

内 容 介 绍

C₁ 化学是指含一个碳原子的化合物,以及含 C₁ 物种的金属有机单核、多核化合物和表面金属有机物的化学。C₁ 化学含有极其丰富的反应化学内容,而催化作用机制和催化理论则是 C₁ 化学中的关键科学问题。C₁ 化学具有广阔的应用前景。由煤基或天然气基合成气出发,可生产包括甲醇、乙醇、低碳混合醇、醋酸、醋酐、烯烃、芳烃、脂肪胺、腈,以及高辛烷值汽油等重要能源的化工产品。随着世界化石能源(煤、石油、天然气)消费结构势将发生的转变,C₁ 化学是人类基础化学品摆脱单纯依赖石油资源的最有希望的新技术途径。在未来的年代,C₁ 化学将占有愈来愈重要的地位。

本书由国家自然科学基金“七五”重大项目“C₁ 化学基础研究”主持人蔡启瑞、彭少逸两位中科院院士担任主编,由 30 多位在第一线工作多年、对相关领域动态有较全面而深入的了解的同志,结合自身的研究工作编著而成。全书力求在兼顾全面发展动态的同时,重点反映我国学者近年来在 C₁ 化学若干重要领域的研究成果和工作进展。本书内容分属“C₁ 化学中的分子催化”和“C₁ 化学中的应用催化”两个层次,共 22 章,涉及如下领域:1)C₁ 化学中小分子活化和催化转化的理论基础;2)甲烷氧化偶联的分子催化;3)甲烷选择氧化制甲醛、甲醇;4)合成气制甲醇、乙醇、低碳混合醇的分子催化;5)水煤气变换、CO 甲烷化的机理和动力学;6)合成气制低碳烯烃;7)费托合成的研究进展;8)C₁ 化学的配位络合催化及其复相化;9)C₁ 化学制乙二醇、草酸酯、醋酸酯、醋酸、醋酐、异氰酸酯及专用和精细化学品;10)C₁ 化学新催化过程和新催化材料的研究开发方向,等。

本书可供从事 C₁ 化学研究的科研人员参考,也可作为高等院校化学、化工类各专业师生的参考书。

目 录

引言 C₁ 化学中催化科学技术的成就和目标

- 蔡启瑞 彭少逸(1)
1. 碳一化学中小分子活化与催化转化的能学和量子化学
基础 万惠霖(9)
 2. 甲烷氧化偶联的分子催化
..... 刘玉达 张鸿斌 林国栋 蔡启瑞(47)
 3. 甲烷选择氧化催化剂性能控制因素 朱起明 张美珍(79)
 4. 甲烷选择氧化制甲醇、甲醛 朱起明 张美珍(98)
 5. 水煤气中低温变换的分子催化 范以宁 沈俭一 陈懿(127)
 6. 催化分离一体化在 C₁ 化学中的应用 彭少逸(140)
 7. 铜基催化剂上 CO, CO₂ 加氢的活性中心本质
..... 李晋鲁 朱起明 胡云行(153)
 8. 合成气制乙醇的分子催化 汪海有 刘金波 蔡启瑞(167)
 9. MoS_x 基催化剂上低碳混合醇的合成 张鸿斌(187)
 10. 合成气制甲醇及低碳混合醇催化过程和催化剂的发展
动态 朱起明 刘崇微 刘金尧 潘卫 李晋鲁(216)
 11. Cu-Co 催化剂上低碳醇的合成 戴丽珍(258)
 12. 吸附态 CO 甲烷化机理与动力学
..... 姜炳南 黄世煜 刘伟成 曹更玉 刘昌其 周全(279)
 13. 费-托合成的基础研究进展 林励吾 黄止而(304)
 14. 合成气制烃的催化过程和催化剂发展动态 王定珠(328)
 15. 合成气在沸石分子筛型催化剂上转化为低碳烯烃
..... 蔡光宇 徐龙伢(354)
 16. 合成气或合成气加甲醛制乙二醇的配位催化作用
发展动态 陆世维(375)
 17. CO 化学制草酸酯和醋酸、醋酐 张炳楷 陈德安(391)
 18. CO 化学制聚氨酯塑料单体或其前驱体的催化过程

- 和催化剂..... 张藩贤 许翩翩(418)
19. 甲醇氧化制甲醛催化剂及催化过程——Fe-Mo 复合氧化物催化剂研究..... 刘崇微 张美珍 李晋鲁 朱起明(439)
20. 碳一化学的均相配位催化及其复相化 高景星 万惠霖 周朝晖(457)
21. 碳一化学在专用和精细化学品中的应用 袁友珠(486)
22. 碳一化学新催化过程和新催化材料的研究开发方向 蔡俊修(514)

引言 C₁ 化学中催化科学技术的成就和目标

蔡启瑞(厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

彭少逸(中国科学院 山西煤炭化学研究所,太原 030001)

现代经济建设和社会活动对能源和合成材料的需求不断增大,而世界能源和有机合成工业 85%左右建立在石油、煤炭、天然气这三种可燃性矿物资源的基础上。虽然近年来核能开发和太阳能利用研究取得了很大的进展,但是,即使根据最乐观的预估,到 2020 年这些新能源连同水能的利用每年还占不到世界一次能源年总消费量的 25%。因此,今后二三十年内如何用好这三种年总产值在 6000 亿美元以上的可燃性矿产资源,这实在是世界经济建设和社会发展中最重要的问题。

世界石油,煤炭,天然气资源利用的沿革反映着经济和科技发展的进程。本世纪在 50 年代以前,世界能源消费还是以煤为主的格局,煤炭既用于直接燃烧和生产电石,又用于造合成气、氢气和一氧化碳,进一步按 C₁ 化学路线生产液体燃料,城市煤气、甲醇、合成氨原料气;由氨氧化可制硝酸,战时德国就是从这条 C₁ 化学的生产路线获得所需要的液体燃料、气体燃料、氮肥和炸药原料的。此外,50 年代以前德国化学家 W. Reppe 和 O. Roelen 还分别发明了炔、烯、醇的羰基化反应(Reppe 反应),和烯烃的氢甲酰化反应^[1]。

随着第二次世界大战的结束,炼油和石油化学工业迅猛发展,到了 50 年代中期,世界石油年消费量已超过煤炭,能源消费结构进入以石油为主的时期。在相当长的一段时期由于原油价格低廉,而且炼油和石油烃加工技术不断发展,炼油比 Fischer-Tropsch (F-T) 合成汽油生产成本低得多,许多工业化国家竞相发展炼油和石油化学工业,利用原料与产品的巨大差价牟取暴利;直至 1973 年和 1979 年发生两次石油危机,原油涨价十多倍,人们才清醒地认识到,能源和有机合成

工业不能过多地以供应不稳定的、而且资源终归有限的石油为基础,而应该调整原料路线和产品结构,向原料和产品多元化的方向发展,油、煤、气并举,优化利用这三种可燃性矿物资源,既生产液体、气体燃料和大吨位的化工产品,同时也注意发展中、小吨位的、高附加价值的专用及精细有机合成产品,以提高经济效益。

煤炭和天然气转化利用的主要途径是先转化为水煤气、合成气,或CO和氢气,再转化为目标产物。凡含一个碳原子的化合物,如甲烷、CO、CO₂、HCN、甲醇等,参与的反应化学,都可定义为C₁化学(按这定义,石油化学也有一小部分C₁化学的内容;如炼厂气的转化利用,丙烯氢甲酰化制丁、辛醇,长链 α -烯烃氢甲酰化制直链醛、醇和羧酸,丁二烯双端氢氰化制己二腈等)。燃化工业上的C₁化学过程基本上都使用催化剂;石油化学过程大约85%也要用到催化剂。催化科学技术的发展可为油、煤、气资源的优化利用和环境污染的减少,开辟新途径;例如,1960年Wacker乙烯氧化制乙醛催化过程的发明,很快地就淘汰了使用剧毒的硫酸汞-硫酸催化剂的乙炔水合制乙醛过程,并使乙醛、醋酸和醋酐的生产成本大幅度降低。70年代,Monsanto公司甲醇羰化制醋酸催化过程的发明,使醋酸生产成本进一步降低50%,又很快地淘汰醋酸经乙烯-乙醛的生产路线;这是C₁化学路线生产一种二碳产品,在技术经济上胜过乙烯路线的一个突出成就。在此基础上,80年代Eastman-Kodak公司由水煤浆造气出发,经甲醇羰化生产醋酸,醋酐和醋酸纤维素等,取得了很好的经济效益。这进一步说明,如能开发出上下游产品配套生产增值的催化技术,即使是以煤炭为基础的C₁化学路线也未始不能与石油化学路线相抗衡;如以天然气为基础,那就更有竞争能力,因为天然气造合成气比煤炭造气成本低。

70年代后期C₁化学重新得到重视,1980年以来几乎每年都有C₁化学方面的国际性学术会议。日本于1980年制订为期七年的C₁化学发展纲要,以研究合成气制乙醇、醋酸、乙二醇和乙烯等四种二碳的目标产品为其主要内容,经过七年的实施,取得了重要的进展,有的研究成果已接近工业化水平。这再一次表明,由C₁化学制二碳产品的研究、开发还有不少潜力可挖。

80年代中期以来,甲烷氧化偶联制乙烯、乙烷成为C₁化学制二碳产品的又一个热门的研究课题。甲烷氧化偶联被认为是催化剂表面活性氧物种引发的多相—均相自由基反应;这是一种新的催化反应类型,出现了一些崭新的催化剂体系,和热烈争论着的学术问题,如关于表面活性氧本质的问题。甲烷部分氧化制甲醇,甲醛的多相催化也引起一定的兴趣;在一般情形,这主要是一种动力学控制的反应,要兼顾转化率和选择性比甲烷氧化偶联更困难得多。但自然界的甲烷氧化单加氧酶和最近文献报导的使用硫酸汞-硫酸的均相催化剂,却能以高选择性使甲烷转化为甲醇;不过这种均相催化剂活性显得太低。近年来甲烷部分氧化制合成气(CO/2H₂)新催化剂的研究取得令人瞩目的重要进展,此法与甲烷高温水蒸气重整法相比较,既有较大的节能效益,又能减少二氧化碳的排放量;将来如获得成功,必能大大降低天然气造合成气的生产成本。

甲醇转化的C₁化学也有较大的发展。甲醇除了用于生产醋酸、醋酐、醋酸甲酯、甲基叔丁醚、甲基叔戊醚和甲酸甲酯外,还有Mobil公司使用改性的ZSM-5分子筛为催化剂开拓的甲醇制汽油(MTG),甲醇制低碳烯烃(MTO),和甲醇制芳烃(MTA),以及甲醇与甲苯反应制对二甲苯等过程,其中MTG过程已在新西兰实现工业化。甲醇制乙烯为主的其它分子筛催化剂近年来也有重要的发展。诚如W. Keim^[1]指出的,今天的有机化学品90%以上可以追溯到是以“三烯”、“三苯”为其上游原料的(其中以乙烯为其上游原料的约占40%)产品,只要甲醇作为化工原料价格能充分降低,就可以大量补充石油化工上游产品产量之不足。

日本催化学会1984年发布的“C₁化学—创造未来的化学”一书^[2]对C₁化学的发展,作了很乐观的展望;该书还提到了多种新催化剂材料的探索,如超微粒子金属、非晶态合金、柱层粘土、改性和新型分子筛催化剂等。

但是,油、煤、气的消费结构与资源结构至今仍存在着较大的矛盾。世界石油、天然气、煤炭,按石油当量计,可采储量分别约为1200亿吨、1000亿吨和2万亿吨左右,而这三种化石能源1990年消费量分

别约为 32 亿吨、16 亿吨和 23 亿吨。石油在有机合成中是用途最广的优质原料；但真正用于有机合成的却不到 10%，而 90% 以上用于炼油，作为燃料烧掉。近年来人们环保意识不断提高，汽、柴油车尾气排放受到环保标准的严格限制。由于环保和资源原因，美、日、西欧都在探讨汽、柴油代用燃料和掺烧燃料。美国 1992 年发布的联邦能源政策法还要求发展使用非石油基燃料的车队。根据多年的试车结果，甲醇被确认为是一种尾气污染少，辛烷值高的优质代用燃料。甲醇车尾气中芳烃、臭氧、 NO_x 、 CO 、 CO_2 和含碳烟尘都较少^[3]，其尾气中的有机物用非铈催化剂燃烧转化器就能消除；甲醇是水溶性燃料，消防比较容易；用聚烯烃塑料贮槽不会溶胀；甲醇又可作为燃料电池的燃料，这是国外正在大力研究的一种最有希望的大功率燃料电池；将来如研究开发成功，就可利用与甲醇车同一套的燃料添加站网络。甲醇的衍生物甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚 (MTBE, MTAME) 是两种优良的掺烧燃料，如果能以煤炭、天然气以及炼厂气为原料，通过 C_1 化学生产甲醇作为的车用燃料和生产掺烧燃料，尽可能少烧多碳烃（汽、柴油等），使炼厂增加馏份油和重质油催化裂化的深度，为石油化工厂多增产石油化工上游产品丙烯、丁烯和“三苯”，而乙烯及其它二碳的化学品，则可发展 C_1 化学的催化过程来生产；这就能大大减轻有机化学工业对投资很大的常规石油化工（如石脑油裂解）制乙烯的依赖，而取得较大的经济效益。这是符合资源优化利用的大方向的；以煤炭和天然气为基础的 C_1 化学与石油化学在资源优化利用方面实际上是相互配套、相辅相成的。

甲醇虽可作为车用优质燃料，甲醇车的定型生产成本虽不会高于汽油车，但在炼油工业、汽车工业和汽、柴油加油站网络已经发展到顶点，汽车已经进入千家万户的发达国家，要大量推广甲醇燃料和甲醇车，并非易事。何况按行驶相同的里程计甲醇燃料价格现在仍略高于汽油！但在汽车工业和炼油工业比较后进的大多数发展中国家或地区，尚可不失机遇地及时发展甲醇燃料和甲醇车。

如上面所述，甲醇既是重要的化工原料，又是潜在的车用燃料和燃料电池的燃料，因此甲醇合成催化机理的研究和新催化剂及新催化

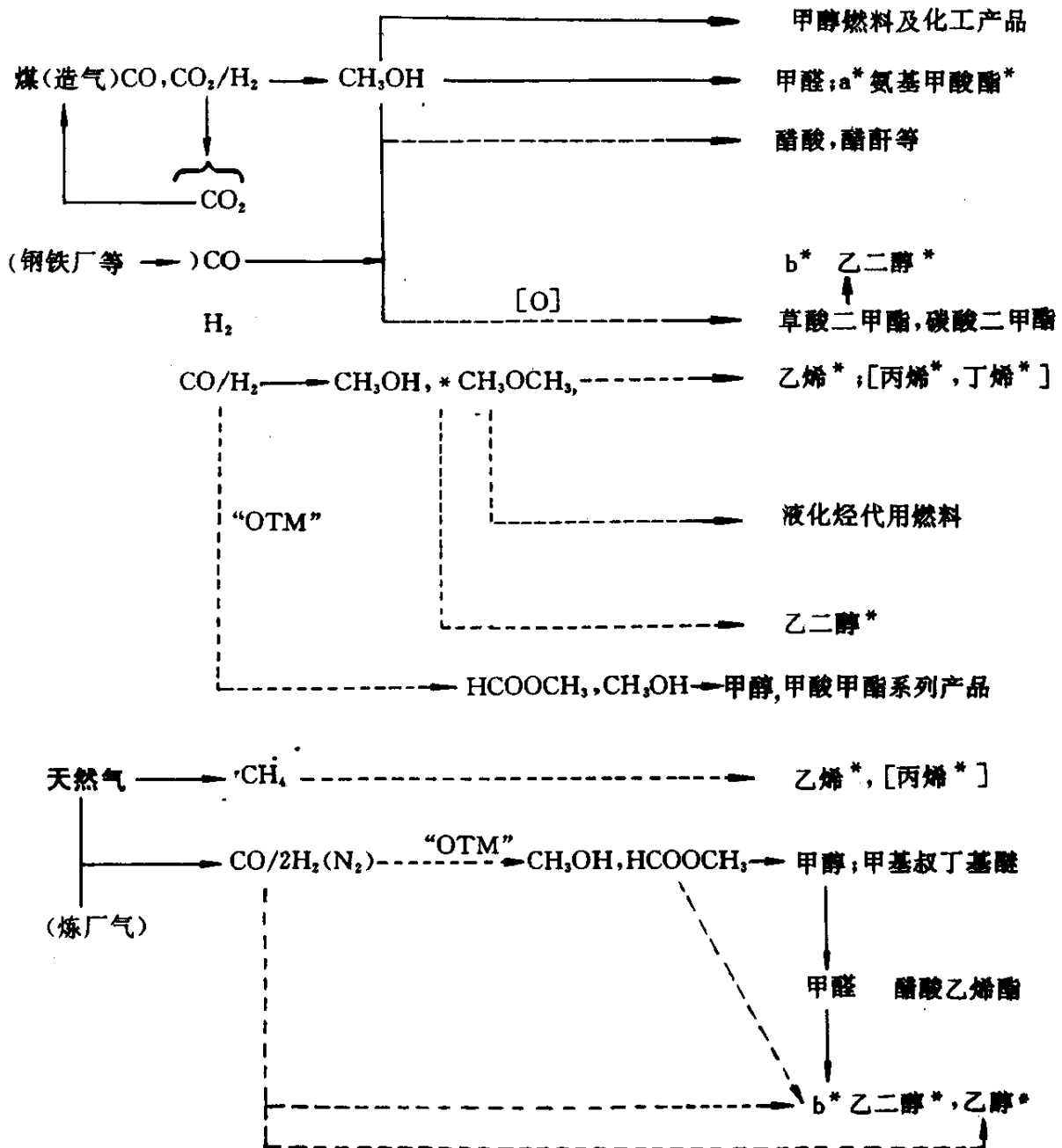
过程的探索在国际上一直受到重视。最近一期催化评论 (Catal. Rev. 36, 557—613) 评论, 使用稍加改进的铜基催化剂, 主要改进反应器及其它工艺条件, 如采用三相淤浆床或滴流床, 可大大提高散热效率和单程转化率 (达到 16% 左右); 因而可较大地降低投资和生产成本; 该工艺过程已接近工业化。依靠现代催化科学技术的发展, 甲醇的生产方法还在酝酿更大的突破; 现在煤造气和天然气造气技术都在改进。低温、低压、高转化率, 一次通过的甲醇合成 (“OTM”) 的研究动态尤其值得注意。美国布鲁哈门国家实验室在研究开发有机金属均相催化剂, 还有一些实验室在研究甲醇羰化与甲酸甲酯氢解两步串联催化—器化生产无水甲醇的方法, 已取得一些进展, “OTM” 催化过程将来如获得成功, 也会间接降低合成气的造气成本, 因为它不要求氮和甲烷等惰性气体含量很低的高纯氧气。

为利用资源和减少污染, 钢铁厂、黄磷厂等工厂废气中大量的 CO 可回收利用, 转炉每炼十万吨钢, 从转炉气约可回收 1 万吨 CO。二氧化碳的转化利用近年来也受到关注; 但这需要大量的氢源或还原剂, 在未能大量利用核能或太阳能以获得廉价的氢源之前, 看来最有效的大量利用二氧化碳途径还是将其引入造气炉, 与甲烷, 或煤, 或焦炭反应, 造富 CO 的合成气。

综上所述, C₁ 化学的催化基础研究的应用背景和研究目标已相当明确, 首要目标应该是: 为改进和革新代用燃料龙头产品甲醇和有机化工龙头产品乙烯的现有生产方法提供催化基础, 以与我国石油科学院研究开发成功的炼油厂催化裂化深度加工增产丙烯, 丁烯和“三苯”的技术相配套; 第二个重要目标是改进和革新二碳含氧化合物及低碳混合醇生产过程的催化技术; 第三个重要目标是找出 F-T 合成产物链长分布的调控方法和原理。这三个目标如能达到, 对于燃料、化工生产和催化学科发展都有十分重要的意义。此外还有石油化工中的一碳化学, 如羰基合成和氢甲酰化反应, 产品中有大吨位的, 也有小吨位、高附加价值的; 多数使用均相催化, 其反应机理一般了解得比多相催化清楚, 主要研究目标是均相催化多相化和新配体与新催化体系的设计, 尤其是用于制药的不对称合成 (如不对称氢甲酰化) 的新

催化剂的设计和研制。下图为煤炭、天然气（炼厂气）为基础的 C₁ 化学工业主线及研究目标，其中有工业化前景但未实现工业化的路线和相应的产品分别用虚线箭号和（*）号标志。

中国有关 C₁ 化学的研究始于 30 年代合成氨和纯碱（侯德榜制碱



煤炭，天然气（炼厂气）为基础的一碳化学工业主线及研究目标

- a* 苯氨基甲酸酯* 可由硝基苯与 CO 和乙醇试制，取代光气法制 MDI；
 - b* 乙二醇* 可由甲醛、或二甲醚、或甲酸甲酯试制，原料可能比草酸酯便宜。
- 有工业化前景但未实现工业化的路线和相应产品分别用虚线箭号和 * 号标志

法)工业过程的研究,40年代,50年代大连石油研究所(即中国科学院大连化学物理所前身)重点进行了F-T合成汽油的研究。80年代初西南化工研究院和复旦大学分别开展了甲醇羰化制醋酸和甲醇脱氢制甲醛的研究。“六五”(1981~1986)期间大连化学物理所开展了甲醇制低碳烯烃的研究,还有一些科研单位和高等院校进行了水煤气变换、CO甲烷化、F-T合成和合成气转化为甲醇、乙醇、低碳混合醇及烃类的基础研究及应用基础研究。

“七五”期间在国家自然科学基金委的支持下,建立了多单位分工协作的C₁化学的催化基础研究项目。该项目的研究意图和主要目标系根据上面总结出的C₁化学发展动态和我国经济建设需要,与石油、煤炭、天然气资源开发的发展趋势而制订的;即C₁化学的催化与石油化学的催化相结合,为优化利用油、煤、气资源,建设能满足经济发展和人民需要,并有竞争能力的燃料化学工业体系开路,并带动催化学科的发展,考虑到我国煤炭资源储量比石油和天然气储量大两个数量级,煤炭年产量比石油和天然气年产量分别约大一个和二个数量级,一次能源消费结构中煤炭约占76%左右,因此,除了发展以天然气及炼厂气为基础的C₁化学,生产甲醇和乙烯等而外,还必须发展以煤炭为基础的C₁化学,采取车用燃料—城市民用燃料(如合成天然气,或二甲醚-甲醇代液化烃燃料)—化工产品(如甲酸甲酯、醋酸、醋酐、醋酸乙烯酯、乙二醇、乙烯、甲醛等)—发电厂燃料等“三联供”方案^[4],联产当前我国缺口较大的液、气体燃料和乙烯,或某些含氧有机化学品,及发电。煤炭造气成本较高,而且H₂/CO比值较低(一般低于2,但可通过水煤气变换来调高),联产一些含氧有机化学品,有利于取得足够的经济效益。该项目的研究内容就是对上述大吨位产品生产所涉及的一些重要的,或有潜在重要性的C₁化学反应进行比较深入的催化机理研究,为催化剂的改进和新催化剂的探索提供依据和一些线索,并为进一步开展催化机理导向的催化剂设计,积累科学基础。

本书是在该研究项目总结后,按计划组织编著的,是由多位在第一线工作多年,对相关领域动态有较全面的了解的研究工作者,结合自身的研究工作写成的。全书力求兼顾介绍发展动态和反映我国学者在C₁

化学若干重要领域的研究成果和工作进展。本书内容分属“C₁ 化学中的分子催化”和“C₁ 化学中的应用催化”两个层次,共 22 章,涉及如下领域:1)C₁ 化学中小分子活化和催化转化的理论基础;2)甲烷氧化偶联的分子催化;3)甲烷选择氧化制甲醛、甲醇;3)水煤气变换;4)合成气制甲醇、乙醇、低碳混合醇的分子催化;5)CO 甲烷化的机理和动力学;6)F-T 合成的研究进展;7)合成气制低碳烯烃;8)C₁ 化学的配位催化及复相化;9)C₁ 化学制乙二醇、草酸酯、醋酸酯、醋酸、醋酐、异氰酸酯及专用和精细化学品;10)C₁ 化学新催化过程和新催化材料的研究开发动向等。本书侧重多相催化;因限于篇幅,均相催化仅 4 章。本书某些领域的研究工作,反映了我国催化工作者自己的思路,研究方法和见解,形成一定特色,但是限于作者学术水平和工作深度,对某些问题的见解和论述难免带有偏颇或作者的倾向性,诚望读者批评指正,为促进这一十分重要又异常活跃的学科领域的发展而共同努力。

本书的编著和出版得到国家自然科学基金的支持,在编著全过程中,厦门大学张鸿斌老师,清华大学朱起明、刘金尧老师,除承担一定的撰稿工作外,还作了许多组织和奔走联系工作,特此一并致谢。此书能如期出版与化学工业出版社何曙霓同志的多次耐心支持和协助,是分不开的,这也不是一句话道谢得了的。

这方面的主要参考资料:[1]《C₁ 化学中的催化》,W. 凯姆主编,黄仲涛等译,(化学工业出版社,1989 年),原著英文版于 1983 年出版,侧重均相催化,这是一本很好的参考书。[2]“C₁ 化学——创造未来的化学”,日本催化学会 1984 年发布(日文),陆世维译,(宇航出版社,1990 年)。[3]R. M. Bata,“Why Are Alcohol Fuels Still Alternative Fuels?”,美国化学会燃料化学组(Fuel Chemistry)Preprints 29,299—304(1994);这一卷下册内有车用燃料含氧化合物添加剂专题,其中还有多篇关于醇燃料和掺烧燃料的论文可供参考。[4]彭少逸,“关于加速开发煤转化新技术的建议”(中国科学院化学学部,1990 年),这是全国煤化工和 C₁ 化学调研组的一篇调研报告。

1 碳—化学中小分子活化与催化转化的能学和量子化学基础

万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

一、金属表面反应能学计算的热化学方法和键级守恒-Morse 势 (BOC-MP) 方法	11
1. 从本体化合物的热力学推求有关吸附键能	12
2. 键级守恒-Morse 势方法	14
(1) BOC-MP 模型假设	15
(2) 化学吸附热	15
(3) 解离、复合等反应的活化能垒	17
(4) BOC-MP 方法的应用举例	19
(5) BOC-MP 方法的发展	28
二、过渡金属表面化学吸附和反应的簇模型方法	29
1. 单电子 ECP 簇模型及其应用	30
(1) 单电子 ECP 模型建立的基础和有关问题	30
(2) 表面化学键能的组成分析	31
(3) 簇的收敛和键准备态	32
(4) 原子、分子吸附和反应的量子化学簇模型研究举例	35
2. “簇-表面相似”的金属态簇模型	39
(1) 理论方法	40
(2) 计算结果举例	42
三、金属氧化物嵌入簇模型研究简述	44
参考文献	46

碳一化学中的小分子主要是指含一个碳原子的小分子,如 CO、CH₄、CO₂、CH₃OH 等,及其定向催化转化中与之反应的另一些小分子,如 H₂、O₂ 等。这些小分子在金属(特别是过渡金属)和金属化合物(特别是金属氧化物)催化剂表面的活化与催化转化,涉及到吸附中心的本质、小分子的吸附方式与吸附质的平衡结构、吸附键的强度、吸附物种的转化能垒、速率控制步骤和反应机理等一系列科学问题。现代表面科学技术,特别是谱学(包括原位谱学)和显微技术的发展,为在原子、分子水平上研究固体催化剂表面、化学吸附和多相催化作用提供了有力的工具。但由于表面现象极其复杂,上述有些问题尚难完全通过实验得到解决;另有些实验表征结果则需要从理论上进行解释。因此,催化剂表面化学吸附和催化反应的能学和量子化学等理论与实验方法具有明显的互补性和在一定程度上的平行性。

原则上,用于化学吸附和多相催化反应研究的量子化学方法都能进行有关化学吸附和表面反应的能学(energetics)计算。但是,目前的量子化学计算方法在获取准确的化学吸附热和化学反应能学等方面计算量大,其效果一般也不甚理想。作为一种替代的理论方法,反应能学的热化学方法,特别是 Shustorovich 提出的键级守恒(Bond Order Conservation)-Morse 势(Morse Potential)方法^[1](以下简称 BOC-MP 方法),能简便且较有效地处理原子和分子与过渡金属表面作用的能学,特别是化学吸附热和有关表面反应能垒的估算。本章将首先介绍这方面的一些研究结果。

但是,能学计算不是理论模拟的唯一内容。催化作用中的量子化学研究可为人们提供关于反应物、中间体等与催化剂作用的更为丰富的信息。

应用于化学吸附和多相催化的量子化学方法包括:从头算(ab initio calculation)、密度函数理论(density functional theory)、模型哈密顿(model Hamiltonians)、多种半经验方法以及包括嵌入簇(embedding of cluster)等的其他方法。对于金属,与基于体系的无限性和电子态的布洛赫(Bloch)波描述以及前几年发展的晶体-轨道(crystal-orbital)方法不同,上述量子化学方法都直接或间接地与簇的选取和描述(即簇模型方

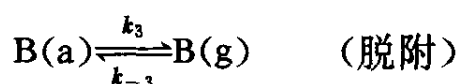
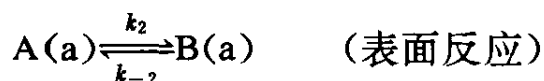
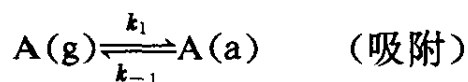
法)有关。所以,本章二中拟着重介绍簇模型探讨的一些重要进展。

鉴于金属氧化物是甲烷氧化偶联和 CO 加氢等碳一化学中重要催化反应的催化剂,或其子组分和载体,本章三将简要介绍把原子簇嵌入点电场的方法以及 O₂、CH₄ 等小分子在金属氧化物表面吸附和活化的研究情况。

一、金属表面反应能学计算的热化学方法和键级守恒-Morse 势 (BOC-MP) 方法

分子与表面的作用包括吸附、表面反应和脱附三类主要过程,其中每一过程也可能由若干基元步骤组成。如吸附可能包括弱吸附“前驱态”的形成、向吸附中心的表面扩散和吸附键的形成;而表面反应则更可能是一组复杂的键的断裂和形成过程。

当一个基元步骤被确定为速率控制步骤时,其他的步骤则可假定处于平衡状态。如反应 $A(g) \rightarrow B(g)$, 其转化步骤可表为:



其动力学表达式取决于哪一个基元反应为速率控制步骤。若吸附达到平衡,则平衡常数为:

$$\frac{Q_A}{(1-Q_A)P_A} = e^{\Delta S_{ad}/k} e^{-\Delta H_{ad}/kT} \quad (1)$$

ΔS_{ad} 和 ΔH_{ad} 是吸附熵和吸附焓的变化。在晶体取向确定的表面上,表面不均一性可以忽略;吸附质间的相互作用可认为只影响吸附焓。由于与吸附物种有关的熵变一般较小,所以类似于上述的表面反应平衡,只需要估算相应的焓变。

吸附焓是与吸附有关的净键能变化。对于原子 A 在表面金属原子 M_i 上的吸附,

$$\Delta H_{ad}(A) = \sum_{\substack{\text{表面} \\ \text{金属} \\ \text{原子}}} D(M_i-A) + \sum_{\substack{\text{金属} \\ \text{原子} \\ i \neq j}} \Delta D(M_i-M_j) \quad (2)$$

式(2)中, $D(M_i-A)$ 是金属原子 i 与吸附原子 A 间的双中心键能; 第 2 项则是吸附时金属表面因重构和弛豫所引起的金属—金属键的变化。对双原子分子 AB 的吸附, 吸附热应包括 $M-A$ 、 $M-B$ 键的形成和 $A-B$ 键的削弱:

$$\begin{aligned} \Delta H_{ad}(AB) = & D[M(A-B)] - D(A-B) + \\ & \sum_{\substack{\text{表面} \\ \text{金属} \\ \text{原子}}} [D(M_i-A) + D(M_i-B)] + \sum_{\substack{\text{金属} \\ \text{原子} \\ i \neq j}} \Delta D(M_i-M_j) \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)中, 前 2 项是吸附态 AB 分子双中心键能 $D[M(A-B)]$ 与自由气相 AB 分子键能 $[D(A-B)]$ 之差。这个式子可以通过加和所有的成对相互作用推广到在金属表面吸附的任何多原子分子。但由于对金属弛豫产生的金属—金属键能变化难以估计, 一般采用冻结晶格近似 (frozen lattice approximation) 方法, 即忽略金属键能的变化。

显然, 如果能通过实验或合理的推测选定一个态作为过渡态, 上述吸附和反应平衡的热力学分析可用来估算反应的动力学。而反应能学的唯象分析方法又需要有关表面键能数值。以下先对此进行简单介绍。

1. 从本体化合物的热力学推求有关吸附键能

曾经进行了大量工作, 以期由有关分子 (如 H_2 、 O_2 、 N_2 等) 从金属表面脱附的活化能求得相应的吸附焓变; 但与实验结果比较表明, 在很多情况下这两个数值却并不近似相等。吸附焓变数据缺乏的现实推动人们去寻求另外的估计吸附键能的方法。因为表面结构一般可以看成是从三维晶体切割产生的; 作为一级近似, 假定表面键相似于本体化合物中对应的化学键。因此, 已经提出^[2] 吸附焓 $\Delta H_{ad}(A)$ 近似等于本体化合物中归一化的生成焓 $\Delta H_f(M_xA_y)$ 。

表 1 金属—氧键能(kcal/mol)

金属	金属氧化物	$\Delta H_f(M_xO_y)$	$D(MO)$ 方程 5	表面	$D(MO)$ 实验值
Ni	NiO	-57.3	116.8	Ni(111)	112.1
Cu	CuO	-37.6	97.1	Cu 膜	103
	Cu ₂ O	-40.3	99.8	Cu(110)	89
Mo	MoO ₂	-140.8	129.9	Mo(100)	118
	MoO ₃	-178.0	118.8		
Ru	RuO ₂	-72.9	96.0	Ru(101)	95.4
				Ru(001)	99.5
Rh	Rh ₂ O ₃	-82.0	86.8	Rh(111)	87.5
Pd	PdO	-20.4	79.7	Pd(110)	99.4
				Pd(110)	83.9
				Pd(100)	84.0
				Pd(111)	87
Ag	Ag ₂ O	-7.4	66.9	Ag(110)	79.5
				Ag(110)	76.0
				Ag(110)	77.5
				Ag(110)	80.2
				Ag(111)	77.0
W	WO ₂	-138.8	128.9	W(110)	126
	WO ₃	-201.5	126.7	W(110)	125
				W(110)	139
				W(100)	136
				W(100)	125
Ir	IrO ₂	-65.5	92.3	Ir(111)	92.0
				Ir(110)	91.5
Pt	Pt ₃ O ₄	-38.9	69.2	Pt(111)	85
				Pt(111)	85
				Pt(111)	83.5
				Pt(112)	84.3
				Pt(100)	82
				Au(110)	78.9

$$\Delta H_{ad}(A) = \frac{1}{y} \Delta H_f(M_xA_y) \quad (4)$$

所以,金属—吸附质键能可由式(5)

$$D(\text{MA}) = \left\{ -\frac{1}{y} \Delta H_f(\text{M}_x\text{A}_y) + \Delta H_f(\text{A}(\text{g})) \right\} \quad (5)$$

估算。 $D(\text{MA})$ 是吸附原子 A 在金属表面的总键能,它不同于双中心 M—A 键的键能 $D(\text{M—A})$ 。式(5)忽略了金属—金属键的断裂和离子晶体中长程静电效应(Madelung 效应)的影响。表 1 比较了从本体化合物热力学数据并应用式(5)得出的金属—氧键能和从 TPD 获取的实验值,可见相关性是好的。式(5)也可用来估算金属—碳键和金属—氮键的键能。

用式(5)估算原子吸附键能方法简单,但没有考虑金属表面的结构差异对吸附键能的影响。键能/键级(bond energy/bond order, BE/BO)方法考虑到了这种结构效应,提出了键能随键级变化的幂函数关系式:

$$Q(\Phi) = Q_0 \Phi^P, P \geq 1 \quad (6)$$

其中, Q_0 是单键键能, Φ 是共用电子对的 Lewis-Pauling 键级。式(6)仅含吸引项,未引进势函数,而且键能随键级甚至以高于线性的速率递增,这是与 Lewis-Pauling 键级的概念,以及键能系以次线性方式随键级增加(如 $Q_{\text{C—C}} > \frac{1}{2} Q_{\text{C=C}} > \frac{1}{3} Q_{\text{C}\equiv\text{C}}$)的事实不符的。BOC-MP 方法恰可弥补这些缺陷。

2. 键级守恒-Morse 势方法^[1,3]

40 多年前,Pauling 就提出了 A—B 键级 χ 与键长 r 的关系式: $\chi = \exp[-(r-r_0)/a]$ 。其中 r_0 为单键 A—B 的平衡键长,当 $r \geq r_0$ 时, $\chi \leq 1$; 如 A 和 B 是多价的,则 A—B 键为多重键;当 $r < r_0$ 时, $\chi > 1$ 。

键级守恒概念最早是用于研究气相三中心交换反应。



假定键级可以加和,且在整个反应过程中守恒,如 B 是单价的原子或基团,守恒关系为:

$$\chi_{AB} + \chi_{BC} = 1 \quad (7)$$

(7)式与(6)式的结合即为前述的键能/键级(BE/BO)方法。为了克服幂函数关系式(6)存在的问题,Shustorovich 将键级守恒与 Morse 势结合起来,提出了 BOC-MP 模型。

(1) BOC-MP 模型假设

当吸附质(原子 A 或分子 AB)在金属 M 表面吸附时,吸附质的解离、迁移等会引起键距 r 和总能 E 的改变。由于过渡金属与 IA、IB 族 s^1 金属具有相同的密堆积(hcp, fcc, bcc)晶格,过渡金属 d 轨道的角分布可平均化,且在许多情况下 d 带能用简便的 s 带有效地表示,对于过渡金属和简单金属的各种键合(包括化学吸附)情况,能量 E 与 r 之间存在着明显而普遍性的关联。为了处理诸如 M—A 等的准球形(quasispherical)相互作用,Shustorovich^[6]提出的 BOC-MP 模型主要基于四个假设。

1) 每一双中心金属—吸附质 (M—A) 的相互作用采用 Morse 势描述, 即

$$E(\chi) = -Q(\chi) = -Q_0(2\chi - \chi^2) \quad (8)$$

其中 χ 是如 Pauling 所定义的 M—A 键级,

$$\chi = \exp\{-(r - r_0)/a\} \quad (9)$$

$E(\chi)$ 是总能, r_0 和 Q_0 分别为 M—A 平衡键距和平衡键能, a 是常数。显然,在平衡距离 r_0 、键级 $\chi=1$ 时,总能 $E(\chi)$ 有极小值。

2) 对于 M_n —A 型的一个吸附原子 A 与 n 个金属原子 M 相互作用,这 n 个双中心 M—A 的作用可以加和。

3) 在给定的 M_n —A 中, n 为最近邻的金属原子数。

4) 在原子或分子物种 X 与金属表面相互作用(包括迁移、解离)过程中,总的 M_n —X 键级是守恒并归一的。

根据以上模型假设,为使总的 M_n —X 键能达到最大,可进行相应的代数运算,所得解析式取决于 X 的性质和 M_n 的几何结构。

(2) 化学吸附热

1) 原子化学吸附 对于吸附原子 A 与 n 个金属原子 M 的相互作

用, M_n-A 键能 Q_n 随 n 的增加而单调增加。

$$\begin{aligned} Q_n &= Q_A = Q_{OA} \sum_{i=1}^n (2\chi_{Ai} - \chi_{Ai}^2) \\ &= Q_{OA} \left(2 - \sum_{i=1}^n \chi_{Ai}^2 \right) = Q_{OA} \left(2 - \frac{1}{n} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

其中, Q_{OA} 是最大的双中心 $M-A$ 键能, Q_n 是在穴位 n -次中心上吸附达到的最大值, 故与观察到的原子化学吸附热值 Q_A (原子结合能) 等同。

2) 分子的化学吸附 分子的化学吸附键 M_n-AB 可分为弱和强两种情况。弱键合的 AB 分子, 一般具有闭壳层电子结构 (如 H_2 , N_2 , CO , NH_3 和 H_2O) 或填充在离域分子轨道上的未成对电子 (如 NO , O_2); 强吸附的 AB 分子, 一般则有保留着原子特征的未配对电子 (如 CH , CH_2 , NH , NH_2 , OH 和 OCH_3)。

如 AB 分子以 A 端垂直吸附于金属表面并与 n 个金属原子相互作用 ($\pi^1\mu_n$ 型配位吸附), 则弱键合 M_n-AB 的化学吸附热可推导如下:

$$Q_{AB,n} = Q_{OA} n \left[2 \frac{1 - \chi_{AB}}{n} - \left(\frac{1 - \chi_{AB}}{n} \right)^2 \right] + D_{AB} (2\chi_{AB} - \chi_{AB}^2)$$

由 $\frac{dQ_{AB,n}}{d\chi_{AB}} = 0$, 可求 χ_{AB} , 代入 $Q_{AB,n}$, 并略去不含 Q_{OA}^2 的有关项 (令 $D_{AB} = \frac{n-1}{n} Q_{OA}$ 时, 这些项之和恰为 $\frac{n-1}{n} Q_{OA}$), 得

$$Q_{AB,n} = \frac{Q_{OA}^2}{(Q_{OA}/n) + D_{AB}} \quad (11)$$

其中, 气相 AB 分子的 $D_{AB} > [(n-1)/n] Q_{OA}$ 。

类似地, 如 AB 分子通过 A 和 B 与两个金属原子作用 ($\pi^2\mu_2$ 配位), 则键能为:

$$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)} \quad (12)$$

其中,

$$a = Q_{OA}^2 (Q_{OA} + 2Q_{OB}) / (Q_{OA} + Q_{OB})^2$$

$$b = Q_{OB}^2(Q_{OB} + 2Q_{OA}) / (Q_{OA} + Q_{OB})^2$$

对同核双原子分子 A_2 ($a = b = \frac{3}{4}Q_{OA}$), 式(12)简化为:

$$Q_{A_2} = \frac{\frac{9}{2}Q_{OA}^2}{3Q_{OA} + 8D_{AB}} \quad (13)$$

对于以 A 原子按 $\eta^1\mu_n$ 方式配位的强 M_n-AB 吸附, 吸附热计算如下:

$$\begin{aligned} -E_{MAB} &= Q_A(2\chi_{MAB} - \chi_{MAB}^2) + D_{AB}[2(1 - \chi_{MAB}) - (1 - \chi_{MAB})^2] \\ &= -(Q_A + D_{AB})\chi_{MAB}^2 + 2Q_A\chi_{MAB} + D_{AB} \end{aligned}$$

$$Q_{AB} = -E_{MAB} - D_{AB} = -(Q_A + D_{AB})\chi_{MAB}^2 + 2Q_A\chi_{MAB}$$

由 $\frac{dQ_{AB}}{d\chi_{MAB}} = 0$, 得 $\chi_{MAB} = Q_A / (Q_A + D_{AB})$,

所以
$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \quad (14)$$

式(14)与式(11)(当 $n=1$ 时)类似, 并以 Q_A 取代了后者中的 Q_{OA} 。

除弱吸附和强吸附键外, 对介于这两者之间的中间情况, 可采用简单的平均式(11)和式(14)的方式处理, 如为 $\eta^1\mu_n$ 型配位吸附, 则

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left[\frac{Q_{OA}^2}{(Q_{OA}/n) + D_{AB}} + \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \right] \quad (15)$$

预期四价碳的单价自由基(如 CH_3 和 HCO)在金属上的吸附可能属于这类中等的 M_n-AB 键强。

一种对称螯形自由基 $A-X-A$ (如 $HCOO$)的强吸附($\eta^2\mu_n$)热为:

$$Q_{A_2(X)} = \frac{\frac{3}{2}Q_A^2}{Q_A + D_{AX}} \quad (16)$$

(3) 解离、复合等反应的活化能垒

当分子 AB 从气相接近表面并解离吸附 $AB_g \rightarrow A_s + B_s$ 时, 作为一个

例子，活化能垒可推导如下。

由传统的一维 Lennard-Jones (LJ) 势能图，AB 分子解离的活化能垒 $\Delta E_{AB,g}^*$ 可视为分子 AB 的势能曲线与原子 (A+B) 势能曲线交点的能垒高度。此时，过渡态 (TS) AB 的键级 $\chi_{AB}^{TS} = 0$ ， $\chi_A + \chi_B = 1$ ，容易推得

$$\Delta E_{AB,g}^{*,LJ} = D_{AB} + Q = D_{AB} - (Q_A + Q_B) + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B}$$

但实际上，AB 和 A+B 能量图是多维超表面，且过渡态时 AB 键级 $\chi_{AB}^{TS} = C > 0$ ， $\chi_A + \chi_B + C = 1$ ，与 Morse 势结合得：

$$\begin{aligned} Q &= Q_A(\chi_A^2 - 2\chi_A) + Q_B[(1 - \chi_A - C)^2 - 2(1 - \chi_A - C)] \\ &\quad + D_{AB}(C^2 - 2C) \\ &= (Q_A + Q_B)\chi_A^2 + 2(Q_A - Q_B C)\chi_A + (C^2 - 1)Q_B + D_{AB}(C^2 - 2C) \end{aligned}$$

由 $\frac{dQ}{d\chi_A} = 0$ ，得 $\chi_A = \frac{Q_A - Q_B C}{Q_A + Q_B}$ ，代入上式得：

$$Q = -(Q_A + Q_B) + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B}(1 + C)^2 + D_{AB}(C^2 - 2C)$$

在这种情况下，

$$\Delta E_{AB,g}^* = Q + D_{AB} = (1 - C)^2 D_{AB} - (Q_A + Q_B) + (1 + C)^2 \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B}$$

但因 C 值随体系 AB/M 不同而异，难以确定，故近似地将活化能垒取在 LJ 解离点与 AB 化学吸附态的中间位置，即

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB,g}^* &= \frac{1}{2}(\Delta E_{AB,g}^{*,LJ} - Q_{AB}) \\ &= \frac{1}{2}\left(D_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - Q_{AB} - Q_A - Q_B\right) \end{aligned} \quad (17)$$

如从化学吸附态进行解离吸附，则必须加上分子的化学吸附热 Q_{AB} ，

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB,s}^* &= \Delta E_{AB,g}^* + Q_{AB} \\ &= \frac{1}{2}\left(D_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} + Q_{AB} - Q_A - Q_B\right) \end{aligned} \quad (18)$$

对于化学吸附的 A_s 和 B_s 复合为化学吸附的 AB_s 或气相的 AB_g ，其

活化能垒 $\Delta E_{A-B,s}^*$ 和 $\Delta E_{A-B,g}^*$ 为:

$$\Delta E_{A-B,s}^* = \Delta E_{A-B,g}^* = Q_A + Q_B - D_{AB} + \Delta E_{AB,g}^*, \text{ 如 } \Delta E_{AB,g}^* > 0 \quad (19)$$

或
$$\Delta E_{A-B,s}^* = \Delta E_{A-B,s}^* - \Delta E_{AB,g}^* = Q_A + Q_B - D_{AB}, \text{ 如 } \Delta E_{AB,g}^* < 0 \quad (20)$$

如定义 D_{AB} 为 AB_g 与 $(A_g + B_g)$ 总键能之差, 则无论 A、B 是原子或分子吸附质, 以上有关式子均能成立。因此, BOC-MP 方法能以同一方式处理双原子分子和多原子分子的反应能学。

对于歧化反应 $X + Y = Z + F$, 在此, X_s 和 Y_s 可视为化学吸附的准分子 XY_s , 其气相键能 $D_{XY} = D_X + D_Y$, 化学吸附热 $Q_{XY} = Q_X + Q_Y$ 。

如
$$D_{XY} = D_X + D_Y > D_Z - D_F \quad (21)$$

准分子 XY 离解为碎片 Z 和 F 的离解键能为:

$$D = D_X + D_Y - D_Z - D_F > 0 \quad (22)$$

所以, 歧化反应的活化能垒可由式 (18) 计算。

$$\Delta E_{XY,s}^* = \frac{1}{2} (D_X + D_Y - D_Z - D_F + \frac{Q_Z Q_F}{Q_Z + Q_F} + Q_X + Q_Y - Q_Z - Q_F) \quad (23)$$

以上关于 Q 和 ΔE^* 的讨论只限于低吸附质覆盖度 $\theta \leq \frac{1}{n}$ 的情形, 如 $M_n - A$ 或 $M_n - B$ 所示。在中等和高覆盖度 $\theta > \frac{1}{n}$ 时, 必须考虑吸附质之间和共吸附等侧向相互作用的影响。在这种情况下, 原子 A 和分子 AB 的吸附热可分别表为:

$$Q_{A,n}^* = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{A,n}}{nm_i} (2 - \frac{1}{m_i}) \quad (24)$$

$$Q_{AB,n}^* = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{AB,n}}{nm_i} (2 - \frac{1}{m_i}) \quad (25)$$

式中, $Q_{A,n}$ 和 $Q_{AB,n}$ 是原子 A 和分子 AB 在覆盖度为零时的吸附热, m_i 为吸附在第 i 个金属原子上的吸附质数目。将 $Q_{A,n}^*$ 和 $Q_{AB,n}^*$ 代入式 (17) ~ (20) 和式 (23), 可以求得相应反应的活化能垒。

(4) BOC-MP 方法的应用举例^[3]

表 2 Cu (111) 和 Pd (111) 表面上甲醇合成和水煤气变换反应中有关物种的化学吸附热 (Q), 气相和化学吸附态的总键能 (D 和 $Q+D$) (kcal/mol)

物 种	D	Cu		Pd	
		Q	$D+Q$	Q	$D+Q$
H	—	56	56	62	62
O	—	103	103	87	87
C	—	120	120	160	160
CO	257	12	269	34	291
CO ₂	384	5	389	4	388
HCO	274	27	301	44	318
H ₂ CO	361	16	377	12	373
H ₃ CO	383	55	438	43	426
CH ₃ OH	487	15	502	11	498
HCOO	384	59	443	46	430
OH	102	52	154	40	142
H ₂ O	220	14	234	10	230
H ₂	104	5	109	7	111

例 1 CO 及 CO₂ 加氢合成甲醇

对铜基和钯基等催化剂上由 CO 及 CO₂ 加氢合成甲醇的机理已进行了相当深入的研究, 取得了不少共识。例如, 已经提出, 在 Cu 催化剂上, 甲酰基是 CO 加氢的关键中间态, 而甲酸根 (HCOO) 则是 CO₂ 加氢的关键中间态; 在 Pd 催化剂上的 CO 加氢合成甲醇的研究中, 甲酰基中间态也已被提出; 实验结果表明, 在非促进的 Cu 上, 由 CO 合成甲醇的速率很低, 但在非促进的 Pd 上, 反应进行得很快; 与此相反, CO₂ 加氢合成甲醇在 Cu 上能快速进行, 而在 Pd 上, CO₂ 加氢仅生成 CO 和 H₂O (水煤气变换的逆反应)。为探明这些差异的原因, Shustorovich 和 Bell^[4]对 Cu (111) 和 Pd (111) 表面的 CO 和 CO₂ 加氢, 进行了吸附和反应能学的计算和分析。

表 2 列出了在 Cu (111) 和 Pd (111) 表面有关化学吸附物种的 D_{AB} 、

Q_A 及 Q_{CO} 的实验值, 和 Q_{AB} 、总键能 $D_{AB} + Q_{AB}$ 的计算值。表 3 是与上述反应有关的基元过程的 ΔE^* 和 ΔH 。

从表 4 和表 5 所列吸附热 (Q) 和活化能垒 (ΔE^*) 的计算值与实验值的比较可以看出, 两者相差在 1~3kcal/mol 间, 颇为相近。

表 3 Cu (111) 和 Pd (111) 表面上甲醇合成和水煤气变换中有关基元反应的焓变 (ΔH_f) 和正、逆反应的活化能垒 (ΔE_f^* 和 ΔE_r^*) (kcal/mol)

反 应	M	ΔH_f	ΔE_f^*	ΔE_r^*
$CO_s \rightleftharpoons C_s + O_s$	Cu	46	51	5
	Pd	44	50	6
$CO_s \rightleftharpoons CO_g$	Cu	12	12	0
	Pd	34	34	0
$CO_s + H_s \rightleftharpoons HCO_s$	Cu	24	24	0
	Pd	35	35	0
$HCO_s + H_s \rightleftharpoons H_2CO_s$	Cu	-20	0	20
	Pd	7	16	9
$H_2CO_s + H_s \rightleftharpoons H_3CO_s$	Cu	-5	4	9
	Pd	9	10	1
$H_3CO_s \rightleftharpoons CH_{3,s} + O_s$	Cu	16	18	2
	Pd	4	16	12
$H_3CO_s + H_s \rightleftharpoons CH_3OH_s$	Cu	-8	10	18
	Pd	-10	7	17
$CH_3OH_s \rightleftharpoons CH_3OH_g$	Cu	15	15	0
	Pd	11	11	0
$CO_s + OH_s \rightleftharpoons HCOO_s$	Cu	-10	0	20
	Pd	3	11	8
$CO_s + OH_s \rightleftharpoons CO_{2,s} + H_s$	Cu	-22	0	22
	Pd	-17	1	18
$HCOO_s \rightleftharpoons HCO_s + O_s$	Cu	39	39	0
	Pd	25	27	2
$HCOO_s + H_s \rightleftharpoons H_2CO_s + O_s$	Cu	19	19	0
	Pd	32	32	0
$HCOO_s \rightleftharpoons CO_{2,s} + H_s$	Cu	-2	2	4
	Pd	-20	0	20

续表

反 应	M	ΔH_f^\ddagger	ΔE_f^\ddagger	ΔE_r^\ddagger
$H_2O_s \rightleftharpoons OH_s + H_s$	Cu	24	26	2
	Pd	26	26	0
$OH_s \rightleftharpoons O_s + H_s$	Cu	-5	16	21
	Pd	-7	15	22
$CO_{2,s} \rightleftharpoons CO_s + O_s$	Cu	17	28	11
	Pd	10	34	24
$CO_{2,s} \rightleftharpoons CO_{2,g}$	Cu	5	5	0
	Pd	4	4	0
$H_{2,s} \rightleftharpoons H_{2,g}$	Cu	5	5	0
	Pd	7	7	15
$H_{2,g} \rightleftharpoons H_{2,s}$	Cu	-3	12	0
	Pd	-13	9	22
$H_{2,s} \rightleftharpoons 2H_s$	Cu	-8	7	15
	Pd	-20	2	22
$HCOO_s + 4H_s \longrightarrow CH_3OH_s + OH_s$	Cu	11		
	Pd	38		
$HCOO_s + 5H_s \longrightarrow CH_3OH_s + H_2O_s$	Cu	-13		
	Pd	12		
$CO_s + H_2O_s \rightleftharpoons CO_{2,s} + H_{2,s}$	Cu	5		
	Pd	22		

如催化剂 (Cu 或 Pd) 表面不存在 O_s 或 OH_s , 由 CO 合成甲醇最可能是首先生成甲酰基中间体, 然后逐步加氢经 H_2CO_s 、 H_3CO_s 到生成甲醇。从表 3 可见, 在这些基元反应中, 第一步 ($H_s + CO_s \longrightarrow HCO_s$) 的活化能垒最大, 在 Cu 和 Pd 上, 分别为 24 和 35 kcal/mol, 表明这一基元反应是甲酰基机理的速率控制步骤。另一方面, 在 Cu 和 Pd 上, CO_s 脱附的活化能垒分别是 12 和 34 kcal/mol; 与相应的加 H_s 活化能垒相比, 前者低得多 (12 对 24 kcal/mol), 后者则相近 (34 对 35 kcal/mol)。因此, 相对地说, 合成甲醇的甲酰基途径在 Pd 上比在 Cu 上可能更为

有效。这与前述在非促进 Cu 和 Pd 上由 CO 加氢合成甲醇的速率差异的实验结果一致。

表 4 计算的吸附热 (Q) 与实验值的比较

吸附物种	表面	Q (kcal/mol)	
		计算值	实验值
H ₂ O	Cu(111)	14	14 11~13
	Pd(111)	10	10
CH ₃ OH	Cu(111)	15	17
CO ₂	Cu(111)	5	4~5

表 5 计算的活化能垒 (ΔE^*) 与实验值的比较

反 应	表面	ΔE^* (kcal/mol)	
		计算值	实验值
H _{2,g} → 2H _s	Cu(111)	7	5
H ₂ O _s → H _s + OH _s	Cu(111)	26	27
O _s + H _s → OH _s	Cu(111)	21	22
CO _s + O _s → CO ₂	Pd(111)	24	25
CH ₃ O _s → H ₂ CO _s + H _s	Cu(111)	25	24
OH _s + CO _s → HCOO _s	Rh(100)	10	8

CO₂ 加氢能够产生 HCOO_s 或 CO_s + OH_s。由表 3 可见, 在 Cu 上, 生成甲酸根的能垒 (4 kcal/mol) 明显小于生成 CO_s + OH_s 的能垒 (22 kcal/mol), 而在 Pd 上, 两者的活化能垒差不多相等 (22 和 18 kcal/mol); 此外, 在 Cu (111) 面, CO_{2,s} 加氢生成 HCOO_s 与 CO_{2,s} 脱附的活化能垒 (5 kcal/mol) 相近, 而在 Pd (111) 面, 前者为后者的 5 倍。故在 Cu 上生成 HCOO_s 应比在 Pd 上容易得多。甲酸根到甲醇的转化有分解 (HCOO_s → HCO_s + O_s) 和氢解 (H_s + HCOO_s → H₂CO_s + O_s) 两种可能的途径。在 Cu 上, 分解和氢解的活化能垒分别为 39 和 19 kcal/mol (表 3), 因而 HCOO_s 氢解将优先发生。

比较上述有关活化能垒的计算值还可推断, 当其他条件相同时, 在

Cu 催化剂上, 合成甲醇, CO_2 加氢比 CO 加氢更容易进行。这也与已知的实验事实和对 Cu 基催化剂活性中心本质的分析是一致的。

例 2 Rh 基催化剂上由合成气制取乙醇催化反应机理中有关基元步骤能学的 BOC-MP 计算

蔡启瑞、汪海有等^[5]深入研究并发展、完善了 Rh 系催化剂上由合成气制取乙醇的反应机理, 采用原位化学捕获、同位素示踪和红外光谱等方法, 全面证实了甲酰基 (或金属氧卡宾)、卡宾、乙烯酮和乙酰基等中间体的存在。同时, 还以 Rh (111) 面为模型催化剂, 对合成乙醇的解离式机理和缔合式机理中各基元步骤的活化能垒进行了 BOC-MP 计算, 主要结果列于表 6。

表 6 Rh (111) 面上 CO 加氢合成乙醇各基元反应的活化能垒 (kJ/mol)

解离式机理			缔合式机理		
基元反应	ΔE_f^*	ΔE_r^*	基元反应	ΔE_f^*	ΔE_r^*
$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}_2$	161	106	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_2$	97	0
$\text{C}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2$	167	21	$\text{HCO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_2$	74	40
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{H}_2$	68	100	$\text{H}_2\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{H} + \text{OH}_2$	106	27
			$\text{CH}_2\text{H} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}_2$	46	45
			$\text{CH}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{H}$	44	103
			$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C} = \text{O}_2$	42	45
			$\text{CH}_3\text{H} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2$	66	9
			$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}_2$	89	27
			$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$	21	18
			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2$	53	68

计算结果支持了 Rh 催化剂上乙醇合成的 CO 氢助解离机理, 其速率控制步骤可能是 H_2CO_2 氢解为吸附态卡宾的反应。相关计算结果还表明, 与 Cu 及 Pd 催化剂类似, Rh 催化剂上甲醇合成的速率控制步骤也很可能是 HCO_2 的形成。

例 3 由合成气制取低碳 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_2$)·烃

表 7 Cu (111)、Pt (111)、Ni (111) 和 Fe/W (110) 面上费-托合成反应中
有关物种的化学吸附热 (Q), 气相和化学吸附态的
总键能 (D 和 $D+Q$) (kcal/mol)

吸附质	D	Cu		Pt		Ni		Fe/W	
		Q	$D+Q$	Q	$D+Q$	Q	$D+Q$	Q	$D+Q$
H	—	56	56	61	61	63	63	66	66
O	—	103	103	85	85	115	115	125	125
C	—	120	120	150	150	171	171	200	200
CH	81	72	153	97	178	116	197	142	223
CH ₂	183	48	231	68	251	83	266	104	287
CH ₃	293	26	319	38	331	48	341	62	355
CH ₄	398	5	403	6	404	6	404	7	405
OH	102	52	154	39	141	61	163	69	171
H ₂ O	220	14	234	10	230	17	237	19	239
CO	257	12	269	32	289	27	284	36	293
CH ₃ CO	565	27	592	40	605	50	615	66	631
CH ₃ CHO	651	16	667	11	662	19	670	22	673
CH ₃ CH ₂ O	668	54	722	41	709	64	732	72	740
CH ₃ CH ₂ OH	771	14	785	11	782	18	789	21	792
CH ₃ C	376	71	447	97	473	115	491	141	517
CHCH	392	9	401	14	406	18	410	25	417
CH ₂ CH	421	40	461	44	465	55	476	71	492
CH ₂ CH ₂	538	8	546	12	550	15	553	20	558
CH ₃ CH	466	49	515	70	536	85	551	107	573
CH ₃ CH ₂	576	26	202	39	615	49	625	64	640
CH ₃ CH ₃	674	4	678	5	679	5	679	6	680

主要取决于所用的催化剂及其调变, CO 加氢可能产生甲烷和/或 C₂+烷烃、烯烃及 C₂+醛、醇等含氧化合物。对烃类形成机理的实验研究表明, CO_s 的 C—O 键断裂(直接断裂或氢助解离)是先行步骤, CH_x (x=1~3) 则是形成甲烷和 C₂+烃的前驱体。C₂+醛、醇的形成看来是经过由 CO_s 插入表面烷基的金属—碳键所形成的酰基物种。为进一步证实这些机理看法, Shustorovich 和 Bell^[6] 采用 BOC-MP 方法进行了研究。由于这个方法仅限于处理单齿配位和双齿配位吸附物种, 所以

表 8 Cu (111)、Pt (111)、Ni (111) 和 Fe/W (110) 面上费-托合成中有关
基元反应正、逆方向的活化能垒 (ΔE_f^* 和 ΔE_r^*) (kcal/mol)

反 应	Cu		Pt		Ni		Fe/W	
	ΔE_f^*	ΔE_r^*	ΔE_f^*	ΔE_r^*	ΔE_f^*	ΔE_r^*	ΔE_f^*	ΔE_r^*
$CD_s \rightleftharpoons CO_s$	0	12	0	32	0	27	0	36
$\rightleftharpoons C_s + O_s$	39	5	18	6	6	35	-14	68
$CO_s \rightleftharpoons C_s + O_s$	51	5	50	6	33	35	22	54
$CO_s + H_s \rightleftharpoons C_s + OH_s$	51	0	59	0	29	16	20	32
$C_s + H_s \rightleftharpoons CH_s$	31	8	38	5	42	5	46	3
$CH_s + H_s \rightleftharpoons CH_{2,s}$	5	27	13	25	17	23	24	22
$CH_{2,s} + H_s \rightleftharpoons CH_{3,s}$	0	32	7	26	16	24	19	21
$CH_{3,s} + H_s \rightleftharpoons CH_{4,s}$	0	28	6	18	14	14	24	8
$\rightleftharpoons CH_{4,g}$	0	23	6	12	14	8	24	1
$CH_{3,s} + C_s \rightleftharpoons CH_3C_s$	7	15	19	11	29	8	43	5
$CH_3C_s + H_s \rightleftharpoons CH_3CH_s$	10	22	18	20	22	19	27	17
$CH_{3,s} + CH_s \rightleftharpoons CH_3CH_s$	0	43	0	27	10	23	24	19
$CH_3CH_s + H_s \rightleftharpoons CH_3CH_{2,s}$	0	31	7	25	13	24	20	21
$CH_{3,s} + CH_{2,s} \rightleftharpoons CH_3CH_{2,s}$	0	52	0	33	6	24	20	18
$\rightleftharpoons CH_2CH_{2,s} + H_s$	0	52	0	29	11	20	28	10
$CH_3CH_{2,s} \rightleftharpoons CH_2CH_{2,s} + H_s$	4	4	4	0	11	2	16	0
$CH_{2,s} + CH_{2,s} \rightleftharpoons CH_{4,s}$	0	84	0	48	11	32	34	32
$CH_{2,s} + CH_s \rightleftharpoons CH_2CH_s$	0	77	2	38	18	31	39	21
$CH_2CH_s + H_s \rightleftharpoons C_2H_{4,g}$	0	21	1	13	8	7	20	-3
$CH_3CH_{2,s} + H_s \rightleftharpoons CH_3CH_{3,s}$	0	20	10	13	19	10	29	3
$\rightleftharpoons CH_3CH_{3,g}$	0	16	10	8	19	5	32	-3
$CH_{3,s} + CO_s \rightleftharpoons CH_3CO_s$	2	6	16	1	14	4	20	3
$CH_3CO_s \rightleftharpoons CH_3C_s + O_s$	42	0	47	0	33	24	28	39
$CH_3CO_s + H_s \rightleftharpoons CH_3C_s + OH_s$	47	0	52	0	32	8	28	19
$\rightleftharpoons CH_3CHO_s$	0	19	14	10	18	10	29	5
$\rightleftharpoons CH_3CHO_g$	0	3	15	-1	27	-9	46	-17
$CH_3CHO_s + H_s \rightleftharpoons CH_3CH_2O_s$	7	6	14	0	8	7	8	9
$CH_3CH_2O_s \rightleftharpoons CH_3CH_{2,s} + O_s$	19	2	18	9	13	21	9	34
$CH_3CH_2O_s + H_s \rightleftharpoons CH_3CH_2OH_s$	10	18	18	30	19	13	24	10
$\rightleftharpoons CH_3CH_2OH_g$	10	3	18	19	24	-5	35	-11

只能讨论 C_1 和 C_2 烃类及含氧化合物，这里将进一步限定于对烃类的分析。表 7 列出了有关 C_1 和 C_2 吸附质的 Q 和 $D+Q$ 的计算值，以及原

子吸附热 Q_A 和气相键能 D_{AB} 。费-托 (Fischer-Tropsch) 合成基元步骤的活化能垒列于表 8。

由表 8 可见, 在 Fe/W 和 Ni 上, 吸附 CO_s 的氢助解离活化能垒低于 CO_s 的直接解离能垒; 对于 Cu, 两者相等; 而在 Pt 上, 情况与 Fe/W 和 Ni 正好相反。对于 Cu 和 Pt, CO_s 直接或氢助解离的能垒均明显高于其脱附能垒。因而在这两种金属上, CO_s 的解离将不大可能发生。在 Ni 上, CO_s 脱附的能垒与其氢助解离能垒很相近; 而对于 Fe/W, 前者比后者高 16 kcal/mol。由此看来, 在费-托合成条件下, CO_s 在 Ni (特别是 Fe/W) 上容易解离。另外, CO 在 Ni (111) 面的吸附热 $Q_{\text{CO}} = 27$ kcal/mol, 因此, Ni 是优良的甲烷化催化剂。

C_s 一旦在 Ni 上生成, 连续加氢步骤 $\text{C}_s + \text{H}_s \longrightarrow \text{CH}_s + \text{H}_s \longrightarrow \text{CH}_{2,s} + \text{H}_s \longrightarrow \text{CH}_{3,s} + \text{H}_s \longrightarrow \text{CH}_4$ 将发生, 且相应的活化能垒 $\Delta E_{\text{H}_x\text{C-H}}^*$ 将随 x 的增加而减少: 当 $x=0, 1, 2,$ 和 3 时, $\Delta E_{\text{H}_x\text{C-H}}^* = 42, 17, 16$ 和 14 kcal/mol。由此还可想见, 在 Ni 上的甲烷化反应, 速率控制步骤不是 CO_s 的解离。在 Fe/W 上, CH_s 可能是通过反应 $\text{CO}_s + \text{H}_s \longrightarrow \text{CH}_s + \text{O}_s$ 而形成的, 因为由式 (23) 计算的该反应能垒 (39 kcal/mol) 比 $\text{C}_s + \text{H}_s \longrightarrow \text{CH}_s$ 的反应能垒 (46 kcal/mol) 低。

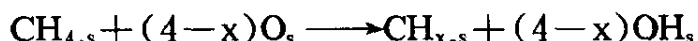
对于 C—C 链的增长, 可通过 $\text{CH}_{x',s}$ 插入 $\text{CH}_{x,s}$ 物种的金属—碳键 (即 $\text{CH}_{x,s} + \text{CH}_{x',s} \longrightarrow \text{CH}_x\text{CH}_{x',s}$, $x=1, 2, 3$; $x'=1, 2$) 进行。由表 8 可以看出, 当 x 和 x' 增加时, 活化能垒 ΔE^* 减少, 所以在 $x=3$ 和 $x'=2$ 时活化能垒最低。另一个 C—C 链增长的可能途径是 CO 对 $\text{CH}_{x,s}$ 基团的金属—碳键的插入, 而且也是当 x 增加时活化能垒减少。在 Cu、Pt 和 Ni 上, 对 $\text{CH}_{3,s}$, CO 插入的活化能垒大于 $\text{CH}_{2,s}$ 插入的活化能垒。

从 $\text{C}_2\text{H}_{5,s}$, 分别通过 β -氢消去和 α -位加氢, 可以生成 C_2H_4 和 C_2H_6 , 而且在 Fe/W、Ni 和 Pt 上, 生成乙烯的活化能垒低于乙烷的活化能垒。

例 4 Ni 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应中甲烷解离的 BOC-MP 研究

甲烷部分氧化制合成气是继甲烷氧化偶联制乙烯的研究开展以来又一个与天然气优化利用有关, 并引起人们很大兴趣的重要研究课题。关于反应机理, 胡云行等^[7]认为热裂机理比直接燃烧-重整机理似更合

理一些, 但应考虑甲烷及其部分脱氢物种的氧化脱氢步骤:



并用 BOC-MP 方法计算了 Ni(111) 面上甲烷直接脱氢和氧化脱氢的活化能(表 9 和表 10)。结果表明: 顶位吸附原子氧对甲烷解离有促进作用, 桥式吸附氧参与的甲烷解离与其直接解离活化能垒相近, 穴位吸附氧则会使甲烷解离能垒增大。

表 9 Ni(111)面上化学吸附甲烷解离的活化能垒(kcal/mol)

$\text{CH}_{4,s} \longrightarrow \text{CH}_{3,s} + \text{H}_s$	14	$\text{CH}_{2,s} \longrightarrow \text{CH}_s + \text{H}_s$	23
$\text{CH}_{3,s} \longrightarrow \text{CH}_{2,s} + \text{H}_s$	24	$\text{CH}_s \longrightarrow \text{C}_s + \text{H}_s$	5

表 10 Ni(111)面上化学吸附甲烷氧助解离的活化能垒(kcal/mol)

反应步骤	顶位吸附氧	桥式吸附氧	穴位吸附氧
$\text{CH}_{4,s} + \text{O}_s \longrightarrow \text{CH}_{3,s} + \text{OH}_s$	0	15	21
$\text{CH}_{3,s} + \text{O}_s \longrightarrow \text{CH}_{2,s} + \text{OH}_s$	8	25	31
$\text{CH}_{2,s} + \text{O}_s \longrightarrow \text{CH}_s + \text{OH}_s$	7	25	30
$\text{CH}_s + \text{O}_s \longrightarrow \text{C}_s + \text{OH}_s$	0	11	18

(5) BOC-MP 方法的发展

Benziger^[2]和夏文生等^[8]先后提出和通过计算例子证实了键级守恒于原子价的概念及其与 Morse 势相结合的方法, 以期能够应用 Lewis-Pauling 键级概念了解双原子分子和多原子分子在金属表面吸附时分子中键的变化和总键能的分配情况。键级与原子价之比由与 Morse 势相同的指数函数表示:

$$\Phi/V = e^{-(r-r_0)/a} \quad (26)$$

式中, Φ 是 Lewis-Pauling 键级, V 是经典化学中的原子价, 即未成对价

电子数。如 $V_H=1$, $V_C=4$, $V_O=2$, $V_N=3$, $V_{Cl}=1$ 等；这里的参数 r_0 和 a 适用于其键级守恒于原子价的化学键。中心成键原子（如甲烷中的 C 原子或水中的 O 原子）的键能亦通过 Morse 势与键级关联：

$$Q(\Phi) = Q_{AB} \left\{ 2\left(\frac{\Phi}{V}\right) - \left(\frac{\Phi}{V}\right)^2 \right\} \quad (27)$$

Q_{AB} 是双中心键能。显然，当式 (26) 和式 (27) 应用于同核双原子分子和两种原子的原子价相同的异核双原子分子（如 HCl）时，与前述式 (9) 和式 (8) 并无差别。然而，键级守恒于原子价的概念在处理多原子分子或碎片的能量分配问题时确有其长处。由于篇幅所限，不拟在此作进一步的介绍。

二、过渡金属表面化学吸附和反应的簇模型方法

在过去 20 年里，量子化学从头计算方法得到了迅速发展，但其应用仅局限于处理电子数少的小体系。化学上有兴趣的问题只能采用低精度的半经验方法进行研究。

对于金属，由于体系的无限性，继描述电子态的布洛赫波（Bloch waves）方法之后，几年前提出了晶体-轨道（crystal-orbital）方法，但仍存在对有效单胞尺寸要求过大，以及电子相关效应如何精确处理的问题。此外，在本质上属于能带理论范畴的还有表面薄板（slab）模型方法及嵌入法等。

从分子化学家的观点来看，最为简单和合乎逻辑的表面模型是金属原子簇模型。基于这种模型，在研究过渡金属表面的化学吸附现象时，可以采用从头算、半经验方法以及定域密度等方法。如果金属簇能作为表面的一种模型，那么它至少应含有 5~10 个以上的金属原子；而为了处理更逼近金属实际的簇（可能含 50~100 个金属原子），则需要简化计算。其中一条合理的途径是避免对 d 电子的明显处理，而能模拟 d 电子影响的一种近似是有效原子实势（effective core potential, ECP）方法，即金属原子能够处理为并看成是单电子（或双电子）体系。采用这种近似，可以用上百个原子的簇来模拟金属表面。但是，初始形式的单电子 ECP 还存在以下问题：一是精度损失；二是为模拟实际的表面情况（如 Fermi 能级或功函）需要很大的簇；三是计算结果随簇

的大小而振荡，即簇的收敛性差。下面将概述 ECP 近似的有关情况及其改进，然后再介绍为克服小簇计算的定性误差和大簇计算的定量误差在簇模型方面的一例创新的研究工作。

1. 单电子 ECP 簇模型及其应用

(1) 单电子 ECP 模型建立的基础和有关问题

在本体和表面，过渡金属（至少是位于周期表右边的过渡金属）的一种主要基态是含 1 个外层 s 电子的原子态（如 Cu, $d^{10}s$; Ag, $d^{10}s$; Ru, d^7s ; Rh, d^8s ; Ni, d^9s ），并可表示为 $d^{n+1}s$ 态。但 Co 和 Fe 的基态为 $d^n s^2$ ，而 Pd 基态为 d^{n+2} 。与 $d^{n+1}s$ 态不同，Co、Fe 和 Pd 的基态 s 壳层没有自由基特点。过渡金属的单电子 ECP 模型就是把 $d^{n+1}s$ 态描述为具有 s 特征的单电子体系，所有其他轨道（包括 d 壳层）仅作为一个势。显然，对 Cu、Ag 以及 Re、Rh 和 Ni，采用这个近似是合理的；另一方面，在实验上，Ni 与 Co、Fe 表面又定性相似，因而对这些金属中个别金属表面反应的详细了解具有较普遍的意义。

Siegbahn 和 Wahlgrew^[9]关于 ECP 模型的一个重要修正是，对某些原子实轨道采用冻结轨道描述。这种冻结 ECP 的单电子（闭壳层）Fock 算符表示如下：

$$\hat{P} = \hat{h}^{\text{eff}} + \sum_c^{\text{val}} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (28)$$

其中，

$$\hat{h}^{\text{eff}} = \hat{T} + \hat{V}^{\text{eff}} + \hat{P} + \sum_j^{\text{frozen}} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (29)$$

\hat{V}^{eff} 用来描述被屏蔽核的吸引和交换效应，投影算符 \hat{P} 则主要模拟原子实轨道与分子中有关中心的轨道之间的保里（Pauli）排斥。

d 轨道的冻结近似意味着 d 轨道弛豫不会影响化学吸附能。然而在许多情况下， d 轨道弛豫对化学吸附能的贡献至为重要。其原因可能在于 d 轨道与吸附质间的共价效应，或为减少与吸附质轨道间的保里排斥而产生的极化作用。对一些小体系的严格模型计算表面，上述贡献的主要部分是通过 sd 杂化减少 d 壳层的初始排斥效应。为此，对 d 投影算符作了相应修正，并提出了两种类型的 ECP。

对过渡金属原子，除引入 ECP 外，后续计算（包括电子相关）均在从头算水平上进行。已经发现，吸附质的基组要大，而且电子相关对化学吸附能有很大影响。电子间的相关效应，即所谓相关能，是指严格的非相对论能量与 Hartree-Fock 能量之差。Siegbahn 和 Wahlgren 用原子实极化势模拟产生于 d 壳层的相关效应，即假定原子实与价电子能合理地分离，原子实的电子可描述为极化率等于 α 的极化电荷分布，故经典的相互作用能为 $-\frac{1}{2}\alpha f^2$ (f 是周围电荷产生的场)，然后将 $-\frac{1}{2}\alpha f^2$ 算符引入量子化学计算。此外，即使对于化学吸附的定性计算，吸附质上和吸附质-金属键中的电子相关有时也是需要考虑的。

(2) 表面化学键能的组成分析

为详细了解表面化学键能的组成情况，选定倒置四方锥排列的 Cu_5 和 Ni_5 作为模型簇，吸附质（如氧）吸附在其四次穴位中心上。采用 SCF 方法，分别用冻结 d 轨道和弛豫 d 轨道进行计算。

d 轨道弛豫能可定义为 d 轨道冻结在其原子形状时与在分子环境中完全弛豫时 SCF 计算水平上的能量差值。在 Ni_5O 和 Cu_5O 的情况下， d -壳层弛豫对化学吸附能的贡献分别为 44 和 17 kcal/mol，而用 SCF 计算的 Ni_5O 的总氧结合能仅为 42 kcal/mol，意味着该体系中氧的吸附能定性上全部来自 $3d$ 轨道的弛豫作用。

为什么 d 轨道弛豫对氧吸附能的影响如此之大？一种解释是，体系力图使吸附质与 d 轨道间的排斥最小，通过 d 轨道的极化或杂化而离开吸附质，这与络合物中已知 Ni 比 Cu 的 sd 杂化倾向大的事实是一致的。另一种解释是， d 轨道与吸附质发生了吸引性质的共价相互作用。但计算得到的氧轨道中， d 轨道系数小，而且采用收缩空间轨道变分 (constrained space orbital variation, CSOV) 分析方法研究 Cu_5O 的结果也表明， d 轨道对共价键的贡献仅约 2 kcal/mol，与总化学吸附能 (100~115 kcal/mol) 相比， d 轨道弛豫的贡献基本上可归因于极化作用。

价电子相关对化学吸附能也有很大影响。如以 M_5X ($\text{M}=\text{Cu}$ 或 Ni , X 为氢或氧) 为例，计算结果列于表 11。这里的价电子指簇中 s 电子和吸附质价电子。

表 11 氢和氧在 Cu_5 和 Ni_5 四次穴位中心化学吸附能 (D_e) 的价电子相关效应 (Δ) (单电子 ECP 计算结果)

体 系	$D_e(\text{kcal/mol})$		Δ (kcal/mol)
	SCF	CI	
Ni_5H	33.4	54.1	20.7
Ni_5O	42.9	105.2	62.3
Cu_5H	24.5	45.3	20.8
Cu_5O	27.6	89.0	61.4

由表可见, 氧吸附时相关效应很显著。如 Ni_5O , SCF 方法计算的化学吸附能为 43 kcal/mol, 而考虑了价电子相关后的结果是 105 kcal/mol, 相关能达 62 kcal/mol。前者 (105 kcal/mol) 与化学吸附能的实验值 (115~130 kcal/mol) 也相当接近。对有关波函数的分析表明, 氧与簇表面形成了两个吸附键, 从而导致了如此之大的价电子相关效应。

如所预期, 氢吸附的价相关效应比氧小得多, 但仍相当显著。从表 11 还可看出, 同一吸附质 (氢或氧) 在镍和铜上化学吸附的相关效应仅差约 1 kcal/mol, 表明两种体系 (如 Ni_5H 和 Cu_5H) 的成键情况相似。

另外, 对 Cu_5O 体系, $3d$ 电子相关对化学吸附能影响的从头计算结果是 13 kcal/mol。综上所述, 可以用表 12 描述 Cu_5O 中表面化学键能的分解情况。其中 ΔD_e 为特定电子效应的贡献, D_e 为所有效应的总和。

(3) 簇的收敛和键准备态

簇模型方法用于化学吸附能等的计算主要取决于: 1) 对选定模型体系充分精确的计算, 包括对上述几种效应的考虑; 2) 簇性质随簇大小变化的收敛情况, 而且计算的精度会对簇收敛的分析产生影响。与此有关、而且引起人们对簇模型疑虑的另一个问题是, 一个小簇怎么能作为一个实际上合理的模型?

