, 避免氧化塔底温度太低, 否则难以反应。

② 催化剂 催化剂用量过低和 Cl⁻、SO₄²⁻ 等杂质会使氧化在开车过程中发生爆炸。

③ 在氧化反应未开始时, 不宜通入蒸汽提温, 否则容易将大量乙醛带入塔顶, 产生气相反应同时也会给氧化开车过程中造成氧化反应已经开始的假象, 从而加大氧气和乙醛通入量, 不但使操作混乱, 而且加剧气相反应而发生爆炸。

参 考 文 献

- 1 杨春生. 乙烯装置的乙炔脱除技术. 乙烯工业, 1996, 8 (1): 27~34
- 2 张谦温, 刘新香等. 烯烃和二烯烃选择加氢现状与发展. 石油化工, 1998, 27 (1): 53~58
- 3 北京化工研究院加氢组. 碳二馏分相加氢除乙炔催化剂. 石油化工. 1979, 8 (4): 223~229, 298
- 4 谢文奇. 碳二选择加氢催化剂 BC-C-037 的应用. 乙烯工业, 1998, 10 (2): 38~42
- 5 赵炳义. 乙烯生产过程中乙炔的脱除. 乙烯工业, 1994, 6 (1): 15~22
- 6 赵炳义, 詹坤麟等. 国产碳二加氢除炔催化剂在 30 万吨/年乙烯装置上的应用. 石油化工, 1992, 21

- (1); 29~34
- 7 张东平, 谢文奇等. BC-H-20A 新型碳二加氢催化剂的应用. 乙烯工业, 1998, 10 (增刊): 329~334
 - 8 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition. vol 9. New York: John Wiley & Sons Inc, 1992. 695
 - 9 张旭之等. 乙烯衍生物工学. 北京: 化学工业出版社, 1995. 160
 - 10 中国石化总公司发展部. 环氧乙烷专利文献调查 (内部资料). 1988. 229
 - 11 Chemical Week, 1999, 3 (24): 37
 - 12 马延贵等. 聚乙烯醇生产技术. 北京: 纺织工业出版社, 1988
 - 13 赵振兴, 戴擎谦等. 乙烯气相乙酰化反应机理和动力学研究. 化学反应工程与工艺, 1995, 11 (2): 128~135
 - 14 S. Nakamura, T Yasui. The Mechanism of the Palladium-Catalyzed Synthesis of Vinyl Acetate from Ethylene in a Heterogeneous Gas Reaction. *J Catal*, 1970, 17 (3): 366~374
 - 15 B Samanos, et al. The Mechanism of Vinyl Acetate Formation by Gas-Phase Catalytic Ethylene Acetoxidation. *J Catal*, 1971, 23 (1): 19~30
 - 16 姚逸民. 乙烯乙酸酯. 见魏文德主编. 有机化工原料大全. 第二卷. 北京: 化学工业出版社, 1989. 642~655
 - 17 蒋珖珖, 居军等. 乙炔法气相合成醋酸乙烯工业固定床反应器优化操作. 化学反应工程与工艺, 1996, 12 (3): 281~288
 - 18 周邦荣译. 醋酸乙烯制造方法的过去、现在及将来. 维纶通讯, 1990, 38 (2): 47~58
 - 19 何经旺. 提高流化床醋酸乙烯产量的途径. 维纶通讯, 1993, 13 (1): 1~4
 - 20 钱祖凡. 煤制 VAC 沸腾床载体炭试生产. 维纶通讯, 1994, 14 (1): 41~43
 - 21 胡景沧. 乙苯/苯乙烯工艺技术的发展 (上). 石油化工动态, 1995, (2): 21~29
 - 22 蔡万有, 冯蕴颢等. AF-5 分子筛合成乙苯新工艺. 石油化工, 1983, 12 (10): 610~616
 - 23 赵炳义, 刘新香. 碳三液相加氢除丙炔和丙二烯催化剂的研究. 石油化工, 1987, 16 (12): 821~827
 - 24 赵炳义. 丙烯生产过程中丙炔、丙二烯的脱除. 乙烯工业, 1994, 5 (2): 8~24
 - 25 杨建平. BC-L83 催化剂在乙烯改扩中的应用. 扬子石油化工, 2000, 15 (2): 12~15
 - 26 魏文德. 有机化工原料大全. 第二卷. 北京: 化学工业出版社, 1989. 355~365
 - 27 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol A1 [B]. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1985. 84~85
 - 28 朱书奎, 郭旭东等. 丙烯直接水合-脱氢制取丙酮技术的开发. 石油炼制与化工, 1997, 28 (10): 36~39
 - 29 刘冲等编. 石油化工手册. 基本有机原料篇. 北京: 化学工业出版社, 1987. 374
 - 30 G Ertl et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. New York: Wiley-VCH, 1997. 2159
 - 31 魏文德. 有机化工原料大全. 第二版. 中卷. 北京: 化学工业出版社, 1999. 365~377
 - 32 小林茂. アクリル酸アクリル酸エステル (日). 化学经济, 1999, 46 (3月增刊): 69~71
 - 33 Eur Chem News. 1997, 68 (1782): 11
 - 34 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A1. VCH; Verlagsgesellschaft mbH, 1985. 161
 - 35 朱传赞, 路敏俊. 丙烯酸及其衍生物. 见化工百科全书. 第1卷. 北京: 化学工业出版社, 1990. 857~870
 - 36 徐美珍, 杨晓林等. 丙烯在 α -钼酸铋催化剂上的氧化反应动力学. 石油化工, 1983, 12 (1): 1~8, 30
 - 37 苗善云. 丙烯氧化制丙烯醛催化剂的研究. 陕西化工, 1992, (4): 40~46
 - 38 李玉敏. 工业催化原理. 天津: 天津大学出版社, 1992. 106~107
 - 39 E G 汉考克. 丙烯及其工业衍生物. 王杰, 施祖培译. 北京: 化学工业出版社, 1982. 391~412

- 40 T V Andrushkevich et al. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid: Mechanism and Catalysts. *Cat. Rev. Sec. Eng*, 1993, 35 (2): 213~259
- 41 兰化公司研究院六室. 丙烯氧化制丙烯醛催化剂制备. *合成橡胶工业*, 1980, 3 (1): 30~33
- 42 兰化公司研究院六室. 丙烯醛氧化制丙烯酸的工艺研究. *合成橡胶工业*, 1992, 6 (5): 363~366
- 43 张翼鸿. 世界丙烯酸化工进展. *丙烯酸*, 1996, 2 (2): 1~6
- 44 褚小东. 丙烯氧化触媒装填纪实. *丙烯酸*, 1995, (1): 19~21
- 45 魏文德. 有机化工原料大全. 第二版. 中卷. 北京: 化学工业出版社, 1999. 726~748
- 46 俞坚, 张虹等. 多组分 Mo-Bi 催化剂上丙烯氨氧化反应. *石油化工*, 1987, 16 (7): 472~476
- 47 戴擎镰, 俞坚等. 丙烯氨氧化制丙烯腈的反应网络与动力学模型. *化学反应工程与工艺*, 1993, 9 (4): 345~352
- 48 Matsuura et al. The Surface Structure of Active Bismuth Molybdate Catalyst. *J Catal*, 1980, 63: 152~166
- 49 B Grzybowska. The Chemistry of Bi-Mo Oxide Catalysts 1. Phase Composition of Catalysts and Its Relation to the Structure of Precursors. *J Catal*, 1972, 25: 25~32
- 50 中国石化集团公司技术开发中心. 石油化工规划参考资料——基本有机原料 (内部资料). 1998. 233
- 51 M Beller et al. Process in hydroformylation and carbonization. *J Mol Catal*, 1995, 104 (1): 17~85
- 52 Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Vol14. New York: Wiley & Son Inc, 1992. 736
- 53 朱传芳, 房鼎业, 季绍卿. 丁辛醇生产工艺. 上海: 华东理工大学出版社, 1995
- 54 J Hjortkjaer, P Toromanova-Petrova. Comparative Studies of Rhodium Complex of Phosphines and Phospholes as Hydroformylation and Hydrogenation Catalysts. *J. Mol. Catal*, 1989, 50: 203~210
- 55 赵胤. 辛烯醛液相加氢催化剂的工业应用. *化工科技*, 1999, 7 (3): 22~27
- 56 胡云光. 苯酚/丙酮主要有机原料品种的生产现状及技术进展 (内部资料). 上海石油化工研究院, 1997. 285~304
- 57 Meima G R. et al. Recent Developments in the Production of Cumene with Zeolite Catalysts. *Erdgas Erdgas Kohle*, 1996, 112 (7/8): 315~318
- 58 方永成等. 第五届中石化-埃尼公司技术交流会资料 (内部资料). 1997
- 59 栋春全, 赵明娟等. 苯、丙烯分子筛催化剂烷基化反应动力学. *石油化工*, 1998, 27 (5): 309~313
- 60 陈标华, 林世雄等. 沸石催化剂二异丙苯与苯烷基转移反应的研究 II 本征动力学. *石油化工*, 1997, 26 (2): 77~82
- 61 Bellussi G, et al. Liquid-phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by β -Zeolite. *J Catal*, 1995, 157: 227~234
- 62 Ivanova, I I, et al. An in situ ^{13}C -NMR study of the mechanism of cumene n-propylbenzene isomerization over H-ZSM-11. *Stud Surf Sci. Catal*, 1993, 78: 587~594
- 63 张吉瑞, 曹钢等 (北京燕山石化公司, 北京服装学院). 用于异丙苯合成的沸石催化剂. CN1125641. 1996
- 64 方永成, 周斌等 (上海石油化工研究院). 用于制备烷基苯的烷基化催化剂. CH1155450. 1997
- 65 赵九生等编著. 催化剂生产原理. 北京: 科学出版社, 1986
- 66 顾伯镔等编著. 工业催化过程导论. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 67 焦宁宁, 郝爱. 异丁烯生产技术最新进展. *石化技术*, 1995, 2 (3): 194~199
- 68 王绍卿. 由异丁烷脱氢制异丁烯的生产技术问题. *石化技术*, 1994, 1 (1): 57~60
- 69 G Ertl, et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol5. New York: Wiley-VCH, 1997. 2141
- 70 金松寿等编著. 有机催化. 上海: 上海科技出版社, 1986. 84
- 71 肖锦堂. 烷烃脱氢生产 $\text{C}_3\sim\text{C}_4$ 烯烃工艺 (之一~之四). *天然气工业*, 1994, 14 (2): 64~69; 1994,

- 14 (3): 69~73; 1994. 14 (4): 72~76; 1994. 14 (6): 64~67
- 72 丁彦, 刘淑玲 (中科院兰州化学物理研究所). 异丁烷催化脱氢制异丁烯的催化剂及过程. CN1185394. 1998
- 73 沈俭一, 屠迈等 (南京大学). 低碳烷烃脱氢催化剂及其制法. CN 1185352. 1998
- 74 周艳, 韩维屏. 丁烷氧化制顺丁烯二酸酐催化剂. 化学与黏合, 1990, (4): 241~250
- 75 Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Vol 15. New York; John Wiley & Sons Inc. 1995. 906
- 76 郑美凤. 顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸及顺酐. 见: 化工百科全书. 第15卷. 北京: 化工工业出版社, 1997. 181~202
- 77 Buchanan J S, et al. Kinetics and Reobx Properties of Vanadium Phosphate Catalyst for Butane Oxidation. *Appl Catal.* 1986, 26: 211~226
- 78 Shyamal K, et al. Selective Oxidation of n-Butane to Anhydride 4 Recycle Reactor Studies. *Ind Eng Chem Rev.* 1992, 31 (9): 2095~2079
- 79 Chinchin G, et al. The Historical Development of Catalytic Oxidation Process. *Cat Sci & Tech.* 1987, 8: 1~67
- 80 刘光永, 辛峰等. 异形催化剂在熔盐法固定床反应器内反应的研究. 石油化工, 1992, 21 (10): 651~657
- 81 许根慧, 田红兵等. 流化床催化剂粒度的测试研究. 天津大学学报, 1989, (4): 73~80
- 82 杨新叶. 顺酐催化剂技术浅议. 顺酐通讯, 1993, (1): 1~8
- 83 陈裕中, 肖华舫. 正丁烷氧化制顺酐催化剂添加助剂的作用. 石油化工, 1992, 21 (9): 575~581
- 84 王海京, 许根慧等. 正丁烷选择氧化流化床催化剂的研究. 精细石油化工, 1997, (4): 9~11
- 85 山崎真美等. (VO)₂P₂O₇ 构选异性体汇よろフ…タンの酸化反应 (予稿). 触媒, 1989, 31 (6): 345~348
- 86 梁红, 叶代启. 正丁烷选择氧化制顺酐----改性 (VO)₂P₂O₇ 催化剂结构与性能研究. 广东化工, 1996, (2): 31~34
- 87 顾民, 郑美凤等 (北京化工研究院). 正丁烷氧化制顺酐催化剂. CN 1090224A. 1994
- 88 许根慧, 陈洪钫等 (天津大学). 流化床法正丁烷氧化制顺酐的催化剂制备方法. CN 1059297A. 1992
- 89 Ehner, Jerry R et al. (Mousanto) Process for the transformation of vanadium/phosphorus mixed oxide catalyst precursors into active catalysts for the production of maleic anhydride. US 5137860. 1992
- 90 Sietoni Giancarlo et al. (Lonza) Production of maleic anhydride using a mixed-oxide oxidation catalyst containing vanadium and pentavalent phosphorus. US 4085122. 1978
- 91 George D Suci et al. Catalyst containing mixed oxides of vanadium and phosphorus. US 4510258. 1985
- 92 沈鸿君译. 顺酐的制造方法. 顺酐通讯, 1989, (2): 12~21
- 93 郑美凤. 顺丁烯二酸酐. 见: 魏文德主编. 有机化工原料大全. 第一卷. 北京: 化学工业出版社, 1989. 479~498
- 94 朱海东, 张濂等. 苯氧化制顺丁烯二酸酐的反应动力学. 华东化工学院学报, 1989, 15 (3): 293~298
- 95 Bielanski A, et al. V₂O₅-MoO₃ Catalysts for Benzene Oxidation. *Appl Cat A: General.* 1997, 157: 223~261
- 96 霍玉. 顺酐催化剂载体的选择. 顺酐通讯, 1989, (2): 1~12
- 97 郑美凤等. 苯氧化制顺丁烯二酸酐 BC-114 催化剂的研究及其工业应用. 石油化工, 1984, 13 (6): 371~375
- 98 郑美凤等. V-Mo-O 苯氧化制顺酐工业催化剂研究. 工业催化, 1993, (2): 59~64
- 99 姚少华, 梨吉明等. 苯氧化制顺酐固定床催化剂技术进展. 天津化工, 1996, (4): 5~7. 17
- 100 姚少华, 梨吉明等. 苯固定床催化氧化制顺酐反应机理的讨论. 顺酐通讯, 1991, (4): 7~12
- 101 北京化工研究院. 顺丁烯二酸酐催化剂及其应用. CN 1060042A. 1992

- 102 Barker, Robert S et al. (Halcon) Catalyst and use thereof catalyst for the preparation maleic anhydride. US 3947474. 1976
- 103 Suzuki Hideo, Himeji et al (日触). Catalyst for the preparation of maleic anhydride. US 4036780. 1997
- 104 石油化工对外技术交流 (内部资料). 1991, (13): 7
- 105 田中良治, MMA モノマー、ポリマー. 化学经济, 1998, 45 (3月增刊): 120~122
- 106 李蕴玲. 直接甲基法 MMA 生产工艺的开发. 国外石油化工快报, 1997, 27 (12): 10~14
- 107 关哲. 异丁烯在钨钼多元复合催化剂上的气相氧化动力学. 石油化工, 1986, 15 (1): 14~19
- 108 汪汉卿等译. 烃类的选择氧化. 北京: 科学出版社, 1980
- 109 邱金恒, 颜其洁等. 异丁烯两段氧化制甲基丙烯酸催化剂研究 (I) 异丁烯气相氧化制甲基丙烯醛多元复合氧化物催化剂的研究. 工业催化, 1994, (1): 25~31
- 110 邱金恒等. 异丁烯两段氧化制甲基丙烯酸催化剂的研究 (II) 甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸的杂多酸催化剂的研究. 工业催化, 1994, 2 (3): 23~28
- 111 张惠莲. 甲基丙烯醛氧化制甲基丙烯酸催化剂的研究. 工业催化, 1996, 4 (2): 17~21
- 112 迟洪盘, 周建平 (齐鲁石化公司研究院). 异丁烯或叔丁醇两步氧化制甲基丙烯酸. CN1048540 A. 1991
- 113 李雅丽. 国内外1,4-丁二醇生产与市场发展概况. 现代化工, 1998, 18 (12): 35~37, 34
- 114 童立山. 顺酐气相氢化制备1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯. 石油炼制与化工, 1995, 26 (8): 15~18
- 115 洪仲岭主编. 化工有机原料深加工. 北京: 化学工业出版社, 1997. 470~471
- 116 张琪, 吴指南. 丁二酸二乙酯气相催化加氢本征动力学研究. 催化学报, 1991, 12 (5): 346~352
- 117 Kohler M A, et al. Reaction Kinetics and Selectivity of Dimethyl Succinate Hydrogenolysis over Copper-Based Catalysts. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 652~656
- 118 Thomas D J et al. Modelling of the Kinetics of the Hydrogenolysis of Dimethyl Succinate over Raney Copper. *Ind Eng Chem*, 1992, 31: 241
- 119 宋芙蓉译. 生产1,4-丁二醇用催化剂的开发. 国外石油化工快报, 1999, 29 (4): 15~19
- 120 Du Pont. ECN. 1996, 66 (1730): 23
- 121 W 普里查德等 (Du Pont). 用钨/镍氢化催化剂制造四氢呋喃、1,4-丁二醇或其混合物方法. CN 1039243A. 1990
- 122 J R 布吉等 (标准石油公司). 用来马来酸氢化成1,4-丁二醇的改善催化剂. CN 1185993A. 1998
- 123 童立山, 李向伟等 (中国石化总公司). 制备1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯催化剂. CN 1113831A. 1995
- 124 王海京, 童立山等. 顺丁烯二酸酐加氢制备1,4-丁二醇铜基催化剂的失活与再生研究. 石油炼制与化工, 1997, 28 (10): 33~36
- 125 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol A4 [B]. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1985, 455~462
- 126 黄凤兴. 丁二醇类. 见: 化工百科全书. 第3卷. 北京: 化学工业出版社, 1997. 559~575
- 127 Kale S S, et al. Butynediol Synthesis. *Ind Eng Res*, 1981, 20 (2): 309~315
- 128 林西平. 国外丁炔二醇的合成和应用. 石油化工, 1986, 15 (2): 111~117
- 129 陈荣富, 顾其威. 1,4-丁二醇用 Raney 镍加氢合成1,4-丁二醇的本征动力学研究. 化学反应工程与工艺, 1988, 4 (2): 1~9
- 130 毛之候, 张慷等. 工业反应过程的开发方法 IX 炔醛法合成丁二醇反应过程的开发. 石油化工, 1994, 23 (5): 313~318
- 131 赵凤玉, 王承学等. 丁炔二醇加氢合成1,4-丁二醇 Pd/C 催化剂的制备及动力学研究. 石油化工, 1993, 22 (10): 650~655
- 132 顾其威等. 合成1,4-丁二醇开发技术中的工艺与工程. 化学反应工程与工艺, 1991, 7 (3): 279~283
- 133 龚楚儒, 李小林等. 1,4-丁炔二醇的合成及其催化剂. 工业催化, 1995, (1): 14~17

- 134 北京化工研究院. 一种生产1,4-丁炔二醇的无载体催化剂及其制法和应用. CN 1118 342 A. 1996
- 135 Eugene V Hort (GAF). Low Pressure Catalytic Ethynylation Process. US 4 119790. 1978
- 136 Eugene V Hort, et al (GAF). Ethynylation Catalyst and Method of Producing alkynols by low pressure Reactions. US 3920759. 1975
- 137 Eugene V Hort, et al (GAF). Ethynylation Catalyst and Process for Producing alkynols. US 4002694. 1977
- 138 Franz J B, et al (BASF). Process for making an ethynylation catalyst. US 3954669. 1976
- 139 Joseph M F, et al (DuPont). Preparation of Butynediol. US 4584418. 1986
- 140 Stanley R E, et al (GAF). Process and catalyst for preparing 1,4-Butanediol. US 3950441. 1976
- 141 Waldo R, et al (GAF). Catalyst Comprising Raney Nickel with A dsorbed Molybdenum US 4153578. 1979
- 142 Waldo R, et al (GAF). Hydrogenation Catalyst and Process for its Preparation. US 4795733. 1989
- 143 Matthias L H, et al (BASF). Process and Catalyst for the Selective Hydrogenation of Burynediol to Butenedio. US 5714644. 1998
- 144 白庚辛, 黄凤兴等. 丁炔二醇中压加氢制丁二醇工艺法 (北京化工研究院). CN 1081174 A. 1994
- 145 杨云摘译. 炔醛法常压合成1,4-丁二醇的技经评价. 甲醛与甲醇, 1995, (1): 20~29
- 146 侯斌. 1,4-丁二醇 (一). 化工科技动态, 1995, (8): 18~20
- 147 侯斌. 1,4-丁二醇 (二). 化工科技动态, 1995, (9): 21~22
- 148 洪仲苓. 我国1,4-丁二醇技术开发、生产和消费简况. 国内石油化工快报, 1993, (2): 1
- 149 魏狄, 许峥等. 乙苯脱氢制苯乙烯催化剂及工艺进展. 石油化工. 1995, 24 (3): 215~220
- 150 马健文译. 生产苯乙烯的新工艺. 石油化工译丛, 1992, (1): 40~45
- 151 黄仲涛, 曾昭槐等编著. 石油化工过程催化作用. 北京: 中国石化出版社, 1995. 41
- 152 顾雄毅, 戴迎春等. 乙苯脱氢氧化制苯乙烯工艺过程分析. 化学反应工程与工艺, 1995, 11 (2): 167~171
- 153 赖任江, 白震谷. 钾助催氧化铁催化剂上乙苯脱氢的活性中心和吸附过渡态模型及其催化作用机理. 催化学报, 1986, 7 (2): 147~153
- 154 杨树良译. 乙苯脱氢制苯乙烯用高性能催化剂的开发. 石油化工译丛, 1992, (4): 26~31
- 155 袁怡庭, 毛连生等. 乙苯脱氢制苯乙烯催化剂使用过程中特性变化研究. 工业催化, 1998, 6 (2): 58~62
- 156 Joseph A V. Here's a new way to more xylenes. *Oil & Gas J*, 1969, 72 (10): 63~66
- 157 Menard K P. Improved proess disproportionates toluene at Fian's refinery in Port Arthur Tex. *Oil & Gas J*, 1987, 85 (11): 46~47
- 158 小川大助, 林正太郎, 松树辉一郎等. トルエンの不均化反応. 工业化学杂志, 1969, 72 (10): 2165~2172
- 159 程文才, 孔德金等. ZA-92 型甲苯歧化与烷基转移催化剂的研制与工业应用. 工业催化, 1997, 5 (1): 51~56
- 160 程文才, 孔德金, 符盼安等. HAT-095 甲苯歧化与烷基转移催化剂的研制与应用. 石油化工, 1999, 28 (2): 107~111
- 161 Morrison R A (Mobil). Toluene Disproportionation over Zeolite Catalyst. US 4052476. 1977
- 162 Han s, et al. ZSM-5 Catalyst developed for toluene diproportionation. *Oil & Gas J*, 1989, 8 (34): 83~85
- 163 Lesnoy H G. MSTDP-a revolutionary approach to paraxylene. *アロマチイフタス*, 1995, 47 (1, 2): 40~48
- 164 岩崎努バラキツレン. 化学经济, 1999, 46 (3月增刊): 77~79
- 165 周立芝, 王杰. 二甲苯及乙苯. 见: 化工百科全书. 第3卷. 北京: 化学工业出版社, 1993.

891~899

- 166 姜际魁. SKI-300 型催化剂的工业应用. 石油化工, 1994, 23 (11): 735~739
- 167 蒋云青, 顾兴章等. SKI-400 型 C₈ 芳烃临氢异构化催化剂工业使用情况. 金山油化纤, 1990, (2): 25~29
- 168 桂寿喜, 段家荣等. 我国石油化工基础原料生产用催化剂的现状. 石油炼制与化工, 1997, 28 (8): 35~39
- 169 吴指南主编. 基本有机化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1981. 140~146
- 170 徐国斌, 陈松林. SKI-400-40 型二甲苯异构化催化剂的工业应用. 石油化工, 1999, 28 (6): 388~392
- 171 Anne K R. Worldwide Catalyst Report. *Oil & Gas J*, 1995, 93 (40): 35~62
- 172 王文兴编著. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 1978. 386
- 173 黄仲涛, 曾昭槐等编著. 石油化工过程催化作用. 北京: 中国石化出版社, 1995. 19~30
- 174 Sica A M, et al. Kinetic Data from a Pulse Microcatalytic Reactor-Hydrogenation of Benzene on a Nickel Catalyst. *J Catal*, 1978, 51: 115~125
- 175 Rothe K P. Vergleichende Untersuchung einer Modell Reaktion in Verschiedenen Versuchsreaktoren. *Chem Ing Tech*, 1970, 40 (12): 805~812
- 176 Parshall G M 著. 均相催化可溶性过渡金属络合物催化作用的应用与化学. 王从厚译, 北京: 化学工业出版社, 1985
- 177 黄凤兴, 刘秀霞. 环己烷及其衍生物. 见: 化工百科全书. 第 16 卷. 北京: 化学工业出版社, 1997. 257~262
- 178 赵世民. 苯加氢液相均相催化剂的使用. 合成纤维工业, 1989, 12 (3): 54~56
- 179 张宽仁. HC-402-2 型苯加氢均相催化剂的研究. 合成纤维工业, 1990, 13 (3): 8~12
- 180 张宽仁, 陈一斋等 (辽阳石油化纤公司). 一种苯加氢均相催化剂. CN1037729. 1989
- 181 陈一斋等. 苯加氢制环己烷的齐格勒型均相催化剂的研制. 辽宁化工, 1992, 5: 44~47
- 182 唐占忠. 苯加氢制环己烯的钨系催化剂开发进展. 精细石油化工, 1996, (1): 1~4
- 183 施祖培. 环己烯法制环己醇. 合成纤维工业, 1992, 15 (6): 49~53
- 184 贾继飞, 张涛等. 苯选择加氢制环己烯研究进展. 精细石油化工, 1997, (3): 46~50
- 185 金松寿等编著. 有机催化. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 63~64
- 186 舒万良主编. 有色金属精细化工产品生产与应用. 武汉: 中南工业大学出版社, 1995
- 187 己内酰胺生产及应用编写组. 己内酰胺生产及应用. 北京: 轻加工出版社, 1986
- 188 吴指南主编. 基本有机化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1981. 169~173
- 189 冷庆海, 陈蓓艳. 铜锌系环己醇脱氢催化剂的开发和应用. 工业催化, 2000, 8 (3): 30~35
- 190 向德辉, 刘惠云主编. 化肥催化剂应用手册. 北京: 化学工业出版社, 1992
- 191 高焕新等. 钛硅分子筛 TS-1 催化环己酮氨氧化制环己酮肟. 催化学报, 1998, 19 (4): 329~333
- 192 Tvaruzkova Z, Habersberger K, et al. Role of surface complex on titanium-silicate in the ammoxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide. *Appl Catal. A: General*, 1991, 79: 105~114
- 193 Tvaruzkova Z, Habersberger K, et al. Surface complex of cyclohexanone and aqueous solution of NH₃ on Ti-Silicite in liquid phase. *Catal Lett*, 1992, 13: 117~122
- 194 Zecchina A, et al. Ammoxidation of cyclohexanone on titanium silicalite: investigation of the reaction mechanism. *Stud Surf Sci Catal*, 1993, 75: 719~728
- 195 Le Bars J, et al. Ammoxidation of cyclohexanone and hydroxyaromatic ketones over titanium molecular sieves. *Appl Catal. A: General*, 1996, 136: 69~80
- 196 万颖, 卢冠忠等. 含钛分子筛合成研究的新进展. 工业催化, 1998, 6 (2): 14~18
- 197 柯于勇, 卢冠忠等. 以混合模板剂合成 TS-1 分子筛及其性能研究. 催化学报, 1998, 19 (2):

- 198 李钢, 郭新闻等. TPABr-TEAOH 体系中 TS-1 的合成、表征及催化性能. 催化学报, 1984, 19 (4): 371~374
- 199 周继承, 王祥生. 催化新材料——钛硅分子筛合成及应用研究. 化学进展, 1998, 10 (4): 381~394
- 200 舒朝霞. 我国主要石化产品需求预测. 化工科技市场, 1999, 22 (6): 17~19
- 201 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A20. VCH: Verlagsgesellschaft gmbH, 1992. 181~211
- 202 P Calderbank, K Fumagali. The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactions in the air-oxidation of o-xylene. Chem Eng Sci, 1977, 32: 1435~1453
- 203 秦杰. 邻二甲苯氧化(制苯酐)用催化剂的诱导期操作. 齐鲁石油化工, 1997, 25 (2): 119~122
- 204 G Bond. Mechanism of the oxidation of O-xylene to phthalic anhydride. J Catal., 1989, 116: 531~539
- 205 Friedrichsen, Wilhelm, et al (BASF). Supported Catalyst for the Oxidation of O-xylene or Naphthalene into Phthalic Anhydride. US 3909457. 1975
- 206 One Tetsuji, et al. Catalysts for the preparation of phthalic anhydride. US 3926846. 1975
- 207 Blechschmitt Kurt, et al (BASF). Supported Catalyst for the Oxidation of O-xylene and /or Naphthalene into Phthalic Anhydride. US 4007136. 1977
- 208 Blechschmitt Kurt, et al (BASF). Supported Catalyst Containing Vanadium Pentoxide and Titanium Dioxide. US 4096094. 1978
- 209 Martin Manfred, et al (BASF). Silicon containing catalyst. US4111967. 1978
- 210 Santo Takhisa. Catalyst for producing of phthalic anhydride. US 4481304. 1984
- 211 Ueda Kenji et al. Catalyst for producing phthalic anhydride. US 5169820. 1992
- 212 Ueda Kenji, et al. Catalyst for producing phthalic anhydride and process by using the same. US 5235071. 1993
- 213 Barone, B J (SD). Phosphorous /Vanadium oxidation catalyst. US 5262548. 1993
- 214 Eberle Hans-Juergen (Consortium Fur Ekektzochenische Industrie GmbH). Supported Catalyst for gas phase oxidation reaction. US 5792719. 1998
- 215 W Adamson. Physical Chemistry of surface [B]. 3rded. New York: Wiley, 1976
- 216 Cristina R Dias, et al. Synthesis of Phthalic Anhydride Catalysis. Kinetics and Teaction Modeling. Catal Rev-Sci Eng, 1997, 39 (3): 169~207
- 217 Reute, Peter (BASF). Reactivation of Vanadium-containing oxidation catalysts. US 4411818. 1983
- 218 施祖培. 对苯二甲酸. 见: 魏文德主编. 有机化工原料大全. 第三卷. 北京: 化学工业出版社, 1994. 31~42
- 219 周爱华, 项汉银. 仪化 PTA 装置试用国产醋酸钴、醋酸锰催化剂. 工业催化, 1997, 5 (2): 46~52
- 220 张师民. 聚酯的生产及应用. 北京: 中国石化出版社, 1997
- 221 陈凤初, 姚科屏. PTA 高温氧化生产工艺技术改进. 扬子石油化工, 1987, 3: 7~12
- 222 沈吕宁. Pd/C 催化剂的制备技术 (内部资料). 1990
- 223 沈吕宁, 毛文麟. 钯炭催化剂的失活原因. 石油化工, 1991, 20 (4) 234~237
- 224 严新焕, 徐振元. 精细化工中的催化加氢技术. 杭州化工, 1999, 29 (2): 27~31
- 225 赵玉镶. 钯炭 (Pd/C) 催化剂在工业生产中失活的研究——扫描电子显微镜的应用. 扬子石油化工, 1997, 12 (2): 17~20
- 226 王升礼, 任晓明等. 国产钯炭催化剂工业应用试验及延长使用寿命措施剖析. 聚酯工业, 1998, (1): 26~32, 36
- 227 王升礼. 延长钯炭催化剂使用寿命的措施. 聚酯工业, 1990, (3): 31~35, 3
- 228 顾洪斌. 提高 PTA 装置加氢钯炭催化剂单产收率途径. 聚酯工业, 1998, 11 (4): 31~35

- 229 池田昭博. メタノール. 化学经济, 1999, 46 (3月增刊): 133~134
- 230 王照庭. 中国化工信息, 1999, (9): 7
- 231 冯元琦. 联醇生产. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1994. 84
- 232 黄仲涛等译. C₁ 化学中的催化. 北京: 化学工业出版社, 1989. 90
- 233 R J Farrauto, et al. Fundamentals of Industrial Catalytic Process. *Dlackie A&P*, 1997. 375
- 234 朱炳辰. 甲醇. 见: 化工百科全书. 第8卷. 北京: 化学工业出版社, 1994. 153~169
- 235 叶达恩. 乙酸. 见: 魏文德主编. 有机化工原料大全. 第二卷. 北京: 化学工业出版社, 1989. 424~446
- 236 夏求真. 醋酸及其衍生物. 见: 化工百科全书. 第2卷. 北京: 化学工业出版社, 1991. 713~745
- 237 戴文涛. 甲醇低压羰基合成醋酸特点及发展. 化工生产与技术, 1999. 6 (4): 35~38
- 238 Fannin, Loyd W, et al (Mansanto). Rhodium catalyst regeneration method. US 3887489. 1975
- 239 Leach, Harry S, et al (Monsanto). Catalyst regeneration method. US 4007130. 1977
- 240 吴指南主编. 基本有机化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1981. 222~227

第七章 合成高分子聚合催化剂

第一节 概 述

高分子材料,包括天然高分子材料和合成高分子材料,与人类生活和国民经济有着十分密切的关系。本世纪初合成高分子材料的诞生,特别是三大合成材料,即合成树脂、合成橡胶和合成纤维的诞生,使人们的生活方式发生了重大变化。迄今为止,有关高分子材料合成的相关工业仍然是重要的经济增长点。

在含有过渡金属化合物的催化组分和相应的助催化剂组成的催化体系作用下,经过配位聚合机理生成了聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯等聚合物的相关过程,对奠定聚烯烃工业和合成橡胶工业在国民经济中的地位发挥了重大作用;同时这一领域一直是学术界关注的热点。迄今为止,随着聚合催化剂的发展,三大合成材料工业不断获得迅猛发展,并时有新的突破。本章将主要介绍聚烯烃催化剂,对合成橡胶所涉及的配位聚合催化剂仅作简单介绍。有关生产聚合物单体所采用的催化剂已在其他各章进行了介绍,本章不再介绍。

一、聚合催化剂在石油化学工业中的地位与作用

在五十多年来催化科学所取得的重大进展中,20世纪50年代初由Ziegler和Natta发现的聚乙烯和聚丙烯催化剂的诞生毫无疑问是其中最重要的发明之一,从此揭开了高分子合成领域的新篇章,这两位科学家也因此而荣获诺贝尔化学奖。聚合催化剂在整个催化剂销售中占有相当大的份额,而且其比重在不断上升。如果再考虑到由这些高活性催化剂所生产的产品价值,那么聚合催化剂在整个石油化工中的重要性更是不言而喻的。正因为如此,世界上著名的石油化工大公司都纷纷投入巨资进行聚合催化剂的研究与开发。

二、聚合催化剂的定义

聚合催化剂虽然包括多种类型,但从聚合反应机理上讲主要是发生配位聚合反应的催化剂。配位聚合催化剂,又称为定向聚合催化剂,是以过渡金属化合物以及金属有机化合物组成的催化体系,其中绝大多数是所谓的Ziegler-Natta催化剂。此外,还包括近年来蓬勃兴起的单活性中心催化剂,如茂金属催化剂、后过渡金属催化剂等。自从Ziegler-Natta催化剂诞生以来,有关该催化体系的研究持续发展、方兴未艾。配位聚合催化剂的出现使得多种高分子合成材料实现了大规模工业化生产,主要的产品有低压聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等重要的高分子品种。经过几十年的发展,聚合催化剂的活性有了很大的提高,工艺流程日益简化,生产成本和装置投资大大降低。一般来讲,由I A-III A族的烷基金属化合物(或氢化物)与IV B-VII族过渡金属化合物组成的催化体系称为Ziegler-Natta催化剂。过渡金属元素主要包括Ti、V、Cr、Zr、Co、Ni等;烷基金属化合物主要是烷基铝化合物、烷基硼化合物等。其中前者的化合物通常称为主催化剂,后者称为助催化剂,有时也称为活化剂。除此之外,在实际应用或新的高效催化剂中,为了合成某些特

定的聚合物品种，通常还要加入带有孤对电子的电子供体作为第三组分。

三、合成高分子材料催化剂及产品的特点

聚合催化剂与一般工业催化剂如化肥催化剂、炼油催化剂、有机化工催化剂等相比，无论其反应机理、催化剂形态、催化剂制备与评价方法以及研究手段等，均有很大的不同。一般的工业催化剂如上所述主要涉及小分子的活化与转化，其产物亦大多是小分子化合物，工业过程常常以反应加分离为主，催化剂在寿命允许的情况下可以连续运转数年，评价催化剂性能的好坏主要以反应物的转化率和产品的选择性为主要指标。而聚合催化剂在反应过程中往往催化剂自身和产物溶为一体，因此需要催化剂具有足够高的活性从而避免后续的分选过程，并且所得产品中存在的催化剂不影响产品的性能。评价聚合催化剂的好坏除了其活性外，主要考虑的是得到产品的力学性能、电性能、光学性能等使用性能。因此，开发聚合催化剂不仅要求对催化剂本身的深刻认识，同时要有高分子合成、高分子材料等诸多学科的通力合作。本章将主要从聚合催化的角度对聚合催化剂作介绍。由于聚合催化剂的发展十分迅速，因此本文所收集的材料不一定代表聚合催化剂发展的最新进展。

第二节 聚乙烯催化剂

聚烯烃工业经过几十年的发展，已经成为一个全球范围内年产7~8千万吨以上产品的巨大产业，其中聚乙烯的产量居合成树脂的首位。我国聚乙烯的生产能力近年来也得到迅速发展。聚烯烃工业的发展与聚烯烃催化剂几十年来不断的研究与开发密切相关。聚烯烃催化剂从活性组分上分类主要包括钛系催化剂、铬系催化剂和钒系催化剂等。近年来，有关新型单活性中心催化剂的研究正在引起工业界与学术界的广泛关注，如茂金属催化剂，含钨、镍等组分的后过渡金属催化剂以及其他类型的催化剂。虽然新型的催化剂品种不断出现，但在现有的工业生产装置中大量采用的仍然是传统的负载型非均相催化剂，而且在茂金属催化剂合成树脂出现在市场的同时，基于传统的 Ziegler-Natta 体系的催化剂也在不断发展。聚烯烃催化剂发展总的方向是向着催化剂高活性、聚烯烃树脂多品种、高性能化并以此提高产品附加值的方向发展。聚烯烃催化剂以及相关工艺正在进入一个崭新的发展时期。

在低压聚乙烯工艺诞生之前，聚乙烯的生产主要采用1933年发现的高压聚乙烯自由基聚合工艺，生产低密度聚乙烯(LDPE)。该工艺在200~280℃、98~294MPa高温高压下经过氧气或氧化物自由基引发剂引发、通过自由基聚合机理生成具有较多支链分布的聚乙烯。高压法工艺的主要缺点是投资大、能耗高。由于其引发剂有别于一般意义上的催化剂，因此不作讨论。

1953年，德国的Karl Ziegler首次发现过渡金属化合物如 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 等与烷基铝化合物结合会将乙烯转化为高分子量的线形聚合物^[1]；接着，意大利的Natta又独立发现了上述催化剂体系可以催化 α -烯烃如丙烯生成有规聚合物^[2]。Ziegler和Natta因此共享了1963年的诺贝尔化学奖。

根据聚合方法的差异以及由此所生成的聚乙烯结构和性能的不同，一般将聚乙烯分为低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)以及线性低密度聚乙烯(LLDPE)。随着聚乙烯催化剂的发现，20世纪50年代首先实现了低压下高密度聚乙烯的合成，70年代末又诞生了生产LLDPE的低压聚乙烯工艺。表7-1列举了上述几种聚乙烯品种的通用生产工艺以

及所采用的催化剂体系。近年来发展的茂金属催化剂具有单一活性中心，可以生产多种独特结构和优异性能的聚乙烯，掀起又一次聚乙烯催化剂的革命。

表 7-1 聚乙烯树脂的品种、常用制备工艺和特点

项 目	HDPE LLDPE(中低压法)			LDPE(高压法)
	淤浆法	溶液法	气相法	
催化剂	过渡金属化合物催化剂			自由基引发剂
温度/℃	60~100	140~240	60~100	200~280
压力/MPa	0.098~3.43	2.94~19.6	1.47~2.94	98~294
特征	反应温和、乙烯转化率高、适于生产 HDPE	反应器的产能高；造粒能耗低；利于生产全密度聚乙烯，易于切换牌号，过渡料少	不需回收、处理溶剂；有利于环保，流程短，利于生产全密度聚乙烯及宽广分子量范围的产品	单位反应器容积的产能高，产品的光学性能及电性能好，易于加工
存在的问题	需回收及处理溶剂、处理可溶性副产物，不利于生产低密度聚乙烯	溶剂用量多、需回收处理，不利于生产高分子量聚乙烯	对单体纯度要求高，切换牌号时间长，过渡料多	高温、高压，反应剧烈，设备费用高；能耗大

迄今为止，工业上采用的乙烯聚合催化剂主要以负载型催化剂为主，载体主要有 $MgCl_2$ 、 SiO_2 以及少量的聚合物载体，所用催化剂活性组分为过渡金属 Ti、V、Cr 等的化合物。以钛和铬的化合物形成的催化剂应用最为广泛。随着催化剂制备技术的进步，活性组分在改性后载体上的负载技术不断完善，使得催化剂在保持高活性的同时具有聚合稳定、控制方便、氢调敏感、分子量分布 (MWD) 可调、产品性能和加工性好等特点。

一、Ti 系催化剂

早期的 $TiCl_4-AlEt_3$ 催化剂活性较低，为避免催化剂残渣影响产品的性能，需要用醇洗涤聚合物等脱灰工段，还需要分离、溶剂的精制等工段，因此其制备成本较高。另外，由于 $TiCl_4$ 等大量卤化物的存在，对装置的腐蚀也成为问题，因此提高催化剂的活性是人们开发研究的重要目标。其改进过程如图 7-1^[3]。

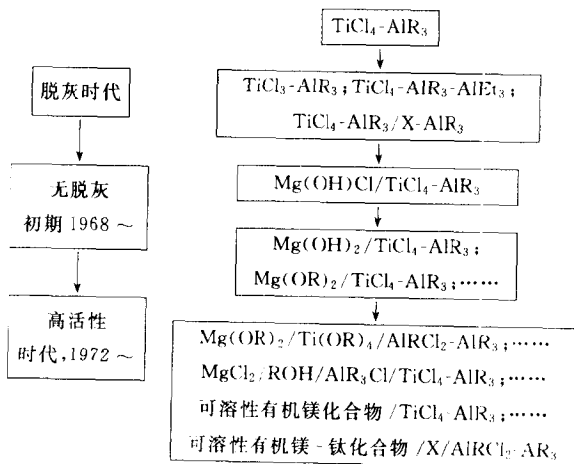
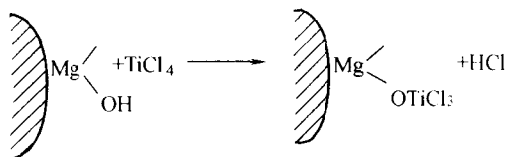


图 7-1 Ti 系催化剂载体化的改进过程

这类典型的 Ziegler-Natta 型催化剂的制备方法经过几十年的发展，已经经历了几代更新。早期的制备方法归纳为以下几种。

1. 与载体表面结合

载体 [硅胶、 $\text{Mg}(\text{OHCl})$ 等] 的表面基团主要是羟基与过渡金属化合物反应并进行锚接生成新的表面结构^[4]。



由于载体的比表面大小与表面可能存在的供锚接的活性中心的数目有关，因此，高表面积 ($>100\text{m}^2/\text{g}$) 的硅胶载体对生成高活性的催化剂有利，同时这种高的表面积提供了充分发挥表面活性中心作用的有效场所。

2. 络合法^[5]

这种配合物具有如下通式： $\text{M}_m\text{M}'\text{X}_{2m}\text{Y} \cdot n\text{E}$ 。其中 $\text{M}=\text{Mg}$, Mn , Ca ； $m=0.5$ 到 2 的数； $\text{M}'=\text{Ti}$, V , Zr ； $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I ； Y =从卤素， $-\text{NR}$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{SR}$ 以及其他有相同性质的一个或多个原子或原子团选取； $n=0.5m$ 到 $20m$ 的数； E =从酯类、醇类、醚类、胺类以及含磷化合物中选取的电子供体化合物。

类似的具有通式 $\text{MM}'\text{TY} \cdot n\text{E}$ 的二元金属化合物，式中符号与上面所指的意义相同，而 T 代表氧、碳酸根阴离子或一些单价基团对。与化学锚接在载体上形成的表面络合不同，二元金属化合物是具有特定性质的结构确定的化合物。

例如 TiCl_4 、 MgCl_2 和 $\text{CH}_3\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 之间反应的产物 $\text{MgTiCl}_4(\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)_4$ ，通过单晶 X 射线衍射研究属于轻微变形的双八面体，在这一双金属配合物的形成过程中， TiCl_4 受体分子已经将其配位数从四面体变为八面体，而 MgCl_2 则保持八面体配位。

$\text{Ti}(\text{IV})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 离子都具有惰性气体的电子数目，但单位基团的荷电数不同。 $\text{Mg}(\text{II})$ 和 $\text{Ti}(\text{IV})$ 尺寸上的相似使得催化剂框架中金属离子间容易相互取代。所有三种金属离子都可以很好结合在晶格的氯原子间隙中。这些金属离子可以发生反应形成加合物而稳定下来。一种金属离子的配体与另一种的交换或替代很容易发生。

3. 研磨法

制备高活性的 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 可以采用研磨法。研磨的最初效果是打开氯化镁晶体的层状结构。通过球磨产生的结构变化主要与 Cl-Mg-Cl 三层结构的旋转畸变有关。晶体颗粒沿较弱的化学键破碎成 10nm 左右的晶粒，随着 MgCl_2 粉碎时间的持续，XRD 的每个衍射逐渐变低加宽，说明晶粒尺寸在粉碎过程中变得越来越小。催化剂的活性与球磨时间有关，球磨时间越长， MgCl_2 晶体尺寸越小，催化活性越高^[6]。

X 射线衍射峰变低和变宽的速率在 MgCl_2 与 TiCl_4 共同研磨时要比纯 MgCl_2 研磨快得多。 MgCl_2 晶粒尺寸减小的过程在研磨过程中很快加速。在此过程中 TiCl_4 扩散到 MgCl_2 的内层结构中，而且这种扩散过程使得 MgCl_2 晶体的裂碎变得更容易。通过这一过程， TiCl_4 在 MgCl_2 表面上的吸附以一种高分散态存在。当乙烯分子进入到 MgCl_2 底物的内部空隙聚合的时候，催化剂颗粒解离成一个个小晶粒。这种晶粒的尺寸与催化剂的活性直接相关。

活化后的镁的卤化物是钛的卤化物的理想载体，位于表面的边和晶体棱角的配位不饱和和

的镁离子可以很容易与钛的卤化物结合。在这类晶体最可能的解离面(110)和(101)面上,镁原子的配位数分别为4或5。这样可以形成包含钛和镁间的卤桥的强键合表面配合物。电子供体分子的存在增加了这些表面配合物的稳定性。TiCl₄可能与活化的MgCl₂作用生成表面配合物,进而形成Mg[TiCl₄]型的离子配合物。

如果在研磨过程中加入第三组分酯类,可使酯类扩散到MgCl₂晶体中去,从而有利于MgCl₂晶体尺寸的减小^[7]。

早期研究中人们曾尝试采用通过一定的方法生成高表面积海绵状物质提高催化剂活性的方法,如TiCl₃·0.33AlCl₃是采用Al还原TiCl₄通过研磨(热磨或加入活化剂研磨)得到。其中最重要的发现是将TiCl₃干磨以增加聚合活性。

TiCl₃基催化剂经过醚类化合物处理后对丙烯聚合有高的活性和立体定向性。

4. 通过共结晶形成固溶体

在传统的Ziegler-Natta催化剂中,TiCl₄通过有机铝化合物的还原最终生成AlCl₃和TiCl₄的共结晶产物:



其中典型的AlCl₃对TiCl₃含量比为1/3。与其相类似的是,TiCl₄通过有机镁化合物还原生成TiCl₃在MgCl₂中的固溶体^[8]:



MgCl₂与TiCl₃的共结晶形成畸变的结构。这种畸变可通过比较TiCl₃·MgCl₂与β-TiCl₃的X射线衍射数据区分。这些钛-镁配合物当用有机铝化合物处理后显示出高的聚合活性,这种高的聚合活性可归结于TiCl₃·MgCl₂的畸变结构。

20世纪80年代以来在发展高效催化剂方面的工作,主要包括载体改性使其具有多孔结构和高比表面积、考察助催化剂的类型对聚合行为的影响以及采用特定的给电子体化合物等方面。采用的方法包括物理方法、化学方法,以及加入第三组分等方法。表7-2列出了部分相关数据。

表 7-2 MgCl₂ 载体催化剂大小变化^[9]

组分(处理过程)	结晶直径/Å	孔体积/(cm ³ /g)	表面积/(m ² /g)
MgCl ₂ (HCl处理)	~4000	0.41	--
MgCl ₂ /EB	700~1500	0.41	2.0~7.0
MgCl ₂ /EB/PC/AlEt ₃	300~500	1.2	50~70
MgCl ₂ /EB/PC/AlEt ₃ /TiCl ₄	25~170	1.3	100~150

注: 1Å=10⁻¹⁰m。

用MgCl₂/TiCl₄为催化剂,Al、Ti、Zr有机金属化合物为助催化剂的乙烯聚合情况见表7-3。

表 7-3 用 MgCl₂/TiCl₄ 为催化剂, Al、Ti、Zr 有机金属化合物为助催化剂的乙烯聚合^[10]

催 化 剂	助 催 化 剂	助催化剂/Ti	活性(PE/Ti)/[g/(g·h)]
MgCl ₂ /TiCl ₄ (w _{Ti} ⁰ =8.25%)	10.0	Al(i-Bu) ₃	337000
	12.0	AlBz ₃	33000
	17.0	TiBz ₄	67000
	10.0	ZrBz ₄	167000
	21.0	Cp ₂ TiMe ₂	45000
	16.0	Cp ₂ ZrMe ₂	150

① w 代表质量分数。

用于 HDPE 生产的负载型钛系催化剂表于表 7-4。催化剂第三组分的作用见表 7-5。

表 7-4 用于 HDPE 生产的负载型钛系催化剂^[11]

公司	载体	催化剂	催化效率(PE/Ti)/(kg/g)
UCC	MgCl ₂	MgCl ₂ , EtO-Ph-COOEt, 己烷, TiCl ₄ , /球磨	500
Enichem Base S. A.	MgCl ₂	MgCl ₂ , C ₂ H ₅ OH/喷雾/TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	200
Phillips Petroleum	MgCl ₂	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, MgCl ₂ · 6H ₂ O, NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ OH/乙醇/干燥/焙烧/TiCl ₄	4 830
—	MgCl ₂	MgCl ₂ , THF, /Cp ₂ TiCl ₂	—
BP	MgCl ₂	MgCl ₂ , 二异戊醚/RaI ₂ /加热/TiCl ₄ /R ₂ AlCl, TiCl ₄	100~150
BP	MgCl ₂	Bu ₂ Mg, AlEt ₃ /二异戊醚/t-BuCl	—
Atochem S. A.	MgCl ₂	(n-Bu)(s-Bu)Mg, AlEt ₃ /二异戊醚/t-BuCl	18~46
UCC	SiO ₂ /MgCl ₂	TiCl ₄ , MgCl ₂ , THF/SiO ₂ /干燥	2.4
UCC	SiO ₂ /MgCl ₂	MgCl ₂ , TiCl ₄ , SiO ₂ , THF, AlEt ₃ /干燥/淤浆/(庚烷)/Al(C ₆ H ₁₃) ₃ /干燥/AlEt ₃	—
Ube Industries	SiO ₂ /MgCl ₂	AlCl ₃ , EtSi(OEt) ₃ /SiO ₂ /n-BuMgCl/TiCl ₄	21
Ube Industries	SiO ₂ /MgCl ₂	SiO ₂ , AlCl ₃ , EtSi(OEt) ₃ /n-BuMgCl/TiCl ₄	21
Ube Industries	SiO ₂ /MgCl ₂	SiO ₂ , AlCl ₃ , EtSi(OEt) ₃ , Et ₃ Al/n-BuMgCl/TiCl ₄	25
Ube Industries	SiO ₂ /MgCl ₂	AlCl ₃ , EtSi(OEt) ₃ , /SiO ₂ /n-BuMgCl/Et ₃ Al/TiCl ₄	25
Ube Industries	SiO ₂ /MgCl ₂	SiO ₂ , EtSiCl ₃ , /n-BuMgCl/AlCl ₃ , MeSi(OEt) ₃ /TiCl ₄ , 邻苯二甲酸二庚酯	—
Aatochem S. A.	MgCl ₂ /PE		80
—	MgCl ₂ /硅氧烷	硅氧烷, TiCl ₄ (过量)/n-Bu ₂ Mg	中等活性
Ube Industries	MCl ₂ /NiCl ₂	AlCl ₃ , MeSi(OEt) ₃ /BuMgCl, 二异戊醚/TiCl ₄ /悬浮 NiCl ₂	—

表 7-5 催化剂第三组分的作用^[11]

第三组分	影响性能	第三组分	影响性能
硅化物 SiCl ₄ , CH ₃ SiCl ₃ , Et ₃ SiCl, (NH ₄) ₂ SiF ₆	聚合活性提高	酯, MeO-Ph-COOEt	聚乙烯堆密度增加, 催化剂黏度增大
酯, 苯甲酸乙酯, EtOAc	聚合活性降低	醚、酯	共聚性能提高
醚, Bu ₂ O	聚合活性降低	球形保护剂, Al(C ₆ H ₁₃) ₃ /	优良的聚合物颗粒形态
醇, 乙二醇	聚合活性降低	Et ₂ AlCl	
醚, Bu ₂ O, Et ₂ O	聚乙烯堆密度增加	分子量调节剂, Et ₂ Zn	调节分子量

迄今为止, 钛系催化剂仍然是生产 LLDPE、HDPE 以及其他聚合物应用最广泛的催化剂。在催化剂制备技术不断更新换代的同时, 聚合物的生产也伴随着工艺技术的革新, 如无

溶剂聚合技术、气相流化床的冷凝态进料技术、共聚技术、生产双峰分子量分布的高分子量树脂技术、生产不造粒树脂技术等，对聚烯烃工业产生巨大影响。

二、铬系负载型催化剂

20 世纪 40 年代后，Phillips 公司想用乙烯叠合制取汽油，就对在 SiO_2 载体上负载各种金属的催化剂进行研究。结果发现，采用镍时所得产物为丁烯，采用铬时所得产物为蜡状聚乙烯。此后 Phillips 公司实现了其聚乙烯的工业化。目前，世界上每年采用硅胶（或改性硅胶）作载体的负载型铬系催化剂所合成的高密度聚乙烯仍占据聚乙烯的一定份额。铬系催化剂在工业聚乙烯装置上仍然发挥着极其重要的作用。由于这类催化剂是 20 世纪 50 年代由 Phillips 公司的 Hogan 和 Banks 发现的，因而又被称为 Phillips 催化剂。一般来说 Phillips 公司的催化剂通常为负载的无机铬催化剂；而其后美国的联合碳化物公司（UCC）开发的负载型铬系催化剂系列为负载的有机铬催化剂。

铬系催化剂的特点是所合成的乙烯聚合物分子量高，产品分子量分布宽，且产品中高分子量和低分子量聚乙烯的分子比例分布合适。因此所得产品在具有较好的加工性能的同时又能保证良好的物理机械性能，适合生产吹塑、挤塑、吹膜、大型中空容器、电线电缆护套和管材等。

表 7-6 和表 7-7 分别列出了生产高密度聚乙烯（HDPE）和线性低密度聚乙烯的铬系催化剂。

表 7-6 生产高密度聚乙烯（HDPE）的铬系催化剂

序号	公 司	催 化 剂 体 系	产率(PE/cat)/(kg/g)	参 考 文 献
1	Phillips	$\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	12	12
2	Phillips	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2 + \text{乙酸铬} + \text{CS}_2$	--	13
3	Mobil	负载型氧化铬	10	14
4	BASF	$\text{CrO}_3/\text{硅胶铝}$	10.5	15
5	BASF	水法 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	274	16
6	BASF	干法 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	340	17
7	BASF	$\text{CrO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 400	18
8	BASF	$\text{CrO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{氟代硅酸铵}$	6.1	19
9	Mitsubishi Petrochemical	$\text{CrO}_3/\text{SiO}_2 + \text{Me}_3\text{SiOAlEt}_2/\text{AlEt}_3$	4.1	20
10	Mitsubishi Petrochemical	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li} + \text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	346	21
11	Mitsubishi Petrochemical	$\text{CrO}_2(\text{OCMe}_3)_2 + \text{Ti}(\text{OCMe}_3)_4/\text{SiO}_2$	600	22
12	Union Carbide	双(环戊二烯基)铬酸酯/ SiO_2 /三乙基硅烷	800	23
13	Union Carbide	二茂铬(II)/ SiO_2	500	24
14	Union Carbide	双(三苯基甲硅烷基)铬酸酯/ SiO_2	3	25
15	Union Carbide	二茂铬/ SiO_2	144	26
16	Union Carbide	$\text{CrO}_3\text{-Ti}(\text{I-Pr})_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	12.5	27

与铬系催化剂相比，钛系催化剂的共聚性能更好。因此，铬系催化剂往往用于生产高密度聚乙烯。

表 7-7 生产线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 的铬系催化剂

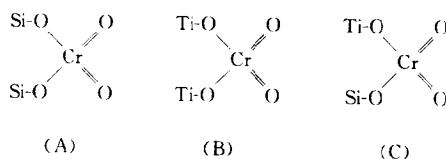
序号	公司	催化剂	密度/(cm ³ /g)	参考文献
1	Union Carbide	CrO ₃ /SiO ₂ + Ti(i-PrO) ₄ /硅胶 + (NH ₄) ₂ SiF ₆	0.9116~0.925	28
2	Union Carbide	脱水多孔硅胶 + Cr(C ₃ H ₅) ₂ + Ti(i-PrO) ₄ / (NH ₄) ₂ SiF ₆	0.920	29
3	Union Carbide	双(三苯基硅烷基)铬酸酯负载于含 Al、Ti 的硅胶	0.932	30
4	Phillips Petroleum	CrO ₃ /SiO ₂	—	31
5	BASF	CrO ₃ /硅酸铝	0.940	32
6	Gree&Coo	CrO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ + (NH ₄) ₂ SiF ₆ /Al(I-Bu) ₃	0.92~0.937	33

1. 催化剂组成对性能的影响

调节分子量、分子量分布和链结构对乙烯聚合物的制备、物理机械性能及加工性能的改进是十分重要的。在催化剂中加入各种改性剂，可以改善和提高催化剂的活性以及聚合物的性能，这些改性剂包括钛、锆、铝、硼和氟的化合物。它们可以在浸渍的过程中加入，也可以在硅胶合成过程中加入，制成共凝胶载体。改性剂的作用极其复杂，它们不仅通过直接或间接地影响活性中心来改变催化剂活性和聚合物性能，而且共凝胶载体中的改性剂能够影响载体的孔结构和热稳定性。

改性剂钛化合物可以在硅胶凝胶合成过程中加入（有时同时加入铬），使之结合在载体结构中，得到二氧化硅-二氧化钛共凝胶载体，铬再在上面沉积。也可以在催化剂制备过程中进行表面浸渍，或在活化过程中加入到催化剂表面。

对表面浸渍法和共凝胶法制备的催化剂用 XPS 和溶解性研究表明^[34]，其表面钛的浓度不同。含有 3.3% Ti 的催化剂在 600℃ 活化，用浸渍法得到的催化剂上的钛浓度估计为 90%，而使用共凝胶法估计为 58%。进一步的 XPS 研究表明，随着活化温度的升高，共凝胶催化剂中的钛趋向于向表面迁移，从而使表面钛的浓度相同。两种催化剂合成的聚合物的性质也有微小的差别。这可能是由于孔结构的不同造成的，体相二氧化钛的存在或活性中心性质及其分布的不同引起表面形态的变化。可以认为，钛改性的硅胶催化剂上存在三种可能的前体铬酸盐配位形式：



浸渍型催化剂中存在前体配位形式 (A) 和 (B)，未改性催化剂中含有前体配位形式 (A)，而共凝胶中较合理的钛分布可能会促进前体配位 (C) 的形成。

锆与钛一样，也可以用浸渍法^[35]和共凝胶法^[36]加入到催化剂中。用锆盐的水溶液或非水溶液进行表面浸渍或者与乙酰乙酸锆干混，可以提高催化剂活性；使熔融指数变大，高孔隙二氧化硅-二氧化锆共凝胶合成聚乙烯催化剂也具有高熔体指数，熔体指数值取决于其凝胶合成方法。此外，这些催化剂体系合成的聚乙烯具有高耐环境开裂性。

铝改性催化剂可以使聚合物熔体指数增加，提高催化剂的聚合活性，改善分子量分布、

聚合物密度和催化剂的氢调性能，还可以提高聚合物耐环境开裂性。铝对聚合物熔体指数的影响取决于铝的浸渍方式^[37~40]。

如果需要合成窄分子量分布的聚乙烯，则可以在活化之前向氧化铬催化剂中加入无机氟化合物，如六氟硅酸铵^[41]。对浸钛的氧化铬硅胶催化剂进一步用氟进行改性，使催化活性能得到改善，随着氟浓度的增大，共聚物中可溶于正己烷分离的低分子量级分减少，共聚单体的结合速率增大，熔体指数减小。

六氟硅酸铵与表面硅烷醇基反应释放出水分，形成表面 Si—F 键。Rebenstorf 根据低温 CO 红外光谱指出，氟处理降低了铬原子的电子密度，而且改变了活性中心的分布^[42]。

铬系催化剂也可以采用非硅胶载体，如磷酸铝可以代替硅胶载体制备具有活性的聚合反应催化剂^[43]。然而，尽管硅胶和磷酸铝是等电子结构的，但它们的表面积却明显不同，这就造成动力学行为和催化剂性能的差异，Cr/SiO₂ 催化剂在聚合反应引发之前经历一个诱导期，而 Cr/AlPO₄ 催化剂则是一接触乙烯立刻开始反应，表明其活性价态的还原非常快。

把铬负载到铁、铝的磷酸盐载体上的催化剂，可以改善对聚合物密度和挠曲模量的控制，铁含量降低时，聚合物熔融指数和密度增大，而活性却降低^[44]。

铬系催化剂除了上述无机铬催化剂体系外，还有一类重要的即有机铬催化剂体系。这类催化剂往往是铬的有机金属化合物通过非水溶剂负载在硅胶载体上。其中最具有代表性的是美国联合碳化物公司在气相法工艺中采用的双（三苯基甲硅烷基）铬酸酯负载催化剂^[45]。

有机铬催化剂与氧化铬催化剂性能不同，可能是由于它们与载体结合的方式不同。氧化铬是通过两个化学键紧密地结合在载体表面，而有机铬很可能是通过一个化学键与载体结合的。载体经过焙烧、脱水，残余的主要是孤立的单个羟基，一接触有机铬化合物，羟基即发生反应，失去一个配位体，通过一个氧原子键与铬产生键合。

McDaniel 把这些催化剂分成了两大类^[46]：①通过加氢作用终止的，包括二茂铬及其衍生物；②进行 β 消除的，包括大部分其他铬化合物，如二芳烃铬、烯丙基铬和 β 稳定化的烷基铬。二茂铬催化剂趋向于合成窄分子量分布的聚乙烯，具有氢调敏感性；而其他有机铬催化剂合成的聚乙烯分子量分布很宽，具有更高的氢调敏感性。

其他类型的铬系催化剂，还包括如 Benham 等人的发现^[47]的混合型催化剂。他们把一种有机铬化合物与一种活化的氧化铬催化剂反应获得了混合型有机氧化物铬系催化剂，结果发现，混合型催化剂的活性通常高于其中的任何一种组分的活性。混合型催化剂合成支化较高的聚合物。聚合反应中形成了 α-烯烃，后者又作为支链接在了大分子量的聚合物中。因此，混合型催化剂就像杂化物一样具有二种组分的某些特性，但又不是简单的混合。Benham 等人认为，氧化铬和有机铬之间的氧化还原反应可能生成了新的复杂的物种。

2. 催化剂结构对性能的影响

硅胶是铬系催化剂最重要的载体，它有多种作用。其一是有利于制备高活性催化剂；其二是硅胶载体可作为聚合物生长的模板，聚合物颗粒的形状和粒径分布反映了硅胶载体相应的颗粒特性；其三是硅胶的结构和活化方式对催化剂活性有重要影响，并通过聚合物分子量、分子量分布和支化度控制聚合物的结构。

作为使用最广泛的一类催化剂载体，硅胶可以制备成具有宽广表面积和孔容分布的结构，但并非每一种硅胶都可以获得有活性的聚合催化剂。聚合反应的极限是聚合物生长过程中载体具有分裂成碎片的能力，因为只有这样才能保证单体与内部活性中心的持续接触。载体的这种易碎性与固有强度及孔容有关，例如低孔容催化剂不能有效分裂成碎片，造成聚合

反应在较低收率时就终止。

初始催化剂颗粒的孔结构可能影响催化剂颗粒完全分裂之后的聚合反应过程。由于压汞法易造成硅胶结构的变化，将压汞法和静态氮吸附法结合起来，能全面地了解多孔性硅胶结构。

硅胶孔容对催化剂活性也有很大影响。一般来说，孔容越大的硅胶越易碎，在聚合反应中越易分裂，但孔容不能作为不同组催化剂之间绝对的评判依据。催化剂的活性与表面积、易碎性、碎片尺寸以及碎片孔容等均有关。

除了影响催化剂活性之外，催化剂孔结构与聚合物性能之间也存在着重要关系。孔容增大，分子量降低；孔径增大，分子量降低。另外，孔结构还会对羟基与分子量之间的关系产生影响，因为羟基与活性中心之间的距离是经过小孔还是大孔会影响分子量。

对于铬系催化剂活性中心，虽然从 Cr(II) 到 Cr(VI) 的每一种铬的价态都进行过讨论，但大多数观点倾向于 Cr(II) 是催化剂的活性中心。也有人认为此类催化剂的活性中心是 Cr(II) 与 Cr(III) 之间的一种混合价态。

许多工作人员为了获得活性中心数目和分布的信息进行了中毒性研究。Lunsford 等人^[48] 制备了一种 Cr(III) 在硅胶上高分散形式的催化剂，用 H₂S 进行中毒性试验表明，这种催化剂虽然铬含量非常低 ($\leq 0.1\%$)，但与传统的浸渍催化剂相比每克铬却显示出异常高的聚合活性。开始时即铬含量非常低 ($< 0.017\%$) 时，所有的铬都有活性，在铬含量为 0.05% 时，活性铬下降为 78%，这与浸渍法制备的 Cr(III)/SiO₂ 和 Cr(II)/SiO₂ 中 13% 和 34% 的活性铬形成了鲜明对比。使用 CO 作还原剂的毒性试验表明，随着 CO 还原温度的升高，催化剂从橙色逐渐变为绿色，再变为灰色，而催化剂活性和聚合物熔体指数也相应下降。McDaniel 和 Martin 进一步认为，随着反应时间/收率比的增大而观察到的聚合物分子量的增大，是因为存在大量的在不同时间激活和失活的活性中心。根据这些研究，活性中心的数量估计为铬总量的 6%~30%。

另外，催化剂表面存在的硅烷醇基团与催化剂的制备、活化和乙烯聚合反应有直接关系。随着催化剂活化温度升高，催化剂活性增高，聚合物分子量减小。曾表明硅胶表面上的羟基数量与催化剂链增长和链终止速率是逆相关，羟基可能与活性中心配位，并毒化或至少是阻碍了活性中心，或者说，它们可能不直接参与活性中心，只是反映了某些微妙的结构变化，如羟基缩合造成表面应力的增大。

对有机铬催化剂来说，其活化过程包括铬的有机金属化合物与载体表面的相互作用。如二茂铬（双环戊二烯基铬）是通过负载到硅胶上释放出环戊二烯，同时产生化学吸附的二价铬，含有配位不饱和的活性中心^[49]。

迄今为止对铬系催化剂的研究仍未停止。许多大公司如 Phillips 等致力于新一代催化剂的研究与开发。如利用新一代催化剂生产双峰分子量分布的聚乙烯树脂，双功能催化剂“就地” (in situ) 聚合生成工具单体并与乙烯共聚制备 LLDPE 和 HDPE，用改性的铬系催化剂生产甚低密度聚乙烯 (VLDPE) 等。

三、钒、锆系催化剂

众所周知，聚烯烃性能的多样化对于提高产品的市场竞争力，适应日益广泛的市场需求具有非常重要的意义。聚烯烃产品性能多样化的一个重要做法就是改变催化剂组成和结构。因此，除了上述铬系和钛系催化剂体系以外，对其他过渡金属元素构成的催化剂也进行了广泛的研究。其中较多的是对 V、Zr 系催化剂的研究。例如，VCl₃、VCl₄、VOCl₃、乙酰丙酮钒等钒化合物可与电子供体形成配合物沉浸在 SiO₂ 载体上，再经烷基铝和多氯代烷处理得

到。后者的加入会提高活性中心的稳定性，增加催化剂活性。

采用钒系催化剂可以得到密度不同的聚乙烯。另外，由于在处理过程中钒的价态可以由低到高的一系列分布，使得催化剂具有多活性中心，因此这种催化剂特别适合于市场宽分子量分布的聚乙烯产品。

开发钒系催化剂的另一个意义，在于载体化的钒系催化剂用于烯烃聚合及共聚合时可以合成低不饱和度的聚合物。正是由于以上特点，钒系催化剂成功地补充了钛系催化剂，二者结合起来，保证了熔体流动速率、密度以及分子量分布等聚合物所有性能的全部要求。当然，钒系催化剂的问题在于分子量分布调节范围有限，仅限于较窄的范围。所采用的载体绝大多数为硅胶、氧化铝、磷酸铝、氯化镁以及其他难溶的多孔物质。钒化合物采用卤化物、卤氧化物、有机钒、卤代有机钒化合物或复杂结构的钒配合物，助催化剂采用有机铝化合物。载体性钒催化剂采用的载体性质对催化剂活性以及所合成聚合物的性能有重要影响。一般来讲有如下规律。

(1) 对含钒催化剂采用的系列载体，催化剂活性按下述顺序下降： $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{AlPO}_4 > \text{SiO}_2$ ；

(2) 合成聚乙烯的熔体指数按下述顺序下降： $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{AlPO}_4$ ；

(3) 合成聚乙烯的分子量分布按下述载体逐渐变窄： $\text{SiO}_2 > \text{AlPO}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

近年来，含锆聚烯烃催化剂的研制主要集中在锆的茂金属化合物方面，因此将在后面加以讨论。

第三节 聚丙烯催化剂

一、等规聚丙烯催化剂的发展

继 Ziegler 发现四氯化钛与烷基铝形成的催化剂能够催化乙烯聚合以后，意大利的 Natta 又将其首次应用于催化丙烯聚合。聚丙烯催化剂与聚乙烯催化剂的主要不同在于其产品的等规度是催化剂的主要指标。最初工业化的基本催化剂体系为 $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ，其催化活性低，所得聚丙烯产品等规度低，产品需要脱灰及脱无规物。在 20 世纪 60 年代后期，通过加入醚类给电子体并采用研磨法使催化剂的活性提高了大约 10 倍，等规度也提高了 7%。但催化剂的活性和产品性能仍不理想，不能省去脱灰脱无规物的工序。以上催化剂为第一代聚丙烯催化剂。

七十年代后给电子体（Lewis 碱）的引入使催化剂的活性和立体选择性有了很大改进，由此诞生了第二代聚丙烯催化剂，其活性较第一代催化剂提高 4~5 倍。

随着对催化剂活性组分及载体性质认识的不断深入， MgCl_2 载体的引入及给电子体的改进，使得催化剂的制备方法又有较大突破，诞生了无需脱除无规物及催化剂残渣、甚至省略造粒工序的第三代聚丙烯催化剂。

此后，出现了以 Himont 公司为代表的能够控制聚合物分子结构及粒度，并能与其他单体形成无规共聚物的催化剂，被称为第四代聚丙烯催化剂^[50]，标志着聚丙烯催化剂的日益完美。目前用于 Himont 公司 Spheripol 工艺和三井油化 Hypol 工艺的第四代聚丙烯催化剂的活性比三氯化钛催化剂提高 1 000 倍，等规度达 98% 以上。

聚丙烯催化剂的发展情况及其性能见表 7-8。

表 7-8 聚丙烯催化剂的发展情况及其性能^[20]

代别	催化体系	活 性		等规度(质量分数)/%	产物形态	聚合工艺
		kg/g(PP/cat)	kg/g(PP/Ti)			
第一代	TiCl ₃ /Et ₂ AlCl	0.8~2	3~5	88~91	不规则粉末	需要后处理
第二代	TiCl ₃ /Et ₂ AlCl/Lewis 碱	3~5	12~20	95	规则颗粒	需要后处理
第三代	TiCl ₄ /给电子体 /MgCl ₂ /Et ₃ Al	5	300	92	不规则颗粒	不需要后处理
	TiCl ₄ /给电子体 /MgCl ₂ /Et ₃ Al	15	600	98	规则颗粒、 大小分布可调	不需要后处理 和造粒工序

二、聚丙烯的立构规整性

与乙烯聚合不同的是，衡量聚丙烯催化剂的性能除了活性大小和分子量大小及分布外，聚丙烯的等规度是影响其使用性能的一项最主要的指标。人们对丙烯聚合链增长步骤的立体规整性控制方面的研究十分广泛。

聚丙烯的结构与其催化剂的制备方法密切相关。一般来说，催化剂由 MgCl₂、给电子体和 TiCl₄ 组成，不同的催化剂的区别主要在于 MgCl₂ 的活化处理、三种物质的结合方式以及制备条件确定^[51]。表 7-9 列出了部分高活性工业丙烯聚合催化剂的活性及产品等规度。为使催化剂的立体选择性进一步提高，在聚合过程中往往还加入第二种给电子体。

表 7-9 部分高活性聚丙烯催化剂（淤浆聚合）^[51]

催 化 剂	活性/(kg/g)	等规度(质量分数)/%	公 司
[(MgCl ₂ + EtOBz)共研磨 + I Cl ₃]/Et ₃ Al	330	97	Mitsubishi Petrochem
TiCl ₃ (CICH ₂ CH ₂ Cl 溶液) + I Cl ₃ (CICH ₂ CH ₂ Cl 溶液) + [(MgCl ₂ + EtOBz)共研磨 + CICH ₂ CH ₂ Cl]/Et ₃ Al	274	--	Mitsubishi Petrochem
{[(MgCl ₂ + Phborate) 共研磨 + EtOBz + TiCl ₄] 共研磨 + CICH ₂ CH ₂ Cl + ICl ₃ }/Et ₃ Al	335	97	Mitsubishi Petrochem
(MgCl ₂ + EtOBz + EtOH + SiCl ₄)/Et ₃ Al	203	97	Mitsubishi Petrochem
[(MgCl ₂ · 6EtOH + EtOBz + SiCl ₄) + TiCl ₄]/I -Bu ₃ Al	372	90	Mitsubishi Petrochem
[(MgCl ₂ + Phenol)共研磨 + TiCl ₄]/Et ₃ Al	875	94	Phillips Petro.
{[(MgCl ₂ + EtOH) + EtOBz + TiCl ₄] 共研磨} -- CICH ₂ CH ₂ Cl 回流/	546	95	Mitsubishi Petrochem
[(MgCl ₂ + EtOBz) 共研磨 - TiCl ₃] + CCl ₄ /Et ₃ Al + p-MeOPhCOOEt	2000	96	Shell Int. Res.

全同立构和间同立构聚合链增长的特性包括烯烃在活性金属—碳键上的顺式加成，这种加成包括分别涉及全同特性和间同特性的催化剂在插入单体时所涉及的伯碳原子 [M—CH₂—CH(CH₃)~] 和仲碳原子 [M—CH(CH₃)—CH₂~]。全同取代基于催化剂与单体之间的相互作用，这些取代可能不需要烷基金属参与活性中心。间同取代基于插入的单体分子和金属原子上的配体（包括增长的聚合物链）之间的非键合作用^[52]。有关全同立构聚合物合成的立体规整性之成因的研究表明，催化剂—增长的聚合物链和对两种 α-烯烃的前手性区别如图 7-2 所示。依据所用催化剂之不同，烯烃聚合中的立构规整性可在 95%~99% 的

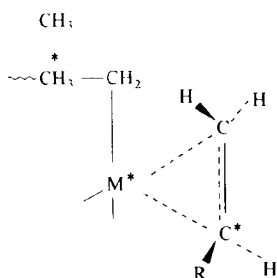


图 7-2 全同聚合的单金属催化中心示意图

注：*代表手性中心

“1-2”型和 85% 的“2-1”型间变化。

具有代表性的这类催化剂包括：①一个带电子供体的烷基铝配合物；②含有 Ti(IV) 化合物和一种电子受体与卤化镁化合物的反应产物的固态基体。20 世纪 80 年代早期的研究认为，高活性丙烯聚合催化剂的催化产率和全同指数呈逆反关系。而 80 年代后期以来的研究表明高活性高等规度催化剂并不呈现这种反比关系。

研究表明，活性中心具有不同的立体定向性。高立体定向性的活性中心具有辨别不同光学活性复合体的 Lewis 碱的能力。那些低立体定向性的活性中心有较大的 Lewis 酸性且没有立体选择性。

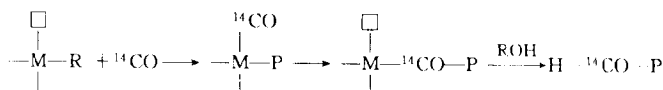
烷基金属的参与也影响立构规整性。较高的烷基金属浓度和 Lewis 碱的浓度会通过提高活性中心的稳定性来降低交换反应频率。对于基于三乙基铝存在下的 $MgCl_2/TiCl_4$ / 苯甲酸乙酯的高活性催化剂，苯甲酸乙酯被还原成了烷氧基铝化合物 ($Et_2AlOC-Et_2Ph$)。聚合研究揭示了苯甲酸乙酯与催化剂所生成高等规性产物直接相关。苯甲酸乙酯可通过使非立体定向性的聚合位失活而使得比立体定向性催化剂有更高的等规性。

随着对丙烯聚合行为认识的深入，给电子体的作用也越来越明晰。合适的给电子体如苯甲酸乙酯、胺类、硅烷类等能够使催化剂的活性和立体选择性明显提高。其作用主要可归纳为：①与烷基铝作用使非立体活性中心失活；②合适的给电子体可将非立体活性中心转化为立体活性中心，使产物的等规度提高；③稳定活性中心；④影响聚合物的分子结构和分子量分布^[94]。

第四节 聚烯烃催化剂的表征

一、活性中心

测定烯烃聚合体系中活性中心及其浓度，对于研究烯烃聚合机理以及催化剂的改性至关重要。测定活性中心浓度的方法主要有如下几种^[53]：①常见的反应动力学方法；②骤冷放射性碘，含氟或氘的醇或水的试剂进行示踪动力学研究；③使用¹⁴C 标记的烷基铝化物的放射性标记方法。¹⁴CO 和¹⁴CO₂ 之类催化剂毒物也被用来研究反应动力学。例如对¹⁴CO 的来说，聚合反应可通过加入 CO 淬灭。其化学反应推测如下：



其中□为空心配位中心，P 为增长的聚合物链

确定活性中心数目 (C_p) 的试验结果表明: 对第一代 Ziegler-Natta 催化剂来说, 只有很少一部分过渡金属化合物是在任何时候都有催化活性的。一般来说, 对于低收率的钛催化剂, 其 C_p 值的范围为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ mol/mol}$ 钛化合物。高收率的钛催化剂 (第二/第三代催化剂) 通常显示较高的 C_p 值, 从 7×10^{-1} 到 10^{-2} mol/mol 钛化合物。

使用高活性催化剂使其聚合活性大大提高主要是由于增加了活性中心的数目。在丙烯聚合反应中, MgCl_2 在催化剂中的存在增加活性中心数目的同时也增加了链增长的速率常数 K_p 。含铬或钼催化剂的活性中心数位于低活性和高活性钛催化剂之间。对于负载铬的催化剂, 如果把其中的氧换成环戊二烯基配位体, 那么聚合链的增长速率常数就会增加一个数量级。

乙烯聚合反应中活性中心和链增长速率常数列于表 7-10。等规立构和无规立构的活性中心和链增长速率常数列于表 7-11。

表 7-10 乙烯聚合反应中活性中心和链增长速率常数^[53]

催 化 剂	$C_p(\text{max})^{\text{①}} \times 10^{-3}$ mol/(mol · M)	$K_p \times 10^{-3}$ L/(mol · s)(80°C)	最大活性/[g/(mmol · M · h · atm)]	聚合温度/°C
TiCl_2	0.15	12	11	90
$\delta\text{TiCl}_3 \cdot 0.3\text{AlCl}_3 + \text{Et}_3\text{Al}$	1.2	12	80	80
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{Et}_3\text{Al}$	400	12	25 000	80
$\text{Ti}(\text{CH}_2\phi)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	70	1.0	300	200
$\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	120	0.7	500	80
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$	10	9.0	150	80
$(\phi\text{SiO})_2\text{CrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Et}_3\text{Al}$	—	—	500	80
$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3/\text{SiO}_2$	100	2.9	1 900	80
$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4/\text{SiO}_2$	400	0.2	750	—
$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	2.2	380	200
$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{X}/\text{SiO}_2$ (X=Cl, Br, I)	—	—	350~1 000	80

① $C_p(\text{max})$ 表示聚合速率最大时的增长中心数; M=过渡金属化合物。

注: 1atm=101 325Pa。

表 7-11 等规立构 (C_p^i 和 K_p^i) 和无规立构 (C_p^a 和 K_p^a) 的活性中心和链增长速率常数^[55]

催 化 剂	丙 烯 聚 合				
	速率($\text{C}_3\text{H}_6/\text{Ti}$) /[g/(g · h)]	$C_p^i \times$ 10^3 mol/mol Ti	$C_p^a \times$ 10^3 mol/mol Ti	$K_p^i \times 10^{-2}$ L/(mol · s)	$K_p^a \times 10^{-2}$, L/(mol · s)
$\text{TiCl}_4 + \text{Et}_3\text{Al}$	40	0.04	0.05	1.0	1.1
$\text{TiCl}_4 + \text{Bu}_2\text{Mg}$	500	0.11	0.15	4.1	5.0
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}/\text{MgCl}_2 + \text{AlEt}_3$	10 000	2.7	1.3	8.7	3.3
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{AlEt}_3$	27 000	5.2	4.1	7.4	6.2
高活性负载型催化剂 ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{R}_3\text{Al}/$ 电子供体)	35 000	75	—	5.0	—

二、过渡金属的氧化态

过渡金属中心原子的价态对活性中心的结构有重要影响。在非均相催化剂体系中，活性中心数目相对于过渡金属原子的总数来说非常小，因此把试验中测定的氧化态值同催化剂的活性直接关联十分困难。原则上讲，均相体系应该能够提供比较直观的情况，但是即使采用这种催化剂，由于含有两种或两种以上组分，对于存在的活性中心的氧化态，也不能确保与活性能完全关联起来。

对于烯烃聚合来说，当采用 $TiCl_4$ 时，早期的理论认为过渡金属为 Ti^{3+} 或 Ti^{2+} 氧化态。随着试验技术的不断进步以及解释试验结果的需要，测定氧化态的问题逐渐提了出来。由于所研究体系的多样性，所以很难把个别的研究结果推广开来。当过渡金属的氧化态发生改变时，有两种相反的因素起作用：一方面，当过渡金属的价态降低时，金属中心的电负性下降，例如 $Ti^{IV}(1.6) \rightarrow Ti^{II}(1.1)$ ，电负性降低使过渡金属—碳键更加极化，因此所有配位以及由此产生的极化使单体更容易插入增长的聚合物链；另一方面，随着氧化态的降低，过渡金属的轨道不断被填满，这样，金属的电子受体特性下降，降低了烯烃在金属中心上有效络合的可能性。因此一种因素直接促进了链增长，而另一种因素则通过减小单体在插入前的配位能力间接地阻碍了链增长。所以只要涉及到氧化态，那么在有效催化和钝化之间就存在着巧妙的平衡。在某些场合，依赖于特殊的过渡金属和过渡金属上的配体种类以及烷基金属化合物的性质，过渡金属组分将只有一种价态是活泼的，在另一些场合某几种价态却正好产生有效的催化活性中心。

三、配体对催化行为的影响

过渡金属中心的配位环境对聚合行为以及聚合产物的性能产生显著的影响。有关四氯化钛与烷氧基钛的比较研究指出，窄分子量分布的聚乙烯可以通过使用烷氧基钛获得。对等规聚丙烯的聚合比较有利的配体是氯，尤其是将 Ti、V、Cr 结合成 $TiCl_3$ 、 VCl_3 、 $CrCl_3$ 和 $NbCl_3$ 。在共轭二烯聚合催化剂中，与过渡金属相连的配位基团对确定以何种形式来形成一种特定立体化学结构起到主要的作用。配体的性质也可决定某一种特定的催化剂能否溶解于溶剂中。

对含环戊二烯基铬的活性中心，当存在氢时下生成较低分子量聚乙烯的能力是以下述顺序下降的：二环戊二烯 > 茛基 > 芴基 > 二甲基-芴基。这种对氢反应的降低可能与铬上面按上述顺序配体的不同使电子密度降低有关。

CrO_3/SiO_2 聚合催化剂在载体表面上或体相上结合少量钛以后变得更加活泼。这也增大了链转移速率，因此可以制备低分子量的聚乙烯。这种促进效应可能是电子形成 Ti—O—Cr 键从而改变了铬活性中心的电子环境。

四、谱学表征

使用大量现代分析技术的催化剂表征，使得能够更深入地洞察烯烃聚合催化剂的结构和组成。X 射线衍射研究被广泛地用于观察 $MgCl_2$ 对晶体结构的活化效应。 ^{13}C -NMR 研究用来阐明均相 Ziegler-Natta 催化剂中的分子动力学与平衡状态。核磁共振研究所提供的事实支持了烯烃插入 Ti—C 键的结论。有关聚丙烯微结构的 ^{13}C -NMR 表征在理解不同 α -烯烃催化剂等规和间规趋势上有巨大价值。此外，几年来发展的分级淋洗技术对了解聚烯烃不同连接的结构也显示出重要的作用。

利用 FTIR 的研究来检测 $MgCl_2$ 和苯甲酸乙酯的反应，苯甲酸乙酯通过含有酯中两个氧原子的 Lewis 酸-盐基配合作用进入到 $MgCl_2$ 基体中。

红外光谱研究也证明了可十分有效地测量硅胶表面的硅烷醇基与有机过渡金属配合物或过渡金属氧化物作用的程度。X射线光电子能谱(XPS)与化学方法相结合可用于探测 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ 聚合催化剂的本质。用氧气在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 热处理后,只剩下 Cr(VI) 。将催化剂暴露到 CO 中, 350°C 时会完全还原成 Cr(II) 。将 Cr(VI) 用乙烯还原也能得到类似结果。经过 CO 处理后的 Cr(II) 与乙烯接触证明是很有活性的催化剂。这些结果支持了 Cr(II) 是 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂中的活性态这一观点^[53]。

ESCA研究还用来关联 TiCl_3 体系催化剂表面总钛含量与丙烯聚合的催化活性。

五、催化剂形态对聚合物颗粒形态的影响

多相烯烃聚合催化剂能够把它们的形态复制在聚合物颗粒中。观察到这一现象,人们就能通过调节催化剂颗粒的形态(尺寸、形状、孔)来调节聚合物颗粒的形态。催化剂的颗粒就是聚合物颗粒生长的模板(参见图7-3)。

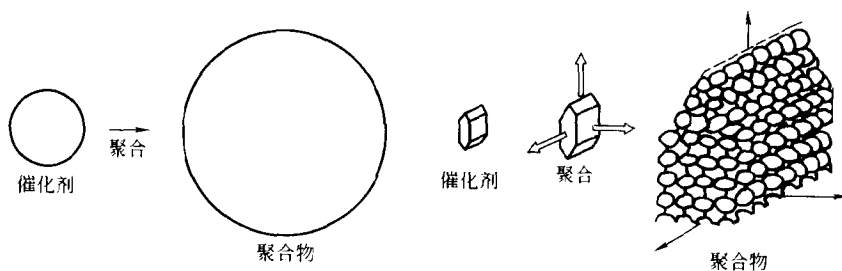


图7-3 催化剂聚合示意图

尽管聚合物颗粒重现催化剂颗粒的形态,试验数据表明聚合过程中催化剂颗粒会破碎或裂开,其碎片分散在聚合物颗粒之中^[51]。

最初在催化剂颗粒上形成的聚合物就像是更小催化剂颗粒的黏结剂一样承载聚合反应的活性中心。已在 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂以及 $\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{SiO}_2$ 加 R_3Al 催化剂上测得催化剂载体的崩塌。颗粒直径最初达 $250\mu\text{m}$ 的硅胶催化剂颗粒在聚合过程的最初阶段就碎裂。然而,即使是最脆弱的中等颗粒直径的硅胶也似乎在碎至 $7\sim 10\mu\text{m}$ 时停止碎裂^[53]。

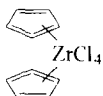
第五节 茂金属催化剂研究进展

如果把基于Ziegler-Natta催化体系的低压离子型配位聚合取代高压自由基聚合生产聚烯烃看作是烯烃聚合史上一次革命的话,那么20世纪80年代末兴起并至今还在引起极大关注的茂金属催化剂引发了聚烯烃工业的第二次革命。尽管Natta等人曾经在20世纪50年代试图采用茂金属化合物进行催化烯烃聚合,但由于没有很好地解决助催化剂的问题而使得催化剂活性较低,因而未能引起足够的重视。直到1980年德国汉堡大学的Kaminsky教授利用二氯二茂锆与甲基铝氧烷结合组成的茂金属催化剂成功地进行烯烃聚合,并且获得超高活性的结果,才使得有关利用茂金属催化剂体系制备可设计分子结构的聚合物的研究成为广泛关注的热点^[54~55]。

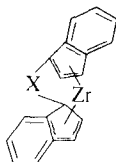
一般来说,所谓茂金属催化剂是由过渡金属的茂基、茛基、芴基等的配合物与甲基铝氧烷组成;其中最常用的过渡金属有Ti、Zr、Hf、V等,而茂基、茛基、芴基等为环状不饱和

和结构。茂金属催化剂通常有以下三种结构。

(1) 普通结构是有两个环戊二烯基夹持过渡金属的烷基化合物或卤化物，其中双环戊二烯基可以用双茚基或双芴基取代：



(2) 桥链结构茂金属催化剂是在普通结构的基础上用烷基连接两个环结构，防止环结构旋转：



(3) 限制几何结构茂金属催化剂的配位体是采用一个环戊二烯，用胺基取代另一个环戊二烯，然后用烷基或硅烷基作桥链，这类催化剂的典型代表是限制几何结构的催化剂^[56]：

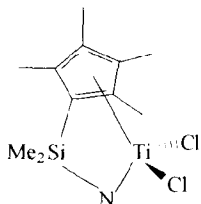


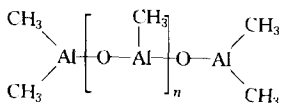
表 7-12 是几种茂金属催化剂的类型。

表 7-12 茂金属催化剂类型^[51]

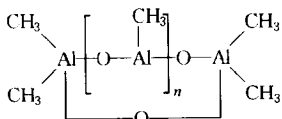
双茂金属催化剂	1. 非桥联茂金属催化剂 Cp ₂ MC ₂ (M= Ti, Zr, Hf) Cp ₂ ZrR ₂ (R= Me, Ph, CH ₂ Ph, CH ₂ SiMe ₃) (Ind) ₂ MR (M= Zr, Hf; R+Cl, Me) (Me ₃ SiCp) ₂ ZrCl ₂	单茂金属催化剂	CGC(限制几何结构催化剂) (RCp) ₂ ZrCl ₂ (R= H, Me, Et, Bu)
	2. 桥联立体刚性茂金属催化剂 Et(Ind) ₂ ZrR ₂ (R= Cl, Me) Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ Me ₂ C[(Flu)(Cp)]ZrCl ₂	阳离子茂金属催化剂	Cp ₂ MR(L) ⁺ [BPh] ⁻ (M= Ti, Zr) [Et(Ind) ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ H ₅) ₄] ⁻ [Cp ₂ ZrMe] ⁺ [(C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂ M] ⁻ (M= Co)
		载体茂金属催化剂	SiO ₂ /Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ MgCl ₂ /Cp ₂ ZrCl ₂ Al ₂ O ₃ /Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ SiO ₂ /Cl ₂ Zr(Ind) ₂ Si

甲基铝氧烷 (MAO) 是活化茂金属催化剂的最有效的助催化剂，其结构为一种齐聚度为 n 的齐聚物， n 值的大小随水解剂及合成条件的不同而改变，一般为 5~30。MAO 可能的结构有两种^[57]：

线性

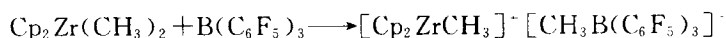


环状

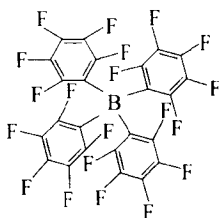


除了甲基铝氧烷以外，其他铝氧烷如乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷等也可以作为茂金属催化剂的助催化剂，但其聚合活性较低^[58]。

后来的研究发现，一些非配位的阴离子硼化物与茂金属化合物形成的催化剂体系对烯烃聚合也有很高的催化活性^[59]。如：



其中 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 的结构如下：



一、茂金属催化剂的特征

与 Ziegler-Natta 催化剂相比，茂金属催化剂具有下述优点：

(1) 茂金属催化剂的聚合活性极高，各单位过渡金属的活性是高活性 MgCl_2 负载型催化剂的 10 倍以上。这是因为在非均相催化剂中，其表面的有效活性部位仅有 1%~3%，即使在 MgCl_2 负载型高分散催化剂中，大多数的过渡金属原子仍未发挥有效作用，而均相催化剂的活性部位 100% 都有活性。

(2) 茂金属催化剂与传统的 Ziegler 催化剂相比，活性中心单一，每个活性部位所得分子链长和共聚单体含量几乎相等，并沿着主链分布。通过改变聚合温度、调整茂金属催化剂浓度或改变茂金属催化剂的配位体等就可调节聚合物的分子量，自由设计聚合物的微观结构。

由茂金属催化剂合成的聚合物有均匀的结构，分子量分布特别窄。通常，MWD 为 1.5~2 左右，而钛系催化剂为 3~8，铬系催化剂为 8~30。多活性中心催化剂与单活性中心催化剂（茂金属催化剂）所得 LLDPE 的分子量和组成分布有很大不同，以往的 Ziegler 型催化剂合成的 LLDPE 分子量分布广，每一分子中共聚物的含量不同，尤其是易混入低密度、低分子量成分，而采用茂金属催化剂合成的 LLDPE 分子量均匀，共聚单体的含量基本相同。

(3) 茂金属催化剂本身的特点为优化各种聚合工艺提供了条件。

(4) 均相茂金属催化剂的另一个特征是聚合活性寿命长，在空气中稳定。

二、茂金属催化剂的改进

虽然该催化剂具有上述诸多优点，但也难免存在缺陷，这主要表现在：①需大量昂贵的 MAO，才能保持茂金属催化剂的高活性；②由于是均相催化剂，所得聚合物是无定型细粉，难以控制聚合物的形状和粒径。

为了改进上述缺陷，人们从均相催化剂与负载型催化剂这两个方面进行改良研究。由于 MAO 的主要作用是将中性茂金属配合物转化成具有活性的烷基化金属阳离子，因此人们开

发了 MAO 的代用品。MAO 的代用品多采用 $B(C_6F_5)_3$ 、 $(Bu_3NH)^+[B(C_6H_5)_4]^-$ 等非配位阴离子 (NCA)^[60,61]。尤其是采用像 $B(C_6F_5)_3$ 这样的用氟取代的非配位阴离子作为助催化剂时,与采用 MAO 相比,这一类茂金属催化剂的聚合活性也很高,并且仅需要和茂金属配合物等量的硼化合物就可使其活性化。

在负载型茂金属催化剂方面,有人探索将茂金属催化剂与适当的固体结合,以改善聚合物的形态,同时保留茂金属催化剂的某些特性。可采用的载体有某些聚合物、氧化硅、氧化铝等。例如专利[62]中利用 SiO_2 的表面羟基,负载极微量的 MAO 后,与各种茂金属化合物反应,可获得大粒径的高分子量聚烯烃,这种催化剂即使以普通的烷基铝作助催化剂,也易活性化,可减少 MAO 的用量。专利[63]中先将 Cp_2ZrCl_2 负载在 SiO_2 载体上,即先用 $SiHCl_3$ 处理 SiO_2 ,再与 Cp_2ZrCl_2 反应得到固体催化剂。专利[64]将 Cp_2ZrCl_2 与 MAO 的反应产物负载于 SiO_2 上,制成集催化剂、助催化剂、载体一体的载体催化剂体系。

三、茂金属催化剂的应用状况

目前各公司对茂金属催化剂的研制状况表明,茂金属催化剂适应各种聚合工艺,由它制备的聚乙烯树脂具有优良的拉伸撕裂强度、耐冲击性、热合特性、柔软性、透明性、卫生性及耐应力龟裂性等物性,通过切换在同一装置就可生产全密度聚乙烯(VLDPE-HDPE)。其应用范围主要有以下几个方面^[65,66]:

(1) 利用茂金属催化剂的活性中心单一、活性高的特性,可合成乙烯均聚物,但改变配位体时,催化剂的活性及聚乙烯分子量变化很大。

(2) 合成乙烯/ α -烯烃共聚物。通过控制共聚用单体(丙烯、己烯、丁烯等)的进料量,改变聚合物的密度,就可生产全密度聚乙烯。特点是可萃取物少、热合起始温度低,可用于医药、食品包装等领域。

(3) 合成乙烯/环烯烃共聚物。此时所得聚合物可与工程塑料相媲美,具有特殊设计的分子结构。以前由于环烯烃的聚合活性低,阻碍这类共聚物的发展。现在采用茂金属催化剂,环烯烃易插入到乙烯链中,并且分布均匀。共聚物有接近零的吸湿性,玻璃化转变温度高,韧性高,透明性好。例如三井油化公司开发了乙烯/降冰片烯共聚物,具有高透明性,用于医疗、包装等。德国的赫斯特公司采用亚异丙基(9-芴基)(3-甲基茂基)二氯化锆催化剂使乙烯/降冰片烯(50:50)共聚,所得共聚物的玻璃化温度为 145℃。

第六节 非茂后过渡有机金属催化剂研究进展

众所周知,聚烯烃产品的多品种化是提高市场竞争力的主要手段,常来自于不同的催化剂体系。因此,除了上面所提到的催化剂体系以外,对新型聚烯烃催化剂的不歇追求一直是研究工作者的首要使命。随着配位聚合催化理论不断发展,近年来在有控聚合,特别是过渡金属催化剂的研制开发方面一直有新的发现。最近,一些科学家摆脱了以往只是在第 IV-B-VI B 前过渡金属配合物中开发聚烯烃催化剂的局限,发现了一系列新型催化剂,这类催化剂含 Pd、Ni、Ru 等金属元素,因而被称为新型“后过渡金属”配合物催化剂。这类催化剂同样具有“单活性中心”的特点,其中最突出的是 Du Pont 公司和北卡来罗那大学合作完成的新型镍钨催化剂。北卡来罗那大学的教授 Brookhart 等人研制的这种催化剂与传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比具有奇妙的优点,可以剪裁聚合物的支化度并且可以与含有极性官能

团的单体进行共聚^[67,68]。

新型后过渡金属配合物催化剂的这种特点是 Ziegler-Natta 催化剂及茂金属催化剂所不具备的。这是由于这种Ⅷ族及以后的过渡金属配合物催化剂体系能够允许 Lewis 碱的存在，而 Lewis 碱对于 Ziegler-Natta 催化剂及茂金属催化剂是高毒性的。因此，利用手性的配体就能使 α -烯烃有立构选择性地与烯烃甚至具有功能基团地极性单体进行共聚，从而可以开发出一大批新的聚合物群，为配位催化的应用开辟一个新的方向。

一、后过渡金属配合物催化剂的发现

后过渡金属配合物催化剂的发现可追溯到半个世纪以前。20 世纪 40 年代末，Reppé 和 Magin 报道了一种生产二乙酮和丙酸的反应用的 $K_2Ni(CN)_4$ 水溶液催化剂，可以催化生成低熔点乙烯齐聚物，但是该催化剂产率并不高。20 世纪 70 年代初，Shell 公司的 Shryne 等人将 HOTf 和 HOTs 等强酸加入到 HF，异丙醇等溶剂中成功地改善了催化剂的性能，所得到的聚合物分子量有所提高，然而催化剂的收率仍然不高。直到后来高活性的含钯催化剂发现后有关烯烃与极性单体共聚反应的研究才日趋活跃。所涉及的金属元素有 Ni、Pd、Ru 等。其中对含钯的有机金属配合物催化剂体系研究的最多^[69]。

二、含钯(Ⅱ)、镍(Ⅱ)的催化剂体系

后过渡金属化合物包括主催化剂和助催化剂两部分。如图 7-4 所示，用于乙烯和一氧化碳共聚生成功能高分子的含钯配合物具有平面四边形结构。

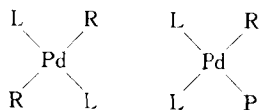


图 7-4 用于乙烯与 CO 交替共聚的含钯配合物

R=CO 或烯烃；P=聚合物；L=配体

研究表明，具有顺式结构的化合物具有催化活性，而具有反式结构的化合物没有催化活性。又如对具有结构式为 $[Pd(PPh_3)_2(CH_2CN)_2](BF_4)_2$ 的配合物来讲，聚合过程中顺式与反式结构之间的异构化会导致聚合物链增长的终止。但对于 $[Pd(Ph_2P)(CH_2)_3PPh_2](CH_2CN)_2(BF_4)_2$ 来说，由于其中的 $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ 为双齿配体，具有顺式结构，因此具有较高的催化活性。

又如，Sen 等人^[70]用 $[Pd(Me-DUPHOS)(MeCN)_2](BF_4)_2$ [其中 Me-DUPHOS 为 1,2-双(2,5-二甲基膦)苯]作催化剂完成了 CO 与诸如 $CH_2=CH(CH_2)_xOH$ ($x=2, 3, 4, 9$) 等功能化烯烃以及 4-烯丙基甲苯酚的交替共聚。生成的聚合物在主链为等规顺序，该聚合物具有光学活性。

除了含钯的催化剂体系以外，研究最多的是含镍的有机金属配合物催化剂体系用于乙烯和 α -烯烃以及极性单体的共聚。如 Du Pont 公司申请了一系列有关此类催化剂的专利^[71~73]。

总之，这类催化剂为具有双齿配体的阳离子配合物，其结构特征既不同于传统的 Ziegler-Natta 催化剂，也不同于茂金属催化剂。除上面所列举的例子外，其配体一般为有机膦配体或有机氮配体（通常为 α -二亚胺配体）。

助催化剂（或活化剂）可以采用 MAO（甲基铝氧烷）或离子型硼化合物。其活化机理有所不同。

以 Ni(Ⅱ)、Pd(Ⅱ) α -二亚胺配合物催化剂为例，由于其配体有很大的空间位阻，使聚

合反应中的链转移被强烈抑制，因此可以获得高分子量的聚合物。该聚合反应主要有链引发、迁移插入、烯烃配位、 β -H 消除、链转移、链迁移等几步反应。

第七节 聚烯烃催化剂的国产化工作进展

聚烯烃催化剂随着聚合工艺的不同，对催化剂钛系的要求也有所不同。以聚乙烯为例，目前常用的工艺包括气相法流化床反应器聚合工艺、淤浆法釜式反应器聚合工艺以及溶液法聚合工艺等；聚丙烯工艺主要以本体聚合为主。20 世纪 80 年代初以来，我国引进了一大批国外七八十年代的聚合工艺技术，如聚乙烯工业中有代表性的有美国 UCC 的 Unipol 工艺、日本三井油化的淤浆聚合工艺、英国 BP 公司的流化床工艺等。但具有自主技术和知识产权的催化剂技术仍然十分缺乏，催化剂的国产化工作显得十分迫切。迄今为止，国内许多单位在聚烯烃催化剂国产化方面进行了卓有成效的工作。如 BCH 淤浆法聚乙烯催化剂、N-型聚丙烯催化剂等；另外在茂金属催化剂、铬系催化剂、钛镁系催化剂、双功能催化剂以及间规聚丙烯催化剂、聚苯乙烯催化剂等方面也开展了研究开发工作。

第八节 合成橡胶催化剂简介

自从 Ziegler-Natta 催化剂发现以来，利用这类催化剂进行的配位聚合（又称定向聚合）不仅在聚烯烃的合成方面有重要作用，而且对于乙丙橡胶、顺丁橡胶以及异戊橡胶的大规模工业化生产起到了决定性的作用。以配位聚合方法生产的上述合成橡胶已经成为重要的通用合成橡胶胶种。除此以外，锂系催化剂以及稀土催化剂体系的应用也为生产合成橡胶新品种提供了新的途径。

迄今为止，工业生产中最常用的催化剂体系是用于合成顺丁橡胶的镍系催化剂体系。我国在二十世纪六七十年代经过不断的努力独立完成了顺丁橡胶的全流程工业化开发，形成了有中国特色的顺丁橡胶生产技术以及相应的催化剂体系。

1954 年 Ziegler 催化剂的诞生，使化学工作者在控制聚合物结构方面有了一个重要的手段。此后，各大橡胶公司纷纷进行研究，利用 Ziegler 催化剂引发各种单体的聚合。1956 年美国 Goodrich-Bay 公司和 Shell 公司以及意大利的 Montecatini 公司几乎同时宣布了钴化合物- Et_2AlCl 催化剂的研制取得成果。与此同时，美国 Phillips 石油公司发现了 TiI_4 - Et_3Al 或 TiCl_4 - I_2 - Et_3Al 催化剂，并于 1960 年实现工业化^[74]。

20 世纪 60 年代初，含镍的三元催化剂体系分别由日本的科学家和中国科学院应用化学所的科学家进行了研究与报道。这类催化剂的特点是增加了第三组分还原剂。通常这类催化剂由有机酸镍盐-Lewis 酸-有机金属化合物还原剂组成，如日本桥石轮胎公司研制成功的 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ - Et_3Al 体系。所不同的是，日本镍系催化剂的专利中使用的是芳烃或芳烃-庚烷为聚合溶剂，而我国则采用毒性较小且价廉的脂肪烃为溶剂^[51]。

镍系催化剂是使用最为广泛的合成橡胶催化剂。我国科学家经过十几年的努力，于 20 世纪 70 年代实现了顺丁橡胶的国产化，这也是我国第一个成套化的大型石油化工技术。镍系催化剂通常由活性组分镍的化合物特别是有机金属化合物、Lewis 酸以及有机金属铝还原

剂组成, 所得到的顺丁橡胶具有高顺式结构。镍化合物可以是羧酸镍、乙酰丙酮镍、乙酰乙酸乙酯镍、环烷酸镍、镍的有机金属螯合物等。一般来说, 溶于烃类溶剂的镍化合物都有较高的聚合活性。其中使用最多的是环烷酸镍, 既可溶于烃类溶剂, 又是炼厂的副产品, 因此有较大优势。

钴系催化剂, 以二价钴的化合物与有机铝反应后, 形成 $\text{Co}(\text{II})$ 的正四面体络合物活性中心 (包括苯可溶部分与苯不可溶部分), 添加剂乙苯多用醚、胺、硫化物 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}]$ 及三烷基铝等。

含钛的催化剂体系如四氯化钛-三烷基铝催化剂也是合成顺 1,4-异戊二烯的最基本的络合催化剂。

我国是稀土金属资源最丰富的国家, 拥有世界上 80% 的稀土储量。20 世纪 60 年代初, 为了利用我国丰富的稀土资源, 中国科学院长春应用化学有机所的科研人员, 在世界上首次突破传统的 Ziegler-Natta 催化剂仅限于常用过渡金属有机化合物的局限, 报道了利用稀土氯化物和稀土 β -二酮类螯合物于烷基铝组成的非均相和均相络合催化剂, 实现丁二烯极高的顺式定向聚合^[75]。此后, 又继续对此进行了系统的研究。继我国之后, 美、俄、意、英、德等国也进行了有关研究工作。近年来, 包括我国在内的世界各国在利用稀土金属催化剂合成异戊橡胶、顺丁橡胶、丁二烯-异戊二烯橡胶方面开展了工业化试验, 取得了良好的进展。

随着合成橡胶技术的进展, 活性阴离子聚合以及可控聚合等新技术日益显示出灿烂的前景, 其中活性锂离子更多的是以引发剂存在, 本章不再涉及。

参 考 文 献

- 1 Ziegler K, Holzkamp E, Martin H. *Angew Chem*, 1955, 67: 426
- 2 Natta G, Mitarbb U. *Angew Chem*, 1955, 67: 431
- 3 松本毅, 川原正雄. *Fine Chemicals*, 1994, 23 (1): 6~19
- 4 Yermakov Y I, et al. *Catalysis by Supported Complex (Vol. 8 of Studies in Surface Science and Catalysis)*. New York: Elsevier, 1981
- 5 USP 4 124 532
- 6 Chien J C W, Wu J C, Kuo C I. *J Polym Sci. Polym Chem Ed*, 1983, 21: 7379
- 7 Hsieh H L. *Polym J*, 1980, 12 (9): 597
- 8 Xie Y C, Gui L L, et al. *Sci Sin*, 1979, 22 (9): 1045~1055
- 9 Chien J C W, et al. *J Polym Sci*, 1983, 21A: 737
- 10 Galimberti M, et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 6771
- 11 李锐, 林尚安. *石油化工*, 1996, 25: 36
- 12 UPS3624063
- 13 European Paten Appl. 2272. 1979
- 14 USP3440238
- 15 USP3300457
- 16 German Offen. 2411711. 1975
- 17 Belgian Patent. 839095. 1976
- 18 USP3870693
- 19 German Offen. 2734928. 1979
- 20 USP3767635

- 21 Japanese KoKai. 79147191. 1979
- 22 Japanese KoKai. 79147191. 1979
- 23 USP3687902
- 24 USP3709853
- 25 USP3790550
- 26 USP3879368
- 27 German Offen. 2609889
- 28 USP4011382
- 29 German Offen. 2742543. 1978
- 30 German Offen. 2802517. 1978
- 31 USP3666736
- 32 USP3300457
- 33 USP3509116
- 34 McDaniel M P. *J Catal*, 1983, 82: 118
- 35 USP4128500
- 36 USP4476243
- 37 DE2604548
- 38 USP4146695
- 39 USP4209603
- 40 USP4276399
- 41 USP3130188
- 42 Rebenstorf B. *J Mol Catal*, 1991, 66: 59
- 43 McDaniel M P. *Macromolecules*, 1987, 20: 773
- 44 USP4622371
- 45 Carrick W L, Turbett R J, Karol F J, Karapinka G L. *J Polym Sci*, 1972, 10 (9): 2609~2620
- 46 McDaniel M P. *Advan Catal*, 1985, 33: 47
- 47 Benham E A. *J Macromol Sci Chem*, 1988, A25 (4): 259
- 48 Lunsford J H, Fu S L, Myers D L. *J Catal*, 1988, 111: 231
- 49 Karol F J. *J Polym Sci. Polym Chem Ed*, 1972, 10: 2621
- 50 Galli P, Haylock J C. *Makromol Chem*, 1992, 63: 19
- 51 黄葆同, 沈之荃等著. 烯炔双烯炔配位聚合进展. 北京: 科学出版社, 1998
- 52 Zambelli A, et al. *Macromolecules*, 1980, 13: 42
- 53 Karol F J. *Catal Rev Sic Eng*, 1984, 26 (3/4): 557~595
- 54 Anderson A, Gorde H G, Herwig J, Kaminsky W, Merck A, Mottweiler R, Pein J, Sinn H, Vollmer H J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1976, 15: 630
- 55 Dutschke J, Kaminsky W, Luker H. *Polym React Eng. Influence React Eng Polym Prop* (Ed. Reichert K H). Berlin, 1983, 207
- 56 European Chemical News. 1992, July 13: 19
- 57 Kaminsky W, et al. *Polyhadron*, 1988, 7 (22/23): 2375
- 58 Herving J, Kaminsky W. *Polym Bull*, 1983, 9: 464
- 59 Soga K, Shiono T. *Prog Polym Sci*, 1997, 22: 1529
- 60 新井隆, 曾我和雄. 现代化学, 1995, 288 (3): 16~21
- 61 Montagna A A, Floyd J C. *Hydrocarbon Processing*, 1994, (3): 58
- 62 CNP 10390301. 三井石化. 1990

- 63 JP 6351405
- 64 EP 0206797
- 65 潮村哲之助. *Finechemical*, 1994, 23 (9): 5~15
- 66 秋元明, 矢野明广. *Finechemical*, 1995, 24 (2): 17
- 67 Kashiwa N, Imuta J- I. *Catalysis from Japan*, 1997, (1): 125~142
- 68 Shryn T M, Holler H V. USP 3984388
- 69 Drent E, Budzlaar P H M. *Chem Rev*, 1996, 96: 633~681
- 70 Kacker S, Jiang Z, Sen A. *Macromolecules*, 1996, 29: 5852
- 71 USP 4698403
- 72 USP 4906754
- 73 USP 5030606
- 74 Porri L, et al. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 405
- 75 沈之荃, 龚仲元, 仲崇祺, 欧阳均. 科学通报, 1964, 4: 335

第八章 均相络合催化剂

第一节 概 述

均相催化是指在均一物相，特别是液相中进行的催化反应^[1]。在发生催化化学反应的物料中，不管反应前是气相、液相或固相，也不管是反应原料或催化剂，它们都被溶解在溶剂中，在溶液内的催化剂促进下，发生和进行化学反应。络合催化是以过渡金属络合物为催化反应活性物。和均相反应相反的多相催化反应则发生在两相界面上，多相催化剂则多数为元素金属及其氧化物。络合催化是以独立的自由分子产生催化作用的，多相催化则在金属或氧化物的集合体上发生作用。因此原则上在均相反应体系内，每一个中心金属活性物可为每一个反应分子所接触到，这就涉及金属活性物的有效利用问题。也正是因为均相反应体系内金属活性中心是以独立自由的分子形式存在的，所以亦易于为现代物理化学工具所捕捉和表征，研究手段广泛有效，借此得到的原位 (in situ) 反应过程信息质量好，可信度较高。特别是具有催化活性的中间络合物能够分离出晶体，用 X 射线解析，这样对络合物中心周围环境与反应底物的作用状况有了详细的了解，就可用以对反应机理做出比较确切的描述。通过对一些反应机理的彻底研究，可以认为均相络合催化反应的每一基元步骤，都是在以金属为中心的配位球上进行的。

当今工业催化过程的主流是使用固相催化剂，利用固相表面优良的性能进行化学反应，可以使用高温促使反应快速高效地进行，也可使反应以固定床或悬浮液相的方式进行，产物和催化剂容易分离。在能源便宜、时间就是金钱的环境下，多相催化自然备受重用。

但催化剂固体表面的反应非常难以研究，要想对固相催化剂表面活性点的状态、结构和本质及其与底物的相互作用的信息有明确的了解是困难的。虽然随着科学技术的进步，现代科研手段的提高，情况有所改进，但问题仍然存在。一些多相催化反应的机理研究，往往需要借助于均相催化反应的信息。络合催化剂的特点是可以通过络合物的合成研究，对其所含金属元素的种类、配位体的结构和性质做有目的的改变，达到中心金属和配体之间有机结合，以控制反应底物的转化和对目的产物的优化选择。络合催化的另一特点是金属活性物的有效利用，反应常常可以在温和条件下进行。

络合催化对烯烃的氢甲酰化反应^[2]、Wacker 法乙烯氧化反应^[3]和 Wilkinson 催化剂的氢化反应^[4]机理的详尽阐明，以及不对称催化催化剂金属中心和配体间有效的选择配合，使产物的光学选择性几近 100%^[5]，均是对上述络合催化剂特点的最好说明。迄今为止，严格说来不对称催化还没有真实意义上的多相催化反应，文献上报道的多相不对称催化反应，其实是均相催化剂的固相化，反应亦只能是用悬浮液相形式进行。

当然络合催化剂也有另一方面固相催化剂所没有的缺点，如催化剂和反应原料及产物分

离的困难，络合物的热稳定性不好，价格一般亦较高。针对催化剂分离回收上的困难，近年已开展多方面的均相催化固相化的研究，把活性络合物固载在无机载体^[6]、有机多孔高分子^[7]和胶态分子上^[8]，如担载液相催化剂（SLPC）^[9]、担载水相催化剂（SAPC）^[10]。近年来对水溶性铈-磷催化剂的开发研究，利用两相间物质对溶解度的差异来分离催化剂，已在丙烯氢甲酰化生产丁辛醇的过程中获得工业应用^[11,12]。

金属络合催化剂的价格问题。自1938年O. Roelen首次发现氢甲酰化反应^[2]，1952年Wilkinson的氢化催化剂^[4]和1953年Ziegler的聚合催化剂^[13]发现以来，人们已对金属有机化合物的催化性能从多方面进行了研究。经过几十年的发展，均相催化已对工业技术产生了很大影响，有机金属化学已发展成了一门新学科。随着人们对有机金属化合物的合成结构及反应性能的不断研究，已使一些新的使用金属络合物为催化剂的过程得到了工业应用。例如，铈催化剂一直被认为价格昂贵，不适合工业应用，然而现在许多用钴或其他金属为催化剂的工业过程，已被铈催化剂所代替，如丙烯低压羰化制丁辛醇、甲醇羰化制醋酸。目前催化剂在工业应用时，常常更需要考虑的是催化剂中所用配体的价格而并不仅仅是催化剂中金属的价格。

均相催化与多相催化相比，虽然在催化剂回收等方面有缺陷，但在有些方面多相催化是无法与之比拟的。表8-1列出了均相催化与多相催化各自的优缺点^[14]。

表 8-1 均相催化与多相催化各有优缺点

项 目	均相催化	多相催化	项 目	均相催化	多相催化
活性	高	不定	催化剂中毒	低	高
选择性	高	不定	分散问题	无	有时不可能
反应条件	温和	苛刻	催化剂的回收	复杂	简单
催化剂寿命	不定	长	对反应机理的理解	可能	或多或少还存在问题

均相络合催化是催化过程的新方法，与多相催化相比使用的日子还短，但其具有迄今为止工业主流催化剂所没有的优点，再加上金属有机络合物化学迅猛发展所起的促进作用，因此正迅速发展。据评述，自1980年以后开发了19个催化工艺新过程，其中有13个是均相络合催化，如高碳烯烃（乙烯齐聚）、丁醇、增塑剂醇（含二种过程）、己二腈、环氧丙烷、正丙醇、异腈酸酯、醋酸、苯乙烯（Monsanto法和Halcon法）和乙二醇等的合成^[15]，由此可见络合催化的生命力。正如Roth指出的，络合催化是工业催化未来的机遇。进入20世纪90年代，更有环氧乙烷羰化制1,3-丙二醇，水溶性铈-磷络合物在丙烯氢甲酰化反应过程中的应用^[16]，以及在CO₂超临界条件下的工业催化反应^[17]的出现，给均相络合催化带了新的活力。在不对称催经反应中，如L-Dopa，菊酸和薄荷醇的生产^[5]，均相络合催化剂依靠它独特的空间结构，充分发挥了锁和钥匙的对应关系，更是显示了无与伦比的高超的立体选择性，使络合催化在催化过程中处于非他莫属的地位。

综上所述，对于为什么要作均相络合催化反应的问题，可以归纳如下原因：

- (1) 反应的高选择性；
- (2) 反应的高活性；
- (3) 金属络合物催化剂能有明确设计的结构，可以有目的地合成和修饰；
- (4) 易于研究从始态到终态的反应全过程。

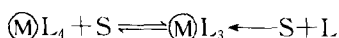
第二节 基元反应^[1,18]

过渡金属络合物与反应底物之间的作用，有通常有机化合物所没有的特性，这些特性就是反应过程不同阶段的基元步骤，正是这些基元步骤组成了反应从始态到终态，反应底物在金属为中心的配位球上进行的整个催化循环。了解这些基元反应，对络合催化机理的阐明、新络合物催化剂的设计和合成、催化反应性能修善与提高都是很有用的。

金属络合物催化剂自身，及其与反应底物之间反应，应该说是多种多样的，要想将所有的反应做恰当描述是困难的，但也存在某些有共性的基本反应，如金属中心上配体的解离和配位、底物的插入和消去、氧化加成和还原消去反应等。

一、配体的配位和解离

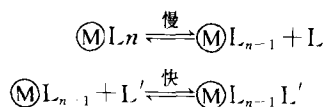
配体的配位和解离或称缔合与解离：



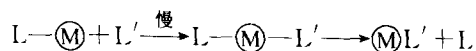
S = 底物或溶剂

对液相中的配位催化反应，在作为催化剂的金属络合物周围，存在着大量溶剂分子和过量的游离配体。催化反应过程中，常常伴随着金属络合物配位体的配位与离去，这样才能营造络合催化反应所必需的配位不饱和环境。底物和中心金属的配位是反应起始的先决条件。反应后，产物必须从中心金属上离去，这是反应得以连续的后继条件。这样一个配体的离去，另一配体的配位，其结果是一个配体被另一个配体取代，这就是配位体的取代反应。依据有机化学的反应分类，均相络合催化的基元取代反应也可分为亲核取代和亲电取代（S_N, nucleophilic substitution and S_E, electrophilic substitution）。对于过渡金属络合物，低氧化态的电荷密度高，易于发生亲电反应；而高氧化态的则易于发生亲核反应。S_N反应又可分为 S_N1 反应和 S_N2 反应，也称解离反应和缔合反应。

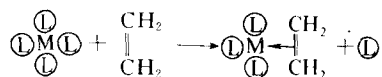
S_N1（解离反应）反应分二步，第一步慢的配位体解离反应，生成配位不饱和活性络合物，在配位不饱和状态下，迅速和新配位体结合，发生第二步配位反应：



由此可知 S_N1 反应中配位体解离是反应的控制步骤。S_N2 反应是由外来的配体做亲核进攻而取代了金属中心上原有的一个配体，双分子反应是过程的控制步骤：



在配位体的配位和解离反应中，同时也涉及了配位体的取代反应，其中具有代表性的实例是烯烃的配位活化：

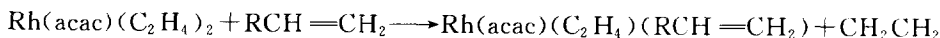


烯烃在络合物中心金属上的配位，由双键与过渡金属的 d 轨道形成 π 键，双键因与金属配位

而活化。研究烯烃与金属的配位性质，对于了解和掌握烯烃的配位催化反应性能是非常重要的。烯烃与金属 π 键的形成是由于烯烃给电子于金属的 σ 轨道，而金属反馈电子于烯烃的 π 轨道，形成了 σ -反 π 键，这种键的强度，取决于金属的 d 轨道和烯烃的 π 轨道能级的相对状态，可以有三种情形：

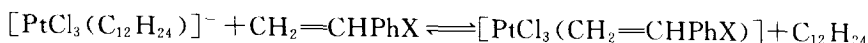
(1) 烯烃的电子给予作用为主，如高氧化态的 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 和乙烯及苯乙烯的配位，这时金属所空的 d 轨道 (LUMO) 能级愈低，烯烃的 π 轨道 (HOMO) 能级愈高，则相互作用愈大。

(2) 金属的满充轨道向烯烃的 π^* 轨道反馈电子为主，如 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 和烯烃的反应：



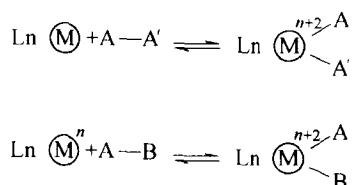
这时的烯烃常带有吸电子基团，其反馈作用愈强，如 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_3) < \text{CH}_2=\text{CHCl} < \text{CH}_2=\text{CHF} < \text{CH}_2=\text{CHCN}$ 等。

(3) 烯烃的电子给予与金属的反馈均为重要的，如



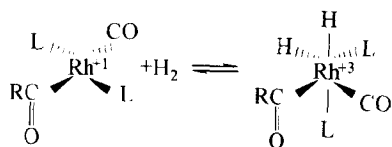
上式中如 X 的电子给予性大，苯乙烯双键的电荷密度大，则成键以烯烃的给电子为主，如 X 的吸电子性增强，则金属的反馈性增强。

二、氧化加成和还原消去反应

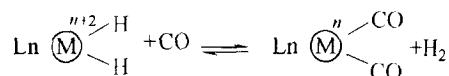


反应中 A—B 型化合物的键发生断裂，断裂的二个基团同时加成到金属中心上，金属的形式氧化态和配位数随之增加。重要的氧化加成反应如氢的氧化加成、卤—碳键的氧化加成、碳—氢键的氧化加成等。

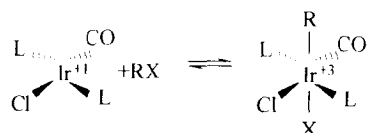
氢的氧化加成通常是顺式加成反应，氢键的断裂所需的能量很大，H—H 键的解离能达 430 kJ/mol，但金属络合物可以在常温下把它断开。氢的氧化加成到中心金属生成的二个 M—H 键的键能也很高，而且络合物从平面四方形转变为八面体形时也有很高的能量，二者加在一起，新生成体系的能量和体系原有的能量相差不多，这在热力学上就可能可逆地进行。又因实际上，氢的氧化加成是在协同反应下进行的，在 H—H 键断裂的同时，生成 M—H 键的能垒又低，这样即使在常温下，反应也能进行。下式是在烯烃氢甲酰化反应中氢的氧化加成反应的示例：



氢的氧化加成反应通常是可逆的，其逆反应可以在 25°C 真空脱气而发生，氢化物配体被 CO 取代，现已被看作氧化加成反应。这时的共价配体被配位键配体取代，中心金属的表观氧化数随之减少。

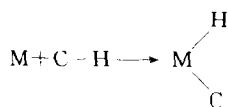


含卤-碳键化合物的氧化加成，通常是反式加成反应。在大多数的情况下，有不对称碳原子的烷基存在时，会发生构型反转，有时也就发生消旋反应。通常认为消旋化总是以自由基形式进行的，可是在这里的卤代烷氧化加成反应中，自由基生成反应是否为本质的还很难证明，一般更倾向于认为卤代烷和过渡金属氧化加成时的立体结构翻转机理，是出于电子密度大的中心金属对烷基的亲核取代，如



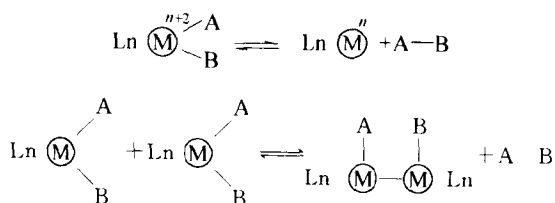
卤代烯烃的氧化加成反应和卤代烷烃不同，通常是立体保持的反应。

含有 C—H 键化合物的氧化加成反应，有机化合物（如芳烃）的 C—H 键和过渡金属络合物发生氧化加成反应，在 C—H 键断裂的同时，生成了新的具有 M—C 和 M—H 键的金属络合物：



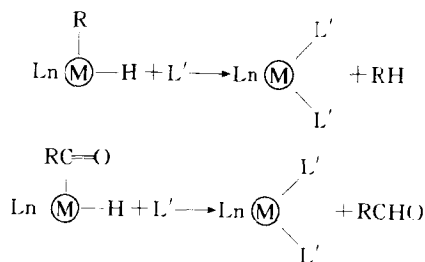
这种选择性反应将是很有用的。其他的发生金属络合物上的氧化加成反应，还有如 C—C、C—CN、C—P、O—H 和 N—H 键的氧化加成可以考虑。

还原消去反应是氧化加成的逆反应，在典型的反应中，中心金属的配位数和表观氧化态都减少 2。还原消去反应有在单一中心金属上和二中心金属之间的二种：



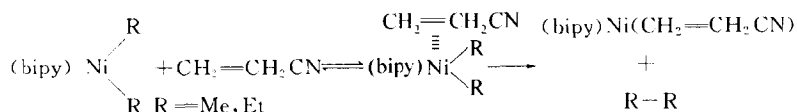
分子间和分子内的还原消去反应常常难以区分。

均相络合催化中的还原消去反应常常在迁移插入反应之后发生，反应中间物若含有烷基配体和氢化物则生成烷烃，含有酰基配体和氢化物则生成醛：

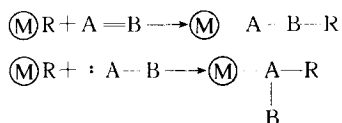


再如二烷基吡啶镍络合物是有相当热稳定性的络合物，在热的苯溶液中亦不分解，但在含吸电

子基的丙烯腈存在和插入下，Ni-R 键很快被活化，在常温下也能很快分解为乙烷或丁烷。

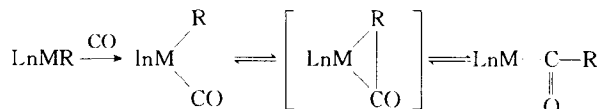


三、插入和消去反应

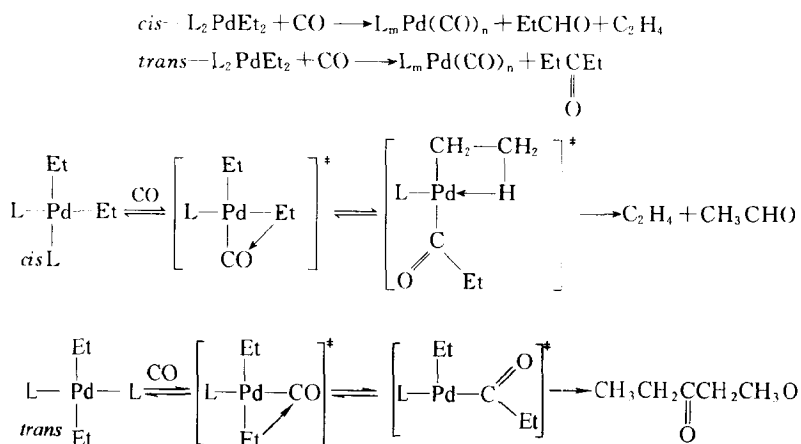


R = H, Ph, Alkyl; A = B 为 C = C, C = O, C = N; : A - B = CO, CNR, : CR₂

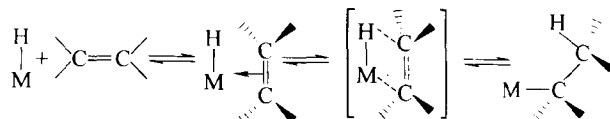
插入反应或称迁移插入反应 (Migratory insertion reaction), 反应包括一个饱和的 σ -键配体和一个由配位键连接于同一中心金属上的不饱和配体, 所有这类反应中最重要的是 CO 的迁移插入反应。主族元素有机化合物对 CO 不活泼, 但烷基金属络合物和 CO 反应, 经配位而插入的实例已很多:



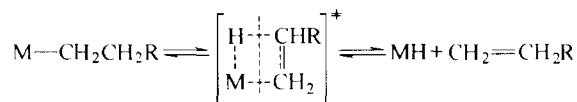
CO 的插入反应, 即是工业应用上的羰基合成反应 (Carbonylation), 这一反应往往是可逆的, 其逆反应是 CO 的反插入 (Deinsertion, extrusion), 也就是脱羰基反应 (Decarbonylation)。关于 CO 插入反应的机理, 已有证明反应是由烷基向 CO 迁移的, 例如反应:



烯烃的插入和消除反应, 烯烃向 M-C 或 M-H 的插入是均相络合催化中羰基合成加氢和聚合过程的重要基元反应。烯烃通过双键向中心金属配位而被活化, 并插入到 M-H 键中, 其反应机理和 CO 一样可认为是氢基向烯基迁移的过程:

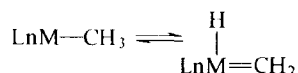


烯烃的插入反应也是可逆的，它的逆反应即是所谓的 β -消去反应 (β -elimination)，在 β -消去反应中，一个含 σ -键有机配体的金属络合物，在 β 位上有氢基存在下，常常倾向于发生C—H键的裂解，并生成金属氢化物，而有机配体则带有一个烯烃尾巴离开了中心金属：

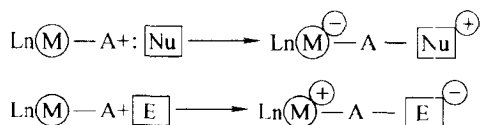


在烯烃的 Ziegler 型聚合反应中， β -H 的迁移确定着聚合物的分子量。

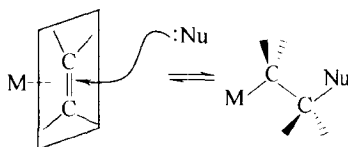
在烷基过渡金属络合物的消去反应中的另一反应是 α -氢的消去，在 α -氢消去的同时生成了新的卡宾 (Carbene) 络合物：



金属中心上配位体与进攻试剂的反应：

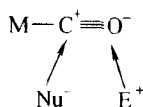


配位烯烃的反应，配位于中心金属上的烯烃有着与游离烯烃不同的性能，最重要的是与均相催化有关的外来试剂对配位烯烃的亲核进攻：

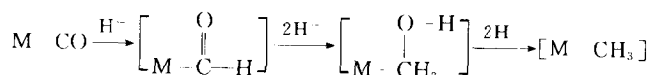


这一对烯烃的亲核进攻反应和烯烃对 M—H 键插入反应的不同点在于立体方向上，烯烃向 M—H 键的插入反应是顺式加成，而亲核进攻反应是外来试剂是从烯烃配位轴的外侧来进攻的，是反式加成反应。氨类对配位烯烃的加成也是从外侧进攻的。

配位羰基的反应，配位状态的 CO 接受了金属的反馈电子，氧原子上的电荷密度大了，而碳原子则呈缺电子状态，使原来活性不高的 CO 活泼起来了，容易接受亲电和亲核进攻，亲核进攻发生在碳原子上，亲电进攻发生在氧原子上。



当以 $NaBH_4$ 、 $KHB(OR)_3$ 为亲核试剂时，负氢离子和配位 CO 的碳原子作用，先生成含羟甲基的中间体，继而再作用生成甲基金属络合物：

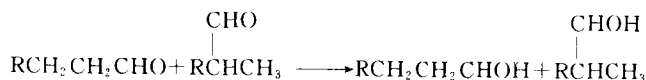


羟基负离子 (OH^-) 可以进攻羰基碳原子而生成不稳定的羟基中间络合物，烷氧基离子的进攻生成烷氧羰基络合物，和氨、胺反应生成氨基甲酰络合物：

烯烃的氢甲酰化反应 (Hydroformylation) 也称 OXO 反应, 它是均相催化中发现最早也是发展最成熟的反应之一。早在 1938 年, 德国鲁尔化学公司的 O. Roelen 发现了 OXO 反应^[22]。目前对于氢甲酰化反应中的反应条件的选择及产物的分离技术已有各种不同的工业化方法^[22], 在氢甲酰化反应的研究中催化剂经过了由铁、钴到铑, 从无配体到有配体催化剂的发展, 每次变化都伴随着选择性及产率的提高, 反应条件更趋温和, 产物与催化剂的分离更为简便。

早在 20 世纪 50 年代后期, 氢甲酰化产物就已用于维生素 A 的合成, 自 1971 年以来, 利用此反应生产的维生素 A 达每年 600t。当前氢甲酰化产物主要用以增塑剂醇的生成, 它是以过渡金属络合催化为基础, 提供化学品量最大的一个过程, 每年产量约在 6 000kt 以上^[22]。

通过氢甲酰化反应, 烯烃被转化为直链和支链的醛类, 进一步加氢即可得到醇类:



这些醇用作溶剂和生产增塑剂 (DBP, 邻苯二甲酸二丁酯和 DOP, 邻苯二甲酸二辛酯), 而直链 C₁₂ 到 C₁₅ 醇被大规模磺化以生产洗涤剂。

在烯烃的氢甲酰化反应中应用最广泛的催化剂是羰基钴 Co₂(CO)₈, 反应过程中的活性催化剂为 HCo(CO)₄, 后来又出现了含膦配体的改性钴催化剂 (如 HCo(CO)₃PBu₃), 目前丙烯的氢甲酰化反应过程中使用得最多的是铑催化剂, 如 HRh(CO)(PPh₃)₃ 和 ClRh(CO)(PPh₃)₂^[23]。

烯烃氢甲酰化反应产物的分布可由温度、压力、溶剂极性、催化剂配位体的碱性以及配位体的空间位阻效应等加以调节。使用钴催化剂时, 醛的一般收率为 80%, 有约 10% 的烷烃副产物, 由直链 α-烯所得的醛类的正异构化比约为 3:1 或 4:1。低温和高 CO 分压对通常所希望的直链产物的生成有利^[20]。大体积的配位体 (如 PPh₃) 可改善直链产物的选择性, 其原因至少部分地是由于配体的空间位阻效应^[24]。例如, 鲁尔化学过程^[21]的正异构化比为 80:20, 壳牌过程的正异构化比为 88:12。当使用有过量 PPh₃ 铑络合物催化剂时, 该比值可达 30:1^[25]。

除醛以外, 还生成许多其他产物, 醛可能直接加氢成相应氧化加成醇乃至生成烃类。与通用催化剂相反, 壳牌羰基钴催化剂的加氢活性高, 所以在一步合成中醇的产率高。相反, 羰基铑催化剂加氢活性低得多, 因而醛的产率高^[21]。羧酸和酮是氧化加成反应的副产物, 在醇和醛参与下, 经酯化反应和醇醛缩合反应还生成一些分子量较高的产物。烯烃中双键迁移反应也发生, 尤其是在低 CO 分压时, 这就大大增加了产物的数目。表 8-2 列出了不同氢甲酰化过程的操作条件及性能。

表 8-2 不同氢甲酰化过程的操作条件及性能^[22]

催化反应条件	催 化 剂			
	[CoH(CO) ₄]	[CoH(CO) ₃ - (RM-17)]	[RhH(CO)- (PPh ₃) ₃]	[RhH(CO)- (TPPTS) ₃]
工业化时间	1946	1964	1976	1984
T/°C	110~180	160~200	85~115	50~130
p(总压)/MPa	20~35	5~10	1.5~2.0	1~10

催化反应条件	催 化 剂			
	[CoH(CO) ₄]	[CoH(CO) ₃ — (RM-17)]	[RhH(CO) (PPh ₃) ₃]	[RhH(CO) (TPPTS) ₃]
活性金属浓度 (M/C):%	0.1~1.0	0.5~1.0	10 ⁻² ~10 ⁻³	~10 ⁻³
正/异	80/20	88/12	92/8	95/5
醛/%	80	10	96	96
醇/%	10	80	—	1.8
烷/%	1	5	2	0.6
其他/%	9	5	2	1

于1983年水溶性磷配体[P(-*m*-C₆H₄SO₃Na)₃, TPPTS]的开发,由TPPTS和铑络合物Rh(COD)Cl₂组成的水溶液催化丙烯氢甲酰化反应的催化剂,在法国的Rhone-Poulenc公司和德国Ruhrchemie公司建在德国Oberhanson的100kt工业生产装置上应用成功^[12],开创了水溶性配体和两相催化体系中进行烯烃氢甲酰化反应的新纪元。水溶性磷配体的应用,既有利溶剂的无毒和经济,又有助于催化剂的分离和回收使用,因此水溶性磷配体及其组成的催化剂体系被誉为环境友好体系。早在1958年就已有磷化三苯膦Ph₃P-*m*-C₆H₄SO₃Na(TPPTMS)的合成^[27],其水溶性在20℃时为80g/L。到了1974年有了TPPTS^[11],它在20℃时于水中的溶解度达1100g/L,为水溶性铑磷催化剂的开发利用创造了前提条件。据报道,1989年Ruhrchemie公司原有的使用钴催化剂的高压过程生产能力之80%已改造为二相的铑磷催化剂体系。

(1) 烯烃氢甲酰化反应的动力学研究 根据羰基钴络合物HCo(CO)₄溶液吸收二异丁烯的速率求得的动力学数据归纳如下^[28]:

$$r = \frac{K C_C C_{RCH-CH_2} P_{H_2}}{P_{CO} + K P_{H_2}}$$

在通常使用的压力范围内,分母的第二项是可以忽略的,显示在消除传质影响的情况下,1:1=H₂/CO原料,对反应动力学几乎与压力无关。方程式是在反应温度=150℃,P_{CO}=2.0~5.0MPa和P_{H₂}=5.0~27.5MPa压力下,二异丁烯反应数据为基础的^[28],

$$r = K C_C \cdot C_{CH_3CH-CH_2} \cdot P_{H_2}$$

但即使反应速率几乎与压力无关,在氧化加成过程中还是采用高压,因为必须有一个高的液相CO浓度以防止羰基钴络合物分解为无活性的Co₄(CO)₁₂或金属钴。CO的临界浓度决定于平衡分压,它是温度的函数。

磷配体取代的羰基化合物由于其稳定性的提高,如HCo(CO)₃PBu₃和HRh(CO)(PPh₃)₃络合物催化剂可以在低得多的CO分压下反应,而不致使络合物分解,因而可在较低压力条件下操作。例如,壳牌过程可在10MPa压力下操作,用铑催化剂只须1.5MPa;而使用HCoCO₄催化剂的鲁尔化学过程则须20~30MPa的压力^[21,25]。鲁尔化学使用HCoCO₄催化剂的反应机理见图8-2、图8-3。

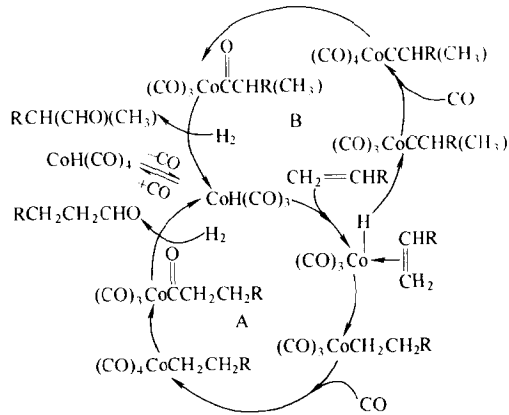


图 8-2 HCoCo₄ 催化剂烯炔氢甲酰化反应机理
(其中 A 为正构产物, B 为异构产物)

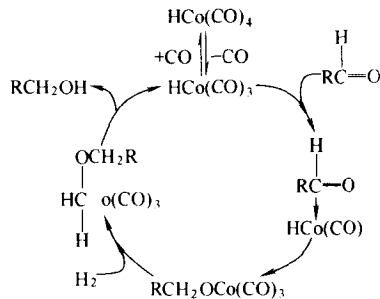


图 8-3 HCoCo₄ 催化剂醛加氢反应机理

壳牌公司使用的钴磷催化剂, 在其稳定性和加氢活性大大提高的同时, 氢甲酰的活性则大为降低, 其活性只有未用磷取代钴催化剂的 20%~50%, 反应机理见图 8-4。

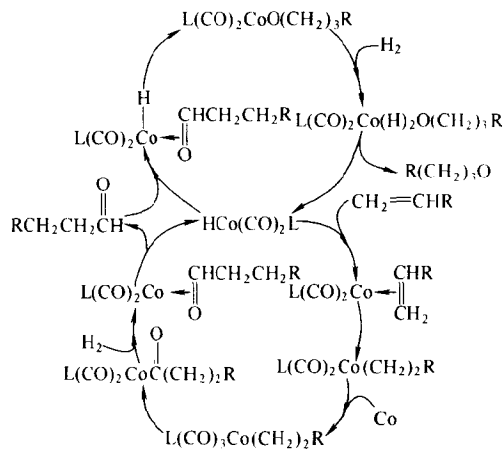


图 8-4 钴磷催化剂羰化反应直接合成醇的反应机理

相反昂贵得多的铑催化剂活性较之钴催化剂要高 2 个数量级^[21,26]。在过量 PPh₃ 存在下, HRh(CO)(PPh₃)₃ 催化的丙烯氢甲酰化反应动力学可描述为:

$$r = K C_C C_{\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2} P_{\text{H}_2}$$

此方程是在 79~107℃ 温度范围和 6~12MPa 压力范围所得数据基础上建立的，反应速率对 CO 分压无关这一点并不是普遍情况。

烯烃的氢甲酰化反应适用于任何结构的烯烃，表 8-3 中汇总了 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 存在下各种烯烃的反应性能，数据表明不同结构的烯烃的反应速率相差可达 50 倍，直链端烯最活泼，内烯烃较差，支链烯烃的反应性也较差。当用铑络合物作催化剂时反应活性次序相同^[21,26]。

表 8-3 110℃ 下不同烯烃的氢甲酰化反应结果^[29]

烯烃分类	反应速度常数 $k \times 10^5 / \text{s}$	烯烃分类	反应速度常数 $k \times 10^5 / \text{s}$	烯烃分类	反应速度常数 $k \times 10^5 / \text{s}$
α -直链烯烃		3-庚烯	33.3	2-甲基-2-戊烯	8.12
1-戊烯	114	2-辛烯	31.3	2,4,4-三甲基-2-戊烯	3.82
1-己烯	110	α -支链烯烃		2,3-二甲基-2-丁烯	2.25
1-庚烯	111	4-甲基-1-戊烯	107	2,6-二甲基-3-庚烯	10.4
1-辛烯	109	2-甲基-1-戊烯	12.2	环烯烃	
1-癸烯	107	2,4,4-三甲基-1-戊烯	7.98	环戊烯	37.3
1-十四碳烯	105	2,3,3-三甲基-1-丁烯	7.10	环己烯	9.70
2-戊烯	35.5	茨烯	3.7	环庚烯	42.8
2-己烯	30.2	支链内烯烃		环辛烯	18.0
2-庚烯	32.2	4-甲基-2-戊烯	27.0	4-甲基-1-环己烯	7.8

反应条件：0.5mol 烯烃，65mL 甲基环己烷溶剂，2.8g(8.2mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ， $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ ，起始压力 23.3MPa(室温)，反应温度 110℃。

铑络合物催化的醛化反应机理已由 Wilkinson 及其同事们作过详细研究^[30,31]，其中一个涉及烯烃与五配位络合物的缔合机理和一个涉及烯烃与四配位络合物反应的解离机理，见图 8-5。

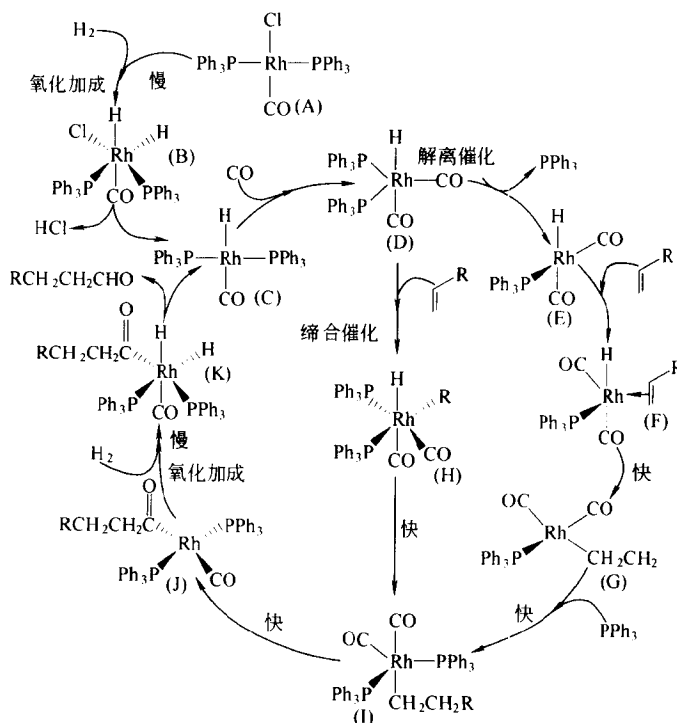


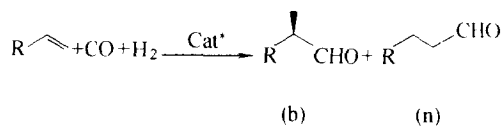
图 8-5 铑-膦络合物催化的氢甲酰化反应机理

两种机理的相对重要性决定于图 8-5 中 M、D 和 E 之间的平衡状态。当 PPh_3 过量时，平衡络合物 D 超过络合物 E，络合机理占优势。由于 PPh_3 的空间位阻效应，这一机理使得直链醛有高选择性。随着 PPh_3 浓度的提高，络合物 M 变为主要的铑络合物，反应速率有一最高点^[32]。