表 13 和表 14 分别列出了 Ni (100) 面四次穴位中心和 Ni (111) 面三次穴位中心上原子氢的基态化学吸附能 (D_1) 和键准备态化学吸附能

(D_2)。其中, \bar{D} 为平均值, σ 是标准偏差。

表 12 Cu_5O 体系表面化学键的能量分解 (全电子计算)

电子效应	ΔD_e (增量) (kcal/mol)	D_e (加和) (kcal/mol)
SCF		
3d 冻结	7.6	7.6
3d 共价	1.6	9.2
3d 弛豫	17.8	27.0
Cl		
价电子相关	61.8	88.8
3d 相关	13.2	102.0
实验值	—	100~115

表 13 Ni (100) 面四次穴位中心上原子氢化学吸附能

金属簇	D_1 (kcal/mol)	D_2 (kcal/mol)
$\text{Ni}_5(4,1)$ ①	53.1	54.1
$\text{Ni}_{21}(12,9)$	43.0	61.1
$\text{Ni}_{21}(12,5,4)$	63.0	63.0
$\text{Ni}_{25}(12,9,4)$	58.9	58.9
$\text{Ni}_{29}(16,9,4)$	53.5	58.5
$\text{Ni}_{41}(16,9,16)$	61.1	63.3
$\text{Ni}_{50}(16,9,16,9)$	61.6	61.6
\bar{D}	56.3	60.3
σ	6.5	3.0
实验值	63	63

① 括号中数字依次为表层、次表层等层中原子数。

不同大小 Ni 簇的 (111) 面的 D_1 值变化很大, (100) 面的结果看起来好一些, 但也有相差 20kcal/mol 的情况。然而, 不同簇的 D_2 值却很稳定, 并与实验值相当接近。键准备态的含义是什么? 为什么由此计算的化学吸附能可以较好解决簇的振荡问题呢?

与铍原子 ($2s^2$) 相比, 硼原子 ($2s^2 2p^1$) 的 $2p$ 轨道能与氢的 $1s$ 轨

道重迭形成填有 2 个电子的(共价)成键轨道。BeH 的分子轨道上比 BH 多余的一个电子填充反键轨道,从而削弱了 Be—H 键。为使成键情况与 B 相似,Be 必须被激发到 $2s^1 2p^1$ 态,激发能为 2.7 eV。金属簇中也有类似的情形。某些簇的基态是硼型组态,具有指向氢的单电子填占轨道;而另一些簇则为铍型组态,为与氢成键,簇必须被激发到高能态(即键准备态)以形成较弱的吸附键。表 13 和表 14 中的 D_2 就是按键准备态计算的。这说明,吸附键的形成要求簇与吸附质在电子填占和对称性方面具有能相匹配的前沿轨道,即要求有关轨道定域化;而且这定域化至少可以解决某些体系化学吸附能随簇大小的振荡问题。

表 14 Ni (111) 面三次穴位中心上原子氢化学吸附能

金属簇	D_1 (kcal/mol)	D_2 (kcal/mol)
Ni ₄ (3,1)	55.9	55.9
Ni ₁₀ (3,7)	39.4	69.5
Ni ₁₇ (3,7,7)	63.0	63.0
Ni ₂₀ (3,7,7,3)	56.1	56.1
Ni ₁₃ (12,1)	63.7	63.7
Ni ₁₉ (12,7)	27.5	65.7
Ni ₂₂ (12,7,3)	37.8	58.3
Ni ₂₅ (12,7,6)	42.4	61.7
Ni ₂₈ (12,7,6,3)	50.8	66.2
Ni ₄₀ (21,13,6)	46.5	57.2
\bar{D}	48.3	61.7
σ	11.1	4.5
实验值	63	63

其他因素(如 Fermi 能级)与簇振荡的关系如何呢?簇的 Fermi 能级一般可用电离势(IP)表示。Ni (100) 面的 Fermi 能级是 5.2 eV, Ni₁₃ 簇的 IP 为 4.8 eV, Ni₁₃ 和 Ni₁₃ 的 IP 分别则为 1.1 和 7.9 eV。当氢吸附于四次穴位时,中性簇的键准备化学吸附能为 57.4 kcal/mol;在 Ni₁₃ 和 Ni₁₃ 上的化学吸附能分别是 57.7 和 60.3 kcal/mol。这说明, Fermi 能级改变 6.8 eV, 化学吸附能仅有 2.6 kcal/mol (~0.1 eV) 的变化,可见,

化学吸附能对单电子能级（包括 Fermi 能级）的位置是不敏感的。由此可以推论，有关吸附键是共价键。离子性的吸附键也有可能形成，但强的离子性必然与上述化学吸附对簇电荷和能级位置很不敏感的结果相悖。

簇模型，特别是键准备态的簇模型能较好地处理 CH_x ($x=1\sim 3$) 和 F 的吸附，说明铁和钴（基态为 $d^n s^2$ ）的某些小簇吸附 H_2 的低活性等问题。但 CO 在 Cu 上的吸附是一个尚待解决的体系，其簇振荡不能通过键准备态获得解决，在某些基态簇上计算的化学吸附能大于实验值。可能的原因是计算的精度还不够高，且存在偶极和/或诱导偶极之间的静电作用。

(4) 原子、分子吸附和反应的量子化学簇模型研究举例

原子化学吸附的一般特点可以很好地由前述 BOC-MP 方法进行描述，比如该模型能够说明为什么原子吸附质的优先吸附是穴位，和计算有关步骤的活化能垒等。但这个模型是唯象的，而且象化学吸附热这样关键的参数必须从实验（包括一些不太确定的实验）获取。用本节介绍的模型计算方法有时可得到象实验一样精确的结果，并可作为 BOC 模型的输入数据；同时，理解化学吸附键本质和解释有关的谱学信息也需要量子化学计算。

鉴于原子（如 O）化学吸附已在上述与模型有关的部分进行了讨论，这里仅拟举例介绍分子（或分子碎片）吸附和反应的情况。

例 5 CH_x ($x=1\sim 3$) 的化学吸附

在 Ni (111) 表面，分别用二次离子质谱 (SLMS) 和分子束技术与高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 结合的方法，证实了甲烷化反应中 CH_x ($x=1\sim 3$) 的存在，且发现 CH_3 中有一异常低的 C—H 伸缩振动频率。本例将着重从多种计算方法与尽可能多的实验信息的结合上介绍关于化学吸附能、吸附中心和低 C—H 伸缩振动频率等研究情况。

通过对不同 Ni 簇的顶位与四次穴位中心上 CH_3 化学吸附能计算值的比较，以及这两种吸附模式的 C—H 伸缩振动频率位移与 LiCH_3 中很低的一个 C—H 伸缩振动频率位移的比较，可以认为穴位是优先吸附中心。这个低的振动频率的起因是表面电子向 C—H 键反键轨道

的转移。

表 15 列出了 CH_x ($x=1\sim 3$) 碎片在 Ni (111) 面吸附能的键准备态研究结果。可见这些结果与 BOC 模型的计算结果相当一致 (相差在 5 kcal/mol 以内)。但与嵌入法的计算结果相差较大。如在键准备态和 BOC 的 D_e 中再考虑到 H 吸附能和气相 C—H 键能, 则反应 $\text{CH}_x \rightarrow \text{CH}_{x-1} + \text{H}$ 将几乎是“热中性”的, 这与甲烷化反应的有关实验信息基本一致。 CH_3 、 CH_2 和 CH 键准备态与嵌入模型计算结果的差值分别是 8、21 和 48 kcal/mol。其根本原因是键准备的差异。如吸附质为 CH , 要求簇准备 3 个节点结构合适的单电子填充轨道; 对 CH_3 , 则只需 1 个这样的轨道。另外的原因是键准备态采用了大得多的基组和进行了较完全的相关处理。

表 15 CH_x ($x=1\sim 3$) 在 Ni (111) 面的键准备化学吸附能 D_e

吸附质	D_e (kcal/mol)		
	键准备态	嵌入模型	BOC 模型
CH	120	72	116
CH_2	88	67	83
CH_3	49	41	48

例 6 H_2 和 O_2 的化学吸附与解离

直到 80 年代中期, 在预吸附氢原子并形成 p (1×1) 单层结构的阶梯 Ni (100) 表面上才检测到化学吸附 H_2 物种 ($\nu_{\text{H-H}} = 3210 \text{ cm}^{-1}$, 气相 $\nu_{\text{H-H}}$ 为 4401 cm^{-1})。差不多同时, 过渡金属的分子氢络合物开始被发现, 且此后以很快的速度增加。

在没有氢原子预吸附的平坦 Ni (100) 表面上, 为什么不能观察到分子氢吸附态呢? 簇模型计算至少可提供一个定性的答案。选定 Ni_{13} (9, 4) 为簇模型, 吸附的 H_2 平躺在一个顶位原子上。该 Ni 原子采用全电子计算并计入相关效应。计算发现, 对吸附的 H_2 , 能量最小值为 11 kcal/mol, 而粗略计算的吸附氢原子的离解能垒为 9 kcal/mol 或更小一些 (如 5 kcal/mol)。即使扣去 H_2 在吸附时与顶位 Ni 原子碰撞的动能损失 (1.4 kcal/mol), 剩余动能 ($> 9 \text{ kcal/mol}$) 仍足以超过 5 kcal/mol

的离解能垒。

在结构明确的 Ni 单晶任何晶面上, 均未发现化学吸附的 O_2 。但在 Ag (110) 面, 观察到了 O_2 吸附态, 其吸附能仅为 10 kcal/mol, 而原子氧在同一晶面的化学吸附能则为 80 kcal/mol; 又原子氧在 Ni (100) 面的化学吸附能是 130 kcal/mol。由此推测, O_2 在 Ni (100) 面的吸附能可能为 15~20 kcal/mol。为使估计更为精确, 分别以 Ni_{13} (9, 4)、 Ni_{20} (6, 8, 6) 和 Ni_{25} (12, 9, 4) 为 O_2 顶位、桥式和四次穴位吸附的模型, 进行了包括键准备的原子簇计算。得出化学吸附能分别为 56 kcal/mol (顶位和桥式) 和 78 kcal/mol。如何解释这么大的吸附能呢? 通过对波函数的分析, 发现分子与过渡金属成键的 σ -给予和 π -反馈模式在这里不大适用, 而是与 H_2O 中成键情况相似, 形成了两个共价键。即, 当原子氧化学吸附时, 两个共价键形成了, 总吸附能为 130 kcal/mol, 因此每个共价键的吸附能估计为 65 kcal/mol。类似地, 对 Ag 则为 40 kcal/mol。考虑到气相双键 O_2 分子的离解能约为 110 kcal/mol, O—O 单键键能为 35 kcal/mol, O_2 化学吸附时断裂一个键需耗能 $110 - 35 = 75$ kcal/mol, 故 O_2 在 Ni (100) 面的化学吸附能估计为 $2 \times 65 - 75 = 55$ kcal/mol, 这与顶位和桥式吸附时的计算值颇为一致, 但与穴位计算值相距较远。为什么在单晶 Ni 表面未观测到分子氧吸附态呢? 与上述关于 H_2 化学吸附的情况类似, 因为顶位和桥式 O_2 吸附能虽高达 56 kcal/mol, 而其离解能垒仅约 8 kcal/mol, O_2 与表面碰撞后剩余的动能对于克服离解能垒无疑是充分的。

Siegbahn 和 Wahlgren 等进行了一些簇模型计算与谱学表征信息的比较, 用 Ni_{25} (12, 9, 4) 簇模拟 O_2 在 Pt (111) 和 Ag (110) 面上的化学吸附。计算很好地再现了 O_2 在 Pt (111) 和 Ag (110) 面吸附的 UV 谱的特点, 且对前者双氧指认为超氧及其键距优化为 0.132 nm 的定性结论与较晚发表的 NEXAFS 实验结果完全一致; 对后者的双氧归属为过氧, 其键距计算值为 0.143 nm 的结论也与该 NEXAFS 实验结果 (过氧物种, 键距等于 0.147 nm 很好地符合。

关于 H_2 的离解, 在 Ni 上基本上是无能垒的, 而在 Cu 上则有能垒, 这一差别在均相催化和多相催化体系中都存在。如以单个 Ni 或 Cu 原

子模拟均相催化剂, 则此差异不难理解。因为当 H—H 键断裂时, 必然要形成两个 M—H 键, 金属原子至少须有两个单电子填占的轨道。Ni 的价电子组态 ($3d^9 4s^1$) 满足这个要求, 对 NiH_2 的计算表明, H_2 的离解确实只有一个很小的能垒。Cu 的 d 轨道均已填满, 只有一个半满的 $4s$ 轨道, 因而相应计算的能垒高达 80 kcal/mol。与上述情况相关联, 以 Ni_{13} (9, 4) 模型 Ni (100) 面并在其顶位吸附解离氢, 象单个 Ni 原子一样, 计算的能垒亦很小, 而且顶位 Ni 原子的 d 轨道起了关键的作用。

对模拟 Ni 和 Cu 的 (100) 面的 Ni_{13} (9, 4) 和 Cu_{13} (9, 4) 顶位解离 H_2 的精确计算 (包括键准备) 表明: 与实验一致, H_2 在 Ni 上的解离近乎无能垒; 但在 Cu 上位垒仍很高 (40 kcal/mol), 而在 Cu (100) 面引用的实验值常常只有 4 kcal/mol。其原因很可能在于 H_2 的优先解离中心是在穴位而不是顶位。用来模拟这种中心的 Cu_{25} (12, 9, 4) 簇的计算结果明显改善了理论与实验的符合程度 (差值约为 8 kcal/mol)。

为模拟 O_2 的离解, 对 Ni_{25} (12, 9, 4) 簇三种中心的有关位能面进行了计算。最主要的结果是, 在顶位、桥式和穴位三种中心上的 O_2 离解均无能垒。与 H_2 不同, O_2 在金属上能相当容易地离解, 即使这些金属没有开壳 d 轨道或者完全没有 d 轨道。其原因可以从图 1. a 所示意的顶位离解加以说明。由于对称性不匹配, 顶位原子的 $4s$ 轨道不能参与键的断裂, $3d$ 轨道则可能有所贡献。但 $3d$ 轨道比 $4s$ 轨道小得多, 因而吸附质反键轨道与最近邻金属原子 $4s$ 轨道的重迭大于与顶位原子 $3d$ 轨道的重迭。对于 H_2 , 由于 H—H 键距太短, 其反键轨道不能与最近邻原子的 $4s$ 轨道有效重迭, 因而顶位原子的 $3d$ 轨道对 H—H 键断裂将起决定性的作用。

但是在桥式位 π 键离解的情况下, 吸附质反键 π^* 轨道能与桥位原子的 $3d$ 轨道重迭 (图 1. b), 而不是与其 $4s$ 轨道发生作用。

例 7 甲烷的解离

均相体系中, 甲烷 C—H 键在单个金属原子上 (有配体或无配体) 离解的计算表明, 对第一行过渡金属, 离解能垒约在 20~25 kcal/mol 之间, 意味着机理相同。如果均相与多相体系的作用本质相似, 在金

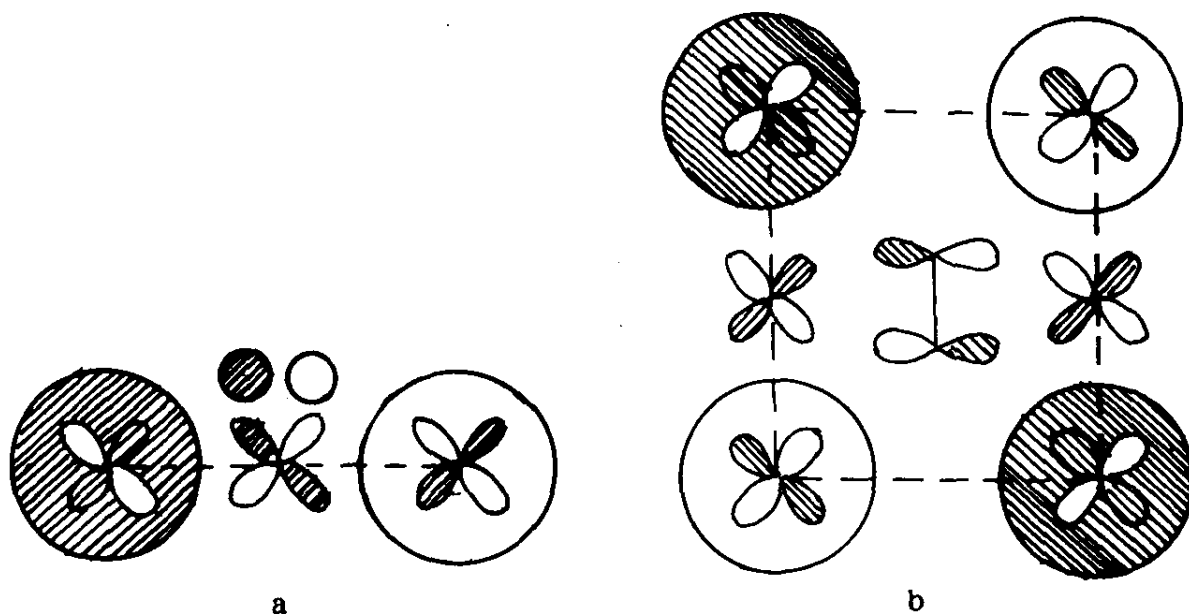


图1 键断裂轨道示意
a— σ -键顶位离解；b— π -键桥式离解

属表面上的 C—H 键断裂应发生在顶位中心上。甲烷在几何优化的 Ni_{13} 簇顶位上离解能垒的计算值为 16 kcal/mol (已校正了基组重迭误差)。在 Ni_{18} 和 Ni_{26} 上, 中等精度的计算值为 20 kcal/mol, 在考虑了有关几种因素后, 甲烷离解能垒预期值约为 15~17 kcal/mol。近期的实验值则为 12 kcal/mol。有趣的是, 甲烷在铜上离解吸附能垒的一些初步的测定值约达 50 kcal/mol。 Ni 和 Cu 上甲烷离解能垒相差如此之大, 说明离解是在顶位原子上进行的。一个出乎意外的计算结果是, 甲烷在晶阶弯曲 (kink) 处的离解不会降低其能垒, 这虽可以从单个 Ni 原子与 Ni_{13} 簇能垒计算结果的相似得到理解, 但与有关实验结果 (如甲烷在 Pt 上活化情形) 不符。

2. “簇-表面相似”的金属态簇模型

上节主要定性介绍了 Siegbahn 和 Wahlgrew 在应用和发展 ECP 模型方面的一些新近研究结果, 涉及到 d 轨道弛豫作用和相关能的重要性, 化学吸附能随簇大小的振荡及其校正方法等。需要强调的是, 键

准备簇的应用不仅使化学吸附能的计算值趋于稳定，而且与实验值也相当接近，清楚表明了表面化学键的定域化性质，这种定域化性质意味着化学吸附键强度的控制因素是吸附质轨道与定域的基质轨道间的有效重叠。这是化学工作者所易于接受的图象和概念。

正因为如此，在迄今为止的簇模型研究中的一种趋势是，采用最小簇模型“M-L”进行尽可能精确的分子轨道或价键轨道计算，然而这种模型过于分子化，完全没有考虑到簇原子的金属属性，无论计算如何精确，也必然存在缺乏正确物理内涵的定性误差（“先天性误差”）。另一种趋势是尽量使M-L簇金属化，最直接的做法是增加基质原子的数目，即M-L, M₂-L, …到M_n-L。当n趋于无限时，M_n趋于本体。然而簇模型的增大，势必要求计算机容量、计算机时和费用的增加，因此，至少在现阶段，人们不得不简化量子化学处理方法，降低计算等级，从而带来“后天性”的定量误差。怎样用既具有金属本体特性又尽可能小的簇来模拟金属表面，并进行精确的量子化学计算，显然是一个很有意义的探索方向。

基于这样的考虑，王南钦、徐昕等^[10]提出了金属态原子的概念，以使得可以在不忽视固体本底能带的前提下，分析吸附质与一小簇金属表面原子之间的相互作用，既赋予簇模型正确的定性基础，又便于进行定量计算。根据这一思路，并基于固体的自由电子理论，推导出了金属态原子的Slater基组 ξ_m 的计算公式。在具体计算中，当基组和几何参数确定后，体系多重度的选择参照了大块金属的金属组态，提出了“金属组态-原子组态混合”设想（用原子组态混合以接近金属组态）。利用这一套金属基组对CO吸附问题进行了研究。

(1) 理论方法

根据固体物理中的自由电子理论，金属中的原子（金属态原子）不仅受到自身核外电子的屏蔽，而且还受到来自其他原子自由电子的屏蔽。因此，金属态原子中核对核外电子的吸引位能，是考虑到自由电子影响后修正的孤立原子中相应的吸引位能：

$$\Phi(r) = \left(-\frac{Z^*}{r}\right) e^{-k_s r} \quad (30)$$

Z^* 为受自身电子屏蔽后的有效核电荷, k_s 的倒数 ($1/k_s$) 是自由电子的 Thomas-Fermi 屏蔽长度, 其值可由下式给定:

$$k_s^2 = 4(3/\pi)^{1/3} n_0^{1/3} / a_0 \quad (31)$$

式中, n_0 为自由电子浓度, a_0 是玻尔 (Bohr) 半径。显然, 对孤立 (原子态) 原子, 核对核外电子的吸引位能为:

$$\Phi_r = -\frac{Z^*}{r} \quad (32)$$

将式 (30) 代入 Poisson 方程, 可得屏蔽在有效核电荷 Z^* 周围的自由电子密度。

$$\Delta\rho_r = \frac{Z^* k_s^2}{4\pi r} e^{-k_s r} \quad (33)$$

积分式 (33), 可得在有效作用半径 r_e 范围内的屏蔽自由电子数:

$$\rho(r_e) = Z^* [1 - (1 + k_s r_e) e^{-k_s r_e}] \quad (34)$$

已知孤立原子中主量子数为 n 的 Slater 轨道指数 $\xi_a(n)$ 与有效核电荷 Z^* 及有效半径 r_e 之间有如下关系:

$$Z^* = n\xi_a(n) \quad (35)$$

$$r_e = n/\xi_a(n) \quad (36)$$

将式 (35)、式 (36) 代入 (34), 得到与 $\xi_a(n)$ 对应的屏蔽自由电子数:

$$\rho[\xi_a(n)] = n\xi_a(n) \left[1 - \left(1 + \frac{nk_s}{\xi_a(n)}\right) e^{-nk_s/\xi_a(n)}\right] \quad (37)$$

由于共有化自由电子屏蔽了部分有效核电荷对原子内层轨道上电子的作用, 使得金属态原子内层 Slater 指数较原子态原子小, 即

$$\xi_m(n) = \frac{Z^* - \rho[\xi_a(n)]}{n} \quad (38)$$

另一方面, 来自其他原子的自由电子与原子中参与到自由电子行

列的最外层电子是相互排斥的,使得金属态原子最外层的 Slater 指数变大:

$$\xi_m(n) = \frac{Z^* + \rho[\xi_a(n-1)]}{n} \quad (39)$$

由此可见,金属态原子的 Slater 基组 ξ_m 是在自由电子理论基础上对原子态原子 ξ_a 的修正;在 ξ_m 中,自由电子集合运动的影响是通过 Thomas-Fermi 屏蔽长度 $1/k_s$ 引入的。

(2) 计算结果举例

例 8 CO/Ni 吸附体系的从头计算^[10]

表 16 列出了 Ni 原子的原子态 ξ_a 和计算的金属态 ξ_m 。可见,内壳层的 ξ_m 与 ξ_a 差值小,外壳层差值明显较大 (>10%)。

表 16 Ni 原子的 ξ_a 和 ξ_m

轨道	ξ_a	ξ_m
1s	27.46	27.45
2sp	11.56	11.44
3sp	4.76	4.25
3d	4.16	3.61
4sp	1.43	1.84

孤立 Ni 原子的电子组态是 $3d^8 4s^2$; 由于 d -带与 s -带重迭,金属态 Ni 的平均组态为 $3d^{9.45} 4s^{0.55}$, 所以原子 Ni 的第一电离势为 7.6eV, 金属 Ni 的功函为 5.0eV。从表 17 所列的 UHF/STO-3G 计算结果可以看出,由 ξ_a 不能得出第一电离势的正确值,而从 ξ_m 计算的 HOMO 能级 (~ 5.0 eV) 与金属 Ni 的功函一致。另外,在金属态原子模型基础上,对 CO-Ni 体系中 CO 的 4σ , 1π 和 5σ 的 IP 计算值 (分别为 16.43, 13.35 和 12.33 eV) 与 Gustafson^[10, b] 的实验值 (分别为 16.6, 13.6 和 12.3 eV) 也很符合。

表 17 Ni 原子的 UHF/STO-3G 计算

No.	α		β	
	ξ_a	ξ_m	ξ_a	ξ_m
10	-0.2269	-0.5902	-0.2243	-0.4626
11	-0.1006	-0.5902	0.0470	-0.4626
12	-0.1006	-0.5392	0.0470	-0.4626
13	-0.0419	-0.5392	0.0470	-0.1771
14	-0.0419	-0.5392	0.1464 ^①	0.3279 ^①
15	-0.0419	-0.1879		
16	0.1419 ^①	0.3167 ^①		

① LUMO

例 9 CO/Cu 与 CO/Ni 吸附体系的比较

采用 ξ_m 对 CO—Cu 进行了从头计算，并与 CO—Ni 的有关结果作了比较。从表 18、表 19 可以看出：在 CO 与 Cu 之间是一种弱相互作用，CO $5\sigma \rightarrow \text{Cu}$ 的给予稍强于 CO $2\pi^* \leftarrow \text{Cu}$ 的反馈，CO 带少量正电荷，Cu 则微带负电荷。另一方面，CO 与 Ni 之间存在着较强的相互作用，CO $2\pi^* \leftarrow \text{Ni}$ 的反馈胜过 CO $5\sigma \rightarrow \text{Ni}$ 的给予，因而 Ni 带正电荷。这些结果与已知的实验结果一致，如吸附 CO 后 Cu 功函减小，吸附 CO 的 Ni 功函增大。而采用原子态 Cu (ξ_a)—CO 的计算结果显然与实验事实不符。

表 18 M—CO (M=Cu, Ni) UHF/STO-3G 计算的 Mulliken 集居

		总集居			重迭集居	
		M	C	O	M—C	C—O
Cu—CO	ξ_m	29.02	5.89	8.09	-0.15	0.53
	ξ_a	28.79	6.14	8.07	0.07	0.51
Ni—CO	ξ_m	27.52	6.31	8.17	0.21	0.46
	ξ_a	27.58	6.32	8.10	0.21	0.50

Mulliken 集居的大小是化学键强弱的一种量度。在 Cu—CO 体系中，C—O 的 Mulliken 键级较大，甚至略大于自由 CO 的 C—O Mulliken

重迭集居 (0.51), 表明 C—O 键至少未被削弱 (活化); 这与林建毅 (J. Y. Lin)^[11] 等的实验结果及蔡启瑞等^[12] 关于铜基催化剂吸附 CO 及其部分加氢中间态的作用本质的分析也是一致的; 而在 Ni—CO 中, C—O 键集居明显变小, C—O 键得到活化。这些结果可能有助于说明为什么 Cu 是 CO+H₂ 合成甲醇的主要催化剂组分, 而 Ni 则是 CO+H₂ 制取甲烷的催化剂。

表 19 M—CO (M=Cu, Ni) 中 CO σ/π 子空间的 Mulliken 集居

		σ	π	总和	q_σ	q_π	q_{Σ}
自由	CO	6	4	10	0	0	0
Cu—CO	ξ_m	5.93	4.05	9.98	+0.07	-0.05	+0.02
	ξ_a	5.80	4.41	10.21	+0.20	-0.41	-0.21
Ni—CO	ξ_m	5.68	4.80	10.48	+0.32	-0.80	-0.48
	ξ_a	5.76	4.67	10.43	+0.24	-0.67	-0.43

三、金属氧化物嵌入簇模型研究简述

对烃类在过渡金属氧化物上氧化的量子化学研究已有详尽的评述, 主要内容包括氧化物催化剂表面的性质, 烃分子、氧分子与表面的相互作用, 和烃分子与表面活性物种的反应等。与对金属表面的量子化学研究思路类似, 在选取一个簇作为表面模型的前提下, 如何反映簇外离子环境的影响是不容忽视的。以 NiO 为例, 处于该氧化物晶体场中的镍阳离子不同于单个镍离子, 更不同于金属表面原子, 而是处在马德隆 (Madelung) 势场中。所以, 在研究 O₂、CO 等小分子在 NiO 上的化学吸附时, 吕鑫等^[13] 借鉴并采用了嵌入簇模型方法, 他们选取具有 C_{4v} 对称性的 [NiO₅]⁸⁻ 簇模拟 NiO (100) 面, 并将 [NiO₅]⁸⁻ 簇嵌入在一个按晶格排列的点电荷簇中 (图 2), 据认为, 使用一个不大的点电荷簇 (point charge cluster, PCC), 即可在中心离子位产生一个较准确的 Madelung 势修正。Madelung 势可按式

$$V(r) = \sum_i \frac{q_i}{|r - r_i|} \quad (40)$$

计算。为保持整个体系的电中性, 吕鑫等将点电荷簇 (PCC) 的大小

($X \times Y \times Z$) 取为 $7 \times 7 \times 6$, 因而整个表面簇 (surface cluster, SC) 可表示为 $\text{PCC-}[\text{NiO}_5]^{8-}$ 。在计算时, 为了分析表面电场在双原子分子吸附过程中的作用, 他们还将表面簇中的实际离子也都用点电荷取代以模拟表面电场 (surface electric field, SEF), 并与 SC 的相应结果进行比较。

采用 DV- X_α 方法, 自由氧分子的总键级 (键重叠集居) 为 0.439, 而在 O_2/SC 体系中, 此值降至 0.377, 表明吸附氧分子的总键级降低幅度较大, 其中 π 键级降低达 69%; 从 σ/π 电子集居情况看, 与自由 O_2 分子相比, O_2/SC 体系中 O_2 的 σ 电子数略有减少 (5.909 比 6.0), π 电子数则明显增加 (6.327 比 6.0), 净结果为 $\text{O}_2^{-0.24}$; 同时, $\text{Ni}-\text{O}$ 键键级也较大 (0.252), 表明 O_2 分子与表面 Ni^{2+} 离子之间的相互作用较强, $\text{O}-\text{O}^*$ 键因获得电子而使 O_2 分子得到活化。

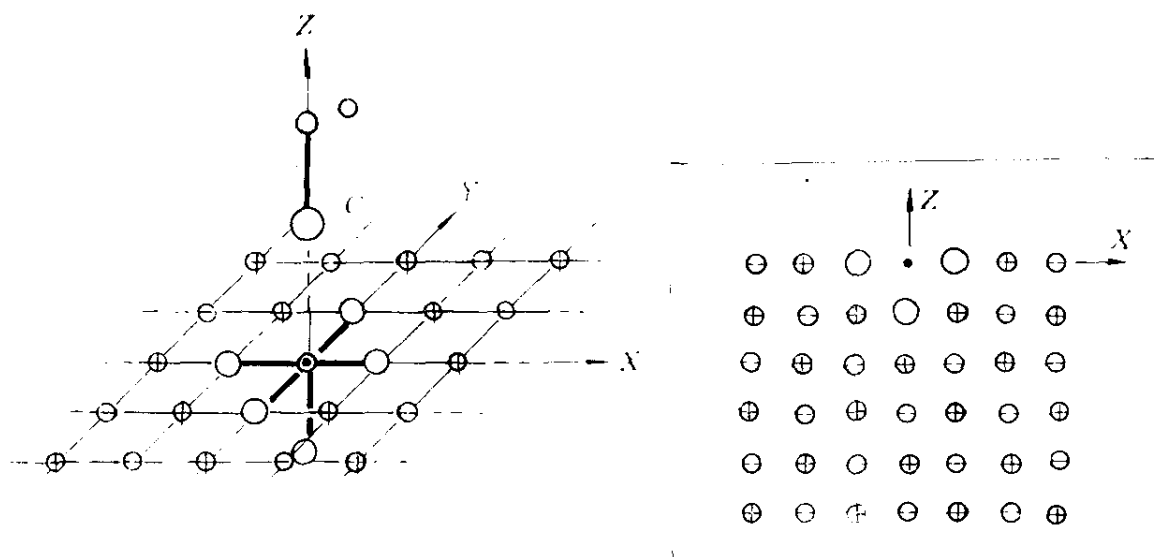


图2 CO/NiO 吸附体系的嵌入簇模型

Petterson 等^[14]采用嵌入簇模型 (含 Madelung 势修正) 对甲烷在 MgO (001) 表面脱氢生成甲基自由基的反应进行了 SCF, CAS (complete active space), SCF 和多参考组态相互作用等较高等级的深入计算, 结果表明, Li 或 Na 掺杂稳定了表面反应中心 O^- , 在这种中心上, 甲烷脱氢生成甲基和表面羟基的能垒仅为 4~6 kcal/mol。一般认为, 这一

基元步骤是反应的速率控制步骤,且报道的表观活化能多在 25 kcal/mol 左右,这可能意味着,过于活泼的 O^- 不是甲烷氧化偶联的活性氧物种。由此看来,应及时着手进行考虑了 Madelung 势修正、计算精度较高的双氧吸附态及其与甲烷反应能垒等量子化学研究工作。

参 考 文 献

- [1] E. Shustorovich, *Adv. Catal. Vol. 37*(1990)101.
- [2] J. B. Benziger, in "Metal-Surface Reaction Energetics; Theory and Application to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption, and Surface Diffusion" (E. Shustorovich, ed.), Chap. 2, VCH, New York, 1991.
- [3] a. A. T. Bell, *ibid*, Chap. 5.
b. E. Shustorovich, in "Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis" (F. Ruette, ed.), Chap. 8, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [4] E. Shustorovich and A. T. Bell, *Surf. Sci.* 253(1991), 386.
- [5] 汪海有、夏文生、刘金波、张鸿斌、蔡启瑞,厦门大学学报(自然科学版),33(1994)58.
- [6] E. Shustorovich and A. T. Bell, *Surf. Sci.* 248(1991), 359.
- [7] 胡云行等,待发表。
- [8] 夏文生,厦门大学理学博士论文(1993)。
- [9] E. M. Siegbahn and U. Wahlgren, 同文献 2, Chap. 1.
- [10] a. N. Wang, X. Xu and Q. Zhang, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 262(1992)105.
b. X. Xu, N. Wang and Q. Zhang, *Surf. Sci.* 274(1992)378.
c. X. Xu, N. Wang and Q. Zhang, *ibid*, 274(1992)386.
- [11] J. Y. Lin, Ph. D. Thesis, Stanford University, 1991.
- [12] H. B. Chen, K. R. Tsai, et al. , *proc. 9th ICC*(Calgary, 1988)2, 537.
- [13] 吕鑫等,待发表。
- [14] K. J. Borve and L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem.* 95(1991)7401.

2 甲烷氧化偶联的分子催化

刘玉达 张鸿斌 林国栋 蔡启瑞

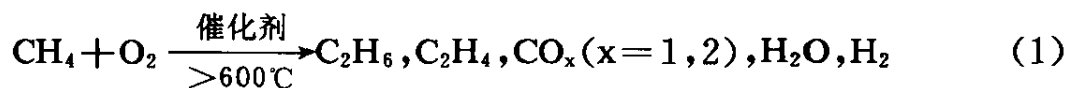
(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

一、催化剂活性相的结构与催化性能及助剂的作用本质	49
1. 催化剂活性相的选择	49
2. 碱金属与碱土金属组分的促进作用	53
二、催化剂表面氧物种及其反应性	56
1. 几种重要类型氧物种的非反应现场谱学表征	57
(1) Li^+/MgO 催化体系	57
(2) $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 催化体系	58
(3) La_2O_3 基和 $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 催化体系	58
2. 反应现场条件下催化剂表面氧物种的原位谱学表征	59
3. 几类主要表面氧物种的反应性	62
(1) O^- 物种的反应性	62
(2) O_2^- 物种的反应性	62
(3) O_2^- 物种的反应性	63
4. 催化剂表面氧物种的生成及其稳定性	63
5. 甲烷氧化偶联反应中的表面氧物种	65
三、催化剂表面组成及形貌结构对气相自由基反应的影响	68
1. 表面活性相(位)浓度的优化控制与表面深度氧化反应的抑制	68
2. 碱金属和/或碱土金属组分对气相含氧自由基的猝灭作用与气相氧化反应的抑制	70
四、甲烷氧化偶联催化剂的设计	71

1. 活性相的设计	73
2. I A 族或 II A 族金属组分的作用	74
参考文献	75

在固体催化剂上甲烷氧化偶联制 C₂ 烃是国际上近十年来在能源化工科技发展方面的热点课题。由于这一反应在利用世界丰富天然气资源生产乙烯或液体燃料方面的潜在重要性，也由于该过程涉及到烷烃家族第一个、也是最惰性的一个成员——甲烷的催化活化和选择转化，因而在理论上具有重要意义。自 1982 年美国联碳公司 G. E. Keller 和 M. M. Bhasin^[1]发现这一化学反应以来，短短数年间在世界范围引起了广泛的重视。大量的研究工作致力于高活性、高选择性催化剂的研制，以及 O₂ 的活化和 CH₄ 转化的机理研究，并取得一系列重要进展。新近发表的几篇综论^[2,3]提供了一个概观。

甲烷氧化偶联反应是一个高温 (>600℃)、强放热 (>70 kcal/mol 甲烷转化) 过程，其总反应式可表示为



迄今一般认为，甲烷氧化偶联反应按表面催化—气相自由基反应机理进行。在反应过程中，催化剂表面的活性氧物种夺去 CH₄ 的一个 H 原子生成 ·CH₃，接着 ·CH₃ 在气相中偶联生成 C₂H₆，后者进一步脱氢生成 C₂H₄；与此同时，部分 ·CH₃ 和 C₂ 烃被进一步氧化生成 CO_x (x=1, 2)。

文献上大量报道的甲烷氧化偶联催化剂主要有如下 3 种主要类型：1) 具有稳定价态阳离子的不可还原复合金属氧化物催化剂；2) 碱性氧化物负载的某些 IV A、V A 或 IIB 族金属的可还原氧化物催化剂（如 PbO_x、Bi₂O_x，或 CdO 等）；3) 碱金属氧化物（或磷酸盐，硫酸盐，氯化物分别）促进的过渡金属氧化物（如 MnO_x，TiO_x，MoO_x，和 NiO）催化剂。新近报道的金属离子调变的过渡金属含氧酸盐催化剂 Na-W-MnO/SiO₂^[4]，和阴离子 (F⁻) 调变的金属氧化物催化剂 ZrO₂（或 CeO₂，或 ThO₂）/LaF₃^[5]，是各具特色的两类新体系。上述各类催

化剂中，第 1 种类型研究得最为广泛、深入，是本文讨论的重点。

深度氧化产物 CO_x 难以避免的生成使 C_2 选择性的提高受到限制。在甲烷氧化偶联反应中， CO_x 的生成主要有下列途径：一是初级反应产物 $\cdot\text{CH}_3$ 与催化剂表面氧物种之间发生的二次反应，生成表面甲氧基 CH_3O ，后者很容易进一步氧化生成 CO_x ^[6]；二是在气相中，甲基自由基可以与一些含氧物种，如 O_2 ， $\cdot\text{OH}$ ，或 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 等，发生反应，生成甲氧基 CH_3O ，或甲过氧基 $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ ，而后进一步被氧化，生成 CO_x ^[7]；第三，反应产物乙烯、乙烷进一步在表面上以及在气相中的深度氧化也是 CO_x 的重要来源^[8~10]。因此，在追求高的 CH_4 转化率的同时，如何有效地减少 $\cdot\text{CH}_3$ 及 C_2 烃产物在气相中和表面上发生进一步氧化，抑制 CO_x 的生成，是获取高的 C_2 选择性的关键。

催化剂研制及相关机理问题的研究是甲烷氧化偶联研究的热点。本文拟从分子催化的角度对控制和影响甲烷氧化偶联反应过程的若干重要因素作一综合探讨。

一、催化剂活性相的结构与催化性能及助剂的作用本质

1. 催化剂活性相的选择

在甲烷氧化偶联反应中，氧分子 O_2 的活化是关键。在金属离子价态不变的复氧化物催化剂上，甲烷仅在与氧共进料时才能快速转化；烷烃单独进料无活性。催化剂活化氧分子并产生活性氧物种的能力与其活性相的结构密切相关。

一般地已接受的观点和事实是：具有缺陷结构是性能良好的甲烷氧化偶联催化剂的必备条件之一；催化剂活性相表面阴离子缺位为氧分子的吸附活化提供了活性位。如纯氧化钍 ThO_2 属氟化钙晶体结构类型（参见图 1a），其本征晶体不具有晶格氧缺位，因而显示出低的活化氧分子的能力和较差的甲烷氧化偶联催化性能（参见表 1）。当以 La^{3+} 或 Sm^{3+} 等三价阳离子对 ThO_2 进行掺杂后，由于生成含有氧阴离子缺位的缺陷氟化钙型（见图 1b）固体溶液，其活化分子氧的能力大为提高，相应地甲烷氧化偶联催化性能也随之有明显的改进（见表 1）。

具有缺陷氟化钙构型的活性相在甲烷氧化偶联反应中往往表现出较好的催化活性。 Sm_2O_3 有两种晶型：单斜的和缺陷氟化钙型的。

Ross^[11]和刘等的实验结果^[12]都证实, 缺陷氟化钙型的 Sm_2O_3 比单斜构型的 Sm_2O_3 具有高得多的活化分子氧的能力和甲烷氧化偶联催化活性。 Bi_2O_3 也有两种结构类型: 在低于 729°C 的温度下, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 具有单斜结构, 它在 729°C 转变为立方 δ 形式, 即含有氧阴离子缺位的缺陷氟化钙构型; 因而后者活化分子氧的能力及甲烷氧化偶联催化活性均明显高于前者^[12]。

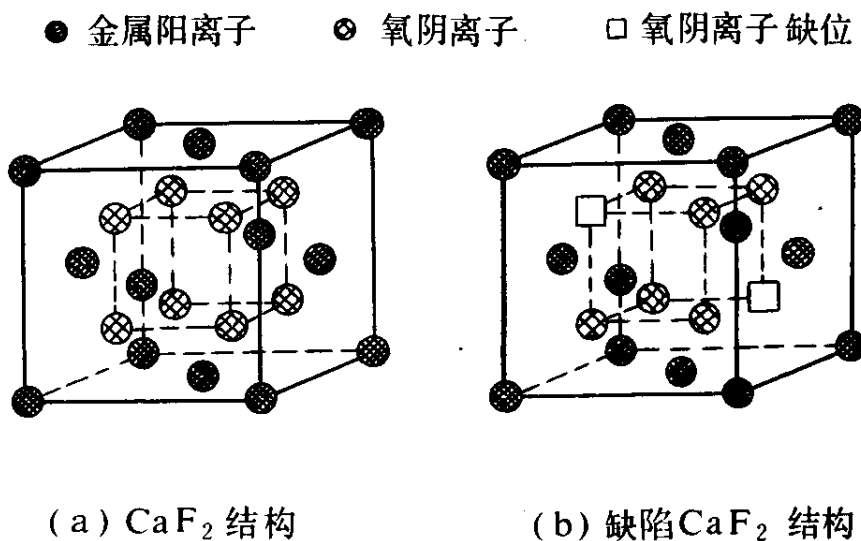


图 1 具有 CaF_2 构型 (a) 或缺陷 CaF_2 构型 (b) 的金属氧化物晶相结构示意图

表 1 几种催化剂活性相的甲烷氧化偶联催化活性^①

活性相 ^②	晶体结构类型	转化率, %		C_2 选择性, %
		CH_4	O_2	
La_2O_3	六方	26.4	99	47.9
Sm_2O_3	单斜	26.1	97	42.5
Sm_2O_3	立方(缺陷 CaF_2 结构)	27.0	97	52.4
ThO_2	立方(CaF_2 结构)	11.3	36	41.7
$\text{ThO}_2\text{-La}_2\text{O}_3(7:3)$	立方(缺陷 CaF_2 结构)	29.4	97	56.1
$\text{ThO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3(7:3)$	立方(缺陷 CaF_2 结构)	29.6	96	55.5

① 反应气 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 28.9/7.4/63.7\% \text{V}$; 反应温度 780°C , 空速 $\text{GHSV} = 6.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 。

② 活性相组成由括号中的阳离子摩尔比表示。

具有氧阴离子缺位的活性相可由离子半径与主体氧化物 (或复合

氧化物) 中的阳离子相近而价态较低的客体阳离子对主体氧化物 (或复合氧化物) 进行掺杂而生成。如 Li^+/MgO , Na^+/CaO , 属一价金属阳离子对二价金属氧化物的掺杂 [r_{Li^+} (0.68 Å) 与 $r_{\text{Mg}^{2+}}$ (0.66 Å) 相近, r_{Na^+} (0.97 Å) 与 $r_{\text{Ca}^{2+}}$ (0.99 Å) 相近]; $\text{Sr}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}^{3+}/\text{ThO}_2$ 是二、三价金属阳离子分别对三、四价金属氧化物的掺杂; $\text{SrTi}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系一价金属阳离子对复合氧化物 SrTiO_3 的掺杂, 等等。随着主体氧化物 (或复合氧化物) 中部分高价金属阳离子被低价客体金属阳离子所取代, 为保持整块晶体的电价平衡, 作为补偿必然在低价掺杂阳离子周围产生或增加相应数量的氧阴离子缺位。活性相表面的阴离子缺位则可作为氧分子吸附活化并转化为活性表面氧物种的活性位; 而体相中的阴离子缺位的存在则有利于提高活性相内正负电荷或氧阴离子的迁移速度, 从而有利于更快地向表面传递输送活化氧分子并生成活性表面氧物种所需的电子, 也有利于促进活性相表面在反应中产生的 OH 基团偶合生成 H_2O , 并再生出表面氧阴离子缺位 (活性位)。

在活性位上再生活性氧物种的频率高低是决定活性相的催化性能的另一重要因素。活性位上再生活性氧物种的频率同活性相的氧阴离子导电性似有密切的联系^[13]。在 Li^+/MgO 催化剂表面层, 存在着大量由于 Li^+ 在 MgO 中的掺杂溶解而产生的氧阴离子缺位。但由于主体氧化物 MgO 具有 NaCl 型立方结构, Li^+/MgO 晶格中 O^{2-} 离子迁移速度 (导电率) 较低, 因而其表面活性位上活性氧物种的再生频率也较低。虽然在 Li^+/MgO 上甲烷氧化偶联的 C_2 选择性较好, 但甲烷的转化率并不高。La 系氧化物具有开放型的层状结构或缺陷氟化钙型结构^[14,15]。如 La_2O_3 可看成是由 $(\text{LaO})_2^{2+}$ 层和 O^{2-} 层交替排列而成, 而 C 型的 Sm_2O_3 则具有缺陷氟化钙型结构。这类活性相对氧的化学吸附是极开放的, O_2 分子很容易在这类活性相表面的阴离子缺位上吸附活化并转化为能与甲烷发生氢消去反应的活性氧物种, 因而具有很高的甲烷氧化偶联催化活性 (其活性一般比主客掺杂的碱金属/碱土金属活性相高出几个数量级)。值得注意的是, 对甲烷氧化偶联反应显示出高活性的一些活性相, 例如 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$ 等, 都是具有高氧负离子电导率的固体电解质^[16]。

氧化钍 ThO_2 具有氟化钙型晶体结构 (参见图 1a)。在这种结构中, Th^{4+} 按面心立方排列, O^{2-} 则占据由 Th^{4+} 构成的全部四面体空隙, 而由 Th^{4+} 构成的八面体空隙则全部留空。一些阳离子半径与 Th^{4+} 相近的低价金属氧化物, 如 La_2O_3 , Sm_2O_3 , SrO 等, 可以和 ThO_2 作用生成固溶体。在这种固溶体中, 低价金属阳离子取代了部分 Th^{4+} 的位置, 相应地在低价金属阳离子周围则生成一定数量的氧阴离子缺位, 成为具有缺陷氟化钙型结构的固溶体 (图 1b)。已知 ThO_2 与许多三价的 III B 族金属氧化物形成的固体溶液, 其浓度变化范围较宽, 对碱土金属氧化物也有相当的溶解度^[17]。在制备这类活性相时, 可以通过对掺杂离子的价态和数量作选择调变以控制活性相中氧离子缺位的数量等性质, 最终达到对活性相催化性能的选择控制。对于 $[\text{xM}^{n+} \text{O}_{n/2}^{2-} - (1-x) \text{ThO}_2]$ 活性相 (其中 $n \leq 4$, $x < 1$), 其氧离子缺位浓度 [即氧离子缺位数目 / (氧离子缺位数目 + 氧离子数目)] 可由下式估算:

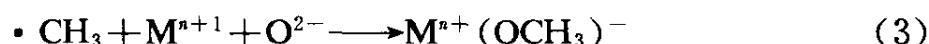
$$V\% = \frac{2 - [x \cdot \frac{n}{2} + 2(1-x)]}{2} \times 100\% = \frac{x(2 - 0.5n)}{2} \times 100\% \quad (2)$$

活性相中氧缺位浓度可在 $0 \sim \frac{x'(2 - 0.5n)}{2} \times 100\%$ 之间调变, 其中 x' 为 $\text{M}^{n+} \text{O}_{n/2}^{2-}$ 在 ThO_2 中的摩尔溶解度。本实验室和文献上报道的结果一再证实, 掺杂以 La^{3+} (或 Sm^{3+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} 等) 的 ThO_2 , 因其形成缺陷氟化钙型结构, 其表面及体相含有相当大量的氧离子缺位, 体相的离子电导大为增加, 其活化氧分子及再生活性氧物种的能力均大为提高; 与其它结构类型相比, 这类有着缺陷氟化钙构型的活性相具有更好的甲烷氧化偶联催化活性和 C_2 选择性。

在选择活性相时, 须将是否兼具强的活化分子氧和再生活性氧物种的能力作为重要标准。因为它不仅与催化剂的活性也与 C_2 选择性密切相关。当所用催化剂对氧分子的活化和活性氧物种的再生能力都很强时, 反应将快速进行, 氧的消耗快; 与活性不够高的催化活性相相比, 沿催化剂内孔深度及沿反应气流通过催化剂床层距离气相氧的浓度梯度则较大, 反应气流中氧的浓度迅速下降, $\cdot \text{CH}_3$ 和 C_2H_6 、 C_2H_4 被

深度氧化为 CO_x 的机会将大为减少；还由于 C_2 烃的生成对 $\cdot\text{CH}_3$ 是二级反应，而非选择性氧化对 $\cdot\text{CH}_3$ 是一级的，高的反应活性将有利于在催化剂床层上部保持高的 $\cdot\text{CH}_3$ 浓度，于是有利于 C_2 烃产物的生成。

对于那些阳离子价态可变的氧化物，如 Mn_2O_3 ， NiO ， CeO_2 等，当它们被单独作为甲烷氧化偶联催化剂时，虽然这些组分都有较强的活化氧分子的能力，但它们生成 C_2 烃的活性却很低。这可能是由于反应的中间体及产物分子很容易与这些价态可变的氧化物进一步发生反应，生成表面烷氧基^[4,5]：



后者很容易进一步转化为 CO_x ，从而抑制了目标产物的生成。利用碱金属或碱土金属组分对这类氧化物进行修饰，可大大抑制这种反应的发生，从而有利于提高催化剂的催化效率。

综上所述，活性相的甲烷氧化偶联催化性能主要由下列因素决定：

1) 氧阴离子缺位为 O_2 的吸附活化提供活性位；2) 活性氧物种的再生频率似乎主要地受控于活性相的氧离子导电性；3) 构成活性相金属阳离子的价态稳定性；4) 构成活性相的组分在反应条件下形成相应表面碳酸盐或氢氧化物的倾向性应当小，以避免活性位为反应副产物 CO_2 和 H_2O 所毒化。以上诸点应作为选择活性相的主要依据。

2. 碱金属与碱土金属组分的促进作用

已知碱金属和碱土金属组分在甲烷氧化偶联催化剂中起着重要作用。许多催化剂体系的研究结果表明，在催化剂中添加碱金属或/和碱土金属阳离子可明显地提高其 C_2 选择性。

La_2O_3 是活泼的甲烷氧化偶联催化剂。当以碱金属或碱土金属组分掺杂修饰之后，其催化剂的性能则大为改进。表 2 示出有关碱金属硫酸盐和碱土金属氧化物（碳酸盐）对 La_2O_3 催化剂促进效应的考察结果^[18]（选择碱金属硫酸盐作为助催化剂是考虑到其高的熔点及热稳定性，便于促进效应大小的相互比较）。这些结果表明，两系列助剂之促进效应均随促进剂阳离子半径（及其极化率）的增大而增大，即 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ ； $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ 。

上文已述及，在甲烷氧化偶联反应中，氧分子的活化和表面活性

表 2 碱金属和碱土金属组分对 La_2O_3 活性相的促进作用^①

催化剂 ^②	空速 GHSV h^{-1}	转化率, %		选择性, %		
		CH_4	O_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2
$\text{Li}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ ^③	1.5×10^4	29	86	30	31	61
$\text{Na}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ ^③	1.5×10^4	28	83	29	33	62
$\text{K}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ ^③	1.5×10^4	29	80	30	35	65
$\text{Rb}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ ^③	1.5×10^4	30	89	33	35	68
$\text{Cs}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ ^③	1.5×10^4	29	80	34	36	70
La_2O_3	3.0×10^4	28.1	99.0	24.6	25.3	49.9
$\text{Mg}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.0×10^4	28.6	97.8	26.2	25.6	51.8
$\text{Ca}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.0×10^4	27.9	98.0	27.1	25.6	52.7
$\text{Sr}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.0×10^4	28.0	98.1	30.4	24.8	55.2
$\text{Ba}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.0×10^4	28.9	98.1	32.6	26.5	59.1

① 反应气 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 24.6/5.6/69.8\% \text{V}$, 反应温度 700°C , 催化剂用量 0.2ml 。

② 催化剂中碱金属或碱土金属离子的含量为 $5 \text{mol}\%$ 。

③ 反应进行 $30 \sim 60 \text{min}$, 产物分析达到碳平衡后的催化活性。

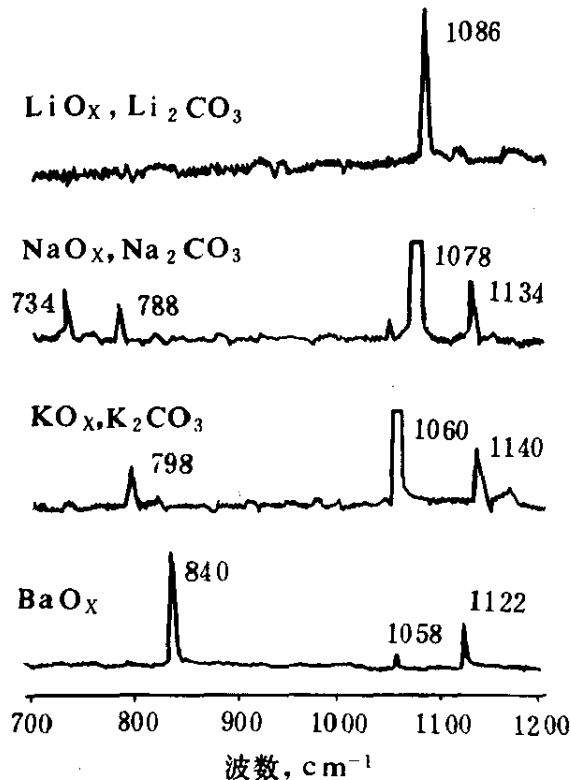


图 2 Li, Na, K 和 Ba 的氧化物的 Raman 光谱

氧物种的产生(再生)是关系到甲烷转化活性和 C_2 烃选择性的关键问题。为较深入地了解碱金属和碱土金属组分促进作用的本质,研究碱金属或碱土金属阳离子与表面氧物种的相互作用及其对 O_2 分子的活化和转化的影响则显得十分必要。已知碱金属或碱土金属能与 O_2 反应生成一系列氧的化合物,如氧化物,过氧化物,超氧化物或臭氧化物等,作者对 Li, Na, K, Ba 等金属与氧的化合物作了 Raman 光谱表征,图 2 示出实验观测得到的上述四种金属与氧的化合物的 Raman

光谱。在每条谱线中, $1058\sim 1086\text{cm}^{-1}$ 区的 Raman 峰显然系归属于表面 CO_3^{2-} 物种; $734\sim 840\text{cm}^{-1}$ 区的 Raman 峰可归属于过氧物种 O_2^{2-} 的 O-O 伸缩振动; $1122\sim 1140\text{cm}^{-1}$ 区的 Raman 峰可以指认为超氧物种 O_2^- 的 O-O 伸缩振动。分析比较这些 Raman 光谱可以看出, 在 Li 的氧化合物表面, 既没有检测到过氧物种也没检测到超氧物种; 而在 Na, K, Ba 的氧化合物上, 均检测到超氧和过氧两种氧物种的存在。

为获取同一种金属氧化合物上不同氧物种的相对浓度, 接着对上述四种金属氧化合物作程序升温分解 (TPD) 观测, 图 3 示出其实验结果。所观测的三种化合物均出现两个 TPD 峰, 表明各有两种不同类型的氧化合物被分解。根据图 2 所示 Raman 光谱观测结果并考虑到超氧和过氧两种化合物的热稳定性, 低温 TPD 峰可归属于超氧化物的分解峰, 而高温 TPD 峰则归属于过氧化物的分解峰。从这些超氧化物和过氧化物分解峰所对应分解温度可以推断, 这三种超氧化物热稳定性顺序为 $\text{KO}_2 > \text{NaO}_2 > \text{Ba}(\text{O}_2)_2$ 。通过计算每一条 TPD 谱中两个分解峰的面积, 每一种化合物中超氧物种和过氧物种的摩尔比 ($\text{O}_2^- / \text{O}_2^{2-}$) 能估算出来: 在 BaO_x 中, $\text{O}_2^- / \text{O}_2^{2-} = 16/84$; 在 NaO_x 中, $\text{O}_2^- / \text{O}_2^{2-} = 37/63$; 而在 KO_x 中, $\text{O}_2^- / \text{O}_2^{2-} = 90/10$ 。

新近, 又进行了有关 Na_2O 和 K_2O 上双氧物种及其与 CH_4 和 $\cdot\text{CH}_3$ 相互作用的 EHMO 研究^[19], 对上述 Raman 光谱和程序升温分解谱的观测结果作了合理的解释。理论计算结果同时表明, 在 Na_2O 和 K_2O 表面均可以生成带不同负电荷的双氧吸附物种 O_2^{n-} (a) ($0 \leq n \leq 2$); 其所

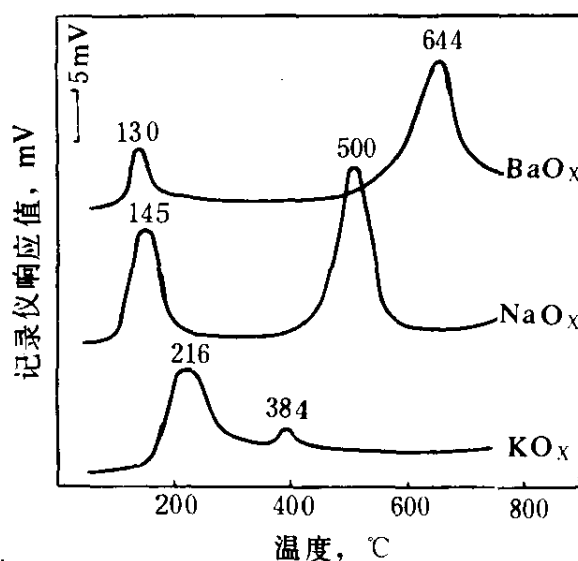


图 3 Na, K 和 Ba 的氧化合物的程序升温分解 (TPD) 谱

带电荷较少时在能量上较有利；与 Na_2O 相比， K_2O 表面更有利于弱活化的 O_2^- (a) 物种的形成。

由此可见，在上述碱金属 Li, Na, K 的氧化合物中，主要的组成物种分别是 $(\text{Li}^+)_2\text{O}^{2-}$ ， $(\text{Na}^+)_2(\text{O}_2)^{2-}$ 和 $\text{K}^+(\text{O}_2)^-$ ；这意味着，相应的这些碱金属阳离子对超氧物种 O_2^- 稳定化的倾向性顺序为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。于是，这就从实验结果再次证实了如下事实：在碱金属族和碱土金属族两个阳离子系列中，它们稳定超氧物种的倾向随这些金属阳离子半径的增大而增大，即 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ； $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。这一大小排列顺序与它们在甲烷氧化偶联催化剂中的促进作用的大小顺序完全一致，因而相当有说服力地表明，这些金属阳离子对弱活化的表面活性氧物种的稳定化倾向与其对 C_2 选择性的促进效应之间存在着相关性。这一方面暗示这种促进作用是通过它们对破坏性氧化倾向小的弱活化表面活性氧物种的稳定化（即延长其半衰期），以增加这类物种与甲烷直接发生反应的机会而得以实现的，另一方面也为这类破坏性氧化倾向小的表面活性氧物种（是 O_2^- ，而不是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ！）是参与甲烷的活化和氢选择消去，在甲烷氧化偶联反应中起主要作用的氧物种提供重要实验证据。

已知碱金属和碱土金属组分还可能对一些气相含氧自由基（如 $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ）和 H_2O_2 产生猝灭、分解作用，这就有利于减少 $\cdot\text{CH}_3$ 和 C_2 烃分子在气相中被深度氧化的机会，抑制 CO_x 的生成，从而促进 C_2 选择性的提高。有关这一效应本文第三部分将作进一步讨论。

二、催化剂表面氧物种及其反应性

在甲烷氧化偶联反应中，催化剂表面是什么类型的氧物种参与甲烷氧助活化是实现甲烷临氧选择性催化转化的关键，也是反应机理研究中争论的热点。甲烷氧化偶联反应可按两种方式进行：烷氧共进料方式（即甲烷与氧气混合共同通过催化剂进行反应）与烷氧间歇分段进料方式（即甲烷和氧气间歇分段通过阳离子价态可变的金属氧化物催化剂进行反应）。在研究得最为广泛的烷氧共进料催化剂上，有几种类型的氧物种，诸如 O^- ， $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，和 O_2^- 等，被认为可能参与甲烷的氧助活化和反应过程。而在那些烷氧间歇分段进料催化剂上，则普遍认为

金属氧化物催化剂上的晶格氧离子 O^{2-} 是参与甲烷活化和反应的氧物种。

下面概述国内外学者在甲烷氧化偶联催化剂上有关氧物种问题研究取得的一些重要进展；进而对催化剂表面氧物种的形成及其稳定性、反应性以及它们在甲烷氧化偶联反应中可能表现的行为特征作较为深入的讨论。

1. 几种重要类型氧物种的非反应现场谱学表征

(1) Li^+/MgO 催化体系 自 1985 年发现锂掺杂的氧化镁催化剂 Li^+/MgO 对甲烷氧化偶联反应具有好的催化效果以来^[20]，已成为研究得较为深入的催化剂体系之一。在此之前，Abraham 等^[21]对掺杂碱金属离子的 MgO 和 CaO 等单晶的物理性质已进行过研究，他们采用将高温处理或 γ -射线照射后的试样快速投置于液氮中的骤冷技术，配合顺磁共振 (ESR) 检测手段，在这些样品上检测到 O^- 物种的存在。Lunsford 等则从研究甲烷氧化偶联反应的角度出发，用骤冷 ESR 技术对 Li^+/MgO 等催化剂体系作了考察^[22,23]。在 $-196^\circ C$ 下在经空气中 $500^\circ C$ 加热处理而后骤冷的 Li^+/MgO 上检测到可归属于 O^- 物种的 ESR 信号；同时还发现在 O_2 气氛中 $-80^\circ C$ 条件下，该信号的相对强度随样品保存时间的增长而减弱，但在 O_2+CH_4 混合气氛中 O^- 物种的消耗速度比在纯 O_2 中快。因此，该组作者推断在 $-80^\circ C$ 时 O^- 物种就能与 CH_4 发生反应。该研究组还采用 MIESR (matrix isolation electron spin resonance) 技术测量在 $500^\circ C$ 下将 CH_4+O_2 混合气通过 MgO 、 Li^+/MgO 等催化剂所生成的反应中间体甲基自由基 ($\cdot CH_3$) 的数量，发现 Li^+ 掺杂后的 MgO 较纯 MgO 显示出高得多的催化活性，且随着 Li^+ 掺杂量的改变，催化活性呈一定的变化规律。由考察 Li^+ 掺杂量对催化剂上 O^- 物种浓度的影响得知，随着 Li^+ 掺杂量的变化，催化剂上 O^- 物种的浓度也发生相应变化；分析催化剂上 O^- 物种相对浓度与催化剂活性之间的内在联系，发现二者之间存在相当好的顺变对应关系，即催化活性随催化剂上 O^- 物种浓度增大而相应提高。基于上述这些实验结果，Lunsford 等认为 O^- 物种是 Li^+/MgO 等催化剂上的活性氧物种。 O^- 物种经常在那些经高温处理的由阳离子半径相近的碱金属离子和碱土金属氧化物构

成的催化剂上被检测到。值得注意的是,在这类催化剂上除 O^- 物种之外,还同时检测到 O_2^- 和 O_3^- 等氧物种^[22]。

(2) Ba^{2+}/MgO 催化体系 Otsuka 和 Jinno 对 Sm_2O_3 催化的甲烷氧化偶联反应进行过反应动力学分析,认为催化剂表面活化 CH_4 脱去其一个 H 原子生成甲基自由基 ($\cdot CH_3$) 的氧物种是 O_2^{2-} 或 O_2^- 这类双氧物种^[23]。一些学者接着考察了 CH_4 与 BaO_2 , Na_2O_2 , SrO_2 等过氧化物的反应^[24],发现当温度高于 $400^\circ C$ 时,反应就能快速地进行并生成 C_2 烃产物。据此, Otsuka 等认为 O_2^{2-} 物种可能是参与 CH_4 活化脱氢的活性氧物种。在 $BaPbO_3$, $BaBiO_3$ 等催化剂上^[25],用 XPS 法均检测到 $O(1s)$ 结合能为 $530.1 eV$ 的 O_2^{2-} 物种的存在。这类双氧物种 O-O 间的距离为 $0.3nm$,大于常规过氧化物中 O_2^{2-} 的 O-O 距离 $0.15nm$;它被认为是通过金属阳离子而结合在一起的一对 O^- 物种。Yamashita 等^[26]对 Ba^{2+}/La_2O_3 催化剂作了考察,发现当 Ba^{2+} 掺杂量为 $15mol\%$ 时催化剂活性最高, XPS 分析表明催化剂表面有 O_2^{2-} 的存在,且当 Ba^{2+} 掺杂量为 $15mol\%$ 时 O_2^{2-} 物种在催化剂表面有最大的分散度,他们认为该催化剂活性高低与 O_2^{2-} 物种在催化剂表面的分散度大小密切相关。用 XPS 法对 Ba^{2+}/MgO 所作研究还表明^[27],甲烷氧化偶联反应活性高低与催化剂表面生成 O_2^{2-} 物种的能力直接相关。当 Ba^{2+} 掺杂量为 $2\sim 4mol\%$ 时,催化剂表面最容易生成 O_2^{2-} 物种,并显示出最高的催化活性;当 Ba^{2+} 掺杂量继续增加时,由于生成惰性相 $BaCO_3$,反应活性反而下降。

(3) La_2O_3 基和 $CaO-Y_2O_3$ 催化体系 在 La_2O_3 基催化剂上进行的研究表明,这类甲烷氧化偶联催化活性很高的催化剂上很容易生成超氧物种 O_2^- 。采用骤冷 ESR 技术对经 $650^\circ C$ 氧气氛预处理的 La_2O_3 样品进行表征^[28],发现在 La_2O_3 上出现很强的可归属于超氧物种 O_2^- 的 ESR 信号,而 O^- 或 O_3^- 物种的特征 ESR 信号则没有检测到。碱金属或碱土金属组分的掺杂能大大提高 La_2O_3 催化剂的催化性能,于是在这类催化剂上开展了一系列的表征工作。Dubois 等^[29]在 La_2O_3 , Sr^{2+}/La_2O_3 和 Ba^{2+}/La_2O_3 上进行 XPS 表征,检测到结合能为 $532.6\sim 533.2 eV$ 的 $O(1s)$ —XPS 峰,该峰被指认为 O_2^- 或 CO_3^{2-} 物种;还发现该物种的表面浓度随碱土金属组分掺杂量增大而增高。王吉祥等^[30]将经 $650^\circ C$ O_2

气氛中预处理的 $\text{Li}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ 试样骤冷到液氮温度后进行 ESR 测定, 检测到典型的 O_2^- 物种 ESR 信号。沈师孔等^[31]应用红外光谱法在 780°C 下在 $\text{MgO}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上检测到属于 O_2^- 物种的 IR 谱带, 并考察了 CH_4 , C_2H_4 , CO_2 和 CO 对试样上吸附的 O_2^- 物种的影响。Louis 等^[32]对 La_2O_3 上 O_2^- 物种的分布作了调查, 发现室温下 O_2 在 La_2O_3 上吸附生成的 O_2^- 物种全部位于表面, 而在 650°C 下 O_2 吸附生成的 O_2^- 物种则有 85% 位于表面, 15% 扩散入 La_2O_3 体相中; 他们还发现在较高温度和较低 O_2 分压条件下, O_2^- 物种不能稳定存在。刘玉达等^[18]首次应用激光 Raman 光谱技术于 $\text{Cs}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上氧物种的研究, 在经过活化的 $\text{Cs}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 同时检测到可归属于 O_2^- 物种的 1128cm^{-1} Raman 峰, 属于 O_2^{2-} 物种的 790cm^{-1} Raman 峰, 以及属于表面 CO_3^{2-} 物种的 Raman 特征峰; 而在失活的催化剂上则只检测到 CO_3^{2-} 物种的特征峰。在有关 $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 催化剂上氧物种的 ESR 研究方面, Osada 等^[33]设计了考察吸附 O_2^- 物种在反应条件下对 CH_4 是否有反应活性的实验方法, 在 750°C 下向装填有已吸附 O_2 并生成 O_2^- 物种的 $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 的样品管扩散入不同组成的 CH_4/O_2 混合气, 一定时间后将样品管连同试样迅速投置入液氮中令其骤冷, 然后观测样品上 O_2^- 物种 ESR 信号的变化。他们发现 CH_4 的扩散确实导致 O_2^- 信号消失, 并认为 O_2^- 是活化甲烷的活性氧物种。采用 Osada 建议的上述实验方法, 对 $\text{Th}-\text{La}-\text{O}_x$ ^[12]和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ^[34]催化剂上氧物种与 CH_4 的反应性所作的调查得到了相类似的结果。

2. 反应现场条件下催化剂表面氧物种的原位谱学表征

上一节概述了迄今在若干重要类型的甲烷氧化偶联催化剂上有关 O^- , O_2^{2-} 和 O_2^- 等氧物种表征研究方面的重要进展。值得指出的是, 上述这些表征工作都是在非反应现场条件下进行的; 一般地是将催化剂试样在反应温度预处理后冷却或骤冷至室温或更低温度下进行谱学实验观测。鉴于甲烷氧化偶联反应是在 600°C 以上的高温下进行, 因此, 对催化剂进行反应条件下的现场谱学观测无疑更为重要, 它可望为催化剂表面上实际发生的化学反应过程的了解提供更直接可靠、更有价值的信息。

Mestl 等^[35]运用激光 Raman 光谱法对 La_2O_3 , $\text{Na}^+/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Sr}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$ 作原位谱学观测, 首次在工作态的甲烷氧化偶联催化剂上检测到过氧物种 O_2^- 的存在。他们在 700°C 和 O_2 气氛下, 在 La_2O_3 上检测到波数为 863cm^{-1} 的 Raman 峰, 该峰被归属于表面 O_2^- 物种的 O-O 伸缩振动; 在同一温度下当向样品管导入 CH_4 后, 这一谱峰的相对强度逐渐减弱, 且峰位置红移至 813cm^{-1} , 最后该峰完全消失。接着将通过 La_2O_3 的气体由 CH_4 切换为 CH_4/O_2 混合气, 则在 863cm^{-1} 处属 O_2^- 物种的 Raman 峰重新出现。在掺杂以 Na^+ 或 Sr^{2+} 的 La_2O_3 催化剂上, 700°C 下也同样检测到 O_2^- 物种的存在。

Lunsford 等^[36]对 $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 催化剂进行现场 Raman 光谱观测, 首先证实在 700°C 和 O_2 气氛下, O_2^- 物种能存在于 $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 表面, 并用同位素 $^{18}\text{O}_2$ 加以验证; 他们还考察了分别在 CO_2 和 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下 $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 上 O_2^- 物种之相应谱峰相对强度的差别, 发现在甲烷氧化偶联反应温度下 CO_2 能与 O_2^- 物种发生快速反应, 而 H_2O 的存在加速了这一反应过程; 然而, 在工作态的 $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 上可检测到很强的属表面 CO_3^- 物种的 Raman 信号, 却没有检测到可归属于 O_2^- 物种的信号。Lunsford 等认为这可能是在该反应条件下 O_2^- 有很高的反应活性, 能与甲烷或反应产物 CO_2 迅速发生反应之故。

新近, 作者^[37]对 Th-La- O_x 甲烷氧化偶联催化剂在反应现场条件下作了原位 Raman 光谱表征, 在工作态催化剂上首次检测到超氧物种 O_2^- 的存在。图 4 示出在 CH_4/O_2 共进料、反应温度分别为 860°C , 800°C , 740°C 和 680°C 的反应条件下, 工作态 Th-La- O_x 甲烷氧化偶联催化剂上观测到的原位 Raman 光谱。清晰可辨的 Raman 峰主要出现在 1060cm^{-1} 和 1140cm^{-1} 处; 前者是表面 CO_3^- 物种的特征峰, 后者可归属于表面超氧物种 O_2^- 的 O-O 伸缩模。比较不同反应温度下 O_2^- 峰的相对强度可以发现, 随着反应温度的下降, 该峰强度相应有所增加。在 740°C 下, 将流经 Th-La- O_x 试样的 CH_4/O_2 混合气切换为纯 O_2 后, 原先观测到的 CO_3^- 特征峰 (1060cm^{-1}) 依然存在, 但属于表面双氧物种 (O_2 和 O_2^-) 的谱峰则没能检测到。在纯 La_2O_3 上, 分别在 CH_4/O_2 混合气和纯 O_2 气流中进行的现场 Raman 光谱观测, 得到了相似的结果。

这些结果值得注意：它似乎暗示烷氧混合气流中观测到表面 O_2^- 物种存在的稳态性质——只是在烷氧共进料（甲烷大大过剩）、反应达到稳态的条件下，表面有相当数量的阴离子缺位并有持续不断的电子供应来源时，表面 O_2^- 物种才可能达到一个足够高的稳态浓度并被观测到；而在纯 O_2 气氛中及反应温度下，催化剂表面更大程度上处于一种“静态”——因无 CH_4 临氧活化脱氢的协同作用，表面上无接续不断的电子供应来源， O_2 分子在表面吸附生成的上游表面双氧物种最终很可能进一步转化为较稳定的下游表面氧物种（如 O^- 等），这很可能是实验气流由 CH_4/O_2 混合气切换为纯 O_2 气氛后，导致表面双氧物种 Raman 信号消失的原因。

在工作态 $Th-La-O_x/BaCO_3$ 催化剂上对氧物种的原位 Raman 光谱观测表明^[38]，在烷氧共进料 $CH_4/O_2=4/1$ (V/V)， $GHSV=2.0 \times 10^4 h^{-1}$ ， $740^\circ C$ 的反应条件下，可观测到的 Raman 谱峰分别位于 1056 (S)， 1120 (mw)， 1148 (mw)， 812 (w) 和 820 (w) cm^{-1} 处。其中， $1056 cm^{-1}$ 的强带系产生自于表面 CO_3^{2-} 物种； $1120 cm^{-1}$ 和 $1148 cm^{-1}$ 两个峰很可

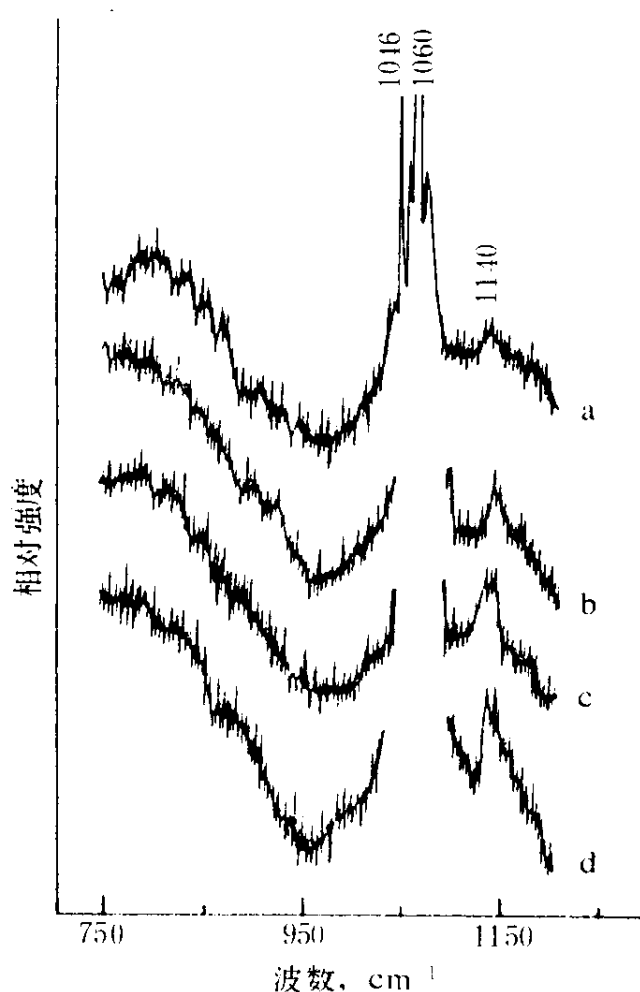


图4 甲烷氧化偶联反应现场条件下 $Th-La-O_x$ 催化剂表面氧物种的原位 Raman 光谱
反应气组成 $CH_4/O_2=4/1$ (体积比)，
反应气总流速 $150 ml/min$ ，反应温度分别为
(a) $860^\circ C$ ；(b) $800^\circ C$ ；(c) $740^\circ C$ 和 (d) $680^\circ C$

能属于两类不同表面活性位上的 O_2^- 物种的 O-O 伸缩振动模; 812cm^{-1} 和 820cm^{-1} 两个弱峰则很可能属于两类不同表面活性位上相应的两类 O_2^- 物种的 O-O 伸缩模。当温度降至 500°C 时, O_2^- 峰的强度明显增加, 同时在 940cm^{-1} 处出现一个新的弱峰, 这似乎暗示着在反应条件下催化剂表面还可能有比 O_2^- 物种更为活泼的前驱态氧物种存在。

3. 几类主要表面氧物种的反应性

(1) O^- 物种的反应性 Aika 和 Lunsford^[39,40] 对 MgO 上 O^- 物种与烷烃和烯烃的反应作了如下的考察: O^- 物种由 N_2O 与其表面含有氧负离子缺位的 MgO 反应生成, 其浓度系借助 ESR 法进行检测; 反应活性测定系通过向装有吸附 O^- 物种的 MgO 试样的反应系统注入少量反应组分进行循环, 分析 O^- 物种浓度变化以达到。结果表明, 在 -130 至 -150°C 的温度范围, CH_4 就能与 O^- 物种发生反应, 导致 O^- 物种的 ESR 信号消失。实验还发现, 在 25°C 时一系列低碳烷烃就能与 O^- 物种快速发生反应。 O^- 物种与烃分子反应是通过夺取烃分子的一个氢原子而进行的, 反应产物在较低温度下吸附于 MgO 样品表面, 在 300°C 时则从表面脱附出来。 CH_4 与 O^- 反应生成的产物主要是 C_2H_4 和 CO_2 , 其它烷烃则生成相对应的烯烃。采用上述同样的方法发现, 乙烯与 MgO 上的 O^- 物种在 -60°C 就能发生反应。利用红外光谱方法检测到 O^- 物种与 C_2H_4 反应首先生成表面乙酸根离子, 在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 下表面乙酸根离子分解生成表面 CO_3^{2-} 物种和 CH_4 。

(2) O_2^{2-} 物种的反应性 Otsuka 等^[24] 考察了 CH_4 与一些过氧化物上 O_2^{2-} 物种发生的反应。在 Na_2O_2 上, 在 300°C 以上温度下反应就开始发生, 可检测到的反应产物为 C_2H_6 ; 当反应温度达 400°C 时, CH_4 的转化率达到 62.4%; 可能由于 Na_2O_2 对 H_2O , CO 和 CO_2 的吸附作用, 在产物中没检测到这些组分。在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内, 有关纯 Na_2O_2 试样与表面含有 O_2^- 物种的 Na_2O_2 试样对 HC_4 反应活性的考察结果表明, CH_4 与纯 Na_2O_2 的反应速度大于与表面含有 O_2^- 物种的 Na_2O_2 的反应速度; 由此可以判定, 在这一温度区间 O_2^{2-} 物种比 O_2^- 物种有更高的对甲烷的反应活性; 考虑到在 Na_2O_2 中晶格对 O_2^{2-} 物种的稳定化作用, 可以推测, 吸附态的表面 O_2^{2-} 物种比 Na_2O_2 晶格格点上的 O_2^{2-} 物种可

能具有更高的反应活性。李灿等^[41]应用 FTIR 法考察了 CeO₂ 上 O₂²⁻ 物种同 C₂H₄ 的反应, 当向预吸附有 O₂²⁻ 物种的 CeO₂ 试样导入 C₂H₄ 并加热至 100℃ 时, 发现 CeO₂ 表面有甲酸根物种 HCOO⁻ 生成, 表明 O₂²⁻ 物种在这一温度下就能与 C₂H₄ 发生反应。

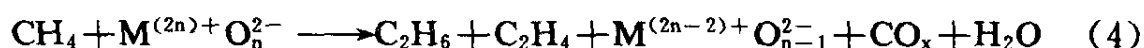
(3) O₂⁻ 物种的反应性 Iwamoto 和 Lunsford 研究了 MgO 上的 O₂⁻ 物种对烃类的反应性^[42]。该实验所需 O₂⁻ 物种由表面含有氧负离子缺位的 MgO 吸附 O₂ 生成, 其浓度由 ESR 检测。结果表明, 在真空和低于 175℃ 的温度下, O₂⁻ 物种能稳定地存在于 MgO 上; 而当有水蒸气存在, 温度为 150℃ 时, O₂⁻ 物种的浓度已大大降低。在 175℃ 下分别考察 CH₄ 和 C₂H₄ 与 MgO 上 O₂⁻ 物种的反应性发现, 在相同的时间内只有 1.8% 的 O₂⁻ 物种与 CH₄ 发生反应, 而对于 C₂H₄ 则有 33% 的 O₂⁻ 物种与之发生反应。通过 IR 观测还发现, O₂⁻ 与烃类的反应首先是通过夺取烃分子的一个氢原子而进行的。

尽管 O₂⁻ 物种在较低温度下对甲烷的反应活性较低^[24, 42], 然而随着反应温度的升高其反应活性也相应提高。利用类似 Osada 等所采用的“扩散—骤冷—ESR 检测”的实验方法, 业已证实在甲烷氧化偶联反应温度下, CH₄ 的导入能导致 CaO-Y₂O₃^[33], Th-La-O_x^[12] 和 La₂O₃/CaO^[34] 等体系上 O₂⁻ 物种的 ESR 信号消失。

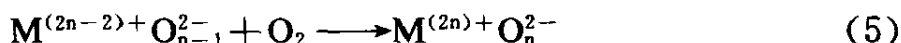
4. 催化剂表面氧物种的生成及其稳定性

甲烷氧化偶联反应中, 甲烷分子系通过催化剂表面上的活性氧物种夺去其一个氢原子生成甲基自由基 (·CH₃) 而活化并参与反应的, 因此在反应过程中维持催化剂表面一定浓度的活性氧物种是反应得以进行的关键。

在烷氧分段间歇进料的反应方式中, 阳离子价态可变的金属氧化物上的晶格 O²⁻ 物种参与了甲烷的活化过程。在甲烷进料阶段, 甲烷与催化剂发生如下反应:

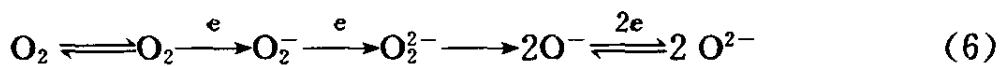


在这一反应阶段, 催化剂作为氧化剂被 CH₄ 还原, 同时生成 C₂ 烃产物。被还原的催化剂在氧气进料阶段被氧化:



为下一轮甲烷进料作准备。在烷氧间歇进料反应中，催化剂中阳离子价态可变的金属氧化物组分经历了被氧化和被还原的循环过程，这些组分起着“存取”氧物种“仓库”的作用。

在烷氧共进料的甲烷氧化偶联反应中，甲烷与氧气混合一起通过催化剂层，氧分子在催化剂表面吸附活化生成活性氧物种而后与甲烷发生反应。 O_2 的吸附并进而转变成各类活性氧物种是在催化剂表面的氧负离子缺位上进行的。吸附氧物种在催化剂表面的活化转化过程一般可表述如下：



吸附态的 O_2 分子从催化剂上获得一个电子生成超氧物种 O_2^- ， O_2^- 在反应温度下可直接参与活化甲烷的反应过程，或继续从催化剂上再获取一个电子生成过氧物种 O_2^{2-} ； O_2^{2-} 物种同样也可能直接与 CH_4 发生反应，或进一步解离为 2 个 O^- 物种；也就是说，对于 O_2^- 、 O_2^{2-} 和 O^- 等氧物种来说，在反应条件下都存在着直接与 CH_4 发生反应或从催化剂获取一个电子转变成下游氧物种的可能性。

依催化剂体系及反应条件之差异，式 (6) 中有关的某一特定转变步骤快慢可能有别，各类表面氧物种的相对浓度也不尽相同。据李灿等报道^[43]，在经过高温 O_2 氧化、真空处理而后在 298K 吸附 O_2 的 CeO_2 上，检测到可归属于超氧物种 O_2^- 波数为 2237cm^{-1} 和 1126cm^{-1} 的红外谱带；而在经过高温 H_2 还原、真空处理而后在 200K 吸附 O_2 的 CeO_2 上，则同时检测到归属于超氧物种 O_2^- 和过氧物种 O_2^{2-} （波数为 883cm^{-1} ）的红外谱带； CeO_2 上 O_2^- 物种的相对浓度随 H_2 预处理时间延续呈初始增大而后减小的变化规律；而 O_2^{2-} 物种则不出现在未经 H_2 预还原的 CeO_2 上，随着 H_2 预还原时间的增长， O_2^{2-} 物种的相对浓度呈增高之趋势。显然，经 H_2 还原预处理的 CeO_2 表面比经 O_2 氧化预处理的 CeO_2 表面有更多的表面氧缺位，而且更容易向吸附氧分子提供电子，更有利于 O_2^{2-} 物种的形成。

Bielanski 和 Haber^[44]从氧化物阳离子所产生的正电场对带负电的氧物种的稳定化作用的角度,分析各类氧物种在金属氧化物体相和表面上的稳定性。在体相中,带负电荷的氧物种由于受到其周围金属阳离子产生的强正电场的作用,以带较多负电荷的物种 O^{2-} 存在,能量上较有利;对于一些由阳离子半径较大的碱金属或碱土金属组成的氧化物,因其阳离子半径较大而所带正电荷又较少,相应所产生的正电场较弱,则倾向于使那些带负电荷较少的氧物种(如 O_2^- 或 O_2^{2-} 等)稳定化,因而有利于超氧化物和过氧化物的生成。在金属氧化物表面,由于与氧物种相邻的金属阳离子数目比在体相中有所减少,由其产生的正电场相对于体相有所减弱,在氧化物表面 O^{2-} 物种则较不稳定,而那些带负电荷较少的氧物种(O_2^- , O_2^{2-} 等)则可能成为在表面稳定性较高的物种。

5. 甲烷氧化偶联反应中的表面氧物种

上面几节分别概述了若干重要类型的甲烷氧化偶联催化剂上检测到的几类活性氧物种以及它们对烃分子的反应性,它们在催化剂表面的生成及其稳定性。迄今,有关甲烷氧化偶联反应中氧物种的问题已开展了许多研究工作,提出了许多见解,但在实际进行的表面反应过程中究竟是哪一类氧物种对甲烷活化和选择性转化起主要作用,目前还未获定论。

尽管在 MgO , Li^+/MgO , Li^+/ZnO 和 Na^+/CaO 等催化剂上检测到 O^- 物种的存在,而且在这些催化剂上在较低的反应温度下生成甲基自由基($\cdot CH_3$)的活性与催化剂上 O^- 物种的浓度之间有很好的对应关系,但最近一些研究结果却表明,在甲烷氧化偶联反应条件下, O^- 物种可能不是参与甲烷活化脱氢的主要活性氧物种。通过高分辨电子能量损失谱(HREELS)在 $727 \sim 1027^\circ C$ 对 Li^+/MgO 催化剂的研究发现^[45],在这一温度区间催化剂上 O^- 物种的浓度基本保持不变,而当温度从 $727^\circ C$ 提升到 $1027^\circ C$ 时, Li^+/MgO 催化甲烷氧化偶联反应乙烷的产率却提高了十倍。据此,Wu 等认为在反应中起关键作用的氧物种不是 O^- 。研究结果还表明,催化剂表面上低配位带电子的氧离子缺位是决定催化剂活性的主要因素,而 O_2 分子正是在这类缺位上吸附活化并

生成活性氧物种的。通过理论计算得到 O^- 物种夺去 CH_4 分子的一个 H 原子生成 $\cdot CH_3$ 的活化能大约为 $6kcal/mol^{[46,47]}$ ，这一数值与动力学实验测出的 $25kcal/mol^{[48]}$ 相差甚远。

看来， O_2^- 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 O^- 和 O^{2-} 是 O_2 分子在催化剂表面上吸附并从催化剂分步获得电子而活化直至解离这一串联表面过程中的上、中、下游氧物种；它们都可能直接参与 CH_4 的活化脱氢过程，但因其反应活性高低有别，所要求反应温度高低不同，反应产物的选择性也不尽相同。 O_2^- 物种反应活性较低，与 CH_4 反应的“起燃”温度较高 ($>650^\circ C$)； $O_2^{\cdot-}$ 和 O^- 物种要活泼得多，在 $300\sim 400^\circ C$ 则能以可观的速度与 CH_4 发生反应。因此，在较低温度（如 $300\sim 400^\circ C$ ）下， O_2^- 由于与 CH_4 的反应活性低而只能“等待”从表面再获得一个电子转变为 $O_2^{\cdot-}$ 或 $2O^-$ ，而后再直接与 CH_4 发生反应。然而在较高的反应温度（如 $650^\circ C$ 以上，即甲烷氧化偶联反应所需的温度）下，情形则有所不同：随着反应温度的升高，处于上游的 O_2^- 物种在表面上滞留“等待”从表面获取电子之前，有大量机会与从气相撞击到催化剂表面上来的 CH_4 分子发生反应，于是由 O_2^- 经由 $O_2^{\cdot-}$ 或 O^- 再与 CH_4 发生反应不再是唯一的反应途径，而且随着上游 O_2^- 物种同甲烷直接发生反应的加剧，经由下游的 $O_2^{\cdot-}$ 或 O^- 物种与 CH_4 发生反应对总反应的贡献必然降到次要地位。

除上所述，作者倾向于认为表面超氧物种 O_2^- 是在烧氧共进料的甲烷氧化偶联反应中负责甲烷氢消去的高选择性活性氧物种的观点，还可从以下实验事实获得支持：

(1) 已知反应速率对 p_{O_2} 是一级的，所以这种活性氧物种是双原子的；

(2) 已知 O^- 在常温就能作用于乙烯^[40]，所以 O^- 对 C_{2+} 选择性一定很差，而且是单原子物种，其表面浓度应与 $P_{O_2}^{1/2}$ 成正比关系，而不是与 p_{O_2} 成正比；

(3) $O_2^{\cdot-}$ 虽是双原子物种，但已知^[24] Na_2O_2 中的 $O_2^{\cdot-}$ 在 $350^\circ C$ 时就能与 HC_4 反应， C_{2+} 选择性仅 $\sim 50\%$ 左右；

(4) $HOO-H$ 键键能为 $87kcal/mol$ ，而 $HO-H$ 键键能 $\geq 110kcal/mol$ ，

所以 \underline{O}_2^- 对 CH_4 攫H (H- CH_3 键键能为 ~ 105 kcal/mol) 是断裂弱键生成强键的过程, 应表现出逆同位素效应, 而 \underline{O}_2^- 对 CH_4 攫H 是断裂强键生成弱键 (键能差 ≥ 18 kcal/mol), 应表现出正同位素效应; 实验事实是 $k_{CH_4}/k_{CD_4} \cong 1.3-1.7$, 是一级正同位素效应, 因此 \underline{O}_2^- 攫氢是甲烷氧化偶联反应的主要步骤, 而不是 $\underline{O}_2^- + H-CH_3 \longrightarrow H \underline{O}_2^- + \cdot CH_3$, 也不是 $O_2^{2-} + H-CH_3 \longrightarrow H \underline{O}_2^- + O_2^- + \cdot CH_3$;

(5) 已知原料气中添加少量 CO_2 , 有利于 C_{2+} 选择性的提高 (虽然甲烷氧化偶联活性略有降低); 通过实验可观察到 \underline{O}_2^{2-} 与 CO_2 作用能力大于 \underline{O}_2^- ^[12] (如图5所示), 因后者碱性较 \underline{O}_2^{2-} 弱, 由此可推断 \underline{O}_2^{2-} 是对获取高的 C_{2+} 选择性不利的活性氧物种;

(6) 如上文所述, 凡有利于形成超氧化物的碱金属或碱土金属离子都有利于提高 C_{2+} 选择性; 其助催效应大小顺序为: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$; $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$; K^+ ($r_+ = 0.135$ nm) $> Ba^{2+}$ ($r_+ = 0.135$ nm); 文献已知极化率大的 M^+ 或 M^{2+} 有利于超氧化物的形成, 这就有力地说明, \underline{O}_2^- 是有良好的 C_{2+}

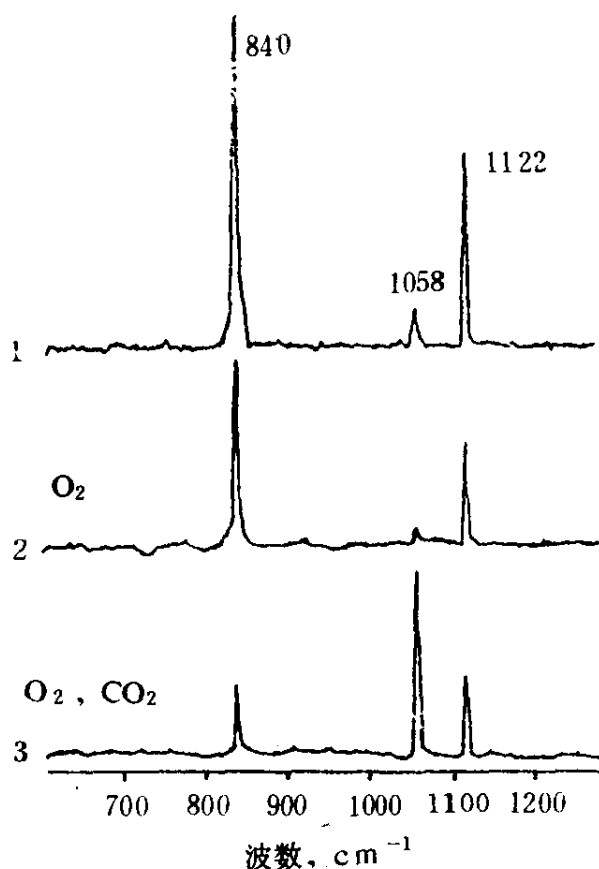


图5 过氧化钡样品的 Raman 光谱

- (1) 未经处理的样品;
- (2) 在 O_2 流动气氛下, 40min 内升温至 $700^\circ C$ 的样品;
- (3) 在 $O_2/CO_2=74/26\% V.$ 流动气氛下, 40min 内升温至 $700^\circ C$ 的样品

选择性的活性氧物种，而 $O_2^{\cdot-}$ 不是， O^- 更不是。

三、催化剂表面组成及形貌结构对气相自由基反应的影响

在甲烷氧化偶联反应中，催化剂表面不仅是表面反应赖以发生的“场所”，而且还对气相中进行的反应直接或间接地发生影响。Lunsford等^[6]曾指出，气相自由基 $\cdot CH_3$ 同催化剂表面进行二次反应是生成 CO_x 的主要途径之一。Agarwal等^[49,50]认为活性位的彼此隔离能抑制催化剂表面上反应中间物种的完全氧化。Roos等^[51]曾报道 C_2H_4 和 C_2H_6 在气相中被氧化的速度可因催化剂表面碱金属碳酸盐的存在而降低。作者的研究结果^[12]表明，催化剂活性相（位）的表面浓度并非愈高愈好，而是有一最佳值；某些碱金属和碱土金属的化合物能抑制乙烯的氧化；增大催化剂的孔度会有助于 C_2 选择性的提高。本节将围绕催化剂表面性质对气相自由基反应的影响，着重讨论催化剂表面活性位浓度的优化控制与表面深度氧化反应的抑制，以及碱金属和（或）碱土金属组分对气相含氧自由基的猝灭作用与气相氧化反应的抑制等两个问题。

1. 表面活性相（位）浓度的优化控制与表面深度氧化反应的抑制

La_2O_3 - $BaCO_3$ 体系作为一类相当有效的甲烷氧化偶联催化剂，文献上已有多组研究者作过报道^[3]。图6中示出的是作者得到的有关结果。对于甲烷的转化， La_2O_3 的活性是比较高的，而 $BaCO_3$ 却是相当惰性的。然而，随着其组成（两种阳离子原子比）的变化， C_2 烃收率呈“火山形”的变化趋势。对使用过的 La_2O_3 - $BaCO_3$ 催化剂作XRD分析揭示， $BaCO_3$ 相系与 La_2O_3 相（兼含少量的 $La(OH)_3$ 和 $La_2O_2CO_3$ 相）共存而无新相生成。XPS分析表明，尽管催化剂表面出现La的富集，但表面La/Ba原子比随体相La/Ba原子比变化呈对应的变化关系。电子显微镜-EDX技术拍摄的催化剂表面La、Ba元素分析的特征X-射线图象表明，La相被Ba相分隔开来并均匀分布在Ba相中。上述这些谱学观测结果表明，在 La_2O_3 - $BaCO_3$ 体系上，甲烷氧化偶联活性与La/(Ba+La)组成比呈“火山形”变化关系既非由于有某种新相生成，也非由于 La_2O_3 或 $BaCO_3$ 的晶体结构发生变化所致；然而，从不同相对含量的活性相 La_2O_3 在惰性相 $BaCO_3$ 中的分散效应的角度出发可对其作出合理

的解释。

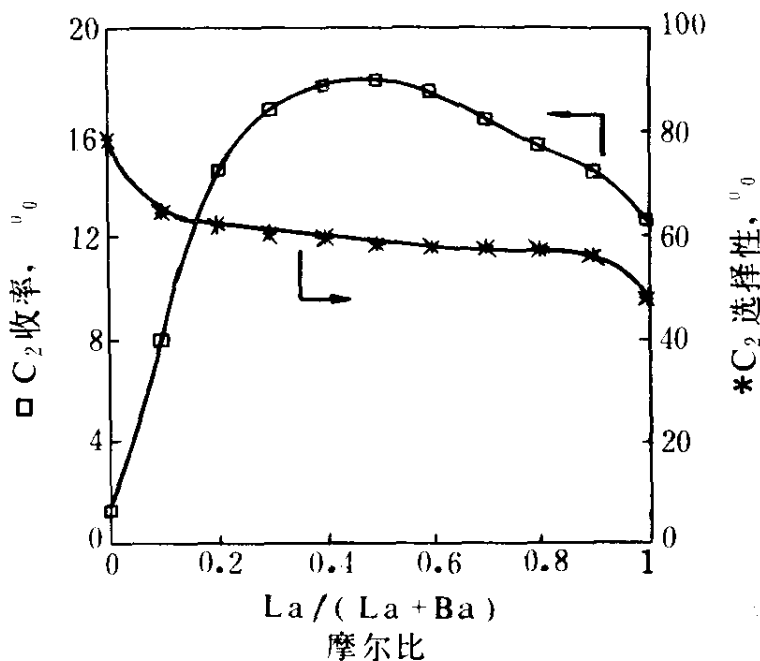


图6 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 的甲烷氧化偶联催化活性与其组成的关系
(反应温度 780°C , 反应气组成 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=28.9/7.4/63.7$ (体积比),
空速 $\text{GHSV}=6.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$)

上已述及, 气相中的 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基是甲烷氧化偶联反应的重要中间物种。据估计^[52], 一个 $\cdot\text{CH}_3$ 在与气相中另一个 $\cdot\text{CH}_3$ 偶联生成乙烷之前, 平均将与催化剂表面发生 $\sim 10^5$ 次碰撞。Lunsford 等^[6] 和 Labinger^[53] 曾报道甲基自由基 $\cdot\text{CH}_3$ 能与具有可变价态阳离子的氧化物起反应, 生成容易进一步氧化生成 CO_x 的中间物种。虽然他们的结果显示, 具有固定价态阳离子的氧化物同 $\cdot\text{CH}_3$ 发生反应的程度要小得多, 但必须注意到, 在他们的实验中没有 O_2 同 $\cdot\text{CH}_3$ 共进料通过被试验的氧化物层, 如果是在 O_2 同 $\cdot\text{CH}_3$ 共进料的情形下, 被试验氧化物表面将有相当数量的活性氧物种存在, 其结果将会十分不同; 诚然, 如果当 $\cdot\text{CH}_3$ 同表面的碰撞导致其非选择氧化的可能性增大时 (如在催化剂表面活性氧物种浓度较高的情形下), C_2 选择性的提高将大受限制。为减少 $\cdot\text{CH}_3$ 同表面活性氧物种碰撞并导致发生破坏性氧化的机率又兼顾到高的 CH_4 转化率和 C_2 烃产率, 高效催化剂表面活性氧物

种浓度必须控制在适当范围。

上述 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3$ 体系的催化活性对 $\text{La}/(\text{Ba}+\text{La})$ 比的火山形变化关系可以从催化剂表面活性氧物种的浓度变化来理解。在其他有关因素相对固定的前提下，表面活性氧物种的浓度大体上当与催化剂表面活性位的浓度成正比。当活性相 La_2O_3 含量过大时，表面活性氧物种浓度相应较高，势将导致发生快速的气相—表面 $\cdot\text{CH}_3$ 氧化反应机会的增加， C_2 烃产率将下降；反之，当活性相 La_2O_3 含量过少，表面活性氧物种的浓度相应较低，这将不利于 CH_4 的转化， C_2 烃产率也无从提高；而当活性相 La_2O_3 与惰性相 BaCO_3 的相对含量比例为 $\text{La}/(\text{Ba}+\text{La})=0.45$ （原子比）时，催化剂的活性与 C_2 选择性相互制约，其综合指标— C_2 烃单程产率达到最佳值。这一结果与 Mc Carty^[54] 提出的动力学模型一致；该模型建议：为获得最优的 C_2 选择性，活性氧物种的表面浓度需保持在一个最佳范围。

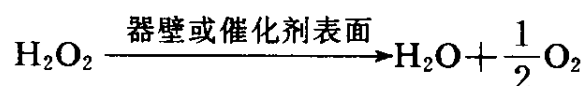
催化剂表面活性氧物种的浓度的优化控制可通过对表面活性位的浓度的调控来实现。一些碱金属或碱土金属组分，特别是那些在反应条件下能生成稳定碳酸盐、对甲烷氧化偶联反应显示出相当大惰性的组分，如 BaCO_3 ， SrCO_3 等，可被用来分散和调整活性相，从而通过调控表面活性位浓度达到优化控制表面氧物种浓度的目的。除上述的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3$ 体系外， $\text{CeO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\cdot(\text{BaCO}_3)$ ^[55,56]， $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrCO}_3$ ^[57]， $\text{Th-La-O}_x/\text{BaCO}_3$ ^[12] 等体系都是利用碱金属或碱土金属碳酸盐作惰性相对活性相（位）浓度进行优化控制的典型例子。

2. 碱金属和/或碱土金属组分对气相含氧自由基的猝灭作用与气相氧化反应的抑制

在甲烷氧化偶联反应中， $\cdot\text{CH}_3$ 、 C_2H_4 等在气相中被深度氧化是生成 CO_x 的另一重要途径。气相中的含氧自由基（如 $\cdot\text{O}$ ， $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{OH}_2$ ）的浓度高低对气相氧化反应进行的程度起决定作用，设法降低这些含氧自由基的浓度将能大大抑制气相氧化反应的进行。

表面的性质对发生在该表面上方的气相反应的影响在气相反应动力学中已进行过广泛研究，并被称之为“器壁效应”。反应器器壁表面的性质和结构对气相反应可以产生重大影响。依其组成物质的性质和

结构而异，表面对气相自由基可起引发作用，也可产生猝灭、破坏作用。当表面对气相自由基有良好的猝灭剂时，气相反应将受抑制。用某些盐类涂布表面对 H_2-O_2 体系的爆炸极限和反应速度的影响已被广泛研究。由文献上一系列报道可知，一系列碱金属或碱土金属 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等) 的盐类均不同程度地能提高 H_2-O_2 反应的爆炸极限^[58] (如用 KCl 涂布石英容器器壁能使 H_2-O_2 反应速度降低 50~100 倍^[59,60])；它们对气相含氧自由基具有较高的猝灭效率 (已知其猝灭效率相对大小顺序为 $Cs^+ > K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+}$)。当气相含氧自由基与由这些组分构成的表面位发生碰撞时，会被猝灭生成诸如 H_2O 、 O_2 等相对稳定的分子；撞击到表面上来的 H_2O_2 (它是活性自由基 $\cdot OH$ 的潜在来源： $H_2O_2 \longrightarrow 2 \cdot OH$) 也可能被这些表面位催化分解，



于是，表面附近气相含氧自由基及 H_2O_2 的浓度将大为下降，气相氧化反应大受抑制。

在甲烷氧化偶联催化剂的研制中，利用碱金属或碱土金属组分对催化剂活性相进行掺杂修饰，可望也能抑制 $\cdot CH_3$ 和 C_2H_4 等在气相中的深度氧化。图 7 中示出在若干种催化剂材料上乙烯氧化反应的速率与反应温度的关系。由图 7 可见，在纯 La_2O_3 上乙烯的氧化速率是相当快的；而当分别以 $BaCO_3$ 、 K_2SO_4 、 Cs_2SO_4 对 La_2O_3 进行掺杂修饰之后，在这些经修饰的材料上 C_2H_4 与 O_2 的反应速率于是大为降低。这一抑制效应的内在因素很可能是催化剂表面上的 $BaCO_3$ 、 K_2SO_4 或 Cs_2SO_4 对气相含氧自由基和 $HOOH$ 产生猝灭、分解作用。因此在碱金属和/或碱土金属组分掺杂修饰的甲烷氧化偶联催化剂上， C_2 烃选择性的提高，也包含着这些含氧自由基猝灭剂对气相中 $\cdot CH_3$ 和 C_2H_4 的深度氧化起抑制作用所作出的一部分贡献。

四、甲烷氧化偶联催化剂的设计

已知大多数有效的甲烷氧化偶联催化剂至少含有两个组成部分：主体组分和掺杂修饰组分。前者对氧分子 O_2 的活化较为有效，即所谓“活性相”，后者通常是 IA 族或 IIA 族金属组分。多数情形下这两个部

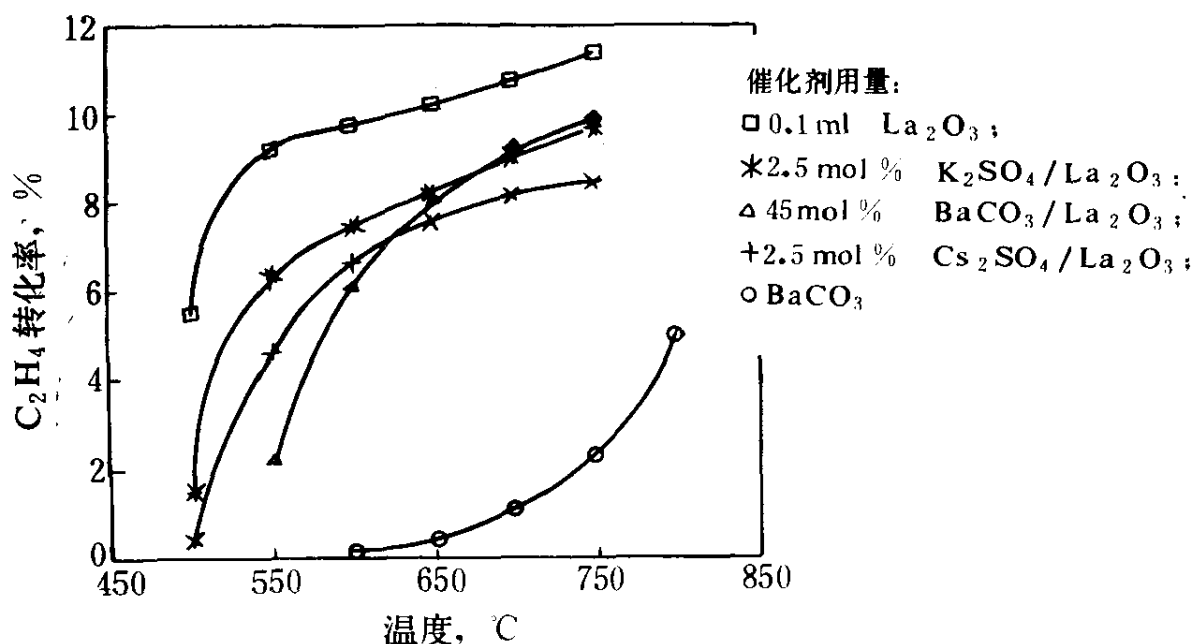


图7 在不同催化剂上 C_2H_4 氧化反应的速率与反应温度的关系

反应气组成 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=25/5/70$ (体积比),

反应气总流速 $120\text{ml}/\text{min}$, 催化剂用量见图旁说明

分能清楚地区分开来, 如 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$, $\text{CeO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$, NiO/LiCl 等。也有些催化剂可描述为“IA 族或 II A 族组分/含 IA 族或 II A 族阳离子的活性相”, 如已被广为研究的 Li^+/MgO 催化剂, 部分 Li^+ 离子取代了 MgO 晶格中的 Mg^{2+} , 形成具有缺陷结构的活性相 Li^+-MgO , 而另一部分 Li^+ 在甲烷氧化偶联反应条件下以某种化合物形态负载在活性相表面。因此, Li^+/MgO 催化剂可更清楚地描述为 Li 组分/ Li^+-MgO 。

对于一种性能良好的甲烷氧化偶联催化剂说来, 首先应具备的品格是兼具高的活性和高的 C_2 选择性(当然催化剂的稳定性及抗失活能力也同样是重要的)。在保持高的 CH_4 转化速率的同时, 须尽可能地抑制 $\cdot\text{CH}_3$ 、 C_2H_4 和 C_2H_6 在气相中或在催化剂表面上的深度氧化, 以尽量减少 CO_x ($x=1, 2$) 的生成。本文前几部分已就甲烷氧化偶联催化剂性能的若干最重要的控制因素及分子催化作用机理问题展开了一系列的讨论, 本小节拟概述有关甲烷氧化偶联催化剂设计的一些基本思路和方略。

1. 活性相的设计

性能良好的活性相应具有强的活化氧分子，并通过将其转化为具有 C_2 选择活性的氧物种以达到快速消耗气相氧 (O_2) 的能力。活性相消耗气相氧能力高低取决于如下两个因素：(1) 表面阴离子缺位（也就是氧分子吸附活化的活性位）的浓度；(2) 表面活性位上转化吸附氧分子为具有 C_2 选择活性的氧物种的频率。此二因素均与缺陷结构有关；而第二个因素（即所谓“再生频率”）还与活性相的晶体结构类型，晶格氧阴离子的迁移性能（离子导电性），以及活性相组分的脱水、脱除 CO_2 的能力密切相关。

具有缺陷结构的活性相可由主体氧化物 (AO_x) 或复氧化物 (AB_yO_z) 掺杂以半径与 A 相近而价态较低的阳离子 A' 而产生；活性相的性质可通过对掺杂阳离子 A' 的价态及其掺杂量的选择控制来调节。可作为实例的一些已知体系如： Li^+-MgO , Na^+-CaO , K^+-BaCO_3 , $dSr^{2+}-ThO_2f$, $La_{0.8}Sr_{0.2}YO_{3.8}$ 和 $BaZr_{0.75}Mg_{0.25}O_x$ ^[3]。

前文已指出，为减少 $\cdot CH_3$ 、 C_2H_4 和 C_2H_6 在表面继续被深度氧化为 CO_x 的机率，活性相（位）的浓度不能过高，而应保持在一适当范围。为此，可通过利用一些“惰性相”组分（如 $BaCO_3$ ）对活性相进行稀释来调控。在另一方面，为减少 $\cdot CH_3$ 、 C_2H_4 和 C_2H_6 在气相中的破坏性氧化，沿气流方向气相中分子氧的浓度梯度应尽量大，即气相氧的消耗速率要快，以尽量降低气流中、下游气相中氧的浓度。为此则要求活性相再生 C_2 选择活性氧物种的频率足够高。许多具有快氧阴离子电导的固体电解质已为实验证实可作为甲烷氧化偶联催化剂的有效活性相，其中，具有缺陷氟化钙结构类型的活性相则反复被证实比其他结构类型活性相具有更好的甲烷氧化偶联活性和 C_2 选择性。

CO_2 和 H_2O 是甲烷氧化偶联反应的副产物，它们将与 O_2 分子竞争表面阴离子缺位吸附位，给 O_2 分子的吸附活化和 C_2 选择活性氧物种的再生带来不利影响。此外，表面碳酸盐和氢氧化物不间断的形成—分解交替过程势将易导致催化剂颗粒机械强度下降和表面烧结。因此，活性相在甲烷氧化偶联反应条件下的亲水及吸附 CO_2 的倾向（即形成氢氧化物和碳酸盐的倾向）要足够低。甲烷氧化偶联反应在 $700^\circ C$

以上高温进行，要求活性相应有足够的稳定性；催化剂组分在高温下应不易流失，活性相结构在反应温度下应足够稳定，不易转变为其他结构类型。例如立方结构的 Sm_2O_3 的甲烷氧化偶联催化性能比单斜结构的 Sm_2O_3 好，但在反应温度下容易转变为单斜构型而导致催化剂活性下降^[11]。据报道^[61]，利用某些稳定化剂（如 MgO ， CaO ）对立方结构的 Sm_2O_3 进行掺杂可稳定其立方构型，从而延缓催化剂的失活。

2. IA 族或 IIA 族金属组分的作用

前文在讨论甲烷氧化偶联催化剂性能控制因素时，已从不同角度对 IA 族或 IIA 族金属组分在甲烷氧化偶联催化剂中所起的作用分别作了论述。这些作用概括起来有如下四个方面：

(1) 作为添加剂，对主体组分进行掺杂，参与活性相的生成（参见本文 2.1 节）；

(2) 作为稳定化剂，以稳定弱活化（带负电荷少）的双氧物种，首先是超氧物种 O_2^- ，其次是过氧物种 O_2^{2-} ，从而对表面活性氧物种的转化速率产生一定影响，通过延长 C_2 选择氧化性能强而破坏性小的活性氧物种的寿命以增加发生表面选择性氧化反应的机率，抑制表面深度氧化反应的发生（参见一. 2 和二. 5 节）；

(3) 作为（惰性）稀释剂，对活性相进行稀释，以调节表面活性位浓度在最佳范围（参见三. 1 节）；

(4) 作为气相含氧活性自由基（ $\cdot\text{O}$ ， $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ，并包括 H_2O_2 ）的猝灭剂，将这些破坏性氧化性能强的含氧活性自由基猝灭、转化为稳定物种，以尽可能减少气相中 $\cdot\text{CH}_3$ ， C_2H_4 和 C_2H_6 的深度氧化（参见三. 2 节）。

实例 Th-La-O_x 系催化剂的研制可作为上述关于甲烷氧化偶联催化剂设计的一般性原则在实践中应用的一个例子^[62]。已知 ThO_2 具有氟化钙型晶体结构，而掺杂以 La_2O_3 的 ThO_2 - La_2O_3 体系，则具有缺陷氟化钙型结构，是一种电导率高的固体电解质；实验也已证实是一种对氧分子有很强活化能力并有很好热稳定性的活性相。以在甲烷氧化偶联反应条件下化学惰性大的 BaCO_3 作为活性相的稀释（调节）剂， K^+

组分为 C_2 选择活性氧物种 (O_2^-) 的稳定化剂 (也同时对气相含氧活性自由基起猝灭剂的作用), 一系列 Th-La O_x /BaCO $_3$ 基甲烷氧化偶联催化剂已由作者实验室设计和研制, 其对甲烷氧化偶联反应的催化性能示于表 3 中。

表 3 Th 系甲烷氧化偶联催化剂的催化活性^①

催化剂 ^②	转化率, %		选择性, %					收率, %
	CH $_4$	O $_2$	C $_2$ H $_4$	C $_2$ H $_6$	CO	CO $_2$	C $_2$	C $_2$
La $_2$ O $_3$	26.4	99.0	25.5	22.4	5.2	43.0	47.9	12.6
ThO $_2$	11.3	35.6	13.4	28.3	33.0	23.4	41.7	8.9
ThO $_2$ -La $_2$ O $_3$ (7 : 3)	29.4	96.0	29.5	26.6	8.3	30.8	56.1	16.5
BaCO $_3$	1.7	5.8	35.7	42.9	1.6	12.8	78.6	1.3
La $_2$ O $_3$ /BaCO $_3$ (5/6)	30.2	96.0	28.0	29.3	2.1	37.6	57.3	17.3
Th-La-O $_x$ /BaCO $_3$ (20/3/40)	30.7	94.2	32.4	30.9	3.3	29.0	63.3	19.4
Th-La-Ca-O $_x$ /BaCO $_3$ (20/1/1/40)	32.9	97.9	31.6	30.7	4.9	30.0	62.3	20.5
K $^+$ -Th-La-Ca-O $_x$ /BaCO $_3$ (0.5/20/1/1/40)	31.5	96.4	34.5	30.6	1.0	28.9	65.1	20.5

① 反应气 CH $_4$ /O $_2$ /N $_2$ = 28.9/7.4/63.7% V, 反应温度 780℃, 空速 GHSV = 6.0 × 10 4 h $^{-1}$, 催化剂用量 0.2ml。

② 催化剂组成由括号中的阳离子摩尔比表示。

参 考 文 献

- [1] G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.*, 1982, 73, 9.
- [2] J. H. Lunsford, in "New Frontiers in Catalysis", eds. L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tetenyi, Elsevier Science Publications, Amsterdam, 1993, p103.
- [3] A. M. Maitra, *Appl. Catal.*, 1993, 104, 11.
- [4] X. P. Fang, S. B. Li, J. Z. Lin, J. F. Gu and D. X. Yan, *J. Mol. Catal. (China)*, 1992, 8(4), 255.
- [5] X. P. Zhou, W. D. Zhang, H. L. Wan and K. R. Tsai, *Catal. Lett.*, 1993, 21(1-2), 113.
- [6] Y. Tong, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 2896.

- [7] J. C. Mackie, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* ,1991,33,169.
- [8] J. A. Roos, S. J. Korf, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommen and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* , 1989,52,147.
- [9] A. Ekstrom, J. A. Lapszwicz and I. Campbell, *Appl. Catal.* , 1989,56,L29.
- [10] P. F. Nelson and N. W. Cant, *J. Phys. Chem.* ,1990,94,3756.
- [11] S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphoorn, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommen and J. R. H. Ross, *Catal. Today*, 1989,4,279.
- [12] Yuda Liu, *Catalyst Design and Preparation for Methane Oxidative Coupling Reactions*, Doctoral Thesis, Xiamen University, China, 1992.
- [13] Z. -L. Zhang and M. Baerns, *J. Catal.* ,1992,135,317.
- [14] P. E. Caro, *J. Less. Common Met.* ,1968,16,367.
- [15] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry (5th Edition)*, Oxford, Clarendon Press, 1984.
- [16] E. C. Subbarao and H. S. Maiti, *Solid State Ionic*, 1984,11,317.
- [17] C. Keller, *Inorganic Chemistry, Series Two, Vol 7*, Landon, Butterworths, 1975.
- [18] Yuda Liu, Guodong Lin, Hongbin Zhang, Junxiu Cai, Huilin Wan. and K. R. Tsai, *Preprints (American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry)*, 1992,37(1),356.
- [19] Qiaojuan Su, *Investigation on Catalysis in Oxidative Coupling of Methane over La(Th)-Based Composite Oxides*, Master's Thesis, Xiamen University, China, 1994.
- [20] D. J. Driscoll, W. Martir, J. -X. Wang, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* , 1985,107,58.
- [21] Y. Chen, H. T. Tohver, J. Narayan and M. M. Abraham, *Phys. Rev. B; Solid State*, 1977,16,5535.
- [22] J. -X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* ,1986,90,5883.
- [23] K. Otsuka and K. Jinno, *Inorg. Chim. Acta.* ,1986,121,237.
- [24] K. Otsuka, A. A. Said, K. Jinno, and T. Komatsu, *Chem. Lett.* 1987,77.
- [25] K. C. C. Kharas and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* ,1989,111,2336.
- [26] H. Yamashita, Y. Machida and A. Tomita, *Appl. Catal. A General*, 1991,79,203.
- [27] D. Dissanayake, J. H. Lunsford, and M. P. Rosynek, *J. Catal.* ,1993,143,286.
- [28] J. -X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* ,1986,90,3890.
- [29] J. -L. Dubois, M. Bisiaux, H. Mimoun, and C. J. Cameron, *Chem. Lett.* ,1990,967.
- [30] J. -X. Wang, Y. -B. Liu, L. -C. Wang and Y. Wu, *Chinese J. Appl. Chem.* , 1991,8(3),60.
- [31] S. Shen, R. Hou, W. Ji, Z. Yan and X. Ding, in "New Frontiers in Catalysis", eds, L. Guozi, F. Solymosi and P. Tetenyi, Elsevier Science Publications, Amsterdam, 1993, p1527.
- [32] C. Louis, T. L. Chang, M. Kermarec, T. L. Van, J. M. Tatibouet, and M. Che, *Catal. Today*, 1992,13,283.
- [33] Y. Osada, S. Koike, T. Fukushima and S. Ogasawara, *Appl. Catal.* ,1990,59,59.

- [34] T. Yang, L. Feng, and S. Shen, *J. Catal.*, 1994, 145, 384.
- [35] G. Mestl, H. Knozinger and J. H. Lunsford, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, 97, 319.
- [36] J. H. Lunsford, X. Yang, K. Haller, J. Laane, G. Mestl and H. Knozinger, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 13810.
- [37] Y. -D. Liu, H. -B. Zhang, G. -D. Lin, Y. -Y. Liao and K. R. Tsai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1871.
- [38] H. B. Zhang, Y. D. Liu, G. D. Lin, Y. Y. Liao, and K. R. Tsai, 207th ACS National Meeting, Abstracts of Papers(2), PHYS 0277.
- [39] K. Aika and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1393.
- [40] K. Aika and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 1794.
- [41] C. Li, Q. Xin and X. Cuo, *Catal. Lett.*, 1992, 12, 297.
- [42] M. Iwamoto and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3079.
- [43] C. Li, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7683.
- [44] A. Bielanski and J. Haber, *Catal., Rev. -Sci. Eng.*, 1979, 19(1), 1.
- [45] M. -C. Wu, C. M. Truong, K. Coulter and D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7565.
- [46] J. Rodriguez, Y. Aray. and R. Ruette, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 1990, 210, 323.
- [47] K. J. Borve and L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 3214.
- [48] K. D. Campbell and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 3890.
- [49] S. K. Agarwal, R. A. Migone, and G. Marcelin, *J. Catal.*, 1990, 121, 110.
- [50] S. K. Agarwa, R. A. Migone, and G. Marcelin, *J. Catal.*, 1990, 123, 228.
- [51] J. A. Roos, S. J. Korf, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommen and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, 1989, 52, 147.
- [52] J. H. Lunsorf, in "Natural Gas Conversion", Elsevier, Amsterdam, 1991, p3.
- [53] J. A. Labinger and K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 2682.
- [54] J. G. McCarty, A. B. McEwen, and M. A. Quinlan, in "New Developments in Selective Oxidation", Elsevier, Amsterdam, 1990, p405.
- [55] S. Bartsch, H. Hofmann, in "New Developments in Selective Oxidation", Elsevier, Amsterdam, 1990, p353.
- [56] K. Otsuka, T. Komatsu and Y. Shimiza, in "Successful Design of Catalysts", Elsevier, Amsterdam, 1988, p43.
- [57] S. J. Conway, J. A. Greig and G. M. Thomas, *Appl. Catal. A; General* 1992, 86, 199.
- [58] A. H. Willbourn, D. Phill and C. N. Hinshelwood, *Proc. Royal. Soc. Roy. Soc. A*, 1946, 185, 376.
- [59] R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5106.
- [60] B. Lewis and Von G. Elbe, *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 366.

- [61] S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphorn, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommen and J. R. H. Roos, Preprints, 1988, 33, 437.
- [62] Yuda Liu, Guodong Lin, Hongbin Zhang and K. R. Tsai, in "Natural Gas Conversion II", Elsevier, Amsterdam, 1994, p131.

3

甲烷选择氧化催化剂性能控制因素

朱起明 张美珍

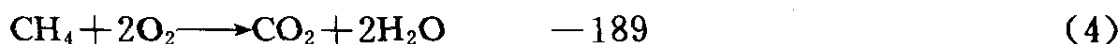
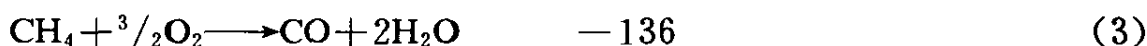
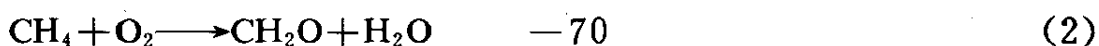
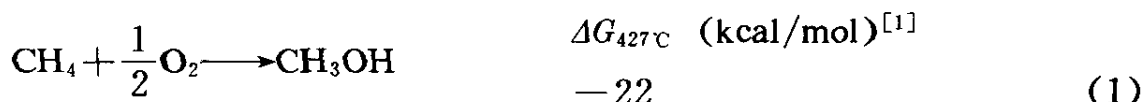
(清华大学化学系, 一碳化工国家重点实验室; 北京 100084)

一、甲烷选择氧化反应机理研究的概况	80
1. 气相反应	80
2. 催化反应	83
二、甲烷部分氧化制甲醇、甲醛反应机理的研究	85
1. TPD 法对含 Cr、Mo、V、Bi 等多组分氧化物载在 SiO ₂ 上的 催化剂吸附特性的表征	86
(1) TPD 实验方法	86
(2) O ₂ 的 TPD 实验	86
2. 高温原位 FT-IR 技术对催化剂表面反应的表征	89
(1) 高温原位 FT-IR 实验方法	89
(2) 催化剂表面中间物检测	90
(3) 催化剂晶格氧与表面吸附氧的作用	93
(4) 催化剂表面的深度氧化反应	94
参考文献	96

甲烷是天然气的主要成分。甲烷直接转换成化工原料的途径可以分以下几方面:

- 1) 直接氧化 (产物是醇、醛、甲基卤化物和其它), 氧化剂是 O₂, N₂O, CO₂ 或卤素和超强酸;
- 2) 氧化偶联制烯烃;
- 3) 直接转换成高烃。

目前工业上主要是由 CH_4 水蒸汽重整生成合成气，再由合成气合成甲醇，这是由 CH_4 经二步法合成甲醇，能耗大，设备复杂，成本比直接法高。现在世界上很多科学工作者，开始研究和发发展 CH_4 一步法合成甲醇，即 CH_4 选择氧化制甲醇和甲醛。甲烷选择氧化制甲醇、甲醛反应在热力学上是可行的^[1]；其反应方程式及热力学数据如下：



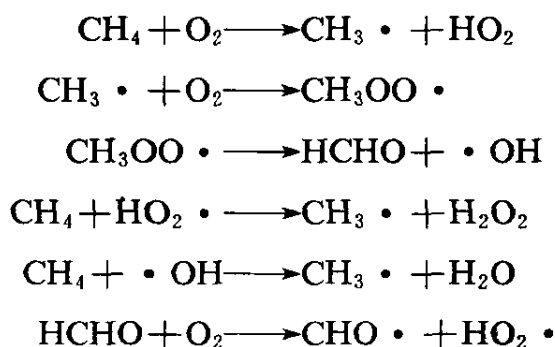
可以看出在 427°C 下，上述四个反应都是可自发进行的。从热力学趋势上看，甲烷继续氧化生成 CO_2 的趋势最大。如何控制反应停留在前两步，是甲烷选择氧化课题的研究中心问题。为此必须对上述反应的途径、机理有一个明确的认识。围绕这个问题，前人做了许多工作，研究了气相反应的途径及机理，同时研究了催化反应的特点，其中包括氧化剂中 O_2 参与反应的形式……等。根据各自的实验结果提出了各种假设。

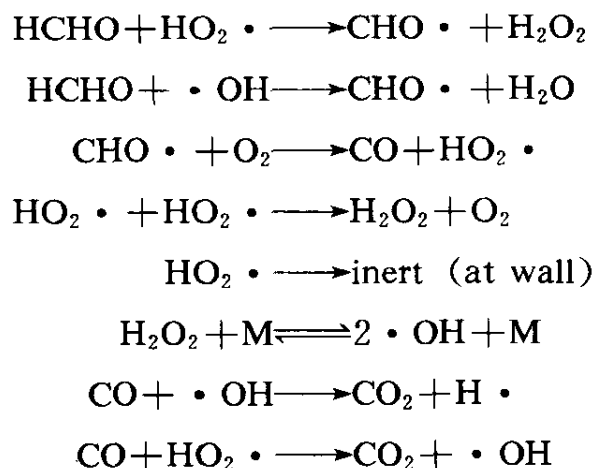
一、甲烷选择氧化反应机理研究的概况

1. 气相反应

对于气相反应机理，普遍认为是自由基反应。

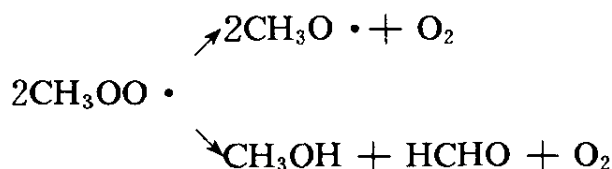
在 60~70 年代之间，许多人研究了气相反应的机理^[2~5]。一致认为选择氧化的反应温度低于 550°C ，压力较低时，其反应是自由基反应，过程如下：





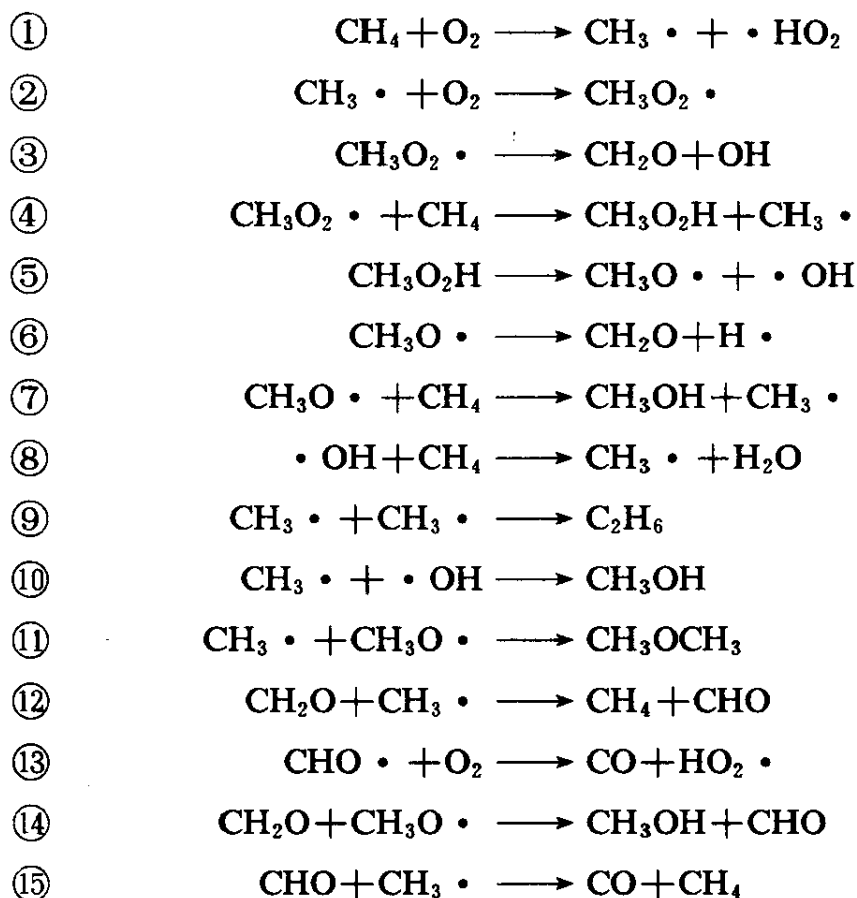
E. M. Kegeyan,^[27,28] M. Carrier^[29] 用 ESR 谱检测到了 $\text{HOO} \cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{OO} \cdot$ 基的存在。

Antonik and Lucquin^[6] 在甲烷选择氧化反应中检测到了 CH_3OH , HCHO 和 H_2O_2 。并指出甲烷含量的增加有利于 HCHO , CH_3OH 的生成, 而 CH_3OH 是主要产品。而 1976 年 Lucicett and Mile^[7] 研究此反应, 发现产物中没有 HCHO , 只有 CH_3OH 。认为甲醇的形成是由于体系中存在下列反应:



H. D. Gesser 对甲烷气相氧化制甲醇, 甲醛反应研究得相当深入, 取得了较好的成果。他于 80 年代初开始研究甲烷与氧气在无催化剂存在的情况下的反应, 认为反应器壁非惰性是深度氧化的原因。他选择了多种材料作惰性反应器壁, 发现石英材料最好, 可减少产物的深度氧化。于是在不锈钢内衬石英的管式反应器中对气相反应进行了评价^[8]。反应条件是: 温度 $400 \sim 500^\circ\text{C}$, 压力 $2.5 \sim 6.5\text{MPa}$, 氧含量为 $2.5 \sim 10\text{mol}\%$, 停留时间一般为 2min , 得到的最好结果是生成甲醇选择性 83% , 甲烷转化率 8% 。他认为表面反应导致含氧物的分解, 并在表面结焦而降低甲醇的选择性; 在高压下甲烷部分氧化时, 过氧基 $\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot$ 和 CH_4 之间反应得到 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ 和 $\text{CH}_3 \cdot$, 而 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ 再分解成 $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ 和 $\cdot \text{OH}$ 。 $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ 与 CH_4 作用生成甲醇。综合分析后他提出以下

的反应机理:



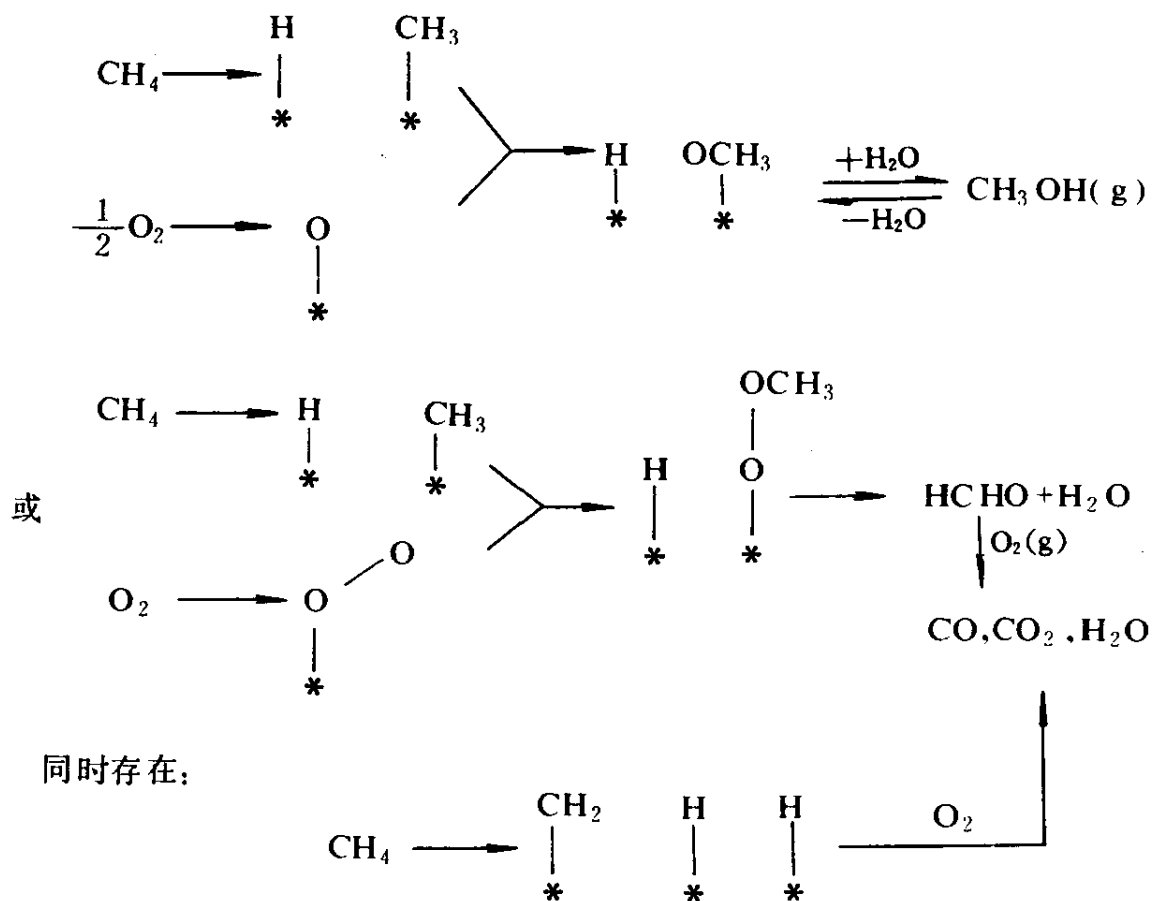
微量的 C_2H_6 和 CH_3OCH_3 是由反应⑨和反应⑪生成的, 高压时反应③、④、⑥和⑦有利, 在不锈钢反应器内做压力对反应的影响, 在压力为 5MPa 时, 甲醇选择性为 81%, 将压力增加到 12.5MPa 时, 甲醇选择性降低到 25%。得出无催化体系的最佳压力是 6.5MPa。其反应装置可见于 1986 年发表的专刊^[9]。与 Gesser 研究工作的同时, 前苏联的 I. A. Vardanyan^[10]等人也对气相氧化甲烷反应进行了研究。

许多人研究了以 N_2O 作氧化剂的均相甲烷氧化反应。Bibb^[11~13]用硝酸引发甲烷氧化制甲醛反应。H. Harter and Wilkiuson Nashan^[14~16]发表的专利是用其它氮的氧化物作氧化剂的工作。他们认为 NO 的作用是得 $\text{CH}_3 \cdot$, $\cdot \text{OH}$, 和 $\text{HO}_2 \cdot$ 自由基。1947 年在罗马尼亚建立了第一座天然气生产 HCHO 的工厂^[17]。此工厂就是用 N_2O 作催化剂, 低压空气为氧化剂而生产的。其反应温度为 400~600℃, 循环比为 9。得到甲醛选择性为 35%, 甲醇选择性为 3%, 单程及总的甲烷转化率分别

是 4.6% 及 28%。

2. 催化反应

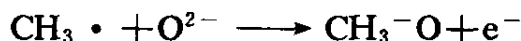
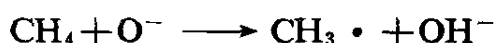
甲烷催化氧化反应机理，至今尚无定论。Dowden^[18]认为反应是在催化剂表面通过 CH₄ 脱氢引发的：



认为反应在催化剂表面引发必须通过 CH₄ 脱氢产生 CH₃ 基，然后表面的强吸附氧插入。对于控制氧化来说催化剂必须是能接受电子的物种。过渡金属离子能满足这点，像 V⁵⁺，Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 有利于 CH₄ 脱氢反应，而 V⁵⁺，Fe³⁺，Zn²⁺，Mo⁶⁺ 和 Ti⁴⁺ 有利于氧插入反应。同时初步研究了甲烷在 B，Al，Cr，Mn，Fe 和 Ce 的磷酸盐上的氧化过程。发现 Fe³⁺ 对 HCHO 的选择性征高，但不如 Al³⁺。