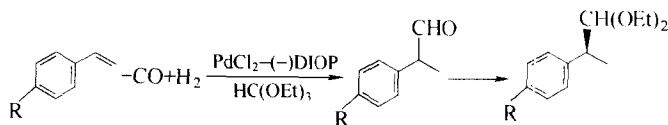
加烯形成的络合物 (F 和 H) 很快重排成烷基络合物 (G 和 I)，并且接着是 CO 的插入反应。然后形成的四方平面络合物 (J) 进行 H_2 的缓慢氧化加成，形成一个配位饱和的 Rh (III) 络合物 (K)。最后的步骤是另一个 H 向 K 中乙酰基碳原子上的转移反应和还原消除反应，导致产物醛离去和四方平面 Rh (I) 络合物 (C) 的再生。CO 对 H_2 的过量可能引起络合物 L 形成，这就是造成有时看到的 CO 对羰化反应阻抑作用的原因。

人们对于钴羰基络合物催化的羰化反应机理了解得不如铑那么多，不过很明显，两者的机理是相似的。Orchin 和 Rupilius^[24] 已总结过关于钴催化的氢甲酰化反应机理方面的文献，他们提出如图 8-2 所示的机理，与早先 Heck 和 Breslow 提出的相似。虽然许多细节不清楚，不过重要的结果是有 CO 的插入反应和 σ -和 π -键合络合物的快速互变反应发生。

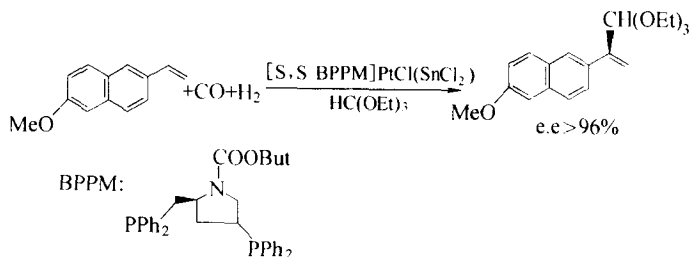
(2) 不对称羰基化反应 不对称羰基化反应能合成多种手性分子，如酸、醛、醇类化合物等，均为合成手性药物和农药的中间体。不对称羰基化反应亦有不对称氢甲酰化、氢羧基化和氢酯基化反应。1973 年 G. Consiglio^[33] 首次报道了用铑催化的不对称氢甲酰化反应：



并进行了用 PdCl_2 -(-)DIOP 催化烯醛的氢酯基化反应^[34]，但反应的对映选择性 (e. e) 和化学收率都很低：



之后对这一领域相继有许多报道。其中对映选择性较高的工作有 BPPM-Pt 催化体系^[35]，反应如下式：



这是合成手性药物萘普生的一个方法。但该法反应速度慢、转化率低，其后有了进一步改进。Saki^[36] 等以 (R, S)-BINAPhos-Rh 为催化剂体系，在不对称氢甲酰化反应中取得很好的结果，如高对映选择性、反应时间缩短、转化率高等优点，反应式和结果 (表 8-4) 如下^[37]：

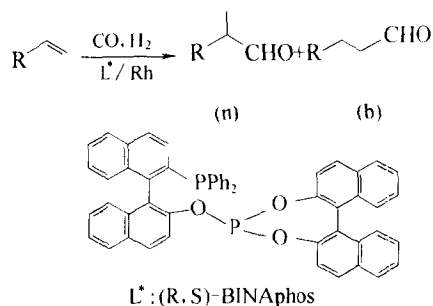





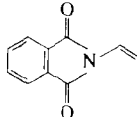


表 8-4 BINAphos-Rh^[1]络合物催化的烯炔氢甲酰化反应^[37]

底物	温度/℃	时间/h	转化率%	正异构比	e. c. %
	60	36	99	86/14	92(s)
	60	43	99	88/12	94(s)
	60	6	74	95/5	97(-)
	40	27	70	96/4	89(-)
	50	48	100	67/33	80(-)
	60	90	98	89/11	85(-)

CO/H₂ = 1/1, 10MPa, L*/Rh = 4。

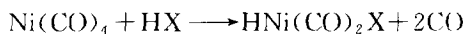
(3) 不对称催化反应^[38] 均相催化条件下的立体选择反应是近年来人们关注的热点, 发展非常迅速。例如在 20 世纪 80 年代中期, 只有 5 个不对称催化反应实现了工业化, 而到 90 年代初已增至为 14 种以上。不对称催化发展如此之快, 是因为人类对手性化合物的需求量越来越大。据统计 1991 年世界范围内手性化合物的市场约为 13 亿美元, 而 1994 年仅手性药物一项在世界范围内的市场据统计是 45.2 亿美元, 相当于每年增长 27%, 预计今后还会以 9% 的年增长率继续增长。虽然对不对称催化反应的研究近年来取得了很大的成就, 且许多过程已工业化, 但和人们的需求相比还相差甚远。

(二) 炔、烯炔氢羧基化反应^[20,21]

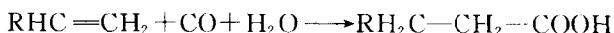
催化剂: Ni(CO)₄ 与卤素, Co₂(CO)₈ 或 PdCl₂(PR₃)₂/SnCl₂ 炔、烯炔的氢羧基化反应 (Hydrocarboxylation) 即是著名的 Reppe 反应^[39,40], 与 Roelen^[2] 发现 Oxo 反应处于同一时期。1890 年 Mond 等合成了 Ni(CO)₄^[18] 为 Reppe 反应的发展创造了有利条件。Reppe 反应以 Ni(CO)₄ 为催化剂, 在 H₂O 存在下与 CO 反应生成不饱和酸及饱和酸。Reppe 法羧基合成的第一个工业化过程, 使用 THF 为溶剂, 在 CO 压力 4.0 MPa 和 180~200℃ 下反应, 乙炔转化对丙烯酸的收率达 90%。Reppe 法是生产丙烯酸最早的过程, 在世界上占有最大的生产量, 但是由于乙炔的生产成本高, 近年已正在逐渐被丙烯氧化法所取代。目前 BASF 公司仍用这一方法来生产丙烯酸^[41,42]。



Heck^[42]曾对 HX 促进的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 催化氢羧基化反应机理作过研究, 认为 HX 对 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的氧化加成, 形成的 $\text{HNi}(\text{CO})_2\text{X}$ 是反应的活性络合物^[43,44]:



烯烃的氢羧基化反应要比炔烃困难, 常常需要更高的 CO 分压和反应温度, 除了 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 以外, 也可用 Co 和 Pd 的络合物为催化剂, 催化剂和反应条件决定着产品的分布。当用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 或 $\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2/\text{SnCl}_2$ 组成的催化剂时, 产品主要为直链物; 当单独用 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、PdCl 或 $\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2$ 时, 产物则主要是支链物。



对于 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化下的烯烃的氢羧基化反应机理, Heck 等亦曾有过研究^[43] (见图 8-6), 认为和烯烃的氢甲酰化反应非常相似, $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 是催化活性物, 整个反应过程也包括烯烃配位和插入、CO 的插入、酰基化物的生成, 最后由水的亲核进攻还原消去, 形成产物离去并还原再生活性催化剂而完成整个循环。

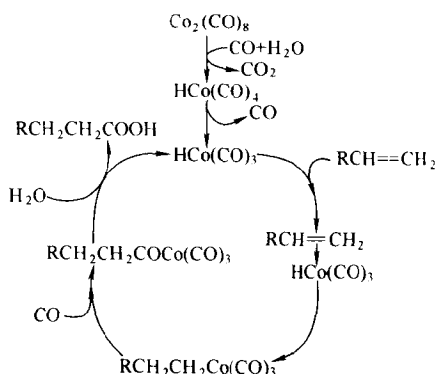
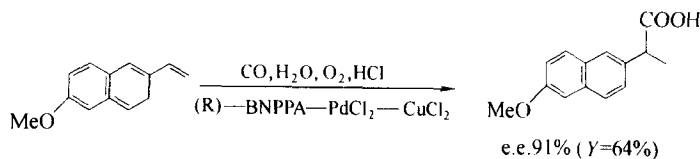


图 8-6 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化下的烯烃的氢羧基化反应机理

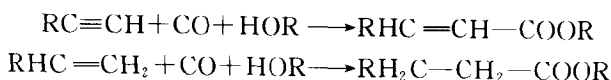
在氢羧基化方面, 较为成功的是 Alper 等^[45]的工作, 但反应的酸性条件, 对反应器材质要求很高。



(三) 炔、烯氢酯基化反应^[39,40]

催化剂: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ + 卤素

Reppe 反应应当在 ROH 存在下与 CO 作用则生成不饱和酸的酯:



以 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和卤素为体系的催化剂生产丙烯酸酯 (如甲基丙烯酸甲酯) 的反应机理曾

有如图 8-7 所示的建议：

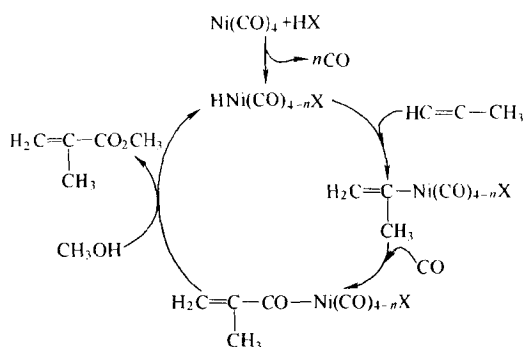
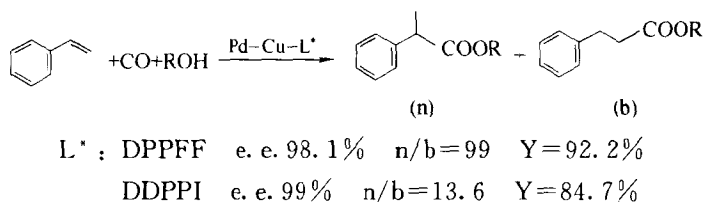


图 8-7 镍剂催化炔烃氢酯基化反应机理

近年来不对称氢酯基化反应取得了很好的进展，以苯乙烯为底物，钯铜催化体系得到很高的对映选择性^[46]。



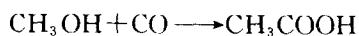
这是在不对称氢酯基化反应中迄今为止获得的最好结果，被认为是可望具有工业化前景的过程。

(四) 甲醇羰化制醋酸、醋酸甲酯^[47]

催化剂： $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{-CH}_3\text{I}$

甲醇羰化制醋酸也是均相催化反应的一大成就，体现了均相催化的发展。在此过程中催化剂经历了由钴催化剂（BASF 过程）到铑催化剂（Monsanto 过程）的转变，这一转变使得铑络合物自 Wilkinson 催化剂之后，和烯烃甲酰化过程一起，再次进入了工业生产中。在羰基铑络合物催化下，甲醇羰化过程的温度及压力比用钴催化剂有大幅度降低，而且铑催化反应的选择性更高，催化剂用量更少。以下将主要讨论铑催化过程。

甲醇羰化制醋酸过程是由 Paulik 和 Roth 及其同事们开发报道的^[47]。在此过程中甲醇与一氧化碳在催化剂的作用下经羰化过程生成了醋酸，选择性超过 99%。目前以此过程生产醋酸的规模在 100kt/a 以上的近 20 家，占醋酸新增生产能力的 90% 以上，我国亦已有 2 套 100kt/a 级甲醇羰化生产醋酸的装置。其反应可表示如下：



这是典型的原子经济性反应，意即参与反应的每一个原子都成了产物，实现副产物为零的排放，是当前所追求的工业化过程。此反应在溶液中进行， CH_3I 为助催化剂（可以由 HI 和甲醇反应生成），催化剂为包括氢甲酰化过程所用的 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 在内的许多铑络合物中的任何一种。羰基化过程可以在大气压力和 150℃ 的温和条件下进行，但为了有利于工业生产，工业上通常采用 1.5MPa 和 175℃^[48]。

铑络合物催化剂较之可溶性钴络合物有重大改进，其优点可从表 8-5 看出。铑络合物催

化过程中催化剂的用量比钴催化过程少得多，而且反应过程的压力和温度也比钴络合物的低，但反应的选择性比钴催化过程高，以甲醇计选择性可高于 99%^[49,50]，如表 8-5 所示。

表 8-5 甲醇羰化过程中铑过程与钴过程的比较^[47]

项 目	(催化剂/底物)/%	压力/MPa	温度/℃	选择性 (CH ₃ COOH)
Rh	0.001	3.0~4.0	150~180	>99%
Co	0.1	>50	220~260	90%
Rh/Co	1/100	<1/10	1/1.5	1/0.9

甲醇羰化过程的副产物主要包括二甲醚（最终转化为甲醇，然后为产品）和醋酸甲酯，另外还有甲烷、氢和二氧化碳。产物分布取决于反应物溶液中醇酯比，如表 8-6 所示。

表 8-6 甲醇羰化过程中产物的分布^[47]

醇与酯的摩尔比	主要产物
0~2	醋酸
2~10	醋酸甲酯
10~∞	醋酸甲酯
甲醇转化率<90%	醋酸甲酯
甲醇转化率>90%	醋酸

Roth^[49]等人提出了甲醇羰基化反应动力学，其速率公式的形式如下：

$$r = kC_{\text{CH}_3\text{I}}C_{\text{Rh 络合物}}$$

反应速率常数为 $3.5 \times 10^6 e^{-14.7RT} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ^[52]。

Roth 和 Forster 等人提出的反应机理如图 8-8 所示^[50]。反应初期首先形成助催化剂碘甲烷配位的中间络合物，是 Rh(I) 络合物与助催化剂 CH₃I 进行氧化加成反应，形成一个带甲基的阴离子铑络合物，该阴离子络合物的配位体为 CO 和 I⁻，氧化加成反应的速度最慢因此被认为是动力学速率控制步骤。接着进行羰基的插入反应，形成一个酰基铑络合物，以后的步骤是一个不十分清楚的还原消去反应或一系列形成产物和再生催化剂及助催化剂的步骤，图 8-8 所示的催化循环过程是比较可靠的过程，因为关键的中间物都是经过光谱鉴定的^[50]。

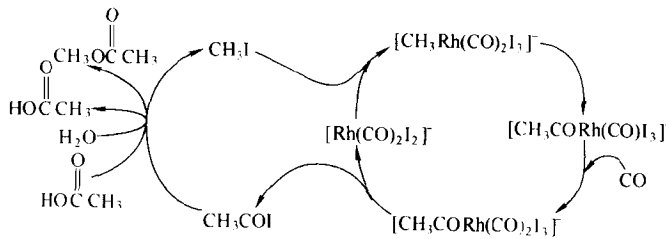


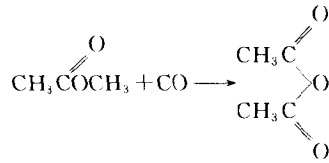
图 8-8 铑/碘甲烷催化甲醇羰化制醋酸、醋酸甲酯反应机理

(五) 醋酸甲酯羰化制醋酐^[53]

催化剂：RhCl₃-CH₃I-LiI

醋酐主要用于生产醋酸纤维。醋酐的生产，以前是用乙醛氧化法。显然乙烯-乙醛是以氢油裂解为前提的石油路线，在 20 世纪 70 年代的石油危机中，促进了非石油路线的开展。1983 年 Tennessee Eastman 公司开发了醋酸甲酯羰化反应制醋酐的生产过程。醋酸甲酯可

由甲醇羰化制取，进而羰化得醋酐：



这就可以由煤或天然气经合成气和甲醇来生产醋酐，实现了化工原料在大型石油化学工业中，由石油向非石油的重大转变，是 C₁ 化学中具有突破意义的巨大成就。

醋酸甲酯羰化反应制醋酐用 $\text{RhCl}_3 - \text{CH}_3\text{I} - \text{LiI}$ 体系为催化剂，在 175℃、5.6MPa 下进行。一般认为 $[\text{Cis-Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 是反应的催化活性物种，醋酐生成的速度随活性物种的浓度增加而加速。其反应机理可见图 8-9^[54]。

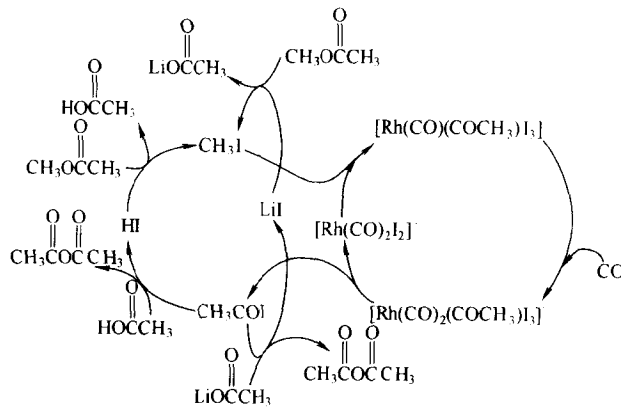


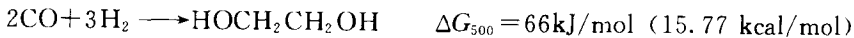
图 8-9 铑/碘甲烷催化醋酸甲酯羰化制醋酐反应机理

图 8-9 表明醋酸甲酯羰化制醋酐的反应与甲醇羰化制醋酸的反应机理是很相似的，阐明了 LiI 的助催化作用是和醋酸甲酯作用生成 CH_3I 和醋酸锂，而后者再和在循环中产生的乙酰碘作用生成醋酐和 LiI，从而完成了整个反应循环。

(六) 甲醛羰化制乙二醇^[55]

催化剂： $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^-$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

合成气制乙二醇^[55-57]：

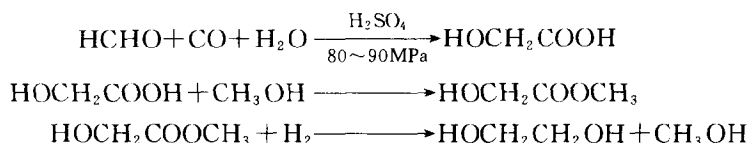


由此式从热力学上说明了这一反应的进行是困难的，需要高温、高压和催化剂的存在。反应虽然可用羰基钴、羰基铑或羰基钌等不同的催化剂，但其反应条件和催化活性有很大不同。Du Pont 公司^[55]早在 20 世纪 50 年代就发现在高压下 CO 与 H_2 反应可以合成乙二醇。但用钴催化剂要用数千压力。UCC 采用 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 为催化剂，在 THF 溶液中，340MPa 的 $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ 和 230℃ 下反应 5h，产物含乙二醇 76.5%，丙二醇 11.8%，丙三醇 11.8%。其后 UCC 采用铑催化剂，并在添加剂的存在下，催化剂的活性和选择性有了很大改善，反应压力从 340MPa 降至 50MPa^[58]。日本三井公司用 Rh-咪唑催化剂体系在 200℃ 和 50 MPa 下，乙二醇的时空收率达 30.8mL/(g·h)^[59]。

上述结果使合成气直接法合成乙二醇成为均相催化和合成气化学中最有吸引力的反应，虽然其成果最后未能实现工业化，但其对催化工作的促进和影响是十分巨大的。

3. 羟基乙酸法^[67]

催化剂: H_2SO_4

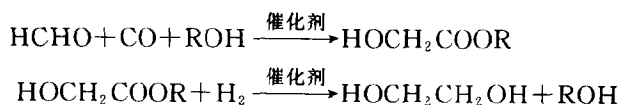


反应系将甲醛、CO 和 H_2O 作用, 先生成羟基乙酸, 再经酯化和还原, 最后生成乙二醇。反应用浓 H_2SO_4 作催化剂, 160°C 时在 CO 压力为 $80\sim 90\text{MPa}$ 下反应。用 HF 代替硫酸可使反应压力降至 10MPa , 但存在对反应材质要求高等缺点。

4. 甲醛羰化法^[58]

催化剂: Co/Fe/Ni/Cu , $\text{Co/ThO}_2/\text{MgO}$, Co/Zn 氧化物

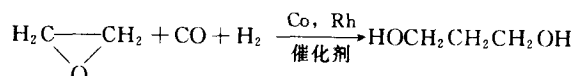
这是羟基乙酸的改进, 使用铜或银的羰基化合物为主要催化剂组分, 再配以浓 H_2SO_4 或 BF_3 等强酸构成, 使原先的高压高温反应条件大为缓和, 可在常温常压的温和条件下进行。反应过程由下面二步组成:



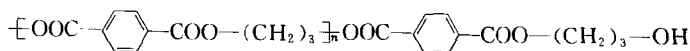
反应采用的原料为多聚甲醛, 强酸体系的一大功能是便于使多聚甲醛解聚并质子化。反应先在 $\text{Cu(I)/H}_2\text{SO}_4$ 体系中通入 CO, 可以生成 $\text{Cu}^+(\text{CO})_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 催化活性体系, 然后再分批多次加入多聚甲醛, 再在最佳温度 (约 40°C) 下, 与先期制好的羰基铜反应, 其后再加入甲醇酯化, 生成羟基乙酸甲酯, 再氢化为产物。

(七) 环氧乙烷羰化制 1,3-丙二醇^[69~71]

催化剂: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$



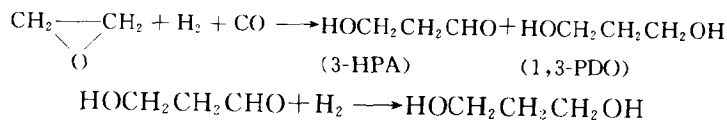
Shell 化学公司近来报道了制造聚三亚甲基对苯二甲酸酯 (PTT) 的工艺信息。PTT 是一种由 1,3-丙二醇和对苯二甲酸衍生的聚酯, 其可能的结构表示如下:



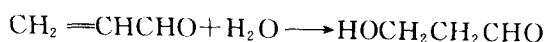
该产品不但具有易于自然循环的生物可降解特性, 免去对环境增添白色污染之虑; 还能用以制造性能优异的聚酯纤维, 其弹性可与尼龙相比美, 从而可部分代替尼龙制品, 其经济和社会效益均十分显著, 这一改性工作已成为各国关注的热点。

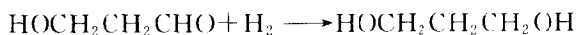
1,3-丙二醇的工业生产有环氧乙烷羰化法和丙烯醛水解法。

(1) 环氧乙烷羰基合成法



(2) 丙烯醛水解法

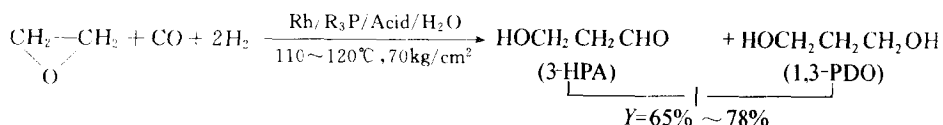




显然环氧乙烷羰化法的工艺过程要比丙烯醛水解法复杂，因此前者的生产设备投资和公用工程费要高于后者，但用丙烯醛作为原料，其原料毒性较大，价格亦远大于环氧乙烷。据计算用丙烯醛时每磅产品中原料费为 50.3 美分，而用环氧乙烷时仅为 21.2 美分，因此从长远观点来考虑，也许采用环氧乙烷羰化法的路线是更有效益的。

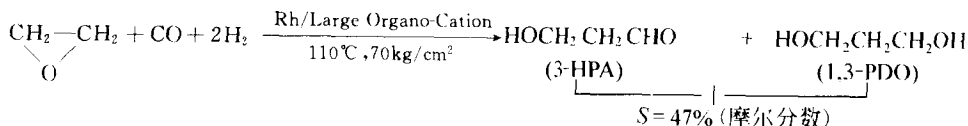
1. 1,3-丙二醇羰化法的催化剂体系和性能

Hochst Celanes 催化过程^[72,73] (1989~1991 年)：



若不用水和酸作促进剂，则需 16.1~17.5 MPa 高压，用四甘醇二甲醚为溶剂，有 1~3h 诱导期。用铑化合物为促进剂，Y=59%~70%，反应 1.5h，110℃，16.1MPa，有一短的诱导期。更近期，用低碳烃碘化物或 β-羟基低碳烃碘化物为促进剂，铑-膦络合物，110℃，16.1~17.5MPa，反应 3h，产物收率为 66%~69% (摩尔分数)，有 1h 的诱导期。

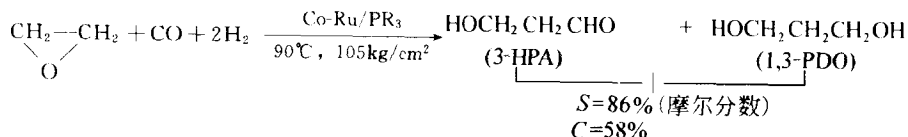
2. UCC 催化过程^[72,73]



反应速度很低，仅 0.05~0.07 mol/(L·h)。

较好的结果是在相同的条件下，用磷酸为促进剂，增加磷酸用量。当 0.25mol 磷酸/Rh，1,3-PDO+3-HPA 的 S=74%，反应速度改为 0.16 mol/(L·h)。1993 年，用阴离子铑络合物和有机阳离子结合，如含氮化合物，羧基、羟基化合物或质子酸。反应 1.5h，110℃，16.1MPa，合成气 H₂/CO=2/1，例如：三乙胺为促进剂，1,3-PDO+3-HPA 的 S=73%，反应器生产能力为 0.74 mol/(L·h)。用醋酸为促进剂，S=72mol%，生产能力为 0.88 mol/(L·h)。

3. Shell 催化过程^[72,73]



催化剂体系是叔膦和羰基钴，对催化剂体系添加钨能有效改进活性。再加入可加选择的酸和金属盐为助剂。例如用 2-乙基己酸钴和 [Ru(CO)₃Cl₂]₂ (质量比为 3:1) 为催化剂，1,2-双(9-磷双环壬基)乙烷为络合物的配体。甲苯和氯苯为混合溶剂 (体积比 5:1)，醋酸钠为助剂，90℃，10.5 MPa，合成气 1:1 (mol)，反应 3h。1,3-丙二醇的选择性为 85.7%，环氧乙烷的转化率为 58.1%。

通过以上分析可以看出 Hochst Celanes 公司所用的催化剂体系，其反应条件比较缓和 (7.0 MPa 压力)，而产物收率较高 (65%~78%)，但需用酸和水为助催化剂。如用碘化物

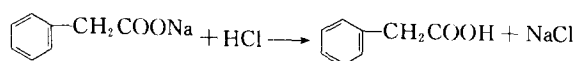
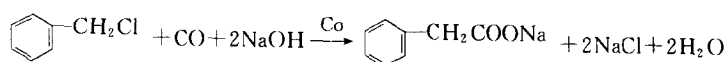
为助催化剂，其结果较好，收率为 66%~69%，但所用压力很高（16.1~17.5MPa）。UCC 的催化剂体系，反应条件和 Hochst Celanes 相似，较缓和，但产物选择性低，仅 47%。当用磷酸或醋酸为助剂时，产物的选择性可提高到 72%，生产能力分别为 0.16% 和 0.88%，显示了醋酸是更有力的助催化剂。Shell 公司的催化剂体系，通常的钴/膦催化剂体系反应压力较高（98~105 MPa），对产物的选择性很好，为 85%~90%。但 EO 的转化率较低，用氧化叔膦时，为 21%~34%，用双膦和醋酸钙时，选择性 99%，转化率 34%。

Hochst Celanes 公司的铑系催化剂的主要优点是产物收率高，压力较低。使用无机酸和碘化物是不足取的，特别是在促进作用不太明显的情况下。高温、无机酸和碘离子对反应器材质的要求，目前国内尚难解决。UCC 用磷酸和醋酸为助催化剂同样存在类似的问题。最后一个问题是铑的价格很高。从 Shell 公司目前公布资料来看，似乎可以避免无机酸，反应压力高一点相应地催化剂价格较低，即使添加了钨的组分，仍然比铑系催化剂要低，似乎各有所长。

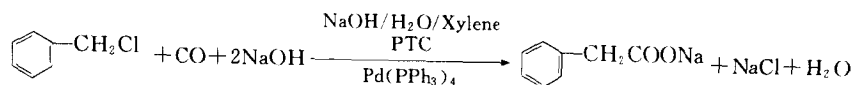
(八) 氯苄碳化制苯乙酸^[74]

催化剂： $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

苯乙酸是医药、农药及香料的重要中间体，目前主要用作青霉素的前体。国内现有的工业生产仍有不少用传统的氰苄法，用氯苄和氰化钠作用，先生成苄腈，再经水解制成。该法虽然工艺简单，但氰化物剧毒，易污染环境。20 世纪 60 年代末，发现了采用羰基钴为催化剂的氯苄碳化法制苯乙酸，现已为不少化学工作者所注目，国内已有小规模的生产。反应用甲醇作溶剂，在 NaOH 存在下，用 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 或 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 为催化剂，可在常压碳化合成苯乙酸盐，再水解重结晶纯化得目的产物。



1976 年 Cassar^[75] 使用相转移催化条件进行氯苄碳化制苯乙酸的反应，不仅提高了产物的收率和反应速度，而且也作为催化剂的回收创造条件。



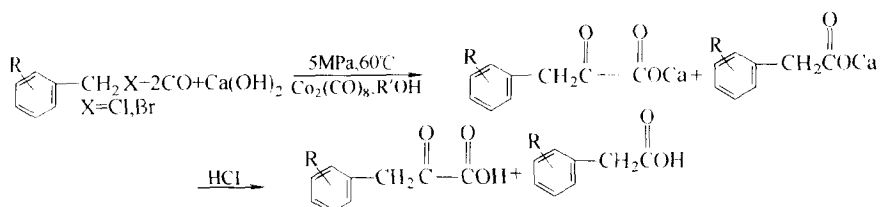
在相转移条件下进行氯苄碳化制苯乙酸的催化剂有： $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[76]， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^[77,78]， $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ^[79]， $\text{Co}_2(\text{CO})_8/(\text{TPPPS})$ ^[80]， $\text{PdCl}_2/(\text{TPPMS})$ ^[81]， $\text{PdCl}_2/(\text{TPPPS})$ ^[82]（TPPMS 和 TPPPS 为水溶性配体三苯膦单间位磺酸钠和三苯膦三间位磺酸钠）。

(九) 卤代烃双碳化制酮酸、酮酸酯及酮酰胺^[83]

催化剂： $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ， $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ， $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

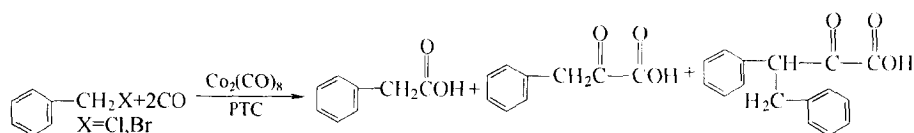
1. 双碳化制酮酸

双碳化反应是指卤代烃在金属络合物催化剂作用下，在碱性化合物 [如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$] 存在的同时，与 2 分子 CO 作用，生成 α -酮酸及其衍生物，是 20 世纪 70 年代发现的新反应。1976 年 Rhone-Poulenc 公司发表了述及下列反应的专利^[83]：



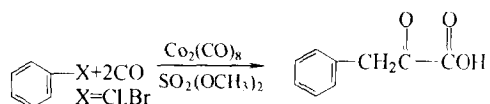
式中, R= H, R, Ar, RO, CN; X=F, Cl, Br, I。因此反应涉及内容十分广泛。其反应产物作为医药中间体亦十分重要, 如苯丙酮酸是重要的人体新陈代谢产物, 在泌尿系统疾病的治疗中, 摄入苯丙酮酸可以转化体内过多的氨为氨基酸, 从而降低血液和尿的氨浓度, 以防止和治疗尿中毒。

卤苯双羰化反应也可在相转移催化 (PTC) 条件下进行, 仍以 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 为催化剂, 溴化苄为原料常压反应, 但产物中有相当量的烷基取代苯丙酮酸的产生^[84]。



研究表明, 苄基的吸电子强弱对酮酸生成影响很大。

芳卤的双羰化反应要比以卤苄为原料时困难, 以 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 为催化剂合成酮酸时, 需要有甲基化试剂 (如硫酸二甲酯或碘甲烷) 存在下才能进行^[85, 86]。



烷基卤代物的双羰化反应和苄基及芳基卤化物相比是更为不活泼的, 但在一定条件下, 也可发生双羰化反应, 得到相应的 α -酮酸。需要有较高的反应温度和压力, 如 Fell 报道以溴丁烷和溴辛烷为原料, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 为催化剂, 反应温度 $80\sim 100^\circ\text{C}$, 压力 5.0MP, 原料的转化可接近完全, 对 α -酮酸的选择性为 84% 左右^[87]。双羰化过程在钴催化下的反应机理可见图 8-11^[88]。

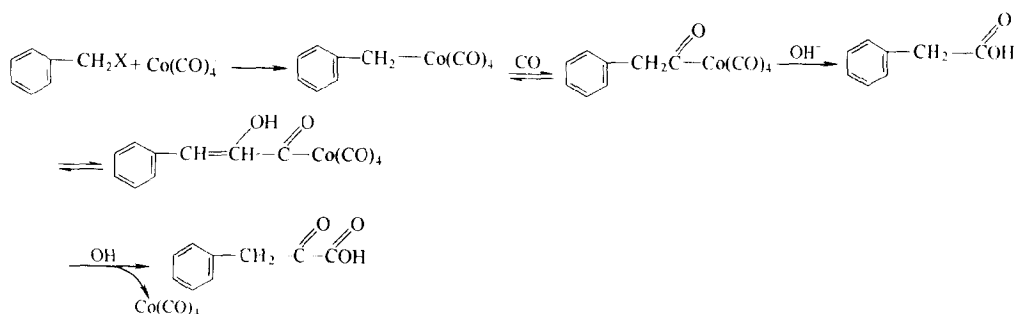


图 8-11 双羰化过程在钴催化下的反应机理

图 8-11 所示反应机理与烯烃的羰化反应相同, 先是生成烷基羰化钴, 进而发生 CO 插入形成酰基羰化钴, 由此酰基羰化钴发生烯醇异构化, 酰基羰化钴与烯醇处于平衡状态, 随后烯醇接受另一分子 CO 的插入, 进而水解得酮酸。这里酰基羰化钴的烯醇异构化反应是关键。

在钯催化下的双羰化反应机理则可见图 8-12^[89]。

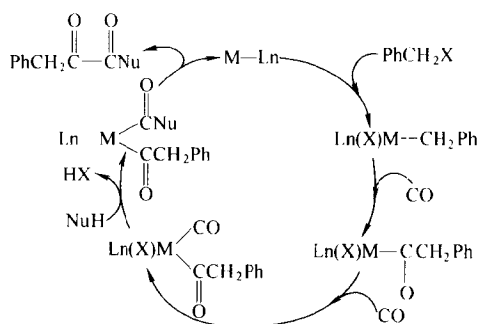
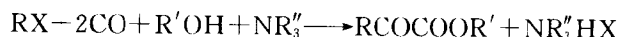


图 8-12 钯催化下的双羰化反应机理

M=金属; L=配位; NuH = R'NH₂, R'OH, H₂O

2. 双羰化制酮酸酯^[90,91]

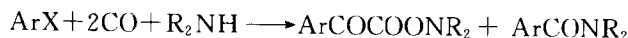
Ozawa^[90]和 Tanaka^[91]研究了以 PdCl₂(PPh₃)₂ 为催化剂, 在醇亲核试剂存在条件下的芳基卤代化合物的 α-酮酸酯的合成反应:



反应在 60~120℃、15.0MPa 下进行, 在合成 α-酮酸酯的反应中需要加入适当的碱以除去反应中副产的氯化氢。研究表明催化剂的膦配体和亲核试剂的性质对反应的影响亦很大。

3. 双羰化制酮酰胺^[92]

芳卤在相对较温和条件下用钯络合物为催化剂与 CO 及胺反应作 α-酮酰胺的合成:

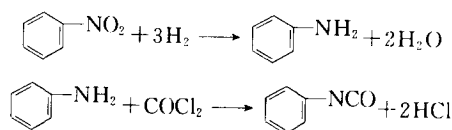


反应在 50~100℃、1.045MPa 下进行。Ozawa 和 Yamamoto^[93,94]以 PdCl₂(PMePh₂)₂ 为催化剂, 在 100℃、1.0CO 下, 由芳碘或芳溴的双羰化反应产物 α-酮酸酰胺的选择性和收率分别为 86%和 95%。

(十) 硝基苯羰化制异氰酸酯^[95,96]

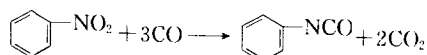
催化剂: Pd(Py)₂Cl₂, Ru₃(CO)₁₂

芳基异氰酸酯的合成, 如甲苯二异氰酸酯、TDI, 是聚氨酯塑料单体的重要组分, 可用于制造泡沫塑料、合成革、弹力纤维、涂料和黏结剂, 有着广泛的用途, 因此其原料的生产发展速度很快。但迄今为止, 甲苯二异氰酸酯的生产, 仍有相当数量是用传统的光气法生产的, 如以硝基苯作原料为例, 先还原为苯胺, 再与光气反应生成异氰酸酯:



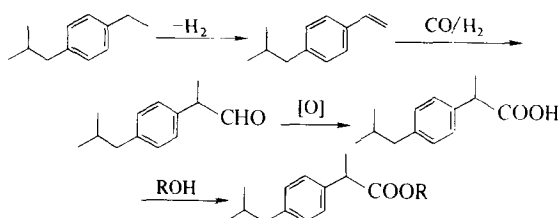
但因为要生产和使用会严重污染的光气这种极毒物, 而且副产的盐酸又腐蚀设备, 因此总的趋势将为羰化法所代替。用硝基苯为原料的羰化法有直接还原一步法和在醇存在下先羰化为氨基甲酸酯, 再行分解为异氰酯的间接二步法。

一步法^[95]:

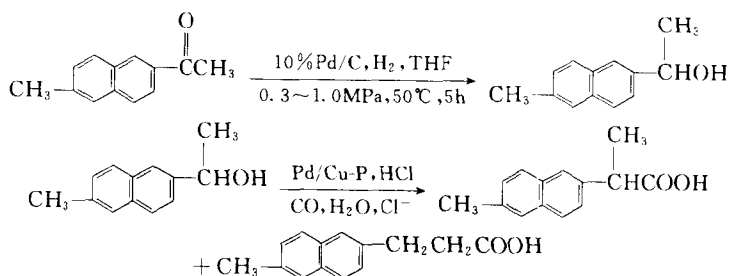


体药物。目前已发现具有解热、消炎、镇痛作用的 α -芳基丙酸药物有十几种，并已工业化生产。多数情况下，这类 α -芳基丙酸的 (S)-异构体比 (R)-异构体具有更高的药理活性。如 (S)-(+)-萘普生的药理活性比 (R)-异构体高 28 倍，但 (R)-异构体对肝脏有很大的毒性；而 (S)-(+)-布洛芬的镇痛作用是 (R)-异构体的 100 倍^[98]。

药物市场对 α -芳基丙酸的需求极大地刺激了 α -芳基丙酸的合成与生产，尤其是 (S) 异构体的合成与生产。(S)-(+)-萘普生的需求增长趋势比 (S)-(+)-布洛芬大得多，因为在临床中萘普生必需使用 (S) 体，而且 (S)-(+)-萘普生的药理活性要比 (S)-(+)-布洛芬大许多^[99]。布洛芬的合成路线很多，其羰基化反应为^[100]：



萘普生的合成路线也很多，其羰基化反应有如下例^[101]：



在萘普生和布洛芬的合成中，除了直接用烯烃出发外，也可以用芳酮、醇和芳卤出发，在这些芳烃衍生物之间一定条件下可相互转化，其间有如图 8-14 所示的关系^[101]。

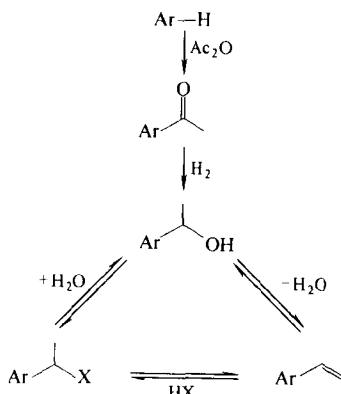


图 8-14 芳烃衍生物之间的相互转化关系

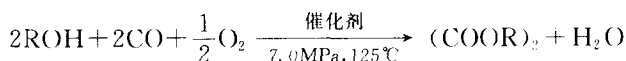
二、氧化羰基化反应

(一) 醇氧化羰基化偶联制草酸酯^[102]

催化剂：PdCl₂/CuCl₂

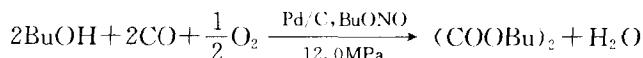
草酸酯是重要的化工原料，用于生产草酸、草酰胺、乙二醇、药物和染料。1966 年

Fenton 首先发现了用 $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ 为催化剂, 醇氧化羰化合成草酸酯的反应^[102]:



反应结果对草酸酯的选择性仅为 66%, 而且对设备腐蚀比较大。

1978 年日本宇都兴产公司 (UBC) 在催化体系内引入了亚硝酸酯 (RONO), 用 Pd/C 为催化剂, 在加压条件下, 成功地开发了液相氧化羰化新工艺^[103,104]:



并建成了年产 6 000t 草酸酯生产装置。其可能的反应机理见图 8-15^[105]。

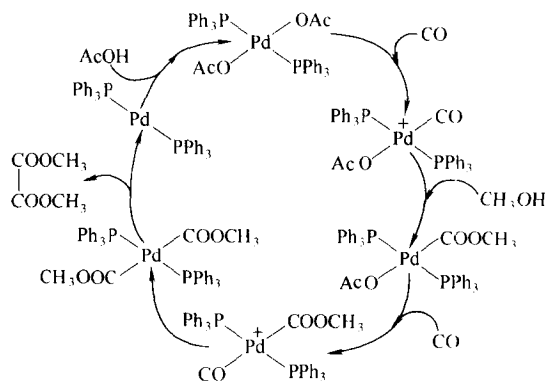


图 8-15 醇氧化羰化偶联制草酸酯反应机理

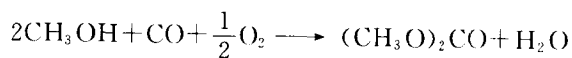
但其后的草酸酯开发集中在常压气固相羰化氧化的催化研究, 反应分二步进行, 第一步是 CO 与亚硝酸甲酯催化偶联成草酸二甲酯; 第二步是 NO 与醇、氧发生氧化、酯化, 再生 CH_3ONO , 所以总反应是醇、氧和 CO 作用生成草酸酯。如 UBC、UCC、意大利的蒙特爱迪生^[106], 以及国内的福建物构所和天津大学等, 已取得很大进展^[22]。草酸酯加氢可得乙二醇, 这是很有工业化前景的技术路线:



(二) 醇氧化羰化制碳酸酯^[106]

催化剂: $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$

碳酸二甲酯 (DMC) 是一种十分重要的有机合成中间体, 是低毒的环境友好化学品。分子中含有一 CO, 一 COOCH_3 和一 CH_3 等功能团, 能与醇、酚胺和氨基醇发生多种反应, 进行羰基化、甲基化、甲氧基化反应有很好的活性, 可用来代替光气和硫酸二甲酯等有毒试剂, 因而国内外研究工作者一直在寻求 DMC 的合成新路线和新技术。日本宇都兴产公司的产品, 系由甲醇、氧和 CO 为原料直接合成:

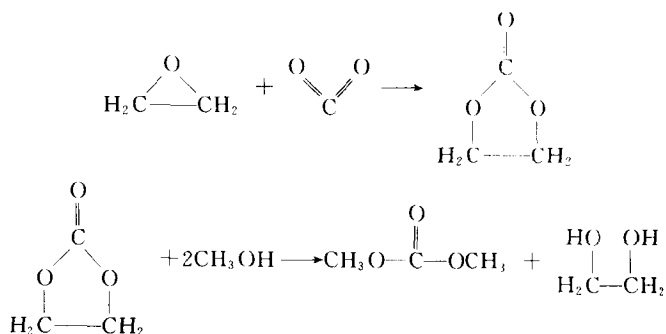


醇的氧化羰化法与古老的光气甲醇法及醇钠法相比有很多优点, 避免了光气的剧毒, 也避免了 HCl 的腐蚀问题。

1983 年意大利埃尼化学公司首先采用甲醇液相氧化羰化反应工艺, 实现了碳酸二甲酯

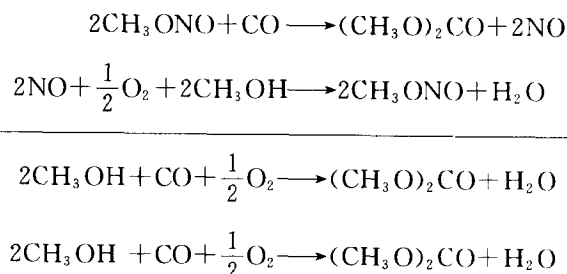
的工业化生产, 当年建成 5.5kt/a 的生产能力^[107], 随后于 1992 年又扩大到 12kt/a 的生产规模^[108]。同时, 美国道化学公司与日本宇部兴产公司相继开发了甲醇气相氧化碳化技术, 并于 1992 年日本宇部公司建成 3kt/a 的半工业化装置。

关于碳酸酯生产还有另一条新的合成路线, 称酯交换法, 由环氧乙烷与二氧化碳反应, 先生成碳酸乙烯酯 (或碳酸丙烯酯), 再与甲醇进行交换反应, 生产碳酸二甲酯, 同时联产乙二醇^[22]:



这一方法在国外已有工业化生产, 国内则由于原料问题而尚未开发。

其后国内外不少工作者曾将亚硝酸酯合成草酸二乙酯的方法推广到合成碳酸二甲酯, 反应中副产的 NO 再生为亚硝酸甲酯, 再与 CO 反应用于生成目的产物。只要对催化剂组分和催化反应条件作适当调整, 即可以碳酸二甲酯为反应主产物, 其反应可示如下:



含有亚酸甲酯和 NO 的甲醇溶液和 CO 一起预热后进入有 PdCl₂/CuCl₂ 催化剂的反应器, 在 100℃ 和 0.21MPa 下反应, 流出物经冷却后, 液相为粗碳酸二甲酯, 不凝气少量排空后, 主要作循环使用, 并与 NO 和 O₂ 一起进入亚酸甲酯再生器, 由 NO、O₂ 和甲醇反应再生的亚酸甲酯再循环使用^[22]。

三、氧化反应

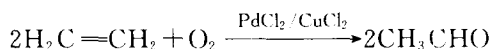
在自然界中存在着无数的含氧化物, 而有机物的氧化反应亦十分普遍地发生, 氧化反应在化学工业中广泛使用, 有着非常重要的经济意义。据统计在全世界生产的主要化学品目录中, 约有 50% 以上是和氧化反应有关的。有机化合物的氧化合成, 含氧功能团的引入和转化是制取含氧石油化学和精细化学品的重要途径。为了充分利用资源和减少对环境的污染, 人们面临寻找在温和条件下高活性与高选择性催化反应的迫切要求, 这使得均相催化氧化反应日益受到研究工作者的重视, 不断出现新的过程并不断扩大应用范围。

(一) 乙烯氧化制乙醛 Wacker 法^[113]

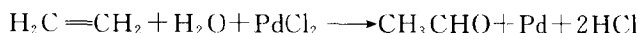
催化剂: PdCl₂-CuCl₂-HCl

乙醛是生产醋酸、醋酸酐、正丁醇、2-乙基己醇的主要原料, 亦用于季戊四醇、三羟甲基丙烷和巴豆醛等的合成。Wacker 反应过程是 1959 年由 Smidt 和 Hafner 等人^[113]提出的,

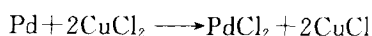
被认为是在羰基合成和 Ziegler 常压聚合反应之后，均相催化在有机合成化学工业中发展的第三个里程碑。反应在 $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ 催化剂作用下乙烯一步氧化生成乙醛：



从上式看来，乙烯被氧化为乙醛，实际上反应分为几个步骤：首先在水溶液中乙烯被 $\text{Pd}(\text{II})$ 催化氧化成乙醛，同时 $\text{Pd}(\text{II})$ 被还原为 $\text{Pd}(\text{0})$ ，可以看出，产物乙醛的氧原子来自水分子，并非来自于氧气。



$\text{Pd}(\text{0})$ 不催化乙烯的氧化，但在氧化剂 CuCl_2 存在下， $\text{Pd}(\text{0})$ 被氧化为 $\text{Pd}(\text{II})$ 后，重新催化乙烯的氧化。



溶解在溶液中的 CuCl 再被氧气氧化为 CuCl_2 ，从而完成整个催化氧化过程。

从以上过程可知：Wacker 过程中的 PdCl_2 和 CuCl 是反应的催化剂，而真正消耗的是氧气，产物乙醛中的氧原子来自水分子。此过程中氧气进入液相，将 $\text{Cu}(\text{I})$ 氧化为 $\text{Cu}(\text{II})$ ，使铜催化剂得以再生。氧的吸收转化率很高，以致排放出的气体可作为惰性气体使用。反应温度约为 $100\sim 110^\circ\text{C}$ ，反应压力约为 1.0MPa 。

在 Wacker 反应过程中惟一有活性的金属是钯，而烯烃可以是其他烯烃，但反应后的产物是醛，也可以是酮。反应物溶液中钯的浓度只有 $0.02\sim 0.2\text{mol/L}$ ；铜通常是大量过量，达每摩尔钯有 100mol 铜。pH 范围约为 $0\sim 2$ 。由于催化剂的再生反应比乙醛的生成速度快，溶液中添加少量 CuCl_2 不会明显改变乙醛的生成速率。因此在生产实践中常用过量的 CuCl_2 来防止金属钯的产生。而由于 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{Pd}(\text{II})$ 络合物间的相互作用，问题常常比较复杂。

Wacker 反应过程中乙烯转化为乙醛的收率约为 95% 。反应中的副产物有乙酸（约 2% ）、二氧化碳（约 1% ），还有氯甲烷、氯乙烷和氯乙醛等氯化物，其反应历程见图 8-16。

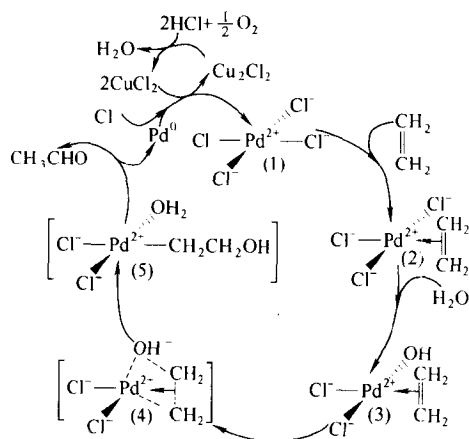


图 8-16 钯剂催化乙烯氧化 Wacker 法反应机理

有关 Wacker 反应的机理人们已经作了较详细的研究^[114, 115]，其过程已比较清楚。主要的反应过程如下：首先乙烯与 PdCl_4^{2-} 形成一个结构很像蔡斯盐的 π -键合的 $\text{Pd}(\text{II})$ 络合物

(2)。反应步骤 (2) ~ (4) 是经过充分证明, 并且是速度很快的配位体交换反应^[116]。速率控制步骤为反应 (5), 这步的细节还不完全了解, 但 Pd^{2+} 确实起着模板离子的作用。两个相邻的 (在络合物中互为顺式的) 配位体 OH^- 和 C_2H_4 发生反应, 结果在模板离子与一个碳原子间形成一个 σ -键, 而与另一个碳原子形成另一个 σ -键。与此同时, 双键变成一个单键, 不再与模板离子的 d 电子发生作用。总的结果是, 一个 π 烯烃络合物转变为一个在模板离子与 OH^- 基之间插进一个基团的 σ -络合物。若反应 (5) 是速率控制步骤 (而且水大量过量), 则其速度方程可简化为:

$$r = k_0 [\text{cis-C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})]$$

关于该步是速率控制的假定, 意味着前面几步实际上处于平衡状态, 因此方程中络合物的浓度可以用合适的平衡常数直接与反应物浓度相关联。

一步法和两步法均已成功地用于工业生产。工程上主要考虑的一个问题是钯和铜的氯化物水溶液的腐蚀问题。因此催化剂的再循环系统使用的泵和管线是用昂贵的钛合金制作的。这些材料的投资占了整个过程投资的一大部分。一步法的优点是少用一个反应器, 只有反应器内部要使用耐腐蚀材料, 其他设备则不必考虑腐蚀问题。它的缺点是需要一个气体循环系统, 并且用纯氧代替空气, 存在爆炸的危险。所以氧和乙烯原料比必须处于爆炸极限 (图 8-17) 之外^[19]。

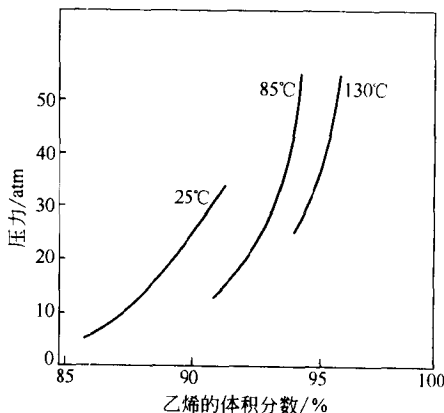
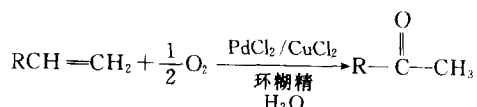


图 8-17 乙烯与氧气的混合气体的爆炸极限的图示
注: 1atm=101 325Pa。

碳数较高烯烃的氧化反应要比乙烯的反应速度慢得多, 而且反应的选择性差, 因而降低了它们的重要性, 这可能是由于底物结构的空位效应及钯催化剂具有较强的异构化性能所致。一些研究结果表明, 氧化反应速度的主要控制因素是烯烃在体系内溶解度, 因此选择合适的共溶剂是提高反应速度和选择性的有效手段。碳数较高烯烃的氧化, 采用二甲基甲酰胺、乙醇、环丁砜或是 3-甲基四亚甲砜为溶剂会有较好的效果。Harada 等人^[117,118]发现, 环糊精是一种更为卓越的共溶剂, 在温和的反应条件下, 较高碳数 α -烯烃的氧化反应产物为甲基酮:

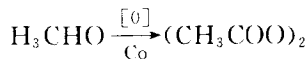


环糊精在反应中是相转移催化剂, 它使烯钯活性络合物转移到水相, 实现了烯烃氧化为酮。

(二) 乙醛氧化制醋酸, 醋酐^[119]

催化剂: $\text{Mn}(\text{AcO})_2$, $\text{Co}(\text{AcO})_2$

乙醛液相氧化反应是生产醋酸的传统方法, 曾经对醋酸和醋酐工业的发展起了重要作用, 迄今尚占有一定的生产能力。反应是在 0.1~0.6MPa 和 70°C 下用醋酸锰催化进行, 催化剂用量是底物的 0.1% (质量分数)。乙醛液相氧化也可生产醋酐^[119]:



但这时需改用醋酸钴作催化剂。反应的氧源可以是纯氧，也可以是空气。通常在低压下需要较高的反应温度，相反在较高的压力下，可用低的反应温度。乙醛氧化制醋酸的反应机理有过详细的研究，其建议的机理见图 8-18^[120]。

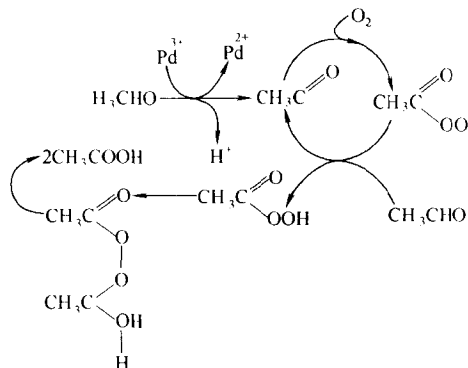
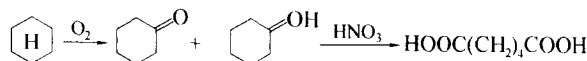


图 8-18 乙醛氧化制醋酸、醋酐的可能反应机理

反应历程中自由基链过程由乙醛氧化为过醋酸，是反应的一个主要基元步骤，进而分解过醋酸成醋酸。

(三) 环己烷氧化制己二酸^[121]

催化剂：环烷酸钴， HNO_3



己二酸是合成尼龙-66 的主要单体，通常由环己烷为原料出发，经二步氧化合成。第一步用环烷酸钴为催化剂，环己烷经空气氧化，经环己基氢化过氧化物，生成环己醇和环己酮。金属离子除了钴以外，也可用锰、钒和铬等^[121]。环己烷空气氧化反应机理示于图 8-19。

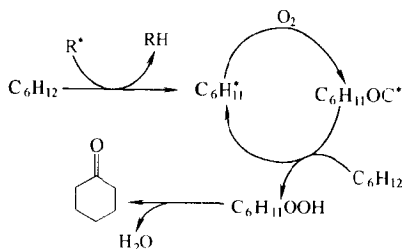
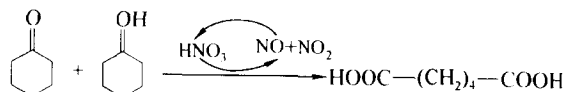


图 8-19 环己烷空气氧化的反应机理

第二步环己醇和环己酮由硝酸氧化成己二酸：

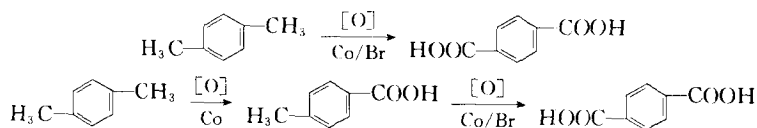


硝酸氧化分解副产的 NO 和 NO_2 可用空气再生为硝酸，所以其综合结果可认为空气是实际上的氧化剂。反应产物经结晶分离，产率可在 90% 以上^[122]。

(四) 对二甲苯氧化制对苯二甲酸^[123,124]

催化剂：硝酸，钴盐，锰盐

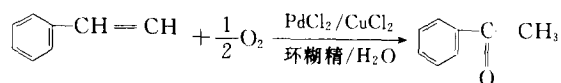
对苯二甲酸是聚酯纤维单体的主要组分之一，在合成纤维工业中具有重要地位。20世纪70年代聚酯纤维已占化纤总量的40%左右。对二甲苯氧化过程的开发初期系用硝酸作氧化剂，其后逐渐为钴盐或锰盐均相催化空气氧化所取代。均相催化的条件，如 Amoco 公司的 200℃、1.5~3.0MPa 压力下，在含溴的醋酸钴的醋酸溶液中进行空气氧化反应；Mobil 公司则在 130℃、1.5MPa 下用纯氧氧化，这时反应分二步进行，一步先氧化二甲苯为对甲基苯甲酸，第二步氧化成对苯二甲酸，常常需要加入溴为促进剂^[123,124]。



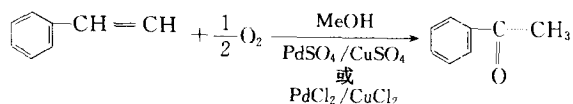
(五) 苯乙烯氧化制苯乙酮^[117,118]

催化剂：PdCl₂/CuCl₂，PdSO₄/CuSO₄

高碳烯烃的氧化反应要比乙烯氧化的速度慢得多，而且选择性也不好。研究工作证明，氧化反应的速度与烯烃在体系中的溶解关系很大，因此选择合适的溶剂成了加快反应速度的控制因素。Harada 发现环糊精是一种优良的共溶剂，在其存在下用很温和的反应条件（压力 100 kPa）可使高碳烯烃的氧化反应以高收率得到甲基酮。以苯乙烯为起始原料氧化制苯乙酮，可得收率为 80%。



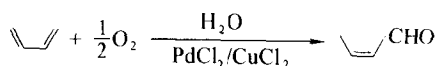
苯乙烯在甲醇中用 PdCl₂/CuCl₂ 或 PdSO₄/CuSO₄ 为催化体系亦可氧化生成苯乙酮：



(六) 丁二烯氧化制丁烯醛^[125]

催化剂：PdCl₂/CuCl₂

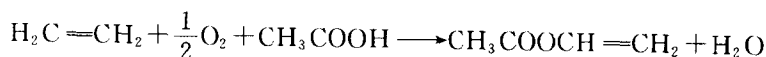
丁二烯氧化制丁烯醛亦属 Wacker 型反应，是烯烃氧化合成羰基化合物的另一反应。催化活性金属除了 Pd(II) 外，尚有 Pt(II)、Rh(III)、Ir(IV) 和 Ru(III) 等，但仍以钯的活性为最佳。用于还原了的金属再氧化的氧化剂，除了 CuCl₂ 外尚有 Fe(III)、H₂O₂、NO₃⁻、MnO₂、叔丁基过氧化氢和苯醌等^[125]。



(七) 乙烯醋酸氧化制醋酸乙烯^[126]

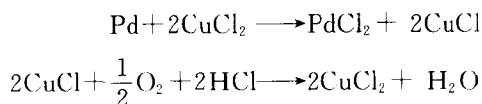
催化剂：PdCl₂/CuCl₂

醋酸乙烯过程是由 Moiseev 首次提出的^[126]。在工业上主要用于醋酸乙烯酯的合成，即在 PdCl₂/CuCl₂ 催化下，乙烯、氧气和醋酸反应生成醋酸乙烯酯，反应可用方程表示如下：



PdCl₂/CuCl₂ 是反应中的催化剂，与 Wacker 过程所用的催化剂相同，因而醋酸乙烯过程与 Wacker 过程有着密切的关系，可用下面的反应表示：





反应过程中在生成醋酸乙烯酯的同时，产生金属 Pd，金属 Pd 再被 CuCl_2 氧化为 PdCl_2 并产生 CuCl ， CuCl 再被溶在溶液中的 O_2 氧化为 CuCl_2 ，从而完成整个反应。由于在反应过程中有水生成，所以在生成醋酸乙烯酯的同时也发生 Wacker 过程，产生乙醛。产物醋酸乙烯酯水解也生成乙醛，因此乙醛是反应的主要副产物。

醋酸乙烯过程的物料性质与 Wacker 过程相似，都是气液反应物料，其工艺过程亦与 Wacker 过程相似。首先将氧气、乙烯和醋酸一起送入一个含钯和铜盐的鼓泡塔反应器中，反应温度约为 $100\sim 130^\circ\text{C}$ ，虽然在常压反应即可进行，但实际使用的压力约为 3.0MPa ^[127]。气相物料连续高速循环通过反应器以保持有效的气液接触；同时不断地排放出少量气体以免杂质积累。反应器顶部馏出的蒸汽产物富含醋酸乙烯和乙醛，另外还含有醋酸、水和其他组分。馏出物经过几步纯化处理，重组分（包括水、醋酸和溶解的盐）循环进入反应器。经过纯化的乙醛可以单独氧化成醋酸以便循环进入反应器。在全部醋酸由乙烯生产自给的情况下，整个过程是很经济的。

反应器中的水溶液大约含有 $3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的 Pd^{2+} 和 0.08mol/L 的 Cu^{2+} ，它们的浓度比 Wacker 过程低得多。反应过程中避免使用高浓度的钯，若 Pd^{2+} 的浓度过高会导致丁烯的生成，使副产物的量显著增加^[127]。其次要调节 Cl^- 离子的浓度以保证钯在产物中呈可溶性氯化物，这样才能保持催化剂的效能。反应物溶液中可以含有醋酸钠，因为低浓度的醋酸根离子可加速醋酸乙烯的生成。反应中水的浓度必须适当，过高会加速乙醛的生成，过低会阻碍钯和铜盐的充分溶解。

由于醋酸乙烯合成过程的产物多，而且它们的分布随反应条件的不同变化很大^[127,128]，因此醋酸乙烯合成过程的动力学不太明确。反应过程中就乙烯浓度而言近乎一级，而对醋酸浓度则近乎二级^[127,129]。反应速率与醋酸根和 Cl^- 离子浓度的关系很复杂^[130]。在工业过程中，温度每提高 10°C 速率约增 0.5 倍。

醋酸乙烯合成中反应机理的细节尚不十分明确，但有足够证据说明，该反应的过程与 Wacker 反应相似。

人们认为两者都经过 π -烯络合物的形成、一个亲核试剂的并入、由 π 络合物向 σ -络合物的重排（顺式插入反应）以及最后络合物分解为产物等步骤。图 8-20 所示步骤可以解释这个反应^[127]。

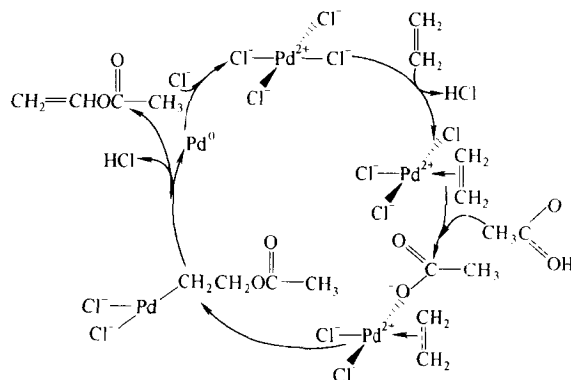
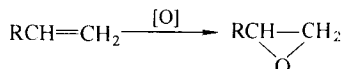


图 8-20 醋酸乙烯合成中反应机理

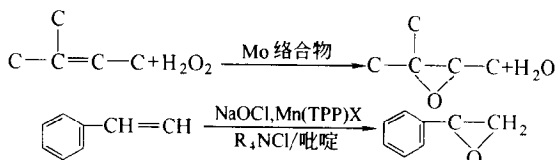
(八) 烯烃环氧化反应^[131,132]

催化剂: Ag, Ti, Zr

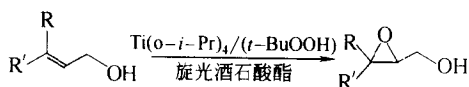
乙烯在多相化银催化剂作用下很容易发生环氧化反应生成环氧乙烷,但用于丙烯环氧化反应时,却未能实现预期目的,氧化生成的竟仅是 CO₂ 和 H₂O。长期以来环氧丙烷的生产一直是沿用氯醇法,可是氯醇法的环境污染问题一直是生产发展所困扰的前提。由此过渡金属催化均相反应的研究才备受重视^[131,132]。其后的工作发现,在 Mo(IV) 存在下,烯烃与过氧化物作用可得产率很高的环氧化物。工业生产环氧丙烷常使用乙基苯氢化过氧化物或叔丁基过氧化物^[133]。



Meunier 等曾在 NaOCl 存在下,用 Mn(TPP) X 络合物和季铵盐组成的相转移催化剂体系作用,使苯乙烯发生环氧化反应。工作中还发现如催化体系中加入吡啶或咪唑等含氮配体,可使环氧化反应速度加快,反应选择性增加^[134]。

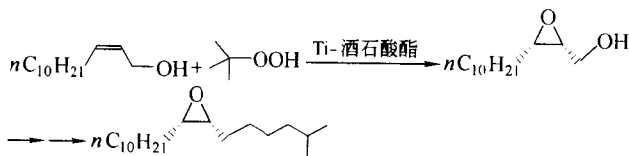


自 1980 年 Sharpless 用 Ti(OPrⁱ)/*t*-BuOOH/DIOP 催化体系使烯丙醇不对称环氧化,产物的 e. e. 值可达 90% 以来,Sharpless 环氧化反应已广泛用于天然产物和药物的合成中。

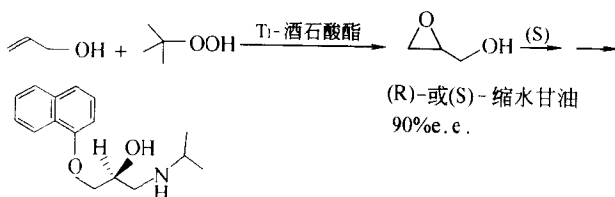


如下例吉普赛娥的信息素、缩水甘油和八碳环氧的合成。

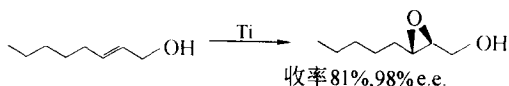
吉普赛娥的信息素 (disparlure-gypsy moth pheromone, J. T. Baker Co.)^[135]:



缩水甘油 (glycidol, Arco Co.)^[136]:



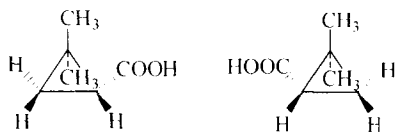
八碳环氧醇 (C₈-epoxy alcohol, Upjohn Co.)^[137]:



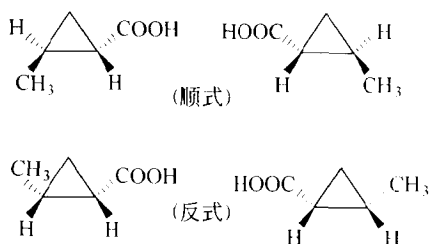
四、环丙烷化反应^[138]

催化剂: Cu^+ 络合物

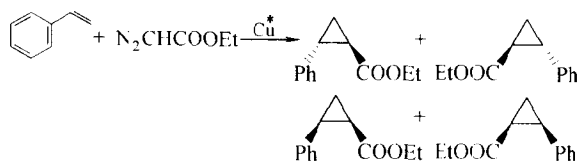
环丙烷化合物可由碳烯(卡宾, Carbene)和碳碳双键进行1+2加成反应制取, 当 $\text{C}=\text{C}$ 双键上有不同的基团存在时, 环丙烷化反应后就可能生成各种立体异构体, 在环丙烷结构上有一个手性碳原子时, 可生成一对光学异构体:



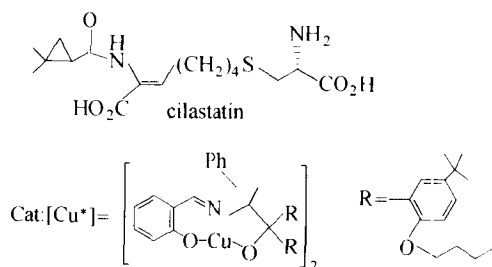
有二个手性碳原子时, 可生成二对光学异构体:



有三个手性碳原子时则有可能生成8个光学异构体。具有环丙烷化合物构型的化合物都有良好的生物活性, 在天然除虫菊素类化合物中都有环丙烷的化学结构, 并持有特定的光学立体构型。1966年 Nazaki 发现了由席夫碱手性配体与铜组成的络合物催化剂, 可以催化重氮乙酸乙酯与苯乙烯进行环丙烷化反应^[138]:



虽然当时这一反应所获得的最佳 e. e. 值仅 10%, 但开创了手性金属络合物均相催化不对称合成的新纪元。其后的研究主要集中在对席夫碱手性配体的改进上, 最为成功的工作是 Aratani^[139] 研制的催化剂, 将反应光学选择性提高到 90% 以上。这一催化剂现已由日本的 Sumitomo 公司应用于手性辅助药物 Cilastatin 的生产上^[140, 141]:



Merck Sharp & Dohme Co. 也利用这一方法于工业生产。我国现已有了菊酸类衍生物的工业化生产。

五、氢化反应^[142]

氢化反应 (Hydrogenation) 是在络合催化中研究得最多、最为详细的反应，而其中最具有影响的工作是 Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 络合物为催化剂对烯烃的氢化反应。此络合物的中心金属能够在溶液中和烯烃及氢络合，并使双键和氢键活化，而在中心金属上发生烯烃的氢化反应，Wilkinson 应用这一络合物进行了卓越的工作，所以现在称此络合物为 Wilkinson 催化剂。图 8-21 示出了 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 络合物为催化剂对烯烃的氢化反应机理^[143]。

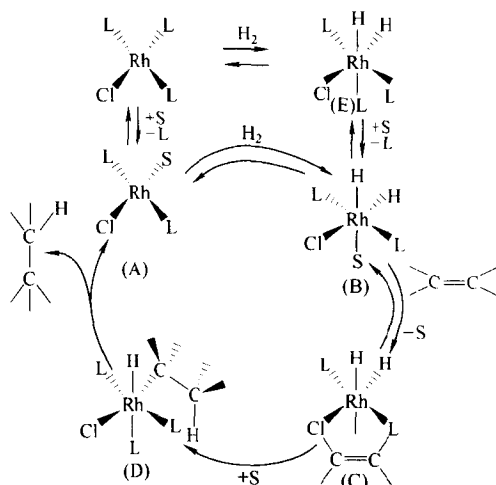


图 8-21 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂的烯烃氢化反应机理

通过 Wilkinson 的研究，在溶液中的氢化催化反应过程，其反应机理已被认为反应时 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 络合物中部分 PPh_3 配体发生解离，生成溶剂化的配位络合物 (A) 和二氢化络合物 (B)，生成的途径如图 8-21 所示。可以由 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 络合物直接和 H_2 作用，经氧化加成反应生成，也可以由溶剂化后的络合物和 H_2 作用而成，但由于 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ 络合物配位不饱和与 H_2 的反应速度快于 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 络合物，所以二氢基络合物 (B) 是由络合物 (A) 与 H_2 作用经氧化加成反应生成的。随后和络合物 (B) 配位，生成六配位的络合物 (C)，其后烯烃经迁移插入反应，进入 $\text{Rh}-\text{H}$ 键生成中间络合物 (D)，接着烷基氢基络合物 (D) 发生还原消去反应，生成烷烃而离去，同时重新生成活性络合物 (A)，最终完成整催化反应的循环。

不对称催化氢化反应是世界上第一个实现工业化不对称催化反应^[5]。自从 Knowles^[144] 和 Horner^[145] 发现的用手性铑磷的不对称催化反应以后，人们对新的手性配体的设计和合成——这一不对称催化的关键问题进行了大量卓有成效的工作，取得了数以百计新的手性磷配体。这些手性配体在对双键化合物的不对称加氢反应的应用后，得到了非常高的立体选择性和光学活性。手性药物的不对称催化合成，工业化应用的已有十余个产品，其中涉及催化氢化的如 *L*-多巴、*S*-萘普生和 *S*-布洛芬的生产，从中已获得了巨大的经济和社会效益。

(一) 脱氢氨基酸氢化制氨基酸衍生物^[146]

催化剂： Rh 、 Ru 和 Ir 络合物

脱氢氨基酸如 α -氨基肉桂酸，在可溶性手性磷金属催化剂的不对称诱导效应作用下均相

催化加氢，视手性膦构型不同分别得到 *R*-或 *S*-苯丙氨酸。*R*-苯丙氨酸及 *L*-苯丙氨酸属天然氨基酸，是生物体蛋白质组成单元之一，人们通常用氧化价态为 (I) 的铑和钌催化剂。加氢底物脱氢苯丙氨酸在催化加氢反应之前分别酰化或酯化，对氨基和羧基加以保护，实际上使用的底物是 α -酰氨基肉桂酸或其酯，以后简称酰氨基脱氢氨基酸或其酯。1972 年 Kagan 首次报道^[146] α -乙酰氨基肉桂酸非对映选择催化氢化反应，产物 *N*-乙酰苯丙氨酸收率 72% e. e.。在不对称催化反应中烯烃的加氢反应是研究得最多，成三点着陆 (three point landing) 配位，有利于不对称诱导作用的发挥，它实际上也成为评价手性催化剂加氢性能的主要底物。脱氢苯丙氨酸的不对称催化加氢反应，在手性双膦铑催化剂的诱导作用下，在常压、室温和极性溶剂如甲醇中进行。最近推荐使用非质子溶剂 THF，这样可以避免底物 Z-E 双键的异构化作用。一般常用的底物是 *Z*-构型的脱氢苯丙氨酸衍生物，如表 8-7 所示。

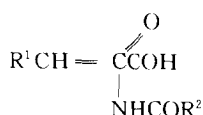
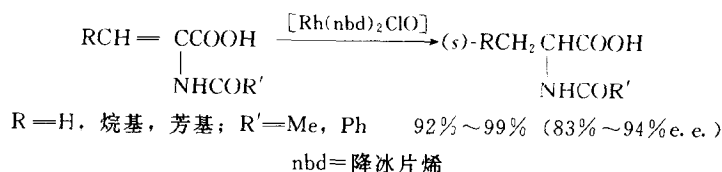


表 8-7 *Z*-脱氢氨基酸衍生物

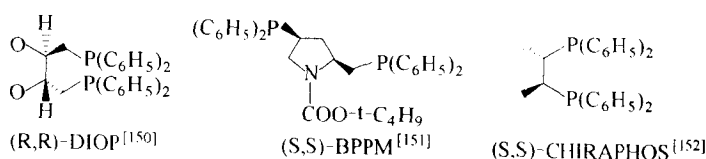
底物 (I)	A	B	C	D
R ¹	Me	Me	Ph	Ph
(测定值)R ²	H	Me	H	Me
熔点/°C	195~195.5	123~123.5	226~228	140~141

其反应实例可表示如下：

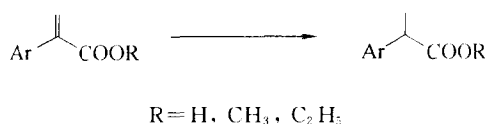


随着非营养性的、比蔗糖甜味大 100~200 倍的新型甜味剂——天冬甜二肽即天门冬酰苯丙氨酸甲酯 (Aspartame, APM) 的出现和推广，近年来 *L*-苯丙氨酸的生产已成为热点^[147]。为了满足减肥人群和糖尿病人的要求，作为重要原料的 *L*-苯丙氨酸需求量逐年增加，从 1984 年的 2000t 上升到 1990 年的 8000t。深圳某公司 1993 年就需求 1000t，但国内到目前为止尚无形成大规模工业生产的报道。天冬甜二肽作为甜味剂在欧美极为畅销。*L*-苯丙氨酸较多见诸酶法生产的报道，但也有报道^[148]用不对称催化加氢商业化生产的方法。在关心天然氨基酸的研究和开发的同时，也应该关心非天然或非蛋白质氨基酸的研究和利用^[149]，或许从那里可以开发出具有新的生理活性或医药活性的新化合物。

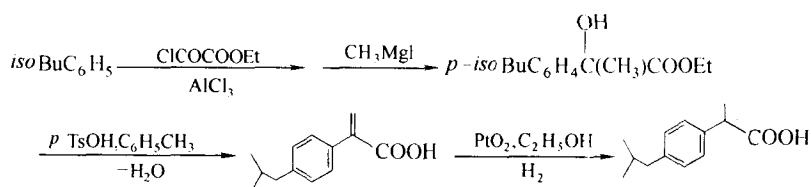
不对称催化加氢反应体系中手性双膦配体常见使用的如下 8 种：



α -芳基丙烯酸及其衍生物加氢:



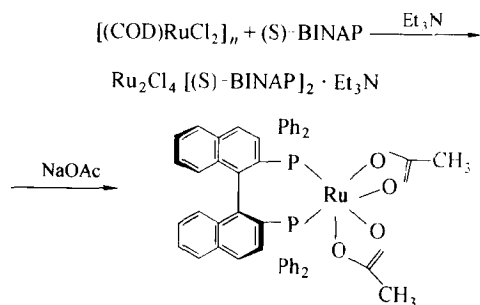
1976年, Ida等首先利用格氏反应制得丙烯酸衍生物, 再用 PtO_2 催化剂催化氢化得布洛芬, 氢化收率达 97%^[163]:



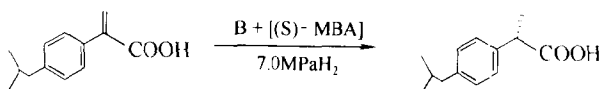
1989年, Naraoka等报道了布洛芬的工业生产方法: 利用卡宾反应首先制得丙烯酸, 接着氢化生成布洛芬, 两步的总收率达到 49%^[164]。

不对称氢化反应用于手性产品的合成已有相当多的综述及报道^[165]。早在 20 世纪 70 年代, Kagan 研究小组就将不对称氢化方法用于光活性布洛芬的合成^[166]。最近几年, 利用钌手性双膦配体组成的催化体系催化氢化丙烯酸衍生物, 生成了高光学收率的 (S)-布洛芬, 显示出诱人的应用前景^[167]。

这方面的突出工作是 Manimaran 研究小组通过原位技术合成了四种 Ru 的手性双膦配合物 A{[(S)-BINAP]Ru(acetate)₂}、B{[(S)-BINAP]Ru(acac)₂}、C{[(SKEW)Ru(acac)₂}、D{[(DIOP)Ru(acac)₂}], 并作了 X 衍射单晶结构测定^[168]。这四种配合物在丙烯酸衍生物的不对称氢化中均表现出很高的手性诱导活性。

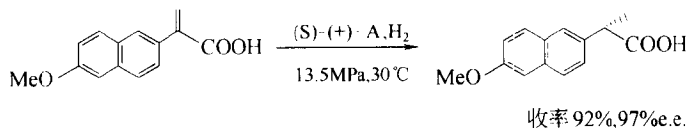


如用配合物 B 作催化剂, 在 (S)-(-)- α -苯乙胺 ((S)-MBA) 存在下, 丙烯酸的不对称氢化转化率达 100%, 对映体过量高达 91%^[169]:



转化率 100%, 91%e.e.

而用配合物 A 作催化剂, 使 α -(6'-甲氧基萘) 丙烯酸立体选择加氢时, 在 30°C、13.5MPa 氢气压力及催化剂和底物比为 1/6 的条件下, 萘普生的化学收率达 92%, 光学收率高达 97%^[170]。



另有 David 等人的杰出工作，利用玻璃小球负载的手性水溶性催化剂 Ru-BINAP-SO₃H 催化 α-(6'-甲氧基萘) 丙烯酸加氢，得到 95% 以上 e.e. 值的 (S)-(+)-萘普生产品，而且催化剂可循环多次使用^[170]。

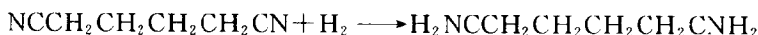
六、氢氰化反应^[171~173]

催化剂：NiL₄

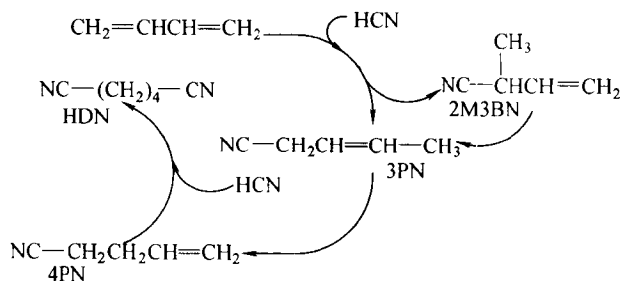
20 世纪 60 年代 Du Pont 公司成功开发了氢氰化均相催化反应，以生产己二腈^[171~173]：



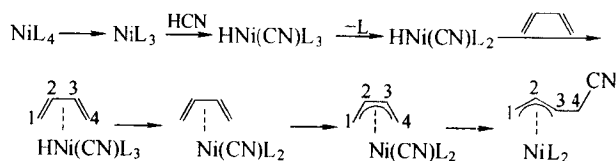
己二腈和己二胺是生产尼龙 66 的基本原料，此前己二腈和己二胺均以苯为原料，反应过程复杂，成本很高。Du Pont 公司的新工艺大大缩短了工艺流程，降低了加工成本。己二腈再经氢化即得己二胺：



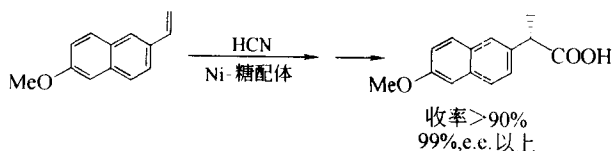
研究工作表明，反应由二步进行，第一步在催化剂的作用下，1 分子 HCN 先加到了丁二烯分子上，生成 3-戊烯腈（3PN）和 2-甲基-3-丁烯腈（2M3BN），3-戊烯腈在反应条件下在同一催化剂上转化为 4-戊烯腈（4PN），再和第二个 HCN 反应，加成得己二腈：

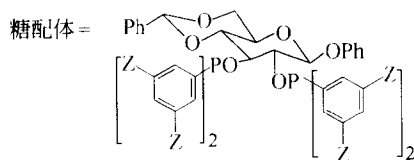


催化剂和双烯的配位经由烯丙基中间络合物，再由烷基和氰基反应偶联，然后还原消去而生成己二腈：



Du Pont 公司还利用 Ni-手性糖配体组成催化剂体系由不对称氢氰化反应以生产萘普生^[174]：

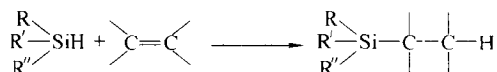




七、氢硅烷化反应^[175]

催化剂: RhL^+ , RuL^+

$\text{R}_3\text{Si-H}$ 在 Rh, Ru, Ni, Pd 及 Pt 等金属络合物作用下, 加成到 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ 双键或醛、酮等分子上的反应称氢硅烷化反应^[176]:



这一反应从形式上看和氢化反应有相同的类型, 只是把 H-H 分子中的一个 H 换成了 R_3Si 基团。在氢化反应时发生 H_2 的氧化加成反应, H-H 键断裂而形成新 H-M 键, 这里同样存在, 因而从反应机理上看, 亦和烯烃双键的氢化反应有所类同, 见图 8-22。

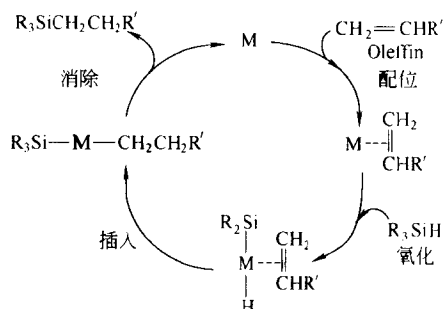
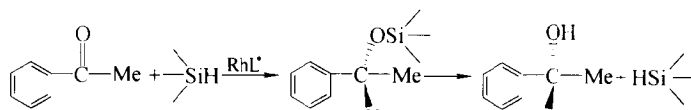
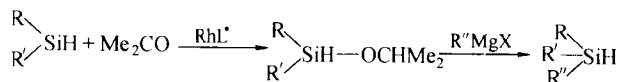


图 8-22 烯烃双键的氢硅烷化反应机理

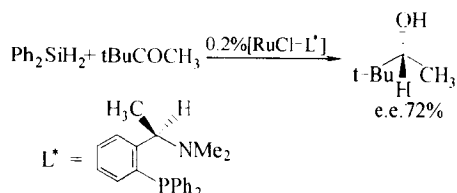
当有手性配体存在组成的催化剂时发生的氢硅烷化反应, 生成物水解后可制取手性醇^[177,178]:



当潜手性硅烷与酮反应, 加成产物经与格氏试剂作用, 可制取各种相应的手性硅烷^[179]:



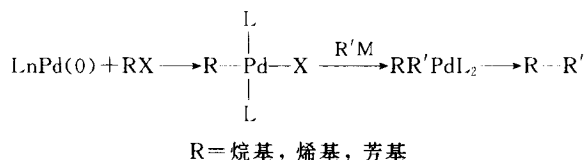
Payne^[180] 使用氨膦 amphos-Ru 络合物催化不对称硅氢化反应, 叔丁基甲基甲酮的对映选择性可达 72% e. e., 但阳离子催化剂 $[\text{Ru}(\text{amphos})(\text{C}_7\text{H}_3)]\text{ClO}_4$ 比中性催化剂催化反应的对映选择性要低。



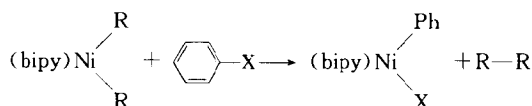
八、烷基化反应和 C—C 键生成反应^[18,181]

形成 C—C 新键是有机合成中的重要工作，因为实质上讲，在碳原子骨架重组和引入取代基以构成新架构是有机合成工业的中心任务，其形成的方法有：

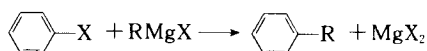
(1) 氧化加成和烷基化及还原消去反应组合而生成的 C—C 新键 钯催化剂^[182,183]：



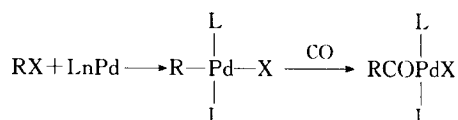
镍催化剂^[184,185]：



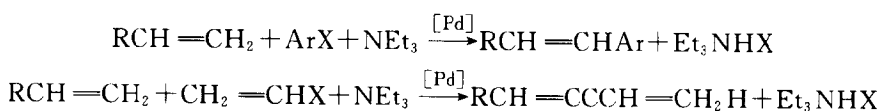
格氏试剂^[186]：



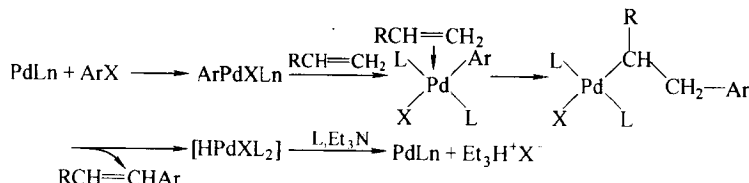
这类反应又可用 CO 向烷基络合物的插入反应来完成^[18]：



(2) Heck 反应，由烯烃插入 M—C 键和随后的消去反应组合而生成的 C—C 键^[18]用 Pd(PPh₃)₄ 为催化剂的这类反应在形式上是烯烃上的氢原子为芳基或烯基所取代，利用了金属钯络合物的插入反应和消去反应的原理。因为反应主要是由 Heck 建立，所以又称为 Heck 反应。具体反应如：

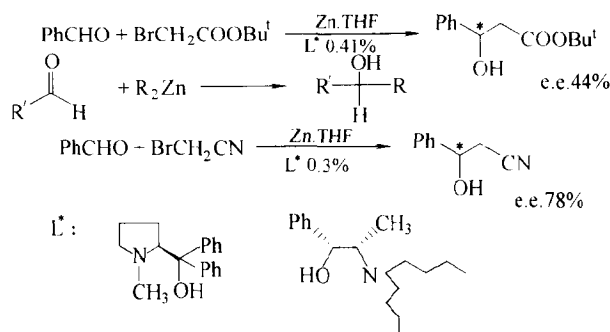


从反应机理上看，ArX 先氧化加成到 Pd(O) 上，生成的 Ar-Pd 配位烯烃所插入，再经 β-消去而完成反应，其反应单元步骤如下所示：



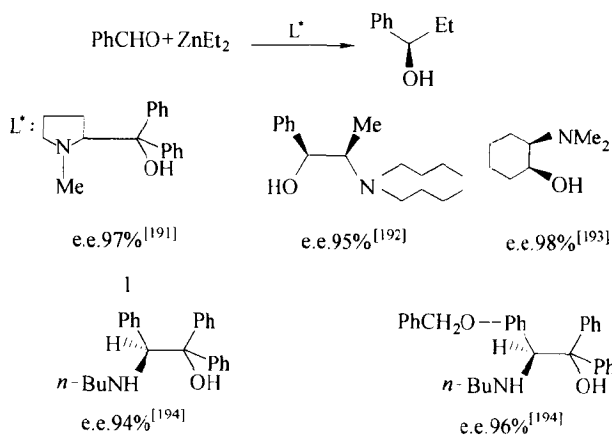
(3) Reformatsky 反应 在形成 C—C 键的有机合成反应中，Reformatsky 反应亦是一重要的合成方法。醛或酮在金属锌的存在下和 α-卤代酯作用生成 β-羟基酸酯，如进一步脱水就可得到 α,β-不饱和羧酸酯。在不对称 Reformatsky 反应中，化学计量的手性配体可得到较高的对映选择性，而催化量的不对称 Reformatsky 反应一直是一个难题，难于得到高对映选择性的结果。直到 1991 年，Soai 等^[187,188]把催化量的手性配体(S)-(+)-DPMPM 用于该反

应，在手性配体的用量为 0.4（摩尔分数）时得到 44% e. e.。而将 α -卤代酯改为卤代腈，则在手性配体为 0.3% 时，得到 78% e. e.。如下式所示。

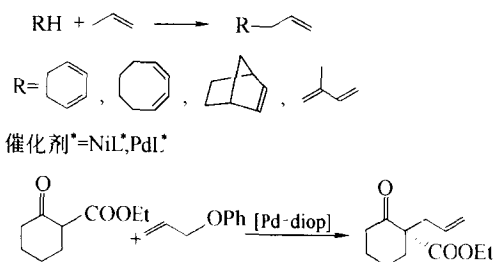


(4) 烷基锌与羰基化合物的加成反应 也是一类生成新的 C—C 键反应^[189]。它是得到光学活性二级醇的重要合成方法，许多具有生物活性的天然产物都含有二级醇的结构，二烷基锌对醛的不对称加成反应是通过形成新的 C—C 键而生成手性二级醇的，在形成手性二级醇的同时，又引入了新的 C—C 键，因此对映选择性合成手性二级醇在有机合成中是重要而有实用意义的反应。目前国际上已有许多工作、设计和应用各种类型的手性配体进行烷基锌的催化加成反应，其对映选择性较好，Soai 曾为此作了较系统的评述^[189]。

1984 年 Oguni 等^[190]首先用 (S)-亮氨酸为手性配体催化乙基锌的不对称加成，得到 1-苯基丙醇的 e. e. 为 49%。此后这一领域十分活跃，各种新型手性配体用于乙基锌的不对称加成反应，获得高对映选择性的好结果。



(5) 氢乙烯基化反应和烯丙基取代反应 亦可在形成新的 C—C 键的同时得到新的烯烃和其他产物，在手性催化剂的作用下，则用来合成光学活性物^[195,196]：



九、烯烃异构化反应（双键异构化反应）^[13]

催化剂： $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

烯烃的双键异构化反应在有机合成中不论是研究工作或工业开发时都是十分重要的。在烯烃氢甲酰化反应和氢腈化反应中，常常希望合成所需要构型的产物，因而对原料烯烃的双键位置也就有一定的要求，这样烯烃的异构化就成为必要的了。对于一些直接合成困难的不饱和甾体化合物，可以用其他含双键甾体化合物的异构化来合成。双键异构化催化剂，在实验室常用 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 Wilkinson 催化剂；在烯烃氢甲酰化反应时用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化剂对内烯烃有双键异构作用。烯烃的异构化反应一般认为有二种反应机理，即烯烃插入到 $\text{M}-\text{H}$ 键之间，再发生 β -消去反应（图 8-23）；以及金属攫取烯丙基的 H，生成 π -烯丙基氢化配位的中间体（图 8-24）。

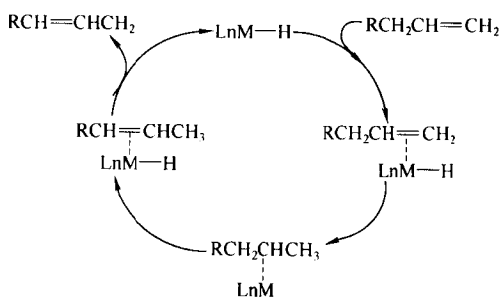
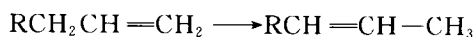


图 8-23 烯烃异构化反应的烯烃插入机理

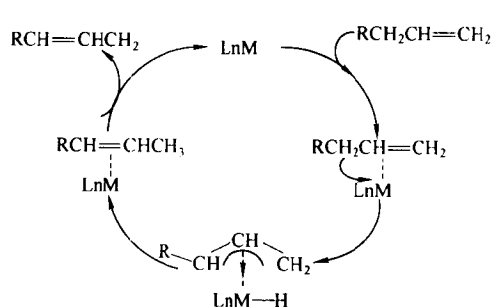
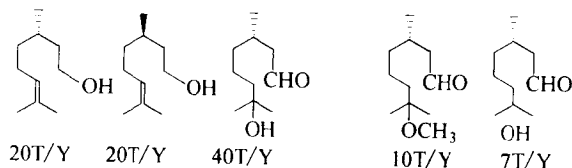
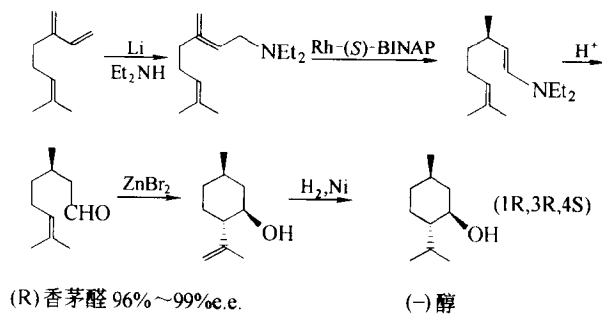


图 8-24 烯烃异构化反应的烯丙基配位机理

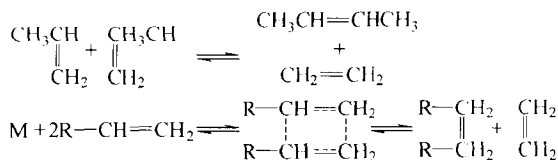
薄荷醇（L-Menthol, Takasago^[197]）的合成是不对称双键异构化反应的成功实例：



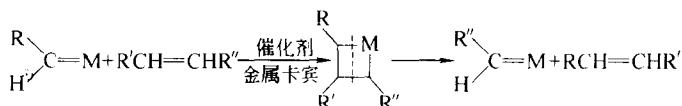
十、复分解反应^[198,199]

催化剂：钨，钼，铼的卡宾，及烷基铝，镁或锂组成的 Ziegler 型催化剂

烯烃复分解反应是在双键位上发生断裂和重组的过程，又称为亚烷基转移反应（transalkylidene）。这是一种适合于工业需要的烯烃间的转换反应，所以在工业生产上有其重要性，简单的例子则如下所示：



烯烃复分解反应的机理曾有过很多争论，较有说服力的提法是如下经由环丁烷的协同反应机理^[200]：



近来一般都承认由 Chauvin 提出的经过卡宾和金属环丁烷的反应机理，其反应式和机理示于图 8-25^[201]。

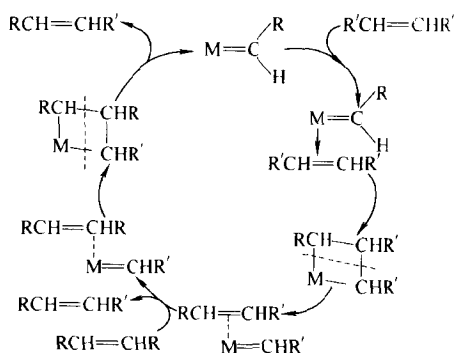
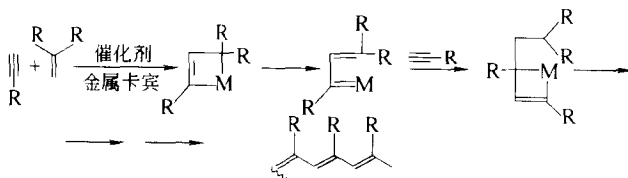


图 8-25 烯烃复分解经卡宾和金属环丁烷的反应机理

金属卡宾和卡拜化合物亦用于烯烃和炔烃的齐聚反应，其反应亦可用金属环丁烷的反应机理进行相似的解释。



参考文献

- 1 C Masters. Homogeneous Transition-metal Catalysis. New York: Chapman and Hall, 1981
- 2 O. Roelen. DE 84548 (1938)
- 3 J Smide, W Hafner, R Jira, et al. *Angew Chem*, 1959, 72: 176
- 4 J A Osborn, F H Jardine, J F Young, G Wilkinson, *J Chem Soc*, 1966, A: 1711
- 5 殷元骥, 蒋耀忠. 不对称催化反应进展. 北京: 科学出版社, 2000
- 6 M Ichikawa. Surface-supported Metal Clusters. in *Dynamic Processes on Solid Surfaces*, edited by K Tamaru. New York: Plenum Press, 1993. 149
- 7 W D Bonds, C H Brubaker, Jr E S Chandrasekanen. *J Am Chem Soc*. 1975, 97: 2128 F R Hartley, P N Vezey. *Adv Organometal Chem*, 1979, 15: 189
- 8 H Bonnemann, W Brijoux, R Fretzen. *J Mol Catal*, 1944, 86: 129

- J M Thomas. *Pure Appl Chem*, 1988, 60: 1517
- G Schmid. *Chem Rev*, 1992, 1709
- N L Lewis. *ibid*, 1993, 93: 2693
- B C Gates. *ibid*, 1995, 511
- W Y Yu, H F Liu. *Chem Mater*, 1998, 10: 1205
- W Y Yu, M H Liu, H F Liu. *J of Colloid and Interface Science*, 1998, 208: 439
- 9 R Datta, T G Rinker. *J Catal*, 1985, 95: 181
- J F Scholten. US Patent 4193942
- 特木勒等. 催化学报, 1991, 12: 415
- 特木勒等. 分子催化, 1992, 6: 193
- 特木勒等. 分子催化, 1992, 6: 199
- 殷元骐, 特木勒, 胡斌等. 中国专利. CN 1125712A, 1996
- 10 J P Arhancet. *Nature*, 1989, 339
- M E Davis. *ChemTech*, 1992, 498
- I T Horvath. *Catal Lett*, 1990, 6: 43
- 袁友珠, 杨意泉, 张鸿斌, 蔡启瑞. 高等学校化学学报, 1993, 14: 863
- 袁友珠, 蔡启瑞, 张鸿斌, 洪亮. 中国专利. CN 1075920A, 1993
- 11 E G Kuntz. *Chemtech*, 1987, 15: 570
- E G Kuntz, US4248802, 1981
- 12 C&EN, 1983, 41 (04, Nov): 17
- C&EN, 1986, 46 (30, Dec): 22
- 13 K Ziegler. *Angew Chem*. 1955, 67: 543
- 14 W A Herrmann, B Cornils. *Angew Chem. Int Ed Engl*, 1997, 36: 1048
- 15 F Roth. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier Science Publishers B V. Amsterdam, 1988, 38: 925
- 16 F J Waller. *J Mol Catal*, 1986, 43
- 17 钟炳, 李文怀. 中国专利. CN 1144214A
- 18 山本明夫. 有机金属化学. 基础与应用. 日本: 裳华房, 1991
- 19 B C Gates. *Catalysis by Transition-Metal Complexes*, 1978
- 20 J Falbe. *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*. New York: Springer-Verlag, 1970
- 21 J Falbe. *New Synthesis with Carbon Monoxide*. Berlin-New York: Springer-Verlag, 1980
- 22 殷元骐. 羰基合成化学. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 23 G W Parshell. *J Mol Catal*, 1978, 4: 243
- R L Pruett. *Adv Organomet Chem*, 1979, 17: 1
- 24 M Orchin, W Rupilius. *Catal Rev*, 1972, 6: 85
- 25 R L Pruett, J A Smith. U. S. Patent 3527809. 1970
- 26 R L Paulik. *Catal Rev*, 1972, 6: 49
- 27 S Ahrland, J Chatt, et al. *J Chem Soc*, 1958, 8: 369
- 28 A R Martin. *Chem Ind (Lond)*, 1954, 12: 1536
- 29 B C Gates. *Chemistry of Catalytic Processes* Chap, 1985, 2
- 30 F A Cotton, G Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1972
- 31 D Evans, J A Osborn, G Wilkinson. *J Chem Soc*, 1968, A: 3133
- 32 K I Olivier, F B Booth. *Hydrocarbon Process*, 1970, 49 (4): 112
- 33 C Botteghi, G Consiglio. *Chimia*, 1972, 26: 141

- 34 C Botteghi et al. *Chimia*, 1973, 27: 477
- 35 G Parrinello, K J Stille. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 7122
K J Stille. *Organometallics*, 1991, 10: 1183
- 36 N Saki, S Mano, H Takaya. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 7033
T Nanno, N Sakai, H Takaya. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, 6: 2583
- 37 H Alper; N Hamel. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2803
- 38 S L Stinson. *Chem Eng News*, 1994, 72 (38): 33; *ibid*, 1995, 73 (41): 44
- 39 W Reppe. *Liebigs Ann Chem*, 1953, 582
- 40 R A Sheldon. *Chemicals from Synthesis Gas*. Dordrecht; D Reidel Publishing Company, 1993
- 41 K Weissmehl, H J Arpe. *Industrial Org Chem*. Weinheim; Verlag Chemie, 1978
- 42 BASF, A G. *Hydrocarbon Process*, 1971, 11: 120
- 43 R F Heck, D S Breslow. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 2013
- 44 J Tsuji. *Acc Chem Rev*, 1969, 2: 144
- 45 H Alper, N Hamel. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2803
- 46 H H Zhou et al. *Chem Lett*, 1996, 339
H H Zhou et al. *J Organomet Chem*, 1997, 543: 227
周宏英等. 分子催化. 1997, 11: 408
- 47 F E Paulik, A Hershman, W R Knox, J F Roth. U. S. Patent 3769329, 1973
- 48 R P Lowry, A Aguilo. *Hydrocarbon Process*, 1974, 53 (11): 103
- 49 F E Paulik, J F Roth. *Chem Commun*, 1968, 1578
- 50 D Forster. *J Am Chem Soc*, 1976, 98, 846
- 51 R P Lowry, A Aguilo. *Hydrocarbon Process*, 1974, 53 (11): 103
- 52 J Hjortkjaer, V W Jensen. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1976, 15, 46
- 53 H W Coover, R C Hart. *Chem Eng Progr*, 1982, 72
- 54 M Schrod, G Luft. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1981, 20: 649
- 55 B D Dombek. *Adv Catal*, 1983, 32: 325
B D Dombek. *J Chem Educ*, 1986, 63: 210
- 56 J Zwart, R Snel. *J Mol Catal*, 1985, 30: 305
- 57 J E Knifton. *J Mol Catal*, 1981, 11: 91
- 58 R L Pruett, W E Walker. *Acad Sci*, 1977, 295: 239
U S Patent 3 833 634, 1974; 3957857, 1976
- 59 工业技术院长. 特开昭 60-54330
- 60 工业技术院长. 特开昭 60-199842, 60-199843
- 61 D R Fahey. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 136
- 62 T Yamezaki. 特开昭 51-95013, 51-29428. U. S. Patent 3994960, 1975
- 63 化学工业日报 (日). 1978, 6, 1
- 64 *Eur Chem News*, 37 (1000), 4 (1981)
- 65 T Yukawa, H Wakamotsu. GB 1408857, 1975
- 66 A Spencer. *Eur. Patent Appl*. 2908, 1978; R W Guetz. U. S. Patent 4200765, 1980
- 67 U S Patent 2153064; 2152852
- 68 相马芳枝, 佐野宽. 触媒 (日), 1981, 23: 48; *ibid*, 1987, 29: 317
- 69 H L Traub. *Chem Fiber Int*, 1995, 45 (2): 110
- 70 U Witt. *Pure Appl Chem*, 1995, A32 (a): 851
- 71 周溪华. 石油化工动态, 1996, 4 (8): 34

- 72 H L Slaugh. U S Patent. 5304691. 1994 ; 5256827. 1995
- 73 J B Powell. U S Patent. 5463144. 1995; 5463145. 1995
- 74 U S Patent 3928429; 特开昭 48-4 094; 55-27 115; 李红兵等. CN 90110384. 5
- 75 J Cassar. *J Organometal Chem*, 1976, 121; C55; 1977, 134; C15
- 76 G Tanguy. *Tetrahedron letter*, 1983, 24; 4005
- 77 H Alper. *J Organometal Chem*, 1977, 134; C11
- 78 S C Shim. *J Organometal Chem*, 1990, 382; 419
- 79 L Y Hu et al. *Synthetic Comm*, 1994, 24 (12); 1743
- 80 E Monflier et al. *J Mol Catal*, 1994, 88; 295
- 81 J Okano et al. *J Mol Catal*, 1989, 54; 65; Bull Chem Soc Jpn, 1994, 67; 2339
- 82 C W Kohlprintner et al. *J Mol Catal A*, 1997, 116; 259
- 83 R C Perron. Fr Patent Application 2297200. 1976;
U S Patent 4152352. 1969
- 84 H Alper, H Des Abbayes. *J Organomet Chem*, 1977, 134; C11
- 85 T Kobayashi, M Tanaka. *J Organomet Chem*, 1982, 233; C64
- 86 F Ozawa, H Soyama, T Yamamoto. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23; 3383
- 87 B Fell, H Chrobazeeck. *Chemiker Zeitung*, 1984, 108; 291
- 88 H Alper. *Adv Organomet Chem*, 1981, 19; 183
- 89 T Sen. *Bull Chem Soc Japan*, 1982, 61; 1251
- 90 F Ozawa, N Kawasaki, T Yamamoto. *Chem Lett*, 1985, 650
- 91 M Tanaka, T Kobayashi, T Segakuwa. *J Mol Catal*, 1989, 61; 145
- 92 T Kobayashi, M Tanaka. *J Organomet Chem*, 1982, 233; C64
- 93 F Ozawa, H Soyama, T Yamamoto. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23; 3383
- 94 F Ozawa, A Yamamoto. *Chem Lett*, 1982, 865
- 95 津村柳一郎. 碳一化学工业生产技术. 加藤顺等编. 北京: 化学工业出版社, 1990. 399
- 96 宫泽胜治. 触媒, 1981, 23; 29
- 97 S P Gupte, R V Chaudhari. *J Mol Catal*, 1986, 34; 241
- 98 a) T Y Shen. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1972, 6; 460
b) A J Hutt, J Caldwell. *Clin Pharmacokinet*, 1984, 9; 371
c) I T Harrison. *J Med Chem*, 1970, 13; 203
- 99 R J Harrington, E Lodewijk. *Org Process Res & Develop*, 1997, 1 (1); 72
- 100 H Alper, H Nathalie. *J Am Chem Soc*, 1990, 112; 2803
- 101 谢宝汉, 寇元, 殷元骐. 钨催化芳基乙醇羰基合成芳基丙酸. 见: 殷元骐, 蒋耀中编. 不对称催化反应进展. 北京: 科学出版社, 2000
- 102 D M Fenton. *J Org Chem*, 1974, 39; 701
- 103 内海晋一郎. 触媒, 23477. 1981
- 104 西村健二. 化学与工业 (日), 1979, 32 (1); 49
- 105 G K Anderson, J A Davies. in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*. Eds F R Hartley, S Patai. Wiley, 1985. 335
- 106 E J Waller. *J Mol Catal*, 1986, 43
- 107 R Ugo, R France. *J Org Chem*, 1979, 174 (2); 211
- 108 栗原义郎. 化学经济 (日), 1992, 39 (3); 68
- 109 UKGB 2083032A, 2082582A. 1982
- 110 陈庚申等. CN 85101616

- 111 姜玄珍. 催化学报, 1989, 16 (1): 75
- 112 宋若钧等. 天然气化工, 1987, 2: 14
- 113 J Smidt, W Hafner, R Jira, J Sedlmeler, R Seiber, H Kojer. *Angew Chem*, 1959, 72: 176
- 114 E W Stern. *Catal Rev*, 1967, 1: 73
- 115 G Szonyi. *Adv Chem Ser*, 1963, 70: 53
- 116 I I Moiseev. *Am Chem Soc Div Petrol Chem Prepr*, 1969, 14: E49
- 117 A Harada, S Takabashi. 5th Int Sym on Homogeneous Catalysis. Japan: Kobe, 1986
- 118 H A Zahalka, K Januszkiewicz, H Alper. *J Mol Catal*, 1986, 35: 249
- 119 G H Twigg. *Chem Ind*, 1966, 476
- 120 G C Allen, A Aginlo. in *Adv Chem Series*. by F. R. Mwyo edited. *Am Chem Soc*, 1968, 476
- 121 S A Miller. *Chem Process Eng*, 1969, 50 (6): 63
- 122 J A Blay. U S Patent 3983208. 1976
- 123 P H Towle, R H Baddwin. *Hydrocarbon Process*, 1973, 52: 272
- 124 A Saffer, R S Barker. U S Patent 2833816. 1958
- 125 J Smide et al. *Angew Chem*, 1959, 71: 176
- 126 I I Moiseev, M N Vargaftik, Y K Syrkin. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1960, 130: 301; *ibid*, 1960, 133: 301
- 127 E W Stern. *Catal Rev*, 1967, 1: 73
- 128 F R Hartley. *Chem Rev*, 1969, 69: 799
- 129 P M Henry. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 3246
- 130 E W Stern. in G N Schrauzer (ed). *Transition metals in Homogeneous Catalysis*. New York: Marcel Dekker, 1971. 93
- 131 R B Stobangh et al. *Hydrocarbon Process*, 1973, 52: 99
- 132 R A Sheldon, J K Kochi. *Adv Catal*, 1976, 25: 272
- 133 K Srinivasan, P Michaud, J K Kochi. *J Am Chem Soc*, 1986, 101: 1032
- 134 E Guilmet, B Meunier. *Tetrahedron Lett*, 1980, 21: 4449
- 135 K B Sharpless. *Chem Tech*, 1985, 69
- 136 J M Klunder, T Onami, K B Sharpless. *J Org Chem*, 1989, 54: 1295
- 137 K B Sharpless. *Janssen Chem Acta*, 1988, 6: 3
- 138 H Nozaki et al. *Tetrahedron Letter*, 1966, 24: 3655
- 139 T Aratani et al. *Tetrahedron Letter*, 1975, 23: 685
- 140 T Aratani *Pure Appl Chem*, 1995, 57: 1839
- 141 R Noyeri. *Science*, 1990, 248: 1194
- 142 B R James. *Homogeneous Hydrogenation*. Wiley, 1973
- 143 J Halpern. *Organotransition Metal Chemistry*, Y Ishii, M Tsutsui Eds. Plenum, 1975. 109
- 144 W S Knowles et al. *J Chem Soc. Chem Commun*, 1968, 1445
- 145 L Horner et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1968, 7: 942
- 146 H B Kagan, T-P Dang. *J Am Chem Soc*, 1972, 94 (18): 6429
- 147 李清彪, 何炳林. 化学进展, 1996, 8 (1): 49
- 148 Ojima, N Clos et al. *Tetrahedron*, 1989, 45: 6901
- 149 Y Ohfun. *Acc Chem Res*, 1992, 25 (8): 360
- 150 杨世琰, 解文娟, 胡靖等. 分子催化, 1989, 2 (4): 273
赵军, 谭问非, 杨世琰. 分子催化, 1997, 11 (6): 421
- 151 K Achiwa. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 8265

- 152 M D Fryzuk, B Bonisch. *J Am Chem Soc*, 1977, 99; 6262
- 153 B D Vineyard, W S Knowles et al. *J Am Chem Soc*, 1977, 99; 5945
- 154 林民生, 熊田诚. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53; 1138
- 155 Mijashita et al. *J Am Chem Soc*, 1981, 102; 7932
- 156 H Brunner et al. *Chem Ber*, 1981, 114; 1137
- 157 J K Whitesell. *Chem Rev*, 1989, 89; 1581
- 158 W S Knowles, M J Sabacky. *J Chem Soc Chem Comm*, 1968, 1445
- 159 H Horner, H Siegel, H Buthe. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1968, 7; 942
- 160 B D Vineyard, W S Knowles, M J Sabacky, G L Backman, D J Weinkauff. *J Am Chem Soc*, 1977, 99; 5946
- 161 W S Knowles, *Acc Chem Res*, 1983, 16; 106
US Patent 3849480. 1974; 4005127. 1977, 4142992. 1979; 4220590. 1980
- 162 W Vocke, R Hanel, F U Flother. *Chem Tech*, 1987, 39; 123
- 163 S Ida, K Fujimoto. JP 7641339. 1976. CA85; 77909r
- 164 T Naraoka. *Chem Express*, 1989, 4 (11); 759
- 165 J D Morrison. *Asymmetric Synthesis*. Vol. 5. New York; Academic Press, 1985
- 166 T P Dang, H B Kagan. *J Chem Soc Chem Commun*, 1971, 481
- 167 A S C Chan. PCT Int. Appl WO 9209552. 1992. CA 117; 212145k
W D Klobucar, C H Kolich, T Manimaran. US 1876136. 1983. CA 118; 191347f
C H Kokiich, T Manimaran, W D Klobucar. US 5187281. 1993., CA 118; 233662n
W D Klobucar et al. US 5304524. 1994. CA 121; 164000t
- 168 T Manimaran et al. *Organometallics*, 1993, 13; 1467
- 169 R Noyori, K Nagai, M Kitamura. *J Org Chem*, 1987, 52; 3176
- 170 K T Wan, M E Davis. *Nature*, 1994, 370; 449
J M Brown, S G Davis. *Nature*, 1994, 370; 418
- 171 G W Parshall, *J Mol Catal*, 1976, 49; 243
- 172 A Nakamura, M Tsutsui. *Principles and Application of Homogeneous Catalysis*. Wiley, 1980. 187
- 173 J D Druliner et al. *J Am Chem Soc*, 1976, 98; 2156
- 174 T V Rajan Babu, A L Casalnuovo. *J Am Chem Soc*, 1992, 114; 6265
- 175 J L Speier. *Adv Organometal Chem*, 1979, 17; 407
- 176 C S Cundy, B M Kingston, M P Lappert. *Adv Organometal Chem*, 1973, 11; 253
- 177 W Dumont, J C Poulin, T P Dang, H B Kagan. *J Am Chem Soc*, 1973, 95; 82959
- 178 H Bruner, G Riepl, H Weitzer. *Angew Chem*, 1983, 95; 326
- 179 R J P Corrin, J J E Moreau. *J Organomet Chem*, 1975, 91; C27
- 180 N C Payne, D W Stephan. *Inorg Chem*, 1982, 21; 182
- 181 R Noyori. *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*. Vol. 1. H Alper Ed. 1976. 83.
- 182 A Sekiya, N Ishikawa. *J Organometal Chem*, 1976, 118; 349
- 183 S I Murahashi, M Yamamura, K Yanagisawa. et al. *J Org Chem*, 1979, 44; 240
- 184 M Uchino, A Yamamoto, S Ikeda. *J Organometal Chem*, 1970, 24; C64
- 185 M Uchino, A Yamamoto, S Ikeda. *J Organometal Chem*, 1975, 84; 93
- 186 K Tamao, K Sumitani, Y Kiso et al. *Bull Chem Soc Jpn*. 1976, 49; 1958
- 187 玉尾皓平, 熊田诚. *化学*, 1972, 30; 832
- 188 K Soai et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, 2; 781
- 189 K Soai, S Niwa. *Chem Rev*, 1992, 92; 833

- 190 N Oguni, T Omi. *Tetrahedron Lett*, 1984, 25: 2823
- 191 K Soai et al. *J Am Chem. Soc*, 1987, 109: 7111
- 192 K Soai et al. *J Org Chem*, 1991, 56: 4264
- 193 M Kitamura et al. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 6071
- 194 K Soai et al. *J Mol Cat*, 1991, 64: 127
- 195 B Bogdanovic et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1972, 11: 1023
- 196 B Bogdanovic. *ibid*, 1973, 12: 954
- 197 N H Lee, A R Muci, E N Jacobsen. *Tetrahedron Lett*, 1991, 32: 5055
- 198 T J Katz. *Adv Organoetal Chem*, 1977, 16: 283
- 199 T J Katz, T H Ho, N Y Shih, Y C Ying (Y Q Yin), Van I W Stuart. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 2659
- 200 J L Herrison, Y Chauvin. *Makromol Chem*, 1970, 141: 161
- 201 C P Casey. *Chemtech*, 1978: 378

第九章 精细化工催化剂

第一节 概 述

化工产品可以划分为两大类，即基本化工产品和精细化工产品。精细化工产品最初是指经过深度加工所制得的产品，到了20世纪70年代，又提出一些新定义，其中一种得到公认的定义是：凡能增进或赋予一种（类）产品以特定功能，或本身拥有特定功能的小批量、高纯度和高附加值的化学品，称为精细化工产品，有时也称专用化学品。因此，精细化学品多半是带有多功能团的、含有杂原子 [O、S、N、P、X（卤素）] 的、结构复杂的有机化合物。

与基本化工产品相比，精细化工产品的生产有诸多特点，如：多品种、小批量；生产流程长、工序多；技术密集度高等。因此，由基础原料到精细化工产品的制作过程技术要求较高，常常要经历许多有机合成反应以及一些化工过程，才能制得所需结构和功能的化合物。但是若干基本反应是许多精细化工产品生产过程所共有的。催化剂在这些反应中起着重要的作用。

20世纪70年代的“石油危机”迫使人们重视资源的充分和有效利用，促进了精细化工的发展。80年代以来各国相继实现了石油化工生产战略方针的历史性转变，优先开发社会急需且经济效益又高的精细石油化工产品，精细石油化工产品在石油化工产品中的比重有了很大的增长。此外，无机精细化工也在迅猛发展，在品种和数量上都大幅度增加。目前，精细化工在国民经济中已经占据十分重要的地位，其作用日益明显^[1~4]。

到了20世纪90年代，由于可利用的资源如石油资源等日趋紧缺，自然环境日趋恶化，合理利用资源、防止环境污染已成为急需解决的重要问题。为此，绿色化学和绿色化工迅速兴起^[5~7]。“绿色”的核心内容之一是采用“原子经济反应”。在各类化工产品的生产中，以“原子经济性”标准来衡量，精细化工产品生产过程反应的原子利用率普遍较低，原子经济性差。据统计，在制药工业中，平均每生产1t产品要副产高达25~100t的废物，这是大宗化工产品生产过程的数十倍。为了改变这种不合理的状况，一个重要的手段就是开发新的反应途径，特别是用催化反应取代传统的化学计量反应。典型的实例如BCH公司开发的一种合成布洛芬的新工艺。布洛芬是一种广泛使用的非类固醇类的镇静、止痛药物，传统生产工艺包括六步化学计量反应，原子有效利用率低于40%；新工艺采用三步催化反应，原子有效利用率达80%（如果考虑副产物乙酸的回收则达到99%）。“绿色”的核心内容之二是要在从源头上阻止环境污染，就是要研究与设计出对环境 and 人类健康无害或较少危害的清洁化学工艺、化工过程和化工产品，要实现这一要求，采用新型催化剂和相应的环境友好工艺也是重要途径之一^[8,9]。

目前，我国的精细化工产品品种单调，没有形成系列化，质量和技术水平还不能满足各

行业发展的需要。许多生产过程能耗高，资源消耗大，严重污染环境，三废处理成本高，不符合绿色化学的要求。我国的有关部门正在制订规划，采取措施，如开发新的催化剂和新的反应途径，以促进我国精细化工的发展^[10~13]。

第二节 氧化反应

一、催化氧化^[14~17]

精细化工氧化反应是普遍而又重要的反应。通过氧化反应可以将碳氢化合物原料（烯烃、芳烃和烷烃）转化为各种多功能的衍生物。

在精细化工生产的氧化反应中，过去主要使用化学计量的氧化剂，如高锰酸盐和重铬酸盐等。这种经典的方法有重大的缺点，如伴生大量的无机盐、造成环境污染等，因此，近年来逐渐为催化氧化过程代替。在催化剂作用下使用氧气或过氧化氢作为氧化剂，不但价格低廉，而且对环境友好，副产是水，不会造成环境污染，符合清洁生产 and 可持续发展的要求。可见，对环境友好新工艺的核心是催化剂。图 9-1 为催化氧化过程的氧化还原循环示意。

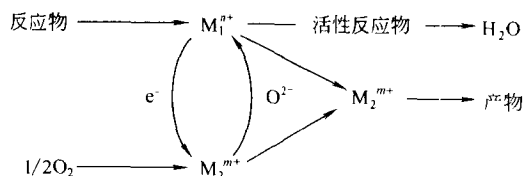


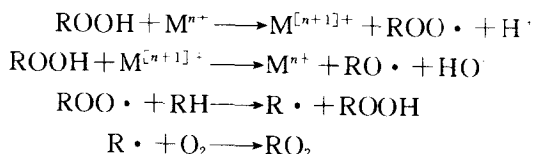
图 9-1 催化氧化过程的氧化还原循环

注：M 为催化剂中的过渡金属元素。

精细化学品通常具有较高沸点和较低的热稳定性，更适宜于采用反应条件比较温和的液相和液/固催化过程。因此，特别要求开发和使用高活性和高选择性的、易于回收和可以多次重复使用的固体催化剂。

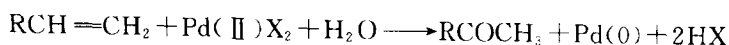
根据反应机理催化氧化过程大致可以分为三类：自由基自动氧化过程；金属离子络合催化过程；氧催化转移过程。

(1) 自由基自动氧化过程包括在金属离子的诱导作用下有机过氧化物通过 Haber-Weiss 机理分解为自由基，随后是典型的自动氧化过程。



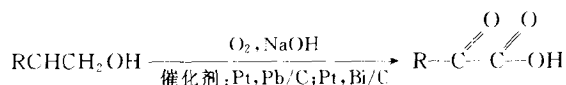
自动氧化过程的化学选择性和区位选择性都很差。金属离子仅仅起加速反应的作用，并不影响反应的选择性。因而自由基自动氧化过程只适合于产物结构简单的反应。

(2) 金属离子络合催化过程的关键步骤是作用物与金属离子络合后进行氧化反应，如烯烃为 Pd(II) 催化氧化 (Wacker 反应) 和醇的氧化脱氢反应，其关键一步如下：





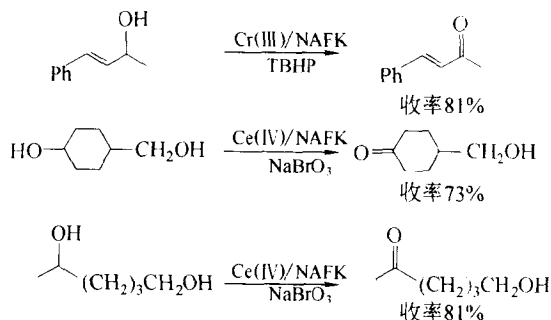
具体来说，如：



对于各种 α -羟基酸氧化为相应的 α -酮酸的反应，采用有不溶的铅盐掺杂的贵金属催化剂使选择性大为增加。这是由于 α -羟基酸络合在催化剂表面的 Pb(II) 上，使氢原子更易从 C_2 羟基转移到 Pt(0) 上。

贵金属催化剂的主要缺点是较易失活，因而它在工业上的应用受到一定的限制。

过渡金属离子荷载在离子交换树脂上可用于氧催化转移反应，如以 TBHP（过氧化叔丁醇）或溴酸钠为氧授体，浸渍在 Nafion（聚三氟磺酸树脂）中的 Cr(III) 和 Ce(IV) 催化各种不饱和醇的选择氧化。反应如下：



将金属离子荷载在离子交换树脂上能延长催化剂的寿命，用 Cr(III)/NAFK 催化 1-苯乙醇氧化，反应后回收催化剂可以再次使用，虽然苯乙酮收率略有降低（从 95% 到 92%），但 Cr 没有明显的损耗。以 60% 过氧化氢水溶液为氧化剂，用 Pd(II) 交换的聚苯乙烯磺酸树脂催化 2-甲基萘氧化，二甲基 1,4-萘醌（维生素 K）收率达 55%~60%，比用化学计量氧化剂的传统有机合成反应高。

将 MoO_4^{2-} ， VO^+ 键合在离子交换树脂上作为固体催化剂，以过氧化氢为氧化剂，催化烯烃环氧化。含 Mo 催化剂经循环使用五次，活性仅降低 7%；而含 V 的催化剂经七次使用后，活性没有明显的变化。目前已开发多种带有络合基团的树脂（图 9-3）作为 Mo ， V 催化剂的载体，用于烯烃环氧化反应。

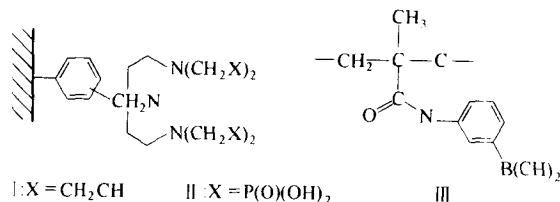
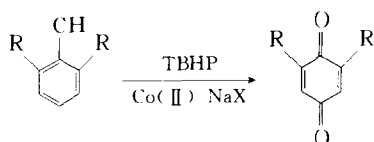


图 9-3 离子交换树脂的络合基团

金属离子也可以通过离子交换锚合在分子筛上。如以 TBHP 为氧化剂， Co(II) 交换的 NaX 分子筛催化 2,6-二烷基苯酚氧化，由于分子筛孔穴的空间限制，生成 1,4-二烷基苯醌的选择性很高，而在均相条件下则有大量的副产物——1,4-二苯苯醌。

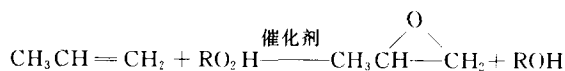


以 0.7% Pd(II) / 1% Fe(II) 交换的 5A 分子筛经受 400°C 煅烧后, 以氢还原得到 Pd(0)/Fe(II) 分子筛。它催化烷烃和 H₂、O₂ 混合物的氢甲酰化反应。在 Pd(0) 催化下 H₂ 和 O₂ 生成 H₂O₂, 随后在 Fe(II) 催化下烷烃和 H₂O₂ 进行区位高选择性的氢甲酰化反应。

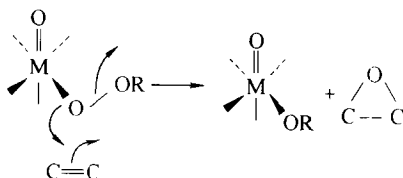
(二) 过渡金属氧化物及多氧金属簇 (杂多化合物)

1. 过渡金属氧化物

许多过渡金属氧化物可以溶于 H₂O₂/叔丁醇溶液中, 生成可溶的无机过氧酸 (如从 V₂O₅ 生成 HVO₄)。所谓的 Milas 试剂就是过渡金属氧化物 (OsO₄, MoO₃, WO₃, V₂O₅, CrO₃) 溶于 H₂O₂/叔丁醇溶液而成的。含 MoO₃, WO₃ 的 Milas 试剂在碱性条件下催化烯烃环氧化反应:

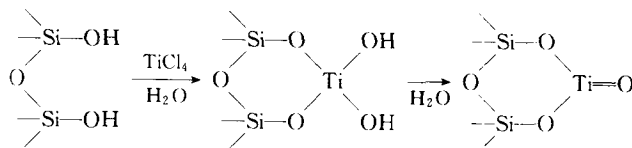


反应在烃类溶剂中、在适当温度下 (80~120°C) 进行。反应机理大致如下:



反应的限速步骤为氧原子从亲电的金属烃类过氧化物转移到烯烃。此过程特别适用于制备要求化学、区位或者立体选择性的环氧化合物。Arco 公司已将其商业化。

Shell 公司开发了另一工业过程, 采用催化剂 Ti(IV)/SiO₂, 进行多相环氧化反应。Ti(IV) 荷载在 SiO₂ 上导致分立的 Ti=O 基团, 增强了亲电性, 减少了副反应。



2. 杂多化合物催化剂^[18~22]

杂多酸是两种以上不同金属的含氧酸缩合而成的酸。杂多化合物是指杂多酸及其盐类。杂多阴离子由杂原子 X、多原子 M 和氧原子 O 组成, 有多种确定的结构。其中最常见的是杂多阴离子 [Xⁿ⁺M₂O₁₀]⁽⁸⁻ⁿ⁾⁻ 的 Keggin 结构。它是由三个 (MO₆) 八面体各共享两棱形成亚单位 (M₃O₁₃), 然后由四个这样的 (M₃O₁₃) 相互共享顶点形成一个笼 (M₁₂O₄₀), 笼中间的四面体空隙填入杂原子 X。其中 Xⁿ⁺=P⁵⁺、Si⁵⁺、Ge⁵⁺、As⁵⁺; M=Mo、W。Keg-

gin 结构有 α 、 β 两种异构体。 α 型 Keggin 结构的理想对称性为 Td，其中四个 (M_3O_{13}) 的位置是等同的。而 β 型结构是由 α 型的一个 (M_3O_{13}) 绕三重轴旋转 60° 得到，其理想对称性为 C_{3v} (图 9-4)。

杂多化合物在固态时由杂多阴离子、抗衡阳离子(质子、金属阳离子)以及结晶水(或其他分子)组成。它们的三维排列称为二级结构，以区别于杂多阴离子的一级结构(图 9-5)。杂多酸(包括一部分和小离子组成的盐)的二级结构具有使水或许多含氧有机物(有时作为反应物)在室温下自由进入或脱离杂多酸体相的行为，这是杂多酸所特有的，所谓“假液相”的功能(图 9-6)，对其催化作用有重要的影响。

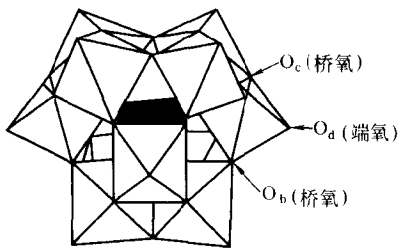


图 9-4 杂多化合物阴离子 Keggin 结构

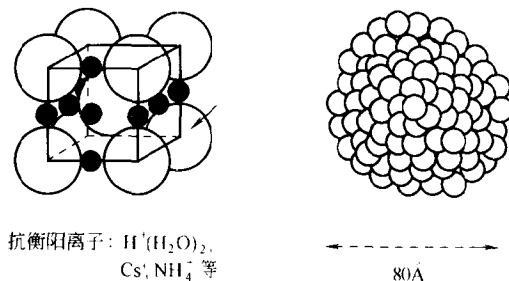


图 9-5 杂多化合物的二级结构

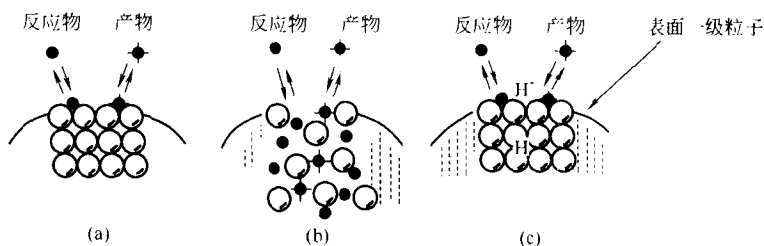


图 9-6 杂多化合物的“假液相”示意图

杂多酸盐大体上可分为两类：一类含 Cs^+ 、 Rb^+ 、 NH_4^+ 等大离子属于难溶盐。有很大的比表面积，热稳定性也很高；另一类含体积较小的离子，如 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 等，在水中溶解度很大。固体表面积与相应的酸类似，通常为 $1\sim 10m^2/g$ ，热稳定性较低。有时将其荷载在载体(如 SiO_2 、 Al_2O_3 或活性炭)上，以增大其比表面。

杂多酸及其盐可用多种方法制备。杂多酸既可在水溶液中也可在非水溶液中合成。如由原料直接在水溶液中合成磷钨酸，可按下式进行：



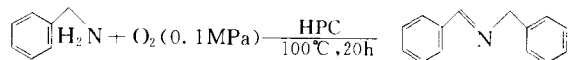
在合成过程中严格控制溶液的 pH 值/和反应温度是重要的。

根据杂多化合物的结构和组成不同，其固体样品可用沉淀、再结晶，或沉淀、干燥方法制备。在制备过程中，必须小心防止杂多阴离子的水解和沉淀时金属离子与杂多阴离子配比不当。在制备含有多种配位原子的杂多阴离子时更须加倍小心地进行制备和表征。

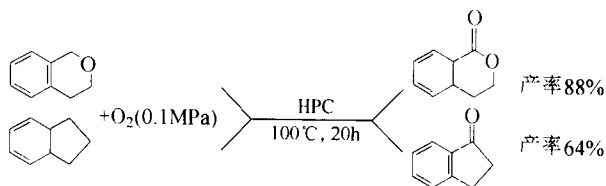
杂多酸有很强的酸性和特别强的氧化能力，是很好的双功能催化剂，而且通过改变其组

成元素可以较大幅度地调变其酸性和氧化还原性。杂多化合物在含氧有机溶剂中有相当大的溶解度。它既可作为多相催化剂，也可作为均相催化剂，反应条件也比较温和。杂多化合物作为催化剂已经用于几个石油化工工业过程，在精细化工合成中也是很有潜力的新型催化剂，目前已经有许多成功应用的事例。

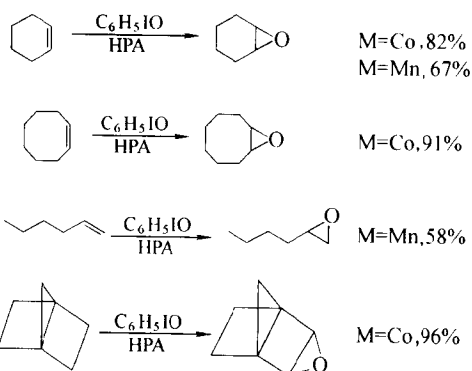
以杂多酸铵盐 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_4\text{V}_6\text{Mo}_5\text{O}_{40}$ 为催化剂，在甲苯溶剂中 100°C 下通入 O_2 反应 20h，可将苯乙胺氧化为席夫碱二苯乙基亚胺，收率达 81%。反应式如下：



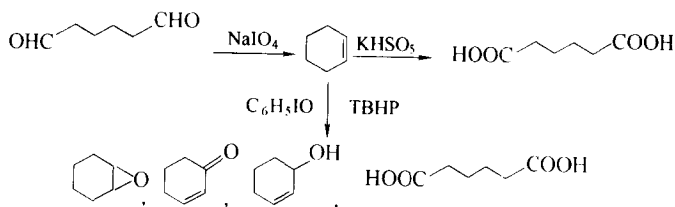
用同样的催化剂在同样条件下也可发生以下反应：



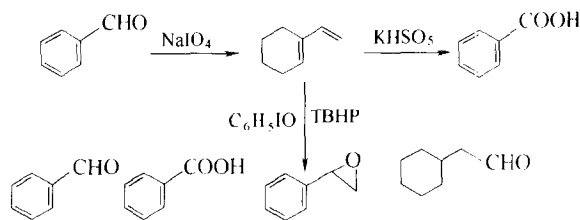
锰和钴取代的磷钨杂多酸盐，其通式为 $(\text{R}_4\text{N})_4\text{HMPW}_{11}\text{O}_{39}$ ($\text{M} = \text{Mn}[\text{II}]$ 、 $\text{Co}[\text{II}]$)，以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$ 为氧化剂，则催化烯烃环氧化，并有少量的醇和酮产物。



在铈取代的杂多酸 $\text{SiRu}(\text{L})\text{W}_{11}\text{O}_{39}^-$ 催化下，烯烃能被不同的氧化剂氧化成不同的产物，例如，环己烯能被高碘酸钠氧化成己二醛，或被过硫酸钾氧化成己二酸，还能被 $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$ 或过氧化叔丁醇氧化成环氧己烷、 α, β -不饱和醇、己二酸等不同的产物。



同样，苯乙烯也可被此体系氧化成相应的产物。



在上述的 NaIO_4 、 KHSO_5 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$ 、 TBHP 等氧化剂中，以 NaIO_4 的选择性最高。

然而，从环境保护方面考虑，在精细化工中最好的氧化剂应当是 H_2O_2 ，但 H_2O_2 不溶于大多数有机溶剂中。为此，通常采用相转移催化体系（参阅本章第七节相转移催化）。

氯化十六烷基吡啶（CPC）可与 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ （WPA）/ H_2O_2 或 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ （MPA）/ H_2O_2 组成杂多酸相转移催化体系（简称为 $\text{CWP}/\text{H}_2\text{O}_2$ 或 $\text{CMP}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）。在此体系中烯烃、烯醇及 α 、 β -不饱和化合物均能被 H_2O_2 氧化成环氧化物，转化率和选择性都高达 95% 以上。反应机理见图 9-7。

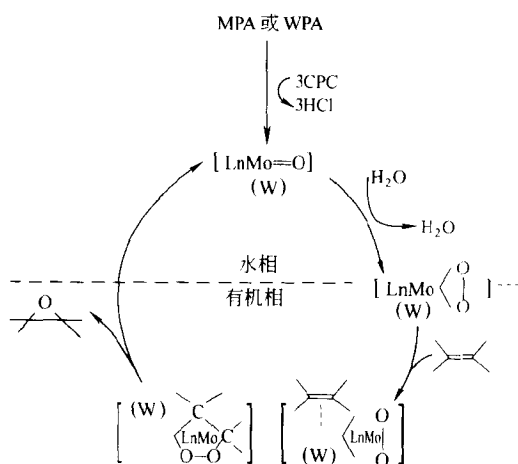
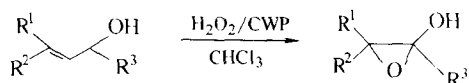
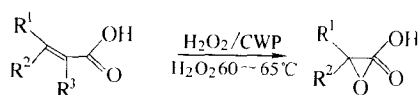


图 9-7 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 体系环氧化反应循环过程

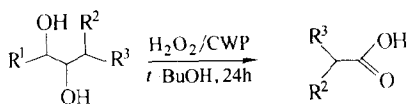
此外，在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 体系中，烯丙醇化合物同样可以在双键外发生环氧化反应。



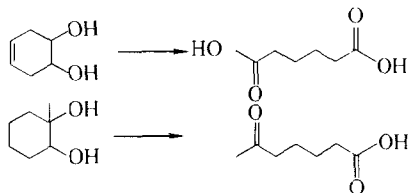
在水中，当 $\text{pH}=6\sim 7$ 时 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 也能使 α 、 β -不饱和酸中的双键发生环氧化反应。



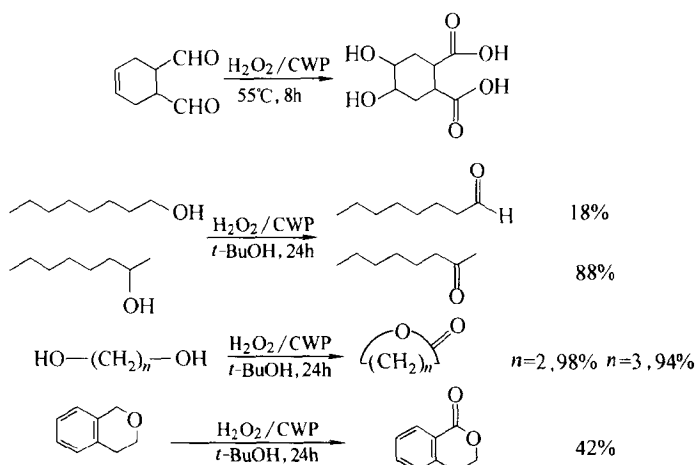
邻位二醇在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 体系中可氧化成羧酸。环状不饱和的邻位二醛（或酸）在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 体系中氧化生成环状的二羟基二羧酸。



例:



在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 体系中仲醇可选择地被氧化成酮，而伯醇则氧化成醛，且收率很高。 ω -二醇则可被氧化成内酯。环醚也可被氧化成内酯。



在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CWP}$ 体系还可以发生其他类型的氧化反应。

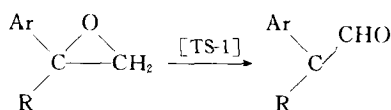
3. 氧化还原分子筛^[23,24]

首例氧化还原分子筛是 20 世纪 90 年代初开发的钛硅分子筛 TS-1。现在氧化还原分子筛已经形成系列产品，如 TS-2、VS-1、CrS-1、VAPO、Ti- β 、Ti-ZSM-5 等。

TS-1 分子筛在温和条件下以过氧化氢为氧化剂能选择催化许多重要的氧化反应，如烯烃环氧化、苯酚羟基化、环己酮氨氧化、醇的氧化等（图 9-8）。

TS-1 分子筛有很高的催化活性和选择性，对较难反应的烯烃，如乙烯和烯丙基氯化物，在温和条件下以甲醇为溶剂环氧化仍有很高的收率。但对较活泼的环己烯，由于择形催化的作用环氧化反应进行很慢。

TS-1 催化苯乙烯环氧化物为相应的 β -苯乙醛，收率达 90%~98%。



目前，Enichem 公司已将 TS-1 催化苯酚羟基化生成氢醌和邻苯二酚 1:1 混合物的反应过程商业化。环己酮氨氧化为环己肟的反应也将要商业化。

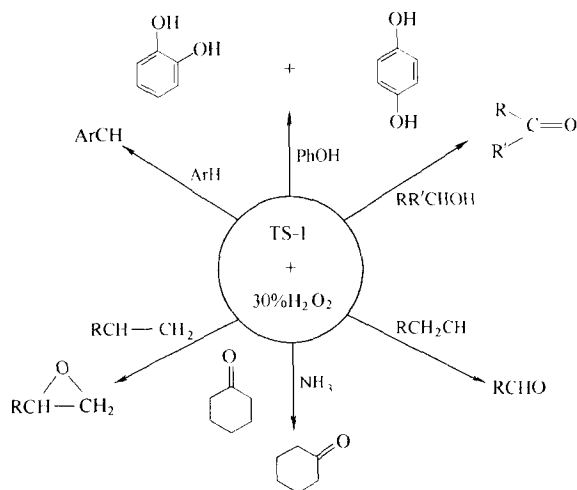


图 9-8 TS-1 分子筛催化氧化作用

环己烷的氧化是非常重要的工业反应，由环己烷生产的环己酮和环己醇是尼龙-6 和尼龙-66 的原料。但目前环己烷氧化的工业过程效率都很低。若以 TS-1 分子筛为催化剂，用丙酮作溶剂，在 150℃ 反应 4 小时，其 TON (mmol 环己醇 + mmol 环己酮 / mmol 催化剂) 高达 113。

TS-1 催化氧化产物的化学选择性取决于溶剂的选择。以水或甲醇为溶剂，2,3-丁二醇氧化为 2,3-丁酮醇，有很高的选择性，收率均大于 90%。若以丙酮为溶剂，则相当一部分丁酮醇进一步氧化为 2,3-丁二酮 (丁酮醇 48%，丁二酮 52%)。

TS-1 具有 ZSM-5 (MFI) 的拓扑结构，TS-2 具有 ZSM-11 (MEL) 拓扑结构。TS-2 催化苯酚羟基化反应、环己烷氧功能团化反应等。但 TS-1、TS-2 的孔径都较小 (~0.55nm)，许多烯烃如环己烯在 TS-1 上的环氧化速率很慢。新合成的 β -Ti 分子筛具有较大的孔径 (0.68~0.73nm)，对 H_2O_2 环氧化 1-辛烯反应有较好的结果。 β -Ti 分子筛对较大的烷烃还有择形氧化功能。

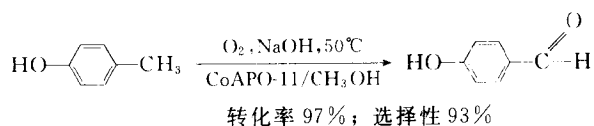
以 Zr 代替 Ti 制备的 ZrS-1 分子筛 (Si/Zr=24) 也具有 MFI 拓扑结构，以 H_2O_2 为氧化剂，催化苯和苯酚羟基化反应，但活性和选择性都比 TS-1 低。VS-2 分子筛 (Si/V=78) 具有 MEL 拓扑结构，催化芳烃羟基化反应。但苯环和支链同时氧化，产物中有邻甲酚和对甲酚，还有苯甲醇和苯甲醛。此外还催化烷基氧功能团化反应等。Cr-MFI 催化芳烃侧链饱和碳原子氧化，如乙苯氧化制备苯甲酮。

更为可贵的是，以 H_2O_2 为氧化剂，TS-1 和 VS-1 能选择性地氧化包含两个或更多功能团的有机分子，如烯丙基醇、甲基丙烯基醇、丙烯醛和甲基丙烯醛等催化氧化。

AlPO₄ 分子筛于 1982 年首次合成，其后不少研究者企图在不改变分子筛骨架的同时以各种元素部分取代 P 或 Al。如以二或三价过渡金属 (Fe、Mn、Co、Cr) 进行取代获得新的分子筛 MeAPO。MeAPO 与硅基分子筛不同，它的孔穴是亲水的，不适合在过氧化氢水溶液中进行氧化反应，但可以用 TBHP 或分子氧作为氧化剂。它还具有较大的孔穴，允许较大的反应分子进入和择形氧化。

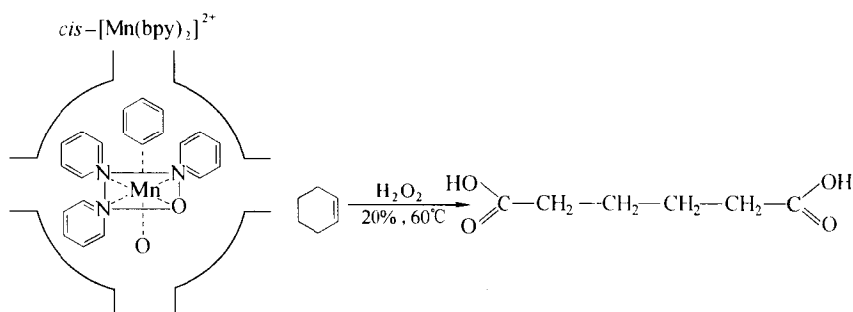
CoAPO-5 和 CoAPO-11 在碱性甲醇溶液和 50℃ 时以氧气为氧化剂，催化对甲基酚氧化

为对羟基苯甲醛。收率达 90%，催化剂可以多次回收使用。



此外，CrAPO-5 以 TBHP 或 O₂ 为氧化剂催化仲醇氧化为相应的酮，VAPO-5 催化烯丙基醇环氧化反应。

近年开展了“瓶中造船”的研究，用原位组装的方法将金属络合物包藏在沸石分子筛的笼中，形成氧化催化剂。如将催化氧化络合物 *cis*-[Mn(bpy)₂]²⁺ (bpy 代表双吡啶) 包藏在 Y 沸石分子筛的超笼中，形成具有模拟酶功能的氧化催化剂 *cis*-[Mn(bpy)₂]²⁺-NaY。在这种类酶的模拟态中，沸石起到蛋白质的作用。沸石的结构阻止 *cis*-[Mn(bpy)₂]²⁺ 的多核聚集，也大大减少络合物的自氧化倾向。在 *cis*-[Mn(bpy)₂]²⁺ 上通过系列反应，用 H₂O₂ 将环己烯氧化为己二酸。