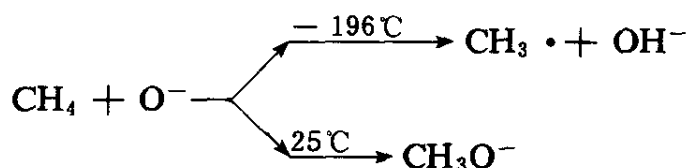
1978 年 Kaliaquine, Shelimov, and Kazansky^[19] 用 γ -射线照射 V₂O₅/SiO₂，采用 EPR 仪检测所形成的 O⁻ 离子与 CH₄ 的相互作用，当

CH₄ 通入后 O⁻ 离子的信号消失。不管是 O₂ 或无 O₂ 通入都得到相同的实验结果。他们推出下列反应示意图：

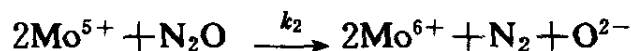
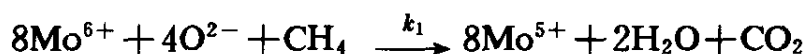


Lipatkina, Shvets, and Kazahskii^[20] 研究了甲烷同 V₂O₅/SiO₂, MoD₃/SiO₂ 和 WO₃/SiO₂ 三种催化剂表面上 O⁻ 离子的反应, 并得到三种催化剂的反应活性顺序为 V > Mo > W。

Liu et. al.^[21, 22] 用 N₂O 作氧化剂研究了甲烷在 MoO₃/SiO₂ 催化剂上的部分氧化反应的机理。他们应用 EPR 方法观测到了 CH₄ 与催化剂表面上的 O⁻ 反应形成的甲基。用 IR 谱观察到了 CH₃O⁻ 基。并指出在 MoO₃/SiO₂ 上有下面反应进行：

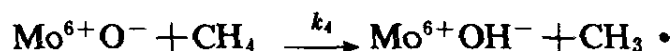
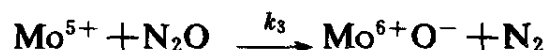


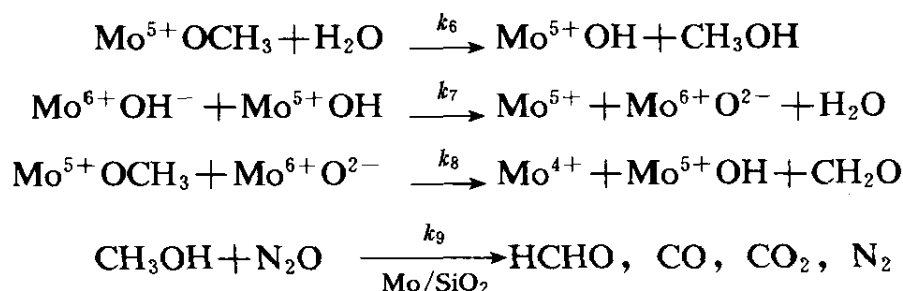
动力学研究表明, 反应最关键的问题是 N₂O 在 Mo⁵⁺ 表面上分解生成 O⁻, O⁻ 是反应的引发剂。其反应由非选择氧化还原反应和部分选择氧化所组成。推导的反应机理方程如下：



上述二反应表明在非选择性氧化中 N₂O 反应得 O²⁻。

其次, 部分选择氧化反应为：





认为 N_2O 在选择氧化中在催化剂表面产生 O^- 离子。这个 O^- 离子引发反应使 CH_4 生成 $\text{CH}_3\cdot$ 和 CH_3O^- 。 CH_3O^- 直接分解成 HCHO ，或与 H_2O 作用生成 CH_3OH 。 CH_3O^- 与 CH_3OH 生成有关。

L. A. Nersesyan^[23] 以 SiO_2 作催化剂研究甲烷选择氧化制甲醛的反应时，指出反应是在气相与 SiO_2 表面同时进行的。他利用 KRFM 法检测到了气相中的 $\text{HO}_2\cdot$ 与 $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ 。认为是表面上的氧种活化了 CH_4 ， CH_2O 是通过表面中间物生成的。

有人认为甲烷部分氧化活化 C—H 的是催化剂中的晶格氧。Kiyoshi^[24] 等人研究了甲烷在 FeNbO_4 上的部分氧化，指出晶格氧活化了 CH_4 的 C—H 键生成 HCHO 。

综合上述分析，对于催化反应机理大家都倾向于催化剂表面的活性氧物种活化了甲烷，晶格氧参与选择氧化反应，吸附氧造成深度氧化。此反应机理只是推测，尚缺乏实验证据。在未来的机理研究中，研究的主要任务是：

- 1) 甲烷的活化脱氢方式问题；
- 2) O_2 在反应中参与形式和作用问题；
- 3) 深度氧化反应途径问题。

这些问题的解决，将有利于指导催化剂的设计与制备。

二、甲烷部分氧化制甲醇、甲醛反应机理的研究

对甲烷部分氧化反应的研究主要是在甲烷选择催化氧化制甲醇、甲醛反应的研究。评价和筛选了多种催化剂，并进行了气相反应和催化反应特性的比较，其动力学评价结果将在第 4 章中介绍。在这一部分主要介绍在动力学实验的基础上，利用 TPD，动态红外技术，对催化剂及其表面反应进行表征。首次在真实反应条件下，利用红外观测

到了一些表面中间物及其变化的信息，为机理研究提供了直接证据。

1. TPD 法对含 Cr、Mo、V、Bi 等多组分氧化物载在 SiO_2 上的催化剂吸附特性的表征

(1) TPD 实验方法

实验使用的程序升温脱附法 (TPD) 是在常压下，于某一温度预先吸附某物质，然后在程序升温过程中，以 He 或 N_2 为载气，通过观测物质的热脱附行为，对催化剂的性质进行推断。TPD 实验装置见图 1。

(2) O_2 的 TPD 实验

我们对下列催化剂进行了 O_2 的 TPD 实验：

ZH—8 号是 Cr、Mo、Bi、V、 Ox/SiO_2 催化剂

ZH—9 号是 Cr、Bi、 Ox/SiO_2 催化剂

ZH—10 号是 Cr、Mo、Bi、 Ox/SiO_2

ZH—11 号是 Cr、Mo、V、Bi、B、 Ox/SiO_2

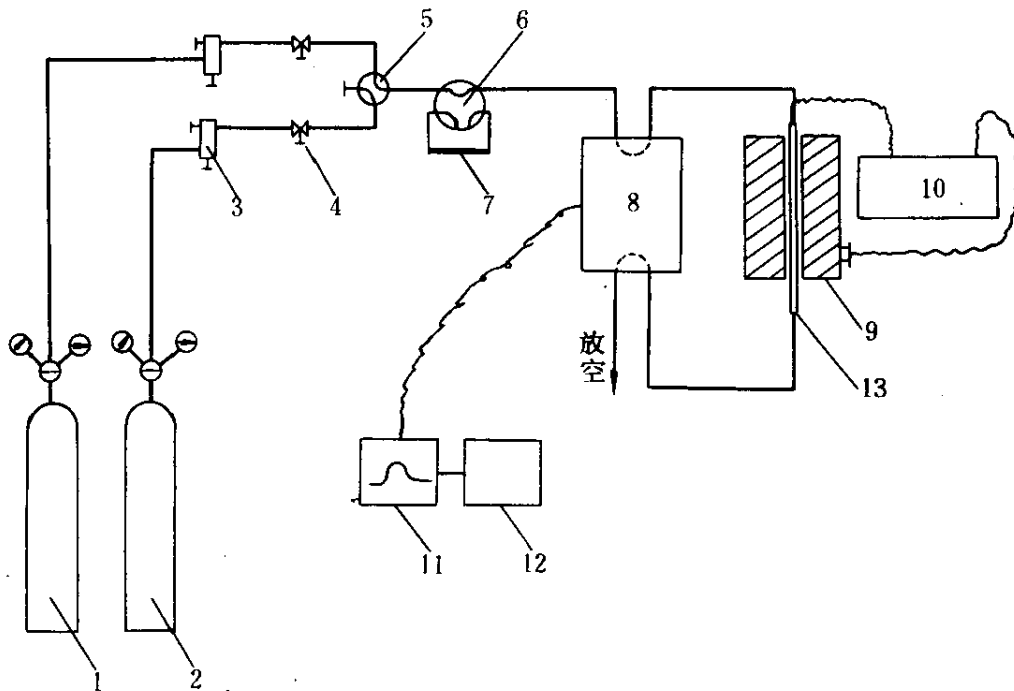
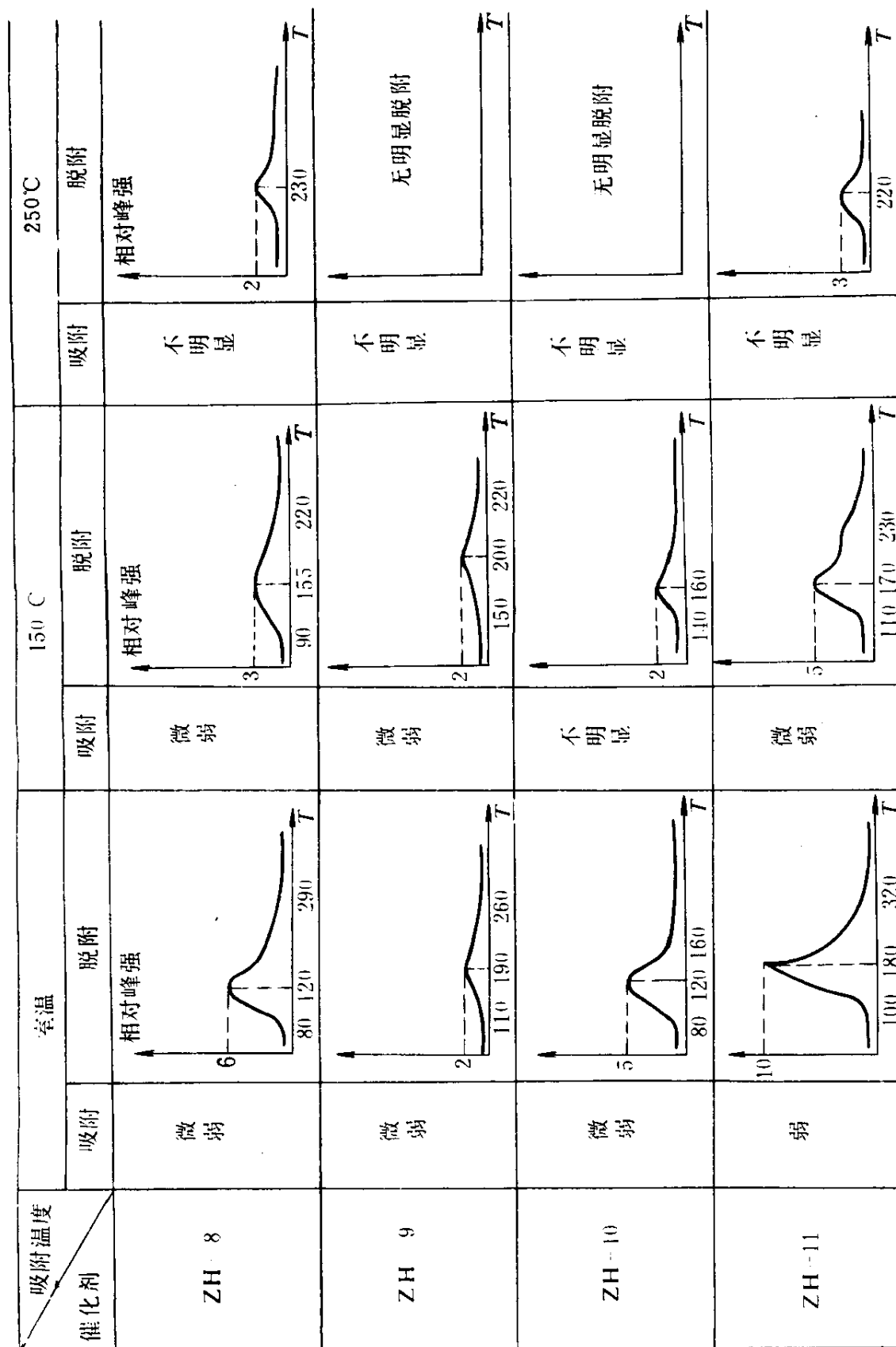


图 1 TPD 实验装置流程图

1—He 气；2—活化气；3—高压三通阀；4—高压二通阀；5—高压四通阀；
6—色谱六通阀；7—1ml 定量管；8—热导池；9—加热炉；10—程序控温仪；
11—记录仪；12—积分仪；13—石英直管反应器

图 2 O₂ 在催化剂表面的吸、脱附状况示意

O₂ 的 TPD 实验结果见图 2。

从图 2 可以看出, 催化剂在 110~250℃ 范围内, 均有 O₂ 的脱附, 说明催化剂表面均能不同程度地吸附 O₂。预吸附温度越高, 脱附量越少。在不同的吸附温度下, O₂ 的脱附峰温度不同。从脱附峰温与峰形上看这些氧都是表面的弱吸附氧。其存在形式可能是 O₂ (吸) 与 O₂⁻ (吸)。一般认为在 150℃ 以上时, 催化剂表面上氧的主要存在形式为 O⁻ (吸), 这是一种强吸附氧。图 2 中室温及 150℃ 预吸附 O₂, 其脱附峰温大于予吸附温度。在 250℃ 预吸附 O₂, 其脱附峰温度小于吸附温度, 这表明在催化剂表面 O₂ 的吸附态从弱到强或从强吸附态向弱吸附态转变, 即以下列的氧种形式互相转换:



因为在 250℃ 时, O₂ 在催化剂表面主要发生解离吸附、生成表面强吸附氧 O⁻ 或晶格氧。

作者用 ZH—8 号催化剂作吸脱附实验完后, 在 He 气流保护下, 降温隔夜 24h 后在无吸附情况下, 程序升温脱附时, 在 100~280℃ 范围内仍有脱附峰出现, 反复实验多次都有此峰。作者认为这表明脱附的氧并不是来源于周围气氛, 而是来源于催化剂体相, 来源于晶格氧的迁移和转换, 这一点更加完整的表明晶格氧与各类吸附氧种之间的相互转化关系的存在。

从图 2 可以看到 ZH—8 和 ZH—11 号催化剂在 250℃ 预吸附 O₂ 时有脱附峰, 而 ZH—9, ZH—10 号催化剂则没有, 这两组催化剂的差异只是 ZH—8 和 ZH—11 中含有 V 元素, 表明 V₂O₅ 的加入, 加快了催化剂表面氧种形式间的转化。在 450℃, 5.0MPa 下, ZH—8 号催化剂 CH₄ 转化率是 8.6%, 醇、醛总的选择性是 69.3%, 而 ZH—10 在同样的条件下 CH₄ 转化率是 4.4%, 醇、醛总选择性是 33.2%。说明 V 元素的加入效果明显比 B 元素好, ZH—8 催化剂效果比 ZH—11 号好。但 V₂O₅ 单组分氧化物的 TPD 研究表明^[25], V₂O₅ 与 MoO₃ 一样属于不易发生表面吸附氧的物质, 而 Cr₂O₃ 却容易形成多种形式的吸附氧, V₂O₅ 可能是通过与 Cr·Mo 的相互作用, 调节了催化剂表面氧物种形态的性质。

图 3 表明 Cr · Mo · V · Bi · Ox/SiO₂ 多组分催化剂体系对 O₂、CH₄ 都有吸附，催化剂表面对 CH₄ 和 O₂ 的吸附存在竞争吸附。

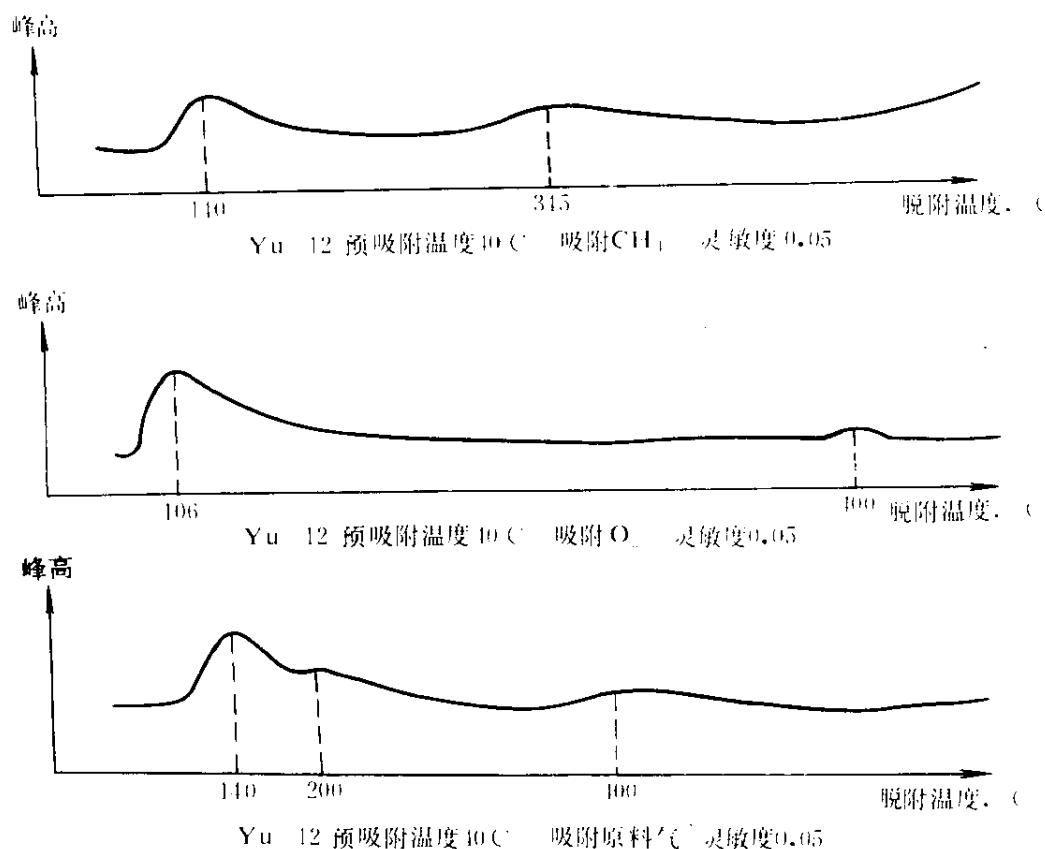


图 3 TPD 脱附曲线

综合以上分析对催化剂表面上的反应提出如下假设：

- ① 在反应温度下 (450°C)，气相中的氧与表面作用，发生解离吸附，形成强吸附 O⁻ 或晶格氧 O²⁻；
- ② CH₄ 与表面作用，是与强吸附氧 O⁻ 或晶格氧 O²⁻ 作用而活化脱氢；
- ③ 催化剂上氧物种形态之间的转化速度快，表明催化剂上的氧物种参与反应的能力强、活泼，活性氧物种容易在反应中得到补充，使反应连续进行，宏观上体现在甲烷转化率高。

2. 高温原位 FT-IR 技术对催化剂表面反应的表征

(1) 高温原位 FT-IR 实验方法

自引设计的高温，高压原位红外池，初步实现了高温，高压下原

位红外的测试。其流程见图 4。

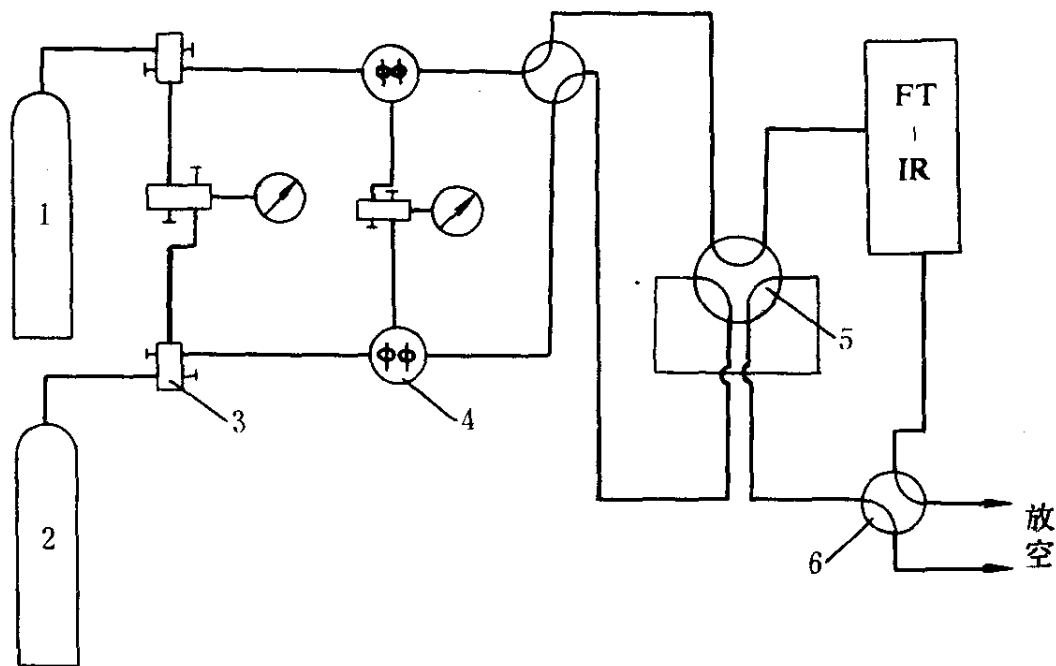


图 4 动态原位 FT-IR 反应装置流程图

1, 2—钢瓶气体; 3—三通阀; 4—稳压阀; 5—六通阀; 6—四通阀

将动态反应方法与原位红外测试技术结合, 在大于 400°C 的高温下, 实现了动态原位 FT-IR 测试。动态反应是通过浓度阶跃进样方式实现的。反应气经四通阀切换产生浓度阶跃。在催化剂表面, 反应经过非稳态过程最后达到稳定。通过 FT-IR 仪跟踪这一过程, 即可获得表面吸附物种的动态信息, 又可获得稳态反应信息。

(2) 催化剂表面中间物检测

将 ZH-8 号 (Cr 、 Mo 、 V 、 Bi 、 Ox/SiO_2) 催化剂进行了高温原位红外测试。ZH-8 催化剂压成片放入自引设计的高温高压红外池里。于 420°C 活化 2h, 然后用 N_2 吹扫表面以清除气氛中的 O_2 。再切换为反应气。红外动态跟踪反应结果见图 5。

活化后的 ZH-8 催化剂在红外谱图上存在三个特征峰: 1970cm^{-1} , 1865cm^{-1} , 1620cm^{-1} 。经研究表明这是硅胶表面的 $\text{Si}-\text{O}$ 键的振动峰^[26]。切换反应气后, 随着反应物浓度的增大, 1712cm^{-1} , 1542cm^{-1} 处有两个特征峰出现, 说明反应发生了, 经指认, 1712cm^{-1}

处的尖峰为表面甲醛吸附态的 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \cdot \text{M} \end{array} \right) \nu_{\text{CO}}$, 而 1542cm^{-1} 处则为表面羟基特征峰。 1712cm^{-1} 峰的指认, 说明了, 在表面上有中间物种生成。与此同时, 1970cm^{-1} , 1865cm^{-1} , 1620cm^{-1} 处三峰的峰强减弱, 可间接说明, 反应气与催化剂表面发生了作用, 催化剂中的晶格氧可能参与了反应。

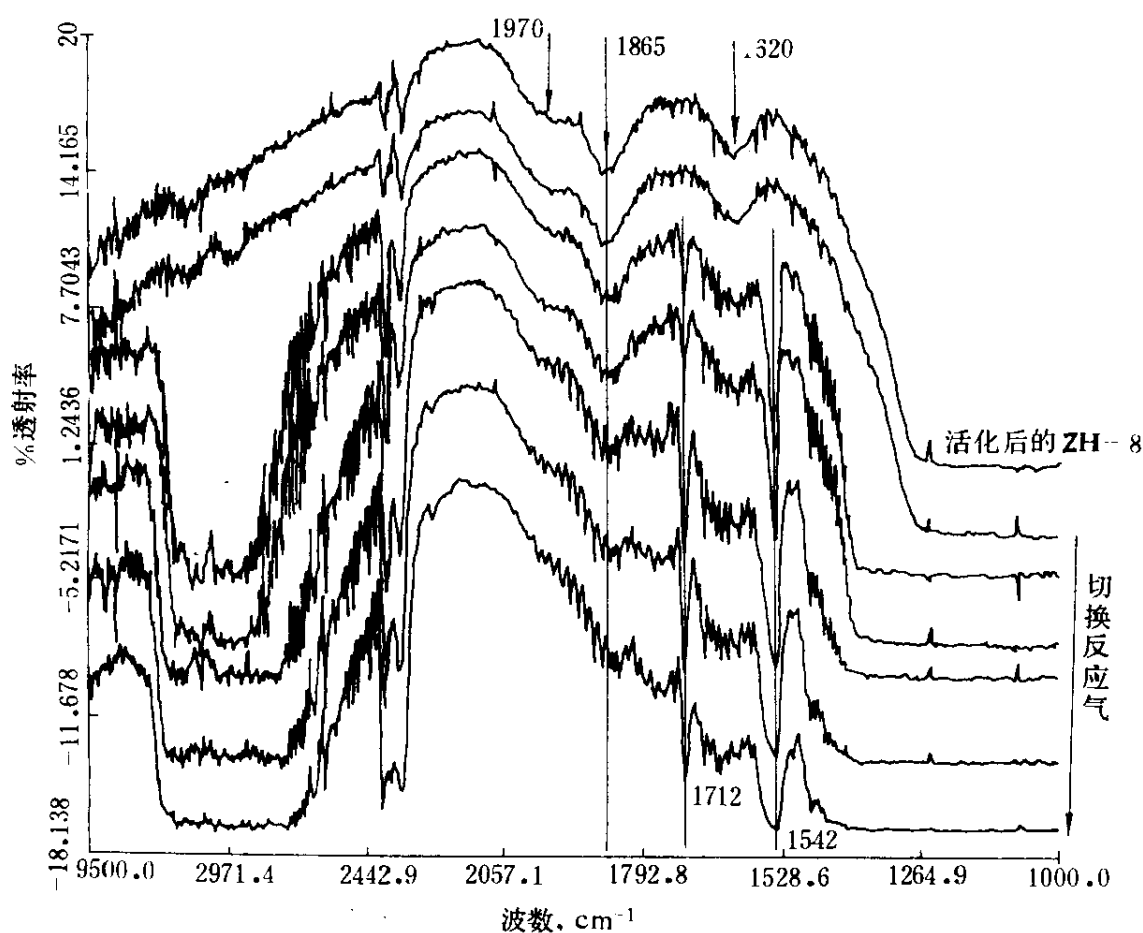


图5 ZH-8号催化剂活化后通入反应气的IR特征峰

由于本反应在气相与表面可同时进行, 上述中间物是否是表面反应中间物, 无法从反应气的动态反应中确认。为了排除气相反应的干扰, 作者将反应气切换成 $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ 非反应气。跟踪反应结果见图6。图6表明切换成 $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ 后仍有 1712cm^{-1} , 1542cm^{-1} 峰出现。由于 $\text{CH}_4 +$

N_2 在气相中无法发生氧化反应，所以证明 1712cm^{-1} 处是表面甲醛

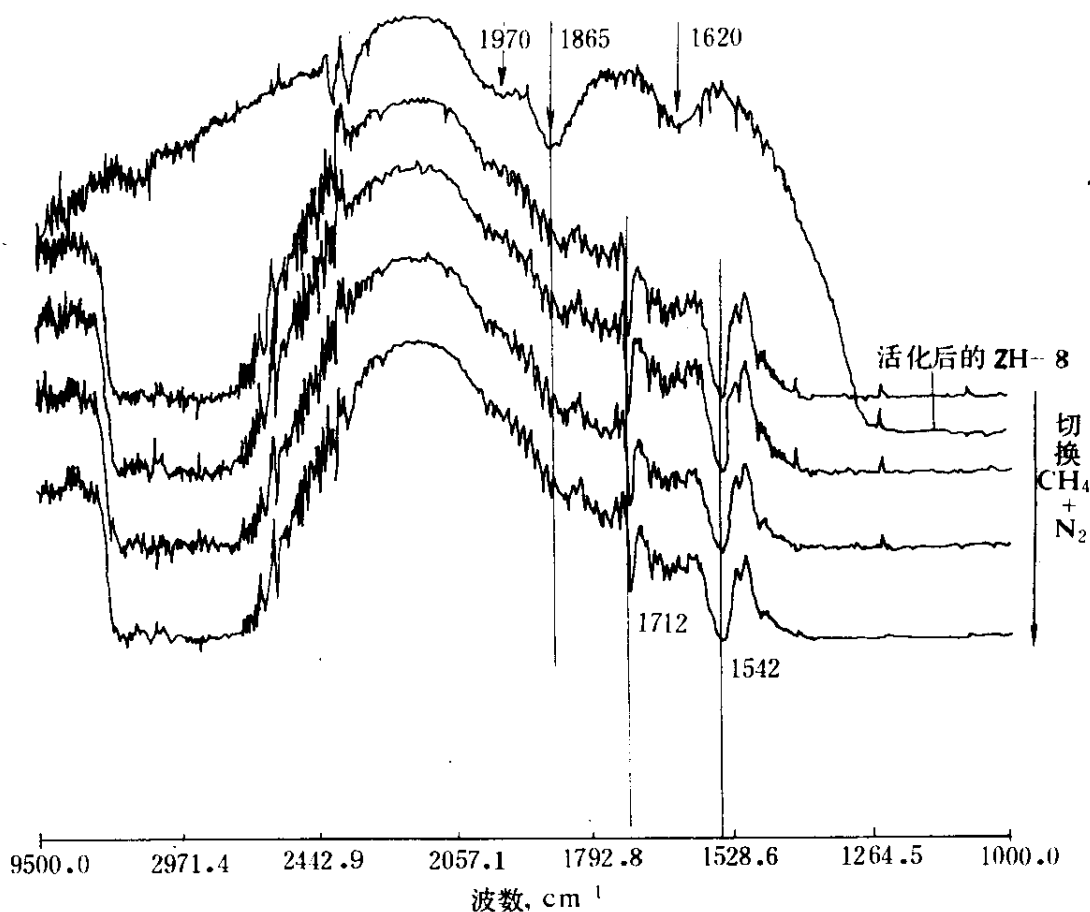
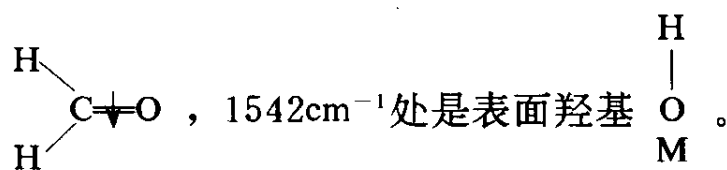


图 6 ZH—8 号催化剂活化后，用 N_2 气吹扫半小时再通入 CH_4 和 N_2 的混合气，IR 特征峰的变化

它们是 CH_4 在催化剂表面发生解离吸附后再进一步生成的表面反应中间物。图 6 中 1970cm^{-1} ， 1865cm^{-1} ， 1620cm^{-1} 处峰的强度变化，表明催化剂中的晶格氧确实参与了表面反应。根据以上的实验结果，提出如下假设：

① 在催化剂表面， CH_4 与晶格氧或表面吸附氧作用而活化脱氧，产生表面羟基，同时晶格氧在 CH_4 解离吸附后氧化 CH_3 形成表面甲醛；

② 表面甲醛脱附至气相为产物 H_2CO 。

(3) 催化剂晶格氧与表面吸附氧的作用

将 ZH—7 号 (Cr 、 Mo 、 Bi 、 Ox/SiO_2) 催化剂放入高温原位红外池里。脉冲反应气的动态跟踪图 7, 结果与 ZH—8 号催化剂相同。为了这分晶格氧与表面氧的作用, 在 420°C 下切换成 N_2 气。吹扫 0.5h, 以尽可能减少表面氧。然后切换成反应气, 动态跟踪, 结果见图 8。

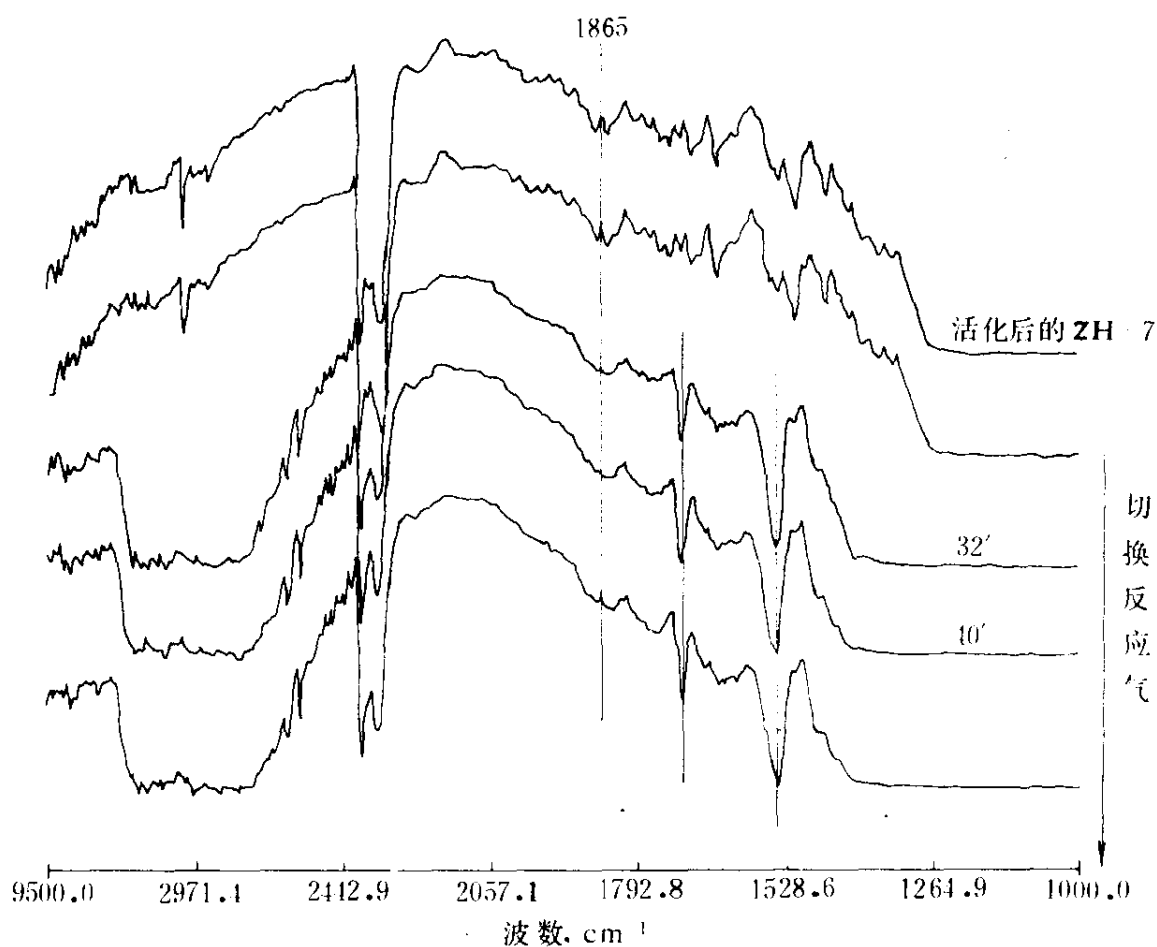


图 7 ZH—7 催化剂活化后通入反应气的 IR 特征峰的变化

可以看出, 在反应气切入后的 24s 内, 在催化剂表面没有生成表面羟基与表面甲醛。说明在此一段时间内, CH_4 没有发生解离吸附。在 40' 的红外谱图上, 1712cm^{-1} 与 1542cm^{-1} 峰在图 8 中的强度也不如图 7。这可以认为当 N_2 气吹扫催化剂表面后, 使得表面吸附氧降低, 从而当反

应切入后, 由于没有一定浓度的表面氧, CH_4 一般时间内得不到活化。随着时间变化, 反应中的氧在表面发生解离吸附, 使表面氧增多, 从而在红外谱图上又看到了表面反应的发生, 由此可以认为, 引起甲烷解离脱氢的活性氧物种是表面吸附氧, 而参与选择氧化的是晶格氧。

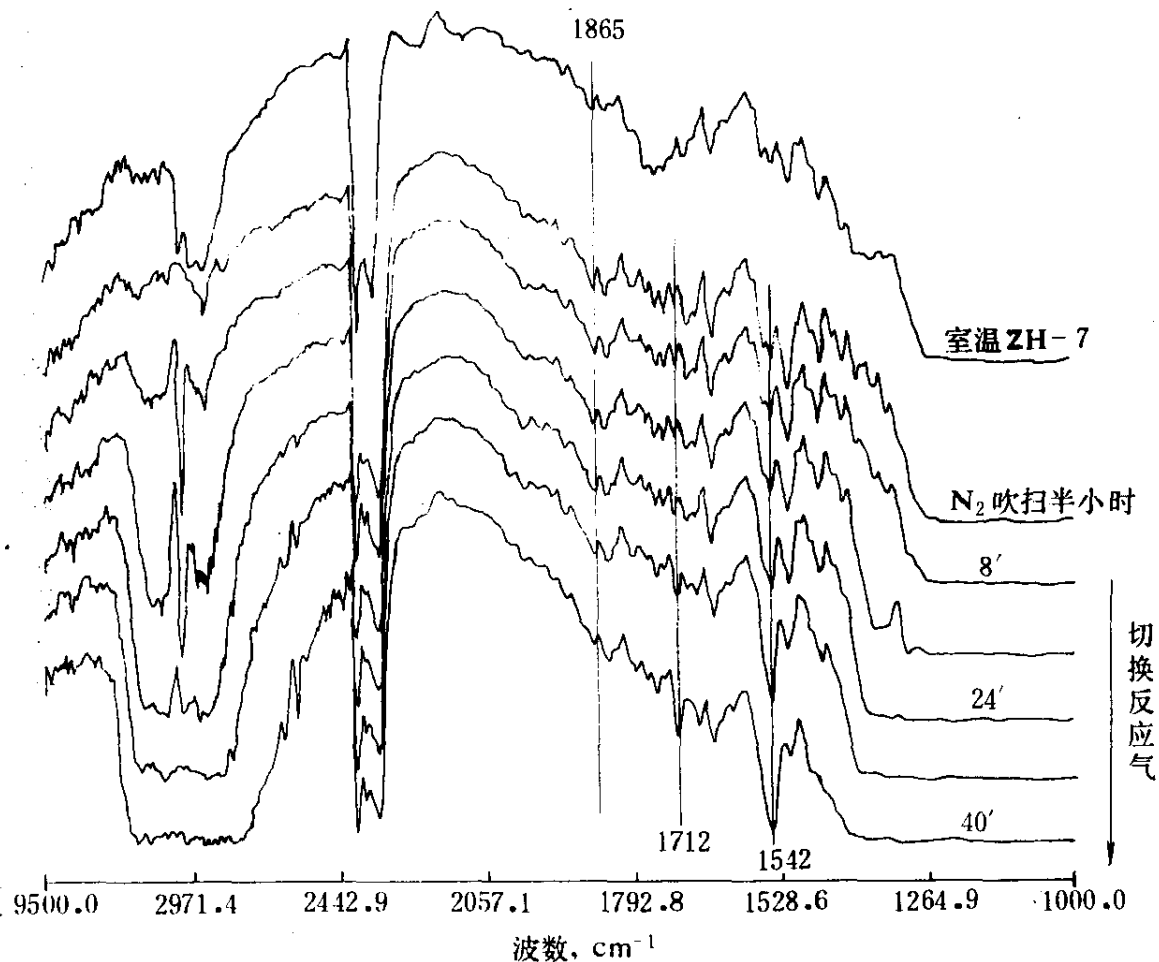


图 8 N_2 气吹扫活化后的 ZH—7 催化剂半小时后通入反应气, IR 特征峰的变化

(4) 催化剂表面的深度氧化反应

将 ZH—7 号催化剂在原位红外池里活化后, 用 N_2 气吹扫 5min, 后切换 $\text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, 动态跟踪结果见图 9。

可以看出 CH_3OH 切入后, 没有在表面生成表面甲醛 (无 1712cm^{-1} 峰出现), 2860cm^{-1} 处的峰变化证明了甲醇的带入, 可以看到, 1865cm^{-1} 峰没有变化, 说明在催化剂表面甲醇没有与晶格氧发生作

用。图中 CO_2 特征峰的变化可以认为 CO_2 是甲醇与表面吸附氧作用生成的。因为是 N_2 气 + CH_3OH ，气相中没有氧， CO_2 是在表面生成的。甲醇首先吸附到催化剂表面，由于无 1542cm^{-1} 峰出现，所以 CH_3OH 的吸附并不伴随着脱氢。 CH_3OH 吸附后与表面氧作用，生成 CO_2 ，脱附至气相。随着反应的进行，表面吸附氧逐渐消耗， CH_3OH 在表面的深度氧化趋于停止， CO_2 峰消失。

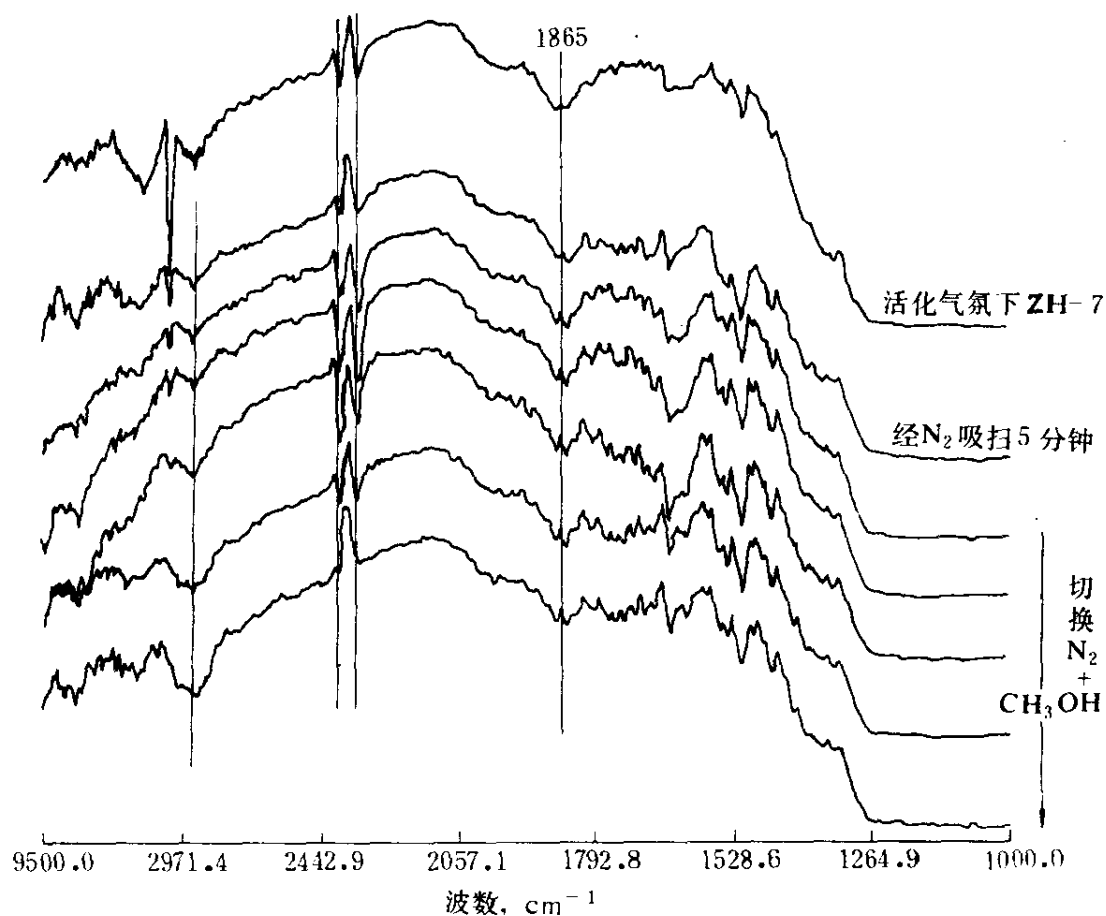


图 9 ZH-7 号催化剂 N_2 气吹扫后通入 CH_3OH 和 N_2 的混合气 IR 特征峰的变化

综合上述结果，对于 Cr、Mo、Bi、Ox/ SiO_2 多组分催化剂的作用机理，可推测为：

- ① CH_4 首先与催化剂表面的吸附氧作用，发生解离吸附；
- ② 解离吸附后的甲烷与晶格氧发生选择氧化反应；
- ③ 表面吸附氧除了引发反应外，还起着深度氧化的作用。

参 考 文 献

- [1] R. Pitchai and K. Klier. Catal Rev—Sci Eng. 28(1) 13-88(1986).
- [2] C. J. Minkof and C. F. H. Tipper. "Chemistry of Combustion Reactions", Butterworths. Loudon p. 151 1962.
- [3] R. R. Baldwin and R. W. Walker. 14th International Combustion Symposium, The Combustion Institute. Pittsburgh, 1973, p241 and references therein.
- [4] J. H. Knox, Combust. Flame, 9 297 (1965).
- [5] R. W. Walker. in Reaction Kinetics, Vol, 1, The Chemical Society, London, 1975, p. 161 and references therein.
- [6] S. Antonik and M. Lucguin. Bull. Soc Chim. Fr. , p. 2861(1970).
- [7] G. A. Luckett and B. Mile, Combust. Flame, 26, 299 (1976).
- [8] H. D. Gesser. Ind. Eng. Chem. Res. , Vol 27, No. 2. 252-254(1988).
- [9] H. D. Gesser. N. R. Hunter, L. Morton, U. S. Pat 4, 618, 732 (1986).
- [10] I. A. Vardanyan and A. B. Nalbandyan International J. of Chem. Kinetics, Vol, 17, 901-924 (1985).
- [11] C. H. Bibb, U. S. Patent 1, 392, 886 (October 4. 1921).
- [12] C. H. Bibb, Ind. Eng. Chem. , 24,10 (1932).
- [13] C. H. Bibb, and H. J. Lucas, Ibid, 21 633 (1929).
- [14] H. Harter, U. S. Patent 1,985, 875 (December 25, 1934).
- [15] B. H. Mc Conkey and P. R. Wilkinson, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 6. 436(1967).
- [16] P. Nashan, U. S. Patent 2, 757, 201 (July 31, 1956).
- [17] M. M. Holm and E. H. Reichl, Fiat Report No. 1085. Office of Military Government for Germany (U. S.), March 31. (1947).
- [18] D. A. Dowden, C. R. Schnell and G. T. Walker, Proceedings of the 4th International Congress on Catalysis Moscow. p. 201 (1986).
- [19] S. L. Kaliaguine, B. N. Shelimov, and V. B. Kazansky, Ibid 55 384 (1978).
- [20] N. I. Lipatkina, V. A. Shvets, and V. B. Kazanskii Kinet. Katal. 19, 979 (1978).
- [21] R. -S. Liu, M. Iwamoto, and J. H. Lunsford, J. Chem. Soc, Chem. Commun, p. 78(1982).
- [22] H. -F. Liu, R. -S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, and J. H. lunsford, J. Am. Chem. Soc, 106, 4117 (1984).
- [23] L. A. Anderson, A. A. Maradyan, et al, Arm. Khim, zhurn, 31, 33 (1978).
- [24] K. Otsuka et al, Proceedings 9th International Congress on Catalysis p 915-922.
- [25] M. Iwamoto, et al. , J. Phys. Chem, Vol. 82, No 24 (1978).
- [26] W. Hinsen et al, Thermochemica Acta, 82 137-148, (1984).

- [27] E. M. Kegeyan, L. A. Vardanyan, and A. B. Nalbandyan *Kinet, Katal*, 17. 856 (1976).
- [28] E. M. Kegeyan, I. A. Vardanyan, and A. B. Nalbandyan *Ibid.* 17. 862 (1976).
- [29] M. Carlier and L. R. Sochet, *J. Chem. Res. (s)*, 134 (1977).

4 甲烷选择氧化制甲醇、甲醛

朱起明 张美珍

(清华大学 化学系, 一碳化工国家重点实验室 北京 100084)

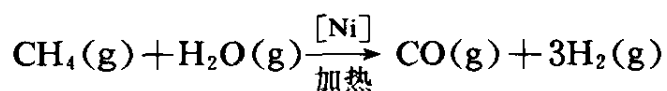
一、甲烷催化氧化制甲醇反应研究的历史概况	99
1. 反应的热力学分析	99
2. CH ₄ 催化氧化研究的历史	100
二、甲烷直接催化氧化制甲醇、甲醛的催化剂的研究	105
1. 催化剂的选择	105
2. 催化剂制备	105
3. 催化剂评价	106
4. 气相反应与催化反应的特点	106
5. 催化剂组分的影响	109
6. 载体比表面积对催化剂活性的影响	114
7. 反应条件的影响	117
参考文献	124

天然气、石油及煤为现代工业三大能源。世界能源总消费中, 天然气占 19%, 煤占 27%, 石油占 42%。我国的能源消费结构中, 石油占 18%, 天然气仅占 2% 以下^[1]。天然气中主要成分甲烷自身的性质(化学稳定性) 决定了它长时间只用作直接燃烧的燃料。在我国, 石油开采及炼制过程中大量的油田气和炼厂气都被燃烧掉, 浪费严重。如何充分利用天然气, 把它转变成便于运输和贮存的液体燃料和化工原料是化学工业急待解决的问题。

将甲烷转化成甲醇、甲醛这样的液体燃料和化工原料, 在天然气

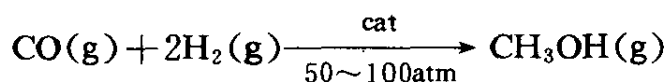
化工中占有重要位置。目前，工业上是通过二步法合成甲醇的：

(1) 将甲烷蒸气重整，转化成合成气



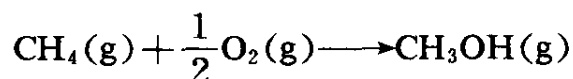
$$\Delta H^\circ = 49.3 \text{ kcal}^{[2]}$$

(2) 由合成气催化转化成甲醇



$$\Delta H^\circ = -21.7 \text{ kcal}^{[2]}$$

两步法过程复杂，对设备要求较高，且第一步又是强吸热反应，能耗很大。而一步法是甲烷氧化成甲醇的新途径，且氧化反应为放热反应，在能耗上是有利的；另外，一步法过程简单，减少了设备投资，并为综合利用天然气资源提供更经济的方法。目前世界上利用甲醇作为替代汽油的燃料，其趋势越来越明显。在此情况下，研究开发一步法，将天然气选择氧化制取甲醇就显得更加重要。



$$\Delta H^\circ = -30.7 \text{ kcal}^{[2]}$$

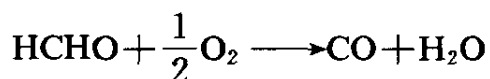
一、甲烷催化氧化制甲醇反应研究的历史概况

1. 反应的热力学分析

研究一个反应能否实现，首先要分析此反应在热力学上是否可行。

反应	$\Delta G_{427^\circ\text{C}} (\text{kcal/mol})^{[3]}$
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO}$	-70
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-22
$\text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-136
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-189

在 427°C 下，反应是可行的。体系中高温会引起产品甲醛的进一步氧化。Axford 和 Norrish^[4]研究了 HCHO 的气相反应，其主要反应为：

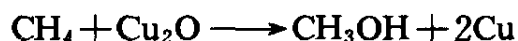
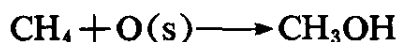


提高流速，减少物料在反应区停留时间，可抑制上述反应。从热力学方程可以看出，高压、高 CH_4/O_2 比，有利于 CH_3OH 的生成。

2. CH_4 催化氧化研究的历史

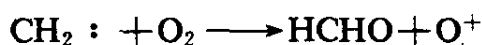
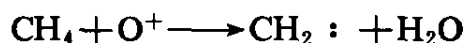
1905年，Elwortty 研究了 FeSO_4 存在下用 H_2O_2 作氧化剂，甲烷部分氧化的反应，可以得到甲醛、甲酸和甲醇，并在 1905~1906 年间分别在法国和英国发表了专利^[5,6]。在以后的十几年中工作进展不大。到 30 年代 Boomer^[7,8] 等人做了大量的工作，以 Zn 和 Pb 氧化物作催化剂，以 Ni, Cr 和 Tl 的氧化物为助催化剂，在 60~300atm、250~500℃ 的条件下进行甲烷部分氧化反应，认为催化剂可以用过渡元素和第二，三主族的金属的混合物。Boomer 和 Thomas^[9,10] 研究了高压 (140~230atm) 下甲烷在电解铜催化剂存在下的部分氧化，认为反应的最佳温度是 425~475℃，并推出反应机理为：

表面反应



这一部分氧是催化剂表面上吸附的氧，或是已同催化剂结合的氧。

均相气相反应



这一部分氧是被活化了的氧或原子氧。

表面反应与气相反应的分配，取决于氧的浓度。

40 年代初，日本的 Matui 和 Yasuda^[11] 研究了用 Fe_2O_3 和 CuO 及 Ag_2O 作催化剂的天然气部分氧化反应。天然气含 CH_4 95%，研究用的原料气是由 70% 天然气和 30% 空气所组成，在 350℃、10MPa 下进行部分氧化反应。甲烷转化到醇的转化率低于 0.5%。Boomer 和 Naldrett^[12] 用 Cu, Ag, Zn, Ni 和 Monel 合金作催化剂，研究甲烷部分氧化反应，得到的甲醇产率与上述的相类似。

60年代 Atroshchenko et. al. [13~16]用 Ag_2O , Cr_2O_3 沉积在浮石上作催化剂, 用甲烷与空气的混合物 (体积比 98 : 2) 在 2.5~7.5MPa、375~398℃的条件下进行反应, 认为最佳操作压力是 5MPa。发现用 MoO_3 作催化剂可提高甲醛选择性。他们研究了甲烷在 ZnO , Co_3O_4 , Ag_2O , BaO , ThO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, CuO , Fe_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 , U_2O_8 , AlPO_4 , 载体为浮石的催化剂上的部分氧化反应。反应器是用 Ni, Cu 及不锈钢制的管式反应器。催化剂评价条件为: 温度 375~500℃, 空速 15,000~50,000 h^{-1} , 催化剂负载的金属量为 0.5~50%。实验结果表明, 对每种催化剂来说, 其甲醇最佳产率的反应条件不同。最好的是 Cr_2O_3 催化剂, 甲醇选择性达 34%。 Ag_2O 和 MoO_3 有利于甲醛的生成。文献[14]中较详细研究了甲烷在浮石负载 Cr_2O_3 (沉积量为 3~10%), 浮石负载 MoO_3 的催化剂 (沉积量为 3%) 上部分氧化制甲醇、甲醛的反应。实验表明, 对于 MoO_3 来说, 在 2MPa 下, 反应的最佳温度是 450~480℃, HCHO 收率为 38%。在 200atm 下用 Cr_2O_3 催化剂, 甲醇的最大产率是 48.2%。而 Boomer[10]的研究结果认为, 在 200atm 以上压力增加对甲醇的产率影响不大。Furman et. al. [17,18]的结果表明, 在 25MPa 以上压力增加对甲醇的产率影响不明显。认为低压下主要产品是 HCHO, 高压下主要产品是 CH_3OH , 最佳操作压力是 50atm, 在此条件下, 甲醇和甲醛总产率是 26%。在 60年代的末期, Eusuf et. al. [19~22]利用天然气做了一系列工作, 他们发现在 Cr_2O_3 /浮石催化剂上, 在 430℃、1.5atm 下可以得到 CH_3OH , 其 CH_3OH 的选择性是 12.5%, CH_4 转化率是 8.9%。实验所用的氧源是空气, CH_4/O_2 是 10 : 1。说明催化剂的加入提高了 CH_3OH 的选择性。同时发现, 在原料气中加入少量的 Cl_2 (6.9%V.) 后, CH_4 转化率从 8.9%提高到 18.3%。 CH_3OH 的选择性从 12.7%增加到 40.2%。因此认为 Cl_2 促进了 Cr_2O_3 /浮石催化剂的催化活性。

为了提高 CH_4 部分氧化的转化率, Mann 和 Dosi[23]用固氢催化剂 (如将 Pd 载在 Al_2O_3 上用氢处理) 进行实验, 得到了较好的结果。同时 Averbuch et. al. [24,25]为了改进 CH_4 部分催化氧化中 CH_4 转化率及产品的选择性, 在原料中加入二甲酯 (0.2~0.5%V.), 发现不仅可使部分

氧化的产品提高1倍,而且使反应温度降低100℃以上。所用催化剂是用金属氧化物及磷酸盐改性后的硅酸盐。他们认为二甲酯的作用是作为一种引发剂,产生 $\text{CH}_3\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ 。

D. A. Dowden 和 G. T. Walker 主要是研究合成气技术的,但他们也研究了甲烷直接部分氧化成 CH_3OH , HCHO 的反应^[26]。催化剂是 MoO_3 为基础的,在50atm, 430~500℃下,原料气中含 CH_4 96~98%,氧化剂用纯氧。实验结果见表1。

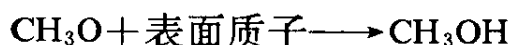
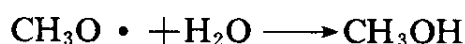
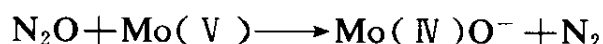
表1 在甲烷部分氧化中多组分氧化物的活性^[10]

催化剂	$\text{MoO}_3 \cdot \text{ZnO}$	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3 \cdot \text{VO}_3$	$\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	MoO_3
$\text{CH}_4 : \text{O}_2$	97.1 : 2.9	96.9 : 3.1	96.9 : 3.1	97.6 : 2.4	98 : 2
压力, atm	50	52	54	51	54
空速, h^{-1}	37,000	46,000	23,200	47,600	25,500
温度, ℃	493	459	472	493	460
转化率	2.3	2.1	3.5	2.6	2.3
甲醇收率	51	65	75	49	19
CH_2O 收率	8	8	5	4	2
收率, $\text{g}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$					
甲醇	602	869	864	846	156
甲醛	89	100	52	65	15

从表1可以看出,虽然都可以得到 CH_3OH , HCHO 。但 CH_4 转化率很低。1975年英国的气体公司的H. J. F. Stroud^[27]同样研究了用 O_2 作氧化剂,以 MoO_3 或 WO_3 与各种价态的金属(Cu, Fe, Sn, Co, Ni, Cr, V或Bi)氧化物的混合物为催化剂。原料气中含有 O_2 5~10%V.及少量的 C_2H_6 或其它烃。反应条件是460~550℃、5atm。得到的产物是 CH_3OH , HCHO , CH_3CHO 和 C_2H_4 。他们认为原料中如不加入少量的烃(5%V),反应不可能进行。

80年代初期Konenig^[28]研究了在 $\text{pH} < 3$ 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 酸性溶液作用下,甲烷部分氧化制甲醇的反应。这种溶液是作为氧载体一滴滴地通过催化剂床层,与 CH_4 呈逆流,反应温度20~30℃,压力30~60bar。最好的催化剂是Pd沉积在(0.6%W.)晶形或多孔石墨环圈上的。

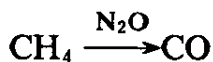
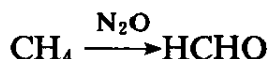
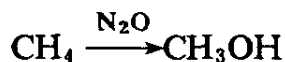
CH₃OH 选择性达 92%。在这时期, 日本的 Iwamoto 等对甲烷直接催化氧化制 CH₃OH、HCHO 的研究做了大量工作^[29~33]。在文献 [29] 中, 介绍了用 Zn-Ni-Cd 催化剂 (含 Ni 20~40%), 在 350℃、100atm 下, CH₄ 与 3% 的 O₂ 混合反应, CH₃OH 选择性为 54~58%。在文献 [30~33] 中介绍的甲烷部分氧化反应是用 N₂O 作氧化剂。为了抑制 CH₃OH、HCHO 的进一步氧化, 在原料气中加入水蒸气。用 CH₄ : N₂O : H₂O (g) : He = 1 : 2.0 : 4.7 : 2.3 (摩尔比) 的原料气通过 V₂O₅/SiO₂ 催化剂, 在 450℃、500℃ 和 550℃ 下反应, 其 CH₃OH 和 HCHO 的选择性分别为: 0% 和 92.7%, 39.8% 和 13.9%, 85.6% 和 12.7%。CH₄ 转化率分别为: 0.5%, 1.6% 和 11.2%。用 CH₄ : N₂O : H₂O (g) : He = 1 : 2.0 : 1.67 : 5.33 的原料气在 550℃、0.1MPa 下通过 MoO₃/SiO₂ 催化剂进行反应, CH₃OH 和 HCHO 的选择性为 79.6% 和 19.3%, CH₄ 总的转化率是 26.7%。该反应最大的特点是碳的氧化物选择性低。Liu et. al.^[30,34] 也研究了用 MoO₃/SiO₂ 催化剂、N₂O 作氧化剂在 600℃、1atm 下的甲烷部分氧化反应。CH₃OH 的选择性 46.8%, HCHO 的选择性 19.0%, CH₄ 的转化率 16.4%。他们提出的反应机理如下:



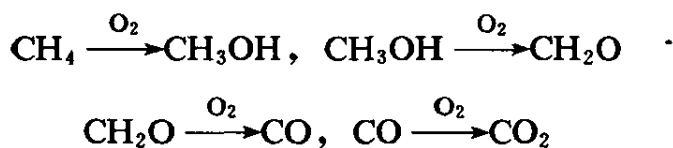
认为 N₂O 的作用是在 MoO₃/SiO₂ 表面上分解 O⁻。

Khan 与 Somorjai^[35] 在 MoO₃/C—O—Si 催化剂上以 N₂O 作氧化剂, 得到了较高的醇、醛选择性。但 CH₄ 转化率却有所降低。他们认为 CH₃OH、HCHO 的生成来自同一中间物, 而不是串联氧化的。

K. J. Zhen^[36] 以 N₂O 作氧化剂研究了 V₂O₅/SiO₂、MoO₃/SiO₂ 二催化剂活性的差异。认为 V₂O₅/SiO₂ 催化剂的氧化活性比 MoO₃/SiO₂ 的高。可将反应温度从 480~590℃ 降至 460~500℃, 同时提高了 CH₄ 的转化率。他们认为在 V₂O₅/SiO₂ 上反应的宏观途径为:



这三个反应是同时进行的。但 N. D. Spencer^[37]用 O₂ 作氧化剂在 1atm 下, 以 V₂O₅/SiO₂ 作催化剂, 得到了 70% 的 HCHO 选择性。得出的宏观反应途径却与 K. J. Zhen 的相反。他认为反应在催化剂上是顺序进行, 是串联反应:



各种氧化产物来源于上一级氧化产物的继续氧化。

Moffat^[38~39]用 H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ 作催化剂, N₂O 作氧化剂, 得到 CH₄ 转化率 10.2%、CH₂O 选择性 12%。并在相同的条件下比较了 H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂、MoO₃/SiO₂ 和 V₂O₅/SiO₂ 三种催化剂, 发现 H₃PMo₁₂·O₄₀/SiO₂ 催化剂最好。日本的 K. Otsuka^[40]开发了 FeNbB-O 催化剂, 认为 B 的加入提高了 HCHO 的选择性, 主要原因是 B 可抑制 HCHO 的深度氧化及分解。

Gesser 与它的同事研究 CH₄ 催化氧化制 CH₃OH, 并得到了比较好的结果^[41]。将含有 5% O₂ 的天然气作为原料气, 在 450℃、50atm 下 CH₃OH 选择性达 80%, CH₄ 转化率为 10~20%。

美国 Colorado 大学化学工程系的 J. N. Armor 设想用多孔膜反应器^[42], 分离氧化产品甲醇。用多孔陶瓷管, 其孔径控制在 4~5nm。将混合氧化物催化剂涂在管的内壁上; 甲醇通过表面扩散, 优先迁移到管外面。

日本专利^[43]介绍了一种多金属氧化物混合催化剂。反应体系是用水蒸气饱和的甲烷、空气混合物。认为水蒸气在反应中起了很大的作用。用 CH₄/空气和水蒸气混合物, 在室温下反应可以进行。催化剂是由 Fe^(II)、Ni^(II)、Bi、Mg 和 Mo (每一种 10%W.) 的氧化物及 50% 的硅胶载体所组成。在 600℃ 下反应, CH₄ 转化率达 10.5%, CH₂O 选择

性达 66%。特别强调了 MoO_3 的作用, 认为 MoO_3 是活性相。在类似的催化剂中, 如果不加 MoO_3 , 在同样的反应条件下其 CH_4 转化率仅为 1.5%, 而所需产品的选择性达 90.3%。

美国的 G. Kastanas、G. Tsigdinos 和 J. Schwank^[44] 用 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{MoO}_3)_{2.25}$ 和 WO_3 作催化剂, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1 : 1 : 9$, 在反应温度 700°C 、压力 3~5bar 下, 甲烷转化率达 27.2%, HCHO 选择性为 83%, HCHO 产率达 22.5%。

二、甲烷直接催化氧化制甲醇、甲醛的催化剂的研究

1. 催化剂的选择

根据前人对机理的研究^[45], 认为反应在催化剂表面引发必须通过 CH_4 脱氢产生 CH_3 , 然后表面的强吸附氧插入, 对于控制氧化来说, 催化剂必须是能接受电子的物种, 像 V^{5+} , Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 是有利 CH_4 脱氢反应的, 而 V^{5+} , Fe^{3+} , Zu^{2+} , Mo^{6+} 和 Ti^{4+} 是有利于氧插入反应。作者选择了以下几种金属氧化物: V_2O_5 、 Fe_2O_3 , MoO_3 和 Cr_2O_3 为基本的催化剂。 Cr_2O_3 可以抑制 MoO_3 的升华^[46]。所以在选用 MoO_3 为主的催化剂中加上少量的 Cr_2O_3 , 可以增加催化剂的稳定性。

从强度角度考虑, 作者选用载体型催化剂。采用扩孔硅胶为载体。

2. 催化剂制备

(1) 载体硅胶扩孔 买来的硅胶比表面积是 $340\text{m}^2/\text{g}$ 。为了降低比表面积, 采用高压水蒸气, 在高压釜中进行扩孔。不同的蒸汽压, 得到不同比表面积; 表 2 列出了不同水蒸气压力下, 硅胶比表面积。

表 2 各种温度、压力下的扩孔硅胶的比表面

扩孔硅胶 序号	温度 $^\circ\text{C}$	压力 kg/cm^2	比表面 m^2/g	平均孔径 nm
1	120	3	225.50	3.3 153
2	140	7	119.25	6.2 960
3	160	14	102.30	10.5 136
4	170	16	94.50	15.1 496
5	200	25	91.80	10.8 667
6	220	34	74.90	10.8 453

(2) 催化剂的制备 用浸渍法制备, 将所需组分一定浓度的溶液浸渍在扩孔硅胶上, 放置 24h, 脱水, 干燥, 600℃ 烧结 5~6h。

3. 催化剂评价

催化剂评价装置见图 1。

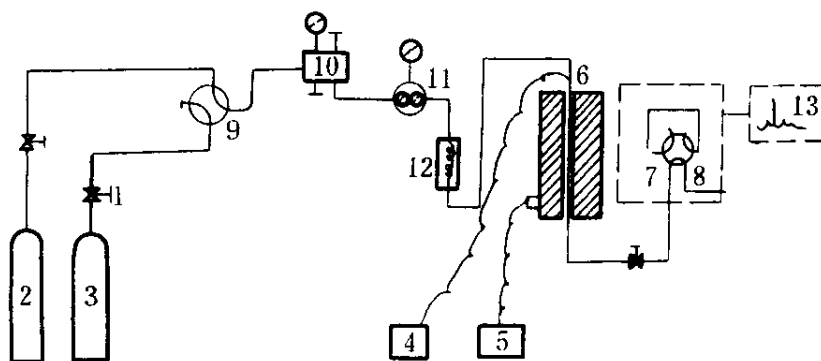


图 1 催化剂评价装置

- 1—高压二通阀；2—原料气 ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4$) 钢瓶；
 3—活化气 ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) 钢瓶；4—温度显示器；5—精密控温仪；
 6—直管反应器；7—气相色谱仪；8—六通进样阀；
 9—高压四通阀；10—高压三通阀；11—压力调节器；
 12—预热器；13—记录仪及数字处理机

原料气为 CH_4 、 O_2 和 N_2 的混合物。 $\text{O}_2 : \text{N}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 4.7 : 11.0$ 。原料气经压力调节器将压力调节到 5MPa, 在预热器预热至 400℃, 进入内衬石英管的不锈钢管式反应器。气体空速控制在 3000~12000 ml/(g_{催化剂}·h), 反应温度为 450~500℃。反应后气体经色谱六通阀, GC 在线分析。尾气中的 N_2 、 O_2 、 CH_4 和 CO 由 2m×3mm 内装 60~80 目的 5A 分子筛色谱柱分析, 尾气中 H_2O 、 CH_3OH 和 HCHO 由 2m×3mm 内装 60~80 目的 GDX-403 色谱柱分析。 CO_2 、 CO 、 CH_4 、($\text{N}_2 + \text{O}_2$) 也可由 2m×3mm 的炭分子筛色谱柱分析。

4. 气相反应与催化反应的特点

气相反应是指无催化剂存在下空管中进行的反应。图 2 比较了气相反应与 ZH-8、ZH-1 催化剂存在下的催化反应。

图 2 说明: 于图示反应条件下, 甲烷与 O_2 在气相中是可以发生反

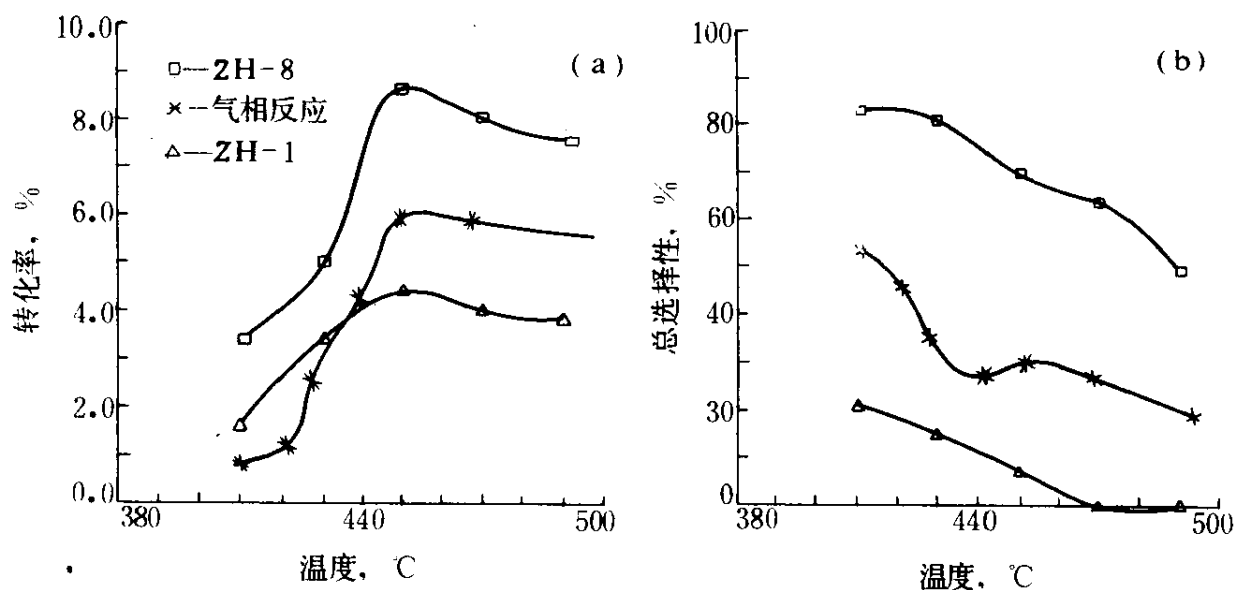


图2 转化率、产物总选择性与温度关系比较图

50atm, 120ml/min $O_2 : N_2 : CH_4 = 1 : 4.7 : 11$

ZH-8 为 Cr、Mo、V、Bi、 O_x/SiO_2 催化剂, ZH-8 中,

$O_2 : N_2 : CH_4 = 1 : 3.5 : 10.2$; ZH-1 为 Cr_2O_3/SiO_2 催化剂

应的。最高转化率达 5.9%。此时选择性氧化产物占 30%。但 ZH-8 催化剂的反应结果显示, 在同样的温度、压力下, 催化反应明显好于气相反应, 其最高甲烷转化率已达 8.7%, 醇、醛总选择性接近 70%。相对气相反应, ZH-8 催化剂不仅提高了甲烷转化率, 也提高了醇、醛选择性。证明 ZH-8 催化剂起到了选择氧化作用; 而且还加速了反应的进行。在本反应条件下, 1ml ZH-8 催化剂的堆积度为 $\frac{2}{3}$, 则反应物在催化剂上的停留时间为

$$\tau = \left(1 - \frac{2}{3}\right) \times 50 \times 60 / 120 = 8.3 \text{ (s)}$$

(压力为 5.0MPa, 流速为 120ml/min)

而对于气相反应, 由于反应器内径 4mm, 有效反应长度 15cm, 则停留时间为

$$\tau = 0.2^2 \times \pi \times 15 \times 50 \times 60 / 120 = 47.1 \text{ (s)}$$

在同样的温度、压力下，停留时间长的甲烷转化率低。由此可以说明，催化剂确实起到了催化氧化甲烷的作用。

ZH-1 的结果低于气相反应结果，说明在 ZH-1 催化剂上更容易发生深度氧化反应。

综上所述，甲烷选择氧化反应在气相中可以发生。但催化剂对这种气相可发生的反应是有影响的。性能好的催化剂能够催化选择氧化甲烷，生成更多的有用产物；性能不好的催化剂却朝着深度氧化方向发展。

另一方面从产物中 CH_3OH 、 CO 、 CO_2 和 CH_2O 的分配来看，气相反应与催化反应是不同的。图 3 和图 4 分别表明气相反应、催化反应中产物选择性与温度关系。

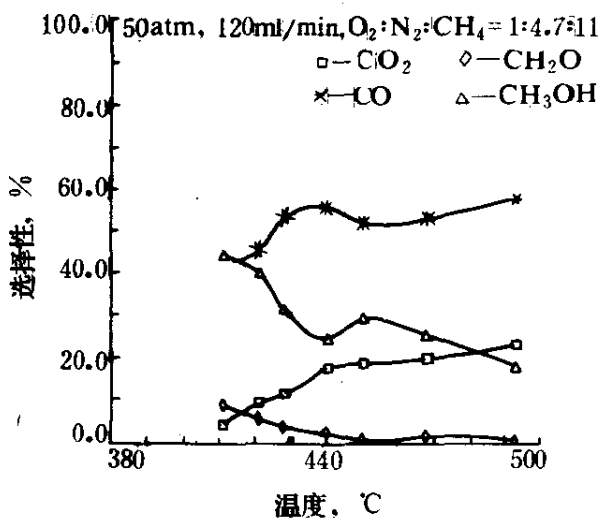


图 3 气相反应中，产物选择性与温度关系

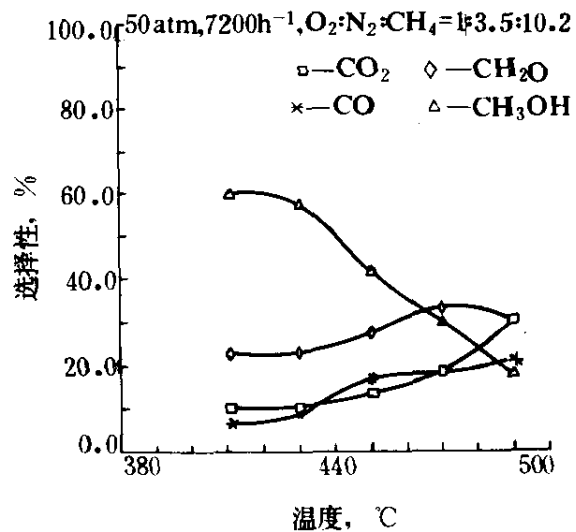
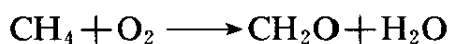
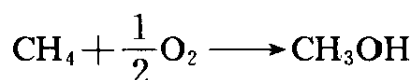


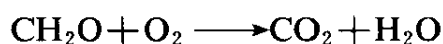
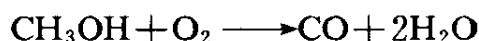
图 4 ZH-8 催化剂上，产物选择性与温度关系

气相反应中， CO 和 CH_3OH 是主要产物。可以认为气相反应时不利于 CH_2O 与 CO_2 的生成。从 CO 上升曲线和 CH_3OH 下降曲线上看，似乎 CO 的生成与 CH_3OH 的深度氧化直接相关。图 3 中 CH_2O 和 CH_3OH 在产物

中的比例及其随温度的变化关系,说明在气相反应中,CH₃OH 与 CH₂O 不是由同一自由基物种转化来的。从宏观途径上可表示为:



是平行反应,同时存在着:

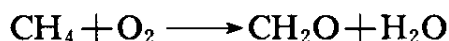
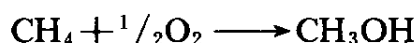


催化反应体系中,温度对产物选择性的影响与气相反应有所不同。产物中 CH₃OH 仍为主要产物,但 CO 选择性为最低。而 CH₂O 的比例处于第二位,较气相反应高出许多。在 470℃ 以上时 CH₂O 的选择性超过 CH₃OH 而成为主产物。说明催化剂的加入促进了 CH₂O 的生成,同时抑制了 CO 的产生。再一次证明催化剂对于本反应有选择氧化作用。

综合上述分析,可归纳以下几点:

① 甲烷选择氧化制 CH₃OH, CH₂O 的反应,在无催化剂情况下,气相中可以进行,产物以 CH₃OH、CO 为主,CH₂O 含量很少;

② 气相反应中,CH₃OH 与 CH₂O 均来自甲烷的直接氧化,其生成反应是平行反应,即:



同时进行,CH₃OH 深度氧化产物是 CO, CH₂O 深度氧化产物是 CO₂;

③ 高效催化剂能够催化氧化甲烷生成选择性氧化产物,催化剂的加入促进了 CH₂O 的生成,在催化剂表面,即存在着选择氧化,也存在着深度氧化过程,这两个反应谁占主导地位将决定着催化剂的选择性。

5. 催化剂组分的影响

(1) 组分对催化剂活性影响 不同组分催化剂的活性见表 3、表 4 和表 5。

表 3 不同催化剂的活性^①

催化剂	CH ₄ 转化率, %	选择性, %		醇、醛总选择性, %
		CH ₃ OH	HCHO	
V ₂ O ₅ /SiO ₂	3.89	46.16	36.49	82.65
Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	7.21	21.33	3.22	24.55
V ₂ O ₅ · MoO ₃ /SiO ₂	2.99	0	2.62	2.62
Cr ₂ O ₃ · MoO ₃ /SiO ₂	3.43	17.59	51.73	69.32
MoO ₃ · Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	5.75	50.28	16.4	66.68

① $T=475^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV}=6000\text{h}^{-1}$, $p=5.0\text{MPa}$, $V_{\text{cat}}=1\text{ml}$ 。

原料气组成: $\text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 15.4 : 9.81$ 。

表 4 不同催化剂的活性^①

序号	催化剂	CH ₄ 转化率, %	选择性, %		总选择性 %
			CH ₃ OH	HCHO	
I-3	MoO ₃ /SiO ₂	4.63	19.56	2.45	22.01
I-15	Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	5.05	4.45	1.30	5.75
I-8	Fe-Mo	3.41	49.49	32.77	82.26
I-13	Fe-Mo-Ce	5.48	28.59	3.70	30.29
I-11	Cr ₂ O ₃ · MoO ₃ /SiO ₂	8.31	27.41	4.80	32.21

① $T=500^{\circ}\text{C}$, 原料气组成: $\text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 9.2 : 6.3$, 其余条件同表 3。

从表 3、表 4 可以看出, 在以 SiO₂ 为载体的 Cr₂O₃ 催化剂中加入 MoO₃ 后可提高催化剂对醇、醛的选择性; 多组分催化剂的活性和对醇、醛产物的选择性比单组分催化剂高; 最好的催化剂是表 5 所列的 Cr、V、Mo、Bi、O_x/SiO₂ 多金属氧化物催化剂。

表 4 中 I-13 号催化剂的结果表明在 Fe-Mo 催化剂中加入 Ce 以后, 催化剂活性提高了, 但对 CH₃OH 和 CH₂O 的选择性很低, 即降低了 CH₃OH, CH₂O 的选择性。

表 3 中 MoO₃ · Cr₂O₃/SiO₂ 和 Cr₂O₃ · MoO₃/SiO₂ 催化剂的活性及选择性的差异, 是由于 Cr₂O₃, MoO₃ 两种氧化物浸渍的次序不同。MoO₃ · Cr₂O₃/SiO₂ 催化剂是先浸 Cr₂O₃ 后浸 MoO₃, 而 Cr₂O₃ · MoO₃/

SiO₂ 催化剂是先浸 MoO₃ 后浸 Cr₂O₃, 正好相反。说明催化剂的制备过程影响它的活性及产物的选择性。

表 5 反应体系动力学评价结果表

体系 编号	催化剂 组成	反应气组成 O ₂ : N ₂ : CH ₄	空速(h ⁻¹) 或流速 ml/min	反应温 度, °C	反应压力 atm	CH ₄ 转 化率 %	选择性, %			
							CH ₃ OH	CH ₂ O	CO	CO ₂
气相	无	1 : 4.7 : 11.0	120	450	50	5.9	29.1	0.8	51.6	18.5
ZH-1	Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	1 : 4.7 : 11.0	7200	430	50	3.4	10.2	4.8	47.1	37.9
ZH-2	MoO ₃ /SiO ₂	1 : 4.7 : 11.0	9000	460	50	4.0	19.9	10.1	32.5	37.5
ZH-3	V ₂ O ₅ /SiO ₂	1 : 4.7 : 11.0	9000	450	50	4.6	10.2	8.7	40.6	40.5
ZH-4	Cr, Mo, V, O _x /SiO ₂	1 : 4.7 : 11	7200	440	50	6.5	40.2	8.7	37.3	14.8
ZH-6	Cr, Mo, O _x /SiO ₂	1 : 4.7 : 11	7200	450	50	5.4	30.1	8.1	43.4	18.5
ZH-7	Cr, Mo, Bi, O _x /SiO ₂	1 : 3.5 : 10.2	7200	430	50	4.7	44.2	20.6	22.3	12.9
ZH-8	Cr, Mo, Bi, V, O _x /SiO ₂	1 : 3.5 : 10.2	7200	450	50	8.6	41.7	27.6	17.1	13.6
ZH-9	Cr, Bi, O _x / SiO ₂	1 : 3.5 : 10.2	9000	430	50	4.7	18.0	10.8	35.9	35.3
ZH-10	Cr, Mo, Bi, B, O _x /SiO ₂	1 : 4.7 : 11	7200	450	50	4.4	18.7	14.5	45.7	21.1
ZH-11	Cr, Mo, V, Bi, B, O _x /SiO ₂	1 : 4.7 : 11	7200	460	50	6.8	30.6	19.3	34.9	15.2

(2) 添加物的作用效果

① Bi 元素的添加效果 在 Cr、Mo、V、O_x/SiO₂ (ZH-4) 催化剂的组成中加入 Bi 元素制成的 ZH-8 号催化剂 Cr、Mo、V、Bi、O_x/SiO₂, 其动力学评价结果见图 5、图 6。结果表明, Bi 元素的加入不同程度地提高了醇、醛收率。对于 Mo、Cr、O_x/SiO₂ 为主体的氧化物催化剂, Bi 元素的加入, 增加了催化剂的活性。起了良好的助催化剂作用。从表

5 中 ZH-9 催化剂的活性看, Bi 元素本身并不能起到选择氧化甲烷的作用, 而只是 Mo 元素的助催化剂, Bi、Mo 的协同作用产生了多功能的催化效果。

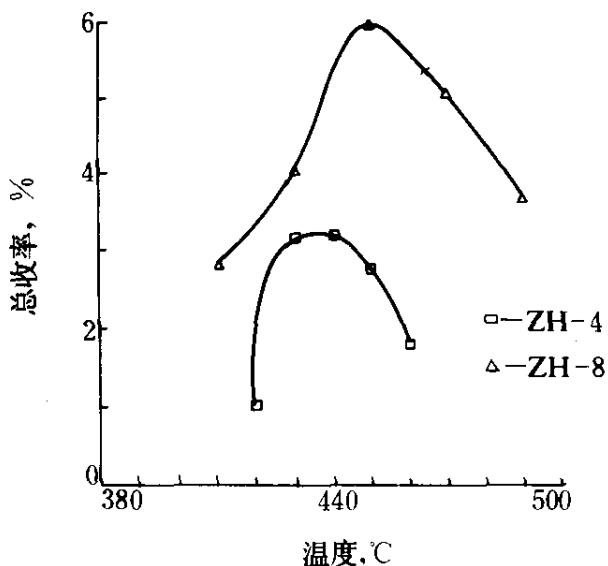


图 5 ZH-4、ZH-8 催化剂醇、醛总收率与温度的关系

50atm, 7200h⁻¹

ZH-4 O₂ : N₂ : CH₄ = 1 : 4.7 : 11

ZH-8 O₂ : N₂ : CH₄ = 1 : 3.5 : 10.2

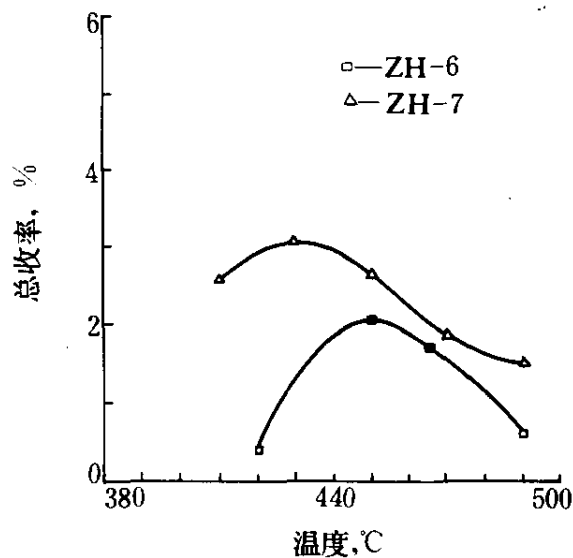


图 6 ZH-6、ZH-7 催化剂醇、醛总收率与温度的关系

50atm, 7200h⁻¹

ZH-6 O₂ : N₂ : CH₄ = 1 : 4.7 : 11

ZH-7 O₂ : N₂ : CH₄ = 1 : 3.5 : 10.2

② B 元素的添加效果 图 7、图 8 表明 B 元素的加入降低了醇、醛产率。在 Mo、Cr、Bi、V、O_x/SiO₂ 体系催化剂中加入 B 元素是不利的。

③ V 元素的添加效果 图 9、图 10 表明 V 元素的添加, 有效地提高了醇、醛收率。V 和 Bi 均是 Mo、Cr、O_x/SiO₂ 催化剂体系的良好助催化剂。它们有一共同的特点, 都是多价态元素。他们的氧化物常常以多种价态形式共存。在反应过程中, 就可以通过价态的变化来及时传递氧组分。加速氧的循环。它们变价过程, 往往伴随金属-氧之间的断裂与生成, 这就为晶格氧的生成和转移提供了条件。这对于选择氧化反应是非常重要的。

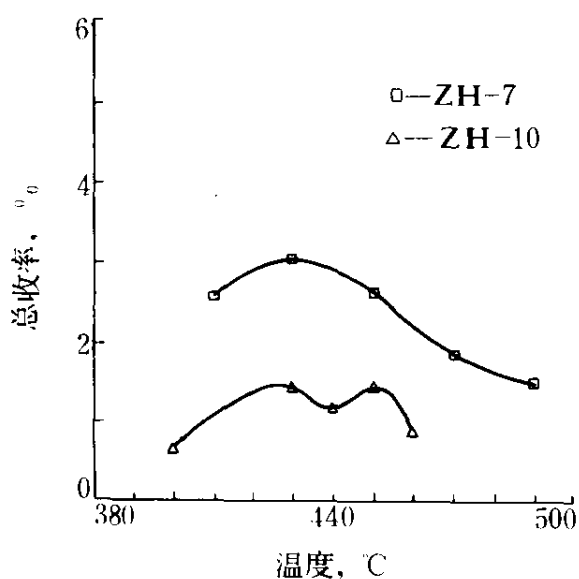


图 7 ZH-7(Cr、Mo、Bi、O_x/SiO₂)、
ZH-10(Cr、Mo、Bi、B、O_x/SiO₂)
催化剂醇、醛总收率与温度的关系

50atm, 7200h⁻¹, O₂ : N₂ : CH₄ =

(ZH-7) 1 : 3.5 : 10.2

(ZH-10) 1 : 4.7 : 11

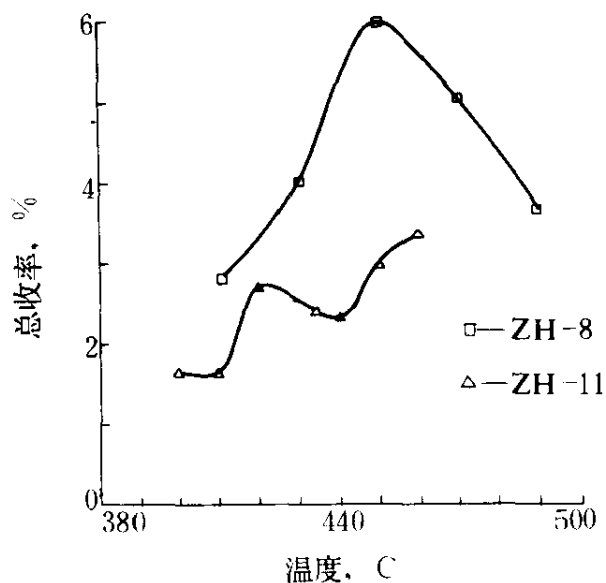


图 8 ZH-8(Cr、Mo、Bi、V、O_x/SiO₂)、
ZH-11(Cr、Mo、V、Bi、B、O_x/SiO₂)
催化剂醇、醛总收率与温度的关系

50atm, 7200h⁻¹, O₂ : N₂ : CH₄ =

(ZH-8) 1 : 3.5 : 10.2

(ZH-11) 1 : 4.7 : 11

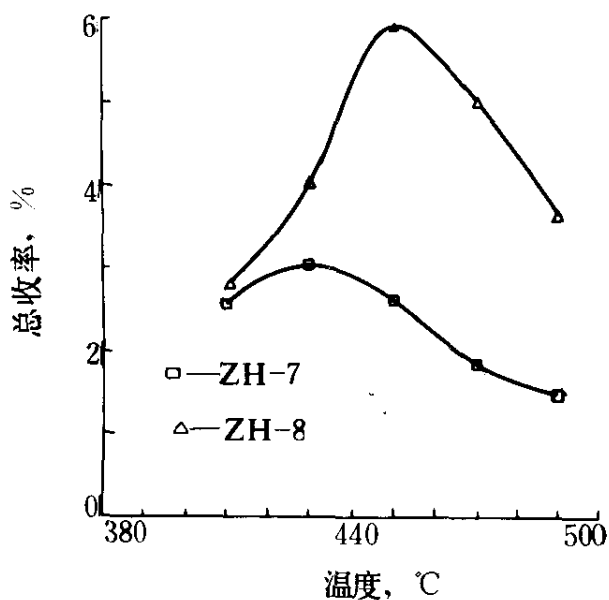


图 9 ZH-7、ZH-8 催化剂醇、醛
总收率与温度的关系

50atm, 7200h⁻¹, O₂ : N₂ : CH₄ = 1 : 3.5 : 10.2

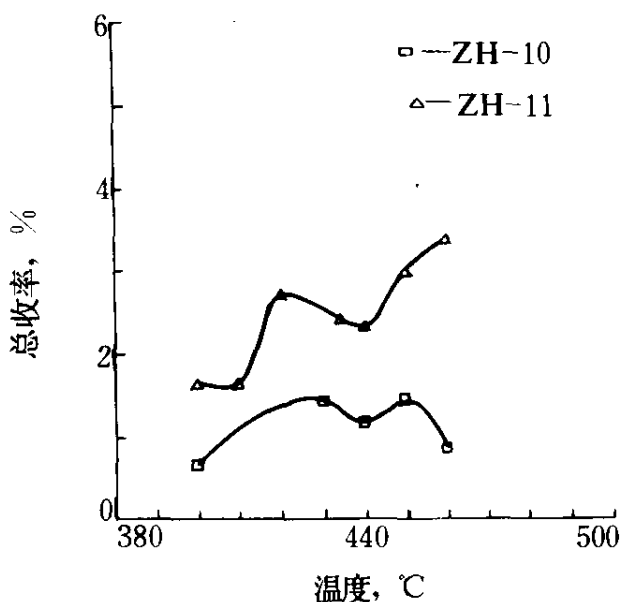


图 10 ZH-10、ZH-11 催化剂
醇、醛总收率与温度的关系

50atm, 7200h⁻¹, O₂ : N₂ : CH₄ = 1 : 4.7 : 11

6. 载体比表面积对催化剂活性的影响

表 6 载体比表面积对催化剂活性的影响^①

催化剂	硅胶比 表面积 m ² /g	CH ₄ 转 化率, %	选择性, %					备 注
			CH ₃ OH	CH ₂ O	CO	CO ₂	H ₂ O	
V ₂ O ₅ / SiO ₂	220	3.3	0	0	52.60	27.20	20.20	最可几孔径为 1~3nm, 3nm 的孔容占 40%
	120	3.89	36.49	7.83	37.56	18.12	—	最可几孔径为 2~5nm, 5nm 的孔容占 40%

① 原料气组成, %V. 58.5%CH₄、3.81%O₂、37.38%N₂, 其余条件同表 3。

表 7 扩孔硅胶浸渍前后比表面的比较

序号	Yu-1	Yu-2	Yu-3	Yu-4	Yu-5	Yu-6
比表面, m ² /g	196.00	146.90	123.80	123.40	109.20	94.10
对应原扩孔硅 胶的比表面, m ² /g	225.50	119.25	102.30	94.50	91.80	74.90
颜色	黄绿色	灰绿色	深灰绿色	灰绿色	蓝灰色	蓝粉色

不同比表面积硅胶载体所制备的催化剂, 活性、选择性不同。表 6、表 8 的数据表明 V₂O₅/SiO₂ 催化剂在 SiO₂ 的比表面积为 220m²/g 时, 产物中检测不到 CH₂O 和 CH₃OH。SiO₂ 比表面积为 120m²/g 时, CH₃OH 选择性为 36.49%, 甲醛选择性为 7.83%。这说明 SiO₂ 的比表面积从 220m²/g 降到 120m²/g 对甲醇、甲醛选择性的影响最大。对 CH₄ 的转化率影响不明显。而对 Cr、Mo、Bi、V、O_x/SiO₂ 体系催化剂来说, 载体比表面积从 196m²/g (Yu-1) 降到 94.10m²/g (Yu-6), 催化剂对甲醇、甲醛选择性的影响不明显, 但对 CH₄ 转化率的影响比较大 (从 5.8% 增加到 6.8%)。图 11、图 12 的曲线明显说明了这一点。

表 8 反应体系动力学评价结果^①

体系 编号	反应 温度 ℃	CH ₄ 转化率 %	选择性, %				体系 编号	反应 温度 ℃	CH ₄ 转化率 %	选择性, %			
			CH ₃ OH	CH ₂ O	CO ₂	CO				CH ₃ OH	CH ₂ O	CO ₂	CO
气 相 反 应	410	1.0	39.1	14.2	5.8	40.9		410	2.6	60.1	22.1	11.4	6.4
	430	2.5	31.2	8.3	11.2	49.3		430	5.0	54.2	23.1	12.5	10.2
	450	3.8	28.1	2.7	17.8	51.1	Yu-4	450	6.5	43.6	23.2	17.1	16.1
	460	3.8	25.1	2.2	18.5	54.2		460	6.3	34.8	32.7	16.1	16.4
	470	3.7	20.9	1.4	19.0	58.7		470	5.9	27.4	39.6	17.8	15.2
Yu-1	410	2.2	51.3	17.8	20.1	10.8		410	3.0	59.7	20.4	10.8	9.1
	430	4.1	48.9	22.1	21.4	7.6		430	5.2	55.4	21.2	11.9	11.1
	450	5.8	40.1	25.0	24.7	10.2	Yu-5	450	6.6	45.2	22.3	16.9	15.6
	460	5.6	36.4	32.5	19.6	11.5		460	6.2	37.1	30.2	16.4	16.3
	470	5.4	30.1	36.4	22.6	10.9		470	5.7	28.9	37.8	17.6	15.7
Yu-2	410	2.4	56.3	20.1	14.7	8.9		410	4.1	61.7	20.9	11.3	6.1
	430	4.4	53.9	21.2	15.1	9.8		430	5.7	55.8	21.4	12.5	10.3
	450	6.1	41.2	24.5	24.5	9.8	Yu-6	450	6.8	46.5	22.2	16.9	14.4
	460	5.9	31.7	30.9	22.8	14.6		460	6.3	35.2	31.8	17.3	15.7
	470	5.5	24.6	36.6	23.1	15.7		470	6.0	29.9	35.4	18.6	16.1
Yu-3	410	2.3	58.8	21.7	10.1	9.4	①催化剂组成 Mo、Cr、V、Bi、O _x /SiO ₂ , 空 速=7200h ⁻¹ , p=50atm; 催化剂比表面积 大小参见表 7						
	430	4.9	55.7	22.3	11.2	10.8							
	450	6.4	43.1	23.7	17.3	15.9							
	460	6.0	37.4	30.1	16.1	16.4							
	470	5.5	30.1	35.6	17.6	16.7							

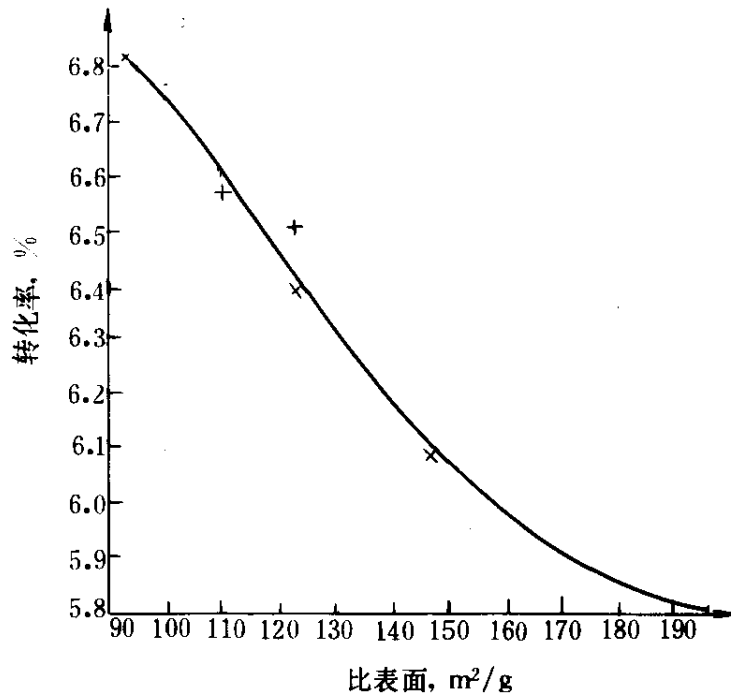


图 11 甲烷转化率与比表面关系曲线

$T=450^{\circ}\text{C}$, $p=50\text{atm}$, 空速 $=7200\text{h}^{-1}$, 催化剂组成 Mo 、 V 、 Bi 、 Cr 、 O_x/SiO_2

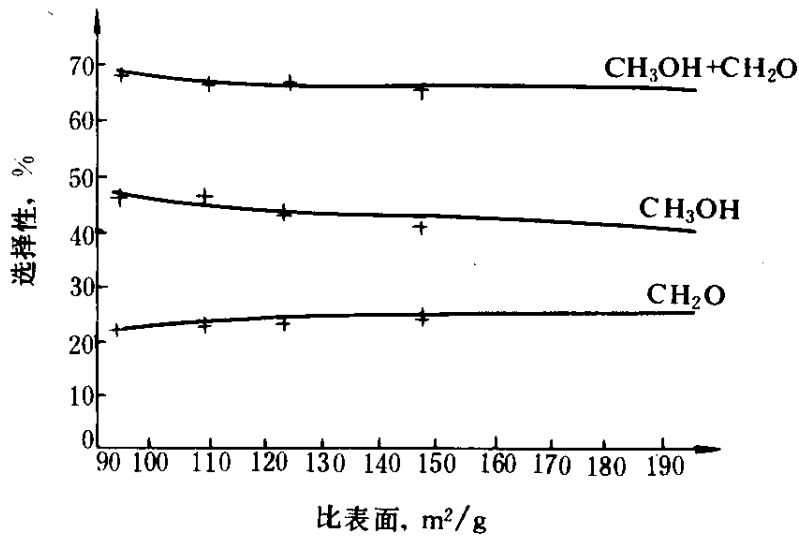


图 12 甲醇、甲醛选择性与比表面关系曲线

$T=450^{\circ}\text{C}$, $p=50\text{atm}$, 空速 $=7200\text{h}^{-1}$

甲烷选择氧化反应中, 由于大表面积载体的孔径小, 氧化产品在

小孔内不易及时排出, 导致醇、醛产物的深度氧化, 使其选择性降低, 从而提高了 CO 、 H_2O 和 CO_2 的选择性。如比表面积是 $220\text{m}^2/\text{g}$ 的 SiO_2 , 最可几孔径为 $1\sim 3\text{nm}$, 3nm 的孔容占 40% , 而 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的 SiO_2 的最可几孔径为 $2\sim 5\text{nm}$, 5nm 的孔容占 40% 。小表面积的载体, 孔大, 产品在孔道中停留时间短, 可避免产物的继续氧化。甲烷的活性是随 SiO_2 载体比表面积降低而提高的。

综上所述分析, 认为对 Cr 、 Mo 、 V 、 Bi 、 O_x/SiO_2 体系催化剂来说, SiO_2 载体的比表面积应小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 反应条件的影响

(1) 温度影响 温度对 Fe-Mo 催化剂特性的影响见图 13、图 14。

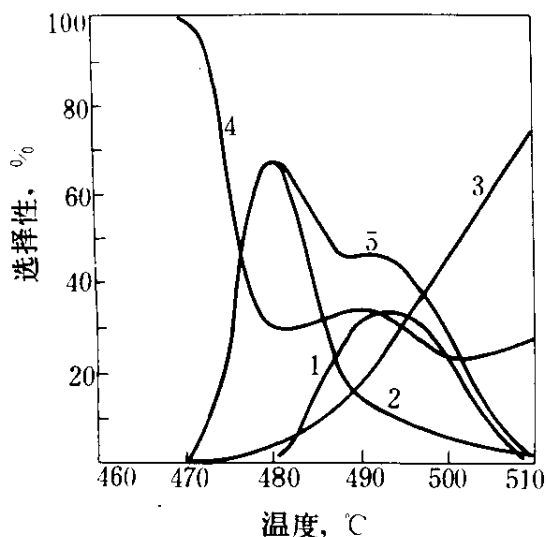


图 13 温度对 I-8 (60 目)

Fe-Mo 催化剂选择性的影响

($p=5\text{MPa}$, $\text{GHSV}=6000\text{h}^{-1}$, $V_{\text{cat}}=1\text{ml}$,

$\text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2=1 : 9.2 : 6.3$)

1— CH_3OH 选择性; 2— HCHO 选择性;

3— CO 选择性; 4— CO_2 选择性;

5—醇、醛总选择性

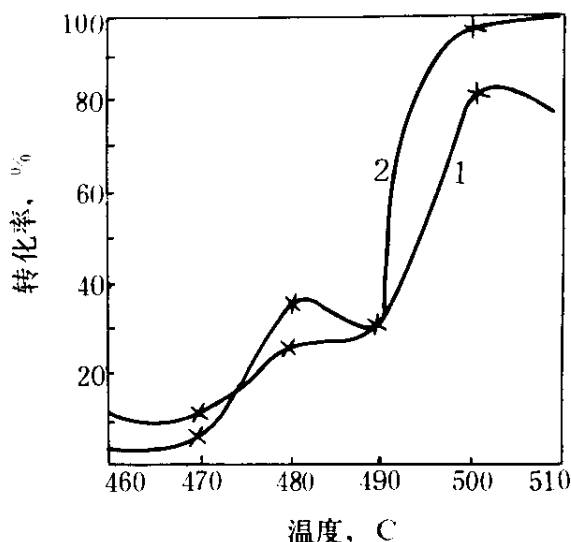


图 14 温度对 I-8 (60 目) Fe-Mo

催化剂转化率的影响

(反应条件同图 13)

1— CH_4 转化率; 2— O_2 转化率

从图 13 可知, 当控制氧化的反应温度低于 470°C 时, 产物中几乎 100% 是 CO_2 , 温度升到 470°C 时, 产物中出现甲醛和 CO , 说明 HCHO 是直

接由 CH_4 转化而成的。随着温度升高, 甲醛选择性逐渐上升, CO_2 选择性逐渐下降。当温度升到 480°C 时, 甲醛选择性达到最大值, 这时开始出现 CH_3OH 。在温度为 490°C 处 CH_3OH 选择性达最大值。 CO 的选择性随温度升高而升高。根据以上分析, 认为在 Fe-Mo 存在下甲烷直接氧化制 CH_3OH 、 HCHO 的宏观反应途径可分为以下 3 个阶段, 各阶段中的主要反应如下:

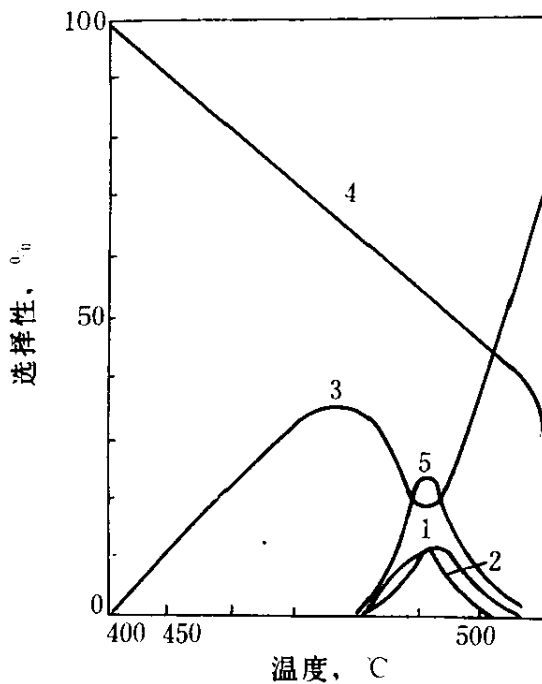
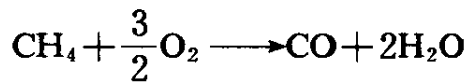
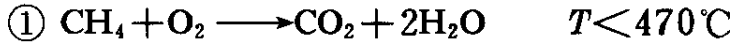


图 15 温度对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂选择性的影响

($p=5\text{MPa}$, $\text{GHSV}=6000\text{h}^{-1}$, $V_{\text{cat}}=1\text{ml}$,

$\text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 9.2 : 6.3$)

1— CH_3OH 选择性; 2— HCHO 选择性;

3— CO 选择性; 4— CO_2 选择性;

5—醇、醛总选择性

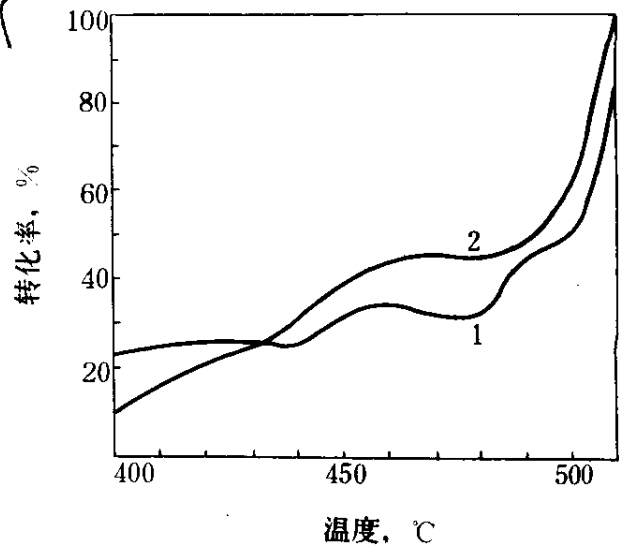
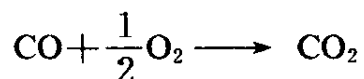
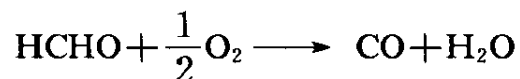
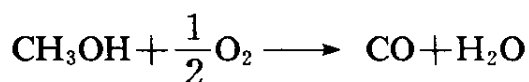
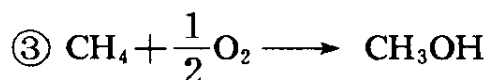


图 16 温度对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂转化率的影响

(反应条件同图 15)

1— CH_4 转化率; 2— O_2 转化率



在相同的条件下考察了温度对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂活性, 选择性的影响, 得图 15、图 16 所示结果。此结果与对 Fe-Mo 催化剂考察的结果相比略有差别。相同之处是, 当温度低于 440°C 时产物全部是 CO_2 , 温度高于 440°C 时, 产物出现 CO, 随着温度升高, CO 的选择性逐渐上升。不同之处是, 当温度升到 480°C 时, 产物中同时出现甲醇、甲醛, 到 490°C 时, CH_3OH , HCHO 选择性达最大值。从 490°C 开始, CO 选择性又上升。

温度对含 Cr、Mo、V、 O_x/SiO 等多组分的催化剂活性影响见图 17 和图 18。

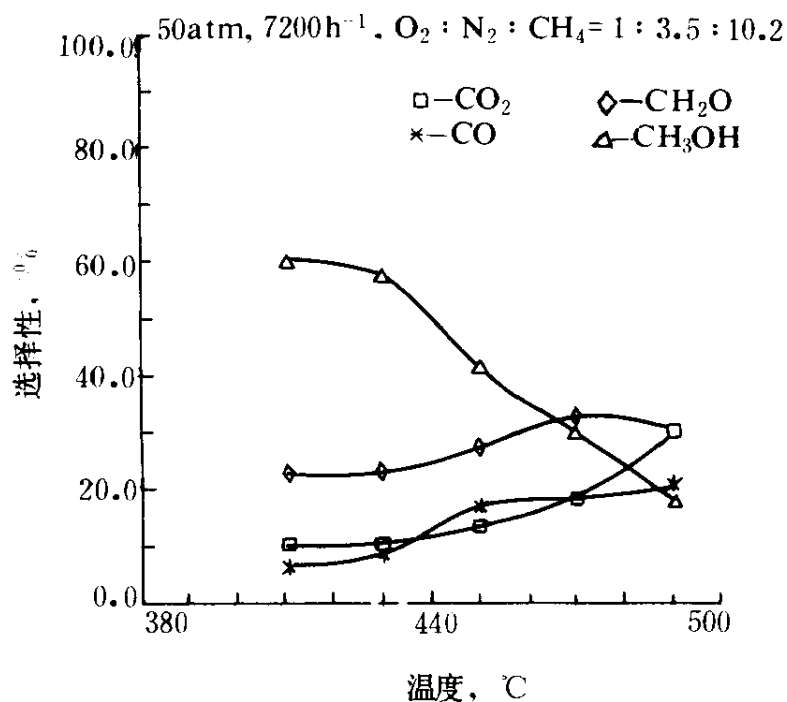


图 17 ZH-8 催化剂上, 产物选择性与温度关系

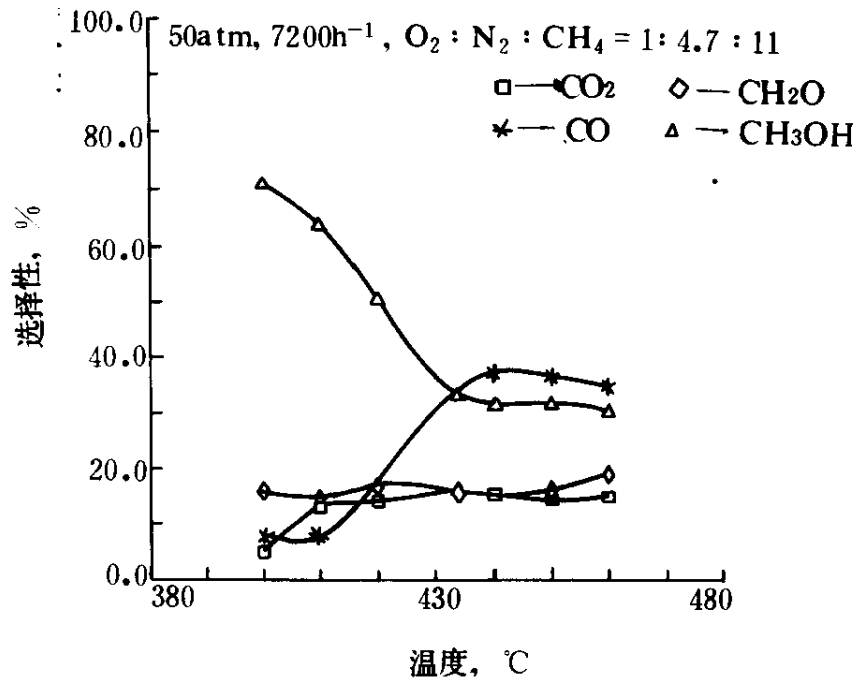


图 18 ZH-11 催化剂上，产物选择性与温度关系

图 17、图 18 表明，产物中 CH_3OH 的选择性随温度升高而降低， CO 的选择性随温度上升而逐渐增加。这一点和前面讨论的气相反应中 CO 、 CH_3OH 选择性随温度变化的关系相似。不同的是，催化体系中 CH_2O 选择性随温度上升而逐渐上升。图 18 中 ZH-11 催化剂上 CH_3OH 选择性的下降趋势比图 17 中 ZH-8 催化剂及气相反应中的 CH_3OH 选择性的下降趋势都快，这说明 ZH-11 催化剂表面深度氧化迅速，而且 CH_3OH 在催化剂表面深度氧化的产品主要停留在 CO 阶段，这一点从图 18 上 CO 的变化趋势就可以说明。而图 17 CO_2 量增加的变化关系表明，ZH-8 催化剂上 CH_3OH 深度氧化是生成 CO_2 。从上述分析说明，在催化剂表面上都存在着深度氧化过程，无论是表面生成的产物，还是气相生成的产物，一旦吸附到表面，均可能发生深度氧化，只是不同的催化剂，其深度氧化的层次与速度不同。图 17，图 18 中 HCHO 选择性变化趋势，说明催化剂表面同时存在选择氧化。这两反应过程谁占主导地位将决定着催化剂的选择性。对 ZH-8 催化剂来说，其选择氧化作用是明显的、主要的。

(2) 空速的影响 空速对催化剂 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 的影响见图 19、表 9。

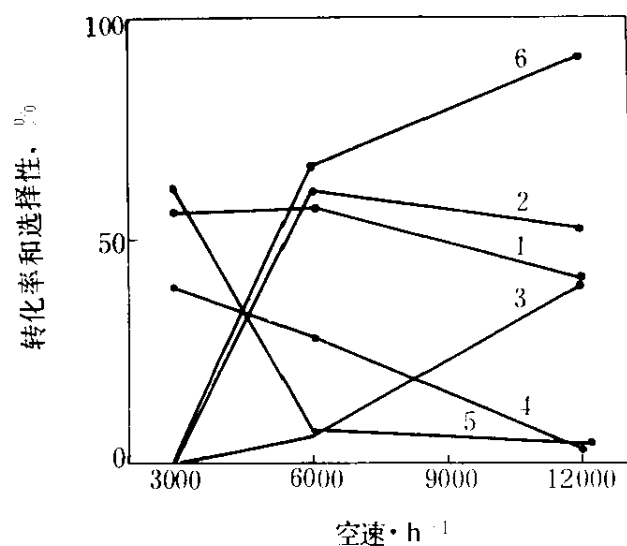


图 19 I-9 号 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$
催化剂活性与空速的关系

($p=5\text{MPa}$, $T=475^\circ\text{C}$, $V_{\text{cat}}=1\text{ml}$, $\text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2=1 : 15.4 : 9.81$)

1— CH_4 转化率; 2— CH_3OH 选择性; 3— HCHO 选择性; 4— CO 选择性;

5— CO_2 选择性; 6— CH_3OH 及 HCHO 选择性

表 9 空速对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (I-5) 活性的影响^①

空速, h^{-1}	CH_4 转化率 %	选择性, %		总选择性 %
		CH_3OH	HCHO	
3000	7.3	0	22.5	22.5
6000	8.8	43.2	2.0	45.2
12000	4.8	36.4	14.2	50.6

① $p=5\text{MPa}$, $T=450^\circ\text{C}$, $V_{\text{cat}}=1\text{ml}$, $\text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2=1 : 15.4 : 9.81$ 。

随着空速增大, CO 和 CO₂ 的选择性下降, 而甲醇、甲醛总选择性升高。空速增大使反应物料在催化剂床层停留时间缩短, 降低了深度氧化的程度。

表 10 空速对催化剂性能的影响

空速, h ⁻¹	转化率	CH ₃ OH 的 选择性, %	CH ₂ O 的 选择性, %	两者之和 %
3000	6.0	30.7	15.2	45.9
7200	6.1	42.1	24.8	66.9
12000	4.5	55.7	22.3	78.0

$T=450^{\circ}\text{C}$, $p=50\text{atm}$, Yu-2。

(3) 压力的影响 压力对催化剂活性的影响从图 20 中可以看出, 只有当压力高于 45atm 时, 反应转化率才趋于平稳; 当压力小于 10atm, 反应条件为 450°C 、 7200h^{-1} 、 $\text{CH}_4/\text{O}_2=10.2/1$ 时, 甲烷转化率低于 1%。所以对于本反应, 反应温度在 450°C 左右时, 压力一定要控制在 45atm 以上。

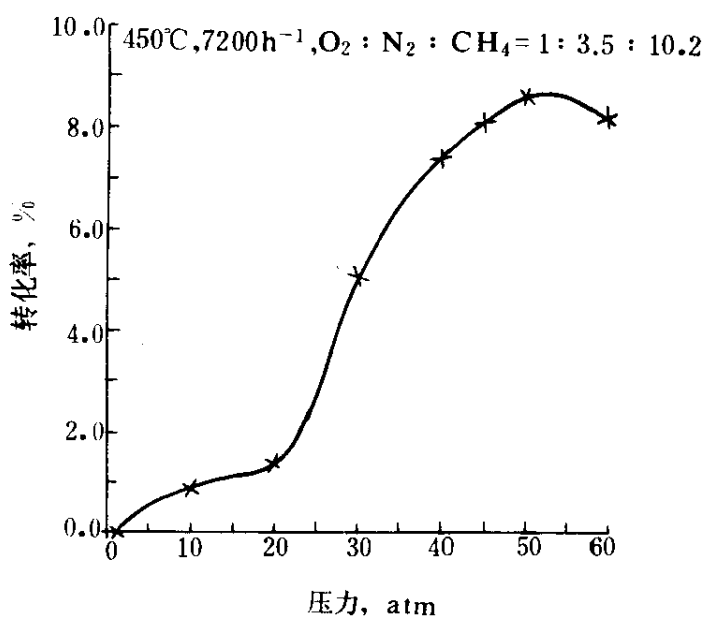


图 20: ZH-8 催化反应中, 甲烷转化率与压力关系

作者在自己设计加工的高温、高压原位红外池上进行了动态跟踪。将 CH_4 、 O_2 和 N_2 的混合气原料通入 FT-IR 高温、高压红外池，测试了

不同压力下，表面甲醛 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \quad \text{M} \end{array}$ (1712cm^{-1}) 及表面羟基

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{M} \end{array}$ (1542cm^{-1}) 峰的变化。得图 21 所示结果。

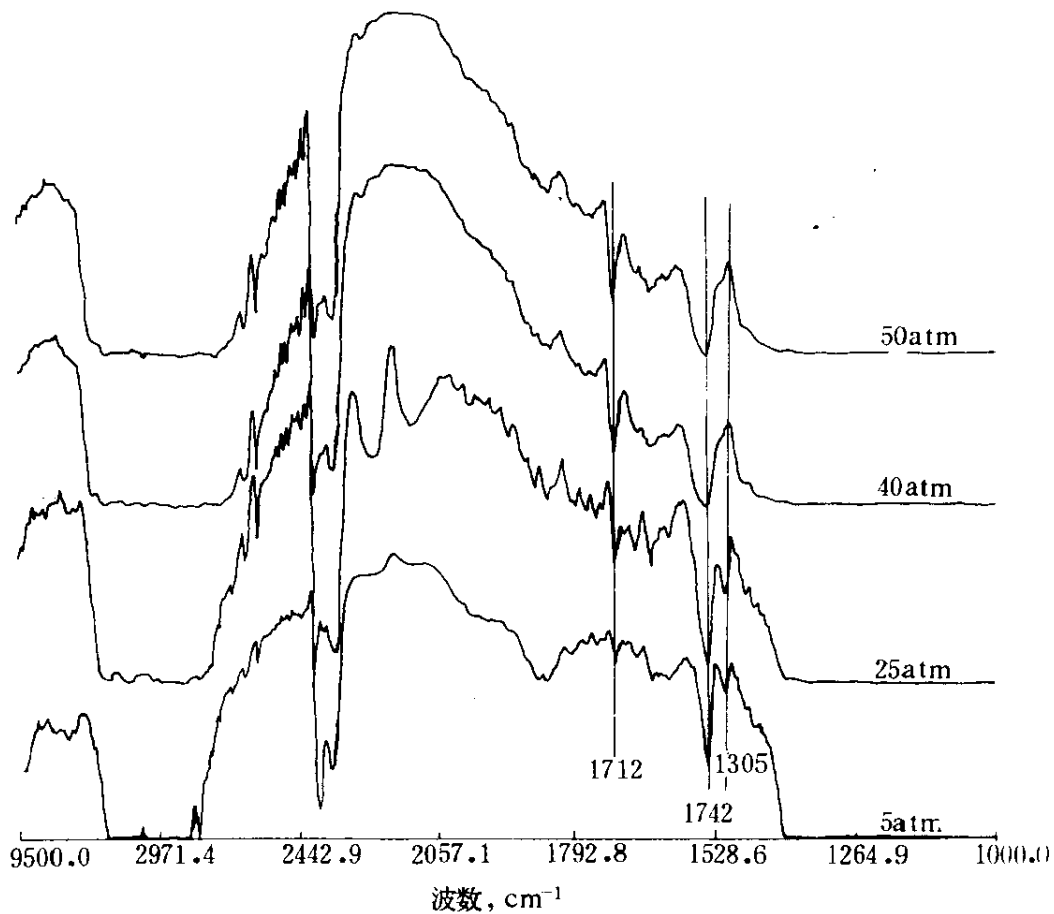


图 21 ZH-8 催化剂在不同压力下的 IR 特征峰

在反应气氛下，当压力逐渐下降时， 1712cm^{-1} 和 1540cm^{-1} 处的峰强逐渐减弱，而 1865cm^{-1} （硅胶表面的 $\text{Si}-\text{O}$ 键的振动峰）逐渐增强。说明，当催化剂周围反应物浓度降低时，表面反应的程度也降低。原位

红外试验的结果再一次说明本反应在 450℃左右时，压力应控制在 45atm 以上。

压力增加，在一定的流量下，将增加催化反应的接触时间，同时也增加反应物的浓度。这两种因素综合影响反应的甲烷转化率和产物选择性。

参 考 文 献

- [1] 罗蛰潭, 天然气工业, 6 (3) 1. 1986.
- [2] H. D. Gesser and N. R. Hunter, Chem. Rev., vo 185. No. 4 236 (1985).
- [3] R. Pitchai and K. Klier, Catal. Rev-Sci. Eng. 28 (1), 13-88 (1986).
- [4] D. W. E. Axford and R. G. W. Norrish, Proc. R. Soc., A192, 518 (1948).
- [5] D. Lance and E. G. Elworthy, French Pat. 352, 687 (1905).
- [6] D. Lance and E. G. Elworthy. Brit. Pat. 7, 297 (1906).
- [7] E. H. Boomer V. S. Pat. 1, 776, 771 (1930).
- [8] E. H. Boomer Can. Pat. 291, 411, (1929).
- [9] E. H. Boomer and V. Thomas, Can J. Res., 15B (1937) 401.
- [10] E. H. Boomer and V. Thomas, Can J. Res., 15B (1937) 414.
- [11] A. Matui and M. Yasuda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 43. Suppl. binding (1940) 453.
- [12] E. H. Boomer and S. N. Naldrett. Can. J. Res., 25B (1947) 494.
- [13] V. I. Atroshchenko, N. A. Gavrya and Z. M. Shchedrinskaya, USSR Pat. 132, 623, (1960).
- [14] V. I. Atroshchenko, Z. M. shchedrinskaya and N. A. Gavrya, zh. Prikl. Khim., 38 (3) (1965) 643.
- [15] V. I. Atroshchenko, N. A. Gavrya and Z. M. Shchedrinskaya Tr. Khark. Politekhn. Inst., 39 (1962) 11.
- [16] V. I. Atroshchenko, and Z. M. Shchedrinskaya, Tr. Khark. Politekhn. Inst., 39 (1962) 19.
- [17] M. S. Furman and A. D. Shestakova, Tr. GIAP, 6 (1956).
- [18] M. S. Furman, Khim. Prom., 2 (1946) 24.
- [19] M. Eusuf, Khursheed-ul-Islam and M. Moslem, Sci. Res. (Dacca), 5 (2-3) (1968) 104.
- [20] M. Eusuf, A. M. Hasan. R. Khan and F. A. Chowdhury, Sci. Res. (Dacca, Pak), 6 (1-2) (1969).
- [21] M. Eusuf and A. M. Hasan R. Khan, Bangladesh J. sci. Ind. Res., 10 (1-2)

(1975) 135.

- [22] M. Eusuf and M. Ahmed, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, (1969) 46.
- [23] R. S. Mann and M. K. Dosi. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 29 (1979) 467.
- [24] A. Ya. Averbuch, I. P. Mukhlenov and A. R. Vilenskii, *Nauchn. Osn. Pererab. Nefti Gaza Neftekhim, Tezisy Dokl. Vses. Konf.* (1977) 175.
- [25] A. Ya. Averbuch, I. P. Mukhenov, Yu. A. Ivanov and L. I. Musienko, *Prevrashch. Uglevodorodov Kislotno- Osnovn. Geterogehnykh Katal.*, *Tezisy Dokl. Vess. Konf.* (1977) 216.
- [26] D. A. Dowden and G. T. Walker. *Brit. Pat.* 1, 244, 001 (1971).
- [27] H. J. F. Stroud, *Brit. Pat.* 1, 398, 385 (1975).
- [28] G. Koenig, *Ger. offen.* DE 3, 101, 024 (1982).
- [29] V. E. Leonov, I. A. Ryzhak, L. M. Kalinichenko, Yu. L. Vysotskii, L. E. Semikina and Ya. A. Shuster, *Katal.*, 15, 6 (1977).
- [30] R. S. Liu, M. Iwamoto and J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1, 78 (1982).
- [31] M. Iwamoto, *Jpn. pat.* 5892, 630 (1983).
- [32] M. Iwamoto, *Jpn. pat.* 5892, 629 (1983).
- [33] M. Iwamoto, *Shokubai*, 23, 278 (1981).
- [34] H.-F. Liu, R.-S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson and J. H. Lunsford *J. Am. Chem. Soc.*, 106 4117 (1984).
- [35] M. M. Khan and G. A. Somorjai, *J. Catal.* 91, 263 (1985).
- [36] K. J. Zhen, M. M. Khan, et. al. *J. of Catal.* 94. 501-507 (1985).
- [37] N. D. Spencer and C. J. Pereira, *J. of Catal* vol. 116. 399-406 (1989).
- [38] S. Kasztelan and J. B. Moffat, *J of Catal* 106. 512-520 (1987).
- [39] S. Kasztelan et al. *Processing 9th International. Congress on Catalysis p883-890 (第九届国际催化学术会议论文集)* (1988).
- [40] K. Otsuka et al. , *Processing 9th International Congress on Catalysis, p915-922 (第九届国际催化学术会议论文集)* (1988).
- [41] H. D. Gesser. N. R. Hunter and L. A. Morton, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu 1984, Paper 03002.*
- [42] J. N. Armor, *Appl. Catalysis*, 49 (1989).
- [43] T. Yamaguchi, E. Echigoya, S. Sai and M. Sueyoshi, *Japanese Patent JP62-212336* (1987).
- [44] G. Kastanas, G. Tsigdinos and J. schwand, *1989 Spring National AIChE Meeting, Houston, Texas, April, 1989, Paper 52d.*
- [45] D. A. Dowden, C. R. Schnell. and G. T. Walker *Proceedings of the 4th International*

Congress on Catalysis Moscow. p. 201 (1968).

[46] R. Pitchai and K. Klier Catal. Rev—Sci. Eng, 28 (1) 13-88 (1986).

5

水煤气中低温变换的分子催化

范以宁 沈俭一 陈 懿 (南京大学化学系, 南京 210008)

一、铁-铬系中温变换催化剂的催化作用	128
二、铜-锌系低温变换催化剂的催化作用	130
三、钴-钼系耐硫变换催化剂的催化作用	134
参考文献	136

水煤气变换反应是指水蒸气和 CO 在催化剂作用下生成 CO₂ 和 H₂ 反应:



该反应不仅广泛地用于以石油、天然气和煤为原料的制氢工业和合成氨工业, 而且在合成气制醇、制烃等催化过程中也是一个重要的副反应。因此, 在 CI 化学领域水煤气变换反应的催化作用是一个重要的研究课题。

水煤气变换反应是放热的氧化还原反应。从热力学平衡角度来看, 反应宜在尽可能低的温度下进行。但为了获得高的变换速率, 则需要足够高的反应温度, 实际操作条件的选定与所用催化剂的性能密切相关。目前工业上采用的水煤气变换催化剂大体上可分为三类:

(1) 铁-铬系中温变换催化剂 反应温区为 320~450℃。这类催化剂操作稳定并具有一定抗硫中毒性能, 但需要较高的水/气比, 能耗较大;

(2) 铜-锌系低温变换催化剂 可在较低温度 (200~250℃) 下操作, 活性较高, 但催化剂不抗硫, 很少量的硫即可造成催化剂不可逆中毒;

(3) 钴-钼系催化剂 操作温区宽, 在高温和低温下活性都很高

且完全耐硫，是近来发展的一种新型水煤气变换催化剂。有关上述催化剂的制备方法和基本特性的研究已有大量的专利和文献报道^[1]，以下扼要介绍这些催化剂的结构及其对变换反应的催化作用。

一、铁-铬系中温变换催化剂的催化作用

铁-铬系催化剂主要由 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化物或再加上其他助剂^[2~7]组成。 Fe_2O_3 为催化剂

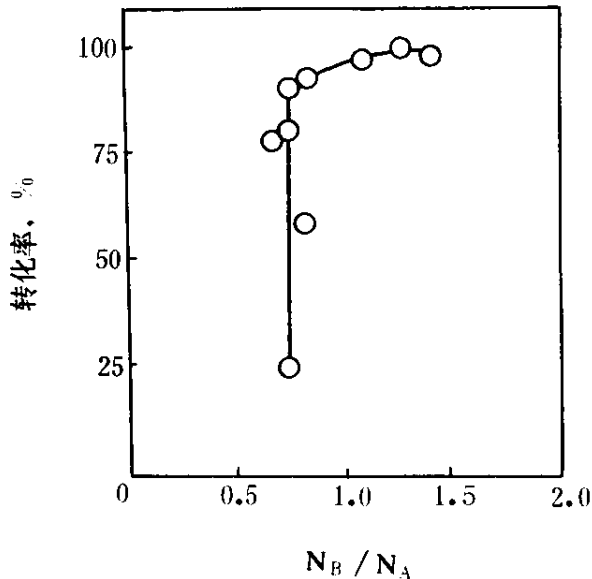


图1 B、A位铁离子数之比 (N_B/N_A) 与变换反应活性的关系^[15]

的活性组分, Cr_2O_3 可以增加催化剂活性表面积和耐热稳定性, 但不改变催化剂比活性和变换反应活化能^[3], 起的是结构助剂的作用。 Cr_2O_3 加入量以不大于 14% wt 为宜, 这与 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体所允许的最大含 Cr 量相对应。过量的 Cr_2O_3 以游离态存在并可能覆盖催化剂活性表面, 导致催化活性的下降^[8,9]。铁-铬催化剂在使用前需经还原性气氛如氢气或

半水煤气处理, 还原条件需严格控制以避免催化剂晶粒烧结和氧化铁被深度还原为金属铁和碳化铁, 后两种铁物类在中温变换条件下可发生 CO 甲烷化和 F-T 合成反应, 致使 H_2 产率下降^[10,11]。实际反应条件下铁-铬催化剂活性相是 Fe_2O_3 部分还原所形成的 Fe_3O_4 以及 Cr^{3+} 离子取代 Fe_3O_4 尖晶石结构中部分 Fe^{3+} 形成的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 固溶体^[4,6,8,12~16], 作为助剂组分的 Cr_2O_3 均匀分散在 Fe_3O_4 晶粒之间, 抑制晶粒的增长。在 Fe_3O_4 尖晶石结构中四面体位 (A 位) 为 Fe^{3+} 离子占据, 八面体位 (B 位) 含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子。一般来讲, A 位 Fe^{3+} 对变换活性影响不大而 B 位铁离子的催化作用则至关重要^[15,17]。图 1 示出铁-铬催化剂尖晶石结构中 B、A 位铁离子数之比 (N_B/N_A) 与变换反应活性的关系。反应活性随 N_B/N_A 的增加呈急剧增加, 在 $N_B/N_A > 1.0$ 后

趋于平缓。这一结果表明 B 位中的铁离子对 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) 的快速电子交换作用可能参与了变换反应的氧化-还原过程^[15]。

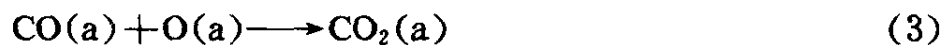
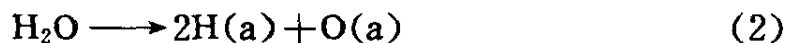
Fe_3O_4 具有既易被氧化又易被还原的特性。在中温变换反应条件下, CO 和 H_2 可使 Fe_3O_4 还原而 CO_2 和 H_2O 有可能使 Fe_3O_4 氧化, 而且已经证明 H_2O 和 CO 单独存在时对铁-铬催化剂氧化和还原速率与在同一催化剂上进行中温变换反应时 CO 的转化速率是一致的^[18,19]。在 Temkin 等^[20]最初提出的铁-铬催化剂中温变换反应机理中就包含了氧化和还原两个基元过程, 如下所示:

机理 I

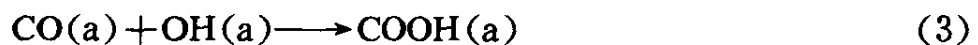
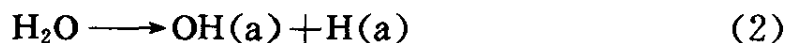


机理 I 被称为氧化-还原机理, $[]$ 表示催化剂表面氧空位。按此模式, 变换反应是通过部分还原态的催化剂表面交替发生氧化和还原作用进行的, 若假定上述两个基元反应具有相同的速率, 机理 I 能较好地关联由实验获得的动力学方程^[20]。但进一步的研究结果对氧化-还原机理提出了质疑。根据用化学计量方法^[21,22]研究铁-铬催化剂变换反应所获得的结果, Oki 等^[23~27]认为反应可能按下述机理进行:

机理 II



或机理 III



机理 I、II 的决速步骤均为 CO 吸附和吸附态 H 的复合解吸。所不同的是机理 III 假定了反应中间物 COOH 在催化剂表面的形成和分解两个基元过程，即表面吸附态 CO 和由 H₂O 解离吸附产生的表面羟基反应生成 COOH，然后 COOH 再分解导致 CO₂ 和 H₂ 的生成。但在中温变换反应条件下铁-铬催化剂表面 COOH 中间物的存在尚无确凿的实验证据，因此上述诸反应机理至今仍未统一。

反应条件下铁-铬催化剂是以 Fe₃O₄ 为主体的结构，其表面状态对气氛的氧化还原性质敏感。这种表面状态的不稳定性给常用的以单一气体化学吸附为基础的催化剂表面活性位测定以及表面反应物种与活性位关联带来一定的困难。一种有意义的解决办法是在接近中温变换反应温度时采用 (CO+CO₂) 混合气进行化学吸附的研究^[28]，所选择的分压比 ($p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$) 保证了催化剂表面处于稳定的热力学平衡状态，根据 CO 和 CO₂ 饱和吸附量与催化剂表面氧空位和氧物种浓度之间的定量关系，推测 CO 和 CO₂ 是分别吸附于表面氧空位和表面氧物种上，这一结果与吸附质不同的 Lewis 酸碱性质也是一致的。铁-铬催化剂表面 H₂O 的吸附行为亦很复杂，H₂O-TPD 谱表现为多个脱附峰的重迭^[29]，表明吸附态有多种，可分为 (1) α 态：在配位不饱和的铁离子上 H₂O 的配位吸附；(2) β 态：H₂O 与表面氧离子通过氢键相连；(3) γ 态：在表面铁离子及其邻位表面氧离子上 H₂O 的解离吸附形成表面羟基。其中，γ 态与变换反应活性有直接的关系^[29]。图 2 示出铁-铬催化剂表面变换反应中间物一种可能的结构模式。

二、铜-锌系低温变换催化剂的催化作用

单组分 CuO 或 ZnO 催化剂的低温变换反应活性均很低，而具有一定组成的双组分 CuO-ZnO 复合氧化物催化剂则具有优良的催化性能^[1]。如图 3 所示，随 Cu/Zn 原子比的增加，变换反应的活化能先显著下降，经极小值 (Cu/Zn=0.4) 后又逐渐增加，在 Cu/Zn>1.0 后活化能基本保持不变。这些结果表明在催化剂的不同组成范围，其活性中心性质是不同的。

许多实验结果都表明反应后催化剂的物相组成为 Cu 和 ZnO，且反应活性随 Cu 金属表面积的增加而线性增加。由此普遍认为 Cu 是催化

剂主要活性相^[31~39],但对 ZnO 组分的助催化作用尚无一致的看法^[40]。

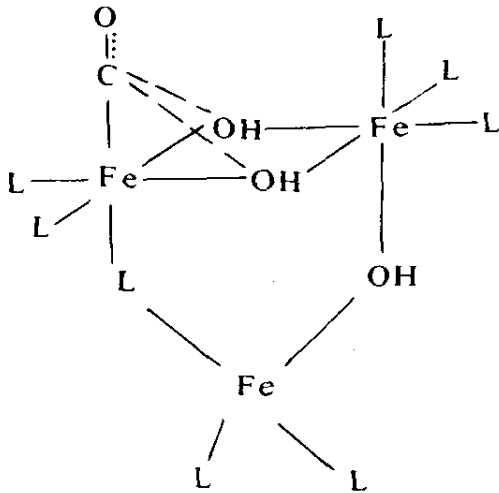


图2 铁-铬催化剂反应中间物的结构模式 (L表示配体)^[30]

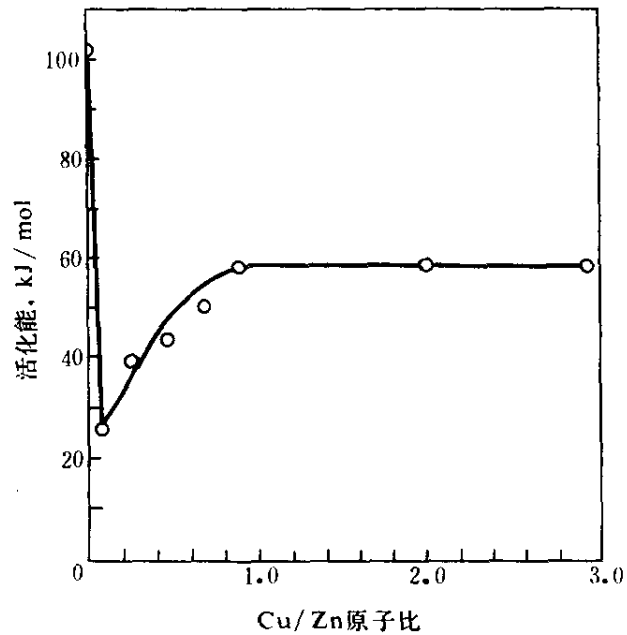


图3 Cu-ZnO 催化剂组成对变换反应活化能的影响^[31]

催化剂的制备一般是用 Na_2CO_3 或其它可溶性碳酸盐作沉淀剂将 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 共沉淀后再经焙烧、还原处理。焙烧过程中部分 Cu^{2+} 离子进入 ZnO 晶格形成二元氧化物固溶体,铜在催化剂表面富集^[40]。Cu-Zn-O 固溶体与 CuO 两相发生相互分散,其分散度依赖于催化剂中铜的含量,Cu/Zn 原子比 $> 30/70$ 会导致 CuO 和 ZnO 分散度急剧下降^[37,41]。受制备条件、催化剂组成等因素的影响,在还原态催化剂表面 Cu 可以多种形式存在。铜含量较低 ($\leq 10\% \text{wt CuO}$) 时,Cu 原子沿 ZnO (1010) 晶面外延生长形成二维 Cu 物类;而铜含量较高时 ($\geq 25\% \text{wt CuO}$) 主要形成高度分散的 Cu 晶粒,此二种 Cu 物类与近邻 ZnO 相之间存在局域电子转移,这使 Cu 带有部分负电荷^[41,43]。此外,在还原态催化剂表面还观察到以间隙和取代方式进入 ZnO 表面晶格的 Cu^+ 离子^[37,42,44]。反应条件下上述 Cu 物类都有可能作为变换反应的活性位。

在单组分 ZnO 催化剂和双组分 Cu-ZnO 催化剂表面 H_2O 和 CO 反应生成的表面 COOH 物种已用红外光谱检测到^[45,46]，从而证实了 COOH 是 Cu-ZnO 催化剂上低温变换反应的中间物，ZnO 催化剂的变换反应机理如图 4 所示，反应始于 H_2O 在 Zn^{2+} 及其邻位氧离子上的解离

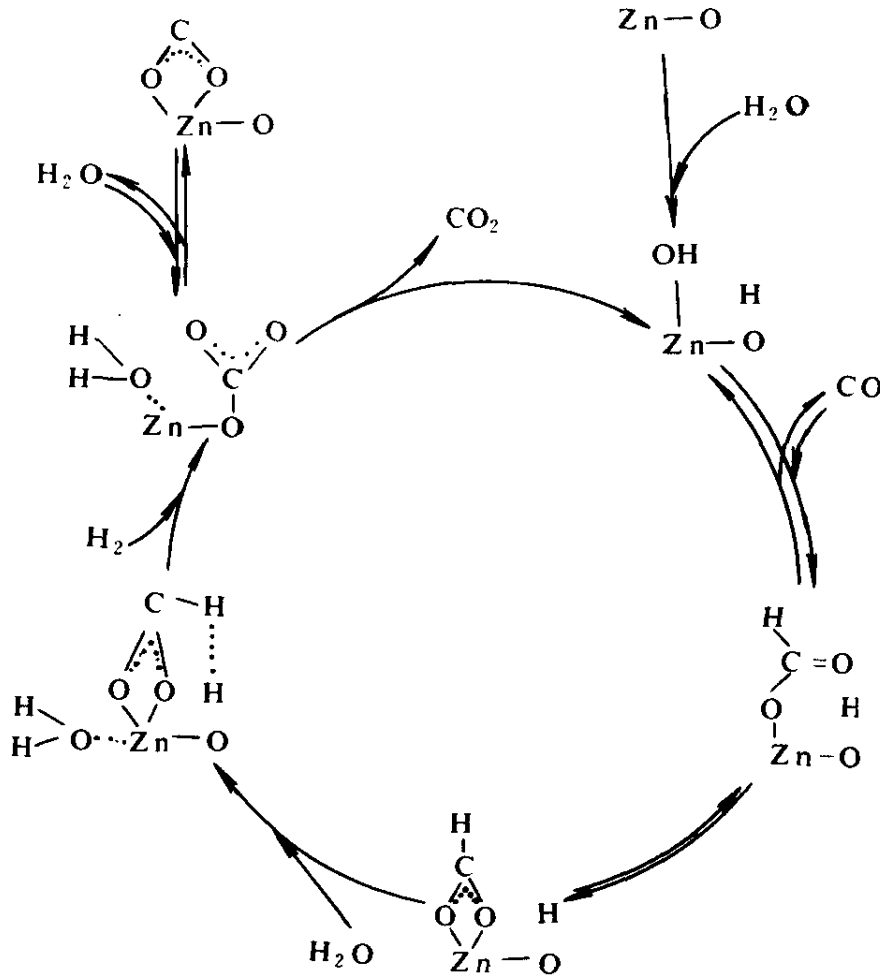


图 4 ZnO 表面变换反应机理^[45]

吸附，形成两个表面羟基，一个处于 Zn^{2+} 顶位 (on-top site)，另一个处于被 Zn^{2+} 顶位羟基部分遮掩的位置 (hollow site) CO 与顶位羟基反应生成单配位的 COOH (unidentate) 并进一步转化为双配位的 COOH (bidentate)。第二个 H_2O 分子配位吸附在 Zn^{2+} 离子上，作为电子给予体促进 COOH 与遮掩位羟基作用，使之分解为 H_2 和吸附态 CO_2 ，后者继之脱附进入气相。这里， H_2O 分子的作用有三^[45]：其一，提供反应所

需的表面羟基；其二，作为电子给予体使 COOH 易于分解；其三，作为电子给予体使吸附态 CO_2 易于脱附。

由于 Cu 可以多种物类存在于双组分 Cu-ZnO 催化剂表面，变换反应机理较为复杂。Salmi 等^[47]的研究表明，使用未经还原的催化剂，反应存在一过渡期，活性增加是与 Cu^{2+} 离子部分还原相关，在过渡期和稳态两个不同阶段的变换反应分别按机理 I 和机理 III 进行。由此看来，低价态铜 (Cu^+ , Cu^0) 对于变换反应似乎是必要的。Sengputa 等^[48]认为在不同状态的表面铜物类上变换反应机理亦不同，在金属态 Cu^0 上遵循机理 I，由于 $\text{Cu}(111)$ 面不易被氧化，故当该晶面优先暴露时催化剂变换反应活性极低。采用同位素交换和反应中间体捕获技术证实，在 Cu-ZnO 催化剂上 Cu^+ 活性位变换反应按下述图式：

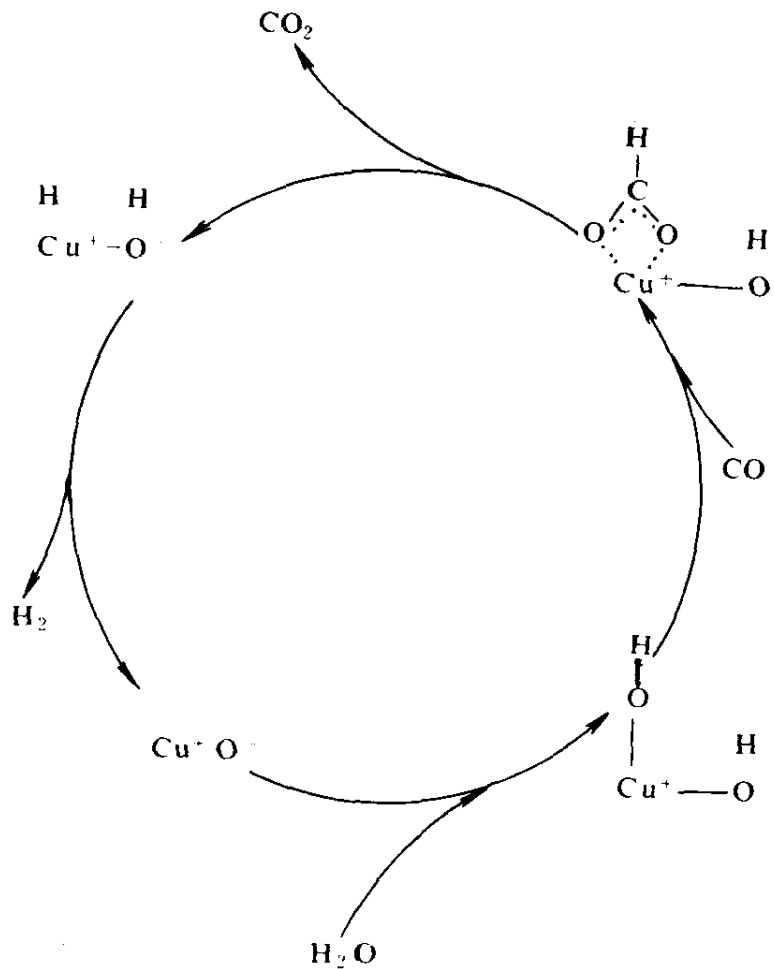


图 5 Cu-ZnO 催化剂 Cu^+ 活性位变换反应机理^[48]

已注意到 Cu-ZnO 之间局域电荷转移对变换反应的影响, 可能存在 Cu 和 ZnO 协同催化作用, 而作为变换反应中间体的 COOH 物种则位于催化剂表面 Cu-ZnO 两相接壤处^[40,50]。界面行为的深入描述有待于进一步的工作。

三、钴-钼系耐硫变换催化剂的催化作用

负载型 CoMo/Al₂O₃ 催化剂由于具有优良的水煤气变换反应活性和抗硫性能, 近来日益受到重视。对用于加氢精制反应的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂结构与催化剂性能之间的关系已进行了深入研究, 而作为变换反应催化剂则研究较少。一般认为 Mo 是水煤气变换 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的主要活性组分, 但处于完全氧化态 (Mo⁶⁺) 就不具有反应活性^[51]。催化剂在使用前须经硫化, 实际反应时催化剂处于完全或部分硫化状态。通常, 在硫化态催化剂上存在 Co₉S₈, MoS₂, Co-Mo-S 相并有部分 Co²⁺ 离子扩散进入 Al₂O₃ 体相形成尖晶石 CoAl₂O₄。Co-Mo-S 相是变换反应的主要活性相^[52]。

Co-Mo-S 相又被称为似 MoS₂ 相, 其结构模型是 Topsoe 等^[53~61]在研究加氢脱硫 (HDS) CoMo/Al₂O₃ 催化剂时提出的, 后来通过 EXAFS^[62]、NO 吸附-红外光谱^[55]、ESR^[56] 等原位表征技术进一步证实此结构相的存在。在 Al₂O₃ 载体表面 Co-Mo-S 相具有三维或至少二维 MoS₂ 晶格结构, Co 未插入此相而是存在于 MoS₂ 表面且位于 MoS₂ 边缘处, 部分地占据边缘 Mo 离子周围氧和硫空位, 这类空位可能是变换反应的活性位。

氧化铝与载体 Al₂O₃ 之间存在较强的相互作用, Mo-O-Al 的氧不易被硫取代。Co 的加入减弱了 Mo 与载体的作用, 从而在硫化过程中 Co-Mo-S 相易于形成。Co-Mo-S 相的 Co²⁺-Mo⁴⁺ 之间强烈的电子交换作用, 产生 $g=2.10$ 的 ESR 信号^[52,56,63~65]。如图 6 所示, 随 Co/Mo 原子比增加, 该信号的强度和变换反应活性均线性增加, 二者表现为平行关系。因此可以认为 Co 的加入改变了 MoS₂ 形态和 Mo 的电子结构, 从而调变其变换反应性能。

根据动力学的研究和催化剂表征, Hou 和 Meeker 等^[51]认为在含硫水煤气中催化剂的硫化和反硫化 (硫的丢失) 处于动态平衡, 变换反

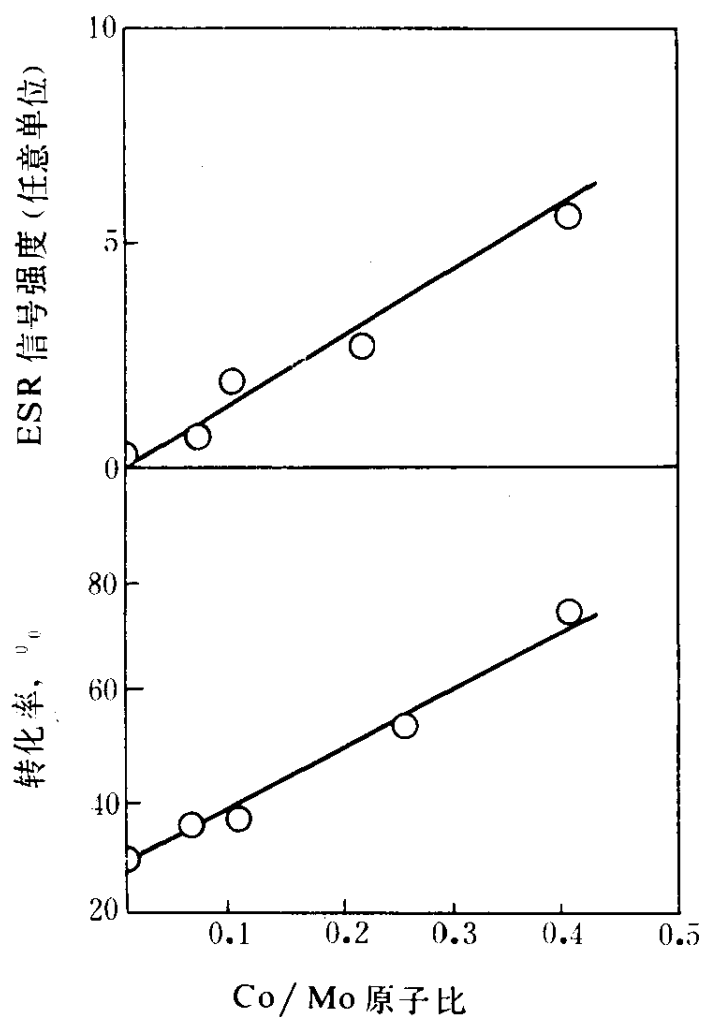
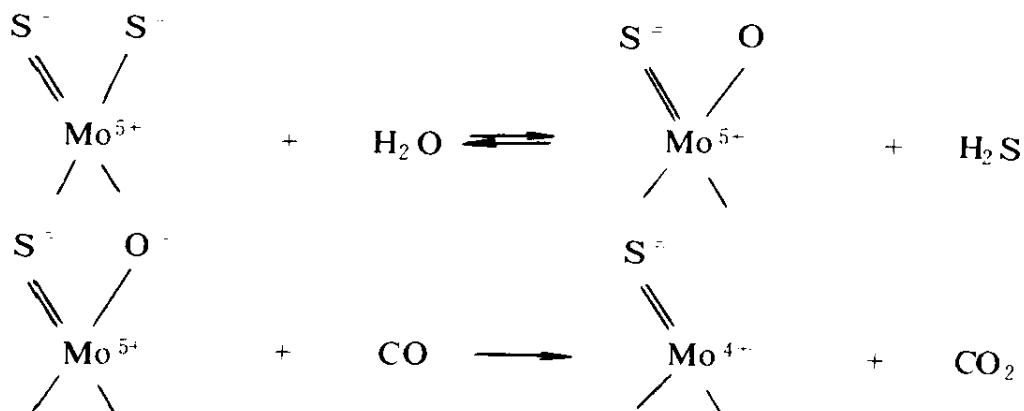
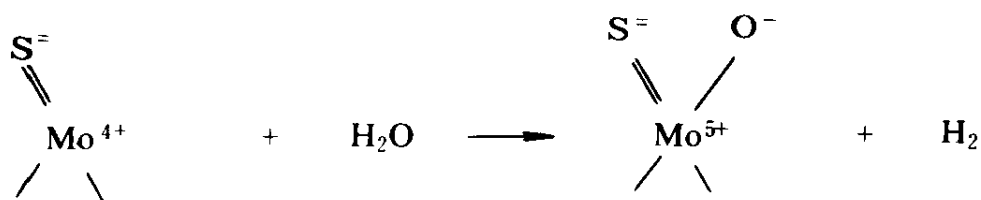


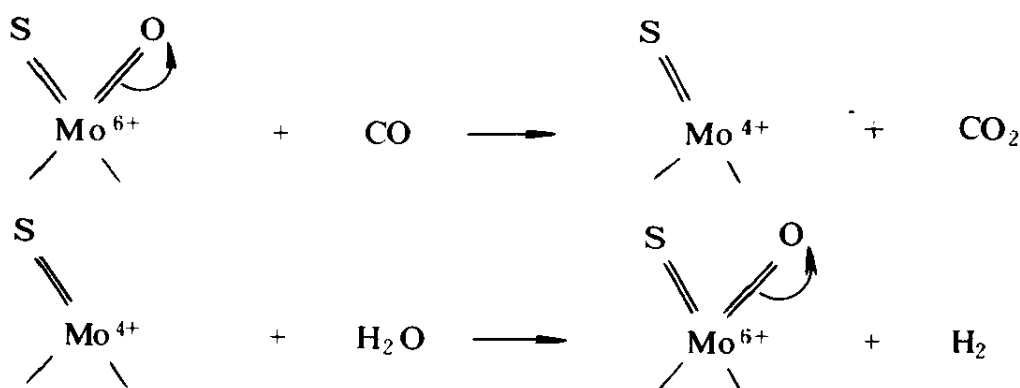
图 6 ESR ($g=2.10$) 信号强度及变换反应活性随 Co/Mo 的变化^[52]

应是通过 Mo^{5+} - Mo^{4+} 之间氧化-还原机理进行的，如下所示：





过量的 H_2O 会引起硫丢失, 导致变换活性下降。 Mo^{5+} 参与变换反应也为 Kantschewa 等^[65] 的实验结果支持。但一些作者^[52,66] 认为变换反应似与 Mo^{5+} 无关, 反应可能在 Mo^{6+} - Mo^{4+} 之间进行:



总之, 基本确认了变换反应活性位包括 Mo^{4+} 中心。

碱金属是水煤气变换 $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂常用助剂, 其中 K 的效果最佳^[1]。K 助剂的作用包括两个方面, 一是削弱 Mo-O-Al 相互作用, 使 Mo^{6+} 易被硫化或还原为 Mo^{4+} ^[67,68]; 二是促进 Co 在载体表面的分散, 使其与 MoS_2 相保持良好接触^[52], 从而提高催化剂的变换反应活性。

参 考 文 献

- [1] D. S. Newsome, Catal. Rev. Sci. Eng., 21 (2), 275 (1980).
- [2] J. R. Rao and B. R. Sant, Chem. Age India, 24, 695 (1973).
- [3] M. H. Jorgensen, U. S. Patent 3, 711, 426 (January 16, 1973).
- [4] H. Topsøe and M. Boudart, J. Catal., 31, 346 (1973).
- [5] F. Domka, M. Laniecki, and Z. Ruzskowski, React. Kinet. Catal. Lett., 3, 261 (1975).
- [6] 陈懿, 张惠良, 张毓昌, 陆怀先, 都有为, 陈益梅, 催化学报, 6 (3), 199(1985).