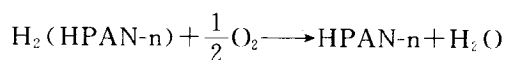
己二酸的选择性达 80%，TON 在室温时为 460，在 58℃ 时高达 760，充分显示了类酶的催化作用。

用同样的方法将 Fe-钛花青染料包藏在 Y 沸石中形成 FePcY 催化剂，其模拟细包色素 P-450 酶可看作刚性的模拟氧化酶。FePcY 将环己烷直接氧化为己二酸，产率为 25%。

三、实例^[25]

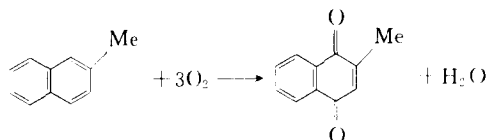
1. 烯烃氧化

在 Wacker 过程中，在 Pd(II) + CuCl₂ (水溶液) 催化剂的作用下，烯烃氧化为醛。由于反应体系中有 CuCl₂ 引起氯化反应，产生相应的氯化物，对乙烯为 2%，丙烯为 7%，丁烯为 25%。若以杂多酸取代 CuCl₂，则副产氯化物大为降低，对乙烯可降到 0.01%。因而，可以将 Wacker 过程用于高碳烯烃的氧化。此外，杂多酸对设备的腐蚀也大为降低。



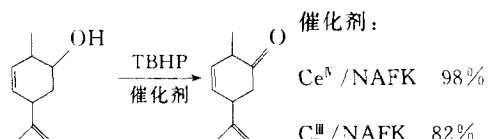
2. 芳烃氧化

2-甲基萘氧化得到 3-甲基-1,4-萘醌，它是合成维生素 K 的中间产物。用杂多酸作催化剂比用传统的 CrO₃，收率高出一倍。



3. 酚的氧化

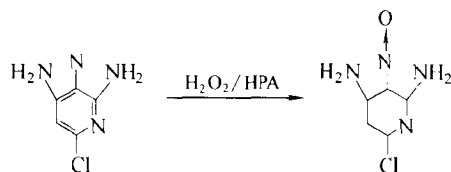
酚的氧化如：



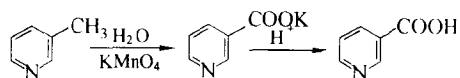
在此基础上已经开发了合成维生素 K₃ 的新过程。

4. 含氮杂环化合物的氧化

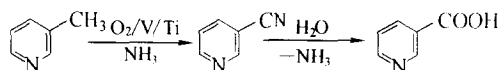
嘧啶衍生物在 H₂O₂/HPA 催化体系中，可被氧化成氧化嘧啶衍生物，它是抗精神紧张药的有效成分，也具有能促进头发生长的功能。



又如，烟酸原来用污染严重的重金属氧化工艺生产：



现已改为催化氧化工艺：



5. 环氧化反应

以 TS-1 分子筛为催化剂，用 30% H₂O₂/H₂O + *t*-BuOH 溶液，在室温下反应，环氧乙烷选择性达 96%，过氧化氢转化率为 97%。

另外，在杂多化合物作用下，以过氧化氢为氧化剂，醇、二醇和酚的环氧化可以得到很高的收率，反应条件温和，可以在均相或两相体系进行。

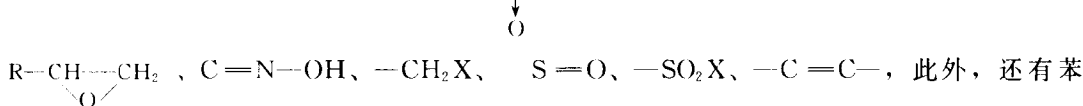
第三节 还原反应

一、还原反应

狭义地讲，在还原剂作用下使有机分子增加氢原子或减少氧原子，或两者兼而有之的反应称为还原反应。而广义地讲，能使某原子得到电子或使电子云密度增加的反应通称为还原

反应。

还原反应在精细化工中占有重要的地位。通过还原反应可以制得一系列产物。下列基团在一定条件下可以被还原： $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{C}=\text{N}$ 、 RCONHR' 、 $(\text{Ar})_2\text{O}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 ArN_2Cl 、 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ 、 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ 、 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 、 RCOCl 、



环、杂环和稠环等。

还原方法可以区分为：

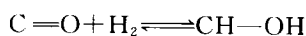
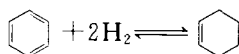
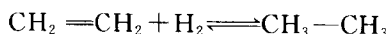
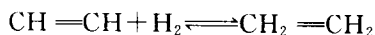
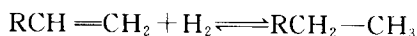
- (1) 化学还原法 即使用化学物质作为还原剂的方法；
- (2) 电解还原法 即有机化合物从电解槽的阴极上获得电子而完成还原反应的方法；
- (3) 催化氢化法 即在催化剂作用下有机化合物与氢发生还原反应的方法。

二、催化加氢还原反应^[26~28]

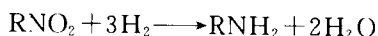
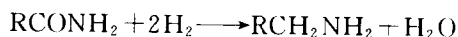
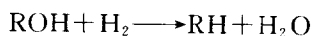
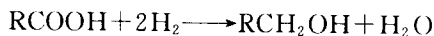
在催化剂作用下加氢还原可定向进行，副反应少，产品质量好，产率高。催化加氢法对于精细化学品的合成更有特殊的优点：①如采用干净的还原剂（如氢）避免了对环境的污染；②不用预先保护某些基团，采用更短、更直接、更有效的合成路线；③能将几个不同的催化和非催化反应组合为一个过程，使操作简化；④具有独特的产物选择性、化学选择性、区位选择性和对映体选择性等。因此在精细化工中催化加氢法广泛用于从不饱和碳氢化合物、含氧及含氮化合物制取饱和碳氢化合物、醇类和胺类。近年有关环境保护的规定日益严格，要求工业上达到高收率、零排放，催化加氢法显得更为重要，应用也更为广泛。

加氢反应的化学特征可分为下列三种类型。

(1) 不饱和键的加氢。加氢和脱氢形成可逆平衡，这是加氢过程的一大特点。能加氢的不饱和键有碳碳双键和三键、芳香键、醛或酮的 $\text{C}-\text{C}$ 键、含氮化合物中的 $\text{C}=\text{N}$ 键等。如下列反应：

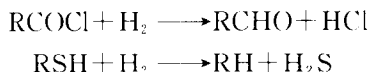


(2) 在氢的作用下有机化合物还原，生成水。如脂肪酸加氢制取脂肪醇，醇加氢得烷烃，酰胺或硝基化合物加氢还原成胺类等。

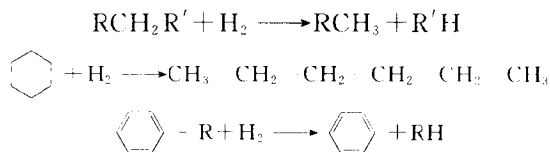


这类加氢反应也包括不是生成水，而是生成氯化氢、氨、硫化氢等其他不含碳的化合物的

反应。



(3) 氢解，即在氢的作用下发生氢键的断裂。包括直链烷烃、脂环烃以及含侧链芳烃的氢解。



这一类反应在石油精炼过程和石油化工中用得较多，以得到不同类型的燃料油或基本化工原料。

催化氢化法在工业生产上有两种主要的工艺：液相氢化法和气相氢化法。气相氢化是反应物在气态下进行的催化氢化，实际上是气-固多相反应。液相氢化是在液相介质中的催化氢化。实际上它是气-液-固多相反应。反应条件比较温和，更适合于精细化工。

三、催化加氢催化剂

用于催化加氢反应的催化剂种类很多，有金属、金属氧化物或硫化物等。但使用最多的是各种形态的贵金属，如粉末、合金、负载形催化剂等；也有普通金属如镍、钴、铜等，其中最常用的是骨架镍（Raney Ni）。

各种金属的催化性能有很大的不同：

Pd，对于烯烃和炔烃的加氢是最活泼的金属催化剂，也能催化卤代烃、芳烃和烷烃中的C—O，C—N，O—O，N—N键选择加氢。但有催化异构化和移动双键的强烈倾向。

Pt，对于双键（C=C，C=O，C=N）的加氢有很高的催化活性。与Pd相反，不会引起异构化和双键的移动。在催化双键加氢的过程中卤代烃、芳烃和烷烃中的C—O，C—N键保持不变。

Rh，用于芳香化合物在温和条件下加氢。

Ru，用于芳香化合物和羰基在高温和高压条件下加氢。

Ni，特别是骨架镍（Raney Ni）催化剂适用于醛、酮的羰基和含氮化合物的硝基加氢。

Cu，用于酯类加氢，以得到相应的醇类化合物。

催化剂的制备和反应条件的选择是重要的，影响因素是复杂的，因为通常反应体系包含气、液、固三相。体系传质和传热情况对催化剂的活性、选择性和稳定性都有显著影响。

表 9-1 列出了某些功能团加氢所用的催化剂和反应条件。并随后分别讨论各种因素对反应的影响。

表 9-1 某些功能团加氢反应催化剂

加 氢 反 应	催 化 剂	反 应 介 质	压 力 / 10 ² kPa	温 度 / °C
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{CH}-\text{CHR}_2$	Pd, Pt, Ni	微极性	3~100	5~100
$\text{RC}=\text{CR} \longrightarrow \text{RCH}=\text{CHR}$	Pd	微极性	1~3	5~50
$\text{R}_2\text{CO} \longrightarrow \text{R}_2\text{CHOH}$	Pt, Ni, Ru	极性	1~10	50~150

续表

加氢反应	催化剂	反应介质	压力/ 10^2 kPa	温度/ $^{\circ}$ C
$R'CHO \longrightarrow R'CH_2OH$	Pd, Ni, Ru	极性	1~10	20~100
$ArCOR \longrightarrow ArCH(OH)R$	Pd, Ni, Pt	微极性	1~10	5~50
$RCN \longrightarrow RCH_2NH_2$	Ni	氨	20~40	20~100
	Pt, Pd	极性+HCl	1~10	20~100
$RCH=N(OH) \longrightarrow RCH_2NH_2$	Ni, Pt, Pd, Rh	酸性	1~50	5~100
$R_2C=NR \longrightarrow R_2CHNHR$	Pt, Ni	极性	3~50	50~150
$RN_3 \longrightarrow RNH_2$	Pd	极性	1~10	20~50
$R''NO_2 \longrightarrow R''NH_2$	Pd, Pt, Ni	各种	1~5	5~50
$R''X \longrightarrow R''H$	Pd	碱性	1~10	50~100
$R''CH_2X \longrightarrow R''CH_3$	Pd	碱性	1~10	20~100
$R''CH_2X' \longrightarrow R''CH_3$	Pd	酸性	1~10	20~100
$RCOX \longrightarrow RCHO$	Pd	碱性	1~10	20~50
$RCOOR \longrightarrow RCH_2OH$	CuO, Cr ₂ O ₃	极性	100~300	100~200
$Ar \longrightarrow R^{\#}$	Rh	各种	3~100	20~100
	Ru	各种	20~100	50~150
$Ar^* \longrightarrow R^*$	Pt, Pd	酸性	20~50	50~150
	Rh, Ru	各种	5~100	50~150

注: R—烷基、芳香基; R'—烷基; R''—芳香基; R[#]—环己烯; R*—六元杂环; Ar—芳基六元环; X—卤素; X'—O, N。

1. 催化剂载体

贵金属催化剂通常荷载在活性炭或氧化物载体上。载体的作用是不容忽视的,一方面载体的化学组成影响催化反应的进行,载体和金属的作用关系到催化剂的结构(金属粒子的大小和形貌)及电子性质;另一方面,载体本身和作用物可能发生反应,影响整个反应的进程。

2. 金属的分散度

金属的分散度和金属微晶的大小也是重要的因素。金属分散度愈高,在表面上的金属原子数目就愈多,催化活性也就愈高。金属粒子非常小时($<1\text{nm}$),往往观察到催化活性降低。这是由于金属与载体的相互作用加强以及结构灵敏性所致。金属微晶的大小也影响到产物的选择性。

3. 催化剂颗粒大小和孔径分布

催化剂颗粒的大小影响加氢反应的速度。颗粒越小,表面积越大,单位质量催化剂的活性越高。对多孔催化剂颗粒的大小决定内扩散的极限。颗粒的大小也影响到催化剂在溶液中的分散和气泡在溶液中的凝聚状况。

催化剂的孔径和金属在多孔催化剂中所处的位置是重要的,直接影响传热和传质过程,控制扩散的机制,从而关系到催化反应的速度和产物的选择性。

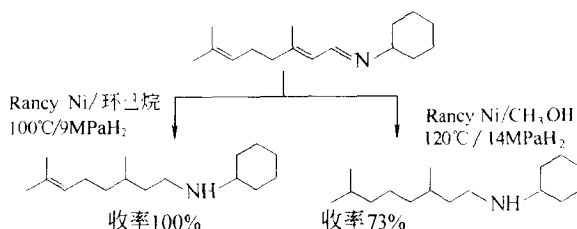
4. 反应介质的选择

液相加氢还原通常选择乙醇、乙酸乙酯、乙酸、碳氢化合物(烷烃、芳烃)、乙醚、水等作为溶剂,有时也用二氯甲烷。如果作用物是液体时也可以不用溶剂。

溶剂的作用是重要的。溶剂的极性对于加氢产物的立体选择性有决定性作用。

多功能团化合物加氢的化学选择性依赖于溶剂的选择,由于溶剂和反应物及催化剂的作

用可以导致不同的结果。如：



部分加氢反应，由于功能团的连续加氢和相应的副反应的竞争，产物的选择性依赖于溶剂的选择，如乙炔加氢反应。

加氢反应在一定条件下可以终止在所形成的活泼的功能基团上，如腈或硝基化合物的加氢还原可以在生成氨基时终止反应。但若用乙醇作为溶剂，则氨基进一步还原为酰胺。

5. 酸度

溶液的酸碱度影响加氢过程的化学本性。溶液中的酸、碱和反应物/产物或者催化剂作用，影响吸附的模式。如 2-萘酚在骨架镍催化下加氢，在碱性条件下加氢发生在带羟基的苯环，而在酸性条件下加氢在另一苯环。这说明在碱性条件下酚环强烈地吸附在催化剂表面，导致选择性加氢。

酸和碱也能影响产物的脱附，如腈化合物在贵金属上的加氢。倘若在酸性条件下加氢，则由于产物——胺的较强的配位作用所引起的禁阻效应将降低。

溶液的 pH 值也强烈地影响产物的立体化学，环状酮加氢就是一个例子。在酸性条件下得到顺式产物而在中性或酸性条件下生成反式异构体。这可以从反应物选择吸附的模型得到解释。

6. 催化剂的修饰剂

催化剂的修饰剂对催化加氢的选择性有很大影响。修饰剂除了能够改变催化剂的电子性质之外，还能和反应物竞争吸附中心，甚至完全阻塞催化剂表面的活性中心。如用 Lindlar 催化剂使炔烃加氢变为烯烃就有这种情况。

7. 反应条件

温度影响催化加氢速度和选择性。多相催化表面反应的速度、吸附和脱附的过程以及内、外扩散的速度都与温度有关。只有全面考虑所有这些因素才能解释温度对催化加氢选择性的影响。因此反应温度增加并不一定导致选择性降低。已经发现选择性随温度升高而增大的例子，如炔烃的半加氢（生成烯烃）。

氢气压力和浓度影响催化加氢的速度和选择性。根据 Langmuir-Hinshelwood，吸附方程，氢在溶液中的浓度与它在金属表面的浓度密切相关，氢在金属表面的覆盖度与金属的功函的大小有关。氢气压力影响过程的传质，进而影响反应的速度和选择性。

反应物浓度变化能导致它在金属表面覆盖度和金属功函的变化，改变吸附键的类型、被吸附分子的偶极矩、移动吸附和脱附的平衡，最终改变反应的活化能。此外，反应物的浓度也影响到体系的黏度和氢的溶解度。这一切都关系到加氢反应的活性和选择性。但有时采用较稀的反应物浓度有利于降低副反应，如腈类化合物加氢还原为相应的胺，反应浓度较稀时可以减少仲胺和叔胺的生成。

催化剂用量的影响是复杂的。对于非扩散控制的情况，催化剂用量较大将加速主反应，

降低副反应。如对腈类加氢还原反应，若用较大量的骨架镍催化剂，则降低仲胺和叔胺的生成。相反对于酮还原氨化反应，如果反应中间物——亚胺的生成速度是低的话，为了防止酮直接加氢还原为醇，应采用较少量的催化剂。

适量的催化剂配以高速搅拌可以缩小外扩散限制，此时达到最大的加氢速度。在不受氢扩散的条件下得到的是“富氢”催化，“富氢”催化与“贫氢”催化在性能上有很大的差别。例如，在“贫氢”催化条件下可以发生脱氢副反应。

如同非催化反应一样，在反应过程中随着产物的增多和反应物减少，选择性也改变。如果选择性降低，最好在部分转化时停止反应，将未转化的反应物循环使用。

四、实例

1. 卤代芳香硝基化合物的加氢还原

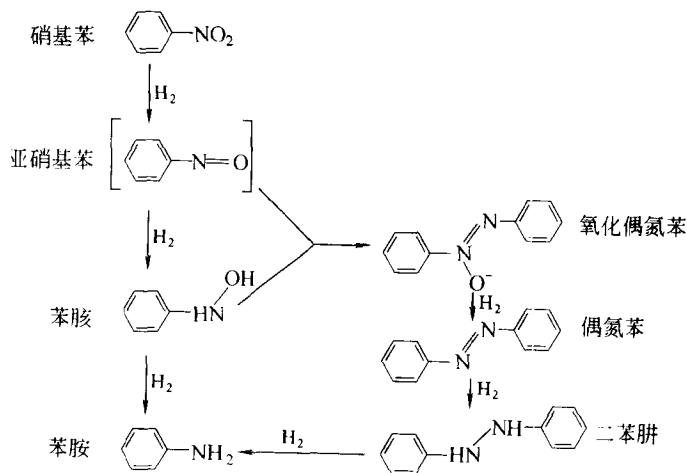
卤代芳香硝基化合物是许多精细化学品，如农用品、医药、染料和颜料等的重要中间化合物。过去从卤代芳香硝基化合物制备苯胺主要采取在酸性介质中用铁粉还原的方法。所产生的废水、废渣难以处理，费用昂贵；而且氧化铁玷污产品，质量难以保证。许多国家为了保护生态环境已经改用催化加氢还原法：



以贵金属 (Pt、Pd、Rh、Ru) 或镍为催化剂在适当条件下有很高的化学选择性，即在不影响其他基团，如 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$ (X 为卤素)、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Y}$ (Y 为 N、O) 等的情况下对硝基有选择地加氢还原。Pt 和 Ni 是最常用的催化剂。由于从经济上考虑，只有在特殊情况下才使用 Rh、Ru 贵金属。Pd 作为加氢催化剂，若在未加修饰情况下使用，则有使卤代芳香化合物的 C-X (Cl、Br、I) 键断裂的倾向，只有氟化物例外。Ni 的抗腐蚀性较差，在反应时有相当数量的 Ni 溶解，玷污产品。

商品催化剂除骨架镍外，通常使其表面部分氧化，但硝基化合物能防止金属氧化物还原为活性金属。这效应以 Pt 的氧化物最为显著，在碱性条件下对 Ni、Pd 也有同样的结果，这导致金属活化有一定的诱导期。但用氢或其他还原剂（对贵金属用甲醇）对催化剂预先还原可缩短诱导期。采用高氢压可以在原位使金属催化剂活化。

反应机理大致如下：



工业上最重要的卤代芳香硝基化合物是单氯或多氯硝基苯，主要用于生产 2-氯代苯胺、

4-氯代苯胺、3,4-二氯苯胺和2,5-二氯代苯胺等。采用Pt催化剂,并以强碱性含氮化合物、磷化合物和硫化合物和Cu、Sn、Pb盐修饰,以提高选择性;用Fe、Co、Cr盐作为助剂,以增加活性。经过调变后的催化剂完全消除了支链副反应。

另一类卤代芳香硝基化合物是单氯多硝基苯,它很易氢解。加氢用Pt或Ni催化剂结果并不理想。但在经带有甲酰胺亚结构的含氮化合物(如乙酸甲酰胺)修饰后的Ni催化剂作用下能很好地加氢还原。

卤代芳香硝基化合物加氢反应时卤素可以通过催化氢解或亲核置换而被取代。卤代化合物氢解的倾向按顺序减少: I>Br>Cl>F。卤代芳香硝基化合物氢解的主要途径是作为加氢的连续反应,硝基加氢还原后形成的卤代芳香氨基化合物很易氢解,失去卤素基团。卤素氢解的活性顺序为:邻位>对位>间位。若多于一个以上的氨基和卤素原子共轭,则氢解的活性增强。

金属催化剂催化氢解失卤的活性以Pd最大, Pd>>Ni>Pt。反应介质对反应结果有重大影响。如2,3,4,5-四氯苯胺以Pd催化剂氢解,在中性溶剂中得到3,5-二氯苯胺;仅在过量氯化氢存在时才失去邻位和对位的氯原子。

由于卤代芳香硝基化合物加氢还原的后续反应为氢解,失去卤原子,因此应当准确地控制氢气的加入量,使加氢还原反应在硝基完全还原后适时停止,以免进一步氢解失卤。但是在工业生产上很难做到。为此或者是采用经修饰后的催化剂,或者在反应混合物中加入添加剂对催化剂进行修饰,以压抑氢解反应,提高加氢还原的选择性。前者如硫化铂荷载在碳上;或以Pb、Bi、Ag; Sn、Ge、Zn、Al、Cu等的化合物修饰Pt催化剂。后者如在反应混合物中加入含氮的有机碱(1%~2%吗啉)可以对Pt催化剂进行修饰,降低氢解反应。此外磷酸也是有效的修饰剂,不仅对Pt,对Pd也有效。二氰二胺是对骨架镍有效的修饰剂,甲酰胺不仅是骨架镍,也是对Pt的良好修饰剂。

表 9-2 列出 3,4-二氯硝基苯选择加氢还原反应情况。

表 9-2 3,4-二氯硝基苯选择加氢还原

催化剂	修饰剂/质量分数(%)	助催化剂	加氢速度/[mol/(g·min)]	失卤比(摩尔分数)/%	产物纯度/%
Pt/C	MgO/0.15		3.2	0.33	99.1
Pt/C	吗啉/0.6		18.7	0.18	99.3
PtS ₂ /C			<0.1	<0.1	99.8
Pt/C	P(OPh) ₃ /0.05		1.0	<0.01	98.5
Pt/C	吗啉/1.0	Ni ²⁺ ;Cr ³⁺	27.7	0.19	99.5
Pt/C	H ₃ PO ₄ /0.1		3.8	0.01	
Pt/C(5%)	(硫化)		0.1	<0.1	99.8
Pt/C(5%)	吗啉/1.0		19.3	0.18	99.5
Cu(0.3%)	(甲苯作溶剂)		7	<0.1	100
Pt(3%)/C					

反应条件的选择是十分重要的。对于溶剂,通常质子溶剂具有高反应速度和失卤比低的好结果。但作为工业过程,还要考虑价格、毒性、惰性、闪点、腐蚀性、易于回收再用和对环境友好等诸多因素。工业上常用的溶剂有低碳醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇,包括它们和水生成的共沸物等,可作为两相体系的上层;在水中有较低的溶解度的溶剂,如甲苯、对二甲苯、N-甲基吡咯烷酮、甲基叔丁基酯等,使用时应加入少量的水以形成水相,

使催化剂上浮，防止粒子聚集。有时根据反应体系的情况，也可以加氢还原的产物——苯胺作为溶剂。

硝基芳香化合物的加氢还原倾向于用较高的反应温度。高温可以提高反应速度，减少催化剂的用量；高温还可以增大与冷却介质的温差，以加速传导反应放出的热量。但最高使用温度受到反应混合物的热稳定性和产物选择性的制约。通常反应温度在 50~150℃ 之间。

高的氢压可以增加氢在气相中的浓度，如果气-液传质是控速步，则将强烈地加速反应。

硝基芳香化合物催化加氢是快速的放热反应，通常传质和传热是控速步，反应器需要特殊设计。

2. 脂肪的加氢^[29]

天然油脂是三甘油酸酯，它是甘油和不同组成的脂肪酸生成的脂。天然油脂的组成大体是固定的，但随不同的国家和地区而不同。两类天然油（植物油和动物油）的典型组成如表 9-3。天然油的双键全部或部分加氢后，熔点升高，气味、色泽、稳定性都得到改善。加氢的过程也称为硬化的过程。所用的催化剂为 Ni 催化剂。

表 9-3 植物油和动物油的脂肪酸组成/%

脂肪酸	碳数	双键数	豆油	牛油
月季酸	12	0		0~1
十四酸	14	0	-	2~6
棕榈酸	16	0	8	20~23
棕榈油酸	16	1	---	2~4
硬脂酸	18	0	4	14~29
油酸	18	1	28	35~50
亚油酸	18	2	53	2~5
亚麻酸	20	3	6	0~2
花生酸	20	0	--	0~2
皂化值			189~195	190~200
碘值			120~141	40~48
熔点/℃			(-20)~(-23)	40~48

Ni 催化剂的制备方法如下：将 Ni 盐溶于水，加入细粉状载体如硅藻土、硅胶或氧化铝等，蒸干，得到的是荷载在载体上的氧化镍。使用前要在干燥的氢气氛中还原。活化后的 Ni 催化剂要防止为空气再氧化。为此将催化剂与已氢化的高熔点（50℃）油脂混合，热熔喷雾成形，此时活性金属镍已被封包在油脂中，有效地防止再氧化。

商品 Ni 催化剂约含 22% 的金属镍，表观密度 0.2~0.7 kg/L，孔容 0.5 cm³/g，比表面积 50~100 m²/g，平均粒径约 10 μm。催化剂表面有一氧化镍保护层，不影响使用。骨架镍有较高的密度和机械强度，也是很好的油脂加氢催化剂。

反应机理第一步是反应分子在镍催化剂表面上吸附，放出大量的热。随后在金属表面上，氢分子分裂并生成两个 Ni-H 键，同时油脂分子中双键的两个碳原子断开双键并生成新的 Ni-C 键。此后可能发生三种不同情况：如果 Ni-H 和 Ni-C 键邻近，则表面上的 H 和活化了的 C 作用使双键饱和，油脂分子从催化剂表面脱附回到液相；若催化剂表面氢密度较低，活化的碳双键和邻近的饱和碳原子上的 H 作用，分子内反应引起碳链上双键移动，

称为位置异构；在欠缺表面氢原子时，活化了的碳双键能够旋转，天然油脂所有的双键是顺式结构，而经催化处理后，顺式结构转化为能量较低的反式结构，此过程称为几何异构。

第四节 酸碱催化反应

酸碱催化反应包含在许多石油化工和精细化工的过程中。特别是在药物、农用化学品、食用香精和香料等的合成过程中，酸碱催化反应起重要作用^[30~32]。

近 40 年来人们开发了 300⁰ 多种固体酸碱催化剂，对它们的催化活性和选择性进行了广泛深入的研究，用现代实验技术研究了它们的结构和表面性质，并且将它们应用于许多工业过程。

固体酸碱催化剂与常用的液体 Lewis 酸碱和质子酸碱催化剂相比有许多优点：对环境友好，副产的三废较少，且易于处理；不腐蚀设备，不要求特殊的材质；催化剂有较高的选择性和寿命，且易于分离、回收、再生和重复利用。因而在经济上有相当的优势，近年得到了广泛的使用。

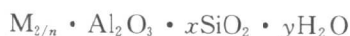
一、固体酸催化剂^[33,34]

重要的固体酸催化剂有沸石分子筛、氧化物和复氧化物、杂多化合物、阳离子交换树脂、固体磷酸和磷酸盐、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸等。

(一) 沸石分子筛催化剂^[35~37]

1. 硅铝沸石分子筛

沸石分子筛是一种晶体硅铝酸盐，由 SiO_4 或 AlO_4 四面体连接成的三维骨架构成，每个四面体中心有一个 Si 或 Al 原子。氧原子由相邻的四面体所共用。这些四面体可以按各种比例和各种各样方式排列。沸石分子筛可用下列经验式表示：



或用结构式表示：



式中括号内是晶体的晶胞单元。由于每个晶格内的铝四面体的总电荷为 -1，金属阳离子（价数为 n ）的存在使其保持电中性。

沸石分子筛具有许多特性，如：有完整的晶体结构和孔结构，孔的排列规整，大小均匀

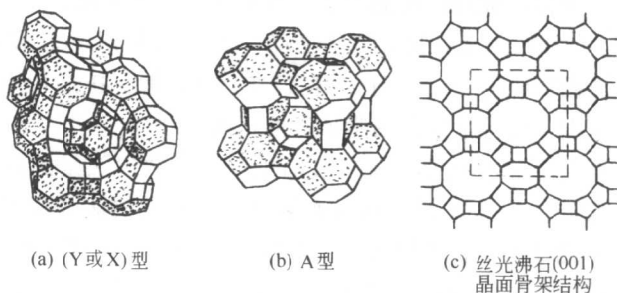


图 9-9 沸石的结构

(图 9-9)。孔径的大小主要取决于分子筛的类型, 最小孔径为 0.3~1.0nm; 有很高的内表面积, 比表面可达 600~1 000m²/g; 用不同方法可以制备各种不同结构和性能的沸石分子筛, 并在较高温度下保持原有的晶体结构; 沸石分子筛经离子交换后, 其酸性有较大变化, 并显著改变其催化性能。

沸石分子筛表面有质子酸和 Lewis 酸两种, 与表面氧桥相连的 H⁺ (Si—O—AlO₃) 以及基团 Al—OH (P—OH) 上面的 H⁺ 为质子酸的来源; 而沸石骨架中的 ≡Al、AlO⁻ 位以及骨架外的 Al 氧化物则是 Lewis 酸的来源。OH 基团的比活性随沸石分子筛的结构不同而不同; 酸性羟基的数目则取决于骨架铝的原子数。用其他元素, 如 B、Ti、V 等, 对 Al 进行同晶取代可大幅度调变沸石分子筛的酸性质。

自 1948 年第一次人工合成丝光沸石型分子筛以来, 到目前为止已人工合成出几百种沸石分子筛。最早在工业上得到应用的是 A 型、X 型和 Y 型分子筛。20 世纪 60 年代 Mobil 公司合成的 ZSM-5 分子筛属新一代分子筛, 其晶体结构属斜方晶系, 沿 a 轴为锯齿形, 与 a 轴相交的 b 轴为直线形。结构的最主要特征是有两组相互交叉的孔道体系构成 (图 9-10)。一组为直线型孔道, 另一组为正弦型孔道。两者相互垂直。两组孔道均具有 10 元氧环构成的孔口, 呈椭圆形, 长轴为 60~90nm, 短轴为 55nm。ZSM-5 分子筛有较高的硅铝比 (>5, 甚至高达 3 000) 和阴离子骨架密度, 因而晶体结构十分稳定, 耐酸性、耐热性和耐水蒸气稳定性都很好。ZSM-5 分子筛已于 1976 年用于气相烷基化制乙苯的工业过程, 并广泛用于其他择形催化过程。

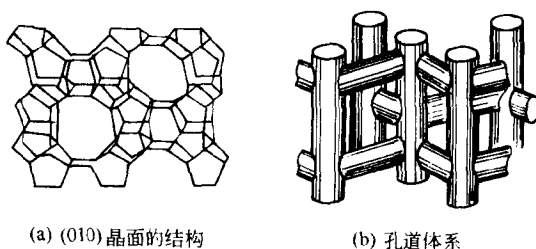


图 9-10 ZSM-5 沸石的结构

2. 磷酸硅铝系分子筛 (SAPO)^[38]

多孔结晶磷酸铝是非硅、铝骨架的一类新型晶体, 虽然其中少数物质在结构上属于沸石类分子筛, 但大多数却属于新型结构, 因而命名为磷酸铝系分子筛 (AlPO_{4-n}), 所谓第三代分子筛。由于其晶体骨架呈电中性, 因而不具有离子交换性能。表面上无强酸中心, 直接用作催化剂仅具有弱酸性。AlPO 分子筛有良好的热稳定性和水热稳定性。

随后又合成了磷酸硅铝分子筛 (SAPO-*n*)。目前已合成的 SAPO 有几十种微观结构, 它们的孔口从 8 元环到 12 元环, 孔直径约 0.3~0.8nm。SAPO-*n* 分子筛通常看作是硅取代部分磷, 并进入磷酸骨架中而形成的。

近年来, 通过骨架元素杂原子化对分子筛性能进行调变。这些杂原子分子筛可以用 MeAlPO-*n* 或 MeSAPO-*n* 表示。其中 Me 指金属离子 Fe、Mg、Mn、Co、Zn 等。SAPO、MeAPO、MeSAPO 具有带负电的阴离子骨架, 因而有阳离子交换的能力和产生质子酸中心的潜力。

SAPO-*n* 通常是由水热法合成。例如在一定配比的活性水合氧化铝、磷酸和硅溶胶的混合物中，加入三（正）丙胺、二（正）丙胺等有机胺或季胺盐作模板剂，于 100~200℃ 下晶化一定时间（几小时~几天）后就可制得磷酸硅铝分子筛。依照合成条件的不同，其组成可以在很宽的范围内改变。

磷酸硅铝分子筛 SAPO-5 是一种具有 18 元环的中孔分子筛，已用于芳烃、芳胺烷基化反应，并具有择形选择性。

3. 中孔分子筛——M41S 族^[39]

1992 年美国 Mobil 公司报道了一类孔径可在 1.5~20nm 之间调变的新沸石族 M41S。M41S 分子筛具有很高的热稳定性、水热稳定性和耐酸性。

MCM41 是 M41S 的一员。根据形成机理和初步表征，可以认为它是一种具有六方柱状一维线性孔道的分子筛（图 9-11）。孔径在 1.5~10nm 之间。MCM41 几乎无强酸中心，主要以弱酸和中等强度的酸为主。与 ZSM-5 相比，弱酸量接近，中强酸远远超出，而强酸量则甚为不及。这说明它的酸性较弱。



图 9-11 MCM41 孔道结构

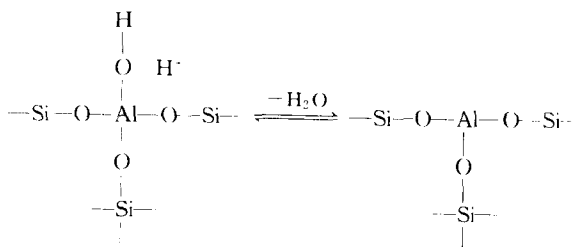
此外，对各类分子筛进行适当的化学修饰，包括插入各种无机或有机化合物，以改善它的孔径和孔结构，调变它的酸强度和酸中心密度，有望开发出新的分子筛催化剂。

许多类似分子筛的介孔物质，如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 等，它们具有择形性、酸性和较大的比表面，很有可能成为某一特定反应的酸催化剂。

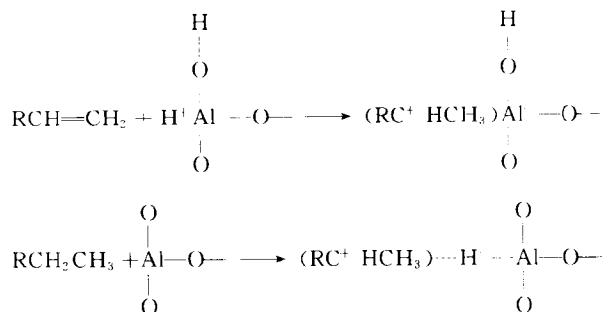
（二）酸性氧化物

硅铝催化剂属于酸性氧化物一类，可以是天然的，如沸石、硅藻土、膨润土、铝矾土等，也可以是合成的。二氧化硅对烷基化反应只有很小的催化活性。三氧化二铝比二氧化硅好一些，但也不是好的催化剂。而以适当比例配合的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，并含有少量结构水时则有良好的催化活性，广泛用于气相烷基化催化反应。

关于硅铝氧化物酸性的来源可阐明如下：在由硅氧四面体组成的氧化硅晶格中，如果一个三价的铝离子同晶取代了一个四价的硅离子，晶格中的净负电荷必须由邻近的正离子，如质子来稳定。质子可以由水解离产生，并在铝原子上形成一个羟基。生成含一个质子酸的结构，在其中铝和硅都是四配位的。若将这种结构加热，失去结构水，质子酸部位即转变为 Lewis 酸部位。



这两类酸都可以和烃反应形成吸附的正碳离子：



对其他含不同价态金属原子的混合氧化物（如 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}$ ），其酸性可用类似上述的机理解释。

工业硅铝催化剂通常含有 Al_2O_3 10%~15%， SiO_2 85%~90%。催化活性与催化剂表面水合或吸附质子状况密切相关。一般认为是活性的 HAlSiO_4 负载在非活性的二氧化硅上，只有表面上的氢才是有效的催化活性中心。

制备合成硅酸铝催化剂一般采用能产生氧化硅和氧化铝的原料，通常用硅酸钠（水玻璃）和硫酸铝，先在一定温度及 pH 下反应生成硅酸铝水凝胶，再经水洗过滤、干燥、焙烧等工序制得多孔催化剂产品。杂质含量过多会影响催化剂的活性和选择性。

（三）杂多化合物^[40~44]

杂多酸是两种以上不同金属的含氧酸缩合而成的酸。杂多化合物是指杂多酸及其盐类。

杂多酸在水和含氧有机溶剂中有很大的溶解度。杂多酸不论在溶液中还是处于固态都是很强的质子酸。由于杂多阴离子体积大，对称性较高，电荷密度相对较低，因而在水溶液中很易解离，放出质子。在液相酸催化反应中 12 杂多酸（ $\text{H}_3\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ）的活性高于 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等无机质子酸。

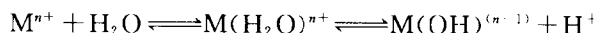
若将 12 杂多酸 $\text{H}_3\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ 简写为 XM_{12} ，则它们的酸强度顺序如下：



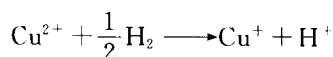
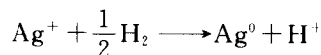
酸强度变化的一般趋势是 $\text{W} > \text{Mo}$ （多原子）； $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+} \sim \text{Ge}^{4+}$ （杂原子）。将 W、Mo 还原或用 V 取代 W、Mo，由于负电荷增加，则酸强度下降。

杂多酸的中性盐虽然并不具有明显的酸性，但某些金属盐的催化活性甚至比母体酸的还高，现在业已证明，这些盐的酸性及催化活性主要来自它们与反应介质的相互作用，因金属阳离子本质的不同，至少有两种产生酸中心的机理：水解或氧化-还原。

根据水解机理，质子酸中心是由金属离子（高负电性金属阳离子如 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Zn^{2+} 等）配位界内的水分子按下式分解而成



氧化还原机理则在具有较高氧化电位的金属阳离子（ Ag^+ 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 等）的情况下才发生。这时酸中心是由金属阳离子被反应介质的一个组分还原时形成的。如某些反应产物中有微量的氢，则按下式形成质子中心。



杂多酸及其盐由于“假液相”的作用，酸催化作用常发生在固相内部，因而虽然它的比表面积不大，催化活性却与比表面积非常大（400~1000m²/g）的分子筛相当。

（四）阳离子交换树脂

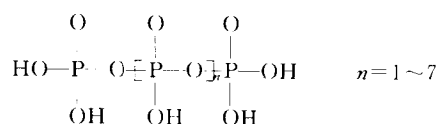
最普通的一类离子交换树脂是苯乙烯-二烯乙苯共聚物的聚苯乙烯树脂。它有两种类型：凝胶型（如 Amberlite IR-120）和大网络型（如 Amberlyst 15）。两者制备方法不同，性能也不同。大网络型比表面积较大，使用温度也较高。用硫酸使聚苯乙烯树脂的苯环磺化可得到强酸性阳离子交换树脂。

近年 Du Pont 公司开发了一种新型全氟树脂——Nafion。它具有很高的化学稳定性和热稳定性，它的酸型式（Nafion-H）具有强酸性性质。

强酸性阳离子交换树脂是用烯烃、卤烷或醇进行苯酚烷基化反应的有效催化剂。其优点是副反应少。催化剂通常不会与任何反应物或产物形成络合物，所以反应后可用简单的过滤方法回收，循环使用。其缺点是使用温度不能过高，芳烃类有机物能使阳离子交换的聚苯乙烯树脂发生溶胀；而且离子交换树脂失效后不易再生。此外，价格也稍高。

（五）磷酸或多磷酸

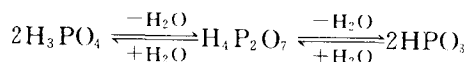
无水磷酸的凝固点为 42.4℃，在室温下为固体，多磷酸是各种磷酸多聚体的混合物：



它是液体，对许多类型的有机物还是良好的溶剂。

工业上常将磷酸或多磷酸负载在硅藻土、二氧化硅或氧化铝等酸性氧化物上，制成固体磷酸催化剂，用于烯烃气相催化烷基化。它的优点是烷基化时没有氧化副反应，也不会发生芳环上类似磺化的取代反应。特别是当芳烃分子中含有敏感性基团（如羟基）时，用磷酸比用三氯化铝、硫酸的效果要好。但是由于磷酸或多磷酸的价格比三氯化铝、硫酸贵很多，因此限制了它的应用。

固体磷酸催化剂中的活性组分是焦磷酸（H₄P₂O₇）。磷酸在 200℃ 时大多脱水为焦磷酸，在 300℃ 时大多脱水为偏磷酸（HPO₃）。偏磷酸有催化活性，遇水又会水合为焦磷酸或磷酸。



为防磷酸脱水成偏磷酸而失去活性，常在烷基化原料中添加微量水分，约为（10~100）× 10⁻⁶，但如果水分过多又会使固体催化剂破碎、结块或软化成泥状而失去活性，并使固体催化剂床堵塞。

（六）SO₄²⁻/M₂O₃ 型固体超强酸^[45]

超强酸是比 100% 的 H₂SO₄ 酸性还强的酸，其酸函数 H₀ < -11.93。20 世纪 70 年代前合成的固体超强酸大都含有卤化物。含卤素的固体超强酸催化剂制备条件苛刻，废催化剂难以处理。同时，这类催化剂不能与水接触，不能在高温下使用。1979 年首次报道了无卤素型 SO₄²⁻/M₂O₃ 固体超强酸体系。随后相继发现 WO₃/ZrO₂、MoO₃/ZrO₂ 固体超强酸，其酸强度虽比 SO₄²⁻/ZrO₂ 稍低，但仍比 100% H₂SO₄ 高几百倍。这类固体超强酸在许多反应中表现出优良的催化活性和选择性。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸酸性中心的形成主要来源于 SO_4^{2-} 在催化剂表面配位吸附，使 $\text{M}-\text{O}$ 键上的电子云强烈偏移，强化 L 酸中心。并且当该超强 L 酸中心吸附水分子后，对水分子中的电子存在强吸引作用，从而使其发生解离吸附产生质子酸中心。IR 研究表明，该型超强酸的表面酸结构（例如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）如图 9-12 所示。这里一个 $\text{S}=\text{O}$ 吸收峰的频率（ 1540cm^{-1} ）要比 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 $\text{S}=\text{O}$ 吸收峰的频率（ 1460cm^{-1} ）高出约 100cm^{-1} ，和有机磺化物中的 $\text{S}=\text{O}$ 相当。这种高频率的 $\text{S}=\text{O}$ 有较强的双键吸电子诱导效应，使金属上的电子向氧原子转移，从而加强了 Fe^{3+} 的 Lewis 酸强度。

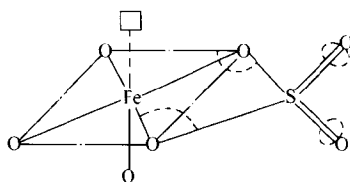


图 9-12 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的表面酸结构

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的制备方法一般采用相应的金属盐溶液同氨水或尿素溶液反应得到氢氧化物沉淀，然后洗涤、干燥，用硫酸根离子的溶液浸渍后，再经干燥、焙烧而制成。由于制备步骤较多，催化剂的性能受诸多因素的影响，如溶液的 pH 值、金属盐原料、沉淀剂、沉淀温度、加料顺序、陈化时间、浸渍液浓度和浸渍时间、焙烧温度及时间、干燥温度与时间等。

近年，有关固体超强酸的论文和专利剧增，但开发成功的工业过程相对较少。主要是由于 SO_4^{2-} 被沥取或分解，或表面积炭、结焦，导致催化剂很易失活；以及强酸性引起选择性不高等问题还未能有效地解决。

二、烷基化反应^[46]

烷基化反应系指在有机化合物分子中的碳、氮、氧等原子上引入羟基的反应，包括烷基、烯基、炔基、芳基等。烷基化反应是制备精细化工中间原料和优质燃料的重要反应。

烷基化反应所用的烷化剂通常是卤代烷、烯烃和炔烃、醇、醛和酮、双烯等。

催化剂对烷基化反应有决定性影响。以芳香化合物烷基化为例，通过烷基化反应将烷基置换芳香化合物的氢原子，如果被置换的氢原子在芳环上是亲电子取代反应，采用酸催化剂；如果被置换的氢原子是在芳环的支链上，则采用碱催化剂或自由基反应。因而烷基化产物依赖于所用的催化剂（图 9-13），产物的收率也依赖于催化剂。

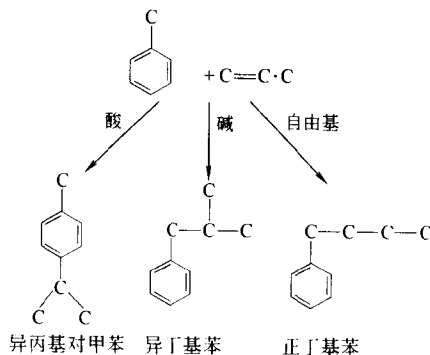


图 9-13 催化剂类型对苯和丙烯烷基化反应产物的影响

早期烷基化反应采用均相 Lewis 酸催化剂, 如 AlCl_3 、 FeCl_3 、 HF 、 BF_3 等, 收率低, 投资高, 腐蚀设备严重, 产物纯度不高, 更甚者是严重污染环境, 与现代“绿色化工”零排放的要求相距甚远。

自发现 ZSM-5 择形催化分子筛和开发了从乙烯生产乙苯 (EB) 的 Mobil/Badger 过程后, 芳烃烷基化反应取得了突破性进展。目前工业上采用的烷基化催化剂有高硅分子筛、Y-型分子筛和丝光沸石等。

酸性分子筛除了在石油化工的烷基化反应中占据重要地位外, 也广泛用于制备精细化工的中间原料和化学品。

1. 异丙苯^[17]

异丙苯 (IPB) 是重要的中间原料, 用于生产苯酚、丙酮、苯乙酮以及橡胶和树脂的合成单体 α -甲基苯乙烯等。过去, 工业上异丙苯主要以苯与丙烯为原料, 在催化剂作用下经烷基化制备。过去大多数采用固体磷酸或三氯化铝作催化剂, 存在严重的腐蚀和废物处置问题。近年许多大公司, 如 Dow, Unocal-Lummus, CDTech, Mobil, UOP 和 Enichem 等, 开发了采用新固体酸作为催化剂生产异丙苯的多种工艺过程。

Dow 公司的 3-DDM 过程采用经修饰后的丝光沸石催化剂。丝光沸石有一维孔结构, 很易因孔道口积炭而失活。Dow 公司开发了一种高度脱铝的丝光沸石催化剂, Si/Al 比大约为 70, 有高强度和低密度的酸中心。高度脱铝改变了一维结构, 形成有较大孔道的“假三维”结构。低密度酸点可防止导致积炭的低聚和氢转移反应。高的酸强度可以减少不需要的副产物 (如正丙苯) 的生成。因而有较高的选择性和寿命。产物主要为异丙苯、对和间二丙苯。由于分子筛微孔的择形作用禁阻了邻二异丙苯和三异丙苯的生成。

Mobil-Raytheon 异丙苯过程采用 MCM-22 分子筛催化剂。它最早用于生产乙苯, 后移植用于生产异丙苯。MCM-22 有两个独立的两维孔体系, 独特的孔结构。它具有很高的酸强度以防止丙烯低聚和结炭。Mobil 公司后来又推出了一种新型催化剂——MCM-56。它是一种层状硅酸铝, 比 MCM-22 有更高的活性, 异丙苯收率达 99.7%, 产物纯度高达 99.97%。在保持同样的丙烯转化率和异丙苯选择性的条件下, 还可采用更高的空速。

我国在异丙苯生产催化剂和工艺研究开发方面取得了一定进展。北京燕山石化公司新建的 80kt/a 液相法异丙苯生产装置采用了新开发的沸石催化剂。上海石油化工研究院开发的高选择性的 M-92 分子筛催化剂已在实验室完成了 2 000h 的稳定性试验, 丙烯转化率为 100%, 异丙苯选择性达 99.5%, 有望实现工业化。

2. 异丙基甲苯

间/对-异丙基甲苯经氧化-酸解可制得间/对-苯酚, 它们都是重要的农药中间体, 也是有用的工业溶剂。丙烯与甲苯反应采用固体磷酸作为催化剂。产物有 60% 间位和少于 0.5% 邻位异丙基甲苯。由于环境保护和经济原因, 开发了分子筛催化剂, 如采用经硅酯化学蒸气沉积 (CVD) 修饰的 ZSM-5 分子筛。典型的反应条件为: 反应温度 275℃, 空速 5h^{-1} , 甲苯/丙烯 = 15。过量的甲苯可以限制丙烯低聚反应。在此条件下对异丙基甲苯的选择性大于 90%, 丙烯转化率也大于 90%。

3. 多环芳烃烷基化

多环芳烃 (如萘) 的烷基化产物是生产高级芳香高聚物的重要单体, 也是精细化工合成重要的中间原料。如 2-甲基萘是生产维生素 K 的主要原料; 2,6-二烷基萘是新型高强度高聚物——聚乙烯萘 (PEN) 和聚丁基萘 (PBN) 的中间原料, 也是生产液晶高分子的重要

原料。但是，烷基化反应最大的问题是产物的选择性。二烷基苯有三种异构体（对位、间位、邻位）；二烷基萘却有十种异构体。因此，必须将对异构体混合物中进行分离。若采用对目的产物（作为有效的中间原料仅仅是线性二烷基化产物——4,4'-二异丙基二苯和 2,6-二异丙基萘）高选择性的催化剂可以大大节省分离的费用。例如，萘烷基化反应采用三氯化铝或无定形硅-铝混合氧化物作催化剂，产物为等量的 2,6-和 2,7-二异丙基萘混合物，加上少量别的二烷基异构体。

然而，直链高聚物在丝光沸石孔道内的扩散速度远高于其他异构体，根据分子力学计算，在丝光沸石孔道内，2,7-二异丙基萘的扩散势垒高于 2,6-二异丙基萘。据此认为丝光沸石可作为多环芳烃选择烷基化的催化剂。Dow、Catalytica、Monsanto 等公司业已开发生产异丙基萘的丝光沸石择形催化剂（2,6-二异丙基萘对 2,7-二异丙基萘之比为 2.5）。据称此种催化剂类似于生产异丙苯的高度脱铝的丝光沸石催化剂。由于脱铝形成假三维的大孔结构，有较低的酸密度和较高的酸强度，从而防止积炭。Dow 公司开发生产 4,4-二异丙基二苯的脱铝丝光沸石分子筛催化剂也已经商品化。

丙烯和萘烷基化反应采用不同催化剂时的产物分布见图 9-14。

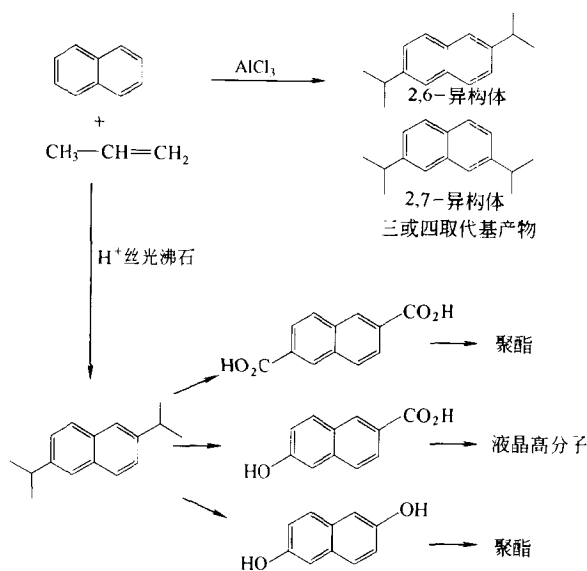


图 9-14 丙烯和萘烷基化反应采用不同催化剂时产物分布

4. 直链烷基苯 (LAB)

含有 10~14 个碳原子的单烷基苯是生产烷基苯磺酸盐的原料。烷基苯磺酸盐是合成洗涤剂的重要活性物。直到 20 世纪 60 年代中期，生产烷基苯的烷基化剂是四聚丙烯（异十二烯）。用这种烯烃最终制成的是异十二烷基苯磺酸盐，由于它含有较多的支链，很难生物降解，因而会造成环境污染，现在已转向生产直链烷基苯磺酸盐。这就需要 α -烯烃作为烷化剂。苯和 α -烯烃烷基化通常在液相进行，原来采用氢氟酸或 AlCl_3 作为催化剂。

UOP 和 Petresa 公司开发了用 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{14}$ 烯烃和苯烷基化生产直链烷基苯 (LAB) 的新过程，采用固体酸催化剂（氟化硅铝混合氧化物），用固定床反应器，在温和条件下进行反应。所得的产物有较高的直链烷基苯含量。也就是说，2-烷基苯异构体（苯基在直链烷基的 2-位上）的收率最高。由 2-烷基苯异构体磺化生产的洗涤剂水溶性最好。此外，固体酸比 HF 安

全，没有强腐蚀性，不用特殊的金属材料，不用处理大量的废物和废水，因而设备投资和操作费用都较低。

三、环合反应^[18]

环合反应指的是在有机化合物分子中形成新的碳环或杂环的反应。它是通过生成新的碳—碳、碳—杂原子或杂原子—杂原子键来完成的。芳香化合物的环合反应广泛用于制备精细化合物和中间原料。

绝大多数成环反应都是先由两个反应物分子在适当的位置发生反应，连接成一个分子，但尚未形成新环；然后在这个分子内部适当位置上的反应基团间发生缩合反应同时形成新环。通过环合反应得到的芳香酮是用于制备药物和香料的重要中间原料。例如，异丁苯是合成对异丁基苯甲基乙酸的中间原料，它可以通过烷基化反应、环合反应、还原反应来制备。

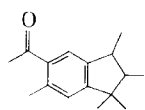
环合反应通常采用酸催化剂。如使用盐酸和超出化学计量的金属氯化物，会产生大量无机副产物，因为酮/催化剂加成物很易水解。从含有大量无机废物中回收催化剂在经济上是不合算的。因而，近年改用固体酸催化剂，如固载化杂多酸（盐）、多聚磷酸、氟化离子交换树脂、固体超强酸等。

沸石分子筛是芳香化合物环合反应活性最高的催化剂，特别是具有较大孔的 Y 型和 β 型分子筛。分子筛的孔结构和对反应中间物及产物的吸附状况对反应的选择性有重大影响。苯甲醚或 3,4-二甲氧基苯甲醚与乙酐在 H-Y 分子筛催化下进行环化反应业已工业化。中孔分子筛 MCM-41 可用于合成更大分子的精细化学品和中间原料。例如，催化 1-萘酚和二甲基苯甲酸环合反应，产物为 1-羟基-2-(2,6-二甲基苯甲酰)-萘，具有很高的收率。

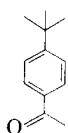
此外，还有多种固体酸适合于作环合反应催化剂（表 9-4）。在反应中，环合剂为固体

表 9-4 适用于环合反应的一些催化剂

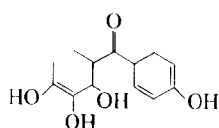
反 应	催 化 剂	产 物
甲苯/异丁酰氯	$AlCl_3$	Traseolide
/异丁烯	$TiCl_4$	Traseolide
苯/异丁烷/乙酰溴	Al_2Br_6	对叔丁基苯乙酰
对二甲苯/苯酐	$C_{82.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	2,5-二甲基二苯甲酮
对二甲苯/苯甲酰氯	$C_{82.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	2,5-二甲基二苯甲酮
对二甲苯/苯甲酸	$C_{82.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	2,5-二甲基二苯甲酮
苯甲醚/乙酐	$LiClO_4$	4-甲氧基苯乙酰
间苯三酚/4-羟基苯甲酸	Amberlyst-15	2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮
2-甲基咪唑/乙酐	B-ZSM-5	2-甲基咪唑-4-乙酰



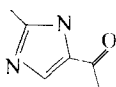
Traseolide



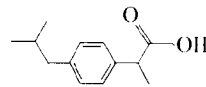
对叔丁基苯乙酰



2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮

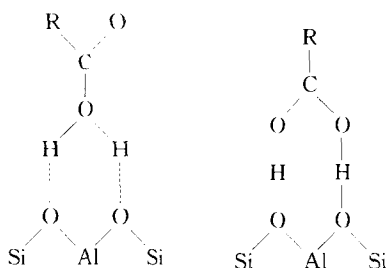


2-甲基咪唑-4-乙酰



对异丁基苯代乙酸

催化剂表面多价金属离子（Lewis 酸点）或质子酸中心活化。如：



四、缩合反应

缩合是精细有机化工中的一类重要单元反应。缩合一般是指两个或两个以上分子间通过生成新的碳—碳、碳—杂原子、杂原子—杂原子键，从而形成较大的单一分子的反应。缩合反应往往伴随有脱去某一种简单分子，如 H_2O 、 HX 、 ROH 等。缩合反应能提供由简单的有机物合成更复杂有机物的许多合成方法，包括脂肪族、芳香族和杂环化合物，在香料、医药、农药和染料等许多精细化工生产中得到广泛应用。

酸催化在缩合反应中有重要作用。最近利用固体酸催化剂开发了两个新的过程，生产两种新的精细化工产品。

双酚-A 是生产聚碳酸酯的中间原料，通过酚和丙酮缩合而成。现在用磺化离子交换树脂取代盐酸催化剂。巯基烷基胺 $[RNH_2^+-(CH_2)_n-SH]$ 用作助催化剂，使其与离子交换树脂上的磺酸基键合，以避免玷污产物。高活性的离子交换树脂也能除去缩聚反应中产生的水。此催化剂具有很高的选择性，丙酮转化率达 100%。不需要再循环使用原料，产物可以一次结晶，从而节省投资和减少操作费用。此外，磷钨酸也是从苯酚和丙酮合成双酚 A 的良好催化剂。

另一个是通过甲醛、乙醛和氨缩合生产吡啶和甲基吡啶的过程，采用 ZSM-5 分子筛作催化剂，在流化床进行反应。ZSM-5 具有择形催化能力，因而优于无定形固体酸催化剂，3-甲基吡啶 (α -甲基氮杂苯) 的选择性增加。3-甲基吡啶是生产维生素 B_3 和其他药物及农药的重要原料。

五、水合反应

环己醇可用于制造环己酮、己二酸、己内酰胺（尼龙 6 单体）等，也可用于增塑剂、乳化剂及溶剂。通常由环己烯水合制环己醇所使用的催化剂是高浓度的硫酸。近年开发了用沸石分子筛作催化剂使环己烯水合制环己醇的方法。该法使用的 ZSM-5 分子筛具有较大的外表面酸量，是以二烷基硫脲为模板剂合成，并经 Ti、Zr、Hf 等金属离子交换后制得的。环己烯水合反应主要是在分子筛的外表面进行的，因而，提高外表面酸量就可以提高水合反应速度。

Asahi 以苯为原料，通过两步过程生产环己醇。第一步用 Ru 催化剂使苯加氢得到环己烯；第二步用 H-ZSM-5 分子筛催化环己烯水合生产环己醇。小量的环己烯溶于置有分子筛的水相中，并吸附进分子筛孔道，在 $100\sim 120^\circ C$ 水合为环己醇，转化率 10%~15%，选择性达 98%。H-ZSM-5 是高硅沸石分子筛 ($SiO_2/Al_2O_3=25$)。高硅分子筛的憎水性是关键的因素，因而环己烯在水中能够接近分子筛表面。该分子筛外表面酸点对总酸点之比为 0.07/1。另外，H-ZSM-5 的孔道限制了体积较大的副产物——二环己醚的生成。ZSM-5 的晶粒大小应等于或小于 $0.1\mu m$ ，以便反应物能很快到达分子筛所有的活性点。

仲丁醇是生产甲乙酮的主要原料。Texaco公司以磺化阳离子交换树脂作催化剂,使仲丁烯直接水合生产仲丁醇。反应在超临界条件下进行。

六、酯化反应

酯化反应通常指醇或酚和含氧酸反应生成酯和水的过程。产物酯的种类非常多,广泛应用于香料、医药、农药、增塑剂和黏合剂、溶剂等,也是重要的有机合成中间体。

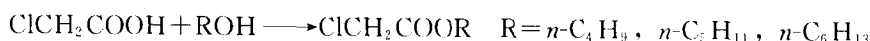
传统的酯化反应多用无机酸(如浓硫酸)作催化剂,设备腐蚀严重,副反应多,生产周期较长,工艺复杂,催化剂难以回收利用,后处理需要反复中和水洗,产品损失多且产生大量废水污染环境。近年采用固体酸克服了上述诸多缺点。

离子交换树脂,特别是磺酸型阳离子交换树脂已广泛用于大约400K下的酯化反应。在一些酯化反应中采用氟化的离子交换树脂,如具有较高热和化学稳定的Nafion树脂。

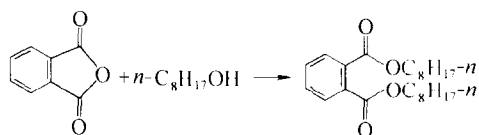
杂多化合物用于酯化反应也已取得了很好的结果。乙酸异戊酯是一种用途广泛的有机原料,它主要用于生产涂料、香料及化妆品等。用杂多酸(HPA)催化的最佳选择性达99%,转化率为100%。



以钨锗酸($\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$)为催化剂,通过液相反应,可合成氯乙酸丁酯、氯乙酸戊酯、氯乙酸己酯,其酯化率均高于97%。



邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是目前用量最大的增塑剂之一,用磷钨酸作催化剂,在160℃下反应,收率达97%。



对羟基苯甲酸(尼泊金丁酯)由于毒性低、无刺激性及适用于较宽的pH范围等特点,是新型防腐剂,广泛用于食品、化妆品和医药工业。目前工业上生产对羟基苯甲酸主要以硫酸为催化剂,存在诸多缺点。用新型酸催化剂代替,转化率高,工艺简单。如以磷钨酸作为催化剂,在醇酸比为3.5:1、催化剂质量分数为1.5%、反应时间4h、反应温度125~135℃条件下,产率可达96.0%^[49]。

此外,还可用沸石分子筛作为酯化催化剂。如用硅铝比为50的HZSM-5分子筛催化乙酸和丁醇的酯化反应(醇酸比为1:1),转化率为93%。HY沸石用于己二酸二异辛酯的合成,具有很高的催化活性、选择性和重复使用性。当HY沸石的烘烤温度为500℃、反应温度122~130℃,n(2-乙基己醇):n(己二酸)=2:1和反应时间为4h时,己二酸二辛酯的产率可达97.89%^[50]。

不同类型的酯化反应所要求催化中心的酸强度是不同的,酸强度过弱,催化活性不够,而且可能更有利于醇脱水、醚化等副反应;酸强度过强,则容易引发裂解结焦等副反应使催化剂失活。一般来说,对于酯化反应中等强度的酸中心有较高的催化活性^[51]。

七、醚化反应

将烯烃转化为醚类产品可得到高价值的溶剂及高辛烷值汽油的调和组分,因此醚化工艺

及其催化剂越来越受到重视。

乙二醇醚具有独特的性能，因为分子中既有醚键又有不同的烷基，既可溶解有机物小分子、大分子、合成或天然的高分子物质，又可不同程度地与水或水溶性化学物互溶，因而被广泛用作溶剂、防冰剂、制动液、清洗剂和化学中间体等。

乙二醇醚的工业生产是以环氧乙烷和醇为原料经醚化反应而成。采用酸作催化剂时，可加快反应速度，降低反应温度和压力；但会腐蚀设备，酸催化剂从副反应生成的醚醛和缩醛生成液中分离困难。采用固体酸催化剂效果较理想。

如以磷钨酸作催化剂合成乙二醇乙醚^[52]。反应温度 50~70℃，压力 < 0.3MPa，反应时间 < 60min，搅拌速度 192r/min，加料比 $n(\text{EtOH}) : n(\text{EO}) = 4 : 1$ 。在此条件下，环氧乙烷转化率 38%，而反应乙醇平均含量为 60%，乙二醇乙醚产率 75%，副产物双醚在产物中分布 2%，乙二醇乙醚产率 75%。有工业应用前景。

以 ZW 固体酸为催化剂，催化甲醇和环氧乙烷醚化反应，也取得了较好的结果^[53]。ZW 固体酸是以 W 催化剂载体为母体，加入第二种金属盐 Z，经化学修饰改性处理制成。此反应采用的 ZW 固体酸，其质量组成：SiO₂ 68.3%、Al₂O₃ 11.2%、Fe₂O₃ 3.1%、MgO 3.5%、ZrO₂ 3.1%、SnO 0.3%。属氧化物撑柱的黏土，具有蒙脱石结构。活化温度 300~500℃，焙烧时间 45min。采用工业化间歇式反应器，最适宜操作条件为：加料比 $m(\text{MeOH}) : m(\text{EO})$ 为 5 : 4；ZW 催化剂的用量为甲醇平均质量的 1%~5%；醚化反应温度 65~75℃；压力 < 0.3MPa。在此条件下，环氧乙烷转化率 100%，未反应甲醇平均质量分数为 28.07%，乙二醇单甲醚在产物中平均质量分数为 49.88%，平均选择性 70.3%，副产物双醚等在产物中的质量分数仅为 1.73%，催化剂容易与产物分离，可重复使用。

甲基叔丁基醚 (MTBE) 是高辛烷值汽油的调和组分，有很高的经济价值。目前 MTBE 的生产普遍采用强酸性大孔阳离子树脂类催化剂。其异丁烯转化率高，MTBE 选择性好。但是树脂催化剂一旦表面积炭而失活就无法烧焦再生。因此，将酸性强、热稳定性好的分子筛作为催化剂已成为一种趋势。

八、氯化反应

用经离子交换的丝光沸石作催化剂，以甲醇和氨为原料生产甲基胺和二甲基胺的气相反应过程 (Nitto 过程)，副产物大大减少。在 320℃ 反应，二甲基胺的选择性约 65%，而三甲基胺的选择性小于 5%。这是由于择形分子筛限制了三甲基胺的生成。而且，与旧生产过程 (以氧化铝为催化剂) 相比，Nitto 过程在同样的反应装置上生产能力增加 40%~50%，节能 40%~50%；由于减少了蒸馏和再循环的装置，可以节省投资 30%~40%。通过适当的修饰丝光沸石分子筛，调变它的酸性、孔径和钝化外表面，可以改变产物的组成。

生产叔丁基胺 (TBA) 原用 Ritter 过程，即异丁烯和 HCN 反应生产胺和甲醛，再经皂化除去甲醛。但使用了剧毒的氢氰酸，产生大量的副产品和三废。生产每吨叔丁基胺耗费原料 4.5t，同时副产废物 3t。改用固体酸催化剂 Re-Y 分子筛使异丁烯和氨反应，叔丁基胺的选择性大于 90%。然而该催化剂有很快失活的缺点。BASF 开发了一种五元环分子筛 (pentasil)，选择性为 99%，寿命也达到了工业要求。1t 原料相应生产 1t 产品，基本上无三废。新的过程对环境友好，安全、干净，达到了“绿色化工”的要求。

九、硫化反应

硫醇 (包括伯、仲、叔硫醇) 是生产农用化学品、药物、润滑油、饲料添加剂、化妆品和气体香味剂等的中间原料。硫醇的生产是在催化剂作用下通过醇或烯烃和硫化氢反应进

行的。

从直链醇转化为伯醇的反应采用的催化剂为荷载在氧化铝或过渡金属氧化物上的碱性化合物，反应温度 300~400℃，压力 < 1 000kPa (10bar)，用过量的硫化氢，接触时间 5~35s。CH₃SH 的生产以碱性化合物掺杂的活性氧化铝为催化剂，甲醇和 H₂S 反应，甲醇转化率 100%，产物选择性约 90%。而正丙硫醇的生产以 K₂WO₄/Al₂O₃ 为催化剂，正丙醇转化率 100%，产物选择性仅 80%。正己硫醇有类似结果。

仲硫醇生产以异烯烃为原料，采用固体酸催化剂，如离子交换树脂或沸石分子筛。如环己硫醇的生产以离子交换树脂为催化剂，反应温度 210℃，压力 1 600kPa (16bar)，空速 0.09h⁻¹，选择性 95%~97%，烯烃转化率 92%，催化剂寿命大于 1 500h。为生产丁硫醇，原料用仲丁烯比正丁醇好。同样用离子交换树脂作催化剂，在 100℃ 和 1 500kPa (15bar) 下，2-丁硫醇选择性 70%，其他硫化物选择性 30%，仲丁烯转化率 70%。

叔硫醇的生产，如叔丁硫醇、叔辛硫醇、叔壬硫醇和叔十二硫醇的生产分别用异丁烯或丙烯为原料。叔十二硫醇的生产以丙烯为原料，离子交换树脂为催化剂，反应温度 60℃，压力 1 000kPa (10bar)，空速 0.3h⁻¹，选择性 100%，烯烃转化率 96%。类叔丁硫醇的情况类似，选择性 100%，烯烃转化率 98%。

十、固体碱催化剂和碱催化反应^[54]

固体碱催化剂可分为有机固体碱、有机无机复合固体碱，以及无机固体碱催化剂。通常有机固体碱主要是指端基为叔胺或叔膦基团的碱性树脂类固体碱，例如端基为三苯基膦的苯乙烯和对苯乙烯共聚物。有机固体碱的优点是碱强度均一，但是它的热稳定性不好，只适用于低温反应，且制备复杂，成本较高。有机无机复合固体碱主要为负载有机胺或季铵碱的分子筛，由于其活性位为有机碱，故不适于高温反应，且无法制备出强碱性固体碱。无机固体碱因其制备简单、碱强度分布范围宽、热稳定性好而成为固体碱发展的主要方向。无机固体碱主要包括金属氧化物、水合滑石类阴离子黏土和负载型固体碱。

某些固体碱催化反应列举如下。

2,6-二甲苯酚由酚和甲醇在 MgO 催化下发生甲基化反应生成。本来认为醇或烯烃和苯环发生烷基化是酸催化反应，而上述反应却是碱催化反应，由此对催化研究工作带来不小的冲击。

采用 MgO 催化剂 2,6-二甲苯酚的选择性达 90%，比用固体酸 SiO₂-Al₂O₃ 催化剂高 17%。这是由于苯酚在两者上的吸附态不同 (图 9-15)。IR 研究表明，苯酚均是以苯氧基离子的形式解离吸附在两者表面上。但对于酸性 SiO₂-Al₂O₃，苯环的 π 电子和固体表面作用，导致苯环和表面平行 (b)；而对碱性 MgO，苯环几乎垂直于固体表面，从而具有很高的邻位选择性 (a)。

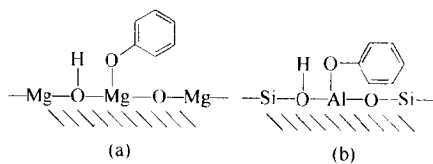
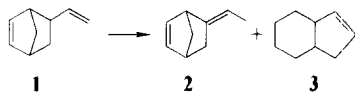


图 9-15 酚在 MgO/SiO₂-Al₂O₃ 表面上的吸附态

固体超碱对于烯烃双键异构化和芳烃支链烷基化反应有显著的催化活性。如下式的异构化反应：



化合物 [1] 热稳定性差, 倾向于生成 [3], 并且 [3] 很难与目标产物 [2] 分离。然而采用超强碱催化剂 $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5-乙烯基双环 [2,2,1] 庚烯-2 [1] 差不多完全异构化为 5-亚乙基双环 [2,2,1] 庚烯-2 [2]。在 30°C 下反应, [1] 的转化率为 99.7%, [2] 的选择性达 99.8%。[2] 的纯度已经很高, 在分出催化剂后不需要再提纯。

同样的超强碱催化剂已经成功地用于 2,3-二甲基-1-丁烯异构化为 2,3-二甲基-2-丁烯。在 20°C 下反应, 3 小时后达到平衡, 反应物和产物之比为 6/94。2,3-二甲基-2-丁烯是一种生产拟除虫菊酯的重要中间原料, 因而该反应有工业应用价值。

另一超强碱催化剂 $\text{K}/\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已用于异丙苯与乙烯的烷基化反应, 产物为 *t*-戊基苯。在 40°C 下反应, 异丙苯转化率和 *t*-戊基苯的选择性分别为 99.9% 和 99.6%。该反应过程已经工业化。

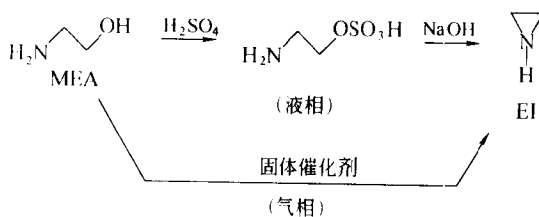
近年, 固体碱催化是十分活跃的研究领域, 不断发现新的有催化活性的固体碱, 如氮氧化物 (AlVO_mN_n 等), $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaX}+\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{CaA}+\text{K}_2\text{CO}_3$ 机械混合物, 稀土金属/ Al_2O_3 , 水合滑石类阴离子黏土, 杂化碱 (含氮化合物结合 MCM-41) 等。新的固体碱催化的工业过程也正在开发之中。

十一、酸碱双功能催化作用

固体表面的弱酸点和弱碱点同时协同作用显露出很高的催化活性和选择性, 以及有很长的寿命。这是由于酸点、碱点对使反应物分子具有适当的定向。目前酸碱双功能催化剂在工业上的应用正在迅速增加。

聚乙烯基环己烷是聚丙烯的重要添加剂。乙烯基环己烷可通过 1-环己基乙醇失水合成, 反应采用经 NaOH 处理的 ZrO_2 作催化剂, 转化率达 80%, 选择性为 90%, 经 3 000h 运转后未发现催化活性降低。 $\text{ZrO}_2\text{-NaOH}$ 经 400°C 焙烧后表面上的酸点 (Zr^{4+}) 和碱点 (O^{2-}) 的距离显然与 1-环己基乙醇的碱基 (C-OH) 和酸性端基的距离适配, 从而发挥酸碱双功能催化作用。

氮丙烷 (EI) 是重要的精细化工原料, 用于生产药物和各种别的胺类, 以及胺类功能高聚物, 用作纸张、织物的涂料。旧法生产氮丙烷以乙醇胺 (MEA) 为原料, 经硫酸催化 and 碱催化两步液相反应过程完成。旧过程收率低, 副产多, 1t 产物副产 4t 硫酸钠。新法用酸碱双功能催化剂 (Si-Ba-Cs-P-O), 催化剂的酸、碱强度分别弱于 $H_0 = +4.8$ 和 $H = 9.4$ 。新法是气相反应过程, 反应温度 410°C , 空速 $1\,500\text{h}^{-1}$, 乙醇胺转化率为 86%, 氮丙烷选择性为 81%。



芳香醛是生产药物、农用化学品和香料的重要中间原料。传统用卤化法生产, 效率低,

严重危害环境。改用酸碱双功能催化剂可使羧酸直接加氢，制备相应的醛。如用少量 Cr_2O_3 掺杂的 ZrO_2 作催化剂，苯甲酸加氢转化为苯甲醛，在 350°C 反应，转化率和选择性分别为 98% 和 96%。新的过程对环境友好，且可节省投资 20%~30%。

酸碱双功能催化剂的弱酸和弱碱中心较少生成副产物，不会由于积炭导致失活，因而有广阔的工业应用前景。 ZrO_2 和少量 NaOH 、 Cr_2O_3 掺杂的 ZrO_2 具有弱酸和弱碱中心，属于酸碱双功能催化剂。高硅沸石在一定程度上也具有弱酸和弱碱中心，也可以看作双功能催化剂。酶几乎是中性的，但同时具有弱酸和弱碱中心，从简单酸碱催化观点，也是双功能催化剂。

第五节 不对称催化反应

一、不对称催化反应^[55,58]

人们早已发现两个分子结构互为镜像的对映异构体，它们的生理作用是不同的。此外，处在凝聚态或晶态时的光学纯对映异构体分子具有独特的性质，如非线性光学性质或铁电性质等，与其外消旋混合物的性质是完全不同的。因此近年不对称催化反应也用来制备具有上述性质的新型材料，如用于制备在医药、香料、农药、食品添加剂中具有光学活性的对映异构体化合物。

据 1990 年的统计，全世界共销售 1 850 种药物，其中天然和半合成的药物占 523 种，合成药物占 1 327 种。在天然和半合成的药物中，无手性的有 6 种，手性的有 517 种，其中以单一对映异构体出售的占绝大多数（509 种）；在合成药物中，无手性的占 799 种，手性的占 528 种，90%（467 种）是以消旋体形式出售的。但在 2000 年的世界市场上，单一对映体型的药物销售额已达到 1 230 亿美元。

关于不对称催化反应的研究、开发应用时间虽然不长，但在基础理论和实际应用方面都进展很快，为此，获得了 2001 年诺贝尔化学奖。目前，对某些反应不对称产品的光学收率已经超过 90%。不对称催化反应的应用领域还将不断扩大。

对于不对称催化反应主要的兴趣在于 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 基团的选择还原、 $\text{C}=\text{C}$ 键的选择氧化和各种能够创造不对称碳中心的 $\text{C}-\text{C}$ 键的形成。但是目前最成功的不对称催化体系是 $\text{C}=\text{O}$ 功能团的加氢和 $\text{C}=\text{C}$ 双键的环氧化。

制备不对称对映异构体精细化学品及其中间物主要采用液相反应，间隙式进行，目前批量都较小。所用的催化剂以可溶性的或高度分散的细粉为主。从工艺上说，多相催化优于均相催化，因为它易于处理和分离。但固体催化剂难以在分子水平上设计和解释。

不对称催化反应的指标之一是对映选择性或称对映体过量（Enantiomeric Excess），简记为 e. e.。定义如下：

$$\text{e. e.} = \text{oy}(\%) = 100 \frac{[\text{R}] - [\text{S}]}{[\text{R}] + [\text{S}]}$$

oy 称为光学收率，R、S 分别代表互为镜像的左旋、右旋两种对映异构体。

对映异构体选择性是一种动力学现象。在一个没有手性中心的环境里，分子结构互为镜像的两种对映异构体形成的可能性是相同的。在有手性中心的环境下，两个空间构型不同的

过渡态的活化能的差异将导致优先选择生成某一种对映异构体。过渡态活化能的差异来源于手性试剂和底物（反应物）的相互作用。在 25℃，活化能相差 6kJ/mol 和 12kJ/mol，对映选择性分别为 80%（90%：10%）和 98%（99%：1%）。

用于不对称催化的对映异构体选择催化剂（手性分子催化剂），应当具有控制不同底物的活化和控制反应产物的功能。通常假定催化剂和被吸附的底物以及被吸附的手性助剂（修饰剂）的相互作用，导致控制活化过程。实验表明，能够转化为有光学活性对映异构体的底物都具有能和催化剂手性活性中心相互作用的功能基团。

二、催化剂^[59]

手性分子催化剂与一般催化剂的不同在于，不但要保证较高的产率，还要使产物有较高的光学纯度。在 20 世纪 70 年代早期，酶作为不对称催化剂一直占据主要地位。经过多年的研究，现在已知的不对称催化剂除酶外还有不对称金属络合物、生物碱等。

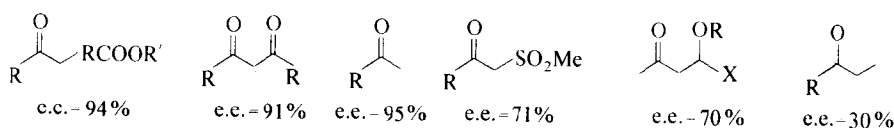
手性催化剂由活性的金属中心和手性配体构成。金属中心决定催化剂的反应活性，用催化剂的周转数（TON）表示一个催化剂分子能催化多少底物分子，由周转频率（TOF）表示催化剂的反应速度。手性配体则控制立体化学，即对映体选择性。

不对称金属配合物催化剂有如下优点：①反应收率较高，所以只要保证高的立体选择性，就能获得理想的催化剂；②金属能催化的反应较多，将不同的金属与配体相互组合，可得到种类繁多的配合物催化剂，适用范围较广；③在不影响催化能力的前提下，金属配合物催化剂可固定于高聚物载体上，为其回收和利用提供了方便。

不对称金属配合物催化剂可用 $L_n(M)$ 表示。L 代表不对称配体， n 指配体个数，M 代表中心金属离子，主要是过渡金属离子。每一种离子往往只适于一种或几种反应。优良的配体应具备以下条件：①底物不对称中心形成时不对称配体应结合在中心离子上，而不造成溶剂效应；②催化剂活性不应因不对称配体的引入而有所降低；③配体结构应易于进行化学修饰，可用于合成不同的产物。对于不同的催化反应、不同的金属离子，必须选择适当的配体。

（一）酒石酸修饰的 Ni 加氢催化剂

酒石酸修饰的 Ni 加氢催化剂是目前研究最充分的对映异构体选择催化剂。它对下列各种底物不对称加氢有很高的对映体选择性。



系统的研究表明，酒石酸分子中两个羧基和至少有一个羟基起重要的修饰作用（图 9-16）。

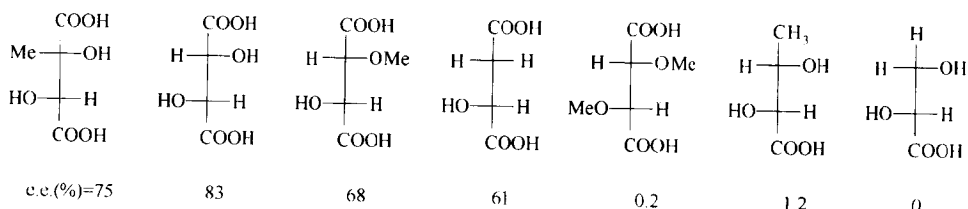


图 9-16 酒石酸分子各种构型

1. 催化剂的制备

在用来修饰的各种 Ni 催化剂中以骨架 Ni 最好, Ni 粉或固载的 Ni 催化剂也适用。

骨架 Ni 催化剂的原料为金属合金粉。先将金属镍和铝或硅按一定比例熔融制成脆性合金, 再粉碎成具有一定粒度范围的粉末。然后用氢氧化钠溶液与合金粉反应, 使不需要的铝(或硅)从合金粉中成铝盐的形式除去, 即得到具有骨架结构的骨架 Ni 催化剂。

2. 催化剂的结构

很难表征和控制骨架 Ni 催化剂的结构, 对催化剂修饰的腐蚀作用可能强烈地改变催化剂的表面性质。对于荷载的 Ni 催化剂, Ni 的分散度很大程度地影响对映选择性。Ni 的粒子大小最佳值为 10~20nm。

3. 影响催化剂性能的因素

催化剂修饰时 pH 值、温度、时间等因素强烈地影响对映选择性。通常反应温度在 60~100℃, 氢压 8 000~10 000kPa (80~100bar)。溶剂影响对映选择性, 有如下顺序: 正烷醇>丙酸甲酯~乙酸乙酯>>THF>>甲苯~乙腈。半极性的质子溶剂, 特别是丙酸甲酯有很高的对映选择性。加入弱酸增加对映选择性。特别是在甲基丙酮加氢反应中加入特戊酸是必要的。而加入水则是不好的。

如果用 NaBr 等无机盐进行复合修饰, 不仅提高了对映体选择性 (10%~30%), 而且改进了反应的再现性。这是由于 NaBr 并不吸附残存在镍上的修饰剂, 而却能使无区别性的活性点中毒失活。表 9-5 是用酒石酸-溴化钠复合修饰剂进行不对称修饰的骨架 Ni 催化剂对各种双烯酮和酮酯类不对称氢化反应的光学活性体-酮醇的收率, 反应温度 100℃, 氢压 10MPa (100kgf/cm²), 单位不对称源 (酒石酸) 使光学活性光学收率增大 1 000 倍 (摩尔) 以上。把上述不对称修饰的骨架 Ni 催化剂载于硅树脂上或者用有机胺处理以增加催化剂的稳定性, 这样就可以反复使用保持性能不变, 而且反应后催化剂也容易分离。

表 9-5 用酒石酸-NaBr 复合修饰的骨架 Ni 催化剂进行双烯酮和酮酯类不对称氢化反应

底物	生成的醇类	对映选择性/%
CH ₃ CO(CH ₂) ₃ CH ₃	(S)-CH ₃ CH(OH)(CH ₂) ₃ CH ₃	9
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	(R)-CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	8
CH ₃ COCH ₂ COOCH ₃	(R)-CH ₃ CH(OH)CH ₂ COOCH ₃	83
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	(R)-CH ₃ CH(OH)CH ₂ COCH ₃	74

4. 反应机理

通常认为在最优化条件下, 在 Ni 催化剂表面上发生腐蚀性的修饰作用, 酒石酸分子通过两个羧基与 Ni 原子形成化学键。当用有机溶剂进行加氢时, 被吸附的酒石酸分子并不离开催化剂表面。但关于不对称催化活性中心的认识存在分歧。Sachtler 提议被吸附的酒石酸镍是手性活化中心; 而日本和俄罗斯学者认为活性中心是直接吸附在 Ni 表面修饰点上的酒石酸分子。

有些学者依据经典的 Langmuir-Hinshelwood 机理, 提议在 Ni 催化剂表面活化的氢和被吸附的底物的反应分步进行。在催化剂表面上的酒石酸分子通过氢键控制被吸附的 β 酮酸的定向, 从而认为对映异构体的差别在于酮酸吸附的一步, 而不是加氢一步。但是这个假定还缺乏结构方面的实验根据。

Sachtler 提议“双点”机理: 在催化剂表面底物和二聚酒石酸镍配位键合, H₂ 在 Ni 表

面解离为 H 原子后移动到底物上。

(二) 奎哪生物碱修饰铂系加氢催化剂

奎哪生物碱修饰铂、钯加氢催化剂已经成功地用于不对称催化加氢。所用的各种底物见图 9-17。

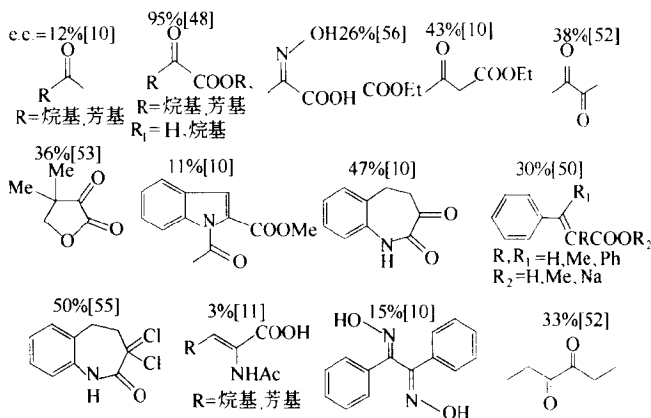


图 9-17 不对称催化加氢所用各种底物

奎哪生物碱修饰铂加氢催化剂对于 α -酮酸和它的衍生物加氢有很高的光学收率，对于丙酮酸甲酯和丙酮酸乙酯加氢在最优条件下对映选择性达 95%。但对其他 α -酮酸体系加氢的光学收率仍较低。

奎哪生物碱修饰铂系加氢催化剂所用的金属除了 Pt 外，还有 Pd、Rh、Ir。但 Ru、Ni 效果不好。载体可以是氧化铝、氧化硅和活性炭，也有采用沸石分子筛的。修饰剂最好的是辛可尼定 (Cinchonidine) 及其结构相似的辛可宁 (Cinchonine)，见图 9-18。此外，10, 11-二氢化辛可尼定 (10, 11-dihydrocinchonidine) 和 10, 11-二氢化-氧-甲基-辛可尼定 (10, 11-dihydro-O-cinchonidine) 也有很好的对映选择性。

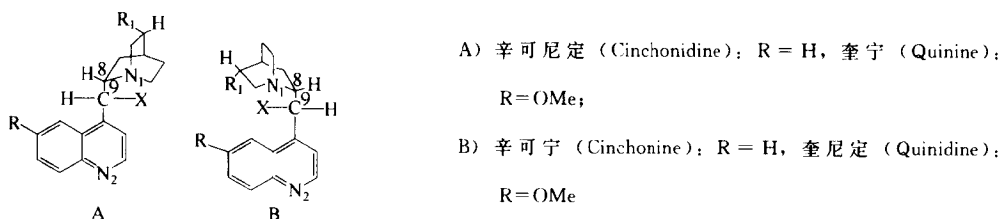


图 9-18 奎哪生物碱修饰剂

生物碱修饰的催化剂可如下制备：将金属催化剂加进溶有生物碱的溶液里，搅拌，随后沉降分离。也可以将生物碱加到反应混合物中原位修饰。两种方法并用可得到最高光学收率。反应通常在室温或稍高温度下进行，氢压为 1~10MPa。

1. 影响催化性能的重要因素

(1) 修饰剂 奎哪生物碱修饰剂有三个功能部分：①氮萘环，它通过 π 键与 Pt 表面键合；②不对称区，包括 C₉、C₈，它决定产物的手征性；③亲核的奎宁环的 N₁，它直接和底物作用。在 R₁ 上的双键在反应条件下较易加氢，但对于对映选择性没有太大的影响。

图 9-19 表明修饰剂 (辛可宁定) 对丙酮酸乙酯在 Pt/Al₂O₃ 上催化加氢的影响，不仅提

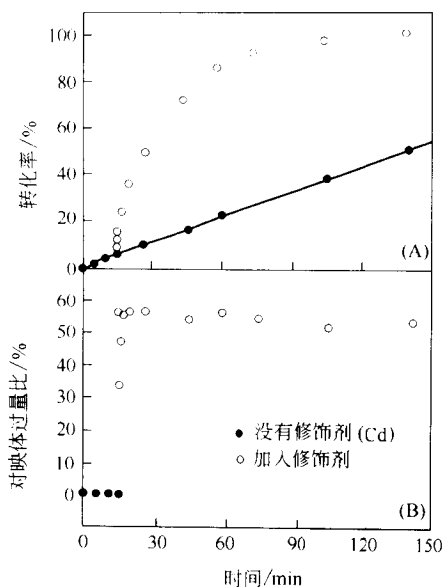


图 9-19 丙酮酸乙酯不对称催化加氢反应
(催化剂: Pt/Al₂O₃)

高了对映选择性,也增大了反应速度。而且非常少量的手性修饰剂就足以引发不对称催化效应。最佳的修饰剂浓度依赖于修饰剂、溶剂和底物的类型。

有人认为修饰剂使加氢速度的增大,主要是由于生成半加氢状态的中间物 $[\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_3]$,它与奎宁环上的 N_1 形成氢键而得到稳定。修饰剂的结构影响对映选择性,改变修饰剂分子 C_8 、 C_9 的绝对构型将引起产物手性的变化。在用辛可宁定修饰的 Pt 催化剂上使丙酮酸乙酯加氢时,若在反应溶液中加入辛可宁,则对映选择性从倾向 (R) 转为倾向 (S)-乳酸乙酯。这是由于辛可宁定置换了在 Pt 表面上多余的辛可宁。另外在流动反应器上的实验表明,修饰剂与 Pt 催化剂之间存在动态平衡。

修饰剂的结构对对映体选择性有很大影响:

①如果 N_1 烷基化,则光学诱导完全消失,但若是质子化则增强对映选择性;②改变 C_9 上的取代基

X 通常导致降低光学收率,但 (R)-乳酸乙酯却大量形成,为了达到高的对映体选择性, X 上的取代基应当是 OH 或 OCH_3 ;③奎宁环的加氢将导致对映体选择性降低,在标准反应条件下有时奎宁环也能加氢,但当有足够的修饰剂和未还原的奎宁环存在时,奎宁环的加氢的影响可以忽略;④ R_1 对光学收率影响很小,因为辛可宁定的双键很易加氢,以致很难测定它对光学诱导的影响。

(2) 金属的分散度 催化剂的性能很大程度上取决于 Pt 在载体表面的分散度。如果分散度变化在 4%~50% 区间, Pt 微粒的平均大小约为 24~2nm。光学收率强烈依赖于金属粒子的大小,说明反应的结构灵敏性。仅当 Pt 粒子大小为 3~4nm 的催化剂才有最高的光学收率。辛可宁定的芳香环吸附在 L 型的 Pt 表面,大约覆盖 15 个 Pt 原子。对于面心结构的晶体微粒,在它的大小约 4nm 时,具有特定配位数和对称性的表面原子的数目变化最大。但是对于荷载的金属粒子,由于金属-载体的相互作用引起的各向异性导致上述性能的巨大改变。

(3) 催化剂表面的金属粒子 不仅 Pt 粒子的大小,它的形貌以及表面污染物也都影响对映体选择性。表面沾污通常来自 Pt 的前驱物和所用的还原剂。具有相对较平的、高指标晶面的、能选择定向的 Pt 粒子比和载体接触较差的球状粒子有更高的光学收率。Pt 粒子的形貌取决于制备和还原的方法。

此外,催化剂的织构,特别是孔径分布也影响催化性能。

若 Pt 的表面为烷基锡的物种阻塞,加氢速度将大为降低,但对映体选择性仅受到微弱影响。(Sn:Pt) 覆盖度达到 6%,就足以完全失去加氢活性,这一事实表明 α -酮酸不对称加氢要求较大的 Pt 原子簇。

辛可宁定修饰 Pt 催化剂的活性和选择性基本上取决于浸渍载体所用的 Pt 盐和还原操作。当以 5% H_2PtCl_6 浸渍 Al_2O_3 ,用 $\text{Na}(\text{HCOO})$ 、 $\text{K}(\text{HCOO})$ 或 CH_2O 的水溶液还原时,

所得的催化剂的对映选择性最高。

(4) 反应条件 对丙酮酸乙酯加氢的研究表明，溶剂对对映选择性和反应速度都有很大的影响。溶剂极性增大反应活性和选择性都减小。最好是用非极性溶剂。醇和酸也有较高的光学收率，但它们和底物或修饰剂可能发生作用。

反应温度从室温到 50℃ 都适用。采用更高的温度，对映体选择性大为下降。加氢压力以 1MPa 为宜。但高压 (7MPa) 有利于加速反应，对映选择性也微弱增大。

2. 反应动力学

丙酮酸乙酯和丙酮酸甲酯在奎哪修饰的 Pt 催化剂上不对称加氢的反应机理如图 9-20。总反应可以区分为两支：一支在修饰过的催化剂表面发生不对称催化反应，其 R-对映异构体选择性为 s ， $\{s = [R]/([R]+[S])\}$ ；另一支在未经修饰的表面发生的反应导致内消旋混合物 ($[R]:[S]=1$) 的生成。奎哪修饰剂分子在 Pt 表面上可逆吸附产生手征活性中心。实验表明，用二羟基辛可宁定修饰的 Pt/Al₂O₃ 催化剂，在 20℃ 和 10MPa 条件下，丙酮酸乙酯不对称加氢的反应速度是很快的，转化频率 (TOF) 达 50s⁻¹。

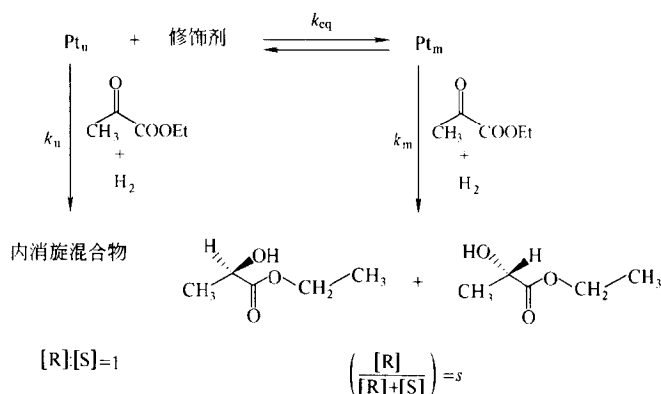


图 9-20 丙酮酸乙酯和丙酮酸甲酯不对称加氢的反应机理 (催化剂: 奎哪/Pt)

3. 催化剂作用模型

目前已经提出了两个反应模型：模板模型 (Template Model) 和相互作用模型 (Interaction Model)。模板模型认为，载体 Pt 催化剂的表面吸附 L 状的奎哪生物碱分子后，由于形成一个有序的、不紧密的排列，留下裸露的 Pt 原子簇作为活性中心，丙酮酸甲酯吸附在其上产生结构选择性。相互作用模型认为，底物和修饰剂 1 对 1 的相互作用对于不对称催化反应是关键性的。它和模板模型的主要区别在于，对修饰剂在 Pt 表面吸附状况以及底物和修饰剂形成的加成物的构型观点不同。

除了上述的模型以外，量子力学和分子力学的计算都对不对称催化反应机理提供有益的启示，但是在分子水平上完全理解对映异构体选择催化体系远未达到。许多重要的方面，如修饰剂吸附的方式和吸附分子的构型、在金属表面上修饰剂和底物以及溶剂分子的相互作用、氢转移的机理等都还有待深入研究。

4. 新近进展

近年用于 Pt 催化剂体系的修饰剂有了新的进展。一方面是简化奎哪生物碱的分子结构，尽量保留具有修饰功能的基团部分。某些新的修饰剂的分子结构如图 9-21，经它们修饰的 Pt/Al₂O₃ 催化剂用于丙酮酸乙酯和丙酮酸甲酯不对称加氢反应的对映选择性也在图内列出。

另一方面，将奎哪生物碱的衍生物通过接枝的方法与适当的载体键合，如将阴离子 Pt 和 Ru 羰基簇锚合在 20% 交联的聚苯乙烯树脂和五元季奎哪生物碱功能化衍生物上。它是各种酮酸的不对称加氢反应的活性催化剂，也有较高的光学选择性。但反应温度较高（80℃），且不能重复使用。由于奎宁环上的 N 经季胺化后会损失对映体选择性，这结果出乎意外。因而，可能预示是另一种模式的不对称催化反应。

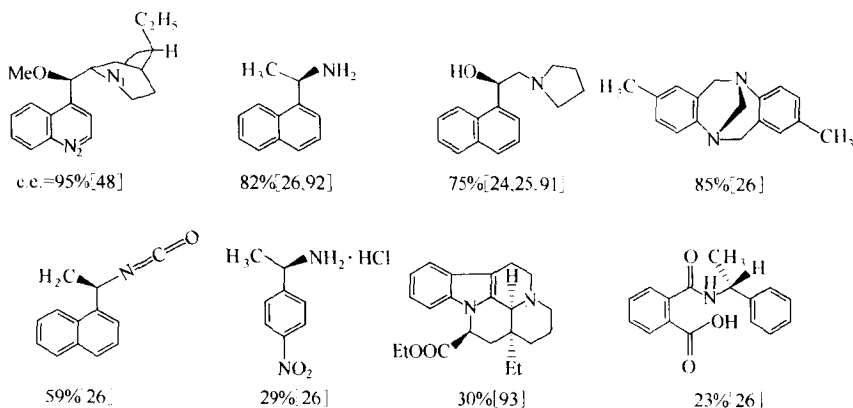


图 9-21 用于不对称催化加氢反应新的金属修饰剂

(三) 手性膦配合物催化剂^[60]

手性膦配体能和多种金属离子形成卓越的配合物催化剂，用于加氢反应光学收率可达 95%~100%。另一方面，膦化学已分支为一门系统的学科，为各种膦配体的合成提供了方便。因此，目前影响最大和使用最广的是手性膦配合物催化剂。

影响对映选择性的主要因素是中心金属的种类、配合物和配位体的结构、反应条件等，其中以配位体结构最为重要。图 9-22 列出了最近开发的光学活性膦配位体。P-C^{*} 配位体一般比 P^{*} 型配位体容易合成，而且对映体选择性也不差，所以开发的品种最多。P-X-C^{*} 型配位体不太稳定，应用范围受到限制，但容易合成，在经济上有吸引力。

用手性膦配位的铑络合物催化剂对 α -乙酰氨基丙烯酸衍生物进行不对称氢化反应，可合成出高光学收率的丙氨酸、苯基丙氨酸、二羟基苯丙氨酸等氨基酸（表 9-6）。所用不对称催化剂量不到 2%（摩尔分数），底物/催化剂约为 15 000mol/mol，反应仍然很易进行，所以很有实用价值。

表 9-6 (Z)- α -Z 酰胺桂皮酸的不对称氢化反应

膦配位体	(R)-CAMP	(R,R)-DIOP	(R,R)-DIPAMP	Chirapos	BPPFA	BPPM	C ₄ DIOP
光学收率	88%	83%	95%	95%	93%	91%	87%

三、工业应用实例

昆虫性激素的几个异构体的多步合成最初用酒石酸-溴化钠-骨架镍催化剂，以 2-甲基-3-氧基丁酸甲酯不对称加氢的方法制备。对映体选择性较差。最近，用同样催化剂使乙酰乙酸不对称加氢，光学收率达 83%。

酒石酸-溴化钠-骨架镍催化剂也用于生产具有生理活性的 C₁₀~C₁₈ 3-羟基酸，以相应的酮酸为原料时光学收率达 83%~87%，随后经再结晶，收率增加到 >99%。

(R,R)-酒石酸-溴化钠修饰的骨架镍是 3-酮基-十四酸甲酯加氢的高效催化剂。产物是

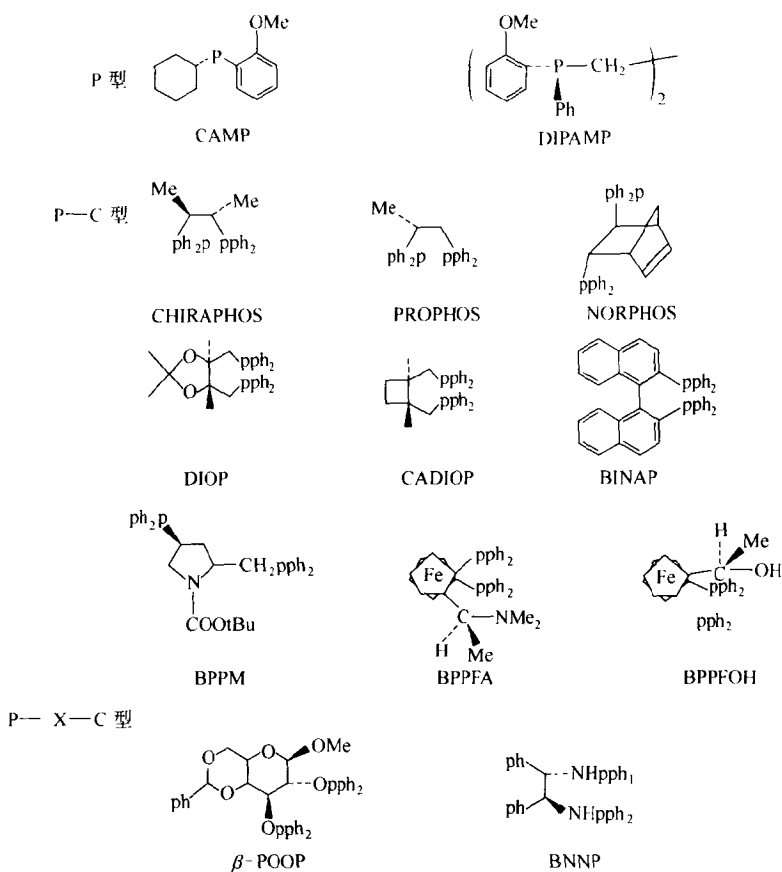


图 9-22 不对称膦配位络合物催化剂

四羟基氢化胰酶，一种胰脂肪酶抑制剂，化学收率 100%，其中光学收率为 90%~92%。

奎哪修饰的 Pt 和 Pd 催化剂还用来合成 (R)-2-羟基-4-苯基丁酸甲酯和 α -氯代苯氮杂蒽酮 (α -chlorobenzazepinone)，它们都是制备血管扩张转化酶 (benazepril) 的中间原料。2-酮基-4-苯基丁酸甲酯加氢反应化学收率 >98%，光学收率 79%~92%。

孟山都公司用不对称膦配位的铑络合物催化剂从脱氢氨基酸不对称加氢合成 L-DOPA (治疗帕金森氏病的药物)，见图 9-23。

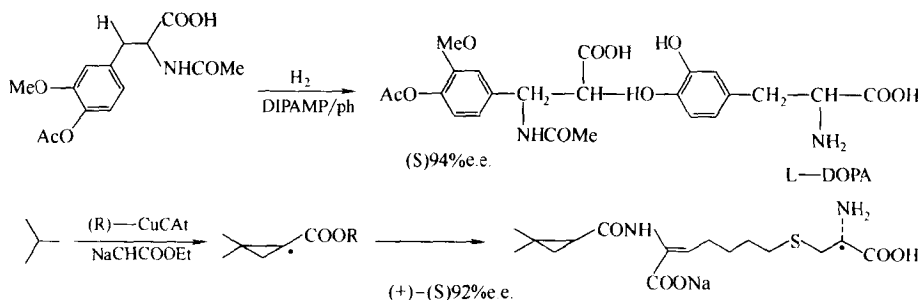


图 9-23 脱氢氨基酸不对称加氢合成 L-DOPA

住友化学公司也将手性膦配合物催化剂用于异丁烯不对称环丙烷化反应，合成 2,2-甲

基环丙酸酯（脱氢肽酶抑制剂母体），见图 9-24。手性铜配合物不对称环丙烷化反应已用于合成菊酸，其 S-构型用于合成二氯菊酸。两种产物都是合成剂拟除菊酯的前体。此外，通过不对称环丙烷化反应还合成了像菊酸酯和 cilastatin 等重要的药物中间体。

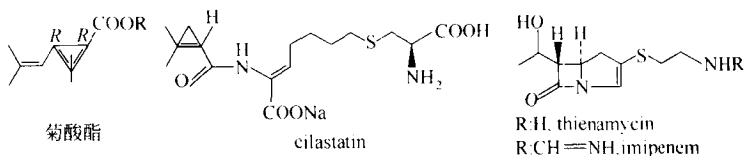
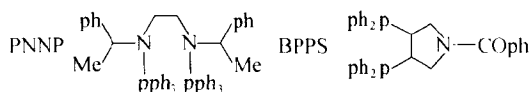
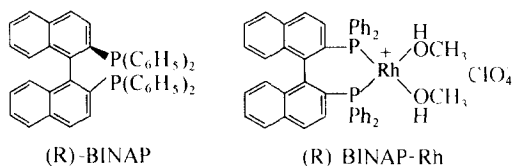


图 9-24 不对称环丙烷化反应的药物合成举例

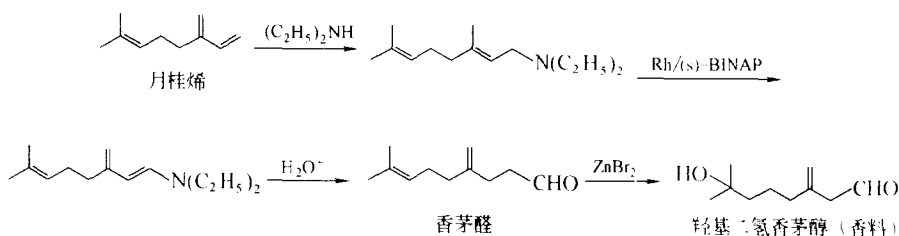
乙酰胺基桂皮酸不对称氢化制备苯基丙氨酸 (L-PHAL) 将要取代生化法，在工业上得到应用。苯基丙氨酸是合成甜味剂的原料。若用容易合成的 PNNP 膦配体，氢化反应的光学收率达 88.3%，底物对催化剂的摩尔比达 15 000 倍，而且产品经简单处理后，光学纯度达 99%。若用稳定性较好的 BPPS 配位体，氢化反应的光学收率高达 99%，底物对催化剂的摩尔比达 10 000 倍。



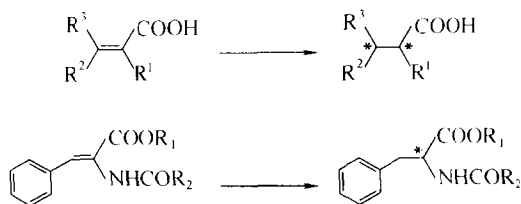
以 Ru(II)/BINAP 二羧酸盐配合物为催化剂，不对称加氢取代芳基酸可合成消炎药 (S) 萘普生 (Naproxen)，对映体选择性高达 97% e. e.，此法还可用于合成 γ 或 δ -内酯。这种催化剂用于烯丙醇的不对称加氢也很有效，由香叶醇或橙叶醇可合成 (R) 或 (S)-香茅醇，反应物与催化剂的摩尔比达 50 000 : 1，而高香叶醇不对称加氢可用于立体选择性合成维生素 E 和 K。



此外，将 $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2] \text{ClO}_4$ 配合物催化烯烃异构化用于合成 (一) 薄荷醇的关键一步。其中间产物香茅醇可用于合成具有铃兰香味的羟基二氢香茅醇，以及维生素 E 的支链。



此外，用钌代替铑，BINAP-Ru 催化 C=C 键的不对称氢化反应也极为成功。



上列反应还成功地用于合成一些药物和药物中间体的制备。如萘普生、维生素 E、吗啡、碳青霉素中间体等。

第六节 两相（水/有机相）催化

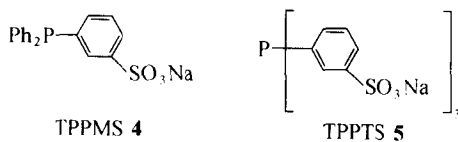
两相（水/有机相）催化是均相催化的一个特殊情况。均相络合催化实际应用中的一个核心问题是过渡金属催化剂的分离和循环使用。解决该问题的办法大致分为两类：一是将催化剂固载化，但固载化催化剂难以解决活性组分脱落和流失问题；二是采用水溶性膦配体，将均相催化剂动态“承载”在与产物互不相溶的水相而实现的水/有机两相催化。两相催化体系保留了均相催化反应条件温和、通过配体剪裁来控制活性和选择性等特点，同时又具备多相催化产物和催化剂易于分离的优越性，在催化反应中呈现出广泛的适用性^[61]。

1984 年，以水溶性膦配体三间磺酸基三苯基膦钠盐（TPPTS）和铑的 Wilkison 型配合物 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ 为催化剂的丙烯两相氢甲酰化反应技术，在德国鲁尔化学公司（Ruhchemie）获得应用，已建有两套年产 30 万吨的正丁醛工业装置（简称为 RCH/RP）。20 世纪 90 年代以来，水溶性膦配体和两相催化的研究工作进展很快。在新的水溶性膦配体不断合成的同时，水/有机两相体系的应用范围也日益扩展，在石油化工和精细化工中发挥重要作用^[62,63]。

一、两相（水/有机相）催化体系

（一）两相（水/有机相）催化原理

通过向有机磷分子引入亲水的强极性功能团，如磺酸基、羧基、季铵盐、羟基和聚氧乙烯醚链等，从而合成各种类型的水溶性膦配体。磺酸基取代三苯基膦 TPPMS [4] 和 TPPTS [5]，因合成方法简单、催化性能良好而在各类反应中广泛使用。



水/有机两相催化是通过水溶性膦配体实现的。由水溶性膦配体和过渡金属配位生成的水溶性催化剂在催化有机合成反应完成之后，催化剂和产物分别居于水/有机两相，很大程度上简化了贵金属催化剂的分离回收步骤。该过程的基本原理如图 9-25 所示。通常认为，在一个水/有机两相共存的体系中，催化反应主要在水相或两相界面进行，具体取决于底物在水相的溶解性能。

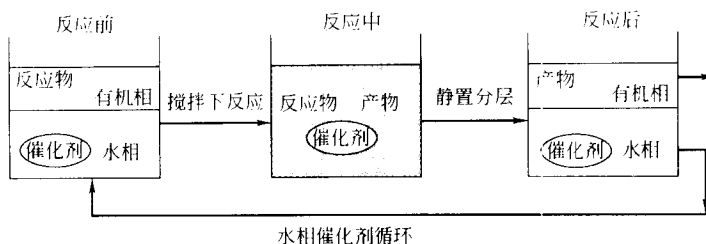


图 9-25 两相（水/有机相）催化原理示意图

(二) 铑/膦系催化剂

1. 用于烯烃的氢甲酰化反应的催化剂

烯烃的氢甲酰化反应在石油化工和精细化工中占有重要地位。在其 60 年生产历史中，先后有五代催化剂获得工业应用，从第一代催化剂 $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ 发展到了最新的水/有机两相体系下操作的水溶性催化剂 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ 。最近有关烯烃氢甲酰化催化剂的研究主要集中在通过改变水溶性膦配体的空间效应和电子效应来调变其催化性能，获得了一些高活性、高选择性、低磷铑比 (P/Rh) 的新型催化剂。

丙烯两相氢甲酰连续化反应中，含有 3~6 个磺酸基的水溶性膦配体的 Rh 催化剂体系 Rh/BISBIS、Rh/NORBOS、Rh/BINAS，比已工业化的 Rh/TPPTS 体系显示出更佳的催化性能 (表 9-7)。在 P/Rh 值大为降低的同时，催化剂的周转频率 TOF (turn-over frequency)、选择性和生产率均有大幅度的提高。Rh/BINAS 体系的周转频率高达 178.5 h^{-1} 。

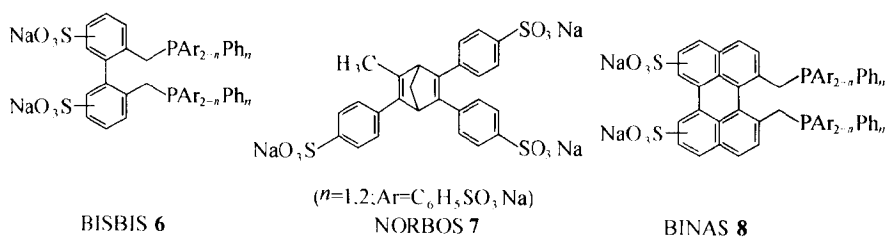


表 9-7 水溶性铑/膦催化剂的两相丙烯氢甲酰化反应性能对比

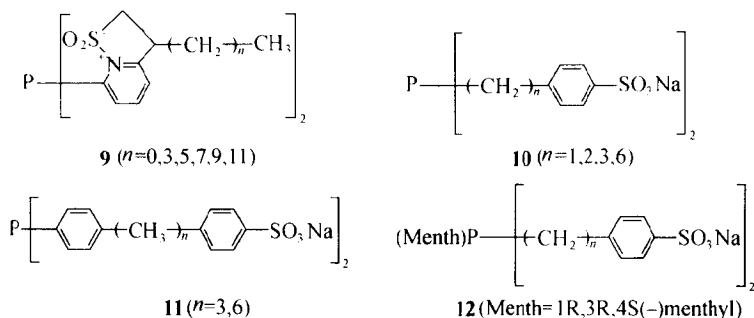
催化剂	P/Rh	周转频率(TOF)	选择性(<i>n</i> : <i>i</i>)	生产率(<i>P</i>)
Rh/TPPTS	80	15.0	54/6	0.20
Rh/BISBIS	6.7	97.7	57/3	1.26
Rh/NORBOS	13.5	117.7	81/19	0.37
Rh/BINAS	6.8	178.5	58/2	1.02

注：周转频率(TOF) = $\text{mol}_{\text{醇}} / (\text{mol}_{\text{Rh}} \cdot \text{h})$ ；*P* = $\text{mol}_{\text{醇}} / (\text{mol}_{\text{催化剂}} \cdot \text{h})$ 。

膦配体的空间结构对反应的选择性有显著影响。BINAS 和 BISBIS 由于是双齿配体而存在螯合效应，有利于正构醛的生成，其丁醛正构率分别高达 98% 和 97%；而对于单膦配体 NORBOS，其丁醛正构率仅为 81%。

对于一类兼有磺酸基和季铵基的两性膦配体 [9]，这些功能团的存在，使该配体具有水溶性的同时又表现出表面活性剂的相转移功能，改善了两相的界面性质，提高

了催化活性。Rh/6 配合物对 1-十四碳烯的两相氢甲酰化反应，最佳醛收率可达 79%，产品正异比为 4.0。



还有一类被称为表面活性磷的水溶性配体 [10~12]，具有一定长度的直链烷基。烷基的引入增加了水溶性磷配体的相转移能力，从而促进了烯烃在水/有机两相间的传质。就磷配体 [9] 而言，随着烷基链长 n 的增加，Rh/7 催化剂体系对 1-丁烯的氢甲酰化反应活性逐渐提高。

2. 用于不对称加氢反应的水溶性手性磷催化剂

水/有机两相体系中的不对称加氢反应由于水相的引入，使反应条件趋于温和，简化了贵金属和水溶性手性磷的分离回收。为了获得理想的光学选择性，水溶性手性磷往往要设计成整合的双齿配体。如 [13~21]，其金属配合物对不同底物 [a~f] 的不对称催化加氢性能列于表 9-8。

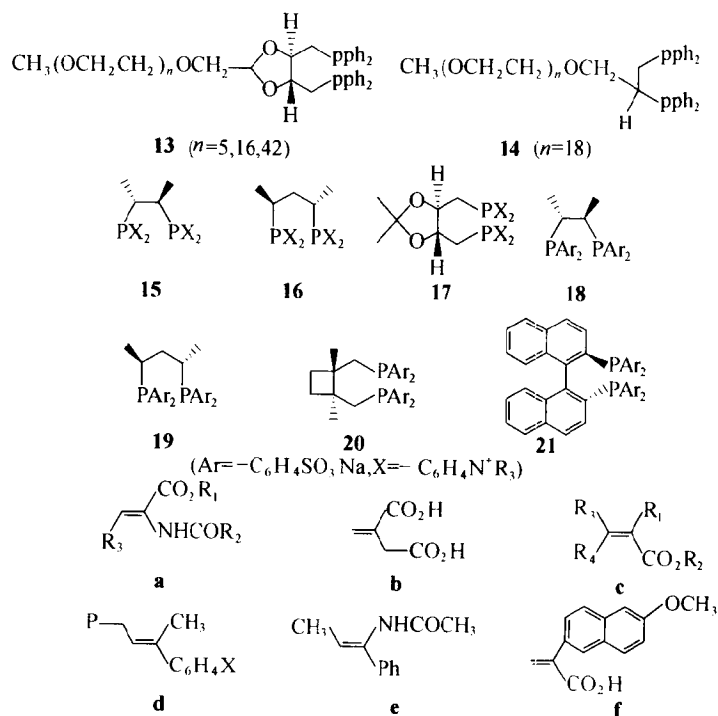


表 9-8 水/有机两相体系中的不对称加氢反应

催 化 剂	前手性底物	S/C	e. e. %
Rh 10	a, b	100	9~69(R/S)
Rh 11	a, b	50	7~60(R/S)
Rh 12	a	100	58~94(R)
Rh 13	a	100	40~95(R)
Rh 14	a	100	8~57(S)
Rh 15	a, c	25~100	20~88(R)
Rh 16	a~e	50~100	2~96(R)
Rh 17	a~c, e	25~100	5~44(R/S)
Rh(Ru)/18	a, b, f	15~50	73~96(R/S)

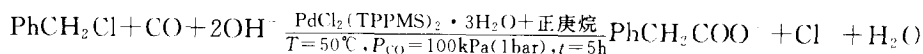
注: S/C = mol(底物) / mol(催化剂)。

和均相体系相比较, 水/有机两相体系中不对称加氢反应的光学选择性往往要差一些, 这是由于在不对称加氢反应过程中, 前手性底物和手性催化剂配位生成一对非对映异构体, 这对非对映异构体和 H₂ 的不可逆氧化加成反应速率的差异决定了加氢反应的光学选择性。与有机溶剂相比, 水的溶剂化效应使非对映异构氧化的加成产物之间的能量差变小, 因此导致反应的光学收率有所下降。

水/有机两相体系中进行的不对称加氢反应通常采用铑催化剂, 但近来发现钌催化剂也有良好的催化性能。

(三) 钌/膦系催化剂

水/有机两相催化的第一个例子是苄基氯化物羰基化, 使用水溶性膦配体-磺酸基取代三苯基膦 TPPMS 和 PdCl₂ 溶液, 也就是用 PdCl₂(TPPMS)₂ · 3H₂O 作为催化剂, 反应如下:

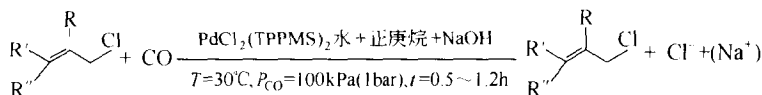


反应条件温和, 收率很高 (89%)。用不同的溶剂或配体, 则收率不同 (见表 9-9)。

表 9-9 水/有机两相体系中的苄基氯化物羰基化反应

底 物	催 化 剂	配位体	溶剂	选择性/%	收率/%
苄基氯化物	PdCl ₂ (TPPMS) ₂	无	庚烷	90	89
苄基氯化物	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	无	庚烷	13	2.3
苄基氯化物	PdCl ₂ (TPPMS) ₂	无	苯	96	93
苄基氯化物	PdCl ₂ (TPPMS) ₂	无	甲氧基苯	98	92
苄基氯化物	Pd(PPh ₃) ₂	无	甲氧基苯	94	61
苄基氯化物	Pd(OAc) ₂	TPPTS	对二甲苯	92	88
1-氟苄基氯化物	Pd(OAc) ₂	TPPTS	对二甲苯	82	82
2-氟苄基氯化物	PdCl ₂	TPPTS	对二甲苯	96	94
2-甲基苄基氯化物	Pd(OAc) ₂	TPPTS	对二甲苯	84	84
2-氯苄基氯化物	PdCl ₂	TPPTS	对二甲苯	82	80
4-氯苄基氯化物	PdCl ₂	TPPTS	对二甲苯	86	83
苄基氯化物	Pd(OAc) ₂	BINAS	甲苯	98	97
苄基氯化物	PdCl ₂	BINAS	甲苯	74	63

在水/有机两相条件下, PdCl₂(TPPMS)₂ 催化各种烯丙基卤化物的羰基化反应, 如:



水/有机两相催化体系与经典的均相体系相比，在温和条件（ $P_{\text{CO}}=100\text{kPa}$ ）下有特别高的催化活性，这是由于反应条件的不同。一般认为，催化循环的第一步是生成 η^3 -烯丙基钯。接着 CO 插入烯丙基-金属键，形成烯丙基-CO-钯络合物，随后发生亲核反应得到产物。通常，对常用的均相体系 CO 插入（ η^3 -烯丙基-Pd）是很困难的。然而，对于水/有机两相体系，由于水溶剂的强极性，CO 很易插入 Pd-O 键形成 η^3 -烯丙基-Pd-羧基化合物。反应机理如图 9-26。

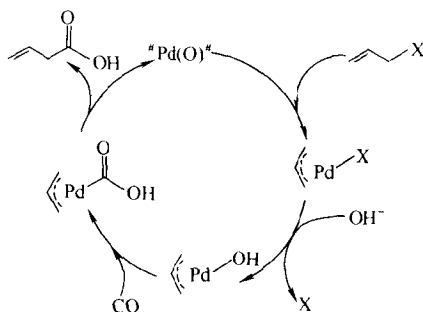
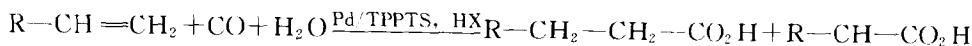


图 9-26 烯丙基卤化物的羰基化反应机理

在水/有机两相体系，Pd-TPPTS 络合物在酸性条件下催化烯烃氢甲酰化反应有很高的选择性。对苯乙烯及其衍生物和 α -烯烃的氢甲酰化反应都可得到高收率的羧酸。

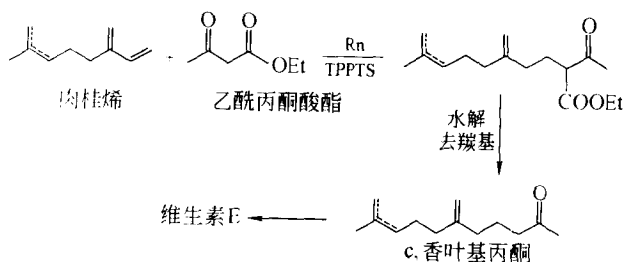


R: H, 烷基 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$); X: Cl^- , Br^- , I^- , CF_3CO_2^- , BF_4^-

对高碳 α -烯烃，由于它们在水中的溶解度很低，需要添加传质促进剂。其中以经化学修饰的环糊精最为有效。例如，1-癸烯氢甲酰化反应在没有传质促进剂时，羧酸的选择性仅 20%；而添加传质促进剂（2,6-双-氧-甲基）- β -环糊精后，选择性达 90%。

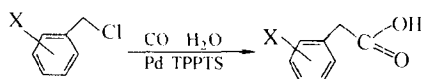
（四）水/有机两相体系在精细化工中的应用

十几年来 Rhone-Poulenc 公司用 Rh/TPPTS 催化剂生产多种维生素的前驱体，例如以肉桂烯和乙酰丙酮酸酯为原料，通过下列反应生产维生素 E 的前驱体——香叶基丙酮。

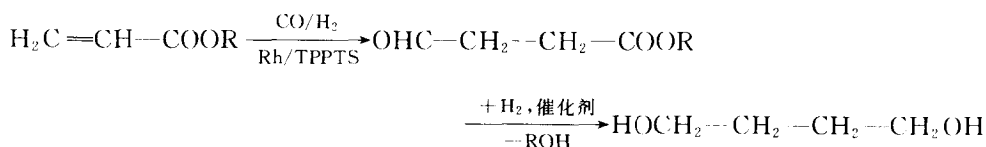


生产苯乙酸（PAA）的常用方法是从苯基氯化物经苯基氰化物到苯乙酸。在生产过程

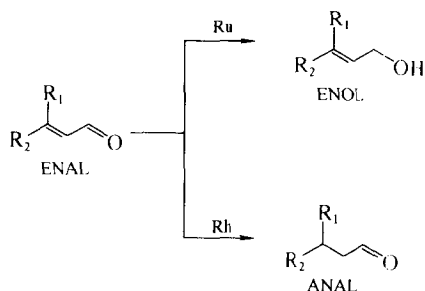
中同时产生大量的无机盐 (1 400kg/kgPAA)。用水/有机两相羰基化的方法, 伴生的盐的量减少 60%, 大大节省了产品成本。



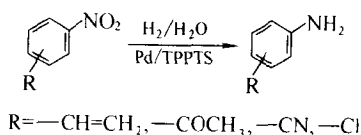
从烯丙基醇或丙烯酸酯经羰基化后得到 β 甲酰丙酸酯 (β -FAPE), 进一步反应得到丁二醇。用两相催化方法保证羰基化反应有很高的 β/α 比。



除了羰基化外, 两相催化加氢方法对精细化工也十分重要。从水/ α, β 不饱和醛两相混合物出发, 用 Ru 系催化剂得到不饱和醇; 用 Rh 系催化剂得到饱和醛。用这方法可以用于合成 2-乙基己烯醇和 2-乙基己烯酸。对于反式-肉桂醛的两相催化加氢反应, 调节溶液 pH 值控制反应方向, 或者得到肉桂醇, 或者是二氢化肉桂醛。也可以得到肉桂酸。



两相催化方法也可用于胺的合成: 通过丁二烯与氨反应得到脂肪胺; 硝基苯及其衍生物还原得到芳香胺。



此外, 两相催化方法还可用于低聚反应、水合反应、分子内和分子外 Heck 反应等。

二、氟/有机两相体系^[64]

水/有机两相催化体系虽是均相催化多相化的重大突破, 但它的应用受两方面的制约: 既不能用于对水敏感的催化剂、反应物或产物; 也不宜用于水溶性差的反应物。近年开发了一些全新的相催化体系, 氟/有机两相体系就是其中之一。

氟/有机两相体系是由全氟碳化合物和有机物组成的两相体系, 其原理是基于全氟碳化合物 (PFC) 微弱的分子作用力而导致与大多数溶剂的不溶性。全氟碳化合物 (PFC) 是指仅含 C、F (全氟烃) 或 C、F、O (全氟醚) 以及 C、F、N (全氟胺) 的饱和有机物。PFC 高强度的 C-F 键和特殊的电荷分布导致化学惰性和热稳定性, 可作为惰性溶剂用于化学反应。

常温下, PFC 与大多数有机溶剂或水几乎不溶, 但是随着温度升高, 非氟溶剂在 PFC 中的溶解度急剧上升, 甚至转变为均相体系。据此性质, 可由配体改性合成氟溶过渡金属催化剂。催化剂“锚定”在氟相, 而反应物或目标产物溶于有机相。升温, 氟/有机两相体系变成均相反应体系; 反应后降温, 催化剂和产物自动分处于氟、有机两相, 很易于分离 (图 9-27)。从反应体系中分离出的氟溶催化剂不需纯化即可连续使用。

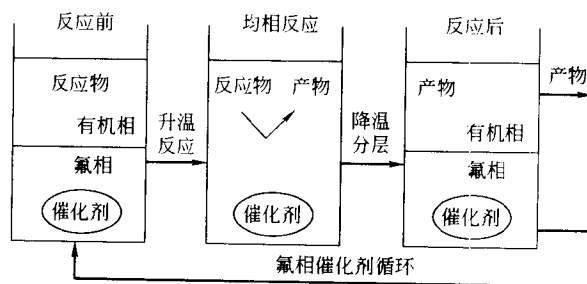


图 9-27 氟/有机两相催化基本原理示意图

中性的氟溶过渡金属配合物催化剂 $M_r\{L[(R)_n(R_f)_m]_y\}_z$ 至少有一个金属中心 M 和一个与之配合的含氟配体 $L[(R)_n(R_f)_m]_y$ 。在配体上引入足够数目和一定大小的氟化分子片断 R_f , 以对配体进行改性。最有效的氟化片断是线形的或略有支链的全氟代烷烃 (可含杂原子 O 、 S 、 N 、 P 等)。由于 F 原子的强吸电子效应, 氟化片断的引入将大大改变中心原子的电子性质, 进而影响催化剂的活性。因此要在氟化链前插入适当的隔离基团, 通常是次甲基 ($-\text{CH}_2-$), 来减弱或消除这种吸电子效应。例如 $P[(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3]_3$, 当隔离基团的数目等于 3 ($n=3$) 时, $P[(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_3$ 与 $P[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ 电子性质的差异已经很小, 此时氟化链对 P 原子的吸电子影响基本可以忽略。

常用的氟溶过渡金属配合物催化剂如图 9-28 所示。

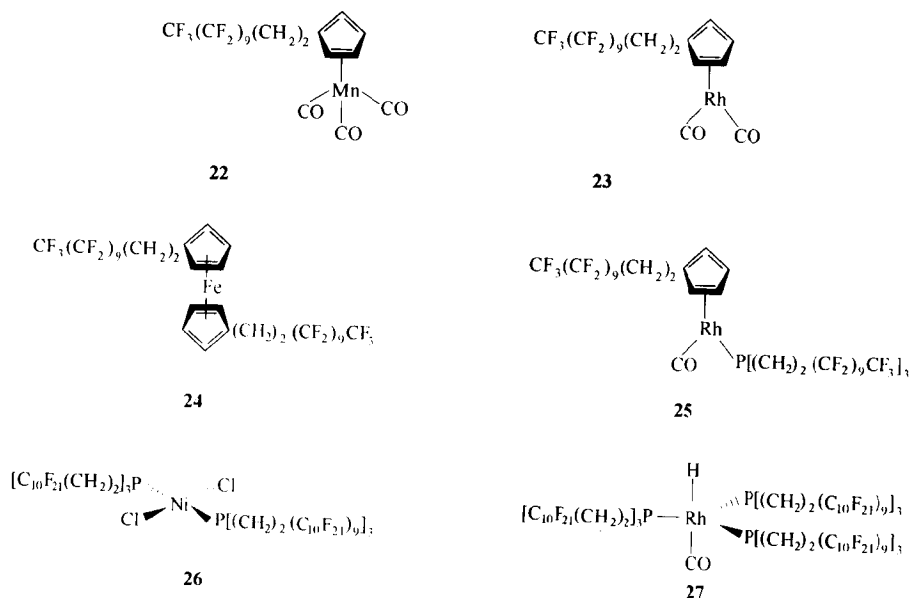


图 9-28 常用的氟溶过渡金属配合物催化剂

改变含氟配体 $M_x\{L[(R)_n(R_f)_m]\}_z$ 所含的碳氢域 $(R)_n$ 或碳氟域 $(R_f)_m$ 的 n 或 m ，催化活性也随之变化。两相体系中配合物在氟相的分配系数 (C_f/C_o) 取决于碳氢域和碳氟域的类型及相对大小。随着配体上氟化链数目、长度的加大，碳氟域不断增大，过渡金属配合物在氟相的分配系数也急剧增大。当 F 原子的总质量占整个配合物质量的 60% 以上时，氟化链的数目将是影响配合物分配系数的重要因素。这是因为氟化链数目的增多，屏蔽了碳氢域与其自身或非氟组分的相互作用，从而提高了氟溶性。

氟/有机两相体系的优越性在氢甲酰化反应中得到验证。过渡金属催化的氢甲酰化反应是制醛的重要反应。在不降低催化活性的前提下，从高碳醛 ($C > 7$) 中分离三苯基膦改性的铑催化剂 (Rh/PPh_3) 是此过程的难题。在水/有机两相体系中，采用经 $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$ 改性的水溶性铑催化剂可简化醛的分离，并获得工业化应用。由于催化反应发生在水相，高碳烯 ($C > 7$) 的低水溶性限制了它的进一步应用。

氟改性的铑催化剂 $Rh/P[CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3]_3$ 在 1-癸烯的氢甲酰化反应中得到满意的结果。反应条件为：温度 $100^\circ C$ ；压力 $1.1 MPa$ ； $CO/H_2 = 1/1$ (体积)；溶剂，甲苯/ $C_6F_{11}CF_3 = 1/1$ (体积)。反应结果：TOF[1-癸烯](L/mol)/s；选择性，醛 91.1%、 $n/I = 3.2$ 、异构化 = 8.9、癸烷 0.4%。每次反应完成，降温后醛与催化剂自动居于有机相和氟相，上层产品虹吸分离，氟相继续循环反应。经过 9 次反应循环，1-癸烯的 TON 达到 35 000 [醛(mol)/Rh(mol)]，仅有 1.18×10^{-6} [Rh(mol)/醛(mol)] 的 Rh 流入有机相。

PFC 的溶氧能力高，抗氧化性强，所以特别适合氧化反应。而且大多数氧化反应生成极性产物，难溶于非极性的 PFC。这可简化分离提纯步骤。氟溶钴/酞菁配合物催化的环己烯氧化反应、Mn/三-N- $[(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3]_3$ -1,4,7-三氮杂壬烷配合催化的序氧化反应，以及 $K[Ru(C_7F_{15}COCHCO_2C_7F_{15})_2]$ 的烯烃扣留反应均取得了满意的结果。在循环过程中催化剂仅有微量的流失。

对氟/有机两相催化体系的研究仍处在初始阶段，许多研究成果表明催化剂和氟反应物在有机合成上有很大优越性，应用潜力巨大。但氟反应体系的工业应用仍然面临两大障碍：① PFC 的应用可能造成环境影响 (PFC 在空气中的寿命长达千年)；② 氟反应物和氟催化剂的昂贵性。这有待对氟反应体系的深入研究才能解决。

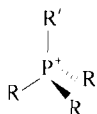
三、离子液体^[65,66]

离子液体就是完全由离子组成的液体，通常由有机阳离子和无机阴离子组成，是低温下 ($< 100^\circ C$) 呈液态的盐。其物理化学性质可通过选择适当的阳、阴离子在较宽的范围内调节。常用的离子如下。

阳离子：



烷基铵阳离子



烷基磷阳离子



N, N' -二烷基哌啶阳离子



N -烷基吡啶阳离子

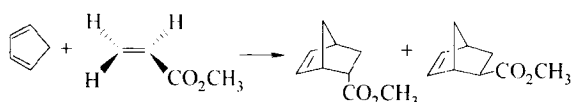
阴离子：卤素、锌或锗的氯化物；四烷基硼化物： BF_4^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 FSO_3^- ； $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ ； $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 等。

离子液体作为有机反应介质有一系列突出的优点：①它们对无机和有机材料表现出良好的溶解能力；②它们通常含有弱配位离子，所以它们具有高极化潜力而非配位能力；③它们

与一些有机溶剂不互溶，可以提供一个非水、极性可调的两相体系，憎水离子液体可以作为一个水的非共溶极性相使用；④离子液体具有非常低的蒸气压，因此它们可以用在高真空体系中，同时可减少因挥发而产生的环境污染问题；⑤室温离子液体通常在 300℃ 范围内为液体，有利于动力学控制；⑥它们表现出 Bronsted, Lewis, Franklin 酸及超强酸性；⑦它们在高于 200℃ 时为热稳定的；⑧它们相当便宜且易于制备。

由于离子液体对有机物表现出良好的溶解能力，如与苯可形成 50%（体积分数）的溶液和其自身的稳定性，使之作为有机溶剂的替代物在许多有机反应中得到应用，如聚合反应、烷基化、酰基化反应、异构化、氢化和 Diels-Alder 等反应。

Diels-Alder 反应在有机合成化学上是一个非常实用的碳-碳结合反应。在离子液体中室温下进行 Diels-Alder 反应有明显的优点：体系有足够低的蒸气压、可再循环、无爆炸性、热稳定且易于操作。



比较典型的 Diels-Alder 反应是环戊二烯与甲基丙烯酸甲酯的反应，反应生成外型 and 内型产物。溶剂组成对内、外产物的比例有影响，在极性溶剂中得到较多的内型产品。离子液体作为极性溶剂，对 Diels-Alder 反应有显著影响，表现出高内型产品的倾向。在反应速率、立体选择性和产率方面等远优于在传统的极性和非极性溶剂中的反应。

碳碳双键的过渡金属复合物催化氢化是一种广泛研究的均相催化反应。然而，产品与反应试剂的分离仍有问题。若用含弱配位阴离子（PF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻ 等）的离子液体溶解阳离子复合物 [Rh(nbd)(PPh₃)₂]PF₆ (nbd 为降冰片二烯)，形成离子催化剂溶液，在其中进行 1-戊烯的氢化反应，反应速率比普通溶剂快几倍，而且所用的离子催化剂溶液易于分离，能重复使用。

区域选择性烷基化反应：亲核吡啶 1 或 2-萘酚 4 的高效烷基化反应通常要预先制备吡啶基或 2-萘酚盐阴离子，然后再与烷基卤代烃反应，它们杂原子上区域选择性烷基化反应（即 O-烷基化反应）依赖于溶剂，通常使用偶极非质子溶剂如 DMF、DMSO 等。尽管这类溶剂能加速碳原子上的亲核取代反应，但它们沸点高、热稳定性差、气味大，而且与水 and 有机相混溶使产物难于分离。用离子液体溶剂进行亲核吡啶 1 或 2-萘酚 4 烷基化反应，方法简单、产品易分离，杂原子上区域选择性烷基化反应收率达 90% 以上，溶剂可回收再利用。

此外，离子液体在氧化反应、羰基化反应和酯化反应、Heck 反应和 Friedel-Crafts 反应、聚合反应中都有很好的效果。可以预期离子液体在今后化学工业中会有广泛应用。

第七节 相转移催化

相转移催化 (Phase Transfer Catalysis), 简称 PTC, 是 20 世纪 60 年代末发展起来的新的化学合成方法。自 70 年代起, 研究工作不断深入, 并在工业上得到应用。80 年代以来其应用范围日益扩大, 涉及许多化工产品, 特别是精细化学品^[67--75]。

过去, 为了使极性显著不同的作用物之间的反应能够以可观的速度进行, 通常使用极性

有机溶剂，如二甲基亚砜（DMSO）、二甲基甲酰胺（DMF）等。但是这些溶剂是十分昂贵和有毒的，回收再利用在操作上有困难。现在，保护环境的规定日益严格，要求避免使用有毒的溶剂；抑制副反应，提高产物的专一性，以减少污水和废物的排放。相转移催化可以达到这样的要求。

例如，将氰化钠水溶液和卤代烷倒在一起，尽管用加热或长时间搅拌的办法，除了氰化物水解外，两者也不起反应。但是，如果加入少量的相转移催化剂，如季铵盐或者季膦盐，将促进反应的进行，在两个小时内完全转化为腈化物。反应能够进行是由于水相中季铵（膦）盐的阳离子与无机盐阴离子形成离子对，并迁移到有机相；同时此阴离子在有机相中的溶剂化程度大为减少，成为“裸露”的阴离子，有很高的活性。因此，相转移催化剂是这样的物质，它能显著增加分隔在两相中作用物的反应速度。相转移催化剂不仅能够使阴离子，也能使阳离子或中性的物种在两液相之间，或者在液/固，甚至液/气相之间转移。

相转移催化有一系列突出的优点：①反应速率较大，反应时间较短；②副反应颇少，产物选择性高；③反应条件温和，能耗较低；④所用溶剂价格便宜、无毒和易于回收，或者可以直接把液体反应物用作溶剂；⑤催化剂价廉并易于获得的商品；⑥产生阴离子所用的碱价格便宜，即用碱金属氢氧化物的水溶液，不用醇盐、氨基钠、氰化钠或金属钠，因而工艺过程简易、设备不庞杂，操作简便，而产物纯度很高。所以在精细化工中，相转移催化不论在实验室或在工业上都适用。

近年相转移催化作用已经成功应用于各种类型重要的有机反应，包括卤化、烷基化、酰化、羧化、酯化、硫化、氰基化、缩合、加成、还原、氧化反应和许多碱催化反应等，因而受到各国科学家愈来愈多的关注^[76~80]。

一、基本原理

二个分子发生反应最起码的条件是分子之间必须发生碰撞，如果二个分子不靠在一起，那么不管其中一个分子的能量有多大，也无法与另一个分子发生反应。例如盐类与非极性有机化合物的反应，盐类溶于有机溶剂，非极性有机化合物又难溶于水，如果水和有机溶剂的界面无任何变化，就不会发生反应。

相转移催化作用是促进这类互不相溶的离子化合物和非极性有机化合物之间的反应最广泛采用的方法，即在反应体系中加入相转移催化剂（PTC）。在中性介质中，相转移催化剂提供亲脂性阳离子，它使反应物的阴离子从水相或固相转移到油相（有机相）。在碱性介质中反应物之一在两相的界面失去质子而引发反应，相转移催化剂的作用是在界面上产生的阴离子迅速转移进油相，使反应得以继续进行，直至完成。

相转移催化的反应速度与催化剂的阳离子把所需的阴离子带入有机相中的能力有关，但并不成比例。因为阴离子的溶剂化以及离子对在有机相中阴阳离子间的作用等因素对反应速度也有影响。例如，由于水与阴离子发生溶剂化作用，可能有极少量的水随着阴离子也被带入有机相中，这就对不同的阴离子（如 Cl⁻、Br⁻、I⁻）的反应活性以及整个反应的速度有影响。因此，相转移催化剂的选择是很重要的，至少需要满足两项要求：一是能把所需的离子带入有机相中；二是有利于离子迅速进行反应。

季铵盐是最早发现和最常用的相转移催化剂。目前常用的相转移催化剂还有季膦盐、冠醚、穴醚和开链聚醚等。

相转移催化剂季铵盐的作用原理如图 9-29 所示。

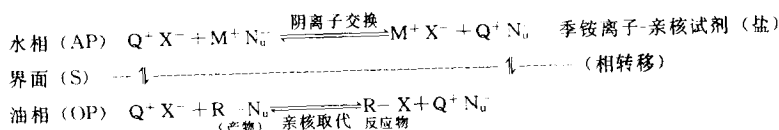
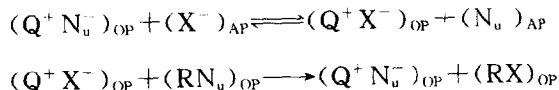


图 9-29 相转移催化原理示意图

在上述互不相溶的两相体系中，亲核试剂 $\text{M}^+ \text{N}_u^-$ 只溶于水相，而不溶于有机相。有机反应物 RX 只溶于有机溶剂，而不溶于水相。两者不易靠拢而引发化学反应。若加入季铵盐 $\text{Q}^+ \text{X}^-$ ，它的季铵阳离子 Q^+ 具有亲油性，因而既能溶于水相，又能溶于有机相。当季铵盐与水相中的亲核试剂 $\text{M}^+ \text{N}_u^-$ 接触时，亲核试剂中的阴离子 N_u^- 可以与季铵盐的阴离子 X^- 进行交换，生成 $\text{Q}^+ \text{N}_u^-$ 离子对，并从水相转移到有机相。由于 N_u^- 是裸露的，具有很高的活性，与有机相中的反应物 RX 迅速发生亲核取代反应，生成目标产物 RN_u 。在反应中同时生成的 $\text{Q}^+ \text{X}^-$ 离子对又可以有机相转移到水相，从而完成相转移的催化循环。在循环中季铵阳离子 Q^+ 并不消耗，只起转移亲核试剂 N_u^- 的作用，因此只需要少量的季铵盐，就可以很好地完成上述反应。

总的亲核取代反应包括下列两步：



第一步是反应物和产物阴离子在水相和有机相中的分配， k_1 、 k_{-1} 分别为正逆反应速度常数，由此可以得出萃取平衡常数 K 。 K 值反映了两种阴离子的竞争萃取能力。

$$K = \frac{[\text{Q}^+ \text{N}_u^-]_{\text{OP}} [\text{X}^-]_{\text{AP}}}{[\text{Q}^+ \text{X}^-]_{\text{OP}} [\text{N}_u^-]_{\text{AP}}}$$

第二步是在有机相发生的不可逆亲核取代反应， k 为反应速度常数。产物的生成速度可表示为：

$$\begin{array}{l}
 \frac{d[\text{RX}]_{\text{OP}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Q}]_{\text{OP}} [\text{X}^-]_{\text{AP}} [\text{RN}_u]_{\text{OP}}}{k_1 [\text{X}^-]_{\text{AP}} + k_{-1} [\text{N}_u^-]_{\text{AP}} + k_2 [\text{RN}_u]_{\text{OP}}} \\
 [\text{Q}]_{\text{OP}} = [\text{Q}^+ \text{X}^-]_{\text{OP}} + [\text{Q}^+ \text{N}_u^-]_{\text{OP}}
 \end{array}$$

$[\text{Q}]_{\text{OP}}$ 为相转移催化剂在有机相中的总浓度。

二、相转移催化剂

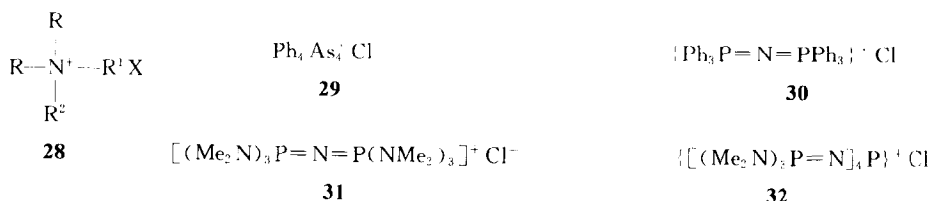
(一) 季盐

这是一类使用范围广、价格也便宜的催化剂，其中最常用的是季铵盐，同一类型的还有季膦盐、季胂盐。季膦盐较少使用，但有些季膦盐效果也很好。季胂盐有毒，仅在作对比研究时才使用。

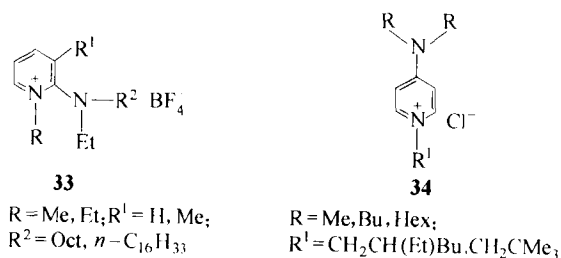
相转移催化剂的效用依赖于它的阳离子的亲油性（与它在有机溶剂中的溶解度和萃取能力密切相关）和阴离子与有机作用物的离子交换能力。因此，从阳离子的亲油性考虑，大的季盐离子比小的季盐离子有效，一般含 15~25 个碳原子的季铵盐有较好的催化作用；近似对称的季盐离子要比其中有一个取代基是长链的离子有效；在季盐离子的四个取代基中，链最长的那个烷基越长也就越有效；季盐中的脂肪族取代基要比芳香族有效。催化剂的负离子对催化效果也有影响，其中含硫酸氢根的负离子 (HSO_4^-) 和氯负离子 (Cl^-) 的季铵盐效

果最好。因氯负离子亲水性较强，硫酸氢根离子的热稳定性和化学稳定性（特别是在碱性条件下）都较差。但是这不是什么大问题，因为大多数相转移催化反应都在温和条件下进行，即使相转移催化剂有某种程度降解，但总的催化活性仍然不变。