- [7] A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, and D. Shopov, *Appl. Catal.*, 22, 385 (1986).
- [8] M. I. Markina, G. K. Boreskov, F. P. Ivanovskii, and B. G. Lyudkovskaya, *Kinet. Katal.*, 2, 867 (1961).
- [9] S. P. Sen B. R. Arora, and N. C. Ganguli, *Technology (Sindheri)*, 4, 53 (1967).
- [10] J. C. Gonzalez, M. G. Gonzalez, M. A. Laborde, and N. Moreno, *Appl. Catal.*, 20, 3 (1986).
- [11] J. H. Carstensen, J. Boglid-Hansen, and P. S. Pedersen, *Hydrocarbon Process*, 69, 57 (1990).
- [12] 张毓昌, 陆怀先, 都有为, 陈益梅, 陈懿, 张惠良, *催化学报*, 6 (3), 205 (1985).
- [13] 丁莹如, 夏元复, 叶纯灏, 颜其洁, 陈懿, 金永激, 邱金恒, *南京大学学报 (自然科学)*, (4), 59 (1979).
- [14] G. Doppler, A. X. Trautwein, and A. M. Ziethen, *Appl. Catal.*, 40, 119 (1988).
- [15] 王誉富, 刘忠范, 何吉先, 吴越, *应用化学*, 2 (2), 7 (1985).
- [16] 郭清松, 薛屏, 沈岳年, *石油化工*, 19 (1), 17 (1990).
- [17] G. M. Schwab, E. Roth, C. Grintzos, and N. Mavrakakis, "Structure and Properties of Solid Surface", *The University of Chicago Press, Chicago*, 1953, p464.
- [18] M. I. Temkin, M. L. Nakhmanovich, and N. M. Morozov, *Kinet. Katal.*, 2, 722 (1961).
- [19] G. K. Boreskov, T. M. Yur'eva, and A. S. Sergeeva, *Kinet. Katal.*, 11, 1476 (1970).
- [20] G. G. Schibrya, N. M. Morozov, and M. I. Temkin, *Kinet. Katal.*, 6, 1057 (1965).
- [21] J. Horiuti and T. Nakamura, *Adv. Catal.*, 17, 1 (1967).
- [22] J. Happel, *Catal. Rev.*, 6, 221 (1972).
- [23] S. Oki, J. Happel, M. Hnatow, and Y. Kaneko, "Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis", Vol. 1, (J. Hightower, Ed.), 1973, p173.
- [24] S. Oki and R. Mezaki, *J. Phys. Chem.*, 77, 447 (1973).
- [25] S. Oki and R. Mezaki, *J. Phys. Chem.*, 77, 1601 (1973).
- [26] R. Mezaki and S. Oki, *J. Catal.*, 30, 488 (1973).
- [27] S. Oki and R. Mezaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 15 (1988).
- [28] J. E. Kubsh, Yi Chen, and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 71, 192 (1981).
- [29] 杨上闰, 刘威德, 傅献彩, *南京大学学报 (自然科学)*, (21), 645 (1985).
- [30] 杨上闰, 刘立, 傅献彩, *分子催化*, 2, 44 (1988).
- [31] H. Uchida, N. Isogai, M. Oba, and T. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1981 (1967).

- [32] H. Bohlbro and M. H. Jorgensen, *Chem. Eng. World*, 5, 46 (1970).
- [33] P. W. Young and C. B. Clark, *Chem. Eng. Prog.*, 69, 69 (1973).
- [34] G. G. Shchibrya, A. M. Alekseev, R. V. Chesnokova, and B. G. Lyudkovskaya, *Kinet. Katal.*, 12 1186 (1971).
- [35] C. T. Campbell and K. A. Daude, *J. Catal.*, 104, 109 (1987).
- [36] G. Petrini and F. Garbassi, *J. Catal.*, 90 (1984).
- [37] G. Petrini, F. Montino, A. Bossi and F. Garbassi, "Preparation of Catalysts III", (G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1983, p735.
- [38] E. Fiolitakis and H. Hofmann, *J. Catal.*, 80, 323 (1983).
- [39] T. M. Yur'eva, G. K. Boreskov and V. Sh. Gruver, *Kinet. Katal.*, 10, 294 (1969).
- [40] G. Ghiotti and F. Boccuzzi, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 151 (1987).
- [41] S. Metha, G. W. Simmons, K. Klier, and R. C. Herman, *J. Catal.*, 57, 339 (1979).
- [42] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, and S. Teranishi, *J. Phys. Chem.*, 87, 3747 (1983).
- [43] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, and S. Teranishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1405 (1982).
- [44] R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, and T. P. Koblynski, *J. Catal.*, 56, 407 (1979).
- [45] T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 129, 343 (1991).
- [46] J. F. Edwards and G. L. Schrader, *J. Phys. Chem.*, 88, 5620 (1984).
- [47] T. Salmi and R. Hakkarainen, *Appl. Catal.*, 49, 285 (1989).
- [48] G. Sengupta, D. P. Das, M. L. Kundu, S. Dutta, S. K. Roy, R. N. Sahay, and K. K. Mishra, *Appl. Catal.*, 55, 165 (1989).
- [49] G. A. Vedage, R. Pitchai, R. G. Herman, and K. Klier, "Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis", Vol. 2, Verlag Chemie, Berlin, 1984, p47.
- [50] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, G. D. Short, M. S. Spencer, K. C. Waugh, and D. A. Whan, *ACS Symposium on Methanol and Synthetic Fuels*, Philadelphia, August, 1984.
- [51] P. Hou, D. Meeker, and H. Wise, *J. Catal.*, 80, 280 (1983).
- [52] 李金林, 孔渝华, 张曼征, *催化学报*, 12, 340 (1991).
- [53] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Morup, *J. Catal.*, 68, 433 (1981).
- [54] H. Topsøe and B. S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26, 395 (1984).
- [55] N. Y. Topsøe and H. Topsøe, *J. Catal.*, 84, 386 (1983).

- [56] E. G. Derouane, E. Pedersen, B. S. Clausen, Z. Gabelica, R. Candia and H. Topsøe, *J. Catal.*, 99, 253 (1986).
- [57] R. Candia, B. S. Clausen, and H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90, 1225 (1981).
- [58] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel and S. Morup, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90, 1189 (1981).
- [59] H. Topsøe, "Surface Properties and Catalysts by Non-metals; Oxides, Sulfides and Other Transition Metal Compounds", (J. P. Bonnelle, et al., Eds.), Reidel Publishing Co., 1983, p326.
- [60] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, W. H. Pan, and E. I. Stiefel, *J. Catal.*, 86, 226 (1984).
- [61] H. Topsøe, R. Candia, N. Y. Topsøe, and B. S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93, 783 (1984).
- [62] E. Furimsky, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 22, 371 (1980).
- [63] A. J. A. Konings, W. L. J. Brentjens, D. C. Koningsberger, and V. H. J. de Beer, *J. Catal.*, 67, 145 (1981).
- [64] A. J. A. Konings, A. Valster, V. H. J. de Beer, and R. Prins, *J. Catal.*, 76, 466 (1982).
- [65] M. Kantschewa, F. Delannay, H. Jeziorowski, E. Delgado, S. Eder, G. Ertl, and H. Konzinger, *J. Catal.*, 87, 482 (1984).
- [66] 范淑蓉, 谢筱帆, 蹇伯生, 吴越, *应用化学*, 8, 42 (1991).
- [67] X. Xie, H. Yin, B. Dou, and J. Hou, *Appl. Catal.*, 77, 187 (1991).
- [68] V. Kettmann, P. Balgavy, and L. Sokol, *J. Catal.*, 112, 93 (1988).

6

催化分离一体化在 C₁ 化学中的应用

彭少逸 (中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

一、催化蒸馏·····	140
二、催化吸附一体化·····	142
三、催化萃取一体化·····	146
四、膜催化·····	149
参考文献·····	152

催化过程中的核心问题是催化剂,这是无可置疑的。但一个催化过程是否有好的经济效益,并不完全取决于催化剂。例如可逆反应,再好的催化剂也突破不了热力学的限制;再如催化过程中的传热传质和副反应的抑制等问题,都不是催化剂本身所能完全解决的。从催化过程的整体看,如何使过程优化是一个非常重要的问题。催化分离一体化是解决这一问题的有效途径,特别是对受热力学限制的反应尤为有效。所谓一体化就是在反应系统中将催化与分离融为一体以提高过程的效率。

一、催化蒸馏^[1,2]

催化蒸馏是将催化反应与精馏合为一体,反应器本身同时是精馏塔。细颗粒催化剂与纤维网组成一定大小的部件,填充在反应器中。当反应物与生成物有一定的沸点差时,在反应过程中同时实现两者的分离。其优点是:(1)对于可逆反应,由于产物的分离,破坏了热力学平衡,从而提高了转化率;(2)对于串行反应,如中间产物为目的产物时,由于中间产物通过分离,不断离开反应区,避免了进一步的串行反应,从而提高了选择性;(3)较高的热效率,对放热反应而言,反

应热即可用来作为分馏所需的热源，同时反应器内部气液直接热交换有更高的传热效果；(4) 可改变操作压力来控制反应温度。有以上这些优点，催化蒸馏一体化的方法得到了多方面的应用。当然，和其他的新技术一样，它也存在一定的局限性，如反应温度与蒸馏沸程要相匹配，催化剂要有较好的选择性，以避免副产物所形成的较多的共沸物降低分馏功能。

催化蒸馏一体化的技术已有效地应用于醚的合成；高纯度异丁烯，异戊烯的制备；叠合汽油；芳烃的烷基化等等。其中有些已实现了工业化。

在 C_1 化学中，用甲醇和异丁烯为原料合成甲基叔丁基醚 (MTBE) 是一项很重要的过程，它是高辛烷汽油的重要渗合组分，由于污染少，国际上都在大力发展这一技术。美国到 1987 年已建成 6 个用催化蒸馏技术生产甲基叔丁基醚的工厂。我国也已引进该项技术。

这一技术的特点是使甲醇与异丁烯在固体酸性离子交换剂 (如 Rohm & Haas 公司生产的 Amberlyst 15) 上发生醚化反应生成甲基叔丁基醚。原料可用混合四碳馏分，由反应器中下部导入，甲醇由中上部导入。发生醚化反应后，未反应的四碳馏分从塔顶导出，其中带出的甲醇经水洗，然后蒸出甲醇循环使用。反应器底部即为甲基叔丁基醚，见图 1。

该项技术的关键在于反应中催化剂的装填。要想达到高转化的目的，希望催化剂的粒度越小越好，但细颗粒在反应器中将引起很大的阻力，无法进行蒸馏操作。因此，一方面要求细的催化剂颗粒；另一方面要求有较大的空间和有效的填充物以增加汽液的接触面。解决这一矛盾的措施就是将细粒催化剂装入多孔容器中成为反应器中填充构件，多孔容器可以用玻璃纤维制成的袋子，然后将这些袋子用不锈钢丝围绕形成有弹性的固定部件，再将各部件连成一捆，与疋头纺织物相似，最后将一捆捆的催化剂部件，错列填充在反应器中，错列排布是为了减少气相的短路。具体填充见图 2。

多相催化反应器中所涉及的反应工程学问题已有大量的积累，但在反应器中引入精馏过程，目前还只有初步的探讨。由于实际体系都

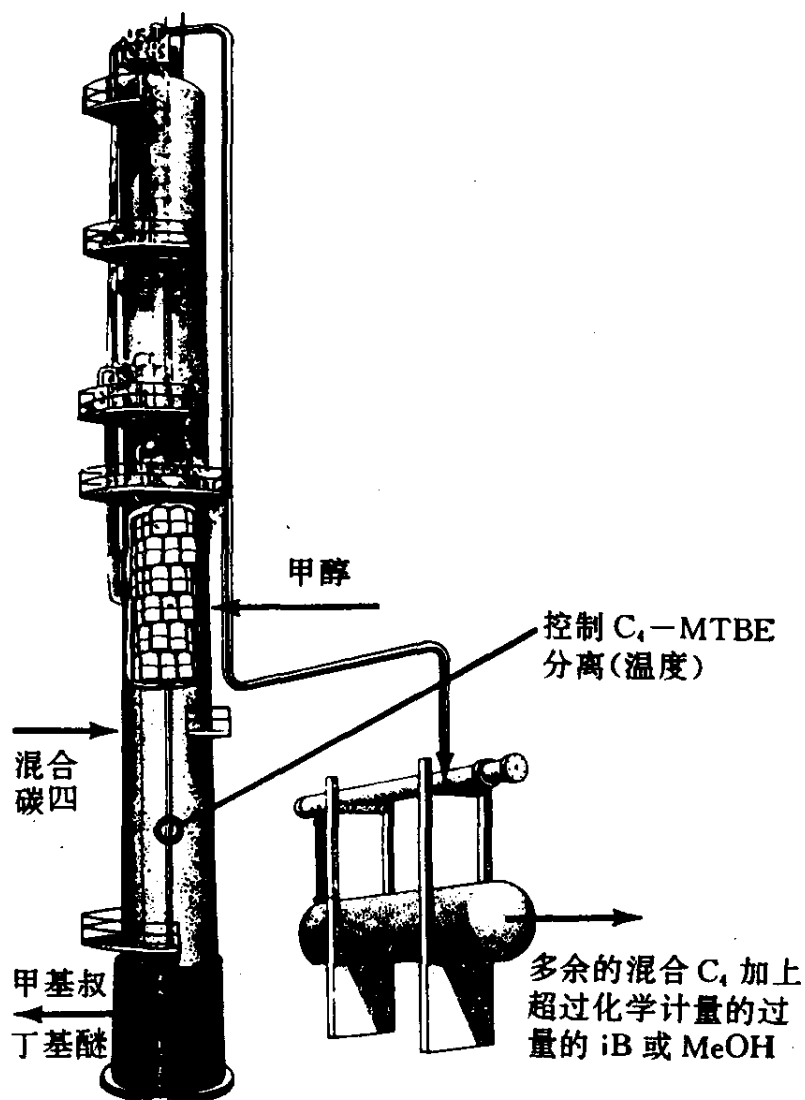


图 1 由混合 C_4 与甲醇合成
甲基叔丁基醚 (MTBE)

不是或者远离理想状态，因而由反应所引起的汽液平衡的变化相当复杂，目前还没有成熟的模型可以用来直接指导工业放大。不少问题还有待更深入的研究以掌握其规律。

二、催化吸附一体化^[3,5]

在 C_4 化学中，甲醇合成是最重要的催化过程之一。目前普遍采用英国帝国化学公司 (ICI) 和德国鲁奇 (Lurgi) 公司的低压合成技术。虽

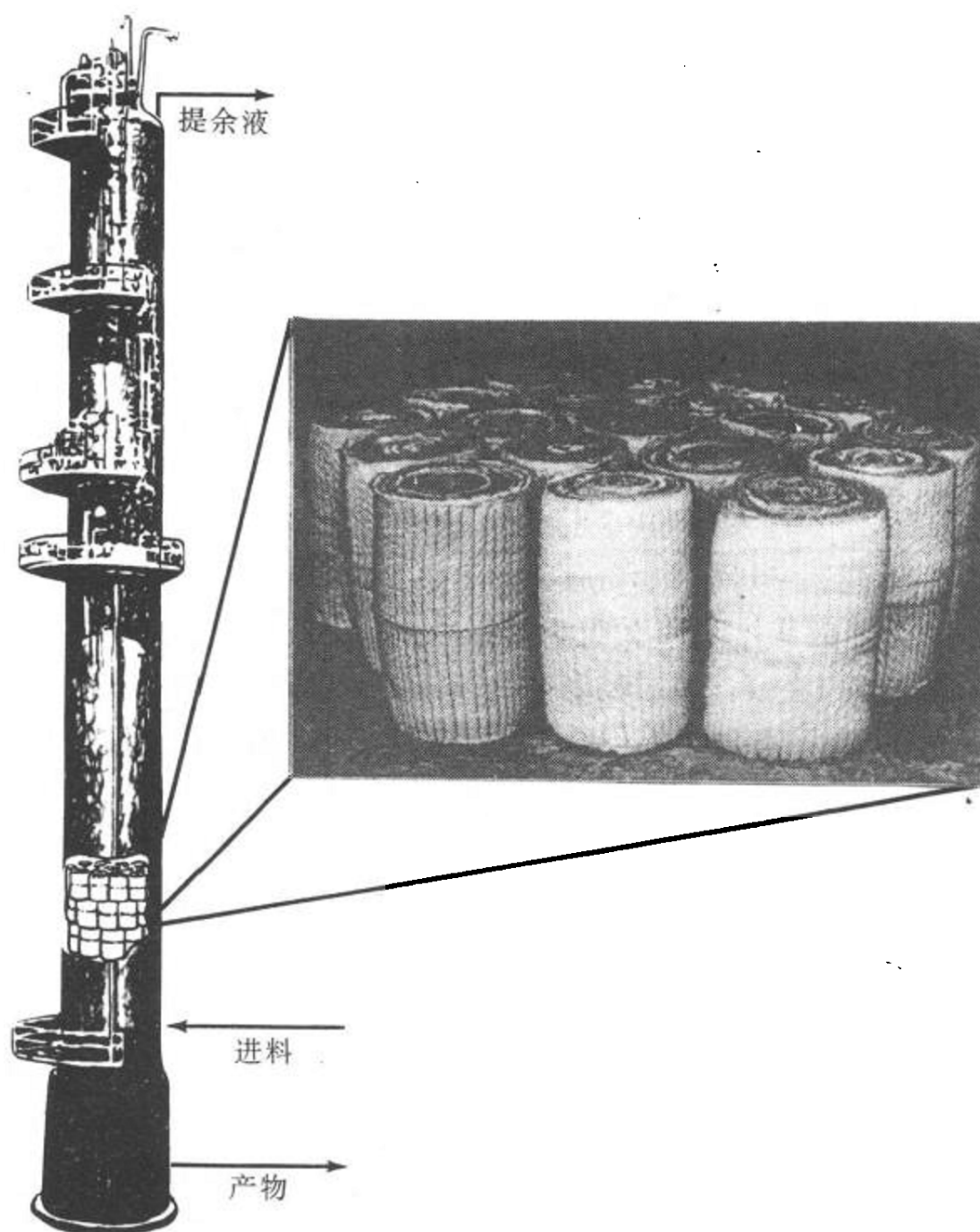


图 2 捆状催化填料图

然工业化生产多年，但该技术本身存在着固有的缺点。如所用的 Cu-Zn-Al 催化剂需在高温下操作，而高温对甲醇合成是不利的，因为合

成甲醇是一个强放热反应。因此转化率受到平衡的限制。其次在固定床反应器中,强放热反应的热量移除问题也限制了催化剂效能的发挥。不得不采用低单程转化,使用大量尾气循环,而且在循环过程中需要排除积累的惰性气体,降低了原料利用率。大量尾气循环中要经过冷却,压缩,再加热等一系列工序,使操作费增加,热效率降低。为了改进这一技术,荷兰 K. R. Westerterp 等提出气固滴流床催化吸附一体化的新技术,简称为 GSSTFR,见图 3。

(a) 图说明:反应器为四段绝热床,段与段之间配置冷却盘管以移去反应热及吸附热,同时产生高压水蒸气;拉希环状催化剂装在特制的框架上,以便于粉状吸附剂流过;原料合成气由底部导入,惰性气体由顶部排出;再生过的吸附剂或新鲜吸附剂由顶部导入,吸附饱和后由底部排出;进入顶部后,由分布板将吸附剂均匀地流过床层。

(b) 图说明:1 为原料气压缩机;2 为吸附剂提升管;3 为旋风分离器;4 为反应器;5~9 为吸附剂贮罐(5—充原料气,6—在线、移除吸附剂,7—在线,装入吸附剂,8—脱除原料气,9—减压);10 为冷凝器;11 为甲醇泵;(b) 图右上部为四段反应器,段与段间配置冷却盘管。

为了使操作连续运行,吸附剂接收器(贮罐)需要多个切换。为甲醇所饱和的吸附剂经由反应器底部排出后,仍含有原料气,因此需用甲醇置换出来(由 11—甲醇泵提供)。再经 9 减压脱附甲醇。然后 9 即转变成 5。

由于吸附剂将产物甲醇全部移去,使反应转化率达到 100%。这样就免去了大量尾气循环,同时也免除了惰性气体在循环中的排放,从而提高了原料利用率。这一新技术的优越性可从下表 1 中看到。

目前,这项新技术还未进入工业化阶段。反应器中实现固体的滴流,在反应器设计上带来比较复杂的问题,另外在高压下(50atm),固体的循环也带来一些问题。高温下,吸附的容量也是一个制约因素。此外,还有吸附剂和催化剂的磨损问题。但是总的来看,这项技术仍具有很多的优点,有可能开发成为工业化的技术。

GSSTFR 的操作行为,已有数学模型进行描述,见文献 [5]。

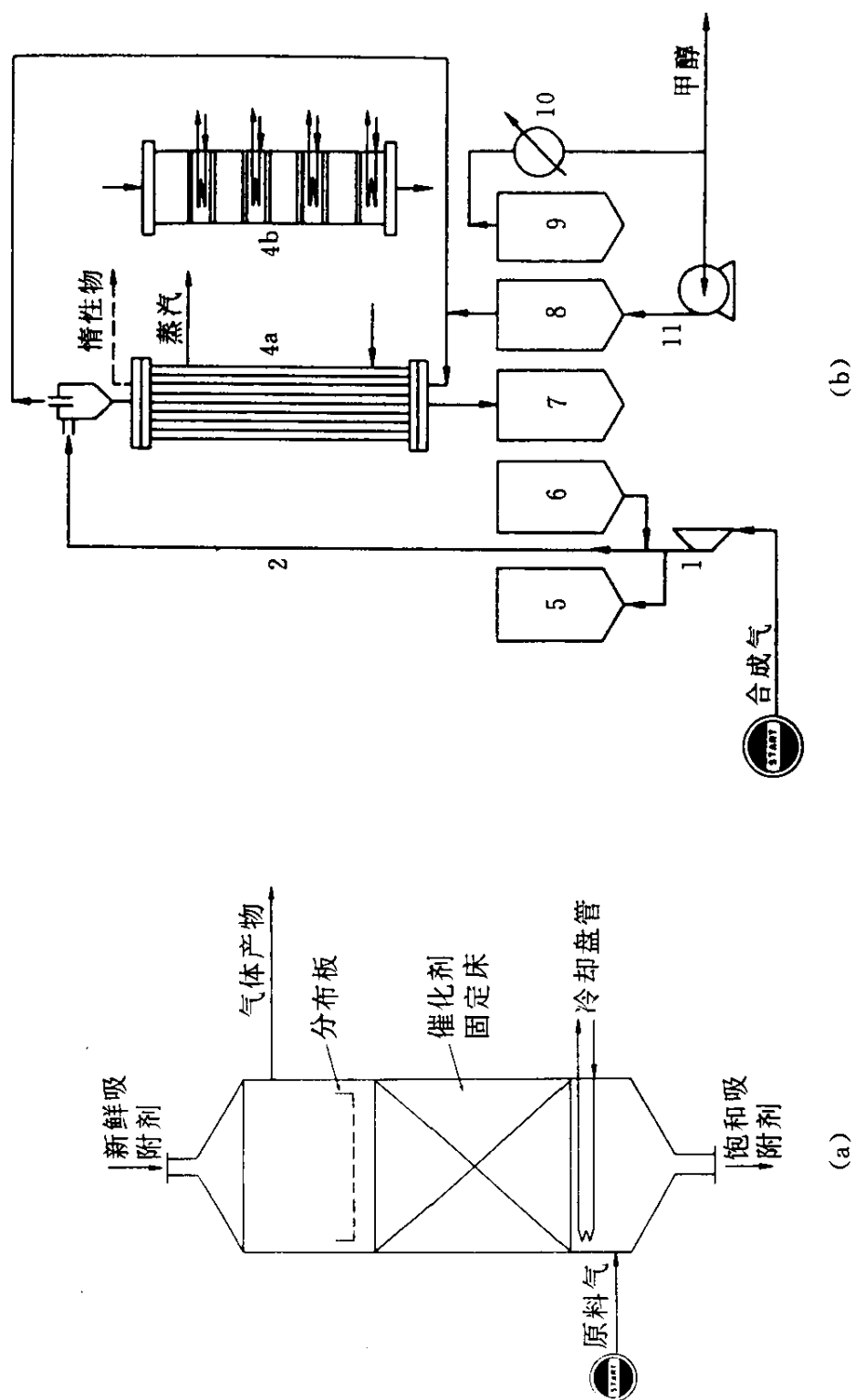


图 3 气固滴流床催化吸附一体化工艺

表 1 反应器尺寸, 操作参数 (规模 1000 t/d)

参 数	鲁奇法	GSSTFR (绝热)
反应段数	1	4
催化剂用量, t	80	24
每段催化剂量, t		6, 6, 6, 6
反应器长度, m	10	—
反应管直径, m	0.05	—
循环能耗, MW	1.5	0.4
输出蒸气, t/t 甲醇	0	0.25
CO 转化率, %	90	100
循环比	5	0
冷却水用量, t/t	38	19

三、催化萃取一体化 (Reactor System with Interstage Product Removal, 简称 RSIPR)^[3]

除了上述的用吸附剂脱除甲醇的方法以外, 还可以用溶剂吸收甲醇的方法。这一新技术的要点是采用多级反应器。级间用溶剂将甲醇吸收。为了使整个系统在恒温恒压下操作, 吸收段的温度与反应温度相同。由于甲醇被吸收, 出口压力降低。为了保持相同的压力, 第二级反应器的体积应小于第一级, 第三级反应器体积小于第二级, 依此类推。吸收器和反应器一样, 也是逐级减小。由于惰性气体在下游反应器中逐渐积累, 因此要求下游段反应器中的催化剂应该相应地多用一些。和催化吸附一体化相似, 尾气循环可大量减少。溶剂用四乙二醇二甲醚, 因为它对甲醇有很好的吸收能力, 同时热稳定性的, 蒸气压低。具体流程见图 4。

这一技术与鲁奇法的比较见表 2。

上述方法实际上是反应与分离分段进行, 严格地说, 还不是一体化。最近有人提出一种一体化的方法, 即将两种不同功能的反应与萃取复合在一个反应器中, 无论对反应与传热都将有更好的效果。目前

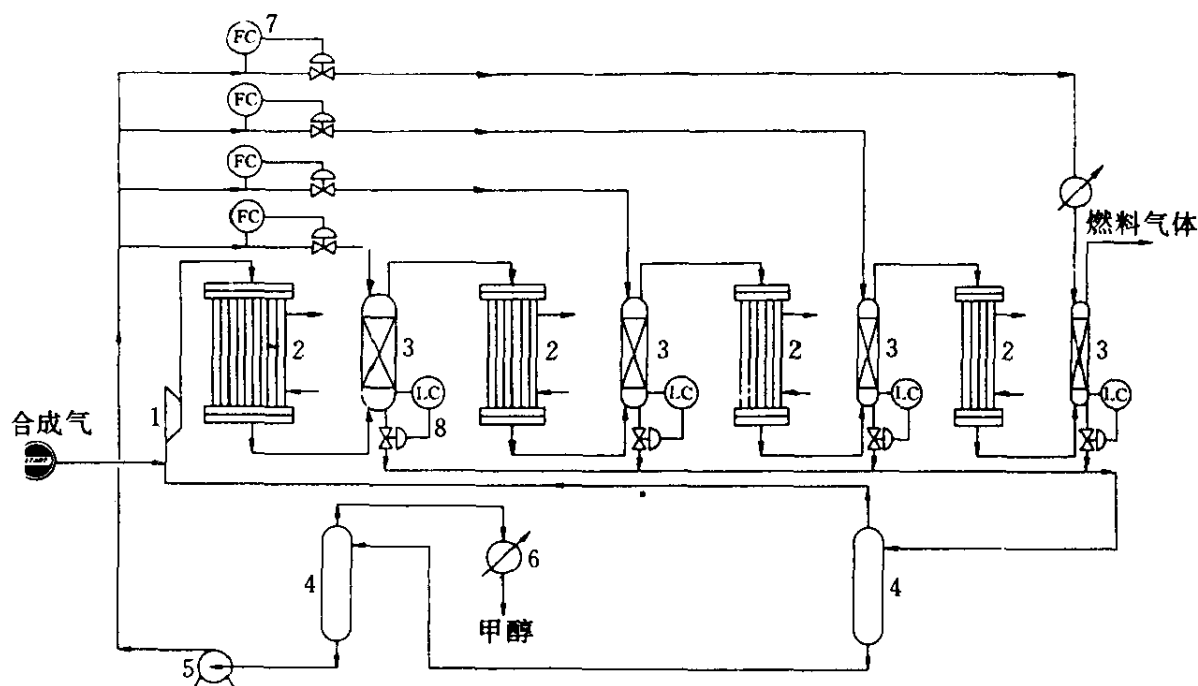


图4 多级反应—萃取合成甲醇流程示意图

1—原料合成气；2—反应器；3—萃取塔；4—闪蒸塔；

5—溶剂泵；6—甲醇冷凝器；7—流量检测器

正在开发试验中。

如果萃取剂的蒸气压较大，其沸点在反应温度以下时，则应使其分压大于该温度下的饱和蒸气压，以保证液相萃取。

催化萃取一体化中，如萃取剂与催化剂直接接触，就会引起萃取剂在催化剂表面上形成液膜，阻碍原料合成气与催化剂的直接接触，从而会降低反应速率。为此，另一种可供选择的方法是在超临界条件下（介质）进行反应。超临界流体具有气液两方面的特点：它与气相相似，不会在催化剂表面上形成液膜，对反应的干扰不大；另一方面，它与液体相似，具有与液体相近的传热效率，能够有效地将反应热移除。同时，它也有一定的萃取作用，提高合成气的转化率。在超临界介质的选择上，临界温度要与反应温度相当，临界压力不能太大，避免反应系统压力过大，增加设备和操作的费用。当然，首要的问题是对于合成反应无干扰，本身热稳定性好。可供选择的介质有烷烃、芳烃、含

表 2 Lurgi 法与 RSIPR 法比较

参 数	Lurgi	RSIPR
反应段数	1	4
催化剂用量, t	80	50
每段催化剂用量, t		25, 14, 7, 4
反应管长, m	10	10
反应管直径, m	0.05	0.05
循环能耗, MW	1.5	0.6
输出蒸气, t/t 甲醇	0	0.25
CO 转化率, %	90	94
循环比	5	0.04
冷却水, t/t	38	14

氧化合物等, 后者在催化剂上有分解的可能。

以上所列举的一体化方法对与合成甲醇有关的过程, 如低碳混合醇的合成, 二甲醚的合成都将将是有效的。

一般 F-T 合成烃类催化剂如 Fe 系、Co 系等都会生成一系列的直链烃, 其中沸点高的烃类在室温为固态, 在反应温度下为液态, 堵塞催化剂的孔道, 虽然可以不断排出反应器外, 但对气固反应将产生阻力。如果在反应器中引入超临界流体介质, 如较低沸点烷烃, 则一方面可以有效地移去反应热。同时, 由于超临界流体对低挥发度的烃类有很好的溶解作用, 使催化剂孔道中的高沸点烃转移到超临界流体相中, 对反应也有促进作用。

除了前述的方法以外, 有些催化过程也可以认为是催化分离一体化。例如催化色谱。如果催化剂对原料与生成物具有不同的吸附能力时, 在反应过程中, 一边反应, 一边分离。再如, ZSM-5 分子筛对于二甲苯异构化反应也是一种催化分离一体化过程。由于 ZSM-5 分子筛孔道选择性, 对二甲苯分子截面比其异构体小, 因此有较大的扩散系数。而邻或间二甲苯为原料的异构化反应, 生成的异构体混合物, 由

于对二甲苯扩散速度大，先从孔道逸出，这就摆脱了热力学平衡的限制，提高了对二甲苯的选择性。

四、膜催化^[6,7]

近年来发展很快的膜催化也是催化分离一体化的一种。反应产物通过有选择透过率的膜排出反应器，从而降低逆反应的速率。由于膜的存在，产物分离不需增加分离投资，因此是一个高效的过程。膜催化有两种类型，一是将膜制成反应器的器壁，将催化剂装填在内，发生反应后，产物通过膜有选择地扩散出来，壁外部设有套管，产物由吹扫气体带走。另一种膜反应器是膜本身就是催化剂，反应管为中空微径管。反应物在催化膜上边反应边扩散分离。这一新技术的关键是制备具有特定渗透性的膜。有机膜（高分子膜）虽作为分离手段已实现了工业化，但由于催化反应多半在较高的温度下进行，或在有机溶剂中进行，这样的反应条件都对有机膜的应用造成困难，因而适用于催化所需要的膜主要是无机膜，包括金属及合金膜和氧化物膜。前者用得较多的有钯膜，这种金属对氢有溶解渗透作用，一般膜的厚度小于 0.1mm。为了增加透过率，可以用钯合金如 Pd-Zn 合金，然后在酸中把 Zn 溶解掉，造成内部微孔以增加 H₂ 的透过性。也可以用大孔陶管作底物，上面镀以钯，可以制成微米厚的钯膜。氧化物膜可以用阳极氧化法如铝经过阳极氧化后在表面生

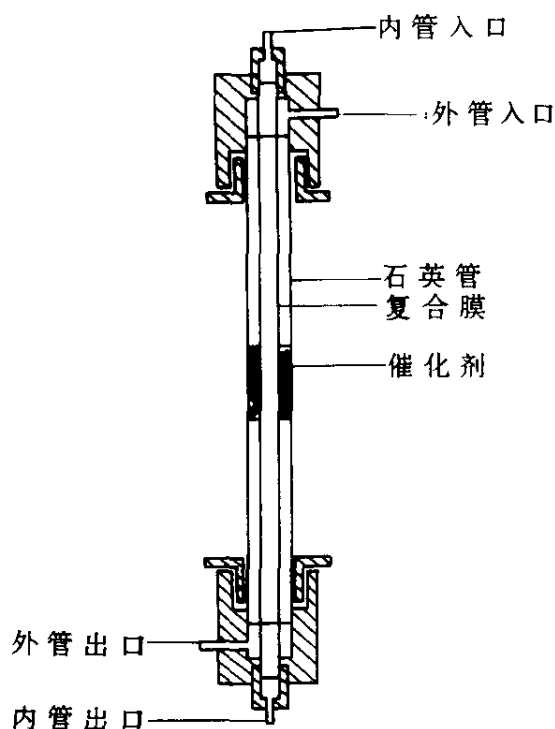


图 5 膜反应器结构示意图

成极薄的氧化铝膜。但通常使用的方法是溶胶凝胶法。膜的孔大小决定于粒径大小。因此控制制备溶胶条件是很重要的一步，可以加入表面活性剂、电解质，以及制备的温度、浓度、老化时间等等条件的控制来制得不同性质的氧化物膜。同样，氧化物膜也可以涂在大孔陶管上以解决薄膜强度问题。关于膜催化的文章近年来发表很多，这里，仅介绍一个甲醇脱氢制甲醛的例子。膜的制备如前所述，采用大孔陶管作衬底，上面镀以金属钯，催化剂为磷改性的 CuO-SiO_2 ，放在陶管内，反应中产生的 H_2 透过钯膜向管外扩散，外套管通入惰性气体将 H_2 带走。在接近平衡条件下，甲醇转化率提高 20% 以上。随着空速的加大，反应由平衡控制转化为动力学控制，此时，膜的作用反而不明显。实验装置见图 5。

渗透率与温度的关系见图 6。

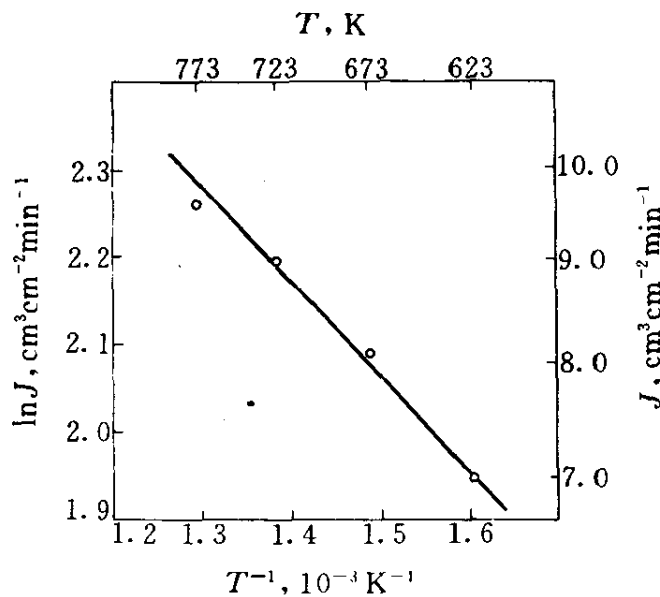


图 6 氢气透过率与温度的 Arrhenius 关系

内管 N_2 吹扫速度为 348ml/min

膜反应器及常规反应器中甲醇转化率与甲醛选择性随温度的关系见图 7。

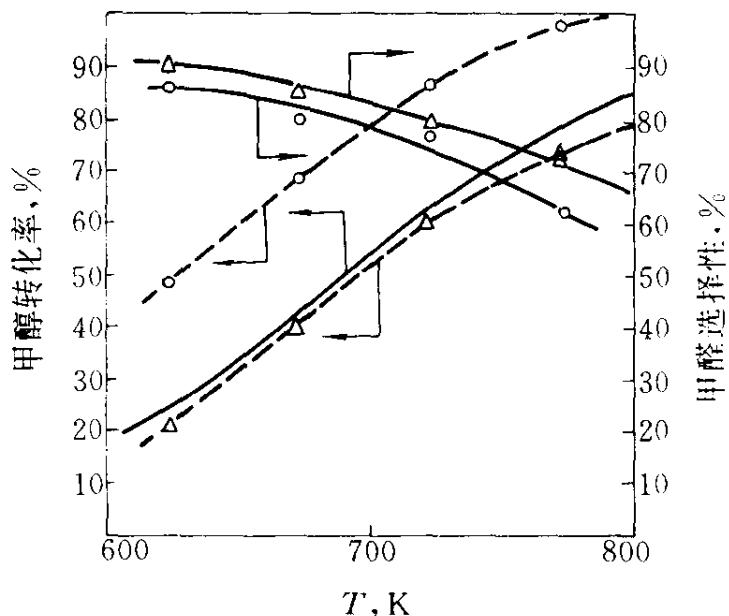


图 7 膜反应器及常规反应器中甲醇转化率和甲醛选择性随温度的变化关系

$W/F=2430g_{cat} \cdot \text{min}/\text{mol}$, 内管 N_2 吹扫速度为 $380\text{ml}/\text{min}$;

Δ —常规反应器; \circ —膜反应器; 图中实线表示甲醇平衡转化率

不同流速下, 膜反应器与常规反应器中转化率的比较见图 8。

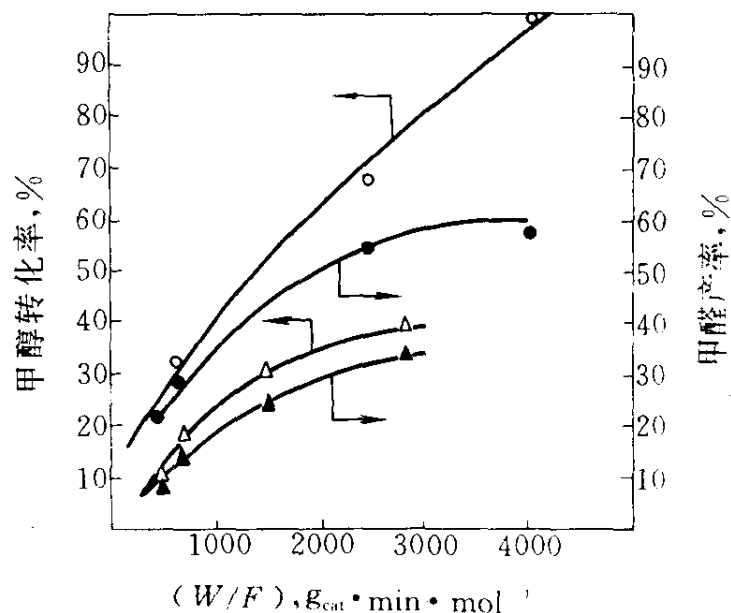


图 8 不同原料流速下, 膜反应器及常规反应器中甲醇转化率及甲醛产率

反应温度 673K , 内管 N_2 吹扫速度为 $380\text{ml}/\text{min}$; Δ , \blacktriangle —常规反应器

中甲醇转化率及甲醛产率; \circ , \bullet —膜反应器中甲醇转化率及甲醛产率

参 考 文 献

- [1] Shoemaka, J. D. , et. al. , Hydrocarbon Processing, **66**, (6) 57 (1987) .
- [2] Smith, J. A. , et al. Hydrocarbon Processing, **61**, (3) 121 (1982) .
- [3] Westerterp, K. R. , et al. Hydrocarbon Processing, **65**, (11) 80 (1986) .
- [4] Westerterp, K. R. , Hydrocarbon Processing, **67**, (11) 69 (1988) .
- [5] Westerterp, K. R. , et. al. , Chem. Eng. Sci. 1986.
- [6] Amor, J. N. Applied Catalysis **49**, 1 (1989) .
- [7] 邓景发, 1992 年全国催化会议。

7

铜基催化剂上 CO, CO₂ 加氢的活性中心本质

李晋鲁 朱起明 (清华大学化学系, 北京 100084)

胡云行 (厦门大学化学系, 厦门 361005)

一、合成气组成的化学吸附.....	154
二、活性中心的性质.....	156
1. Cu ⁰ 中心.....	156
2. Cu ⁺ 中心.....	156
3. Cu ⁰ -Cu ⁺ 假说.....	157
三、ZnO 和 Al ₂ O ₃ 的作用.....	157
四、CO ₂ 的作用.....	158
五、表面氧的作用.....	159
六、甲醇合成反应机理.....	160
七、甲醇合成反应的速控步.....	162
八、水汽变换反应.....	162
参考文献.....	163

早在 20 年代初期, CO 加氢在金属氧化物催化剂或金属催化剂作用下合成甲醇就是一个工业化过程。但是, 直到 50 年代末, 该过程一直是在高温 (300~400℃)、高压 (250~350atm) 下进行, 使用的催化剂是 ZnO/Cr₂O₃。人们早就注意到含铜催化剂可使合成在相当低的压力和温度下进行, 但这种催化剂对含硫杂质特别敏感, 所以, 直到六十年代, 由于净化技术的发展, 才使得这种低压低温过程得以实现。由于低压低温过程在经济和操作上的优点, 以至 1967 年以后, 世界上建立的大型化工厂大多都是使用铜基催化剂的低压低温过程。甲醇合成

的低压低温过程在工业上的成功，引起了人们对该过程使用的铜锌基催化剂的极大兴趣，并进行了大量的工作，试图去揭示铜锌基催化剂活性中心的本质。但是，由于这一问题的复杂性和目前原位技术发展的程度，人们还没有得到统一的认识，争论很大，甚至是矛盾的结果。归纳起来有以下一些^[1~8]：

(1) 催化反应的活性位是什么？是 $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Zn}^0$ ，还是处于较高氧化态的铜（主要是 Cu^+ ）？

(2) CO_2 的作用是什么？是防止 Cu^+ 还原为 Cu^0 ， ZnO 还原为 Zn^0 ；还是实际的反应物或助剂，抑或是反应中间体？

(3) 吸附氧在催化体系中的作用是什么？

(4) 活性表面中间物种是哪些？它们是通过什么步骤演变为产物？

本章就文献中有关这些问题的主要研究结果，结合我们自己的工作加以归纳和介绍。

一、合成气组分的化学吸附

Herich^[4]归纳了 ZnO 和其它金属氧化物的电子、几何和化学吸附性质以便找出它们和表面性质之间的关系。大多数接近理想的氧化物晶面对 H_2 基本上是惰性的，但原子 H 可吸附于化学计量的 ZnO 上。另一方面， H_2 可吸附于氧化物的缺陷中心上。有关 H_2 在理想 ZnO (1010) 表面吸附的团簇计算结果表明^[5]，在 Zn 位和 O 位都有可能吸附，但在 O 位更容易，因为总能量最低。

有人认为， CO 加氢所需要的 H_2 吸附步骤发生在 ZnO 的 I 型氢吸附中心，即在室温下使 H_2 发生异裂解离并产生具有红外活性的 $\text{Zn}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ ^[6]， CO_2 和 H_2O 在该中心上的吸附与 H_2 是竞争性的，而 CO 却不是^[7,8]。但 Roberts 等人仔细研究了 I 型氢吸附中心在甲醇分解反应中的作用，结果表明，这种中心对 Cu/ZnO 催化剂上合成甲醇反应很可能不起主要作用^[9]。

H_2 在 Cu^0 上也会发生弱化学吸附。在 Cu/ZnO 催化剂上， 200°C 时，这种吸附氢可发生迁移（很可能是以质子形式）。此外， Al_2O_3 也能吸附少量氢。

虽然普遍认为， CO 非解离吸附在金属离子（主要是 Cu^+ ）上，而

H₂ 解离吸附于 ZnO 对上, 但 Chinchon 等人倾向于在甲醇合成条件下, H₂ 在 Cu⁰ 中心上活化^[13,14]。

有证据说明, CO 的活性比 H₂ 困难。一个好的甲醇催化剂对 CO 的吸附强度要适中, 既能消弱 C—O 键, 使 CO 在两端都可发生加氢反应, 又不致造成 CO 和其它中间物 C—O 键的断裂。CO 在多数氧化物上可发生非解离吸附, 但强度很弱, 不能使 CO 得到足够的活化。20℃时, CO 可在 Cu⁰ 吸附, 在 2% H₂/N₂ 中还原的纯 ZnO 上不吸附, 但能以便 C 端吸附在具有氧缺位的单晶 ZnO 表面。混合氧化物, 特别是具有大量氧缺位的氧化物对 CO 有良好的吸附与活化性能。CO 在 Cu/ZnO 催化剂上的吸附比 Cu⁰ 上强^[10]。

CO 多以线性形式以 C 端进行吸附, 随覆盖度不同, 可有单配位或多配位。CO 在 Cu/Zn 催化剂的 Cu⁰ 上的吸附是可逆的。CO 的不可逆吸附发生在 ZnO 中的 Cu⁺ 上^[10], 表面羟基^[15]或 Cu/ZnO 催化剂的其它未知缺陷上。在低 Cu 催化剂上, 少量 CO 也可吸附于 ZnO 上。

CO₂ 在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂各组分上都能吸附, 但活化程度却不同, CO₂ 在 Cu⁰ 表面吸附性很强, 甚至可取代预吸附的 CO, 但吸附速率较慢。CO₂ 在吸附时能分解为 CO 和表面 O, 或与表面 O 结合形成表面碳酸盐^[16]。

反应物各组分的吸附强度为 CO₂ > CO > H₂。CO₂ 的化学吸附可加速 H₂ 的解离吸附, H₂ 的吸附也可加速 CO₂ 的吸附^[17]。朱起明等人用过渡应答及原位红外技术研究了 H₂、CO 在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上的吸附行为^[18,19]后发现, CO 和 H₂ 之间存在竞争吸附, 说明它们有共同的吸附中心。预吸附 H₂ 可增进 CO 的吸附, 但预吸附 CO 却不能增进 H₂ 的吸附。从而推断 H₂ 还有不吸附 CO 的另一吸附中心。

Duprez 等人用 D₂ 同位素交换实验证明, H 可在 ZnO ⇌ Cu 两个方向迁移^[20]。朱起明等人将 TPD 实验中 390℃ 对应的活化吸附氢脱尽的体系密封、降温并放置 20 小时后重新进行程序升温, 在 390℃ 又出现 H₂ 脱附峰。说明 H 由 ZnO (对应于 730℃ 的脱附峰) 向 Cu 发生迁移^[21]。R. Burch 等人程序升温及反应技术证明, 即使 Cu 和 ZnO 接触不密切时, 也会发生 H 由 Cu 向 ZnO 的溢流^[22]。

二、活性中心的性质

人们就活性位的性质，做了大量的工作，围绕活性位是 Cu^0 还是 Cu^+ ，争议很大，归纳起来，主要有三种观点： Cu^0 中心、 Cu^+ 中心和 Cu^0 - Cu^+ 中心。

1. Cu^0 中心

以 ICI 为代表的观点认为^[23]：金属铜是低温低压甲醇合成催化剂中唯一有效组分。有人发现，在 Cu/Cr 、 $\text{Cu}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu/MgO 、 Cu/SiO_2 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 Raney 铜上催化活性与 Cu^0 表面积之间有较好的线性关系^[24]。由于单位 Cu 表面积活性与载体无关，所以他们认为载体只起保持 Cu^0 分散度的结构助剂的作用。

Fleisch 等人的原位表面分析表明^[25]，工业化的 UCIC18-HC $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在合成条件下 ($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2=2/25/73$, $p=2\text{atm}$)，只存在 Cu^0 。

清华大学刘等人用原位 XRD 和 XPS 测定了还原及反应后的 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的铜物相，只检测到 Cu^0 ，没有发现氧化态铜及 Cu^+ 与 ZnO 形成的固溶体。同时，也发现催化活性与 Cu^0 分散度之间有良好的对应关系。因此，他们倾向于 Cu^0 是甲醇合成反应的活性中心^[26]。

有人认为，Hermam 等人测出铜的活性很差可能是由于铜的烧结或最后的氮化造成的^[27,28]。作为一种特殊的催化剂形式，Raney 铜似乎阻止了烧结。

2. Cu^+ 中心

G. Natta 认为^[29]，对于甲醇合成，真正起催化作用的是氧化态铜，而不是金属铜。根据体相技术 (DRS、XRD、TEM、STEM、EDA)，得到了 $\text{Cu}(\text{I})$ 溶解在 ZnO 中的一些证据^[2]。人们发现^[30]，在煅烧、还原和反应后的催化剂中平均含有 2~3% 的部分氧化的铜。Okamoto 等人得到了 $\text{Cu}(\text{I})$ 表面物种存在的 XPS 证据，并报道了甲醇合成活性与 $\text{Cu}(\text{I})$ 有较好的相关性^[31,32]。Klier 等人也提出了一系列证据^[1]，证明活性中心是溶解在 ZnO 中的 Cu^+ 。Chu 等人通过 NMR 研究发现^[33]，含有不同的碱金属助剂的铜催化剂，其合成甲醇的活性只与 Cu^+ 的量有关。

Sheffer 等人根据表面活化能的测定、XPS、SEM 的结果, 也认为含有不同碱金属的铜催化剂, 它们合成甲醇的活性差别应归属于表面上 Cu^+ 物种, 而不是电子效应^[34]。

厦门大学蔡启瑞教授等人根据电荷诱导效应, 在 Cu/Zn 和 Cu/Zn/Al 催化剂中加入与 Zn^{2+} 离子半径相近的三价阳离子 Sc^{3+} , 发现 Cu^+ 有明显增加, CO 吸附量及生成甲醇的催化活性明显提高^[35]。他们在雾化高温分解法 Cu/Zn 催化剂上, 发现对于 CO/ H_2 合成气, Cu^+ 与生成甲醇活性的相关性优于 Cu^0 与生成甲醇活性的相关性, 因此, 他们认为 Cu^+ 是催化剂的活性中心^[36]。

3. Cu^0 - Cu^+ 假说

TPR 和 XPS 研究表明^[31,32], 在低 CuO 含量催化剂 (<30%) 中, 溶解于 ZnO 晶格中的 Cu^{2+} 离子被还原成二维 Cu^0 - Cu^+ 层或溶解于 ZnO 中的 Cu^0 - Cu^+ 物种。根据二维 Cu^0 的易氧化还原性和 Cu^+ 的高度稳定性。Okamoto 等人^[32]提出了二元 Cu/ZnO 催化剂中 2 维 Cu^0 - Cu^+ 物种是低温低压合成甲醇的活性物种。Klier 等人认为 Cu^+ 是直接起催化作用的, 而 2DCu^0 在氧化剂 (CO_2 、 H_2O 、 O_2 等) 存在时被认为是 Cu^+ 物种的前躯体^[1]。这也就解释了为什么 Cu/ SiO_2 有活性^[2]。

由以上讨论, 我们可以看到三种主要观点各自都有一定的实验证据和合理性, Cu^0 和 Cu^+ 都有可能是活性物种, 但是, 大多数实验表明, Cu^+ 的活性要优于 Cu^0 , 所以, 当两者同时存在时, Cu^+ 可能是主要的活性物种, 如果反应体系中, 没有 Cu^+ 在时, Cu^0 就有可能直接起催化作用, 纯 CuO 还原后没有活性, 很可能是由于还原时烧结所致。如果原料气中含有氧化剂 (CO_2 、 H_2O 、 O_2 等), 由于 Cu^0 容易氧化成 Cu^+ , 所以 Cu^0 可间接地起催化作用^[37]。

三、ZnO 和 Al_2O_3 的作用

Kiler 观察到^[1], 以 H_2 / CO 为原料气, 非担载 Cu 催化剂的活性较 Cu/ZnO 低 10^3 倍。R. Burch 等人还发现^[38], 用 CO/ CO_2 / H_2 为原料, Cu/ SiO_2 和 ZnO/ SiO_2 的机械混合物的活性比它们各自的活性高很多。这些事实都说明 ZnO 与 Cu 之间有协同作用。这一观点已被人们普遍接受。但有关这一协同作用的本质则认识不一。尽管许多研究者认为 ZnO 只

是起结构助剂的作用。但也有人认为 ZnO 本身也有一定活性。厦门大学黄开辉等人通过对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢行为的研究表明^[39], ZnO 也有催化 CO₂ 加氢的能力, 这种催化能力与催化剂中的 Zn⁺¹ 有关, 并推测 Zn⁺¹ 的催化作用类似于 Cu⁺¹。R. Burch 等人认为 CO₂ 和 H₂ 在具有氧缺位的 ZnO 表面产生甲酸锌, 它可快速氢解生成甲醇, 而 Cu 向 ZnO 提供 H 可使 ZnO 的氧缺位得到再生。关于 ZnO 的可能作用, Moretti 等人^[40]和 Burch 等人^[41]作了归纳, 它们是:

- (1) 稳定活性中心 Cu⁺^[42,43];
- (2) 保持 Cu 的高分散度;
- (3) 吸收合成气中的毒物;
- (4) 活化 H₂;
- (5) Cu/ZnO 界面形成独特的活性中心;
- (6) Cu 和 Cu/ZnO 有不同的机理;
- (7) 由于电子交换使 Cu 的电子性质发生改变^[44];
- (8) 反应是双功能, Cu 和 ZnO 参与不同步骤, 构成总的机理;
- (9) 改变了反应物的吸附热;
- (10) ZnO 使 Cu 的特殊晶面或表面缺陷得到稳定。

Cu/ZnO 中加入 Al₂O₃ 可提高催化剂的活性和稳定性, 其作用是:

- (1) 通过形成可作为分散剂和隔离剂的铝酸锌而防止铜粒子的烧结^[45];
- (2) 由于 Al₂O₃ 团簇被包藏于 Cu 中, 使后者产生无序及缺陷结构, 有利于 CO 的吸附与活化^[46];
- (3) 高分散 Cu/ZnO 的稳定剂^[47,48]。

四、CO₂ 的作用

实验研究结果和工业实践都表明, 合成气中加入适量的 CO₂ 会显著提高反应速度^[49~51]。因此, CO₂ 不只是起惰性稀释剂的作用, 而是一种真正的“化学助剂”。但是, 对于这种化学助剂的作用本质, 则有不同的认识。

Kagan 等人^[52]以及 Chinchin 等人^[53,54]用示踪原子技术证明, 由 CO/CO₂/H₂ 在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上合成甲醇时, 甲醇是由 CO₂ 直接

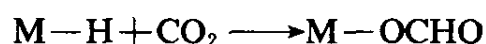
生成，而不是沿 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 途径进行反应，即 CO_2 是合成甲醇的直接前体。而 CO 则作为一种还原剂可使活化 CO_2 的 Cu 表面得到再生^[55]。

而 Kiler^[1] 的观点则与此相反。他认为甲醇由于反应混合物中的 CO 而生成的，而 CO_2 的作用是使催化剂保持在具有活性的部分氧化状态 (Cu^+)。铜的氧化还原过程为：



CO_2 的强吸附性质使反应很容易达到平衡，而且 Cu^+/Cu^0 之比取决于原料气中的 CO_2/CO 之比。

CO_2 的另一作用是可与表面解离吸附氢形成甲酸盐，后者易加氢生成甲醇并产生表面羟基，表面羟基又能与 CO 形成甲酸盐，使 CO 加氢出现新反应途径，从而加速了甲醇的生成，即^[56]：



清华大学朱起明等人用原位 IR 方法，对照了 CO/H_2 和 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 两中气氛中 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面在反应条件下产生中间物的不同，并用氘同位素对中间物进行了认定，证明 CO_2 确有产生新反应途径的作用（详见六）。

厦门大学蔡俊修等人在 Cu/ZnO 、 Cu/ZrO_2 和 Cu/MgO 三种催化剂上 CO 加氢合成甲醇反应中 CO_2 的作用^[57]。对于 Cu/MgO 催化剂，少量 CO_2 对 CO 加氢有抑制作用；在 Cu/ZnO 上，这种抑制作用是在稍高的 CO_2 含量时才会出现，在较低的 CO_2 含量时 CO_2 是起促进作用；而在 Cu/ZrO_2 上，少量 CO_2 无影响。他们认为这种抑制作用可能是由于碱性 MgO 位和弱碱性 ZnO 位上生成了碳酸盐所致。

五、表面氧的作用

许多研究者的工作表明 (56~58) 工业 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面总是部分的被氧覆盖，在反应条件下， $\theta = 0.1 \sim 0.4$ 。它与 CO_2/CO 比， CO/H_2 比以及 H_2O 、 O_2 等氧化剂浓度有关，吸附于 Cu 表面的氧对甲醇

合成反应起重要作用，它们是：

- (1) 可促进 H_2 在 Cu 表面的解离吸附；
- (2) 促进 CO_2 和 CO 的吸附；
- (3) 也是水汽变换反应的中间物。

我们用稳态动力学方法研究了微量氧 (0.02~1.2%) 对 CO/H_2 在 Cu/ZnO/ Al_2O_3 催化剂上合成甲醇反应的影响^[49]，发现原料气中含 0.54% 的氧，即可使甲醇合成速度大大提高，同时反应气中 CO_2 的浓度也明显提高。我们认为微量氧与 CO 反应转化为 CO_2 ，从而起到 CO_2 所能起的各种作用。

六、甲醇合成反应机理

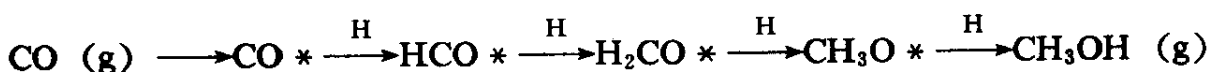
虽然人们提出了许多种反应机理，但是早期提出的反应机理基本上都是以动力学和 H_2 、CO 吸附化学计量的观察等间接的、不够明确的实验结果为基础提出的。尽管现在提出的机理多数都基于同位素标记、化学截取和光谱测定等比较直接的实验结果，但仍不能得出比较明确的结论。

Amenomiya 等人用 IR 研究了 Cu/ZnO/ Al_2O_3 催化剂上 CO_2/H_2 合成甲醇，在反应条件下 ($T < 277^\circ C$, $p = 1 \sim 20 \text{ atm}$) 检测到了甲酸基^[59]。Edwards 等人的红外光谱研究也表明，在 CO_2 和 CO 加氢合成甲醇的反应中，甲酸基是中间物种^[60]。对于 Cu/ZnO 催化剂，在 CO/H_2 和 CO/H_2 反应条件下 ($T = 350^\circ C$, $p = 120 \text{ bar}$)，也化学截取到了甲酸基物种^[61]。对于几种氧化物和担载的金属，谱学测定证明，在 H_2 的作用下，表面甲酸基会向表面甲氧基转化^[2]。

IR 研究表明^[62,63]，在 ZnO 和 Cu/ZnO 上共吸附 CO 和 H_2 后，接近室温时，有表面甲酰基生成。Klier 等人使用化学截取剂，发现在所有情况下，产物中都有甲胺生成，故推测甲酰基可能是中间物种^[64]。

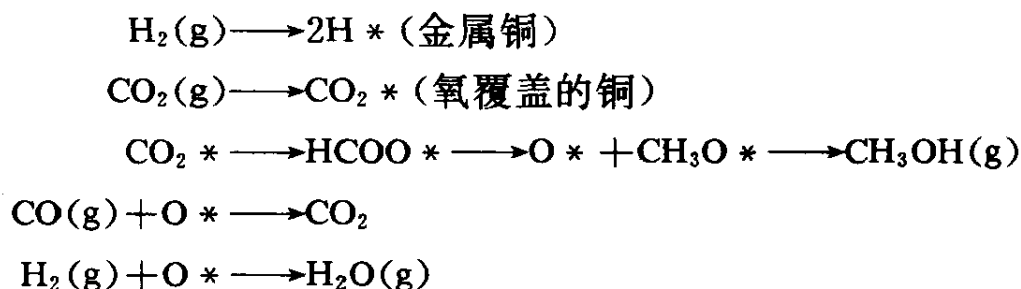
根据一些中间物种的信息，人们提出了多种反应机理，如下机理被认为较合理为^[65]：

由 CO/H_2 合成甲醇：

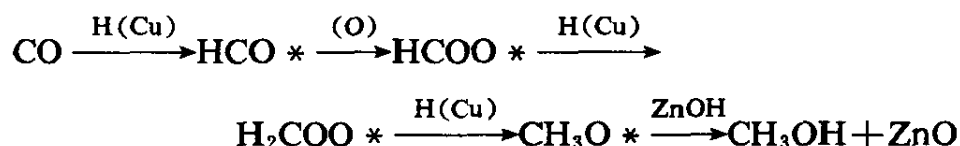


反应的活性中心只涉及 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中的铜。

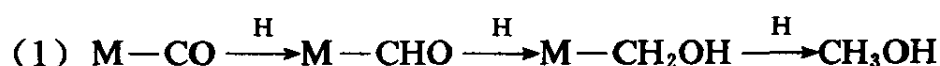
由 CO₂/H₂ 或 CO/CO₂/H₂ 合成甲醇及水汽变换反应:

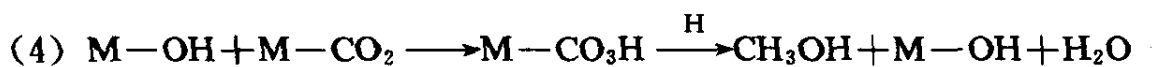
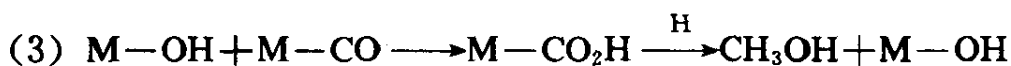


厦门大学蔡俊修等人在 Cu/ZnO、Cu/ZrO₂ 和 Cu/MgO 三种催化剂上研究了 CO 加氢合成甲醇反应^[57]。结果表明: (1) 原料气中加入少量甲酸, 在三种催化剂上都增加了甲酸基物种, 这种二齿甲酸基是 CO 加氢合成甲醇最有可能的中间物种。(2) 对于 Cu/ZnO 催化剂, 当原料气中 CO₂ 含量稍高时, CO₂ 由促进剂变成了抑制剂, 这可能是由于在弱酸性的 ZnO 位上生成了碳酸盐所致, 而 CO₂ 加氢并没有被抑制, 这说明在这种原料气中 CO₂ 加氢是甲醇生成的主要来源。(3) 在稳态反应条件下, 正象他们以前提到的那样^[66], 由于助剂离子 Zn²⁺、Mg²⁺、Zn⁴⁺ 双极电荷作用的帮助, CO 加氢可能导致了瞬态甲酰基物种生成; 但是这种物种会迅速分解成甲酸离子, 并能进一步加氢生成双氧亚甲基, 然后形成甲氧基配体 (与 Zn²⁺ 接触), 最后, 从邻近羟基 (OH) 中获得一个质子化氢而生成甲醇。因此, 提出了如下机理:



清华大学朱起明等人用原位红外分别在 CO/H₂ 和 CO/CO₂/H₂ 气氛中鉴定了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上在实际反应条件下可能存在的表面中间物, 发现在 CO/H₂ 中有 M-H, M-CO 及甲酸盐, 而在 CO₂/CO/H₂ 中则还有甲酸盐和碳酸氢盐, 据此并参考前人的工作, 朱起明等人提出了由 CO/CO₂/H₂ 合成甲醇的四途径反应机理 (67)。该机理解释实验中出现的 CO₂ 的助剂作用以及 CO₂ 导致的速控步转移等现象。其要点可表示于下:





七、甲醇合成反应的速控步

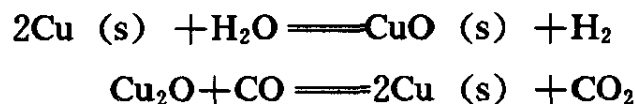
在含有多步串行反应的体系中，速控步决定了整体反应速度。正确判断速控步可使我们有针对性地改进催化剂及反应条件以提高反应速度，有关这方面的报导不多。

Bowker 等人^[68]得出结论认为表面甲酸盐的加氢/氢解是 CO_2/H_2 或 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 合成甲醇的速控步，而 Edward 等人^[69]和 Rajesh 等人^[70]却认为表面甲氧基的加氢是速控步。Leonov 等人^[71]则得出氢的解离吸附是速控步的结论。

我们用原位红外—脉冲应答方法跟踪表面中间物形成及演变过程，并研究了预吸附氢对这种演变的影响。结果表明，在用 CO/H_2 合成甲醇时，表面甲酰基的形成是速控步，而在用 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 合成甲醇时，氢的解离吸附是速控步^[26]。看来，速控步很可能随催化剂、原料气成分、操作条件等因素的变化而转移。

八、水汽变换反应

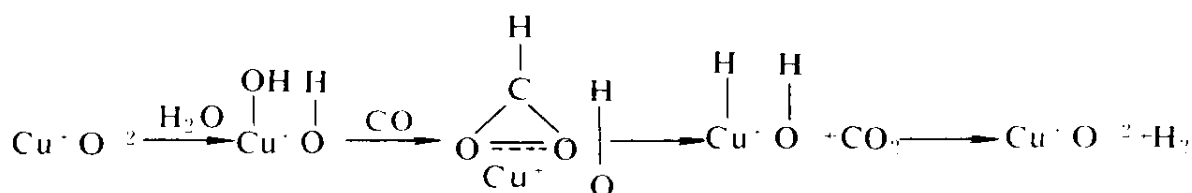
用 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 在 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上合成甲醇时，同时也发生水汽变换反应 (WGS)。两个反应可能通过一种共同中间体进行^[72]，也可能各自独立地进行^[78]。根据 Newsome 的综述^[74]，WGS 的可能机理有两种：一种是再生机理，一种是缔合机理。再生机理涉及表面铜的交替氧化与还原，可表示为^[73]：



这时活性中显然只与铜物种有关， Cu^+ 的可能形式为 Cu_2O ， CuOCu ，或 CuOCOH 等，Petrini 等人的实验结果表明，催化剂的水汽变换活性与铜的总表面积成线性关系^[75]，这显然是对上面再生机理的一种支持。

Vedage 等人则提出 Cu^+ 是水汽变换活性中心的设想 (15)，他们建

议的缔合机理是:



Andrew 认为^[45], WGS 的活性中心和甲醇合成反应一样是铜金属, 而且比活性与 ZnO 和 Al₂O₃ 的存在无关。很多文献数据支持这一观点。在还原态 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中, 铜以高度分散的金属相存在。铜的分散度和表面积决定了催化剂的活性。但这一观点难以解释为什么 WGS 的一诱导期以及为什么在反应过程中 Cu 会消失而未见形成新相^[75]。因此, 又假设在反应条件下 Cu 粒子被氧化为无定形 Cu₂O 或/和 2DCu (I) 氧化物层, 构成反应的活性中心。

Okamoto 等人^[24]发现 WGS 的活性与 Cu+ 数量有关, 随催化剂的 Cu/ZnO 比和原料的 H₂O/CO 比值而变化。但与 Klier 在合成甲醇中的模型不同, 他认为活性中心是一些特殊的 Cu⁺ 物种, 如 Cu⁺ 的团簇和/或具有特殊结构的 Cu⁺。而 ZnO 可能起到促成 Cu⁺ 活性物种的形成或双功能作用。Semenova 等人^[76]证明, 在反应过程中, Cu 部分地转变为 Cu⁺。而 Cu⁺ 对 WGS 活性很低甚至完全没活性。特别是尖晶石中的 Cu 离子。

清华大学用过渡应答方法研究了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 H₂O 及甲醇的生成行为, 发现它们不论在应答初始时间, 还是变化趋势方面都有重大差别。所以他们倾向于合成甲醇及 WGS 反应不存在共同的中间体的结论^[77]。

参 考 文 献

- [1] K. Klier, Adv. Catal., 31, 243 (1982).
- [2] J. C. J. Bart and R. P. A. Sneed. Catal. Today. 2, 1 (1987).
- [3] G. Ghiotti and F. Boccuzzi, Catal. Rev. -Sci. Eng., 29, 151 (1987).
- [4] V. E. Henrich, Rep. Progr. Phys. 48, 1481 (1985).
- [5] W. Gopel and G. Rocker, J. Vac. Sci. Technol., 21, 389 (1982).
- [6] J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Phys. Chem., 89, 782 (1985).