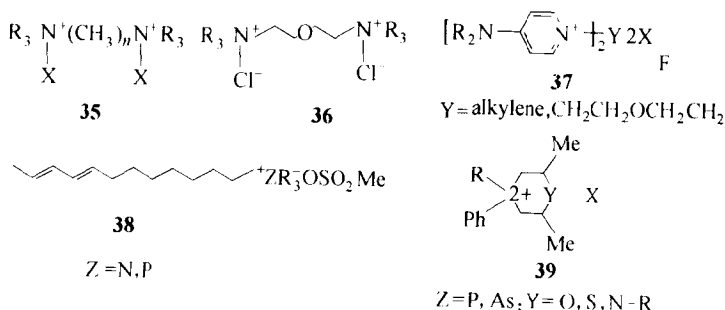
在碱性条件下如 [28] 式的季铵盐与相应的季膦盐相比，化学稳定性较高，而热稳定性则较差。而且，在高温和碱性条件下直链烷基的季盐比带支链烷基的季盐稳定。值得注意的是，四苯基氯化胂 [29] 和双三苯基氯化铵 [30]，特别是多铵膦氯化物 [31, 32] 有较高的热稳定性。在碱性条件下，[29] 和 [30] 式的化合物比通常的季铵盐更不稳定，但 [31] 和 [32] 式的季盐在高温下也较为稳定。



季吡啶盐通常是不能用作相转移催化剂的，但是，*N*-烷基-2-双烷基胺吡啶盐 [33] 却是相转移烷基化反应的活性催化剂，*N*-烷基-4-双烷基胺吡啶盐 [34] 在相转移芳香亲核取代和酯化反应中是高效催化剂。后者的热稳定性比四丁基铵溴盐高 100 倍，可以在非极性溶剂中使用，在不用溶剂的情况下使用温度可高达 200°C。然而在碱性介质中这些盐很易分解。



双季铵盐 [35~37] 和 1,3-双烯季铵盐也都能够用作相转移催化剂。如 [38] 式那样的化合物用作相转移催化剂的优点，是可以通过加入固化在二氧化硅上的己二烯定量地从反应混合物中除去。环状季膦盐和季胂盐 [39] 也能催化两相 Finkelstein 和 Kolbe 反应。



目前，最常用的季铵盐相转移催化剂有：

$(C_4H_9)_4N^+X^-$ (X=Cl, Br, I, HSO ₄)	TBAX (X=C, B, I, S)	四正丁基季铵盐
$C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3X^-$ (X=Cl, Br, I, HSO ₄)	TMBAX (X=C, B, I, S)	苄基三甲季铵盐
$C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3X^-$ (X=Cl, Br, I, HSO ₄)	TEBAX (X=C, B, I, S)	苄基三乙基季铵盐
$n-C_{16}H_{33}N^+(C_4H_9)_3Br^-$	CTBAB	三正丁基十六烷基溴化铵
$n-C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$	CTMAB	三甲基十六烷基溴化铵
$(n-C_8-C_{12})_3N^+CH_3Cl^-$	(AliQuat 336)	三烷基 (C ₈ ~C ₁₂) 甲基氯化铵
$(n-C_8-C_{10})_3N^+CH_3Cl^-$	(Adogen 464)	三烷基 (C ₈ ~C ₁₀) 甲基氯化铵
$(n-C_4H_9)_4P^+X^-$ (X=Cl, Br, I, HSO ₄)	TBPX (X=C, B, I, S)	四正丁基卤化磷
$C_{16}H_{33}P^+(n-C_4H_9)_3Br^-$	CTBPB	十六烷基三丁基溴化磷
$[(C_6H_5)_3P^+CH_2C_6H_5]Br^-$	BTEPB	三苯基苄基溴化磷
$(C_6H_5)_4P^+Br^-$	TPPB	四苯基溴化磷

使用季盐时需要注意以下情况：一般来讲，根据软硬酸概念，亲油性大的季盐离子是软的，因此它要和溶液中的软的阴离子形成离子对。例如，当有 I⁻ 和 OH⁻ 存在时，季盐离子与 I⁻ 形成离子对，当要使季盐离子与 OH⁻ 反应时，I⁻ 就会使催化剂中毒。I⁻ 可能是原来催化剂中就有的，也可能是取代反应中取代下来的基团。因此，选择反应条件时，必须要考虑到阳离子、阴离子、亲核试剂和取代下来的基团等因素。

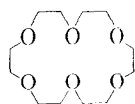
(二) 大环聚醚

大环聚醚（冠醚和穴醚）作为相转移催化剂可以归结于它具有和各种离子或分子生成络合物的独特的性质，一是它能和金属盐、离子，无机或有机分子起络合作用，能使无机盐或碱金属以离子对形式溶解（迁移）到有机溶剂（有机相），甚至非极性溶剂中；二是当无机盐被溶解时，在溶液中存在的抗衡离子是溶剂化程度很低的“裸露”的阴离子，它的反应性甚为活泼，加速了亲核取代反应的进行。

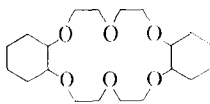
近年人们对冠醚、穴醚和它们的衍生物等的合成、毒性、物理化学性质和催化活性进行了广泛的研究，已经有不少的专著和评论文章总结了这些研究成果。

冠醚用作相转移催化剂开始于 20 世纪 70 年代。最常用的冠醚相转移催化剂是，18-冠醚-6 [13]、二苯基-18-冠醚-6、二环己基-18-冠醚-6 和 15-冠醚-5 等。在相转移催化反应中冠醚和 Na⁺、K⁺ 络合特别有效，而在合成中钠盐和钾盐是用得最多的盐类。例如冠醚可以使 KMnO₄ 溶于苯中，因而它用作相转移催化剂使各种有机物活化，并参与氧化反应。

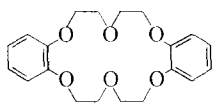
18 元的冠醚 [40~42] 的空穴直径为 0.26~0.32nm，与 K⁺ 的直径 (0.266nm) 相当，因而很易与 K⁺ 络合。15 元冠醚，如 15-冠醚-5，空穴直径 0.17~0.22nm，能够与 Na⁺ (直径 0.194nm) 生成稳定的络合物。由于碱金属阳离子外围冠醚的亲油作用使有机和无机盐溶解在非极性介质中。阳离子的络合作用又使阳离子和阴离子的相互作用减弱，导致阴离子更易于反应。



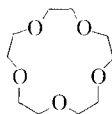
40



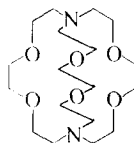
41



42



43

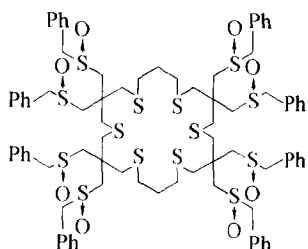


44

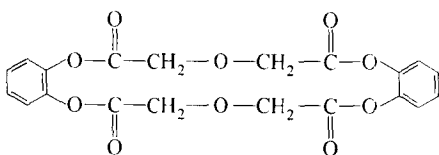
穴醚（大环状氨基醚类），如 [2,2,2]-穴醚 [44]，与碱金属阳离子很易生成非常稳定的穴状络合物（Cryptates）。在这些络合物中阳离子和阴离子的相互作用是非常低的，所以阳离子的反应活性很高。

在有机合成中大环聚醚用于相转移催化是多种多样的。冠醚和穴醚催化含氮有机化合物和金属有机化合物的两相反应；含硅冠醚催化从苯基、烷基卤化物中生成氰化物的亲核取代反应；光学活性冠醚则用于不对称合成。

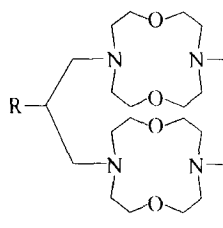
近年还合成了许多亲油的大环聚醚，如 [45] 和 [46] 那样的聚醚，它们是高效的亲核反应的相转移催化剂。如 [47] 的亲油空穴配体有效地促进无机盐在非有机溶剂中溶解。由于它的刚性结构和 Na^+ 生成非常稳定的络合物，甚至存在亲水的和很难极化的阴离子 (F^- 、 OH^-) 时也如此。上述大环聚醚都有效地催化两相 β -消除反应和阴离子自动氧化反应。



45



46



47

R = PhCh₂

$n\text{-C}_{16}\text{H}_{18}$ 与季盐相比，冠醚热稳定性和化学稳定性都较高。但由于冠醚的合成没有简单的方法，价格较高（最常见的商品冠醚的价格也比四烷基胺高 60~100 倍）。此外，它的毒性也较大，应用受到很大限制。

（三）开链聚醚

开链聚醚又称多足体（Podands），自 1970 年起作为相转移催化剂使用。开链聚醚能够与碱金属、碱土金属阳离子生成稳定络合物，使这些金属阳离子溶于低极性溶剂中。它们最简单、最便宜和最有效的代表是聚乙二醇 [PEG, 48a] 及其衍生物聚乙二醇二甲基醚 [glymes, 48b]。



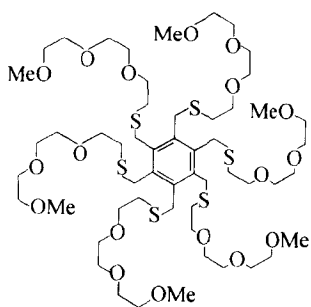
48

开链聚醚的络合能力大小与所络合的阳离子的性质有关系，聚醚链的长短也有一定的限度，例如从五聚乙二醇开始，络合常数有一较大的增加，但到八聚乙二醇时，络合常数反而下降，而九聚、十聚乙二醇的络合常数又有明显的增大，但十以上的聚乙二醇的络合常数并没有什么变化。这说明链再长并没有好处。另外，通过比较聚乙二醇和聚乙二醇醚的络合常数，证明末端基对络合强度影响很小，络合能力几乎完全取决于 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 单位的数目。

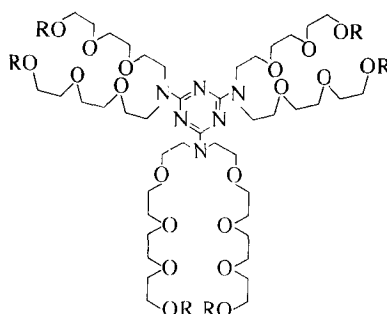
开链聚醚和碱金属离子生成的络合物虽然不如冠醚的稳定，但两者的催化活性是相当的，有时开链聚醚的活性还高些，如对于涉及到氢氧离子转移的反应，其催化性能比冠醚好，特别适用于使用钾盐的固/液相反应。

[48]类的开链聚醚用于亲核相转移催化反应有不少的实例，应用范围还不断扩大，如用于脱卤素、二醇缩聚、烷基-苄基醚合成、三苄基胺制备、氧化和自动氧化、用硼氢化物还原和三苄基磷的制备等反应。

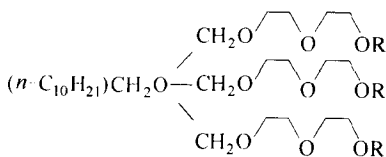
近年合成了一些带有电子授受基团的中性支链分子，如以苯核为中心的章鱼状化合物[49]、以氮杂苯为中心骨架的化合物[50]和以季戊四醇为中心骨架的化合物[51]，它们通过硫原子或氧原子把“触角”连到中心骨架上去，具有显著的相转移催化活性。此外，三（多烷氧基）胺[52]是另一类章鱼型化合物。新合成的以丙三醇为骨架的章鱼型化合物[53]是非常亲水的，极易溶于水中，它们都可作为相转移催化剂使用。



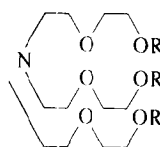
49



50



51



52

R = Me, Et

这些章鱼型开链聚醚与金属阳离子之间的相互作用如图 9-30。

开链聚醚的催化效果虽然不如季铵盐，但是它具有价廉、易得、无毒、易生物降解、易

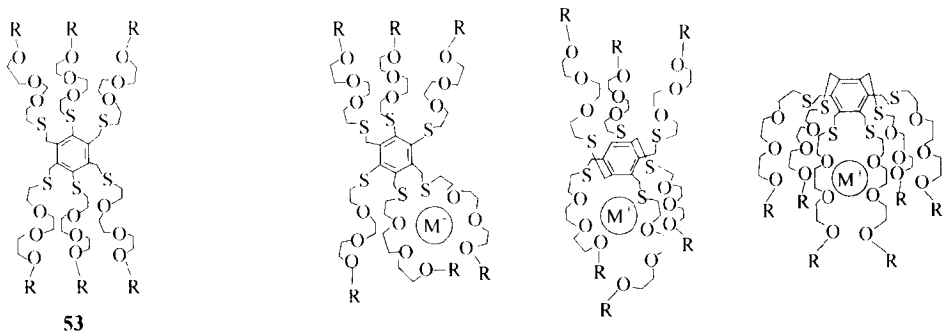


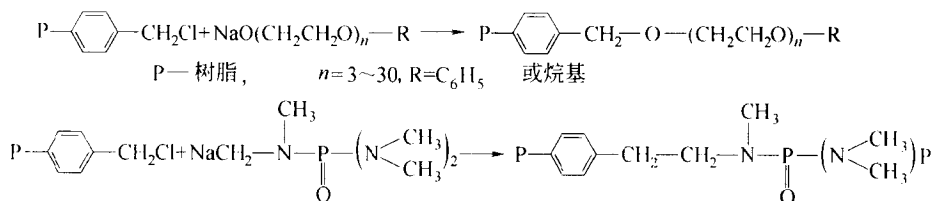
图 9 30 章鱼型开链聚醚与金属阳离子之间的相互作用图

除去和易回收、可以多次利用，且使用方便、废液易处理，还有在非强酸条件下热稳定性好等优点，是很有发展前途的相转移催化剂。但开链聚醚通常相对分子质量较大，即使在很低的催化剂浓度时也要求很大的用量，使它的应用受到一定限制。多足体聚醚和线性聚醚主要用于固/液体系，较少用于液/液体系。

(四) 三相催化剂

三相催化剂是一种不溶的固体催化剂，用于加速水/有机两相体系的反应，而其本身为固体，形成三相体系，故称三相催化剂。它具有产品分离简单、纯度高、催化剂易于回收和减少环境污染等一系列优点。

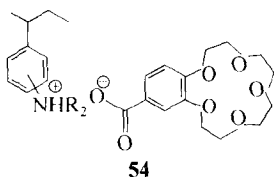
三相催化剂可以是前述的季盐、冠醚、开链多聚醚等键合于高聚物（如聚苯乙烯、聚环氧乙烷）上的固体不溶物。如用含二乙烯苯（DVB）2%的聚乙烯树脂（P）按以下反应与聚乙醚或六甲基磷酰胺键合制成三相催化剂：



也可以将它们吸附或键合在无机固相载体上制得。无机固体如微孔 SiO_2 、 Al_2O_3 、金属氧化物、微孔玻璃和黏土等，有较大的比表面，较好的机械强度、耐磨性和耐热性，是优良的催化剂载体。如将季磷盐 $n\text{-C}_{15}\text{H}_{33}\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$ 键合在 SiO_2 上，这种催化剂在 150°C 时加热数日，也几乎没有分解。

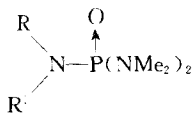


最近发现，一种带有羧酸功能团的冠醚 [54] 在一定的 pH 值时吸附在有胺基的聚苯乙烯树脂上，增加溶液的酸度，吸附的冠醚就会释放到液相参加反应，在相转移催化反应完成之后只需调低溶液的酸度，它又会再为树脂吸附，通过简单的过滤就可以回收再用。

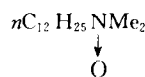
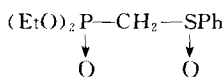


(五) 其他相转移试剂

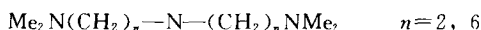
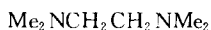
磷代叔胺 [55] 含有憎水基团, 含 P、S 氧化物 [56], 含 N 氧化物 [57] 和多胺 [58]、[59] 具有溶解阳离子的能力, 因而可以用作相转移催化剂。



R, R' = alkyl



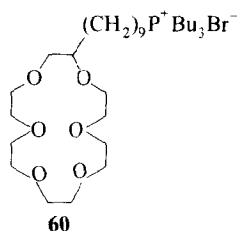
Me



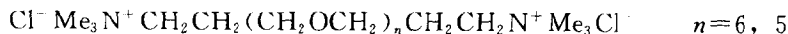
n = 2, 6

三烷基铵在某些相转移催化反应中显现出活性是由于在原位生成季铵盐。有几种有机金属盐加速酯的相转移催化皂化反应。甲醛在固液体系的亲核反应中可以作为相转移催化剂使用。已有报道, 三烷基和三苯基砷在中性和强碱性条件下的两相反应中作为相转移催化剂使用。

含有冠醚基团的季盐, 如 [60] 的分子用作相转移催化剂, 其催化活性比相应的冠醚或季磷盐活性都高, 但与两者混合物的活性相同。所以冠醚与季盐这两个活性中心的作用是加和的, 没有协同效应。

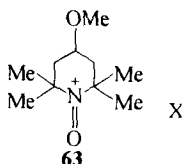
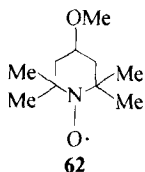


若将季铵盐取代聚乙二醇的端基, 得到如 [61] 的分子, 对 1-溴辛烷和苯酚钠盐在 1, 4-二氧六环中的反应, 其催化活性比相应的季铵盐和聚二醇都高。



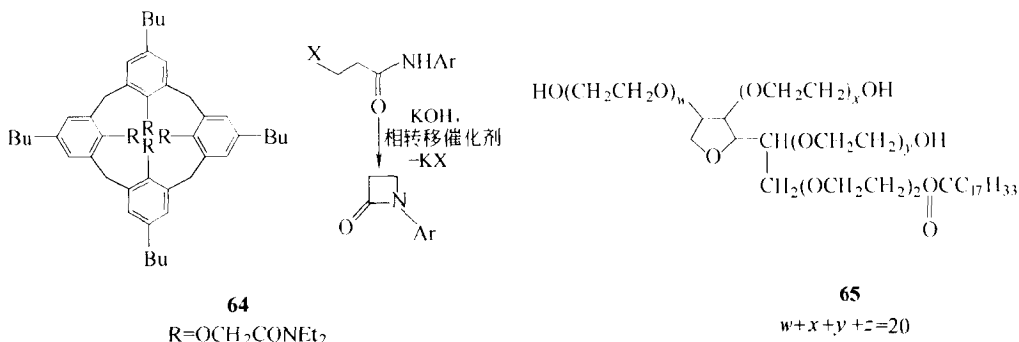
61

在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaOCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 对于醇氧化为醛或酮和二醇氧化反应, 4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基吡啶 [62] 和氧铵盐 [63] 是有效的催化剂, 后者实际上是在原位产生的氧化剂。



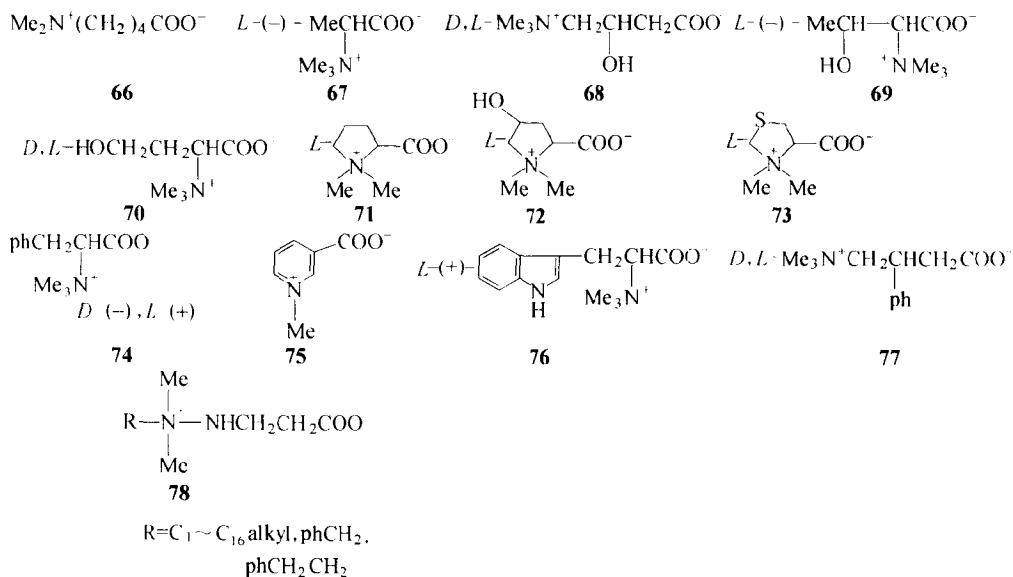
近年还开发了不少新的相转移催化剂。阳离子和阴离子过渡金属络合物可以是双功能催化剂。多配位络合剂如 (Calixarene) [64] 对 Na^+ 、 K^+ 有很强的亲和性, 用于制备 1-烷基

吡啶-2-酮 (1-Aryl-azetid-2-ones), 比 18-冠醚-6 有更高的催化活性。这可能是由于它的亲水孔穴与阳离子的大小匹配更好。



多乙氧基醚 (吐温 Polysorb-80) [65]、聚三聚氰胺苯乙烯 (polytriazinyl-styrene) 等荷栽在聚乙二醇上具有类似冠醚的活性。

最近发现, 两性离子盐, 如从胺衍生的三甲铵内脂和胍的衍生物, 在碱性水溶液存在下催化许多两相反应如烯经氯丙烷化、胺的失水和仲胺 N—H 键的插入反应 (N-氢甲酰化)。



三、催化体系

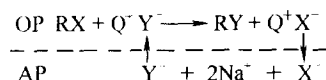
(一) 二相液/液催化体系

根据反应体系的两相聚集态的不同可将相转移催化分为三种类型: 液/液, 液/固, 气/液。最常见的是两互不相溶的液/液体系。

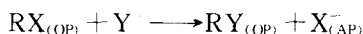
1. 中性条件下的反应

中性两相液/液体系由溶有作用物的有机相 (OP) 和溶有反应试剂的水相 (AP) 组成。对这样的体系相转移催化反应机理如图 9-30 所示。即季盐阳离子 Q⁺ 与被萃取进入有机相的阴离子 Y⁻ 形成离子对, 然后与 RX 迅速置换。新形成的 Q⁺X⁻ 盐再返回水相, 在水相中 Q⁺ 又与新的 Y⁻ 离子结合而进行下一循环。

催化剂转移进水相并不是必要的条件，有时阴离子的交换也可以在界面上进行。



在相转移催化中总反应为：



若分阶段表示，则萃取和化学反应的方程分别为：



$\text{Q}^+ \text{ X}^-$ 、 Y^- 的化学计量萃取常数 E_{QX} 、 E_{QY} 分别为：

$$E_{\text{QX}} = \frac{[\text{Q}^+ \text{ X}^-]_{\text{OP}}}{[\text{Q}^+]_{\text{AP}} [\text{X}^-]_{\text{OP}}} \quad E_{\text{QY}} = \frac{[\text{Q}^+ \text{ Y}^-]_{\text{OP}}}{[\text{Q}^+]_{\text{AP}} [\text{Y}^-]_{\text{AP}}}$$

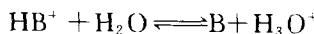
对于不太稀的溶液应当用活度代替浓度。

从萃取常数 E_{QX} 、 E_{QY} 的比值可以计算选择系数 $K_{\text{sel.Y/X}}$

$$K_{\text{sel.Y/X}} = E_{\text{QY}}/E_{\text{QX}} = [\text{Q}^+ \text{ Y}^-]_{\text{OP}} [\text{X}^-]_{\text{AP}} / [\text{Q}^+ \text{ X}^-]_{\text{OP}} [\text{Y}^-]_{\text{AP}}$$

影响萃取平衡的因素还有很多，它们都对化学计量萃取常数有影响。这些因素有：

- (1) 有机相中离子对的缔合或离解，降低 $[\text{Q}^+ \text{ X}^-]_{\text{OP}}$ 的浓度而有助于萃取；
- (2) 水相中的缔合效应使萃取量下降；
- (3) 水相中依赖 pH 的平衡，影响阴、阳离子的有效浓度

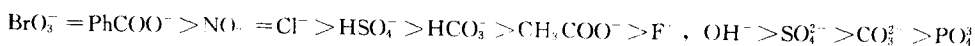
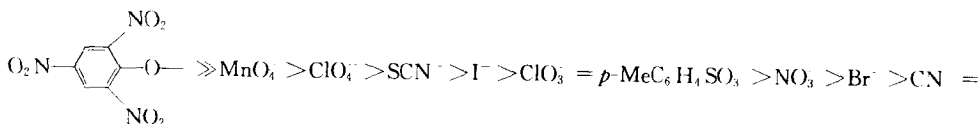


在上式中当 Q^+ 为伯、仲、叔铵离子时以 HB^+ 表示；

(4) 不带电荷的组分（例如 HX 和 B）可萃取进入有机层，此外在有机相中也可能形成离子缔合 $[\text{Q}^+ \text{ HX}^-]$ 和 $[\text{Q}^+ \text{ X}^-, 2\text{HX}]$ 。

化学计量萃取常数的值依赖于催化剂阴、阳离子的大小和所用的溶剂。增加季铵盐 $\text{Q}^+ \text{ X}^-$ 中碳原子的数目，亲脂性随之增强，导致 E_{QX} 增大。对于高度对称的季铵盐离子 $\lg E_{\text{QX}}$ 和碳原子的数目存在线性关系。在某些溶剂中季铵阳离子的烷基每多一个碳原子， $\lg E_{\text{QX}}$ 增加 0.54。具有不同结构但亲脂性相同的季铵盐，它们迁移单价阴离子从水相到有机相的能力实际上是相同的。然而，对 HSO_4^- 和二价阴离子的萃取能力强烈地依赖于 Q^+ 的结构。由于“空间效应”，具有两个长烷基链和两个甲基的季铵阳离子是最有效的。

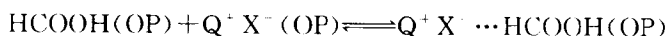
从水相提取季盐到有机相的可能性特别依赖于阴离子的本性。文献列举了各种季盐的 E_{QX} 的数据，虽然它们的绝对值与阳离子结构、溶剂、水相的离子强度等因素有关，但是对于给定系列的阴离子，它们的相对萃取能力接近常数。阴离子的亲脂性按下列顺序减少：



从实用的观点来看，这些数据表明，一个有效的相转移催化剂必须含有较强的亲油的阳离子和较强的亲水的阴离子。常见的商品四丁基铵盐具有良好的亲油性，足以进行许多相转移催化反应，其中四烷基硫酸氢铵和四烷基氯化铵是最理想的。由于氟化物、氢氧化物和醋酸盐的过亲水性或者不稳定，使用不大方便。溴化物是常用的和有效的。

显然，反应试剂的阴离子应比留下的一个更加亲油，否则后者将积累在有机相中，使得反应中途停止（所谓催化剂中毒现象）。在这种情况下，为了使作用物完全转化，需要加入过量的反应试剂阴离子和周期地更新水相溶液。

通过氢键将中性分子从水相萃取到有机相也能引起催化剂失活。例如，以 $B_3N^+HSO_4^-$ 为催化剂，1-氯代辛烷和甲酸钠的反应中，由甲酸钠水解生成的甲酸被提取到有机相，将导致催化剂失活。



在相转移催化反应中溶剂是重要的角色。油性、和水不互溶、在反应条件下化学稳定的溶剂最适合于相转移催化反应。季铵盐的 E_{QX} 值极大地依赖于溶剂的极性，因而在选择溶剂时极性是主要的因子。 $CHCl_3$ 和 CH_2Cl_2 特别适用作溶剂。但要注意，它们特别是 $CHCl_3$ 对于碱并不是惰性的。苯或甲苯、己烷和别的烃类或它们的混合物也是十分适用的溶剂，特别是使用亲油的催化剂时。

E_{QX} 与无机盐在水相中的浓度有关。例如，在 CH_2Cl_2/H_2O 体系当加入 K_2CO_3 溶液时 $Bu_4N^+Cl^-$ 和 $B_3N^+Br^-$ 的萃取常数增加 1000 倍。在该条件下碳酸根和氢碳酸根离子不被萃取。在用 50% $NaOH$ 溶液作为水相时也出现类似的盐效应，从而使用颇为亲水的季盐（TEBA）作为催化剂成为可能。

2. 浓碱存在下的反应

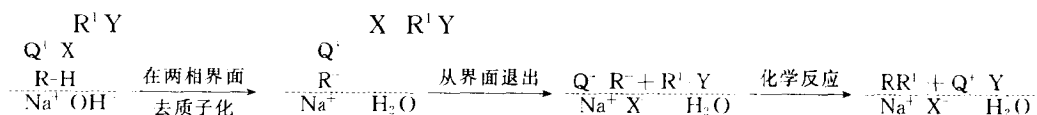
以浓碱溶液作为水相时的两相催化反应，碱使作用物失去质子，同时原位生成相应的阴离子。有许多相转移催化反应是在浓碱存在的条件下进行的，如 C—、N—、O—、S— 烷基化，通过 α -消除反应产生卡宾及自动氧化、亲核加成和异构化、H/D 交换反应等。

烷基化反应是最通常的两相催化反应之一。很多酸度差别很大的化合物能够在相转移催化条件下烷基化。较强的酸（1,3-二羰基化合物）能够溶解在 $NaOH$ 水溶液中，同时以离子对形式被催化剂的阳离子萃取进低极性的有机相，并和烷基化试剂反应。反应机理与前述的中性条件下的相转移催化反应机理类似。对较弱的酸，如醇（ $pK_a = 18$ ），由于 OH^- 很高的亲水性， Q^+OR^- 比 Q^+OH^- 更易于被萃取。对于酸性极弱的有机酸（ $pK_a = 22 \sim 25$ ）的烷基化，情况有很大的不同。从前曾假定 OH^- 离子迁移到有机相，与 Q^+ 形成离子对 Q^+OH^- ，它使作用物失去质子。后来的研究表明， OH^- 转入低极性的有机相，在能量上极为不利。

近年的研究表明，作用物的去质子化作用是在两相界面发生的。如果没有催化剂存在，就会分成两层——碱金属阳离子在相界面的水相一侧，去质子化作用物在相界面的有机相一侧。由于两相之间彼此互不相溶，离子就不能流通而显出反应活性。这种情况类似于表面吸附。

根据相转移催化界面反应机理，作用物（RH）的分子位于有机相中的界面附近，被 OH^- 去质子化后也位于水相的界面附近。离子对 Na^+R^- 在界面形成，不溶入两相中。“锚

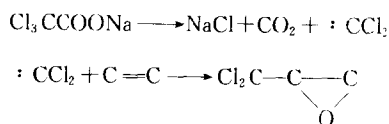
合”的离子对 $\text{Na}^+ \text{R}^-$ 停留在界面，直至催化剂的阳离子 Q^+ 将阴离子 R^- 拉进有机相，并形成新的离子对 $\text{Q}^+ \text{R}^-$ 。同时原来的抗衡阴离子 X^- 迁移入水相。最后， $\text{Q}^+ \text{R}^-$ 和烷基化试剂 $\text{R}^1 \text{Y}$ 反应生成 RR^1 和 $\text{Q}^+ \text{Y}^-$ 。 $\text{Q}^+ \text{Y}^-$ 作为催化剂再进行新一轮循环。



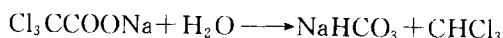
相转移催化反应弱酸烷基化的界面反应机理已为许多实验所证实。相转移催化反应在中性条件下进行时，通常亲油的季盐显示出最高的活性，但在强碱性条件下小的甚至亲水的季铵盐离子也是有效的催化剂。这些事实说明，在界面反应机理关键的一步荷电的 N 中心的“亲和性”使得催化剂的阳离子能有效地与作用物的阴离子键合（由于离子对 $\text{Q}^+ \text{R}^-$ 的形成，有机阴离子从两相界面“锚合”的位置离去）。若烷基的链很短（ Me_4N^+ ），则离子对 $\text{Q}^+ \text{R}^-$ 的亲油性不足以溶解在有机相中的离子对，所以四甲基铵盐是很差的催化剂。三乙基铵盐对正电荷的亲力和它的亲油性达到接近理想的最佳位置。大多数有表面活性的季铵盐是最好的烷基化的相转移催化剂。还有颇多的亲水季铵盐对 50% NaOH 水溶液/有机溶剂体系是最有效的界面烷基化的催化剂。

（二）二相固/液催化体系

大多数相转移催化反应能在固/液体体系或液/液体体系进行，但在某些情况下固/液相转移催化体系却是惟一可行的体系。如以氯仿为溶剂，固体三氯乙酸钠和烯烃在季铵盐催化下反应，以很高的收率生成二氯环丙烷。



若在液/液两相条件下水将禁阻二氯苄基的生成，转而生成三氯甲烷。



两相固/液无水体系有很多优点：可以免去很多不必要的副反应和避免水的禁阻作用；可以采用不同的有机溶剂以影响反应的进程；产物的分离特别简单等。对于较弱的亲核试剂，如氟离子（ F^- ）、醋酸根离子（ AC^- ），在无水条件下消除了水合作用，提高了活性，更易于进行取代反应。此外若在两液/液相有水的条件下微乳催化很可能有一定影响，使反应复杂化。

两相固/液无水体系使用的相转移催化剂可以是冠醚，也可以是季盐。本来曾认为固体离子试剂仅仅在冠醚作用下才能在有机介质中溶解。这是基于假定，二维的冠醚能够接近盐的结晶格子，而季盐的催化中心由于位阻效应不能接近。然而，在固/液相转移催化体系中有不少应用季盐的例子。在某些情况下季盐甚至比冠醚更有效。

有证据表明，在季盐或冠醚催化的有机作用物和固体离子试剂的反应中，痕量的水起重要甚至决定性的作用。实际上对于烷基卤化物和固体甲酸钠的反应，在 $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{HSO}_4^-$ 或 $\text{Hex}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 存在时，若小心地干燥所有的组分反应将完全被压抑。当加入一定量的水时，反应速度达到极大。最适宜的水量强烈地依赖于反应温度、溶剂、催化剂和所用的试剂的性质和浓度。

水的加入对 18-冠醚-6 催化卤代苯和固体氰化钠在甲苯中的反应有重大影响。少量水的加入大大增加反应速度。进一步实验显示，少量水的加入引起催化剂在有机相完全耗尽，18-冠醚-6 已转入盐的表面。由此推论，最初加入系统的水覆盖了盐的表面，形成新的、称为“ ω 相”的区域，它从有机相萃取冠醚。在包含各式各样阴离子的相转移催化体系中各种催化剂（季盐、冠醚、乙二醇二甲醚）和碱金属盐都能在固体试剂的表面形成第三液相（ ω 相）。因此，盐在水膜中溶解似乎是固/液相转移催化反应机理的必须步骤，被称为“薄层相转移催化”。

季铵盐和冠醚对半（50：50）混合物催化固体氢氧化钠水解硝基芳香酸酯的反应，有很高的收率，其反应速度是两者单独作用加和的 2 000 倍。若季铵盐或冠醚中任一种有少量过剩，则固液界面（ ω 相）被瓦解，破坏了季铵盐和冠醚的协同作用。

值得注意的是，在某些情况下最干燥的固/液相转移催化反应是最快的。亦发现，有时催化剂（季铵盐）和固体无机盐争夺体系中有用的水。因此，过剩的催化剂通过使固体盐失水禁阻固/液相转移催化亲核取代反应。

固/液相转移催化能够成功地应用于包含中性离子试剂或者强碱的反应。最常使用的碱是固体 NaOH、KOH，很少应用碱金属碳酸盐、氢碳酸盐、氟化物、酰胺和氢化物等。CaO-KOH 系统也曾作为固体碱用于相转移催化烷基化反应。

（三）其他催化体系

将相转移催化剂荷载在薄膜上，此膜分隔水相和有机相，构成一个新体系。如用胶囊薄膜荷载季铵盐，胶囊内为氯代苯，胶囊外为过氧化氢水溶液，过氧化氢可以从水相转移到有机相，进行氧化反应，大大提高了反应速度，产物为苯甲醛。对比传统的用重铬酸钾氧化的方法，所用的氧化剂是便宜的，不用有机溶剂，也没有重金属的污染。

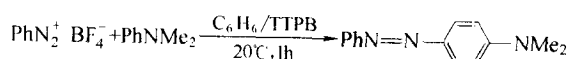
近年开发的气/液相转移催化（GL-PTC）是两相催化方法的一种，有很大的潜力。气/液相转移催化采用连续流程，气体反应物流动通过荷载在固体亲核试剂上的熔融的热稳定的相转移催化剂（季磷盐、冠醚、PEG）。不必使用溶剂。

“GL-PTC”这一术语强调这一方法和气液色谱的类似（有时也称“气/固相转移催化”）。在 GL-PTC 中催化剂能与无机载体化学键合。在 GL-PTC 条件下各种亲核反应可以进行，如合成醚和硫醚、卤代烷内转化、酯化和反位酯化、芳胺的 N-烷基化、醇转化为卤代烷、Wittig 或 Wittig 反应。GL-PTC 的优点在于它是连续过程。从工业的观点在气相进行连续的过程是很理想的。

在固/液相转移催化反应中也有用熔融有机底物作为液相的。在冠醚或季磷盐存在下，200℃时，用活性的氯代苯和固体硫化钠反应制备二苯基硫化物，采用此法是很有效的。

近年相转移催化反应进展的主要倾向之一是扩展阳离子反应的方法，单电子迁移过程和别的非典型两相反应。

四 [(3,5-二甲基氟)-苯基] 硼化钠（TTPB）有独特的性质，能够将阳离子从水溶液或固相转移到有机相，随后催化亲电子反应。产物收率达 86%。然而，此反应在没有相转移催化剂时不能发生。



季铵盐可以通过氢键转移质子化合物，因而在两相体系加入季铵盐显著改善了过氧化氢

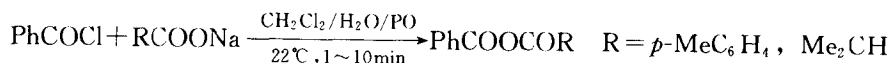
的反应活性。如在相转移催化剂作用下，用过氧化氢和三氯化钨水溶液将苯乙烯氧化为苯甲醛，而不用相转移催化剂时，需用乙酸作溶剂，反应的选择性是很低的。过氧化氢转移到有机相的反应还有烯烃的环氧化，醇、醛、酮氧化反应，对这些反应相转移催化比用有机过氧化物（如叔丁基过氧化氢）作氧化剂的方法便宜得多。

相转移催化剂也可以将氨从气相或水溶液转移到有机溶剂中，以进行取代反应。在相转移催化剂作用下用氨或碳酸氢铵的水溶液，氯代苯很快转化为二和三烷基胺的混合物。在此反应中相转移催化剂的作用是双重的，既将胺萃取进有机相中，同时又活化了 N—H 键以增强亲核性。

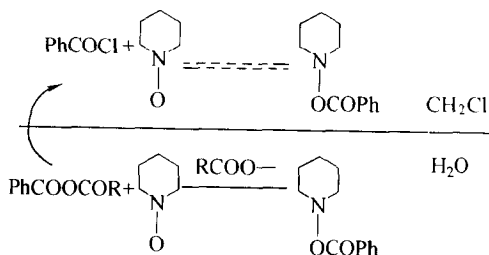
相转移催化剂还可以将电子在水相和有机相之间迁移。1,1-二烷基-4,4-二吡啶盐（Viologens）能有效地将电子从水溶液转移到二氯甲烷。用二辛基 dioctylviologen 作为电子转移催化剂在连二硫酸钠水溶液存在下一簇硝基芳香化合物定量地还原为芳胺。此反应条件温和，羰基、腈基和乙烯基都可以保持不变。

1986 年报道了一种新的类型界面反应，它与通常的相转移催化作用相反，发生一种作用物（有机试剂）从有机相转移到水相，与水相中另一作用物反应生成产物，称为逆向相转移催化（IPTC）。所使用的催化剂称为逆向相转移催化剂，如环糊精及其衍生物、金属盐及其络合物、吡啶-N-氧化物和四甲基铵盐及相应的化合物。

如苯甲酰氯溶在有机溶剂中与羧酸钠水溶液在吡啶-N-氧化物（PO）催化作用下生成混合酸酐。



反应机理如下：



环糊精是碳水化合物结构，在水溶液中生成类似圆筒形结构，内层亲油，外层亲水，借助于溶剂化作用在内层生成络合物，将有机试剂转移到水相中，与作用物反应生成产物。

四、相转移催化应用的若干问题

相转移催化反应的成败往往决定于反应条件的选择是否适当。

1. 催化剂的选择和用量

相转移催化剂本身的结构特点和物理特性是影响反应快慢的决定性因素之一。各种相转移催化剂的特性已在上节介绍，不再赘述。

针对不同的体系选择不同的催化剂也是重要的。如在合成 1-氨基环丙烷-1-羧酸二酰胺反应中，以聚二醇为催化剂，收率高于以季铵盐为催化剂的收率。在酯类水解反应中，催化剂氯化三辛基甲铵的效果通常更佳。此外选用相转移催化剂时还要考虑催化剂的寿命及回收的难易程度等因素。

催化剂回收有多种方法。对于不溶性催化剂，可通过过滤、离心等方法达到分离和回收的目的。在使用可溶性催化剂时通常用萃取法、蒸馏法和吸附法。如用水萃取季铵盐，用稀盐酸溶液萃取穴醚、含吡啶的亚砷聚合物等，然后中和萃取液来回收催化剂。当产品是低沸点化合物时可先将产品蒸出，使催化剂残留下来。也可以用硅胶或离子交换树脂来吸附极性化合物季铵盐，然后选择一种极性溶剂将吸附的季铵盐洗涤下来。

催化剂用量对反应结果有很大影响，对不同的体系其影响结果不同。实验表明，对于酯类水解反应和取代反应，在实验条件下，其反应速率与催化剂用量成正比关系。例如三癸基酯在氢氧化钠水溶液或氢氧化钙浆液中，分别以氯化三辛基甲铵（Aliquat-336）、溴化十六烷基三甲铵为相转移催化剂时的水解速度随催化剂用量的增大而加速。但实验还很难断定用于酯类水解反应的催化剂用量是否存在最佳值。对于酚醚、脂肪族醚的合成来说，催化剂的最佳用量为1%~10%（以醇或酚的摩尔数为基准），催化剂用量再增加时，产率增加不多。对一般反应，催化剂用量为反应物的0.5%~10%（摩尔分数）。

2. 有机溶剂

溶剂的作用是构成第二相，有利于离子对从水相迁向有机相，增加离子对的溶解度和减少阴离子的溶剂化。应用于相转移催化反应的溶剂，首先应具有工业溶剂的普遍特性，如溶解选择性高、毒性少、回收简单、损失少等。另外还要满足相转移催化反应的特殊要求，即体系中产生的离子对在溶剂（有机相）和无机相中的分配系数大。常用的溶剂有苯、氯苯、二氯甲烷、环己烷等。但有时如氯化烷烃转化为腈类化合物时，反应物本身形成一个有机层，则无需再加入溶剂。

3. 无机试剂的类型和浓度

在相转移催化中，阴离子迁移到有机相的难易与阴离子的种类有关，亦即与无机试剂类型有关，如 OH^- 、 OCl^- 、 F^- 是难转移的， I^- 、 MnO_4^- 、 ClO_4^- 是较易转移的， Cl^- 、 Br^- 、 CN^- 、 NO_3^- 处于中间状态。无机试剂的阳离子种类有时也有影响。无机试剂在水溶液中的浓度也会影响相转移过程。

4. 搅拌速度

一般来说，搅拌能增加有机相与水相接触，加快离子对转移，有利于提高反应速度。但在工程放大时，由于反应体系、操作条件不同和搅拌浆结构的变化，不同的研究者得出的结论相差较大。因此还需进一步研究搅拌的作用，为工业放大提供依据。另外，超声波是一种很有效的搅拌方式。

5. 其他

水在相转移过程中可能起着重要作用，水量的多少与加入反应物的浓度有关，对反应介质碱溶液也有一定影响，一般加入少量水是需要，但水量过多会降低反应速度。

反应温度、配料比和助催化剂对相转移催化反应也有一定的影响。

6. 催化反应器的选择

目前用于相转移催化反应的设备可分为两大类。一是搅拌釜，相转移催化自20世纪70年代工业化以来主要以搅拌釜为反应器；二是膜反应器，膜反应器将反应与分离同时进行，提高了装置的集成度，降低了能耗，减少了运作费用，显示出一定的优越性。

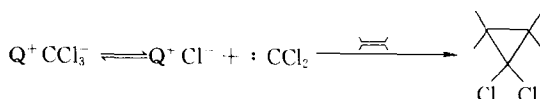
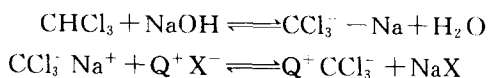
五、相转移催化在精细化工中的应用

1. 制备二卤卡宾

用相转移催化反应制备二卤卡宾是一项卓越的成就，也是卡宾化学的重大进展。以往生

成二氯卡宾的方法要求不能有一点水分存在，操作复杂、麻烦。现在两相催化的方法已经成为制备二卤卡宾和别的卡宾最方便、最通用的方法。在相转移催化体系中，从反应物即溶剂三氯甲烷生成的二卤卡宾纯度高，而且较稳定。

季铵盐是生成卡宾有效的相转移催化剂。在 TEBA 存在下以 50% NaOH 溶液处理氯仿则生成二氯卡宾。最初设想，OH⁻ 迁移到氯仿中，随着氯仿去质子化得到三甲基氯阴离子，再失去氯离子，生成二氯卡宾。然而这种机理可能性很小。无数的事实表明，季盐相转移催化生成二氯卡宾是通过界面反应的机理。氯仿在界面上去质子化并形成“锚合”的三卤甲川离子 CCl₃⁻，水则留在水相。随后 CCl₃⁻ 和季盐的阴离子交换，生成亲油的离子对 Q⁺ CCl₃⁻ 迁入有机相，最后生成二氯卡宾或别的卡宾。



由三氯甲烷相转移催化生成的二卤卡宾可与各种烯烃、烯胺、含共轭键的化合物及带取代基的烯醇、胺、醛、酮等进行加成反应。

TEBA、Bu₄N⁺ Br⁻ 通常应用于不带硝基功能团的、简单的烯烃反应。这些催化剂有足够的活性以高收率生成二卤环丙烷加成物。Bu₄N⁺ X⁻ 的活性显著地依赖于 X⁻ 的本性。随着阴离子亲油性的增加 (F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ > ClO₄⁻)，·CCl₂ 对环己烯双键 C=C 的加成和插入氮五环的 N-H 键的活性降低。

在氯仿/碱水两相体系亲核的阴离子 CX₃⁻ 和亲电子的二氯卡宾 ·CX₂ 处于平衡之中。适当的试剂能够俘获活性物种 CX₃⁻、·CX₂，或者两者。在溴仿/氢氧化钠水溶液体系依赖于所用的催化剂，烯丙基溴化物的反应可能导致二溴卡宾加成或者三甲基溴阴离子的取代。小的、“硬的”、不受空间位阻的阳离子（如 Me₄N⁺、Me₃N⁺、C₁₆H₃₃⁺）以及苯冠醚催化卡宾加成。“软的”、受到空间屏蔽的和大的、高度离域的阳离子（如 Ph₄As⁺、[(Ph₃P)₂N]⁺）催化取代反应。大多数典型的相转移催化剂，[季盐 (TEBA、Bu₄N⁺ Br⁻、Hex₄N⁺ Br⁻)]，显现中间行为。在相转移催化剂作用下受体——烯烃衍生物和 CHX₃/NaOH 水溶液的反应也有类似的结果。空间不受阻的季盐或苯冠醚有利于生成卡宾过程，而大的有离域效应的阳离子有助于 Michael 加成。

在相转移催化条件下产生的二卤卡宾是自由的单个卡宾，它与烯烃顺式加成。实验上也观察到二卤卡宾对反式环辛烯和 C,C-1,5-环辛二烯的非空间特定的加成，这是由于 CX₃ 可逆亲核加成，并伴随烯烃或二烯异构所致。

用适当的前驱体，通过卤化氢的 α 消除可以产生各种卡宾：苯基硫代氯卡宾、甲基硫代氯卡宾、苯基硫卡宾、二甲基乙烯基卡宾。

二氯卡宾也可以用固体碱和氯仿产生。在相转移催化剂存在下，用固体 KOH 处理咪喃的二氯衍生物和噻吩已成功制备了 2-咪喃和 2-噻吩氯卡宾。在同样条件下并不能生吡啶氯卡宾。在叔丁氧基钾存在下 2-和 3-二氯甲基吡啶和 2,3-二甲基-2-丁烯在苯中的反应产生相应的氯丙烷衍生物。这些化合物形式上是吡啶氯卡宾和烯烃的加成物。但是添加等摩尔的 18-冠醚-6 完全压抑制了生成的产物。所以此反应可能是通过卡宾化学种进行。

2. 在高聚合物合成中的应用

相转移催化在高聚合物合成中得到广泛的应用，包括单体的制备、聚合作用、高聚物的化学修饰、自由基催化剂的活化等。

在聚合作用方面，如：从双酚盐和光气 (O : C : Cl) 生产聚碳酸酯，或在碱性水溶液和有机溶剂两相条件下，双酚-A 与二氯化物缩聚反应生产聚碳酸酯，从 1,4-二氯-2-丁烯、二溴甲烷、对-二氯甲基苯生产聚醚、从间苯二甲酰氯生产聚酯等。

聚合物的化学修饰，如：聚苯乙烯的氯甲基化、醚化和邻苯二甲酰亚胺反应，和丙二腈反应等。对别的高聚物还有：聚甲基丙烯酸甲酯水解；聚氯乙烯和它的共聚物去氯化氢；丁二烯基橡胶的环丙烷化；聚(1-氯-2-环氧丙烷)的亲核取代；聚氟乙烯的失氟化氢；聚氯乙烯接枝等。

自由基聚合的催化作用，如：用 18-C-6 冠醚或季盐阳离子 Q⁺ 使过氧二硫酸盐（或类似的能生成自由基的盐）溶解在有机溶剂中，大大增强它们引发各种丙烯酸单体自由基聚合的能力。

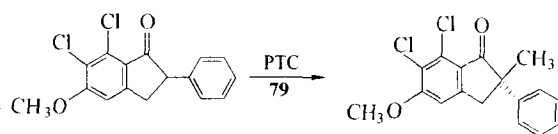
3. 在碳水化合物中的应用

相转移催化已经成功地用于己糖醇的酯化；D-阿拉伯呋喃糖的衍生反应；立体选择性的 α -葡萄糖化；合成四-氧-乙酰 β -D-吡喃葡萄糖硫化物和吡喃半乳糖硫化物；芳基- β -D-吡喃葡萄糖酐和吡喃半乳糖酐的酰化反应；羧甲基纤维的 O-烷基化反应等。

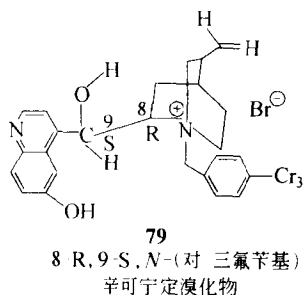
工业上有重要意义的纤维素烷基化反应采用氯苯、氯乙烷或氯代乙酸、丙烯腈为烷化剂，在季盐相转移催化下完成。

4. 在手性化合物合成中的应用

以 8-R, 9-S, N-(对-三氟苄基) 辛可宁定溴化物 [79] [8-R, 9-S, N-(trifluoromethylbenzyl) cinchonium bromide] 为相转移催化剂，在优化和严格控制反应条件（溶剂、底物、碱度、卤代烷浓度、搅拌速度和温度）下进行下列烷基化反应：



产物收率 95%，光学选择性 (e. e.) 达 92%。

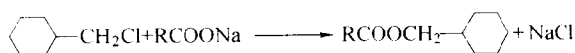


5. 合成香料方面的应用

苜酯多为香料，是由苜醇 (C₆H₅CH₂OH) 与羧酸酯化或用苜基氯和羧酸盐反应制备。过去采用苜基氯和无水羧酸盐在无水条件下合成，不仅反应时间长，操作复杂，产率也不高。近年应用相转移催化剂，如十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 合成苜酯，不但简化了

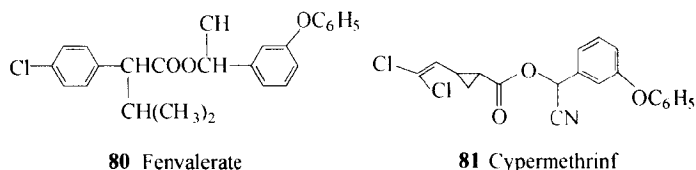
操作，缩短了反应时间，乙酸苄酯和丙酸苄酯的收率都高达 97%~98%。

反应方程如下：



6. 在农药方面的应用

相转移催化在农药生产方面有很大贡献，例如，合成除虫菊类农药 Fenvalerate [80]、Cypermethrin [81] 等。前者是通过 C-烷基化反应；后者是通过酯化反应。



此外，有空间选择性的苯磷酸基硫醇盐 S-烷基化反应；除草剂——2-卤乙胺的制备；杀虫剂——1,5-双芳基-1,4-戊二烯-3-酮的制备；农药中间原料——芳香或杂环-2-乙腈的取代反应等方面都得到应用。

7. 在医药方面的应用

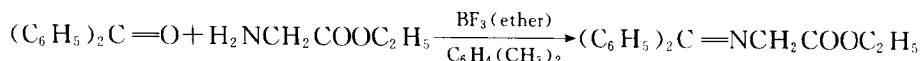
在许多药物生产中采用了相转移催化过程。表 9-10 列举了一些药物及其所用的反应。

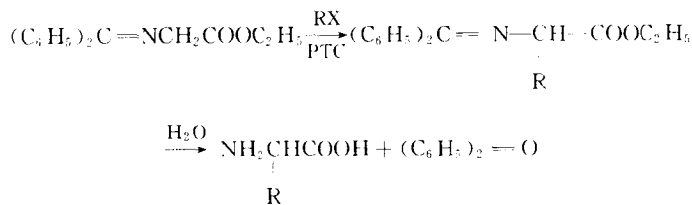
表 9-10 在生产中采用相转移催化过程的某些药物和有关反应

药 物	反 应	药 物	反 应
长春蔓胺 (Vincamines)	烷基化反应	红霉素-A (Erythromycin A)	反式酯化反应
吗啡 (Morphine)	环合-增环反应	前列腺三烯酸 (Prostatrienoic acids)	缩合反应
氮杂甙 (生物碱) (Azapins)	N-烷基化反应	青霉素 (Penicillins)	酯化反应
(Amrinone)	环缩合反应	嘧啶二酮 (Pyrimidine diones)	烷基化反应
氯代吩噻嗪 (Chlorpromazine)	N-烷基化反应	二氮杂脱氧肌苷 (Deazadeoxyinosine)	糖基化反应
2-氢-苯并吡喃 (2-H-Chromene)	O-烷基化反应	烷氧基吡嗪酮 (Alkoxy pyridazinones)	烷氧基化反应
苯氧基链烷酸 (Phenoxyalkanonic acids)	二氯卡宾加成	苯并二氮杂 (Benzodiazapin-2-ones)	N-芳基化反应

通过相转移催化作用使 Schiff 碱烷基化，为制备有生理活性的氨基酸开辟了一条新路。如在乙腈和季盐的碳酸钾溶液回流条件下，通过 Schiff 碱烷基化合成 1-氨基环丙烷-1-羧酸、环亮氨酸、2,6-二氨基庚二酸等。用相转移催化 Michael 加成，使 Schiff 碱和醛反应也可生产谷氨酸和使胺羟基化。

例如，由二苯甲酮和甘氨酸酯先进行缩胺化反应，再在相转移条件下进行烷基化，然后水解得到甘氨酸的亚甲基烷基化的氨基酸。用相转移催化完成缩胺的烷基化反应，条件很简单，没有必要在无水条件下使用困难的 Li 化剂。即用 1 当量的缩胺 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \sim \text{RX}$ (1.2~4 当量) (有机相) 和 10% NaOH 水溶液与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{SO}_4^-)$ 催化剂在室温下搅拌过夜，分离有机相，用饱和食盐水洗涤，干燥后从其中分取烷基化反应生成物。将残余的二苯甲酮除去，与浓盐酸回流 6h，即得到氨基酸。反应如下：





相转移催化烷基化（N、O、S、C-烷基化）反应在药物生产应用特别广泛，有不少这方面的例子。用 TBABr 催化 N-烷基化反应制备了有医药价值的 35 种吡嗪酮（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_2$ ）[82] 的衍生物，达到较高的收率。用 BTEAC 催化 N-烷基化反应制备苯并氮杂品 [83]，收率为 90%。而吡啶基-1,3-二氢茚二酮（pyridyl-indon-1,3-dione）[84]，合成时若用氢氧化钠和 DMF 溶液体系得到的是 N-烷基化和 C-烷基化的产物；若用二氯甲烷碱性水溶液在相转移催化条件下仅得到区域选择性的 N-烷基化产物。



参 考 文 献

- 1 张铸勇, 祁国珍, 庄萧. 精细有机合成单元反应. 上海: 华东理工大学出版社, 1996
- 2 姚蒙正, 程佰柏, 王家儒. 精细化工产品合成原理. 北京: 中国石化出版社, 1996
- 3 唐培. 精细有机合成化学及工艺学. 天津: 天津大学出版社, 1994
- 4 徐株宏. 精细石油化工, 1996, (4): 31
- 5 闵恩泽, 傅军. 化学通报, 1999, (1): 10
- 6 闵恩泽, 傅军. 化工进展, 1999, (3): 5
- 7 闵恩泽, 吴巍等. 绿色化学与化工. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 8 部广玲. 精细石油化工, 2001, (4): 34
- 9 卢文奎, 陈金华, 刘仲能. 精细石油化工, 2002, (6): 53
- 10 华栋. 精细石油化工, 1996, (3): 1
- 11 韩梅. 精细石油化工, 1996, (3): 29
- 12 杨锦宗, 张淑芬. 化工进展, 2001, (1): 14
- 13 王大全. 化工进展, 2001, (6): 1
- 14 Haber J. Oxidation of Hydrocarbons. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2253
- 15 Sheldon R A. *Chemtech*, 1991, 566
- 16 Sheldon R A, Dakka J. *Catal Today*, 1994, 19: 215
- 17 Sheldon R A, van Santen R A. *Catalytic Oxidation: Principles & Applications*, Singapore: World Scientific Publishing Co, 1995
- 18 杜少斌, 徐元植, 王瑾. 精细石油化工, 1994, (2): 1
- 19 许林, 胡长文, 王恩波. 石油化工, 1997, 26 (9): 632
- 20 Lee K-Y, Misono M. Heteropoly Compounds. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook

- of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol I: 118
- 21 Ishii Yasutaka, Sakata Yasuyuki. *J Org Chem*, 1990, 55: 5545
- 22 Cavani F. *Catal Today*, 1998, 41: 73
- 23 王洪林, 王祥生. 石油化工, 1998, 27 (11): 844
- 24 李全芝. 石油化工, 1996, 25 (4): 299
- 25 黄霖, 张淑芬, 杨锦宗. 精细化工中间体, 2001, 31 (3): 1
- 26 Baumeister P, Studer M, Roessler F. Selective Hydrogenation of Functionalized Hydrocarbons. In: Ertl G KnoZinger H Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2186
- 27 Gallezot P. Regioselective Hydrogenations. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2209
- 28 姜麟忠. 催化氢化在有机合成中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 29 Gritz E V W. Fat Hydrogenations. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2221
- 30 Tanabe K, Hölderich W F. *Appl Catal A: General*, 1999, 181: 399
- 31 Akio Mitsutani. *Catal Today*, 2002, 73: 57
- 32 Horsley J A. CHEMTECH. 1997, (10): 45
- 33 吴越. 催化化学 (增补重印版). 北京: 科学出版社, 1998
- 34 田部浩三, 御圆生诚, 小野嘉夫等. 新固体酸碱及其作用. 郑禄彬等译. 北京: 化学工业出版社, 1992
- 35 Martens J A, Souverijns, van Rhijn W et al. Acidity and Basicity in Zeolites. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol I: 324
- 36 赵清松, 王清遐. 沸石分子筛新材料. 见: 李新生, 徐杰, 林励吾主编. 催化新反应与新材料. 郑州: 河南科学技术出版社, 1996. 271
- 37 杨林森. 石油化工, 1998, 27 (8): 600
- 38 赵振华. 精细石油化工, 1990, 19 (3): 51
- 39 J C Vartuli, C T Kersge, W J Roth et al. Designed Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve Systems Using Surfactant-Directing Agents. In: Moser W R ed, Advanced Catalysts & Nanostructured Materials. San Diego: Academic Press, 1996
- 40 Okuhara T, Mizuno N, Misono M. *Adv Catal*, 1996, 41: 113
- 41 Mizuno N, Misono M. *Chem Rev*, 1998, 199
- 42 Kozhevnikov I V. *Catal RevSci Eng*, 1995, 37 (2): 311
- 43 Ono Y. Heteropoly Acid Catalysis - A Unique Blend of Acid-Base & Redox Properties. In: Thomas J M, Zamaraev K I ed. Perspectives in Catalysis. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1992. 451
- 44 温朗友, 闵恩泽. 石油化工, 2000, 29 (1): 49
- 45 刘小军, 于广锁, 王亦飞等. 工业催化, 2001, 9 (6): 35
- 46 Beck J S, Haag W O. Alkylation of Aromatics. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2123
- 47 杜泽学, 闵恩泽. 石油化工, 1999, 28 (8): 562
- 48 Kouwenhoven H W, van Bekkum H. Acylation of Aromatics. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2358
- 49 张怀彬, 袁志勇, 初春等. 石油化工, 1998, 27 (7): 514
- 50 林深, 颜桂炆, 许利闽等. 石油化工, 1998, 27 (9): 656
- 51 石文平, 崔波, 李旭云. 精细石油化工进展, 2001, 2 (6): 38
- 52 王永杰, 刘金龙, 李文钊. 石油化工, 1999, 28 (2): 95

- 53 刘金龙,王永杰,廖世健等,石油化工,1999,28(11):738
- 54 魏彤,王谋华,魏伟等,化学通报,2002,(9):594
- 55 依良治. 化学通报,2002,65(6):363
- 56 Baiker A, Blaser H U. In: Ertl G, KnoZinger H, Weitkamp J ed. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997, Vol V: 2422
- 57 林国强,陈耀全,陈新滋等. 手性合成——不对称反应及其应用. 北京: 科学出版社, 2000
- 58 殷元骐,蒋耀忠主编. 不对称催化反应进展. 北京: 科学出版社, 2000
- 59 许锡恩,王志峰,田松江. 石油化工,1996,25(2):126
- 60 戴慧聪,陈惠麟,郑卓等. 分子催化,2000,14(6):426
- 61 郑晓来,蒋景阳,王兵等. 化学进展,1997,9(2):111
- 62 Cornil B. *J Mol Catal A*, 1999, 143: 1
- 63 Bertoux F, Monflier E, Castanet Y, et al. *J Mol Catal A*, 1999, 143: 11
- 64 鲁福身,晁建平,杨春育. 化学进展,2001,13(3):192
- 65 阎立峰,朱清时. 化学通报,2001,64(11):673
- 66 石家华,孙逊,杨春和等. 化学通报,2002,65(4):243
- 67 Goldberg Y. Phase Transfer Catalysis: Selected Problems & Applications. Switzerland: Gordon & Breach Science Publishers, 1992
- 68 Weber W, and Gokel G. Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Berlin: Verlag Chemie, 1977
- 69 Starks C M, Liotta C. Phase Transfer Catalysis. Principles and Technique. New York: Acad. Press, 1978
- 70 Dehmlow E V, Dehmlow S S. Phase Transfer Catalysis. 2nd Ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1983
- 71 Starks C M. Phase Transfer Catalysis: New Chemistry. Catalysts and Applications. ACS Symp Ser 326. Washington DC: American Chemical Society, 1987
- 72 刘增勋编著. 相转移催化剂在有机化学和农药合成中的应用. 北京: 科学出版社, 1987
- 73 范如霖,徐传宁编译. 有机合成中的相转移催化作用. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- 74 黎明,马桂芝,陈艳琴编. 相转移催化及其在有机合成中的应用. 长春: 东北师范大学出版社, 1987
- 75 Ho Tse-Lock. Distinctive Techniques for Organic Synthesis. Singapore: World Scientific Publishing, 1998
- 76 Freedman H H. *Pure & Appl Chem*, 1986, 58(6): 857
- 77 Yee H A, Palmer H J, Chen S H. *Chem Eng Prog*, 1987, Feb: 33
- 78 Tavener S J, Clark J H. *Chemistry & Industry*, 1997, 6 (Jan): 72
- 79 李宝璋,尚龙安,姜信真. 精细石油化工,1989,(1):21
- 80 徐佩若. 相转移催化. 化工百科全书. 第17卷. 北京: 化学工业出版社, 1999. 403

第十章 酶催化剂与光催化剂

酶催化与光催化是催化化学中的新兴交叉领域，最近 30 余年来发展较快。这不仅和 20 世纪 70 年代初相继发生的两次石油危机有关，而且也受生物技术和激发态化学发展的促进和影响。从工业催化角度出发，本章主要论述应用于能源、化工及环保方面的酶催化剂与光催化剂。和本篇中其他类型的催化剂相比，酶催化剂与光催化剂都是在常温、常压下起作用的，条件比较缓和，定向性好，不但可以节省能量和资源，而且设备相对比较简单。但由于反应是在液相中进行的匀相或微多相过程，也有许多工程问题需要解决，在工业中成功应用的实例尚少，特别是光催化剂基本上还处于研究与开发阶段。

第一节 酶催化剂

一、概述

(一) 酶催化剂的类别

作为生物催化与化学催化的一个交叉领域，酶催化剂包括生物酶与化学模拟酶催化剂（见图 10-1）。

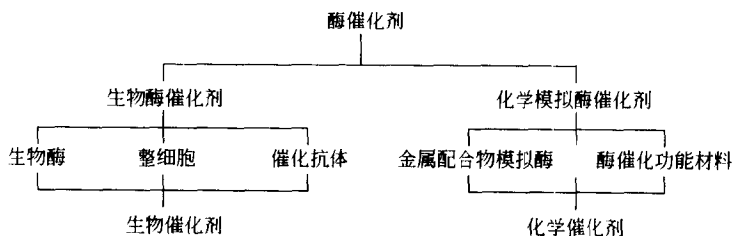


图 10-1 酶催化剂的分类

1. 生物酶催化剂

随着酶催化发展，生物酶催化剂不仅包括生物酶，也包括整细胞和催化抗体。整细胞中起催化作用的也是酶，但往往不只含有一种酶，而是含有几种酶或者一个酶系。此外，在整细胞中还含有辅酶即辅因子。辅酶在某些催化反应中很重要，是一种消耗性物质，不能离体再生。整细胞包括活细胞和死细胞或休止细胞，都可以作为酶催化剂。催化抗体具有酶的催化功能，但其结构不同于酶，催化活性是通过分子生物学或化学方法向抗体中引入的，其数目有可能远远超过酶。生物酶、整细胞和催化抗体可统称为生物催化剂。

2. 化学模拟酶催化剂

生物酶的催化功能和它的结构密切相关，对生物酶的化学模拟无疑应从结构入手。但由于生物酶的结构非常复杂，加之表征手段有限，目前还不可能从分子水平对生物酶进行全合成。即使是结构已基本清楚，比较简单的生物酶，也只能对它的活性中心结构，

亦即金属和配体进行模拟。因此，具有相应催化功能的化学模拟酶大多是金属配合物或螯合物。20世纪80年代初以来陆续发现，某些无机材料如半导体和分子筛等，也可以在非常温和的条件下催化某些化学反应，具有类似于生物酶的功能，被视为功能性化学模拟酶催化剂。由此可见，因为从结构上进行模拟非常困难，凡是具有生物酶功能的催化材料都可以称作化学模拟酶或人工酶。金属配合物模拟酶和酶催化功能材料仍属于化学催化剂。

（二）酶催化剂的制备

生物酶可以从细胞提取，但从动植物细胞提酶很不经济，不适合于生物酶催化剂的规模化制备，只能用于医学诊断或生产小批量附加价值极高的化学产品等目的。最有可能在能源、化工和环保中大规模应用的方法是从微生物细胞中提酶。微生物是自然界广泛存在的一种生物资源，不但廉价易得而且可以用来大规模复复制催化各种不同反应的细胞和酶。下面着重介绍从微生物制备生物酶催化剂的途径。

1. 菌种筛选

众所周知，自然界中生命体死亡后的腐烂、分解和有机物的降解是和微生物的活动密切相关的。这是由于任何微生物的存在和生长都必须以一种特定的有机物作为碳源和能源。尽管目前对地球上的生命起源问题众说纷纭，但微生物可以通过光合作用把二氧化碳和水变成有机物，又可以通过氧化降解把有机物分解为二氧化碳和水是毋庸置疑的。换言之，微生物在自然界生命和有机物质的循环中起着至关重要的作用。据此，可以根据所要催化的反应，到反应底物有可能存在的地方去选取土样或水样，筛选出所需要的菌种。和化学催化剂特别是多相催化剂的筛选一样，菌种的筛选也需要进行大量重复性工作。详细步骤请参阅工业微生物方面的有关文献，这里仅结合本章内容对某些值得注意的问题加以讨论。

（1）采样 应根据反应类型和反应底物到不同地点、不同环境中采集多种土样和水样。对能源、石油化工和环境催化方面的反应，因为主要涉及到烃类的转化和降解，应尽可能到油气田去采样。

（2）培养基 对于新菌种的筛选，配制合适的培养基是十分关键的。培养基的配方必须根据自己的经验或参考相关文献专利去摸索，和多相催化剂的制备一样基本无章可循。正因为如此，某些新菌种特别是生产菌的培养基配方是严格保密的。

（3）培养条件 培养条件的选择对菌种筛选也非常重要。不但要提供足够的碳源和能源，温度、pH值和供气量等也应该准确设定，带有自动控制的小型摇床和发酵罐可以满足这一要求。但最佳培养条件和参数变化范围也必须在实践中去摸索。

（4）菌种的变异 从天然土样或水样筛选出的野生菌，酶活力往往不够理想，不能直接用于生产，必须进行人工变异获得变异菌株。较为有效的方法是采用紫外光照射或化学处理。随着生物技术的发展，近年来开始用基因工程方法对菌种进行改造，可以大幅度提高酶的活性。

（5）菌种的储存 为保持菌种的活性，防止杂菌污染和霉变，筛选出的菌种应封存在沙土管中作成斜面，经过严格消毒放在恒温、恒湿条件下储存。按照规定，经过鉴定的新菌种应送交国家菌种储藏中心登记保管。多次反复传代活性下降的菌种在使用前可以扶壮。

2. 发酵提酶

发酵是最古老的生物技术之一，我们的祖先很早就用粮食发酵来酿酒。但作为生物催化剂的制备方法，发酵过程不是为了从某一反应底物得到预定的产品，而是通过发酵使微生物

细胞快速繁殖，从少量的菌种获得大量的细胞和酶。在发酵过程中也要加入底物，但只是为了提供微生物生长所需要的碳源和能源。大规模发酵应先制备小量种子液然后进行放大。种子液的制备也是发酵过程，应严格控制菌液和无机盐培养液的比例即接种量，以及温度、pH值和通气量等。根据规模大小，发酵可以在发酵罐或摇床中进行。发酵时间的掌握以及有无杂菌污染是发酵成败的关键。

依据菌种不同，微生物发酵后产生的酶可以留在细胞内，也可以分泌到细胞外。留在细胞内的胞内酶必须先通过离心收集菌体，将菌体悬浮到缓冲液中进行超声粉碎，然后再进行离心从上清液中提取。分泌到细胞外的胞外酶则可从发酵液离心后的上清液中直接提取。要想获得纯净的酶或酶的结晶进行结构表征，必须进一步分离纯化。酶的纯化和蛋白质相同，可采用色谱和电泳等方法；酶的结晶是很难制备的，目前已得到的酶结晶为数不多。

图 10-2 为生物催化剂制备的简要过程。

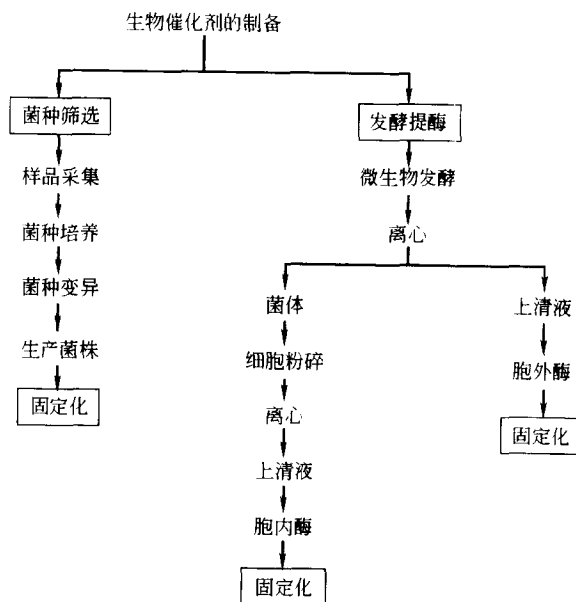


图 10-2 生物催化剂的制备过程

3. 生物催化剂的固定化

生物催化反应是在常温、常压、中性 pH 和稀水溶液中进行的。为提高酶的稳定性和生产强度，并解决酶和底物及产物的分离问题，从 20 世纪 60 年代中起酶和整细胞的固定化就开始受到人们的关注。固定化技术和生物催化剂在工业中的应用密切相关，下面对固定化方法、载体的选择以及固定化对催化性能的影响，予以简要评述。

(1) 固定化方法 依据酶和载体的结合形式不同，生物催化剂的固定化方法可分为吸附法、共价结合法、交联法、包埋法和截留法等。

① 吸附法最常用的载体是离子交换树脂和纤维素，也可以采用多孔玻璃和陶瓷以及 Al_2O_3 、 SiO_2 和分子筛等常用催化剂载体。吸附法的优点是手续简便，只需要将载体加入酶或细胞液中使生物催化剂在载体表面上吸附即可；缺点是固载量小以及在使用中酶和细胞容易脱落。

② 共价结合法是通过酶的侧链基团，如氨基或羧基与活化过的载体表面基团发生反应

以制备固定化酶。载体可以选用多孔玻璃、陶瓷、不锈钢、砂子、木炭、纤维素、合成高分子以及金属氧化物等。制备手续至少需要两步，即根据所用的载体不同，先用双官能团试剂对载体表面进行处理，然后再将酶锚连到载体表面上。这种方法制备的固定化酶虽然比吸附法牢固、酶不易脱落，但手续复杂、昂贵，且容易引起酶的失活，对酶的活性中心往往需要加以选择性保护。

③ 交联法是借助于双官能团或多官能团试剂，与酶分子中的氨基或羧基发生交联反应，形成不溶于水的聚集体，从而达到酶的固定化的目的。常用的双官能团交联剂有戊二醛、二甲亚胺己二酸二甲酯（dimethyl adipimidate）、亚胺辛二酸二甲酯（dimethyl suberimidate）和脂肪双胺等。显然这也是一种化学键合固定化方法。

④ 包埋法通常采用高分子凝胶，如聚丙烯酰胺、藻朊酸钙等。制备方法是在成胶前将酶或细胞加至高分子单体溶液中，然后通过改变温度或加入胶凝剂使其成胶，采用这种方法制备的固定化生物催化剂，可以是共价结合的，也可以是非共价结合的，取决于所选择的凝胶基质。包埋法更适合应用于细胞的固定化。

⑤ 截留法是将酶或细胞截留在不同形式的膜上，可直接制成膜反应器。膜的选择是使其微孔只能透过分子较小的反应底物和产物，不能透过生物催化剂的分子，从而达到反应分离一体化的目的。典型的制备方法是采用界面聚合、酶液干燥或相分离等技术将酶或细胞截留在中空纤维或脂质体的微胶囊中。

由于酶的分离纯化比较困难，固定化以后酶的活性又容易损失，在实际应用中应该尽可能采用整细胞直接固定化。特别是对于需要辅酶再生和由不同的酶相继起作用的多步反应，采用整细胞固定化有明显的优越性。但对不需要辅酶而且由商品酶催化一步即可完成的反应，则仍可采用酶的固定化技术。近年来，整细胞的固定化技术已成功地应用于手性药物的生物催化合成。

(2) 载体的选择 固定化生物催化剂的性能和载体密切相关。载体的表面组成、孔分布、几何形貌和再生性等都可以直接影响固定化生物催化剂的反应性能和工程特征。根据不同生物活性物质的要求，选择适宜的载体和相应的固定化方法，是制备理想的固定化生物催化剂的惟一途径。

无机载体渗流性好、稳定，但容量小，表面不易活化，且成本较高；而有机载体则刚好相反，容量大，表面易活化，便宜，但渗流性和稳定性差，容易发生溶胀。

载体的表面形貌，特别是表面积和孔径极其重要。不管载体的形状如何，粒状、球状、片状、管状、纤维或膜，生物催化剂总是固载在其表面上，而固载量是由表面积决定的，后者则和孔结构有关。无孔载体表面积很小，生物催化剂只固载于外表面，不受内扩散影响。多孔载体表面积大，且绝大部分表面是由内孔提供的，这种载体不但固载量大，潜在的活性高，而且可以使孔内的生物活性物质得到保护，防止外部环境带来的苛刻条件的侵扰和微生物的攻击。选择具有适宜孔径和孔分布的载体，可以制备最佳活性的固定化酶。

载体的稳定性和再生性能直接影响过程的经济效益。所选择的载体应该使固定化酶通过以下途径再生：

- ① 通过洗涤从孔中除去引起固定化酶失活的物质，使固定化酶恢复活性；
- ② 通过往体系中加入新鲜酶使固定化酶再生；

③ 通过化学或物理方法把失活的酶从载体中除去，再用原来的载体重新制备固定化生物催化剂。

(3) 固定化对生物催化剂性能的影响 固定化可以提高酶的稳定性,但会引起酶活性的降低和反应性能的改变。

① 固定化对酶的稳定性的影响 实验表明,固定化可以提高酶的稳定性。例如,蛋白酶的失活主要是由于水解蛋白的自降解引起的。将蛋白酶与固态载体结合以后,由于其失去了分子间相互作用的机会,从而就抑制了自降解,提高了稳定性。通过分子间相互交联以提高酶的稳定性,也可用相同机理来解释。

酶分子的伸展变形是引起酶失活的另一个重要原因。为了提高反应速度和防止杂菌污染,在工业应用中往往要采用尽可能高的反应温度,这样就容易引起酶的热失活。尽管目前对酶的热失活机理尚不十分清楚,但受热会引起蛋白质分子的变形已毋庸置疑。通过固定化使酶分子和载体之间发生多点连接,可以阻止酶分子的伸展变形,提高酶的稳定性。

此外,酶的固定化还可以改变酶分子所处的微环境,反应气氛、溶剂性质和 pH 值变化等因素都有可能引起酶分子的伸展变形或失活,通过选择合适的载体和固定化方法可以使酶在反应条件下处于有利的微环境中,从而提高酶的稳定性。

② 固定化对酶活性的影响 固定化通常会引起酶活性的降低,这是由多种因素的综合影响造成的。如酶分子构形变化对活性中心的隐蔽以及空间效应、分隔效应、扩散效应等。

空间效应 固定化以后,由于酶分子和载体之间的相互作用,可能会使酶分子的构形发生变化,并使其空间自由度受到限制,从而直接影响酶的活性中心对底物的定位作用。酶固定在载体表面上产生的这种空间效应,对大分子底物表现得更为明显。为了防止酶活性的降低,可以通过加长酶与载体之间的连接键,使空间效应受到削弱。高分子凝胶包埋法制备的固定化酶,除空间效应以外,其活性还要受到底物分子在基质中扩散缓慢的影响。

分隔效应 固定化以后,即使酶的分子不发生变形,由于在匀相体系中出现了固定相,也要对反应体系中的各种组分,如质子、底物、产物、辅酶、活化剂、抑制剂等产生分隔效应。从而通过酶所处的微环境的变化,如静电场、pH 值、亲水性和疏水性等影响酶的活性。微环境的变化,特别是静电场和 pH 值等的影响,往往可以通过定性和定量方法加以解释,并通过反应条件的适度调整来消除。

扩散效应 酶的固定化使生物催化反应从匀相变为多相过程,这样就产生了底物从液相向固定化酶传递时的扩散阻力。多相化学催化过程的传质理论同样也适用于多相生物催化过程。扩散阻力可以分为外扩散和内扩散两种。外扩散阻力是反应底物从液相向催化剂表面扩散时,穿过包围固定化酶的液体边界层产生的,也称为液膜扩散阻力。内扩散是底物分子到达固定化酶表面以后向载体,包括凝胶、多孔载体颗粒、微胶囊、中空纤维等内部扩散所产生的阻力。扩散效应可以通过选择适宜固定化酶载体的几何形状、扩大载体孔径、减小载体颗粒尺寸、增加底物浓度、提高流速或强化搅拌等加以消除。

(三) 模拟酶催化剂的制备

光合作用和单加氧酶的化学模拟是能源和化工领域两个典型的模拟酶催化过程。根据对叶绿素、细胞色素 C-P450 和甲烷单加氧酶活性中心结构的研究,采用过渡金属配合物对它们的结构和功能进行模拟,曾被认为是生物酶化学模拟的最佳途径。然而,20 年来的大量研究工作表明,镁卟啉和铁卟啉尽管在结构上分别与叶绿素和血红素相似,但其催化功能并不理想。20 世纪 80 年代初发现, TiO₂ 等半导体微粒可以模拟光合作用,在悬浮体系中将水分解为氢和氧; TS-1 分子筛则能够在类似的反应条件下,模拟单加氧酶进行烯烃环氧化和芳烃羟基化反应。所不同的是半导体悬浮体系光解水,必须有催化剂和电子给体(产

氢)或受体(产氧)存在才能有效地完成氧化还原催化循环;TS-1分子筛则不能模拟单加氧酶活化分子氧的功能,必须采用 H_2O_2 作为氧源。

半导体和分子筛等无机材料与金属配合物的结构完全不同,却具有相同的催化功能,恰似生物催化中的“同工酶”。但其在使用中的稳定性则大大超过了金属配合物和生物酶,而且制备方法比生物酶和金属配合物催化剂简单。金属配合物和TS-1分子筛的制备方法在其他章节已有论述,这里不再重复。 TiO_2 和CdS等半导体粉末可以直接从市场上购得,担载上Pt、 RuO_2 或 Rh_2O_3 等催化剂即可使用。

上述生物酶的固定化方法,基本上也适用于金属配合物模拟酶的固定化。值得注意的是,近年来广泛采用分子筛为载体进行金属卟啉配合物模拟酶的固定化,或在分子筛的笼中进行金属卟啉配合物的原位合成,以便营造出适合于模拟酶催化反应进行的微环境。具有规整和可控结构的新型催化功能材料在模拟酶和酶的固定化中的应用,已成为酶催化研究的前沿领域之一。

(四) 酶催化反应的类型和特征

1. 酶催化反应的类型

据推测,自然界大约存在2500种酶,其中的2100种已被国际生化学会所确认。1972年,国际生化学会下属的酶学委员会按酶催化反应的类型将酶分为6大类:氧化还原酶(537种)、转移酶(559种)、水解酶(490种)、裂解酶(231种)、连接酶(合成酶,83种)和异构酶(98种)。原则上,任何一种化学反应都可以找到一种酶来催化。然而,在实际应用中有85%是水解酶类,其中蛋白水解酶占70%,碳水化合物水解酶占26%,脂类水解酶占4%,主要用于轻工和食品等行业,特别是加酶洗涤剂。在石油化工和精细化工中最有应用潜力的是氧化还原酶。但由于辅酶的体外再生问题难以解决,氧化还原酶在化工中的应用总体上尚处于研究开发阶段。从酶的资源 and 工业应用角度来看,水解和氧化还原是两大类最为重要的酶催化反应。

2. 酶催化反应的主要特征

和化学催化相比,酶催化反应具有反应速度快、反应选择性高和反应条件温和的特点。

由于酶和反应底物结合形成的反应中间物可以大大降低反应的活化能,酶催化反应的速度一般比化学催化反应快 $10^9 \sim 10^{12}$ 倍。对于特定的反应底物,酶催化反应具有化学催化反应不能比拟的化学选择性、分子部位选择性和立体选择性。因此酶催化剂特别适合于用来催化反应步骤多、选择性差和用化学催化难以实现的石油化工和精细化工反应。酶催化反应一般均在常温、常压和中性pH的水溶液中进行,反应条件温和,节省能量。由于反应产物是酶和细胞的代谢物,对酶催化反应有抑制作用,产物在反应液中的浓度不能过高,这样在热力学上就大大限制了酶催化剂的生产能力。但生物酶对温度的变化十分敏感,反应温度提高 $10^\circ C$,反应速度就可以增加一倍。近年来,已受到广泛重视的有机相酶催化和极端条件下的酶催化反应,也为提高酶催化剂的生产能力开辟了新的途径。

酶催化反应的动力学,即反应底物对反应速度的影响,可以用米氏(Michaelis-Menten)动力学方程来描述:

$$v = v_m [S] / K_m + [S]$$

式中, v 是反应速度, v_m 是最大反应速度, $[S]$ 是底物浓度, K_m 是米氏常数。当底物浓度很低时, $[S]$ 和 K_m 相比可以忽略不计, $v = v_m [S] / K_m$,反应速度随底物浓度的变化为

线性关系；当底物浓度接近 K_m 时， $v=v_m/2$ ，亦即米氏常数 K_m 的数值就等于反应速度为最大反应速度一半时的底物浓度。

酶催化是快速反应，其实时反应动力学常数可以通过快速反应动力学方法来研究，如快速混合、温度弛豫和闪光光解等。

(五) 酶的活性中心结构和反应机理

如前所述，酶是一种蛋白质，从分子水平对酶进行分离、纯化和单晶培养，用 X 光衍射测定其完整的分子结构是相当复杂和困难的。和结构化学家不同，催化化学家最感兴趣的是酶的活性中心本质和反应机理。为此，首先要了解活性中心金属及其配位状态、基元反应及反应中间物。酶的活性中心通常为单核或双核的 Fe、Cu、Zn、Mg、Mo 等金属及其簇合物，以及金属配位的基团，除氨基酸残基以外，还有一OH 基和羧基等。ESR、EXAFS 和 Moessbauer 谱等现代物理方法已被广泛应用于研究酶的活性中心结构及中心金属的配位情况。酶催化的基元反应和短寿命中间物的测定，则必须采用同位素示踪技术或瞬态动力学方法。为配合瞬态动力学研究，有时还要合成超敏化合物作为探针分子。酶的活性中心结构和反应机理的研究是酶催化基础研究的重要组成部分，也是模拟酶催化研究的必由之路。

二、甲烷单加氧酶的催化功能和活性中心结构

甲烷单加氧酶（简称 MMO）是甲烷利用细菌（*methanotrophic bacteria*）代谢过程中的重要酶系，在细菌细胞内 MMO 直接利用分子氧作为底物催化甲烷氧化成甲醇，这一反应在化学催化中很难实现。对 MMO 催化活性中心和机理深入研究，为化学催化剂的设计提供一个理论模型，以指导甲烷催化氧化制备甲醇催化剂的研制，具有重要的理论意义和应用价值。

MMO 作为一个具有应用前景的工业生物催化剂能够催化烷烃的羟基化反应和烯烃的环氧化反应（反应式见图 10-3）。据统计，欧、美、日各石油化学大公司就 MMO 催化烷烃羟基化、烯烃环氧化反应等申请专利 50 多项。MMO 催化烯烃环氧化反应具有立体选择性，而纯的光学活性的环氧化合物作为药物合成中间体具有较大的市场潜力，世界上一些大的制药公司和化学公司正在进行这方面的研究和工业开发。然而，由于生物催化过程生产强度低、生物催化剂稳定性差、需要消耗辅酶，无法与现有的化学法生产竞争，所以至今尚未见工业化报道。但 MMO 终究会因其固有的催化反应多样性和宽的底物专一性而成为一种理想的工业生物催化剂。解决以上问题的途径是：①探索新的催化反应，生产附加值高、批量小、化学法不能合成或者很难合成的化合物；②通过细胞或酶的固定化提高酶的稳定性；③通过有机相反应的研究提高酶催化过程中产物的积累；④采用基因工程菌提高 MMO 催化活性。

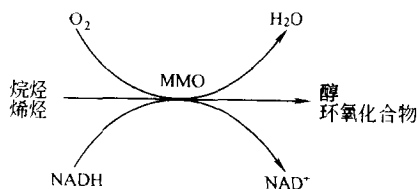


图 10-3 MMO 催化烷烃羟基化和烯烃环氧化反应

此外，甲烷利用细菌生物降解氯代烃类可用于环境治理。

MMO 的研究可以帮助科学家了解：①分子氧的活化理论；②烷烃和烯烃特别是甲烷的活化理论；③目前已发现多种功能各异的 μ -氧桥双核铁簇蛋白，MMO 作为其中之一与其他蛋白质的关系。MMO 双核铁簇模拟化学已成为无机化学的重要研究领域。

(一) 甲烷利用细菌的分类和 MMO 的表现形态

可根据所利用碳源和能源不同将甲烷利用细菌分成专性甲烷利用细菌 (*obligate methanotrophs*)、兼性甲烷利用细菌 (*facultative methanotrophs*) 和拟甲烷利用细菌 (*autotrophic methanotrophs*)。专性甲烷利用细菌以甲烷作为惟一的碳源和能源；兼性甲烷利用细菌除甲烷外还能利用其他多碳化合物生长；而拟甲烷氧化细菌则先将甲烷等生长物质氧化成 CO₂，然后再利用 CO₂ 生长。目前所研究的 MMO 大部分来源于专性甲烷利用细菌。甲烷利用细菌可按碳吸收途径不同分成：Type I 单磷酸核酮糖途径；Type II 丝氨酸途径；Type X 兼有 RuMP 途径和 Serine 途径。表 10-1 是用于 MMO 研究的菌种分类。

表 10-1 研究 MMO 所用甲烷利用细菌的分类

菌 株	类 别	研 究 者
专性甲烷利用细菌		
甲基单胞菌 <i>Methylobacterium</i> <i>sp.</i> GYJ3	type I	李树本等, 中国科学院兰州化学物理研究所 ^[1]
甲基弯菌 <i>Methylosinus</i> <i>trichosporium</i> OB3b	type I	Lipscomb <i>et al.</i> , Minnesota 大学 ^[2] Lidstrom <i>et al.</i> , 加州理工学院 ^[3] Dalton <i>et al.</i> , Warwick 大学 ^[4]
<i>sporum</i> 5		
甲基胞囊菌 <i>Methylocystis</i> <i>sp.</i> M	type II	Nakajima <i>et al.</i> , 日本国立环境研究院 Tsukuba 大学 ^[5]
甲基球菌 <i>Methylococcus</i> <i>capsulatus</i> Bath	type X	Dalton <i>et al.</i> , Warwick 大学 ^[6] Akentievova <i>et al.</i> , 俄罗斯科学院化学物理所 ^[7]
<i>capsulatus</i> M.		
兼性甲烷利用菌		
甲基杆菌 <i>Methylobacterium</i> CRL-26	type II	Patel, Exxon 公司 ^[8]

MMO 以两种不同的形式存在：膜键合形式的 MMO，又称颗粒性的 MMO (pMMO)；细胞浆形式的 MMO，又称可溶性 MMO (sMMO)。两种 MMO 催化性能基本相同。纯酶水平的研究以 sMMO 为主。对来源于 *Methylococcus capsulatus* M. 和 *Methylococcus capsulatus* 的 pMMO 也进行了较为详细的研究^[3,7]。关于 pMMO 羟基化酶的催化活性中心结构存在两种观点：Akentievova 等^[1]认为 pMMO 催化反应机理和催化活性中心与 sMMO 相同；而 Chan 等^[3]认为 pMMO 的催化活性中心是一个三铜金属簇。甲烷利用细菌生长过程中产生哪种形式 MMO 主要取决于培养过程中 Cu²⁺ 的浓度，当 Cu²⁺ 量足够大时细胞主要产生 pMMO，反之则产生 sMMO。Park 等^[9]通过控制培养条件获得 sMMO 和 pMMO 的方法，可用于实验室制备 MMO。

(二) MMO 的催化功能

1. MMO 催化烷烃羟基化反应和烯烃环氧化的功能

MMO 催化烷烃羟基化反应和烯烃环氧化反应的能力已引起人们很大的兴趣。根据专利和已发表文章的统计结果表明，BP、Shell、Exxon、ICI、Pfizer、Dow、Idemitsu、Kosan、Amoco 和 Glaxo 等一些大石油化学公司都参与了 MMO 催化功能的研究^[10]。从统计结果中还可以看出，MMO 主要用于醇类和环氧化物的制备。1977 年 Dalton 小组^[11]研究了来源于 *M. capsulatus* Bath 的 sMMO 催化底物的能力，研究结果表明 sMMO 是一个非专一性酶，它能够催化 C₁~C₈ 烷烃类、卤代、硝基取代烷烃类、烯烃和二烯烃类、芳香烃类和醚类等化合物氧化生成相应的醇和环氧化合物。随后筛选出许多甲烷利用细菌，发现它们的悬浮细胞能够催化烷烃和烯烃羟基化和环氧化反应，且具有较宽的底物选择性。醇类和环氧化

合物是重要的化工原料和合成中间体。但是，生产这种大宗化学品的 MMO 催化过程，尚未见工业化报道。针对这一过程所进行的细胞固定化、生物反应器设计和反应条件优化等研究则一直在进行。近几年随着医学的发展，合成药物的光学纯度要求越来越高，以尽可能减少药物的副作用，提高药物的治疗效果。和其他生物催化过程一样，MMO 催化烷烃基化反应和烯烃环氧化反应具有很高的立体选择性。MMO 和来源于烷烃、烯烃利用细菌的单加氧酶 (*alkane or alkene monooxygenase*, AMO)，已成为催化烯烃环氧化、制备具有光学活性环氧化合物的重要生物催化剂，由此获得的产物光学选择性接近 100%。目前有关这方面的研究已取得一些有实用意义的结果。如利用这类生物催化剂催化芳香烃基烯烃基醚环氧化反应可制备出 S-芳香烃基环氧丙烷基醚——合成 β -肾上腺素受体拮抗剂的中间体，Shell 公司和 Gist Brocades 公司已宣布将联合研究开发这一过程。利用含 MMO 和 AMO 的休止细胞催化相应的烯烃环氧化反应制备 S(-)-4-溴-1,2-环氧丁烷和 R(+)-4-羟基-1,2-环氧丁烷，后两者是合成抗菌素、抗真菌药物和抗焦虑药物的中间体。据报道，日本矿业公司已实现商业规模的 MMO 和 AMO 催化烯烃环氧化反应制备纯光学活性环氧化合物工业过程，ICI 生物产品部也正在研究开发类似的一个工业过程。但是，MMO 催化烯烃环氧化反应的工业化仍有一定困难，即环氧化合物和 MMO 结合使 MMO 中毒、活性降低和失活。近年发展的有机相酶催化反应体系是解决的途径之一。在反应体系中环氧化合物分配于有机相中，可避免和酶的接触，减少酶的失活。

2. MMO 用于环境中氯代烃类的降解

由于氯代脂肪烃类化合物作为工业溶剂和聚合物单体广泛应用，给环境带来严重污染。环境调查表明，在美国这类化合物对地下水污染较为严重，直接威胁人类健康。因此，研究氯代脂肪烃的生物降解，对治理环境污染具有很重要的现实意义。研究表明含有甲烷利用细菌的混合培养物在有氧条件下能够生物降解氯代烃类污染物。继之筛选出许多不同种类的能够生物降解氯代烃的甲烷利用细菌，如 *M. trichosporium* OB3b, *Methylomonas* sp. MM1 和 *Methylomonas* sp. 86-1^[12]。

用甲烷利用细菌生物催化降解氯代烃污染物具有以下优点：①甲烷利用细菌能够以很高的速率生物降解氯代烃类化合物，在降解过程中不产生对人体有害的中间物，而在无氧条件下，用其他细菌生物降解氯代烃类会产生氯乙烯，该化合物具有很强的致癌作用；②甲烷利用细菌生物降解氯代烃类具有很宽的底物选择性，几乎能降解所有正在使用的氯代烃类。

在氯代烃的生物降解过程中 MMO 催化氯代烷烃类羟基化、氯代烯烃类环氧化转化为相应醇和环氧化合物，然后再由其他代谢酶系作用，最终使之矿物化。目前甲烷利用细菌作为工业化生物降解催化剂的主要问题是如何解决氯代烃类和降解产物氯代环氧化合物使 MMO 中毒问题。加州理工大学 Lidstrom 等^[10]认为该项技术将实现工业化。

(三) MMO 催化作用机理和活性中心结构

1. MMO 的理化性质和催化作用机理

MMO 是一个三组分复合酶体系，到目前为止已从 7 种甲烷利用细菌中分离纯化出 MMO (见表 10-1)，其中对来源于 *M. trichosporium* OB3b 和 *M. capsulatus* Bath sMMO 进行了较系统的研究，MMO 的三个复合酶组分分别是羟基化酶、调节蛋白 B 和还原酶。羟基化酶是分子量为 120~245ku，含 2 个或 4 个 Fe 的金属蛋白；调节蛋白 B 是分子量为 14~17ku，不含辅基和金属的蛋白；还原酶是分子量为 40~45ku，含 1 个 Fe₂S₂ 和 FAD 辅基的蛋白。1984 年 Dalton 小组^[6]证实 MMO 催化甲烷羟基化反应机理：羟基化酶和烷烃或烯

烃、分子氧结合，并使之活化；还原酶接受 NADH 的电子，并将电子传递至羟甲基化酶；调节蛋白 B 则在还原酶和羟甲基化酶之间的电子传递过程中起开关作用。后来证实其他不同来源的 sMMO 也具有相同或相似的催化机理（图 10-4）。

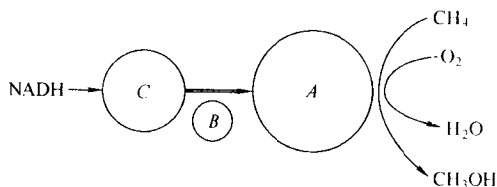


图 10-4 MMO 催化甲烷羟甲基化反应机理示意图

A—羟甲基化酶；B—调节蛋白 B；C—还原酶

2. 羟甲基化酶活性中心结构

阐明具有羟甲基化和环氧化反应催化活性的羟甲基化酶活性中心结构是研究 MMO 催化作用机理的关键所在。羟甲基化酶的催化活性与所含铁有关。进一步研究羟甲基化酶的波谱性质，发现部分还原态的羟甲基化酶 ($\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Fe}^{\text{II}}$) 的 ESR 光谱信号 ($g_w = 1.88$) 与蚯蚓血红蛋白的信号相似，后者经证实含有 μ -氧桥双核铁金属簇中心。Lipscomb 研究小组^[13]发现当部分还原态的羟甲基化酶 ($\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Fe}^{\text{II}}$) 进一步还原成全还原态的羟甲基化酶 ($\text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{Fe}^{\text{II}}$) 后 $g_w = 1.87$ 信号消失。而 $g = 15$ 处出现一个新的 ESR 信号，这一信号为双核二价铁的整数自旋共振信号，并由 μ -氧桥双核铁模型化合物的 ESR 光谱研究证实。Prince 等^[8]和 Fox 等^[2]研究了羟甲基化酶的 Mossbauer 谱特征，结果表明氧化态羟甲基化酶在 4.2K 下具有 $\Delta E = 1.77 \text{mm/s}$ 和 $\delta = 0.5 \text{mm/s}$ 单一四极分裂双重峰。场相关研究结果表明铁原子中心是抗磁性的，说明该中心含有偶数个 Fe^{III} 离子，而全还原态羟甲基化酶 ($\text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{Fe}^{\text{II}}$) 的 Mossbauer 光谱具有 2 个四极分裂双重峰，这是 Fe^{II} 的特征参数 ($\Delta E = 3.14 \sim 2.4 \text{mm/s}$ 和 $\delta = 1.3 \text{mm/s}$)。

1991 年由 Dalton 研究小组和美国 MIT 的 Lippard 和斯坦福大学的 Hodgson 研究小组^[14]合作对 MMO 羟甲基化酶催化活性中心进行了结构表征。新的结果主要来源于 EXAFS 数据。这些结果是：①羟甲基化酶的双核铁可能是 1 个羟基氧桥或者烷基氧桥的双核铁簇；② Fe-Fe 之间可能存在 1 个或 2 个羟基双螯合桥；③ Fe-Fe 之间的距离是 0.341nm；④每个 Fe 周围有 6 个氧（或者氮）配位，Fe-O（或者 N）之间的距离是 0.205nm。

1993 年，Rosenzweig 等^[15]对 *Methylococcus capsulatus* Bath 菌中的 sMMO 的羟甲基化酶结晶进行了 X 光衍射分析，分辨率为 0.22nm，结果表明羟甲基化酶为 $6 \text{nm} \times 10 \text{nm} \times 12 \text{nm}$ 大小的相对扁平分子，对铁原子分别由一个外部的羟基和羧基桥联，并和 4 个谷氨酸残基、2 个组氨酸和 1 个水分子相连（图 10-5）。双铁中心位于一个疏水活性中心腔内，该腔可键合甲烷等底物分子。在 α , β 亚基之间存在一个扩张的通道，在通道内有许多 α -单环，它们可能用于和还原酶、调节蛋白连接。作为 μ -氧桥双核铁簇蛋白的一种，MMO 羟甲基化酶已引起了重视。

3. MMO 羟甲基化酶催化反应的机理

Dalton 等^[16]提出了羟甲基化酶催化甲烷羟甲基化反应的机理（图 10-6）。MMO 羟甲基化酶的双核铁簇中心处在三价铁 ($\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}$) 状态（结构 1），甲烷键合于羟甲基化酶双铁簇中心附近的疏水口袋中（结构 2）。其中一个 Fe^{III} 接受电子还原成 Fe^{II} 即 ($\text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}$)，形式（结构 3）。另一个 Fe^{III} 再接受一个电子形成 ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) 物种（结构 5）。分子氧与结构 5 作用，双核铁簇被氧化成三价铁 ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}$)，形成一个反应性过氧化物物种（结构 6）。也可能存在另一条途径

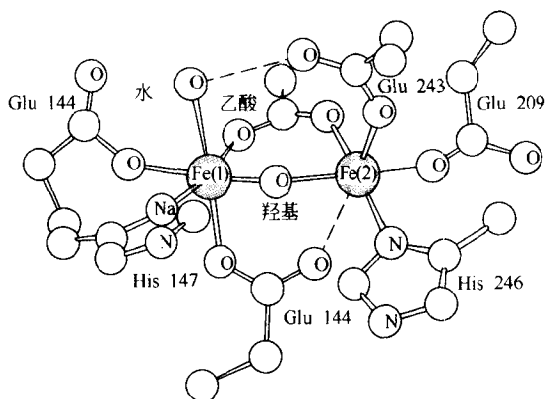


图 10-5 MMO 羟化酶双铁簇中心结构

至结构 6，即结构 3 和分子氧作用先形成一个超氧化合物（结构 4），超氧物种接受一个电子形成结构 6，过氧化物物种可能通过两种途径和甲烷作用。一种途径均裂产生羟基自由基，由羟基自由基和 CH_4 作用形成 CH_3OH （结构 6 至结构 7）；另一种途径是过氧化物物种异裂形成铁氧烯物种（结构 8），它可直接获得甲烷分子上的氢形成一个甲基自由基，甲基自由基与羟基作用形成 CH_3OH ，实验中已经观察到底物自由基的形成，表明反应可能是一个自由基反应。应用自由基物种探针反应证实 MMO 催化反应过程存在自由基中间体，但同时也可能存在一个正碳离子中间体。由 Lee 等^[17]在反应过程中观察到 Fe^{IV} 物种，即形成结构 7 和结构 9 的证据。Fox 等^[18]系统研究了羟化酶在反应过程中的光谱性质，结果表明 2 个 Fe 离子在反应过程中不是等同的，和 Dalton 的假设一致。目前，Dalton 所提出的羟化酶作用机理已被广泛地接受，并为 MMO 的化学模拟提供了重要的理论依据。

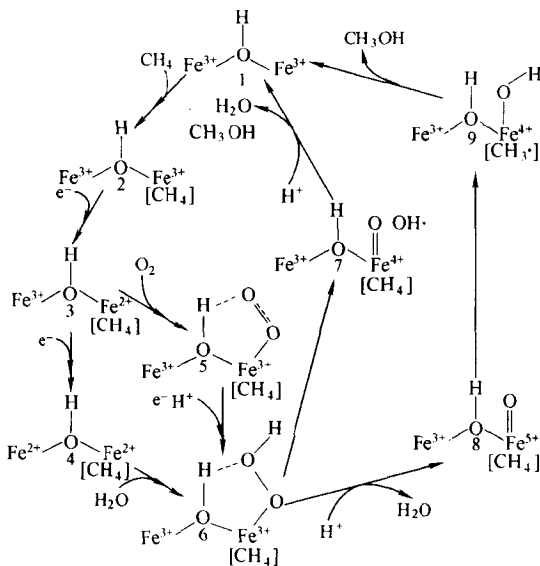


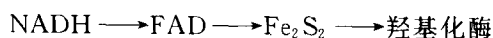
图 10-6 羟化酶催化机理示意图

4. MMO 电子传递体系

羟化酶的 μ -氧桥双铁簇是催化反应的活性中心，完成一个循环后本身被氧化为三价态铁，需接受电子成为二价铁活性态，NADH 作为电子给体。但是，羟化酶不能直接接

收 NADH 的电子, 它们之间的电子传递过程见图 10-4。还原酶含有一个 Fe_2S_2 中心和 FAD 中心, UV 最大吸收分别位于 340nm、420nm、480nm 处^[19]。FAD 中心是一个电中性半醌。 Fe_2S_2 中心似乎与菠菜铁氧化还原蛋白的活性中心极为相似, 还原酶具有 4 种不同氧化还原形式: 0 电子态 (氧化态); 1 电子态 (半醌态); 2 电子态 (半醌态和 Fe_2S_2 还原态); 3 电子态 (双氢醌态和 Fe_2S_2 还原态)。在反应条件下, 还原酶存在 1 电子态与 2 电子态之间的平衡, 并作为 NADH 的电子受体将电子转移至羟基化酶。还原酶 Fe_2S_2 中心和 FAD 中心的氧化还原电位分别为: $\text{FAD}/\text{FAD}^{1e}$, $E_m = -150\text{mV}$; $\text{Fe}_2\text{S}_2/\text{Fe}_2\text{S}_2^{1e}$, $E_m = -220\text{mV}$; $\text{FAD}^{1e}/\text{FAD}^{2e}$, $E_m = -260\text{mV}$ 。

有氧停流 (stopped-flow) 法研究表明还原酶能够被 NADH 还原, 该过程不是 MMO 催化反应中的限速步骤。研究还认为 FAD, Fe_2S_2 和 NADH 与 MMO 的催化反应活性具有相关性。MMO 电子传递链为:



MMO 分子间的电子转移与 MMO 3 个组分有关。调节蛋白作为开关酶, 作用于羟基化酶与还原酶之间的电子传递。分子间的电子传递不是 MMO 催化反应的限速步骤。

近期研究^[20]表明还原酶可改变 MMO 催化反应的立体选择性、羟基化酶活性中心的 EPR 信号。目前有关 MMO 三个组分之间相互作用的分子水平的研究尚报道不多。

中国科学院兰州化学物理研究所自 1988 年开展甲烷利用细菌中 MMO 催化研究, 已筛选出一株具有较高活性的菌株, 并进行了酶纯化、反应的研究^[1]。

参 考 文 献

- 1 Liu A M, Li S B. *Biochem Internatl*, 1990, 22: 959
- 2 Fox B G, Surerus K K, Munck E, et al. *J Biol Chem*, 1988, 263: 10553
- 3 Chan S I, Hiep-Hoa T N, Lidstrom M, et al. In: Murrell J C ed. *Microbial growth on C₁ compounds*. Intercept Ltd, 1993: 93
- 4 Pilkington S J, Dalton H. *FEMS Microbiol Letts*, 1991, 78: 103
- 5 Nakajima T, Uchiyama H, Yagi O, et al. *Biosci Biotech Biochem*, 1992, 56: 736
- 6 Woodland M P, Dalton H. *J Biol Chem*, 1984, 259: 17698
- 7 Akentieva N P, Gvodev S. *Biokhimiya*, 1990, 53: 91
- 8 Prince R C, Geoge G N, Savas J C, et al. *Biochim Biophys Acta*, 1988, 952: 220
- 9 Park S, Shan N N, Taylor R T, et al. *Biotech Bioeng*, 1992, 40: 151
- 10 Lidstrom M E, Stirling D I. *Annu Rev Microbiol*, 1990, 44: 27
- 11 Colby J, Stiring D I, Dalton H. *Biochem J*, 1977, 165: 395
- 12 Fox B G, Borneman J G, Wackett L P, et al. *Biochemistry*, 1990, 29: 6419
- 13 Handrich M P, Munck E, Fox B G, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 5861
- 14 De Witt J G, Bentsen J G, Rosenzweig A C, et al, *J Am Chem Soc*. 1991, 113: 9219
- 15 Rosenzweig A C, Frederick C A, Lippard S J, et al. *Nature*, 1993, 366: 537
- 16 Dalton H, Smith D D S, Pilkington S J. *FEMS Microbiol Revs*, 1990, 87: 210
- 17 Lee S K, Fox B G, Froland W A, et al. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6450
- 18 Fox B G, Hendrich M P, Surerus K K, et al. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 3688
- 19 Lund J, Dalton H. *Eur J Biochem*, 1985, 147: 291
- 20 Froland W A, Andersson K K, Lipscomb J, et al. *J Biol Chem*, 1992, 267: 17588


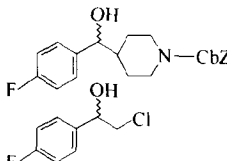
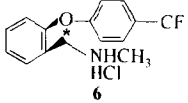
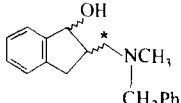
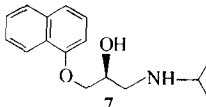
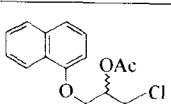
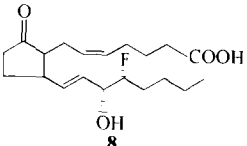
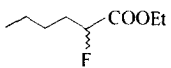
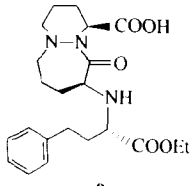
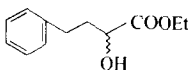
2-芳基丙酸衍生物是一类重要的非甾族抗炎药物，临床上广泛用于治疗关节炎等人结缔组织疾病。其(S)-对映体具有较高活性。如萘普生的(S)-对映体[1]的体内活性比(R)-[1]的高28倍。以具有(S)-型立体选择性的白曲霉菌(*Candida cylindracea*)脂肪酶拆分外消旋萘普生甲酯^[1]、乙氧乙基酯^[2]，羧酸酯酶NP拆分甲酯^[3]，得到了高光学纯度的(S)-[1]。(S)-布洛芬[2]也可用羧酸酯酶NP^[3]和马肝酯酶^[4]拆分其外消旋甲酯制备。

5-羟色胺(5-HT)是一种与精神和神经疾病有关的神经递质，目前至少已发现7种不同的5-HT受体。各种拮抗剂和摄入抑制剂与不同受体的亲和性及选择性均决定于构型。作为一种抗心律不齐药和5-HT₂受体的选择性拮抗剂，(R)-[3]可由黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)脂肪酶水解其外消旋乙酯制备^[5]。粘多糖类药物sobrerol[4]则是以乙酸乙烯酯为酰化剂，新戊醇为溶剂，假单胞杆菌(*Pseudomonas cepacia*)脂肪酶催化外消旋醇酰化制备的^[6]。

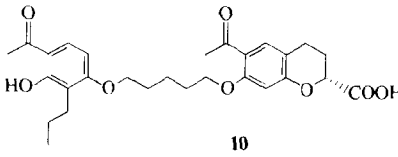
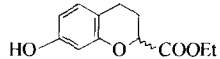
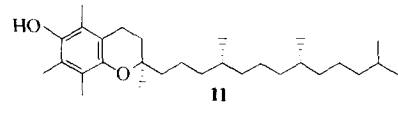
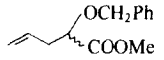
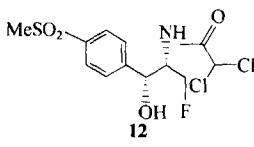
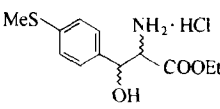
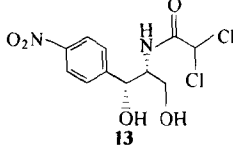
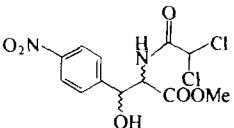
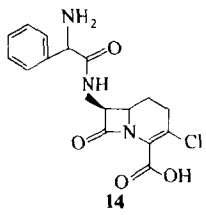
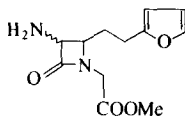
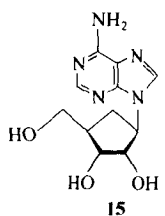
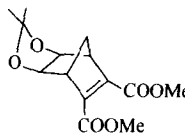
2. 药物手性合成子的拆分

利用酶催化水相酯水解或有机相醇酰化可制备多种药物的手性合成子。一个最具代表性的例子是作为肌肉松弛剂和非成瘾止痛剂的5-HT拮抗剂[5]的合成。[5]中含两个手性中心，因而有四个活性不同的异构体。一个精巧的合成策略是以脂肪酶PS催化有机相酰化，结合化学法获得四个二级醇片断，以此为手性合成子构建四个立体异构体。酶拆分达克量级规模，e. e. >97%^[7]。类似的方法也用于制备摄入抑制剂顺式(R)-[6]^[8]。参见表10-3。

表 10-3 药物手性合成子的酶催化拆分

目标药物	拆分底物	酶	拆分条件	产物构型 收率(%); e. e. (%)	文献
 <p>四个异构体 5</p>		脂肪酶 PS	酰化, CH ₂ =CHOAc t-BuOAc, 45℃ CH ₃ Et ₂ O 酰化, CH ₂ =COAc	>97 >97	[7]
 <p>6</p>		脂肪酶 PS	酰化, CH ₂ =CHOAc t-BuOMe, 22℃, 4天	顺式(R)-醇 46; 98	[8]
 <p>7</p>		脂肪酶 PS	水解, pH7.0 室温, 52h	(S)-氯醇 48; >95	[9]
 <p>8</p>		脂肪酶 PS	水解, pH7.0 室温	(R)-酯 37; 99.9	[10]
 <p>9</p>		脂肪酶 PS	水解, pH7.0 室温	(2R)-酯 48.5; 91	[10]

续表

目标药物	拆分底物	酶	拆分条件	产物构型 收率(%); e. e. (%)	文献
 10		脂肪酶 PS	水解, pH8.0, 室温 THF 为辅溶剂	(R)-酯 45; 99.6	[10]
 11		白曲霉菌 脂肪酶	水解, pH7.0, 30°C, 72h	(R)-酯 40; 99	[11, 12]
 12		灰链霉菌 蛋白酶	水解, 酶固定在 Sepharose 上 pH7.5, 35°C	(2S,3R)-酸 49; 95 (2R,3S)-酯 50; 99	[13]
 13		枯草杆菌 蛋白酶	水解, pH7.7 4.5h	(2S,3R)-酸 49; 97	[14]
 14		PA	酰化 C ₆ H ₅ OCH ₂ COOCH ₃ pH6.0, 28°C	(2R,3S)-酰胺 44; 97	[15]
 15		PLE	水解, pH8.0 30~32°C, 5h	半酯 99.6, ...	[19]

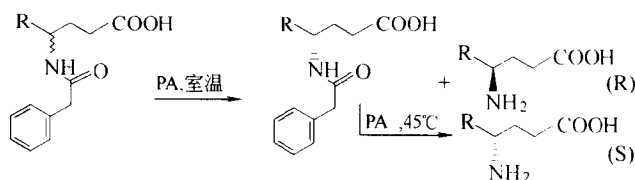
通式为 $\text{ArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHR}$ ($\text{Ar}=\text{芳基}$, $\text{R}=\text{烷基}$) 的 β -肾上腺素能受体阻断剂, 临床上主治高血压和心绞痛。其 (S)-对映体活性显著高于 (R)-对映体, 如 (S)-心得安 [7] 和 (S)-美多心安的活性分别是其 (R)-对映体的 100、270~380 倍。采用脂肪酶 PS 成功地制备了 [7] 的合成子 (S)-氯醇^[9]。

新型抗高血压药 16-氟前列腺素 [8]、血管紧张素转化酶抑制剂 Cilazapril [9]、白三烯拮抗剂 R₀233544 [10] 的手性合成子也由脂肪酶 PS 水解拆分得到^[10]。

此外,白曲霉菌脂肪酶、灰链霉菌 (*Streptomyces griseus*) 脂肪酶、枯草杆菌蛋白酶已用于维生素 E [11]^[11,12]、抗生素 florfenicol [12]^[13]、氯霉素 [13]^[14] 手性合成子的拆分。

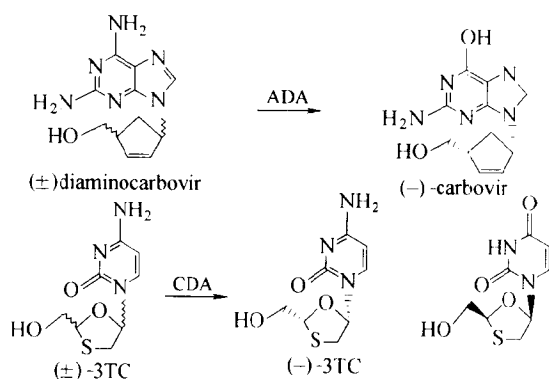
从大肠杆菌中分离的青霉素酰化酶 (penicillin acylase, PA) 在工业上广泛用于合成 6-氨基青霉素酸和半合成 β -内酰胺抗生素。一种新的碳头孢菌素 *loracarbef* [14] 的合成子可用于固定化 PA 拆分^[15]。

γ -氨基丁酸转氨酶抑制剂乙烯基- γ -氨基丁酸和丙二烯基- γ -氨基丁酸的 (S)-对映体有活性,前者用于治疗癫痫在欧洲已获认可。而乙炔基- γ -氨基丁酸的 (R)-对映体具有较高抗惊厥活性。上述药物的外消旋 *N*-苯乙酰基衍生物用 PA 拆分时,室温下为 (R)-对映体,45°C 时为 (S)-对映体^[16]。



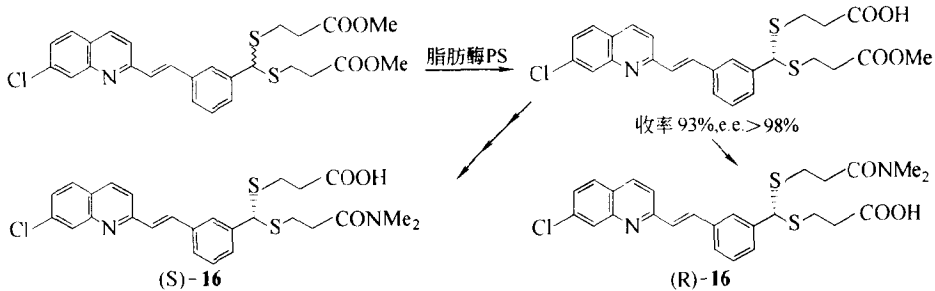
R	相对反应速度	(R)-产物		(S)-产物	
		收率(%)	e. e. (%)	收率(%)	e. e. (%)
CH=C-	100	48	>96	41	83
CH ₂ =C=CH	46	54	75	43	>98
CH ₂ =CH-	39	47	78	35	99

药理研究表明对治疗艾滋病的抗病毒药 carbovir, (-)-carbovir 抗病毒活性较高,获得该对映体的方法是用腺苷脱氨酶 (*Adenosine deaminase*, ADA) 催化 *diaminocarbovir* 选择性水解^[17]。另一强效抗病毒药 2'-脱氧-3'-硫代胞苷 (3TC), 虽然两个对映体活性相同,但 (-)-3TC 具有较小的细胞毒性,可由固定在 Eupergit-C 上的胞苷脱氨酶 (*Cytidine deaminase*, CDA) 催化外消旋药物选择性脱氨制备^[18]。



猪肝酯酶 (*Pig liver esterase*, PLE) 是催化前手性和内消旋底物选择性水解最常用的酶。通常内消旋二酯被水解为半酯,后者可作为一些药物如抗肿瘤药 neplanocin A [15]^[19] 的手性合成子。

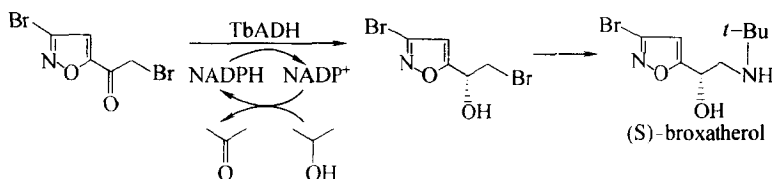
尤其值得提及的一个例子是用于治疗支气管疾病的选择性 LTD₄ 拮抗剂 [16] 的合成。尽管水解底物对称二酯中前手性中心与酯基相隔四个键,但脂肪酶水解的结果是以极高的产率和光学纯度得到了手性半酯^[20]。



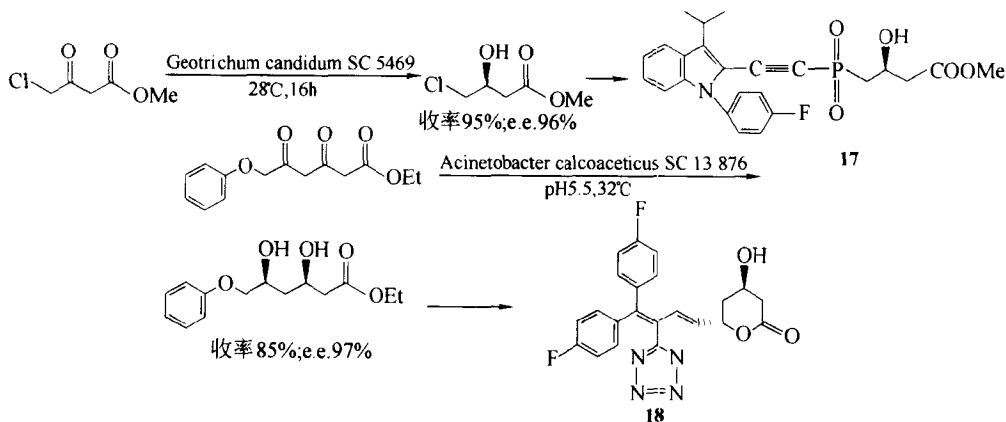
(二) 酶催化不对称合成

以具有氧化或还原作用的酶及相关微生物为手性合成催化剂催化前手性底物反应，可直接构建光学活性药物的手性中心。常用的酶是醇脱氢酶和单加氧酶。

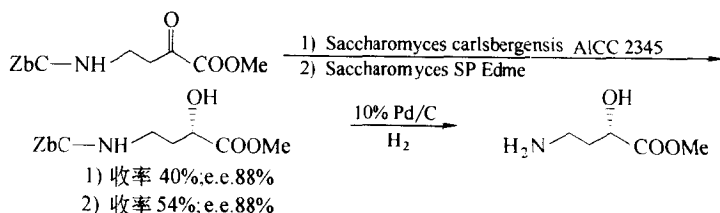
broxatherol 是一种强效 β_2 -肾上腺素能受体激动剂，用作支气管扩张剂治疗哮喘。其 (S)-对映体活性至少是 (R)-对映体的 100 倍，可由一株高温厌氧菌 (*Thermoanaerobium brockii*) 中分离的醇脱氢酶 (TbADH) 经下列反应合成，辅酶由丙酮氧化原位再生^[21]。



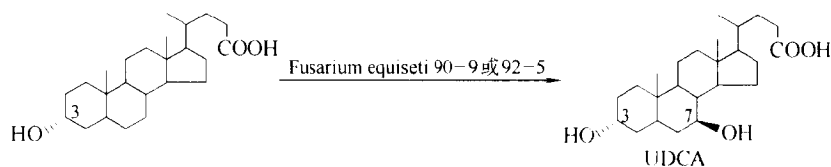
(S)-(-)-4-氯-3-羟基丁酸甲酯是一种通过抑制羟甲基戊二酰 CoA (HMG-CoA) 还原酶而起作用的胆固醇抑制剂 [17] 的关键手性合成子，可由前手性酮经 *Geotrichum candidum* SC 5469 细胞悬浮液催化还原合成^[22]。相同的方法也用于具有类似作用的胆固醇抑制剂 [18] 的手性合成子的合成^[23]。



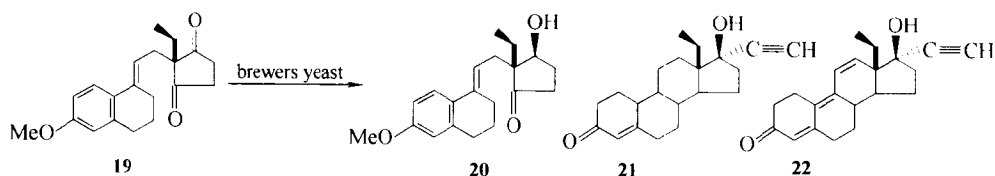
2S-(-)-4-氨基-2-羟基丁酸 (S-AHBA) 是半合成糖苷类抗生素丁氨卡那霉素的结构单元，亦为神经递质 4-氨基丁酸最强的抑制剂，可由两个酵母菌还原前手性酮合成^[24]。



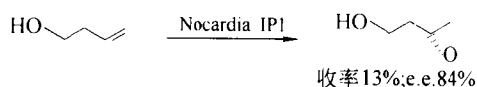
熊去氧胆酸 (UDCA) 为一种安全高效的溶结石药和肝炎治疗药, 法幼华等^[25,26]用泡沫镰刀菌将石胆酸转化为 UDCA。



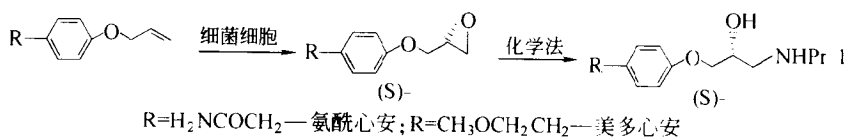
上海有机所早在 20 世纪 70 年代就采用啤酒酵母将 [19] 不对称还原为 [20]。[20] 是甾体口服避孕药 [21]、[22] 的关键手性合成子^[27]。



(+)-4-羟基-1,2 (R)-环氧丁烷是合成治疗癫痫和降压药 (-)- γ -氨基- β (R)-羟基丁酸 (GABOB) 的手性合成子, 可由努卡氏菌细胞催化 4-羟基-1-丁烯环氧化制备, 光学纯度优于 Sharpless 环氧化^[28]。



Shell-Gist-Brocades 联合体的研究者们用绿脓杆菌、恶臭假单胞杆菌、食油假单胞杆菌、努卡氏菌等细胞将烯丙基醚转化为 (S)-(+)-芳基缩水甘油醚, e. e. 100%, 并以此合成了两个 β 阻断剂 (S)-氨酰心安和 (S)-美多心安^[29]。



酶及作为酶源的微生物、动植物细胞是合成光学活性药物天然的手性催化剂。以水解酶为手性拆分催化剂, 具有价格低廉、不需辅酶、拆分效率和立体选择性高等特点, 已成功地用于光学活性药物及其合成子的制备。以氧化还原酶为手性合成催化剂合成光学活性药物尚需解决辅酶再生、酶的价格高和稳定性差等众多关键问题。酶的固定化、有机相酶催化将是解决这些问题的有效途径。其他酶如醛缩酶、醇腈酶、脱羧酶等用于光学活性药物合成有待探索。

分子生物学技术和化学修饰技术的发展拓宽了酶的范围。近年出现的抗体酶(催化抗体)和模拟天然酶活性中心的人工酶将来也有可能进入光学活性药物合成这一挑战性的领域。

可以预见, 酶催化和化学合成的巧妙融合, 必将对光学活性药物的合成和应用产生积极的推动作用。

参 考 文 献

1 Gu Q M, Chen C S, Sih C J. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27 (15): 1763

- 2 Battistel E, Bianchi D, Cesti P, Pina C. *Biotechnol Bioeng*, 1991, 38 (6): 659
- 3 Mutsaers J H G M, Kooremain H J. *Rec Trav Chim Pays-Bas*, 1991, 110 (5): 185
- 4 Ahmar M, Girard C, Bloch R. *Tetrahedron Lett*, 1989, 30 (50): 7053
- 5 Nieduzak T R, Carr A A. *Tetrahedron Asymmetry*, 1990, 1 (8): 535
- 6 Bovara R, Carrea G, Ferrara L, Riva S. *Tetrahedron Asymmetry*, 1991, 2 (9): 931
- 7 Nieduzak T R, Margolin A L. *Tetrahedron Asymmetry*, 1991, 2 (2): 113
- 8 Cregge R J, Wagner E R, Freedman J, Margolin A L. *J Org Chem*, 1990, 55 (14): 4237
- 9 Bevinakatti H S, Banerji A A. *J Org Chem*, 1991, 56 (18): 5372
- 10 Kalaritis P, Regenye R W, Partridge J J, Coffen D L. *J Org Chem*, 1990, 55 (3): 812
- 11 Sugai T, Kakeya H, Ohta H. *J Org Chem*, 1990, 55 (14): 4643
- 12 Sugai T, Watanabe N, Ohta H. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1991, 2 (5): 371
- 13 Clark J E, Fischer P A, Schumacher D P. *Synthesis*, 1991, (10): 891
- 14 Chenevert R, Thiboutot S. *Synthesis*, 1989, (5): 444
- 15 Zmijewski M J, Briggs B S, Thomp Son A R, Wright Lan G. *Tetrahedron Lett*, 1991, 32 (13): 1621
- 16 Margolin A L. *Enzyme Microb Technol*, 1993, 15 (4): 266
- 17 Vince R, Brownell J. *Biochem Biophys Res Commun*, 1990, 168 (2): 912
- 18 Mahmoudian M, Baines B S, Drake C S, Hale R S, Jones P, Piercey J E, Montgomery D S, Purvis I J, Storer R, Dawson M J, Lawrence G C. *Enzyme Microb Technol*, 1993, 15 (9): 749
- 19 Arita M, Adachi K, Ito Y, Sawai H, Ohno M. *J Am Chem Soc*, 1983, 105 (12): 4049
- 20 Hughes D L, Bergan J J, Amato J S, Bhupathy M, Leazer J L Jr, McNamara J M, Sidler D R, Reider P J, Grabowski E J J. *J Org Chem*, 1990, 55 (26): 6252
- 21 DeAmici M, Demicheli C, Carrea G, Spezia S. *J Org Chem*, 1989, 54 (11): 2646
- 22 Patel R N, McNamee C G, Banerjee A, Howell J M, Robison R S, Szarka L J. *Enzyme Microb Technol*, 1992, 14 (9): 731
- 23 Patel R N, Banerjee A, McNamee C G, Brzozowski D, Hanson R L, Szarka L J. *Enzyme Microb Technol*, 1993, 15 (12): 1014
- 24 Harris K J, Sih C J. *Biocatalysis*, 1992, 5 (3): 195
- 25 孔黎, 法幼华. *微生物学报*, 1995, 35 (3): 197
- 26 熊安明, 法幼华. *微生物学报*, 1995, 35 (3): 204
- 27 中国科学院上海有机化学研究所甾族激素组. *化学学报*, 1979, 37 (1): 1
- 28 Archelas A, Hartmans S, Tramper J. *Biocatalysis*, 1988, 1 (4): 283
- 29 Philips G T, Robertson B W, Bertolw M T, Koger H S, Marx A F, Watts P D. EP 0 193 227. 1986

第二节 光 催 化 剂

一、概述

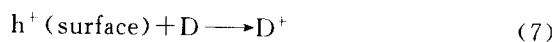
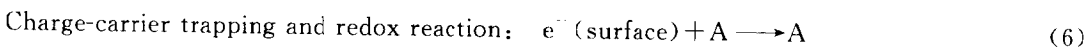
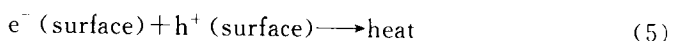
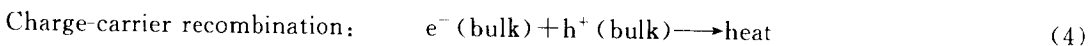
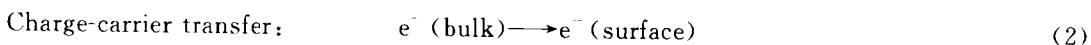
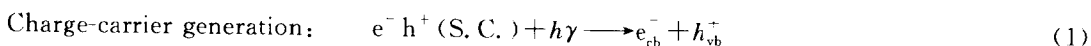
早在 20 世纪 60 年代中期, 化学家们就已经发现半导体材料具有光敏性, 并能够引发吸附物种的氧化还原反应^[1,2], 从而开始了对半导体光致催化中光化学的研究^[3,4]。到 20 世纪 70 年代初期, 日本学者 Fujishima 和 Honda 首次发现施加偏压的 TiO₂ 半导体单晶电极受光照后能够将水分解为 H₂ 和 O₂^[5,6]。这一发现在当时全球出现能源危机的大环境下引起了极大轰动, 如果能采用光助催化的方法, 从 H₂O 中分解得到氢气, 这对于人类的能源利用将带来全新的革命。光催化也就在这轰轰烈烈的分解水制氢的研究中发展起来。

早期的光催化研究主要集中于光解水制氢，包括匀相络合光催化与半导体多相光催化两种体系。采用具有光敏性的络合物，在光照下，实现 H_2O 中 H^+ 或 OH^- 得失电子的氧化还原反应，达到放氢放氧的目的。这种络合体系光催化研究在 20 世纪 70 年代末期以及 80 年代初期较为活跃。80 年代以来，光催化研究较多集中在半导体多相光催化方面，这种体系主要是采用适当的半导体作为光催化剂，在一定波长光的照射下，半导体中产生光生电子空穴对，吸附到半导体催化剂表面的反应物种得到或失去电子实现光致氧化还原反应。

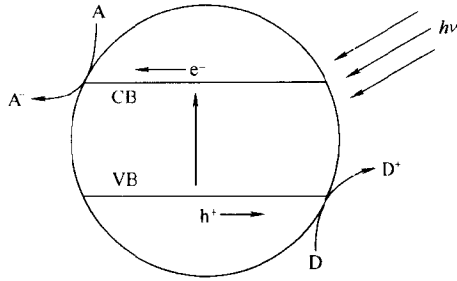
(一) 半导体光催化原理

金属内部具有连续的能级，这样，受光激发产生的电子会很快发生弛豫，使得金属内部始终保持电中性，所以不会产生具有一定寿命的电子空穴对。而半导体则相反，具有价带和导带，价带由一系列填充电子的轨道构成，导带则由未填充电子的空轨道构成，价带与导带之间具有禁带（其能量范围称为禁带宽度， E_g ）。这样，当半导体受到能量大于其禁带宽度的光照射时（ $\geq E_g$ ），价带中的电子就会受光激发而跃迁到导带。由于半导体中带隙的存在，这就使得其中激发电子的弛豫过程比金属中电子的弛豫慢得多。这样，光激发就会在半导体中产生具有一定寿命的电子空穴对，电子位于能量较高的状态（定义为导带边），而空穴位于能量较低状态（定义为价带边）。

就许多半导体而言，价带边一般电位较正（+2.0~+3.5V，SCE），导带边则相对电位较低（0~-1.0V，SCE）。这就意味着导带上的激发电子可以作为还原剂被吸附物种（电子受体）捕获而发生还原反应，而位于价带上的空穴则会作为氧化剂而使底物（电子给体）发生氧化反应。式（1）~（7）列出了半导体受光激发后，电子空穴所对应的多种反应途径。只有当电子受体与电子给体同时存在，构成氧化还原催化循环，光激发产生的电子空穴对才不至于再发生复合，或在半导体催化剂表面积累而造成光腐蚀。所以，光催化反应进行的效率将主要取决于电子和空穴的分离以及其向催化剂表面的迁移速率和被反应物种捕获而发生氧化还原的速率。



20 世纪 70 年代末期，Bard 最先认识到半导体粉末与光化学电池具有同样的化学行为^[7]，从而将光催化引入到以半导体粉末为光催化剂这样一个新的微多相研究体系中。可以将一个悬浮的半导体颗粒看作微型化的光化学电池，其中连接半导体光阳极与对电极（光阴极）之间的导线极其短，这样，在一个半导体颗粒表面便存在着彼此相互分开的氧化还原位（如图 10-7 所示）。当半导体颗粒受到一定光照射时，光生空穴将在高度定域化的价带中形成，光生电子则在导带中形成，并且是非定域的，从而可能为表面缺陷或吸附化学物种捕



e^- : Delocalized electron (site for reduction of adsorbates)
 h^+ : Localized hole (Site for oxidation of adsorbates)

图 10-7 光激发半导体微粒表面氧化还原位的形成与分离

获而发生氧化还原反应。

(二) 半导体光催化的应用

半导体光催化的应用可归纳为以下几个方面：

(1) 太阳能光电转换电池 (PEC) 利用制备的半导体薄膜，选用适当的氧化还原电解质，光照下产生光电流。经过近几年的研究，光电转换效率可达 10% 以上^[8~10]，其中，具有优良光电化学特性半导体薄膜的制备是实现高效率光电转换的技术关键。

(2) 太阳能光催化反应研究^[11] 如光解水制氢，光催化有机合成以及光催化消除环境污染等。直接利用太阳能实现反应是这方面研究的主要目标。

(3) 光催化沉积制备附载型贵金属催化剂 利用光照下在半导体表面进行的氧化还原反应，沉积贵金属制得相应的高活性担载型催化剂。

(4) 光电化学电镀，以及利用半导体的光敏腐蚀所进行的光电化学照相、光信息记录以及用于档案储存的光电化学书写沉积。

1. 光催化分解水

光解水一直是光催化工作者苦苦追求的研究目标，从理论上分析，当半导体表面受到相应的光照射后，产生电子空穴对， H^+ 得到电子被还原，放出 H_2 ， OH^- 得到空穴被氧化放氧 [如式 (8) ~ 式 (10) 所示]。

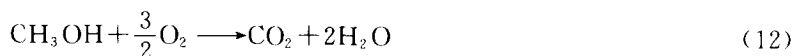


虽然从理论上看来，水的光解反应是可行的而且很简单，但实现起来却非常困难。由于在半导体表面同时放氢放氧存在较大的过电位，很难实现使用单独的光催化剂加入水中，达到同时放氢放氧的目的。在目前所研究的体系中，光解水反应主要有以下三种反应体系，在这些体系中，光生电子空穴都达到高效分离，最大程度地提高了光催化反应的效率。

(1) 光电催化 这一研究体系大多在 20 世纪 70 年代及 80 年代初期开展^[5, 12, 13]。采用一个光化学电池回路，以 TiO_2 半导体为光阳极，Pt 为光阴极，施以偏压 ($>0.25V$)，这一电压要比电解水所用电压 ($>1.23V$) 小得多。当 TiO_2 电极受到光照后， H_2O 就会发生光解，但是新生态的氧比较活泼，在体系中形成过氧物种，所以很难观察到有气相氧放出，而且氢的放出也往往是以半导体电极本身的氧化腐蚀为代价的。

(2) 担载 Pt 及 RuO₂ 的 TiO₂ 半导体催化剂悬浮体系^[43] 这种体系中催化剂微粒可看作回路极短的光电化学电池, RuO₂ 为光阳极, Pt 为光阴极。在光照下, H₂O 发生光解, 但同以上体系相似, 很难观察到气相氢和氧放出。

(3) 牺牲体系 在体系中加入一定的电子给体或电子受体, 消耗掉反应中新生态的氧或氢, 使得放氢或放氧反应进一步高效率进行。如向 TiO₂ 悬浮体系中加入甲醇等还原剂作为电子给体, 新生态的氧就被消耗掉, 那么就会观察到有 H₂ 和 CO₂ 放出^[15]。如式(11)~式(12)。



2. CO₂ 光催化还原

CO₂ 光催化还原研究实际上是模拟自然界光合作用的一种探索。在受光照射的半导体光催化剂上, CO₂ 可以生成甲烷、甲醛、甲酸、乙酸等有机物 [如式(13)所示]。报道表明^[16~20], 虽然 CO₂ 还原效率极低, 但却指出了模拟光合作用的可行性。

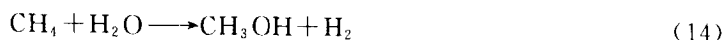


(M=Fe、Cr 等)

3. N₂ 的光催化还原与固定

N₂ 的光催化还原, 为人类一直研究的常温常压下合成氨提供了一种新途径。采用过渡金属掺杂的 TiO₂ 半导体光催化剂, 在光照下, H₂O 被氧化, N₂ 则被还原生成 NH₃ 和 N₂H₄ 等^[20~22]。

4. 一种新型光催化反应



这是一个典型的原子经济反应, 所以在它被提出后, 得到了很大关注。在第十一届国际催化会议上曾有报道^[25]表明, 在有 H₂O₂ 存在下, 以担载 La、Co、Pt 等的 WO₃ 为催化剂, CH₄ 转化率可达 10%。

5. 其他光催化反应

其他的光催化反应还包括光催化有机合成、光催化氧化还原消除有机或无机环境污染物等^[11,24]。

(三) 半导体光催化剂

并不是所有的半导体都可以作为光催化剂来使用, 作为光催化剂的半导体必须具有合适的禁带宽度和带边电位, 才可能在一定波长的光照下实现禁带激发, 产生光氧化还原必需的电子空穴对。每个半导体导带边和价带边的位置同时决定了各个半导体对反应底物所表现出的氧化还原能力。

影响光催化体系反应效率的因素, 除了半导体的禁带宽度、导带与价带边外, 费米能级的位置、半导体的表面态、半导体颗粒与溶液之间的界面相互作用、界面中电子转移的动力学能垒以及光腐蚀现象等, 都决定着每个光催化体系的反应效能。常用的半导体光催化剂包括多种体系, 如: 氧化物和硫化物体系, 复合氧化物、硫化物体系。TiO₂ 和 CdS 是较为常见的两种光催化剂。TiO₂ 由于其便宜易得, 在使用中极为稳定, 所以得到了很广泛的应用。但是由于它禁带宽度较大 (约 3.2eV), 只对太阳光谱中占很少部分的紫外光敏感, 所以在

使用中必须提供紫外光源才能保证较高的光催化效率,使其实际应用受到很大限制。CdS 作为典型的窄带半导体,在可见光区具有优良的光谱响应,并具有合适的平带电位,但有一个很难克服的缺点就是极易在悬浮体系中发生光腐蚀^[25~27],使它的应用同样受到很大限制。因此,寻找一种与太阳光谱响应性极好,光催化反应活性高,并且在使用中稳定的新型光催化剂成为光催化研究的一个重要领域^[28,29]。

参 考 文 献

- 1 Freund T. *Catalysis Review*, 1969, 3
- 2 Clark W C, Vondjidis A G. *J Catal*, 1965, 4: 691
- 3 Morrison S R, Freund T. *J Chem Phys*, 1967, 47: 1543
- 4 Yoneyama Hiroshi. *Critical Reviews in Solid State and Material Science*, 1993, 18 (1): 69
- 5 Fujishima A, Honda K. *Bull Chem Soc Jpn*, 1971, 44: 1148
- 6 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37
- 7 Bard A J. *J Photochem*, 1979, 10: 50
- 8 O'regan B, Grätzel M. *Nature*, 1991, 353: 737
- 9 Liu C, Pan H, Fox M A, Bard A J. *Science*, 1993, 261: 897
- 10 戴松元,王孔嘉,邬钦崇,王瑜. *太阳能学报*, 1997, 18 (2): 228
- 11 Fox M A, Dulay M T. *Chem Rev*, 1993, 93: 341
- 12 Bard A J. *J Phys Chem*, 1982, 86: 172
- 13 Bard A J. *Science*, 1980, 207: 139
- 14 Duong hong D, Borgarello E, Grätzel M. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 4685
- 15 Kawai T, Sakata T. *J Chem Soc Chem Commun*, 1980: 694
- 16 Inoue I, Fujishima A, Konishis, Honda K. *Nature*, 1979, 277: 637
- 17 Hirano K, Inoue K, Yatsu T. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1992, 64: 255
- 18 Rophael W M, Malat M A. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987: 1418
- 19 Ishitani O, Inoue C, Suzuki Y, Ibusuki T. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1993, 72: 269
- 20 Grätzel M. *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*. New York: Academic Press Inc, 1983
- 21 Schrauzer G N, Guth T D. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 7189
- 22 Rao N N, Dube S, Natarajan P et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 5: 33
- 23 Taylor C E, Noceti R P, D'Este J R, Martello D V. 11th ICC: "Photocatalytic Production of Methanol and Hydrogen from Methane and Water."
- 24 Zamaraev K I. 11th ICC: "Photocatalysis: State of the Art and Perspectives."
- 25 Dimitrijevic N M, Lis, Grätzel M. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 6565
- 26 Mills A, William G. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1989, 85 (3): 503
- 27 Meissner D, Memming R, Kastening B, Bahnemann D W. *Chem Phys Letter*, 1986, 127: 419
- 28 张彭义,余刚,蒋展鹏. *环境科学进展*, 1997, 5 (3): 1
- 29 吕功焯. 中科院兰州化物所博士研究生论文, 1993

二、太阳能分解水制氢

太阳能是最干净而又取之不尽的自然能源。自地球上出现生命以来,太阳即以万物之母的宽广胸怀,通过光合作用把她的温暖洒向大地,抚育着万物生长。

光合作用是绿色植物和藻类在可见光作用下将二氧化碳和水转化为碳水化合物的过程。人类赖以生存的能源和材料都直接和间接地来自光合作用。石油、煤和天然气等化石燃料就是自然界遗留给人们的光合作用产物。20世纪70年代初,由于石油短缺引起的能源危机,极大地激发了人们对光合作用及其模拟的研究兴趣。只从能源考虑,光解水制氢是太阳能光化学转化与储存的最好途径。因为氢燃烧后只生成水,不但不会污染环境,而且还是便于储存和运输的可再生能源。如果在光解水制氢的过程中,只消耗太阳能而不消耗其他物质,那么太阳能光解水制氢将是从根本上解决能源短缺问题的最理想的途径。然而,这是一个世界性的难题。自20世纪50年代初以来,经过半个世纪的努力,还找不到一个反应体系能在可见光照射下把水同时分解为氢和氧。无论是采用光电化学池,还是均相催化或半导体光催化,都只能以电子给体作为牺牲组分才能实现光解水放氢。而要实现光解水放氧,则必须添加电子受体作为牺牲组分。尽管理想的同时放氢放氧的所谓“循环光解水过程”难以实现,但太阳能光解水研究却导致了光催化的发展,如光催化氧化消除大气和水源中的污染物、光催化氧化从烃类合成含氧化合物等。1991年由著名光催化专家 M. Graetzel 教授在“Nature”上首先报道的可见光敏化纳米晶二氧化钛光伏电池,则把太阳能的光电化学转化向人工模拟光合作用的高度推进了一步。以下以太阳能的光化学转化与储存为背景,对20年来人工模拟光合作用和太阳能光解水研究进行简要回顾与展望。

(一) 太阳能光解水的可能途径

从化学热力学上讲,水作为一种化合物是十分稳定的。要使水分解为氢和氧是一个耗能极大的上坡反应,由于受热力学平衡限制,采用热催化方法很难实现。但水作为一种电解质又是不稳定的,根据理论计算,在电解池中将一个分子水电解为氢和氧仅需要1.23V。如果把太阳能先转化为电能,则光解水制氢可以通过电化学过程来实现。绿色植物的光合作用就是通过叶绿素吸收太阳光,再把光能转化为电能借助电子转移过程将水分解的。据此,太阳能分解水制氢可以通过三种途径来进行。

(1) 光电化学池(PEC),即通过光阳极吸收太阳能并将光能转化为电能。光阳极通常为光半导体材料,受光激发可以产生电子-空穴对。光阳极和对极(阴极)组成光电化学池,在电解质存在下光阳极吸光后在半导体导带上产生的电子通过外电路流向对极,水中的质子从对极上接受电子产生氢气。光电化学池法的优点是放氢放氧可以在不同的电极上进行,减少了电荷在空间的复合几率。其缺点是必须加偏压,从而多消耗能量。此外,由于电池结构比较复杂,难以放大。为此,有人建议采用固态电解质制成固态电解质电池(SEC),但材料比较昂贵,很难大量推广应用。这一方法自1972年日本东京大学 A. Honda 教授首次在“Nature”上报道之后,曾有一定发展,但很快被络合光催化和半导体光催化法所取代。

(2) 光助络合催化,即人工模拟光合作用分解水的过程。在绿色植物中,吸光物质是一种结构为镁卟啉的光敏络合物,传递电子通过醌类。光合作用的原初反应过程发生在被称为光系统Ⅱ的P-680中心上。在该中心上,具有镁卟啉结构的叶绿素分子通过吸收680nm可见光诱发电荷分离,使水氧化分解而释氧。与此同时,质醌发生光还原。电荷转移反应通过一种折叠的双层膜组织——类囊体来进行。光诱发产生的电子从类囊体的膜内向膜外运动,从而分别在类囊体的内部和外部产生氧化和还原产物。在类囊体内部,由于光氧化释氧所产生的质子只能从膜上特定的微孔通过,致使聚集在膜之间的质子形成一定浓度梯度,由质子浓度梯度所产生的势能和通过下一步化学反应形成的中间物就储存了太阳光。显然,从光解水的角度而言,在绿色植物光合作用中,首先应该是通过光氧化水放氧储能,然后才是二氧