- [7] J. C. Lavalley, J. Saussey and T. Rais, *J. Molec. Catal.*, 17, 289 (1982).
- [8] A. L. Dent and R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, 73, 3781 (1969).
- [9] D. L. Roberts and G. L. Griffin, *J. Catal.*, 101, 201 (1986).
- [10] G. E. Parris and K. Klier, *J. Catal.*, 97, 374 (1986).
- [11] Y. Amenomiya, *J. Catal.*, 22, 109 (1971).
- [12] R. M. Agny and C. G. Takoudis, *I. & E. C. Prod. Res. Dev.* 24, 50 (1985).
- [13] G. C. Chinchén, P. J. Denny, D. G. Parker, G. D. Short, M. S. Spencer, K. C. Waugh and D. A. Whan, *A. C. S. Symposium on Methanol Synthesis, Philadelphia, 1984.*
- [14] A. Tranchant, J. Sarradin, R. Messina, J. Perichon and J. Barrault, *Appl. Catal.* 14, 289 (1985).
- [15] G. A. Vedage, R. Pitchai, R. G. Herman and Klier, *Proc. 8th Intern. Congr on Catal.*, Berlin, 1984, Vol. II p. 47.
- [16] S. Kinnaird, G. Webb, G. C. Chinchén, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 83, 3399 (1987).
- [17] V. Ostrovskii and A. A. Dyatlov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 264, 363 (1982).
- [18] 高森泉, 朱起明, *催化学报* 6, 14 (1985).
- [19] 董友冬, 朱起明, 潘伟雄, 刘殿求, 杨光华, *物理化学学报*, 1, 431 (1985).
- [20] D. Duprez, Z. Ferhat-Hamida and M. M. Bettanar, *J. Catal.*, 124, 1 (1990).
- [21] 胡剑利, 朱起明, 李晋鲁, 袁乃驹, *燃料化学学报*, 19, 232 (1991).
- [22] R. Burch, R. J. Chappell and S. E. Golunski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, I. 85, 4569 (1989).
- [23] S. P. S. Andrew, Plenary Lecture (Paper 12) Post Congress Symposium 7th Intern. Congr. on Catalysis, Osaka, July, 1980.
- [24] W. L. Marsden, M. S. Wainwright, and J. B. Friedrich, *I. & E. C. Prod. Res. Dev.*, 19, 551 (1980).
- [25] T. H. Fleisch and R. L. Mieville, *J. Catal.*, 90, 165 (1984).
- [26] D. Liu, Q. Zhu and J. Li, *Proc. 9th Int. Cong. on Catal.* Calgary, 1988.
- [27] V. Higgs J. Pritchard, *Appl. Catal.*, 25, 149 (1986).
- [28] G. C. Chinchén, M. S. Spencer, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, Paper 18, 21 (1986).
- [29] G. Natta, in "Catalysis" (P. H. Emmett. Ed.), Reinhold, New York, Vol. III, p 349 (1955).
- [30] J. M. Dominguez, G. W. Simmons and K. Klier, *J. Mol. Catal.*, 20, 369 (1983).
- [31] Y. Okamoto, Y. Konishi, K. Fukino, T. Imonaka and S. Teranishi, *Proc. 8th Intern. Congr. on Catalysis, Berlin, P. V.* -159, 1984.

- [32] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka and S. Yeraniski, *J. Phys. Chem.*, 87, 3747 (1983).
- [33] P. J. Chu, B. C. Gerstein, G. R. Sheffer and T. S. King, *J. Catal.* 115, 194 (1989).
- [34] G. R. Sheffer and T. S. King, *J. Catal.*, 116, 488 (1988).
- [35] H. B. Chen, S. J. Wang, Y. Y. Liao, J. X. Cai, H. B. Zhang and K. R. Tsai, *Proc. 9th ICC.*, Vol. 2, 537 (1988).
- [36] 胡云行, 黄爱民, 蔡俊修, 万惠霖和蔡启瑞, *催化学报*, 14 (6), 415 (1993).
- [37] 胡云行, 厦门大学理学博士论文, 1990.
- [38] R. Burch and R. J. Chappell, *Appl. Catal.*, 45, 131 (1988).
- [39] 陈林枫和黄开辉, *催化学报*, 10 (1), 14 (1989).
- [40] G. Moretti, G. Ierro, M. Lo. Jacono and P. Porta, *Surface and Interface Analysis* 14, 325 (1989).
- [41] R. Burch and R. J. Chappell. *Appl. Catal.*, 45, 131 (1988).
- [42] 胡云行, 蔡俊修, 万惠霖和蔡启瑞, *科学通报*, 36 (4), 476 (1991).
- [43] 胡云行, 蔡俊修, 万惠霖和蔡启瑞, *燃料化学学报*, 20 (2), 34 (1992).
- [44] Y. H. Hu, H. L. Wan, Q. R. Tsai, *Journal of Nature Gas Chemistry* (in press).
- [45] S. P. S. Andrew. *Plenary Lecture Post Cong. Symp.*, 7th Int. Cong. Catal., Osaka, 1980.
- [46] A. Fischer, R. Hosemann, W. Vogel. J. Koutecky, J. Pohl and M. Ralek, *Proc. 7th Int. Cong. Catal. Tokyo, 1980*, p. 341 (1981).
- [47] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed. Wiley, New York, 1972.
- [48] 胡云行, 万惠霖和蔡启瑞, *高等学校化学学报*, 14 (1), 106 (1993).
- [49] 何亦工, 陈邦和, 朱起明, 彭少逸, *燃料化学学报*, 14, 97 (1986).
- [50] K. Kiler, V. Chatikavanij, R. G. Herman and G. W. Simmons, *J. Catal.*, 74, 343 (1983).
- [51] 胡云行, 蔡俊修, 万惠霖, 蔡启瑞, *燃料化学学报*, 9 (2), 181 (1991).
- [52] Y. B. Bagan, L. G. Liberov, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, G. I. Lin, A. Ya. Rozovskii, and A. N. Bashkirov, *Dokl, Akad. Nauk. SSSR* 221, 1093 (1975).
- [53] G. C. Chinchin, P. J. Donny, D. G. Parker, G. D. Short, M. S. Spencer, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Prep. Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 29, 178 (1984).
- [54] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker and M. S. Spencer, *Appl. Catal.* 30, 333 (1987).
- [55] G. C. Chinchin, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 25, 101 (1986).

- [56] B. Denise, R. P. A. Sneeden and C. Haman, *J. Molec. Catal.*, 17, 359 (1982).
- [57] J. Cai, Y. Liao, H. Chen, and K. R. Tsai, *New Frontiers in Catalysis (Proc. 10 th ICC)* 2769—2772 (1993).
- [58] K. C. Waugh, *J. Catal.* 97, 280 (1986).
- [59] Y. Amenomiya, and T. Tagawa, *Proc. 8th intern. Congr. on Catalysis DECHEMA, Berlin, Vol. II, p. 557, (1984).*
- [60] J. F. Edwards, and G. L. Schrader, *J. Catal.*, 94, 175 (1985).
- [61] E. Ramarason, R. Kieffer, and A. Kiennemann, *Appl. Catal.*, 4, 281 (1982).
- [62] J. Saussey, J. C. Lavalley, J. Lamotte, and T. Rais, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 278 (1982).
- [63] J. C. Lavalley, J. Saussey, and T. Rais, *J. Mol. Catal.*, 17, 289 (1982).
- [64] K. Kiler, R. G. Herman, and G. W. Simmons, *U. S. Dept. of Energy Report. DOE/PC/30265-T1, 1983.*
- [65] G. C. Chinchin, M. S. Spencer. K. C. Waugh and D. C. Whan, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 21 (1986) Paper 18.
- [66] 陈鸿博, 厦门大学理学博士论文, 1986。
- [67] 陈实, 李晋鲁, 朱起明, 刘殿求, *清华大学学报*, 27, 20 (1986)。
- [68] M. Bowker, R. A. Hadden, H. Houghton, J. N. K. Hyland, and K. C. Waugh, *J. Catal.*, 109, 263 (1988).
- [69] J. F. Edwards and G. L. Schrader, *J. Catal.*, 94, 175 (1985).
- [70] C. Sivaraj, B. Mahipal and Kantarao, *J. Molec. Catal.*, 47, 17 (1988).
- [71] V. E. Leonov, M. M. Karabaev, E. N. Tsybina, G. S. Petrishcheva, *Kinet. Kataliz* 14, 970 (1973).
- [72] J. Nunan, K. Klier, C. W. young, P. B. Himelfarb and R. G. Herman, *J. C. S Chem. Commun.* 193 (1986).
- [73] K. C. Waugh, P. J. Denny and D. Parker, *Proc. A. C. S. Spring Meeting. 189th, Miami Beach, Fl, 1985.*
- [74] D. S. Newsome, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 21, 275 (1980).
- [75] G. Petrini, F. Montino, A. Bossi and F. Garbassi, in *Preparation of Catalysts III, Elsevier, Amstrdam, 1983, p. 735.*
- [76] T. A. Semenova, B. G. Lyudkovskaya, M. I. Markina, A. Ya. Volynkina, G. P. Cherkasov, V. I. Sharkina, N. F. Khitrova and G. P. Shpiro, *Kinet. Kataliz*, 18, 1014 (1977), *Engl. transl. p. 384.*
- [77] 潘卫, 清华大学硕士论文, 1991。

8

合成气制乙醇的分子催化

汪海有 刘金波 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

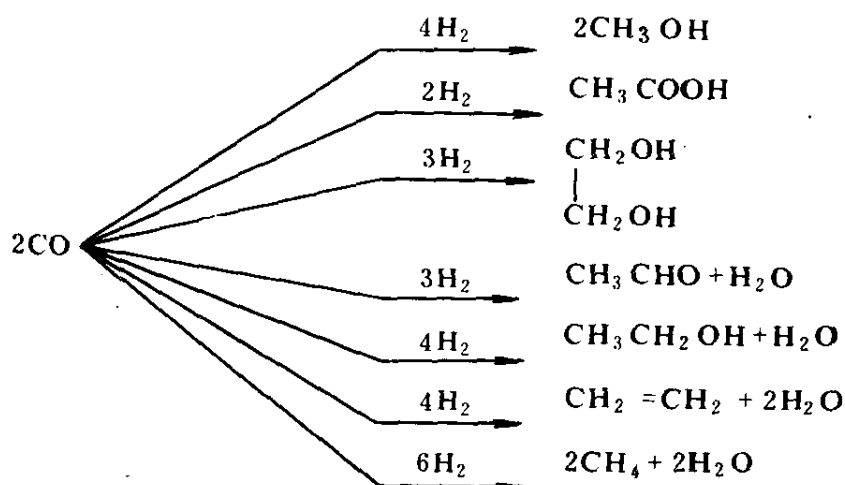
一、概况	167
二、合成气转化为乙醇的反应机理	169
1. C_1 含氧中间体与 CH_x 物种的生成途径	169
2. C_2 含氧中间体与乙醇中 C—C 键生成的途径	174
三、金属-氧化物协同催化作用	179
1. 载体、助剂对铑催化性能的影响	179
2. 金属-氧化物协同催化作用的本质	180
参考文献	184

一、概况

由合成气出发合成某些化工原料与燃料的研究最早可追溯到本世纪初。1902年 P. Sakatler 首先报道 CO 加氢可转化为甲烷。1921年 G. Patart 报道了由合成气合成甲醇, 接着 1923年 BASF 宣布高选择性地合成甲醇。1926年 F. Fischer 和 H. Tropsch 报道了 CO/H₂ 可经催化转化生成分子量为广范围的烃和含氧化合物, 这就是人们所熟知的费-托合成。第二次世界大战期间, 法国建立了年产 70 万吨规模的用费-托法合成烃类的工厂。50 年代中东发现了大量石油, 石油化工成为现代化学工业的支柱, 除南非还在这方面进行研究、建厂外, 人们对由煤转化为合成气, 而后合成燃料和化工产品的注意力大大减少。1973 年发生的“石油危机”促使人们认识到不能单纯依赖石油而忽视煤的利用。从世界化石能源储量来看, 煤炭占 80%, 煤炭的开发利用具有很重要

的战略意义。我国虽然有着丰富的石油，但煤储量比石油大2个数量级，综合优化利用这些资源更具战略意义。这样，旨在利用煤炭、天然气、油田气，由合成气、CO、CO₂、甲烷、甲醇等出发合成各种化学品和液体燃料的技术，即C₁化学引起了广泛的兴趣。日本在1980~1987年间实施了大型C₁化学研究计划，内容广泛、全面，包括了造气、气体分离、基础化学品的新合成法以及C₁化学中的基础研究，达到了预期的目标。在我国，蔡启瑞教授、彭少逸教授主持的“C₁化学基础研究”重大项目也业已完成，取得了令人满意的结果。本章为该项目的组成课题之一。

煤的利用除加氢直接液化外，还有一条重要的途径：即先气化为CO/H₂，而后再合成烃类燃料或化工产品。CO加氢的主要反应可表示如下：



从上述反应可看到，烃类产物中每一个碳原子的形成伴随着一个水分子的生成，也就是说生成烃类产物的原料消耗较高。而生成含氧化合物时，反应只形成少量水，有的甚至没有水生成。因此，烃类产物以石油为原料制取，含氧化合物由煤制取，是优化利用石油和煤等资源的合理途径。合成气制乙醇就是一条获取重要化工原料及燃料乙醇的潜在途径。

合成气制乙醇的催化剂有两类：一类催化合成以乙醇为主的C₂₊混合醇，如IFP开发的Co-Cu-Cr-碱系催化剂。若用Fe、V、Mn代替Cr，并添加稀土元素、贵金属、Cd、Ti等，则具有较高的醇选择性，C₂₊醇

中以乙醇最多。此外, Co 或 Fe、Mo 等负载型催化剂适当添加碱金属、碱土金属、贵金属等也可催化合成混合醇。另一类是催化合成 C_2 含氧物的负载型铈基催化剂, 这是本章综述的对象。这类催化剂上所得产物主要有乙醇、乙醛、乙酸等 C_2 含氧物及甲烷等烃类产物。此为铈催化剂的特性。催化剂中铈分散度、助剂等对催化活性和选择性影响甚大, 表 1 列出了这种影响的概况。

表 1 分散度、助剂对铈催化性能的影响

助剂	不加		Fe, Ir	Mn, Sc, Ti, V	K, Li
分散度	高	低	增加		减小
对 CO 解离能力	减弱	增强		增强	
加氢能力	增强	减弱	增强		减弱
催化性能	得 EtOH	得 AcH、 AcOH	提高 EtOH 选择性	提高活性	提高 AcH、 AcOH 选择性
备注	三类助剂适当组合, 可得到乙醇、乙醛或乙酸的优良催化剂				

就工业应用前景来说, 铈催化合成气制乙醇这一催化过程还存在二个问题: 其一, 活性还较低。按催化剂的铈负载量为 5%, 时空收率为 $250\text{g/L}\cdot\text{h}$, 寿命约为一年计算, 大约每克铈生产 $2.2 \times 10^5\text{g}$ 乙醇。而已工业化的铈催化甲醇羰化制乙酸过程, 每克铈约可生产 10^7g 乙酸, 其它催化过程也都超过 $10^5\text{g/g}_{\text{Rh}}$ 。因此, 必须提高铈催化活性, 或降低铈用量, 或延长催化剂寿命。其二, 必须进一步提高乙醇的选择性, 降低产物中甲烷、 C_{2+} 烃的含量。在实验室, 乙醇的选择性可达 80% 左右, 小试约为 70%, 产物中尚有百分之十以上的甲烷, 需予降低。

因此, 应着眼于提高活性和选择性, 进行相应的基础研究, 如反应中间体和催化反应机理、活性中心本质及助剂与铈的协合催化作用机理等。

二、合成气转化为乙醇的反应机理

1. C_1 含氧中间体与 \underline{CH}_x 物种的生成途径

同位素示踪实验表明^[1], 乙醇中的 CH_3 及烃类产物中的 CH_x ($x=2$ 或 3) 来自共同的 C_1 物种 \underline{CH}_x ($x=2$ 或 3), 这就是说作为反应物的 CO, 其中一部分必定要断裂 C—O 键。这种断裂有两种方式: (1) 吸附

的 $\underline{\text{CO}}$ 直接解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$,而后解离 $\underline{\text{C}}$ 加氢为 $\underline{\text{CH}}_x$; (2) 氢助 $\underline{\text{CO}}$ 解离,即 $\underline{\text{CO}}$ 先部分加氢为 C_1 含氧中间体(如 $\underline{\text{HCO}}$ 、 $\underline{\text{H}_2\text{CO}}$ 、 $\underline{\text{HCOH}}$ 等),而后进一步加氢并断裂 C—O 键生成 $\underline{\text{CH}}_x$ 物种。M. Ichikawa 等人^[2]测定了 Rh/SiO_2 、 $\text{Rh-Ti}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Rh-Zr}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Rh-Mn}/\text{SiO}_2$ 等催化剂上 $\underline{\text{CO}}$ 开始发生歧化反应的温度,分别为 210°C 、 182°C 、 175°C 和 167°C ,认为助剂的作用之一就是促进 $\underline{\text{CO}}$ 直接解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$,从而提高铑催化活性。该文作者在上述催化剂上于 220°C 下导入 $\underline{\text{CO}}$ 使其解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$,然后通氢进行程序升温还原反应(TPR)并检测所产生的水和甲烷。结果显示在 $85\sim 132^\circ\text{C}$ 之间有一个出水峰,属于表面氧的还原产物;在 $131\sim 195^\circ\text{C}$ 之间的某个温度同时产生水和甲烷。虽然他们对此未作讨论,但或许可以认为:水和甲烷在同一温度下产生意味着甲烷化反应中 $\underline{\text{CO}}$ 的 C—O 键断裂是决定性步骤。由于还原时有氢存在,可能性之一是氢助解离。另一种可能是 $\underline{\text{CO}}$ 直接解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$,但如果是这样,那预先解离的 $\underline{\text{C}}$ 应在较低温度下还原为甲烷,即应该在TPR过程看到二个甲烷生成峰,而实际上只有一个峰。因此,氢助解离的可能性比较大。T. Mori 等人^[3]用脉冲表面反应速率分析法(PSRA)研究了 $\underline{\text{CO}}$ 在 Ni/SiO_2 催化剂上的加氢机理、动力学和同位素效应。当氢气流中脉冲一定量的 $\underline{\text{CO}}$, $\underline{\text{CO}}$ 即被吸附并逐步加氢为水和甲烷,且两者的生成速率相等;若以氧气代替 $\underline{\text{CO}}$ 进行脉冲,则立即产生水。这些结果表明吸附的 $\underline{\text{CO}}$ 或者部分加氢的 $\underline{\text{CO}}$ 物种中的 C—O 键断裂是速控步骤。应用PSRA法还测得甲烷合成反应中的 H_2/D_2 同位素效应 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=0.75$,即甲烷生成反应表现出显著的氘逆同位素效应。由此认为 C—O 键的断裂是一个氢助解离过程,由于 $\underline{\text{HCO}}$ 的形成在能量上是不利的,他们认为 $\underline{\text{CO}}$ 的部分氢化物物种是 $\underline{\text{HCOH}}$ (羟基卡宾)。当然,如果考虑到亲氧的助剂离子对 $\underline{\text{HCO}}$ 中氧端的络合,那么就有可能使甲酰基的生成反应在能量上成为有利,即该中间体有可能是 $\underline{\text{HCO}}$ 。D. Bianchi 和 C. O. Bennett^[4]也报道了在 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上氢对 $\underline{\text{CO}}$ 解离的促进,认为这种氢助解离过程类似于Ho和Harriot提出的在Ni催化剂上的下列反应过程: $\underline{\text{CO}}+\underline{\text{H}}\rightleftharpoons\underline{\text{HCO}}$, $\underline{\text{HCO}}+\underline{\text{H}}\longrightarrow\underline{\text{C}}+\text{H}_2\text{O}$ 。此外,键级守恒的计算^[5]表明, $\underline{\text{CO}}$ 先部分加氢生成 $\underline{\text{HCO}}$ 等 C_1 含氧中间体而后氢助断裂 C—O 键比 $\underline{\text{CO}}$ 直接解离断裂及

生成 C_1 含氧中间体后直接断键在能量上都更有利。因此，前面更有可能是断裂 $C-O$ 键的主要途径，问题的关键是要在合成气转化反应过程中检测到甲酰基等 C_1 含氧中间体。

蔡启瑞等人^[6]在一系列 Mn、Fe、Li 助剂促进的及非促进的铑催化剂上用 $CO/2D_2$ 进行合成气转化反应，用过量的 CH_3I 作捕获剂进行化学捕获反应，在收集到的捕获产物中，用 GC-MS 检测到了 CH_3CDO ，结果如图1所示。

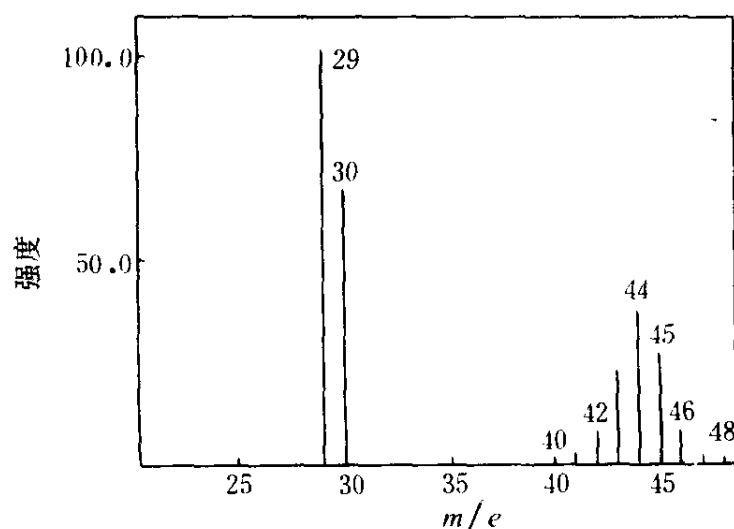


图1 $CO+2D_2$ 反应后用 CH_3I 捕获生成的乙醛的质谱图

催化剂: Rh-Mn (1:1) /SiO₂

该文排除了其它干扰的可能性，肯定了 CH_3CDO 的确是一种表面中间体的捕获产物，容易推断这种中间体是 DCO ，这就是说铑基催化剂上的合成气反应过程中存在甲酰基中间体。J. C. Lavalley^[7]在 ZnO 上的 $CO+H_2$ 反应中检测到甲酰基的红外特征谱带为: 2770 、 $2661cm^{-1}$ (ν_{C-H}) 及 $1520cm^{-1}$ ($\nu_{C=O}$)。H. Orita 等人^[1]在 Rh/SiO₂ 催化剂上进行的合成气反应中观察到频率为 $1587cm^{-1}$ 的特征红外吸收峰，该峰经 $100^\circ C$ 抽空或者 $180^\circ C$ 通氢还原后即消失，而当气氛中不存在氢时该峰则不出现，因此该峰可能属于 CO 部分氢化物种 HCO 的 $\nu_{C=O}$ 。由于未能同时观察到属于 ν_{C-H} 的特征吸收峰，该文作者认为这个结论尚未十分肯定。检测不到甲酰基的 ν_{C-H} ，可能与该文作者使用低活性的 Rh/SiO₂

催化剂有关。蔡启瑞等人^[8]在 Mn 促铑催化剂上, 在 230°C 下 CO 缓慢取代 H₂ 的过程中, 用 FTIR 同时观察到属于甲酰基的两个特征带 ν_{C-H} (2708、2659cm⁻¹) 及 $\nu_{C=O}$ (1591cm⁻¹)。在 CO 吸附-程度升温表面反应 (H₂气流中) -红外研究中^[9], 观察到的 1589cm⁻¹ 特征吸收峰, 在 D₂ 气流中位移至 1576cm⁻¹, 即红移了 13cm⁻¹, 结果见图 2、图 3。

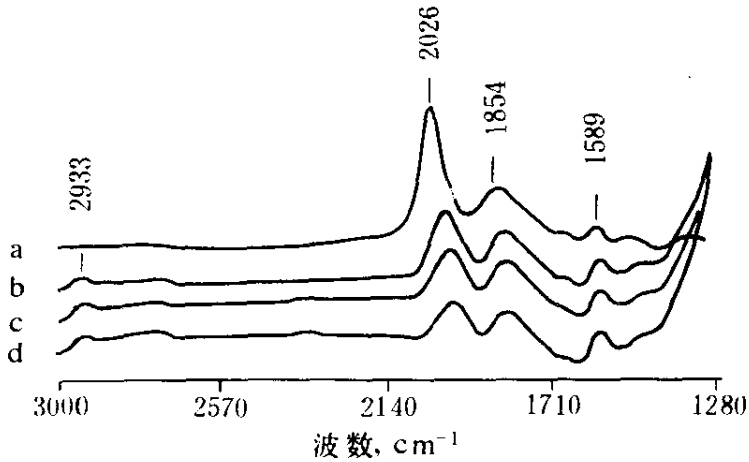


图2 CO 吸附-TPSR (H₂气流中) 动态过程记录得的 IR 光谱图
催化剂: Rh-Mn (1:1) /SiO₂, a—328K; b—428K; c—463K; d—493K

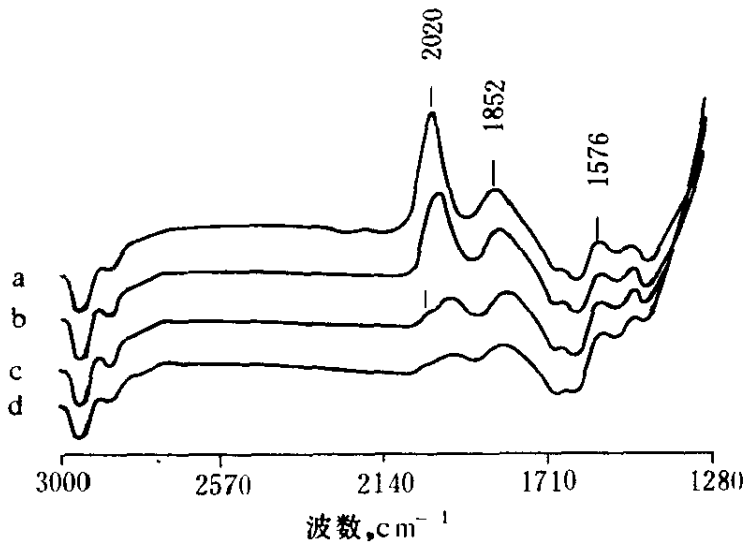
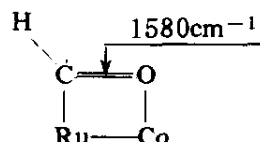


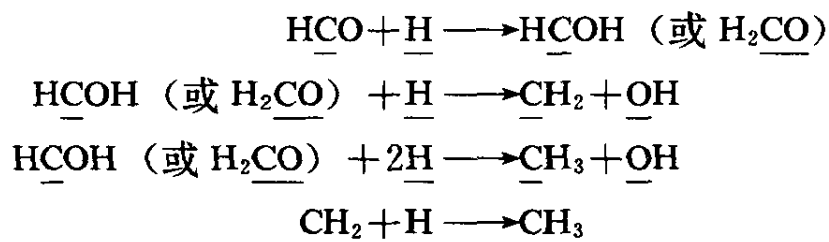
图3 CO 吸附-TPSR (D₂气流中) 动态过程记录得的 IR 光谱图
催化剂: Rh-Mn (1:1) /SiO₂, a—328K; b—428K; c—463K; d—493K

氘对 1589cm^{-1} 峰的这种二级同位素效应进一步说明把该峰归属于 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 是有说服力的。福冈淳等人^[10]在一系列 Ru-Co/SiO₂ 催化剂上进行的原位红外研究中,观察到 1580 、 1377cm^{-1} 两个特征吸收峰。通过表面化学反应及 ¹³C、D 标记的红外研究,指认 1580cm^{-1} 为 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 中的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 1377cm^{-1} 为 $\text{H}_2\underline{\text{C}}-\text{O}$ 中的 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, 并且认为甲酰基具有以下结构形式:



在该结构中 Co 和甲酰基氧之间存在部分的亲合络合作用。该文作者还发现 1580cm^{-1} 峰强度与合成气反应中含氧化合物(甲醇、乙醇、丙醇等)的生成速率之间存在很好的线性关系,表明甲酰基是含氧产物的活性中间体。此外, V. L. Kuznetsov 等人^[11]在对乙醇具有活性的 Rh/La₂O₃ 催化剂上,用 ¹³C-NMR 观察到合成气反应初期有甲酰基物种生成。应该说,化学捕获、IR、NMR 的结果是一致的,都证明了在合成气反应过程中的确存在 CO 的部分加氢物种 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 。

甲酰基物种生成后,进一步的氢化反应可生成其它 C₁ 含氧中间体如 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{OH}$ ^[3]、 $\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{O}$ ^[10], 而后再加氢并断裂 C—O 键生成 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种:



福冈淳等人^[10]对合成气反应中生成的甲酰基物种 (1580cm^{-1}) 引入 H₂ 并升温进行表面化学反应,当温度升至 185°C 时即有甲烷、甲醇生成。这一结果暗示了甲酰基对氢的两种反应倾向:一是逐步加氢并保留 C—O 键最终生成甲醇;二是加氢并断裂 C—O 键,经过 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种,最终氢化为甲烷。甲酰基的这种反应倾向与铈基催化剂上合成气转化反应中产物的分布即既有甲醇又有甲烷、C₂₊ 烃和 C₂ 含氧物生成相一致。因此,在铈基催化剂上的 CO+H₂ 反应中, $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种由甲酰基等 C₁ 含氧

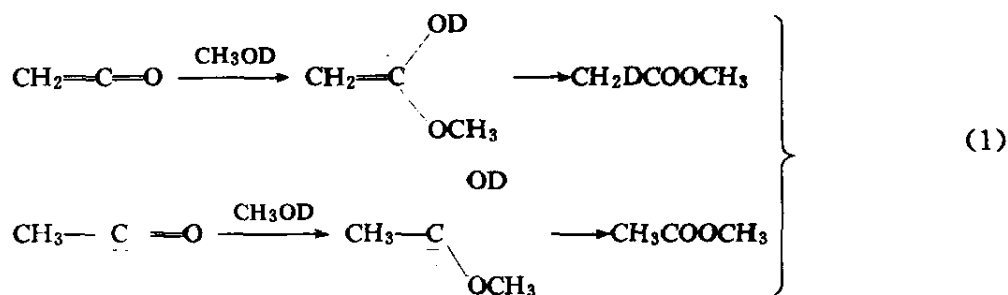
中间体的氢解反应生成可能占主导地位。

2. C₂含氧中间体与乙醇中 C—C 键生成的途径

关于乙醇等 C₂含氧化物中 C—C 键的生成机理，文献中主要有以下两种观点：(1) 通过 $\underline{\text{CH}}_x$ 物种与 $\underline{\text{HCO}}$ 之间的偶联反应生成，生成的 C₂含氧中间体是 CH_xCHO ^[12,13]；(2) 通过 CO 插入 $\underline{\text{CH}}_x\text{CO}$ ^[14~18]。在第二种机理中，当 $x=2$ ，生成的是 CH_2CO ，这种机理称为乙烯酮机理^[17,18]；当 $x=3$ ，生成的是 CH_3CO ，称为乙酰基机理^[14,15]。欲知 C—C 键的生成究竟属于哪种机理，关键在于弄清乙醇等 C₂含氧化物前驱中间体到底是什么。

M. Ichikawa 等人^[19,20]用原位 FTIR 检测 Mn、Fe⁻促进的及非促进的铈催化剂上合成气转化反应的中间体，在 $1650\sim 1670\text{cm}^{-1}$ 范围内均观察到对氢十分敏感的 IR 特征吸收峰，认为这是 CH_3CO 的羰基伸缩振动峰。福岛贵和等人^[21]用 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 作化学捕获剂去捕获预期存在的 CH_3CO ，得到了按 $^{13}\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_3$ 反应生成的乙酸甲酯，认为反应过程中有 CH_3CO 存在。需要指出的是，即使合成气反应过程中同时存在乙烯酮中间体，用 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 作捕获剂也是无法捕获到的，因为它与 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 反应生成的乙酸甲酯也是 $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_3$ 。

在蔡启瑞等人提出的合成气反应机理中^[18]，乙烯酮、乙酰基两个中间体同时存在。为了确证这两个中间体的存在，蔡启瑞等人分别采用同位素标记的 CH_3OD ^[22]、 D_2^{18}O ^[23,24] 作为捕获剂进行化学捕获反应，预期的捕获反应式分别为：



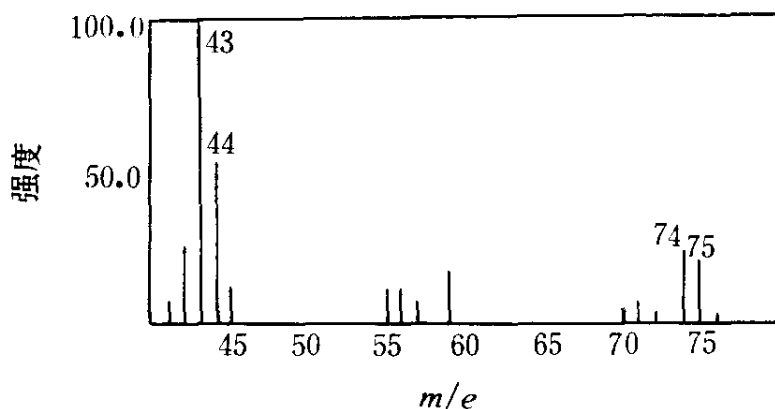
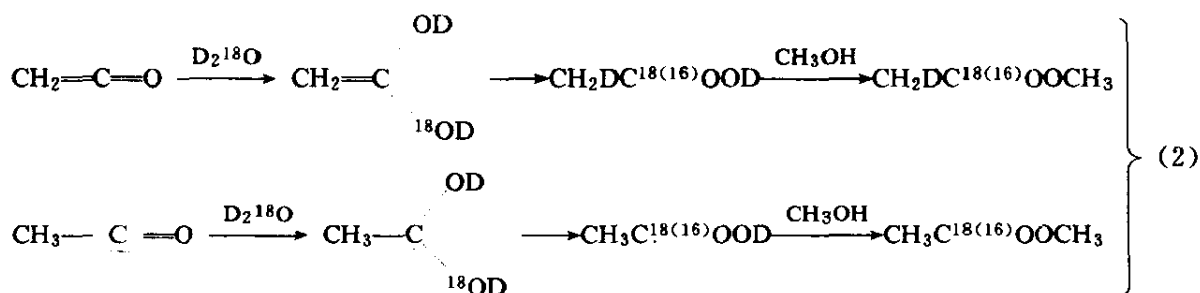
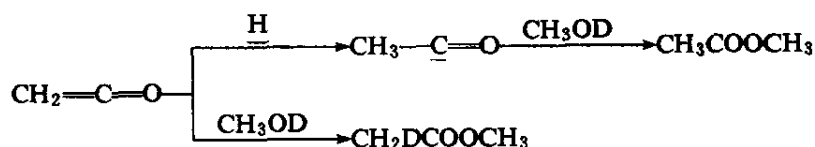


图4 CH_3OD 的原位捕获反应产物质谱图

催化剂: Rh-Mn-Li/SiO_2 , 200°C , 0.1MPa , 350h^{-1} , $\text{CO}/\text{H}_2=2:1$

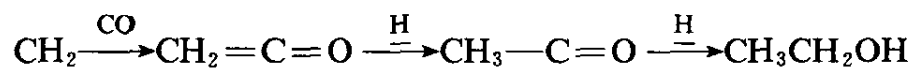
如 (1) 所示, 乙烯酮中间体与 CH_3OD 发生加成反应时, $\text{D}^{\delta+}$ 加在氧上, $\text{CH}_3\text{O}^{\delta-}$ 加在 α 碳上, 形成烯醇化中间体 $\text{CH}_2=\overset{\text{OD}}{\text{C}}\text{OCH}_3$, 而后经重排得到 α -氘代乙酸甲酯 ($\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$); 而乙酰基中间体与 CH_3OD 发生加成反应时, 生成的 $\text{CH}_3-\overset{\text{OD}}{\text{C}}\text{OCH}_3$ 中间体不能发生类似的重排反应, 最终生成的是非氘代的乙酸甲酯 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$)。借助 GC-MS 可区分这两种具有不同同位素构成的乙酸甲酯。图4是一张典型的以 CH_3OD 为捕捕剂的化学捕获反应中产物的质谱图。峰43、44可分别归属于碎片 CH_3CO 、 CH_2DCO ; 峰74、75分别归属于 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$, 表明捕获反应中生成了两种分子式为 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ 的乙酸甲酯。根据反应式 (1), 可以推断在合成气反应中同时存在乙烯酮、乙酰基两个 C_2 含氧中间体。以 D_2^{18}O 为捕获剂进行化

学捕获反应,接着用含甲醇的 N_2 气流吹扫,也检测到了按 (2) 式生成的四种分子式为 CH_3COOCH_3 、 $CH_2DCOOCH_3$ 、 $CH_3C^{18}OOCH_3$ 、 $CH_2DC^{18}OOCH_3$ 的乙酸甲酯,进一步证实了乙烯酮、乙酰基中间体的同时存在。由于乙烯酮中间体的存在,乙酰基中间体除了可由 CO 插入 $M-CH_3$ 反应生成外,还可通过乙烯酮的部分氢化反应生成。实验结果表明,在捕获反应中,随着 CH_3OD/H_2 之比的增加,生成的乙酸甲酯中 $CH_2DCOOCH_3$ 的百分含量相应提高,表明乙烯酮的捕获反应与其加氢生成乙酰基的反应是一对竞争反应,这暗示了乙烯酮中间体是合成气反应中的一个关键中间体。当捕获反应中 CH_3OD/H_2 之比足够大(如 18/5) 时,氘代捕获产物 $CH_2DCOOCH_3$ 的百分含量超过 50%,说明在这种反应条件下,乙烯酮的捕获反应与乙酰基的捕获反应相比占主导地位,换句话说,大部分的乙烯酮还来不及加氢就被 CH_3OD 捕获了;当 CH_3OD/H_2 之比不太高时,主要的捕获产物是 CH_3COOCH_3 ,这可解释为由于氢参与了竞争反应,将大部分的乙烯酮加氢转化成乙酰基。整个过程可表示如下:



因此,在通常反应条件下,乙烯酮很快加氢转化成乙酰基,即乙烯酮的部分氢化反应是乙酰基的主要生成途径,而 CO 插入甲基反应是乙酰基的次要生成途径。既然乙烯酮中间体的生成在乙酰基之前,由此可以认为 CO 插入卡宾反应是乙醇等 C_2 含氧化物中 $C-C$ 键形成的主要途径。这种链增长机理对强亲氧性金属氧化物助剂促进的铈催化剂上含氧化合物的高选择性以及含氧化合物几乎只停留在 C_2 水平上可作出合理的解释。首先,卡宾即插入 CO 生成乙烯酮大大减少了其加氢生成甲基、甲烷及与甲基并联发生烃链增长的机会,使催化剂对含氧化合物具有较高的选择性。其次,乙烯酮、乙酰基生成时,强亲氧性助剂 M^{n+} (如 Mn^{2+} 、 Ti^{3+} 等,这类助剂对制备高活性的铈催化剂是必需的) 因仍结合着羟基处于氧饱和状态而不能与乙烯酮、乙酰基的氧端发生强键合,这样乙烯酮、乙酰基中的碳氧键因难以断裂而较少发生链增长,于是主要得到 C_2 含氧化物。

这样，由卡宾开始，乙醇的主要生成途径可表示为：

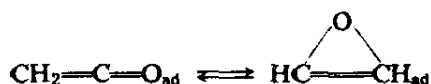


其中，乙烯酮的生成是有关 C₂含氧物选择性的关键步骤。

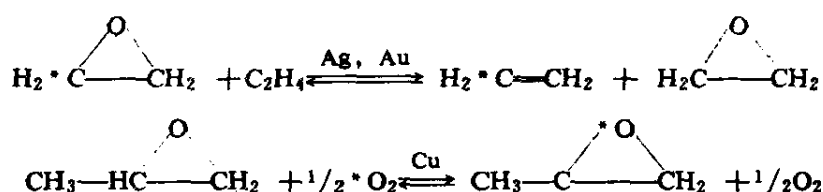
蔡启瑞等人^[25]进一步用负载在硅胶上的含卡宾或亚烯酮的簇合物模拟了乙醇合成反应中卡宾中间体以后的反应过程；不含卡宾或亚烯酮配体的羰基铁簇合物与 H₂、CO/H₂ 反应只有少量甲烷生成；含卡宾配体的簇合物与 H₂、H₂/CO 反应，生成了甲烷、乙烷、乙烯及乙醇、乙醛，除无甲醇生成外，其产物分布与铈基催化剂上合成气转化反应产物类似；含亚烯酮 (CCO) 配体的簇合物与 H₂/CO 反应也生成了甲烷、乙醇、乙醛。这些结果表明乙醇等 C₂含氧物的生成与卡宾、亚烯酮配体直接相关，暗示了铈基催化剂上合成气制乙醇反应按照卡宾-乙烯酮机理解释是合理的。为进一步明确模型反应中乙醇生成所经历的 C₂含氧中间体，蔡启瑞等人^[25]用 CD₃OD 作捕获剂对上述模型反应中的 C₂含氧中间体进行了化学捕获。结果表明，在捕获反应中生成了 CH₃COOCD₃、CH₂DCOOCD₃ 两种不同同位素构造的乙酸甲酯；且随着反应物料中 CD₃OD 含量的增加，乙酸甲酯中 CH₂DCOOCD₃ 的百分含量相应提高。这一结果与前面所述的铈催化剂上的以 CH₃OD 为捕获剂的捕获反应结果完全一致，表明卡宾（亚烯酮）配体至乙醇的生成过程中确实经历了乙烯酮、乙酰基两个 C₂含氧中间体。这些模型反应说明以“卡宾-乙烯酮-乙酰基-乙醇”机理解释铈基催化剂上合成气制乙醇的反应途径是合理的。

在评述铈基催化剂上的合成气转化反应机理时，必须提及 A. Takeuchi 和 J. R. Katzer 的实验结果。两位研究者用同位素标记的 ¹²C¹⁸O/¹³C¹⁵O 与 H₂ 进行合成气转化反应，期望从产物的同位素分布获得反应机理的信息。实验结果之一是产物甲醇中 C 和 O 的同位素组成与原料气相同，没有发生同位素“scrambling”现象^[27]。这一结果说明在醇生成过程中，并不是所有 CO 分子中的 C—O 键都完全断裂，而后再组合起来。实验结果之二是产物乙醇中 C、O 同位素分布不同于原料气^[17]，且统计计算表明实验结果与按全解离模型计算得的结果相符，

而与按部分解离模型(如 CO 插入 M—CH₃)计算得的结果不符。上面已经指出全解离模型的物理图象是不合理的,为此, A. Takeuchi 和 J. R. Katzer^[17]提出合成气反应过程中存在乙烯酮中间体及其异构体环氧乙烯,并且彼此互变:



通过这种互变可使 *CH₂=C=O 变成 CH₂=*C=O。此外,环氧乙烯还通过类似于下面的两个反应发生同位素交换:



由于这些同位素交换,使得实验中测得的乙醇同位素组成与全解离模型相符。但是,这种解释存在以下问题:(1) CH₂=C=O 转化为位能

较高的 HC $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \end{array}$ CH 并不易进行,况且也没有证据表明合成气反应中

存在 HC $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{---} \end{array}$ CH 物种;(2)后面两个同位素交换仅仅是类比,没有直接证据。这样, A. Takeuchi 和 J. R. Katzer 的解释及乙烯酮机理的正确性似乎有待进一步商讨。A. Deluzarche 等人^[28]基于乙酰基的氢化物

乙醛与产物水之间的氧同位素交换反应,根据部分解离模型(CO 插入 M—CH₃)及 A. Takeuchi 和 J. R. Katzer 实验中 CO 的同位素组成、转化百分率,统计计算了产物乙醇的同位素组成,所得结果与实验基本相符。由此认为,CO 插入 M—CH₃机理即乙酰基机理并不与 A. Takeuchi

和 J. R. Katzer 的实验结果不相容。蔡启瑞等人^[23,24]从实验上观察到在 Rh-TiO₂/SiO₂催化剂上,乙醛、丙醛和丙酮等含羰基化合物能与 D₂¹⁸O

发生氧同位素交换,且交换程度与羰基活泼性相关,羰基越活泼,交换程度就越高。以 D₂¹⁸O 为重氧源试剂的原位氧同位素交换反应进一步表明,乙烯酮、乙酰基等含羰基中间体与引入的 D₂¹⁸O 发生了氧同位素交换,导致¹⁸O-乙醇、¹⁸O-乙醛等含¹⁸O 产物的生成。这个结果表明,在

合成气转化反应中, 乙烯酮、乙酰基这些 C_2 含氧中间体会与副生的水发生氧同位素交换反应。基于这种氧同位素交换反应及 A. Takeuchi 和 Katzer 实验中 CO 的同位素组成、转化百分率, 按照乙烯酮机理, 用统计方法计算得到的乙醇同位素组成结果如图5所示。只要考虑到乙烯酮中间体与副生水发生二次同位素交换反应, 所计算的结果即与实验结果基本符合, 说明乙烯酮机理也能合理解释 A. Takeuchi 和 J. R.

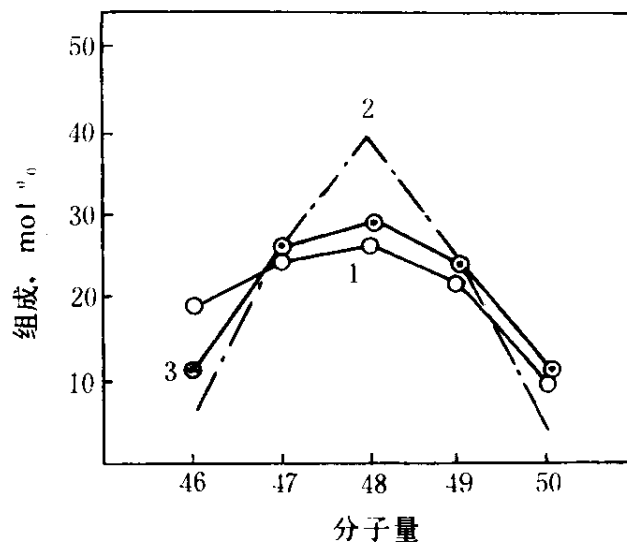


图5 乙醇同位素组成

1—实验结果; 2—根据部分解离模型计算的结果; 3—乙烯酮与副生水发生两次氧同位素交换后的计算结果

Katzer 的实验结果。这样, 不管乙烯酮机理还是乙酰基机理都能解释 A. Takeuchi 和 J. R. Katzer 的实验结果。单凭他们的实验无法肯定哪个机理更为合理。看来, 要说明反应机理、建立反应网络, 更重要的是要确认反应过程中存在的活性中间体及其生成途径。

三、金属-氧化物协同催化作用

1. 载体、助剂对铑催化性能的影响

在负载型铑催化剂中, 载体对铑催化性能有显著的影响。M. Ichikawa 等人^[29,30]报道, 由羰基铑簇合物制得的 Rh 催化剂上的合成气转化反应产物分布强烈依赖于所选用的载体。选用在反应条件下基本不变价的 II a、II b 金属氧化物 (如 MgO、ZnO), 生成以甲醇为主的含氧化合物; 选用 III b 金属氧化物 (如 La_2O_3)、IV b 金属氧化物 (如 TiO_2 、 ZrO_2) 有利于乙醇等 C_2 含氧物的生成; 选用 IV a 和 III a 氧化物 (如 SiO_2 、 $\gamma-Al_2O_3$) 生成以甲烷为主的 $C_1 \sim C_5$ 烃。J. R. Katzer 等人^[31,32]也报道负载型 Rh 催化剂的活性和选择性与所用的载体密切相关, 并且观察到含氧化合物的选择性随载体碱性的增强而提高。

与载体的影响相比，助剂对 Rh 催化剂的催化性能有更显著的影响作用。虽然，被研究过的助剂很多，但主要的有以下四类：

(1) 锰、钛、锆、钒、铌、钼等具有可变价的强亲氧性金属氧化物助剂，这类助剂经 H_2 还原以后，以低价氧化物形式存在，可显著提高铑催化活性（5~10倍），同时维持（或提高）了 C_2 含氧物的选择性。

(2) 铁、铈等助剂具有转化乙醛、乙酸等含氧物为乙醇而显著提高乙醇选择性的作用，对铑催化活性影响不大。

(3) 锂等低价，且在 H_2 还原后不变价的碱金属离子助剂可有效抑制烃的生成，提高 C_2 含氧物的生成选择性，但往往使 Rh 催化活性有所下降。

(4) 镧、铈、镨、钆、钇、钆、铈等稀土金属氧化物助剂可显著提高乙醇等 C_2 含氧物的选择性，并且稀土金属氧化物的可还原性与乙醇生成选择性之间存在关联。

在上述四类助剂中，前三类研究的较多。研究还发现，助剂的作用具有叠合性，通过添加多种助剂，综合各种助剂的优点，可制得高催化性能的铑催化剂，如 Rh-Mn-Fe-Li/SiO₂ 催化剂，其 C_2 含氧物选择高达 85% 以上^[33]。

2. 金属-氧化物协同催化作用的本质

第一类金属氧化物助剂可显著提高 Rh 催化活性，而同时维持（或提高）了 C_2 含氧物的选择性，说明助剂与 Rh 之间存在强烈的协同催化作用，促使合成气高效转化。探讨这种协同催化作用本质对于科学选择助剂具有重要意义。

W. M. H. Sachtler 和 M. Ichikawa 等人^[15, 34, 35]提出倾斜 CO 吸附模型来说明 Mn、Ti 等助剂的作用，认为占据表面 Rh 位的或金属 Rh 颗粒周围的强亲氧中心 Mn^{2+} (Ti^{3+} 等) 对桥式 CO 氧端产生强亲合作用，使其偏离正常吸附态成为倾斜吸附方式。这种强亲合作用显著削弱了 CO 中的 C—O 键，促进了其解离并提高了催化剂表面烷基的稳态浓度，从而大大提高了催化活性。 Mn^{2+} 等助剂的另一个作用是稳定合成气反应中 C_2 含氧物的前驱体乙酰基的存在，有利于 CO 插入表面烷基的反应，从而使 Mn^{2+} (Ti^{3+} 等) 促 Rh 催化剂在高活性下保持高的含氧

化合物选择性。Rh/SiO₂中添加 Mn、Ti、Zr、V、Nb 助剂后, M. Ichikawa 等人^[2,34]观察到桥式 CO 羰基振动频率显著降低, 在 Mn 促 Rh 催化剂上甚至观察到1520cm⁻¹的低频峰, 这被认为是 CO 倾斜吸附模型的证据。K. Knözinger 等人^[35,37]深入研究了 Rh-Mn/SiO₂催化剂上 CO 的吸附物种及其反应性能, 与 M. Ichikawa 等人相似, 他们也观察到1715cm⁻¹低频峰, 并归属于 CO 倾斜吸附物种 Rh-C-O-Mn, 但表面反应与活性实验表明, 助剂 Mn 同时提高了线式 CO 及 Rh-C-O-Mn 物种对氢的反应性能, 并指出没有直接的证据表明 CO 倾斜吸附物种在 CO 加氢反应中参与了反应。这里还引出了活性 CO 吸附态到底是什么的问题。J. A. Anderson 等人^[38]的研究表明线式 CO 能附物种是 Rh 基、Ru 基等催化剂上合成气反应的活性物种。蔡启瑞等人^[9]用 CO 吸附-程序升温表面反应 (H₂、D₂气流中) — 红外光谱动态技术, 考察了线式 CO、桥式 CO 对氢 (氘) 的反应性能, 发现前者的反应性能远高于后者, 表明线式 CO 更可能是 CO 加氢反应的活性物种。若线式 CO 是活性物种, 用 CO 的倾斜吸附模型来解释 Mn、Ti 等助剂的使用就有困难了, 因为这些助剂对 Rh 催化剂上线式 CO 振动频率的影响在10cm⁻¹以内, 即对线式 CO 的 C—O 键并没有显著的削弱作用。

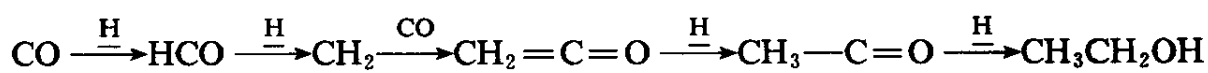
根据助剂提高主催化剂的反应活性与反应机理中速控步骤速率的提高相关的观点^[39], 定性阐述合成气各转化反应的速控步骤是必须的。蔡启瑞等人^[5,40]在 Mn、V 促进的及非促进的 Rh/SiO₂催化剂上通过交替进行 CO+H₂、CO+D₂反应考察了合成气各转化反应的 H₂/D₂同位素效应, 发现乙醇、甲醇及甲烷等烃类产物的生成反应均表现出显著的氘逆同位素效应, 定性揭示了合成气各转化反应的速控步骤均为一步加氢反应。可见, Mn、V 等助剂的主要作用是促进了合成气转化反应中的某一关键加氢步骤, 这也与助剂促进 CO 直接解离的观点不符。

T. P. Wilson 等人^[41]根据 ESR 的表征结果, 提出 Rh-Mn/SiO₂催化剂中, Mn 与 Rh 通过形成 Rh-O-Mn 物种稳定了金属表面上的 Rh⁺, 使 CO 解离速率减小, 从而引起 Rh 表面 C 覆盖度低于 Rh/SiO₂催化剂, 而 H 覆盖度高于 Rh/SiO₂, Rh 催化活性因此显著提高。F. G. A. van den Berg 等人^[39]则根据表面 C 的加氢反应是 Rh 催化剂上合成气反应的速

控步骤的假设,认为H₂浓度是决定合成气转化反应的关键因素,由此提出助剂 Mn²⁺、Mo⁴⁺的使用是稳定 Rh⁺的存在,减小 CO 的化学吸附热,使催化剂表面 H₂ 浓度显著增加,从而导致合成气转化反应活性的极大提高。F. G. A. van den Berg 等人并认为 Rh⁺是 CO 插入 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ (x=2或3) 反应的活性位,与含氧产物的形成直接相关。然而, Rh⁺是 CO 插入反应活性位尚存疑问。G. van der Lee 等人^[42]的研究结果表明铑催化剂中 Rh⁺的数量与乙醇生成活性成反比关系。V. L. Kuznetsov 等人^[11]报道检测到 Rh⁺的 Rh/Al₂O₃催化剂对乙醇生成反应没有活性,而检测不到 Rh⁺的 Rh/La₂O₃催化剂对乙醇生成反应却有较高的活性。罗洪原等人^[43]报道,在能选择性生成 C₂含氧物的 V 促铑催化剂上检测不到 Rh⁺。而且,若只由催化剂加氢能力的提高来解释 Mn 等助剂的作用,那么在助剂型催化剂上, C₂及以上烃、乙醛的选择性与 Rh/SiO₂相比应该相对减小,而文献中报道的催化活性数据并非如此。再说,如果金属表面 Rh⁺过多,铑氧化物还原不彻底,对 H₂的活性能力就差,也不利于合成气的催化转化。

蔡启瑞等人^[44]进行的 TEM、XRD、CO 化学吸附实验表明,助剂 Mn 对 Rh 分散度的影响轻微,与其对 Rh 催化活性的显著提高作用形成鲜明对照,可见,助剂 Mn 的作用不是一种几何效应。价带测量表明, Rh/SiO₂、Rh-Mn/SiO₂中 Rh 的价带结构基本相同; CO 吸附 IR 实验观察到,在 Rh/SiO₂、Rh-Mn/SiO₂上, CO 的主要吸附物种线式 CO 的振动频率分别为 2062cm⁻¹、2061cm⁻¹, 桥式 CO 的振动频率分别为 1919cm⁻¹、1782cm⁻¹。添加 Mn 后, Rh 价带结构、线式 CO 红外振动频率几乎不变,说明助剂 Mn 并没有改变金属 Rh 的电子性质,即助剂 Mn 的作用也不是一种电子效应。至于添加 Mn 使桥式 CO 振动频率向低波数位移,可解释为强亲氧性的 Mn²⁺对桥式 CO 氧端的亲合作用削弱了羰基键,使其发生红移。

根据第二节的讨论,乙醇的生成反应机理可以示意为:

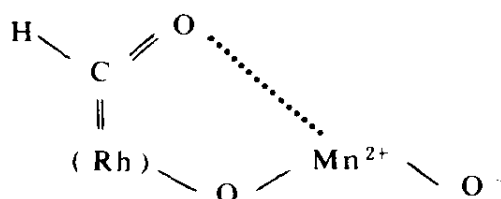


模型反应^[25]显示,负载在硅胶上的 Fe₂(μ-CH₂)(CO)₈与 H₂、CO/H₂在常

压、95℃的条件下反应即有乙醇及甲烷、乙烯、乙烷等烃类产物生成，说明卡宾配体在没有助剂存在的条件下就可通过CO插入、加氢等反应转化成乙醇，也可直接加氢生成甲烷或发生并联生成C₂烃；而同时没有甲醇生成，说明在没有助剂存在的条件下，CO配体的直接加氢反应难以进行。与这一模型反应相对应，可以认为在上述乙醇生成反应途径中，卡宾中间体以后的反应步骤无需助剂的促进就可比较容易进行；卡宾中间体之前的反应步骤中包含较难进行的反应步骤，需要助剂的促进。基于合成气转化过程中存在甲酰基中间体及各产物生成反应均表现出显著的氘逆同位素效应，并考虑到 $\underline{\text{CO}} + \underline{\text{H}} \longrightarrow \underline{\text{HCO}}$ 是热力学不利的反应^[44]及CO的C—O键断裂是合成气转化反应的关键步骤，蔡启瑞等人^[45]认为，Mn、Ti、V、Nb等助剂的主要作用为通过与甲酰基氧端的亲合作用，促进了甲酰基的生成反应及随后的氢解断C—O键反应。详细作用机理描述如下：

根据XPS、EPR、FTIR等的表征结果，Mn^[44]、Nb^[18]等助剂与Rh组成的活性中心可示意为： $(\text{Rh}_x \text{Rh}_y)^+ \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{M}^{n+} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ 〔以下简写为 $(\text{Rh}) \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \text{M}^{n+} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ 〕，其中 $x \gg y$ ， $M = \text{Mn}, \text{Nb}, \text{V}, \dots$ ， $n =$ 助剂离子的

低氧化态数。CO吸附IR研究已经显示，在Mn等第一类助剂促进的铑基催化剂上，桥式CO氧端因受这类强亲氧性助剂离子的亲合作用，其 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 振动频率发生显著红移。既然Mn²⁺等强亲氧性离子能与桥式CO氧端发生亲合作用，也应该能与合成气转化反应中的甲酰基中间体的氧端发生亲合作用。因此，当吸附在(Rh)位上的CO加上一个H形成HCO时，邻近的强亲氧中心Mⁿ⁺便与甲酰基氧端发生亲合作用形成这



种金属氧卡宾结构的形成，一方面降低了甲酰基物种的存在位能，也就降低了甲酰物种的生成活化能，从而促进了合成气反应中CO的第一步加氢反应；另一方面， M^{n+} 对甲酰基氧端的亲合作用也使甲酰基的羰基双键向单键趋近，有利于其随后氢解断裂C—O键并生成 \underline{CH}_x 物种的反应。助剂与Rh的这种协同作用使铑催化剂的催化活性得以显著提高。

综上，在含强亲氧性金属氧化物助剂的铑基催化剂上合成气转化反应机理及助剂作用机理可以图6描述。

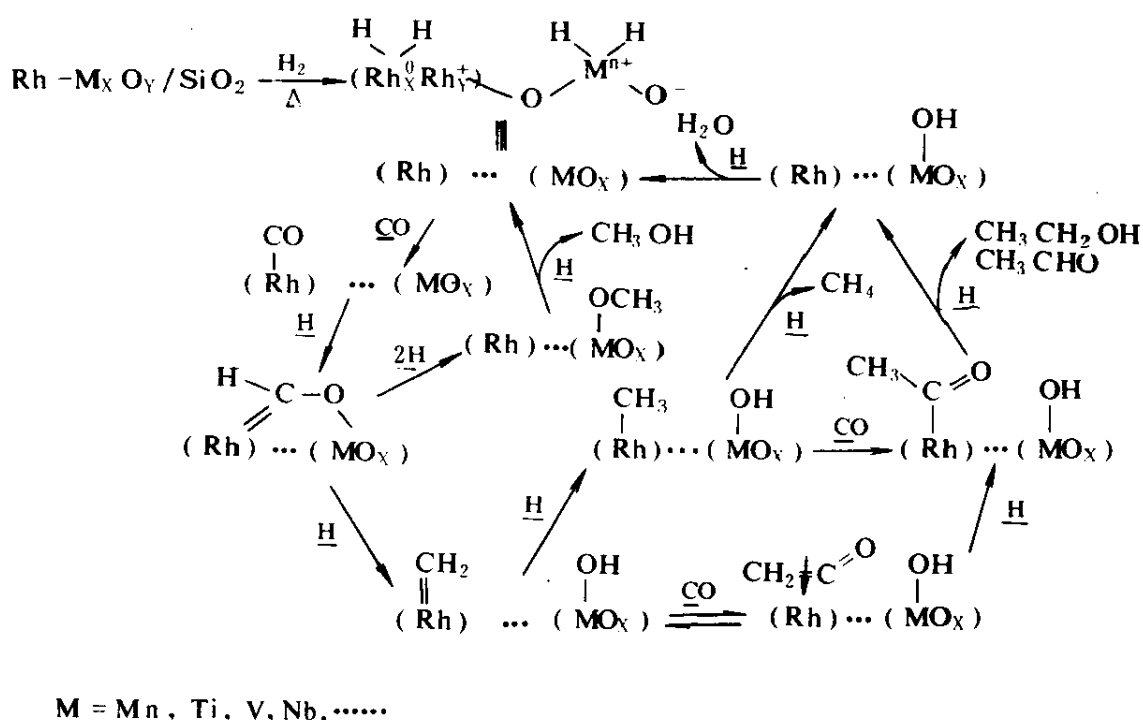


图6 Rh- M_xO_y /SiO₂催化剂上合成气转化反应机理及助剂作用机理

参 考 文 献

- [1] H. Orita, S. Natio, K. Tamaru, J. Catal. , 1984, 90, 183.
- [2] M. Ichikawa, T. Fukushima, K. Sikakura, Proc. 8th ICC, 1984, I ; 69.
- [3] T. Mori, H. Masuda, H. Imal, J. Phys. Chem. , 1982, 86, 2753.
- [4] D. Bianchi, C. O. Benneff, J. Catal. , 1984, 86, 433.
- [5] 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等, 高等学校化学学报, 1993, 14(8): 1157.

- [6] Haiyou Wang, Jinpo Liu, Khirui Tsai et. al. , *Catal. Lett.* , 1992, 12: 87.
- [7] J. C. Lavalley, J. Sanssey, T. Rais, *J. Mol. Catal.* , 1982, 17: 289.
- [8] 傅锦坤, 刘金波, 蔡启瑞等, 厦门大学学报(自然科学版), 1992, 31(4): 387.
- [9] 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等, 分子催化, 1994, 8(2): 51.
- [10] 福冈淳, 肖丰收, 市川腾等, 触媒, 1990, 32(6): 368.
- [11] V. L. Kuznetsov, A. V. Romanenko, V. M. Matikhin et. al. , *Proc. 8th ICC*, 1984, V : 3.
- [12] A. Kiennemann, R. Breault, J. P. Hindermann, *Faraday Symp. Chem. Soc.* , 1986, 21, Paper 14.
- [13] J. Hackenbruch, W. Keim, M. Roper et. al. , *J. Mol. Catal.* , 1984, 26: 139.
- [14] A. T. Bell, *Catal. Rev. Sci. Eng.* , 1981, 23: 203.
- [15] W. M. H. Sachtler, *Proc. 8th ICC*, 1984, I : 151.
- [16] M. Ichikawa, *CHEMTECH*, 1982: 647.
- [17] A. Takeuchi, J. R. Katzer, *J. Phys. Chem.* , 1982, 86: 2438.
- [18] 顾桂松, 刘金波, 蔡启瑞等, 物理化学学报, 1985, 1: 177.
- [19] T. Fukushima, H. Arakawa, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* , 1985, 89: 4440.
- [20] T. Fukushima, H. Arakawa, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1985: 729.
- [21] 福岛贵和, 荒川裕则, 市川腾, 触媒, 1986, 28(2): 60.
- [22] Jinpo Liu, Haiyou Wang, Khirui Tsai et. al. , *Proc. 8th Icc*, 1988: 735.
- [23] 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等, 物理化学学报, 1991, 7(6): 681.
- [24] 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等, 分子催化, 1991, 5(1): 16.
- [25] 周朝晖, 高景星, 蔡启瑞等, 厦门大学学报(自然科学报), 1990, 29(3): 286.
- [26] 周朝晖, 高景星, 蔡启瑞等, 分子催化, 1990, 4(4): 257.
- [27] A. Takeuchi, J. R. Katzer, *J. Phys. Chem.* , 1981, 85: 937.
- [28] A. Deluzarche, J. P. Hindermann, R. Kieffer et. al. , *J. Phys. Chem.* , 1984, 88: 4493.
- [29] M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1978: 566.
- [30] M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* , 1978, 51: 2268; 2273.
- [31] J. R. Katzer, A. W. Sleight, P. Gajardo et. al. , *Faraday Discuss.* , 1979, 72: 8.
- [32] J. R. Katzer, A. W. Sleight, P. Gajardo et. al. , *Faraday Discuss.* , 1979, 72: 72.
- [33] 汪海有, 厦门大学硕士学位论文, 1988.
- [34] W. M. H. Sachtler, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* , 1986, 90: 4752.
- [35] M. Ichikawa, T. Fukushima, *J. Phys. Chem.* , 1985, 89: 1564.
- [36] S. A. Stevenson, A. S. Lisitsyn, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* , 1990, 94: 1576.
- [37] A. S. Lisitsyn, S. A. Stevenson, H. Knözinger, *J. Mol. Catal.* , 1990, 63: 201.
- [38] J. A. Anderson, M. W. Mcquire, C. H. Rochester et. al. , *Catalysis Today*, 1991, 9: 23.
- [39] F. G. A. van den Berg, J. H. E. Glezer, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* , 1985, 93: 340.
- [40] 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等, 分子催化, 1992, 6(2): 156.

- [41] T. P. Wilson, P. H. Kasai, P. C. Ellgen, *J. Catal.*, 1981, 69:193.
- [42] G. van der Lee, B. Schuller, H. Post et. al., *J. Catal.*, 1986, 98:522.
- [43] 罗洪原, A. G. T. M. Bastein, V. Ponec, *催化学报*, 1988, 9(3):248.
- [44] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, 1982, 15:238.
- [45] 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞, *分子催化*, 1993, 7(4):252.