化碳的同化反应。由于光氧化放氧通过电荷转移储存了光能，在二氧化碳同化过程中与质子形成碳水化合物中间体只能是一个暗反应。只从太阳能的光化学转化与储存角度考虑，无疑光合作用过程是十分理想的。因为它不但通过光化学反应储存了氢，也同时储存了碳。但对于太阳能光解水制氢，所需要的是氢而不是氧，则不必从结构和功能上去模拟光合作用的全过程，而只需从原理上去模拟光合作用的吸光、电荷转移、储能和氧化还原反应等基本物理化学过程。而化学家的首要任务应该是先设计并合成一种金属络合物使其具有叶绿素的功能。由于叶绿素的基本结构是镁卟啉，人们最先想到的是采用金属卟啉络合物作为光敏剂模拟光合作用，实现太阳能分解水制氢。然而，根据许多作者的早期工作，采用镁卟啉作为光敏剂构建光解水体系催化活性并不高。铜、锌、铁、锰等过渡金属卟啉络合物作为光敏剂的催化体系，光解水的活性反而高于镁卟啉。20世纪70年代初发现的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ （三双吡啶钌），由于具有良好的吸光和电荷转移功能格外引人注目。J. N. Demas、H. D. Gafney、N. Sutin 和 V. Balzani 等一大批科学家对它的光电化学性质进行了系统研究。20世纪70年代中，以 M. Graetzel 和 J. M. Lehn 为代表，采用三双吡啶钌为光敏剂构建的络合催化光解水体系，把太阳能分解水制氢的研究大大向前推进了一步。络合催化光解水尽管可以从结构和功能上对光合作用进行模拟，但反应体系比较复杂。除了电荷转移光敏络合物以外，还必须添加催化剂和电子给体等其他消耗性物质。此外，大多数金属络合物不溶于水只能溶于有机溶剂，有时还要求有表面活性剂或相转移催化剂存在以提高接触效率，加之金属络合物本身的稳定性差，可能会对环境造成潜在的污染，很快就被半导体光催化所取代。

(3) 半导体光催化，即将 TiO_2 或 CdS 等光半导体微粒直接悬浮在水中光解水反应。这一方法首先是由 A. J. Bard 及其合作者在20世纪70年代末报道的，80年代初 M. Graetzel 和 J. M. Lehn 等推动了它的发展。半导体光催化在原理上类似于光电化学池，细小的光半导体颗粒可以被看作是一个个微电极悬浮在水中，它们像光阳极一样在起作用。所不同的是它们之间没有像光电化学池那样被隔开，甚至对极也被设想是在同一粒子上。在半导体微粒上可以负载铂，有人把铂作为阴极来看待，但从铂的作用机制上看更像是催化剂。因为在没有“外电路”只有水作为电解质的情况下，光激发所产生的电子无法像在体系外的导体中一样有序地从“光阳极”流向“阴极”，铂的主要功能是聚集和传递电子促进光还原水放氢反应。和光电化学池比较，半导体光催化分解水放氢的反应体系大大简化，但通过光激发在同一个半导体微粒上产生的电子-空穴对极易复合。这样不但降低了光电转换效率，而且也影响光解水同时放氢放氧。M. Graetzel 及其合作者曾采用 RuO_2 作为催化剂促进光解水放氧，但实验证明即使在同时有铂存在下也只能加速光解水总包反应的进行，而无助于在光解水产氢中同时放氧。通过向反应体系中注入气相氧进一步证实，在光照下氧气会大量被半导体微粒吸收而使半导体材料氧化。尽管半导体光催化循环分解水同时放氢放氧未能实现，像络合催化光解水一样必须在反应体系中加入电子给体或受体分别放氢放氧，但半导体光催化的发展却为光催化研究打开了若干新的领域。如大气和水中污染物的消除以及光氧化合成含氧化合物等，这些新型光催化反应的发现，都是基于对光催化分解水认识的深化和受光催化分解水的启发。

(二) 太阳能光解水的技术难点

从太阳能利用角度而言，光解水制氢主要是利用太阳能中的光能而不是它的热能。换言之，在光解水过程中首先要考虑尽可能利用阳光辐射中的紫外和可见光部分。这样一来吸光材料也就是光敏剂的吸光波长必须落在可见区。其次是要考虑光激发以后产生的电荷应能顺

利地分离和转移，以保证后续的氧化还原反应有利于实现光解水产氢。因为绿色植物光合作用的机理尚不是十分清楚，所以在生物体外进行人工模拟必然会碰到许多困难。这也是太阳能光解水制氢的应用研究进展缓慢的原因。下面对太阳能光解水的技术难点进行分析。

1. 吸光材料的选择

如前所述，叶绿素的吸光波长平均为 690nm，这是因为光合作用有两个吸光中心，即光系统 I (P-700) 和光系统 II (P-680)，分别吸收 700nm 和 680nm 的可见光。20 世纪 70 年代后期，人们设计和合成了大量具有电荷转移功能的光敏络合物，其中包括分子结构与天然叶绿素类似的镁卟啉，但吸光波长都很难和天然叶绿素相比。光催化性能最好的三双吡啶钉吸光波长仅为 550nm，大部分过度金属卟啉的吸光波长均在 450nm 左右。这不仅是由于分子结构本身光激发性能的局限，而且也由于其氧化还原电位必须与光解水反应所需要的能量相匹配。因此，从光合作用人工模拟的角度考虑，寻找一个理想的、具有优良光电化学性能的电荷转移光敏络合物作为光解水的光敏剂是相当困难的。经过二十年的不懈努力，除了三双吡啶钉及其衍生物以外，还没有发现更新和更好的金属络合物吸光材料。

光半导体材料，不管是作成光阳极还是直接悬浮到水中，也存在类似的问题。因为紫外光在太阳辐射中只占 5%，若要使吸光材料对太阳光谱有比较好的响应，也必须能够吸收可见光。然而，大多数吸光波长在可见区的窄带半导体，如 CdS 等都很不稳定。在光解水体系中，特别是没有电子给体存在的条件下，极易发生光腐蚀。而相对比较稳定的宽带半导体，如 TiO₂ 等吸光波长范围却在紫外区。对于光半导体材料，另一个要求也和电荷转移光敏络合物一样，其平带电位必须和光解水反应所需要的能量相匹配。因此，综合对吸光和电荷转移这两种功能的要求，新型光半导体材料的选择也存在相当大的难度。M. Graetzel 及其合作者在他们长期从事的太阳能光解水和光电转换创新性研究中，一直采用三双吡啶钉类络合物敏化 TiO₂，把络合物的吸光特性和半导体的电子转移功能结合起来，在复合型可见光光电转换材料方面已经做出了出色的工作。但采用络合物光敏化可能会对环境保护不利。

2. 光解水反应体系的构建

太阳能光解水的另一个技术难点是光解水反应体系的构建。最理想的光解水反应体系，应该是由吸光材料和催化剂构成的简单体系。吸光材料将光能转化为电能，催化剂用来加速电荷转移和氧化还原反应。M. Graetzel 及其合作者早期提出的单光偶合体系同时放氢放氧就属于这种简单体系模型。然而，在实际反应过程中，无论是采用光电化学池，还是络合光催化或半导体光催化，都很难实现这种设想。这是由于在生物体外进行的光解水过程，如果采用单光系统不可能像绿色植物的光合作用一样先进行氧化水释氧，从而通过中间物储能使后续的氧化还原反应得到足够的推动力。即使是在光电化学池中，当还原水产氢时如果没有电子给体存在，也会因发生阳极光腐蚀而难以观察到气相氧。在络合光催化体系中，除了需要添加电子给体外，通常还要有电子中继剂。这样一来反应体系就变成由光敏剂 (PS)、电子中继剂 (R)、电子给体 (D) 和催化剂 (C) 等四个组分组成的所谓“PS/R/D/C”体系。J. R. Bolton 曾建议采用双光反应体系模拟光合作用，通过一个电子和质子穿透膜从空间上把光解水放氢和放氧隔开。膜的两边用不同波长的光照射使其同时放氢放氧，并用电子给体和受体把它们偶合起来。这是一个把络合光催化和光电化学池结合起来的光解水模型。尽管在光解水反应体系的构建上有人工模拟光合作用的理论意义，但会使体系变得更为复杂，越发难以操作。

20 世纪 80 年代初，随着半导体悬浮体系光解水的发展，人们曾设想能够简化光解水反

应体系。以 M. Graetzel 为代表, 通过三双吡啶钌敏化或半导体掺杂, 使 TiO_2 悬浮体系在可见光照射下能够“循环光解水”同时放氢放氧。但实验证实, 即使采用 Pt 和 RuO_2 分别作为还原和氧化催化剂, 在这样的简单体系中也难以实现预期的构想。只有在电子给体或受体存在下, 分别进行光解水放氢或光解水放氧, 才能获得可重复的实验结果。M. Graetzel 及其合作者在光解水反应体系构建方面的大量工作, 使人们加深了对光解水过程的认识。从应用角度而言, 不必去追求所谓“循环光解水”同时放氢放氧, 因为需要的目的产物只是氢。同时, 在 M. Graetzel 实验室曾有人发现, 采用莱蒙湖水不需要外加电子给体就可以使载 Pt 的 TiO_2 悬浮体系光解水放氢。这就启示, 水中的微量有机物可以作为电子给体使用, 在光解水产氢的同时可以使水中的微量有机物降解。与此同时, M. Graetzel 实验室还对 H_2S 的光解做了大量工作, 他们发现, 在水中加入一定浓度的 Na_2S 可以大量产氢。这些工作不但说明, 选择廉价的电子给体构建光解水反应体系有可能使光解水产氢向应用研究阶段发展, 而且也成为早期光催化氧化还原处理水源和大气中微量污染物研究的基础。在这里应该顺便提一下和光解水反应体系构建有关的某些争议。在 20 世纪 70 年代中至 80 年代初, 许多名家其中也不乏诺贝尔奖得主, 在光解水放氧和同时放氢放氧方面, 都曾报道过难以重复的实验结果。如 M. Calvin 的双锰络合物放氧体系, D. G. Whitten 的三双吡啶钌放氢放氧体系, M. Graetzel 的 TiO_2 敏化和掺杂可见光循环光解水体系, J. M. Lehn 的 Rh/SrTiO_3 紫外光循环光解水体系, 以及 G. A. Somorjai 的 SrTiO_3 气-固多相催化光解水体系等, 都曾由于反应体系中漏进空气或混入微量有机物等原因而导致光解水反应结果出现失误。这也从另一个侧面说明了太阳能光解水反应的技术难度。

3. 太阳能光解水的能量转换效率

量子产率是表征光化学反应能量转换效率的重要指标, 对于简单的光化学反应量子产率可以通过实验来测定。但太阳能光解水是包含原初反应、电荷转移和后续氧化还原反应的复杂过程, 能量转换效率要受到化学反应热力学和动力学规律的限制。关于太阳能光解水的能量转换效率, R. T. Roos、J. R. Bolten、M. Almgren、T. Ohta 和陈英武等均进行过理论估算。他们从光合作用的理论分析出发, 考虑了太阳能光化学转化与储存的全过程, 以络合催化光解水体系为模型, 采用不同处理方法定量阐述了热力学第一定律、第二定律和动力学等对光能转化为化学能的限制。结果表明, 影响太阳能光解水能量转换效率的因素比较复杂, 它不但取决于吸光材料对太阳光谱的响应范围, 而且也 and 太阳能光解水反应体系有关。按单光系统估算所能达到的最高能量转换效率要远低于双光系统。此外, 由于在太阳辐射中紫外和可见部分只占全谱的 48%, 以全谱为基准估算的能量转换效率要低于按单一波长估算的结果。综合各种因素, 在络合催化光解水体系中, 太阳能光化学转化与储存的最高效率约为 15%~20%。这一数值已不算低, 因为在绿色植物的光合作用中, 太阳能光化学储存的最高效率也仅为 15%~16%。虽然按光系统 I 吸收 700nm 可见光计算可达 50%, 但波长为 700nm 的光只占太阳光全谱的很小一部分, 长于此波长的光绿色植物不能吸收, 短于此波长的光吸收后又势必造成能量损失, 所以绿色植物通过光合作用将太阳能转化为化学能的实际效率也只有 10%~20%。光电化学池和半导体粉末悬浮体系的能量转换效率似乎可以通过实验来测定, 但影响因素也很多。

从以上分析不难看出, 要想提高太阳能光解水的能量转换效率, 除了选择合适的吸光材料和设计高效的光解水体系, 尽可能扩展对太阳光谱的响应范围以外, 还应考虑太阳光全谱的综合利用问题, 把太阳能的光化学转化和热化学储能结合起来。

(三) 太阳能光解水制氢研究的展望

氢能作为一种干净的可再生能源,在未来新能源的研究中占有重要地位。从非烃原料大规模生产氢,是20世纪80年代中以来催化领域中最活跃的研究课题之一。众所周知,除电解水制氢以外,在工业上氢的大规模生产主要是热化学方法。其中包括非催化的水碳反应以及烃类的蒸汽重整、水煤气变换等热催化过程。在这些方法中,氢也主要来源于水,但反应必须在高温下进行,消耗大量的化石燃料并排放出二氧化碳,造成碳资源损失和环境污染。若能利用太阳能通过光解水方法大量生产氢气,对新能源的开发将具有重大战略意义。然而,太阳能光解水制氢的研究距实际应用还相当遥远。有必要从太阳能利用角度出发,对光解水制氢研究的发展方向加以讨论。

(1) 改进光电化学池方法,首先将太阳能转化为电能,再通过电解水制氢。除目前已经进入实用化阶段的太阳能光伏电池和太阳能热发电以外,值得注意的是前面提到过的 M. Graetzel 及其合作者报道的可见光敏化 TiO_2 纳米晶光伏电池。据称,这种新型电池的光电转换效率可达 12%,且价格比硅太阳能电池便宜。他们又对电池的结构和性能进行了改进,采用一种无定形有机空穴导电材料作为固体电解质,光电转换效率可进一步提高。如果电解水也能采用这种材料作为固体电解质,则有可能发展成一种全新的光电化学池分解水复合装置,从功能上对光合作用中的分解水过程进行模拟。

(2) 对络合光催化和半导体光催化分解水体系进行改造,通过固载化、聚合及成膜等技术制成具有吸收可见光、电荷转移和催化功能的分子装置。把光解水制氢和光催化氧化处理有机污染物或含氧化合物的合成结合起来,提高过程的效率和效益以及反应体系的稳定性。从人工模拟光合作用的角度而言,用电荷转移光敏络合物敏化半导体,可以进一步推进太阳能光化学转化和储存的实用化。但只有通过化学合成和组装方法制作分子装置,才能将人工模拟光合作用提高到分子水平。

(3) 在太阳辐射中红外光占 50%,通过热催化转化把这部分太阳能利用起来,作为光解水制氢的辅助储能手段,可以提高太阳能全谱的能量转换效率。具体方法是利用吸热反应吸收太阳的热能,再通过放热反应使热量释放出来,以达到太阳能热化学储存的目的。俄罗斯和澳大利亚学者在这方面已做了大量工作,并建有模试装置。可以用于太阳能热化学储存的催化反应有甲烷蒸汽重整(吸热)和甲烷化(放热)、氨分解(吸热)和合成氨(放热)等。

(4) 继续寻找新型可见光半导体,用于光解水制氢和光电转换材料。复合氧化物半导体,如 ZnFe_2O_4 的光催化性能值得进一步研究。根据近年来的实验结果,在可见光照射下, ZnFe_2O_4 的光催化活性可以和 Pt/CdS 相比,不必担载贵金属就可以用于 H_2S 和 CH_3OH 的光解、对氯苯酚的光催化氧化以及从废水中回收金。在相同条件下活性优于 TiO_2 ,稳定性比 CdS 要好。此外,还对纳米 ZnFe_2O_4 的制备和表征进行了较系统的研究,以便进一步探索其用于纳米晶光伏电池膜电极材料的可能性。近年来日本东京工业大学 K Domen 及其合作者在复合氧化物催化剂光解水方面也做了大量工作。

综上所述,人工模拟光合作用和光解水制氢目前正处于低潮时期,但从人类社会的可持续发展来看,太阳能是未来可替代化石燃料的最有竞争力、取之不尽而又一劳永逸的资源。作为能源大规模应用的主要障碍是太阳能到达地表的能量密度低和间歇性。与“光电”和“光热”转换比较,太阳能的光化学转化与储存在解决这两个关键技术问题方面独具优势。实践证明,科学难题的解决需要坚持不懈的长远努力,而不是急功近利的短期行为。只要从

战略高度出发，锲而不舍，就一定会到达成功的彼岸。

参 考 文 献

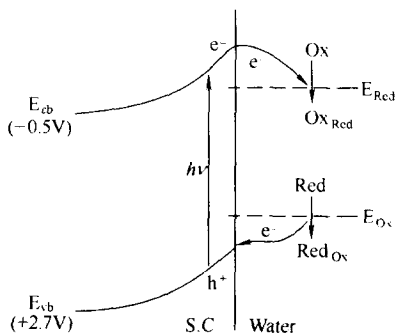
- 1 Almgren M. *Photochem & Photobiol*, 1978, 27: 603
- 2 Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Welssoertels F, Salbecks J, Spreitzer H, Graetzel M. *Nature*, 1998, 395: 583
- 3 Balzani V, Moggi I, Manfrin M F, Bolletta F, Gleria M. *Science*, 1975, 189: 852
- 4 Bard A J. *J Photochem*, 1979, 10: 50
- 5 Bolten J R. *Science*, 1978, 202: 705
- 6 Calvin M. *Science*, 1974: 184: 375
- 7 陈英武, 李树本. *催化学报*, 1981, 2 (1): 48
- 8 Croutz C T, Sutin N. *Proc Natl Acad Sci. USA*, 1975, 72: 2858
- 9 Demas J N, Adamson A W. *J Amer Chem Soc*, 1971, 93: 1800
- 10 Domen K. *Catalysis Today*, 1998, 44: 17
- 11 Fujishima A, Honda A. *Nature*, 1972, 238: 73
- 12 Gafney H D, Adamson A W. *J Amer Chem Soc*, 1972, 94: 8238
- 13 Kiwi J, Graetzel M. *Nature*, 1979, 281: 657
- 14 Lehn J M, Sauvage J P, Ziesel R. *Nouv J Chim*, 1978, 4: 355
- 15 Li S B, Lu G X. *New J Chem*, 1992, 16: 517
- 16 Li X Y, Lu G X, Li S B. *J Alloys and Compounds*, 1996, 235: 150
- 17 Ohta T, Kamiya N, Yawagoushi M, Gotoh N Otagawa T, Sahara S. *Int J Hydrogen Energy*, 1978, 3: 203
- 18 O'Regan B, Graetzel M. *Nature*, 1991, 353: 737
- 19 Roos R T, Hsiao T I. *J Appl Phys*, 1977, 48: 4783
- 20 Wagner F T, Somorjai G A. *Nature*, 1980, 285: 559
- 21 Whitten D G, Hopf F R, Quina E H, Sprintchnik G, Sprintchnik H W. *Pure Appl Chem*, 1977, 49: 379

三、半导体光催化消除环境污染物

通常用于消除环境污染的方法包括活性炭吸附、臭氧或过氧化氢氧化等。活性炭吸附清除效率较高；但非常昂贵，而且不能使一些有机污染物降解，使用后的活性炭仍会造成二次污染。臭氧或过氧化氢氧化过程是利用其强氧化性，在紫外光照射下，生成含氧自由基^[1]，主要包括羟基自由基。这些自由基具有非常高的氧化活性，但化学选择性差，它们可以进攻所有溶解的有机污染物，引发降解过程，最终导致污染物的完全降解矿化。但是，由于这种氧化剂非常活泼，以至于有时将溶液中的金属离子氧化到更高的价态，而要消除这些高价态金属离子或它们的化学平衡产物则又会带来许多新的困难。而且，这种氧化过程由于选择性差，在使用中也受到限制。

自 20 世纪 80 年代以来，利用半导体光催化消除环境污染研究越来越多，已经发展成为光催化研究很重要的一个应用领域。在过去的十几年内，每年发表的利用半导体光催化消除废水、废气中污染物的研究论文超过 200 多篇，其中包括许多综述^[1~15]。由以上对半导体光催化过程的叙述可以看出，受光激发的半导体催化剂表面可以同时产生电子空穴对，实现氧化和还原两个反应，这样，吸附到半导体光催化剂表面的有机物或无机离子可以得到光激

发产生的空穴或电子而发生氧化还原反应，从而实现对这些物种的氧化降解或还原消除，如图 10-8 所示。在此过程中，不需要加入其他任何氧化或还原试剂，所用半导体催化剂本身无毒，并不昂贵，如果其性能良好，既可直接利用太阳能，又可反复使用多次，消耗很少。所以，半导体光催化消除污染在环境保护方面具有十分广阔的应用前景。



Examples:

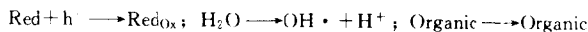
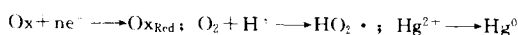
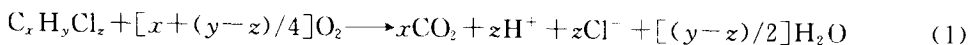


图 10-8 半导体催化剂上的光催化氧化还原反应 (以 TiO_2 为例)

半导体光催化消除污染的研究主要包括有机物的光催化氧化降解以及有毒或贵金属离子的光催化还原消除或回收两个方面。

(一) 有机污染物的光催化氧化降解

自光催化消除污染研究开展以来，对有机物的光催化氧化降解研究报道较多，Hoffmann 等人曾对不同类型有机物的光催化降解研究做了详细的归类^[2]。研究过的光催化氧化降解的有机物包括烷烃、烯烃、卤代烃、醇、羧酸、芳香化合物（如氯代苯等）以及卤代苯酚等。另外，表面活性剂、染料以及一些含氮、含磷等有机物和农药、杀虫剂、除草剂及显色剂等的光催化降解也有研究报道^[16~20]。它们氧化降解的最终产物包括： CO_2 ， H_2O ，一些小分子脂肪烃、醇、酮、酸等以及 PO_4^{3-} ， NH_4^+ ， Cl^- ， NO_3^- 等无机离子。例如对于氯代烃的光催化氧化反应可以表示如下：

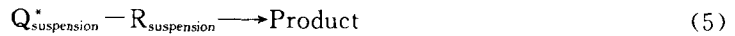


研究表明，有机物的氧化包括吸附的有机物种直接得到光激发价带空穴的直接氧化以及由羟基自由基攻击而引起的间接氧化。在受光激发的半导体催化剂表面，吸附氧可以作为电子捕获剂转移走光激发产生电子， H_2O 也可以得到空穴发生氧化。这些反应最终都可以产生具有高度活性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[21,22]。

正是由于羟基自由基的不断攻击，有机污染物分子才被一步步氧化，并最终矿化生成 CO_2 和 H_2O 。吸附在催化剂表面的有机污染物种也可以从受光激发的半导体催化剂价带上直接得到光生空穴，发生直接氧化反应。有机物是经过直接氧化还是间接氧化过程主要取决于有机物本身或者其降解中间体在催化剂表面是否具有较强的吸附能力，以及是否可以与 H_2O 或 O_2 竞争得到半导体催化剂表面的光生载流子。如果有有机物氧化中间体或产物比反应底物更容易在催化剂表面吸附，有机物则会进一步氧化，并最终被完全矿化。由此可以看出，反应底物在半导体催化剂表面的吸附（这当然取决于催化剂的表面物理化学性质）直接

影响到其氧化反应的进行。在有机物的氧化过程中，氧的存在是必须的，它作为一种有效的电子捕获剂，与电子空穴的复合过程相竞争。

尽管·OH自由基的氧化能力极强，对光催化氧化起到了决定作用，但是，涉及到污染物种矿化的活性氧物种的反应仍然是非常复杂的。Ollis 等人的研究结果表明^[36]，光催化产生的活性氧物种(Q*)与反应物种R之间以下列四种方式发生反应：



最近的研究证实了TiO₂表面上存在的活性氧物种^[23]以及溶液中的活性氧物种^[50,51]。这表明多相光催化反应可能在催化剂表面和溶液中同时进行。当然，目前对光催化氧化过程的理解还是有限的，其中有机物的氧化中间体、氧化机理、氧化过程中的电荷转移等诸多方面还依赖于推测，有待于进一步研究。

动力学研究表明，有机物的光催化氧化大都符合Langmuir-Hinshelwood动力学模型，即：

$$r = kKC / (1 + KC) \quad (6)$$

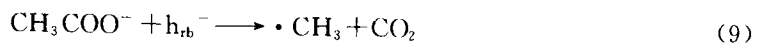
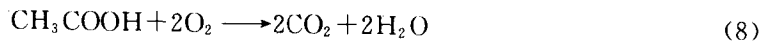
其中， r 为光催化氧化初始反应速率， C 为反应底物初始浓度， k 为发生于光催化剂表面活性位置的表面反应速率常数， K 为反应底物在半导体催化剂颗粒表面的表观吸附常数。式(6)可以转换为：

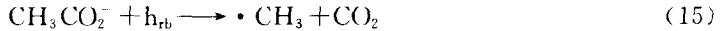
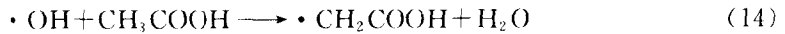
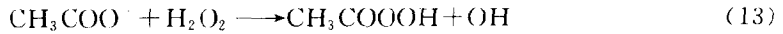
$$1/r = 1/kKC + 1/k \quad (7)$$

即初始反应速率的倒数与反应底物初始浓度倒数之间呈线性关系。

L-H模型的基本假设是反应底物在催化剂表面的吸附。许多有机物的光催化氧化降解过程符合这一动力学模型，说明有机物在半导体光催化剂表面的预先吸附是其进行高效率光催化氧化降解的一个先决条件^[24]。

Hoffmann等人^[25]曾对乙酸在ZnO半导体催化剂表面的光催化氧化作了较为系统的研究，表明乙酸的氧化包括了其在半导体催化剂表面直接得到空穴的直接氧化过程以及由·OH自由基攻击引起的间接氧化两种过程。其氧化反应的中间产物包括：HCO₂⁻，CHOCO₂⁻，HCHO，CH₃OOH，CH₃COOOH以及H₂O₂等。它们作为电子给体进行氧化反应的顺序为：CHOCO₂⁻ > HCO₂⁻ > HCHO > CH₃CO₂⁻ > H₂O₂ > CH₃COOOH > CH₃OOH。对于乙酸分子具体的氧化过程可以表述如下：

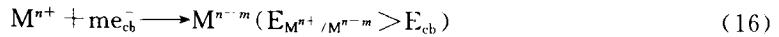




(二) 金属离子的光催化还原研究

由光催化反应机制可以看出, 半导体催化剂表面光激发产生的电子同样可以作为还原剂, 使一些高价的氧化态金属离子得以还原, 实现对于贵金属的回收或者有毒金属离子的还原消除。在光催化消除环境污染的研究中, 对于有机物的氧化降解消除研究较多, 而对于金属离子的还原消除研究则要少一些, 这方面的综述报道也较少。

理论上讲, 任何一种金属离子, 只要其还原电位比半导体催化剂的导带边正, 就有可能从导带上得到光激发产生电子发生还原:



对于金属离子的光催化还原研究, 按其目的可以分为三个方面, 即: ①光催化还原消除有毒重金属离子 (如 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} 等); ②光催化沉积回收贵金属 (如 Au 等); ③光催化沉积负载贵金属制备高活性催化剂 (如 Pt, Pd, Au, Ag 等金属的光沉积负载)。

Pt, Pd, Rh 等贵金属的光催化还原沉积作为一种制备高活性金属负载催化剂的方法研究较多^[26~29], 它们的还原顺序为 $\text{Pb} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir}$, 这与它们还原电位由高到低的顺序是一致的^[30]。通过选择适当的反应体系和反应条件 (如酸度、气氛等), 也可以实现它们的共沉积或分离回收^[31,32]。利用 XPS 对沉积有 Pt 的 TiO_2 表面研究表明, Pt 并非以零价态沉积于催化剂表面, 而是以一定的氧化态和还原态共存^[33]。

对于 Au, Ag 等金属离子的光催化还原也有较多研究^[34~43], 这一反应不仅可以实现对废水中金属离子的还原消除, 同时也可以使这些贵金属得以还原回收, 另外, 同样也是一种提高催化剂活性的有效途径。

作为不同金属离子污染, Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , UO_2^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} 等均有研究, 表 10-4 列出了文献中这些离子的光催化还原研究结果。

表 10-4 金属离子的光催化还原

离子及反应	催化剂	体系特点	反应特点	文献
$\text{Pt}^{4+} \longrightarrow \text{Pt}^0$ $\text{Pd}^{2+} \longrightarrow \text{Pd}^0$ $\text{Rh}^{3+} \longrightarrow \text{Rh}^0$	TiO_2		随不同体系光沉积程度及状态不同	26~33
$\text{Au}^{3+} \longrightarrow \text{Au}^0$	TiO_2	含 CN^- , 开口体系	酸性体系更利于 Au 回收, O_2 影响小	31, 34
	ZnFe_2O_4	甲醇存在, 或有 Cu^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子共存	甲醇加速还原反应, 共存阳离子无影响	35
	TiO_2	Au 光沉积负载	沉积 Au 后催化剂活性提高	36, 37
$\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}^0$	ZnO, TiO_2	N_2 气氛, AgClO_4 盐	反应速率与 Ag^+ 吸附量成正比	38, 39
	TiO_2	Ar 或 N_2 气氛	有 O_2 放出; 反应中 pH 值下降, 引起还原速率降低; 有机物存在加速还原	40, 41
	TiO_2	$\text{AgF}, \text{AgNO}_3$ 盐, Ag 光沉积	沉积 Ag 后的 TiO_2 活性提高	42, 43

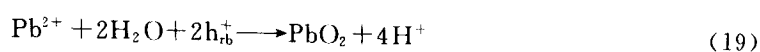
续表

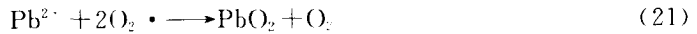
离子及反应	催化剂	体系特点	反应特点	文献
$\text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}^0$	WO_3		掺杂后催化剂活性提高且利于太阳 光反应	44
	$\text{TiO}_2, \text{WO}_3$	Ar, N_2 气氛, 一些阴离子存在, 乙醇存在	在 WO_3 上吸附极强且随 pH 上升而 加强; Cl^- 离子存在降低还原速率; O_2 不利于还原; 有机物加速还原	45, 46
	TiO_2	开口, 有机汞	有机汞氧化降解产生汞沉积	47
	TiO_2	流动体系	一级反应; 传质不影响还原; pH 升 高对还原有利; O_2 竞争导带电子	48
$\text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{Pb}^0$	Pt/TiO_2	开口体系	一级反应; 反应中 pH 值上升; O_2 存 在对反应有利	49, 50
$\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+$ 或 Cu^0	$\text{TiO}_2, \text{WO}_3$	N_2 气氛; 光化学电池与 微多相体系比较	$\text{Cu}^{2+} + e^- \longleftrightarrow \text{Cu}^+$, 提出了微多相 光催化体系	51
	TiO_2	N_2 气氛, $\text{pH} < 4$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}^0$	52
	TiO_2	有机物与 Cu^{2+} 离子共存	不同有机物对 Cu^{2+} 离子沉积影响 不同	53
$\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	CdS, TiO_2	采用深冷后 Mössbauer 谱检测		54, 55
$\text{Bi}^{3+} \longrightarrow \text{Bi}^0$	TiO_2	醇存在; O_2 或 N_2 气氛	零级反应; pH 值上升, 还原加速; O_2 及醇存在均有利于反应	56
$\text{UO}_2^{2+} \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8$	TiO_2	丙二醇存在; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 盐		57
$\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^0$	CdS			58
$\text{Cr}^{6+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$	$\text{TiO}_2, \text{WO}_3$	酸性、开口体系	催化剂活性顺序: $\text{WO}_3 > \text{R-TiO}_2 >$ $\text{A-TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{SrTiO}_3$	59
	$\text{TiO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3$ 超微粉末	酸性或碱性体系; 有机物 存在	pH 增大, 还原速率下降; 有机物加 速还原; O_2 存在对还原不利	60~65
	$\text{TiO}_2, \text{Pt}, \text{Ag}$ 修饰的 WO_3	有 CN^- , Fe^{3+} 离子存在	Pt 修饰提高催化剂活性; Ag 修饰催 化剂不稳定; Fe^{3+} 存在利于还原反应	66
	$\text{CdS}, \text{Zn},$ S, WO_3	酸性体系; N_2 气氛	CdS 热处理后活性下降	67, 68
	ZnO 及 ZnO 掺杂	酸性体系	掺杂后还原活性提高	69, 70
	TiO_2	悬浮体系与固定膜体系 比较	悬浮体系效率比固定膜体系效率高 出 3~4 倍	71
	$\text{TiO}_2, \text{ZnO},$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{pH} < 2$; 流动体系	$\text{pH} < 1$ 时, TiO_2 还原活性最高	72

Serpone 等人对 Pb^{2+} 离子污染的光催化还原沉积研究表明^[49], 利用担载 Pt 的催化剂 Pt/TiO_2 , Pb^{2+} 离子不仅得到导带电子还原为零价铅, 而且还会直接得到光生价带空穴, 或被 O_2 氧化为 PbO_2 而得以沉积。其两种反应模式分别为:



和





1979年 Yoneyama 等人^[59]利用 WO_3 , TiO_2 , SrTiO_3 等半导体光催化剂, 在酸性体系中, 首次对 Cr(VI) 重金属污染离子光催化还原为 Cr(III) 离子做了研究。从而提出了光催化还原消除重金属离子污染的可能性。此后, 便有许多光催化研究者利用不同催化剂及反应体系研究了重金属离子的光催化还原消除。

从受光激发的半导体催化剂表面捕获电子是各离子进行光催化还原的必要条件, 其化学推动力就是离子还原电位与半导体催化剂导带边之间的电位差。差值愈大, 金属离子越容易得到电子, 还原反应更容易进行。在金属离子得到电子还原的同时, 水或其他电子给体得到价带上的空穴发生氧化反应, 生成 O_2 或其他相应氧化产物。离子的还原除了与其本身的电学性质有关外, 还与离子在体系中的存在方式、吸附强弱、离子与体系中其他物种之间的相互作用、还原态的沉积以及晶粒长大过程等多种因素有关, 这使得各种离子的还原具有其自身的独特性, 并在不同的反应体系中表现出相异的行为。

对于金属离子的光催化还原研究不像对有机物的氧化降解消除那样多, 而且, 对于金属离子的还原报道普遍只给出了还原结果, 对于金属离子在半导体表面的暗态吸附过程、光催化还原动力学以及还原机理等方面的研究仍是空白, 还有待于进一步研究。

(三) 光催化氧化还原消除污染过程中的影响因素

1. 光催化剂

光催化反应受到半导体催化剂种类、催化剂体相结构、表面物理化学特性以及催化剂用量等因素的影响。一种催化剂是否具有较高的光催化活性, 主要取决于其结构、晶型、表面积、颗粒大小、孔隙度以及表面电荷、表面水合状态等性质。催化剂的结构与晶型决定了它的能带位置以及光谱响应特性, 催化剂的表面物化特性决定了反应底物在其表面的吸附与电子得失。

一般氧化物型半导体催化剂比较稳定 (如 TiO_2 , ZnO 等)。但由于它们禁带宽度 (E_g) 较大, 因而表现出对太阳光谱响应性较差, 不利于对太阳能的直接利用。硫化物 (如 CdS , ZnS 等) 虽然禁带宽度较小, 对太阳光谱响应较好, 但是在使用中不稳定, 容易发生光腐蚀。 TiO_2 是目前使用较多、性能较好的光催化剂, 其吸收波长在 390nm 以下。锐钛矿型 TiO_2 比金红石型 TiO_2 活性高。另外, 普遍认为, 锐钛矿型与金红石型以一定比例共存时, TiO_2 表现出的反应活性更高。

在目前研究较多的半导体催化剂悬浮体系中, 反应底物与催化剂充分接触, 催化剂受光均匀且受光面大, 所以, 这种体系中的光催化消除污染效率较高。

2. 光与光强的影响

作为光引发反应, 光催化过程必然受到光与光强的影响。要激发半导体催化剂上的反应, 首先必须满足入射光能量大于半导体禁带宽度的条件。另外, 反应速率也受到光强的影响, 如对 CHCl_3 的光催化降解研究表明, 其降解速率与入射光强的平方根成正比^[73]。

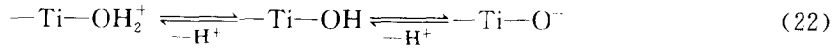
对于光催化反应体系, 通常利用表观光量子效率 (Apparent quantum efficiency) 来衡量体系对光的利用效率, 其定义为反应掉的底物分子数与体系吸收光量子数之比^[74]。

3. 体系酸度的影响

体系酸度是影响光催化反应的一个重要因素, 它不仅影响着催化剂本身的活性与稳定

性,而且也影响着底物分子在体系中的存在方式、在催化剂表面的吸附以及随后进行的对载流子的捕获过程。

体系 pH 值的变化往往直接影响着半导体带边电位的移动。对 TiO₂ 光催化剂研究表明,其带边电位随着 pH 值增大而下降约 59mV/pH^[75]。pH 值也同样影响着半导体催化剂表面物化特性,如表面电荷分布与表面羟基浓度等。例如,处于水溶液中 TiO₂ 表面羟基的质子化与去质子化存在以下平衡:



可见,随着体系 pH 值下降, TiO₂ 表面呈电正性,有利于带有负电性的电子给体或电子受体吸附并发生反应。而随着体系 pH 值上升, TiO₂ 表面呈电负性,这就有利于带正电性底物分子的吸附与反应。

另外,体系酸度对底物分子在体系中的存在方式、吸附能力以及得失电子能力都有较大影响。pH 值变化直接影响着金属离子的氧化还原电位,因此,金属离子的光催化还原反应相对体系酸度的变化尤其敏感。

4. 体系温度的影响

一般来说,光催化反应对体系温度不敏感,光催化反应的表现活化能较低,约为 5~16kJ/mol 左右。这些都说明,反应底物在催化剂表面的吸脱附、表面电子迁移等温度敏感步骤,均不是光催化氧化还原反应过程中的速率控制步骤^[76,77]。

5. 反应气氛的影响

对于大多数有机物的氧化反应, O₂ 作为一种有效的电子捕获剂,完成光催化还原过程,及时移走光激发半导体表面多余的电子,避免了电子空穴之间的复合,同时, O₂ 的还原还伴随着羟基自由基的生成。因此, O₂ 的存在对于有机污染物的氧化及其不断降解与矿化过程是有利的。Fox 等人曾提出,锐钛矿型 TiO₂ 之所以比金红石型 TiO₂ 表现出更高的光催化活性,部分原因就是前者对氧具有较强的吸附能力,从而增加了对载流子的利用效率。Heller 等人曾研究指出,半导体催化剂表面光生电子向 O₂ 的转移是整个光催化过程中的控制步骤^[78,80]。

但是对于许多金属离子的光催化还原过程而言,由于 O₂ 与金属离子竞争导带上的电子,所以氧的存在会降低金属离子的还原效率。一般实验研究中,多采用 N₂, Ar 等惰性气氛,逐出溶解氧及反应中新生成的氧,以保证金属离子对光生电子的有效捕获与还原,这给光催化消除污染的实际应用带来较大困难。

6. H₂O₂ 的助催化作用

H₂O₂ 的加入可以使有机污染物的光催化降解速率大大提高。一般说来,其助催化作用有以下规律,即氧化作用依次为: O₂ < H₂O₂ < O₂ + H₂O₂^[81]。这种作用对水处理过程非常重要,首先, H₂O₂ 是比 O₂ 更好的电子受体,它能更有效地转移走光激发产生的电子,减少载流子之间的复合几率,提高反应效率。其次, H₂O₂ 受光分解可直接生产 ·OH,这与 UV/H₂O₂ + O₂ 的均相氧化过程相类似^[30]。另外,在反应过程中,由于体系中氧的消耗速率快而传输过程相对较慢,这就有可能造成溶液中有时缺氧, H₂O₂ 或其他氧化物的加入可以使体系维持足够的氧浓度,从而保证较高的反应速率。

参 考 文 献

- 1 L'egrini O, Oliveros E, Braun A M. *Chem Rev*, 1993, 93: 671
- 2 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. *Chem Rev*, 1995, 95: 69
- 3 Fox M A. *Chemtech*, 1992: 680
- 4 Mills A, Davies R H, Worsley D. *Chem Soc Rev*, 1993: 417
- 5 Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W. *Chemistry & Industry*, 1994: 714
- 6 Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. *Chem Rev*, 1995, 95: 735
- 7 Turchi C S, Ollis D F. *J Catal*, 1990, 122: 178
- 8 Ollis D F. *Environ Sci Technol*, 1985, 19 (6): 480
- 9 Herrmann J M, Guillard C, Pichat P. *Catalysis Today*, 1993, 17: 7
- 10 郑红, 汤鸿霄, 王怡中. 环境科学进展, 1996, 4 (3): 1
- 11 贺北平, 王占生, 张锡辉. 环境科学, 1994, 15 (3): 80
- 12 魏宏斌, 李田, 严煦世. 环境科学进展, 1994, 2 (3): 50
- 13 付宏祥, 吕功煊, 李新勇, 李树本. 感光科学与光化学, 1995, 13 (4): 325
- 14 Serpone N, Pelizzetti E. *Photocatalysis, Fundamental and Applications*. New York: Wiley, 1989
- 15 Ollis D F, Al-Ekabi H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Amsterdam, 1993
- 16 Gary K C L, Stephen R M, Matthews R W. *Environ Sci Technol*. 1991, 25: 460
- 17 Hidaka H, Zhao J. *Colloids and Surface*, 1992, 67: 165
- 18 Hidaka H, Zhao J, Pelizzetti E, Serpone N. *J Phys Chem*, 1992, 96: 2226
- 19 Furlong D N, Wells D, Savse W H F. *Aust J Chem*, 1986, 39: 757
- 20 刘春艳, 任新民. 催化学报, 1995, 16 (4): 274
- 21 Brezova V, Stasko A. *J Catal*, 1994, 147: 156
- 22 Peterson M W, Turner J A, Nozik A. *J Phys Chem*, 1991, 95: 221
- 23 Lawless D, Serpone N, Meisel D. *J Phys Chem*, 1991, 95: 5166
- 24 Matthews R W. *J Catal*, 1988, 113: 549
- 25 Carraway E R, Hoffmann A J, Hoffmann M R. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 786
- 26 Wang C M, Heller A, Gerischer H et al. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 5230
- 27 Gao Y M. *Mat Res Bull*, 1992, 27: 9
- 28 Izumi I, Dunn W W, Willbourn K. *J Phys Chem*, 1980, 84: 3207
- 29 Goren Z, Willner I, Nelson A J, Frank A J. *J Phys Chem*, 1990, 94: 3784
- 30 Rufus I B, Viswanathan B. *Indian J Chem*, 1991, 30A: 804
- 31 Borgarello E, Serpone N, Pelizzetti E. *Inorg Chem*, 1986, 25: 4499
- 32 Hermann J M, Mansot J L. *J Catal*, 1990, 121: 340
- 33 Curran J S, Domenech J, Jaffrezic-Renault N, Philippe R. *J Phys Chem*, 1985, 89: 957
- 34 Serpone N, Barbeni M, Pichat P et al. *J Photochem*, 1987, 36: 373
- 35 谢业兴. 中科院兰州化物所硕士论文, 1991
- 36 Albert M, Gao Y M, Toft D et al. *Mat Res Bull*, 1992, 27: 961
- 37 Gao Y M, Lee W, Trehan R. *Mat Res Bull*, 1991, 26: 1247
- 38 Hada H, Tanemura H, Yonezawa Y. *Bull Chem Soc Jpn*, 1978, 51 (11): 3154
- 39 Hada H, Yonezawa H, Saikawa M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1982, 55 (7): 2010
- 40 Ohtani B, Nishimoto S. *J Phys Chem*, 1993, 97: 920

- 41 Hermann J M, Disdier J, Pichat P. *J Catal*, 1988, 113: 72
- 42 Sclafani A, Pichat P. *J Photochem & Photobiol A: Chem*, 1991, 59: 187
- 43 Fernandez A, Caballero A, Gonzalez-Elipse A R. *J Phys Chem*, 1995, 99: 3303
- 44 Wang Z, Zhuang Q. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1993, 75: 105
- 45 Domenech J, Aders M. *Gazzetta Chimica Italiana*, 1987, 117: 495
- 46 Serpone N, Pelizzetti E. *Solar Energy*, 1987, 39 (6): 491
- 47 Tennakone K, Thaminimulle C T K. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1993, 70: 193
- 48 Aguado M A, March S C, Gimenez J. *Chem Eng Sci*, 1995, 50 (10): 1561
- 49 Lawless D, Harris R, Serpone N. *Chim Ind (Milan)*, 1990, 72: 139
- 50 Tanaka K, Harada K, Murata S. *Solar Energy*, 1986, 36 (2): 159
- 51 Reiche H, Dunn W W, Bard A J. *J Phys Chem*, 1979, 83 (17): 2248
- 52 Foster N S, Noble R D, Koval C A. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 350
- 53 Foster N S, Lancaster A N, Noble R D, Koval C A. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34: 3865
- 54 Gessert T A, Williamson D L, Nozik A J. *J Phys Chem*, 1990, 94: 1958
- 55 Brown J D, Williamson D L, Nozik A J. *J Phys Chem*, 1985, 89: 307
- 56 Inel Y, Durata E. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1993, 89 (1): 129
- 57 Amadell R, Maldotti A. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1991, 87 (19): 3267
- 58 Rufus I B, Viswanathan B. *Indian J Chem*, 1992, 31A: 6
- 59 Yoneyama H, Yamashita Y, Tamaru H. *Nature*, 1979, 282: 817
- 60 Prairie M R, Evans L R, Stange B M, Martinez S L. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1776
- 61 Selli E, Giorgi A., Bidoglio G. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 598
- 62 张池明, 姜月顺, 刘旺等. *太阳能学报*, 1991, 12 (2): 176
- 63 Liu W Y, Chang W, Rajeshwar K. *J Electrochem Soc*, 1993, 140 (9): 2477
- 64 Xu Y, Chen X. *Chem & Ind*, 1990, 15: 497
- 65 Munoz J, Domenech X. *J Appl Electrochem*, 1990, 20: 518
- 66 许宜铭, 陈效良. *环境科学*, 1991, 12 (3): 41
- 67 Wang S, Wang Z, Zhuang Q. *Appl Catal B: Environ*, 1992, 1: 257
- 68 Domenech J, Munoz J. *J Chem Res*, 1987: 106
- 69 Domenech J, Munoz J. *J Electrochem Acta*, 1987, 32 (9): 1383
- 70 Domenech X, Munoz J. *J Chem Technol & Biotechnol*, 1990: 101
- 71 Anderson M A. *J Mole Acta*, 1992, 72 (1): 57
- 72 Agudo M A, Gimenez J. *Chem Eng Commun*, 1991, 104: 71
- 73 Kormann C, Bahnmann D W, Hoffmann M R. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 494
- 74 Palmisano L, Augugliaro V, Campostrini R, Schiavello M. *J Catal*, 1993, 143: 149
- 75 Ward M D, Ravi A, Parasad V V et al. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 105
- 76 Pichat P, Mozzanega M N, Disdier J, Hermann J M. *Nouv J Chem*, 1982, 11: 559
- 77 Blake N R, Griffin G C. *J Phys Chem*, 1988, 92: 5697
- 78 Gerischer H, Heller A. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 5230
- 79 Gerischer H, Heller A. *J Phys Chem*, 1991, 95: 5261
- 80 Gerischer H, Heller A. *J Electrochem Soc*, 1992, 139 (1): 113
- 81 Tanaka K, Hisanaga T, Harada K. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1989, 48: 155

第十一章 化肥工业催化剂

第一节 原料净化催化剂

原料气中一些气体杂质对石油化工生产所用的许多催化剂都有很强的毒害作用。随着石油化工生产技术发展,一些工艺过程如重整、加氢、制氢、聚合以及羰基合成丁醇,乙烯氧化制环氧乙烷、乙二醇,低压法合成甲醇等,正向节能、高效方向发展,其使用多年的催化剂逐渐被新型催化剂所代替,这些催化剂对毒物限量提出更高的要求^[1],以确保催化剂活性和使用寿命^[2]。

为了满足国内石油化工快速发展的需要,十多年来,我国干法净化技术有了飞速发展,由单纯脱硫技术向脱氯、脱砷、脱氧、脱氢等多方面扩展,尤其是解决了在较低温度(常温~120℃)下脱除焦炉气、半水煤气、一氧化碳、二氧化碳等气体中硫化物的课题。从而为碳-化学发展提供了合格的原料气。同时干法净化技术与冶金工业、电子工业、食品工业等各行各业的关系也越来越密切。除干燥剂外,国内市售净化剂有10类,116种型号,年产量达5300t^[3]。

一、脱硫工艺及脱硫剂

原料气中普遍存在着H₂S和有机硫,少数气体中也含有SO₂、SO₃。

较多量的H₂S(如>1g/m³),一般用湿法脱硫方法脱除。常用湿法脱除有机硫效果很差,而脱除H₂S最多仅达 5.0×10^{-6} ,离合成氨等石油化学工业对原料气要求 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 相差甚远。干法脱硫方法能达到高的脱硫精度,有时可达 0.03×10^{-6} (该值受硫分析仪检出量的限制)。

硫是许多工业催化剂的毒物,其主要中毒原因不外乎硫与催化剂活性中心发生有害的化学吸附或者催化剂活性组分与硫反应而失活^[4~7]。

(一) 精脱硫工艺

脱硫精度是脱硫剂脱除硫化物的程度。并不是所有脱硫剂都能使硫含量达到 0.1×10^{-6} 的脱硫精度,只有达到上述脱硫精度的脱硫剂才能称谓精脱硫剂。

穿透硫容指使用单个脱硫槽时,在达到一定脱硫精度下的脱硫剂硫容。采用多槽时达到的硫容称为工作硫容,有的脱硫剂如氧化铁、活性炭等经几次再生后得到硫容称累计工作硫容。前者是衡量脱硫剂性能的主要指标之一。所以精脱硫工艺必须选用精脱硫剂作为“把关”之用,而其他一些脱硫剂可作为配套使用。

(1) 天然气、轻油等精脱硫工艺^[8,9]。CoMo、NiMo等为有机硫加氢催化剂,在350~400℃下能将天然气、轻油中所有有机硫加氢转化成H₂S,然后用ZnO等脱硫剂加以吸收而除去。

MF-1、MF-2、LS-1型铁锰系脱硫剂是一种转化吸收型脱硫剂,在350~400℃下,能

脱除噻吩外的所有有机硫。

EF-2 型等氧化铁脱硫剂在常温下可精脱天然气中的 H_2S ，若天然气含 H_2S 量较少时，可用以取代传统的 MEA 等湿法脱硫。

(2) 联醇、单醇原料气、半水煤气、焦炉气、合成氨原料气、食品级 CO_2 气、大于 99% CO 气等，以及丙烯、液化气等液态烃在常低温下脱除 H_2S 、 COS 、 CS_2 的精脱硫工艺，列于表 11-1。

表 11-1 常低温精脱硫工艺

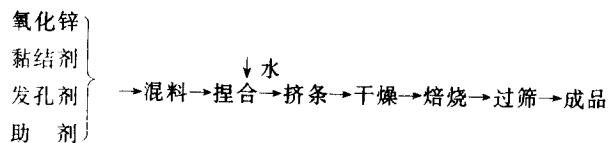
精脱硫工艺组成	特点	使用范围
JTL-1 T102-T504-T102 EF-2-T504-EF-2	进口气： $COS < 10, H_2S < 20$ 温度：30~100℃	各种原料气
JTL-4 T102-EZX	进口气： $COS < 1, CS_2 < 1, H_2S < 30$ 温度：15~50℃	各种原料气
JTL-5 JTL-1-EZX	进口气： $COS < 10, CS_2 < 5, H_2S < 30$ 温度：15~60℃	各种原料气
852-KT310	进口气： $H_2S < 10, CS_2, COS < 4$ 温度：10~120℃	合成气、氨气、 CO_2 等气体、液态原料
KC-2-852-KT310	进口气： $H_2S < 30, COS, CS_2 < 4$ 温度：10~100℃	合成气、氨气、 CO_2 等气体
KC-2-KT310	温度：30~110℃	精制炼厂酸性水汽提粗氨气
T907-TC-22	温度：10~40℃ COS 转化率：大于 95%	液相丙烯脱硫
T501-SN-4-SN-3	进口气： $COS < 10$ 温度：35~100℃	合成气、 CO_2 等气体

注：表中未标明含硫量、含氮量等单位者均指 1×10^{-6} （体积分数）。

(二) 氧化锌脱硫剂

氧化锌 (ZnO) 脱硫剂以氧化锌为主要组分，常含一些 MnO_2 、 MgO 等促进剂，矾土水泥等黏结剂。它是一种 H_2S 的良好吸收剂，有一定脱除有机硫的能力，但不能脱除噻吩、甲硫醚。

氧化锌近几年的发展趋势是降低使用温度、提高脱硫精度和强度，全国生产型号近 30 种。氧化锌脱硫剂生产过程简要如下：



1. 脱硫反应及反应机理

(1) 脱硫反应 ZnO 是一种吸收 H_2S 的优良脱硫剂，对有机硫也有一定的脱除能力，用于天然气时，约有 3% 总有机硫转化成 CH_3SCH_3 ^[9]，其反应机理尚不太清楚。 ZnO 与硫化物直接反应生成 ZnS 。 ZnO 及反应生成的 ZnS 也有一定的热分解、氢解、水解有机硫的能力。

(2) 反应机理 脱硫剂等许多净化剂与其他催化剂相比有一些特点。众所周知，催化剂不参与化学计量方程式，而大多数净化剂却参与了化学反应。

由于 ZnO 与 H₂S 反应平衡常数相当大，从而使反应进行得十分彻底。即气相中的 H₂S 分子扩散到脱硫剂表面，和氧化锌分子一接触就立即生成硫化锌。但是对于一个分布在表面的分子数只占总数百分之几的氧化锌脱硫剂来说，如果仅有这部分 ZnO 分子与 H₂S 反应，则硫容不过 1% 左右。可见，必须让固相内部的 ZnO 分子也参与反应，整个脱硫剂才可获得较高的硫容。

2. 工业应用及质量指标

(1) 脱硫剂规格 脱硫剂规格如表 11-2 所示。

(2) 脱硫剂应用的条件 脱硫剂应用条件见表 11-3。

表 11-2 氧化锌脱硫剂规格

型 号	外 观	外形尺寸/mm	堆密度/(kg/L)	侧压强度/ (N/cm)	磨耗/%
T302Q(T302)	深灰色球	φ3.5~4.5	0.80~1.00	点压>20	<6
T(T)303(T303)	白色条状	φ4×(4~6)	1.30~1.45	>15	<11
T304	白色条状	φ5×5~10	1.15~1.35	>25	<10
T305	淡黄条状	φ4×4~10	1.10~1.30	>40	<6
T306	浅灰条状	φ4×4~15	1.10~1.30	>50	<6
T307	白色条状	φ5×5~10	1.10~1.20	>50	—
TC-22	蓝灰条状	φ4×4~15	0.90~1.10	>40	—
CT307	白色条状	φ3×4~15	0.90~1.10	>40	—
KT310	灰白条状	φ5×5~10	0.85~1.10	>50	—
KT-3	浅黄绿色条状	φ5×5~10	1.10~1.30	>50	—
SN-5	淡黄条状	φ5×5~10	0.85~1.10	>50	—
T308(SH-T315)	浅黄条状	φ3×4×4~10	1.10~1.20	>60	—

表 11-3 氧化锌脱硫剂应用的条件

型 号	压 力 /MPa	温 度 /℃	汽 气 比	气 空 速 /h ⁻¹	液 空 速 /h ⁻¹	入 口 H ₂ S 浓度/10 ⁻⁶	脱 硫 精 度 /10 ⁻⁶	穿 透 硫 容 /%	备 注
T302Q	1.0~2.0	200~350	<0.3	<2 000	—	<100	1.0	>20(200℃)	主要保护低变催化剂
T(T)303	0.1~5.0	350~400	—	—	<4	<100	0.3	>18(350℃)	主要用于大型氨厂
T304	0.1~4.0	350~380	—	<3 000	<4	<100	0.3	>20(350℃)	主要用于大型氨厂
T305	0.1~4.0	200~400	<1.5	<3 000	<6	<100	0.1	>30(350℃), >22(220℃)	主要用于大型氨厂
T306	0.1~4.0	180~400	<0.3	<2 000	—	<100	0.1	>15(220℃), >25(350℃)	用于重油裂解气、合成气、变换气的脱硫
T307	1.0~10.0	常温	0.05	<2 000	<5	1~5	0.1	寿命>1年	常温下精脱各种气、液原料中的 H ₂ S

续表

型号	压力 /MPa	温度 /℃	汽气比	气空速 /h ⁻¹	液空速 /h ⁻¹	入口 H ₂ S 浓度/10 ⁻⁶	脱硫精度 /10 ⁻⁶	穿透硫容 /%	备注
TC-22	0.1~3.0	20~50	—	<1 000	<5	COS、H ₂ S <5, COS <0.2	0.1	>10	精脱煤气、 甲醇合成气等 原料气中的 H ₂ S
CT-307	0.1~3.0	180~220	—	<2 000	—	H ₂ S、COS <30, COS 1~2	0.1	>15(220℃), >25(350℃)	精脱煤气、 甲醇合成气等 原料气中的 H ₂ S
KT310	0.1~8.0	10~120	—	<2 000	<5	<100	0.05	>10(30℃)	精脱气体及 液态原料中的 H ₂ S
KT-3	0.1~4.0	200~400	—	<3 000	<6	<100	0.1	>25(250℃)	精脱炼厂 气、焦化干气、 天然气以及各 种油品(气、液 烃)中的硫化 物(H ₂ S、COS)
SN-5	不限	常温~120	—	<2 000	<5	<10	0.1	>10	精脱气体及 液态原料中的 H ₂ S
T308	0.1~4.0	100~400	—	<3 000	<3	<100	0.66	>30(350℃)	主要用于大 型氨厂

早发开发的 T302Q 脱硫剂仍广泛用于三项流程中的中型氨厂脱硫。石油系统生产的 3831 型脱硫剂性能与 T302Q 相近。低温活性好且可用于高水汽比的 T305 型是当前最主要的产品。较有特色并在工业上使用的有宽温型的 T306、常温型的 T307 和 KT310, 以及抗烯烃可用于焦化干气脱硫的 KT-3 脱硫剂。^[3,18] 近年来研制的宽温区 T308 脱硫剂, 在 180~400℃ 条件下的脱硫活性、脱硫精度、硫容、强度等性能, 都达到或超过英国 ICI32-4 型同类产品的水平^[9]。

(3) 脱硫剂使用性能^[4]

① 有害杂质 ZnO 作为净化剂本身也受氯、砷杂质的毒害。因此, 含氯高的气体要预先进行脱氯, 砷的含量应控制在 1×10^{-6} 以下。

② 组分影响^[19] 原料气中 H₂O、O₂ 等组分对氧化锌脱硫剂性能有一定影响。

③ 操作条件 参照表 11-3。

(三) 氧化铁脱硫剂

氧化铁是一种古老的脱除 H₂S 的脱硫剂。随着近十年的研究和工业应用实践, 氧化铁脱硫剂性能大大改善, 有些型号脱硫剂已进入了精脱硫的行列 (H₂S < 0.03×10^{-6}), 如天然气中 H₂S 的 EF-2 型脱硫剂^[20,21] 以及高效 TG-F 煤气脱硫剂^[22] 等。它在常温脱除 H₂S 工艺方面, 具有节能、降耗、价廉、使用方便等优点, 应用范围也越来越广, 是一种非常有前途的脱硫剂。它是化肥催化剂中用量增长最快的一种催化剂。1990 年年产 549t, 1993 年猛增至 1 622t^[23]。氧化铁脱硫剂简要制备过程如下:

中和→过滤→洗涤→滤并烘干→粉碎→碾压(加助剂、黏结剂等)→挤条→烘干→过筛→包装
 各种氧化铁脱硫剂特点列入表 11-4 中^[2]。

表 11-4 各种氧化铁脱硫剂特点

方 法	脱 硫 剂	温 度/℃	脱 硫 对 象	生 成 物
常温脱硫	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25~35	$\text{H}_2\text{S}, \text{RSH}$	$\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
中温脱硫	Fe_3O_4	350~400	$\text{H}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{COS}, \text{CS}_2$	FeS, FeS_2
中温铁碱	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	150~280	$\text{H}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{COS}, \text{CS}_2$	Na_2SO_4
高温脱硫	Fe	>500	H_2S	FeS, FeS_2

1. 脱硫反应及反应机理

(1) 脱硫及再生反应 常温下 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能与 H_2S 反应生成硫化铁。在有氧存在下, 生成的硫化铁发生氧化反应, 析出硫磺, 该反应称为再生。

(2) 反应机理 在碱性水膜存在下, 脱硫反应大致经过以下几个过程:

① H_2S 分子通过气固界面上的气膜, 扩散到氧化铁水合物表面, 通过脱硫剂的微孔向内部扩散;

② H_2S 溶解于氧化铁表面的水膜中, 并离解成 HS^- 、 S^{2-} 离子, 与水合氧化铁的晶格氧 (OH^- 、 O^{2-}) 相互置换, 生成 $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

③ 生成的表层硫化铁与内层氧化铁进行界面反应, 硫向内层扩散, 表面更新后, 表面氧化铁继续吸收 H_2S 。

2. 工业应用及质量指标

(1) 脱硫剂规格 脱硫剂规格见表 11-5。

表 11-5 氧化铁脱硫剂规格

型 号	外 观	外形尺寸/mm	堆密度/(kg/L)	侧压强度/(N/cm)
ST801	褐色条状	$\phi 5 \sim 6 \times 5 \sim 15$	0.70~0.80	>50
T501	棕黄色	$\phi 5 \times 5 \sim 15$	0.80~0.85	>35
SN-2	棕红色条状	$\phi 4 \times 4 \sim 10$	0.70~0.80	>40
TG-F	黑褐色叶片状	-	0.30~0.60	-
TG-2	红褐色条状	$\phi 5 \times 5 \sim 15$	0.75~0.85	>40
TG-3	红褐色条状	$\phi 5 \times 5 \sim 15$	0.80~0.90	>45
TG-4	红褐色条状	$\phi 5 \times 5 \sim 15$	0.65~0.75	>40
TG-5	红褐色条状	$\phi 5 \times 5 \sim 10$	0.72~0.82	>40
EF-2	黄色条状	$\phi 3 \sim 4 \times 3 \sim 15$	0.60~0.80	>50
LA-1-1	红褐色圆柱	$\phi 6 \times 5$	1.40~1.50	>110
CT-13	灰黑色条状	$\phi 4.5 \times 5 \sim 15$	0.80 ± 0.1	>40
EF-3	黄色条状	$\phi 3 \sim 4 \times 3 \sim 15$	0.60~0.80	>50

(2) 脱硫剂应用的条件 各种氧化铁脱硫剂的应用条件示于表 11-6。

(3) 脱硫剂使用性能

表 11-6 各种氧化铁脱硫剂应用的条件

型 号	压力/MPa	温度/℃	空速/h ⁻¹	脱硫精度/ 10 ⁻⁶	穿透硫容 /%	累计硫容 /%	备 注
ST801	0.1~2.0	20~40	300~800	1.0		30~40	
T501	0.1~2.0	5~40	300~1 000	1.0	>20(有氧)	40	原 SN-1
SN-2	0.1~2.0	200~350	200~350	3.0(COS)			
TG-F	0.1~2.0	10~40	50~150	15		30~60	
TG-2	0.1~3.0	20~40	300~800	1.0		>30	
TG-3	0.1~3.0	80~140	300~1 000	1.0		>30	
TG-4	0.1~2.0	5~50	300~1 500	0.1		>60	
TG-5	0.1~3.0	20~40	500~1 000	0.1		>30	
EF-2	0.1~8.0	5~100	1 000~2 000	0.03	>15(无氧) >20(有氧)	>45	耐水泡
LA-1-1	0.1~4.0	250~300	1 000~2 000	3(COS)	>20		
CT-13	0.1~3.0	10~15	300~1 000	5.0	>20(有氧)		
EF-3	0.1~8.0	60~200	800~2 000	<0.03	>4(COS)、 >2(CS ₂) >15(H ₂ S)		

注：脱硫精度未标明处，均指 H₂S。

① 脱硫剂碱度 H₂S 属酸性气体，其溶解及解离与溶液的 pH 值有关。pH 值取 8~9 较宜。

② 气体湿度 根据脱硫反应机理，脱硫剂本身必须含有一定量的水分，才能在氧化铁表面形成水膜，使吸收 H₂S 反应顺利进行。气体的湿度以接近操作状态下的饱和水含量为好，必须除去气体中夹带的水雾。

③ CO₂ 气的影响 CO₂ 溶于液膜呈酸性，必定会降低液膜 pH 值，但当 CO₂ 含量为 0~34% 时对脱硫活性影响不大，当大于 90% 时，脱硫剂的活性略有下降。

(四) 铁锰系脱硫剂

西南化工研究设计院研制的铁锰系脱硫剂是一种转化吸收型固体脱硫剂，它可以精脱天然气中除噻吩外的各种硫化物，脱硫精度达 0.1×10^{-6} ，在国内各类氨厂、甲醇厂获得广泛使用。对大型氨厂而言，天然气中含总硫小于 10×10^{-6} ，可采用 MF-2 型脱硫剂来代替 CoMo-ZnO 脱硫工艺，具有操作方便、不用加氢、脱硫费用低等优点。该脱硫技术得到国外大化学公司的重视。

1. 脱硫反应及反应机理

该脱硫剂有极强热分解有机硫的能力。一旦有机硫经脱硫剂热分解后，立即被 Mn₂O₃、Fe₂O₃ 吸收。此外反应生成的 MnS 也具有热分解及加 H₂ 分解有机硫的性能^[24]。在不加 H₂ 条件下，其中 MnS 可将 RSH、RSSR'、CS₂ 等几乎完全分解成烃类及 H₂S。

脱硫剂生产过程大致如下：

天然锰矿 → 矿石破碎 → 矿石烘干 → 矿石球磨 → 混合（水、助剂、润滑剂等） → 压制成型 → 烘干 → 成品

2. 工业应用及质量指示

(1) 脱硫剂规格 脱硫剂规格如表 11-7 所示。

表 11-7 铁锰系脱硫剂规格

型号	外观	尺寸(外径×高) mm	主要组分质量 分数/%	堆密度/(kg/L)	侧压强度 /(N/cm)	磨耗/%
MF-1	黑褐色圆柱体	φ9×5	Mn+Fe+ Zn>35	1.35~1.45	>160	<11
MF-2	黑褐色圆柱体	φ9×5	Mn+Fe+ Zn>45	1.20~1.30	>160	<11
LS-1	黑褐色圆柱体	φ9×5	Mn+Fe+Mg+ Zn>35	1.35~1.45	>160	<11

(2) 脱硫剂的应用条件 脱硫剂的应用条件列于表 11-8。

表 11-8 铁锰系脱硫剂的应用条件

型号	操作压力 /MPa	操作温度 /℃	空速/h ⁻¹	脱硫精度 /10 ⁻⁶	穿透硫容/%	工作硫容/%	备注
MF-1	0.1~4.0	350~400	100~1 000	0.1	5~7	>15	脱除 RSH、RSR' RSSR'H ₂ S
MF-2	0.1~4.0	350~400	100~1 000	0.1	>11	>18	脱除 RSH、RSR' RSSR'H ₂ S
LS-1	0.1~4.0	200~250	100~1 000	0.1	>7	>10	脱除 COS、 CS ₂ 、H ₂ S

(3) 脱硫剂使用性能

① 水汽含量 天然气水汽含量要求小于 0.4%，其量增加会降低脱硫活性。

② 氧含量 气体中氧含量要小于 0.5%，不然 Mn₂O₃ 会氧化成 MnO₂ 而失去脱硫活性。

③ 氢含量 气体中含少量氢能增强脱硫剂的脱硫活性。气体中 CH₃SCH₃ 含量小于 1mg/m³ 时可不加 H₂，否则，气体中应含 H₂ 1%~4%。

(五) 活性炭脱硫剂

活性炭脱硫是 20 世纪 30 年代初发展起来的一种脱硫方法。我国在 50 年代初在几个中型化肥厂开始使用，70 年代后开发成功 RS 系列廉价的脱硫用活性炭，且采用过热蒸汽再生技术，成为小化肥厂广泛使用的一种脱硫方法。1993 年后，湖北化学研究所等单位研制成功一系列脱除气体中 H₂S、SO₂、RSH、RSSR' 的精脱硫剂。

活性炭脱硫剂制法简介：



1. 脱硫反应及反应机理

活性炭脱除 H₂S 及有机硫存在吸附、氧化、催化转化三种方式。

活性炭是一种孔隙性大的黑色固体，是一种良好的催化剂，兼有催化和吸附作用。其主要组分以石墨微晶呈不规则排列，属无定形。其中的孔隙大小不是均匀一致的，它们为硫的脱除提供充足的反应场所和容纳反应物的空间。在气体中有氧及水汽同时存在下，活性炭可充当氧载体而将表面吸附的硫化物氧化为单质硫。水蒸气在活性炭中，除存在多分子层的吸附外，还存在毛细管的凝结作用。这时 H₂S 的氧化作用将在液相水膜中进行。若在气体中存在少量 NH₃，会使孔隙表面的水膜呈碱性，更有利于吸附酸性的 H₂S 分子，能显著地提高活性炭吸附与氧化 H₂S 的速度。活性炭脱除有机硫的机理是十分复杂的。除了上述吸附作用外，还存在催化氧化和催化转化两种脱硫方式^[26]。

活性炭使用一定时间后，会失去脱硫能力，其孔隙中聚集了硫及硫的含氧酸盐。除去上述物质以恢复活性炭的脱硫性能，这叫做活性炭的再生。一般可再生 5~10 次。目前最广泛使用过热蒸汽再生法。

2. 工业应用及质量指标

(1) 脱硫剂规格 脱硫剂规格见表 11-9。

表 11-9 活性炭脱硫剂规格

型 号	外 观	外形尺寸/mm	堆密度/(kg/L)	侧压强度/(N/cm)
RS-1	黑色圆柱状颗粒	φ3.2~4.0×6~15	0.60~0.70	>50
RS-2	黑色圆柱状颗粒	φ3.0~4.0×5~12	0.50~0.60	>50
RS-3	黑色圆柱状颗粒	φ3.2~4.5×5~10	0.40~0.50	>50
T101(EAC-1)	黑色条状	φ3~4×3~15	0.50~0.70	>50
T102(EAC-2)	黑色条状	φ3~4×3~15	0.50~0.70	>50
T103(EAC-3)	黑色条状	φ3~4×3~15	0.50~0.70	>50
EZX	黑色条状	φ3~4×3~15	0.55~0.75	>50
EAC-4	黑色条状	φ3~4×3~15	0.50~0.70	>50
EAC-6	黑色条状	φ3~4×3~15	0.50~0.70	>50
KC-2	黑色颗粒	φ3~4×2~5	0.55~0.65	>100
SN-3	黑色颗粒	φ4×2.5~10	0.60	>50

(2) 脱硫剂应用条件 脱硫剂应用的条件如表 11-10 所示。

KC-2 脱硫剂所列硫容值是在粒度 20~40 目下测定所得，其余均为原粒度硫容。EZX、EAC-6、SN-3 是近年来开发的能脱除有机硫的活性炭脱硫剂。

(3) 活性炭脱硫剂使用性能

① 氧及氨含量 在脱硫过程中，氧与氨直接参与了许多活性炭的脱硫反应。对脱除 H₂S 来说，原料气中含氧量一般控制在超过理论需要量的 50%；氨的用量很少，一般取气体中 H₂S 的 1/20（摩尔比），便可使活性炭的硫容提高约 1 倍。

② 煤焦油及高级烃、不饱和烃 活性炭对这些物质有很强的吸附作用。它能堵塞孔隙，从而降低脱硫剂的硫容^[25]。

③ 水汽含量 要求被净化气体的相对湿度为 70%~99%。但不能夹带液体水，否则会失去脱硫活性。

表 11-10 活性炭脱硫剂应用的条件

型 号	压力/MPa	温度/℃	气空速/h ⁻¹	脱硫精度/10 ⁻⁶	穿透硫容/%
RS-1	0.1~3.0	25~55	300~500	<10 <20	>12(入11 H ₂ S≈100) >20
RS-2	0.1~3.0	25~55	300~500	<10 <20	>15(入11 H ₂ S≈100) >25
RS-3	0.1~3.0	25~55	300~500	<10 <20	>15(入11 H ₂ S≈100) >25
T101	0.1~10.0	5~40	800~2 000	0.03	>9
T102	0.1~10.0	5~80	800~2 000	0.03	>15
T103	0.1~10.0	5~40	800~2 000	0.03	>18
EZX	0.1~10.0	15~50	800~1 200	0.03 0.03	>2(COS) >2.5(CS ₂)
EAC-4	0.1~10.0	5~80	800~1 200	0.03 0.05	>12(H ₂ S) >14(SO ₂)
EAC-6	0.1~10.0	5~80	500~2 300	0.01 0.03	>4(RSH) >3(RSSR')
KC-2	0.1~8.0	10~60	1 000~2 000	0.1	>25
SN-3	0.1~4.0	>40	150~400	0.5	

(六) COS 水解催化剂

有机硫 COS 广泛存在于石油馏分或煤制得的炼厂气、水煤气和半水煤气、合成氨和甲醇原料气、煤制纯 CO 气以及石灰窑气中。它的存在会引起多种催化剂中毒，这就要涉及精脱 COS 的问题^[28,29]。

COS 呈中性或弱酸性，难以用一般的湿法或干法脱硫方法直接加以脱除。

在 20 世纪 60 年代，国外就已对 COS 水解技术开展了研究。国内，湖北省化学研究所于 1991 年开发 T504 COS 水解催化剂获得成功，从而解决了联醇铜基催化剂的中毒问题，继而将该技术扩展至焦炉气、半水煤气、石灰窑气等各种原料气的精脱硫，对干法净化技术的发展起到了很大作用。

COS 水解催化剂以 γ -Al₂O₃ 为载体，浸渍活性组分及特种添加剂，再经干燥、焙烧而成。

1. 脱硫反应及反应机理

COS 在水解催化剂作用下，生成 H₂S 和 CO₂，水解为典型的复分解反应，其过程与电子转移无关，故在 30~120℃ 下很容易进行，反应也很完全。

硫化物与气体中的 O₂ 会反应生成 SO₂ 和 SO₃。它们与催化剂作用，会使活性氧化铝硫酸盐化而失去活性，氧还能使 COS 氧化为元素硫而覆盖在催化剂的活性表面上，致使催化剂中毒而失活^[30]。

2. COS 水解催化剂的工业应用及质量指标

(1) COS 水解催化剂规格 COS 水解催化剂规格见表 11-11。

表 11-11 COS 水解催化剂规格

型 号	外 观	外形尺寸/mm:	堆密度/(kg/L)	强度/(N/cm) 或(N/颗)
T504	白色球形	$\phi 3\sim 6$	0.90~1.10	点压>30
852	白色球形	$\phi 3\sim 4$	0.70~0.85	点压>50
SN-4	白色球形	$\phi 4\sim 5$	0.70	点压>80
TGH-2	白色条状	$\phi 3\times 3\sim 5$	0.50~0.60	侧压>180
TGH-3	白色条状	$\phi 3\times 3\sim 5$	0.50~0.60	侧压>180
T907	白色球形	$\phi 3\sim 5$	0.90 \pm 0.1	点压>50
CNS-1	白色球形	$\phi 3\times 4.5$	0.70~0.85	点压>50

(2) COS 水解催化剂应用的条件 COS 水解催化剂应用的条件如表 11-12 所示。表中所列脱硫精度系 COS 水解催化剂与吸收 H₂S 脱硫剂相组合时可达之值。

表 11-12 COS 水解催化剂应用的条件

型 号	压力/MPa	温度/℃	气空速/h ⁻¹	液空速 /h ⁻¹	COS 转化率 /%	脱硫精度 /10 ⁻⁶
T504	0.1~10.0	30~100	1 500~3 000	—	>90	0.03
852	0.1~8.0	10~120	1 000~2 000	<5	>90	0.05
SN-4	0.1~4.0	35~100	800~1 500	—	>90	0.1
TGH-2	0.1~3.0	80~120	300~1 000	—	>90	0.12
TGH-3	0.1~3.0	30~50	1 000~3 000	—	>75(30℃)	
T907	0.1~5.0	10~40	—	<5	—	0.1
CNS-1	0.1~5.0	40~150	1 000~3 000	—	>90	0.1

(3) COS 水解催化剂使用性能

① 温度 在 30~120℃ 使用范围内，COS 水解率随着温度的递升而递增，同时也加速了活性氧化铝的硫酸盐化（因而降低了催化剂的寿命）。所以在保证脱硫精度的条件下，应尽量降低操作温度。这样既可以降低能耗，又能延长 COS 水解催化剂的使用寿命。

② 气体中 H₂S 含量 一般工业用原料气中或多或少含有氧，而氧与 H₂S 产生反应是导致 COS 水解催化剂失活的主要原因。故要求入口气中 H₂S 尽可能少，一般都用氧化铁等脱硫剂将入口气中 H₂S 加以预脱除，以此来延缓活性氧化铝硫酸盐化的进程。

③ 水汽含量 操作温度必须大于气体露点温度 10℃ 以上，这样才能充分发挥催化剂的活性。

④ 入口 COS、CS₂ 量 根据 COS 量多少来选择精脱硫工艺。若入口 COS 量较高，就需要采用多段水解脱硫技术，再配以精脱 CS₂、COS 的脱硫剂，同样可以获得高脱硫精度。该技术已成功地用于半水煤气、焦炉气、纯 CO₂ 气等气体的精脱硫。

(七) CT8-3 型重整原料油脱硫剂

四川石油管理局天然气研究院研制的 CT8-3 型脱硫剂，主要用于脱除重整装置预加氢蒸发脱水操作后残留的微量硫化物，以稳定或提高双金属重整催化剂的使用性能。适用于脱除 H₂S 和有机硫化物含量小于 5×10⁻⁶ 的重整原料油的脱硫过程。

该脱硫剂以 Cu、Ni 为活性组分，以 Al₂O₃、SiO₂ 为载体，并加入其他助剂，再按一定比例混合后，再加去离子水进行捏合，经挤条成型、干燥、焙烧后，以预还原形式提供产品。

脱硫剂的主要性能如表 11-13 所示。

表 11-13 脱硫剂的主要性能

型号	外观	外形尺寸/mm	堆比重/(kg/L)	侧压强度/(N/cm)	压力/MPa	温度/°C	液空速/h ⁻¹	脱硫精度/ 10^{-6}	穿透硫容/%
CT8-3	黑色条状	$\phi 1.1 \sim 2.0$ $\times 5 \sim 15$	0.95~1.15	>35	<1.5	100~250	<13	0.5	9

该脱硫剂自 1989 年工业使用以来, 目前已在 20 余家大中型炼油厂的重整装置上使用。

二、脱氯剂

一些研究表明, 对氨厂而言, 氯中毒影响往往比硫中毒更甚。一段转化、低变、合成氨催化剂对原料氯含量要求分别为 0.2×10^{-6} 、 0.1×10^{-6} 及 0.005×10^{-6} [31]。近年来, 随着制氨原料的劣化, 原料含氯量超标时有发生, 氯中毒问题应引起氨厂的关注。

氯以各种方式对氨厂烃类转化、高低变、甲烷化、氨合成催化剂产生毒害作用; 氯与氧化锌中的锌形成氯化锌, 其熔点仅 285°C , 易熔融后覆盖在氧化锌表面, 阻碍 H_2S 进入脱硫剂的内表面, 致使脱硫剂的硫容明显下降并提前更换 [22]; 氯较其他毒物更为麻烦的是它会腐蚀氨厂设备。

采用脱氯技术的化工工艺, 目前已扩展到制 H_2 、加 H_2 (预加 H_2)、羰基合成醋酸、重整、合成氨、TDT、混合苯分离等项目中 [32]。

氯化物主要存在于工艺用水、二段炉补加空气及原料烃中。据金陵石化公司粗略估算, 石脑油中所带氯量约占系统总氮量的 53%, 另外工艺蒸汽占 27%、工艺空气占 20% [33]。

脱氯剂活性组分多为碱或碱土金属氧化物, 也可用易与氯结合的铜为活性组分, 除 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 外, 早期为保护低变催化剂多用 $\text{ZnO} \cdot \text{CuO}$ 或 $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系列, 近年又开发出 $\text{ZnO} \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 Al_2O_3 -Y 型分子筛及浸渍活性金属的活性炭等作为脱氯剂。不同组分的脱氯剂适宜于不同温域, 如室温、较低温 ($20 \sim 150^{\circ}\text{C}$)、低中温 ($20 \sim 250^{\circ}\text{C}$)、中高温 ($200 \sim 400^{\circ}\text{C}$)。

脱氯精度为 $(0.1 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ 。氯容则视脱氯剂组分而异, 穿透氯容为 6%~25% [31]。

近几年随着石油化工的快速发展, 各研制单位加快了脱氯剂的开发工作, 一些新型脱氯剂很快替代了 1996 年曾广泛使用的 T402、T403、T404 等脱氯剂 [34]。

1. 脱氯反应

有机氯化物类似有机硫化物, 难以被脱氯剂直接吸收, 它在 Co-Mo 或 Ni-Mo 催化剂上, 可进行氢解反应而生成 HCl。

无机氯化物主要是 HCl, 它能与脱氯剂中活性组分反应。通常选择碱性或与氯有较强亲和力的氧化物。常见的有第 1 族、第 2 族中的金属元素。

2. 工业应用及质量指标

(1) 脱氯剂规格 脱氯剂规格列于表 11-14。

表 11-14 脱氯剂规格

型号	外观	外形尺寸/mm	堆密度/(kg/L)	侧压强度/(N/cm)
ET-1	黑色或灰色条状	$\phi 3 \sim 6 \times 4 \sim 10$	0.50~0.70	>60
ET-2	黑色或灰色条状	$\phi 3 \sim 6 \times 4 \sim 10$	0.50~0.80	>60
ET-3	黑色或灰色条状	$\phi 3 \sim 6 \times 4 \sim 10$	0.50~0.80	>60
T406	黑色条状	$\phi 3 \times 3 \sim 8$	0.70~0.80	>50

续表

型 号	外 观	外形尺寸/mm	堆密度/(kg/L)	侧压强度/(N/cm)
T407	灰色条状	$\phi 4 \times 4 \sim 10$	0.90~1.0	>60
T408	灰色条状	$\phi 4 \times 4 \sim 10$	0.70~0.90	>50
T409	灰白色条状	$\phi 4 \times 4 \sim 15$	0.70~0.85	>50
KT49	灰褐色条状	$\phi 5 \times 10 \sim 15$	0.90~1.1	>50
NC-2	灰褐色球状	$\phi 3 \sim 5$	>0.68	>30

(2) 脱氯剂的应用条件 脱氯剂的应用条件见表 11-15。

表 11-15 脱氯剂的应用条件

型 号	压力/MPa	温度/℃	气空速/h ⁻¹	液空速/h ⁻¹	脱氯精度/10 ⁻⁶	穿透氯容/%
ET-1	0.1~10.0	0~150	<3 000	--	0.1	>8
ET-2	0.1~10.0	250~450	<3 000	--	0.1	>20
ET-3	0.1~10.0	0~250	<3 000	--	0.1	>25
T406	0.1~50	常温~150	<3 000	<5	0.2(气) 0.3(液)	>16 >18
T407	0.1~50	常温~200	<3 000	--	0.2	>20
T408	0.1~50	200~400	<3 000	--	0.2	>25
T409	0.1~4.0	4~400	<3 000	--	0.2	>20
KT49	0.1~8.0	50~400	<3 000	--	脱氯率>99%	>20
NC-2	0.1~5.0	200~400	<3 000	--	0.5	>20

脱氯剂除在合成氨和制氢生产系统用于石脑油、合成气等原料中氯的脱除外，已逐渐用于其他工艺中有机原料中氯的脱除，如脱除液态丙烯、混合二甲苯中的氯化物。

3. 脱氯剂的使用性能

对化学吸收型脱氯剂来说，温度可以改变反应速度和氯的吸收量。一般中温型脱氯剂在操作温度范围内，氯容随温度上升略有增加。但常温型脱氯剂，在常温操作范围内，温度对氯容几乎没有影响。

空速、压力对脱氯剂净化度及氯容的影响均不大。

从测定 ICI59-3 和 T402 脱氯剂的数据来看，水汽含量为 0.03%~0.3% 范围内对脱氯剂性能影响较小。

4. 合成氨和制氢生产系统中脱氯剂使用原则^[38]

使用脱氯剂时，脱氯剂在生产系统中的放置位置对脱氯效果影响较大。放置位置一般可以有以下几种选择：

(1) 原料中不含有有机氯时，可将脱氯剂置于氧化锌脱硫剂前，这样可以保护氧化锌脱硫剂免受氯化物的毒害；

(2) 原料烃中含有有机氯时，可先经 Co-Mo 等加氢催化剂将有机氯转化为 HCl，再用脱氯剂除去；

(3) 在重油部分氧化等流程中，脱氯剂可以单独置于低变催化剂和甲烷化催化剂之前。

三、脱砷剂

砷化物是一种比硫更为敏感的催化毒物，主要存在于石油及煤中。轻油中砷化物含量可

达 200×10^{-9} 左右；在炼油工业的流化催化裂化吸收塔尾气中砷含量可高达 1000×10^{-9} ；在石油化工的浓乙烯中含砷为 500×10^{-9} ；精制丙烯含砷 150×10^{-9} ；乙烯丙烯混合物一般含砷 60×10^{-9} 。砷化物通常以 AsH_3 的形式存在^[39]。

煤炭是我国的重要资源，文献^[40]报道微量砷化物均与煤伴生存在。我国西北化工研究院研制的 TAS-O₂ 已用于陕西渭河化肥厂水煤浆气化制合成氨工厂。国外不同场合使用的脱砷剂活性组分有铜、铅、锰、镍四类，国内生产型号不多，主要为 Al_2O_3 担载 2%~4% Ni 和 10%~17% MoO_3 ，可将砷含量脱至小于 10×10^{-9} 。

1. 脱砷反应

有机砷可在 $MoNi/Al_2O_3$ 脱砷剂上加 H_2 分解同时被脱砷剂吸收而除去。常见砷化物 AsH_3 与脱砷剂中活性组分反应而被除去。

2. 工业应用及质量指标

(1) 脱砷剂规格 脱砷剂规格如表 11-16 所示。

表 11-16 脱砷剂规格

型 号	外 观	外形尺寸/mm	堆密度 (kg/L)	强 度
JNM-2	淡黄色球形	$\phi 2 \sim 4$		点压 $> 70 N/cm^2$
3665	淡黄色柱形	$\phi 6 \times 3 \sim 4$		正压 $100 \sim 200 N/cm^2$
TAS-02	黑灰色条状	$\phi 3 \times 5 \sim 15$	0.65~0.75	侧压 $> 85 N/cm$

(2) 脱砷剂的应用条件 脱砷剂的应用条件见表 11-17。

表 11-17 脱砷剂的应用条件

型 号	压力/MPa	温度/℃	空速/ h^{-1}	氢油比	入口有机硫/ 10^{-6}	入口砷/ 10^{-9}	出口有机硫/ 10^{-6}	出口砷/ 10^{-9}	使用范围
JNM-2	2.0~6.5	300~400	1~6(液)		<200	<200	<4	<4	石油馏分
3665	2.5	300	<6(液)	80	<350	<107	<2	0.77	直馏汽油
TAS-02	1.0~7.0	250~350	1000~4000(气)		>100 (H_2S)	300~500	-	脱砷率 >95%	煤气

四、脱氧剂

大多数工业用原料气中，均存在含量小于 0.5% 的氧。氧是一些催化剂的毒物。如低压羰基合成丁辛醇、醋酸，低压聚乙烯等工艺中^[41,42]。所用催化剂对原料气中氧含量要求小于 $0.2 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 。对于电子、冶金等工业来说，氧虽不一定是催化剂的毒物，但也是一种有害物质。随着科学技术和工业生产的高速发展，对产品质量提出了更高的要求。如在浮法玻璃工业、彩电和电子工业生产线的空气净化系统中；从工业电解氢中脱除氧及空分氮气中脱除氧气；发生炉煤气脱氧制“富化气”；作为特种钢生产和加工的保护气；热处理用气脱氧以及科研所需高纯气体等。均对原料气中的氧含量提出更高的要求。

脱氧反应过程可分为两类，即 O_2 与 H_2 或 CO 在脱氧剂上进行反应，生成 H_2O 或 CO_2 。

国内生产的脱氧剂系以贵金属 Pd、Pt 载在 Ti、Si、Al 等金属氧化物上制作而成。再经特殊工艺处理，调变催化剂的电子因素和金属-半导体界面性质，使催化剂在各种气体催化除氧过程中具有独特功效。另一类是氧与低价金属氧化物反应而生成高价金属氧化

物和水而被除去。其制备法系贵金属 Pd、Pt 担载在 Mn、Si、Ca 等氧化物上，经多道工艺制备而成。

脱氧剂规格及应用条件示于表 11-18。

表 11-18 脱氧剂物化性能及应用条件

型 号	506HT	DO-20	LDO-2	LT601	RO	506HN
脱硫剂类型	催化型	催化型	催化型	催化型	氧化还原型	氧化还原型
外观	青灰色	—	灰色	深蓝色	—	黑色
外形尺寸/mm	$\phi 3 \times 4$ $\phi 3 \times 5$ (柱状) $\phi 2 \sim 7$ (球)	$\phi 2 \sim 3$ $\phi 3 \sim 4$	$\phi 2.5 \sim 3.5$ $\phi 3 \sim 5$	$\phi 2 \sim 4$	$\phi 2 \sim 3$ $\phi 1.0 \sim 2.5$	$\phi 1 \sim 6$
堆密度(kg/L)	1.2	0.65~0.66	0.7±0.05	0.7~1.0	0.85~0.95	1.15
强度/(N/颗)	>96	>65($\phi 3$)	>70	>60	—	>45
压力/MPa	0.1~27	常压或带压	0.1~4.0	0.1~4.0	—	0.1~3.0
温度/℃	常温(升温更佳)	12~140	常温~300	200~500	常温~250	常温
气空速/h ⁻¹	5 000~10 000	3 000~5 000	1 000~10 000	<2 000	2 000~6 000	<2 000
入口 O ₂ 含量/%	<4	—	—	<0.12	—	<0.1
脱氧深度 /10 ⁻⁶	0.5	1	1	10	1	0.5
氧容量 / (mL/g)	—	—	—	—	15	12(室温) 25(100℃)
使用寿命/年	3~5	>5	—	—	>3	>2
使用范围	N ₂ 、CO、CO ₂ 惰性气体等	N ₂ 、CO、CO ₂ 惰性气体等	H ₂ 、N ₂ 合成气等	H ₂ 、合成 气态烃	N ₂ 、惰性气体、 液相丙烯	N ₂ 、惰性气体 CO ₂ 、烃类
备 注	有抗 H ₂ S、SO ₂ 、 Cl ₂ 、NH ₃ 等毒 物能力	用于 CO、H ₂ 时 脱 O ₂ 温度 110~ 140℃	—	—	—	活化温度 200℃

1. DO-20 脱氧剂操作要点

(1) 一旦脱氧剂严重吸水或泡上水，可在 110~120℃ 下干燥 6h，获得再生。

(2) 如脱氧剂被油所污染，可在 500~550℃ 下，用含氧气体或空气再生 3~5h，然后在 200℃ 下用 H₂ 还原 2~4h，以获得再生。

(3) 如催化剂被硫中毒而失活，可在 300~500℃ 下，用 H₂ 气再生 4~8h，使其再生。

2. 506HN 型脱氧剂在常温下，通入 H₂ 气即可实现还原再生。其原理是利用还原反应放出的热，使催化剂层升温至 140℃ 来实现再生。

3. 506HT 脱氧剂使用方便。使用前勿需预处理活化再生，仅用 N₂ 气将系统中空气排尽后，通入待净化气体即可投入使用。

五、脱氢剂

合成尿素 CO₂ 原料气中，一般含 0.4%~1.5% 的 H₂，为设备防腐又加入一定量的 O₂。氢和氧经高压洗涤器被浓缩后，遇静电摩擦等情况就可能发生爆炸。因此，必须将 CO₂ 气中的 H₂ 除去。

催化型 DH-2 型脱氢催化剂主要活性组分为 Pd 和 Pt，氧化还原型 506HO 脱氢剂是 Pd

载在 Zr、Mn、Si、Ca 等氧化物上，经多道工艺加工而成。脱氢剂物化性能及应用条件见表 11-19。

表 11-19 脱氢剂物化性能及应用条件

型号	外观	外形尺寸 /mm	堆密度 / (kg/L)	强度 / (N/颗)	压力/MPa	温度/℃	气空速 /h ⁻¹	氢容量 / (mL/g)	脱氢精度 /10 ⁻⁶
506HO	黑色球状	φ1~6	1.15	>62	0.1~3.0	150	<1 000	20	5
DH-2	深褐色球状	φ2.5~3.2	0.65	>70	0.1~14.7	170~220	25 000~ 35 000(H ₂ S 0.5~2mg /m ³)		50
HT-1	褐色球状	φ2~5	0.55~0.85	>30	<10.0	10~150	5 000~ 30 000		0.1

DH-2 型脱氢催化剂要求入口原料气总硫含量小于 2mg/m³。其操作注意事项如下：

(1) 卸压后应抓紧时机，在较高温度下用空气或氮气反方向将滞留在催化剂床层的 H₂O、H₂S 等吹扫干净，直至床层温度降至常温；

(2) 装置久停再开车时，应用热 N₂ 气将床层升温至操作温度，再通气开车，严禁在低温下导入原料气；

(3) 当脱氢活性下降时，应逐渐提高脱氢温度，严重失活时，应进行再生以恢复活性，停车时通 N₂ 气保护；

(4) 在 CO 含量高的情况下，操作温度应不低于 185℃，严禁在低温下操作。

506HO 型脱氢剂活化温度为 200℃；再生温度 150℃；寿命 2 年。经过氢气活化处理后的催化剂，严禁接触大量氧气和暴露在空气中，否则将引起脱氢剂燃烧并造成其他事故。

六、脱 HCN 催化剂

湖北省化学研究所研制的 EAC-5 型脱 HCN 催化剂，是一种含有稀土元素、碱及碱土金属及过渡族金属，以特种活性炭为载体的精脱气体中 HCN 的催化剂。表 11-20 列出了该催化剂的主要性能。

表 11-20 脱 HCN 催化剂性能

型号	外观	外形尺寸 /mm	堆密度 / (kg/L)	侧压强度 / (N/cm)	压力/MPa	温度/℃	气空速 /h ⁻¹	脱 HCN 精度 /10 ⁻⁶
EAC-5	黑色条状	φ3×4× 3~15	0.50~0.70	>50	<10.0	5~80	800~1 200	0.5

七、分子筛净化剂

分子筛是一种合成沸石，对极性分子如水、硫化物等具有特强亲和力。常用于气体深度干燥。氮肥工业则用于合成气、空分用空气干燥和脱除 CO₂ 及 C₂H₂，还可用于原料气脱硫。

西南化工研究设计院用分子筛、硅胶、活性炭、氧化铝等吸附剂，采用变压吸附 (PSA) 技术，可以从各种原料气如煤气、变换气、合成弛放气、石灰窑气中分离出有用的高纯度 CO、CO₂、H₂ 等气体，可为碳-化学工业、食品工业、合成氨工业提供合格的原料气。全国已建成 PSA 工业装置 500 多套。

分子筛除去气体杂质的过程是一个物理过程，由于它在气体净化技术中占有一定位置，

故有的学者将分子筛净化剂纳入脱毒催化剂范畴，本节仅作简单介绍。

(一) 分子筛干燥剂^[39]

干燥用分子筛主要是 3A、4A 和 13A，常用国产分子筛牌号及性能见表 11-21。

表 11-21 干燥用分子筛性能

型号	DU-3A	DU-3A	3A	TMA-02	DU-4A	DB-4A	5A	KSN-13X	13X
外形尺寸/mm	φ1.6 条	φ1.6 条	φ4~6 球		φ4~6 球	φ1.8~2.5 球	φ4~6 球	φ1.6 条	φ4~6 球
堆密度/(kg/L)	0.64~0.68	>0.64	0.70~0.80	--	0.70~0.80	>0.75	0.70~0.80	>0.64	0.70~0.80
强度/(N/颗)	35	>30	—	--	—	>70	>30	>30	>30
吸水量/%	21	>20	>18	19.3	>21	>19	>21	>25	>24

室温及低水汽分压 (0~2kPa) 下分子筛吸水能力顺序为 13X>5A>4A>3A；低 CO₂ 分压 (<13.3kPa) 时，5A 吸附 CO₂ 容量大于 13X；高 CO₂ 分压则 13X>5A>4A；对乙炔吸附能力 13X>5A>4A。用于石油裂解气干燥时，为防止正构烷烃被吸附，应选用 DU-3A；用于空分的空气干燥需同时脱 CO₂ 及 C₂H₂，应采用专用分子筛 KSN-13X；用于变压吸附制富氧或回收弛放气中氢时可用 5A，而从硝酸尾气回收 NO_x 则用耐酸的合成丝光沸石。分子筛在不同条件下使用时，出口气中水含量范围为 0.05×10⁻⁶~7×10⁻⁶。

(二) 分子筛脱硫^[4]

分子筛脱硫原理简单，其工艺及设备几乎与分子筛干燥的一样。该法与湿法脱硫相比，具有投资省、能同时脱除 H₂S 及 RSH 等有机硫、脱硫精度高、操作方便、维修少等优点；但也存在再生气量大以及再生气中硫化物需要处理等问题。

国外于 20 世纪 60 年代开始大量研究，美国 Elpass 公司于 1976 年建成第一套分子筛脱除 H₂S、RSH 的工业装置。1995 年后，四川天华股份有限公司及四川建峰化工总厂化肥厂新建的两套大型合成氨厂的天然气脱硫装置，均采用国外的分子筛脱硫技术。表 11-22 列出了两套分子筛脱硫装置的运行参数^[9]。

表 11-22 分子筛脱硫装置的运行参数

厂 家	处理气量/(10 ⁴ m ³ /d)	脱硫槽数/个	每槽分子筛量/m ³	吸附周期/h	入口有机硫含量/(mg/m ³)	出口总硫含量/(mg/m ³)	再生温度/℃	再生气量/(10 ⁴ m ³ /d)
Elpass 公司	53	2	17.7	12	42	<1.4	316	2.6
天华公司	63	2	26.0	12	<60	4.0~7.0	180	6.8~7.7

对于大型氨厂使用的催化剂而言，其脱硫精度还不够，如果该工艺再配以 EAC-6 等精脱硫剂、氧化锌或 Co-Mo-ZnO，脱硫精度就可达到 0.1×10⁻⁶。

(三) PSA 装置的脱硫和脱氧作用

变压吸附是利用分子筛等吸附剂对气体组分具有吸附和解吸能力，通过周期性的吸附和解吸过程来达到气体分离的目的。而这一过程的实现，又是通过周期性的压力变换使吸附剂对气体组分吸附量的周期性变化而完成的。在各种原料中提取高纯度 H₂、CO、CO₂ 等气体的过程中，往往也脱去了 O₂、硫化物等有害气体杂质，从而简化了气体净化工艺。

1. PSA 装置的脱硫作用

经研究而筛选出几种吸附剂,对 H_2S 、 COS 、 SO_2 、 CS_2 等硫化物,具有较强的吸附和解吸能力,可以有效地脱除硫化物。

在 PSA 脱碳装置中,含硫变换气可以直接进入 PSA 装置,经 PSA 装置脱除硫及其他杂质后,在产品气中总硫可减至 $<1 \times 10^{-6}$,吸附在吸附剂上的硫,通过抽空可从吸附剂上解吸出来,使吸附剂得到再生以重复使用。如在 PSA-CO 装置中,其原料为水煤气或半水煤气,经湿法粗脱 H_2S 后,原料气中总硫含量降至 $<100 \times 10^{-6}$,再经 PSA 装置可得到总硫含量 $<1 \times 10^{-6}$ 的纯 CO 气。

2. PSA 装置的脱氧作用

分子筛类吸附剂对氧吸附量较大,可以用来作为脱氧的吸附剂。根据工业装置运行情况看,在一定的操作条件下,PSA 工艺可以将产品中的氧含量控制在 1×10^{-6} 左右,这在 PSA 制氢装置上非常明显。如采用间歇式转化炉造气,原料气中氧含量波动很大,最低时仅 $10 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$,最高时达 5%,在 PSA 装置操作条件固定的条件下,连续一周监测产品中氧含量,产品中氧含量均小于 1×10^{-6} 。氧的脱除率可达 99.8% 以上。

第二节 烃类转化催化剂

一、烃类一段转化催化剂

(一) 烃类一段转化^[7,43~46]

烃类在催化剂存在下,能在高温下转化制氢的反应,早在 20 世纪初即为人所知。1913 年 BASF 公司提出了第一个关于转化催化剂的专利。14 年后(即 1927 年)德国法本公司的化学家提出了在甲烷蒸汽转化发展历程上第二个基础性的专利。这一专利提出从装有转化催化剂的合金钢管外表面加热,从而创造出今天人们所熟知的连续甲烷蒸汽转化工艺。1930~1931 年在美国新泽西州美孚石油公司的巴威(Bayway)炼油厂建设了第一个工业规模的连续水蒸气转化炉。

20 世纪 40 年代一般采用低压转化,转化管内装入大量催化剂,转化管内径较大(一般内径为 203.2mm,即 8in),负荷较低,对催化剂的活性、强度和传热性能的要求不高,催化剂的外形为块状、柱状、球状等简单形状。

20 世纪 50 年代发展为中压转化。此时对催化剂的活性、强度和传热性能均有一定要求。催化剂的外形发展为环状,一般采用硅铝酸钙为载体。

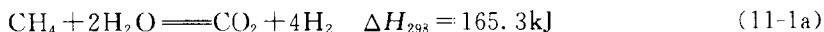
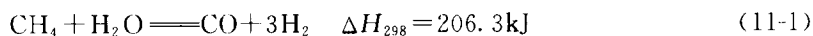
20 世纪 60 年代,合成氨工厂日趋大型化,烃类转化工艺向着高压方向发展,转化炉的生产强度增大。1964 年第一座加压转化炉(转化压力约为 3.4~4.2MPa)开工,转化催化剂采用铝酸钙为载体,以解决在高温、高压下催化剂中氧化硅的迁移问题。60 年代末,国际上许多公司开始研制并生产低表面耐火材料为载体的催化剂,来满足加压蒸汽转化工艺的要求。为了提高催化剂的高温强度、低温活性和节能降耗,各催化剂厂家在催化剂的外形上也做了许多研究工作,如法国的带四个大沟槽、四个小沟槽的 RG5C 型;美国的七筋车轮状、哑铃状、多瓣状;ICI 公司和 TOPS ϕ e 公司的多孔(3~7 孔)圆筒状等。

我国自 1956 年开始研究烃类部分氧化催化剂。1965 年西南化工设计研究院开发成功用于蒸汽转化的黏结型催化剂(CN-2)。40 多年来我国各催化剂研究生产单位研制成功一系列

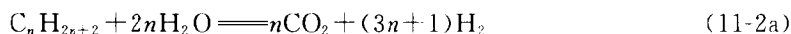
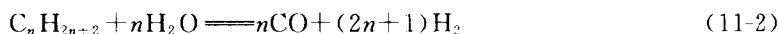
用于烃类蒸汽转化的催化剂。20世纪80年代以来,我国烃类转化催化剂的质量已达到国际水平。

烃类蒸汽转化过程主要进行如下反应。

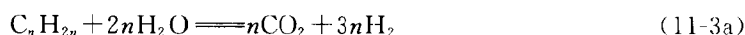
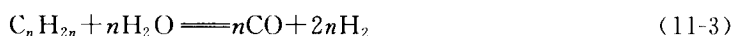
对甲烷:



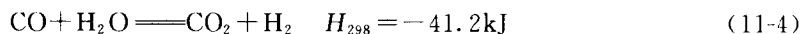
对烷烃:



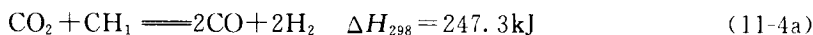
对烯烃:



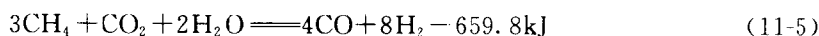
转化反应中生成的一氧化碳会进一步与水蒸气进行水煤气变换反应,同时产生氢气:



如果原料中有二氧化碳,会进行下面的反应:



一般都采用水蒸气来进行转化反应。仅在为制取合成甲醇等的原料气时才配入一定量的二氧化碳,来调节产品气中一氧化碳和氢的比例。近些年来,许多学者对甲烷用二氧化碳进行转化反应给以愈来愈多的关注,并进行了大量研究。如果按下面式(11-5)的原料比例则可得到 $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ 的合成气。



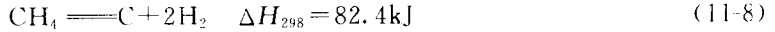
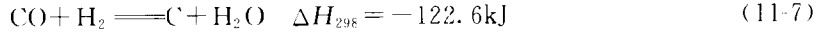
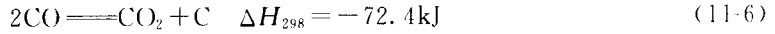
反应式(11-2)的反应热随烃的种类及反应条件而异。对于轻油,在一般的转化条件下,进行到平衡时的轻油蒸汽转化反应热效应列于表11-23^[8]。

表 11-23 轻油 ($\text{CH}_{2.2}$) 转化的反应热

条 件			反 应	$\Delta H(25^\circ\text{C})/(\text{kJ}/\text{mol})$
压力/(kgf/cm^2)	温度/ $^\circ\text{C}$	蒸汽比		
21	800	3.0	$\text{CH}_{2.2} + 3\text{H}_2 \rightarrow 0.2\text{CH}_4 + 0.4\text{CO} + 0.4\text{CO}_2 + 1.94\text{H}_2 + 1.81\text{H}_2\text{O}$	+102.5
28	750	3.0	$\text{CH}_{2.2} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.35\text{CH}_4 + 0.25\text{CO} + 0.4\text{CO}_2 + 1.5\text{H}_2 + 1.95\text{H}_2\text{O}$	+74.89
31.5	450	2.0	$\text{CH}_{2.2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.75\text{CH}_4 + 0.25\text{CO}_2 + 0.14\text{H}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	-47.70

注: $1\text{kgf}/\text{cm}^2 = 98\,066.5\text{Pa}$ 。

在一定条件下蒸汽转化过程可能发生析碳反应,它们是蒸汽转化过程中应当重点防止发生的有害的副反应:



当然，如果是轻油蒸汽转化过程，生成碳的反应就更复杂。但是，如果控制适当的水蒸气用量，是可以避免发生上述析碳反应的。

从 20 世纪 30 年代起不少人对甲烷蒸汽转化反应动力学进行过研究，但至今仍无统一认识。不同的学者提出的甲烷蒸汽转化反应速度方程各不相同，详见表 11-24。这些动力学方程中，除转化反应对甲烷是一级反应这一点相同外，氢气对反应速度的影响各不相同。

表 11-24 甲烷蒸汽转化反应的反应动力学方程

序号	反应动力学方程式	序号	反应动力学方程式
1	$P = K \cdot \frac{\rho_{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{10\rho_{\text{H}_2} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$	4	$R = K \cdot \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{H}_2}} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\rho_{\text{CO}} \cdot \rho_{\text{H}_2}^2}{\rho_{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$
2	$R = K \cdot \rho_{\text{CH}_4}$	5	$R = K \cdot \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{H}_2}^3}$
3	$\leq 500^\circ\text{C} \quad R = K \cdot \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{H}_2}}$	6	$R = K \cdot [K_p \cdot \rho_{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \rho_{\text{H}_2}^4 \cdot \rho_{\text{CO}}]$
	$600^\circ\text{C} \quad R = K \cdot \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{H}_2}^{0.5}}$	7	$R = K \cdot \left[\frac{\rho_{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_p} \right]$
	$\geq 700^\circ\text{C} \quad R = \frac{K \cdot \rho_{\text{CH}_4}}{1 + a \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2}} + b\rho_{\text{CO}}}$	8	$R = K \cdot \rho_{\text{CH}_4}^{1.0} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}$
		9	$R = K \cdot \left(\rho_{\text{CH}_4} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\rho_{\text{CO}} \cdot \rho_{\text{H}_2}^2}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$

各文献得出的活化能也不一致，见表 11-25。

表 11-25 反应活化能

序号	活化能/(kJ/mol)	序号	活化能/(kJ/mol)
1	6.611	4	129.7
2	96.23	5	81.17
3	90.37	6	213.38

这些差别与不同的研究中采用的催化剂及试验条件等有关。从上述介绍可找到以下共同的规律：

(1) 在没有催化剂时，即使在相当高的温度下，转化反应的速度也是很缓慢的。当有催化剂存在时，在 600~800℃ 就可以获得很高的反应速度，达到较高的转化率。

(2) 甲烷蒸汽转化的反应速度随反应温度升高而加快。

(3) 转化反应刚开始时，反应速度很快；当生成氢后，反应速度就逐渐缓慢下来。氢气对反应的这种阻碍作用，温度越低表现得越显著。

(二) 催化剂的性能及要求^[45~48]

工业上烃类蒸汽转化反应进行的条件极为苛刻，催化剂要经受高温、高压、高流速气流的冲刷，而且系统中存在竞争反应，析碳时有发生。这就要求烃类转化催化剂具有良好的活性、选择性、机械强度、热稳定性及高寿命。

1. 催化活性

活性高是转化催化剂满足工业要求应具备的首要条件。烃类蒸汽催化剂中活性组分镍的比表面是决定催化剂活性的重要因素。

2. 催化剂的选择性

选择性良好是转化催化剂满足工业要求的又一重要指标。转化系统中最棘手的副反应是析碳反应，一旦产生，轻则降低催化剂活性，重则烧坏炉管，导致停车更换催化剂。转化催化剂的选择性系指抑制析碳反应，或指加速消碳反应速率并使其大于析碳反应速率。习惯上选择性被称为抗析碳。

3. 机械强度

转化催化剂必须具备良好的机械强度，以抵抗转化管内气流的摩擦、冲击、重力的作用和温压变化、相变应力的作用。

转化催化剂在使用过程中具有的机械强度比新催化剂的强度更为重要。催化剂的机械强度可分为抗压强度、抗磨强度。根据其外形和尺寸又可细分为轴向抗压强度和径向抗压强度。对加压蒸汽转化过程的一段转化催化剂，应具有最低径向耐压强度为 $98 \sim 127 \text{N/颗}$ （在使用过程中实际具有的机械强度）。

4. 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是指在操作条件下，温度发生波动以及有催化剂毒物的毒害下，所能保持其原有活性的能力。

(1) 耐热稳定性 一段转化催化剂在 $500 \sim 850^\circ\text{C}$ 下进行，转化催化剂必须具备良好的热稳定性，即在苛刻的工况下，其活性不随时间延长而明显减弱。催化剂耐热温度越高，耐热时间越长，其使用寿命也越长。

(2) 抗毒性 催化剂抵御毒物的能力称为催化剂的抗毒性。转化催化剂的毒物有硫、砷、氯和其他卤素，此外有些金属也会使催化剂活性降低。

转化催化剂被硫化物毒化与硫的种类无关，仅与其总含量有关。硫化物的允许浓度随反应条件不同而变化，在 775°C 时允许含硫极限浓度在 0.7×10^{-6} ，在 750°C 时允许的极限浓度为 0.5×10^{-6} ，目前，一般要求小于 $(0.2 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ 。

砷不但使催化剂中毒，而且也能污染转化管。氯的毒害作用与硫相似。

5. 催化剂的使用寿命

在实际使用过程中，催化剂的固体结构物状态会发生变化和遭到破坏，活性和选择性都会下降，经再生处理后仍不能使用时，则必须更换，此即为其寿命期。

影响转化催化剂寿命的主要因素如下。

(1) 强度 近十多年，烧结型转化催化剂推广使用以来，强度已不再是转化催化剂寿命的制约因素了。但是，当选用黏结型转化催化剂时，运转强度往往仍然是决定其寿命的关键。

(2) 活性 在使用过程中转化催化剂的活性总是逐渐下降的，随活性下降应升高出口温度以维持正常工艺运转参数，转化管管壁温度相应增加。管壁温度往往成为限制催化剂寿命的主要指标。

(3) 中毒 特别是转化管进口区段催化剂的中毒是难以完全避免的，它们中毒后会将其影响推移至下部催化剂。所以，尽可能提高原料气净化精度，对延长催化剂寿命和氨厂的总体效益是有益的。

(4) 进口区段催化剂的还原状态 还原不彻底时，转化催化剂的高活性难以充分发挥出

来。国内有的氨厂已多次因钝化较深、影响系统正常运转而提前更换催化剂。

(5) 催化剂结炭 结炭对转化催化剂的性能和转化管均不利。结炭及再生后往往都明显影响催化剂的活性和强度，因结炭严重导致提前更换转化催化剂的情况是一段炉事故性更换催化剂的主要原因。

(三) 转化催化剂的制备

1. 转化催化剂的主要化学组成及各组分的作用^[43]

(1) 转化催化剂的活性组分 元素周期表中第Ⅷ族元素对烃类转化反应均有催化活性。按活性大小可以排序如下：



虽然有的贵金属单位质量的活性比镍高，但是单位活性的成本太贵，故至今工业装置使用的催化剂均以镍为活性组分，其他活性组分有时少量与镍一起配合使用。惟一例外的是大型氨厂二段转化炉使用的耐热催化剂中有的是以钨为活性组分的，不过其活性很差。

目前蒸汽转化剂中镍含量一般为 10%~25%。在一定范围内，随着镍含量增加，催化剂的活性提高，抗毒能力也增加。但是，活性提高的幅度逐渐减小，所以单位镍含量的活性增加有限，而催化剂的成本却增加较多。

(2) 助催化剂 只含镍和载体的催化剂往往活性易于衰退，抗结炭性能也有待提高。转化催化剂中添加助催化剂，主要是为了抑制熔结过程、防止镍晶粒长大，从而使它有较高较稳定的活性、延长使用寿命并增加抗硫或抗结炭能力。例如，在镍含量 5% 的 Ni-Al₂O₃ 催化剂中添加 1% 的不同添加剂的效果见表 11-26。

表 11-26 添加剂对转化活性的影响

助催化剂	转化率/%	助催化剂	转化率/%	助催化剂	转化率/%
MgO	88~99	B ₂ O ₃	67	ZrO ₂	58
Al ₂ O ₃	89~99	MnO ₂	65	Fe ₂ O ₃	54
Cr ₂ O ₃	85	ZnO	65	TiO ₂	54
CaO	82	Cu	63	SiO ₂	50
ThO ₂	76	V ₂ O ₅	62	Sn ₂ O	40
Ce ₂ O ₃	71	BaO	61	—	—

注：转化条件：温度 1720~1740℃；空速 3 000h⁻¹；仅用载体时转化率为 28%；镍含量为 5%，转化率为 49%。

不同的添加量对活性的影响也较大，不同的添加剂有不同的最佳添加量。

为提高转化催化剂的抗结炭性能，常常添加能够改变催化剂表面酸性的碱金属或碱土金属，最常用的有钾、氧化钙、二氧化钛、稀土元素氧化物、铀和钍的氧化物等。

2. 催化剂的制备方法^[44,45,49]

目前制备转化催化剂的常用方法有三种，即沉淀法、浸渍法和混合法。根据经验人们知道制备工艺条件和操作方式对催化剂活性、强度、寿命以及其他使用性能影响极大，但究竟两者之间存在何种必然的联系，还有待人们去开拓与认识。

(1) 沉淀法 常以 Al₂O₃、CaAl₂O 为载体，γ-Al₂O₃、MgO 为助催化剂，K₂CO₃、Na₂CO₃ 为沉淀剂，Ni(NO₃)₂ 为活性组分化合物，四种物质加入同一反应器进行沉淀反应，温度控制在 70~80℃、pH=8~9。这时 NiCO₃ 与载体同时沉淀。在沉淀反应中生成的无用的盐类或从沉淀中用水洗涤除去，或采用煅烧方法分解挥发除去。将沉淀物洗涤、过滤、干燥、焙烧后，与高铝水泥、铬水泥、锆水泥（作为黏结剂）混磨、造粒、成型、养护、烘干

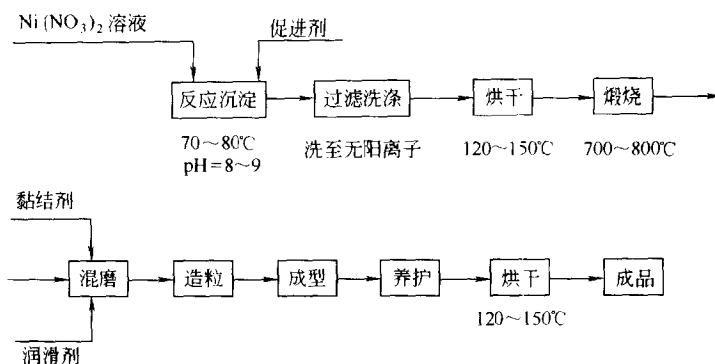


图 11-1 沉淀法制备过程示意图

后可得成品，其制备过程见图 11-1。

这种方法能获得组分均匀、低温活性好的催化剂，但制备工艺比较复杂。

(2) 浸渍法 将 Al_2O_3 、 MgO 与助剂、开孔剂混合，造粒成型，在 $800\sim 1050^\circ\text{C}$ 煅烧制得载体，再用浸泡的方法用硝酸镍和硝酸铝等的混合液浸泡载体。然后在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 温度下干燥，在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 温度下煅烧，使硝酸镍分解成氧化镍，即制成催化剂。

(3) 混合法 将活性组分、载体、助催化剂、黏结剂等混合、磨细、成型、干燥、煅烧即可得到成品。

以上三种方法中都有高温煅烧过程，目的是使载体与活性组分、载体组分之间进行固相反应，以提高催化剂强度。例如 NiO 与 MgO 生成固溶体、 Ni 与 Al_2O_3 生成镍铝尖晶石、 MgO 与 Al_2O_3 生成镁铝尖晶石。焙烧温度高，时间长，催化剂的强度和耐热性就越好，但固溶体和尖晶石中的 NiO 就不易被还原成金属镍，导致镍利用常降低。

(4) 一段转化催化剂的检测

① 一段转化催化剂的检测项目 主要检测项目有：化学组成、径向耐压强度、催化活性 [以一段转化气中残余甲烷的含量 (体积) 表示]。

② 一段转化催化剂的质量指标 国内烃类一段转化催化剂的质量指标列于表 11-27。

表 11-27 气态烃一段转化催化剂产品质量指标及检测项目

项 目		催 化 剂 型 号							
		Z102	Z301	Z107	Z108	Z109-1Y(+2Y)	Z110Y	Z111 (Z111Y)	CN-16
催化剂标准号		HG 2273.1-92	鲁 Q374-80	HG 2273.1-92	HG 2273.1-92	HG 2273.1-92	HG 2273.1-92	HG 2273.1-92	QB510501 XN007-90
化学组成 (质量分数) /%	NiO	≥ 14.5	23 ± 1	$14 \sim 16$	> 15	$\geq 12.5(\geq 11.0)$	≥ 14	≥ 14	≥ 14
	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	0.25	1.5 ± 0.5	≤ 0.2	—	0.2	< 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2
	SiO ₂	0.05	3.0	≤ 0.2	≤ 0.2	0.2	< 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2
径向耐压强度/(N/颗) \geq	短环	373	—	196	320	466	340	245	200
	长环	392	—	314	570	392	540	295	400
转化气中甲烷体积分数/%		≤ 13.5	< 10	短环 64.0 长环 12.0	$\geq 0.03^{\text{①}}$	≤ 12.0	短环 < 64 长环 ≤ 22.0	短环 ≤ 50.0 长环 ≤ 22.0	短环 ≤ 64.0 长环 ≤ 22.0

① 各催化剂标准中活性检测条件不同，所以转化气中甲烷含量指标也不同。Z108 系按硫容测定的指标，单位为硫容%。

(四) 一段转化催化剂的应用

1. 一段转化催化剂的选用

转化催化剂的选用对氨厂有主要影响。尽管催化剂本身的费用在合成氨的生产成本中仅占很小比例(通常仅占1%~1.5%),但因催化剂选择不当,造成减产、消耗定额上升,严重时将导致被迫停车,带来的损失将成倍地超过催化剂本身的费用。

针对转化系统的具体要求选择适用的“优质”催化剂,主要考虑下述方面:

(1) 原料气组成 原料气中高级烃含量高时,应选择抗结碳性能好的催化剂,原料气中含有一定量的不饱和烃时,应选择工艺条件及适宜的催化剂;

(2) 转化压力 转化压力高时对催化剂的机械强度、抗结碳性能的要求也随之提高;

(3) 水碳比 近年来各种节能流程相继出现,均采用低水碳比,要求选择低温活性和抗结碳能力更优良的催化剂;

(4) 运转空速 工业装置选用的空速越高,要求选用低温活性和机械强度更好的催化剂;

(5) 入口温度 入口温度越低,要求催化剂的低温活性和还原性能较好,抗毒性能也应越好;

(6) 转化炉的炉型 不同的炉型供热和温度分布各不相同,对催化剂的活性和还原性能要求不同,如顶烧炉要求催化剂的还原性能良好;

(7) 转化管的尺寸 转化管尺寸与催化剂尺寸相关,管径小要求颗粒小、机械强度好的催化剂;否则易产生沟流,并使传热恶化。

2. 一段转化催化剂的装填

正确装填转化催化剂对充分发挥其效能和延长催化剂寿命有重要作用,所以对装填不能掉以轻心。

(1) 装填时应注意以下事项

① 过筛,除去催化剂在储运过程中产生的少量碎颗粒及粉尘,防止在装填时催化剂的碎颗粒和粉尘进入空隙中,增加压力降,破坏气体的均匀分布。

② 检查管内状况,管内壁干净与否及管底托盘或筛板上的孔通畅否,将影响催化剂的装填松紧程度,对运转中气流阻力大小有明显影响。所以在装填前应当仔细检查并测定空管阻力。

③ 分层装填、分层检查,保证转化管在相同高度上有基本相同的空隙率和压力降。

(2) 装填步骤 一般转化催化剂的装填有干法、湿法两种。湿法带来问题较多,一般均采用干法装填。

① 清扫并检查转化管内部,测定空管阻力及猪尾管阻力。

② 用专用计量筒测量转化催化剂的松装及紧装堆密度,用松装和紧装堆密度的平均值($d_{平均}$)作为装填计量体积和质量的基准。然后,每次用计量筒装填到按 $d_{平均}$ 计算的催化剂质量进行装填,并预计在炉管内的装填高度。

③ 将装于计量筒内的催化剂装入比炉管小些的1~1.5m长的布袋中,布袋上端开口处用绳扎紧,下端开口处用绳结活扣,放入炉管底部后打开下端的活结,缓缓上提布袋,将催化剂缓缓落入管内。

④ 每装完一袋催化剂,均应振动炉管(用振落器或本锤启动),振荡至预计高度为止。全部炉管充一半高度后应测定已装转化催化剂的阻力,以便及时调整。

⑤ 装填高度至少应保证在运转过程中催化剂下沉后转化管的加热段仍装有催化剂,并

保留有测定阻力时所需的位置。

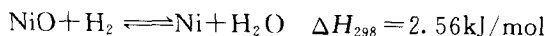
⑥ 全部催化剂装完后，必需测定每根管的阻力，所用空气量应当使通过炉管产生的压力降与实际运转时的压力降相近。各炉管的压力降偏差为±5%以内。

3. 一段转化催化剂的还原

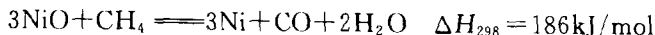
镍的氧化物在烃类转化反应过程中是没有催化活性的，因此在催化剂投入使用前必需将其中的氧化镍还原成金属镍。

(1) 还原过程的化学反应和反应热 氧化镍的形态较多，其中镍的化合价可为2到8。这与催化剂的制备条件有关，不同形态的氧化镍有不同的颜色，但还原后的转化活性是相似的。

氧化镍的还原主要按下列反应进行：



当用含甲烷的气体还原镍催化剂时，会进行强吸热还原反应：



在还原过程中水蒸气浓度与氢气浓度的相对关系是很关键的条件，压力对还原反应无影响。

工业装置进行还原操作时，常用天然气与水蒸气的混合气进行还原，推荐还原时 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 之比应为4~8。

(2) 还原条件对催化剂性能的影响

① 还原温度的影响 氧化镍开始还原的温度与转化催化剂的组成、制备方法及条件有关。通常在较低的温度下转化催化剂已被还原，但是近些年氨厂倾向在接近操作温度时 ($\geq 700^\circ\text{C}$) 才开始还原。一方面是因为在低温时还原生成的活性镍对毒物更敏感，而且中毒后不易恢复其活性；另一方面在较高温度还原可使转化管进口温度相应提高，对保证转化管进口段的转化催化剂彻底还原有利。

② 还原气氛的影响 不同的还原方法（升温及还原气氛）还原转化催化剂，可得到催化剂的表面积大小不同。从表 11-28 的数据可看出，在纯氢气氛中升温和还原得到的催化剂表面积最大。

表 11-28 升温还原气氛对镍表面的影响

气 氛		被还原的镍含量 (质量分数)/%	镍表面积/(m^2/g)
升温	还原		
H_2	H_2	23.9	6.8
N_2	H_2	24.4	5.4
H_2O	H_2	24.6	4.5
H_2	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 3$	22.6	3.7
H_2O	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 3$	23.0	2.7

尽管水蒸气对还原有不利影响，但因其易得，可促进转化管内气流分布均匀，可脱除催化剂中的石墨和微量硫等毒物，还能抑制烃类的裂解反应，因而在大部分工业装置上被采用。

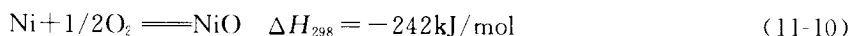
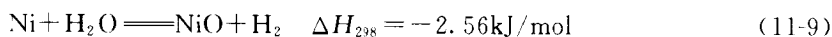
③ 还原压力的影响 还原压力对还原反应平衡和反应速率基本无影响，一般还原压力选用0.5~0.8MPa，这样可促使气流分布均匀，保证温度分布均匀，因而使还原进程一致。

(3) 还原终点判断 当转化管出口转化气中甲烷含量趋于该条件下的平衡值、催化剂放硫已结束和管外壁温度分布已趋于正常时,才能认为转化催化剂还原活化阶段已结束。

4. 转化催化剂的钝化

已经还原的转化催化剂与空气接触时其活性镍会被氧化,并放出大量热量。所以,转化系统停车,操作人员需进入炉内或需更换催化剂时,操作规程均要求对转化催化剂进行钝化处理;当转化系统发生故障时,为了保护催化剂、防止在转化催化剂上结碳,通常都使转化催化剂处于水蒸气气流之中,这时催化剂实际也会被钝化;当催化剂析碳后用空气或蒸汽进行烧碳处理,也是催化剂的钝化过程。可见,转化催化剂的钝化是常遇到的重要操作之一;对钝化的适应性也是转化催化剂应具备的重要性能之一。

(1) 钝化反应及反应热 当镍与水蒸气或氧气接触时,会发生下述氧化反应:



反应式(11-9)是放热反应,但放热量不大;而反应式(11-10)则是强放热反应。在水蒸气气流中每含1%的氧气,可使转化催化剂产生约130℃的温升;在氮气气流中则会导致约165℃的温升。所以,已还原好的催化剂,在高于200℃时绝不允许与空气接触。已还原的催化剂如要与空气接触,应当先用水蒸气钝化,即控制氧化条件,使催化剂表面的镍晶粒表面氧化成已“钝化”的一层,这可阻止镍被进一步深度氧化。

上述氧化反应速度随压力提高而增加。温度越高,氧化剂浓度越高;空速越大时氧化反应速度也越快。氧化反应速度是如此之快,有的转化催化剂在3.0MPa压力下仅单独通入5~10min蒸汽就已将还原镍氧化了相当数量,如果继续运转就必须重新还原。

(2) 钝化操作

① 钝化操作 用水蒸气钝化转化催化剂时不易超温,而且水蒸气本来就是转化过程的主要工艺物料之一。钝化操作较方便——在给定温度、压力下切断工艺天然气时,钝化过程就开始了。所以,几乎所有氨厂停车降压后在700℃左右开始钝化操作,均选水蒸气为氧化介质。

钝化完成后,如要换成空气降温,可在200~250℃逐渐小心缓加空气,严格观察温升,温度稳定或下降时才能增加空气量,直至完成气体置换,然后停供蒸汽。

② 钝化进程的判断 用水蒸气钝化时,会生成不凝性气体(氢),从不凝性气体含量的多少和变化可以判断钝化进程的进程,并且可以以此来粗略估算被氧化的还原镍的数量。当一段、二段炉出口水蒸气中基本不含不凝性气体时,可以认为钝化已结束。通常,氨厂完成钝化操作需2~6h。

③ 钝化中应注意事项 从钝化过程的开始,就应当密切观察转化管管壁温度分布及变化。管外壁温度变化也是观察钝化进程的重要、及时、有效及方便的手段,单注意转化管出口温度变化是远远不够的。

由于二段炉直径很大,气流沿整个转化炉截面分布不易均匀,所以钝化速度也不相同。如果运转中及停车前已发现二段炉阻力上升或发生超温事故、混合器运转异常等现象,都是二段炉内气流不均匀的信号。在钝化时,很容易出现局部区域在催化剂钝化效果不好,甚至局部仍为还原状态的情况,对此应当格外小心。

(3) 氧化对转化催化剂性能的影响 氧化过程和大量放热不但会使转化催化剂熔结,而

且在一定条件下 NiO 会与载体发生作用，这些都会影响转化催化剂的性能。

NiO 与 MgO 具有很相近的晶格，在氧化气氛中它们很容易生成固溶体。NiO-MgO 固溶体只有在高温下才能被还原，甚至在载体中因含有少量 MgO，也会明显影响转化催化剂中 NiO 的还原速度。

5. 国内外烃类一段转化催化剂

① 国内烃类一段转化催化剂的型号、规格、主要性能及操作条件列于表 11-29。

② 国外烃类一段转化催化剂的型号、规格、主要性能及操作条件列于表 11-30。

表 11-29 国内一段转化催化剂

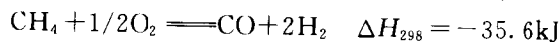
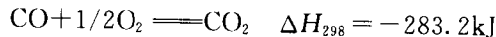
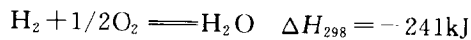
型号	组 分		外形尺寸/mm	堆密度/ (kg/L)	比表 面/ (m ² /g)	孔 容/ (mL /g)	破碎强度 (还原前) /N	操作条件		
	Ni 含量 (以 NiO 计)/%	载 体						压力 /MPa	温度/°C	汽/碳
Z107	≥14	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃	φ16×6×6 环状	1.14~1.24			≥250	约 4.5	450~850	2.5~4.5
Z110	≥14	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃	φ16×6×8 环状	1.00~1.20			≥350	约 4.5	450~850	2.5~4.5
			φ16×8 五筋轮辐状	1.14~1.24			≥250			
Z111	≥14	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃	φ16×8 五筋轮辐状	1.00~1.20			≥350	约 4.5	450~850	2.5~4.5
			φ16×16×8 环状	1.14~1.24			方形≥250 矩形≥350			
			φ16×16×16 环状	1.00~1.20						
			φ16×8 五筋轮辐状	1.12~1.18						
			φ16×6 五筋轮辐状	1.12~1.18						
φ16×8×3.5 七孔花板状	1.10~1.15									
φ16×16×3.5 七孔花板状	1.05~1.10									

二、二段转化催化剂^[45]

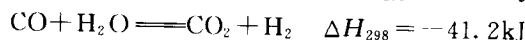
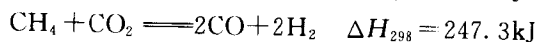
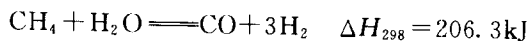
(一) 二段转化过程

二段转化是甲烷蒸汽转化法制氨合成气的第二步，其目的是为了进一步彻底转化一段转化气中残余的甲烷，并添加一定量的氮气，以满足合成氨所需之氢氮比（H₂ : N₂ = 3 : 1）。近十余年来，一些新的节能流程中，为减轻一段炉负荷，以达到节能目的，在二段炉内添加过量空气来维持转化系统热平衡，多余的氮气则在合成气净化工序除去。通常添加的空气与一段转化气的反应是在装有催化剂的竖井炉内进行。

二段炉内进行的主要反应有：



在催化剂床层进行转化及变换反应：



上述反应中氢与氧在燃烧反应的速率比其他反应要快 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 倍，因此在二段炉顶空间中主要进行氢与氧的燃烧反应，生成水并放出大量热。当混合气达到催化剂层时几乎全部氧气均已消耗掉（氧的反应速率可达 99% 以上）。可以认为在二段炉的催化剂床层内

表 11-30 国外天然气一段转化催化剂

国别	公司	型号	组分		外形尺寸/mm	堆密度 (kg/L)	比表面 (m ² /g)	孔径 (mL/g)	破碎强度/N		操作条件			
			Ni/%	载体					还原前	还原后	压力/MPa	温度/℃	汽碳	
美国	UCI	C11-2-03	16	CaAl ₂ O ₄	φ16/6.5×16	0.72~0.88			550	230	0.1~4.5	600~1200	2.5~4	
		C11-2-06	19	CaAl ₂ O ₄ , CaTiO ₃	φ16/6.5×16	0.80~0.96			390	310	0.1~4.5	600~1200	2.5~4	
		C11-2s-04	25	CaAl ₂ O ₄	φ16/6.5×16	0.72~0.88			500	200	0.1~4.5	600~1200	2.5~4	
		C11-2s-06	25	CaAl ₂ O ₄ , CaTiO ₃	φ16/6.5×16	0.80~0.96			390	310	0.1~4.5	600~1200	2.5~4	
		C11-5												
		C11-6												
		C11-9-01	12	Al ₂ O ₃	φ16/6.5×16	1.2						0.1~3.9	600~1000	2~6
		C11-9-02	12	Al ₂ O ₃	φ16/6.5×16	1.12~1.28	5~15			400	340~390	0.1~3.9	600~1000	2~6
		C11-9-04	20	Al ₂ O ₃	φ16/6.5×16	1.36~1.52	5~15			400	340~390	0.1~3.9	600~1000	2~6
		C11-9-09	14	Al ₂ O ₃	φ16/6.5 车轮状	1.04~1.20	1.5~5			360	310	3.9	770	4.2
		G-56A	14-17	CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16 环	φ19×19 片	0.80~0.96			900	730	0.1~2.2	700~1200	
		G-56B	24-27	CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16	φ16/6×19 环	0.85~1.01			900	730	2.0~2.9	700~1200	
		G-56H	15	α-Al ₂ O ₃	φ16/6×16 环	φ15×15 片	1.3			900	600	0.1~3.4	650~1200	3
		G-56H-1	17-20	Al ₂ O ₃	φ16/6×16 环		0.9			400~500		0.1~3.0		
G-90A	7	CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16	φ16/6×10 环	1.0					0.1~3.0	840	>2		
G-90B	11	CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16	φ16/6×10 环	0.85~1.01			1150	1050	0.1~3.0	840	>2		
G-90C	14-9	MgO	φ16/6×16	φ16/6×10 环	0.88~1.0			1150	1050	0.1~3.0	840	>2		
英国	ICI	22-1	15	CaAl ₂ O ₄	φ16/7.5×15 环	0.96					0.1	850~1000		
		22-625	20	CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16	φ19/6×19 环	1.04~1.12	50~60	0.2~0.3	410		0.1~2.5	730~840	>3
		22-635	28	Al ₂ O ₃	φ16/6×16	φ19/6×19 环	1.04~1.12	50~60	0.2~0.3	410		0.1~2.5	730~840	>3
		23-1			φ16/6×16	φ19/6×19 环	1.04~1.12			680	540~630	0.1~2.9	730~840	>2.5
		25-3			φ17/7×17	φ17/7×10 环	1.0					3.9	1000	2~5
		57-1	25	CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16	φ16/6×10 环	1.10	107	0.17	600		0.1~3.4	850~900	2.5~9
		57-4	20	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	φ17/7×17 环		1.1	57.7	0.11			0.1~3.4	850~1000	
		57-4s	20	CaAl ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	φ17/7×10 环		1.1					0.1~3.4	850~1000	
		57-4P	20	CaAl ₂ O ₄	φ17/7×6 环		1.1					0.1~3.4	850~1000	

续表

国别	公司	型号	组分		外形尺寸/mm	堆密度 (kg/L)	比表面 (m ² /g)	孔容 (mL/g)	破碎强度/N		操作条件		
			Ni/%	载体					还原前	还原后	压力/MPa	温度/℃	汽/碳
英国	ICI	57-5	20.4	CaAl ₂ O ₄	φ17/5×17环	1.1				0.1~3.4	850~900		
		57-5s	20.4	CaAl ₂ O ₄	φ17/5×10环	1.1				0.1~3.4	850~900	2.5~8	
德国	BASF	G1-21	14.9	陶瓷	φ16/8×16环	1.0					850~900	2.5~8	
		G1-25	20	CaAl ₂ O ₄	φ16/8×16环	1.2					600~1200		
		G1-25s	20	CaAl ₂ O ₄	φ16/8.5×16环	1.1					600~1200		
		G1s-30		陶瓷		1.4					600~1000		
		BKS-1	13.4	MgAl ₂ O ₄	φ19/9×19 φ19/9×15环	0.96~1.02					0.1~3.9	425~1350	>2
丹麦	RKG	13.8	陶瓷	φ16/6.5×16环	450					2.3	810~860		
	RKG-2	13.4	陶瓷	φ17/8×16 φ17/8×10环	1.1~1.2								
	R-67	12.6	陶瓷	φ17/8×16 φ17/8×10环	1.04~1.12								
	R67R	12~13	MgAl ₂ O ₄	φ17/8×16 φ17/8×10环									
	R67-7H	14	MgAl ₂ O ₄	φ17×10 7个φ3.5小孔									
	GH651		MgAl ₂ O ₄	φ15/20环									
	GH652		特殊载体	φ15/20环									
法国	Pro Catalyse	GH-651	7	特殊载体	φ16/7×16 φ16/7×10环	1.1							
		GH-652		陶瓷		1.2							
		GPH7		MgO	φ15×15大小构槽各4	1.33	1.4	0.11			0.14~4.0	800	3.0~3.5
		MGI	11	陶瓷	φ15×15大小构槽各4	1.5							
		MG3C	14.9	Al ₂ O ₃	φ15~20环	1.5						700	
奥地利	Linz	M-1	13	MgO	φ10~15环	1.0~1.2	50~80					3.7~4.0	
		S-1	20	Al ₂ O ₃	φ15/6×10环								
前苏联		ГИАЛ-16	11	CaAl ₂ O ₄									
		KCH-2		Al ₂ O ₃									
比利时		RC-401		α-Al ₂ O ₃	φ16×10 车轮状								
		RC-403		MgO	φ16×10 车轮状								

进行的反应主要是甲烷蒸汽转化反应和变换反应，不过实际进行的是变换反应的逆反应。随着这些反应的进行并吸热，气体温度从1200~1250℃逐渐下降到出口处的950~1000℃。

(二) 二段转化催化剂的性能及要求

二段转化催化剂的性能要求与一段转化相似，但由于二段转化过程中，一段转化气与一定量的空气混合后迅速进行氧化燃烧放热反应，通常温度可升达1000~1250℃，运转不正常时可达1400℃以上，因此二段转化催化剂的活性不是重要问题，通常均可达到要求。着重要求的性能如下。

1. 催化剂的耐热性能

在1000~1250℃温度范围内二段转化催化剂应当具有较稳定的结构和强度；在1300~1450℃温度范围内短期不熔结，收缩小，不变形，活性损失仍为正常运行可承受的范围。此外由于开、停车和添加或切断工艺空气时，二段转化炉内温度都会迅速产生温度突变，即从约650℃突升到1200℃左右，或从正常温度急剧下降，二段转化催化剂还要承受这种热冲击的考验。

近年来开发的节能型合成氨流程所采用的添加过量工艺空气的措施，更提高了二段转化催化剂耐热性能的要求。

2. 二段转化催化剂中杂质含量

二段转化过程中高温、高压并有水蒸气存在，对SiO₂、K₂O、Na₂O、等的迁移是十分有利的条件。例如：SiO₂在水蒸气中的挥发性是显著的，以致它在催化剂中渐渐地被除去，而沉积在锅炉、热交换器等设备中一些较冷的部分。所以应当十分重视二段转化催化剂中杂质的含量，一般要求：SiO₂含量≤0.2%（质量）；K₂O+Na₂O含量≤0.2%（质量）。

3. 二段转化炉上部使用耐热催化剂

为了承受二段转化炉顶部空间高速气流的冲击和局部过热，使二段转化催化剂在较缓和的条件下运转，二段转化炉上部空间装填耐热催化剂。耐热催化剂应当具有比二段转化催化剂更好的抗冲刷能力、更稳定的机械强度、较大的外形尺寸，应当耐约1500℃的高温，对转化活性要求不高。实践证明，装入耐热催化剂不但经济上有利，而且对二段炉的运行也有明显的好处。

(三) 二段转化催化剂的制备

二段转化催化剂的制备方法与一段转化催化剂的制备方法基本相似。但是，由于二段转化过程中反应温度更高，因此其耐热性能尤为重要。要求在1000~1250℃范围催化剂具有较稳定的结构、活性和强度，在1300~1400℃短期内不熔结、不缩小、不变形。

(四) 二段转化催化剂的应用

1. 二段转化催化剂的装填

二段转化炉为竖井式炉，直径大，操作人员可进入炉内工作。在检查炉拱并清除炉内全部杂物及粉尘后，应当按设计要求，预计装填量及按二段转化炉实际尺寸计算装填高度，并在二段转化炉内壁上标记出刚玉球或带孔砖、耐热催化剂、转化催化剂、垫底刚玉球各层的装填位置，然后由下向上逐渐装填，直到预定高度。

二段转化催化剂可以装入筐内或桶中吊入炉内，也可通过专用布袋溜进炉内，但布袋内应先装满催化剂（底部扎紧）吊入炉内，操作人员在炉内从袋口逐渐放出催化剂，炉顶则逐

渐补加催化剂，应当防止布袋内空时倒入催化剂而造成催化剂直落炉内。

二段转化炉直径大，催化剂装入后无法检查其装填均匀程度，应当严格按照装填要求及程序工作才能获得满意的装填质量。

装填注意事项：

(1) 装填人员不应踩踏催化剂，必须站在木板上。

(2) 不应将催化剂倒在炉的某一固定位置上堆成一堆再扒平，因为倾倒在堆时，不同粒度的催化剂有分级散开的倾向——小块碎粒及粉尘留在中心，大粒则滚向边缘，如此操作将导致装填不均匀，影响气流分布。

(3) 二段炉催化剂层的顶部与混合器之间应留有足够的空间，以保证催化剂层内气流分布是均匀的，并防止火焰峰面触及催化剂。

二段转化催化剂装填的好坏常常是影响二段转化炉运转正常与否的关键因素，所以应当十分重视。

2. 二段转化催化剂的还原

通常，二段转化催化剂总是与一段转化催化剂同时升温、还原，无需专门处理。当一段、二段转化催化剂全是新催化剂时，常常发现二段转化催化剂比一段转化催化剂的还原快。显然，这是由于一段转化催化剂未还原好时，进入二段炉的气体中甲烷含量较高，而二段转化催化剂已具有足够的温度，一定的活性时就会进行吸热的甲烷转化反应，所以温度下降；当一段转化催化剂逐渐还原好后，出口气体中甲烷含量降到较低水平，在二段炉内进行的转化反应量减少，因而温度回升。总之，二段转化催化剂的还原通常比一段转化催化剂的还原快些。

3. 烃类二段转化催化剂产品质量检测^[2]

烃类二段转化催化剂产品质量指标和检测项目列于表 11-31。

表 11-31 气态烃二段转化催化剂产品质量指标及检测项目

项 目		催 化 剂 型 号								
		Z102	Z203	Z204	Z205	Z206	CN-8	CZ-4	CN-17	CN-20
催化剂标准号		HG1-1500-83	辽 Q-597-80	川 Q/泸 37-84	川 Q/37-84	川 Q/181-87	QB/510501 XN008-90	Q/TF27-86	QB/510501 XN009-90	QB510501 XN006-90
化学组成(质量分数)/%	NiO	≥14.5	8-9	≥14.0	6±1	≥12	12-14	≥8.0	≥14	≥14
	K ₂ O+Na ₂ O	0.25	≤0.14	≤0.2	0.20	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
	SiO ₂		≤0.2	≤0.2	0.20	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
径向耐压强度/(N/颗)		长环≥392 短环≥373	≥1 078 (轴向)	≥490	≥834 ^①	≥400	≥180	≥465	≥500	≥400
转化气中甲烷含量(体积)/%		≤13.5	硫容≥ 180×10 ⁻⁶	≤13	≤40 ^①	≤13	≤13	≤13.5	≤13	≤13

① Z205 为耐热催化剂，尺寸特别大，运转温度很高，所以机械强度特别高，而对活性要求则不高。

(五) 烃类二段转化催化剂

国外烃类二段转化催化剂的型号、规格、主要性能及操作条件列于表 11-32。

表 11-32 国外天然气二段转化催化剂

国别	公司	型号	组 分		外形尺寸/mm	堆密度 /(kg/L)	比表面 /(m ² /g)	孔容 /(mL/g)	破碎强度/N		操作条件				
			Ni/%	载 体					还原前	还原后	压力/MPa	温度/℃	空速/h ⁻¹		
美国	UCI	C11-1	14.9	CaSi ₂ O ₃	环	0.72~0.88					0.1~4.5	760~1 250			
		C11-4-03	16	CaAl ₂ O ₄	φ16/6.5×16 环	球 1.31 环 1.04						0.1~4.5	980~1 650	2 500~4 500	
		C11-14-1	7	Al ₂ O ₃	φ25/16×25 环	φ19 球	球 1.31 环 1.04						980~1 600	2 500~4 500	
		C11-14-1-02	4	Al ₂ O ₃	φ25/16×25 环	φ19 球	球 1.31 环 1.04						980~1 600	2 500~4 500	
		C11-14-1-04	4~7	Al ₂ O ₃	φ19 球	φ19 球	1.12~1.28						980~1 600	2 500~4 500	
		C14-2	9	Al ₂ O ₃	φ19/10×19 环	φ19 球	1.12								
		C14-2-01	9	Al ₂ O ₃	φ19 球	φ16~38 块	1.2								
		C15-1		Al ₂ O ₃	φ19 球	φ16~38 块	球 1.0 块 1.3								
		C15-1-02		Al ₂ O ₃	φ19 球	φ16~38 块	球 1.04 块 1.31								
		C15-1-04		Cr ₂ O ₃ 6	CaAl ₂ O ₄	φ25/11×25 环	1.12~1.28								
		G-31A		6~9	CaAl ₂ O ₄	φ16/10×16 环	0.88~1.04								
		G-31B		7	Al ₂ O ₃	φ16×12.7 环	0.95~1.0								
		G-31C		7	Al ₂ O ₃	φ25×25 片	1.5								
		G-34A		Cr ₂ O ₃ 10	CaAl ₂ O ₄	φ25×19 环 φ16~38 块	0.88~1.04								
G-31C		Cr ₂ O ₃ 10	Al ₂ O ₃	φ16×38 块	0.99										
G-56H-2		14	Al ₂ O ₃	φ16/6.5×16 环	0.9										
英国	ICI	54-1		CaAl ₂ O ₄	φ17/7×17 环	0.8									
		54-2	14	CaAl ₂ O ₄	φ17/7×17 环	1.1	50~60	0.2~0.3							
		54-25s	14	CaAl ₂ O ₄	φ17/5×10 环	1.05									
		54-3	4.8	Al ₂ O ₃	φ16/6×16 环	0.96	1.6	0.15							
		54-4	5.5	CaAl ₂ O ₄	φ17/7×17 环	1.0	15	0.24							
德国	BASF	G1-26	15.7	Al ₂ O ₃	φ16/8×16 环	1.2									
		RKS-2	7	MgAl ₂ O ₄	φ19/9×19 φ19/9×15 环	1.0						3.9	1 250	1 500	
丹麦	Topsøe	RKS-2-7H	7	MgAl ₂ O ₄	φ15×15 7 个 φ4 小孔	0.9									
		GRH5			φ15×15 φ24×18 片	1.7									
前苏联	ГИАП	ГИАП-3-5H	6	Al ₂ O ₃	φ11×11 片 φ15/5×15 片	片 1.6 环 1.4	5~8								
		ГИАП-8	5	Al ₂ O ₃	φ15×15 片	1.0~1.25	4~6								
		СІР-66B-1		Al ₂ O ₃	φ16/6×16 φ16/6×10 环										
		СІР-66B-2		Al ₂ O ₃	φ16/6×16 φ16/6×10 环										
前苏联	РДП	СІР-66B-3		CaAl ₂ O ₄	φ16/6×16 φ16/6×10 环										
		СІР-66B-4			φ16/6×16 φ16/6×10 环										

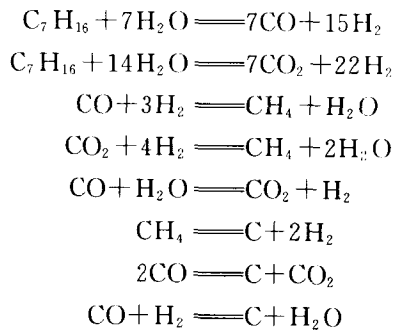
三、轻油制富甲烷预转化催化剂^[51,52]

(一) 预转化过程

轻油蒸汽预转化过程是指轻油在低水碳化、低湿和高空速条件，蒸汽转化生成富甲烷气的工艺过程，该工艺是英国煤气公司米德兰研究所的登特（Dr. Dent）于三十多年前发明的，并由英国工程协会的动力煤气公司等实现了工业化。

轻油蒸汽预转化过程在低温下进行，一般温度范围为 400~600℃。采用高活性催化剂，保证高级烃在低温下裂解、重整和加氢，因而在低水碳比条件下不析碳。轻油预转化反应使裂解和蒸汽重整等吸热反应与甲烷化及变换等放热反应形成耦合反应，最大限度地达到热量供需平衡，使得预转化在绝热反应器中完成，并大幅度提高了热效率。对于制取合成气及氢气过程而言，增设预转化就可使转化负荷的一部分转移到绝热床来进行，提高热效率，缓和列管转化炉的反应过程，降低操作成本，并提高了装置操作的安全性。

轻油进入镍系预转化催化剂床层后首先进行裂解，并生成 CH_x 形式的裂解产物，然后进行 CH_x 加氢反应、CO 变换反应、CO 及 CO₂ 甲烷化反应等；同时，尚存在析碳副反应的可能性。上述过程用下列化学反应式表示（庚烷为例）：



(二) 预转化催化剂的性能和要求

1. 低温活性

预转化催化剂在低温操作时必须具有高的烃类蒸汽转化反应活性，高活性能确保转化原料反应完全达到平衡，并可在高空速下使用。

催化剂在反应温度范围内和高的水蒸气分压情况下必须维持有高活性，多数催化剂在此情况不会失活，因而要用专项技术制备这种催化剂，使之在活性和结构两方面达到要求。

2. 抗聚合造成失活的性能

制备的催化剂必须具备能避免形成失活基因的结碳反应、聚合反应、脱氧反应发生的性能。

预转化用的高选择性催化剂还应能在较低水碳比条件下使用。

3. 抗硫性

催化剂吸附净化后的原料气中的微量硫而不失活的能力，取决于催化剂能否保持高的活性金属表面积。通过适当调整催化剂的几何外形和孔径，可得到最大的硫吸附能力，这就保护了后续工段的一段炉和低变炉的催化剂，而预转化炉本身的催化剂仍保留足够的活性。

(三) 预转化催化剂的制备

预转化催化剂一般采用沉淀法制备，用镁、镍盐与碱中和沉淀、过滤、洗涤后，经干

燥、煅烧、成型即得成品。其制备方法与一段转化催化剂的制备方法中的沉淀法相似。

(四) 预转化催化剂的应用

(1) 制城市煤气 早在 20 世纪 70 年代英国气体公司建成最早一个商业化的“催化富气”(CRG)工艺,用石脑油或液化石油气和蒸汽一起进行催化转化,以产生富甲烷气,该气体可通过甲烷化方法达到要求的热值,世界上已建成 100 多套 CRG 装置,虽然英国和美国的大多数合成天然气厂已经停产,但该工艺在巴西、日本、韩国、西班牙、意大利、希腊和法国仍广泛运用于街道城市煤气的生产。该工艺流程为液态烃与水蒸气在催化剂存在下,于温度为 400~500℃,压力为 3.0MPa 的条件下,在绝热式转化炉内反应,转化成富甲烷气,经甲烷化后用作城市煤气或作城市煤气高峰用气时的调峰用气。

(2) 轻油转化流程改进 20 世纪 70 年代初,随着天然气供应日益短缺,人们努力开发和引进以油的原料制取合成天然气。采用传统轻油转化工艺的合成氨工厂,一段转化炉不仅能耗高,对原料油品要求苛刻,催化剂寿命很短。而采用预转化工艺,将轻油预转化后,可降低一段炉操作负荷,使其操作平稳,可延长催化剂的使用寿命,一般预转化催化剂寿命为二年,一段转化催化剂的寿命可达四年以上,并可防止转化管产生高温,延长炉管寿命;可降低对原料油的要求;水碳比可由传统的 3.8 降至 3.1,能收到显著的节能效果,经济和社会效益明显。

(五) 国内外预转化催化剂

国内外预转化催化剂的型号和性能列于表 11-33。

表 11-33 预转化催化剂型号一览表

国别	公司	型号	组 分		外形尺寸 /mm	堆密度 /(kg/L)	比表面/ (m ² /g)	孔率 /%	破碎强 度(还原 前):N	操 作 条 件		
			Ni/%	载体						压力 /MPa	温度/℃	汽/碳
英国	ICI 和 KAtalco	CRG										1.5(用于 石脑油) 0.25(用于 天然气)
德国	BASF	GI-80	47	MgSiO ₃	φ5×5 片	0.92~ 1.20	200	约 45	≥300	0.1~ 3.0	420~ 440	2~3
丹麦	TOPS φe	RKNGR	25	MgAl ₂ O ₃	φ4.5× 4.5 片						600	低
中国	西南化 工研究 设计院	CN-14	NiO>25	Mg·SiO ₂	φ5×5 片	1.05~ 1.25	220	约 45	≥300	0.1~ 3.0	420~ 440	2.5~2.7

第三节 一氧化碳变换催化剂

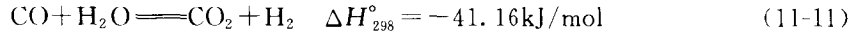
一氧化碳与水蒸气作用生成二氧化碳和氢气,是典型的气固相催化反应。它作为一个工业生产方法,在合成氨、制氢、合成甲醇、城市煤气等工业中得到了广泛的应用,已有 80 多年的历史^[53]。

许多国家为提高一氧化碳变换反应的速度,防止或减少副反应,研究并生产了大量的变

换催化剂。按照主要化学组分来区分这些催化剂，可分为铁铬系、铜锌系和钴钼系。本节将讨论这些催化剂的性能、特点和应用等问题。

一、一氧化碳变换反应与基本原理

CO 变换反应是一个可逆、放热的等分子反应：



反应热是温度的函数，它随温度的升高而降低。计算不同温度下 CO 变换反应热的公式很多，但都不完全相同，主要是计算公式所取的热力学（即恒压热容）数据不同而略有差异，但对工程上的计算没有显著的影响。兹举一式如下^[26]：

$$\Delta H = -10\,000 - 0.291T + 2.845 \times 10^{-3}T^2 - 0.9702 \times 10^{-6}T^3 \quad (11-12)$$

式中 ΔH ——反应热，J/mol；

T ——温度，K。

CO 变换反应的平衡常数可表示为：

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11-13)$$

式中， P_{CO_2} 、 P_{H_2} 、 P_{CO} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 CO_2 、 H_2 、 CO 、 H_2O 各组分的分压。

CO 变换反应是等分子反应，压力对平衡常数无影响。平衡常数是温度的函数，它随温度的降低而升高。平衡常数与温度关系的表达式较多，也是所取的热力学数据不同引起的，工程上一般推荐下式^[54]：

$$\lg K_p = \frac{3\,994.704}{T} + 12.22027 \lg T - 0.004462408T + 0.671814 \times 10^{-6}T^2 - 36.72508 \quad (11-14)$$

式中， T 为温度，K。

根据上式可求得不同温度下的平衡常数。

二、一氧化碳中温变换催化剂

20 世纪初开始用 CO 变换反应制取 H_2 时，所用催化剂的主要组分为铁和铬的氧化物，通常称为铁铬系 CO 变换催化剂。此类催化剂国家标准称为高温变换催化剂，本节仍按国内习惯称为中温变换催化剂（简称中变催化剂）。

（一）中变催化剂的性能与特点

1. 主要化学组分与物化性质

中变催化剂工业应用以来取得了巨大的进步，但催化剂的组分仍是以氧化铁为主、 Cr_2O_3 为主要助剂的铁铬系催化剂。为提高催化剂的性能，某些型号的催化剂中还添加了 K_2O 、 CaO 、 MgO 或 Al_2O_3 等助剂。

采用不同制备方法得到的氧化铁，在生产为催化剂后其活性亦不同。其制备方法可简述为：铁盐（或废铁与 H_2SO_4 ）溶解后，加碱中和，热水洗涤，经过滤、干燥、造粒，加入石墨（润滑剂）打片成型、焙烧、过筛包装即得成品。助催化剂（如 Cr_2O_3 等）则按不同型号催化剂的生产工艺，分别在中和过程前或在中和过程中加入。

中变催化剂最新发展方向是研制无 Cr 催化剂（含有其他助剂），这是一个世界性的难

题。Cr 对生产、操作人员的身体健康和环境保护均有破坏。我国福州大学在此领域取得了突破，研制成功 B121 型中变催化剂^[55]。

已列为国家正式牌号的主要中变催化剂的物化性质如表 11-34 所示。

表 11-34 主要中变催化剂的物化性质

性能	项 目	B110-2	B111	B112	B113	B114	B115
化学组成	氧化铁含量/%	≥79.0	≥65.0	≥75.0	≥75.0	77~83	≥73
	氧化铬(Cr ₂ O ₃)含量/%	≥8.0	≥7.6	≥6.0	≥7.0	8~11	
	氧化钾含量/%					0.3~0.4	
	硫(以 S 计)含量/%	≤0.060			≤0.025		
	总钼含量(MoO ₃)/%		≥4.5	≥2.2			
物理性质	形状	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形
	颜色	棕褐色	棕褐色	棕褐色	棕褐色	黑褐色	棕褐色
	直径/mm	9.0~9.5	9.0~9.5	9.0~9.5	9.0~9.5	9.0~9.5	9.0~9.5
	高度/mm	5.0~7.0	5.0~7.0	5.0~7.0	5.0~7.0	5.0~6.0	5.0~7.0
	堆密度/(kg/L)	1.40~1.60	1.5~1.6	1.4~1.6	1.3~1.45	1.35~1.45	1.33~1.45
	孔隙率/%				45	40~50	
	比表面/(m ² /g)	35	50		74	80~110	约 35
性能	项 目	B116	B117	B118	B119	B120	B121
化学组成	氧化铁含量/%	≥75.0	65~75	≥60.0	79~83	71~81	≤75
	氧化铬(Cr ₂ O ₃)含量/%	≤3.0	3~6	≥9.0	7~10	≥3	
	氧化钾含量/%					0.3~0.5	
	硫酸根含量/%		<1	≤6.0	≤0.045(以 S 计)	≤2	≤0.7
	总钼含量(MoO ₃)/%	≥1.0				氧化钼≥2%	
物理性质	形状	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形	圆柱形
	颜色	棕褐色	棕褐色	棕褐色	棕褐色	棕褐色	棕褐色
	直径/mm	9.0~10.0	9.0~9.5	9.0~9.5	8.8~9.2	8.0~8.5	9.0~9.5
	高度/mm	5.0~8.0	7.0~9.0	5.0~8.0	4.8~5.2	5.0~7.0	5.0~7.0
	堆密度/(kg/L)	1.45~1.55	1.5~1.6	1.3~1.65	1.1~1.3	1.3~1.5	1.35~1.6
	比表面/(m ² /g)	约 40					

2. 质量指标与检测条件

已列为国家正式牌号的主要中变催化剂的质量指标与检测条件如表 11-35 所示。

表 11-35 主要中变催化剂的主要质量指标与检测条件

项 目	B110-2	B111	B112	B113	B114	B115
检测条件:						
于气空速/h ⁻¹	2 000±50	2 000±50	2 000±50	2 000±50	1 000	2 000±50
压力/(kgf/cm ²)	常压	常压	常压	常压	常压	常压
水汽/原料气	1.00±0.03	1.00±0.03	1.00±0.03	1.30±0.03	2:1	1:1
耐热温度/℃	530±0.5	530±0.5	530±0.5	530±0.5	550	530
耐热时间/h	15	15	15	15	5	15
检测温度/℃	350±0.5	350±0.5	350±0.5	350±0.5	350	350

续表

项 目	B110-2	B111	B112	B113	B114	B115
质量指标:						
活性(CO转化率)/%	≥50.0	≥65.0	≥50.0	≥55	≥75	≥45.0
压碎强度/(N/cm)	>196.6	>196.6	>196.0	>200.0	≥245.0	>196.0
强度≤147N/cm 颗粒/%	≤12.0	≤13.0	≤12.0	≤10.0		
磨损率/%	≤13.0	≤10.0	≤13.0	≤10.0		≤12.0
烧失重/%	≤10.0		≤8.0	≤10.0		≤8.0
总钼含量(MoO ₃)/%	S≤0.06%	≥4.50	≥2.20			
项 目	B116	B117	B118	B119	B120	B121
检测条件:						
干气空速/h ⁻¹	2 000±50	2 000±50	2 000±50	2 000±50	2 000±50	2 000±50
压力/(kgf/cm ²)	常压	常压	常压	常压	常压	常压
水汽/原料气	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
耐热温度/℃	530	530±0.5	530±0.5	530±0.5	530±0.5	530±0.5
耐热时间/h	15	15	15	15	15	15
检测温度/℃	350±0.5	350±0.5	350±0.5	350±0.5	350±0.5	350±0.5
质量指标:						
活性(CO转化率)/%	≥48.0	≥42.0	≥55.0	≥55.0	≥40	≥46.0
压碎强度/(N/cm)	>196.0	>196.0	≥196.0	≥220.0	≥196.0	≥196.0
强度≤147N/cm 颗粒/%	≤12.0	≤10.0	≤10.0	≤10.0	≤10	≤12.0
磨损率/%	≤13.0	≤10.0	≤10.0	≤9.0	≤10	≤12.0
烧失重/%	≤8.0	≤8.0	≤12.0	≤8.0	≤12	≤10.0
总钼含量(MoO ₃)/%						

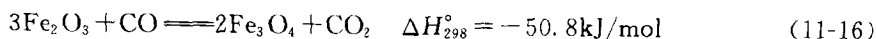
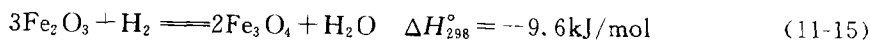
注: 1kgf/cm²=98.0665kPa。

(二) 中变催化剂的应用

1. 中变催化剂的还原及注意事项

中变催化剂产品在生产厂出厂时含有90%左右Fe₂O₃,其余为Cr₂O₃等助剂,中变催化剂在有水蒸气存在的条件下,用H₂和/或CO将Fe₂O₃还原成Fe₃O₄才有较高的活性。在多组分的催化剂中,还会发生其他化学反应。

(1) 还原过程的主要反应及其他可能发生的反应



如果采用N₂、CH₄等惰性气体升温(大型合成氨厂或以天然气为原料的合成氨厂),达到还原温度以前,一定要先配入足够的蒸汽量,才允许配入还原气进行还原,否则会使还原好的催化剂发生深度还原生成金属铁。

以煤为原料的合成氨厂在还原过程中气体组分容易波动,尤其是O₂含量跑高使已还原的Fe₃O₄被氧化,导致床层超温。

中变催化剂在制造时添加1%~3%的石墨作为润滑剂,用空气升温时,应避免石墨中游离碳的燃烧。

中变催化剂用空气升温时,在常压或小于0.7MPa条件下,建议空气升温的最高温度控制在200℃以内,一般在150℃左右为宜。

(2) 升温还原工艺条件

① 升温介质可以用空气、过氧燃烧气、 N_2 或饱和碳氢化合物（如 CH_4 ）等气体。空速应控制在 $150\sim 300h^{-1}$ 之间，升温期的催化剂床层最高温度不得超过 $200^\circ C$ ，待催化剂床层末段出口温度大于 $120^\circ C$ 后，再用蒸汽进行置换。若末段催化剂出口温度低于 $120^\circ C$ ，此时应使上段催化剂恒温并提升末段催化剂温度。严禁在末段催化剂出口温度低于 $120^\circ C$ 的条件下用蒸汽置换催化剂床层。

② 凡是空气升温经过的设备管道及系统均应用蒸气置换至 O_2 含量小于 0.5% 。为使随后进行的催化剂还原反应剧烈，温度变化明显，在置换过程可将催化剂床层温度提高至 $200\sim 250^\circ C$ 。

向蒸汽中配入工艺气（半水煤气或油煤气）量应严格控制 CO 含量，随着还原时间的增加逐渐加大工艺气量，催化剂床层升温速率控制在 $15\sim 20^\circ C/h$ 为宜。加强分析工作，密切注意还原气（蒸气+工艺气）中 CO 含量与催化剂升温速率的相关数据和煤气中 O_2 含量变化，若有异常应立即停止配入工艺气，严防催化剂超温，整个还原过程中催化剂床层最高温度不要超过 $400^\circ C$ 。

还原是否完成主要从下面两个方面判断：第一是中变催化剂出口气体中 CO 含量达到 3% 左右的设计值；第二是各段催化剂均有温升，其温升值和分析的相应各段 CO 变换率基本相符。随后可逐步升压转入正常生产操作。

对于采用 N_2 升温并配入工艺气还原的大、中型合成氨厂，可参考上述方法。但应注意在配入工艺气前，先加入适当的蒸汽量。控制好空分岗位的操作， N_2 中 O_2 含量不超过指标。

对于烃类蒸汽转化流程的合成氨厂，主要有两种情况：一是蒸汽转化催化剂（一段或二段）和中变催化剂同时还原，常在一段蒸汽转化前加入 NH_3 裂解成 H_2 作为还原剂，只要控制 NH_3 的投入量，一般不会发生超温事故；二是中变催化剂单独还原，因一段或二段采用转化催化剂不消耗 H_2 ，其投入 NH_3 量应低于前者。故此类合成氨厂中变催化剂还原较平稳，极少出现超温现象。

以天然气或轻油为原料的大型合成氨厂，在蒸汽转化后，一般采用中变催化剂直接串铜锌低变催化剂的流程，应选用本体含硫量较低的中变催化剂（如 B110-2 型）。升温还原过程中必须使中变催化剂放硫完毕（出口 H_2S 含量小于 1×10^{-6} ），工艺原料气才能串入低温变换炉，反之则使抗硫性能更差的铜锌低变催化剂中毒。此类大型合成氨厂还要注意一、二段烃类蒸汽转化催化剂的还原和放硫问题，不要影响中变催化剂放硫过程速度，以免延长开车时间，增加开车费用。

(3) 升温还原的注意事项

① 防止工艺气中 O_2 含量波动。绝大多数中变催化剂还原超温是由 O_2 含量波动引起的，它使部分已还原好的 Fe_3O_4 氧化成 Fe_2O_3 ，放出大量反应热引起床层温度骤增。

② 防止催化剂过度还原。还原时控制好工艺条件，使 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 谨防还原成 Fe 并发生甲烷化反应，引起床层超温。

③ 空气升温时防止煤气漏入系统。变换工段是并联双系统的合成氨厂，在一套系统正常开车生产和另一套系统中变催化剂升温还原时，尤其要注意两套系统须完全隔开，否则压力较高的煤气漏入低压升温电炉（温度较高）即开始燃烧。

④ 防止升温过高。空气升温过程中催化剂床层温度应小于 $200^\circ C$ ，空气温度应小于

300℃，以防止发生游离碳燃烧反应。

2. 中变催化剂的操作条件

(1) 温度 温度升高能加快反应速度，但平衡常数则变小，反之则相反。我国绝大多数中变催化剂的操作温度范围均在 300~500℃，超出此范围则 CO 转化率及使用效果就受到影响。因此中变催化剂的操作温度通常应遵循如下原则：只要能稳定达到设计指标——催化剂最终出口 CO 低于或等于某一浓度，催化剂的操作温度（通常指进口温度和热点温度）应尽可能在较低温度下操作，不轻易提温。

(2) 压力 CO 变换反应是等分子可逆反应，压力对其化学平衡没有影响。在工业设计中，常压变换时中变催化剂的干气空速取 300~500h⁻¹。而压力为 1.0~2.0MPa 时，空速达 800~1500h⁻¹。由此可见压力对催化剂活性有显著影响，由于加压下反应速度加快，变换催化剂的用量少于同规模下常压变换的用量。随操作压力提高，中变催化剂空速相应增大。

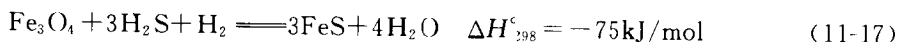
(3) 汽气比 汽气比是指入变换炉水蒸气与干气（半水煤气、油煤气、烃转化气等）中 CO 的体积比，但设计中常用水蒸气与干气的体积比作为汽气比。

根据工厂实际操作经验，最适宜汽气比若以 H₂O/CO 计为 3~4，以半水煤气为原料的氨厂，其蒸汽与干气之比一般为 0.9~1.2；天然气转化的氨厂为 0.5~0.7；重油部分氧化法的氨厂为 1.5~1.7。详细数据可查阅有关文献。

3. 中变催化剂的使用寿命

(1) 失活 导致中变催化剂失活（变换率异常下降）的原因较多，归纳起来大致有下面几点：

① 毒物主要是硫、磷、氯、砷等化合物，中变催化剂的主要毒物是硫化物。半水煤气或部分氧化的油煤气经氨水脱硫，绝大部分 H₂S 已脱去，有机硫经中变催化剂转化的 H₂S 与 Fe₃O₄ 发生化学反应：



这是一可逆放热反应，在一定条件下 Fe₃O₄ 与 FeS 间的反复相变，不仅造成活性下降，而且引起催化剂破碎。

② 操作条件频繁波动。小型合成氨厂生产不稳定，进入变换炉的气体组分和蒸汽量常有波动，特别是 O₂ 含量变化引起床层温度波动大，易造成催化剂超温。部分中型合成氨厂也有类似的情况。大型合成氨厂操作稳定，加上气体净化度高，故催化剂寿命明显延长。

③ 小型合成氨厂的外部原因（供电等）和内部原因（设备等）造成的每月停车次数一般为 1~2 次，大、中型厂则少得多。通常临时停车几小时可采取保温保压即可，但若停车延长就应卸压，防止水蒸气冷凝，卸压速度应小于 0.2MPa/min。长期停车卸压后应用惰性气置换工艺气，用盲板将变换炉和系统隔开。随时注意变换炉是否处于微正压，严防空气漏入后，造成催化剂反复氧化还原，使催化剂活性下降。

(2) 物理堵塞 前工段的灰尘、盐类、固体挥发物覆盖在催化剂上形成皮膜（即结皮），使催化剂失活。

大型合成氨厂气体组分比较稳定，中变炉热点温度（约 430℃）明显低于中、小型合成氨厂。大型厂更换中变催化剂的原因，大多是催化剂床层阻力大，主要是来自上游的固体杂质在中变炉内沉积和锅炉爆管进水造成的。

三、低温变换催化剂

铜基低温变换催化剂（简称低变催化剂）于1963年首先在美国用于合成氨工业，我国于1965年也开发成功此类型催化剂。低变催化剂有两大类型：铜锌铝系和铜锌铬系，后者已逐步被前者所取代^[7]。

（一）低变催化剂的性能与特点

1. 主要化学组分与物化性质

金属铜（Cu）微晶是低变催化剂的活性组分，在200℃左右使用时会迅速向大晶粒转变，这就是通常所说的“半熔”或“烧结”。为了防止细分散的Cu微晶相互接触，在低变催化剂中添加的ZnO、Al₂O₃和Cr₂O₃三种物质，因三者的熔点都明显高于Cu的熔点，是最适宜作Cu微晶在细分散态的间隔稳定剂。

低变催化剂的制备方法同中变催化剂相似，铜盐经溶解、中和（络合）沉淀、洗涤过滤、干燥焙烧、造粒成型等工序。Al₂O₃与ZnO在催化剂制备过程中形成热稳定性很高的Zn-Al尖晶石，Cr₂O₃也有Al₂O₃类似的作用。低变催化剂产品分为Cu-Zn-Cr和Cu-Zn-Al两类三元体系。由于Cr₂O₃价格比Al₂O₃贵，对生产操作人员身体有害又污染环境，故国内外的低变催化剂发展趋势是用Cu-Zn-Al系取代Cu-Zn-Cr系，我国开发的低变催化剂大多也是Cu-Zn-Al系。

已列为国家正式牌号的低变催化剂的主要性能如表11-36所示。

表 11-36 低变催化剂的主要性能

性能 \ 型号	B201	B202	B203	B204	B205	B206
组分	Cu, Zn, Cr	Cu, Zn, Al	Cu, Zn, Cr	Cu, Zn, Al	Cu, Zn, Al	Cu, Zn, Al
制法	硝酸法	硝酸法	硝酸法	硝酸法	络合法	络合法
粒度/mm	5×5	5×5±0.5	4.5×4.5	5×4.5±0.5	5.6×3.5~4.0	5×4.5±0.5 6×3.5±0.5
堆密度/(kg/L)	1.5~1.7	1.4~1.5	1.05~1.10	1.5±0.1	1.1~1.2	1.4~1.6
比表面积/(m ² /g)	60	60~80	50~70	76±10	85	75±10
操作 条件	温度/℃	180~230	180~230	180~240	200~240	180~260
	压力/MPa	2.0	≤3.0	≤5.0	~4.0	≤5.0
	空速/h ⁻¹	1000~2000	1000~2000	~4000	1000~2500	1000~4000

2. 质量指标与检测条件

已列为国家正式牌号的低变催化剂的质量指标如表11-37所示。

表 11-37 低变催化剂的质量指标

指标 \ 型号	B202	B203	B204	B205	B206
初活性(变换率)/%	CO<0.4%	≥35.0	≥82	≥40.0	≥70
耐熟后(变换率)/%	CO<0.4%		≥80	-	≥60
径向强度(侧压)/(N/cm) ≥	157		157	250	250
磨损(质量)/% ≤		8.0		6.0	6.0
半片率/% ≤				5.0	6.0
硫(S)含量/% ≤		0.01	0.047	0.02	0.015
氯(Cl)含量/% ≤		0.01		0.01	
钠(Na)含量/% ≤			0.130		0.05

已列为国家正式牌号的低变催化剂的活性检测条件如表 11-38 所示。

表 11-38 低变催化剂的活性检测条件

型号		B202	B203	B204	B205	B206
条件						
催化剂粒度		20~40 目	原粒度	原粒度	原粒度	原粒度
催化剂装量/mL		3.0	10mL	50.0	10.0	50.0
反应温度/℃		200	200	210	200	195±2
反应压力/MPa		常压	常压	3.0	常压	3.0
水蒸气/干原料气			1:1	0.4	1:1	0.33
干气空速/h ⁻¹		4 000	5 600m ² /(h·kg)	8 000	5 600m ² /(h·kg)	8 000
干气组成/%	CO	4~5	10	2.5~3.5	10	2.5~4.0
	CO ₂	2	10	18~20	10	16~19
	H ₂	余量	60	余量	60	余量
	N ₂		20		20	
耐热温度/℃		400	—	420~425	—	400±5
耐热时间/h		2		2	—	2

3. 动力学数据

对 CO 低温变换反应动力学，在考虑了低变催化剂内扩散影响的基础上，从其反应机理推导出适用于工程设计的宏观动力学方程为^[2]：

$$r = 513.15/T \times K p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} (1 - K/K_p) / (1/p + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) \quad (11-18)$$

式中 r ——反应速率，mol/(mL·h)；

T ——温度，K；

p ——压力，Pa；

K —— $[\text{CO}_2][\text{H}_2]/[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$ ，[] 为各组分摩尔浓度；

K_p ——平衡常数；

K_{CO} 、 K_{CO_2} ——CO、CO₂ 在催化剂上的吸附平衡常数。

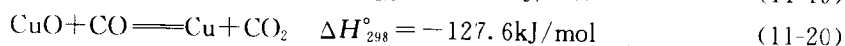
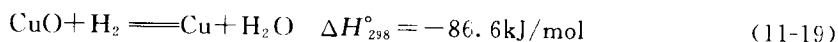
(二) 低变催化剂的应用

低变催化剂主要用于以天然气或轻油为原料的大型合成氨厂和部分中、小型合成氨厂。

1. 低变催化剂的还原及注意事项

同其他类型的化肥催化剂一样，低变催化剂在使用前需升温还原，将 CuO 变为 Cu 微晶。由于还原反应放热量大，国内外合成氨厂在还原过程中，因操作不慎而烧坏催化剂或缩短其寿命的实例都不少。因此精心还原低变催化剂极其重要。

(1) 还原过程的主要反应及其他可能发生的反应 低变催化剂还原过程的反应同其组分、制备方法、还原气体等直接相关，其主要反应是 CuO 被还原为 Cu 微晶。



如果是 Cu-Zn-Cr 系低变催化剂，因可能含有少量 CrO₃，还原过程会放出较大的反应热。

如果以天然气作载气，因天然气会含有少量高级烃，则会产生放热裂解反应。

(2) 升温还原工艺条件

① 在常压或低压（一般为 0.1~0.5MPa）下用纯 N_2 进行升温， N_2 中 O_2 含量应小于 0.1%，升温速率为 10~30℃/h，控制空速在 300~1 000h⁻¹，床层温度在 120℃ 恒温 2~4h，以除去低变催化剂的吸附水。床层温度升至 180℃ 时恒温 4h，保持床层轴向或径向温度分布正常。有的低变催化剂在 100℃ 以上就可与 H_2 反应，因此用天然气为升温载气的合成氨厂，必须严格按升温方法操作，密切注意床层的温度变化。

② 还原可以用纯 H_2 ，也可用甲烷化炉出口气（合成氨用 $H_2 + N_2$ 气）。严格控制还原气体中 H_2 的浓度和 H_2 的积累，是保证低变催化剂还原质量的关键。一般开始配 H_2 的浓度为 0.1%~0.5%，每 15min 分析一次低变炉进出口的 H_2 含量。从 180℃ 开始配 H_2 ，经过分析观察，确认床层没有明显的温升和耗 H_2 后，逐步提高 H_2 含量或温度。整个还原过程中低变催化剂的温度应 ≤220℃，接近还原末期时 H_2 含量应 ≤2%，直到还原末期才逐渐提高 H_2 的含量在 10%~20%。气体中若含 CO，则 CO+ H_2 的总量应不大于上述数值。提温不能与提 H_2 同步进行，应遵循提温不提 H_2 与提 H_2 不提温的原则。

还原是否结束可从两个方面来判断：通过分别提温或提 H_2 的操作并恒定半小时以上，床层温度无变化和进出口 H_2 含量差小于 0.2%，则可认为还原结束。切断还原气源，准备将低变炉投入生产。

(3) 升温还原的注意事项

① 通常需确定的几个还原温度是：开始配 H_2 还原温度（约 180℃）、主期还原温度（190~210℃）、最终还原温度（220℃）和床层允许最高热点温度（<240℃）。发现温度异常时则必须及时切断 $H_2 + CO$ 气源，分析原因并处理之，保证还原在尽可能低的温度下完成。

② 应合理调节好水冷却器的操作，控制循环气中 H_2O 含量小于 10%。干气还原的催化剂质量优于湿气的结果。

③ 升温还原所用气体必须不含 S、Cl 和油等毒物杂质，严格控制 NH_3 、 O_2 、CO 等的含量。

④ 根据生产实际总结升温还原经验并归纳为“三低一高”，即低温、低 H_2 、低水汽浓度与高空速，是值得借鉴参考的。

2. 低变催化剂的操作条件

低变催化剂在合成氨生产所用催化剂中称为经济型催化剂。根据计算，低变炉出口 CO 含量降低 0.1%，氨产量可提高约 1%，因此它对合成氨的经济效益影响甚大。

(1) 床层温度一般在 200~260℃ 范围内。Cu 微晶的转变与温度直接相关，故只要保持低变催化剂进口气体温度高于相应露点 20℃ 以上，其出口 CO 含量在工艺指标范围内，应选择尽可能低的操作温度，以延缓催化剂的老化，延长其使用寿命。

(2) 对低变催化剂而言，操作压力过高，易造成水汽冷凝，提高了低温操作的极限，同时有利于合成醇类的副反应。目前合成氨厂的操作压力大多在 2.0~3.0MPa，空速在 2 000~3 000h⁻¹，比低压操作提高了一倍左右。正常使用时，低变催化剂寿命在两年以上。

(3) 低变催化剂一般在脱碳工段之后使用，当 CO_2 含量增加时，对化学平衡不利，因此脱碳工段要控制 CO_2 含量在工艺指标内。CO 含量在正常范围内波动，对低变出口 CO 含量达到工艺指标基本无影响。提高水汽比，对化学平衡和防止积炭、甲烷化等副反应都是有

利的。

(4) 借鉴国外大型合成氨厂低变催化剂的成功经验, 对低变炉采用保护床的措施(即预低变炉), 保护床催化剂装量为低变炉催化剂的 25% 左右。采用小颗粒催化剂或特制专用吸毒催化剂, 吸收工艺气中的微量毒物, 防止低变炉的催化剂中毒, 可取得很好的效果。

3. 低变催化剂的使用寿命

低变催化剂同其他催化剂不同, 影响其寿命的主要因素是毒物的中毒、水汽冷凝和热老化。

(1) 中毒 低变催化剂处于脱碳之后, 气体质量已相对较干净, 灰尘与油污基本没有, 主要毒物是硫、卤素。尽管现代精脱硫技术有了较大的发展, 可将气体中的总硫脱至 0.1×10^{-6} 以下, 但催化剂仍会吸硫。催化剂吸硫之后, 活性中心 Cu 微晶变成 CuS, 丧失了活性。气体或蒸汽中含有的 0.001mg/m^3 的氯, 就可使催化剂中毒。氯同硫化物一样, 对低变催化剂被认为是永久性中毒。

(2) 水汽冷凝 中变气经脱碳后仍含有一定量的 NH_3 ($200 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$), 水汽在催化剂上冷凝时, NH_3 易与活性 Cu 发生化学反应, 形成 Cu-NH_3 络合物, 催化剂活性严重衰退。水汽冷凝损害了物理强度, 易使催化剂破碎与粉化。

(3) 热老化 低变炉入口 CO 含量增加, 是由于中变催化剂衰老或中变换热器等设备泄漏, 变换率下降和原料气走短路造成的。若不及时更换催化剂或处理设备, 将造成低变催化剂热点温度升高, Cu 晶粒长大, 活性逐渐降低。

(4) 短期停车用工艺气正压封闭低变炉后, 要注意随温度下降逐步卸压, 以降低气体露点并防止水汽冷凝。长期停车则应将低变炉卸压, 用不含 O_2 的纯 N_2 或甲烷化炉出口气或合成氨用 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 来置换低变炉内工艺气, 然后正压封闭低变炉。不要用流动的 N_2 气来充压, 以免 N_2 中微量 O_2 对催化剂的毒害。

四、宽温(耐硫)变换催化剂

钴钼系宽温变换催化剂(国外称为耐硫变换催化剂)于 20 世纪 70 年代初问世, 我国于 1985 年开始在合成氨厂使用此类型催化剂^[2]。钴钼系宽温变换催化剂(简称宽变催化剂)有两大类: 钴钼钾系和钴钼镁系。前者广泛使用于以煤或重油为原料, 变换压力低于 3.0MPa 的合成氨厂, 占国内此类宽变催化剂用量的 95% 以上; 后者适用于变换压力高于 3.0MPa 的合成氨厂, 仅有少数几个大型合成氨厂采用此类宽变催化剂。

(一) 宽变催化剂的性能与特点

1. 主要化学组分与物化性质

元素周期表中 VI 和 VII 族中的某些金属氧化物(如 Co、Mo、Ni、W 等)或它们的混合物负载在氧化铝上是很好的宽变催化剂。添加碱金属(如 K、Mg 等)可提高催化剂的活性, 例如得到广泛使用的 Co-Mo-K 负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 就是一种性能优异的宽变催化剂。

宽变催化剂的制备方法有混碾法和浸渍法。前者是将 Co、Mo 和碱金属的盐类水溶液、氧化铝粉、黏结剂等按规定配比混合, 再经碾压、造粒、干燥、焙烧、压片而成产品。后者是将成形的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分浸或共浸 Co、Mo 和碱金属的盐类水溶液, 经干燥、焙烧而成产品(或将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末浸渍上述盐类水溶液后挤条成形再干燥焙烧而成)。目前宽变催化剂基本上采用浸渍法制备。

与 Fe-Cr 系和 Cu-Zn 系变换催化剂相比, 宽变催化剂有突出的性能: 低温活性好, 甚至在 160°C 时即有优异的活性; 很宽的活性温区, 可在 $160 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内使用; 耐硫与抗毒性

强，其气体含硫上限无要求，少量的 NH_3 、 HCN 、 C_6H_6 等对催化剂无影响；强度高、寿命长，硫化后的催化剂强度可比硫化前提高 50% 以上，一般可使用 5 年。使用宽温变换催化剂的主要缺点之一是硫化过程比较麻烦。

已列为国家正式牌号的宽变催化剂的物化性质如表 11-39 所示。

表 11-39 宽变催化剂的物化性质

催化剂型号	B301	B302Q	B303Q
外形	圆柱体	球形	球形
颜色	蓝灰	墨绿或浅红	墨绿或浅红
尺寸/mm	$\phi 5 \times 5$	$\phi 3 \sim 5$ $\phi 5 \sim 7$	$\phi 3 \sim 5$ $\phi 5 \sim 7$
堆密度/(kg/L)	1.2~1.3	1.0±0.1	1.0±0.1
比表面积/(m ² /g)	148	173	173
比孔容/(mL/g)	0.18	0.21	0.21
CaO 含量/%	2~5	>1	>1
MoO 含量/3%	6~11	>7	>7
其他助催化剂含量	适量	适量	适量
Al ₂ O ₃ 含量	余量	余量	余量
操作温度/℃	10~475	180~475	160~475

2. 质量指标与检测条件

已列为国家正式牌号的宽度催化剂的质量指标如表 11-40 所示。

表 11-40 宽变催化剂的质量所指标

催化剂型号	B301	B302Q	B303Q
活性(CO 变换率)/%	≥98(250℃)	≥90(200℃)	≥90(190℃)
正压抗破碎强度/MPa	正压≥12.5		
抗压碎力(点压强度)/(N/粒)		≥30	≥30

已列为国家正式牌号的宽度催化剂的活性检测条件如表 11-41 所示。

表 11-41 宽变催化剂的活性检测条件

催化剂型号	B301	B302Q	B303Q
装量/mL	5	30	30
粒度/mm	0.4~0.8	原粒度	原粒度
压力/MPa	2	0.1	0.1
温度/℃	250	200	190
空速/h ⁻¹	3000	1000	1000
水蒸气/半水煤气(干基)	1.2	1.0	1.0
半水煤气中总硫含量(以 H ₂ S 计)/(g/m ³)	0.5~5	>0.1	>0.1

3. 动力学数据

B301 催化剂在 180~340℃ 及 300~2000kPa 条件下，实验室得到了本征动力学方程式^[26]和原粒度 ($\phi 3 \sim 5\text{mm}$) B302Q 催化剂的宏观动力学方程式^[2]。

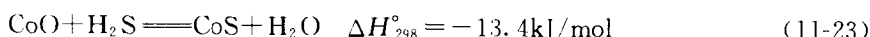
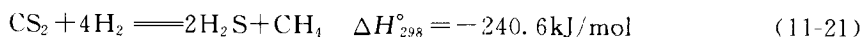
本征动力学方程不能作为工程设计的计算依据，它只用于催化剂活性评价的依据。宏观动力学方程是计算催化剂理论用量的基础，还应考虑催化剂的寿命因子。

(二) 宽变催化剂的应用

1. 宽变催化剂的硫化及注意事项

宽变催化剂同其他类型的化肥催化剂一样，出厂产品为氧化态。需要经过硫化（即活化）后方可使用，硫化的好坏对硫化后催化剂的性能非常关键。硫化剂一般用 CS_2 。因 CS_2 沸点低、易燃烧，不易运输，目前的厂用泡沫硫和固体硫化剂代替 CS_2 进行宽变催化剂的硫化。

(1) 硫化过程的主要反应



CS_2 的氢解反应是强放热反应，控制好该反应，就可使硫化过程中催化剂床层温度平稳。

(2) 升温硫化工艺条件

① 在常压下用半水煤气（干气）升温。升温速率为 $40 \sim 50^\circ\text{C}/\text{h}$ ，空速为 300h^{-1} 左右，一般采用电加热器为热源。当催化剂表层温度达到 200°C 后，即可开始做好配入 CS_2 的准备。

② 开始慢慢将 CS_2 配到低变炉入口（电炉出口）气体中，密切注意床层温度变化，随后开始分析低变炉出口气体中 H_2S 含量。控制好床层热点 $\leq 250^\circ\text{C}$ 的条件下，可适当加大 CS_2 配入量，待低变炉出口气体中 H_2S 含量大于 $0.1\text{g}/\text{m}^3$ ，即可逐步加大电热器的负荷和 CS_2 配入量，硫化过程须严格控制床层温度，防止暴涨而烧坏催化剂。

硫化结束的判据有两个：催化剂床层各点温度应在 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 恒定 $4 \sim 6\text{h}$ 或在 425°C 左右恒定 2h ；其次分析低变炉出口气体中 H_2S 浓度连续三次在 $15\text{g}/\text{m}^3$ 左右。达到这两个指标后即可认为硫化结束，切断电加热器，停止配入 CS_2 ，切断半水煤气，导入中变气（先开导淋排水）转入正常生产。

③ 大型合成氨厂使用宽变催化剂时，其升温硫化一般采用含水蒸气的工艺原料气，逐步提高催化剂床层温度，利用气体中的硫化物对宽变催化剂进行硫化。在正常操作工艺条件下，催化剂床层出口气体中 CO 含量达到工艺控制指标，即可认为硫化结束，向后工段输送工艺原料气。

(3) 硫化的注意事项

① 硫化气体可以是一次通过床层后放空，也可是经冷却后循环使用。若是硫化气体循环使用，注意补入新鲜气体以控制循环气体中 H_2 含量大于 25% ，保证 CS_2 能够氢解完全。

② 用变换气作为硫化气体，须经冷却后 ($< 40^\circ\text{C}$) 方可使用。因湿气硫化后的催化剂活性比干气要降低 15% 以上。

③ 用半水煤气（干气）作硫化气体，应控制好气体中 O_2 的含量（一般 $< 0.5\%$ ），防止硫化后的催化剂与 O_2 发生剧烈反应并烧坏催化剂。

④ CS_2 配入的温度在 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 。低于此温度时， CS_2 不能氢解完全而吸附在催化剂微孔内，一旦达到此温度，则氢解反应剧烈进行，造成床层温度暴涨。高于此温度则易发生

还原反应金属 Co 会发生甲烷化强放热反应，也易造成温度暴涨。

2. 宽变催化剂的应用工艺

宽变催化剂的应用工艺对催化剂的使用效果有着重要影响。合理的应用工艺必须保证宽变催化剂低温活性的充分发挥，才能使操作运行取得更好的经济性。

(1) 中变串低变工艺 此工艺是采用 Fe-Cr 中变催化剂串 Co-Mo 宽变催化剂的应用工艺。由于宽变催化剂在此的使用温度 $< 300^{\circ}\text{C}$ ，因此此工艺是充分发挥其低温活性，国内习惯简称为中变串低工艺。

中变串低变工艺应用最多的是炉外串或炉内串两种方式。炉外串即变换气热交换器后单独设一个低变炉；炉内串即中变炉内最后一段原来已装的 Fe-Cr 催化剂换成宽变催化剂，无需单独设低变炉，只是气体管道略作调整即可。在生产能力不改变时，采用炉内串低变的方式比炉外串低变更经济，它具有可减少中变催化剂的年操作费用、省去低变炉、简化流程、降低阻力等优点。采用中变串低变工艺后，将中变原出口 CO 浓度从约 3% 提高至 4%~6%，又经宽变的深度变换至约 1%，降低了变换系统的蒸汽消耗；变换出口 CO 浓度降低后，铜洗系统负荷显著减轻，动力消耗与冷耗、热耗均相应下降，从而使铜洗的生产能力扩大且操作更稳定；CO 变换率提高可使合成氨生产能力增产约 2.5%，吨氨综合能耗可下降 2.0GJ 左右。

最近部分合成氨厂开始采用将炉内串和炉外串结合起来的中变串低变新工艺（国内简称为中低低工艺）。它是在原炉内串的基础上再增设一个低变炉，实际上是原中变串低变工艺的一种改进。它既可以扩大相应的变换生产能力，又可达到比原中变串低变工艺更好的经济效益。

(2) 全低变工艺 尽管中变串低变工艺在节能降耗等方面取得明显效益，但是宽变催化剂的优异性能仍然受到影响。20 世纪 70 年代丹麦及挪威的工厂就采用过此工艺，使用丹麦托普索公司生产的 SSK 催化剂；我国于 20 世纪 80 年代末也成功应用了这一工艺，使用湖北省化学研究所开发的 B303Q 催化剂。

同中变串低变工艺相比，全低变工艺中的宽变催化剂各段进口温度均为 200°C 左右，变换系统的催化剂热点温度降低 100°C 以上，从而大大有利于 CO 变换反应平衡，实际吨氨耗蒸汽仅为 250kg 左右，变换系统的热交换设备、热量回收设备都将缩小。

目前国内 100 多个中、小合成氨厂采用的全低变工艺，都是在原中变催化剂或中变串低变工艺基础上，用宽变催化剂取代中变催化剂实现的，属绝热式全低变工艺，这一工艺经试验、改进、推广，已经成熟并已通过技术鉴定。

大型合成氨厂由于净化方法与中、小合成氨厂不同，一般是先进行 CO 变换反应再进入脱硫、脱碳工段，故只在中变炉内采用宽变催化剂，操作温度等工艺条件类似于中变催化剂，催化剂出口气体中 CO 含量在 3% 左右。

3. 宽变催化剂的使用寿命

(1) 宽变催化剂活性组分是金属硫化物，在一定工艺条件下，硫化好的催化剂会发生硫化（即失活）反应：



因此宽变催化剂在一定使用条件（温度、汽气比）下，为保持金属硫化物的活性就必须有一相应的 H_2S 含量，这就是使用宽变催化剂时常提到的最低 H_2S 含量。一般在中变串低

变工艺中，宽变催化剂入口气体温度约 200℃、汽气比 <0.2 、CO 含量为 4%~6%，此时气体中 H_2S 含量 $>70mg/m^3$ ，完全可保证宽变催化剂活性。

(2) 活性组分的流失与中毒是影响催化剂使用寿命的主要原因。实际生产中易发生的情况有下列几点：

① 低变炉进口气体携带冷凝水进入催化剂床层“淋洗”宽变催化剂，碱金属盐溶于水而流失。

② 在停车过程中不注意低变炉的保温保压及温度、压力的改变，造成空气漏入低变炉，使硫化好的催化剂与 O_2 发生硫酸盐化反应而使活性明显下降，甚至完全失去活性。

③ 半水煤气直接进入低变炉， O_2 与催化剂发生硫酸盐化反应和气体中微量毒物（如 HCN、 Cl^- 、氨基甲酸、羰基化合物等）对催化剂产生中毒作用。其次是 CO 含量升高造成床层温度提高，易发生反硫化反应。油污则覆盖了催化剂表面的活性中心，使催化剂失去催化活性。

④ 大型合成氨厂 CO 变换压力高于 3.0MPa，不能使用钴钼钾系宽变催化剂。因在高温、高压及工艺原料气中水蒸气含量较高时，钴钼钾系宽变催化剂易发生 Al_2O_3 晶形转变或钾的流失，催化剂失活较快。钴钼镁系宽变催化剂因存在铝镁尖晶石物相，克服了上述不足，这是大型合成氨厂为什么只能采用钴钼镁系宽变催化剂的主要原因。

(3) 催化剂硫化不当既造成催化剂活性差又使寿命缩短。常见有下列问题：

① 有的合成氨厂忽视了硫化的重要性，对催化剂的硫化工艺指标（温度与时间）不执行产品说明书提出的参数，造成催化剂硫化不完全。

② 在催化剂硫化过程中的 CS_2 配入温度与数量控制不当，造成温度暴涨至 500℃ 以上，引起 Mo 的升华、活性组分与载体的烧结与转型。

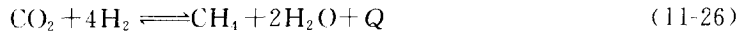
(4) 钴钼钾系宽变催化剂是不能用含 O_2 气体或空气进行再生的，因为硫化态的此类宽变催化剂遇 O_2 （或空气）后会发生剧烈氧化反应，放出大量反应热，随之发生 Al_2O_3 的晶型转变，造成催化剂失活。钴钼镁宽变催化剂因为有稳定的铝镁尖晶石物相，可以在一定的工艺条件下进行再生反应，但需严格按产品使用说明书的规定进行。

第四节 甲烷化催化剂

合成氨催化剂一般要求原料气中 $CO+CO_2$ 浓度小于 10×10^{-6} ，过量部分必须除去，否则会导致催化剂的快速失活。甲烷化过程是脱除碳氧化物的较好方法。最初高变 Fe 系催化剂送来的合成氨原料气中残存的 CO 浓度在 2%~6% 之间，采用甲烷化过程将消耗大量的 H_2 ，且尾气 CH_4 过高使驰放气量增加，不利于原料气的利用，因而一度为铜氨液洗涤法所取代；后来低变 Cu 系催化剂的采用，进气 CO 浓度可轻易地降到 1% 以下，结果在 20 世纪 60 年代又重新被普遍采用。甲烷化净化工艺投资少，流程和操作简单，消耗定额低，所以除一些中小型和老的合成氨厂外，一般都采用该工艺除去 CO 和 CO_2 。此外，在制氢业中也采用甲烷化工艺脱除产品气中少量碳氧化物。

一、甲烷化反应过程

甲烷化是 CO 和 CO_2 在催化剂作用下深度加氢生成 CH_4 和 H_2O 的过程：



还伴有水汽变换和 CO 歧化结碳反应。当原料气含微量 O₂ 时，也能在催化剂作用下与 H₂ 反应生成水。显然，两个主反应都是激烈放热的可逆反应。

热力学数据表明，甲烷化反应的平衡常数随温度的升高而迅速降低（如表 11-42 所示），这就要求催化剂具有较高的活性，使反应温度尽可能降低，同时避免中间产物如甲醇的生成，否则当反应器出口温度超过某一定值时，理论上就不可能使出口 CO+CO₂ 浓度达到合成氨催化剂的要求。其次，虽然理论上使 CO+CO₂ 浓度小于 5×10⁻⁶ 是容易达到的，但实际操作中反应物受扩散等因素的限制，通常离平衡浓度较远。所以一般仍是在低温下操作，优良的催化剂低温活性是较为重要的。

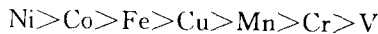
表 11-42 不同温度下 CO 和 CO₂ 甲烷化的平衡常数

温度/℃	$K_{\text{PCO}} = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^3}$	$K_{\text{PCO}_2} = \frac{P_{\text{CH}_4} (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{P_{\text{CO}_2} (P_{\text{H}_2})^4}$	温度/℃	$K_{\text{PCO}} = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^3}$	$K_{\text{PCO}_2} = \frac{P_{\text{CH}_4} (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{P_{\text{CO}_2} (P_{\text{H}_2})^4}$
200	0.215 47×10 ¹²	0.947 48×10 ⁹	420	0.542 47×10 ⁴	0.565 82×10 ³
220	0.334 73×10 ¹¹	0.155 89×10 ⁹	440	0.185 50×10 ⁴	0.232 82×10 ³
240	0.307 53×10 ¹⁰	0.294 35×10 ⁸	460	0.670 99×10 ³	0.100 23×10 ³
260	0.456 26×10 ⁹	0.627 06×10 ⁷	480	0.255 64×10 ³	0.449 95×10 ²
280	0.783 69×10 ⁸	0.148 63×10 ⁷	500	0.102 19×10 ³	0.209 97×10 ²
300	0.156 1×10 ⁸	0.387 47×10 ⁶	520	0.427 10×10 ²	0.101 57×10 ²
320	0.326 35×10 ⁷	0.110 01×10 ⁶	540	0.186 05×10 ²	0.508 14×10 ¹
340	0.773 50×10 ⁶	0.337 37×10 ⁵	560	0.842 34×10 ¹	0.262 25×10 ¹
360	0.200 04×10 ⁶	0.110 94×10 ⁵	580	0.395 32×10 ¹	0.139 36×10 ¹
380	0.560 11×10 ⁵	0.388 82×10 ⁴	600	0.191 8×10 ¹	0.761 04×10 ¹
400	0.168 62×10 ⁵	0.144 42×10 ⁴			

CO 和 CO₂ 甲烷化反应平衡常数随压力的升高而降低，提高压力对反应是有利的，不过出于经济的考虑，一般采用 2.0~4.0MPa，在此范围内操作，对甲烷的平衡不会产生太大的影响^[48]。

二、甲烷化催化剂的组成

对 CO 甲烷化具有活性的元素对 CO₂ 甲烷化也同样具有活性。不同元素的活性顺序如下：



Ni、Ru、Fe 是人们感兴趣的活性组分。Ru 活性很高但价贵，且在正当操作条件下并不比普通 Ni 催化剂活泼，故使用价值不大；Fe 系催化剂活性低，需要高温和高压操作，且选择性差、易结碳，所以工业催化剂活性组分一般为 Ni，含量通常在 10%~30% 之间，其中制备方法不同 Ni 含量有较大的差异。

所使用的载体主要是 γ-Al₂O₃，其他还有 SiO₂、高岭土、铝酸钙水泥。国内新近推出的 J107 催化剂改用 ZrO₂，其 Ni 含量仅为 J105 的 1/4，但 250℃ 低温活性、抗羰基镍和结炭生成性能、耐硫性都明显高于 J105^[56]。也有的采用海泡石为载体^[57]，据称其低温活性和耐热性均高于 γ-Al₂O₃。一般而言，对 CO₂ 甲烷化顺序为 SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂，而对 CO 甲烷化选择性顺序则刚好相反^[58]。

近来的研究表明：不同的稀土氧化物对催化活性的影响是有区别的，氧化镧、氧化锆和混合稀土对催化剂活性有较大的促进作用，而氧化铈的作用则不十分明显^[59]，说明稀土氧化物添加不是单纯的物理作用，也对催化剂表面特性产生重大影响。比较而言，稀土添加剂作用大于 MgO，而以同时添加稀土和 MgO 的催化剂性能最佳^[60]。添加方式上，以 Ni-La 共沉淀方式再与渗有 Mg 的 γ -Al₂O₃ 混合的方式为最佳^[60]，采用浸渍法，则以 La-Mg 共浸再浸 Ni 方法为好^[61]。

三、甲烷化催化剂的制备要点

虽然市场供应的催化剂制备方法和组成各不相同，但对结构的基本要求是一致的。甲烷化催化剂具有很高的表面反应速率，在工厂的操作条件下，活性与物理结构密切相关^[46,62,63]。由于受内扩散的影响较大，催化剂必须有较大的孔容和足够的大孔存在以利于活性表面的利用。但过大的孔容将导致催化剂强度的下降；适中的表面积对催化剂活性也是较重要的。近年来，在催化剂形状选择上（催化剂成型或载体选择方面），有利于保持较大孔径和孔容的条状或球型逐渐取代了传统的片状催化剂。Topsøe 公司 PK-5 则采用了空心条型催化剂。国产工业催化剂的组成和物理特性如表 11-43 所示。

表 11-43 国内工业甲烷化催化剂型号、组成和物理性质（Re₂O₃ 为稀土氧化物）

型 号		J101	J103	J104	J105	J106	CJ106
组分 /%	Ni	>21	14	25	>21	14	>12
	Al ₂ O ₃	42~46	75~80		24.0~30.5	72~74	75~80
	MgO				0.5~14.5	0.8	1
	Re ₂ O ₃				7.5~10.5	6.7	2
	烧失重	<30				4~6	<1
制备特点		混碾	浸渍	共沉	共沉	浸渍	浸渍
物理 性质	外形尺寸/mm	φ5×5~6片	φ4~6, φ6~8球	φ5×5片	φ5×5~6片	φ4×10~20条	φ5~8球
	堆密度/(kg/L)	0.9~1.2	0.90~0.95	1.1~1.2	1.0~1.2	0.8	0.85~0.9
	比表面积/(m ² /g)	250		75	100	150	>70
	孔容/(mL/g)			0.36	0.3	0.49	0.40~0.4
	侧压强度/(N/cm)	160		260~280	180	192	150
操作 条件	压力/MPa	0.1~3.0	0.1~5.0	0.1~5.0	0.1~20.0	0.1~5.0	0.1~5.0
	温度/℃	270~400	250~400	270~450	270~450	270~450	250~430
	空速/h ⁻¹	2 000~3 000	6 000~8 000	6 000~8 000	6 000~10 000	6 000~18 000	3 000~10 000
	入口 CO+CO ₂ 浓度/%	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7	0.5~1.0
	出口 CO+CO ₂ 浓度/10 ⁻⁶	<10	<10	<10	5~10	<10	<10

大孔 γ -Al₂O₃ 是普遍使用的载体，表面 Al³⁺ 和 O²⁻ 有很强的剩余成键能力，能与 NiO 形成表面离子键，有利于 NiO 的分散，还原后形成细小的镍晶粒，并阻碍了 Ni 晶粒烧结变大。但另一方面也会使 NiO 还原困难，制备方法不妥时 NiO 会与 Al₂O₃ 形成难还原的 NiAl₂O₄ 尖晶石，降低了催化剂活性^[64]。

适量的 MgO、La₂O₃ 能增加 Ni 晶粒在 Al₂O₃ 上的单层分散，其中单层分散的 NiO 比 NiO 难于还原，但可使还原得到的 Ni 晶粒更细^[61]。过量的 MgO 则使 NiO 还原度下降，所以添加量必须适中，尤其是焙烧温度应比不含 MgO 的催化剂低 100~50℃^[60]，如 ICI11-3MgO 的添加量为 2%~3%。其中助剂可以在载体制备时加入，也可在载体上浸渍加入。

四、甲烷化催化剂的使用要求^[7,65]

(1) 甲烷化催化剂须具有很高的活性和稳定性。含 0.7%~1% (CO+CO₂) 的合成气经甲烷化后能降到 10×10^{-6} 以下；正常的合成氨原料气净化绝热反应器的温升不大，对催化剂热稳定性要求并不苛刻。但在脱碳工序失调时，催化床层温升较大，基本上每反应 0.1% 的 CO 或 CO₂ 时，床层升温分别为 7.2℃ 和 6.1℃；当原料气含氧时，也能导致反应温度的剧烈升高，如果原料气含氧 1% 时，床层温度将升高 156℃，因此优良的催化剂必须有足够的热稳定性。

(2) 硫、砷化合物会导致催化剂不可逆失活。当催化剂吸附 0.15%~0.20% 的硫时，损失活性约 50%；当吸附 0.5%，则全部失活。因而必须尽可能降低气流中的硫和砷。

(3) 在低温下，CO 和 Ni 能形成剧毒羰基镍并导致活性 Ni 流失。S 的存在能促进羰基镍形成，因而在温度低于 200℃ 时，不能让工艺气与催化剂接触，在开车时应尤其注意。

(4) 还原态 Ni 在空气中能自燃，工业废催化剂卸炉时应采取钝化或喷水措施。

五、甲烷化催化剂的制备方法^[65]

甲烷化催化剂的制备方法有混合法、共碾法、共沉淀法和浸渍法，共碾法已基本淘汰。当采用合金催化剂 (Ni-Al) 时，与骨加 Ni 催化剂制备方法一致。由于 S 和 Cl 对催化剂有毒性作用，故多用硝酸镍为原料。

如有一种共沉淀法，是采用镍和铝的硝酸盐（或其他添加剂硝酸盐），用碱如 Na₂CO₃ 沉淀再经老化等系列工序制得的 Ni/Al₂O₃ 催化剂，也用于甲烷化过程^[66]。此法制得的混合物中很少有真正的 γ -Al₂O₃ 和 NiO 相，而只有亚稳态的混合 Ni-Al 氧化物，镍相和载体之间没有明显区别^[67]。

由于商业缘故，许多甲烷化催化剂的制备细节并未公开，真正的制备方法区分可能并不如此明晰，可能有两种或两种以上方法混合使用。

六、甲烷化催化剂的应用

甲烷催化剂使用寿命较长，普通为 3~5 年，大厂运行已超过 3 000 天，万吨氨单耗仅 58kg，已达到国外先进水平^[68,69]，中国年消耗不足 400t，约占制氨催化剂的 1%。

1. 还原条件

市售工业催化剂为氧化态，必须经过还原处理。温度是影响还原过程的主要因素。温度过低还原不完全，过高则由于热老化和生成的水不能排出引起 Ni 的反复氧化还原而烧结。在 350~400℃ 范围能获得最大的 Ni 表面积^[46]，最终还原温度为 400℃（热点），维持 4~8h 即可。压力对还原过程影响不太大，但高空速有利于生成水从孔隙中排出并缩小床层径向温差，有利于保证催化剂活性，工业上一般采用甲烷化操作空速的 25%~50%。

还原气可以是工艺气、N₂-H₂ 混合气或纯 H₂。其中 H₂ 浓度高一些是有利的，水蒸气浓度要尽可能低，若气体中含 3% 的水蒸气将使催化剂部分活永久丧失；若采用工艺气还原，由于伴随有甲烷化反应，若出口 CO+CO₂ 浓度达到合成氨催化剂要求，可认为还原完毕，此外，采用工艺气还原时，应注意防止羰基镍的形成。

2. 操作条件^[7]

提高温度可加快反应速度，在现合成氨净化工艺条件下，一般不存在平衡制约问题，且工业催化剂热稳定性良好，故可在较宽的范围操作（200~500℃）。

甲烷化工艺的操作压力一般在 2.0~4.0MPa 范围内。我国 J101 催化剂空速定为 3 000h⁻¹，而 J104、J105、J106 可在 6 000h⁻¹ 空速下操作。

3. 原料气组成

甲烷化工艺原料气中碳氧化物浓度一般要求小于1%，更高的浓度由于氢的消耗在经济上是不可取的。尤其是CO₂浓度，由于CO₂甲烷化速率低于CO甲烷化速率，进口CO₂浓度的增加使出口CO₂浓度相应增加，可能导致合成管路中氨基甲酸铵生成，影响压缩机正常工作，如前所述，也引起反应温度上升，因而应尽量减少原料气CO₂含量。

七、城市煤气甲烷化催化剂

由煤转化而来的城市煤气CO浓度较高，对人体和环境有害，且热值较低，不适于家用，甲烷化工艺引入则是解决上述问题的理想途径。

与气体净化甲烷化工艺不同，城市煤气甲烷化工艺有如下特征：一是原料气CO浓度高，过程放热量大；二是原料气H₂/CO比较低，可能产生CO的歧化结炭；三是水煤气或半水煤气可能含硫量较高，甲烷化后再脱硫可以降低成本（甲烷化后气体量减少）。该甲烷化过程以提高热值为目的，故CO转化不必十分完全。对催化剂的要求主要在三个方面：一是耐高温热稳定性；二是耐硫性；三是抗积炭性能。

解决移热问题在工艺上可通过两条途径解决：一是大量甲烷化尾气参与循环^[70]；二是引入水蒸气，变成水汽变换—甲烷化过程，使气体一次通过。后一种过程是较为经济的方法，已被普遍采用，同时蒸汽的引入，可大大减轻对抗积炭性能的要求。

所采用的活性主分主要仍是Ni，Fe主要适于高温反应（500~600℃），且因F-T过程易产生副产物，Co的活性略高于Ni，但选择性差。助剂方面与净化用甲烷化催化剂相近。不同处主要在于采用耐热性好载体和在助剂方面强化对Ni晶粒阻隔作用，以抑制Ni晶粒的高温烧结。黄志刚等采用了Al₂O₃和ZrO₂混合载体^[71]；Topsøe开发的用于一段转化的MCR-2X催化剂和用于二段转化的MCR-4催化剂都采用了耐热的陶瓷载体^[72]；英国煤气公司则将Ni-Al₂O₃覆盖于耐热且传热快的不锈钢波纹带上^[72]；日本瓦斯公司则采用加入BaO方法提高热稳定性。

耐硫催化剂主要用于水汽变换-甲烷化过程，活性组分则以钨为主，钨、钴、镍、Zn、钼和稀土等均有促进作用。如Topsøe的SMC-32为MoS₂^[72]；法国煤气综合发展公司（Le Gaz Integral Entreprise）^[72]为MoS₂+Co₉S₉/ZrO₂。

我国自1983年开始进行煤气甲烷化催化剂的研制工作，已研究出8种型号（表11-44），其中三种为Ni系耐热催化剂^[73]，其中M348-2型催化剂曾进行过工业运转。

其催化剂制备方法中，含Mo催化剂则是采用先负载MoO₃再硫化的方法，含Ni催化剂与净化用甲烷化催化剂制备方法类似，这里不予赘述。

表 11-44 国内煤气甲烷化催化剂一览表^[72]

催化剂型号、特点	RMH-266 耐热	LJ 流化床	SU-329 耐硫	耐硫	3411A 耐硫	耐硫
活性组分	Ni	Ni	Mo	Mo	Mo+Mg(O)	Mo+Mg(O)
外形	铁灰色片	微球	黄灰色片	片	片	黑色片
规格/mm	φ6×6	φ0.01~0.1	φ6×6	φ5×5	φ3×5	φ5×3
堆密度/(kg/L)	1.2~1.3	1.09~1.12	1.12~1.4			1.3
比表面积/(m ² /g)	100	114		5.8		
正压强度/MPa	1.00				8.9	
侧压强度/(N/cm)	70					
试验规模	中试	小试	模试	小试	小试	小试

续表

催化剂型号、特点		RMH-266 耐热	IJ 流化床	SU-329 耐硫	耐硫	3411A 耐硫	耐硫
催化剂装量/L		50		7.8	0.9	0.2	0.1
运转时间/h		1 000	855	1 000	100	1 000	>4 000
反应器		固定床、双 反应器,匹段	φ10mm 流化床	固定床、三反 应器,五段	固定床	固定床、单 管反应器	固定床、三反 应器
使用 条件	压力/MPa	常加	常	1.0~5.0	0.6~0.7	1.0~3.0	0.7~3.0
	温度/℃	300~650	350~450	500~650	400~650	350~400	350~600
	空速/h ⁻¹	2 000~5 000	>10 000	1 000~3 000	1 000~1 500	700~1 000	800~2 000
	H ₂ /CO 耐硫/(mg/m ³)	30~50		1.1 >500	2.2	2~3	200~1 000
CO转化率/%		85	94	45~50		75~80	70~80
CH ₄ 选择性/%		100	75	72~79		56~57	55~60
半水 煤气	产品气热值/(kJ/m ³)	>10 880	12 550	10 460		13 210	
	增值/(kJ/m ³)	>2 500	2 930	>2 100	1 130	2 970	
水煤 气	产品气热值/(kJ/m ³)	12 550~14 540		11 720~12 550			11 300
	增值/(kJ/m ³)	3 770~4 180		2 930~3 770			2 100

第五节 氨合成催化剂

一、氨合成催化剂发展简述

1905年德国的A·Mittasch^[74]和他的同事考察了元素周期表中几乎所有元素之后,成功开发了以铁为主体,以氯化铝、氯化钾为促进剂的铁系氨合成催化剂,并于1913年首次在BASF公司开发的氮和氢合成氨的Haber-Bosch过程中进行商业化生产,一直沿用至20世纪50年代无甚大的变化。

近几十年来氨合成催化剂的开发有不少进展,甚至突破了铁系催化剂,其发展情况如下^[75]:

(1) 在铁系铝、钾为促进剂基础上,添加新的促进剂,如CaO、MgO、SiO₂、BaO、CeO₂等,使其反应温度、压力降低,活性上升。如A109, A110系列及ICI35-4、KMI、A203等。

(2) 引入第二活性组分如CO,例A201、ICI74-1等,使压力降低,可在8.0MPa下操作,活性高。

(3) 大幅度提高铁比,改变催化剂基体组成与结构^[76],降低了温度,提高了活性,极易还原,增强了耐热性和抗毒性等,如A301。

(4) 1979年BP公司和KLG公司共同开发以石墨负载钨的氨合成催化剂,并在1990年用在KAPP合成氨工艺中,其压力为7MPa,温度为350~470℃,已能商业化生产。该催化剂活性比传统的铁催化剂要高10~20倍。但钨资源很少,且价格昂贵等,至今尚未推广。

通过以上发展,氨合成催化的操作温度由原来开始的500~600℃下降到330~500℃,

操作压力由高压向中压 15MPa 和低压 8MPa 左右发展, 催化剂活性也大幅度提高。国产 A 系在 450℃ 下反应速度常数由 2.18 增加到 12.85, 增加了近 6 倍^[77]。

我国自 1953 年就能自己生产氨合成催化剂, 并不断发展, 目前已达到国际先进水平。现有氨合成催化剂 19 个型号, 年生产能力达 1.5 万吨, 年产量在 9 000t 左右, 不但能满足全国各大、中、小合成氨厂需要, 还有部分产品出口。

二、氨合成催化剂的主要组成和特性

(一) 氨合成催化剂主要化学组成和组分效应

目前世界上工业用的商业化的氨合成催化剂仍然是熔铁催化剂, 主要含铁的氧化物在 90% 以上, 其他是加入的各种促进剂。

国内生产的主要氨合成催化剂见表 11-45。

表 11-45 国内生产的主要氨合成催化剂^[2,7,92,93]

型 号	化 学 组 成							颗粒外形与 尺寸/mm	堆积密度 (kg/L)	起始还原 温度/℃	最终还原 温度/℃	使用温度 范围/℃
	总 Fe	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	SiO ₂	BaO					
A103	66.5~ 68		2.6~ 3.1	0.58~ 0.72	2.7~ 3.7	<1.0		不规则外形 1.5~12	2.3~2.8			370~510
A106	66~ 69	0.55~ 0.65	3.5~ 4.1	1.0~ 1.4	0.7~ 1.0	<0.45		不规则外形 2.2~9.4	2.7~3.0	375~385	约 525	395~540
A109	65~ 69	0.5~ 0.6	2.6~ 4.2	0.5~ 0.8	2.8~ 3.4	0.7~ 1.1		不规则外形 2.2~20	2.7~2.9	330~340	500~510	380~550
A110-1	767	0.5~ 0.6	2.4~ 2.8	0.5~ 0.7	1.9~ 2.3	<0.45	0.2~ 0.4	不规则外形 2.2~20	2.7~2.9	300~320	约 500	370~510
A110-2	68~ 59	0.5~ 0.6	2.2~ 2.6	0.6~ 0.8	1.4~ 1.8	<0.5	—	不规则外形 2.2~9.4	2.8~3.0			360~520
A110-3	68~ 70	0.5~ 0.6	1.8~ 2.4	0.5~ 0.7	1.0~ 1.5		0.2~ 0.4	不规则外形 2.2~9.4	2.5~3.0			400~500
A110-4	67~ 69	0.5~ 0.6	2.1~ 2.5	0.6~ 1.0	1.4~ 1.8	<0.45	—	不规则外形 2.2~9.4	2.7~2.9			
A110-5Q	67~ 70	0.55~ 0.75	2.0~ 2.6	0.8~ 1.3	0.7~ 1.5	<0.45	—	球型 2.2~10	2.65~2.9	320	500~530	350~500
A110-6	67~ 70	0.5~ 0.6	1.9~ 2.1	0.5~ 0.6	1.3~ 1.5	<0.4	—	不规则外形 2.2~9.4	2.8~3.0			
A201	67~ 70	0.45~ 0.6	1.9~ 2.6	0.65~ 0.70	1.0~ 1.8	<0.4	CoO 1~1.2	不规则外形 2.2~9.4	2.6~2.9	320~330	495~500	350~500
A202			✓	✓	✓		CoO CeO ₂	不规则外形 2.2~9.4				350~510
A203			✓	✓	✓		CeO ₂ 0.4~0.6	不规则外形 2.2~9.4	2.7~3.2	300~320	485	350~520
A301	72~ 73	4~9	✓	✓	✓			不规则外形 1.5~9.4	2.8~3.2	280~300	480	330~500
74-1	66.95	0.36	1.8	0.48	0.98		CoO 5.2	不规则外形 1.5~9.4	2.6~2.75	320		<460

1. 主催化剂^[2,78,79]

(1) 铁的作用^[59] 铁是工业氨合成催化剂的主催化剂。催化剂的活性中心经还原后主要是 α -Fe 构成的，它的功能是化学吸附分子氮，从而使 $N\equiv N$ 键削弱，以利于加氢合成。

20 世纪 80 年代浙江工业大学研究成果表明^[76,81~83]，熔铁氨合成催化剂母体相组成与催化剂活性呈驼峰形曲线关系。

通过试验，开发成功第一代高性能的 Fe_xO 基催化剂，已实现工业化。

(2) 钴的作用^[77,84] 钴本身可以起催化作用，它的加入在熔融过程中与磁铁矿形成固溶体，使离子半径较小的钴离子取代离子半径较大的铁离子。尤其是还原晶粒度明显变小，晶格畸变，促进更多的 [111] 面暴露，增加了活性中心数目，同时也改善了孔结构。因而使催化剂活性提高，特别在低温、低压下尤为显著，如在英国的 AMV 和 LCA 合成氨工艺流程中使用及在中国的中原化肥厂使用，有明显效果^[85]。

2. 促进剂^[2,78,79]

纯铁作催化剂不但活性不高，而且寿命不长，必须加入促进剂才能成为有效的工业催化剂。 K_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 和 CeO_2 等作促进剂，对催化活性、耐热性、抗毒性等都有很大影响。这些组分加在一起熔融后，形成了一个特殊新物质，在熔炼过程中发生了一连串的物理化学变化，在催化过程中又有扩散等物理过程和表面反应等化学过程作用。

(二) 工业催化剂主要性能

1. 工业催化剂的主要特性

工业催化剂的主要特性包括催化剂物理化学特性和催化剂使用性能。国内生产的主要氨合成催化剂可参考表 11-45。

2. 工业催化剂表面分析

工业催化剂虽然有表 11-45 所列的化学组成，但催化反应是在催化剂表面进行的，在还原后使用中的表面组成和还原前配方的组成是大不一样的。经南京化工公司研究院表面分析器——电子能谱仪 ASE 和 XPS 进行分析，探测深度为 $20 \times 10^{-9} m$ (20 \AA)。表 11-46 列出 A110 还原前后和耐热后的表面组成，可以看出还原后表面铁原子增多，氧原子减少。说明还原前表面被氧原子覆盖多，还原后，氧原子被还原气所带走，覆盖面减少。另外，含量不到 10% 的促进剂，在表面其原子组成接近 50% 左右。特别催化剂活性与碱表面关系很大，正常活性好的催化剂碱表面大于 50%，而丧失活性的催化剂碱表面仅为 4.3%。

表 11-46 A110 还原前后和耐热后表面组成/%

元素	Fe	O	Al	Ca	K	Si	S
还原前	4	38.9	19.4	9.9	21.6	3.8	
还原后	12.2	31.0	16.3	16.5	13.6	3.4	1.5
耐热后	19.1	31.7	13.0	14.7	11.3	4.7	2.5

3. 催化剂粒度与形状

催化剂的颗粒尺寸与外形对催化剂的活性和压力降也有明显的影响。图 11-2 示出 A110-1 型催化剂不同粒度出口氨浓度与温度的关系，可看出粒度越小活性越高。美国 UCI

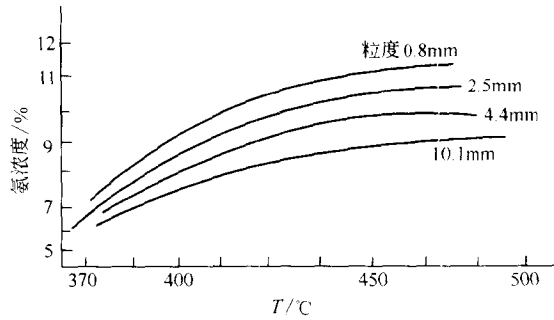


图 11-2 A110-1 型不同粒度催化剂出口氨浓度与温度关系

公司对 C73-1 型催化剂分析了粒度与相对活性及相对压力降关系，如表 11-47 所示。

表 11-47 催化剂颗粒大小对催化剂活性和压力降影响

粒度范围/mm	6~12	6~9	3~9	3~6	2~4	1~3	1~1.5
相对活性	100	102	109	111	119	126	128
相对压力降	100	114	180	214	335	604	822

三、氨合成催化剂的质量标准^[2]

催化剂活性、选择性、稳定性是衡量催化剂质量的直观指标，详见表 11-48。

表 11-48 国内主要型号氨合成催化剂执行标准

催化剂型号	执行标准代号	催化剂型号	执行标准代号
A103 A103H*	辽 Q598--80	A110-3	闽 Q/HG-132--80; ZBG75012-90
A106	HGI 1317--80; 行业标准 ZBG 75010--90	A110-4	鲁 Q741-83; ZBG75012--90
A109	HGI 1318--80; 行业标准 ZBG 75011--90	A110-5	豫 Q721--85; ZBG75012--90
A110-1	苏 Q/HG-186--80; 行业标准 ZBG 75012--90	A110-6	鄂 Q/HG-106--80; ZBG75012-90
A110-1H*	DB/320G174--88	A201	闽 Q/HG-1151--85
A110-2	浙 Q/HG-70-79; 行业标准 ZBG 75012--90	A203	粤 Q/YFY001-97
		A301	浙 Q/YHG-10-93

注: H* 代表预还原催化剂。

四、氨合成催化剂的还原

工业氨合成催化剂在还原前是没有活性的，需要经过用氢气或氢-氮混合气将铁的氧化物还原成金属 α -Fe，催化剂的活性中心才能产生。这个过程中催化剂将发生许多物理化学变化，这些变化对催化剂性能将起决定性影响。适当控制还原过程的各种影响因素，对获得性能良好的催化剂是十分重要的。

(一) 催化剂在还原过程中的物理化学变化^[2,7,8]

氨合成催化剂母体的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 值不同，其还原情况不一样。还原后产物都是以分散成很细的 α -Fe 晶粒 $2 \times 10^{-8}m$ (约 200Å) 的形式存在于催化剂中，构成了氨合成催化剂活性中心。还原后催化剂的孔隙体积约占催化剂颗粒体积的 50%。

促进剂在还原中不被还原，还原后所形成的铁催化剂中分布存在下述两种形式：一种是存在于铁晶粒表面或铁晶粒界面层内；另一种是以嵌入物形式内含于铁晶粒内部。对 Al_2O_3

而言有一部分是以后一种形式存在。表 11-49 列出了 A110-1 型催化剂还原态的一些物化特性^[86]。

表 11-49 A110-1 型催化剂还原态的一些物化特性

催化剂样品 粒度 mm	骨架密度 (g/cm ³)	颗粒密度/ (g/cm ³)	孔容积 %	孔隙率 %	总表面/ (m ² /g)	孔径分布 %			
						<20 × 10 ⁻¹⁰ m	(20~50) × 10 ⁻¹⁰ m	(60~130) × 10 ⁻¹⁰ m	>130 × 10 ⁻¹⁰ m
0.1	5.648	3.822	0.085	32.33	15.2	13.2	12.5	54.0	20.3
8.1	5.835	3.911	0.085	32.33	14.2	12.1	11.9	56.0	20.0

(二) 还原过程动力学

讨论氨合成催化剂还原过程动力学，在一般情况下需考虑还原反应速率和还原产物层的扩散速率，把催化剂视为球粒，还原过程为核壳模型，即铁的氧化物球核在还原过程中形成 α-Fe 的多孔壳，根据这个模型，可建立还原动力学方程。

氨合成催化剂还原程度是用还原度 R 来表示的，其定义为催化剂中除去的氧量 W 与可除去氧量 W_0 之百分比，即

$$R = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

但在工业生产中，不是直接测定还原过程中的氧量，而是测定还原过程中生成的水量。

(三) 还原条件对催化剂性能的影响

1. 温度

氨合成催化剂还原反应是吸热反应，提高操作温度有利于催化剂还原。但温度过高，会导致还原后铁晶粒长大使还原后催化剂活性下降。考虑到温度对还原过程上述影响，所以在还原不同阶段要控制不同的升温速度和床层热点温度。

2. 水汽浓度

水既是还原产物，同时又是还原后的催化剂毒物。因此，在还原过程中过高的水汽浓度对还原反应是不利的，还原速率随水汽浓度升高而下降，还原度也随水汽浓度增高而降低。表 11-50 示出 A110 催化剂还原时出塔水汽浓度对还原度的影响^[87]。

表 11-50 A110 催化剂还原时出塔水汽浓度 (g/m³) 对还原度的影响

升温期	还原初期	还原主期	还原末期	还原度
纯干气 0.0	1.0	2.0	0.5	97.5
配入气 1.37	2.0	3.4	1.9	95.0
配入气 2.20	3.2	4.2	2.7	91.5
配入气 3.3	4.3	5.3	3.8	87.6
配入气 5.56	6.6	7.6	6.1	82.3

3. 压力

由于催化剂还原前后的分子数不变，所以压力不影响反应平衡的移动。但压力对还原反应速度影响是多方面的工业上压力是根据温度、空速和控制的水汽浓度等具体情况在一定范

围内加以调节，一般还原压力可选择为 5~20MPa。

4. 空速

一般空速越高对还原越有利。催化剂的还原是从颗粒外表面向内扩散。空速大，气相水汽浓度低，水汽扩散快，催化剂内的水分容易逸出孔外，可把水汽的中毒效应减到最小。空速越高，还原后得到的活性越好。然而空速受到电加热器功率和开工加热炉的限制，同时也要符合还原温度要求。一般还原初期用较低空速，而进入出水旺期时可用较大空速。

5. 气体组成

还原过程的气体介质一般采用合成气，也可单独采用纯氢。由于氢分压提高，形成的催化剂表面结构特别有利于氮的活性吸附，其他没有大的影响。但是，在采用合成气还原时，应注意补充循环气中氢量。升温还原初期氢浓度控制在 68%，还原过程中可控制在 $\geq 70\%$ 左右，还原过程的 CO、CO₂ 等含氧毒物含量也应严格控制。

(四) 还原过程操作

工业氨合成催化剂还原操作一般可分为升温期、还原初期、主期、末期和轻负荷养护期。这五个阶段不同型号催化剂工艺指标不全相同，而 A301 只有升温、恒温 and 最后轻负荷阶段。这些不同主要是由于催化剂配方和制备工艺不同所致。表 11-51 列出国产 A301 型催化剂还原工艺指标。

表 11-51 A301 催化剂还原指标^[85]

阶段名称	时间/h		催化层热点 温度/℃	升温速率 /(℃/h)	水汽浓度 (标)g/m ³	压力/MPa	入塔 H ₂ 分数/%	氨冷器温 度/℃
	阶段	累计						
升温期	6~8	6~8	室温~(380~ 400)	50~60 (330℃前) 20~30 (330℃后)	不限	6~7	>75	0~-5
恒温	10~24	16~32	400	0	2~3	6~7	>75	-10~-15
升温	7~10	23~42	400~430	3~5	<2.5	7	>75	-15~-20
恒温	10~20	33~62	430	0	1.5~2	7~8	>75	-15~-20
升温	4~8	37~70	430~460	4~8	>1.5	8	>75	-15~-20
恒温	8~16	45~86	460	0	1~1.5	9~10	>70	-15~-20
升温	4~8	49~94	460~475	2~3	<1	10	65~70	-15~-20
恒温	4~8	53~102	475	0	<1	10~12	65~70	-15~-20
轻负荷	24~48	77~150	430~450	-5~-10		12~18	正常	-15~-20

催化剂操作程序应严格按照工艺指标的要求进行，操作时特别注意催化床层升温速率和出水速率是否适当。

氨厂一般不追求催化剂百分之百地还原，在还原度大于 95% 时，催化剂已失重约 25%~30% 左右。

五、预还原氨合成催化剂

从上述可看出氨合成催化剂还原对氨厂生产很重要，同时时间较长，一般需 4~6 天。

通常氨合成催化剂是以氧化态为产品出售，氨厂在使用时必须先在合成塔内先进行还原后才能投入正常生产。现世界各国一些大的催化剂厂都建了预还原装置，把催化剂还原或还原态经钝化后向氨厂出售预还原催化剂产品。

(一) 预还原催化剂的优点

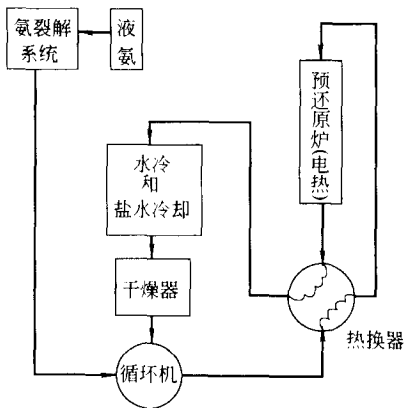
(1) 可减少氨厂合成氨装置的非生产时间，用预还原催化剂再还原时只需30~40h。

(2) 可以提高催化剂还原质量。由于在专门设计的预还原装置中还原，避免了在合成塔内还原时受到的许多限制，可以选择最佳的还原条件取得较好的还原质量。

(3) 催化剂表面层钝化膜很薄，在此过程摄取的氧含量仅为催化剂质量的2%左右。因此还原出水量显著地低于非预还原催化剂，内部的水汽浓度不大可能高到不允许的程度。

(二) 预还原过程工艺简述

图 11-3 为氨合成催化剂预还原工艺流程示意图。预还原气是用液氨经氨裂解器裂解成



3:1 氢氮气，经循环机和热交换器预热达到一定温度送到预还原炉，再经预还原炉电加热器加热到预还原所需温度进行预还原，还原后气体经热交换器换热，再经水冷和盐水冷却，干燥器干燥脱水再到循环机。还原过程应严格控制水汽浓度，并控制低的同平面温差。还原初期实现“四高”、“四低”，即高电炉功率、高空速、适当高的压力、高氢气浓度；低水汽浓度、低同平面温差、低温多出水、低 CO 和 CO₂ 含量。力争缩短还原主期的时间，还原后期力争等温，只有把还原炉的温度都升到同一个温度范围，才能把炉中的催化剂还原好。

图 11-3 氨合成催化剂预还原工艺流程示意图

(三) 钝化

还原后的催化剂很活泼，不能直接包装，需要先进行钝化。钝化是把含有少量氧气的氮气（或氢氮混合气）通过还原过的催化剂，使 α -Fe 表面发生缓慢氧化，生成一层很薄的氧化铁保护层，避免催化剂接触空气时发生自燃而烧毁。在钝化之前还要进行氮化以改善预还原催化剂性能。氮化处理可对钝化过程起缓冲作用，使活泼的 α -Fe 在氨的存在下生成不稳定的氮化铁，在钝化时氧又把氮化铁中的氮取代出来生成氧化物。这个过程比 α -Fe 直接氧化缓和得多，所以活性和机械强度损失较小。

国内南京化工公司研究院和催化剂厂做了不少工作，他们推荐的适宜钝化条件是：温度在室温~100℃，钝化气体为氮气加空气，空速为 1 000~5 000h⁻¹，钝化分五个阶段进行，各阶段含氧量为：

阶段	1	2	3	4	5
氧含量	0.05%	0.1%	1.0%	4%	21% (100% 空气)

氮气纯度为 99.9%，压力为 0.6~0.7MPa，时间为 70~80h。

此钝化在合成氨系统停车检修时也可用，可防止催化剂自燃。装填时也应该在氮气保护

下进行。

六、氨合成反应动力学^[2,77]

(一) 本征动力学

1963年捷姆金 (TeMKuH) 等人推导出在加压下新的普遍化动力学方程。并完全适用于 A 系催化剂^[28]。

(二) 宏观动力学^[2,7]

工业用催化剂颗粒比较大, 要考虑在催化剂上传递过程内扩散速度对反应速度的影响, 称宏观动力学。J. Kjaer 曾对 TVA 合成塔 8~12mm 颗粒催化剂在压力为 12.56MPa、空速为 10 204.56h⁻¹ 下用计算机计算, 结果见表 11-52。从表中可看出颗粒表面与气相主体的浓度差小于 0.2%, 同时由上至下逐步减小, 因此外扩散阻力可以忽略不计。也可看出内扩散阻力相当大, 一般情况下为 40%~90%。由图 11-4

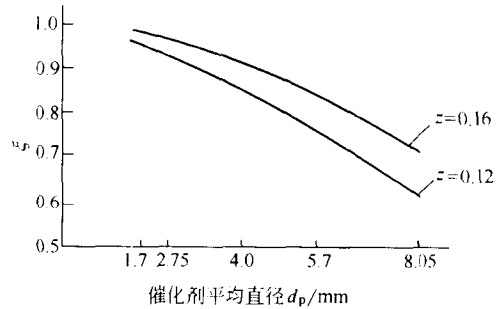


图 11-4 三促进剂铁催化剂 ξ d_p 关系曲线 (30.4MPa, 480℃)

可以看出氨浓度 z 越大, 扩散效率因子越大; 颗粒越大, ξ 越小。所以工业上根据合成塔和工艺参数情况, 尽量选择小颗粒催化剂, 以减少内扩散的影响。

表 11-52 扩散效率因子

轴向距离 /m	扩散效率因子/%	催化剂床层温度/℃	NH ₃ 浓度/%				
			气相主体	1	0.8	0.5	0.1(相对颗粒中心距离)
0	43	420	4.3	4.372 6	7.461 4	9.774 4	11.057 7
1.298 6	48.5	448.14	6.234 4	6.301 2	9.169 1	11.398 9	14.696 5
5.194 3	52.75	482.48	10.222 8	10.247 0	11.252 3	11.933 2	12.240 5
9.09	64	467.72	11.890 4	11.905 6	12.633 0	13.214 0	13.407 3
10.388 6	—	460.16	12.366 6	(塔出口)			

(三) 工业中实际反应速度^[89]

工业中实际反应速度除受扩散影响外, 还受较多因素的影响。

1. 毒物校正因子

南京化工公司研究院在微量水影响 A110 氨合成催化剂研究方面做了大量工作, 得出一个简化公式为:

$$P_{ois} = \exp(-132.286 - 0.4891) T^2 / V_{H_2O}^2 + 81.933 / V_{H_2O}^3 + 27.998 T^{0.5} \quad (11-27)$$

从表 11-53 可以看出, 温度越低, 水汽浓度越大, 催化剂受毒害的影响越大。主要毒物除了水汽之外, 还有 CO、CO₂、O₂ 等。

表 11-53 在 14.3MPa 时不同温度下不同水汽浓度的中毒因子

温度/℃	微量水含量/10 ⁻⁶ (ppm)			
	10	15	20	30
370	0.368	0.227 2	0.158 8	0.091 1
410	0.647 9	0.475 6	0.370 0	0.248 6
450	0.890 1	0.750 3	0.646 0	0.504 1
490	0.960 5	0.921 4	0.873 3	0.784 6

2. 颗粒还原的影响

托普索公司对 KM 和 A103 型催化剂做了大量工作, 其经验方程式为:

$$RAC = \text{Exp}(1.086\ 988 \times 10^3 D_p^2 - 4.035\ 46 \times 10 D_p) \quad (11-28)$$

式中, D_p 为催化剂当量直径。

3. 反应速度校正因子 TF^[2,7,77]

由于工业催化剂使用条件与实验室测定的反应速率差异较大, 托普索公司总结了 40 多个工厂数据, 归纳出一个经验公式如下:

$$\ln(\text{TF}) = 2.738\ 1 - 0.008\ 103\ 24 \times \text{AGE} - 0.429\ 679 \ln(p) \quad (11-29)$$

式中 AGE——催化剂剂龄 (月), 还原后使用时间;

p ——反应器入口压力, MPa。

与此式相匹配的动力学方程为霍根-沃森方程^[89], 如在 15.2MPa 下, TF 值为:

剂龄/月	0	12	24	48	60	72	84	100
TF	1.796	1.630	1.479	1.217	1.105	1.002	0.909	0.939

如果动力学方程不同, 则经验式就不一样。作者曾对 C73-1 在辽河化肥厂使用数据进行计算, 得出 TF 值为:

剂龄/月	0	12	17	26
TF	1.41	1.21	1.142	0.939

在拟合计算时, 取的数据要进行一致性检验, 即交差分析, 特别是进口氨含量和气量影响较大。

(四) 氨合成催化剂模拟计算^[7,89~91]

有了动力学方程, 有了 TF 值, 就可以用计算机根据编制的程序对氨合成催化剂使用情况和氨合成反应器进行模拟计算: 可以预测催化剂寿命; 可以进行事故分析; 可以根据生产数据和温度分布进行拟合, 计算实际的 TF; 可以进行催化反应器操作最佳化设计; 也可以进行反应器设计计算等, 并用此来离线指导生产和观察催化剂使用情况。

曾有一日产 680t 氨厂, 其 TVA 型反应器在更换催化剂后, 未能达到预期运转性能, 计算的温度分布曲线比实际温度分布曲线平坦。这种现象表明, 通过催化床层实际流量比计算时所选用的流量数值小, 压力降计算值是 0.959MPa, 而测量值是 0.785MPa。计算得到的 TF 为 0.63, 该值比预期的新催化剂活性小得多。为了进一步弄清楚是否因为有部分气体走旁路而导致催化层的气量减少, 采用 80% 的气量进行另一次反应器模拟计算, 得到的温度分布曲线与测得的分布曲线比较吻合。床层压力降计算值为 0.602MPa, 催化剂的 TF 为 1.2, 跟新的催化剂预期值近似。因此, 计算结果提供一个有力证明, 即约有 20% 的气体通过反应器内部缝隙绕催化床而过。后经检修设备, 确实发现容器底部 T 型构件出了毛病。

七、催化剂的使用和正常操作^[2,7]

催化剂在使用中会发生一些物理化学变化, 这些变化与操作关系很大。因此, 要严格按照规程操作, 科学管理, 以使催化剂衰老减慢, 寿命得到合理延长, 从而使催化剂处于良好的经济运行中。

(一) 催化剂热稳定性

氨合成温度取决于催化剂型号和氨合成塔结构, 一般在 350~500℃ 下操作, 床层进口

温度低限决定于催化剂起始温度，床层热点温度决定于催化剂耐热温度。要使床层在稳定状态下运行，就不能使其超温。

1. 进口温度的控制

图 11-5 为 A110-1 催化剂氨合成反应速度常数与温度的关系。由图中曲线可以看出，其起活温度可低至 360℃。一般工厂控制在 (400±20)℃ 左右。

2. 热点温度

在氨合成塔中催化层里总有一点温度最高，称为热点温度。无论是轴向还是径向合成塔，其热点位置不是固定不变的，而是随着负荷、空速和催化剂运行时间的积累而发生变化。在负荷基本不变的情况下，可以把热点位置沿着轴向方向向下移动，或沿径向方向向里（或向外）移动，即视为催化剂老化的表现。表 11-54 为 A 系氨合成催化剂不同使用时期热点温度控制情况。

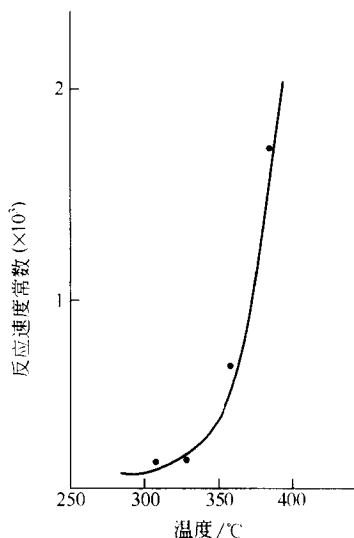


图 11-5 A110-1 催化剂氨合成反应速度常数与温度的关系

表 11-54 A 系氨合成催化剂不同使用时期热点温度控制情况 / °C

催化剂型号	使用初期	使用中期	使用末期
A106	480~490	490~500	500~520
A109	470~485	485~495	495~515
A110	460~480	480~490	490~510
A201	460~475	475~485	485~500
A301	430~450		480~500

3. 最适宜温度

氨合成反应是可逆放热反应，有最适宜温度存在。当反应速度达到最大值时，可以求出最适宜温度 T_{opt} 。

$$T_{opt} = \frac{T_{eq}}{1 + \frac{RT_{eq}}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} \quad (11-30)$$

式中 T_{eq} —— 氨浓度平衡时的温度；

E_1 、 E_2 —— 正、逆反应表观活化能。

从式 (11-31) 可见，操作压力和初始惰性气含量并不影响 T_{eq} 和 T_{opt} 之间关系，只要催化剂活化能不变，最适宜温度曲线将随着平衡温度曲线下移而下移，反之则相反。

最适宜温度随氨含量增大而降低，这就要求随着反应的进行，反应温度要不断地降低。然而这与反应放热是相矛盾的，为了解决这一个问题，在合成塔结构上采取措施，如采用汽管冷却、冷激和中间换热冷却等。

(二) 调节好空速

空速变化直接影响合成气与催化剂的接触时间及单程转化率。空速增大，单程转化率虽然降低了，但单位时间内氨产量则增加了，如表 11-55 所示。

表 11-55 空速对出口氨含量和产量的影响

空间速度/h ⁻¹	1×10 ⁴	2×10 ⁴	3×10 ⁴	4×10 ⁴	5×10 ⁴
出口氨含量/%	21.7	19.02	17.33	16.07	15.0
生产强度/[kg/(m ³ ·h)]	1350	2417	3370	4160	4920

注：压力 30.4MPa，温度 500℃，H₂/N₂ = 3 : 1。

30MPa 下操作的中型氨厂，可采用 2×10⁴~3×10⁴h⁻¹ 的空速；而大型氨厂在 15MPa 下操作，空速在 10 000h⁻¹ 左右。所以操作者应根据生产装置和生产情况即时调节好空速。

(三) 气体组分的影响

1. 氨氮比控制

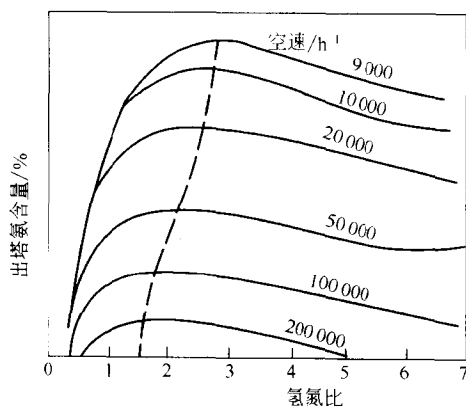


图 11-6 氨氮比的影响

氨氮比的波动，将会引起催化层温度、系统压力及循环气量一系列工艺参数的波动，所以在很多氨厂通过微机自动控制来减少氨氮比的波动。图 11-6 示出最佳氨氮比随空速变化情况^[77]。工业上采用的空速 10 000~30 000h⁻¹ 范围内，最适宜的氨氮比在 2.5~2.9 之间。

2. 循环气中惰性气含量控制

合成气中甲烷等不参与氨合成反应，称为惰性气体。惰性气体在系统中含量过高，会造成压力升高和循环功耗增大，同时还影响反应速度和氨的平衡，也影响氨的产量。但过多的排放会带来有效氨氮的损失过大，不利于工厂节能。因此

要根据合成塔自身负荷及催化剂不同使用阶段来综合考虑。一般控制在 10%~20% 左右。有弛放气回收装置的工厂，可以维持低一些。

3. 进口氨含量的控制

进塔氨含量对氨产率有明显影响，氨产率随进气氨浓度提高而下降。通常在 25~30MPa 下合成采用一级氨冷时，进塔氨含量控制在 3%~4%；用三级氨冷时，进塔气氨含量可降至 1.5%~2% 左右。

(四) 防止催化剂中毒

硫、磷、砷、卤素等会造成氨合成催化剂永久中毒，而含氧化物会造成氨合成催化剂暂时中毒。

1. 含氧毒物

(1) O₂ 它是通过在活性中心上吸附而使催化剂 α-Fe 氧化成氧化物，而此氧化物在合成气中可以再还原成铁，这就会引起催化剂反复氧化-还原。因此氧的作用表现为强的暂时性中毒和弱的永久性中毒。

(2) 水 水的中毒类似氧，详见“毒物校正因子”部分。

(3) CO₂ 它和催化剂中 K₂O 发生化学反应，并和氨作用形成氨基甲酸铵和碳酸氢铵盐类，导致合成设备和管道堵塞。

(4) CO 它是氨合成气中最易存在的毒物，危害也较大。它通过甲烷化反应生成甲烷和水，此反应放热量大，会引起催化剂局部温升而导致催化剂烧结，而水也是毒物。此外还有一部分微量 CO 吸附在活性中心上，降低了催化剂活性，当 CO 浓度低于十万分之一时，

它对催化剂活性影响程度一般要比在正常操作温度下烧结效应低。

2. 乙炔和饱和烃

它们中毒效应和 CO 相同，只是 C_2H_2 转化成乙烯、乙烷，但这种毒物在合成气中较少遇到。

3. 润滑油

它会部分裂解生成胶质膜覆盖在催化剂表面上。对它来说，既是抑制剂又是毒物，是物理中毒。若润滑油中有硫，还会发生硫中毒。

4. 硫、磷、砷

硫、磷、砷及其化合物可以与催化剂形成稳定的化合物而成为永久性中毒，虽然在氨厂中遇到不多，但一旦出现，后果很严重。在工业上，硫一般都积累在催化床上层，催化剂中硫含量低于 0.1% 以下，就会导致催化剂严重中毒，这时催化剂热点会迅速下移至催化剂床层最低层，甚至导致被迫更换催化剂。

5. 卤素

卤素及其化合物也是永久性中毒，一般应控制在 5×10^{-6} (5ppm) 以下。

6. 重金属

有些易还原的金属氧化物（如 Cu, Ni 的氧化物）和低熔点金属（如 Pb, Sn, Bi）是氨合成催化剂毒物。如用铜氨液脱除 CO 时，应避免铜铵液进入催化剂层。

（五）催化剂寿命

氨合成催化剂一般寿命较长，在正常操作下预期寿命 3~10 年，使用条件良好时，可达 10 年以上。

一般来说，小型氨厂催化剂寿命较短，而大型氨厂因净化条件好等原因催化剂寿命较长。

八、催化剂的装填与卸出

（一）催化剂的装填

氨合成催化剂的装填是用好催化剂一项非常重要的工作。装填前要核对催化剂型号、粒度是否与装填方案相符，尽量避免在阴雨天进行装填。

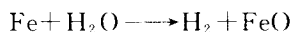
在装填催化剂时，要仔细检查合成塔催化剂筐的支撑算和金属支撑网状况；装填应做到紧密均匀，小型塔可用铝棒或其他软质棒轻轻均匀捣紧，而中、大型厂推荐使用机械振荡器装填。在装入合成塔时要采用“螺旋式”均匀分洒方法，而对于床层较高的合成塔，可采用金属溜管装填催化剂筐下部分。对于大型合成塔，尤其是多层冷激式合成塔，要及时耙平，因径向面积大，相对高径比小，如果装填不均匀，有可能出现较大颗粒溜到堆边而较小颗粒留在中间现象。对径向塔和轴径向塔，催化剂装填更应均匀，以使气流分布均匀，消除催化剂径向（或轴向）平面温差，避免操作时产生气体沟流和阻力增大。

在装填过程中要防止催化剂受潮和被毒物污染。一旦装填完毕，合成塔就要用空气或惰性气体吹扫，以除去在装填中产生的催化剂粉末和灰尘。若用空气吹扫，应再用氮气置换出合成回路内的空气，以避免残留空气和来自净化系统的合成气形成易爆炸的混合物。若要还原，可用合成气（氢氮比接近 3:1）置换出塔内的氮气，便可进行催化剂还原。若不立即投入升温还原，必须使合成塔处于封闭状态。

（二）催化剂的卸出

还原后的催化剂是活泼的金属，与空气接触就要发生自燃。将催化剂卸出塔外，要视催

化剂是否再用采取不同方案：当催化剂不再使用时，可先降温，降温速率控制在约 60℃/h，降至 100℃时可开始降压，降压至 0.2~0.3MPa 后，可间断通入空气，以温度小于 100~150℃为限，当温度不再升高，可视为钝化结束。催化剂在控制状态下缓慢氧化倒入充氮的保护罐内，并用大量水浸泡后再转移出塔。但还要注意发生下列反应：



此反应所生成的氢极易爆炸，必须小心谨慎。

当催化剂还要重复使用时，可以采用钝化方法加以稳定化处理。钝化后再将催化剂小心卸出，妥善保存，以备再用。钝化后催化剂仍可再还原而重复使用。

参 考 文 献

- 1 杨一平. 国产几种脱硫剂、脱氯剂的工业应用. 工业催化, 1993, (4): 37~45
- 2 向德辉, 刘惠云. 化肥催化剂实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1992
- 3 赵骧. 化肥催化剂现状与发展趋势. 工业催化, 1997, (2): 11~17
- 4 王祥光等. 小氮肥厂脱硫技术. 上海: 化工部小合成氨设计技术中心站, 1992
- 5 杨荣泰. 微量毒害杂质对合成氨催化剂性能的影响. 化肥与催化, 1986, (1): 53~59
- 6 郭汉贤. 论化肥催化剂的硫中毒. 太原工学院科技情报室, 1982, 1~18
- 7 余祖熙等. 化肥催化剂使用技术. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 8 石油化工科学研究院. 炼油厂焦化干气硫化物组分分析. 石油炼制, 1978, 10~13
- 9 朱思贡等. 天然气精脱硫技术探讨. 西南大氮肥生产技术交流协作网第十届年会论文, 1999
- 10 王先厚, 王国兴等. 常温精脱硫新工艺工业应用初探. 氮肥设计, 1996, (5): 15~20
- 11 王先厚, 王国兴, 孔渝华. 工艺气的常温精脱硫. 化肥设计, 1998, (6): 57~60
- 12 王绪仁等. 常温氧化锌精脱硫在联醇生产中应用. 工业催化, 1996, (1): 47~49
- 13 张毓明. 常温氧化锌精脱硫技术的新发展. 全国小氮肥第十一次技术经验交流会会议交流材料, 1996
- 14 张钧. 液化石油气常温液相深度脱硫技术的开发应用. 石油炼制与化工, 1997, (10): 57~58
- 15 李小平, 汤菊生等. 常温氧化锌精脱硫技术在单醇生产中的应用. 工业催化, 1997, (2): 43~45
- 16 辛俊杰. 新型脱硫剂的应用. 石油炼制与化工, 1997, (10): 57~58
- 17 张国相, 周凤琴等. 常温液相脱硫催化剂在聚丙烯装置中的应用. 工业催化, 1999, (3): 55~57
- 18 赵骧. 合成氨催化剂进展. 中氮肥, 1994 (3): 1~26
- 19 樊惠玲等. 氧化锌脱硫的气氛效应. 天然气化工 (增刊), 1996, 23~26
- 20 胡典明, 王国兴, 魏华等. EF-2 型特种氧化铁常温精脱硫剂的研制. 天然气化工, 1999, (2): 31~35
- 21 吕金光等. EF-2 型特种常温精脱硫剂在天然气中应用. 天然气化工, 1999, (5): 25~27
- 22 苗茂谦, 郭汉贤等. 天然气化工 (增刊), 1996, 131~136
- 23 赵骧. 我国化肥催化剂工业现状. 工业催化, 1995, (3): 3~13
- 24 朱思贡等. 第六届全国催化剂学术报告论文摘要集. 上海: 上海石油化工研究院, 1997, 767~768
- 25 重庆天然气化工研究所. 0.415、2.5MPa 表压下活性炭吸附天然气中有机硫效果比较. 重庆化工, 1978, (1): 7~25
- 26 梅安华等. 小合成氨厂工艺技术与设计手册. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 27 叶敬东, 王先厚等. EAC-2、EAC-3 型活性炭精脱硫剂的工业应用. 化肥设计, 1997, (5): 43~49
- 28 张隋纯等. 一氧化碳气的干法净化. 天然气化工 (增刊), 1996, 69~72
- 29 朱思贡, 蒙高碧. 石灰窑气生产食品级 CO₂. 上海化工, 1998 (2): 27~28
- 30 黄劲, 李小定, 孔渝华. 羰基硫水解催化剂失活研究的现状与进展. 工业催化, 1995, (6): 11~15

- 31 孙锦宜. 氨厂催化剂的氯中毒及其预防 (续). 工业催化, 1994, (1): 8~10
- 32 李生云. 新型系列脱氯剂的研究与开发. 天然气化工 (增刊), 1996, 92~94
- 33 孙锦宜. 氨厂催化剂的氯中毒及其预防. 工业催化, 1994, (2): 53~55
- 34 高俊文、霍尚义. 国内外脱氯剂的开发和应用. 工业催化, 1996, (2): 3~9
- 35 李新怀、吕小婉等. 新型精脱氯剂的研制. 大氮肥, 1999, (2): 79~82
- 36 那旭东. T405 脱氯剂在重整余氢加氢装置上的应用. 工业催化, 1999 (1): 61
- 37 冯续. T406 脱氯剂的研制与工业应用. 工业催化, 1996, (3): 44~49
- 38 冯续. 脱氯剂及其在合成氨和制氢工业中的应用. 大氮肥, 1995, (5): 430~435
- 39 赵骧. 脱毒催化剂现状. 中氮肥, 1993, (1): 1~20
- 40 郭金鹏, 任相坤. 煤制合成气脱砷技术及净化剂的研究开发. 工业催化, 1999, (1): 15~20
- 41 徐贤伦, 马军等. 合成气脱氧催化剂及净化工艺研究. 工业催化, 1993, (3): 1~12
- 42 崔芳, 李继德. 高浓度一氧化碳气脱氧催化剂及净化工艺. 天然气化工 (增刊), 1996, 89~91
- 43 AV 斯拉克, GR 詹姆斯. 合成氨. 第一分册. 北京: 石油化学工业出版社, 1977
- 44 丁祚芳. 转化催化剂外形及性能综述. 烃类转化催化剂资料汇编. 化工部西南化工研究院, 1993, 4~11
- 45 姜圣阶等编著. 合成氨工学. 第二卷. 北京: 石油化学工业出版社, 1978
- 46 ICI 公司编. 南京化学工业公司研究院译. 合成氨催化剂手册. 第二卷. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974
- 47 向德辉等编著. 固体催化剂. 北京: 化学工业出版社, 1983, 145
- 48 王文兴编著. 工业催化. 北京: 化学工业出版社, 1978
- 49 朱洪法编著. 催化剂成型. 北京: 中国石化出版社, 1992
- 50 李培琛, 吴且毅著. CN-14 轻油预催化制甲烷气催化剂的实验室研究. 天然气化工, 1992, 4: 1~5
- 51 吴且毅, 韩续良著. 轻油绝热催化预转化工艺的探讨. 天然气化工, 1994, 2: 32~38
- 52 DN Clark, WGS Henson. 预转化节能之特点. 烃类转化催化剂技术资料汇编. 化工部西南化工研究院. 1993
- 53 南京大学化学系催化教研室, 南京化学工业公司催化剂厂编. 一氧化碳中温变换催化剂. 北京: 化学工业出版社, 1979
- 54 石油化学工业部化工设计院主编. 小合成氨设计手册. 北京: 化学工业出版社, 1980
- 55 化工部化肥催化剂标准化归口单位. 关于 FBW 一氧化碳高温变换催化剂正式命名的意见. 1997
- 56 沈炳龙. 氮肥设计, 1995, 33 (3): 48
- 57 CN 1121898A. 1995
- 58 赵骧. 化肥与催化, 1987, 2: 33
- 59 陈国民, 杨盛奎, 薛森. 石油化工, 1990, 19 (10): 658
- 60 杨盛奎. 四川化工, 1991, 3: 81
- 61 张玉芬, 谢有畅等. 石油化工, 1985, 14 (3): 141
- 62 A wheeler. *Catalysis*. 1956, 22
- 63 比利时催化剂资料. 石油化工科技资料 (无机化工), 1997, 3
- 64 王定珠等. 燃料化学学报, 1980, 8: 12
- 65 张高良编著. 工业催化剂的生产. 上海: 上海科技出版社, 1988, 308
- 66 G W Bridge, C Woodward. Preparation of Catalysts. I (B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Poncet, eds). Elsevier Amstendan, 1976, 334~341
- 67 G 庞斯莱特等编. 催化剂的制备 III. 梁育德等译. 北京: 化学工业出版社, 1991, 168
- 68 丁家灏. 工业催化, 1995, 3 (2): 3
- 69 赵骧. 化肥与催化, 1990, 2: 35
- 70 煤炭综合利用译丛. 1994, No 1: 38

- 71 黄志刚, 王学斌, 伏羲路. 燃料化学学报, 1990, 18 (2): 124
- 72 赵骧. 化肥与催化, 1991, 2: 34
- 73 赵骧. 中氮肥, 1994, 3: 1
- 74 Mittasch A. *Adv in cat*, 1950, 2: 82~103
- 75 魏可镁. 工业催化, 1992, 创刊号: 8~13
- 76 刘化章. 化工学报, 1994, 45 (4): 385~392
- 77 张成芳. 合成氨工艺与节能. 上海: 华东化工学院出版社, 1988
- 78 化工百科全书编委会. 化工百科全书. 第6卷. 北京: 化学工业出版社, 1994. 888~891
- 79 厦门大学化学系教研室, 南京化学工业公司催化剂厂编著. 氨合成催化剂. 北京: 化学工业出版社, 1980
- 80 Spencer N D. *J Cat*, 1982, 74 (1): 129~135
- 81 李小年等. 催化学报, 1998, 19 (1): 24~28
- 82 Hua Zhong Liu. *Applied Cat*, 1996, 142: 209~222
- 83 刘化章等. CN 86108528. 1994. 9. 14
- 84 ICI/CFDC 技术交流会. ICI公司合成氨和催化剂技术译文集 (内部资料). 上海: 化工部化肥技术开发中心, 1989
- 85 于遵宏. 大氮肥, 1990, (6): 401~406
- 86 贾有才, 吕仲明. 南化科技, 1983, (4): 1
- 87 洪才兴等. 南化科技, 1990, (2): 14
- 88 刘化章等. 化肥工业, 1993, (1): 12
- 89 Kjaer J. Measurement and Calculation of Temperature and Conversion in fixed-Bed Catalytic Reactors. Copenhagen: Akademisk Forlag, 1958
- 90 Jarvan J E. 大氮肥, 1980, (3): 98~108
- 91 Jarvan J E. *Oil & gas journal*, 1978, 76 (3): 51
- 92 赵骧. 中氮肥, 1994, (3): 21~24
- 93 林维明. 化肥与催化, 1987, (1): 15~18

第十二章 碳一化学催化剂

第一节 甲醇合成催化剂及低碳醇合成催化剂

一、甲醇合成催化剂

(一) 前言

甲醇是重要的有机化工原料和溶剂，在三大合成材料、农药、医药、染料、香料和油漆等工业中是不可缺少的原料和溶剂。随着世界能源的紧张，甲醇作为能源已经引起世界各国的重视，近年来作为能源用途的甲醇耗量已有显著增长，由此促使了甲醇工业的大发展。

1. 国内外发展概况

自从 1661 年发现甲醇以来至 1923 年以前，甲醇一直是由木材干馏获得。1923 年德国的 BASF 公司开发成功以 $ZnO-CrO_3$ 为催化剂的高压合成甲醇。1966 年英国 ICI 公司开发成功 ICI51-1 型 $CuO-ZnO$ 系催化剂的低压合成法，1970 年德国 Lurgi 公司开发成功 GL-104 型 $CuO-ZnO$ 系催化剂的低压合成法。1972 年英国 ICI 公司开发成功 ICI51-2 型 $CuO-ZnO$ 系催化剂的中压合成法。随后各国还开发了 MGC 法、BASF 法、Topsøe 法，波兰、前苏联等国的低压法，均使用 $CuO-ZnO$ 系催化剂。

$Cu-Zn$ 系催化剂低、中压合成法的开发成功，使生产甲醇的能耗和成本大幅度降低，促进了甲醇工业的高速发展。

目前，世界各国均采用 $Cu-Zn$ 系催化剂合成甲醇，其总生产能力已达 4 708.7 万吨。世界各大洲甲醇生产能力的分布见表 12-1。

表 12-1 世界各大洲甲醇生产能力的分布 (1998 年止)

各大洲	美洲	欧洲	亚洲	非洲	大洋洲	世界总计
生产能力/(kt/a)	22 570	12 713	8 410	799	2 595	47 087
装置数/套	55	52	148	4	6	265
所占比例/%	47.9	27.0	17.9	1.7	5.5	100

由表 12-1 可看出，甲醇生产能力的分布极不平衡，美洲占 47.9%，主要为大型装置，平均每套装置的生产能力已达 41 万吨。非洲占的比例最少，只有 1.7%。亚洲以小装置为主，平均每套装置的生产能力只有 5.68 万吨，但近几年大装置的发展速度加快。

我国 20 世纪 50 年代末建成 $ZnO-CrO_3$ 系催化剂的高压法合成甲醇装置，现已改用 $Cu-Zn$ 系催化剂，70 年代初以南化公司研究院为主开发成功中压联醇技术，采用 $Cu-Zn$ 系催化剂。70 年代末我国先后引进 ICI 冷激式低压法和 Lurgi 管壳式低压法甲醇装置，其生产能力均为 10 万吨级。西南化工研究院于 70 年代末开始进行低压铜系催化剂的研究，80 年代初完成研究开发工作，于 1986 年 12 月建成我国第一套等温式低压合成甲醇装置投产成

功 (6 000t/a), 比引进的管壳式甲醇装置早开车半年。

目前我国甲醇生产装置约 120 套, 总生产能力为 264.32 万吨。其中低压法甲醇生产装置有 34 套, 总生产能力达到 189.1 万吨, 占我国甲醇生产能力的 71.5%。生产规模分布见表 12-2。

表 12-2 我国低压法甲醇生产装置规模分布

生产规模/(kt/a)	≥50	<50~≥20	<20~≥10	<10	合计
生产能力/(kt/a)	1410	380	95	6	1891
装置数/套	14	12	7	1	34
平均生产能力/(kt/套)	100	31.7	13.6	6	55.6
所占比例/%	74.6	20.1	5.0	0.3	100

我国最大的上海 20 万吨级甲醇装置于 1995 年底投产成功, 运行的结果表明, 其主要技术经济指标已经达到国外同类装置的先进水平。

2. 我国生产甲醇的主要技术路线

从合成压力分:

- (1) 高压法 目前只有太原化肥厂的高压法装置在运行, 其余均处于关闭状态。
- (2) 中压法 以联醇装置为主, 主要是小厂。
- (3) 低压法 我国近几年大力发展的主要是低压法。

从合成反应器的形式分:

(1) 绝热反应器, 不副产中压蒸汽, 以单管、三套管和冷激反应器为主, 均温反应器也属这类, 主要用于小厂。

(2) 等温反应器, 利用反应热副产中压蒸汽, 以列管等温反应器为主。由于热利用效率高, 操作非常稳定, 是我国近几年高速发展的方法, 34 套低压法甲醇装置中有 33 套采用该法生产, 促使了我国甲醇工业的大型化。

(3) 三相床反应器, 由于能提高反应器效率, 减少循环压缩的能耗等, 是较有发展前途的方法。

3. 生产过程中采用的催化剂

国内外甲醇合成工艺中使用的催化剂种类繁多, 但均为 CuO-ZnO 系催化剂, 较早开发的 ZnO-Cr₂O₃ 系催化剂已被淘汰。20 世纪 60 年代末以来工业上先后使用的主要催化剂见表 12-3。

表 12-3 国内外主要的工业甲醇催化剂一览表

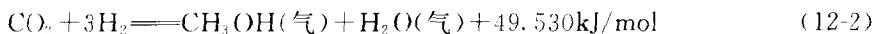
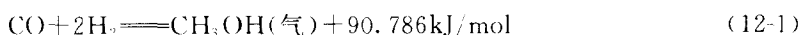
催化剂型号	公称尺寸/mm	化学组分	堆密度/(kg/L)	催化活性 [kg (L·h)]	径向强度 (N/cm)	操作条件
ICI51-1	φ5.5×4	Cu-Zn-Al	1.28~1.46	设计 0.3~0.4	318	5MPa, 210~270℃
ICI51-2	φ5.5×4	Cu-Zn-Al	1.22~1.47	设计 0.5~0.6	242	5~10MPa, 210~270℃
ICI51-3	φ5.5×5	Cu-Zn-Al	1.22~1.34	1.34	253	5~10MPa, 210~270℃
ICI51-7	φ5.5×5	Cu-Zn-Al-Mg	1.22~1.35			3~12MPa, 200~320℃
GL-104	φ5.1×4.8	Cu-Zn-Al-V	1.35~1.51	1.07	162	5~10MPa, 220~265℃
C79-4GL	φ6×3.5	Cu-Zn-Al	1.0~1.2	1.31	351	5~10MPa, 220~265℃
C79-5GL	φ6.6×4.1	Cu-Zn-Al	1.08~1.2	1.18	244	5~10MPa, 220~265℃

续表

催化剂 型号	公称尺寸 /mm	化学组分	堆密度 /(kg/L)	催化活性 /[kg(L·h)]	径向强度 /(N/cm)	操作条件
BASF _{S3} -85	φ5×5	Cu-Zn-Al	1.3~1.4		345	3~15MPa, 210~280℃
BASF _{S3} -86	φ5×(5,3)	Cu-Zn-Al	1.3~1.4			4.6~10MPa, 200~300℃
LMK-2R	φ4×4	Cu-Zn-Gr	~1.2		轴向1750 N/cm ²	10~30MPa, 210~350℃
MK-101	φ5.9×4.4	Cu-Zn-Al	1.15~1.34	1.36	350	2.5~10MPa, 200~310℃
CHM-1	φ7×5	Cu-Zn-Al	1.4~1.5	1.14	595	5MPa, 入210~240℃, 出240~270℃
GN6		Cu-Zn-Al				低压
M-5		Cu-Zn-B				低压
C101(M-2)	φ9×9	Zn-Gr	1.9±0.1	0.47~0.95	100N 破碎<5% 150N 破碎<20%	25~32MPa, 370~410℃
C102(WJ-1)	φ9×9	Zn-Gr	1.9±0.1	0.47~0.95	100N 破碎<5% 150N 破碎<20%	25~32MPa, 350~410℃
C(T)103-H	φ9×7 φ5×5	Cu-Al-Gr	1.6	约0.95		25~30MPa, ~350℃
57-1	φ9×7	Cu-Zn-Al				联醇
C207	φ5×4.8~5.5	Cu-Zn-Al	1.4~1.6	$\alpha_{CO} \geq 80 \times 10^{-2}$	≥140	10~15MPa, 235~285℃
C301	φ9×5~7 φ5×4.8~5.5	Cu-Zn-Al	1.4~1.6	≥1.0	≥340	20~30MPa
C301-1	φ5×4~5	Cu-Zn-Al	1.4~1.6	0.7	185	低压
C302	φ5×4.5~5.5	Cu-Zn-Al-V	1.2~1.5	>1.0	>180	3~12MPa, 210~270℃
C302-1	φ5×4.6~5	Cu-Zn-Al-V	1.2~1.5	>1.1	>200	3~12MPa, 210~270℃
C302-2	φ5×4.5~5.2	Cu-Zn-Al- 过渡金属 氧化物	1.25~1.45	1.4	≥200	3~12MPa, 210~270℃
C303	φ4.5×4.5	Cu-Zn-Gr	1.3~1.6	(10MPa, 230℃) 出口≥1.4×10 ⁻²	磨损≤8%	10MPa, 230~270℃
NC306	φ5×4~5	Cu-Zn-Al	1.5~1.6	≥1.2	≥185	3~15MPa, 210~260℃
NC501		Cu-Zn-Al-Mn				联醇
NC501-1	φ5×4~5	Cu-Zn-Al	1.5~1.6	≥1.10	≥185	低压合成
CNJ206	φ5×4.5~5	Cu-Zn-Al	1.3~1.5			低压
XNC-98	φ5×4.5~5	Cu-Zn-Al	1.3~1.5	≥1.3	≥180	4~10MPa, 200~290℃
WC-1	φ5×4.8~5.5	Cu-Zn-Al				中压联醇
WC-2	φ5×4.8~5.5	Cu-Zn-Al				中压联醇
WC-3	φ9×8~10	Cu-Zn-Al				中压联醇
CNL101	φ5×4.5	Cu-Zn-Al	1.4~1.6	(10MPa, 250℃) >1.2L粗醇 /(L·h)	>150	中压联醇
RC-207		Cu-Zn-Al				联醇
NC-208		Cu-Zn-Al过 渡金属氧化物				联醇
XMM	φ5×5	Cu-Zn-Al- 稀土氧化物	约1.4			双甲联醇

4. 催化反应的基本原理

(1) 催化反应及反应热效应 CO、CO₂ 与 H₂ 在加压和催化剂存在下反应生成甲醇和一系列副产物。其主反应为：



此外，还有生成高碳醇、烃类等少量副反应。

一氧化碳和氢生成甲醇的反应是体积缩小的强放热反应，其反应热不仅与反应温度有关，而且与反应压力有关系^[1,2]。

(2) 合成甲醇反应的化学平衡 对一氧化碳加氢合成甲醇反应的化学平衡，有学者整理出的平衡常数计算式为^[3]：

$$\lg K_p = 3.971T^{-1} - 7.492\lg T + 1.77 \times 10^{-3}T - 3.11 \times 10^{-8}T^2 + 9.218 \quad (12-3)$$

式中 K_p —— 常压下的平衡常数；

T —— 绝对温度，K。

平衡常数不仅是温度的函数，还随压力和混合气组成而变化。加压下考虑到反应气体的可压缩性，一般用逸度来代替分压^[2]。

$$K_p^* = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}^2} \times \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}}\gamma_{\text{H}_2}^2} = K_p K_\gamma \quad (12-4)$$

式中 K_p^* —— 常压下的平衡常数；

K_p —— 加压下的平衡常数^[4,5]；

K_γ —— 以逸度系数表示的平衡常数^[2]；

P_i —— 分别为 CO、H₂、CH₃OH 气体的平衡分压；

γ_i —— 分别为 CO、H₂、CH₃OH 气体的逸度系数。

(3) 合成甲醇反应动力学 合成甲醇反应是一个多相催化反应过程。G. Natta 和他的同事首先对甲醇合成动力学进行了广泛的实验室研究。

反应速度不仅与工艺条件有关，而且与催化剂有关。不同的催化剂，不同的研究者，有不同的表达式。

(二) 催化剂的生产

1. 催化剂的组成与物化性能

表 12-4、表 12-5 分别列出了我国目前部分工业用甲醇合成催化剂的主要化学组分、组成和物化性能^[6~14]。

表 12-4 工业用合成甲醇催化剂的化学组成 (质量分数)/%

催化剂	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	CrO ₃	助剂	其他杂质
57-1	48	46	5			
C207	38~42	38~43	5~6			
C301	45~60	30~25	3~6			
C301-1	~50	~25	~10			
C302	≥50	≥25	≥4		≥1	
C302-1	50~55	28~30	3~4		2~4	

续表

催化剂	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	CrO ₃	助剂	其他杂质
C302-2	≥50	≥28	~4		少量	Fe≤0.05, Na≤0.12, S≤0.06, Cl≤0.01
C303	36.3	37.1		20.3	石墨 6.3	
NC501	≥42	ZnO	Al ₂ O ₃		含 Mn	
NC306	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃			
XNC98	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃			

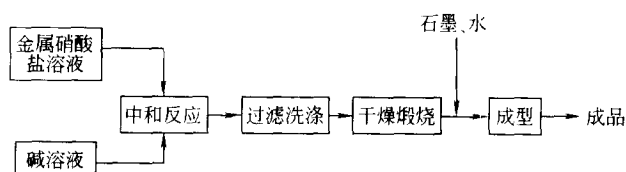
表 12-5 催化剂的主要物化性能和机械强度

催化剂	堆密度 /(kg/L)	比表面积 /(m ² /g)	总孔容积 /(cm ³ /g)	主要孔半径 /10 ⁻¹⁰ m	平均孔半径 /10 ⁻¹⁰ m	侧压强度 /(N/cm)	磨损率 /%
C207	1.4~1.6	71.2	0.17	20~50	47.5	>140	
C301	1.4~1.6	>45	0.16~0.2	50~70	68	≥340	<10
C301-1	1.4~1.6	80~100				185	<7
C302	1.2~1.5	70~95	0.18~0.22			>180	
C302-1	1.2~1.5	70~100	0.2~0.3			>200	
C302-2	1.25~1.45	80~110	0.2~0.3			>200	
C303	1.3~1.6						≤8
NC306	1.5~1.6	80~100				≥185	
XNC98	1.3~1.5	65.4	0.258			≥180	

2. 催化剂的生产

催化剂的生产方法很多,但铜系甲醇催化剂的生产基本上都是采用沉淀法。沉淀的方式有三种:①将碱液加进金属硝酸盐溶液中的酸式沉淀法;②将金属硝酸盐溶液加进碱液中的碱式沉淀法;③金属硝酸盐溶液与碱液按比例并流沉淀法。

典型的沉淀法制备工艺流程如下所示:



催化剂的生产是一项非常精细的工作,每一个动作都有可能影响到催化剂的性能。影响催化剂性能的因素很多,除了催化剂组分、组成配比、沉淀剂的选择、沉淀方式、制备条件(如沉淀温度、沉淀 pH 值、老化时间等)、干燥和煅烧温度及时间等外,还有下列因素也应引起重视:

(1) 催化剂中的杂质也会严重地影响到催化剂的选择性和活性^[13],如有较高浓度的 Fe、Co、Ni [常以铁锈、Fe(CO)₅、Ni(CO)₄形式带人]和 SiO₂等酸性氧化物存在时,有利于生成甲烷、链烷烃和石蜡,并降低活性;碱金属盐、SiO₂、铝酸钠的存在,有利于高级醇的生成;S、Cl及 Pb等重金属的存在,会降低催化剂的活性,导致永久性中毒等。因此,丹麦 Topsøe 公司要求催化剂中的 Fe 含量≤0.05×10⁻², Na 含量≤0.12×10⁻², S 含量≤0.06×10⁻², Cl 含量≤0.01×10⁻²。

(2) 盐、碱溶液的浓度要有利于浆液中离子的扩散,以使金属离子分散均匀和反应完全。因此,以稀溶液为宜,一般≤2mol/L。

(3) 加料顺序和加料速度。

(4) 搅拌速度在不同阶段要适中。

3. 工业甲醇催化剂的质量指标与检验条件^[7~13]

表 12-6、表 12-7 分别列出了部分催化剂的质量指标和活性检验条件。

表 12-6 工业催化剂的质量指标

催化剂型号	片剂尺寸 (直径·高) /mm	初 活 性			耐 热 性		径向破 碎强度/ (N·cm)	低强度 /%	磨耗 率(质 量分 数)/%
		CO转 化率 %	时空产率 (精醇) /[g/(mL·h)]	出口气甲醇 含量/%	CO转 化率 /%	时空产率 (精醇) /[g ² (mL·h)]			
C207		≥80			≥60		≥140		
C301			≥1.0			≥0.8	≥340	≤7.5 (≤160N·cm)	≤10
C301-1	φ5×4~5		0.7				185	≤5 (≤90N·cm)	≤7
C302	φ5×4.5~5		>1.0				>180		
C302-2	φ5×4.5~5.2		≥1.25				>200		
C303	φ4.5×4.5			≥2.6(3 700h ⁻¹) 1.4(7 900h ⁻¹)					≤8
NC306	φ5×4~5		≥1.20			≥0.9	≥185		
NC501-1			≥1.10			≥0.85	≥185		
XNC-98	φ5×4.5~5		≥0.9				≥180		

表 12-7 催化剂活性检验条件

项 目	C207	C301	C301-1	C302	C302-2	C303	NC306
反应器内径/mm	φ11	φ11	φ32	φ14	φ14		
催化剂装量/mL	4	4	40	4	4	6.5 (8.2g±0.4g)	4
催化剂粒度/mm	1.18~ 0.425	1.18~ 0.425	φ5×4~5	0.45~ 0.9	0.45~ 0.9	0.3~0.7	0.425~ 1.180
合成压力/MPa	10	5	5	5	5	10	5
反应温度/℃	250	230	210	250	250	227~232	230
入口空速(标态)/[L/(kg·h)]						3 700	
尾气空速/h ⁻¹	2×10 ⁴	1×10 ⁴	2×10 ⁴	1×10 ⁴	1×10 ⁴	7 900	1·10 ⁴
原料气组成(体积分数)/%							
CO	3.5~4.5	12~15	8~10	10~12	12~14	4.6	13~15
CO ₂	~1.0	3~4	8~10	3~6	5~8	3.5	3~5
H ₂	70~80	55~65	55~65	余量	余量	83.4	55~65
N ₂ +CH ₄	余量	余量	余量	8~12	9~10	8.5	余量
过热温度/℃	450	400					400
过热时间/h	5	5					5

注：催化剂的还原条件如下。

(1) C207、C301、C301-1 催化剂 常压下，用含 5% H₂ 的 H₂-N₂ 混合气升温还原，在 10h 内将反应器的温度升到 240℃，保持 2h，即还原结束。

(2) C302 系列催化剂 还原压力 0.5MPa (G)、空速约 2 000h⁻¹，最高还原温度 230℃，总升温还原时间≤34h，还原气为含 1% H₂ 的 H₂-脱硫天然气混合气，在 230℃ 后逐渐将 H₂ 浓度提至 10%，当进出口 H₂ 浓度接近时，即还原结束。

(3) C303 催化剂 常压下，用含 2% H₂ 的 H₂-N₂ 混合气在 18h 内升温到 240℃，然后提压到 0.5MPa，待温度稳定后，再升温至 260℃，恒温 6h，当床层温差 Δt<1~2℃，测量反应器出口 H₂O 汽<1 000×10⁻⁶ (用色谱分析)，即还原结束。而后降温至 230℃，将还原气切换为原料气，在 1h 内提压至 10.0MPa，稳定 18h 后，即可进行活性检验。

(三) 催化剂的应用技术

1. 催化剂的装填

由于反应器的型式和内部结构不同，因此催化剂的装填方法会有所不同，但都可以采用撒布法装填。对于管式反应器，也可以采用逐根管装填。撒布法装填快些，逐管法要确保装填质量，不“架桥”，装填时间要长。催化剂可按常规方法装填，装填过程中应注意下列几点：

(1) 催化剂装填之前要制订装填方案，反应器内不准有异物，铁锈要清扫干净。

(2) 根据催化剂的尺寸选择适当的惰性球规格，确保惰性球的质量，惰性球的装填只能装至规定高度，要装实、装均。

(3) 催化剂装塔之前，必须用筛网过筛，以除去运输中产生的少量粉尘、碎片。

(4) 筛好的催化剂要及时装入合成塔内，以防吸潮和被污染，不准在阴雨天装填。

(5) 催化剂通过柔性管采用撒布法或逐管法装填，尽可能降低催化剂的自由下落高度。有些催化剂的最大降落高度要求小于 5m， C_3O_2 系列催化剂的最大降落高度可以小于 8m，但是柔性管口与管板（或菱形分布器）的静空距离尽可能小些。催化剂装入反应管的速度要慢些，也可用木锤均匀振动，有利于装填均匀、防止“架桥”。每根反应管装填催化剂的数量应相同，管板上的催化剂应铺平。装填过程中应在合成塔底部装一台轴流风机抽气或通过菱形分布器吹入空气，既可减少合成塔内粉尘，又可避免粉尘阻塞菱形分布器的小孔。

(6) 催化剂装填完毕后，将上管板彻底清扫干净，用空气进行吹除，最好用真空清除机将管内和管板上的催化剂粉尘清除干净，然后测定每根反应管的压力降，反应管压力降的偏差应以小于 5% 为宜，以免影响气流分布。

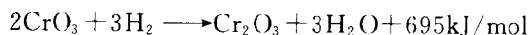
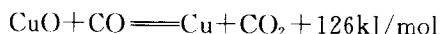
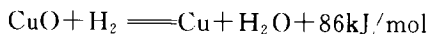
(7) 操作人员进入合成塔内装填时，必须戴好防尘面具，严禁直接踩在催化剂上，可在催化剂上铺上木板，操作人员站在木板上，防止催化剂踩碎。

(8) 装填时要防止催化剂颗粒落入合成塔周边环隙、接管、温度计套管和中心管内等。

2. 催化剂的升温还原

铜系催化剂一般是以氧化物的形式供货，铜是活性组分， CuO 无活性，还原后才具有活性。催化剂还原的好坏，直接影响到催化剂的催化活性、选择性、产品质量、消耗指标和催化剂寿命。因此，选用正确的还原方法，严格控制还原条件和还原速度是决定催化剂性能好坏的关键之一。

还原气中含有 H_2 或 $H_2 + CO$ ，催化剂中含有 CrO_3 的情况下，还原过程的主要反应为：



从上述反应可以看出，还原过程中的反应均是强放热反应。在联醇工艺中，采用精炼气还原时，当 CuO 还原到一定程度，在催化剂表面上还有合成甲醇的反应，其也是一个强放热反应。若不能严格控制还原反应速度，不能迅速将反应热移走，就有可能使催化剂局部过热或烧坏。

为了控制铜系催化剂还原反应的速度，使还原过程升温平稳、出水均匀，就必须选择一种合理的还原方法。不同的铜系催化剂，由于其组成、制备工艺、使用范围不同，还原方法和升温还原程序也会有所不同，因此，每次新装催化剂都必须制订严密的升温还原方案。

在还原过程中应特别注意下列几点要求。

(1) 用 N_2 气升温, 以含 1% H_2 的 H_2-N_2 混合气作为还原气, 可以用合成气代替 H_2 , 也可以用天然气代替 N_2 气^[16]。

(2) 还原气的质量

O_2 含量 (体积分数): $<0.1\%$

S 含量 (体积分数): $<0.1 \times 10^{-6}$

Cl 含量 (体积分数): $<0.01 \times 10^{-6}$

NH_3 含量 (体积分数): $<50 \times 10^{-6}$

CO 含量 (体积分数): $<0.2\%$

CO_2 含量 (体积分数): $<5\%$

循环气中 CO_2 含量 (体积分数): $<10\%$

不饱和烃和油雾极微量, 无重金属等

(3) 还原条件: 还原压力 $\leq 0.5 MPa$; 空速 $> 1000 h^{-1}$, 最好 $\geq 2000 h^{-1}$, 加大空速有利于还原反应更迅速和更稳定地进行。

还原温度 (催化剂床层温度):

室温 $\sim 120^\circ C$	升温	N_2 气
120 $\sim 160^\circ C$	还原初期	含 1% H_2 的 H_2-N_2
160 $\sim 175^\circ C$	还原主期	含 1% H_2 的 H_2-N_2
175 $\sim 230^\circ C$	还原后期	含 1% H_2 的 H_2-N_2
230 $^\circ C$	还原末期	2% $\sim 10\%$ 的 H_2-N_2

(4) 还原过程中要求升温平稳、补氢稳、还原主期出水均匀。精心操作, 及时记录排出的还原水量。做到提温不提氢, 提氢不提温。

(5) 以 H_2 的消耗量、还原生成的水量和催化剂床层温度来判断和控制还原速度。由于各种型号的催化剂制备工艺不同, 为了获得催化剂的最大活性, 还原控制也有所不同, 因此, 详细的还原程序见各种催化剂的使用说明书。

(6) 还原终点的判断: 当连续分析进出塔气中 H_2 的含量相等, 排出的还原水与计算应该排出的还原水量相近而不再生成水催化剂床层温度均衡时, 就可确认催化剂还原结束, 则为催化剂的还原终点。

3. 催化剂的开车

(1) 新催化剂的开车 新催化剂还原结束后, 将催化剂床层温度降到 $210 \sim 220^\circ C$, 则可导入合成气进行开车。有的采用氮氢气升压至 $3 MPa$ 左右, 再导入合成气开车。有些资料报道, 催化剂床层温度低于 $210^\circ C$ 导入合成气, 将显著增加石蜡的生成, 而降低催化剂活性, 影响操作。

由于合成甲醇反应是强放热反应, 导气升压将使床层温度快速上升, 因此, 导气要慢, 控制升压速度在 $0.5 \sim 1 MPa/h$, 也可采用分段提压, 严防床层升温过快而烧坏催化剂。

升压、升温过程中要启动循环机, 维持较高的循环速度, 并严防气体夹带液体或可被冷凝的蒸汽或催化剂的有害毒物进入床层。

(2) 旧催化剂的开车 当还原好的催化剂 (在纯 N_2 或 H_2 保护下) 处于冷态或低于 $210^\circ C$ 时, 可导入 N_2 气进行循环升温, 当床层温度达到 $210^\circ C$ 以上时, 再导入合成气开车。

旧催化剂的开车与新催化剂的开车程序相同, 但升压速度和升温速度可适当快些, 仍要

密切注意床层温度的变化，升压、升温要稳，严防过快而影响催化剂的活性甚至烧坏催化剂。

由于新催化剂还原结束后，活性很高，活性波动大，因此，需要经过一个较缓和的运行阶段，即导气后维持一段轻负荷生产阶段。

4. 催化剂的正常操作

(1) 操作条件对合成反应的影响

① 合成压力的影响 在一定的压力范围内，甲醇的合成率与合成压力成正比例增加，一般压力增加 10%，甲醇产率也将增加 10%。但当压力提高到 8MPa 以上时，甲醇产率随压力提高的比率就逐渐降低。

② 反应温度的影响 合成甲醇反应是一个强放热的可逆反应，因此，温度的控制极为重要。若反应未达到平衡，一般床层温度提高 1℃，甲醇产率大约增加 3%，但是不同的催化剂，在不同温度段，其增加比率不一样。C302-2 催化剂在 220~260℃ 范围内的催化活性基本上符合上述规律。表 12-8 列出 C302-2 型催化剂在不同温度下的活性。

表 12-8 C302-2 型催化剂在不同温度下的活性^[23]

反应温度/℃	210	230	250	270	试验条件
时空收率 g/(mL·h)	0.24	0.952	1.40	1.33	催化剂粒度 0.45~0.9mm, 装置 4mL, 空速 $1 \times 10^4 \text{h}^{-1}$, 反应压力 5MPa, 入塔气 CO 含量约 13%
g/(g·h)	0.188	0.755	1.11	1.05	

③ 空速的影响 空速的变化主要是循环量的变化。在较低的空速下，甲醇产率随空速的增加而成比例增加，但空速大到某一值时，甲醇产率的增加极小，甚至导致降低。在实际生产中，一般选用 $6\ 000 \sim 20\ 000 \text{h}^{-1}$ 。

④ 合成气组成的影响 合成甲醇反应中氢与 CO 的理论分子比为 2:1，但反应气体受催化剂表面吸附的影响，CO 在催化剂表面上的吸附速率远大于 H₂，存在吸附竞争，因此，要求反应气体中的 H₂ 含量要大于理论量，以提高反应速度，增加甲醇产率，一般入塔气中的 H/C 比大于 4。特别是，在入塔气中 CO+CO₂ 浓度较低时，CO+CO₂ 浓度的改变对合成甲醇产率影响较大。

合成气中惰性含量增加，会使 CO 和 H₂ 的分压降低，对化学平衡不利，将会影响合成反应速度和甲醇产率。在实际生产中，入塔气中惰性气含量宜控制在 8%~15%。

(2) 正常运行操作 合成甲醇催化剂的使用过程，一般采用变条件操作。新催化剂的开车运行可分为初期、中期、后期三个阶段控制。初期即轻负荷生产阶段，在此期间，以较低合成压力、低温、低 CO 含量、高惰性气含量运行，使催化剂稳定化。轻负荷生产阶段可以运行 2~3 天至 1~3 个月，依甲醇市场销售情况、设备运行状况和催化剂种类来确定运行时间的长短。中期是生产甲醇的主要阶段，运行时间长达 1~2 年以上。后期生产阶段运行时间较短，在此期间，应将各操作参数提高到最大值，直到更换催化剂。

正常操作条件的具体数值要依催化剂的种类和合成工艺而定，但在正常操作过程中都必须注意以下几点：

① 为了维持满负荷生产，在调整的诸因素中，首先要调整的是合成压力、空速和组成，其后才是温度，要分段交替进行调整。

② 在甲醇合成过程中，各个阶段应严格控制工艺操作条件，严禁催化剂床层温度急剧

变化。操作温度大幅度波动会造成催化剂局部过热，长期高温操作会加速催化剂晶粒增长，从而加速催化剂“衰老”。

③ 高压、高温及床层温度低于 210℃ 操作，会加速副反应的进行，主要的副产物有高级烷烃和高级醇。

④ 中毒是催化剂失活的主要原因。因此，应严格控制新鲜原料气中的有害毒物含量，严防设备检修、清洗时带入毒物。对新鲜原料气中的毒物含量要求：总 S < 0.1 × 10⁻⁶，Cl < 0.01 × 10⁻⁶，O₂ < 0.1%，不饱和烃和油雾极微量，不含重金属等。

5. 催化剂的停车

国外的经验和国内的试验都表明，使用的催化剂停车后封存于合成气气氛中，对催化剂的活性有明显影响。当催化剂封存于合成气气氛中 3 天再开车时，催化剂的活性相当于使用了三个月。因此，应重视停车操作，严防含 CO、CO₂ 的气体封存催化剂。

(1) 预计停车时间在 12h 内的短期停车。短期停车程序：维持合成压力和反应温度，停转化气压缩机，切断合成原料气，继续开循环压缩机直至合成环路中 CO + CO₂ 含量 < 0.2%，可以降低循环气流量，保持催化剂床层温度在 210℃ 以上，处于等待开车状态。

(2) 预计停车时间超过 24h 的停车，可按正常停车程序进行。正常停车程序：维持合成压力和反应温度，停转化气压缩机，切断合成原料气，继续开循环压缩机直至合成环路中的 CO + CO₂ 含量 < 0.2%，以 < 1.0MPa/h 的速度降压至 0.5MPa，以小于 50℃/h 的速度降温至 100℃，然后停循环压缩机。催化剂在剩余的惰性气体和 H₂ 气或导入纯 N₂ 气封存，保持系统压力为正压。

(3) 计划长期停车按正常停车程序进行。

(4) 预计停车时间在 12~24h 之间的停车，需根据造成停车的原因来确定采取短期停车或正常停车。

(5) 事故停车 当发生燃烧、爆炸、大量反应气泄漏；主要工艺设备、管道破裂；有害杂质超标较多，在半小时内不能恢复的；停电、停水、停蒸汽等，均做紧急停车处理。应迅速切断新鲜合成气和其他引起事故的事故源，再根据发生的事故采取短期停车或正常停车。凡因前工段停车在 8h 之内可以恢复生产的，按短期停车处理。

二、低碳混合醇合成催化剂

(一) 前言

在世界能源结构中煤炭所占比例远高于石油，未来“以煤代油”是必然趋势。从合成气直接合成低碳混合醇是碳一化学重要的研究课题之一。低碳混合醇通常指从甲醇到己醇的混合物，简称低碳醇。它主要作为汽油渗和剂或汽油代用燃料，分离为单独醇类后也可作化工原料。从 20 世纪 70 年代两次石油危机以来，成为十分活跃的研究领域。目前，国外主要合成技术路线有四条：意大利 Snam 和丹麦 Topsøe 公司开发的 MAS 工艺；法国石油研究所与日本进行中试研究的 IFP 工艺；美国道化学公司和联碳公司合作开发的 Sygmol 工艺；德国 Lurgi 公司开发的 Octamix 工艺。我国对这四种催化剂体系和工艺都进行了研究和开发。

(二) 催化剂及合成工艺

1. 合成反应^[17]

合成气合成低碳醇所涉及的反应颇为复杂，主要包括费-托合成反应、甲醇合成反应、低碳醇合成反应和水煤气变换反应。这些反应进行的方向和程度及其产物组成取决于催化剂

体系和相应的工艺条件。

2. 典型催化剂和工艺^[18]

目前国内外合成低碳醇的催化剂体系和工艺汇总于表 12-9。

表 12-9 合成低碳醇催化剂和工艺

项	工 艺	MAS		IFP		Sygmol		Octamix	
	催化剂	Zn-Cr-K		Cu-Co-M-K		MoS ₂ -M-K		Cu-Zn-Al-K	
目	研究单位	意大利 Snam 公司	山西 煤化所	法国 IFP 工艺	山西 煤化所	美国 Dow 公司	北京大学 物化所	德国 Lurgi 公司	清华 大学
操作 条件	空速/h ⁻¹	3 000~ 15 000	4 000	4 000	4 500	5 000~ 7 000	5 000	2 000~ 4 000	4 000
	温度/°C	350~420	400	290	290	290~310	240~350	270~300	290
	压力/MPa	12~16	14	6	8	10	6.2	7~10	5
	H ₂ /CO(摩尔比)	0.5~3	2.3	2~2.5	2.6	1.1~1.2	1.4~2.0	1~1.2	1~1.3
液体 产物 组成 (质量 分数) /%	甲醇	70	75	41	49.4	40	38	59.7	83.6
	乙醇	2		30	33.3	37	41	7.4	
	丙醇	3		9	10.8	14	12	3.7	16.4
	丁醇	13	异丁醇 12~15	6	4.1	5	4	8.2	
	C ₂ ⁺ 醇	10		8	1.6	2	3.5	10.4	
试验 结果	(C ₂ ⁺ 醇/总醇)/%	22~30		30~60		30~70		30~50	15~27
	粗醇含水/%	20		5~35		0.4		0.3	0.33
	CO成醇选择性/%	90	95	65~76	76	85	80		95
	CO转化率/%	17		21~24	27	20~25	10		
	产率/[ml/(ml·h)]	0.25~0.3	0.21~0.25	0.2	0.2	0.32~0.56			0.3~0.6
开发现状	已工业化, 15 000t/a	模试	中试, 7 000 桶/a	模试	中试, 1t/d	小试	模试	小试	
催化剂考察时间/h	6 000	1 000	4 个月	1 010	6 500			200	

四种工艺中, MAS 工艺最成熟并已工业化, 其次是 IFP 工艺。Sygmol 催化剂耐硫, 而且该工艺与 IFP 工艺的产物中 C₂⁺醇含量高, 化工利用前景好。Octamix 工艺采用低压法铜系催化剂, 是对 MAS 工艺的改进, 而且产物水含量低。此外, 日本新燃料油发展研究联合组织采用 Ni-Zn-K 催化剂, 在 326°C 和 6MPa 下合成低碳醇, 其醇中乙醇含量达 40%。在国内就技术成熟作比较, Octamix 法要成熟得多, 如南化公司研究院已进行工业侧流试验, 西南化工研究院进行了产品的分子筛脱水模试, 其产品进行了渗烧试验。其合成工艺与 Lurgi 法甲醇工艺及反应器相似。经济分析表明, 低碳醇尚缺乏竞争力。

3. 催化剂制备

北京大学物化所将 MoO₃ 和锐钛矿直接加热混合得到母体, 再硫化、还原得到 MoS₂/TiO₂, 再加入一定量无水 K₂CO₃ 制得 MoS₂-M-K 催化剂。对于其他三种类型催化剂采用共沉淀法, 如 Cu-Co 型催化剂采用 Na₂CO₃ 作沉淀剂与铜、钴(或根据需要加其他元素)的硝酸盐溶液并流共沉淀, 生成碱式碳酸盐, 在 350°C 焙烧即成。按需要浸渍碱金属盐。

(三) 研究进展

山西煤化所^[19]进行了超临界条件下由合成气合成低碳醇 Cu-Co 催化剂, 以正庚烷为超临界介质, 结果表明超临界反应 CO 转化率比气相法增加, 而选择性比气相低, 但对醇的链

增长影响不大。在合成甲醇-异丁醇时，采用 Cu-Zn-Cr、Zn-Cr 为催化剂以正 C₁₁₋₁₃ 烷烃为超临界介质，研究表明反应产物与气相反应有明显变化，甲醇含量减少，乙醇、正丙醇和异丁醇都有不同程度增加。超临界流体的存在对合成醇链增长有影响，在不同催化剂上的产物分布有差异^[29]。

第二节 甲醇氧化制甲醛催化剂

一、沿革^[21,22]

世界甲醛消费量 1996 年为 20 550kt (折 37% 计)。我国 1999 年生产能力达 1 800kt，1999 产量为 1 100kt^[29]。甲醇氧化制甲醛工业催化剂有：①银催化剂（简称银法），根据结构形式不同又分为电解银和浮石银两种；②铁钼氧化物催化剂（简称铁钼法）。1984 年以后，国外新增甲醛总能力中，70% 采用铁钼法。

1868 年霍夫曼在赤热的铂坩埚上使甲醇与空气接触制出甲醛。1886~1889 年，德国首先实现甲醇氧化制甲醛的工业化生产，采用铜催化剂。1910 年，O. 伯兰克发明了银催化剂，1925 年后开始大规模工业生产。具有代表性的银法工艺有 BASF、CdF Chimie、Dug-ussa、ICI 和 Monsanto 等。1933 年，发表了阿德金斯等申请的铁钼氧化物催化剂专利。1952 年，铁钼氧化物催化剂成功地用于甲醇氧化制甲醛的工业生产。1970 年后，瑞典 Per-stop、美国 Lummus 和 Reichhold、法国 CdF Chimie-IFP、日本 Nissui-Topsoe 等都开发了生产高浓度甲醛工艺；日本在 1984 年实现了甲缩醛氧化制高浓度甲醛工业化。它们均采用铁钼氧化物催化剂。三种催化剂的技术指标见表 12-10。

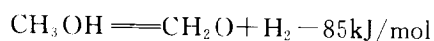
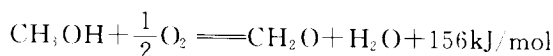
表 12-10 三种催化剂的技术指标

比较指标	浮石银	电解银	铁钼氧化物
甲醇转化率/%	82~87	92~96	97~98
甲醛产率/%	74~80	82~90	88~92
甲醇单耗(以 37% 甲醛计)(kg/t)	490~530	440~480	420~440
产品中甲醛含量/%	37	37~55	37~50
产品中甲醇含量/%	5~8	1~4	0.5~1.5
产品中甲酸含量/10 ⁻⁶	100~200	100~200	200~300
反应温度/℃	640~740	580~680	280~350
催化剂寿命/月	≥8	3~6	12~18

二、反应过程

1. 银法^[22,24]

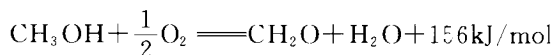
银法是在甲醇-空气的爆炸上限以外操作，甲醇过量。在银催化剂存在下，甲醇在常压和 580~740℃ 下进行氧化和脱氢两个主反应，约有 50%~60% 的甲醛是由氧化反应生成的，其余的甲醛是由脱氢反应生成的。反应式如下：



副反应生成物有 CO、CO₂、HCOOH 和 HCOOCH₃ 等。

2. 铁钼法

铁钼法是在甲醇-空气爆炸下限以下操作，空气过量。在常压和 280~350℃ 下进行，反应温度低，副反应少，甲醛选择性高；同时，在反应过程不加水蒸气，故甲醛浓度高。反应式为：



副反应主要生成 CO 和二甲醚及少量 CO₂ 和 HCOOH。

三、银催化剂

(一) 电解银催化剂

1. 电解银催化剂的规格和特点

(1) 催化剂规格^[25]

外观：银白色，有光泽；粒度为 0.56~3mm

银含量：99.99%

铁含量： $\leq 3 \times 10^{-6}$

硫含量： $\leq 3 \times 10^{-6}$

钙、镁含量总和应 $\leq 10^{-6}$

氯为痕迹量

(2) 特点 电解银催化剂比浮石银催化剂的甲醇转化率和甲醛收率要高，消耗低，催化剂制备工艺简单。但催化剂使用寿命短，容易中毒，要求原料预先净化，保证原料有较高的纯度，制备催化剂时电耗大。

2. 催化剂制备

该催化剂是以纯银板作阳极和阴极，以硝酸银为电解液，其中含有 5% 的 AgNO₃ 和 0.14% HNO₃，控制 pH 值在 2。一次电解电流密度控制在 700A/m²，电解液的温度一般控制在 58℃ 以下；二次电解电流密度控制在 1400A/m²，电解液温度控制在 50~58℃，在阴极析出银粒。银粒经洗涤、干燥、造粒及活化后，制得电解银催化剂。国内用过发泡银催化剂。它的制备方法是按银粉：发泡剂=1：0.07 比例，将 80~100 目银粉与发泡剂碳酸氢氨一起研磨后挤压为 $\phi 5.5\text{mm} \times 1.5 \sim 2\text{mm}$ 催化剂，在氢气保护下于 650~720℃ 下活化 30min，然后冷到 100℃ 以下包装备用。这种催化剂机械强度高，热稳定性好，但甲醇单耗较高。

3. 电解银催化剂再生

电解银催化剂在使用过程中，由于原料气夹带外来物质的污染，造成甲醇转化率下降，副反应增加，甲醇消耗增加。这时需要对催化剂进行再生。再生时，对表面层催化剂进行电解再生处理。表面层下面的催化剂经破碎后，放在浓度为 5% 的草酸水溶液中浸泡 5~6h，除去表面的铁等杂质，然后水洗、干燥，再在 650℃ 下焙烧 1~2h，除去游离的碳粒。

4. 工业使用技术要点

(1) 催化剂铺装^[26] 电解银催化剂在氧化反应器内铺装厚度为 10~30mm。国产电解银催化剂铺装时有些厂家按不同目数，先粗后细，分层铺装。进口电解银催化剂全部为统一规格，粒度在 18~20 目，其特点是热稳定性好，抗毒能力强，阻力小，催化剂用

量少。

(2) 使用温度 甲醇氧化反应是一个强放热反应。按不同粒度分层铺装电解银催化剂，操作温度在 600~650℃，进口电解银催化剂可在 600~700℃之间调整。温度控制不当会增加副反应。

(3) 原料气配比 甲醇：空气：水=1：(1.7~2.1)：(1.0~1.4)(摩尔比)。

(4) 原料混合气净化 原料混合气中含有挥发性硫化物和氯化物会使银催化剂中毒；含有羰基铁在反应温度下遇到催化剂会分解成氧化铁覆盖在催化剂表面上而破坏其活性；含有尘埃等矿物质也会使银催化剂失活。因此，原料混合气可通过碱洗、水洗及过滤等进行净化。

(二) 浮石银催化剂

浮石银催化剂是利用具有一定强度的多孔浮石为金属银的载体，采用浸渍法制备。其优点是寿命较长，易于再生；抗毒能力强，对工艺要求不是十分苛刻；生产能力大，相对投资小。缺点是催化剂活性低，选择性差，甲醇单耗高。

1. 浮石银催化剂的规格

外形：银灰色有金属光泽的颗粒；粒度有 $\phi 3\sim 4\text{mm}$ 和 $\phi 4\sim 5\text{mm}$ 两种

视密度：0.5~0.6g/cm³

银含量：35%~42%

铁含量：<0.03%

2. 催化剂制备

选用一定粒径的银灰色浮石，经水洗、酸洗、除去浮石中铁和酸后，烘干、在 400℃下焙烧 2h。再按浮石：硝酸银：水=1：(1.25~1.3)：(2~3)(质量比)配比，在温度 60~70℃下进行浸泡，搅拌加热、蒸干水分。然后将其焙烧，焙烧程序为：400~500℃，保持 4~5h；500℃，保持温度 1h；600℃，保持 1h；700℃，保持 4~5h；730℃，保持 2h。冷却后即成为浮石银催化剂。

3. 催化剂再生

将失活催化剂用 5%的草酸溶液浸泡 1 天，除去浮石银中铁质，再用蒸馏水洗至 pH=6~7，然后加热到 400℃，恒温 4h，冷却后装袋备用。

4. 工业使用技术要点

(1) 催化剂的铺装 氧化反应器内浮石银催化剂厚度为 60~100mm。铺装时，按照“粒度下大上小，下旧上新”的原则，铺装均匀，压平压实。

(2) 使用温度 一般控制在 700℃左右。反应温度过高，会引起催化剂物化结构改变，还会造成载于浮石上的银发生熔融现象，使催化剂失活。温度过低，反应不完全，转化率低。

(3) 原料气配比 甲醇：空气：水=1：(1.4~1.8)：(0.5~0.9)(摩尔比)。

四、铁钼氧化物催化剂

铁钼催化剂是将水溶性钼盐和铁盐按一定比例在适当条件下共沉淀，经过滤、洗涤、烘干、煅烧和成型而制得。工业催化剂有：瑞典 Perstorp 公司的 KH-26、KH44，丹麦 Hal-dor Topsoe 公司的 FK-2 及西南化工研究设计院生产的 XNQ-01 型铁钼催化剂等。

1. 技术性能及特点

(1) 技术性能 铁钼催化剂的技术性能列于表 12-11。

表 12-11 技术性能

催化剂型号		KH-26	KH-44	FK 2	XNQ-01
外观		草绿色	草绿色	浅黄色	浅黄绿色
颗粒尺寸(外径×内径×高) mm		5×2.5×2.6	5×2.5×44	4.5×1.7×4 或 5.6×3×5	5×2.5×3.5
堆密度/(kg/L)		0.75	0.73	0.82	0.90
抗压碎力 ^① /(N/cm ²)		≥750	≥600	400~700	450~650
化学组成 (质量分数)/%	MoO ₃	79~82	79~82	80~81	≥80
	Fe ₂ O ₃	18~21	18~21	14~15	≥15
	Cr ₂ O ₃			4~5	

① 实测值。

(2) 特点 铁钼催化剂活性好, 甲醛收率高, 甲醇消耗低。产品中甲醇含量低, 甲醛浓度可达 40%~62%。反应热由导热油移出, 并产生蒸汽自给有余。但铁钼法设备庞大, 流程复杂, 投资比同生产能力的银法要高 40% 以上。

2. 催化剂制备^[27]

铁钼催化剂制备过程为: 将钼酸铵水溶液、硝酸铁(或氯化铁)溶液(原料的 Mo/Fe 比为 2.0~3.0) 在 20~80℃ 下进行共沉淀反应; 反应物经老化 1~4h 后, 过滤并用 50~70℃ 的热水进行洗涤, 除去铵盐。将湿滤饼进行干燥, 在 4h 内将温度从室温升至 120℃, 并恒温 12h 后, 再将温度升至 230℃ 并恒温 8h。然后, 再将干燥好的沉淀物料进行煅烧, 控制在 1~3h 的时间内将温度从 230℃ 升至 420℃, 在 420℃ 进行煅烧 2~4h。煅烧好的物料经粉碎后与黏结剂、脱模剂在混料机中进行混料; 混料均匀后, 压制成环状或圆柱形或其他形状的催化剂。

3. 铁钼催化剂工业使用要求

(1) 催化剂装填 工业反应器有几千根 $\phi 25\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的反应管组成, 因此要将催化剂装匀, 就有严格的操作程序和专用工具。在反应管下半部装小环或短环或同一尺寸催化剂; 上半部将大环或高环或同一尺寸催化剂与大小相同的瓷环按 60:40 的体积比混合均匀后, 装入反应管内。催化剂装填完后, 用空气吹除粉尘, 再测量各管的阻力, 确认装填是否均匀, 要求各管之间相差在 $\pm 5\%$ 以内。

(2) 正常操作条件 催化剂使用温度控制在 380℃ 以下, 导热油油温在 260~275℃; 反应管的气体线速度为 0.5~2.0m/s; 进反应器的温和气中甲醇浓度(体积分数)为 6%~10%, 其氧气浓度必须保证比甲醇浓度至少高 0.5%, 以防止催化剂被还原; 不允许液相甲醇进入催化剂层, 以免损坏催化剂。停车时, 必须保持风机运转时, 切断甲醇。

(3) 催化剂再生 由于铁钼催化剂正常使用寿命在 12~18 个月, 造成催化剂不能使用的主要原因是催化剂粉化, 使系统阻力增大, 而无法正常工作所致, 催化剂一般不再生。废催化剂可回收作为制备新催化剂的原料。

五、其他催化剂

甲醇氧化制甲醛催化剂中, 国内外均进行负载型催化剂的研究与开发。重庆合成化工厂开发的 EH-1 型负载型银催化剂, 用高硅铝材料制成一种多孔载体代替浮石制备的催化剂, 活性比浮石银催化剂好。在研究中的还有用陶瓷载银的载体催化剂、Ag/硅铝^[28]、Ag-Y、Ag-X 和 Ag-P 等负载型银催化剂。在铁钼催化剂中有压制成异型催化剂^[29]、由催化剂薄片压制成规整柱状催化剂和 Fe-Mo/SiO₂ 负载型催化剂, 以及在铁钼催化剂中引入其他金属元

素代替钼或铁等研究^[30]。对于铁钼催化剂，关键就是研究如何提高其几何表面积和强度。

第三节 羰基合成催化剂

一、概述^[31,40]

羰基化反应，就是将 CO 单独或者与其他化合物一道引入特定衍生物中的反应。最重要的“羰基合成”通常包括两类反应：一为烯烃与合成气（ H_2/CO ）催化加成制醛的反应（Oxo Synthese），这类反应更确切的定义应为“氢甲酰化”反应；二为称作雷普（Reppé）的另一大类的反应，W. Reppé 在 20 世纪 30 年代末 40 年代初发现Ⅷ族金属的羰基配合物能够催化炔、烯或醇作为反应物的羰基化反应。此外还有一类在氧存在下的羰基化反应，称为氧化羰基化反应。

二、氢甲酰化反应催化剂^[31]

在烯烃羰基化反应中，最重要的是 Oxo 过程，因为由此产生的醛和醇，在合成化学工业中具有重要地位。羰基合成醛和醇的年生产能力，全世界已达 600 万吨以上，中国由 Oxo 过程每年生产的醛和醇的能力亦已超过 30 万吨。有关氢甲酰化反应及其催化剂在络化催化一章中已有详细论述。此处仅就碳化学催化剂略加叙述。

自从 1938 年，德国鲁尔化学（Ruhrchime）公司的 O. Roelen 发现羰基钴可以催化烯烃氢甲酰化反应以来，为了提高催化活性和选择性，缓和操作条件，催化剂的研究和开发从钴基催化剂到铑基催化剂，经历了以下几个发展阶段。

1. 羰基钴 $[Co_2(CO)_8]$ 催化剂

$Co_2(CO)_8$ 催化剂的第一次工业应用是在 20 世纪 40 年代后期，迄今仍保留约 80% 的丁辛醇生产能力。典型的温度范围 $110\sim 180^\circ C$ ，合成气压力范围 $20\sim 35 MPa$ 。Oxo 过程羰基钴的制备^[32]，通常开始输入反应器的是钴盐（如碳酸钴、醋酸钴、环烷酸钴）或是金属钴，也可以先制成 $Co_2(CO)_8$ ，不管加入什么钴，在氢甲酰化反应条件下均被转化为真实的催化剂母体 $[CoH(CO)_4]$ 。

使用羰基钴 $[Co_2(CO)_8]$ 催化剂的 Oxo 过程，最主要的缺点是反应温度和压力高，能耗大；正构体是所需的目的产物，但正/异比的最好结果为 $3\sim 4:1$ 。

2. 叔膦改性的羰基钴催化剂

20 世纪 60 年代初期，Slaugh 和 Mullineaux^[33,34] 发现用叔膦配体改性的羰基钴催化剂，其稳定性可以不依赖于高的 CO 分压，而且在催化烯烃氢甲酰化反应中正构醇的选择性正/异比可达 $8:1$ 以上。1966 年首先由 Shell 公司在美国休斯敦建厂投产，实际用的叔膦配体是由高浮点长链烷烃制成的，商用代号为 RM-17^[35]。典型反应条件为：温度 $160\sim 200^\circ C$ ，合成气压力 $5\sim 10 MPa$ ，醇是主产物（约 80%），正/异比一般大于 $8:1$ 。

改性的钴催化剂与未改性的对应物相比，其优点是反应条件温和，在温度 $180^\circ C$ 、压力 $8.0 MPa$ 下运转，一步得到醇。其缺点是催化活性较低，部分烯烃被氢化为价值较低的烷烃。

3. 可溶性铑膦配体催化剂

铑基催化剂用于烯烃氢甲酰化反应在 20 世纪 50 年代中期发现，虽然羰基铑催化剂的活性是钴的 $10^2\sim 10^4$ 倍，但其选择性低，故未工业化。叔膦改性的羰基铑催化剂通常以 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 为催化剂配体^[36]，由 Union Carbide Corp, Davy International Ltd. 和 Jonson

Matthey 联合于 1975 年实现工业化。

可溶性铑膦配体催化剂的优点是活性和单程转化率高，省去母液循环，反应条件比叔膦改性的羰基钴催化剂更温和，温度 100℃，压力 2.0MPa，降低了投资和操作费用。缺点为铑催化剂成本高，回收和再生难度大，原料气纯度要求高。

4. 水溶性两相铑膦配体催化剂

1974 年，Emile G. Kuntz^[37] 改进了三苯基膦的磺化合成方法，合成了水溶性很好的 $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$ （简称 TPPTS）。用 TPPTS 代替三苯基膦制成的催化剂 $RhH(CO)(TPPTS)_3$ ，对烯烃氢甲酰化反应具有良好的催化活性和选择性。该法于 1983 年由法国 Rhone-Poulenc 和德国 Ruhrchemie 公司合作开发成功，并于 1984 年在德国 Oberhanson 建成 100kt/a 的工业装置^[38]。

与均相催化剂相比，该法的优点是：用水作溶剂，既安全又便宜；反应完成后静置分层，将产物与催化剂分离，无需加热，节约了能源，减少了铑的损害；选择性提高，降低原材料消耗。

现将四种催化体系的操作条件及反应性能综合如表 12-12 所示^[39]。

表 12-12 不同 Oxo 过程的操作条件及性能

催化反应条件	催 化 剂			
	$CoH(CO)_4$	$CoH(CO)_3(RM-17)$	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	$RhH(CO)(TPPTS)_3$
工业化时间	1946	1964	1976	1984
T/℃	110~180	160~200	85~115	50~130
P(总压)/MPa	20~35	5~10	1.5~2.0	1~10
活性金属浓度(M/C ⁺)/%	0.1~1.0	0.5~1.0	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	约 10^{-3}
正/异	80/20	88/12	92/8	95/5
醛含量/%	80	10	96	96
醇含量/%	10	80	-	1.8
烷含量/%	1	5	2	0.6
其他物质/%	9	5	2	1

三、炔烃羰基化催化剂^[40]

乙炔水溶液在 150℃、3MPa、催化剂 $Ni(CO)_4$ 存在下与 CO 反应生成丙烯酸，其选择性约 90%，在醇存在时则生成丙烯酸酯，其选择性为 85%。优先考虑选择的催化剂是基于金属镍的，虽然其他的第Ⅷ族金属配合物 [如 $Fe(CO)_5$] 也催化这些反应。

生产丙烯酸的主要方法是催化的 BASF 工艺（在德国，工厂生产能力为 13 万吨/年）和半催化的 Rohm-Hass 工艺（在美国 Deer Park 工厂，生产能力为 18 万吨/年）。在 BASF 工艺中，催化剂系统由 $NiBr_2$ 和 CuI 构成，由于催化剂用量非常少而不再回收。在 Rohm-Hass 工艺过程中，乙炔、水和催化剂 $Ni(CO)_4$ 按化学计量相互作用，加入乙炔、水和 CO 使催化反应开始进行，仅 65%~85% 的气态 CO 用于丙烯酸的合成，其余的来自 $Ni(CO)_4$ 。添加三苯基膦烷基化合物、三苯基膦、乙酰丙酮等配体能提高丙烯酸的选择性，但乙炔的转化率则有所下降。

四、烯烃的羰基化催化剂^[40]

烯烃羰基化的催化剂主要基于钴、铑、铁、钌、钯等金属，中间物是由于配位体的迁移而形成的酰基-金属物种。可以想象反应产物是通过亲核试剂 (H_2O 、 HOR 、 H_2NR 等) 对酰基-金属物种的羰基碳原子的进攻而形成的，同时再生出金属氢化物物种。

对大规模的工业生产，主要的 Reppe 型烯烃羰基化过程是为了从乙烯生产丙酸。如 BASF 工艺（有 3 万吨/年的工厂），反应是在 24MPa、280℃、Ni(CO)₄ 催化剂存在下进行的。在 Monsanto 公司有一用铑为催化剂的过程在生产运行中，其操作条件较为缓和。

五、甲醇羰基化制醋酸催化剂

甲醇羰基化制醋酸分为高压法和低压法。1960 年 BASF 公司开发成功甲醇高压羰基化生产醋酸的工业化方法，20 世纪 70 年代美国 Monsanto 公司开发成功低压羰基合成醋酸的工业化技术。由于低压羰基化制醋酸技术经济先进，从 70 年代中期起新建的大厂基本采用 Monsanto 公司的甲醇低压羰基化技术，目前采用此法生产醋酸的能力已占醋酸总生产能力的 64%。随着研究的进行，甲醇羰基化制醋酸的工艺和催化剂得到不断的改进和发展，各种催化剂体系不断出现，但现在还没有另一种催化剂体系能超过铑系催化剂的性能，见表 12-13。

表 12-13 甲醇羰基化制醋酸催化剂体系的性能比较

催化体系	反应体系	催化剂	反应温度/℃	反应压力/MPa	醋酸收率/%	催化剂特点
Co 系	均相	Co-CH ₃ I	200~250	50.0~70.0	87	高压法
Rh 系	均相	Rh-CH ₃ I	150~220	0.1~3.0	99	低压法
Ir 系	均相	Ir-CH ₃ I	150~200	1.0~7.0	99	活性与 Rh 相当
Ni 系	均相	Ni-CH ₃ I	150~300	3.0~30.0	50~95	

1. BASF 高压法羰基钴催化剂^[40]

BASF 公司的 W. Reppe 在 1941 年发表第Ⅷ族金属元素对羰基化和氢甲酰化反应的有效催化作用后，成功地开发了羰基钴-碘催化剂的甲醇高压羰基化制醋酸工艺，反应条件为 250℃、70MPa，产物收率以甲醇计为 90%，以 CO 计为 70%。反应采用的主体催化剂羰基钴和助催化剂碘甲烷，在反应过程中循环使用。BASF 公司于 1960 年在德国的 Ludwigshafen 建成 3 600t/a 的生产装置，反应器材质采用新型高镍合金（即 Hastelloy B），解决了耐腐蚀的问题，后陆续扩大生产能力达到 45kt/a，并以此规模向罗马尼亚和美国转让技术。

2. Monsanto 低压羰基化催化剂

20 世纪 60 年代末，Monsanto 公司提出的以可溶性羰基铑为催化剂，以碘化合物为催化剂的低压液相法，对甲醇低压羰基化制醋酸具有更高的催化活性，催化速率为 $1.1 \times 10^3 \text{ mol}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ ，羰基化选择性大于 99%，催化剂体系包括主催化剂铑化合物和助催化剂碘化合物两部分。一般选用 RhI₃-CH₃I 在醋酸-水混合溶剂中与 CO 反应后生成的均相催化体系，生成的二碘二羰基铑络合物以 [Rh(CO)₂I₂]⁻ 阴离子的形式存在于溶液中。

人们对甲醇羰基合成醋酸的反应动力学、催化剂、原料组成和反应条件对反应的影响以及催化作用机理等问题都进行过详细研究。在正常条件下，甲醇羰基化合成制醋酸的动力学特征见表 12-14^[41]。

表 12-14 羰基化制醋酸反应动力学特征

反 应 物		反 应 级 数	
BASF 高压法	Monsanto 低压法	BASF 高压法	Monsanto 低压法
CH ₃ OH	CH ₃ OH	1	0
CO	CO	2	0
I	I	1	1
Co	Rh	(变态)	1

3. BP 羰基化制醋酸铱催化剂^[42~44]

英国 BP 公司研究开发了新的醋酸合成催化剂 (Cativa), 于 1995 年 11 月在美国得克萨斯的装置上首次使用, 现正在韩国三星-BP 合资装置上应用。Cativa 催化剂的主要组成便是铱化合物, 另需添加少量助催化剂如 Cd、Os 化合物等, 该催化剂体系 (Ir-CH₃I) 的特点为稳定性强、副产物少、含水量低、反应收率高等。也可将其用于改造现有生产装置, 以降低生产成本。

4. 甲醇非均相羰基化制醋酸催化剂

针对液相羰基化存在的问题, 在 Rh-I 均相催化体系开发的同时, 许多研究人员开始进行铑负载型非均相催化剂的研制^[43~45], 典型的载体有 C、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、高分子聚合物等。用这种催化剂进行气相羰基反应, 具有可改善设备材质的腐蚀、减少贵金属铑的损耗、简化控制系统等优点。

近年来, 美国 UOP/日本 CHIYODA 公司开发了一种高分子聚合物载铑催化剂, 用于甲醇非均相羰基化制醋酸具有很好的性能, 现正在进行工业开发^[46]。

20 世纪 80 年代以来, 对于非铑催化剂体系常压气相羰基化工艺的研究十分活跃, 催化剂的活性顺序为 Ni>Co>Fe, Ni 是甲醇气相常压羰基化制醋酸最佳的活性组分, 而活性炭为最佳的催化剂载体^[47,48]。

六、醋酸甲酯羰基化制醋酐催化剂

自 20 世纪 70 年代石油危机后, 许多公司竞相研究由醋酸甲酯羰基化制醋酐的新工艺。1980 年美国 Halcon 公司与 Eastman 达成协议, 将各自优点结合起来而形成的最佳技术推向工业化, 1983 年在 Eastman 所在地 Kingsport 建成了一座 22.5 万吨/年的醋酐厂。

醋酸甲酯羰基化催化剂体系除铑化合物和碘甲烷外, 还需要金属助催化剂 (以锂的衍生物为最好) 及 N、P-有机物促进剂, 而且原料 CO 中还须含少量 H₂。不同锂化合物对醋酸甲酯羰基化的影响见表 12-15^[42]。

表 12-15 不同锂化合物对醋酸甲酯羰基化的影响^①

锂化合物(0.4mol/L)	MeOAc 转化率/%	Ac ₂ O 选择性/%	反应速率/[mol/(mol·h)]
无	47.9	66.5	116
LiNO ₃	0	0	0
LiCl	57.0	70.0	141
LiI	81.1	81.1	230
LiOAc	64.1	117 ^②	260

① 催化体系: RhCl₂-CH₃I-Li 化合物, [RhCl₂]=0.01mol/L, [CH₃I]=3.0mol/L, [HOAc]=4mol/L, [Me(O)Ac]=7mol/L。

② 包括 LiOAc 与 CH₃COI 反应生成的醋酐。

由表 12-15 可见, 对不同 Li 化合物, LiI 与 LiOAc 效果最好, 前者主要提高 MeOAc 的转化活性, 后者提高醋酐的生成速率。LiCl 的作用不显著, LiNO₃ 则完全抑制反应。

七、氧化羰基化合成碳酸酯催化剂^[31,49]

此反应是在约 100℃、6MPa、铜盐存在下进行的, 其主反应如下:



当使用氯化铜 (CuCl_2) 为催化剂时, 通常反应选择性不高, 有大量副产物如甲醚和氯甲烷生成。如添加各种助催化剂时可以提高活性及选择性, $\text{Ce}/\text{Cu}=1$ 时碳酸酯收率最高。

当使用氯化亚铜 (CuCl) 为催化剂时, 以 CuCl 为催化剂的甲醇氧化羰基化反应实际上是一个氧化还原反应, 在氧化阶段 CuCl 在甲醇溶液中被氧化为甲氧基氯化铜, 在还原阶段甲氧基氯化铜被 CO 还原而生成碳酸酯。

八、硝基化合物的还原羰基化催化剂^[50]

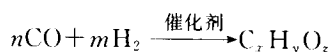
在钯、铑和钌等第八族过渡金属配合物催化剂的存在下, 硝基化合物与 CO 可以直接发生还原羰基化反应, 生成相应的异氰酸酯或氨基甲酸酯。近 40 年来聚氨酯工业得到迅速发展, 但到目前为止, 异氰酸酯的工业化生产方法主要还是传统的光气法。对比光气法, 用 CO 代替光气作原料的还原羰基化法具有许多优点, 将是异氰酸酯工业生产方法的发展方向。

第四节 费-托合成催化剂

一、概述

在煤转化为液态烃的各种可能性中, 目前只有费-托合成具有工业的规模。费-托合成是煤间接液化中的主要方法之一, 通常在铁基催化剂上进行, 该过程生成的产物碳数分布较宽^[51~53]。在所用的催化剂金属中主要有铁、钴、镍和钌, 而且依赖于反应条件和所选用的催化剂, 形成各种不同的产物^[51]。

费-托合成可以定义为一氧化碳在非均相催化剂上还原性的齐聚:



反应生成饱和烃、烯烃和含氧产物, 比如醇、醛、酮、酸和酯。正如通常的齐聚反应一样, 所能得到的是或多或少比较复杂的各产物的混合物, 而不是选择性地生成各个产物。所得到的分子量分布能较好地用简单的方程式表达, 这些方程式原来是用于聚合过程的, 考虑了链增长和链终止的机率。

传统的费-托合成产物的碳数分布遵从 Schulz-Flory 分布规律 (SF 规律), 它限制了合成选择性的提高。过去 20 多年, 在合成烃类的催化化学中, 选择性的控制是研究的焦点, 科学家们正集中精力广泛进行着开发不受 SF 分布规律制约而能够高选择性地合成汽油、柴油或低碳烯烃的催化剂和定向合成工艺^[51,54,55]。

费-托合成反应是由德国的 Fischer 和 Tropsch 二人在 1923 年发现的, 并于 1936 年首先在德国实现工业化。到 1945 年为止, 在德、法、日、中、美等国共建了 16 套合成油装置, 总生产能力为 136 万吨/年, 主要使用钴-钌-硅藻土催化剂^[56]。这些装置在二次大战后停产。费-托合成研究和开发重心在战后移至美国。在南非, 由于新技术的发展和本国资源条件, 自 1955 年以来采用新的费-托合成工艺, 陆续建立了三座大型煤制合成油工厂, 即 Sasol I, II, III。每年生产液体燃料约为 2 000 000t, 并且计划进一步扩大生产能力^[51,57,58], 产品包括发动机燃料、聚烯烃、合成氮等。Sasol I 的 Arge 低温固定床反应器采用沉淀铁催化剂, 目的产品是蜡。Sasol II, III 的 Synthol 高温循环流化床反应器, 采用熔铁催化剂, 目的产品是汽油和烯烃。前苏联在 1952 年建了一座年产 5 万吨合成油工厂, 采用 Co 催化剂, 至今

仍在生产。

下面将介绍费-托合成反应的催化剂和合成工艺，以及其他相关催化剂的简况。

二、费-托合成催化剂类型

1. 超细粒子催化剂

在浆态床费-托合成中，研究最多的是沉淀铁和熔铁；近年来出现铁基超细微粒^[59,60]。浆态床费-托合成虽然解决了移热问题，但同时存在空速低、催化剂含量少（10%~15%）、气体在液相中扩散慢等问题，从而影响反应速率和时空产率。UFP 催化剂可在一定程度上弥补这些不足。

Itoh 等将气相蒸发法制取铁 UFP 用于费-托液相反应。与表面积相近的沉淀铁对比，它的活性高而且下降得较慢。原因可能是铁 UFP 粒子细，无孔，外表面积大，消除了内孔扩散阻力，因而活性比孔隙度大的沉淀铁高^[59]。铁 UFP 时空产率较沉淀铁高 1.8 倍，二者的产品分布大体相同。另外，还表明液相化学沉积法铁 UFP 性能优于气相沉积法铁 UFP，时空产率（STY）较后者高 85%，加 10%Cu，STY 提高 152%；例如 STY 达到 500g/(kg·h)，为普通铁催化剂的 20 倍，液相产物占 75%（以碳计）。

2. 固定床费-托/加氢裂化

壳牌公司开发出一种称为 Shell 中间馏分合成过程（SMDS）^[61~63]。第一段采用新型 Co 催化剂，载体为 SiO₂，活性组分为 Co 和 Zr，使合成气在高聚合度条件下（>0.9）高选择性地转化为高分子石蜡烃，蜡再通过加氢裂化、异构化制取汽油、航空煤油和柴油。一座以天然气为原料，年产 45 万吨发动机燃料的大型工厂于 1993 年在马来西亚投产。

3. 非沸石负载型催化剂

中科院大连化物所对铁、钨铁系等负载型催化剂进行了系统深入的研究，并着重研究开发高分散度负载型费-托合成催化剂^[64~68]。利用活性炭表面积大，孔结构合适，与铁相互作用适中的特点，研制出了性能优异的活性炭（AC）负载的铁催化剂。Fe/AC 对汽、柴油馏分选择性高，而且气相产物中低碳烯烃含量高，甲烷和蜡很低，产物分布见表 12-16。

表 12-16 不同 Fe/AC 催化剂的费-托产物分布^[64]

烃产物质量分数/%	15%Fe/AC	2%K-15%Fe/AC	2%K-4%Mn-8%Fe/AC
C ₁	5.0	7.0	7.0
C ₂ ~C ₄	22.0	26.0	30.0
C ₅ [‡]	73.0	67.0	63.0
C ₅ [‡] 中汽油	78.0	59.0	80.0
C ₂ [‡] /C ₂	2.6	3.0	3.6
C ₃ [‡] /C ₃	5.5	5.5	6.6
C ₄ [‡] /C ₄	1.7	2.2	3.1

① 反应条件：320℃，2.5MPa，H₂/CO=1，GHSV=1 000h⁻¹。

这种催化剂已完成 1L 单管模试，稳定运行 1 000h 以上，实现了从合成气一段合成汽油、柴油、煤油和石蜡等产品。在 H₂/CO=0.9~1.2，2.5MPa，320~325℃，500h⁻¹，循环比 4~5 下，合成气转化率为 72%；烃产品分布：C₁14.9%，C₂~C₄30.1%，C₅~C₂₀55.0%。C₅[‡] 烃收率 112.6g/m³（转化的合成气），其中汽油 41.5%，煤油 14.6%，柴油 9.3%。

4. 含沸石催化剂

Mobil 公司最早报道将碱助催化氨合成催化剂与 ZSM-5 沸石混合, 以及将铁载于 ZSM-5 沸石应用于费-托合成^[69,70]。液体产物限制在汽油沸程范围, 并含大量支链烃和芳烃。由于反应温度高 ($\geq 330^{\circ}\text{C}$), 甲烷生成量很高。

Rao 等在发展负载型金属/沸石双功能催化剂合成汽油方面的工作卓有成效。他们研究了制备方法对 Fe/ZSM-5 和 Co/ZSM-5 活性、选择性的影响^[71,72]。发现有机金属浸渍法催化剂活性最高, 芳烃最少; 混合法活性最低, 芳烃最高。后一种情况是由于沸石没有和金属发生离子交换。Co/ZSM-5 活性比 Fe/ZSM-5 高, C_5^+ 选择性也较高, 但甲烷生成较多。Co/ZSM-5 中加适量 ThO_2 , 可促进合成气转化率和汽油选择性显著增加, 并减少甲烷生成。最好的结果是, 在 280°C 、2.1kPa (21bar)、 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 条件下, $\text{CO}+\text{H}_2$ 转化率 83%, 汽油选择性接近 70%, 甲烷选择性约 16%, 研究辛烷值 90。

5. 固定床费-托/ZSM-5 催化剂

Haag 等最先提出双反应器两段合成法, 即将第一反应器的费-托产物通过第二个反应器 ZSM-5 沸石改质制取高辛烷值汽油。好处是, ZSM-5 能在 355°C 较高温度下操作, 使用较高的空速, 且便于两种催化剂分别再生。

中科院山西煤化所从 1980 年开始 CO 加氢合成高辛烷值汽油的研究^[75-78]。最初研究复合催化剂, 1983 年开始固定床两段法合成研究。第一段采用铁基费-托催化剂, 相继开发了活性较好的三种实用催化剂: 熔铁、沉淀铁和沉淀铁锰催化剂, 以及性能优良的 ZSM-5 型沸石催化剂。在完成小试基础上, 1985 年进行了工业单管模试, 1989 年完成了 80~100t/a 煤基合成油中间试验。三种铁基催化剂在两段合成中性能对比 (表 12-17) 表明: 沉淀铁活性比熔铁高, 反应温度低, 甲烷生成量显著减少, C_5^+ 选择性较高, 且稳定性良好, 沉淀铁锰的汽油收率更高^[76]。此外, Fe-Mn UFP/ZSM-5 两段法合成汽油也取得了可喜结果。5mL 小型试验在 3.0MPa、 $360^{\circ}/280^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 $450\sim 1\ 330\text{h}^{-1}$ 条件下进行, CO 单程转化率高达 97%, 且不随空速而变; 总烃收率 $144\sim 163\text{g}/\text{m}^3$, C_5^+ 收率 $103\sim 122\text{g}/\text{m}^3$ 。在 $\text{SV}=1\ 330\text{h}^{-1}$ 高空速下, C_1^+ 和 C_5^+ STY 为 0.17 和 $0.12\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。催化剂活性 4 500h 不变。

表 12-17 两段合成法不同铁催化剂对比^[76]

费-托催化剂	微型模试(100mL)			工业单管模试(2L) ^①		
	熔铁	沉淀铁	沉淀铁锰	熔铁	沉淀铁	沉淀铁锰
P/MPa	2.5	2.5	3.0	2.5	2.5	3.0
SV/h ⁻¹	500	500	360	500	480~500	430
T(I/II)/°C	260/320	230/320	280/285	270/300	(260~265)/320	290/300
H ₂ /CO	2	2	2	1.63	1.3~1.4	1.33
循环比	3-4	3.3-3.5	3	3	2.8~3.0	3
(CO-H ₂)转化率/%	72.3	74.8	92.0	71.0	80.5	79.4
烃分布(质量分数)/%						
C ₁	14.0	5.5	7.1	8.3	7.3	6.7
C ₂ ~C ₄	31.0	16.8	21.9	27.5	11.2	11.7
C ₅ ⁺	55.0	77.7	70.9	66.3	81.5	81.5
烃收率/(g/m ³)						
C ₁ ⁺	160	160	189	98.4	135	150
C ₅ ⁺	85	105	134	65.3	110	130

① 煤基合成气。

100mL 循环模试验证了小试结果。

6. 浆态床费-托合成

1980~1985 年 Mobil 公司开发了浆态床两段法合成工艺^[70]。有两种费-托操作模式，即低蜡和高蜡模式。蜡改质生产汽油和柴油。低蜡模式汽油产率高，烷基化后高辛烷值汽油占 70% 以上，蜡占 8%。高蜡模式 $C_1 + C_2$ 很低，小于 4%，烷基化后汽油占 40%，蜡占 50% 左右。Mobil 公司浆态床模试累计运转 220 天，最长一次为 86 天。浆态床催化剂为沉淀 Fe-Cu-K。

中科院山西煤化所从 1985 年起开发浆态床两段合成工艺，完成了合成气处理能力为 $0.5 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 的模试^[28]。催化剂为自制的 Fe-Cu-K。模试连续运行 1400h，平均结果：一次通过合成气转化率 65.1%， C_3^+ 收率达 $100 \text{ g}/\text{m}^3$ ，总烃生产能力 $350 \text{ g}/\text{gFe}$ 。使用富 CO 原料气时， C_3^+ 收率达 $110 \text{ g}/\text{m}^3$ 。在适宜条件下运转结果与 Mobil 公司的结果相当。

三、费-托合成催化剂的制备、活化和操作

标准的钴催化剂，在德国从 1936 年用到 1945 年，是用碳酸钠沉淀金属硝酸盐制取的。人们很快就发现，氯化物或者硫酸盐的存在对催化剂的活性是有害的。经过过滤后，将催化剂滤饼压模，干燥并在 400°C 于氢压下还原。经处理后，约有 50%~60% 的钴转变为金属态，所得到的催化剂是空气敏感的，而且自燃。

在 Sasolburg 地区，用于 ARGE 固定床流程的沉淀铁催化剂，是用相似的程序制备的^[81]。将接近沸腾的铁和铜的硝酸盐溶液，倾入热的硝酸钠溶液中，直至溶液的 pH 值达到 7~8。用蒸馏水洗去钠离子，所得到的料浆用钾水玻璃液浸渍。沉积出的氧化硅有效地吸附在 Fe_2O_3 的高表面积上， K_2O 的含量通过加入 HNO_3 控制。孔隙分布的性质，受沉淀过程中不同溶液的浓度、沉淀的时间和温度与 pH 值的控制的影响。

催化剂经过过滤、压模和干燥，其孔隙主要取决于干燥过程中的收缩率。如果沉淀物在丙酮中重新变成泥浆且再干燥，则孔体积增大两倍以上。

催化剂的操作也受到还原条件的影响。通常此流程实施于临氢常压和温度为 230°C 的条件。为了得到经还原后有较高的表面积，气体的线速度希望要高。主要的目的是迅速除去水蒸气，氢用于气体循环。

铜显著地加速还原^[82,83]，且第一个快速步骤导致与 CuO 和 K_2O 一道 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 。用 SiO_2 促进的催化剂，进一步还原极慢，且在最终的催化剂中，占总铁含量的 25%~30% 的处于金属态，45%~50% 为 Fe^{2+} 态，其余的为 Fe^{3+} 态。还原过程中总表面积下降，而平均孔径增加，尤其是用铜作为助催化剂时更是如此。在费-托合成条件下会发生催化剂的进一步还原，且伴随有表面积的进一步下降和孔径的增加。如同用沉淀法的钴催化剂一样，情况良好的铁催化剂是自燃的，在运输过程中或用惰性气氛储存，或用石蜡覆盖加以保护。

适合于固定床操作的另一类催化剂为基于烧结的铁。这些催化剂的制备，是用碳酸钾烧结铁、铜和锌的氧化物的均匀混合物，混合物的颗粒大小为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，烧结温度为 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。造成的小球在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 下用氢还原，直至 $\geq 90\%$ 的铁转变成金属态。与沉淀法催化剂相比较，烧结良好的催化剂以轻小的表面积和低的孔容为标志。所以，这些催化剂在相似的反应条件下生产出较低分子量的产物，比如汽油和柴油范围内的烃。烧结法铁催化剂已为 Lurgi/Ruhrchemie 公司开发到中试阶段。

对于雾沫床高温过程，比如 Kellogg 过程或者 Synthol 过程，常使用熔铁催化剂^[81,84]。

这些催化剂以高机械阻抗为标志，制备时用天然的铁矿，也可以用轧锻的铁鳞。在 Sasol 优先选用后者，因为它组成均匀，易于控制像 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 等杂质。氧化铁在约 1500°C 的温度下，与结构助催化剂和化学助催化剂电熔在一起，经冷却后，将材料碾碎成 Kellogg/Synthol 反应器所需要的颗粒大小。粒度的控制是最重要的，因为太粗材料将不易流态化，太细材料将通过反应器的旋风分离器流失。催化剂用氢气还原，是在流化床反应器中于高压和 400°C 的温度下进行的。还原过程中，催化剂的面积增加，且得到一种多孔的结构，还原到 α -铁的程度达 95%。此处水对还原的速度有一种特殊的滞留效应。

按上述三种方法制备的铁催化剂，其最重要的性质总括于表 12-18。

表 12-18 铁催化剂与制备方法有关的性质^[81]

催化剂	沉淀法	烧结法	熔融法	催化剂	沉淀法	烧结法	熔融法
比表面积/(m^2/g)	200~400	70~100	5~10	比活性	高	低	低
孔容	高	低	低	操作温度/ $^\circ\text{C}$	220~250	可变的	320~350

由于有高的比表面积和高的孔容，沉淀法铁催化剂以高比活性为标志，所以能够在低温下操作。它们可用于固定床和浆态床反应器。

在 ARGE 的固定床流程中，主要得到高沸点馏分和蜡^[85]。在相同的条件下，烧结铁催化剂主要产生汽油和柴油范围内的烃。这是因为它们的比表面积低，孔容低，比活性也低。就这三种催化剂来说，熔铁催化剂是比表面积、孔容和活性最低的，故要在高温下操作。由于它卓越的机械性能和抵抗磨损，熔铁催化剂适合于雾沫床反应器，在此，高反应温度限制生成的产物为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{11}$ 。

四、费-托合成工艺

迄今为止，已工业化的费-托合成工艺有 Sasol 正在运转的气相固定床（Arge 反应器）和气相循环流化床（CFB, Synthol 反应器）法。20 世纪 50 年代美国烃研究公司开发气相固定流化床（FFB, Hydrocol）法，建立了示范装置，因经济原因停产。Sasol 对此继续进行开发，工业放大装置于 1989 年建成开车。与 CFB 相比，FFB 投资和操作费用低，转化率高，催化剂损失少。三种反应器示意图 12-1^[85]。

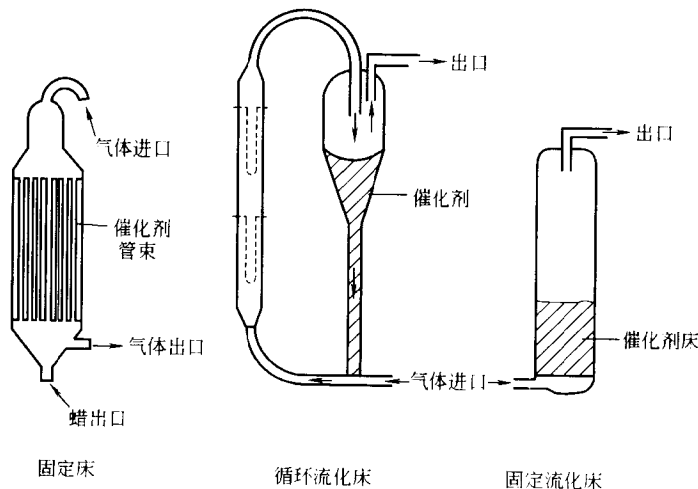


图 12-1 Sasol 费-托反应器^[85]

合成气以鼓泡方式向上通过含粉状催化剂的液相惰性介质进行反应，该浆态相的费-托合成法始于1938年Kölbel等的研究，并于1953年实现了日产11.5t液体燃料的半工业化示范厂的运行^[87]。表12-19比较了气固相和浆态相费-托工艺的性能^[88]。从比较可知，将态相费-托合成有如下特点：①可以直接利用第二代气化炉生产的贫氢合成气；②操作弹性大，产品灵活性大；③反应器热效率高，温度控制容易；④单程转化率高，C₃⁺烃选择性高。此外，还有反应器不怕催化剂破碎、结构简单、投资省等优点。上述技术特点和技术经济的优越性，已使其成为取代气相费-托合成技术最有希望的工艺。

表 12-19 不同费-托工艺性能比较^[88]

性能	固定床(工业)	流化床(工业)	浆态床(示范厂) ^①
催化剂	沉淀铁,条状	熔铁,<70 μ m细粒	沉淀铁,<50 μ m细粒
温度/°C	220~250	300~350	260~300
压力/MPa	2.3~2.5	2.0~2.3	1.2(2.4)
H ₂ /CO比	1.3~2.0	2.4~2.7	0.67
循环比	2.5	2~2.4	0
催化剂负荷/[m ³ /(m ³ ·h)]	500~700	700	5 000(10 ⁴)
(CO+H ₂)转化率/%	50	75~85	90
催化剂能力/[t/(t·d)]	1.35	1.85	5.3(10.6)
反应器能力/[t/(m ³ ·d)]	1.25	2.1	0.93(1.86)
C ₃ ⁺ 烃收率/(g/m ³)	104	110	166
产品组成/%			
汽油	18	40	54
柴油	14	7	10
催化剂寿命/d	9~15	1.2	2~6
催化剂更换	不可	可	可

① 括号内为提高压力后的数据。

在气相费-托合成条件下，产物中高分子蜡不能蒸发，积在催化剂微孔中使传质阻力增大，反应速率随之降低。浆态相工艺改进了传热和除蜡问题，但合成气在催化剂微孔中的扩散比气相反应时慢。近年来，Fujimoto等应用超临界相溶剂抽提原理进行超临界相费-托合成研究^[89,90]。采用固定床管式反应器，入口通合成气和超临界流体介质，以正己烷为介质的效果最好。试验用催化剂有CoLa/SiO₂、Ru/Al₂O₃和沉淀铁。超临界相费-托合成兼有气相反应和液相反应的优点，即合成气和产物的扩散速率快、传热和蜡的抽出效果好^[39]。三种催化剂在气相、超临界相和液相条件下的反应结果表明，CO转化率都是气相>超临界相>液相。超临界相反应后催化剂床抽出物的数量大大少于气相而与液相反应后相近，产物中烯烃含量高，CO₂生成也少。动力学研究表明，催化剂颗粒小，孔半径大于10nm时超临界相反应速率高，与气相反应速率接近。虽然超临相费-托合成有如上优点，但它要求较高的溶剂分压，使得进料中合成气分压降低。

综上所述，对于合成液体烃燃料，有发展前景的工艺将是合成气转化为低甲烷、高蜡产物，蜡产物进而选择裂解为液体燃料的两段法工艺。其次是利用浆态催化剂操作，有利于热量控制。浆态条件下，超细粒子催化剂有利于气固液三相接触，已显示出优越性。

第五节 碳一化学中的催化新工艺

20 世纪 70 年代后期碳一化学重新兴起，其目标已相当明确：就是从煤和天然气出发生产燃料和化工产品，取代部分石油资源，以调整三大主要能源的资源 and 消费结构的失衡。重点是代用燃料龙头甲醇和有机化工龙头乙烯现有工艺的改进和革新，以及 C_1 化合物通过链增长向 C_2 以上含氧化合物和长链烃的转化^[17]。实现这些过程的途径有两条：一是天然气直接转化为液态燃料和有用的化工产品；二是煤和天然气经合成气途径向目标产物转化。在这些转化研究中，许多新的工艺和新的技术已经涌现（如图 12-2 所示）。这些新的工艺和技术有些已经达到可工业化程度，有些虽然有好的苗头和合理的线路，但一些重大技术问题还未解决。本节拟就从天然气和煤出发的碳一化学催化新技术和新工艺作简要介绍。此外，由于温室效应对全球气候影响越来越大， CO_2 的消除日益受各国政府和科学家的重视。作为 C_1 化学品的一个分支， CO_2 向有机化学品转化利用也出现了一些新途径，以下一并加以介绍。

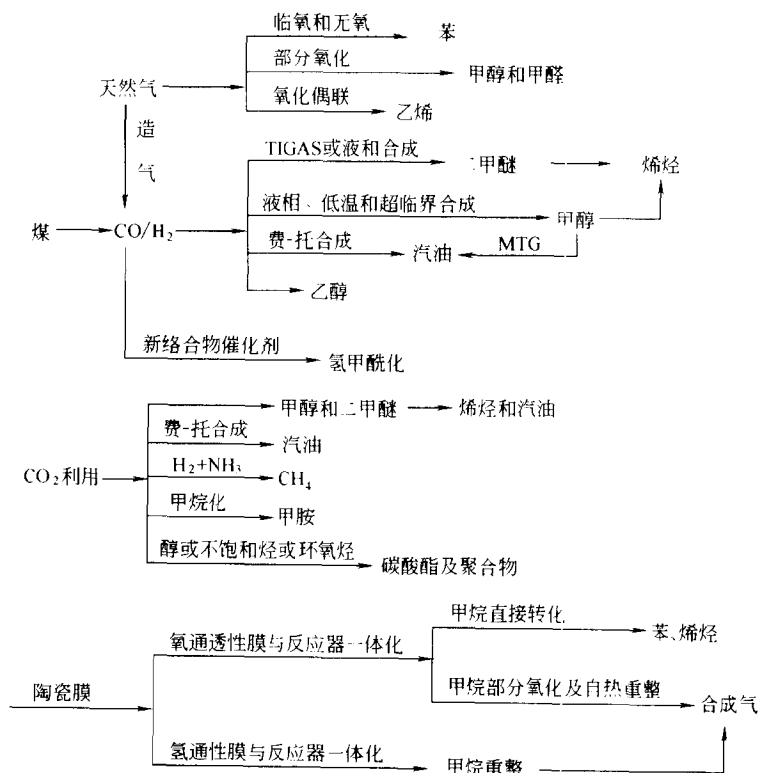


图 12-2 碳一化学催化新过程

一、天然气的直接转化

由于天然气的探明储量和产量正在迅速赶上和超过石油，而传统的甲烷制合成气高温水蒸气重整法温度高、能耗和投资巨大，造成整个天然气综合利用线路气头部分占总过程 60% 的操作成本和投资^[108]。除开发新的造气工艺外，天然气直接转化为目标产物工艺过程

研究也备受重视。主要的研究领域有：甲烷氧化偶联制乙烯（OCM过程）和甲烷芳构化制苯新工艺。

1. 甲烷氧化偶联制乙烯（OCM过程）

由于石油乙烯高昂的价格，同时也由于乙烯作为有机化工龙头所具有的庞大市场，甲烷直接转化研究绝大部分集中于甲烷氧化偶联制乙烯这一领域。由于甲烷本身比其衍生产物更为稳定，临氧状态下能否使反应停留在中间产物阶段是这一过程面临的难题；Barens^[91]和Ito^[92]的前期工作显示了解决这一难题的可能性。Baren及其合作者发现，在5%甲烷转化下，PbO/Al₂O₃能够获得54% C₂ 烃收率（乙烯+乙烷）；Ito和Lunford的Li/MgO催化剂能获得50% C₂ 收率和28%甲烷转化率。

此后，大量的早期工作致力于催化剂研究开发以提高C₂ 烃的选择性。已有文献^[93]对这些催化剂组成和活性进行了全面评述。其催化剂大致分为五类：一是纯的碱性氧化物，其中镧系氧化物具有较好的催化活性；二是载有I A和II A族金属离子的碱性氧化物，如Li/MgO、Ba/MgO和La₂O₃等；三是单相氧化物；四是含I A族金属离子的混合过渡元素氧化物；五是含Cl⁻离子的过渡元素含氧化合物。一些活性较好的有代表性的催化剂及性能指标如表12-20所示。

表 12-20 几种代表性氧化偶联偶化剂

催 化 剂	温度/ K	流速/ [mL/(min·g)]	配比 (C : O : X) ^①	CH ₄ 转化率/ %	选择性	
					C ₂ ^②	CO
5% ^③ Li-MgO	948	75	78 : 8 : 14	9	82	18
La ₂ O ₃	1 023	10 000	8 : 2 : 90	12	67	33
1% ^④ Sr-La ₂ O ₃	1 153	3 667	91 : 9 : 0	16	81	19
2% ^④ Ba-MgO	1 123	1 100	91 : 9 : 0	17	80	20
LiCa ₂ Bi ₃ O ₄ Cl ₆	993	25	20 : 10 : 70	42	47 ^⑤	53
10% ^④ BiOCl-10% ^④ Li ₂ CO ₃ -MgO	1 023	250	20 : 5 : 75	18	83	17
12% ^④ NaMnO ₄ -MgO	1 073	84	50 : 10 : 40	28	69	31
2% ^③ Mn-5% ^③ Na ₂ WO ₄ -SiO ₂	1 073	1 320	45 : 15 : 39	37	65	35

① C : O : X 为 CH₄、O₂ 和惰性气体的摩尔分数；总压力为 0.1MPa。

② C₂H₄ : C₂H₆ 比为 25。

③ 质量分数。

④ 摩尔分数。

我国在天然气氧化偶联制乙烯方面也进行了卓有成效的研究。邱发礼、吕绍洁等研究开发的Li-X/La₂O₃-MgO催化剂已达到甲烷转化率20%~21%，C₂选择性75%~78%，并完成500h寿命实验^[94]。从表12-20可以看出：在所探索的催化剂上，甲烷转化率和C₂选择性之和还未突破100%水平。在低浓度乙烯选择分离方面，Vayenas^[95]等采用简单的连续循环反应装置，用5Å分子筛在线连续选择性脱除气流中低浓度乙烯，在低活性催化剂上（2%CH₄单程转化率，60% C₂选择性）达到了85%乙烯收率。李树本等采用Na₂WO₄Mn/SiO₂催化剂在820℃、CO₂/CH₄=2原料气条件下，取得了甲烷转化率5%、C₂选择性为95%结果。在新的催化剂体系探索方面，Kazuhisa Murata在WO₃/ZrO₂固体超强酸载体催化剂Eu-Li-WO₃/ZrO₂和Mn-NaCl-WO₃/ZrO₂上，采用CH₄ : O₂ : N₂ = 10 : 5 : 85为气源，分别达到18%和30%的C₂收率，大大高于以前的催化剂（15%~16%），是较有希望的新催化剂体系；但在高CH₄分压下超强酸的表面结炭将是需要解决的关键问题。

2. 甲烷脱氢芳构化

甲烷芳构化包括临氧和无氧芳烃化两类。在临氧状态下,反应物和产物易于深度氧化,氧化程度和反应条件难以控制,工业化前景不大,故研究重点集中于无氧芳构化方面,所使用的催化剂均是改性的分子筛催化剂。Choundhary 等人发现^[96],在低温及烯烃和烷烃存在下,甲烷在沸石催化剂上可以得到 10%~45%收率的芳烃化合物和碳氢化合物而不伴生 CO; O. A. Anuniatch 采用 Zn-ZSM-5 催化剂 ($Zn/Zn+H=0.86$),在乙烷存在下 [甲烷/(甲烷+乙烷)=0.4~0.8],芳烃收率可达 10%~40%;王林胜等^[97]使用 Mo/ZSM-5 在 773K 和 0.2MPa 的条件,甲烷转化率达 7%,苯选择性 100%;Solymosi 等^[98]应用 MoC/ZSM-5 在 973K 下也得到了高的乙烷转化率和苯选择性;陈来元等^[99]人使用 3%Re/ZSM-5 催化剂在 973K、0.1MPa 下也获得了 5.9%的转化率和 86%的苯选择性。

在催化剂寿命方面,有实验数据表明在 CoMo/ZSM-5 催化剂上,CO/CO₂ 的加入能有效地延缓催化剂结炭失活速率,但在 100h 内催化剂活性仍呈线性下降。所以,这一工艺工程化的关键在于催化剂抗结炭性能的改善。

二、天然气间接转化利用

由于甲烷分子结构的相对稳定,其脱去部分氢后的甲基、次甲基和亚甲基比甲烷更活泼,导致其反应程度难以控制;其次,在临氧状态下,甲烷转化是强放热反应,可能在规模运转时将导致反应温度的失控;其三,在缺氧(或氧化性反应物)或无氧状态下,由于其甲烷活化中间体更活泼,易于连续脱氢结炭从而导致催化剂失活,所以甲烷直接转化虽然展示了一定应用前景,但离工程化依然很遥远。为实现天然气和煤取代石油资源,20 世纪 70 年代后期以来,由天然气和煤经合成气途径仍是催化研究的重点。

(一) 甲醇的液相合成

传统的工业中低压甲醇合成法是 H₂ 和 CO 在 2%~10%CO₂ 参与下,220~300℃,5~10MPa 经 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化而得^[17]。甲醇合成是高放热反应,而催化剂活性组分 Cu 在高温下易于烧结,从而导致催化剂寿命缩短;其次受热力学平衡限制,CO 转化率较低,大量的尾气循环导致了压缩能耗的增加。为了克服这两个弊端,两个新的甲醇合成工艺,即低温甲醇合成和液相甲醇合成受到了研究工作者的重视,到目前为止,二者均已达到可进行工业性实验设计水平。

1. 低温甲醇合成法

低温甲醇合成新工艺包括甲醇在强碱体系下碳化为甲酸甲酯(MF)和 MF 氢解生成两分子甲醇两部分。两步反应可以在单一的或分离的反应器中进行,其主产物甲醇和甲酸甲酯比例可以根据市场要求改变操作条件调整。

在单一反应器内一步合成甲醇新工艺与传统中低气相合成法相比具有较多的优点:该工艺一般在 60~150℃、0.5~6.0MPa 下运行,原料采用接近化学计量(H₂/CO=2)的合成气,CO 单程转化率可达 90%以上,可以大大减少尾气循环压缩能耗。甲醇碳化催化剂通常为强碱催化剂,典型的为醇盐体系,其活性顺序为 CH₃OK>CH₃ONa>CH₃OLi,由于醇钾价格昂贵,故多使用便宜的 CH₃ONa;在单纯的甲醇碳化制甲酸甲酯工艺中,由于 CH₃ONa 极易为微量 CO₂ 和 H₂O 反应而失活,人们也尝试采用有机碱作为催化剂,英国 BP Chemical 的 Green 等做了不少工作,均为专利^[104],未作系统研究。吴玉塘等采用三乙醇胺、咪唑与环氧丙烷相结合的方法取得了较好结果,但环氧丙烷回收问题还未解决。故一般仍采用 CH₃ONa 催化剂加入其他助剂延缓催化剂失活并强化原料气净化方法^[31]。最近的

研究表明,在低温甲醇合成中,产物 MF 与 CH_3ONa 反应生成稳定的 HCOONa 也是催化剂失活的重要原因。

MF 氢化为含金属的催化剂体系,所尝试的有匀相 Ni 催化体系、匀相和多相 Cu 催化体系,其他的还有 Co、Mo、Cr 和 Pd 催化体系^[100~102],但最有活性的还是 Ni 和 Cu 催化体系。对于 Ni 系催化剂,典型的催化剂为 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{MeONa}$,原位红外光谱研究表明^[103]中间离子 $[\text{HNi}(\text{CO})_4]^-$ 催化了甲酸甲酯的氢解;也有文献介绍采用 CuCl/MeONa 体系,通过加入亲脂的 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{ONa}$ 使反应变为匀相体系,据称,其富电子的金属卤化物是催化剂高氢化活性的关键;吴玉塘等比较了 Cu-Cr、Cu-Mn 和 Cu-Cr-Mn 复合氧化物催化剂,发现在相同反应条件下其活性顺序为 $\text{Cu-Cr} > \text{Cu-Cr-Mn} > \text{CuCl}$,MF 选择性顺序为 $\text{Cu-Mn} > \text{Cu-Cr-Mn} > \text{Cu-Cr}$,亦即 Cu-Cr 复合氧化物体系具有最好的 MF 氢化活性。

根据 Amoco 研究中心评估,该过程甲醇生产成本略低于传统的多段绝热甲醇合成法,但还不足以弥补新工艺开发风险,仍有赖于造气工艺的改进和 CO_2 脱除成本的降低;另一重要问题是羰化和氢解失活催化剂的处理,原位或非原位尤其是醇钠催化剂自修复和再生^[104,105],目前已有所进展,但仍需要进一步研究和开发。

2. 甲醇液相合成

为了克服工业过程 CO 转化率低和尾气循环能耗高的缺点,一种浆态液相甲醇合成工艺开发已经取得了较大的进展。该工艺是将甲醇合成催化剂细粉悬浮于高沸点的矿物油中,在 5.0MPa 以上,220~270℃ 下通入合成气反应。该工艺最显著特点之一是 CO 单程转化率较高,主要是由于:①反应所放出的热量迅速被矿物油吸收,最终由内循环换热器撤出;②产物甲醇和水迅速气化脱离反应相(油/催化剂),从而削弱热力学平衡限制,有利于甲醇形成。特点之二是由于矿物油的循环,反应温度易于控制。特点之三是较适合由甲烷部分氧化或 CO_2 重整等所制备的具有高 CO 深度的合成气。该工艺采用的催化剂与气相合成法基本相同,为 Cu/Zn/Al 催化剂,但由于甲醇、水和 CO_2 的作用,催化剂组成易于向矿物相流失,所以催化剂寿命也是主要的指标之一。

该工艺所采用的空速较低,与低温甲醇合成工艺一样,虽然 CO 转化率高,但总的催化效率仍然很低,庞大的反应器是其主要缺点。

此外,新近开发的超临界甲醇合成工艺^[106]也采用正己烷液相介质撤热方法,不同的是催化剂由浆态循环床改为固定床,有利于介质循环,同时采用高压(9.5MPa)反应,使反应产物分散于液体介质中,可通过水萃取分离方法,而不必采用浆态床反应的气液分离方法。该工艺过程也取得 47%~68% 的 CO 单程转化率。其主要缺点除与浆态床合成工艺相似外,液体介质运行损耗应大于高沸点矿物油损失,故操作和投资成本的优劣还有待于具有稳定工艺参数后详细的经济评估。

(二) 合成气直接合成二甲醚(DME)

从 20 世纪 80 年代初期开始,二甲醚作为一种化工产品以其独特的性质而受到人们的重视。它可以作气溶胶推进剂取代能破坏臭氧层的卤代烃类^[107],同时由于它的物理性质类似于石油液化气(LPG)主要成分丙烷和丁烷,作为交通和民用燃料将具有广阔的潜在市场^[108]。二甲醚最初主要来自甲醇合成的附产物或者由甲醇脱水来制备。后来在甲醇合成汽油(MTG)研究中^[109],为了减轻分子筛负荷,将 MTG 过程改为 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{DME}$ 混合物为原料进而开发了由合成气直接合成二甲醚,再在分子筛上合成汽油的二步液化过程(TI-GAS 过程)。由于二甲醚独特的物理性质和巨大潜在市场,由合成气直接合成二甲醚作为独

立的化工过程受到研究者的青睐，从而得到快速发展。

该工艺采用双功能催化剂将甲醇合成和甲醇脱水制二甲醚一步完成，可克服甲醇合成热力学平衡限制，大大提高 CO 的单程转化率。在 2~5.0MPa，230~270℃条件下，CO 转化率可达 80%~90%，DME 选择性可达 90%以上，基本上可达平衡转化^[110]。采用的催化剂一般为商业甲醇催化剂或者改性商业催化剂，脱水催化剂多为改性 ZSM-5 分子筛催化剂和 Al₂O₃ 催化剂。丹麦 TOPSøe 公司采用 CuO/ZnO/Al₂O₃ 和 NH₃ 改性 ZSM-5 催化剂已建成年产万吨的中试装置^[109]；我国大连化学物理所采用改性的甲醇合成催化剂和 ZSM-5 复合 SD 系列催化剂，在 φ100mm 反应器中完成 2 000h 寿命实验，达到可进行工业级中试实验程度。最近，日本 NKK 公司与东京大学联合开发了天然气自热重整、与合成气液相合成二甲醚联合的完整的从天然气出发生产二甲醚工艺，DME 合成采用 φ90mm×2 000mm 浆态鼓泡反应器，催化剂为 CuO/ZnO/Al₂O₃ 细粉，液体介质为正十六烷。根据该公司估计，与传统甲醇合成相比，单位产品投资下降 14%，天然气消耗下降 19%，单位热值成本下降 20%。

(三) 甲醇或二甲醚合成低碳烯烃 (MTO 和 SDTO 过程)

作为石油化工产业龙头产品，乙烯具有非常重要的战略地位，从天然气和煤出发制备乙烯是实现资源结构转换的最根本目标之一。从合成气直接合成低碳烯烃当然是人们所希望的，可惜的是由于该反应受热力学平衡限制且产物按 Schulz-Flory 分布、乙烯选择性低，所以，二十多年来研究重点集中在合成气经甲醇合成烯烃 (MTO) 和合成气经二甲醚合成烯烃 (SDTO) 过程的开发上^[111~113]。合成气制甲醇和二甲醚工艺前面已经介绍，为了便于 CO 和烯烃变压吸附分离，甲醇和二甲醚必须分离后再进入低碳烯烃的合成。

UOP 和 Norskyhydro 在 1995 年南非举行的第四届天然气转化会议上，报告了他们联合开发的天然气经甲醇制取烯烃的工艺过程，采用 UOP 生产的 SAPO-34 分子筛为催化剂和循环流化床反应器制备乙烯和丙烯，其乙烯/丙烯比可通过反应温度调节以提高乙烯选择性^[114]，目前已完成中试实验。我国大连化物所在第五届国际天然气转化会上报道了其从合成气经 DME 制低碳烯烃 (SDTO) 中间试验结果：在 φ20mm×500mm 流化床反应器中，常压 550℃、WHSV 5~7h⁻¹条件下，DME 转化率为 100%，乙烯和 C₂~C₄ 选择性分别为 50%~60%和 90%，所采用的催化剂为自合成 SAPO-34 分子筛 (三乙氨模板剂) 为主的 DO-123 催化剂。

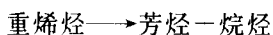
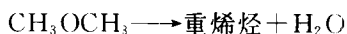
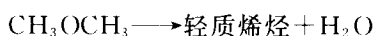
MTO 过程和 SDTO 过程的主要设计思路和催化剂是相似的，都不失为从天然气和煤出发取代石油乙烯的最有希望的工艺线路。一般天然气经合成气合成液体燃料和化学品，其造气投资和生产费用约占全过程的 40%~60%，所以新工艺的前景有赖于造气过程的改进。天然气催化或非催化氧化及自热重整制合成气技术将可大大降低造气能耗，尤其是如果陶瓷膜空分技术能够开发成功，将可极大地提高天然气制乙烯工艺的经济可行性。值得注意的是采用膜空分天然气部分氧化制合成气的研究已取得了可喜的结果^[108]。

(四) 甲醇合成汽油 (MTG 过程)

1980 年，新西兰政府为了缓解石油禁运造成的能源危机，在比较了 Fischer-Tropsch 法和甲醇法制合成燃料方案后，决定采用后者，因为从经济角度来看它更为合理，于是决定采用 Mobil 公司于 1976 开发成功的 MTG 工艺 (Methanol-To-Gasoline) 并与之合股建厂，于 1985 年建成以本国天然气为原料，年产 60 万吨合成汽油生产厂，可满足新西兰汽油用量的 1/3^[115]。

这是第一次以甲醇法合成汽油的成功尝试，其核心技术是 Mobil 开发的 ZSM-5 择形分

子筛催化剂，它具有三维均匀孔道（约 5.5\AA ），能够高选择性地合成汽油，其碳数可被控制在 C_{10} 以下。所经历的反应过程为^[116]：



该工艺在操作条件稍加改变并对催化剂加以修饰后，可将反应控制在第一步或第二步上，并与甲醇合成相结合，变成由合成气直接合成二甲醚工艺；若使反应控制在第二步则变成 MTO 过程；若将合成气直接制二甲醚与二甲醚制汽油相结合，二步等压操作、中间产物不经分离过程，可以大大节约分离能耗，这就是丹麦 TOPSøE 开发的 TIGAS (Iwostep-integrated Gasoline-Synthesis) 过程。

此外由 AECI 与 Mobil 开发的 MTC (Methanol-to-chemicals) 过程，是将 MTG 和 MTO 相结合经由甲醇合成既含汽油又含约 25% 乙烯工艺，其每天处理 1.5t 甲醇实验厂已运行一年多^[17]。

三、膜技术在碳一化学中的应用

1. 在合成气制备中的应用

从合成气制备有价值的化学品需要经过合成气制备、主产物制备和产物分离三个部分，其中合成气占总能耗及投资的 60% 左右^[108~110]。由于甲烷直接转化离工业化依然遥远，所以降低造气投资和成本是天然气综合利用的最可行方法。

Amoco、BP chemicals、Paraxair、Sasol 和 Statoil 正在联合开发一种耐高温陶瓷膜反应管技术，预计可高效率地将天然气转化为合成气。这一称为 OTM (Oxygen-Transport-Membrance Synthesis GAS) 的技术，将空分、甲烷蒸汽重整和甲烷部分氧化融为一体，可大幅度降低设备投资和能量消耗；也可用于天然气催化或非催化氧化制合成气，以及类似于自热重整的 O_2 /蒸汽和 O_2 /CO₂ 甲烷重整中。其核心技术是一种致密的混合金属氧化物高温陶瓷管膜反应器，氧的传送是以 O^{2-} 离子形式穿过膜本体，管内壁中电子透出再与氧分子结合形成电子循环。这种陶瓷管膜反应器 ($\text{SrFeCo}_3\text{O}_x$) 性能极其稳定。此外，Eltron 公司也开发了类似的陶瓷膜反应器 (CMR)^[117]，用于 CPOM 工艺，预计可使合成气价格降低 30%~50%。

A. Piga 报道了一种被称为 HIWAR (Heat-Integrated Wall Reactor) 的用于甲烷催化部分氧化制合成气的膜反应器，该反应在一个大的陶瓷管中装入一根内外壁涂有金属膜的高导热效率的陶瓷管，当 CH_4/O_2 进入反应管内后立即发生完全燃烧反应，反应热迅速通过陶瓷传入反应管外壁，供给由管内送入的含 CO_2 和 H_2O 的甲烷进行吸热的重整反应。据称这种反应器可消除 CPOM 单纯固定床工艺中催化剂床层热点，使反应温度均匀，提高过程安全性。

对于甲烷重整反应，反应压力的提高，在热力学上对反应不利，尤其是 CPOM 反应，压力对热力学平衡转化的影响更为明显。但为了与后续工艺配套，减少合成气压缩能耗，需要使甲烷氧化在一定压力下进行。这将导致甲烷转化不完全，增加后续过程惰性气体循环量。为了解决这一矛盾，许多研究人员采用催化反应膜分离工艺，在反应过程中，移出部分

产物 H_2 ，打破热力学的平衡，促进甲烷完全转化。由于 CPOM 反应是轻微放热反应，能耗低，但压力对热力学平衡影响大，具备商业前景，所以催化膜分离应用于该过程较多。所使用的膜材料绝大多数采用陶瓷管覆盖 Pd 或含 Pd 复合膜层，也有部分研究者采用修饰后商业陶瓷管为膜反应器^[118]。

2. 膜在甲烷无氧催化转化中的应用

Borrg III 报道了一种特殊的膜材料，该膜分三层，外层为多孔性陶瓷基底，中层为 H_2 可通透性复合氧化物陶瓷膜，其化学计量式为 $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_3$ ，内层为 Mo/H-ZSM-5 膜。当纯甲烷通过陶瓷管反应器时，甲烷在内层部分裂解脱氢、聚合成烯烃和芳烃，脱除的 H_2 通过膜在膜外层与 O_2 反应生成水，由于氢的连续移出，打破热力学平衡，使甲烷转化率大大提高。实验数据表明，当温度为 $765^\circ C$ 、压力为 $59 kPa$ ($0.59 bar$) 时，甲烷裂解 $C_2 \sim C_{10}$ 平衡收率小于 25%，当采用 $10 \sim 50 \mu m$ 厚的氢通透性膜时， $C_2 \sim C_{10}$ 平衡收率可达 80% 以上。预计该膜反应器可用于甲烷氧化脱氢制乙烯和芳烃工艺，如果膜强度和抗结炭堵塞性能得到改善，将有较好的应用前景。

四、二氧化碳的利用

二氧化碳 (CO_2) 是地球上储量最为丰富的碳源之一，加之向空气中排放 CO_2 的增多引起的日益严重的生态及环境问题， CO_2 消除已受到人们的广泛重视。除减少排放和深海埋藏外，作为碳—化学的一个分支， CO_2 化学利用也得到了较快的发展。

1. CO_2 氢化及其 Carnol 循环

与 CO 一样， CO_2 氢化也能得到甲醇、二甲醚和烃类，但由于分子中比 CO 多一个氧原子，在氢化中需要多消耗一个氢分子转化为无用的水，从而导致其经济可行性比 CO 氢化低。但为了解决环境问题，实现这种转化也势在必行。在从 CO_2 氢化 \rightarrow 燃料 $\rightarrow CO_2$ (Carnol 循环) 这一完整的能量循环中^[119]，其根本是廉价的氢源问题，人们设想是通过可更新能源如太阳能，水能和核能等电解水获得。到目前为止， CO_2 氢化研究较多的是费-托合成、甲烷化及合成甲醇和二甲醚。

在甲醇和二甲醚合成中，所采用的催化剂和反应条件与 CO 氢化相似，不过由于反应体系含有高浓度的 CO_2 和水蒸气 (产物)，而影响催化剂寿命。在改善催化剂寿命方面，日本、美国等国科学家已做出了卓有成效的工作，而丹麦 TOPS ϕ E 采用炼厂尾气 CO_2 合成甲醇工艺 (CDH) 已完成了中试实验^[120]。

CO_2 甲烷化是研究较为活跃的领域之一。采用的催化剂一般为 π 金属，载体为普通的氧化物 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 MgO ^[121]，Darers sbourg 等^[122] 对比考察了多种催化剂体系，求得 Ru、Rh、Ni 催化反应活化能分别为 69.5、73.7 和 85.3 kJ/mol，可见 Ru 是最具有活性的组分^[123]，除普通的金属催化剂外，担载型金属簇有机化合物显示了更高的活性。担载于 Al_2O_3 上的 Ru 簇化合物比单核催化剂活性高 22 倍，其簇化合物顺序为 $Ru(CO)_3 < Ru_3(CO) < H_4Ru_4(CO) < Ru_6(CO)_{17}$ ^[122]，但簇化合物型催化剂的研究尚缺乏系统性，其结构与活性关联还有待深入研究^[121]。在 CO_2 直接氢化合成油方面，其催化剂与 CO 合成油一致，这里不再赘述。

2. 甲胺合成

目前，工业甲胺合成过程是甲醇与氨在固体酸催化下 (Al_2O_3 、ZK- $SiO_2-Al_2O_3$ 、丝光沸石，RHO 分子筛等) 生成甲胺 (MMA)、二甲胺 (DMA) 三甲胺 (TMA)，通过循环调整产物比例^[124]。这里介绍的是 $CO_2 + H_2 + NH_3$ 合成甲胺新工艺，瑞士 Baiker 等一直致力

于这一新工艺的开发。据报道, 其 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 473~573K 和 0.6MPa 条件下, MMA : DMA : TMA 为 1.0 : 0.23 : 0.07, 其活性亦达到从 $\text{MeOH} + \text{NH}_3$ 和 $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ 合成甲胺水平^[125], 该研究组采用的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (含 Pb 2.8%~7.6%) 也有较好的活性, 其 MMA 选择性达 80% 以上^[126]。该工艺开发成功, 不失为 CO_2 利用的一条可行途径。

参 考 文 献

- 1 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons Inc. 1967
- 2 魏文德主编. 有机化工原料大全. 第二卷. 北京: 化学工业出版社. 1989
- 3 Barmeler H, et al. C. E. P. Symposium Series, 1970, (66): 98
- 4 化工部化工机械研究院. 化学工程译丛, 1965, (2)
- 5 B N 阿特罗欣柯等. 固定氮工艺算法. 上海: 上海科学技术出版社. 1963
- 6 冯元琦主编. 联醇生产. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 7 辽河化肥厂催化剂分厂. C303 低压甲醇催化剂企业标准. 辽 Q600-80
- 8 化工部西南化工研究院. C302 型低压甲醇催化剂企业标准. 1990
- 9 南京化学工业(集团)公司. C301 甲醇合成催化剂企业标准. 1990
- 10 南京化学工业(集团)公司. C301-1 型低压甲醇合成催化剂企业标准. 1990
- 11 南化集团研究院. NC306 型甲醇合成催化剂使用说明书. 1998
- 12 西南化工研究设计院. C302-2 型低压甲醇催化剂企业标准. 1999
- 13 西南化工研究设计院. XNC-98 型低压甲醇催化剂企业标准. 1999
- 14 李国琨等. CNJ-96 型甲醇催化剂的开发. 见: 全国中氮情报协作组编. 全国甲醇生产技术交流会论文集. 1999
- 15 BASF. BASF_{S3}-85 型低压合成甲醇催化剂. 见: 气态烃转化催化剂技术资料汇编(九). 泸州: 西南化工研究院. 1983
- 16 邱传珪, 侯丛福. 天然气化工, 1994, 19(4): 39~42
- 17 蔡启瑞, 彭少逸编著. 碳一化学中的催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 18 魏双绍. 天然气化工, 1990, 15(6): 49~56
- 19 姜涛等. 天然气化工, 1998, 23(5): 25~28
- 20 姜涛等. 燃料化学学报, 1999, 27(2): 116~120
- 21 Kirk-Othmer, Formaldehyde. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1994. 929~947
- 22 戴自庚. 甲醛生产. 成都: 电子科技大学出版社, 1993
- 23 杨仲春. 甲醛与甲醇, 1999, (5): 27~32
- 24 高尔平. 甲醛与甲醇, 1989, (6): 1~8
- 25 李志达. 甲醛与甲醇, 1999, (2): 1~6
- 26 周建明, 宋晓棠. 甲醛与甲醇, 1992, (5): 1~3
- 27 毛琼等. 第九届全国催化学术会议论文集. 1998
- 28 川维中试小组. 甲醛与甲醇, 1999, (3): 1~2
- 29 谢光全等. 异型催化剂. ZL97207776. 6. 1998
- 30 刘崇微等. 甲醇及下游产品技术和发展研讨会论文集. 1992
- 31 殷元骥主编. 羰基合成化学. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 32 王镜惠等著. 羰基合成. 北京: 化学工业出版社, 1987. 98
- 33 I. H. Slauch, R. D. Mullineaux. U S Patent 3239569. 1966

- 34 L H Slaugh, R D Mullineaux. *J Organometal chem.*, 1968, 13: 469
- 35 F E Paulik. *Catal Rev.*, 1972, 6 (1): 49
- 36 L H Slaugh, R D Mullineaux. U S Patent 3239570, 1966
- 37 E G Kuntz. U S Patent 4248802, 1981
- 38 E G Kuntz. *Chemtech.*, 1987, 15: 570
- 39 E Wiebus, B Cornils. *Chem Ing Tech*, 1994, 66 (7): 916
- 40 W 凯姆著. C₁ 化学中的催化. 黄仲涛等译. 北京. 化学工业出版社, 1989, 133
- 41 夏求真. 醋酸及其衍生物. 化工百科全书. 第一版. 北京. 化学工业出版社, 1991
- 42 WO. 9623757
- 43 Fr. Demande FR 2750985
- 44 Brit UK Pat Appl. GB 2298200
- 45 陈德安, 潘填元, 于向真. 分子催化, 1990, 4 (4): 314
- 46 Oomori H, et al. JP 08103659
- 47 曹国英等. 催化学报, 1995, 16 (3): 217~221
- 48 Seo Y J, Tagawa T, et al. *J Chem Eng Jpn.*, 1994, 27 (3): 307~308
- 49 西村健二. 化学と工业, 1979, 32 (1): 49~51
- 50 李乔生等. 天然气化工, 1984, 9 (1): 1~7
- 51 M E Dry. *Catalysis Today*, 1990, 6 (3): 183
- 52 I R Leih. *J Catal*, 1985, 91: 283
- 53 何瑞德, 曾庆建, 张碧江等. 燃料化学学报, 1985, 13 (3): 234
- 54 R Snel, R L Espinoza. *Appl Catal*, 1986, 26: 203
- 55 M E Dry. The Fischer-Tropsch Synthesis. in *Catalysis Sci. and tech.* Vol 1 (J. R. Anderson, M. Boudart, Eds.). Springer Verlag, 1981, 160~251
- 56 加腾顺, 小林博行等著. 碳—化学工业生产技术. 金革等译. 北京: 化学工业出版社, 1990, 467-523
- 57 C Masters. *Adv Organomet Chem*, 1979, 17: 61
- 58 M E Dry, J C Hoogendoorn. *Catal Rev Sci Eng*, 1981, 23: 265
- 59 H Itoh, H Hosaka, T Ono, et al. *Appl Catal*, 1988, 40: 53
- 60 郭广庆, 赵玉龙. 天然气化工, 1991, 16 (6): 40
- 61 M J van der Burgt, J van Klinken, S T Sic. The Shell middle distillate synthesis process. 5th Synfuel Worldwide Symp. USA: Washington, 1985
- 62 J J Minderhond, et al. US Patent 4579985, 1986
- 63 M F M Poot, et al. US Patent 4599481, 1986
- 64 沈俭一, 林励吾, 章素等. 燃料化学学报, 1991, 19: 289
- 65 林培滋. 活性炭担载的铁催化剂上的费托合成单管模试研究报告. 中国科学院大连化学物理研究所, 1991
- 66 罗洪原, 梁东白. 煤化工合成燃料信息, 1998, (1): 69
- 67 卢振举, 徐长海, 梁东白, 林励吾等. 天然气化工, 1992, 17 (4): 31
- 68 沈俭一, 林励吾, 章素, 梁东白. 催化学报, 1993, 14 (1): 7
- 69 C D Chang, W H Lang, A J Silvestri. *J Catal*, 1979, 56: 268
- 70 J C W Kon, K M Kupte, et al. Indirect liquefaction contractors meeting. Pittsburgh. USA. DOE. PETC, 1985, 113~144
- 71 V H S Rao, R J Gormley. *Catalysis Today*, 1990, 6 (3): 207
- 72 V U S Rao, R J Gormley, A Shamsi, et al. *J Mol Catal*, 1985, 29: 271
- 73 W O Haag, T J Huang. U S Patent 4159995, 1979

- 74 W O Haag, T J Huang. U S Patent 4279830. 1981
- 75 王定珠, 张志新等. 燃料化学学报, 1987, 15: 108
- 76 周敬来等. CO+H₂ 两段法 (MFT) 合成汽油中间试验鉴定报告. 1989
- 77 关玉德, 曾庆健, 周敬来. 天然气化工, 1991, 16 (2): 20
- 78 Y L Zhao, T G Song, P G Liu, et al. 8th Annual Int Coal Conf. USA: Pittsburgh, 1991. 683
- 79 H Kolbel, K D Tillmetz. Ger Offen 2507647. 1976; C A 86192342h. 1977
- 80 张志新, 唐曙光, 周敬来等. 天然气化工, 1992, 17 (2): 7
- 81 M E Dry. The Fischer-Tropsch Synthesis. in Catalysis Sci and tech. Vol. 1 (J. R. Anderson, M. Boudart, Eds.) Springer Verlag, 1981. 159
- 82 R B Anderson. Catalysis. Vol 4 ed. P H Emmett. Reinhold, 1956. 29
- 83 张志新, 周敬来, 林恒生等. 天然气化工, 1991, 16 (6): 6
- 84 李先国, 钟炳, 彭少逸等, 燃料化学学报, 1994, 22 (1): 16
- 85 C D Frohning. Hydrogenation of Carbon Monoxide (New Synthesis With Carbon Monoxide, ed. J. Falbe). Springer Verlag, 1980. 340
- 86 M E Dry. *Catalysis Today*, 1990, 6 (3): 183
- 87 H Kolbel. *Catal Rev Sci Eng*, 1980, 21, 225
- 88 W D Deckwer. *Oil and Gas*, 1980, 78: 198
- 89 K Fujimoto, L Fan, Y Hanakata et al. 3rd China-Japan Symp. on Coal and Cl chemistry. china: Kunming, 1990. 559
- 90 K Yokota, K Fujimoto. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1991, 30: 95
- 91 W Hinsien, W Bytyn, M Baerns. Proc 8th Intl. Congr Catal (Bertin, Verlag) and Chemie, 1984, 3: 581
- 92 T L to, J H Lunsford. *Nature*, 1985, 314: 721
- 93 A M Maitra. *Appl Catal A*, 1993, 104: 11
- 94 邱发礼, 吕绍洁. 中科院“九五”重大项目中期评估报告 (内部资料). 1998
- 95 J Jiang, I V Yen Fekakis, C G Cayeras. *Science*, 1994, 264: 1563
- 96 Choundhary. *Science*, 1997. 12
- 97 L S Wang, L X Tao, M S Xie. *Catal Lett*, 1993, 21: 35
- 98 F Solymosi, A Szoke. *Appl Catal*, 1998, 166 (1): 225
- 99 陈来元, 徐竹生, 张涛. 天然气化工, 1994, 19: 1
- 100 M Marchionna, M Lami, A M Aaspoll. *Chemtech*, 1997, 27
- 101 M Marchionna, Braca G (edited). *Oxygenates by Homologtion or CO Hydrogenation with Metal Complexes*. Kluwer, 1996, 38: 326
- 102 S Ohyama. *Shokubai*, 1996, 38: 326
- 103 M Marchionna, L Lami, F Ancillotti. EP 375071. 1990
- 104 J W Tierney, I Wender, W M Palekar. USP 5384335 and 5385949. 1995
- 105 D Mahajan, N Gupta. AICHE Spring Nat Meet. Houston, 1993. 61
- 106 钟炳, 李文怀等. 中科院“九五”重大项目中期评估报告 (内部资料). 1998
- 107 F M H Debets. *Aerosol Rep*, 1990, 29: 16
- 108 Y Ohno, T Shikada, T Ogawa, et al. 213rd ACS Annual Meeting. USA: San Foanisco, 1997. 705
- 109 C D Chang. *Catal Rev Sci Eng*, 1983, 25 (1): 1
- 110 A M Rouhi. *Chem Eng News*, 1995, 37
- 111 M B Scherwin. *Hydroc Proc*, 1981, 60 (3): 79
- 112 G Q Chen, J Liang. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 907

- 113 B V Vora, R A Lentz, T L Marker. *Petro Chemical Review*, 1996, 3: 19~21
- 114 V Vora, T MarKer, et al. *4th international Natural Gas Conversion Symposium*, 1995, 37
- 115 C D Chang. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, 61: 393
- 116 O M Iordache, G C Maria, G L Pop. *Ing Eng Chem Res*, 1998, 27: 2218
- 117 L Kane, S Romanov-Garcia, D Nakamura. *Hydrocarbon Processing*, 1995, 33
- 118 Santos S, Coronas S et al. *Catalysis Lett*, 1995, 30: 189
- 119 Sano Hiroshi. *Energy Conver*, 1995, 36 (6~9): 895
- 120 李飞. *现代化工*, 1989, 3: 10
- 121 陈荣梯, 邓国材, 江崎. *化学研究与应用*, 1995, 7 (1): 1
- 122 Darenbaug D J, Oralles C. *Inorg Chem*, 1986, 25 (10): 1603
- 123 Darenbaug D J, Bauch C G. *Revs Inorg Chem*, 1985, 7 (4): 315
- 124 陶家林, 张量渠. *天然气化学*, 1992, 3
- 125 Gredig Silvia V, Koeppel Aene A, Baiker Alfons. *Catal Today*, 1996, 29 (1~4): 339
- 126 Gredig Silvia V, Koeppel Rene A, Baiker Alfons. *Catal Lett*, 1997, 46 (1~2): 49

第十三章 环境保护和环境友好催化技术

第一节 环境保护和催化技术

工业生产，特别是化学工业、石油炼制工业、动力生产工业和交通运输业与环境问题有着密切的关系。地球环境（大气、土壤和水源）已受到严重污染，必须加强治理，这成为各国政府、社会民众和生产企业的共识，而且许多有远见的公司正在致力于使生产过程变得更清洁、更安全和更有效。

这种转变意识始于 20 世纪 70 年代。这个新概念的核心思想是，对于产品和过程最重要的推动力不再仅仅是市场和过程经济，也必须考虑环境问题，称为环境-经济学^[1]。的确，正是由于日益重要的环境-经济的因素而为某些公司创造了新的市场和空前竞争的优势。只有那些有能力开发具有最小环境影响的新产品和新过程的公司将成为未来的领导阶层。

环保费用是过程经济整体部分的事实正在对化学、石油炼制和动力生产中的技术开发产生深远的影响。其中特别重要的，是应用那些将导致开发可使用更少有毒原材料、可消除有害或难以处理的副产物和可减少废物排放的新工艺过程的催化技术。这里的关键是重点开发不会产生污染的技术——称为第一级的预防——而不是事实后必须进行的净化（这是在第二级的预防中进行），也不是将污染物移向一个更安全的地方（这是在废物管理中进行）。后两种方法是重要的，因为转向了无污染的技术。但只有第一级的预防才会创造工业的未来。

来自于工业、交通和动力生产的空气污染物主要是指一氧化碳、挥发性有机化合物（VOCs）、氮氧化物（氮氧化物可与 VOCs 进行光化学反应形成臭氧，并且也是形成酸雨的污染物）、硫氧化物（也是可形成酸雨的污染物）和微粒。

一氧化碳是许多燃料部分燃烧的产物。在多数工业生产过程中都有挥发性有机化合物的排放。在发电厂或发动机中，当氮与氧在 1 500℃ 以上的温度下反应时就会形成氮氧化物（一般是指一氧化氮和二氧化氮），而多数发电装置都会有 2 500℃ 甚至更高的峰温；另外，在燃烧含氮燃料或处理含氮化合物的化工操作中也会形成氮氧化物。硫氧化物主要是在锅炉和发电厂中燃烧含硫燃料而产生的。微粒包括来自柴油发动机燃烧锅炉和燃煤发电厂的很宽范围的排放物料。

以美国为例，化学工业每年大约排放 68 万吨有毒废物进入环境。其中 30 家最大的化学公司每年排放量约为 36.3 万吨。在 1990 年，全美所有制造商大约排放了 218 万吨废物进入空气、水源和土壤^[2]。虽然排放量低于 1987 年的相应数值，但化学工业仍然是最大的污染源，为此花费了化学工业大量的资金。美国 1992 年用于污染控制的总费用大约是 40 亿美元，其中化学工业负担了最大的份额。化学工业新基本建设费用的五分之一被分配用于消除或控制污染，大多数仍是采用第二级的预防措施。根据美国环保署的资料，化学工业至少需 21 亿美元来满足清洁空气法的要求，并需 2.2 亿美元用于固体废物控制。

在美国的化学工厂中，化学废物的减少已趋于平稳，部分地是因为化学工业已进行了大

多数较容易和低成本改进。而且多数方法使用的是第二级的预防，或者是通常所称的“管尾”策略。因此，化学工业将来的步骤必须包括基本过程的改变，而要研究、开发和实现这些新过程则是很昂贵的。这包括工艺改良或更新以增加目的产物的收率；减少或消除有害副产物和废物；改进分离工艺；改变原材料，即环境-经济型的第一级污染预防。为了使经济持续增长，同时又减少对环境的影响，世界各国都必须进行这样的技术革新。而这种技术革新中的许多步骤都与新催化剂的开发使用直接相关，可以说催化作用是有成本效益的环境友好技术的关键。

在机动车排放控制方面，目前装配在汽车上的催化转化器已可将发动机排放物中的大部分有毒污染物转化成良性产物。虽然它们要经历严重的快速温度波动、持续的路面和发动机振动，以及无数次的开停车循环，这些耐用的移动式催化反应器已可将烃、一氧化碳和氮氧化物（ NO_x ）的排放量降低95%以上^[3]。

但是立法者不断地要求更清洁的空气和更严格的机动车排放标准。为了满足这种越来越严厉的要求，汽车尾气催化研究者们正在考察一系列消除污染的新技术、催化剂材料和发动机操作策略，因为他们的目的是要使将来的汽车和卡车污染更少。

在典型的运转良好的发动机中，汽油的不完全燃烧将产生含（体积）1%~2% CO 、 $(500\sim 1000)\times 10^{-6}$ 烃和 NO_x 的尾气混合物。如果允许从机动车未经处理就排放的话，烃和 NO_x 就会在大气中混合，并经光化学反应转化成烟雾。但是如果引起光化学烟雾的罪魁在它们离开汽车排气管之前就被通过催化的方法净化，则即使是在交通拥挤的地区也不会对环境造成严重污染。尾气污染的另一个主要成分 CO 不牵涉在光化学烟雾问题中，它的危害来自于其毒性，因为它是一种可使人窒息的致命性气体。

为了响应1970年制定的清洁空气法，美国的汽车制造商于1975年开始在汽车上装配催化转化器。该法律限定汽车的排放量为每英里1.5g 烃、15g CO 和 3.1g NO_x 。美国环保署制定了一个联邦测试程序，用于检验新车是否满足排放标准。

1990年美国公布的清洁空气法修正案迫使汽车制造商要进一步改善催化转化器，以提高处理发动机尾气的能力。该修正案要求更进一步降低汽车排放：烃类不得超过每英里0.25g； CO 不得超过每英里3.4g； NO_x 不得超过每英里0.4g。该法案对将来设定了更严厉的标准，并要求从1996年开始催化剂寿命要达到100000mile（英里，1mile=1609.344m）。美国的加州提出了低排放车辆（LEV）和超低排放车辆（ULEV）的概念，规定了比美国环保署允许的更为严厉的排放指标。

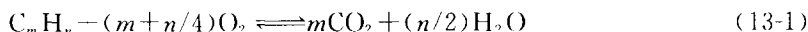
美国并不是惟一要求降低汽车污染排放的国家，一些欧洲国家已经要求汽车装配催化转化器。欧洲的排放标准与美国的标准是类似的。而且某些大的亚洲国家也正在呼吁更为环境友好的汽车。例如，印度已经要求从20世纪90年代中期开始在主要的大都市地区对新汽车都装配催化转化器。日本、韩国也早已要求装配催化转化器。而中国也正在开始采取积极步骤，要求在不久的将来在汽车上装配污染控制装置。

第二节 动态污染源的催化净化技术

一、污染排放源

世界各国的工业化进程使得化石燃料的消耗大量增加。储存在化石燃料中的能量主要由

火焰燃烧过程来释放，这是在化石燃料的含碳组分与空气中的氧之间根据下列方程进行的反应：



二氧化碳和水是这个反应的主要产物。然而，不完全燃烧导致了某些未燃烃以及中间氧化产物，如醇类、醛类和一氧化碳的排放。在火焰中（特别是对于不完全燃烧过程）会发生热裂解反应，导致产生并排放氢气，同时还会产生一些不同于原先存在于燃料中的烃类。

大多数化石燃料还含有一定量的含硫和含氮组分，这些物质会产生硫氧化物（主要是SO₂）、氮氧化物。

在火焰燃烧过程中，温度可超过1700K。在这样的温度下，空气中的组分氮和氧之间的反应在热力学上是有利的，导致氮氧化物的生成，其总反应方程为：



对于用在内燃机中的燃料，方程式（13-2）所示的反应是氮氧化物排放的主要原因。当然，一氧化碳、烃和氮氧化物的排放量取决于燃料的具体组成以及进行燃烧的方式。如果排一个大小顺序，以汽油为动力的火花点燃式内燃机的尾气具有如图13-1所示的组成^[4]。

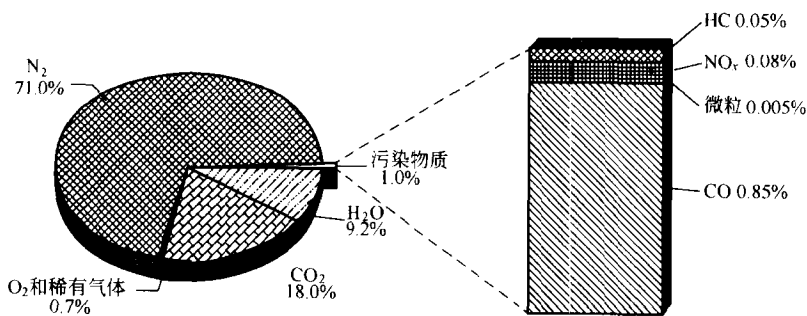


图 13-1 以汽油为动力的火花点燃式内燃机尾气的典型组成

注：图中数据均为体积分数。

二、交通对环境污染的重要影响

到目前为止，大多数的路面交通都是由装备内燃机的交通工具进行的，这些内燃机使用的燃料是源于化石燃料的。这些交通工具包括各种客车和重型运货卡车，所使用的发动机是火花点燃或者是压缩点燃往复内燃机。

图13-2表示了交通在一氧化碳、烃、氮氧化物、硫氧化物和粉尘总排放量中的相对重要性的大小顺序。从这些数据显然可见，路面交通是一氧化碳、烃和氮氧化物排放的主要来源之一。

三、满足立法要求的技术

1. 火花点燃式发动机

用于达到一个给定排放目标的技术，取决于要达到的排放水平和所使用的燃料类型及质量。这些技术基本上可以分为三种类型：

(1) 改善发动机设计，例如，燃料处理系统的设计，以减少发动机熄火，也称为原排放（未经处理的排放）；

(2) 发动机尾气由多相催化剂的后处理，使发动机的原排放转化；

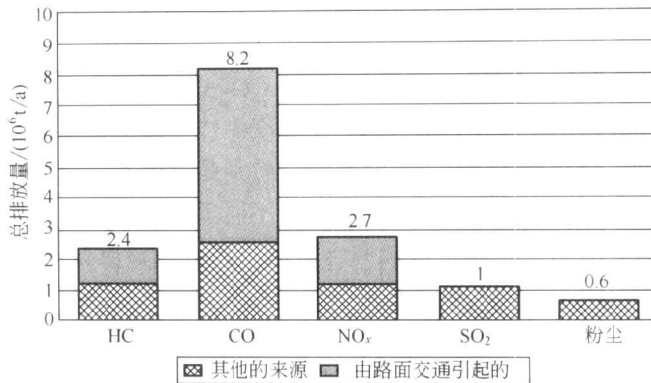


图 13-2 1989 年原联邦德国烃 (HC)、一氧化碳、氮氧化物 (NO_x)、二氧化硫和粉尘的总排放量, 以及交通在其中的相对重要性

(3) 将发动机尾气的多相催化剂后处理与发动机设计改造或受控制的发动机操作相结合, 使得后处理装置可以有最佳的性能。

以美国立法的历史作为参照, 显然, 最初对于使用汽油发动机的汽车尾气排放的改进是由改善发动机设计达到的。

在 1960~1975 年间, 当立法呼吁更进一步大幅度减少一氧化碳和烃的排放水平时, 在发动机设计改造和由多相催化作用进行的尾气处理之间就有了某种竞争, 由于那个时代多数的催化剂是以碱金属为基础的, 易发生严重的失活, 这种失活是由于催化剂的操作温度很高而且燃料中存在硫引起的。因此, 在大多数情况下, 排放目标还是只能由发动机改造来达到。

多相催化作用的突破性进展出现在 1975 年, 这时新的立法要求尾气排放量有进一步的降低。以贵金属为基础的后处理催化剂的出现, 以及在汽油燃料中消除铅起到了关键作用。那个时代使用催化剂的目标是要通过氧化反应使一氧化碳和烃类转化。1977 年, 立法提出了进一步的要求, 要求减少氮氧化物。这是要将尾气后处理与发动机改造/控制相结合的一种突破。目前的和将来的立法都最有可能通过这种途径来达到要求^[5,6]。

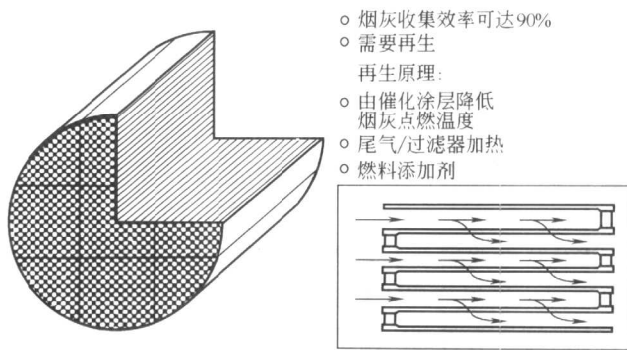
2. 压缩点燃式发动机

从 20 世纪 80 年代中期起, 对于压缩点燃式发动机的后处理集中于减少微粒物质。CO、气态烃和 NO_x 的排放量是很低的, 易于满足立法的要求。

为消除微粒物质, 人们提出许多不同的技术, 虽然没有多少能达到市场要求。第一组技术使用过滤装置。图 13-3 示意的装置是陶瓷的壁流过滤器。这种过滤器是一种由多孔堇青石制造的整体结构, 由多孔直通道束构成, 而且在入口边被堵塞的通道与在出口边被堵塞的通道相邻。这就迫使尾气通过整体结构, 而微粒物质则残留在过滤器壁上。

另一种装置是丝网过滤器 (图 13-4)。两种装置都有很高的除尘效率, 一般可脱除大约 90% 的微粒物质。它们的缺点是不能连续操作。首先, 微粒物质被收集, 然后被装满的过滤器需要再生。再生通常是由烧掉微粒物质中的含碳组分来实现的, 这种燃烧过程需要大约 720K 的温度。这样的温度在典型的柴油发动机操作过程中是很难满足的。

在控制的时间间隔内没有再生就会引起过量的微粒物质积累, 将导致背压增加。其结果是尾气温度上升, 并且严重装载的过滤器可能会发生突然的燃烧。由这种燃烧过程产生的热



- 烟灰收集效率可达90%
- 需要再生
- 再生原理:
- 由催化涂层降低烟灰点燃温度
- 尾气/过滤器加热
- 燃料添加剂

图 13-3 陶瓷壁流柴油发动机微粒过滤器的操作原理^[3]

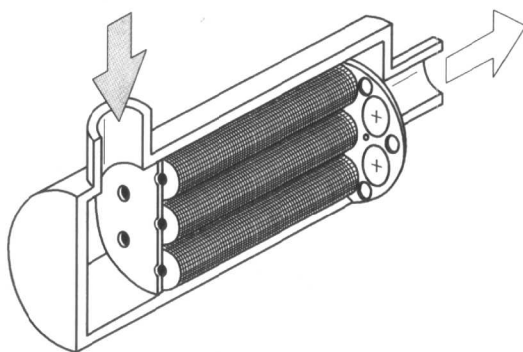
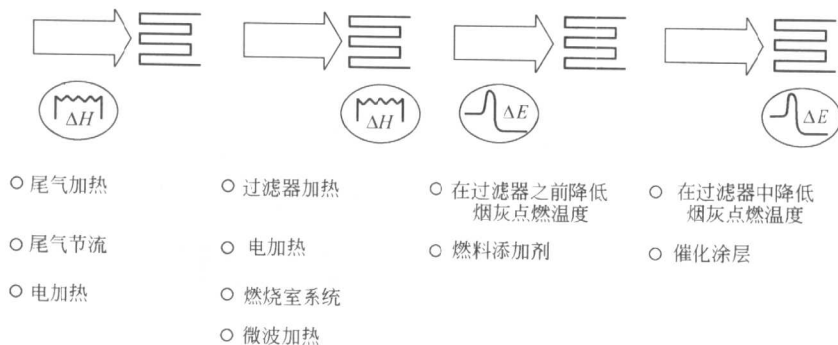


图 13-4 丝网式柴油发动机微粒过滤器的操作原理^[4]

量可以使过滤器的温度提高到超过 1600K，其结果会使过滤器熔化。图 13-5 中概括了几种可以保证在规定的的时间间隔进行控制再生的方法。



- 尾气加热
- 过滤器加热
- 在过滤器之前降低烟灰点燃温度
- 在过滤器中降低烟灰点燃温度
- 尾气节流
- 电加热
- 燃料添加剂
- 催化涂层
- 电加热
- 燃烧室系统
- 微波加热

图 13-5 柴油发动机微粒过滤器的几种再生原理^[7]

这些方法主要是将过滤器的温度或者是尾气的温度在规定的的时间间隔增加到超过起燃的最低温度，或者由某种催化剂来降低燃烧所需的最低温度。可以将这些不同的方法结合在一起。尾气的温度可以通过控制发动机节流或者是施加外部热量来提高。过滤器的温度可以通过用放置在过滤器前端的燃烧炉直接加热来提高，或者为过滤器装配电阻加热元件。

有几种方法可降低燃烧开始时的最低温度。其中之一是将催化剂前驱体加到柴油燃料

中，这样的均相催化剂的例子是铈或铁的有机衍生物。它们在发动机中与燃料一起燃烧，所以铁和铈的氧化物会掺入到微粒中，因此确保了与含碳物质的紧密接触。另一种方法是将煤灰燃烧催化剂作为涂层置于过滤器上。几种氧化物，特别是钒氧化物，对于煤灰的燃烧是很有效的催化剂。然而，它们需要在某种程度上是可流动的，以确保与微粒物质有良好的接触。这种移动性可能会引起催化材料在使用过程中的迁移，导致在过滤器上的不均匀分布，因此会降低再生效率。

燃料添加剂和煤灰催化燃烧涂层都不能显著地减少一氧化碳或醛类的排放。为了达到这一目的，可将贵金属基的催化涂层应用于过滤器，或者在过滤系统中加上贵金属基的催化剂。到目前为止，过滤系统还没有得到广泛的应用，主要是因为费用太高而且太复杂。

最后，值得一提的是，专利文献中报道了许多非传统的方法来减少排气管的微粒物质的排放，例如，使用静电沉积、旋风分离或洗气装置。然而，这些都还没有得到实际应用。

四、用于以汽油为燃料的火花点燃式发动机的催化剂

(一) 发动机的排放物

排出发动机的一氧化碳 (CO)、烃 (HC) 和氮氧化物 (NO_x) 取决于空/燃比 (A/F)，空燃比的定义是：

$$\frac{A}{F} = \frac{\text{由发动机消耗的空气的质量}}{\text{由发动机消耗的燃料的质量}} \quad (13-3)$$

对于汽油发动机来说，计算得知，在化学计量时的空/燃比（即刚好有足够的空气用于燃料中所有烃的完全燃烧）是 14.7。如果空/燃比低于此值，那么发动机在燃料过量的条件下操作，导致不完全的燃料燃烧。尾气中所含的还原性反应物 (CO、HC) 将比氧化性反应物 (O₂、NO_x) 为多，这种情况称为“富燃的”。如果空/燃比超过 14.7，那么发动机在空气过量的条件下操作，导致尾气中氧化性反应物的含量多于还原性反应物，尾气组成被称为是“贫燃的”。

表 13-1 给出了发动机尾气组成作为空/燃比函数的一个例子。应该提起注意的是，尾气中也含有氢，其摩尔比为 $y_{\text{CO}} : y_{\text{H}_2} = 3 : 1$ ，几乎与发动机空/燃比无关。发动机出口尾气也含有 SO₂，在典型的现代火花点燃式的操作范围内，其量实际上与空/燃比无关，但是取决于汽油中硫的含量，计算式为：

$$y_{\text{SO}_2} = 1.1837 \times x_s \left(\frac{A}{F} \right) \quad (13-4)$$

式中， y_{SO_2} 为尾气中 SO₂ 的含量， $\mu\text{L}/\text{L}$ ； x_s 是燃料中的硫含量， mg/L 。

表 13-1 以汽油为燃料的火花点燃式发动机的尾气组成与发动机空/燃比的关系

空/燃比	CO/%	CO ₂ /%	HC/%	O ₂ /%	NO _x /($\mu\text{L}/\text{L}$)
3.684	2.536	13.24	442	0.17	2015
14.185	2.455	12.70	411	0.95	1786
14.334	2.135	12.90	391	0.96	1909
14.498	1.793	13.16	370	0.97	2066
14.623	1.534	13.30	360	0.98	2171
14.688	1.411	13.36	350	0.99	2196
14.741	1.309	13.42	341	0.99	2245
14.820	1.171	13.47	333	1.01	2334

注：除 NO_x 外，其他尾气组成单位均为体积分数。

一个分类发动机尾气组成的常用方法是 λ 值:

$$\lambda = \frac{\text{实际的发动机 } A/F}{\text{化学计量的发动机 } A/F} \quad (13-5)$$

以这种方法, 无需精确的燃料组成即可描述尾气组成 (见图 13-6)。

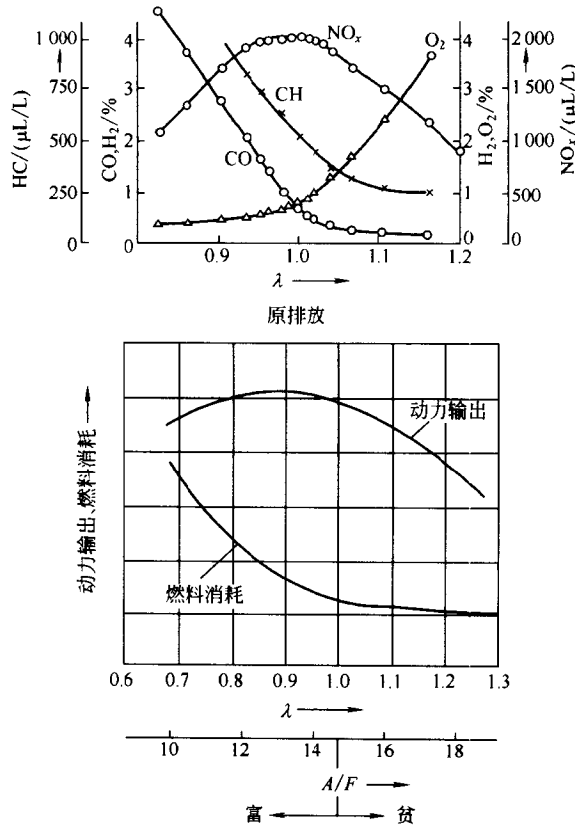


图 13-6 发动机出口的 CO 、 HC 和 NO_x 排放量, 以及以汽油为燃料的火花点燃式发动机燃料消耗和动力输出与 λ 值的关系

在设计排放控制技术中, 通常是由尾气组成来计算尾气的 λ 值。在某些简化假设的基础上, 可推导出下列计算式:

(1) 对于化学计量的和贫燃尾气组成

$$\lambda = 1 + \frac{D \times (4.79m + 0.9475n)}{(100 - 4.79 \times D)(m + 0.25n)} \quad (13-6)$$

$$D = y_{\text{CO}_2} + 0.5y_{\text{NO}} - 0.5y_{\text{CO}} - 0.5y_{\text{H}_2} - (m + 0.5n) \times y_{\text{C}_m\text{H}_n} \quad (13-7)$$

式中 y 是尾气中的浓度, % (体积分数); m 是尾气烃分子 C_mH_n 中碳原子数目, n 是尾气烃分子 C_mH_n 中氢原子的数目。

(2) 对于富燃尾气组成

$$\lambda = 1 - \frac{A \times (4.79m + 0.9475n)}{(200 - 3.79 \times A)(m + 0.25n)} \quad (13-8)$$

$$A = y_{\text{CO}} + (2m + 0.5n) \times y_{\text{C}_m\text{H}_n} - y_{\text{NO}} - 2y_{\text{O}_2} + y_{\text{H}_2} \quad (13-9)$$

式中, y, m, n 的定义见前式。

式(13-6)~式(13-9)可以很容易地应用于采用模型气体反应器进行催化剂活性评估的情形, 因为可以精确地知道烃 C_mH_n 的组成。对于实际的发动机尾气来说, 可以使用尾气烃组成的加权平均值。文献[8]中介绍了更详细地考虑了燃料组成的计算方法。

(二) 尾气组成之间的反应

在发动机尾气组成之间可能发生一系列的反应(图13-7)。可以导致消除 CO 、烃和氮

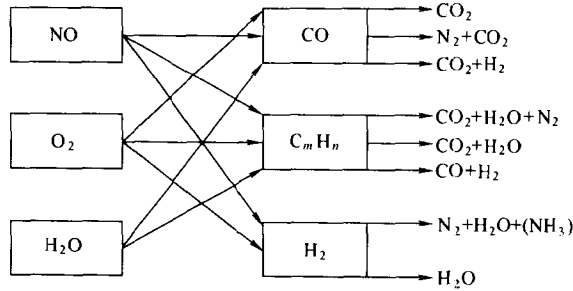
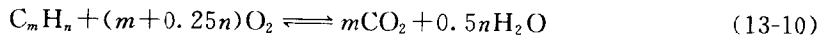


图 13-7 在内燃机的尾气中某些组分之间可能发生的反应概况

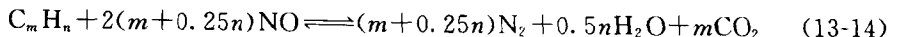
氧化物的主反应有:

(1) 与氧的反应(氧化)



对于化学计量的和贫燃的尾气组成来说, 这些反应较易发生。

(2) 与氮氧化物的反应(氧化/还原)

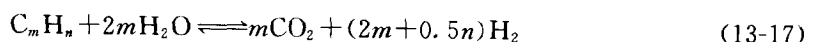


这些反应对于化学计量的和富燃的尾气组成较易发生。

特别地, 对于富燃尾气组成, 水煤气变换反应



和水蒸气重整反应



可能对消除一氧化碳和烃类有贡献。

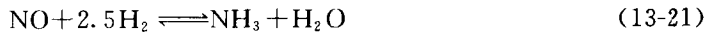
根据催化剂的操作条件, 还可能会发生许多被称为二次排放的反应。其中最常见有:

(1) 与 SO_2 的反应





(2) 与 NO 的反应



要选择性地促进所需要的式 (13-10)~式(13-17) 而防止二次反应式 (13-18)~式(13-22), 是排放控制系统设计者的技巧。

哪一个主反应对消除一氧化碳、烃类和氮氧化物起作用取决于催化剂配方和催化剂操作条件。关于这些反应的详细动力学数据很少在文献中出现。然而, 可以概括地说, 对于化学计量的尾气组成来说, 消除 CO 的总速率要比消除烃或者氧化氮的总速率高一到两个数量级。

(三) 排放控制概念

在催化法控制排放的历史中大约采用过 5 种基本的催化概念 [见图 13-8 (a)]。第一个概念是闭合回路控制的三效催化剂。在这种体系中, 催化剂置于尾气流中, 可以促进所有的主反应, 使得同时消除一氧化碳、烃类和氮氧化物。为了平衡氧化和还原反应的程度, 发动机出口尾气的组成要保持在接近化学计量。这一点是通过闭合回路发动机操作控制来达到的, 其中发动机出口尾气的氧含量是在催化剂的上游用一个电化学氧传感器 (也称为 λ 传感器) 来测量的。

发动机操纵系统利用这个元件来调节进入发动机的燃料量, 所以可使得发动机在化学计

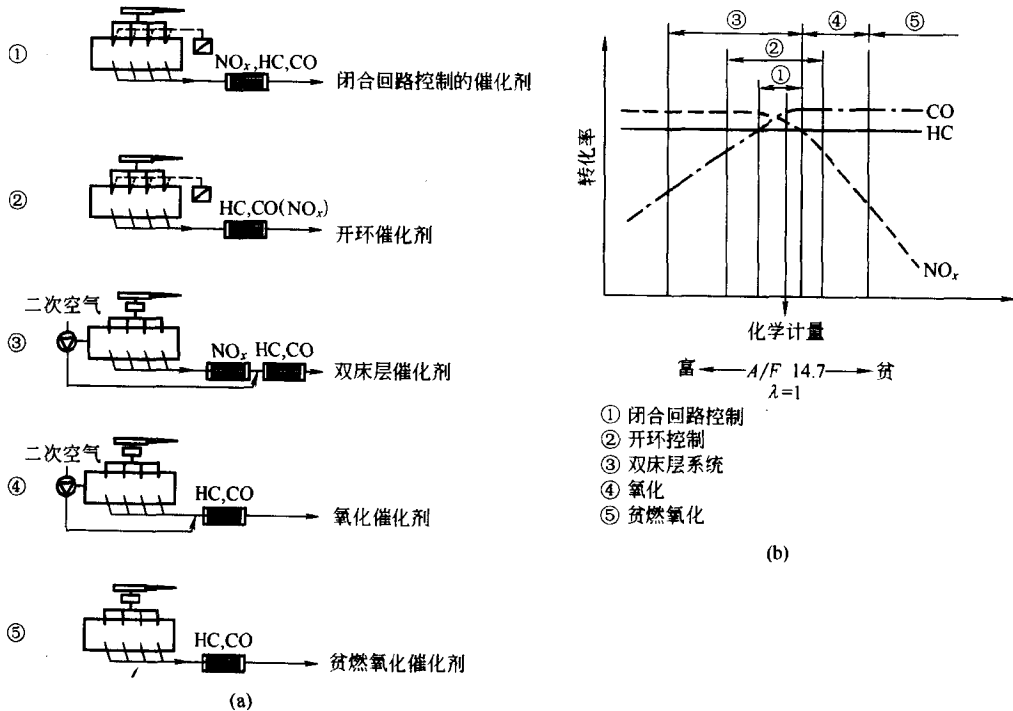


图 13-8 (a) 对火花点燃式内燃机尾气进行催化后处理的基本概念;
(b) 各种催化后处理法操作的 λ 值范围

量的 A/F 比附近操作，如图 13-8 (b) 中所示，在这样的条件下，可达到同时消除一氧化碳、烃和氮氧化物的最佳状态。同时，在这样的条件下，副反应的程度也是最小的。发动机的反馈控制引起发动机尾气组成有一个小的循环变化。这种变化发生在几秒内，意味着频率大约为 1Hz，而振幅为 A/F 设置点的 5%~10%。然而，这种瞬态的催化剂操作对其性能有重大的影响。

有多种发动机操纵系统，各自的复杂性和精密性是不同的，这就影响到在各种发动机负荷和速度操作条件下控制发动机 A/F 比的速度和振幅。发动机操纵系统的精密性还会影响到排放控制催化剂的性能和寿命。

由于它可促进主反应达到完全，同时可大大减少副反应的程度，闭合回路控制的三效催化剂已经成为在催化排放控制中应用最广泛的技术。

第二个概念是开环三效催化剂。这是第一种形式的简化，仍是使用多功能的催化剂，可促进所有能够消除一氧化碳、烃类和氮氧化物的反应。然而，尾气的组成没有被控制，因此在很宽的范围内变化。这种较宽的操作范围导致三种尾气成分同时转化的程度较低 [图 13-8(b)]。如果 50% 左右的转化率即可达到立法限制的要求，或者对没有设计装备催化排放控制装置的发动机作翻新改造时，这种概念是可用的。

第三个概念是双床层排放控制催化剂。在这种体系中，催化转化器是由两种不同类型的催化剂构成的。第一种催化剂是多功能的催化剂，或者至少可以促进 NO_x 的还原反应。发动机被调整得能够确保尾气组成为还原性的。在这样的条件下，第一种催化剂将导致氮氧化物的消除。第二种催化剂是一种氧化催化剂。在第二种催化剂前注入额外的空气，帮助消除一氧化碳和烃类。可以由机械驱动的或电驱动的空气泵添加二次空气。

双床层概念即考虑到了适宜于较宽的发动机 A/F 范围，同时仍保持很高的对三种尾气成分的转化效率。因此可以采用不太复杂的发动机操纵系统。

第四种排放控制概念是氧化催化剂。将二次空气加到尾气中，确保贫燃性组成，不受发动机操作条件的约束。这种催化剂被设计用来促进氧与一氧化碳和烃类之间的反应，可以很高程度地消除这些物质。然而，这种方法不能消除氮氧化物。

最后，第五种概念也是一种氧化催化剂，但被应用于在贫燃条件下操作的发动机，即贫燃发动机。这些发动机的 A/F 值达到 26，相应于大约 1.8 的 λ 值，如图 13-6 所示。在这样的条件下，发动机出口氮氧化物的排放已显著减少。可以将催化剂的功能限制于使一氧化碳和烃类转化。因为贫燃条件的稀释作用，尾气比闭合回路控制的发动机要冷一些。因此，需要对氧化反应具有良好低温活性的特种催化剂。到目前为止，这种概念还没有得到广泛的应用。然而，它是目前一个很活跃的研究课题，因为，要达到现行的和将来的排放限制，催化 NO_x 转化将是必需的。这种需要正是某些针对贫燃火花点燃式发动机的新附加排放控制概念的起源，在后面的内容中还将作进一步的讨论。

(四) 排放控制催化剂设计

1. 概论

在排放控制催化剂开发的早期，人们提出了各种催化剂和催化反应器设计。最先考虑的是颗粒催化剂，类似于在化学和石油化学工业中采用的许多催化剂的形状。然而，后来开发了完全不同的催化反应器设计，包括各种形状的由陶瓷或金属制造的整体结构。这些开发背后的推动力，除了要达到立法要求的主要任务之外，就是要满足一些边界条件。比如最小的附加压力降、最小的附加质量、最小的空间要求（或者至少所需的空间不会负面地干扰车辆

的平台设计)、有限的复杂性(对于车辆的附加费用最小)和允许每年生产几百万个单元的生产技术。最后,三种不同的设计得到了广泛的应用:颗粒催化剂反应器,陶瓷整体结构反应器和金属整体结构反应器。

2. 颗粒催化剂

颗粒催化反应器在美国一直到现在都有使用,其设计原理如图 13-9 所示。它由两块对角方式安装在平板宽形反应器中的筛板构成,在筛板之间的空隙中装填颗粒催化剂。尾气从筛板的顶部进入,底部流出。反应器本身具有双层壳体,在两个壳层之间填有绝缘材料。

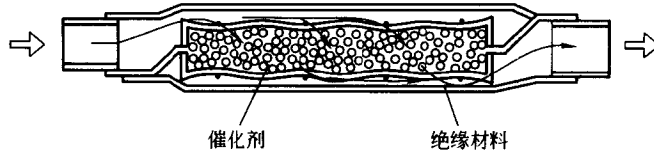


图 13-9 颗粒状催化反应器的设计原理

这些颗粒状催化剂由过渡态的氧化铝构成,如 γ -、 δ -、 θ - Al_2O_3 ,其 BET 比表面积大约为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。所使用的颗粒直径范围是综合考虑了机械性能(如高的抗压碎强度和低的压降)及从气相到催化剂表面的快速传质因素的结果。大多数这类要求可以用数学方式来表达^[9]。抗压碎强度正比于颗粒直径的平方。根据 Ergun 方程,压降随颗粒直径的减小而增加,而且尾气通过反应器的流动是湍流的。从气相到催化剂的传质速率正比于催化剂的几何表面积,而几何表面积取决于颗粒直径,其对应关系见表 13-2。这些边界条件的综合导致颗粒直径的选择为 $2.4\sim 4.0\text{mm}$ 之间。

表 13-2 颗粒状催化剂的几何表面积与颗粒半径和颗粒类型的关系

颗粒类型	筛分/mm	平均半径/mm	单个颗粒质量/mg	单个颗粒体积/ μL	颗粒几何表面积/ mm^2	装填颗粒堆密度/(kg/L)
A	1.7~2.0	0.925	4.3	3.3	10.7	0.54
B	2.36~2.80	1.29	10.3	8.9	20.9	0.50
B	2.80~3.35	1.54	15.2	15.2	29.7	0.50
C	4.75~5.60	2.58	68.0	72.5	84.1	0.52

颗粒的孔隙率应考虑多方面的要求,如机械性能方面的要求、颗粒内传质方面的要求(既要考虑需被转化的反应物,又要考虑中毒元素)、物理学方面的要求(如转化器系统的低热质)等。显然,抗压碎强度随着孔隙率的增加而减小,同时,增加孔隙率也会显著减小热质。目前采用的颗粒孔隙率是许多优化的结果,其结构是由孔径超过 $0.1\mu\text{m}$ 的大孔和孔径小于 20nm 的微孔构成的。这些微孔给出了高的 BET 表面积,而大孔确保了高的颗粒内传质速率以及抗中毒引起失活的能力。这种平衡的结果导致颗粒的孔容为 $0.5\sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$,而堆积密度为 $430\sim 670\text{kg}/\text{m}^3$ 。

实践表明,由于车辆的震动,需要确保有很高的抗磨能力。采用球形颗粒可获得最好的抗磨能力,球形颗粒可由制丸机或油滴过程制备。

由某些稀土金属盐的含水溶液和所需贵金属(例如 Pt、Pd 和 Rh)盐的含水溶液浸渍载体颗粒来制备催化剂;然后将这些浸渍过的颗粒进行干燥和焙烧。贵金属在整个颗粒半径上必须有合理的分布,以平衡传质的需要与抗中毒的需要。活性组分在颗粒半径上的分布可由

EDX (能量色散 X 射线分析) 在单个颗粒上的扫描来测量。然而, 由于在应用中会出现相对宽的直径分布, 可采用某些特殊的方法来决定活性组分在颗粒半径上的某种平均分布。最常用的方法是磨损试验, 在这种方法中, 将一定质量的已知直径分布的颗粒浸入一种既不溶解组分也不溶解载体的液体中, 将颗粒搅拌一定时间, 再与被磨损的粉末相分离。测定粉末的质量, 其化学组成由感光性的方法来分析, 如 X 射线荧光分析 (XRF) 或质子激发 X 射线发射分析 (PIXE)。重复上述做法, 直到至少 50% 的原颗粒半径被除去。

在每次磨损步骤后, 采用考虑了原有颗粒形状的模式计算活性组分的浸渍深度。如果颗粒假设是一种完美的球形, 那么浸渍深度为^[10]:

$$r_n = r_0 \left[1 - \left(\frac{W_n}{W_0} \right)^{1/3} \right] \quad (13-23)$$

式中, r_n 是颗粒中贵金属的浸渍深度, 从第 n 次磨损试验计算得到, m; r_0 是原来颗粒的半径, m; W_0 是颗粒的原有质量, kg; W_n 是第 n 次磨损试验后颗粒的质量, kg。

某些研究者使用了一种更为精确的模式, 在这种模型中原有的颗粒形状被假设为是椭圆形的^[11]。在这样的情况下, 浸渍深度计算式为:

$$1 - \left(\frac{W_n}{W_0} \right) = (0.5a - r_{n-1})^2 (0.5b - r_{n-1}) - (0.5a - r_n)^2 (0.5b - r_n) \quad (13-24)$$

式中, a 是椭圆形的长轴, m; b 是椭圆形的短轴, m; r_n 、 W_0 、 W_n 同上。

在汽车排放控制应用中颗粒状催化转化器较之整体结构转化器的主要优点如下:

(1) 在颗粒状转化器中尾气的流动是湍流的, 因此增加了气体向固体催化剂的传质速率。

(2) 在整个转化器中中毒元素的沉积会更均匀, 由于在使用过程中颗粒会在转化器中慢慢地移动。

(3) 由所谓热冲击而损坏载体的危险是非常低的。

然而, 颗粒状催化转化器也有一些缺点。与整体结构反应器相比, 最重要的是压降较高而且转化器壳体结构更为复杂。同时还应考虑到由于磨损而造成的催化剂损失。综合比较的结果是, 目前颗粒状转化器只被用于有限数量的车辆, 而绝大多数轿车都是装配整体结构的转化器。

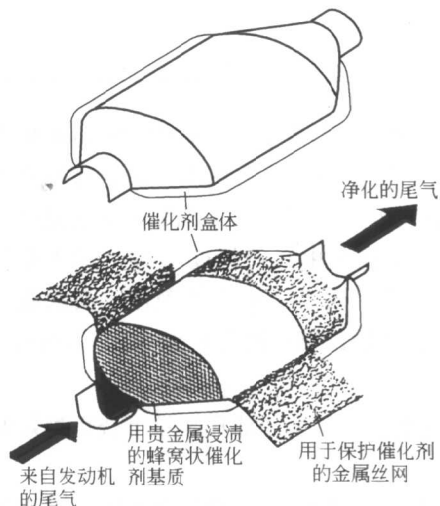


图 13-10 用于尾气催化后处理的以陶瓷整体结构为基础的转化器的设计原理

3. 整体结构的催化剂

(1) 陶瓷整体结构的转化器 图 13-10 中表示了一个以陶瓷整体结构为基础的汽车尾气转化器。它主要由三部分构成:

① 一个负载催化剂的整体结构的陶瓷载体;

② 一个装垫层, 包裹着整体结构的载体, 由陶瓷材料或者金属丝网构成, 这个装垫层确保了陶瓷整体结构在所有操作温度下都被紧紧地包装在转化器内, 它保护陶瓷整体结构不受机械碰撞, 并且也可用作隔热体;

③ 一个由高质量的耐腐蚀钢制成的转化器外壳,

转化器是插在尾气排管中的整体，转化器中装放陶瓷整体结构并确保尾气流过陶瓷整体结构。

有许多种转化器的设计方法。转化器设计的边界条件有两个，一个是在车辆平台中可用于装放转化器的空间，另一个是对于完成催化功能所需要的催化剂总体积。一个转化器中可装填一个或多个（一般是两个，有时是三个）陶瓷整体结构单元。如果使用多个单元，则在它们之间以某种确定的距离安装，以使得在每件的人口处都达到湍流的条件。

整体结构载体是一种陶瓷的圆柱体，其中贯穿着许多直通通道，典型的有 5 000 条或者更多。催化剂的体积被定义为这种圆柱体的几何体积。同样，有多种圆柱体形状被采用，最常用的是圆形的或椭圆形的。

最常用的陶瓷材料是多孔堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)。其总体化学元素组成（质量分数）大概是：14% MgO ，36% Al_2O_3 和 50% SiO_2 ，并带有少量的其他物质，如 Na_2O 、 Fe_2O_3 和 CaO 。整体结构材料本身的孔隙率（体积分数）在 20%~40% 之间，主要是由平均孔直径为几个微米的大孔构成。

整体结构的通道是管壁之间的空间，在整体结构陶瓷载体的开发过程中，已考虑过几种通道形状，例如圆形、六角形、方形和三角形。只有后两种得到了广泛的商业应用，其中大多数是方形的通道（见图 13-11）。

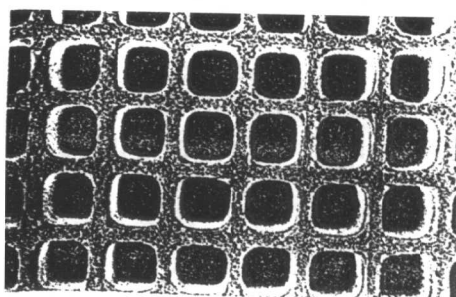


图 13-11 具有 62 槽/cm² 的陶瓷整体结构载体的近视图

市场上可见到各种整体结构单元，它们在通道的尺寸和壁厚方面是不同的。这些参数总起来确定了所谓槽密度和每单位前端表面积槽的数目。对于陶瓷整体结构来说，这两个参数在某种程度上可以独立地改变。目前，最常用的载体每平方厘米上大约有 62 个通道（槽口），相应于大约 1mm 的通道宽度和大约 0.15mm 的壁厚。这种载体的堆积密度大约为 420kg/m³。目前使用的载体一般在整个结构上具有均匀的通道性质，虽然文献中也描述过其他类型的结构，例如具有沿整体结构半径变化的槽密度。

如果考虑一个具有均匀方形通道的圆柱形整体结构，可推导出许多重要参数用于设计（见图 13-12）。

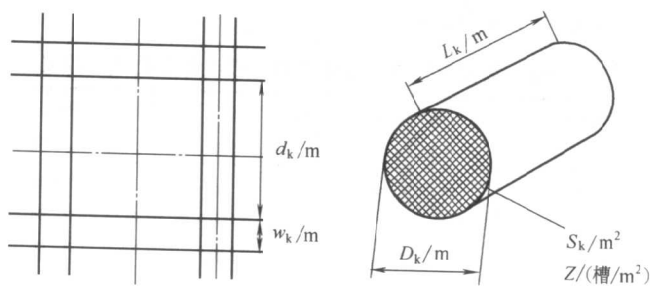


图 13-12 具有方形通道的圆柱形陶瓷整体结构载体的设计参数

槽密度 Z 由下式给出：

$$Z = \frac{1}{(d_k + w_k)^2} \quad (13-25)$$

式中, Z 是槽密度, 槽/ m^2 ; d_k 是整体结构通道的宽度, m ; w_k 是整体结构的槽壁厚, m 。总的前端面积 S_k 由下式计算:

$$S_k = \frac{\pi \times D_k^2}{4} \quad (13-26)$$

或者

$$S_k = \frac{\pi \times D_k^2}{4} \times (z) \times (d_k + w_k)^2 \quad (13-27)$$

式中, S_k 是总的前端面积, m^2 ; D_k 是整体结构的直径, m 。

前端开口面积 S_k^0 (m^2) 由下式计算:

$$S_k^0 = \frac{\pi \times D_k^2}{4} \times \frac{d_k^2}{(d_k + w_k)^2} \quad (13-28)$$

整体结构的几何体积 V_k 为:

$$V_k = L_k \times S_k \quad (13-29)$$

式中, V_k 是整体结构的几何体积, m^3 ; L_k 是整体结构的长度, m 。

每单位整体结构体积的几何表面积 S_g 可由式 (13-30)~(13-32) 计算:

$$S_g = [S_k^0] / [V_k] \quad (13-30)$$

$$S_g = 4 \times Z \times d_k \quad (13-31)$$

$$S_g = 4 \times \frac{d_k}{[d_k + w_k]^2} \quad (13-32)$$

式中, S_g 是每单位催化剂体积的几何表面积, m^2/m^3 ; S_k^0 是每个整体结构的几何表面积, m^2 。

最后, 每个载体的通道数目 (N_k) 为:

$$N_k = S_k \times Z \quad (13-33)$$

或者

$$N_k = S_k / (d_k + w_k)^2 \quad (13-34)$$

表 13-3 中针对一些典型的商业产品列出了这些关键设计参数的数值。这些设计参数会对关键的催化剂操作参数产生重要影响。

表 13-3 陶瓷整体结构载体的某些设计参数的典型数据

几何表面积 /(cm^2/cm^3)	松密度 /(kg/L)	前端开口面积 /%	壁厚 /mm	槽尺寸 /mm	槽密度 /(槽/ cm^2)
18.5	0.52	69	1.48	1.48	31
19.1	0.44	74	1.54	1.54	31
22.0	0.57	64	1.18	1.18	46
23.5	0.43	74	1.27	1.27	46
27.4	0.42	75	1.10	1.10	62

每个通道的气体流量 G_k 由下式计算:

$$G_k = \frac{G}{S_k + Z} \quad (13-35)$$

式中, G_k 是每个通道的气体流量, G 是总的尾气流量。

每个通道的气体线速度 v_k (m/h) 为:

$$v_k = \frac{G}{S_k} \times \frac{(d_k + w_k)^2}{d_k^2} \quad (13-36)$$

尾气在通道中的停留时间 t_k (h) 为:

$$t_k = \frac{L_k}{v_k} \quad (13-37)$$

或者

$$t_k = \frac{v_k}{G} \times \frac{d_k^2}{(d_k + w_k)^2} \quad (13-38)$$

通道内的雷诺数 Re 由下式计算:

$$Re = \frac{d_k \times v_k}{\nu} \quad (13-39)$$

或者

$$Re = \frac{G \times (d_k + w_k)^2}{\nu \times S_k \times d_k} \quad (13-40)$$

式中, ν 是运动黏度, m^2/h 。

表 13-4 针对某些商业上可获得的载体列出了这些参数数值。

表 13-4 某些关键的催化反应条件随整体结构载体设计参数变化的典型数据
(与每平方米 62 个槽和壁厚为 0.17mm 的整体结构载体的操作条件相比较)

入口效应的丰度/%	入口效应的长度/%	努塞尔特数 /%	雷诺数 /%	通道中的压降/%	通道中的停留时间/%	通道中的线速度/%	厚度 /mm	槽密度 / (槽/cm ²)
50	198	198	147	60	128	110	0.31	31
50	198	198	142	52	139	101	0.25	31
75	132	132	125	101	99	116	0.29	46
75	132	132	116	75	115	100	0.20	46
100	100	100	100	100	100	100	0.17	62
151	66	66	84	173	76	107	0.17	93
151	66	66	79	132	87	94	0.11	93

陶瓷整体结构的生产方法在其他文献中已有描述。基本上来说,它们是由膏状体的挤出法制得的,这种膏状体含有堇青石先驱体及加工助剂;然后进行干燥和活性焙烧^[12]。

(2) 金属整体结构的转化器 由金属制成的整体结构被引入到市场,在某种程度上可作为陶瓷载体的一种替代物。这些载体有一个金属外壳,其中装着一个蜂窝状的金属结构。这种蜂窝结构由交错的平板和波纹状薄金属片构成(见图 13-13)。这些薄金属片由耐腐蚀和耐高温钢制

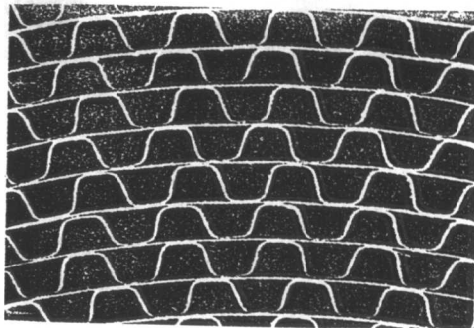


图 13-13 金属整体结构载体的近视图

成，厚度大约为 0.05mm。

供给市场的蜂窝状结构具有和陶瓷整体结构转化器相类似的槽密度，在将入口和出口锥形筒丝焊到外壳上后，即可将金属整体结构转化器直接插入到尾气排放管中，这就意味着用于陶瓷整体结构的装罐方法不再需要。

关于金属整体结构与陶瓷整体结构优越性的比较长期以来就有争论。从汽车尾气处理催化剂制备、耐用性和操作性能的角度来看，以下几点对比是很中肯的：

① 金属载体是非多孔的。为了确保催化剂涂层与金属薄片有一个最佳的黏合，可能需要做热的或化学的预处理。

② 金属薄片比陶瓷结构的导热性高得多。这可能会影响到催化剂的起燃性能，而且在使用中有热点的情况下也会影响到寿命。

③ 在相类似的槽密度下，金属整体结构的前端开口面积比现有的陶瓷整体结构的前端开口面积大得多，因为金属薄片的壁厚要比陶瓷结构的壁厚小得多。在同样的催化剂涂层厚度的情况下，这就保证了在整个金属整体结构上压降较低。

最后，应该注意到，金属整体结构比陶瓷整体结构有某些附加的设计自由度。文献中可以发现许多这样的例子（图 13-14）^[13]。一个例子是，金属结构由大波纹板和小波纹板构成。小波纹板可显著地增加结构的几何表面积。另一个例子是，在金属整体结构中，通道间彼此互联，这样，即使在转化器入口锥形筒丝的设计不很优化的情况下，也可使气体在整体结构内流动均匀。

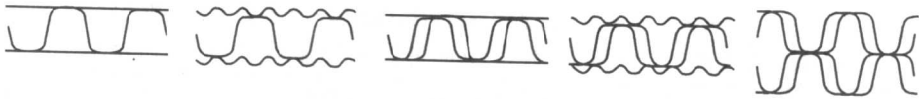


图 13-14 金属整体结构基体设计的例子

(3) 基面涂层 陶瓷和金属整体结构每升载体体积大约具有 $2.0 \sim 4.0 \text{ m}^2$ 的几何表面积。这对于要充分地尾气组分的催化转化来说是太低了。因此，这些结构被涂上一层薄的无机氧化物的混合物层，其中有些氧化物具有非常高的内表面积。这种混合物被称为基面涂层（图 13-15）。

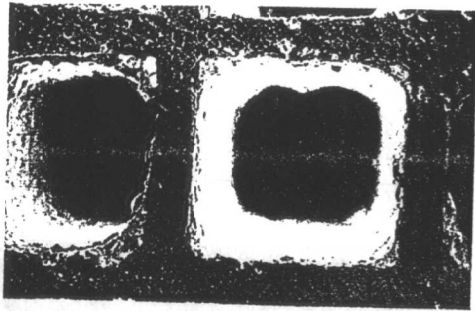


图 13-15 具有基面涂层的陶瓷整体结构通道的近视图

基面涂层可将催化结构的表面积增加到每升载体体积 $10\,000 \sim 40\,000 \text{ m}^2$ 。这样高的内表面被用来充分地分散贵金属，并且对存在于尾气中的催化剂中毒元素起到吸附剂的作用。

基面涂层中的组分可协助贵金属的催化功能，甚至还会参与催化反应。此外，它们可提高贵金属组分在高温催化剂操作条件下的抗失活能力。如图 13-16 所示，在载体的壁面上涂层的厚度大约为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ ，而在载体的拐角处，厚度大约为 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 。对于具有方形通道的陶瓷载体，这些数据是有代表性的。

基面涂层由所谓二次颗粒构成，这些颗粒的直径大约为 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 。颗粒之间的空隙构成了基面涂层的大孔结构。这些空隙一般具有几个微米的直径。二次颗粒对于基面涂层的中

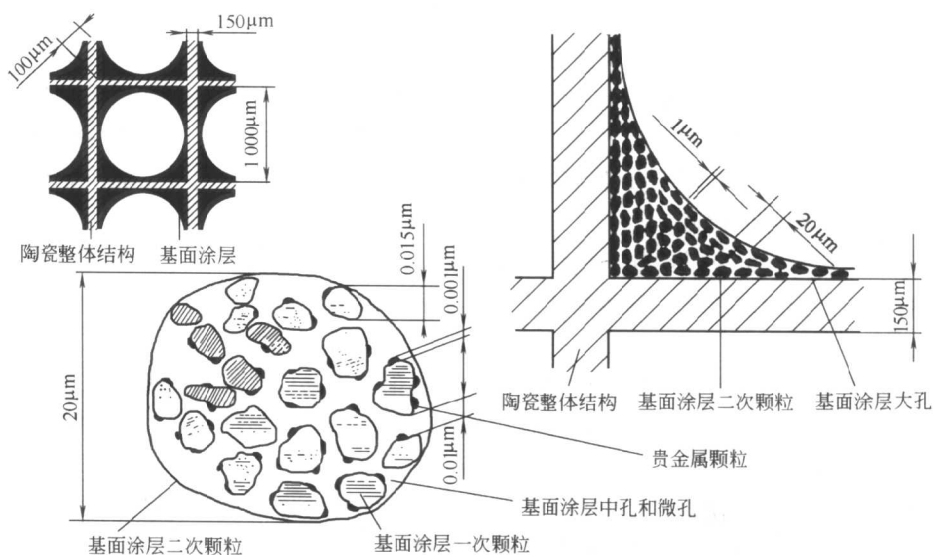


图 13-16 陶瓷整体结构上基面涂层的尺寸关系

孔和微孔结构也是有贡献的，这些颗粒由纯的无机氧化物或几种无机氧化物的微观混合物构成。而这些无机氧化物本身则构成了一次基面涂层颗粒，其在新鲜状态时具有 $10\sim 20\text{nm}$ 的直径。贵金属被沉积在这些一次基面涂层颗粒上。

所使用的基面涂层的负载量取决于载体的性质，催化剂的类型和催化剂的性能及耐用性的要求。在槽密度为 $62\text{槽}/\text{cm}^2$ 的陶瓷整体结构上，一般采用 $100\sim 400\text{g}/\text{L}$ 的基面涂层负载量。基面涂层可以是单层结构或者是具有不同化学组成的多层结构。虽然在专利文献中描述过多种设计形式，但基面涂层及其化学组成的量在整体结构的径向和轴向一般都是均匀的。

基面涂层的化学组成属于催化剂制造商的核心技术。最常见的基面涂层的主要成分是氧化铝、氧化铈和氧化锆。主要成分应是这样一些氧化物：可以为基面涂层的某些或全部重要组分提供稳定的内表面积；协助某些基面涂层组分的催化功能，或者影响它们与贵金属元素的相互作用。还有一些较次要的基面涂层组分， CaO 和 MgO ，以及某些非铈的稀土元素，例如镧。某些基面涂层也含有过渡元素的氧化物，例如镍和铁的氧化物。它们有特殊任务，例如防止硫化氢的排放。由于采用了氧化铝组分，可使基面涂层达到很高的内表面积。典型的，可使用具有 $50\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的 γ -、 δ -和 θ - Al_2O_3 。它们的形态及其化学组成，特别是杂质的类型和质量需被优化设计，以便在很长的操作时间 ($\approx 2000\text{h}$) 和大约为 $1000\sim 1300\text{K}$ 的催化剂操作温度下仍能保持高的比表面积。同时，它们的孔结构也应被设计得可平衡两方面的要求：一方面要求有高的比表面积，另一方面要求尽量减小颗粒内的扩散阻力。

氧化铝一般是在所要求的修饰过程中与所需的化学组成一起在被加到基面涂层之前形成的。目前部分基面涂层内表面积是由氧化铈和氧化锆提供的。这些氧化物一般可呈现中等高的内表面积，典型的是 $20\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ ，而且在典型的催化剂操作温度下具有较好的内表面积稳定性。

铈氧化物基面涂层组分的主要任务是储氧，因为铈离子在典型的催化剂操作条件下很容易被还原和氧化，反应式为：



这种储氧能力可放宽在瞬时操作时使闭环控制的三效催化剂具有最佳的同时转化 CO、HC 和 NO_x 效果的尾气组成范围。的确，考虑一种催化剂，首先在稍微贫燃的尾气组成下操作，那么铈离子将以最高的价态（+4）呈现，因此储氧。如果尾气组成变得稍微富燃的，所储的氧将被释放，而且在几秒钟内可用来支持在这种氧不足的尾气组成条件下使一氧化碳和烃类转化。现在处于较低价态（+3）的铈离子将又可再次储氧，只要尾气组成变回到稍微氧化性的。同时，在这种瞬变周期中，在稍微氧化性的尾气组成条件下可增强氮氧化物的转化。氧化铈基面涂层组分也会影响某些贵金属的分散稳定性，因此也就影响到贵金属组分的催化功能。

铈氧化物对于贵金属组分铈是首选的载体。氧化铈或氧化铈是以预氧化物或以氧化物前驱体的形式（例如它们的碳酸盐或硝酸盐）加入到基面涂层的，然后这些氧化物在基面涂层的干燥和焙烧过程中原位生成。

将基面涂层附着于载体有多种方法。对陶瓷整体结构载体来说，一般是以含水的浆状体由浸渍过程来进行基面涂层，接着进行干燥和焙烧^[14]。

同样的程序可用于预成型的金属载体，惟一的差别是在进行基面涂层前可能要对某些金属薄片表面作处理。然而，对于某些金属负载的催化剂来说，是通过在形成整体结构之前连续地浸渍或喷涂过程将基面涂层黏结于金属薄片上的。其优点是无需在基面涂层步骤中处理许多单个的载体单元并最后进行贵金属的浸渍；主要缺点是难以用已附有涂层的金属薄片制成非常刚性的整体结构，因为难以进行焊接过程。

(4) 贵金属 在汽车尾气催化转化器研究和开发的早期，目标是使用贱金属催化剂。许多文献描述了用含有 Cu、Cr、Fe、Co 和 Ni 的氧化物催化剂所获得的结果。

虽然作了这种努力，但没有达到实际的突破。原因之一是贵金属具有高得多的本征活性，即与贱金属催化剂相比较，每克贵金属组分同时转化 CO、HC 和 NO_x 的活性要高得多。此外，贵金属很容易以非常精细分散的状态存在并且有很好的分散稳定性。贵金属基的催化剂在温度低于 750K 的条件下比贱金属催化剂是更耐硫中毒的。

图 13-17 显示了在典型的汽车尾气处理催化剂操作条件下贵金属基的催化剂和无贵金属的催化剂对 CO、HC 和 NO_x 转化情况的比较，它们负载在同样的陶瓷整体结构上，其中贵金属的负载量非常低，而无贵金属的催化剂则由典型的贱金属催化剂配方构成。氮氧化物的转化率很差，表明在目前通用的催化剂体积、操作条件和耐用性等要求的边界条件下，贱金属催化剂是不能满足催化性能要求的。

目前在三效催化剂中使用的贵金属是铂、钯和铑。过去也测试过钨和铱，但这些金属因其氧化物具有挥发性或毒性等原因，没有在实际中应用。

直到最近，大多数的整体结构三效催化剂还含有铂和铑，其质量比约为 5~20 : 1 (Pt : Rh)。总的贵金属负载量一般为每升催化剂体积 0.9~2.2g。这些只是典型的数据，因为贵金属的量及铂/铑的质量比取决于催化剂的特殊应用要求，而且受许多因素控制，如发动机出口尾气组成、要达到的排放指标、催化剂操作条件和所使用的燃料性质等。

钯是一种在氧化催化剂中常用的元素，并常与铂一起使用，其质量比约为 5 : 2 (Pt : Pd)，总的贵金属负载量约为每升催化剂体积 1.5g。

某些三效催化剂将钯与铑一起使用，其中钯部分地取代了铂。采用的负载量为每个转化器含 0.9~3.1g Pt，0.0~3.1g Pd 和 0.15~0.5g Rh。目前已可用钯取代所有的或者大多数

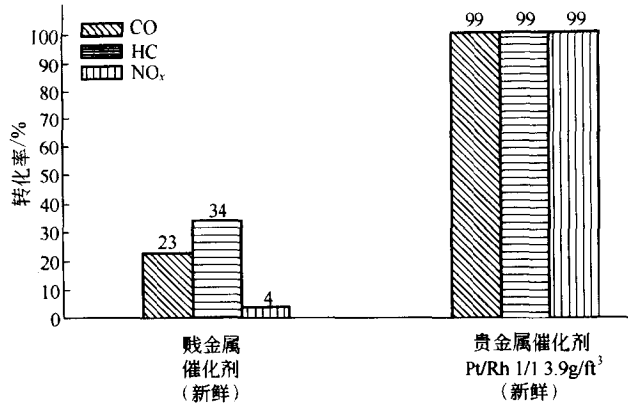


图 13-17 整体结构贱金属催化剂和低负载量的整体结构贵金属催化剂在新鲜状态下 CO、HC 和 NO_x 转化率的比较

(空速 60 000h⁻¹; 气体温度 723K; 测试在 λ≈0.999 处进行 A/F 扫描; 频率 1Hz; 振幅 1A/F 单位)^[15]

注: 1ft³ = 28.316 85dm³。

的铂来制备三效催化剂。这些催化剂具有较高的总贵金属负载量，一般为 2~5.5g/L 催化剂体积，而质量比 Pt: Pd: Rh 约为 (0~1): (8~16): 1。

此外，已经开发出只使用钯作为贵金属组分的催化剂，钯的负载量约为 1.8~10.6g/L 催化剂体积。这些催化剂主要被用作起燃催化剂，它们一般为紧靠发动机出口放置的小型催化剂，并且与含有铑和铂的主催化剂一起使用，主催化剂被放置在起燃催化剂的下游处。然而，这些只含有钯的催化剂有时也被用作主催化剂，与特殊的发动机操纵系统相结合。

贵金属组分一般在整体结构的径向和轴向都是均匀的。然而，实际上更常见的是贵金属在基面涂层内的不均匀分布。一个宏观上非均匀分布的例子是：一种贵金属组分从基面涂层与气相接触的部分向与整体结构壁面接触的部分减少，反之对于第二种贵金属组分亦然。另一个微观的在基面涂层内非均匀分布的例子是：各种贵金属组分有选择性地沉积在不同的基面组分上。这些不均匀性是有意设计的，而且对于动力学方面是合理的，或者会有利于贵金属和基面涂层氧化物之间的相互作用。可达到的不均匀性的类型主要取决于催化剂的生产程序。

在单个二次基面涂层颗粒中，贵金属的分布可以假设为是相对均匀的。贵金属一般以高度分散状态存在。由 CO 化学吸附法测得的分散度对于新鲜催化剂一般是在 10%~50% 范围内，甚至更高。这就意味着，贵金属是以单个的原子或者是大约十个原子相结合的小原子簇状态存在的。对于一个具有 1.8g/L (催化剂体积) 的催化剂来说，这就相当于贵金属表面积的范围约为 3~30m²/L (催化剂体积)。

如果与大约为 20 000m²/L (催化剂体积) 的基面涂层表面积相比，显然，贵金属表面积要比基面涂层表面的单层覆盖度低几个数量级。

这些数据只是很粗的数量级的估计，只对新鲜催化剂有效，而且对各种贵金属组分是不同的。

贵金属一般由湿式化学法引入催化剂，例如浸渍法。一般采用贵金属盐的含水溶液进行浸渍，接着进行干燥除水，再进行焙烧步骤以使贵金属盐分解。有时，应用还原步骤来使贵金属氧化物转化成金属状态。在许多专利文献中还描述了一些其他的制备方法。

由于每年都生产了大量的汽车尾气处理催化剂，它们构成了世界贵金属消耗的一个重要部分（图 13-18 和表 13-5）。因此，排放立法和汽车尾气控制催化剂技术方面的变化都可能影响到铂、钯，特别是铑的供应和价格（表 13-6）。

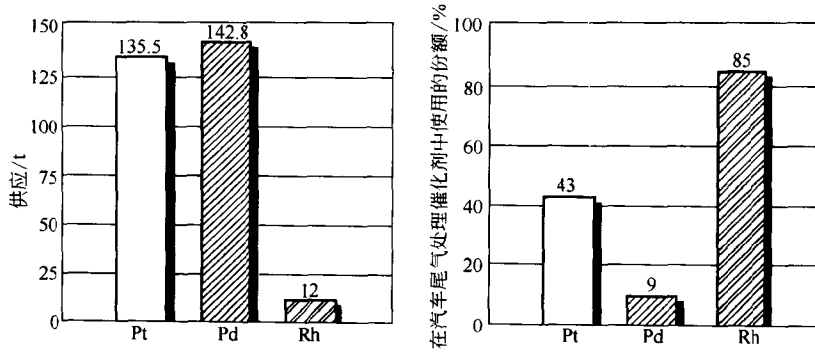


图 13-18 世界铂、钯和铑的供应以及它们在汽车尾气处理催化剂中使用的份额

表 13-5 每年铂、钯和铑在西方世界的需求
以及在汽车尾气排放控制催化剂中使用的份额（1994 年）

金属	需求/t	使用份额/%	金属	需求/t	使用份额/%
铂	141	42	铑	13	90
钯	146	11			

表 13-6 铂、钯和铑的价格及供货的历史概况

年份	金属	总供应/t	汽车尾气处理 催化剂使用量/%	平均价格/(美元/g)
1983	Pt	77	31	15
	Pd	78	11	4.8
	Rh	6 ^①	11 ^①	10.6
1988	Pt	107	34	18.9
	Pd	104	7	4.8
	Rh	10	85	43.6
1990	Pt	130	39	16.6
	Pd	135	9	4.1
	Rh	9.8	75	131.4
1993	Pt	144	39	13.4
	Pd	131	10	4.4
	Rh	12	85	42.3

① 1980 年的数据。

铂、钯和铑只在有限的一些国家中开采，其中最重要的是南非、前苏联、美国和加拿大（表 13-7）。这些国家报道了巨大的储藏量，但所含的矿物比 Pt : Pd : Rh 是不同的。Pt、Pd 和 Rh 在原矿石中的含量据报道是百万分之几，而它们在汽车尾气处理催化剂中的含量则大约是 3000×10^{-6} Pt、 600×10^{-6} Rh 的数量级。这些因素激起了人们回收循环利用废弃汽车尾气处理催化剂贵金属的兴趣。在 1990 年，大约 15% 的用于汽车尾气处理催化剂的 Pt 需求量和大约 5% 的 Rh 需求量就是从这些废弃催化剂的回收得以循环利用的。

表 13-7 某些国家在 Pt、Pd 和 Rh 供应方面的相对重要性 (1990 年)

国 家	铂/%	钯/%	铑/%
南非	74.6	34.6	54.4
前苏联	18.7	52.7	41.0
美国和加拿大	5.0	10.5	4.6
其他	1.7	2.2	0

(五) 三效催化剂性能

1. 概况

三效催化剂的性能取决于许多方面的因素 (图 13-19)。这些因素基本上可分为: 催化剂的化学性质 (例如基面涂层的性质、贵金属的种类、寿命和制备), 催化剂的物理性质 (例如载体和转化器的设计), 催化剂的化学工程方面的性质 (例如反应温度、空速、气体组成和流体动力学条件)。这些因素不是独立的, 而且对于三效催化剂的各种不同的应用是变化的。所以很难对于所有这些影响催化剂性能的因素给出一个科学的评价和全面的描述, 也很难得出评估它们影响程度的普遍化规则。这里只选出一些重要的方面进行论述, 所有的都涉及用在闭环控制的汽油火花点燃式发动机的陶瓷整体结构式三效催化剂。

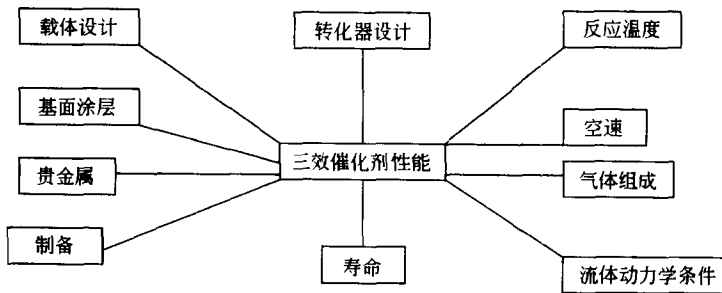


图 13-19 影响三效催化剂性能的因素

2. 催化剂性能的测试

催化剂性能的最终测试是前面简述过的车辆测试。在车辆测试中, 所有影响催化剂转化率的反应条件以一种相互依赖的方式同时变化, 因为这些反应条件在每个测试瞬间都是由车辆的速度和负荷确定的。然而, 对于研究和开发的目的来说, 用几个参数或几个可以独立变动的参数来评估催化剂性能是有用的。因此已开发出几种简化的测试方法。

发动机试验利用一个由计算机控制刹车的发动机来进行, 在发动机出口和催化转化器入口之间安装有尾气冷却器或加热器。有几种催化活性测试可以利用这套装置进行。起燃试验的目的是测试在各种尾气温度下的催化剂性能。做到这一点的方法之一是固定发动机速度、负荷和 A/F 值, 然后利用尾气冷却器或加热器调节进入催化转化器的尾气温度。通过测量在不同尾气温度设定情况下的 CO、HC 和 NO_x 的转化率来决定催化剂的性能。可以在不同的发动机空气/燃料设定下重复这样的测试, 并可以在固定尾气组成和固定总空速的情况下测试催化剂活性。

在 A/F 扫描测试中, 发动机是在固定速度和负荷的条件下操作。然而, 可改变催化剂入口处的尾气组成。这个测试可以这样进行: 先是连续地增加, 然后又连续地减少 A/F 比的设定点, 以测出最终的滞后现象。有时, 在几分钟内测试感兴趣的 A/F 比值的整个范围,

在这种情况下，可以了解在不同 A/F 设定值之间转化率跃迁的动力学。另一种方法是，在每一个 A/F 设定点处观察一段时间，直到获得一个稳定的转化率数值。A/F 扫描测试可以比较在固定空速和尾气温度情况下的催化剂性能。表 13-8 概括了在这两种发动机测试和车辆测试之间的主要差别。

表 13-8 用于测量排放控制催化剂活性的车辆试验和发动机试验方法之间的主要差别

操作条件	车辆试验	发动机试验	
		起燃	A/F 扫描
气体温度	可变的	可变的	固定的
空速	可变的	固定的	固定的
原料分压	可变的	固定的	固定的/可变的
氧化/还原比	可变的	固定的	可变的
A/F 调制频率	可变的	固定的	固定的
A/F 调制振幅	可变的	固定的	固定的

发动机试验与车辆试验相比较还有另外一个优越性，即可以在实际上相同的发动机操作条件下同时评估几种催化剂样品。这是通过采用多室转化器来完成的。

在测试催化活性方法方面的进一步简化是利用模拟气体反应器（图 13-20）。在反应器管道中安装一小块催化剂，可以从外部调节反应器的温度。最常见的，是采用直径为 2.54cm、长度为 7.5cm 的整体结构催化剂筒形体。通过将纯气体或者多种气体的混合物与氮气相混合来模拟所需的尾气组成。这样的模拟气体反应器测试可以有最高的灵活性，因为每一种尾气特征参数，例如组成、温度、空速，都能够以真正独立的方式来改变。

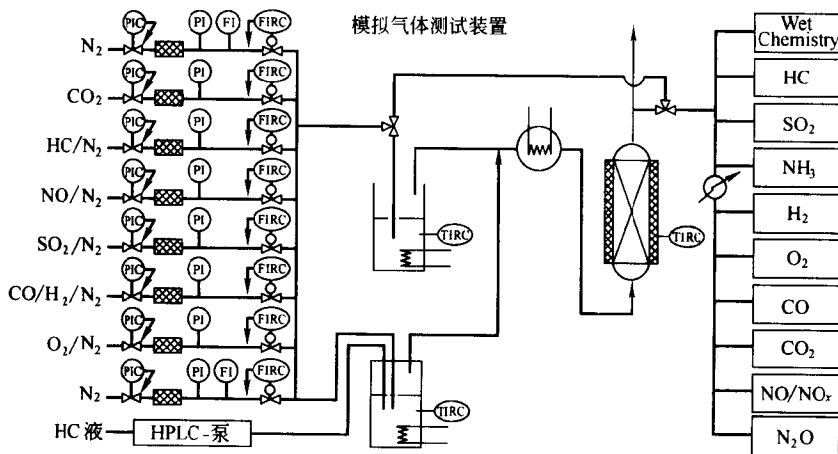


图 13-20 研究汽车排放控制催化剂活性的模拟气体反应器

3. 催化剂操作条件的影响

在化学和石油化学工业中，多相催化剂一般是在很窄的反应条件范围中操作的。选择这些反应条件是以在最小的催化剂失活情况下获得最佳的原料转化为目标的，而且一般在整个操作过程中都是恒定的，或者只被稍微地修改，以补偿由于催化剂的失活而引起的原料转化率的损失。

对于汽车尾气处理催化转化器则是相反的情形。不可能选择出可确保在最小失活情况下

有最佳转化的操作条件，因为操作条件是由发动机速度和负荷确定的。此外，发动机操作条件取决于驱动条件。表 13-9 列出了一个典型的发动机操作对三效催化剂反应条件影响的例子，催化剂负载在一个具有 62 槽/cm² 陶瓷整体结构载体上。

表 13-9 发动机操作条件对陶瓷整体结构三效催化剂反应条件的影响

(汽油为燃料的火花点燃式 4 缸发动机，总排气量 1.8L；催化剂总体积 1.24L)

操作条件	空运转	部分负荷			满负荷
极矩/N·m	0	18	26	41	114
转速/(r/min)	900	2 000	3 000	4 000	5 000
催化剂入口温度/K	553	698	778	918	1 183
空速 h ⁻¹	5 700	16 100	27 100	47 100	123 900
线速/(m/s)	0.54	1.92	3.62	7.54	25.2
停留时间/s	0.3	0.075	0.045	0.021	0.006
质量流量/(kg/h)	9.14	25.81	43.45	75.52	198.65
气体组成					
CO/%	0.76	0.55	0.68	0.78	1.05
HC/(μL/L)	689	527	514	521	380
NO _x /(μL/L)	162	980	1 820	2 820	2 670
O ₂ /%	1.17	0.69	0.70	0.67	0.43
λ 值	1.014 7	1.004 7	1.003 5	1.001 5	0.985 5
无因次量					
雷诺数	13	36	61	108	282
努塞尔特数	0.11	0.21	0.31	0.46	0.896

图 13-21 以反应温度对反应物时空图的形式描绘了在发动机空转和发动机满负荷操作之间的三效催化剂操作条件范围。为了便于比较，也描绘了某些重要的化学和石油化学过程的催化剂操作条件^[15]。

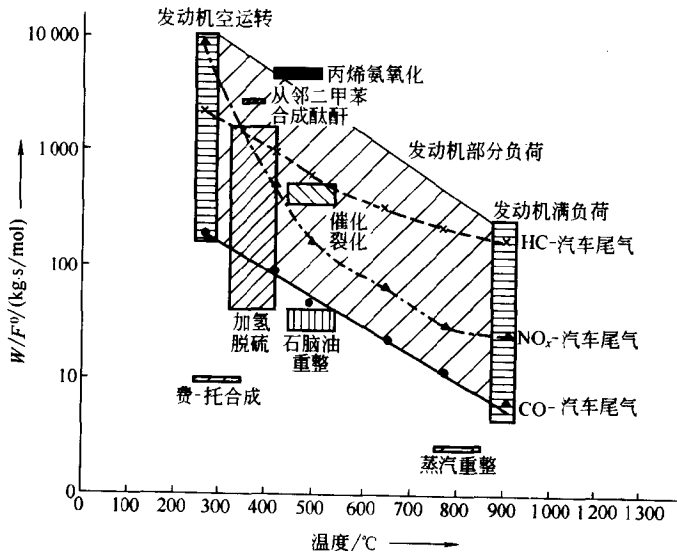


图 13-21 在两种发动机条件（空运转和满负荷）情况下三效催化剂的温度与反应物时空操作范围和用在化学及石油化学工业中的各种多相催化过程的催化剂温度和反应物时空操作范围的比较

因为催化剂操作条件的范围很宽，在催化剂的使用过程中可能会出现多种动力学控制区。这种情况可表示在对方程式 (13-13) 和方程式 (13-11) 用整体结构催化剂测得的阿累尼乌斯图中 (图 13-22、图 13-23)^[16]。

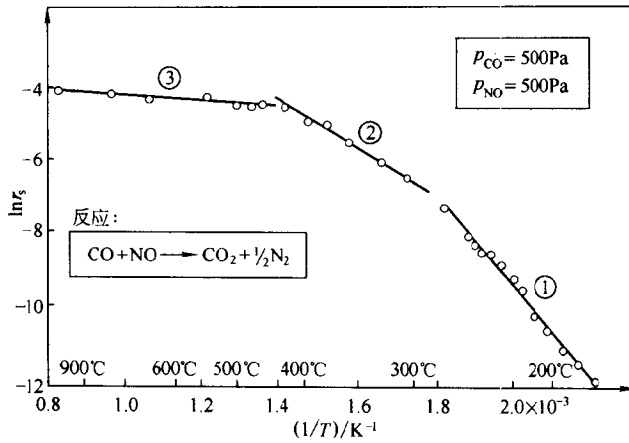


图 13-22 方程式 (13-13) 的阿累尼乌斯图

[采用 62 槽/cm² 的整体结构催化剂 (新鲜); CO 分压为 500Pa, NO 分压为 500Pa, N₂ 平衡; Pt: 1.1g/L, Rh: 0.2g/L]

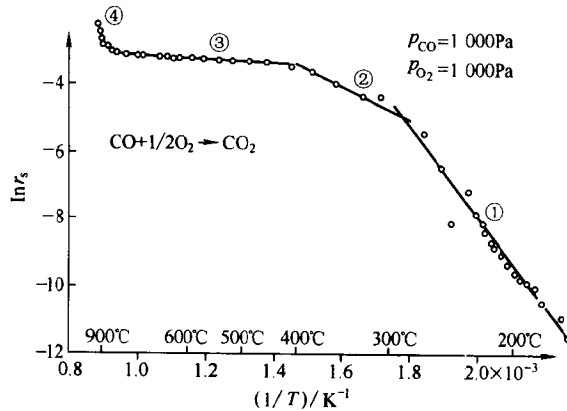


图 13-23 方程式 (13-11) 的阿累尼乌斯图

[采用 62 槽/cm² 的整体结构催化剂 (新鲜); CO 分压为 1 000Pa, NO 分压为 1 000Pa, N₂ 平衡; Pt: 1.1g/L, Rh: 0.2g/L]

低于大约 470K 的气体温度时，反应速率很小，几乎没有检测到转化率。在这个温度之上，直到大约 570K，转化程度由化学反应的速率控制，其表观活化能大约为 100kJ/mol。在这个温度范围会出现催化剂起燃。在 570~770K 的温度范围内，转化的速率由颗粒内扩散的速率控制，这是在基面涂层的孔道中的扩散，相应的表观活化能大约是 25kJ/mol。在 770~1 200K 之间，催化剂在界面扩散控制下操作，这是受气相和基面涂层边界表面之间的传质速率的控制，其表观活化能大约是 6kJ/mol。最后，在 1 200K 以上，会发生一些非催化的气体均相反应。

如上所述，催化剂起燃发生在 470~570K 之间。一般将起燃定义为在所选定的反应条件下反应物转化率达到 50% 数值时的温度。对于在空速为 60 000h⁻¹ 条件下操作的催化剂来

说，起燃现象是很复杂的，而且仍未被很好地了解。许多模拟表明，与气相温度和催化剂温度之间的温度差有关，起燃可以发生在整体结构的入口处，然后扩展到催化剂的下游部位，或者起燃可以发生在催化剂的中部，然后向催化剂的上游和下游部分扩展。

对于现代的三效催化剂来说，起燃现象是控制车辆测试程序中总转化率的重要因素，表 13-10 显示了这种情形。在三个阶段中，CO、HC 和 NO_x 的排放具有同样的数量级，但只有在第一个阶段转化率低于 90%。两个主要的原因是：第一，在这个阶段催化剂需要从室温加热到起燃温度；第二，在发动机曲柄转动的最初的几分钟，尾气组成是富燃的，氧传感器在它起作用之前也需要超过一个最低温度。

表 13-10 装备闭环三效排放控制催化剂的轿车在 US-FTP75 车辆测试循环三个阶段中的发动机出口和排气管出口的排放数据

排放单位	阶段 1			阶段 2			阶段 3			总量		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
发动机出口/(g/mile)	18.6	2.0	3.8	11.6	1.9	2.8	10.0	1.5	4.2	12.6	1.8	3.4
排气管出口/(g/mile)	9.6	0.62	0.55	0.14	0.02	0.10	0.72	0.07	0.14	2.25	0.16	0.21
转化率/%	48.5	68.8	85.3	98.8	98.6	96.3	92.8	95.5	96.6	82.2	91.1	93.9

注：1mile=1 609.344m。

如图 13-24 所示，一旦发生了催化剂起燃，催化剂下游的尾气温度将超过催化剂前端的尾气温度。这是因为由一氧化碳和烃类的放热燃烧释放的热量造成的。这种由放热引起的升温大约在 50~100K 之间。在测试循环的第二个阶段，催化剂温度是相当稳定的，而且在发动机被停止后仍可维持一定程度。

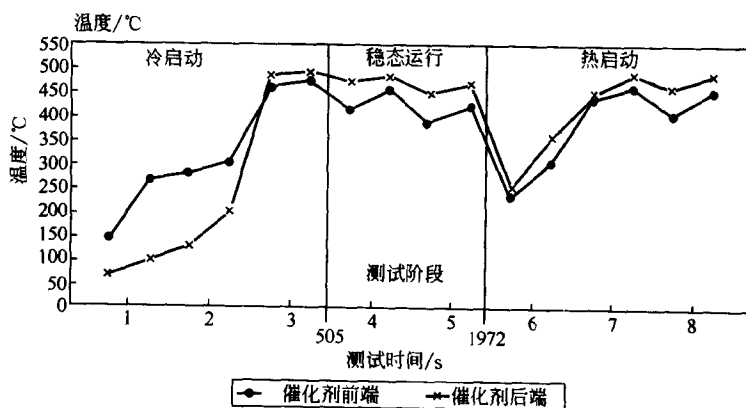


图 13-24 在 US-FTP75 车辆测试循环中催化转化器前端和后端尾气温度随时间的变化情况

4. 转化器和载体设计的影响

在催化转化器应用于车辆的情形中，采用了多种形式的转化器设计。理由是各种车辆有不同的原始排放、不同的催化剂操作条件和不同的安放催化剂的车辆底盘空间。

单凭经验而论，转化器的体积（陶瓷整体结构的几何体积）大约相应于发动机的排气量。在平均发动机速度和负荷情况下，这相应于空速为 60 000h⁻¹。空速通常定义为在标准条件下（0.1MPa, 273K）总尾气体积流量和整体结构载体的几何体积之比。因此，对于比较来说这只是一个很粗的基准，因为它没有考虑到尾气组成方面的差别。

正如所预计的，空速（因此也是催化剂体积）对催化剂上所能达到的转化率有重要影响。特别是对于老化的催化剂（用过的催化剂），显然会影响到起燃温度和在固定温度下的动态转化率（见图 13-25 和图 13-26）。

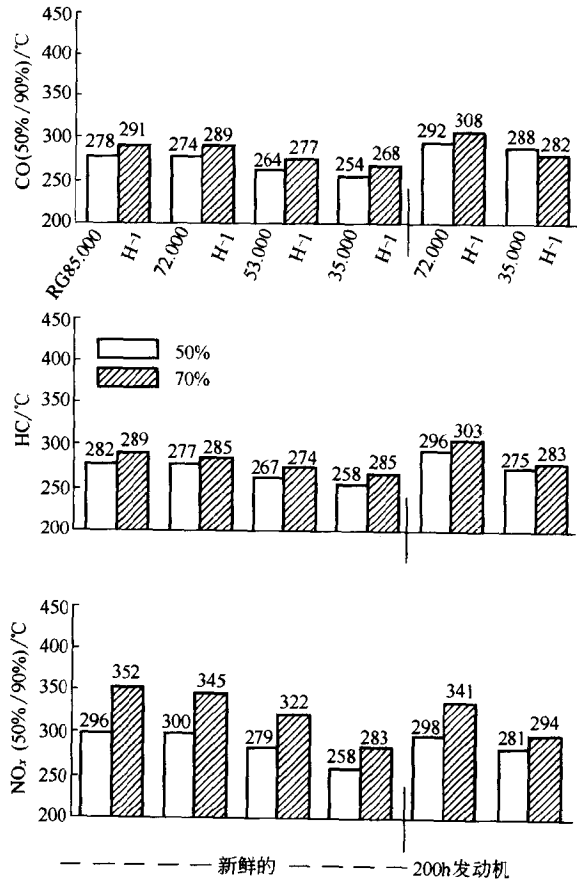


图 13-25 空速对在新鲜三效催化剂和在发动机中老化过的三效催化剂上达到 50%、70% 和 90% 的 CO、HC 和 NO_x 转化率所需的气体温度的影响
 (62 槽/cm² 整体结构催化剂, 三效配方: Pt: 1.42g/L, Rh: 0.28g/L;
 发动机起燃试验条件为: 对 CO 和 HC, λ=1.02;
 对 NO_x, λ=0.986; 发动机老化时间 200h)

另外，当总的催化剂体积通过放置两个彼此间有一定距离的小件而构成时，与同样体积的单个较长的大件相比，可获得较低的排气管排放。理由是，对于双催化剂转化器在从湍流态向层流态尾气流动转变期间，增强的传热和传质被利用了两次，只要两个催化剂之间的距离是足够长的，可以保证在第二个催化剂的入口再次造成湍流条件。

在催化剂体积相同的情况下，直径最大（因此长度最短）的催化剂整体结构载体上的压力降是较低的。在层流条件下，整体结构上的压力降遵循下式：

$$\Delta p = 32 \times \mu \times V_k \times G \times \frac{(d_k + w_k)^2}{d_k^4} \times \frac{1}{S_k^2} \quad (13-42)$$

式中，Δp 是整体结构上的压力降，Pa；μ 是运动黏度，kg/m；V_k 是整体结构几何体积，

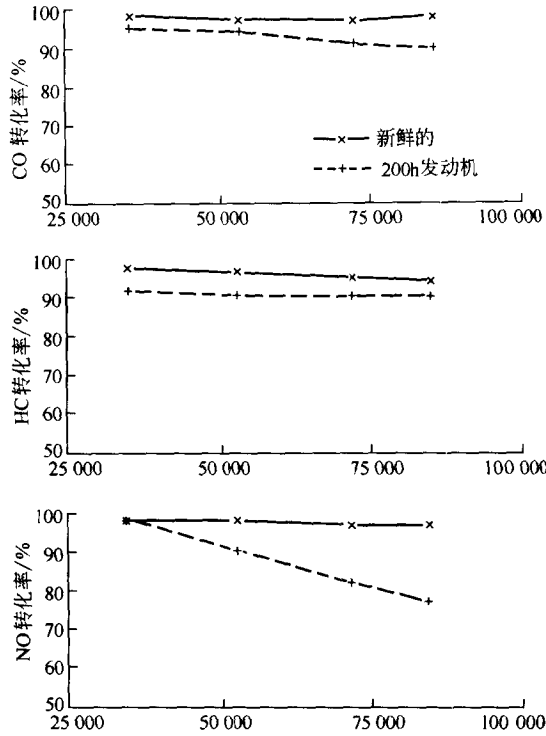


图 13-26 在固定尾气温度和尾气组成情况下, 空速对在新鲜状态和在发动机中老化后的三效催化剂上所能达到的 CO、HC 和 NO_x 转化率的影响

(62 槽/cm² 整体结构催化剂, 三效配方: Pt: 1.42g/L, Rh: 0.28g/L; 发动机小型试验条件为: 尾气温度, 723K; 尾气组成, $\lambda=0.995$; 动态频率: 1Hz; 振幅 A/F; 发动机老化时间 200h)

m³; G 是气体流量, m³/h; S_k 是整体结构的前端面积, m²; d_k 是整体结构通道的直径, m; w_k 是整体结构槽壁的厚度, m。改变槽密度、槽壁厚和槽壁的孔隙率也可达到某种特定的空速。整体结构的槽密度和槽壁厚主要影响整体结构上的压力降 [方程式 (13-42)]。

这些参数和整体结构槽壁的孔隙率一起, 也会影响整体结构的堆积密度, 因此影响到转化器的质量和热质。

最后, 需要提及转化器锥形筒丝设计的作用。因为受车辆底盘可用空间的限制, 催化转化器常常需装配短的人口和出口锥形筒丝。短的人口锥形筒丝趋于在整体结构的入口表面上引起不均匀的尾气流动分布。

根据数字模拟, 不均匀的尾气流动分布可能对催化剂的起燃有正面的影响, 因为含在尾气中的能量份额被集中于催化剂的较小部位上。然而, 流量分布不良现象对催化剂起燃温度以上的转化率有负面的影响, 对催化剂因中毒元素沉积而导致的失活也有负面的影响。最后, 流量分布不良现象会增加转化器的压力降。例如, 有文献报道表明入口和出口锥形筒丝的设计可能占到转化器上总压降的 50%^[17]。

5. 催化剂配方的影响

催化剂配方由基面涂层的组成和性质、所采用的各种贵金属的量、催化剂制备方法等确定。基面涂层的组成和性质是控制催化剂性能和寿命的关键因素。基面涂层属于催化剂的一部分, 它直接与气相相接触。因此, 它的性质就控制了将尾气的热量传递到催化剂活性部位

的速率 (图 13-27)。基于同样的原因, 基面涂层的具体组成也将会显著地影响催化剂的性能。

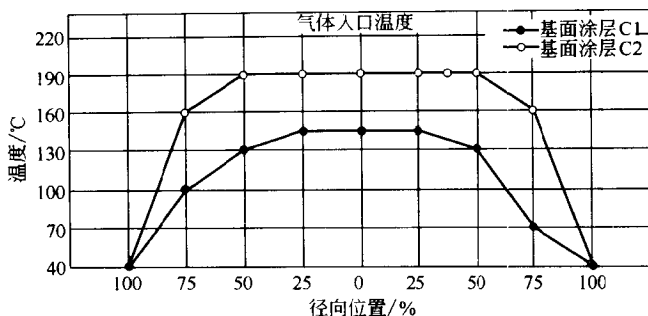


图 13-27 基面涂层传热系数对陶瓷整体结构半径上 (在其出口前端面积处) 固体温度分布的影响

(C₂ 为具有高传热系数的基面涂层, C₁ 为具有低传热系数的基面涂层)

由于基面涂层积极地参与催化功能, 可以预期所用的基面涂层的量也会对催化剂的性能有显著的影响。

有时很难将贵金属的影响和基面涂层组分的影响区分开来。各种贵金属组分, 如铂、钯和铑都有特殊的任务, 在催化剂的使用和老化过程中相互作用, 所以它们对催化剂性能的影响在多数情况下不是加成的。图 13-28 比较了完整配方的 Pt/Rh 催化剂的性能与负载量。

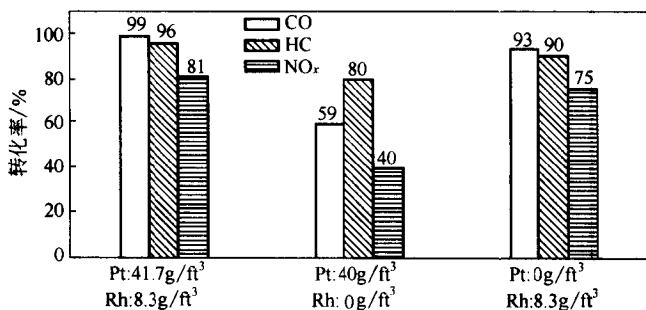


图 13-28 在完整配方的三效催化剂基面涂层上 Pt 和 Rh 对 CO、HC 和 NO_x 转化率的影响

(62 槽/cm² 整体结构催化剂; 三效配方, 在发动机小型测试中老化 20h; 发动机小型试验条件:

空速为 60 000h⁻¹; 尾气温度为 673K; 尾气组成为 λ=0.999, 动态频率 1Hz; 振幅 1A/F)

注: 1ft³=28.316 85dm³。

图 13-29 比较了贵金属 Pt、Pd 和 Rh 在同样的基面涂层上等摩尔负载量时各自的性能。显然可见, 所达到的烃转化率随反应条件以不同的方式变化。

在固定铂/铑比例的情况下, 增加 Pt/Rh 催化剂的总负载量, 会直接影响到起燃温度。负载量越高, 起燃温度越低。这与在起燃发生的温度范围内催化活性受动力学控制的事实是一致的。在起燃温度以上, 对新鲜催化剂记录的转化率实际上在较宽的范围内是与贵金属的总量不相关的。这与在这些条件下催化活性是受界面传质控制的事实一致。然而, 在催化剂老化后, 反应动力学又变得是速率控制的, 因此总的贵金属量会强烈地影响转化率。

各种贵金属将以不同的方式与主要的基面涂层组分 Al₂O₃ 和 CeO₂ 发生相互作用。这些相互作用的程度受催化剂操作条件, 特别是尾气的温度和净氧化力的控制。这些相互作用影

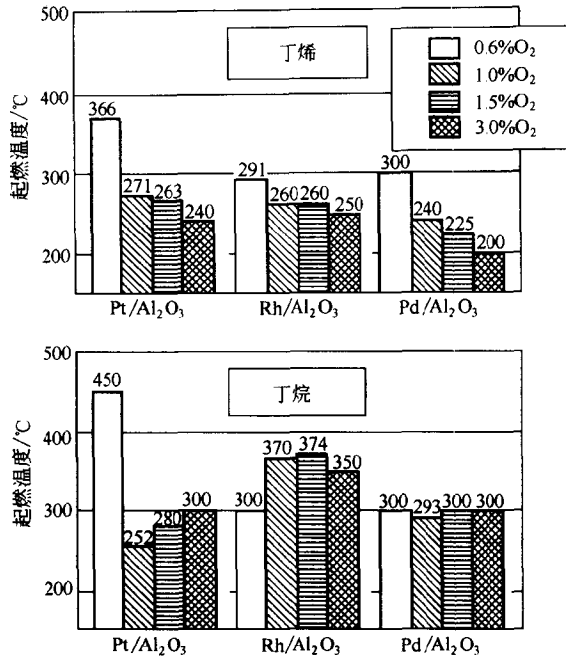


图 13-29 Pt、Pd 和 Rh 在等摩尔负载量情况下对达到 50% 丁烯和丁烷转化率所需温度的影响 (作为尾气氧含量的函数) (采用 62 槽/cm² 的整体结构催化剂; γ -Al₂O₃ 基面涂层; 新鲜的贵金属负载量为 8.8mmol/L; 模拟气体起燃试验, 空速为 60 000h⁻¹; 模拟气体组成在 O₂ 体积分数为 1.0% 时是化学计量的)

响贵金属和某些基面涂层组分的价态。此外, 贵金属的分散度和稳定性以及各种基面涂层组分之间的固态反应也会受到影响。

6. 三效催化剂的失活

在将多相催化剂应用于化学和石油化学工业中时, 一般要采取充分的预防措施以使催化剂的失活减到最低程度, 或者是将工艺过程设计得可以周期性地对催化剂进行再生。相反, 汽车尾气排放控制催化剂应用量大, 操作条件不可控制, 而且“原料”的预处理是不可能的。此外, 立法要求催化剂的耐用性应与车辆寿命同数量级。因为这些特殊性, 在汽车尾气排放控制催化剂的使用过程中, 它们会经历许多失活现象, 其中一些是可逆的, 一些是不可逆的 (见图 13-30)。

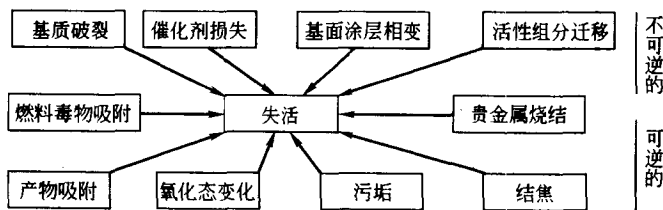


图 13-30 三效催化剂的可逆和不可逆失活现象的概况

图 13-31 表明, 一个很宽范围的失活现象与催化剂的操作温度相关。在较低和非常高温下操作都可能诱导特定的催化剂失活。



图 13-31 三效催化剂的某些失活现象与催化剂温度的相关性概图

对于汽车排放控制催化剂，一种非常严重和常见的失活现象是在道路行驶期间载体的机械性损坏：在陶瓷整体结构的情形中表现为破裂，在某些金属整体结构的情形中表现为基质的压缩或金属片的破裂，在早先的颗粒状催化剂的情形中表现为磨损。对于陶瓷整体结构来说，突然的温度变化可能引起热应力并导致破裂。

通常，发生在低温时的失活现象是可逆的，这意味着当催化剂在较高温度下操作时，这些失活现象是可被消除的，当然还与尾气的净氧化或还原性相关。低温失活现象的例子有反应物和反应产物（如 CO_2 ）的吸附或化学吸附，各种硫氧化物（ SO_2 、 SO_3 ）与基面涂层氧化物之间的反应，以及贵金属的氧化。

发生在较高温度时的失活现象一般是不可逆的。这些反应包括基面涂层组分之间的固态反应，贵金属之间的固态反应，导致非均匀合金的生成；也包括不同贵金属和基面涂层氧化物之间的固态反应。后者的一个常见的例子是 Rh^{3+} 离子在过渡态氧化铝晶格中的迁移，因为 Rh_2O_3 晶体结构与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构是同形的。

在高催化剂操作温度时发生的最重要的失活现象是基面涂层组分的内表面积损失以及贵金属分散度的损失。基面涂层氧化物的烧结会导致基面涂层内表面积的减少。这个过程也会导致贵金属的遮蔽，因为它们是负载在这些基面涂层氧化物上的。控制基面涂层内表面积损失的最重要的参数是温度。还应该注意，各种基面涂层组分有不同的温度（热）稳定性（见图 13-32）。

贵金属的烧结会引起贵金属表面积的损失，并产生更宽的贵金属颗粒直径分布。贵金属烧结的程度除温度外还取决于它们的初始分散度、贵金属和基面涂层间相互作用的性质、贵金属的类型和尾气的净氧化性。在氧化性的尾气条件下，铂和铑烧结得更快，而钯则在还原性的尾气气氛下烧结得更快。这种现象是与这些元素在相应气氛下的氧化态一致的，并且可以用这些金属和它们相应的氧化物之间在蒸汽压方面的差别来解释（见表 13-11）^[18]。

对于火花点燃式发动机，在使用过程中固体温度范围要比气体温度范围宽，这是由转化

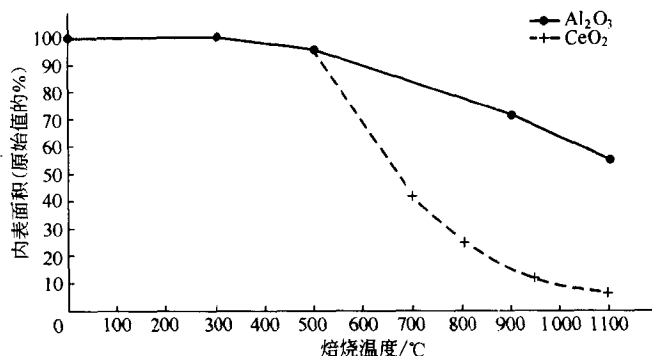


图 13-32 两种主要基面涂层组分氧化铝和氧化铈内表面面积的稳定性随温度变化的情况 (在空气中老化 24h)

反应的放热性质引起的, 而且在点火失败或车辆减速的条件下, 对于没有装备合适的燃料切断装置的车辆来说, 未燃烧的燃料会进入催化转化器。催化剂将会使未燃烧的燃料氧化, 因此更急剧地提高它的温度。虽然催化剂前端尾气的温度迅速降低, 催化剂本身的温度却由于未燃烧燃料的放热燃烧而升高, 固体温度甚至可能超过 1 600K, 引起载体的熔化。

最后, 应当提及由毒物元素引起的催化剂失活。贵金属基的催化剂可以被硫氧化物毒化, 硫氧化物主要来源于含硫燃料组分的燃烧; 还可能被磷和锌毒化, 它们主要来源于发动机润滑油中的某些添加剂; 还可能被硅毒化, 硅有时存在于某些发动机密封物中 (见表 13-12)。同时, 微量的铅过去是催化剂失活的重要因素。

表 13-11 Pt、Pd 和 Rh 的烧结行为随老化气氛的变化情况
(基面涂层为 La₂O₃-Al₂O₃, 贵金属质量分数为 0.14%)

参 数	Pt	Pd	Rh
颗粒尺寸/nm			
N ₂ (1 373K)	21	97	14
尾气(1 373K)	78	68	88
空气(1 373K)	97	—	—
1 073K 时的蒸气压/Pa			
金属	6.8×10^{-19}	9.0×10^{-12}	2.2×10^{-19}
氧化物	9.0×10^{-8}	≈ 0	4.4×10^{-8}

表 13-12 在三效催化剂老化过程中毒物影响的数量级

项 目	数量/(g/L 催化剂体积)	项 目	数量/(g/L 催化剂体积)
催化剂配方		在 80 000km 运行期间提供的毒物	
Al ₂ O ₃	100~200	Pb	10~130
CeO ₂	40~80	S	1 600~5 000
Pt	1~2	P	20~50
Rh	0.1~10.4	Zn	80~120

毒物元素和催化剂组分之间相互作用的类型和程度主要取决于毒物元素沉积过程中和沉积后的催化剂操作温度。一般来说, Pb 和 Si 将主要影响贵金属的功能, 在贵金属和这些毒物元素之间会形成合金或化合物; 而 P、Zn 和 S 将主要影响基面涂层组分的功能。例如,

磷将与基面涂层的氧化铝发生相互作用，导致在高操作温度时其内表面积稳定性发生很大的损失。另一个例子是磷和锌与基面涂层的氧化铝的共同相互作用，导致基面涂层孔道的机械阻塞。

化学的和热的失活现象造成的净结果是使控制 CO、HC 和 NO_x 转化的主反应的催化活性降低，同时也使催化剂在化学计量尾气组成下操作时可能引起形成二次排放物的副反应的催化活性降低。

当某些反应由几个连续的步骤构成时，催化剂的失活可能引起排气管尾气中中间反应产物的浓度增加。例如，醛的浓度增加，它可能是醇的中间氧化产物；N₂O 的浓度增加，它可能是氮氧化物的中间氧化产物。然而，这些中间反应产物在排气管尾气中出现的程度取决于失活催化剂的配方和操作条件。

(六) 将来的概念

如前面所讨论的，立法要求更进一步减少排气管中的 CO、HC 和 NO_x 排放。为了满足这个要求，已进行或计划进行一些重大的革新，如改变发动机和催化尾气后处理系统的设计，并结合燃料的重新配方。

为了努力减少汽车的燃料消耗，人们更新了对贫燃发动机的兴趣。这些发动机需要特殊的尾气后处理系统。

1. 闭环控制的火花点燃式发动机

进一步改善三效催化转化器应用于闭环控制的火花点燃式发动机的性能，是一个重要的发展方向。这种改善主要的目标在于提高三效催化剂在发动机曲柄转动的最初几分钟的性能。许多技术正在被开发来增强所谓冷启动性能。一种方法是在冷启动阶段提高催化剂前端尾气的温度。通过将催化剂安装得靠近发动机出口可以达到这个目的，或者是在尾气系统中于主催化剂的上游安放一个所谓起燃催化剂，这个催化剂很靠近发动机出口。这些措施要求开发高操作温度下具有极好稳定性的催化剂。另一种方法是通过使尾气管隔热而使尾气热量的损失减到最小。还有一个方法是通过外供热来快速提高催化剂温度，这是通过电热器加热催化剂载体或者在催化剂前端安装一个小的燃料燃烧炉来达到的。

能够快速提高催化剂温度的技术将改善所有三种尾气组分转化的催化性能。然而，某些新的立法将重点放在减少排气管中 HC 的排放量，所以开发了主要改善 HC 转化率的催化后处理系统。一个例子是，除三效催化剂外，还将烃吸附结合到后处理系统。这些烃吸附剂的目的是当催化剂温度低于其起燃温度时，通过使烃吸附在合适的材料上来排除尾气中的烃，然后，一旦催化剂温度高得可确保它们转化时就将这些被吸附的烃通过解吸返送回到尾气。适用的吸附材料有活性炭和分子筛。

2. 贫燃发动机

火花点燃式汽油发动机在化学计量点之上操作可减少燃料消耗，因此减少发动机的 CO₂ 排放。同时，发动机出口 CO、NO_x 的排放量可被减少，并且当达到一定的 A/F 比值时，HC 的排放量也可被减少。然而，这些所谓贫燃发动机仍然需要尾气后处理，但需要满足立法要求的转化水平与化学计量点操纵的发动机相比是稍微低一些的。

目前提出了三种类型的贫燃发动机（图 13-33）^[19]。第一种类型允许在 λ 值为 1.5~1.6 之间的贫燃范围操作。在所有的车辆驱动条件下尾气组成都将是净氧化性的。第二种类型则在某些驱动条件下以贫燃模式操作，而对于其他的驱动条件则以化学计量模式操作。例如，在加速情况下，即会出现后一类条件。第三种类型的发动机也可在贫燃和化学计量条件下操

作，它与第二种类型的差别在于操作模式不取决于车辆驱动条件，而是由发动机操纵系统强制控制的。这样的发动机将在贫燃条件下操作几分钟，之后发动机操纵系统将调节到化学计量状态，甚至在富燃操作状态运行几秒钟。

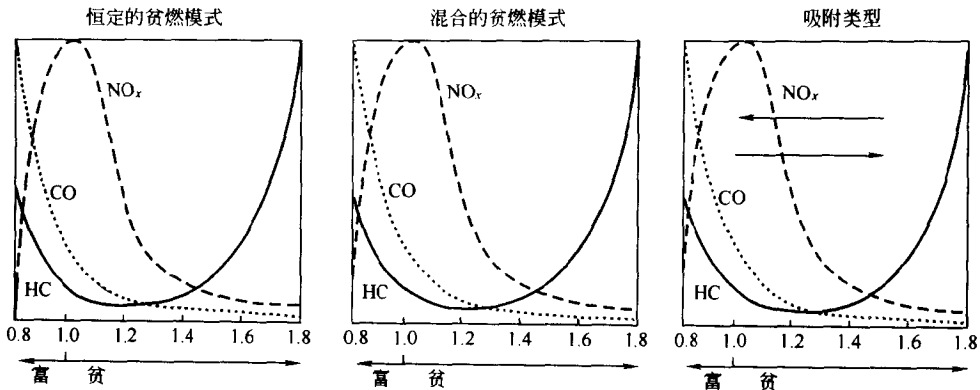


图 13-33 在汽油火花点燃式发动机的出口处 CO、HC 和 NO_x 的排放量随发动机 λ 值的变化情况，以及三种不同的催化尾气后处理概念操作的 λ 值范围

对于传统的三效催化剂来说，在贫燃发动机的贫尾气组成情况下对 CO 和 HC 可达到足够高的转化率。然而，在这些净氧化性尾气组成条件下，三效催化剂是不可以使 NO_x 转化的。许多研究已经表明，像 Co 和 Cu 这样的元素，负载在特殊的分子筛上是在这些条件下使 NO_x 转化的，其中有些催化剂还显示出较好的前景。但它们的耐久性，特别是高温稳定性和抗硫中毒的能力仍需要改善。

因此，对于第一和第二种类型的贫燃发动机来说，催化后处理系统可考虑包括在贫燃条件使 NO_x 转化的 Cu/分子筛催化剂和使 CO 和 HC 转化的传统三效催化剂，其中传统三效催化剂对于第二种发动机类型在化学计量操作条件下也可使 NO_x 转化。

对于第三种类型的贫燃发动机来说，要开发特殊的催化剂，这些催化剂应具有在贫燃操作条件下使 NO 转化成 NO₂ 并储存 NO₂ 的能力。而一旦发动机在化学计量和富燃条件下操作时，可将储存的 NO₂ 还原成 N₂。在专利文献中提出的对于这类应用的催化剂含有像铂这样的贵金属，并对三效基面涂层进行修饰，以便增加它们储存和释放 NO₂ 的能力。

五、用于柴油为燃料的压缩点燃式发动机的催化剂

1. 概论

压缩点燃式发动机在空气和燃料的混合及空气和燃料混合物的点燃方面是不同于火花点燃式发动机的。此外，它们采用不同的操作压力、操作温度和空气/燃料比率（见表 13-13）。

现在有多种压燃式发动机被采用，可以根据燃料和空气进入方式的不同进行区别。关于燃料进入，有两种最重要的设计：一种是间接注入（IDI）式发动机，这里，燃料被注入到一个连接到主汽缸的预燃烧或涡流室中；另一种是直接注入式（DI）发动机，这里燃料被直接注入到汽缸。关于空气进入，可以分为自然吸气式（NA）发动机和气轮增压式（TC）发动机。前者空气是被吸入到发动机；后者在空气进入汽缸之前先被压缩。在某些情况下，后者还结合有压缩空气的冷凝（TCI）。

目前，柴油发动机在多数情况下也装有尾气循环装置（EGR），这种装置可使部分尾气循环回到燃烧汽缸。显然，尾气的组成和温度取决于发动机的设计。

柴油发动机的尾气有很复杂的组成，因为除存在气体组成外，还存在液体组成，甚至固体组成（见表 13-14）。固态的尾气组成以微粒物质表示，被定义为在低于 325K 下从稀释尾气中可被收集在涂有聚四氟乙烯滤纸上的任何物质。

表 13-13 压缩点燃式发动机和火花点燃式发动机的主要设计和操作差别

特 征	压缩点燃	火花点燃
过程类型	内燃	内燃
燃烧类型	循环的	循环的
空气-燃料混合	不均匀的	不均匀的
点燃类型	自动的	外部的
操作压力	3.0~5.0MPa	1.5~2.5MPa
压缩时的温度	973~1173K	673~873K
操作时的 λ 值	$0 \leq \lambda < \infty$	$0.8 \leq \lambda < 1.2$
尾气氧含量	贫	贫至富

表 13-14 柴油发电机排放物的种类

气 态 的	液 态 的	固 态 的
N ₂	H ₂ O	炭黑
CO ₂	H ₂ SO ₄	金属
CO	烃类(C ₁₅ ~C ₄₀)	无机氧化物
H ₂	含氧化合物	硫化物
NO/NO ₂	多核芳烃	固态烃
SO ₂ /SO ₃		
烃类(C ₁ ~C ₁₅)		
含氧化合物		
有机含氮和含硫化物		

尾气的组成以及微粒物质的物理（如尺寸）和化学（如组成）特性取决于发动机操作条件。在所有的发动机操作条件下都有过量的氧，所以尾气组成是净氧化的。同时，因为高的 A/F 比，尾气的温度低于闭环控制的火花点燃式发动机的尾气温度。

柴油发动机有一个特性是排放的微粒物质的量在某些程度上与排放氮氧化物的量成反比。这就意味着，引起减少微粒物质排放量设计上的改进将增加氮氧化物的排放量，或者相反。因此，另一个同时满足 CO、HC、NO_x 和微粒物质排放要求的策略是在进行发动机设计时，考虑采用一种既可保证低的微粒物质排放量又可减少氮氧化物排放量的尾气处理催化剂。

图 13-34 表示了微粒物质的复杂组成，这种组成是一系列发生在汽缸中和尾气管中的化学和物理过程的结果（见图 13-35）。

2. 氧化催化剂

自从 1991 年起，柴油氧化催化剂在欧共体国家被广泛用于轿车，而在美国也已被用于

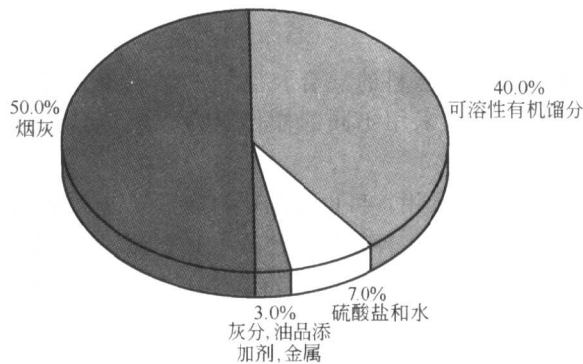


图 13-34 由中型柴油发动机采用含 0.05% 硫（质量分数）的柴油燃料在部分载荷情况下排放的微粒物质的典型组成

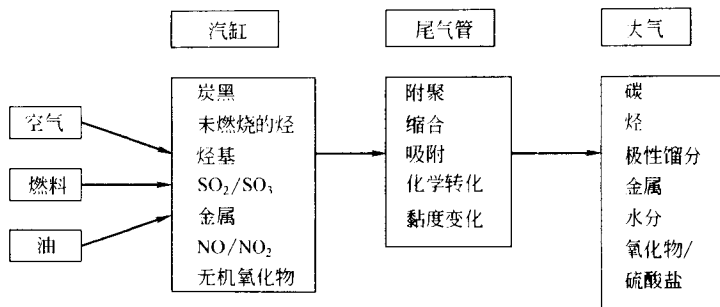


图 13-35 在柴油发动机中和尾气管中可导致形成微粒的物理和化学过程

某些中型和重型卡车。它们的操作原理示于图 13-36 中。催化剂将一氧化碳、烃和醛氧化成二氧化碳和水，以减少它们的排放量。排放的微粒物质的质量由于吸附在其上的液态烃氧化而被减少。这些液态烃来自燃料和润滑油，通常称为可溶性有机馏分（SOF）。被吸附的多核芳烃也可通过氧化过程除掉。

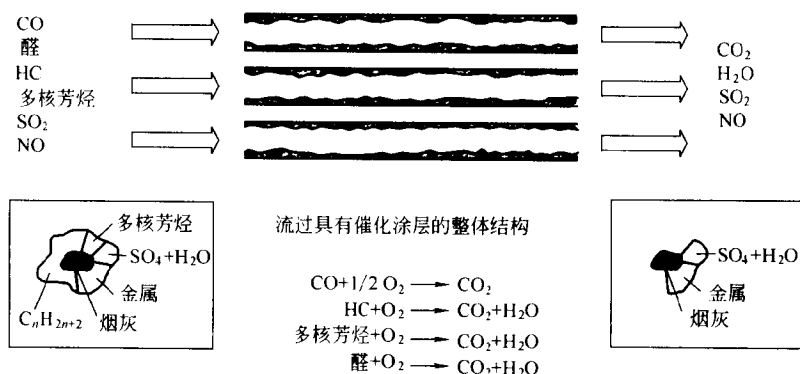


图 13-36 柴油氧化催化剂的操作原理^[7]

关键是要以这样的方式设计催化剂：它可选择性地催化上面提到的氧化反应，而不是催化 NO 氧化成 NO₂，也不是 SO₂ 氧化成 SO₃。后一个反应是要被抑制的，因为除环境和催化剂寿命问题外，在催化剂上形成的 SO₃ 会与水反应，并在微粒物质构成期间浓缩成硫酸，因此增加了微粒的质量。

和三效催化剂一样，柴油催化剂由一个陶瓷的或金属的整体结构载体构成，其上沉积有一个特殊的基面涂层，由基面涂层负载贵金属组分。所用的载体一般具有 62 槽/cm² 或者更低的槽密度。较低的槽密度，如 47 槽/cm² 和 31 槽/cm² 有时是更可取的，因为它们相对较宽的通道具有避免载体被微粒物质堵塞的优点。催化剂的体积与发动机排气量的比率和火花点燃式发动机相比一般是稍微低一些的，所以柴油催化剂通常是在更高的空速下操作的。

如表 13-15 所示，在整体结构通道内的雷诺数和努塞尔特数要比火花点燃式发动机为高，虽然在所有发动机操作条件下都是以层流为主。

催化剂体积和发动机排放量之间的比率增加可保证有较高的气态尾气组分转化，但实际上对微粒物质的转化率没有太大的影响。

表 13-15 柴油发动机操作条件对柴油催化剂上反应条件的影响 (IPI/TC 柴油发动机, 具有四个汽缸, 发动机的排放量为 1.9L; 具有 62 槽/cm² 的陶瓷整体结构催化剂)

操作条件	数值					
转矩/(N·m)	22	36	43	90	93	140
转速/(r/min)	4 000	2 000	1 100	2 000	4 000	4 000
催化剂入口温度/K	533	418	438	593	773	973
尾气流量/(kg/h)	295	134	71	157	303	308
空速/h ⁻¹	277 801	126 187	66 861	147 847	285 334	290 043
线速/(m/s)	14.88	5.68	2.94	8.81	22.16	28.36
停留时间/s ⁻¹	0.005 0	0.013 1	0.025 4	0.008 5	0.003 4	0.002 6
气体组成						
CO/(μL/L)	181	132	177	120	149	300
HC/(μL/L)	6.4	9	6.8	5.6	10	2.5
NO _x /(μL/L)	220	170	180	280	410	500
O ₂ /%	14.9	15.3	14.2	11.7	8.6	3.4
SO ₂ /%	28	24	22	41	56	74
CO ₂ /%	3.85	3.5	4.4	6.33	8.64	13
λ 值	3.28	3.51	2.95	2.17	1.64	1.18
无因次量						
雷诺数	385	197	106	190	309	273
努塞尔数	3.23	1.65	0.89	1.60	2.60	2.30

基面涂层组分与用于三效催化剂的基面涂层有相当大的不同。所选用的基面涂层氧化物是要确保对可溶性有机馏分和硫氧化物 SO₂ 和 SO₃ 有最小的吸附。而在典型的柴油催化剂中,一般都使用铂或钯。Pt、Pd 和 Rh 在等摩尔负载量情况下对于尾气组成 CO、HC 和 SO₂ 转化的性能比较,表明 Pt 对所有三种氧化反应都是最活泼的,其次是 Pd 和 Rh。考虑到贵金属的价格和资源因素,铑很少被用在柴油催化剂中^[20]。对于目前的立法要求, Pt 和 Pd 的负载量大约在 0.35~1.76g/L 之间。

柴油催化剂的性能在使用过程中也会变化,因为同样有热和化学的失活现象。然而,柴油氧化催化剂的耐用性较少受到高温失活因素的影响,因为尾气温度低于火花点燃式发动机,而且实际上在氧化反应过程中产生的热量不大。同时因为柴油燃烧原理,实际上不可能有大量未燃烧的燃料到达催化剂,而三效催化剂则可能会发生这种情况。所以,虽然典型的柴油催化剂基面涂层氧化物的高温稳定性次于典型的三效催化剂的基面涂层氧化物,但温度因素在柴油催化剂失活过程中的影响是不太重要的,而更重要的失活因素是中毒现象(图 13-37)。

3. NO_x 还原催化剂

虽然柴油氧化催化剂已被接受作为限制微粒物质、一氧化碳和气态烃排放的有效技术,但留下的重要挑战是 NO_x 的排除。

有一种可能性是采用尾气再循环(EGR)系统来降低发动机出口 NO_x 的排放,然而,这样会增加发动机出口微粒物质的排放量。

传统的柴油氧化催化剂或三效催化剂在净氧化性尾气气氛中是不能使 NO_x 转化的。由催化剂后处理法减少 NO_x 排放量的一种途径,是采用选择性的催化剂还原(SCR)过程。

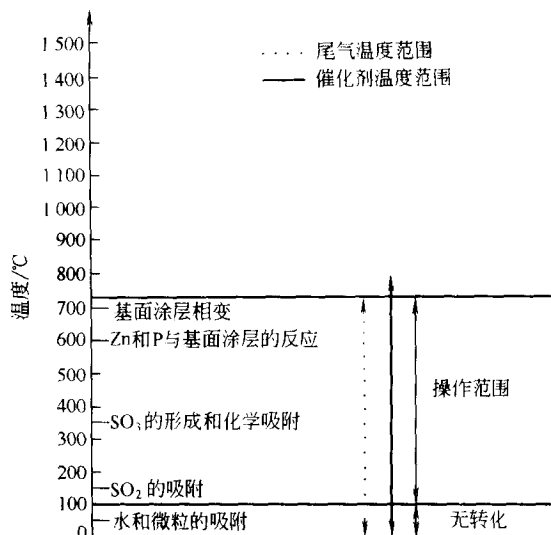


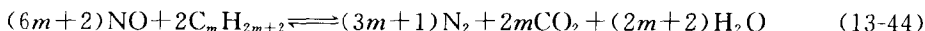
图 13-37 柴油氧化催化剂随温度变化的失活现象

然而，由于这个过程需要氨或某些可原位形成氨的物质作为还原剂，不可能被用于路面行驶车辆，特别是不可能用于轿车。热力学分析表明，在典型的柴油发动机尾气温度下氮氧化物是不稳定的，下面这些反应在热力学上是可行的。

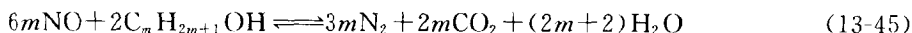
NO 的直接分解：



被烃类和醇类的还原：



和



到目前为止，还没有发现可在路面行驶车辆应用的边界条件（空速、耐用性）下催化直接分解反应的多相催化剂。因此，人们研究开发的重心已经转向专攻 NO_x 和烃或醇之间反应的催化作用。由于在柴油发动机出口尾气中的烃和醇浓度太低，不能满足方程式（13-44）和式（13-45）的化学计量要求，需要向尾气中加入适当的组分。采用分子筛，以及 Ib 和 VII 族元素为基础的催化剂已经获得了很有希望的结果。

采用 Pt 基的催化剂在温度低于 570K 和采用 Cu 基的催化剂在温度超过 570K 的情况下，都可获得大约 50% 的 NO_x 转化率。在这些温度范围内它们可以使烃转化。然而，含铂的催化剂可以使一氧化碳有效转化，但含铜的催化剂却会产生一氧化碳，这可能是由于添加的烃的不完全氧化产生的^[21]。铂基催化剂采用烃添加法可减少柴油发动机尾气中 NO_x 的排放量，已在车辆活性试验的动态条件下证明是成功的。 NO_x 转化的程度主要取决于尾气温度、空速、 NO_x 浓度、烃浓度和烃类型。

然而，详细的转化机理仍未被清楚地了解。初步的选择性研究表明，氮是主要的反应产物，而 N_2O 和 NO_2 则是副产物。结合从产物瞬时分析（TAP）实验和从原位催化剂表征收集到的信息，B. H. Engler 等人提出了一种双位反应机理，其简化示意图如图 13-38

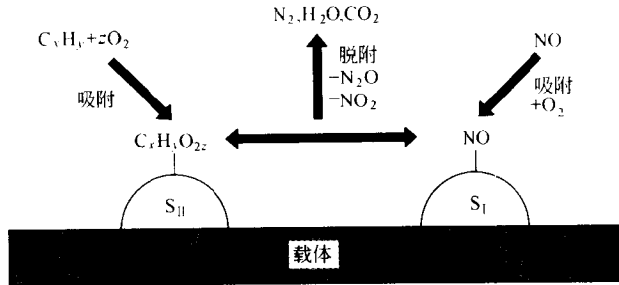


图 13-38 在 NO_x 还原催化剂上柴油发动机尾气中氮氧化物还原的反应机理

所示^[22]。

六、结论

在装备火花点燃式和压缩点燃式发动机的轿车和货车上安装催化后处理装置，是一种达到对一氧化碳、烃、氮氧化物和微粒物质日益严格的立法性排放要求的有效方法。从 20 世纪 70 年代开始，汽车工业和催化剂工业已进行了大量的研究和开发工作，并很快向市场提供了多种新的或改进的催化剂。

作为这种努力的结果，汽车尾气催化作用已成为催化科学中最具创新的领域之一，而且是多相催化剂最重要的应用领域之一。虽然它的构造很复杂，而且使用环境苛刻，但汽车尾气催化已显示出是一种非常实用的技术，可以在很宽的操作条件中进行，并且能适应多种用途。最后，随着人们对催化剂操作和失活机理理解的加深，正在导致一些新催化剂的开发，这些催化剂能够成功地应用于发动机设计，或能够适应对传统发动机的改进设计，以进一步减少排放。

第三节 静态污染源的催化净化技术

一、基本概况

静态污染源包括各类工业生产过程、能量生产过程、废物焚化过程和民用燃烧过程。这些过程会产生烃类、 CO 、 NO_x 、 N_2O 、 NH_3 、 SO_x 、二噁英和 CO_2 的排放。 NO_x 、 SO_x 和 NH_3 的排放会导致环境酸化。温室气体（例如 CO_2 、 N_2O 和 CH_4 ）将会引起全球变暖。

从 20 世纪 80 年代开始，国际社会就呼吁应从各类静态污染源（例如工业锅炉、动力厂、废物和生物质焚化炉和气化炉、发动机和燃气轮机）的尾气中脱除 NO_x ^[23]。日本是第一个开展这项工作的国家，采用选择性催化还原技术（SCR）脱除燃气、燃煤和燃油发电厂尾气中的 NO_x 。日本的公用事业公司早在 1972 年就提出 SCR 过程。现在许多国家都在利用 SCR 技术，而德国和日本是这一领域的先导国家。

煤气化生产电能是一种相对较新的技术。在气化过程中，会生成多种化合物，例如： CO 、 H_2 、 CO_2 、 HCN 、 NH_3 、 H_2S 、 COS 、 HCl 和 HF 。煤气在燃气轮机中燃烧，在燃烧发生之前，必须除去所有的含硫和含氮化合物，以避免 SO_x 和 NO_x 的生成。

本节重点论述处理静态污染源的催化技术的发展，并特别介绍 SCR 技术在工业中的应用实例。

二、NO 的分解

在实际的燃烧系统中，由于大气中氮的高温固定作用和燃料中含氮化合物的氧化作用，可形成氮氧化物。它们可分别称为热力作用的 NO_x 和源于燃料的 NO_x 。根据热力学分析，NO 在非常高的温度下是一种不稳定的化合物。然而，分解速率是非常低的，因此必须使用催化剂。为了寻找适宜于分解反应的催化剂，许多学者已进行了大量的实验研究。然而，实验发现大多数类型的催化剂是不能抗氧中毒的。

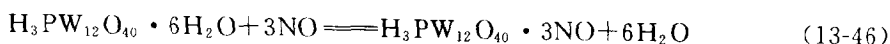
已在多种催化剂，例如各种金属的氧化物、分子筛、perovskites 和贵金属上研究过 NO 的分解反应。研究发现，Pt/ Al_2O_3 及一些非负载的氧化物，例如 Co_3O_4 、CuO、NiO、 Fe_2O_3 和 ZrO_2 ，是合适的催化剂^[24]。对于所有这些催化剂，反应对 NO 是一级的。氧强烈地抑制分解反应。氧的抑制作用可归结于氧易于在氧化氮发生化学吸附的位置上发生化学吸附。

分子筛也可以使 N_2O 分解。Li 和 Armor^[25] 制备了 25 种交换阳离子 Na^+ 的分子筛样品，用这些催化剂针对 N_2O 的催化分解进行了测试。实验发现，Co-和 Cu-交换的分子筛在 623~673K 的温度范围内是活泼的催化剂，而 Rh 和 Ru 负载在 ZSM-5 上则在 523~573K 的温度之间是活泼的催化剂。

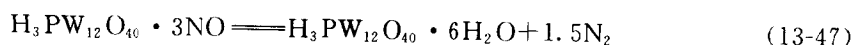
根据 Iwamoto 等人的研究^[26]，认为 Cu-分子筛是最适宜于 NO 分解的。他们采用红外光谱结合示踪同位素法研究 NO 在铜离子交换的 ZSM-5 分子筛上的吸附行为，并提出了 NO 催化分解的反应机理。

Yang 和 Chen^[27] 采用杂多化合物 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过两步法研究 NO 的分解。因为 NO 在烟道气中的浓度非常低，而且分解速率很低，首先在 423K 下使 NO 浓缩在吸附剂上。NO_x 被化学吸附，形成硝酸盐和亚硝酸盐。饱和后，NO_x 在催化剂中的分压是 1MPa，催化剂在水的存在下被迅速加热到 723K 的温度，于是发生分解反应，形成 N_2 。CO₂ 和 SO₂ 不会影响反应速率。

概括起来，氧化氮可以由两步过程分解。吸收反应是：



杂多化合物保持未变，而 H_2O 被 NO 交换。在快速加热后，分解反应发生：



在后一个反应中，失去三个氧原子。作者在他们的文章中声称，氧的作用仍然是不清楚的。然而，这种化合物对于 NO 分解是有前景的。

三、SCR 催化剂

氧化钛和氧化钛/氧化硅负载的氧化钒、氧化钼、氧化钨和氧化铬都可被用作 SCR 催化剂。目前已开发出低温型和高温型催化剂。其中氧化钒/氧化钛催化剂受到了最多的重视。

在研究和实际应用中，已使用过多种还原剂，如 CH_4 、CO、 H_2 和 NH_3 。其中氨在选择性催化还原中被广泛地用作还原剂。

由燃煤锅炉产生的烟道气与氨一起通入 SCR 反应器。催化 SCR 反应器通常放置在废热锅炉和空气预热器之间（见图 13-39）。烟道气通过热交换器和脱硫装置后，送到烟囱排放。以这种方式使用的 SCR 催化剂是处于所谓高灰尘模式。这意味着催化剂抗磨损的能力应该是非常高的，这是采用氧化钛作载体的原因之一。

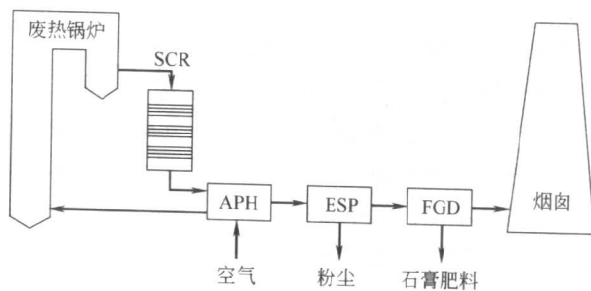


图 13-39 装备有选择性催化剂还原 (SCR) 和烟道气
脱硫 (FGD) 装置的发电厂流程概况
APH—空气预热器; ESP—静电除尘器

在高选择性负载型氧化钒催化剂上的总反应式可以由化学计量式描述:



如果烟道气含有较多的 NO, 则第一个反应占优势。氨的活性很高, 而且在氧的存在下会增强反应速率, 所以 NH₃ 是优先选择的还原剂。除了这个主反应外, 其他的反应也是可行的。表 13-16 中列出了各种可能发生的反应。

表 13-16 各种反应的反应热 (673K)^[23]

序号	反 应	-ΔH/kJ	序号	反 应	-ΔH/kJ
1	4NO+4NH ₃ +O ₂ —4N ₂ +6H ₂ O	1 625	4	4NH ₃ +3O ₂ —2N ₂ +6H ₂ O	1 263
2	4NO+4NH ₃ +3O ₂ —4N ₂ O+6H ₂ O	1 304	5	2NH ₃ +2O ₂ —N ₂ O+6H ₂ O	553
3	6NO+4NH ₃ —5N ₂ +6H ₂ O	1 806	6	4NH ₃ +5O ₂ —4NO+6H ₂ O	907

四、SCR 催化剂的工业应用

1. 在发电厂中的应用

Nakajima 及其合作者于 1973 年在日本提出了选择性催化还原 (SCR) 技术^[28]。目前日本大约有 100 套燃烧装置 (总生产量为 34GW) 装备了 SCR; 德国也具有同样的规模^[29]。

大多数的 SCR 工业应用经验是在日本和德国收集的。他们将 SCR 技术应用于发电厂、硝酸厂、燃气涡轮机和废物焚化炉的燃烧后排放控制。SCR 催化剂可以是 Pt、CuSO₄、

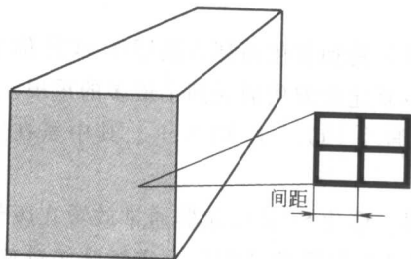


图 13-40 一种 SCR 整体结构催化剂
(尺寸参数见表 13-17)

Fe₂O₃、Cr₂O₃、MnO_x、NiO、Co₂O₃、WO₃、V₂O₅、MoO₃ 和分子筛。对于应用于燃气涡轮机的尾气来说, 分子筛是最好的选择。然而, 对于应用于发电厂来说, 最适宜的催化剂是那些以 WO₃、V₂O₅ 和 MoO₃ 为基础的催化剂。Pt 是很容易受烟道气中的 SO₂ 中毒的。氧化铁基的催化剂可催化 SO₂ 氧化成 SO₃, 并且形成硫酸铁。在较高的温度下, Cr₂O₃ 可使氨氧化成氧化氮。含 MnO_x、NiO 和 Co₂O₃ 的催化剂是很容易被硫酸中毒的, 而分子筛则易于由水导致失活。

在选择性催化还原过程中整体结构的蜂窝状催化剂得到了广泛的应用（图 13-40），压力降大约是 250~1 000Pa。

表 13-17 SCR 催化剂的几个主要参数

参 数	槽 的 数 目			
	高 粉 尘		低 粉 尘	
	20×20	22×22	35×35	40×40
直径/mm ²	150 ²	150 ²	150 ²	150 ²
长度/mm	1 000	1 000	800	800
槽的直径/mm	6.0	6.25	3.45	3.0
壁厚/mm	1.4	1.15	0.8	0.7
表面积/(m ² /m ³)	2.0	1.8	1.35	1.35
孔隙率/%	64	70	64	64

板式催化剂床比蜂窝式系统有许多优点：较少的压力损失；较高的抗腐蚀性；不易被粉尘污垢；较高的机械和热稳定性。

氨与烟道气的混合应小心进行，因为在 NO_x 脱除率为 80% 的情况下只允许非常低的氨逸。在美国，SCR 被设计成脱除 80%~90% NO_x 只允许 (10~20)×10⁻⁶ 的氨逸^[30]。

用于发电厂的催化剂类型取决于催化剂在工厂烟道气清洁系统中的位置和燃料的硫含量。一般最低操作温度为 473K，最高温度大约为 673K。在更高的温度下，氨易被氧化成不合要求的副产物，而且催化剂可能烧结，并导致失活。

大多数氧化钒型的催化剂放置在废热锅炉的下游和空气预热器之前，在那里烟道气的温度范围大约是 573~700K。发电厂的负荷变化要求催化剂可在一个宽的温度范围操作。

图 13-41 表示 SCR 单元在燃煤锅炉烟道气处理系统中的三种定位可能性。在第一种选择中，离开锅炉的烟道气由 SCR 净化，这是“高粉尘系统”。在“低粉尘系统”中，SCR 单元被安装在静电除尘器（ESP）的下游和烟道气脱硫单元（FGD）之前。第三种选择则是在 FGD 和烟囱之间。第四种选择（图 13-41 中未标出），是将催化剂放在空气预热器中。

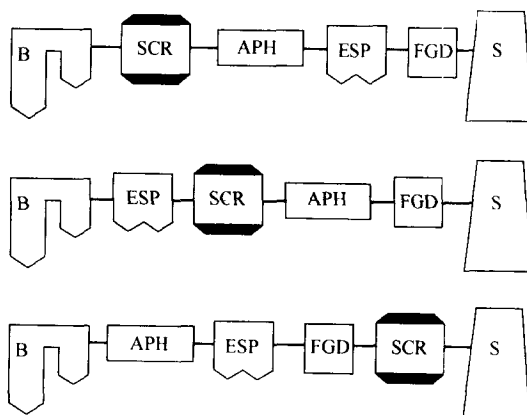


图 13-41 发电厂中 SCR 装置的三种位置

B—锅炉；APH—空气预热器；ESP—静电除尘器；

FGD—烟道气脱硫；S—烟囱

表 13-18 中列出了高尘和低尘系统的优缺点。在高尘应用中，需要用吹煤烟机来除去催化剂上积累的飞尘。对于低尘应用来说，需要高温静电除尘器，否则从除尘器出来的烟道气必须被重新加热。在高尘应用中，SCR 反应器下游的 NH_3 浓度应当尽可能低，因为易于在空气预热器和静电除尘器中形成污垢。

表 13-18 在高尘和低尘系统中 SCR 催化剂特性的比较

特 性	高尘	低尘	特 性	高尘	低尘
由粉尘的腐蚀	高	低	由铵化合物构成的飞尘的污染	可能的	没有
粉尘在反应器中的沉积	少	多	ESP 的费用	少	多
硫酸氢铵在 APH 中的沉积	少	多			

产生氨逸的主要原因有：

- (1) 催化剂上的严重结垢；
- (2) 催化剂的失活；
- (3) 氨在烟道气中的非均匀分布；
- (4) 当平行处理两股烟道气流时氨的分布不等。

氨不仅引起逸出问题，也引起运输和储存问题。解决的方法之一是运输和储存氨水。

Gutberlet 和 Schallert 描述了在 SCR 催化作用中的一些重要问题^[31]：

- (1) SCR 催化剂的化学和物理化学性质；
- (2) 催化剂体积的化学工程设计；
- (3) 催化活性随时间的退化；
- (4) 因为氨的不良分布和副反应引起的氨逸；
- (5) SCR 装置对下游设备的影响。

SCR 装置对下游设备（例如生产石膏肥料的脱硫装置）有正面的影响。在没有 SCR 装置的情况下，来自 FGD 装置的水中含有胍基二磷酸，它是由 NO_2 、水和 SO_2 形成的。这种化合物可能是亚硫酸钙氧化成硫酸钙的抑制剂。

SCR 对 FGD 的另一个优点是汞在 SCR 催化剂上以 Hg^{2+} 形式残留，因此石膏肥料不被汞污染。用水洗涤催化剂很容易除去 Hg^{2+} 。如果将 SCR 装置定位于 FGD 装置的下游，像 N-S 化合物和 Hg_2Cl_2 这样的化合物就会对 FGD 装置的水产生污染。

高粉尘应用的主要缺点是：

- (1) 催化剂可能被粉尘堵塞，由于不均匀的粉尘和速度分布将发生飞尘沉积；
- (2) 可催化 SO_2 氧化成 SO_3 的反应；
- (3) 在温度低于 573K 时发生硫酸氢铵在催化剂上的沉积；
- (4) 在空气预热器的较冷部件中会发生硫酸氢铵的沉积；
- (5) 催化剂易受碱中毒，即钾中毒；

(6) 硫酸钙的沉积；在带有飞尘循环的湿残渣锅炉的情况下由砷引起失活；在催化剂上形成 HgCl_2 。

SCR 对下游设备的另一个重要影响，是 SCR 反应器出口处烟道气的冷却会导致气溶胶的形成和沉淀。部分气溶胶会通过烟道气脱硫装置的喷雾塔洗涤器，并以酸性微粒的形式排出。

对于现有发电厂或废物焚化炉的更新改造来说，将 SCR 反应器装在脱硫装置的下游可

能是更经济的。这被称为 SCR 的低粉尘应用。一个优点是所需的催化剂体积较小，而且由于 SO_2 的浓度低。可以使用非常活泼的催化剂；可避免飞尘 (NH_4HSO_4) 和 FGD 的废水。此外，几个锅炉的烟道气可以由一套装置来净化。

往往必须将烟道气加热到最佳的催化剂操作温度，这需要昂贵的交流热交换器。然而，目前已开发了一些低温催化剂。Kassebohm 和 Wolfering 开发了一种可同时除去 NO_x 和 SO_2 的反应器系统^[32]。它是一种移动床反应器，催化剂是焦炭（见图 13-42），催化剂操作温度为 363~393K。将这种反应器应用于废物焚化炉的烟道气净化，焦炭可除去 SO_2 和 HCl 。然而，在反应器的出口处发现有非常少量的汞和多氯化的烃类。

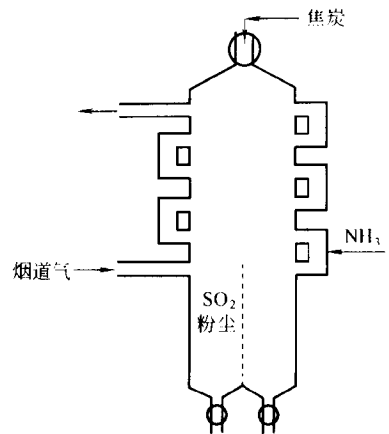


图 13-42 同时脱除 NO_x 、 SO_2 和粉尘的反应装置

对于从低温 (383~443K) 的废气同时脱除 SO_2 和 NO_x 来说，活性炭是有前景的催化剂。 SO_2 与水 and 氧反应形成硫酸，硫酸被捕获在活性炭柱上。活性炭催化剂吸收酸并被定期再生。然后，脱硫气通入一个装有用硫酸活化的焦炭催化剂的反应器，在有氧存在或无氧存在的情况下用氨使 NO_x 脱除。研究发现， N_2 生成的速率随氨浓度的增加而增加，但水 (20%) 的存在会降低反应速率。这说明，水和氨的吸附是相竞争的。存在于废气中的 SO_2 会形成硫酸并使催化剂失活。催化剂失活的主要原因被认为是硫酸的形成和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形成而减少了 BET 表面积。

Kasaoka 等人^[33]制备了用氧化钛、活性炭和炭与氧化钛的混合物作为载体负载的氧化钒催化剂，用于在 400~425K 下同时处理 SO_2 和 NO_x 。负载在氧化钛上的氧化钒催化剂是最适合的。烟道气中的 SO_2 被氧化成 SO_3 并形成硫酸，氨与硫酸反应形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 。在用气态氨使催化剂上的酸性位置中和后用水使催化剂再生。

在丹麦，Agerholm 等人^[34]开发了新的 SNOX 过程。温度大约为 653K 的烟道气由选择性催化还原法除去 NO_x ，再使气体加热到 673K 并引入到一个 SO_2 转化器，这个转化器位于 SCR 反应器的下游。 SO_2 被氧化成 SO_3 ， SO_3 被转化成硫酸。从 SCR 反应器的氨逸同时被氧化。SNOX 过程的优点是：

- (1) 没有其他的化学品必须被用于脱硫过程；
- (2) 不产生固体或液体废物；
- (3) 允许高的 $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ 比，因为未反应的氨在“ SO_2 ”催化剂上被氧化。

2. 在硝酸厂中的应用

在硝酸的生产过程中，首先是 NH_3 通过铂催化剂并被氧化成 NO ， NO 被进一步氧化成 NO_2 ， NO_2 在水中被吸收形成硝酸。硝酸厂尾气中 NO_x 的脱除不同于发电厂，因为 $\text{NO} : \text{NO}_2$ 比率不同。这个比率对于硝酸厂和发电厂分别为 1 和 19。

德国在 20 世纪 60 年代就已开发了用于硝酸厂尾气处理的催化剂^[35]。使用了诸如氧化铁/氧化铬和负载型的氧化钒这类催化剂。从硝酸厂排放的尾气含有大约 $2\,000 \times 10^{-6} \text{NO}_x$ 和 3% 的 O_2 ，要被净化的气体流量大约是 $100\,000 \text{m}^3/\text{h}$ 。在空速为 $3\,000 \sim 10\,000 \text{h}^{-1}$ 的范围内将 NO_x 的量从 $10\,000 \text{mg}/\text{m}^3$ 降低到 $400 \text{mg}/\text{m}^3$ 是可以达到的。

Andersen 等人早期公布了在负载铂催化剂上脱除 NO_x 的结果^[36]。其他有效的催化剂包

括钼、钨、钴和镍。在大约 470K 的温度下可获得最大的 NO_x 转化率，在更高的温度下由于氨的氧化致使转化率降低。

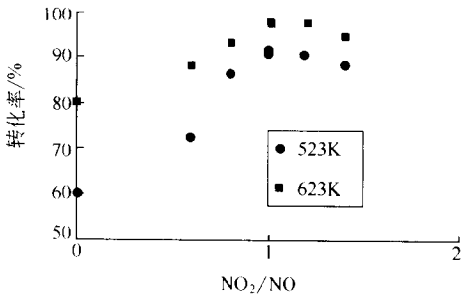


图 13-43 NO_x 的转化率随 $\text{NO}_2 : \text{NO}$ 摩尔比的变化情况

Avila 等人^[37]研究了负载在 TiO_2 上的 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{WO}_3$ 催化剂对于来自硝酸厂烟囱气的 NO_x 还原的行为。他们发现，在 $\text{NO}_2 : \text{NO}$ 比率超过 0.5 和氧浓度超过 1% 的情况下，活性变得与进料中的氧量无关。在温度为 523K 和 623K、气体小时空速为 $40\,000\text{h}^{-1}$ 的情况下， NO_x 转化率随 $\text{NO}_2 : \text{NO}$ 摩尔比的变化曲线在 $\text{NO}_2 : \text{NO}$ 接近 1 时达到最大值（见图 13-43）。速率控制步骤是 NO 向 NO_2 的氧化。这些作者提出的机理是形成铵络合物，铵络合物与吸收的 NO 和 NO_2 反应。

3. 在燃气轮机系统中的应用

图 13-44 描绘了一套燃气轮机装置简图。在传统的系统中，空气进入混有燃料的燃烧室，混合气在大约 2 075K 的温度下燃烧，从燃烧室出来的气体被冷却，通入到透平机的入口。

美国每年由燃气轮机排放的 NO_x 量估计为 1 百万吨。传统的以天然气为燃料的燃烧室的 NO_x 排放浓度范围大约在 $(100 \sim 430) \times 10^{-6}$ ，而以馏出油为燃料的燃气轮机的排放浓度范围则为 $(150 \sim 680) \times 10^{-6}$ 。表 13-19 概括了 NO_x 排放的数据。

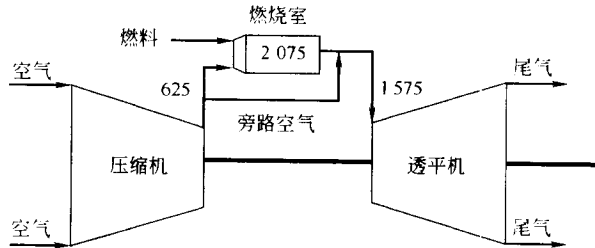


图 13-44 传统燃气轮机的燃烧系统（温度单位为 K）

表 13-19 两种类型燃气轮机的 NO_x 排放浓度 (10^{-6}) 比较^[38]

控制技术	天然气	馏出油	控制技术	天然气	馏出油
未控制的	100~430	150~680	低 NO_x 燃烧炉	25~42	65
湿式喷射	25~42	42~65	SCR 技术	5~9	15~68

湿式喷射技术是将水或蒸汽喷射到火焰以降低温度，因此可减少 NO_x 排放。对于不同的透平装置， NO_x 降低的程度是不同的，降低程度大约为 60%~94%。采用低 NO_x 燃烧室，可以达到 25×10^{-6} 的排放水平。催化法脱除 NO_x 有两种选择：一种是将 SCR 装置设于燃气轮机的下游，另一种是燃气轮机本体中的催化燃烧。

从燃气轮机排出的尾气温度范围为 753~800K。在进入 SCR 装置之前，将气体冷却到 SCR 的操作温度（500~673K）。燃气轮机下游的 SCR 系统可能引起压力增加，导致降低燃气轮机的动力输出。如果一氧化碳必须被除去，在 SCR 反应器前还应安装氧化催化剂。如果烟道气含有 SO_2 ，则会出现许多问题。在使用中一般是将硫先除去，即在燃烧之前先从燃

料中脱除硫。气体净化系统包括 CO 氧化催化剂和在其下游的 SCR 系统。

对于燃气轮机来说，催化燃烧是一个降低 NO_x 排放量的重要手段。用于燃气轮机的多级催化反应器已经显示出超低的排放量。当采用天然气燃料时，各类排放量为： 0.5×10^{-6} NO_x ， 0.8×10^{-6} CO ， 1.7×10^{-6} 未燃烧的烃^[38]。

图 13-45 中描绘带有催化燃烧室的燃气轮机的构造简图。在这个装备有催化燃烧室的系统中，燃料和空气在催化剂表面反应——形成基团。然后，在催化剂整体结构外部燃烧完全。在这种概念中使用的催化剂是整体结构负载的钯催化剂，用 ZrO_2 和堇青石为载体^[39]。对于天然气燃烧来说，最活泼的催化剂是 PdO。其他的类型有氧化铝负载的 BaO、 La_2O_3 、CaO、SrO、 CeO_2 或 MgO。在低于 1 073K 的温度下，PdO 分解成金属钯的反应不会发生。这种催化剂的高效率可归因于它可通过形成表面氧化物将氧分子分解成离子^[40]。

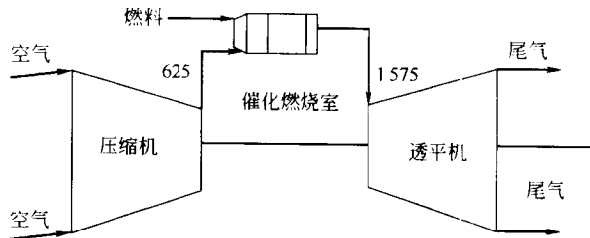


图 13-45 催化燃气轮机的燃烧系统（温度单位为 K）

催化剂应该可以抵抗热冲击，但必须避免局部过热。此外，在整体结构中的压力降应该是尽可能低的。

4. 在废物焚化系统中的应用

从废物焚化炉出来的烟道气主要由 NO_x 、CO、HCl、HF 和 SO_2 构成。实际中也检测到金属（例如 Cd、Hg、Zn、Pb）和有机化合物（例如二噁英、呋喃等）的排放。废物焚化炉下游的烟道气净化系统类似于发电厂的净化系统。同样可以区别为几种 SCR 位置，导致具有为同组成的烟道气。例如含有硫、碱金属、HCl、HF、二噁英和呋喃，但不含粉尘的烟道气；没有硫和粉尘的烟道气；以及完全清洁的烟道气。

Hagenmaier 和 Mittelbach^[41]采用一种氧化钒/氧化钛催化剂，操作温度为 523K，在使用 6 000h 后活性减少 30%。催化剂被 Hg、Pb、Cd、As 和硫酸盐污染。此外，发现二噁英和呋喃在催化剂上可被氧化。

5. 一些新的想法

Lefers 和 Lodder^[42]报道了一种处理 NO_x 的 SCR 新反应器类型。图 13-46 描绘了这种系统。轴状的反应器被水平放置的栅格分隔成若干格。粒度为 0.5~5mm 的催化剂与气流一起引入反应器。反应器的长度约为 3m，处理量为 $200\text{m}^3/\text{h}$ 。由一个小型锅炉产生烟道气。所用的催化剂量大约为 8kg。流量足以保持颗粒为悬浮移动状态。这种移动床由于有栅格的稳定化作用，很少有形成气泡或形成气沟的趋势。这种反应器类型与整体结构反应器类型相比的一个优点是很容易清除催化剂。

Hardison 等人^[43]描述了一种采用流化催化剂床的过程。该过程的操作温度为 560~672K 之间，用于处理来自熔铅炉和来自加工氯化有机材料（如氯乙烯单体和光气）工厂的释放气。图 13-47 是这种为消除烃类烟雾而设计的净化系统流程简图。该系统的操作特性是：GHSV 为 5 000~10 000，压力降为 2 500Pa， NH_3 : NO_x 摩尔比为 0.8~0.9， NH_3 和

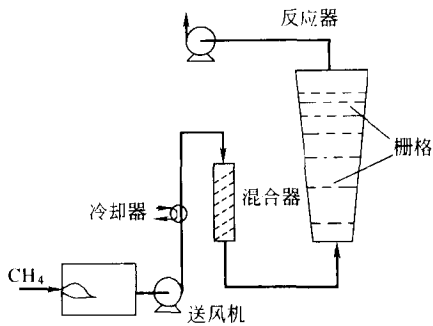


图 13-46 浮动床反应器系统

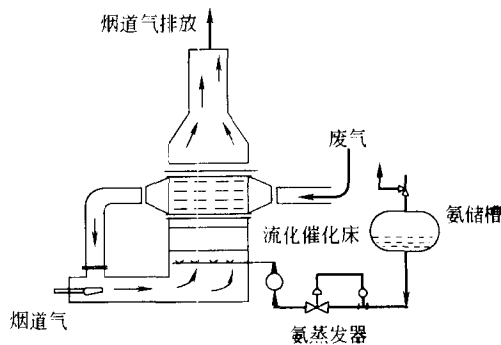


图 13-47 置于废气焚化炉下游的流化床 SCR 装置流程图

NO_x 的转化率分别为 99% 和 85%。

Jüttner 等人^[44]开发了一种同时处理 SO_2 和 NO_x 的电化学方法，图 13-48 描绘了这个过程。

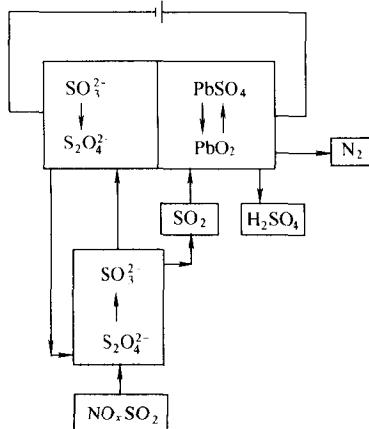


图 13-48 PbO -连二亚硫酸盐过程用于同时脱除 SO_2 和 NO_x

烟道气通过一个装有连二亚硫酸盐离子 ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) 的吸收柱。连二亚硫酸盐是强有力的还原剂。连二亚硫酸盐被氧化成亚硫酸盐， NO 被还原成诸如 NH_4^+ 、 NH_2HSO_3 和 NH_2OH 等化合物，而 SO_2 不被吸收。也有少量的 N_2O 生成。溶液送到电化学池的阴极室。其他的烟道气（包括 SO_2 ）通入到阳极室，阳极室含有 PbO 。 SO_2 被氧化成 SO_4^{2-} ，并形成硫酸。

五、挥发性有机化合物的催化剂净化技术

从多种静态污染源，例如溶剂蒸发、有机化学品制造和其他一些过程（如催化剂再生和汽油加油站等）会排放出多种挥发性有机化合物。

已知有多种催化剂可用于氧化净化，如贵金属 Pt 和 Pd ；某些金属氧化物，如 V 、 W 、 Cr 、 Mn 、 Cu 和 Fe 的氧化物；以及分子筛。

用于挥发性有机化合物（ VOC ）氧化的催化剂通常是负载的铂或钯催化剂。氧化铜、氧化钒和氧化铬对于卤化化合物的氧化是合适的。

Spiveg^[45]论述了两种类型的脱除排放气中 VOC 的技术：一种是不带预热器的，另一种则带有直接的火焰预热器。从经济的观点来看，在低温下进行催化氧化是更有利的。在一个催化焚化炉（有时称为加力燃烧室）中，挥发性有机化合物被氧化成二氧化碳和水，效率大约是 70%~90%。焚化炉有一个预热锅炉，一个混合室，一个催化剂床和一套热回收装置。大约 590K 的温度对于 VOC 的破坏来说是足够的。已使用过多种催化剂几何形状：金属丝带、球形颗粒、陶瓷棒、陶瓷蜂窝结构和金属蜂窝结构等。像铂和钯这样的贵金属常常被使用在催化焚化炉中。

如果废气中含有 CH_2Cl_2 、 CH_3CCl_3 、 H_3PO_4 、 HCN 或 H_2S 这类化合物，可能会使催化剂中毒。目前大多数商业化系统都具有加力燃烧室/催化剂配置。

Schmit^[46]介绍了多种催化剂加力燃烧器废气净化技术的应用。例如，柴油发动机的尾气含有醛类、 CO 、 NO_x 、煤烟和多环芳烃。传统的三效催化剂不适宜用于净化，因为尾气中的氧含量很高。表 13-20 列出了一些应用实例。催化加力燃烧器还可以用于废物焚化炉的

烟道气处理，这类烟道气含有诸如 HCl、SO₂、SO₃、Hg、Pb、Cd、As 和氯化烃等化合物，是较难处理的一类废气源。

表 13-20 催化加力燃烧器的某些应用

类 型	问 题	例 子
食品加工	气味控制	烟熏室, 食品的精制
医药	脱除有机污染物	
聚合物加工	有害的有机物	甲醛、氯乙烯的合成
涂漆操作	有机溶剂	喷漆器皿

Hegenmaier^[47]研究了金属、氧化物和碳酸盐对氯代芳烃，如多氯化的二苯对二噁英和多氯化的氧芴的催化作用。铜可在大约 553K 的温度下催化这些化合物的脱氯作用和加氢作用。在加热 15min 后，多数多氯化合物的量已低于 0.1ng。

Hegenmaier 和 Mittelbach^[41]还研究了来自废物焚化炉的脱尘烟道气对 SCR 催化剂的影响。氧化锆负载的催化剂的活性在 513K 下于气流中操作 2 000h 后有所降低，而在 533K 下运行 6 000h 仍保持恒定。513K 下的活性降低程度要高于 533K 下的活性降低程度。在 573K 的温度下，在 SCR 催化剂上可使二噁英转化。

Kosusko 等人^[48]评述了地下水空气反萃取排放物的破坏研究。催化剂由沉积在陶瓷蜂窝整体结构上的贵金属构成。在空气反萃取塔顶排出物中的典型有机化合物是戊烷、环己烷、三氯乙烯、苯、异丙基苯等。如果在地下水中有 H₂S 存在或者汽提出气溶胶，则会使催化剂失活。图 13-49 描绘了一个用于净化汽提空气的系统。空气与被污染的水源逆流接触，从除雾器出来的脏气由一个外部热源（例如天然气的燃烧）加热，部分污染物将被氧化。

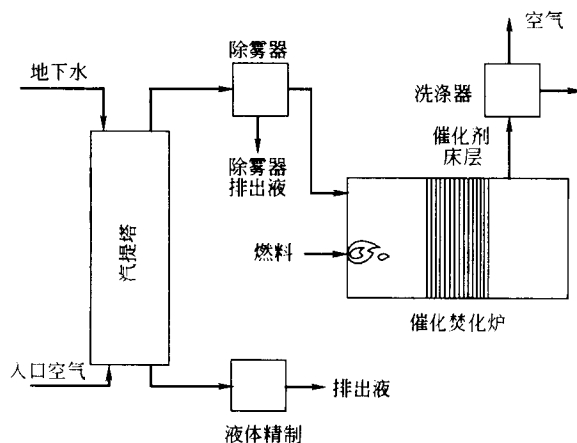
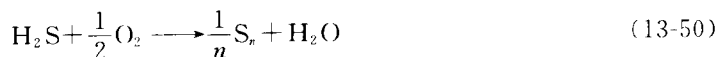


图 13-49 催化法净化空气反萃取排放物的流程图

在克劳斯 (Claus) 脱硫装置中，H₂S 被转化成硫。然而，转化是不完全的 (94%~98%)，大约 1% 的 H₂S 和 0.5% 的 COS 残留在尾气中 (由于克劳斯平衡反应的热力学限制)。Van Nisselrooy 和 Lagas^[19]开发了一种催化过程，称为 Superclaus (超克劳斯)，这个工艺是大部分的硫在传统的克劳斯部分除去，接着将残余的 H₂S 选择性地催化氧化成元素硫。负载在 α -Al₂O₃ 上的氧化铁和氧化铬是该反应的选择性催化剂：



转化率可达到 99% (体积分数)。

Kettner 和 Lübcke^[50] 比较了处理克劳斯工艺废气的催化焚烧炉与热力焚烧炉的各种指标。硫化物被氧化成 SO₂。比较数据列于表 13-21 中。

表 13-21 处理克劳斯工艺废气的催化焚烧炉和热力焚烧炉的特性数据比较^[50]

特 性	催化的		特 性	催化的	
	热力的	热力的		热力的	热力的
气体流量/(m ³ ·h)	80 000	80 000	催化剂体积/m ³	45	
入口温度/K	400	400	出口 H ₂ S 含量/(mg/m ³)	<10	<10
反应器温度/K	600	1 070	CO 转化率/%	10	45
停留时间/s	2	0.5	NO _x 排放/(kg/h)	1	4
压降/Pa	2 000	800	能耗/kW·h	7 000	38 000

六、将来的趋势

前面主要针对静态污染源介绍了催化剂在环保技术方面的应用。这里简要论述在环保催化方面的新进展和对基础研究的挑战。

催化作用的一个新的应用领域是生物质的转化和其他类型废物的转化。通过燃烧可以获得生物质和民用废物中的能量。另一方面,将生物质升级成更有价值的燃料也是一个非常有前景的可能性^[51]。升级可以通过热技术(例如热解、燃烧、气化、液化等)来进行。

可以利用热解和液化来生产发电和化学合成用的燃料。然而催化剂应用于这些领域仍然处于初级阶段。

对于气化来说,催化作用将在满足环保要求方面起到重要作用。氮和硫化物的控制对于避免 NO_x 和 SO_x 排放是至关重要的。

应用环保催化的主要目的是使气体净化的费用和废物排放量减到最小。预成型的催化剂和整体结构催化剂,在燃气轮机及各类加热器的下游和加力燃烧炉中都有许多大规模的应用。但催化膜技术还处于研究发展阶段。

在美国,使用过的废催化剂被认为是有害的废物,大多数制造商回收催化剂。然而,如果有害废物的出口被立法所禁止,那么对用户就出现了新的问题。

催化的方法用于保护和改善环境已经有了许多成功的例子,这将激励科学界继续努力了解催化作用并将其贡献于更清洁的环境。

第四节 新环境友好催化技术的一些实例

一、择形催化作用

近年来,以 2,6-二烷基萘和 *p,p'*-官能化联苯为基础的结构单元所衍生的液晶单体已引起人们极大的兴趣。2,6-二异丙基萘(DIPN)可以被选择性地氧化成若干种单体[见图 13-50(b)],这些单体可以共聚成各种专用高性能聚合物,例如聚乙烯萘酯(PEN)。这类产品具有独特的由高度刚性和线性单体引起的棒状结构,因而具有特殊的性质,例如抗火性、在高温下的高机械强度和优良的可加工性。

目前这类产品的市场正在增长，例如在录像带、包装、电子学和宇航等方面都有应用前景。这些材料的高强度使得它们可以被拉成比传统的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）更薄的薄膜。日本在1990年后将PEN基的录像带引入了市场，增加了录制容量。能否开拓新的应用领域并增大市场量，将取决于改进技术，降低成本。烷基化反应一方面是降低费用的一个重要途径，另一方面通过选择性催化剂设计对环境污染的第一级预防防护具有重要意义。

传统的用于萘烷基化的工艺如图13-50(a)中所示，通过丙烯使萘烷基化，采用 AlCl_3 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂。这些催化剂按热力学比率产生所需的线性2,6DIPN和不需要的非线性2,7DIPN，因此要求很高费用的分离步骤来离析2,6异构体。此外，形成了大量的三和四异丙基萘，这些烷基化的 AlCl_3 不能被再生，必须被水解并作为有毒的化学废物处理。

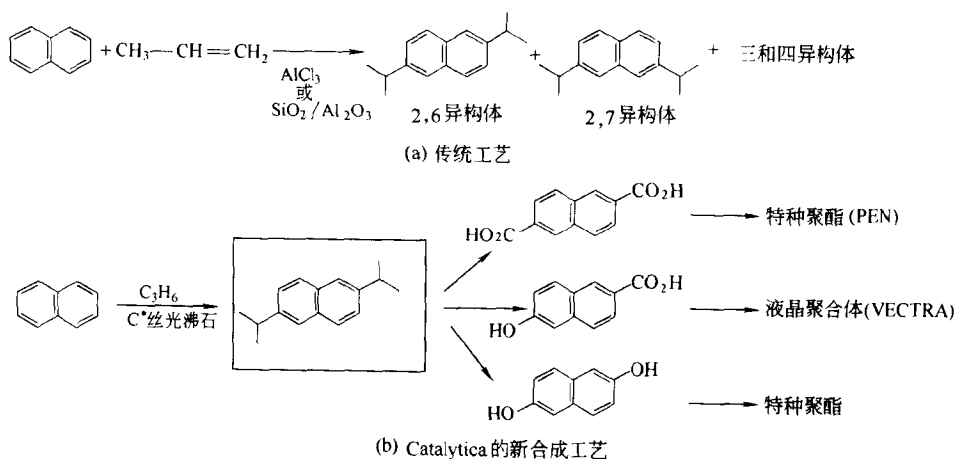


图 13-50 二异丙基萘（DIPN）的生产工艺^[1]

表13-22中列出了以Catalytica工艺过程为基础的实验结果。从表中可以看出，具有大孔尺寸的无定形 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在2,6和2,7DIPN之间没有显示差别，它是无选择性的，对两种异构体给出了1:1的热力学比例。而在另一种极端情况下，ZSM-5的孔径又太小，不能以合理的速率形成任何一种异构体。

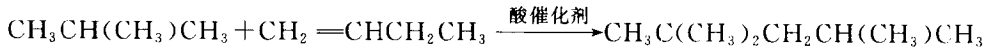
表 13-22 对于 DIPN 单体合成的催化剂设计

催 化 剂	孔径/nm	2,6/2,7 比率	2,6 异构体/%
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.0	1.0	38
I. 沸石	0.71	0.8	22
β 沸石	0.73	1.0	37
丝光沸石	0.70	2.9	70
ZSM-5	0.55	低 活 性	

对孔径范围为0.6~0.7nm的三种分子筛进行的研究表明，丝光沸石在选择性生产2,6DIPN异构体方面是有效的，其2,6/2,7比率为2.9。通过改善丝光沸石系列的孔口结构，有可能可以进一步提高这种催化剂的性能。丝光沸石催化剂相对于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AlCl_3 的优点是可以减少高成本的分离，减少废物排放，而且减少副产物，因为它是高选择性、无腐蚀和可再生的催化剂。

二、汽油烷基化技术

从异丁烷和初级 C₄ 烯烃生产烷基化汽油是一种广泛采用的石油炼制过程。汽油中的这种特殊组分是无铅燃料中辛烷特性的主要源泉。目前世界范围汽油烷基化生产能力大约是 150 万桶/天。随着清洁空气法修正案的通过，这一过程变得日益重要起来，因为清洁空气法修正案要求减少芳烃和烯烃（它们也是辛烷值的源泉）。所以烷基化的生产能力将会有很大的提高。烷基化过程的化学反应表面上看来是很简单的：



实际生产中有两种不同的过程：一种采用无水氢氟酸，另一种采用硫酸作为催化剂。在两个过程中，反应都是在双液相体系中进行的，在这种体系中酸和烃相的体积具有同样的数量级，这就要求反应中有非常大量的酸。例如，一个典型的每天生产能力为 10 000 桶的 HF 烷基化工厂需要多达 182t 的无水 HF。HF 在过程中被循环，过程操作得也很好，但 HF 是高度有毒的，而且是强腐蚀性的。HF 溅出的可能性是存在的，因而是潜在灾难性的。因此，美国、欧洲和日本都不太可能建立新的 HF 烷基化工厂，而且将会逐步淘汰 HF 基的技术。另一种硫酸催化过程是较安全的，但产生了大量的废酸，必须连续地脱除、再生和更换。用在烷基化工厂中的硫酸可能代表了在所有化工和精炼过程中使用得最大量的催化剂。

国际上许多研究单位和学者已做了多年的尝试，寻找某种固体催化剂以取代液体酸。特别是有关 HF 过程的环境影响已引起在这一领域中的开发热潮。其中 Catalytica 公司已经成功地研制了一种很好的固体催化剂和用于该过程的反应器体系，并且已经和芬兰的 Conoco 及 NesteOy 合作完成了这一技术的开发。

这种属于环境污染第一级防护的新催化系统不仅仅在环保上是合理的，在经济上也是有优越性的。就辛烷值而言，新的过程可生产更高质量的烷基化汽油，而且具有减少单耗的潜力，因为该过程与硫酸相比较，异丁烷的循环量将减少^[1]。

三、烯烃氧化技术

在开发合成乙醛的新技术中给出了消除废物料流的一个例子。

目前乙醛是由 20 世纪 50 年代开发的 Wacker 过程生产的 [见图 13-51 (a)]。反应在一个含水体系中进行，采用可溶于水的 PdCl₂/CuCl₂ 为催化剂。从图中可见，总反应实际上是一系列反应的组合，包括 Pd²⁺ 作烯烃氧化催化剂，Cu²⁺ 使活性 Pd 组分再生，而氧使活性 Cu 组分再生。实际上反应可以在一个或两个反应器中进行。在两反应器体系中，液体在两个反应器之间循环，乙烯送到反应器之一，而空气（或氧）送到另一个反应器。产物乙醛以蒸气形式获得。系统运转是高度有效的，但产生了百分之几的氯化有机废物，因为为了保持稳定的催化剂体系需要有很高的氯化物浓度。以完全在环保上可接受的方法处理含氯有机物不是很容易的。焚烧和深井处理是可能的，但这两种方法都处于周围社会的强烈压力下。对于前者，必须非常小心，确保不产生高度有毒的蒸气排放，例如二噁英等。对于后者，则担心有毒物质会长期浸入水系。

Catalytica 成功地开发了一种氧化还原体系，这种体系可显著地减少所需的氯化物浓度（减少 400 倍），而保持稳定的 Pd(II) 催化剂活性 [见图 13-51 (b)]。另一方面，催化剂的活性很高，以致可以减少钯量 100 倍以上。同时消除了铜，采用一种合理设计的杂多阴离子来使催化剂稳定。总的催化剂配方是：PdCl₂-Na_yH_(3+y-x)PMo_(12-x)V_xO₄₀，式中，x 和 y 被

设定来“调整”所需要的催化剂性能。在这个配位体中钒在 V(V) 和 V(IV) 之间变化，并且起着钯的再氧化剂作用。

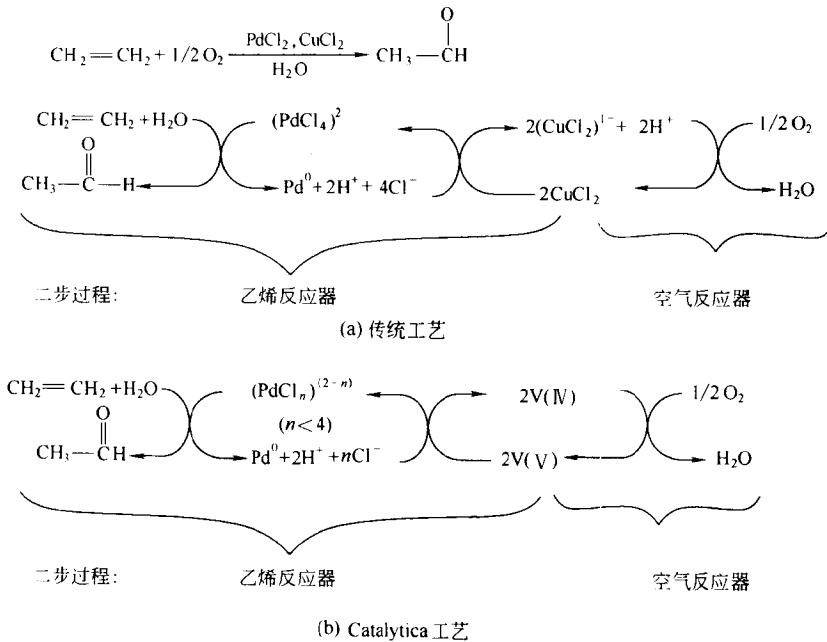


图 13-51 乙醛生产工艺

四、催化燃烧技术

美国能源部预计对电力的需求在世界范围都将会有非常大的增长^[2]。煤电和核电不再是解决问题的主要方案，因为申报和建造这样的电厂需要 8~12 年的时间，而且涉及到严重的安全和环境问题。然而，以天然气为燃料的涡轮发电系统是非常有吸引力的。

天然气对环境是较友好的，其燃烧产物主要是二氧化碳和水。此外，在所有的化石燃料中，天然气所产生的二氧化碳量是最少的，因此就温室效应而言它是更可接受的。另一方面，天然气的价格是较稳定的，供应也很充足。天然气发电厂的建造周期较短，一般是 2~5 年，而且有标准组件的透平设计使得易于扩大生产能力，而不需要巨大的资金投入。

采用天然气为燃料的关键问题是氮氧化物的排放。在烧天然气的透平机中，空气和燃料相混合并被压缩到 350℃ 的温度。将混合气送入燃烧室，在燃烧室中混合气被点燃并产生超过 1800℃ 的温度。用旁路空气将来自燃烧室的气体冷却至 1300℃。因为受透平机叶片材料的限制，不允许有更高的温度。在 1800℃ 的温度下，空气中的氮会被燃烧成氮氧化物，导致大约有 160×10^{-6} 的氮氧化物从透平机中排出。目前，降低排放量普遍是采用选择性催化还原 (SCR) 技术、注水技术，或者是对透平机进行机械方面的改善。所有这些都是非常昂贵的，而且并不是完全有效的。SCR 技术是一种二级防护方法，需要注入氨，因此可能引起氨逸，排放出另一种环境污染物。

通过这些昂贵的方法，NO_x 的排放已可降低到 $(15 \sim 42) \times 10^{-6}$ 。然而，根据 1990 年清洁空气法修正案的方针，排放必须被降低到少于 10×10^{-6} ，降低的水平取决于特定地域。

一个更令人感兴趣的二级防护途径是开发 NO_x 分解催化剂，并使它可以在较宽的条件

下操作, 产生少于 10×10^{-6} 的 NO_x 。最吸引人的方法是开发一种能够完全消除 NO_x 形成的方法, 而同时又不降低热效率。

在透平机中, NO_x 是在受动力学控制的反应中于 1800°C 的温度下形成的。如果温度低于 1500°C , 它的生成速率被降低至几乎接近于零。因此, 这里为第一级污染防治提供了一个机遇: 用催化燃烧取代火焰燃烧, 即 NO 、 NO_x 燃烧系统。挑战性的问题是要找到一种实际的催化剂, 即一种在燃烧室的高温和机械应力情况下具有足够的强度和寿命的催化剂。Catalytica 公司成功地开发了一种催化剂, 在工业条件下于一个中试系统中操作, 达到了极好的燃烧效果。在连续操作过程中, NO_x 的形成少于 1×10^{-6} , CO 和未燃烧的烃少于 2×10^{-6} [1]。

参 考 文 献

- 1 James A Cusumano. New technology and the environment. CHEMTECH AUGUST, 1992, 482~489
- 2 James A Cusumano. Role of catalysis in achieving environmentally sustainable growth in the 21st century. Applied Catalysts A: General 113, 1994, 181~192
- 3 Mitch Jacoby. Getting Auto Exhausts to Pristine. science/technology, 1999, 36~43
- 4 E S J Lox, B H Enger. Environmental Catalysis-Mobile sources. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Edited by G. Ertl, H Knozinger, J Weitkamp. VCH Verlagsgesellschaft mbH. D-69451 Weinheim, 1997, 1559~1633
- 5 F Schäfer, R van Basshyusen. Die Verbrennungskraft-maschine (Eds.: H List, A Pischinger). Springer Verlag. Wien, 1993, 7
- 6 H J Foerster. Automobiltechnische Zeitschrift, 1991, 93; 342~352
- 7 E S Lox, B H Engler, E Koberstein. Catalysis and Automotive Pollution Control II (Ed.: A Crucq). Amsterdam; Elsevier, 1991. 291
- 8 J Brettschneider. Bosch Technische Berichte, 1979, 6; 177~186
- 9 P Nortier, M Soustelle. Catalysis and Automotive Pollution Control (Eds.: A Crucq and A Frennet). Amsterdam; Elsevier, 1987. 275
- 10 J C Summers, L Hegedus. US Patent 4152301, 1979
- 11 G Kim, M V Ernest, S R Montgomery. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1984, 23; 525~531
- 12 J S Howitt. Catalysis and Automotive Pollution Control (Eds.: A. Crucq, A. Frennet). Amsterdam; Elsevier; 1987. 301
- 13 M Nonnenmann. Automobiltechnische Zeitschrift, 1989, 91; 4
- 14 W B Kolb, A A Papadimitriou, R L Cerro, D D Leavitt. Chem Eng Prog, 1993, 2; 61~67
- 15 E S Lox, B H Engler, E Koberstein. Technical Paper Series 910841. Society of Automotive Engineers. Warrendale, 1991
- 16 E Koberstein, G Wannemacher. Catalysis and Automotive Pollution Control (Eds.: A Crucq, A Frennet). Amsterdam; Elsevier, 1991. 437~465
- 17 D W Wendland, P L Sovrell, J E Kreucher. Technical Paper Series 912372. Society of Automotive Engineers. Warrendale, 1991
- 18 G Mabilon, D Durand, M Prigent. Catalysis and Automotive Pollution Control II (Ed.: A Crucq). Amsterdam; Elsevier, 1991. 569
- 19 M Miyoshi, T Tanizawa, S Takeshima, N Takahashi, K Kasahara. Toyota Technical Review, 1995, 40; 21~26

- 20 B H Engler, E S Lox, K Ostgathe, W Cartellieri, P Zekenka. Technical Paper Series 910607 Society of Automotive Engineers. Warrendale, 1991
- 21 B H Engler, J Leyrer E S Lox, K. Ostgathe. Technical Paper Series 930735 Society of Automotive Engineers. Warrendale. 1993
- 22 B H Engler, J Leyrer E S Lox, K Ostgathe. Catalysis and Automotive Pollution Control III (Ed. : A Frennet, J M Bastin). Amsterdam: Elsevier, 1995. 529~549
- 23 F J Janssen. Environmental Catalysis-Stationary Sources. Handbook of Heterogeneous Catalysis (Edited by G Ertl, H Knozinger, J Weitkamp) VCH Verlagsgesellschaft mbH. D-69451 Weinheim, 1997. 1633~1668
- 24 A Amirnazmi, J E Benson, M Boudart. *J Catal*, 1973, 30, 55~65
- 25 Y J Li, J N Armor. *Appl. Catal*, 1992, 1, L21~L29
- 26 M Iwamoto, H Yahiro, N Mizuno, W Zhang. *J Phys. Chem.* 1992, 96, 9360~9366
- 27 R T Yang, N Chen. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33, 825~831
- 28 F Nakajima, M Takeuchi, S Matsuda, S Uno, T Mori, Y Watanbe. *Japanese Patents*, 1973, 1010563, 1034771, 1115421, 1213543
- 29 F Janssen, R Meijer. *Catalysis Today*, 1993, 16; 157~185
- 30 D Cobb, L Glatch, J Rund, S Snyder. *Environm Progr*, 1991, 10, 49~59
- 31 H Gutberlet, B Schallert. *Cata Today*, 1993, 16; 207~236
- 32 B Kassebohm, G Wolfering. *VGB Kraftwerkstechnik*, 1991, 71; 404~408
- 33 S Kasaoka, E Sasaoka, H Lwasaki. *Bull Chem Soc Jpn*, 1989, 62; 1226~1232
- 34 B Agerholm, K Jelsbak, B Sander. *VBG Kraftwerktechnik*, 1990, 70; 241~337
- 35 E Richter. in Fortschritte beider thermischen. Katalytischen und sorptiven Abgasreinigung. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1989. 121~156
- 36 H C Andersen, W J Green, D R Steele. *Ind Eng Chem*, 1961, 53; 199~204
- 37 P Avila, C Barthelemy, A Bahamonde, J Blanco. *Atmosphere Environm*. 1993, 3; 443~447
- 38 I Stambler. *Gas Turbine World*, 1993, 32~44
- 39 R A Dalla Betta, K Tsurumi, T Shoji. US Patent 5258349, 1993
- 40 K Garbowski, C Feumi-Jantou, N Mouaddib, M Primet. *Appl Catal*, 1994, 109; 277~291
- 41 H Hagenmaier, G Mittelbach. *VBG Kraftwerktechnik*, 1990, 70; 491~493
- 42 J B Lefers, P Lodder. US Patent 5158754, 1992
- 43 L C Hardison, G J Nagl, G E Addison. *Environm Progress*, 1991, 10; 314~318
- 44 K Jüttner, G Kreyssa, K H Kleifges, R Rottmann. *Chem Ind Tech*, 1994, 66; 82~85
- 45 J J Spiveg. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26; 2165~2180
- 46 T Schmidt. *Techn Mitt*, 1989, 82; 360~369
- 47 H Hagenmaier. in Fortschritte beider thermischen. Katalytischen und sorptiven Abgasreinigung. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1989. 239~254
- 48 M Kosusko, C M Nunez. *J Air Waste Manage Assoc*, 1990, 40; 254~259
- 49 P F M T. van Nisselrooy, J A Lagas. *Catal Today*, 1993, 16; 263~271
- 50 R Kettner. T Lübcke in Fortschritte beider thermischen. Katalytischen und sorptiven Abgasreinigung. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1989. 255~274
- 51 A V Brodgewater. *Appl Catal*, 1994, 116; 5~47

[G e n e r a l
I n f o r m a t i
o n]

书名 = 工业催化剂手册

作者 = 《工业催化剂
手册》编委会组织编
写 黄仲涛主编

页数 = 8 1 3

出版社 = 化学工业出
版社

出版日期 = 2 0 0 4
年 1 0 月第 1 版

S S号 = 1 1 2 9 8
9 5 3
D X号 = 0 0 0 0 0
5 0 7 0 2 7 0
u r l = h t t p :
/ / b o o k 2 . d
u x i u . c o m /
b o o k D e t a i
l . j s p ? d x N
u m b e r = 0 0 0
0 0 5 0 7 0 2 7 0
& d = 4 7 6 1 E 1
3 1 4 0 A E E A 9

封面页

书名页

版权页

前言页

目录页

第一篇

总论

第一章

催化作用基础

第

一节

绪论

一、催化作用

定义

二、催化作用的特征

三、重要的催化反应领域

(一)
) 石油炼制催化

(二)
) 石油化工催化

) 聚合催化 (三

) 络合催化 (四

) 精细化工催化 (五

) 相转移催化 (六

(七

) 酶催化、光催化与
电催化

(八

) 化肥催化

(九

) 碳—化学催化

(十

) 环境催化

(十

一) 膜催化

二) 不对称催化

(十

第

二节 催化剂

一、催化剂的功能显示

(一)
) 活性

) 选择性 (二)

) 稳定性 (三)

二、催化剂的基本组成

) 主 (共) 催化剂 (一)

(二)

) 助催化剂

(三

) 载体

三、催化剂的 基本类型

(一

) 过渡金属催化剂

(二

) 过渡金属氧 (硫)

化物催化剂

(三) 过渡金属配合物催化剂

(四) 固体酸碱催化剂

(五) 双功能催化剂

四、新型催化

材料

(一) 杂多酸催化剂

(二) 沸石分子筛

(三) 交联黏土 (层柱分子筛)

(四)

) 非晶态合金

(五

) 无机纤维催化剂

(六

) 整体式催化剂载体
第

三节 多相催化反
应动力学

一、吸附作用

(一
) 物理吸附与化学吸
附

(二
) 吸附位能曲线

(三
) 吸附热与固体吸附
剂的表面模型

(四
) 吸附和脱附速率

(五
) 吸附等温式

二、多相催化 反应历程和动力学方 程

(一
) 多相催化反应历程
的假设

(二

) 动力学方程的推导

(三

) 动力学分析示例

三、复杂反应

(一

) 多相催化复杂反应的
动力学特性

(二

) 动力学数据的分析

(三)
) 传质对选择性的影响

参

考文献

第二章
工业催化剂的设计

第

一节 引论

一、经济和科技的发展对催化剂研

制开发的推动作用

二、工业催化 剂的基本要求

三、工业催化 剂研制开发的任务

第 二节 工业催化剂 设计方法

一、引言

二、催化设计的框图程序

(一)
) 催化剂主要组分的设计

(二)
) 催化剂次要组分的设计

三、催化剂的类型设计法

(一)
) 块状 (m a s s i
v e) 金属催化剂

(二)
) 负载金属催化剂

(三)
) 固体酸碱催化剂

四、催化剂设计的经验程序

(一)
) 用于新催化剂设计
经验框图

(二)
) 传统法催化剂设计
的经验程序

第
三节 计算机辅助
催化剂设计

一、引言

(一)
计算机应用于催化
剂的研究和开发

(二)
计算机辅助催化剂
设计的分类

二、决定论模
型法及案例分析

(一

) 基于反应工程模型的
的决定论框图

(二
) 用于控制 NO_x 发
射催化剂的物理结构

(三
) 其他的案例分析

三、非决定论
模型法及案例分析

四、C A D 催 化剂的微动力学分析 法

第 四节 固体催化剂 设计的几种新思路

一、借用酶催 化原理于非生物物质固 体催化材料合成的设计 思路

二、利用组合

技术设计和开发催化剂

三、固体催化剂构件组装

参

考文献

第三章

工业催化剂的生产原理和工艺

第

一节 无载体催化剂和载体生产的传统

方法与工艺

一、生产方法

二、单元操作

第

二节 催化剂或载体的成型

第

三节 负载型催化剂的制备

第

四节 催化剂活化

与钝化

一、焙烧活化

(一)
) 焙烧过程

(二)
) 焙烧条件的影响

二、还原活化

三、催化剂钝

化

第

五节 催化剂制备
的新技术

一、溶胶 - 凝
胶技术

(一
) 基本过程

(二
) 条件分析

(三)
特点和存在问题

二、超临界技
术

(一)
气凝胶催化剂及其
应用

(二)
超临界条件下的催

化反应

(三
) 展望

三、纳米技术

(一
) 超细粒子概述

(二
) 超细粒子的制备

(三) 超细粒子催化剂的应用

四、成膜技术

(一) 膜制备方法

(二) 膜修饰方法

(三)

) 催化膜 (膜催化剂)

五、微晶化技术

(一) 急冷技术

(二) 烧结技术

六、主体 - 客

体组装技术

) 引言 (一

) 主体与客体 (二

) 分子接受体 (三

) 抗体酶 (四

(五)
分子印迹
参考文献

第四章
催化剂表征与评价

第一节 催化剂性能评价

一、催化剂反应性能评价

) 反应区问题 (一

) 实验反应器 (二

) 实用活性评测 (三

活 二、 催化剂失 第

二节 常用的催化剂表征技术

一、X射线衍射分析

(一)
) 多晶X射线衍射

(二)
) 物相分析

(三)

) 结构表征

二、热分析

(一
) 热分析定义与基本原理

(二
) 差热分析技术

(三
) 热重分析技术

(四
) 热分析技术催化应
用举例

三、 气体色谱
技术

(一
) 气体色谱原理与实
验技术

(二

) 气体色谱用于吸附
研究

(三
) 色谱技术表征催化
剂表面性质

(四
) 色谱技术应用于催
化反应研究

第
三节 催化剂宏观
物性测定

一、催化剂的 颗粒分析

(一
) 颗粒尺寸、颗粒度

(二
) 平均粒径、粒径 (度) 分布

(三
) 粒度分析技术

二、密度测定

(一
) 松装密度测量

(二
) 堆积密度测量

(三
) 颗粒密度测量

(四

) 骨架密度 (真空度
) 测量

三、机械强度 测定

(一
) 压碎强度测定

(二
) 磨损性能测试

四、孔结构的

表征

(一) 蒸汽物理吸附等温
线与表面积测定

(二) 蒸气毛细凝聚方程
与孔分布测定

(三) 蒸汽物理吸附实验
技术

(四) 压汞法测量孔结构
参数

第
四节 表征催化剂
的近代物理方法

一、电子显微
术

(一) 基本原理

(二) 催化剂研究应用

二、红外光谱
与拉曼光谱

(一) 红外光谱基本原理

(二) 催化剂表征应用红
外光谱的实验技术

(三) 红外光谱的催化应用

(四) 拉曼光谱及其催化应用

三、核磁共振谱

(一

) 基本原理

(二
) 催化研究实验技术

(三
) 催化研究应用

四、 X 射线光
电子能谱

(一
) 基本原理和实验

(二) 催化剂表征应用

五、延伸 X 射线吸收细结构 (EXAFS)

(一) EXAFS 基本原理

(二

) EXAFS 实验方
法与数据处理

(三
) 催化剂表征应用

六、穆斯堡尔
谱

(一
) 基本原理

(二

) 催化表征应用举例
参

考文献

第二篇

各论

第五章

石油炼制催化剂

第

一节

概述

第

二节

催化裂化

一、催化裂化

催化剂

二、D C C催
化剂

三、M G G催
化剂

四、M I O催
化剂

五、C P P、
H C C催化剂

参考文献

第

三节 催化重整

一、催化重整 化学反应

二、重整反应 的热力学和动力学特 征

三、影响重整 反应的主要因素

四、催化重整 催化剂的特性及作用

五、重整催化 剂的制备

六、重整催化 剂的品种、牌号

参考文献

第 四节 加氢处理催

化剂

一、综述

二、反应机理

三、催化剂结构与催化反应活性之间的关系

四、国内外主要牌号加氢处理催化剂

参考文献

第

五节 加氢裂化催化 剂

一、综述

二、反应机理

三、加氢裂化 流程及操作模式

四、反应参数的影响

五、加氢裂化催化剂

六、临氢降凝

参考文献

第六章

石油化工（基本有机原料）催化剂

第

一节 概述

一、石油化工
(基础有机原料)生
产技术概况

二、石油化工
生产中的主要催化剂
简介

第
二节 乙烯及其初
级衍生物生产用催化
剂

一、碳二馏分 选择性加氢除炔

(一
) 综述

(二
) 催化反应及反应机
理

(三
) 催化剂的生产

(四) 催化剂工业应用及
质量指标

(五) 催化剂的使用技术与
操作

(六) 工业催化剂简介

二、乙烯部分

氧化制环氧乙烷

	(一
) 前言	
	(二
) 催化反应及反应机理	
	(三
) 催化剂生产	
	(四

) 催化剂的使用技术与操作指南

(五
) 工业催化剂简介

三、乙烯和乙
炔法制醋酸乙烯

(一
) 综述

(二

) 乙烯法制醋酸乙烯

(三

) 乙炔法制醋酸乙烯

四、乙烯和苯 合成乙苯

(一

) 前言

(二

) 催化反应及反应机

理

(三) 催化剂的生产

(四) 催化剂的工业应用
及质量指标

(五) 催化剂的使用技术
与操作指南

(六
) 工业催化剂简介
第
三节 丙烯及其初
级衍生物生产用催化
剂

一、碳三馏分
选择加氢除炔

(一
) 前言

(二) 催化反应及反应机理

(三) 催化剂的生产

(四) 催化剂工业应用及质量指标

(五) 催化剂的使用技术

与操作

(六
) 工业催化剂简介

二、 异丙醇脱
氢制丙酮

(一
) 前言

(二
) 催化反应及反应机

理

(三) 催化剂的制备

(四) 工业催化剂简介

三、丙烯氧化
制丙烯酸

(一) 前言

(二) 催化反应及反应机理

(三) 催化剂的生产

(四) 催化剂的工业应用及质量指标

(五

) 催化剂的使用技术与操作指南

(六
) 工业催化剂简介

四、丙烯氨氧化制丙烯腈

(一
) 前言

(二

) 催化反应及反应机理

(三

) 催化剂的生产

(四

) 催化剂的工业应用及质量指标

(五

) 催化剂的使用技术与操作指南

五、丙烯羰基 合成制丁醇及 2 - 乙 基己醇

(一
) 前言

(二
) 丙烯和一氧化碳制
丁醛

(三

) 丁醛和辛烯醛分别
加氢制丁醇和 2 - 乙
基己醇

六、丙烯和苯
烷基化制异丙苯

(一
) 前言

(二
) 催化反应及反应机
理

(三) 催化剂的生产

(四) 催化剂的工业应用
及质量指标

(五) 催化剂的使用技术
与操作指南

(六

) 工业催化剂简介
第
四节 碳四馏分主
要初级衍生物生产用
催化剂

一、异丁烷脱
氢制异丁烯

) 前言

(一

(二

) 催化反应及反应机理

(三) 催化反应动力学

(四) 催化剂制备

二、正丁烷或
苯氧化制顺丁烯二酸酐

(一
) 前言

(二
) 正丁烷氧化制顺酐

(三
) 苯氧化制顺酐

三、异丁烯 (叔丁醇) 氧化制甲基
丙烯酸

(一
) 前言

(二
) 催化反应及反应机
理

(三
) 催化剂的制备

四、顺酐酯化
加氢或甲醛乙炔化制
1, 4 - 丁二醇

	(一
) 前言	
	(二
) 顺酐加氢及酯化加 氢制 1 , 4 - 丁二醇	
	(三
) 甲醛和乙炔制 1 , 4 - 丁二醇	
	(四

) 工业催化剂简介
第
五节 轻质芳烃及
其初级衍生物用催化
剂

一、乙苯脱氢
催化剂

(一
) 前言

(二

) 催化反应

(三

) 催化剂的生产

(四

) 催化剂的工业应用
及质量指标

(五

) 催化剂的使用技术
与操作指南

(六
) 工业催化剂简介

二、甲苯歧化
与烷基转移制二甲苯
和苯

(一
) 前言

(二
) 催化反应及反应机
理

(三) 催化剂的生产

(四) 催化剂的工业应用
及质量指标

(五) 催化剂的使用技术
与操作指南

(六

) 工业催化剂简介

三、二甲苯临 氢异构化

(一
) 前言

(二
) 催化反应及反应机
理

(三

) 催化剂的生产

(四
) 催化剂的工业应用
及质量指标

(五
) 催化剂的使用技术

(六
) 工业催化剂简介

四、苯制己内

酰胺

- (一) 前言
- (二) 苯加氢制环己烷
- (三) 苯部分加氢制备环己烯催化剂
- (四)

) 环己烷氧化制环己醇和环己酮

(五
) 环己醇脱氢制环己酮

(六
) 环己酮氨氧化肟化制环己酮肟

(七
) 己内酰胺加氢精制

五、邻二甲苯 氧化制邻苯二甲酸酐

(一)
) 前言

(二)
) 催化反应及反应机理

(三)
) 催化剂的生产

(四) 催化剂的工业应用
及质量指标

(五) 催化剂的使用技术
与操作指南

(六) 工业催化剂简介

六、对二甲苯

氧化制对苯二甲酸

(一)
) 前言

(二)
) 对二甲苯氧化制对
苯二甲酸

(三)
) 对苯二甲酸加氢精
制

第

六节 甲醇及其初级衍生物生产用催化剂

一、一氧化碳和氢气合成甲醇

(一)
) 前言

(二)
) 催化反应及反应机理

(三) 催化剂生产及使用
技术

(四) 工业催化剂简介

二、甲醇羰基
合成或乙醛氧化制醋
酸

(一

) 前言

(二
) 甲醇羰基合成制醋酸

(三
) 乙醛氧化制醋酸
参

考文献

第七章
合成高分子聚合催化
剂

第

一节 概述

一、聚合催化剂在石油化学工业中的地位与作用

二、聚合催化剂的定义

三、合成高分子材料催化剂及产品的特点

第

二节
剂

聚乙烯催化

一、Ti系催
化剂

二、铬系负载
型催化剂

三、钒、钼系
催化剂

第

三节 聚丙烯催化剂

一、等规聚丙烯催化剂的发展

二、聚丙烯的立构规整性

第

四节 聚烯烃催化剂的表征

一、活性中心

二、过渡金属
的氧化态

三、配体对催
化行为的影响

四、谱学表征

五、催化剂形
态对聚合物颗粒形态
的影响

第

五节 茂金属催化剂研究进展

一、茂金属催化剂的特征

二、茂金属催化剂的改进

三、茂金属催化剂的应用状况

第六节 非茂后过渡

第

有机金属催化剂研究 进展

一、后过渡金 属配合物催化剂的发 现

二、含钯（ ）、镍（ ）的催化 剂体系

第 七节 聚烯烃催化 剂的国产化工作进展

第八节 合成橡胶催化剂简介

第

参

考文献

第八章
均相络合催化剂

第

一节 概述

第

二节 基元反应

一、配体的配

位和解离

二、氧化加成
和还原消去反应

三、插入和消
去反应

第
三节 均相络合催
化剂及催化反应机理

一、羰化反应

(一)
) 烯烃氢甲酰化反应

(二)
) 炔、烯烃氢羧基化
反应

(三)
) 炔、烯氢酯基化反
应

(四)
) 甲醇羰化制醋酸、

醋酸甲酯

(五) 醋酸甲酯羰化制醋酐

(六) 甲醛羰化制乙二醇

(七) 环氧乙烷羰化制 1, 3 - 丙二醇

(八) 氯苄羰化制苯乙酸

(九) 卤代烃双羰化制酮酸、酮酸酯及酮酰胺

(十) 硝基苯羰化制异氰酸酯

(十一) 芳基乙醇羰化制

芳基丙酸

二、氧化羰化 反应

(一)
) 醇氧化羰化偶联制
草酸酯

(二)
) 醇氧化羰化制碳酸
酯

三、氧化反应

(一)
) 乙烯氧化制乙醛Wacker法

(二)
) 乙醛氧化制醋酸，
醋酐

(三)
) 环己烷氧化制己二
酸

(四) 对二甲苯氧化制对
苯二甲酸

(五) 苯乙烯氧化制苯乙
酮

(六) 丁二烯氧化制丁烯
醛

(七)
) 乙烯醋酸氧化制醋酸乙烯

(八)
) 烯烃环氧化反应

四、环丙烷化
反应

五、氢化反应

(一

) 脱氢氨基酸氢化制
氨基酸衍生物

(二
) 芳基酰氨基丙烯氢
化制 L - 多巴 (L -
D o p a)

(三
) 芳基丙烯酸氢化制
芳基丙酸

六、 氢氰化反

应

七、氢硅烷化
反应

八、烷基化反
应和 C—C 键生成反
应

九、烯烃异构
化反应 (双键异构化
反应)

十、复分解反应

参

考文献

第九章
精细化工催化剂

第

一节 概述

第

二节 氧化反应

一、催化氧化

二、催化剂及 催化反应

三、实例

第 三节 还原反应

一、还原反应

二、催化加氢 还原反应

三、催化加氢

催化剂

四、实例

第

四节 应

酸碱催化反

化剂

一、固体酸催

应

二、烷基化反

三、环合反应

四、缩合反应

五、水合反应

六、酯化反应

七、醚化反应

八、氨化反应

九、硫化反应

十、固体碱催化剂和碱催化反应

十一、酸碱双功能催化作用

第五节 不对称催化反应

一、不对称催化反应

二、催化剂

三、工业应用

实例

第

六节 两相（水 /
有机相）催化

一、两相（水
/ 有机相）催化体系

二、氟 / 有机
两相体系

七节 三、离子液体 相转移催化

一、基本原理

二、相转移催 化剂

三、催化体系

四、相转移催

化应用的若干问题

五、相转移催化在精细化工中的应用

参

考文献

第十章

酶催化剂与光催化剂

第

一节 酶催化剂

一、概述

(一) 酶催化剂的类别

(二) 酶催化剂的制备

(三) 模拟酶催化剂的制备

(四) 酶催化反应的类型

和特征

(五) 酶的活性中心结构和反应机理

二、甲烷单加氧酶的催化功能和活性中心结构

(一) 甲烷利用细菌的分类和MMO的表现形

态

(二)
) MMO的催化功能

(三)
) MMO催化作用机理和活性中心结构

参考

文献

三、酶催化剂

在手性药物合成中的应用

(一)
) 酶催化动力学拆分

(二)
) 酶催化不对称合成

参考

文献

第

二节

光催化剂

一、概述

参考

文献

二、太阳能分解水制氢

参考

文献

三、半导体光

催化消除环境污染物

(一) 有机污染物的光催化氧化降解

(二) 金属离子的光催化还原研究

(三) 光催化氧化还原消除污染过程中的影响

因素

参考

文献

第十一章

化肥工业催化剂

第

一节

原料净化催

化剂

一、脱硫工艺

及脱硫剂

) 精脱硫工艺 (一

) 氧化锌脱硫剂 (二

) 氧化铁脱硫剂 (三

) 铁锰系脱硫剂 (四

(五

) 活性炭脱硫剂

(六

) C O S 水解催化剂

(七

) C T 8 - 3 型重整
原料油脱硫剂

二、脱氯剂

三、脱砷剂

四、脱氧剂

五、脱氢剂

六、脱HCN
催化剂

七、分子筛净
化剂

(一)
) 分子筛干燥剂

(二) 分子筛脱硫

(三) P S A 装置的脱硫和脱氧作用

第 二 节 烃类转化催化剂

一、 烃类一段转化催化剂

(一) 烃类一段转化

(二) 催化剂的性能及要求

(三) 转化催化剂的制备

(四) 一段转化催化剂的应用

二、二段转化 催化剂

(一)
) 二段转化过程

(二)
) 二段转化催化剂的
性能及要求

(三)
) 二段转化催化剂的

制备

(四)
二段转化催化剂的
应用

(五)
烃类二段转化催化
剂

三、轻油制富
甲烷预转化催化剂

(一
) 预转化过程

(二
) 预转化催化剂的性
能和要求

(三
) 预转化催化剂的制
备

(四
) 预转化催化剂的应

用

(五)
国内外预转化催化
剂

第
三节 一氧化碳变
换催化剂

一、一氧化碳
变换反应与基本原理

二、一氧化碳

中温变换催化剂

(一)
中变催化剂的性能
与特点

(二)
中变催化剂的应用

三、低温变换
催化剂

(一)

) 低变催化剂的性能
与特点

(二
) 低变催化剂的应用

四、宽温 (耐
硫) 变换催化剂

(一
) 宽变催化剂的性能
与特点

(二)
) 宽变催化剂的应用
第
四节 甲烷化催化
剂

一、甲烷化反
应过程

二、甲烷化催
化剂的组成

三、甲烷化催

化剂的制备要点

四、甲烷化催化剂的使用要求

五、甲烷化催化剂的制备方法

六、甲烷化催化剂的应用

七、城市煤气甲烷化催化剂

第五节 氨合成催化剂

一、氨合成催化剂发展简述

二、氨合成催化剂的主要组成和特性

(一) 氨合成催化剂主要

化学组成和组分效应

(二)) 工业催化剂主要性能

三、氨合成催化剂的质量标准

四、氨合成催化剂的还原

(一

) 催化剂在还原过程中的物理化学变化

(二
) 还原过程动力学

(三
) 还原条件对催化剂性能的影响

(四
) 还原过程操作

五、预还原氨 合成催化剂

(一)
) 预还原催化剂的优点

(二)
) 预还原过程工艺简述

(三)
) 钝化

六、氨合成反 应动力学

七、催化剂的 使用和正常操作

八、催化剂的 装填与卸出

参

考文献

第十二章
碳—化学催化剂

第 一节 甲醇合成催 化剂及低碳醇合成催 化剂

一、甲醇合成 催化剂

(一
) 前言

(二
) 催化剂的生产

(三) 催化剂的应用技术

二、低碳混合醇合成催化剂

(一) 前言

(二) 催化剂及合成工艺

(三

) 研究进展

第

二节 甲醇氧化制
甲醛催化剂

一、沿革

二、反应过程

三、银催化剂

(一

) 电解银催化剂

(二

) 浮石银催化剂

四、铁钼氧化物催化剂

五、其他催化剂

第三节 羰基合成催化剂

一、概述

二、氢甲酰化
反应催化剂

三、炔烃羰基
化催化剂

四、烯烃的羰基
化催化剂

五、甲醇羰基

化制醋酸催化剂

六、醋酸甲酯 羰基化制醋酐催化剂

七、氧化羰基 化合成碳酸酯催化剂

八、硝基化合 物的还原羰基化催化 剂

第四节 费 - 托合成

催化剂

一、概述

二、费 - 托合成催化剂类型

三、费 - 托合成催化剂的制备、活化和操作

四、费 - 托合成工艺

第五节 碳—化学中的催化新工艺

一、天然气的直接转化

二、天然气间接转化利用

(一) 甲醇的液相合成

(二) 合成气直接合成二甲醚 (D M E)

(三) 甲醇或二甲醚合成低碳烯烃 (M T O 和 S D T O 过程)

(四) 甲醇合成汽油 (M T G 过程)

三、膜技术在 碳—化学中的应用

四、二氧化碳 的利用

参

考文献

第十三章

环境保护和环境友 好催化技术

第

一节 环境保护和 催化技术

第

二节 动态污染源的催化净化技术

一、污染排放源

二、交通对环境污染的重要影响

三、满足立法要求的技术

四、用于以汽油为燃料的火花点燃式发动机的催化剂

(一)
) 发动机的排放物

(二)
) 尾气组成之间的反应

(三)
) 排放控制概念

(四) 排放控制催化剂设计

(五) 三效催化剂性能

(六) 将来的概念

五、用于柴油
为燃料的压缩点燃式

发动机的催化剂

六、结论

第

三节 静态污染源的 催化净化技术

一、基本概况

二、NO的分

解

三、SCR催

化剂

四、SCR催化剂的工业应用

五、挥发性有机化合物的催化剂净化技术

六、将来的趋势

第四节 新环境友好催化剂

催化技术的一些实例

一、择形催化作用

二、汽油烷基化技术

三、烯烃氧化技术

四、催化燃烧技术

参

考文献
附录页