9

MoS_x 基催化剂上低碳混合醇的合成

张鸿斌

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门361005)

一、MoS _x 基催化剂的制备	188
1. 碱的掺杂效应	188
2. 载体效应	193
3. 第二过渡金属助催效应	193
二、反应条件对催化剂活性和选择性的影响	193
1. 反应温度	193
2. 反应压力	195
3. 接触时间	196
4. CO/H ₂ 比	197
5. 原料合成气中 CO ₂ 的影响	197
6. 原料合成气中 H ₂ S 的影响	198
三、催化体系的谱学表征	201
1. XRD 表征	201
2. XPS 表征	203
3. LRS 表征	206
4. TPD 表征	206
5. IR 表征	207
四、活性位本质及机理问题的讨论	209
1. 碱的掺杂与 Mo-S-K 相的形成	209
2. H ₂ 的活化	211
3. 合成气转化为醇、烃的反应机理	211

4. 高硫合成气转化中硫醇的生成机理	212
参考文献	214

1984年 Dow 化学公司和 Union Carbide 公司分别发现了一种新催化剂, 催化转化合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 为低碳直链混合醇^[1~3]。这种新催化剂由碱掺杂的 MoS_2 组成, 具有独特的抗硫性能, 并且不易结炭, 因而能在较高硫含量 (20~100ppm) 和较低 H_2/CO 比 (0.7~1) 的原料合成气条件下操作。碱的掺杂至关重要。当选择适当的碱添加量并优化相关的操作条件, 总醇选择性可达75~90%, 其中甲醇含量可在相当宽 (0~90%) 范围内调变; 产物含水量相当低 (约0.2%, 而现有其他方法一般则高达8%), 所得混合醇的辛烷值可达120。Dow 化学公司认为, 该法生产混合醇以增加辛烷值的费用要比其他方法低30~50%。由于该类催化剂具有作为耐硫催化剂的应用前景, 即直接利用粗脱硫合成气生产低碳混合醇, 近年来已成为合成气化学中有相当吸引力的研究课题之一。关于这类催化剂活性位的基本组成和结构及其作用机理, 近年来研究工作也在逐步深入之中。本文将概述这一研究领域的一些主要进展。

一、 MoS_x 基催化剂的制备

1. 碱的掺杂效应

长期以来, 已知 MoS_2 这类硫化物是活泼的加氢催化剂, 须在碱的参与下才显示出将合成气催化转化成低碳醇的活性, 否则, 产物几乎全部为烃类。一系列研究结果 (见表1) 表明, 碱的掺杂修饰, 对于制备能选择性地将合成气催化转化成醇 (而不是烃!) 的 MoS_x 基催化剂至关重要。尤其值得注意的是, 碱的添加水平明显地超过单层负载的需要量, 也大大高于其他催化剂体系的碱添加水平 (一般约1~3%)。

Klier 等^[4,5]研究了碱性 Cs^+ 盐 (CsOOCH) 添加量对合成气转化产物选择性的影响, 结果 (如图1) 表明, 随着碱性 Cs^+ 盐添加量的增加, 醇的产率出现一极大值, 而烃的产率则单调下降; 随着反应温度的升高, 醇产率的极大点移至较高的 Cs^+ 盐添加水平。

Zhang 等^[6]和杨意泉等^[7]考察了碱性 K^+ 盐 (K_2CO_3) 添加量对负载

表1 在 MoS_2 和碱掺杂的 MoS_2 催化剂上合成气转化活性和主要产物

催化剂, % Wt.	比表面 m^2/g	温度 K	压力 MPa	H_2/CO	GHSV h^{-1}	转化率 CO, %	主要产物 (CO_2 不计入)	文献
MoS_2	63	568	8.3	0.92	7775	13.1	43.6% CH_4 55.7% $\text{C}_2 + \text{HC}$ 0.7% CH_3OH	[4]
45% $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$	280 (浸渍前 SiO_2 表面 面积)	568	1.0	1.00	2700		43.8% CH_4 56.3% $\text{C}_2 + \text{HC}$	[6]
4% KOH/MoS_2	27	535	8.21	0.76含 20ppm H_2S	676	16.5	42.5% CH_3OH 32.7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10.6% CH_4	[1]
5% $\text{K}_2\text{CO}_3/19\% \text{MoS}_2/76\% \text{C}$	1400 (浸渍前 C的表面 面积)	573	10.0	1.00	3080	17.8	30.7% CH_3OH 33.8% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 19.1% CH_4	[16]
10% $\text{K}_2\text{CO}_3/66\% \text{MoS}_2/20\% \text{粘土}$		528	10.45	1.02含 20ppm H_2S	3171	16.3	53.2% CH_3OH 24.9% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 12.6% CH_4	[1]
15% $\text{K}_2\text{CO}_3/45\% \text{MoS}_2/100\% \text{SiO}_2$	280 (浸渍前 SiO_2 表面 面积)	568	1.0	1.00	2700		58.7% CH_3OH 25.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 9.3% CH_4	[6]
17.4% KOH/MoS_2		573	2.75	1.00	12000	4.4	35.5% CH_3OH 36.6% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 19.0% CH_4	[2]
12% $\text{KF}/32\% \text{MoS}_2/100\% \text{SiO}_2$	280 (浸渍前 SiO_2 表面 面积)	568	1.0	1.00	2700		25.7% CH_3OH 35.7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 16.9% CH_4	[6]

型 $\text{MoS}_x\text{-K}^+/\text{SiO}_2$ 催化剂性能的影响, 结果 (如图2) 与 Cs^+ 促进的体系相类似: CO 的转化率和产物烃的选择性随 K_2CO_3 添加量增加呈下降趋

势,醇选择性则随 K_2CO_3 添加量增加而升高;当 K_2CO_3 添加量达20wt%时,醇选择性达到峰值。比较甲醇和 C_2^+ 醇的选择性,其趋势为:低碱量时甲醇和 C_2^+ 醇的选择性均随 K_2CO_3 量增加而上升; K_2CO_3 量超过10%时, C_2^+ 醇选择性开始下降; K_2CO_3 量超过20%时,甲醇选择性也呈下降;当 K_2CO_3 量达25%时,还检测到甲酸甲酯的生成。

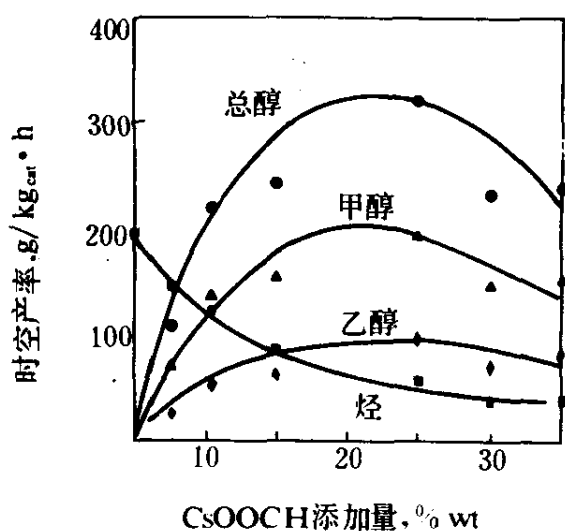


图1 MoS_2 基催化剂 $CsOOCH$ 添加量对产物产率的影响

反应条件: $295^\circ C$, $8.3 MPa$, $H_2/CO=0.96$, $GHSV=7750 L/kg_{cat}\cdot h$

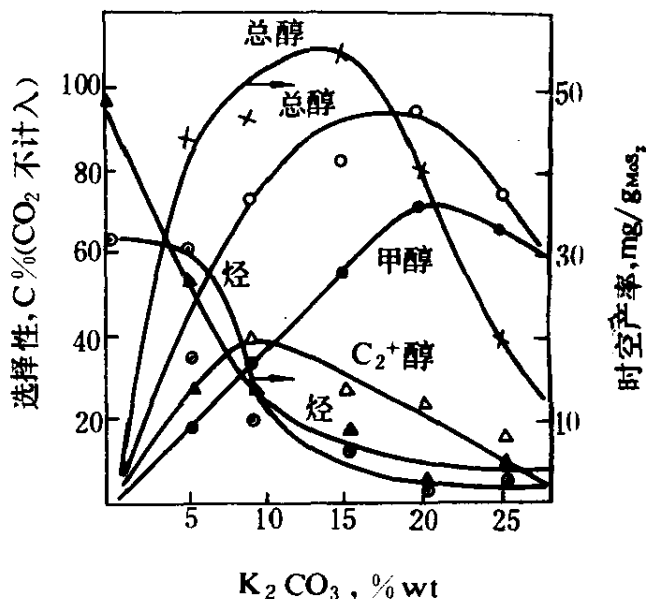


图2 MoS_2 基催化剂 K_2CO_3 添加量对合成气转化活性选择性的影响

反应条件: $568 K$, $1.0 MPa$, $CO/H_2=1$, $GHSV=2700 h^{-1}$; 催化剂 $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2=0.32/0.15/1$, wt/wt.

不同碱金属阳离子促进效应的比较研究^[2]结果显示,重碱金属离子对催化剂活性及醇选择性有更大的促进效应,其结果示于表2。不同碱性钾盐促进效应的比较研究^[6,7]表明,与上述 K_2CO_3 助催的体系不同, KCl 助催体系其烃类选择性可高达95C%,而含氧产物选择性不足4C% (这也表明硫化钼基与氧化钼基两类催化剂的行为有明显差别;据 Tatsumi 等^[8]报道,氧化钼基/ $KCl-SiO_2$ 体系醇选择性可高达77C%)。 KF 的碱性介于 K_2CO_3 和 KCl 两者之间,其助催效应也介乎两者之间:其对醇类的选择性不如 K_2CO_3 助催体系高,但与无助催或 KCl 助催的

体系相比，产物中烃类选择性显著下降，含氧产物（主要是醇类）选择性大为提高。另一组碱性不同的 Cs^+ 盐， CsOOCH 与 CsNO_3 的对比研究也得到相似的结果。表3示出这两组碱金属盐碱性强弱与其掺杂的催化剂体系产物选择性的相互联系。

表2 碱掺杂 MoS_2 催化剂上合成醇的产率及选择性

催化剂(每 mol MoS_2 掺杂 0.616 mol 碱金属)	CO 转化率, %	$\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 醇选择性 %	醇产率 g/L _{催化剂} ·h
Li(硝酸盐)	0.9	24	12.8
Na(硝酸盐)	1.2	53	19.2
K(硝酸盐)	2.0	55	36.8~84.8
Rb(醋酸盐)	2.3	66	100.8
Cs(醋酸盐)	4.8	80	256.0

反应条件: 300°C , 27.6MPa , $\text{H}_2/\text{CO}=1.0$, $\text{GHSV}=12000\text{h}^{-1}$; 数据摘自 [2]。

表3 不同碱性添加剂对产物分布的影响^[7]

催化剂 (质量比)	选择性 C% (CO_2 不计入)					碱的解离常数 K_b
	烃类		醇类			
	C_1	C_2^+	C_1	C_2	C_3^+	
$\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (0.32/0.15/1)	10.9	5.7	55.4	25.1	1.5	$1.8 \times 10^{-4} K_b^1$ $2.4 \times 10^{-8} K_b^2$
$\text{MoS}_2/\text{KF}/\text{SiO}_2$ (0.32/0.12/1)	16.9	9.4	25.7	35.7	7.6	1.5×10^{-11}
$\text{MoS}_2/\text{KCl}/\text{SiO}_2$ (0.32/0.16/1)	34.0	63.8	1.0	1.1	0	中性
$\text{CsNO}_3/\text{MoS}_2$ (0.39/1)	12.0	82.4	1.5	0.5	0	中性
$\text{CsOOCH}/\text{MoS}_2$ (0.2/0.8)	18	3	38	27	8	5.6×10^{-11}

稍晚, Woo 等^[9]也报道了有关含不同阴离子的 K^+ 盐促进效应的比较调查, 得到相似的结果: 其对醇生成活性的促进作用大小顺序为: $\text{OH} > \text{CO}_3 \approx \text{CH}_3\text{COO} > \text{SO}_4 > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。

Klier 等^[5]曾认为, 碱金属盐类 (K_2CO_3 或 CsOOCH) 促进剂的存在

表4 钾掺杂 MoS₂ 基催化剂上合成醇的产率和选择性^{[6]①}

催化剂 (wt/wt)	C 选择性的(%) (CO ₂ 不计入)					时空产率 mg/gMoS ₂ ·h		
	烃类		醇类			CH ₃ CHO	烃类	醇类
	C ₁	C ₂ ⁺	C ₁	C ₂	C ₃ ⁺			
MoS₂/K₂CO₃/SiO₂								
0.32/0.15/1	10.9	5.7	55.4	25.1	1.5	1.2	6.1	54.6
0.45/0.15/1	9.3	3.3	58.7	25.5	1.6	0	5.0	65.0
0.60/0.20/1	8.0	2.5	62.3	24.2	1.9	0.9	3.9	60.4
MoS₂/SiO₂								
0.32/1	43.1	56.1	0.8	0	0	0	30.9	0.5
0.45/1	43.8	56.3	0	0	0	0	19.9	0
K₂CO₃/MoS₂/SiO₂								
0.15/0.32/1	21.0	29.7	18.3	21.7	9.2	0	21.6	35.4
0.15/0.45/1	13.6	37.5	25.9	14.1	8.9	0	30.2	52.4
MoS₂/KCl/SiO₂								
0.32/0.06/1	26.1	70.5	1.4	1.8	0	0	61.0	3.6
0.32/0.16/1	34.0	63.8	1.0	1.1	0	0	48.9	1.9
MoS₂/KF/SiO₂								
0.32/0.12/1	16.9	9.4	25.7	35.7	7.6	4.7	5.9	30.0
K₂MoS₄/SiO₂								
0.28/1	25.3	9.2	31.7	22.6	5.4	5.7	15.1	54.3
0.28/1*	17.0	1.5	53.3	23.0	5.5	0.1	45.5	461.1

反应条件: 568K, 1.0MPa, CO/H₂=1, GHVS=2700h⁻¹;

① 在 8.0MPa, GHVS=6000h⁻¹ 下的分析数据。

对于醇的生成之不可缺是由于催化剂的双功能性: MoS₂解离活化双氢, 而碱金属盐非解离地活化 CO 并削弱活泼氢的供应。然而, 段连运等^[10]和林国栋等^[11]的工作却揭示碱性钾盐与钼硫组分之间发生强的相互作用, 生成 Mo-S-K 界面相; 正是新生成的 Mo-S-K 界面相与醇的生成活性和选择性之间存在密切的联系。为了进一步获取有关碱性钾盐促进剂与负载钼组分之间形成 Mo-S-K 活性相的直接实验证据, Zhang 等和杨意泉等直接采用 K₂MoS₄作为催化剂的前驱物。实验结果证实, 以 K₂MoS₄为前驱物料衍生而得的负载或非负载的钼硫基催化剂显示出与由 (NH₄) MoS₄-K₂CO₃衍生而得的催化剂十分相近的催化行

为。这一结果(见表4)为 Mo-S-K 介面相是与醇的生成活性密切相关的催化活性相提供了直接实验证据,也为这类催化剂的制备提供另一替代途径。

2. 载体效应

迄今已报道的用作合成气制醇 MoS_x 基催化剂的载体有: SiO_2 ^[6,12], Al_2O_3 ^[13], ZrO_2 ^[14]和活性炭^[1]等。 SiO_2 负载的 $\text{MoS}_2\text{-K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 比非负载的 $\text{MoS}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ 具有更高的时空产率,但其产物醇烃相对比例差别不大。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 $\text{MoS}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$,其产物中甲醇含量明显下降,烃和 C_2^+ 醇含量相应上升,暗示该体系有较强的加氢活性。但若以获取较多的含氧化合物作为目标产物,作为载体, SiO_2 明显地优于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。据报道^[14],在 ZrO_2 负载的硫化 $\text{MoO}_3\text{-K}$ 上,合成气制低碳醇的活性和选择性强烈地依赖于钾助剂的添加量和反应条件。也曾报道^[15]一种活性炭负载的 K-MoS_2 催化剂,在 $8.0\sim 11.0\text{MPa}$, $290\sim 340^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2.3$, $\text{GHSV}=6000\sim 12000\text{h}^{-1}$ 反应条件下,醇的时空产率为 $0.14\sim 0.47\text{g/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$,其选择性为 $89\sim 98\%$; 1042h 的寿命试验表明,该体系有很好的稳定性。

3. 第二过渡金属助催效应

据报道^[4,5],催化剂中添加 Co 能大大提高 $\text{C}_1\text{—C}_2$ 链增长步骤的速度,使得乙醇成为优势产物。黄浩平的结果^[13]显示,添加少量 Co 或 Ru 之后,甲醇选择性下降,烃类和 C_2^+ 醇选择性上升,但总的活性水平并无提高;随着第二过渡金属添加量增加,总活性反而下降,尤其是 Ru,当添加量超过 1% 时,总活性几乎全丧失,推测可能与 Ru 被硫毒化有关。这也表明,硫化钼基与氧化钼基两类催化剂在性质上有明显差异;后者添加 Ru 或 Co 后,总活性及 C_2^+ 醇的选择性都有提高。

二、反应条件对催化剂活性和选择性的影响

1. 反应温度

图3示出 Cs^+ 掺杂的 MoS_2 催化剂上,温度对醇和烃选择性影响的结果^[4]。在一给定温度下,醇的选择性随着催化剂中 Cs^+ 掺杂量增加而提高;然而升高反应温度却导致醇选择性的下降。这一效应在较低 Cs^+ 添加水平 ($2.5\text{wt}\%\text{CsOOCH}$)的催化剂上尤为明显:当温度高于 275°C 时,

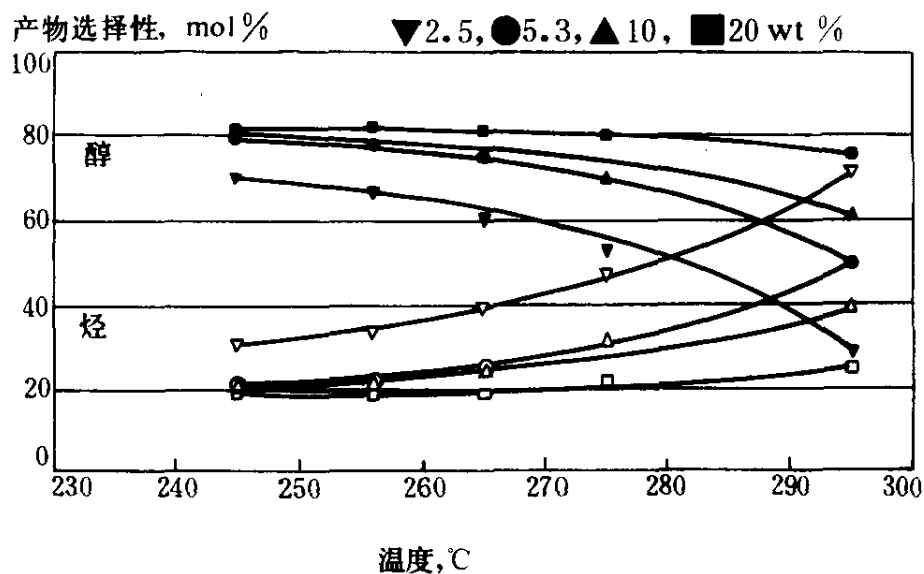


图3 不同温度下 CsOOCH 添加量对 MoS₂基催化剂选择性的影响
(实心符号表醇选择性, 空心符号表烃选择性, 反应条件同图1)

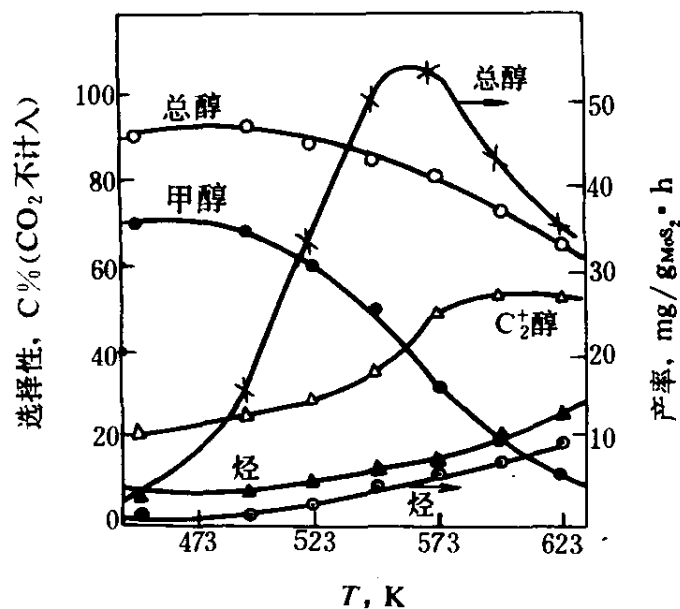


图4 反应温度对活性和产物分布的影响
反应条件: 1.0MPa, CO/H₂=1, GHSV=2700h⁻¹,
催化剂 K₂CO₃/MoS₂=0.24/1 (wt/wt)

其选择性优势由醇转变为烃。在较高的 Cs^+ 添加水平, 随着温度上升, 这一优势产物由醇转变为烃的趋势有所减弱; 在此同时, $C_2 \sim C_4$ 醇的选择性随 Cs^+ 添加量及反应温度的上升而增加。图4示出 $K_2CO_3-MoS_2$ (0.24/1, wt./wt.) 催化剂上温度对合成气转化活性和产物分布的影响^[7]。其趋势是, 较高的反应温度有利于获得较高的 CO 转化率, 有利于较高的烃类和 C_2^+ 醇的选择性, 而总醇单程产率在568K 左右达到极大。

2. 反应压力

较早发表的专利^[1]曾报道, 在 $K/Mo/C=1.5/20.0/78.5$ (wt%) 催化剂上(比表面为 $330m^2/g$) 反应压力的影响: 在 $H_2/CO=1.21$ (v/v),

表5 K_2MoS_4/SiO_2 催化剂上合成气制混合醇活性评价结果^[7]

催化剂 (质量比)	压力 MPa	GHSV h^{-1}	C 的选择性, % (CO ₂ 不计入)						时空产率 $mg(g_{MoS_2} \cdot h)^{-1}$	
			烃类		醇类			CH ₃ CHO	烃类	醇类
			C ₁	C ₂ ⁺	C ₁	C ₂	C ₃ ⁺			
K_2MoS_4	1.0	3000	39.4	1.4	41.0	16.0	1.8	0.4	4.5	14.8
	2.0	4000	35.6	1.4	46.6	13.1	3.1	0.1	10.2	37.8
	5.0	5000	33.0	1.8	47.1	11.1	6.4	0.1	22.1	104.8
	8.0	6000	24.0	3.0	51.2	12.2	8.7	0.6	27.9	151.7
K_2MoS_4/SiO_2 0.28/1	1.0	3000	25.3	9.2	31.7	22.6	5.4	5.7	15.1	54.3
	2.0	4000	20.7	4.2	39.9	26.8	6.8	4.4	24.4	153.7
	5.0	5000	19.5	2.0	48.7	23.0	5.8	0.9	42.1	325.3
	8.0	6000	17.0	1.5	53.3	23.0	5.5	0.1	45.5	461.1
$K_2MoS_4/$ K_2CO_3/SiO_2 0.28/0.04/1	1.0	3000	24.2	5.6	42.4	20.5	5.2	2.1	10.3	50.5
	2.0	4000	24.0	2.1	50.9	20.4	5.5	0.4	21.9	152.6
	5.0	5000	23.2	0.8	54.2	18.9	5.6	0.3	39.2	286.4
$K_2MoS_4/$ K_2CO_3/SiO_2 0.28/0.10/1	1.0	3000	27.2	6.5	37.6	22.7	4.5	2.5	7.0	30.0
	2.0	4000	22.3	2.7	51.8	20.0	3.4	1.7	11.6	74.0
	5.0	5000	19.5	1.2	61.0	15.4	2.8	0.2	25.0	202.6
	8.0	6000	20.8	1.1	61.7	13.3	2.8	0.1	42.1	314.1

反应温度568K; $CO/H_2=1$ (v/v)。

300℃, GHSV = 3095L/kg_{cat.}·h 条件下, 随着反应压力由10.5MPa 分别升至13.9MPa 和17.4MPa, CO 转化率相应由20.2% 分别提高到25.5% 和31.0% (CO₂均系优势产物, 占38.0C%); 压力的升高导致烃选择性稍有下降, 但对醇的选择性不显示出系统的影响规律。表5示出在以K₂MoS₄为前驱物的催化剂上不同压力下合成气转化活性的评价结果^[7]。由表5可见, 随着反应压力由1.0MPa 逐步升至8.0MPa, 烃的选择性有所下降, 总醇选择性明显上升, 总醇单程收率大幅度增加。

3. 接触时间

图5示出在5.3wt% CsOOCH 促进的 MoS₂和10wt% K₂CO₃促进的 Co/MoS₂两种催化剂上有关接触时间影响的观察结果^[4]。在 H₂/CO = 0.96, 8.3MPa, 两种催化剂分别在256℃, GHSV = 2500~7500L/kg_{cat.}·h 和303℃, GHSV = 1900~7600L/kg_{cat.}·h 的条件下, 接触时间对产物选择性影响的观察结果表明, 较短的接触时间有利于醇选择性的提高, 而较长的接触时间则有利于烃的生成; 据此推测烃更象是二次反应产物。

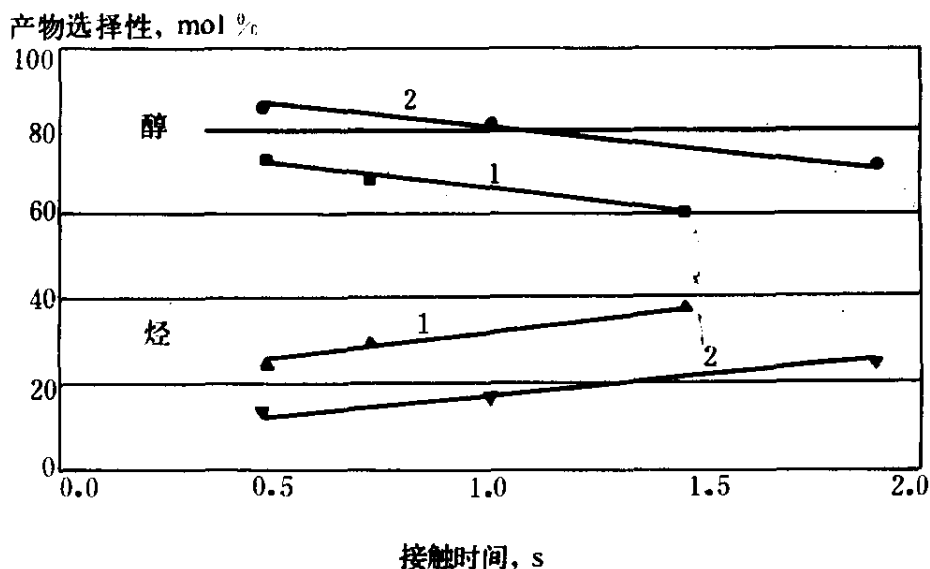


图5 接触时间对选择性的影响

1—系对5.3wt% CsOOCH/MoS₂催化剂;

2—系对 K₂CO₃/(Co/MoS₂) = 10/90, wt/wt, 催化剂

表6示出 K_2CO_3/MoS_2 (0.24/1, wt/wt) 催化剂上, $290^\circ C$, 1.0MPa 条件下, 原料合成气 ($H_2/CO=1$, v/v) 空速对 CO 转化率及产物选择性的影响^[13]。总的趋势为, 较高的空速有利于抑制烃类的生成, 但不利于 C_2^+ 醇的选择生成, 而对甲醇的生成有利; 这表明较长的接触时间有利于深度加氢成烃, 也有利于碳链的增长。

表8 原料气流速对产物分布的影响^[13]

空速 h^{-1}	CO 转化率 %	选 择 性				
		烃 类		醇 类		
		C_1	C_2^+	C_1	C_2	C_3^+
1280	4.6	10.6	1.6	48.4	35.9	3.4
2670	2.9	7.8	0.7	58.4	31.2	1.9
4000	2.4	5.8	0.5	62.8	29.2	1.8

反应条件: $290^\circ C$, 1.0MPa, $H_2/CO=1$, $K_2CO_3/MoS_2=0.24/1$ (wt/wt)。

4. CO/H_2 比

表7示出 $K_2CO_3/MoS_2=0.24/1$ (wt/wt) 催化剂上两种 CO/H_2 比原料合成气转化活性评价结果^[13]。这些结果显示, 较高的 CO/H_2 比有利于提高产物对总醇的选择性; 低的 CO/H_2 比对醇的生成不利, 对 C—C 键的生成也不利。

表7 两种 CO/H_2 比例原料气的产物分布^[13]

CO/H_2 (v/v)	选 择 性					单程产率, $mg/g_{MoS_2} \cdot h$	
	烃 类		醇 类			烃 类	醇 类
	C_1	C_2^+	C_1	C_2	C_3^+		
1/3	29.5	1.6	54.7	13.7	0.5	4.1	16.9
1/1	10.8	3.5	43.6	37.4	3.1	4.3	44.2

反应条件: $290^\circ C$, 1.0MPa, $2700h^{-1}$ 。

5. 原料合成气中 CO_2 的影响

在 Dow 化学公司申请的第一个专利中已报道过, 原料合成气中大量 CO_2 的存在阻滞了催化剂的活性^[1]。接着文献^[16]报道了活性炭负载的 K/MoS_2 催化剂 (初始比表面为 $1400m^2/g$) 上 CO_2 阻滞作用的研究结

果, 如表8和表9所示。随着原料气中 CO_2 含量由0逐步增加至30.3v%, CO 转化率相应由24.5%下降至12.0%, 然而对产物中醇/烃比例无明显影响。在较低的 CO_2 含量水平, 例如6.7v%时, CO 转化率没受大的影响, 但 C_2^+ 醇相对于甲醇其产率明显下降。

表8 原料合成气 ($\text{H}_2/\text{CO}=1$) 中 CO_2 对合成醇产率的影响^[16]

Vol%	%CO	产率, g/kg _{cat} ·h ^①					
		CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ O
CO ₂	Conv.·a						
0.0 ^b	24.5	166.9	70.4	22.9	64.2	19.9	7.1 ^f
6.7 ^c	22.5	145.7	40.6	10.4	58.8	7.1	12.8
15.0 ^d	18.9	144.0	33.5	7.2	42.1	0.0	17.1
30.3 ^e	12.0	81.5	25.1	5.9	25.1	4.3	21.8

a 包括转化为 CO_2 ; c 总 GHSV=1600h⁻¹; e 总 GHSV=1800h⁻¹;

b 总 GHSV=2000h⁻¹; d 总 GHSV=1900h⁻¹; f 或14.2g/kg_{cat}·h.

① 催化剂 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2/\text{C}=5/19/76$ (质量比); 反应条件: 578K, 10.1MPa.

表9 原料合成气 ($\text{H}_2/\text{CO}=1$) 中 CO_2 对合成醇选择性的影响^[16]

Vol%	CO 转化率	产物选择性, C% ^①				
		CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CH ₄	C ₂ H ₆
CO ₂	不计入 CO_2					
0.0 ^a	12.2	35.4	20.7	7.8	27.2	9.0
6.7 ^b	13.2	41.4	16.1	4.7	33.4	4.3
15.0 ^c	10.1	50.3	16.3	4.0	29.4	0.0
30.3 ^d	6.2	44.0	18.9	5.1	27.1	4.9

a 总 GHSV=2000h⁻¹; c 总 GHSV=1900h⁻¹;

b 总 GHSV=1600h⁻¹; d 总 GHSV=1800h⁻¹.

① 催化剂 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2/\text{C}=5/19/76$ (质量比); 反应条件: 578K, 10.1MPa.

6. 原料合成气中 H_2S 的影响

关于原料合成气中少量 H_2S 对催化剂活性和选择性的影响, Dow 化学公司^[17]曾作过考察, 表10示出其一例结果。一般地, 增加原料气中

H₂S 含量有利于 CO 转化率的提高,但却降低了醇的选择性;而在不同碳数醇类之间的选择性则由甲醇移至 C₂~C₅醇。由此可见, H₂S 的存在有利于促进 C—C 键的生成反应。

表10 原料气中不同 H₂S 含量对合成醇产率及选择性的影响^{[17]①}

温度, °C	265	275	282	275
压力, MPa	21.2	17.7	16.0	16.7
GHSV, h ⁻¹	5220	3390	3195	3075
H ₂ /CO	1.18	1.10	1.20	1.25
H ₂ S, ppm	0	60	160	165
总 CO 转化率, mol %	11.2	16.2	21.8	21.0
转化为 CO ₂ 的 CO 百分数, %	24.5	26.4	32.8	31.6
醇选择性, % (扣除 CO ₂ 和 H ₂ O)	84.7	77.9	72.5	74.1
醇分布, % (扣除 CO ₂ 后的 C mol %)				
C ₁	59.6	47.5	37.8	41.4
C ₂	29.5	35.7	42.9	40.6
C ₃	8.5	11.8	13.9	12.1
C ₄	2.4	4.2	4.1	3.8
C ₅	0	0.7	1.2	2.0
液相中 H ₂ O, wt %	1.4	1.4	2.1	1.95
在线反应时间, h	600	431	383	339
导入 H ₂ S 时间, h	70	49	95	52

① 催化剂: 10wt% K₂CO₃+66wt% MoS₂+20wt% 粘土+4wt% C。

新近, Zhang 等^[6]和杨意泉等^[18]对原料气中 H₂S 的影响作了较系统的考察, 结果示于表11。在 MoS₂/K₂CO₃/SiO₂=0.32/0.15/1 (wt/wt) 催化剂上, 当原料合成气 (CO/H₂/N₂=1/1/0.5, v/v) 中 H₂S 含量由 0 增至 1000ppm 时, CO 转化率由 0.5% 增至 0.9%, 烃选择性由 16.6 C% 增至 60.2 C%, 醇选择性相应由 84.2 C% 降至 20.9 C%, 但硫醇选择性却由原先仅为微量增至 18.9 C%; 而当 H₂S 含量增至 21000ppm 时, CO 转化率回落至 0.6%, 烃、醇及硫醇选择性的消长趋势无大变化。在 K₂MoS₄/SiO₂ (0.28/1, wt/wt) 催化剂上的观察结果则有所不同: 随着

H₂S 含量增加, CO 转化率单调上升; 烃选择性先是上升, 当 H₂S~250ppm 时达到峰值 (42.5 C%), 而后下降; 醇等含氧产物的选择性快速下降; 而硫醇选择性则相应地急剧上升。十分有趣的是, 当 H₂S 含量达10000ppm 时, 总烃选择性降至4.5 C%, 总醇选择性降至0.02 C%, 而硫醇选择性升至95.4 C%; 当 H₂S 含量达到50000ppm 时, 甲硫醇选择性高达98.2 C%, 成为占绝对优势的主导产物, 其时空产率达到175.3mg/g_{cat.}·h。上述关于原料合成气中 H₂S 含量对 MoS_x 基催化剂性能影响的调查结果表明, 在较高的 H₂S 含量条件下, 两种催化剂上含氧醇的选择性均趋于零; 但在 MoS₂/K₂CO₃/SiO₂上烃和硫醇系作为两类主要产物而共存, 而在 K₂MoS₄/SiO₂上硫醇则成为单一的优势产物。这种差别与两种不同前驱物催化剂的组成和结构在较深层次上的差异相互联系, 由此对有关机理问题可能提供有益的暗示。这将在第四部分机理一节作进一步讨论。

表11 含 H₂S 合成气在 MoS_x 基催化剂上转化的活性和选择性^[18]

催化剂 前驱物	H ₂ S 含量 ppm	CO 转化 %	选择性, C% (CO ₂ 不计入)							时空产率 mg/g _{cat.} ·h		
			烃		醇			硫酸		总烃	总醇	硫醇
			C ₁	C ₂₊	C ₁	C ₂	C ₃₊	C ₁	C ₂₊			
MoS ₂ / K ₂ CO ₃ / SiO ₂	0	0.5	10.9	5.7	55.4	25.1	3.7	微量	微量	1.3	11.7	微量
	250	0.7	32.9	13.1	27.7	12.4	3.3	9.7	0.8	4.4	8.6	1.1
	500	0.7	33.6	16.4	23.7	11.5	2.6	10.7	1.5	5.2	6.6	1.4
	1000	0.9	36.5	23.7	12.3	7.4	1.2	17.7	1.2	8.7	3.3	3.5
	21000	0.6	42.5	31.6	0.1	0	0	22.2	3.6	5.0	微量	4.5
K ₂ MoS ₄ / SiO ₂	0	0.5	25.3	9.3	31.7	22.6	11.4	微量	微量	2.3	8.2	微量
	250	0.8	24.0	18.5	16.9	13.0	4.4	13.4	10.4	4.9	7.6	4.5
	500	0.9	21.2	19.6	9.8	8.3	0.9	29.0	11.4	5.7	5.8	6.9
	1000	1.1	18.2	18.6	5.7	5.3	0.9	37.6	14.0	8.9	3.3	10.3
	21000	3.2	1.6	0.01	0.03	0	0	97.1	1.2	0.9	0	89.0
	50000	7.3	0.8	0.04	0.01	0	0	98.2	0.9	1.1	0	175.3

反应条件: 568K, 1.0MPa, CO/H₂/N₂ = 1/1/0.5(v/v), GHSV ≈ 3000h⁻¹。

三、催化体系的谱学表征

谱学表征将可望提供有关催化剂的组成和结构方面的知识，而这类知识对于催化过程中实际发生的化学变化的了解是极为关键的。本节将综述已有的关于 MoS_x 基催化体系的谱学表征结果，以为深入探讨这类催化剂活性相、活性位的本质及作用机理提供实验信息。

1. XRD 表征

图6示出一系列工作态催化剂及相关参比试样的 XRD 测试结果^[6,11,12]。由这些谱图可见， SiO_2 负载的和非负载的 MoS_2 - K_2CO_3 体系在 $2\theta=29.8^\circ$ 和 30.8° 处，均出现新的衍射峰。与相关的参比体系 MoS_2 ， SiO_2 ， K_2CO_3 ， $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 的 XRD 图相比较，这两个新峰既不属于任一单独组分，也不归属于 K_2CO_3 - SiO_2 二元体系；它们更象是产生自于 K_2CO_3 与 MoS_2 两组分的相互作用，生成既不同于 K_2CO_3 和 MoS_2 ，也有别于 K_2SiO_3 （来自 K_2CO_3 与载体 SiO_2 的相互作用）的新“Mo-S-K”准微晶相。在以 K_2MoS_4 为前驱物衍生而得的体系上也观测到这两个峰（f），进一步支持这一推断。

与 K_2CO_3 助催的体系不同， KCl 助催的体系在 KCl 添加量达到 9wt%时，就出现 KCl 相的 XRD 特征峰（h）。这些谱峰与单组分 KCl 、 MoS_2 以及 SiO_2 相应谱峰作比较，其位置和相对强度无明显变化，说明 KCl 与 SiO_2 和负载钼组分之间未发生强的相互作用，只是简单地分散在 SiO_2 载体上。然而同是卤化钾， KF （一种弱碱）助催的体系情形则有所不同。如图6-j所示，即使 KF 加入量达到12wt%时，也不出现单独的 KF 相特征峰，说明 KF 能与负载钼组分发生较强的相互作用；而图6-j中出现 $2\theta=29.8^\circ$ 和 30.8° 两个可归属于“Mo-S-K”相的特征峰，则可视为 MoS_x - KF 间发生较强相互作用的实验证据。

由上述 XRD 表征结果可导出如下结论：中性钾盐（如 KCl ）与 MoS_x 之间不发生强的相互作用；而碱性钾盐（如 K_2CO_3 ， KF ）与负载 MoS_x 组分之间可能发生强的相互作用，生成新的“Mo-S-K”相。联系到这些催化剂体系对合成气转化活性的评价结果^[6,7]： KCl 助催的体系，其合成气转化产物96 C%以上是烃类，而 K_2CO_3 和 KF 助催的体系，合成气转化产物中总醇选择性分别达到83.2 C%和73.7 C%。由此可以推断

醇的选择生成与 Mo-S-K 相有密切的联系。

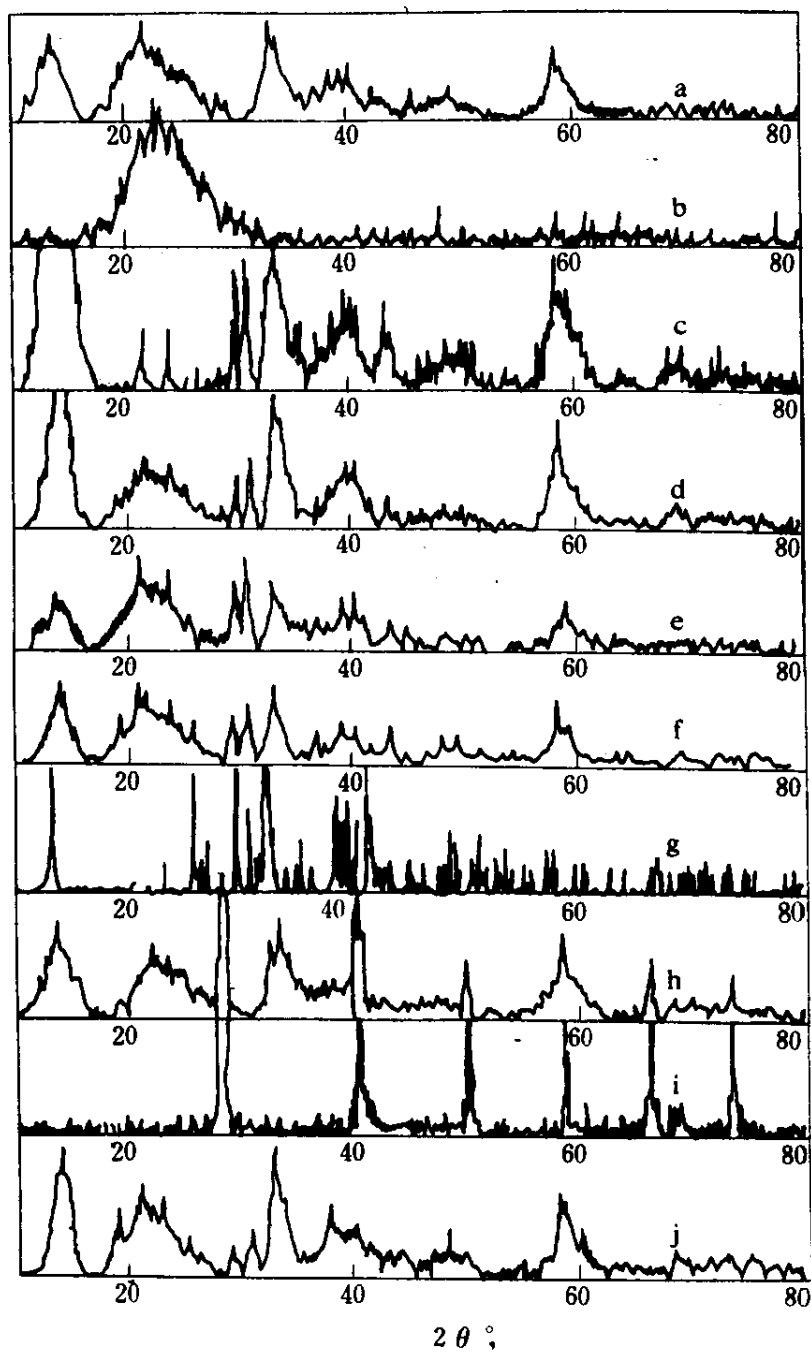


图6 工作态 K-MoS_x 催化剂的 XRD 图

- | | |
|---|---|
| a—MoS ₂ /SiO ₂ (0.32/1wt/wt); | f—K ₂ MoS ₄ /SiO ₂ (0.28/1); |
| b—K ₂ CO ₃ /SiO ₂ (0.15/1); | g—K ₂ CO ₃ ; |
| c—K ₂ CO ₃ /MoS ₂ (0.24/1); | h—MoS ₂ /KCl/SiO ₂ (0.32/0.16/1); |
| d—MoS ₂ /K ₂ CO ₃ /SiO ₂ (0.32/0.15/1); | i—KCl; |
| e—K ₂ CO ₃ /MoS ₂ /SiO ₂ (0.15/0.32/1); | j—MoS ₂ /KF/SiO ₂ (0.32/0.12/1) |

2. XPS 表征

催化剂的 XPS 表征可为其表面层各组成元素原子的价态提供实验信息。图7~图9示出若干种催化剂(工作态)及相关的一些参比体系的 XPS 测试结果^[6]。观测到的有关谱峰的归属列于表12中。由图7可见,对于被考察的所有碱促进 SiO₂负载的 MoS_x 基催化剂,工作态 Mo(3d) XPS 谱在228.5eV 和231.6eV (BE) 附近都出现特征峰,这两个峰可分别归属于 Mo⁴⁺ (3d_{5/2}) 和 Mo⁴⁺ (3d_{3/2}),表明工作态催化剂表层 Mo 主要是一种价态,Mo⁴⁺。非负载高碱量的 K₂CO₃/MoS₂体系,Mo(3d)XPS 谱出现三个峰,暗示共存着混合价态的钼, Mo⁴⁺ 和 Mo⁵⁺。

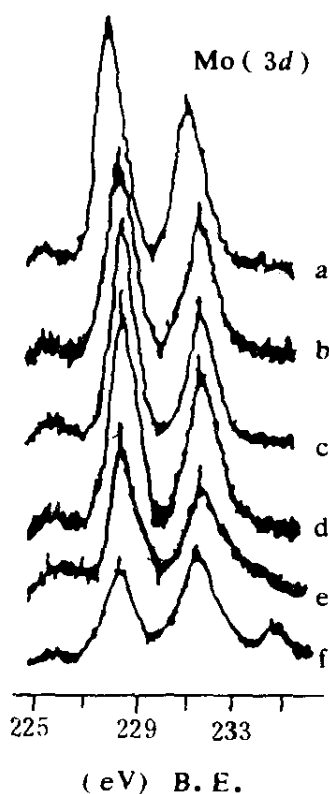


图7 工作态催化剂的 Mo(3d)
XPS 谱

- a—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.10/1);
- b—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.20/1);
- c—MoS₂;
- d—K₂MoS₄/SiO₂ (0.28/1);
- e—K₂MoS₄;
- f—K₂CO₃/MoS₂ (0.24/1)

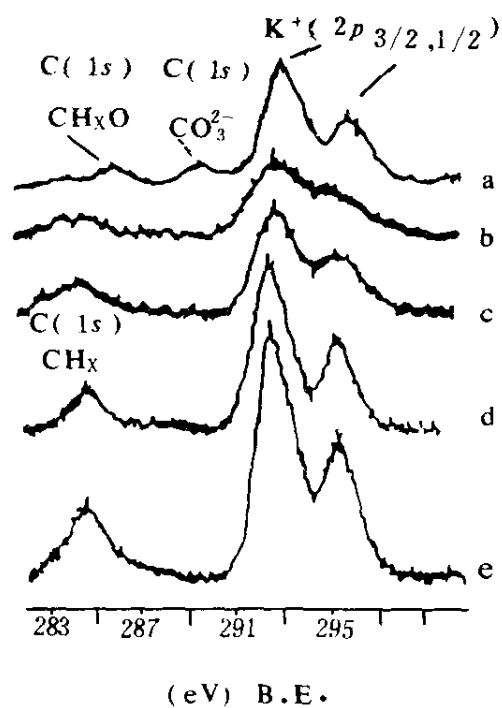


图8 工作态催化剂的 C(1s)-K⁺
(2p)XPS 谱

- a—K₂CO₃;
- b—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.15/1);
- c—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.20/1);
- d—K₂MoS₄/SiO₂ (0.28/1);
- e—K₂CO₃/MoS₂ (0.24/1)

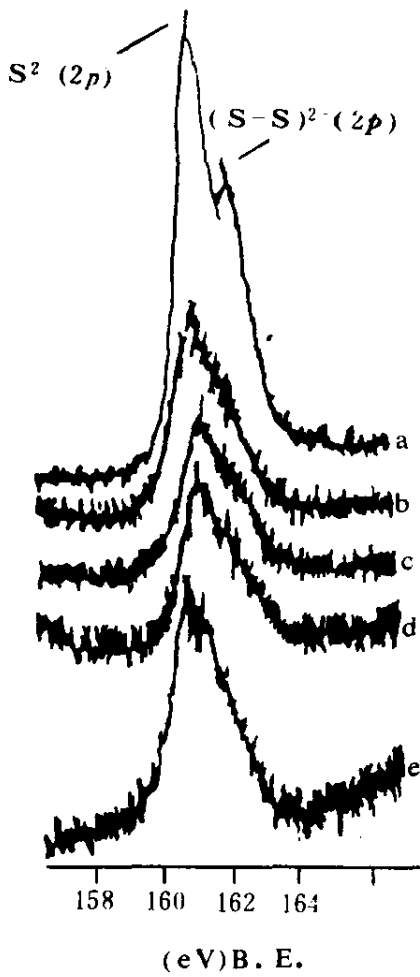


图9 工作态催化剂的 S (2p) XPS 谱

- a—MoS₂;
- b—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.10/1);
- c—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.20/1);
- d—K₂MoS₄/SiO₂ (0.28/1);
- e—K₂CO₃/MoS₂ (0.24/1)

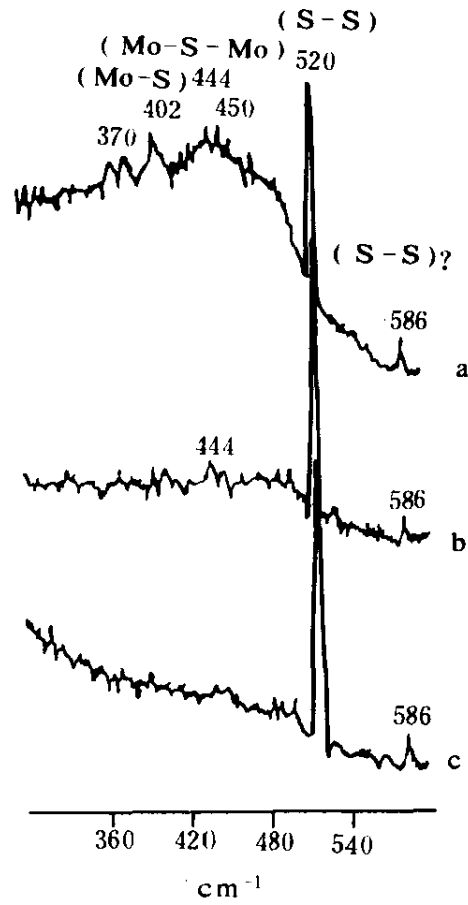


图10 工作态催化剂的激光 Raman 光谱

- a—K₂MoS₄/SiO₂ (0.28/1);
- b—MoS₂/K₂CO₃/SiO₂ (0.32/0.15/1);
- c—MoS₂/SiO₂ (0.32/1)

在 C(1s)-K(2p)区, 284.7eV 处的 XPS 峰在含与不含 K₂CO₃的体系上都能观测到, 该峰可指认为工作气氛 (CO/H₂) 下, 存在于催化剂表面的 CH_x 物种; 293和295eV 处两个峰在不含 K⁺的体系上则没有检测到, 而在所有含 K⁺的体系, 包括 K₂CO₃和 KCl 促进的体系, 都出现这两个峰, 它们应归属于 K⁺ (2p_{3/2}) 和 K⁺ (2p_{1/2})。对于经合成醇反应条件下处理过的纯 K₂CO₃试样, 在289.6eV 处出现一个可指认为表面 CO₃²⁻

表12 工作态催化剂的 XPS 结合能 (eV)^[11]

催化剂 (wt/wt)	Si(2p) ^①	Si(2s)	S(2p)			S(2s)
			I	I	II	
MoS ₂	—	—	161.4	162.5	—	225.7
MoS ₂ /K ₂ CO ₃ /SiO ₂ ^②						
0.32/0.15/1	103.6	154.6	161.3	162.2	169.3	225.6
0.32/0.25/1	103.6	154.2	161.7	162.7	168.6	225.9
MoS ₂ /KCl ₃ /SiO ₂ ^②						
0.32/0.16/1	103.6	154.6	161.4	162.3	—	225.6
K ₂ CO ₃ /MoS ₂						
0.24/1	—	—	161.4	162.2	168.6	225.7
K ₂ MoS ₄	—	—	161.4	162.3	(w)	225.3
K ₂ MoS ₄ /SiO ₂						
0.28/1	103.6	154.2	161.2	162.2	168.5	225.2
K ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	—

催化剂 (wt/wt)	Mo(3d)			C(1s)			K(2p)	
	I	I	II	CH _x	CH _y	CO ₃ ²⁻	I	II
MoS ₂	228.5	231.6	—	284.0	—	—	—	—
MoS ₂ /K ₂ CO ₃ /SiO ₂ ^②								
0.32/0.15/1	228.4	231.5	—	284.5	—	—	293.2	295.6
0.32/0.25/1	228.7	231.9	—	284.7	—	—	293.1	295.9
MoS ₂ /KCl ₃ /SiO ₂ ^②								
0.32/0.16/1	228.5	231.7	—	284.4	—	—	293.5	296.0
K ₂ CO ₃ /MoS ₂								
0.24/1	228.5	231.6	234.7	284.7	—	—	292.9	295.6
K ₂ MoS ₄	228.2	231.3	—	284.8	—	—	292.5	295.2
K ₂ MoS ₄ /SiO ₂								
0.28/1	228.0	231.1	—	284.7	—	—	292.8	295.6
K ₂ CO ₃	—	—	—	284.0	285.7	289.6	293.1	295.7

① Si(2p)(103.6eV, BE)用作为参比。

② 由前驱物(NH₄)₂MoS₄/K₂CO₃(或 KCl)/SiO₂制备。

物种的 C(1s)特征峰;然而有趣的是,在工作态 K₂CO₃促进催化剂上,这个峰却未检测到;这一结果有说服力地揭示,工作状态下 K⁺助剂不再以 K₂CO₃的形态存在。

在 S(2p)区,非负载的 MoS₂在161.4eV 处出现典型的 S²⁻(2p)XPS

峰,同时在162.5eV处有一明显的肩峰,后者可归属于 $[\text{S—S}]^{2-}$ 的(2p)-XPS峰;随着碱加入量的增加, $[\text{S—S}]^{2-}$ (2p)-XPS肩峰逐渐减弱,暗示碱的加入对催化剂表面层 $[\text{S—S}]^{2-}$ 物种的生成有抑制作用。

3. LRS 表征

激光 Raman 光谱 (LRS) 观测也可为催化剂表面 $[\text{S—S}]^{2-}$ 物种的存在提供另一谱学实验证据。图10示出三种工作状态催化剂在室温下记录的 Raman 光谱^[6]。520 cm^{-1} 处的强 Raman 带在三种催化剂上都观测到,它很可能归属于表面双硫物种 S—S 伸缩振动;而370~402 cm^{-1} 和444~450 cm^{-1} 区的 Raman 带则很可能归属于表面端基硫 Mo—S 和桥硫 Mo—S—Mo 的伸缩振动。不同催化剂之间同一类表面硫物种谱带强度的差别还是可辨识出来:与两种碱促进体系相比较,非促进的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 显示出较强的双硫带和较弱的端式及桥式的单硫带。

4. TPD (程序升温脱附) 表征

图11示出在若干种工作状态催化剂上 H_2 、CO 以及 H_2/CO 混合气的程序升温脱附 (TPD) 谱^[11]。由图11-(1)可见, H_2 在这些催化剂上吸附有2~4个 TPD 峰,暗示催化剂表面上有几种氢吸附位(诸如 $\text{Mo}^{4+}—\text{S}^{2-}$, $[\text{S—S}]^{2-}$ 等)。这些峰都在473~623K 之间,脱附温度较高,表明相应的物种很可能都是解离吸附物种。随着碱性助剂的加入,峰总面积变小,尤以低温(反应温度以下)峰减小更甚〔参见图11-(1)-b,c〕;与碱性助剂不同,中性助剂 KCl 的加入并没有明显地抑制氢的吸附。这一结果与碱助体系加氢作用较弱,产物中含氧化合物多,而中性助剂 KCl 助催的体系深度加氢产物烃占优势的实验事实相一致。

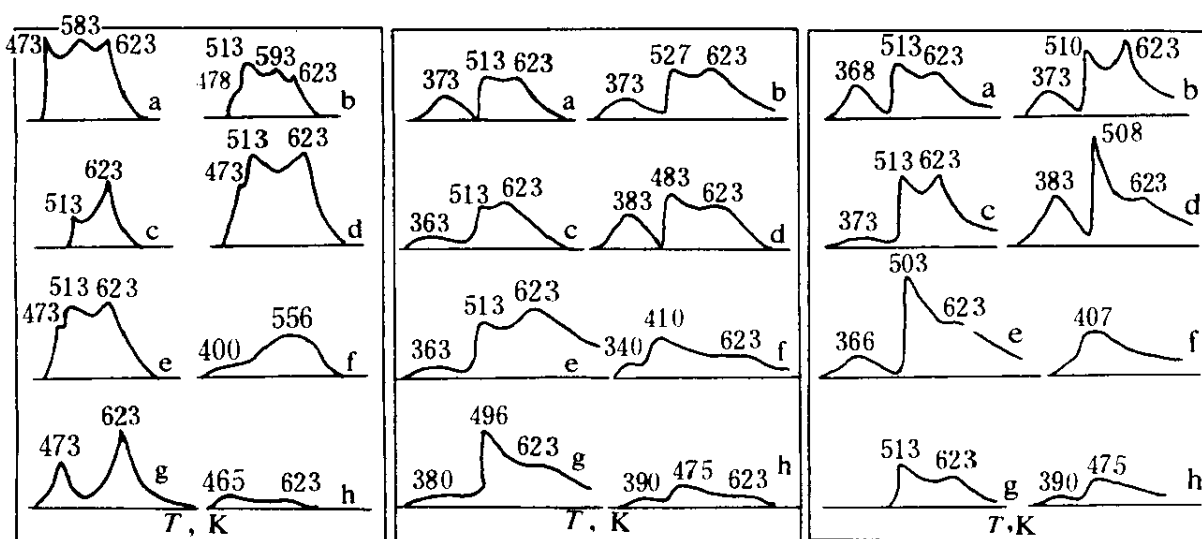
CO 在所考察的几种催化剂上的吸附都有3个 TPD 峰〔参见图11-(2)〕,尤其是 SiO_2 负载的3种体系: $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$, $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{MoS}_2/\text{KCl}/\text{SiO}_2$, 其峰形状和面积变化不太大,暗示这些体系上 CO 吸附位(多半与 Mo 有关)的种属和相对数量比较接近。低温峰(363~383K)峰形较弥散,可能属 CO 在催化剂上非解离的弱化学吸附物种的脱附峰;503~513K 附近的谱峰较陡峭,可能属动力学控制的强化学吸附物种的脱附。在纯 MoS_2 上 CO 吸附的 TPD 峰较弥散;而 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$ 体系在496K 有一较尖削的脱附峰,整个峰的面积比纯 MoS_2 的大,这可

为 K_2CO_3 掺杂在较大程度上修饰了 MoS_2 提供又一实验证据。 KCl/MoS_2 在 390K 和 475K 有两个扁平峰包, 但峰面积比 MoS_2 和 K_2CO_3/MoS_2 的小得多, 再次表明 KCl 在 MoS_2 上负载的“机械展布”性质。

图 11-(3) 示出所考察的这些催化剂体系上, $CO+H_2$ 共吸附的 TPD 谱。这些结果显示, $(CO+H_2)$ -TPD 图中脱附峰的位置与同一催化剂体系的 CO -TPD 谱相近, 峰的数目也相同, 但 $(CO+H_2)$ 共吸附的 TPD 峰面积比相对应的 CO -TPD 峰面积大, 峰形也更尖削, 表明 H_2 的存在促进了 CO 的吸附; 503~513K 的 TPD 峰大为增强似还进一步暗示, H_2 的存在可能尤其有利于 CO 在脱附温度为 503~513K 附近的吸附位上吸附, 或是暗示多数 TPR 加氢产物在这个温度脱附。

5. IR 表征

为了对有关机理问题作进一步探讨, 必须获得有关反应条件下 MoS_x 基催化剂上化学吸附物种以及它们的相对浓度的资料。在这一方



(1) H_2 -TPD

(2) CO -TPD

(3) H_2/CO -TPD

图 11 工作态催化剂上 H_2 , CO , 和 H_2/CO 的程序升温脱附 (TPD) 谱

a— $MoS_2/SiO_2=0.32/1$ (wt/wt);

e— $MoS_2/KCl/SiO_2=0.32/0.16/1$;

b— $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2=0.32/0.05/1$;

f— MoS_2 ;

c— $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2=0.32/0.20/1$;

g— $K_2CO_3/MoS_2=0.24/1$;

d— $MoS_2/KCl/SiO_2=0.32/0.03/1$;

h— $KCl/MoS_2=0.32/1$

面红外光谱是一有力工具。下面将介绍利用现场红外光谱方法直接获取催化剂上吸附物种振动光谱信息的一些新进展^[6,19]。

图12示出 $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2 = 0.32/0.15/1$ (wt/wt) 催化剂在 2.0MPa, $\text{CO}/\text{H}_2=1$ (v/v) 流动气氛下程度升温自动采样记录的 FTIR 谱。通过比较,可初步判定 2110和 2183cm^{-1} 两个 IR 带系与反应物分子或其吸附物种相联系,而其它主要谱带则多半与反应速控步骤之后的吸附物种或产物分子相关;两对强带 $2110/2183\text{cm}^{-1}$ 和 $2329/2364\text{cm}^{-1}$ 系分别产生于气相 CO 和 CO_2 分子的振动-转动组合跃迁。为消除样品池气相空间 CO 和 CO_2 分子强的红外吸收对可能归属于 CO 吸附物种特征带的遮掩,遂令工作态催化剂在反应条件下降温降压至323K、常压,并经 H_2 气冲洗置换反应气氛后作红外光谱观测,结果示如图13a;主要的 C—O 伸缩带出现在2163, 2112, 2082, 2000和 1885cm^{-1} 处,它们分别归属于若干 CO 吸附态(参见表13)。图13b 为同

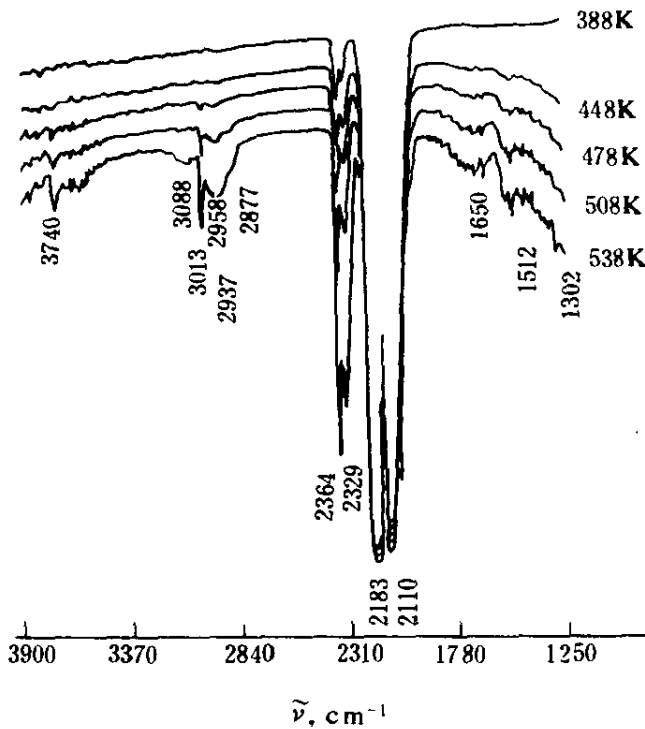


图12 $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂上合成气制混合醇催化反应体系的现场红外光谱

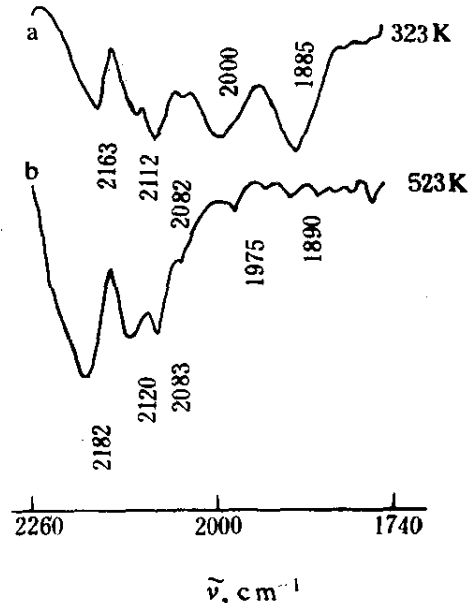


图13 工作态 $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂上 CO 吸附物种的红外光谱

一催化剂在523K 反应条件下操作24h, 经 H_2 吹扫置换气相气氛然后迅速记谱之结果。与图13a 比较, 两个较低频率的 C—O 伸缩带强度大为减弱, 这可能暗示相应的两类 CO 吸附物种是反应条件下更容易加氢、对反应作较大贡献的 CO 吸附物种。

图14为借助差谱法得到的几种催化剂体系在合成醇反应条件下的现场红外光谱。通过一系列比较鉴别, 有关的主要谱带的指认辨识列于表13。值得注意的是, 与表面 CO_3^{2-} , $HCOO^-$ 相联系的基团指纹带相当弱, 以至难以作出明确肯定的辨识, 而一些可指认为硫代甲酸根 ($HCOS^-$) 和甲硫基 (H_3C-S) 等含硫中间物种及表面金属卡宾 ($Mo=CH_2$) 的指纹带却相当强, 成为这些 IR 谱的主要特征带, 表明后三种表面基团系在主要表面物种之列。

四、活性位本质及机理问题的讨论

1. 碱的掺杂与 Mo-S-K 相的形成

由上述有关结果可知, 单纯的 MoS_2 和 MoS_2/SiO_2 体系, CO 加氢产

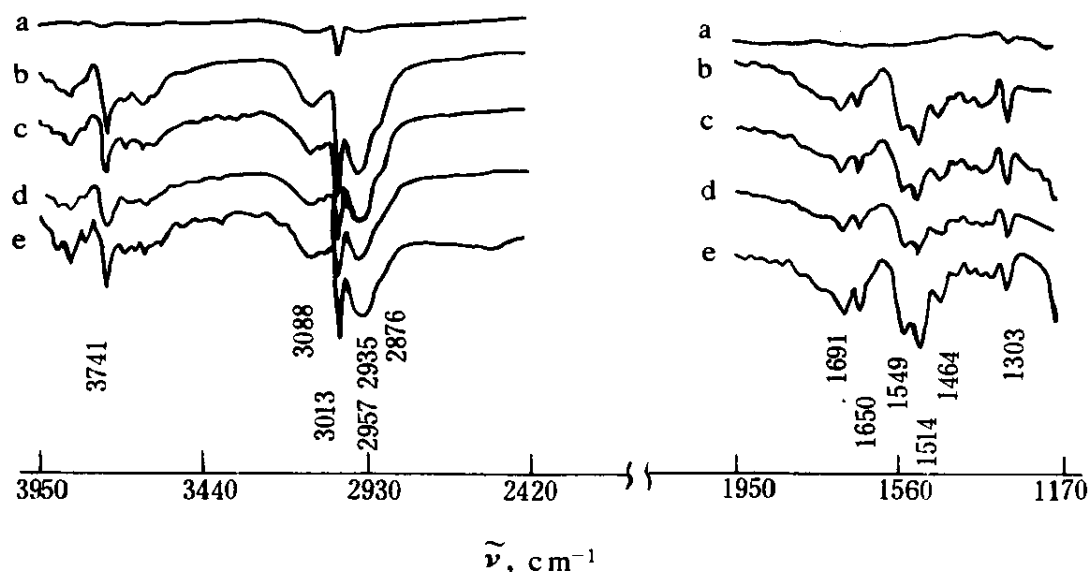


图14 合成气制混合醇反应条件下 (538K, 2.0MPa, 流动合成气 $CO/H_2=1$)

硫化钼基催化剂上化学吸附物种的现场红外光谱

- a— MoS_2/SiO_2 (0.32/1);
- b— MoS_2/K_2CO_3 (1/0.2);
- c— $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$ (0.32/0.15/1);
- d— K_2MoS_4 ; e— K_2MoS_4/SiO_2 (0.28/1)

表13 碱掺杂 MoS_x 基催化剂上吸附物种 IR 带的归属^[19]

谱带位置, cm ⁻¹	归属说明
3741	表面羟基 OH 的伸缩振动
3088	金属碳烯上 CH ₂ 非对称伸缩振动
3013	S—CH ₃ 的 CH ₃ 非对称伸缩振动
2957	O—CH ₃ 上 CH ₃ 非对称伸缩振动
2935	Mo=CH ₂ 上 CH ₂ 非对称伸缩振动
2876	H— <u>COS</u> 的 C—H 伸缩振动
2182, 2163*	吸附在 Mo ⁵⁺ 上 CO 的伸缩振动
2120, 2112*	MoS ₂ 相 Mo ⁴⁺ 位上吸附 CO 的伸缩振动
2083, 2082*	MoS ₂ 相 Mo ³⁺ 位上吸附 CO 的伸缩振动
1975, 2000*	Mo—S—K 相 Mo ⁴⁺ 上 CO 端基吸附伸缩振动
1890, 1885*	(Mo ⁿ⁺) ₂ 上 CO 桥式吸附伸缩振动
1650, 1691	HC=O 和 RC=O 的伸缩振动
1549	端基 Mo—H 伸缩振动
1514	<u>HCOS</u> 上 CO 伸缩振动
1464	Mo=CH ₂ 的 CH ₂ 挠曲运动和/或 O—CH ₃ 的 CH ₃ 非对称剪式运动
1303	CH ₃ sym. scissors of S—CH ₃ 的 CH ₃ 对称剪式运动

* 在323K。

物主要是烃；添加 K₂CO₃ 或 KF 等碱金属盐之后，才显示出合成醇等含氧产物的催化活性。最佳的碱掺杂量大大超出单层负载的需要量，但 XRD 实验并无检测到 K₂CO₃ 或 KF 相析出，而非碱性的 KCl 在低得多的添加水平已检测到 KCl 相；碱 (K₂CO₃ 或 KF) 掺杂的体系和以 K₂MoS₄ 为前驱物衍生而得的体系显示出共同的 XRD 特征——它们在 2θ = 29.8° 和 30.8° 处都出现新的衍射峰，表明来自不同前驱态的这些体系，其工作态都含有一共同特征新相。中性钾盐 (KCl) 掺杂的体系则无此行为。在另一方面，K₂CO₃-MoS₂ 体系的 XPS 表征没有检测到 CO₃²⁻ 物种的存在，表明大量 CO₃²⁻ 在 H₂ 预处理过程中已被分解或氢解；这一体系与 K₂MoS₄ 衍生的体系，其 XPS、Raman 和 IR 的谱学特征行为都十分相近。由此可以推断，碱掺杂作用的本质就在于：碱促进剂与 MoS_x 组分发生

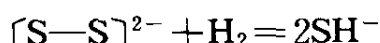
强的相互作用，导致一个新的“Mo-S-K”催化活性相的生成，从而修改了 MoS₂ 相的催化性能，使产物选择性由烃占几乎 100% 转变为醇占优势。显而易见，正是这一“Mo-S-K”表面上上的 Mo⁴⁺—K⁺ 复合

S_x

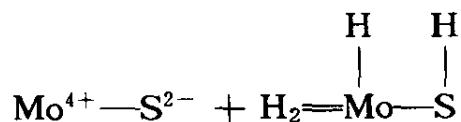
活性位同 CO 吸附活化、接着加氢生成含氧产物相关联。

2. H₂ 的活化

MoS₂ 基催化剂上低价硫阴离子 S⁻ 或 S₂²⁻ 的存在，及其在加氢脱硫反应中对于 H₂ 活化的重要性，文献上已有报道^[20~22]。在工作态的 MoS_x-K⁺/SiO₂ 催化剂上，XPS 和 LRS 检测也获得有关低价硫阴离子存在的实验证据^[6]。这类双硫物种可以介入 H₂ 的活化过程。因此，在合成气制醇反应条件下，MoS_x 基催化剂上 H₂ 的活化可以有两主要途径，即在 [S—S]²⁻ 表面物种上的配位活化，



和在 Mo—S 离子对上的异裂：



已知 MoS₂ 微晶及硫化的负载 Mo 催化剂都能吸附大量的 H₂；然而，与无掺杂的或中性盐（如 KCl, CsNO₃ 等）掺杂的体系相比较，碱掺杂的 MoS_x 体系对氢的吸附量大大减少。这与碱掺杂体系低价硫阴离子（S⁻ 或 S₂²⁻）的表面浓度显著下降同源于碱的掺杂效应，两者之间似乎存在密切的联系。因此，较合理的结论很可能是，在合成气制醇反应条件下，MoS_x 基催化剂上 H₂ 的活化，除可通过在 Mo⁴⁺—S²⁻ 位上异裂，还可通过在 [S—S]²⁻ 位上均裂，从而为加氢反应提供活泼氢来源；碱掺杂导致醇选择性提高的作用本质很可能包含这样的一个因素，即碱掺杂导致表面 [S—S]²⁻ 物种浓度下降，因而削弱了活泼氢的产生和供应，进而有利于适当地抑制深度加氢。

3. 合成气转化成醇、烃的反应机理

由 3.5 节所述，无碱助 MoS₂/SiO₂ 和碱助 MoS₂-K⁺/SiO₂ 两系列催化

剂在合成气制醇反应条件下观测到的现场 IR 光谱,经比较分析可进一步得出如下结果。(1) 无碱助的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 体系 (图 14a) 与碱助的 $\text{MoS}_2\text{-K}^+/\text{SiO}_2$ 体系 (图 14b, c, d, e) 的主要表面反应中间物种有明显差别: 在 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 上检测到的主要物种是 S-CH_3 (3013 、 1303cm^{-1} 较强) 和 CH_2 (3088 、 2935cm^{-1} 较弱), 该催化剂上合成所转化产物几乎全为烃类; 而在碱助的 $\text{MoS}_x\text{-K}^+/\text{SiO}_2$ 催化剂上, 可检测到的主要反应中间物种包括 HC=O (1650cm^{-1})、 RC=O (1691cm^{-1})、 CH_2 (3088 、 2935 、 1464cm^{-1})、 HCOS (2876 、 1514cm^{-1})、 O-CH_3 (2957cm^{-1})、 S-CH_3 (3013 、 1303cm^{-1}) 和 K-OH (3741cm^{-1}), 相应反应产物对醇的选择性可高达 85% [6,7,12]。无碱助体系和碱助体系的这种差别, 实质上反映出 MoS_2 相与 $\text{Mo-S}_x\text{-K}$ 相催化行为的差别。这也揭示碱性钾盐促进作用的本质主要在于, 通过与 MoS_x 组分发生相互作用生成新的 $\text{Mo-S}_x\text{-K}$ 催化活性相, 从而改变了 CO 加氢的反应途径。(2) 碱性钾盐促进的两类催化体系 (图 14b, c, d, e) 特征谱带的形状及相对强度十分相似, 因而红外光谱表征结果有说服力地支持如下观点: 即由 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4\text{-K}_2\text{CO}_3$ 和 K_2MoS_4 两类不同前驱物制备的两系列催化剂, 在工作态条件下具有近乎相同的 $\text{Mo-S}_x\text{-K}$ 催化活性相和活性位, 表面吸附物种和反应中间物种的种类及其浓度分布都相当相近, 因而表现出十分相似的催化行为。

根据 $\text{MoS}_x\text{-K}^+$ 基催化剂表面吸附物种的现场红外光谱研究结果以及对催化剂活性相的谱学表征结果, 关于 $\text{MoS}_x\text{-K}^+$ 基催化剂上合成气转化为低碳混合醇的主要反应历程被建议 [19] 如图 15。

4. 高硫合成气转化中硫醇的生成机理

由 2.6 节的结果可知, 在较高的硫化氢含量条件下, 所研究的两种催化剂上醇的选择性均趋近于零; 但在 $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂上烃和硫醇系作为两类主要产物并存, 而在 $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂上, 硫醇却成为单一的优势产物。这种差别可以归因于两类不同前驱态衍生而得的钼硫基催化剂在组成和结构上存在的某些差异。已知在合成气制低碳混合醇反应条件下, 碱助的 $\text{MoS}_x\text{-K}^+/\text{SiO}_2$ 催化剂生成了 Mo-S-K 新相; 正是这种 Mo-S-K 新相的生成与催化剂选择性 (由无碱助的 MoS_2 上主

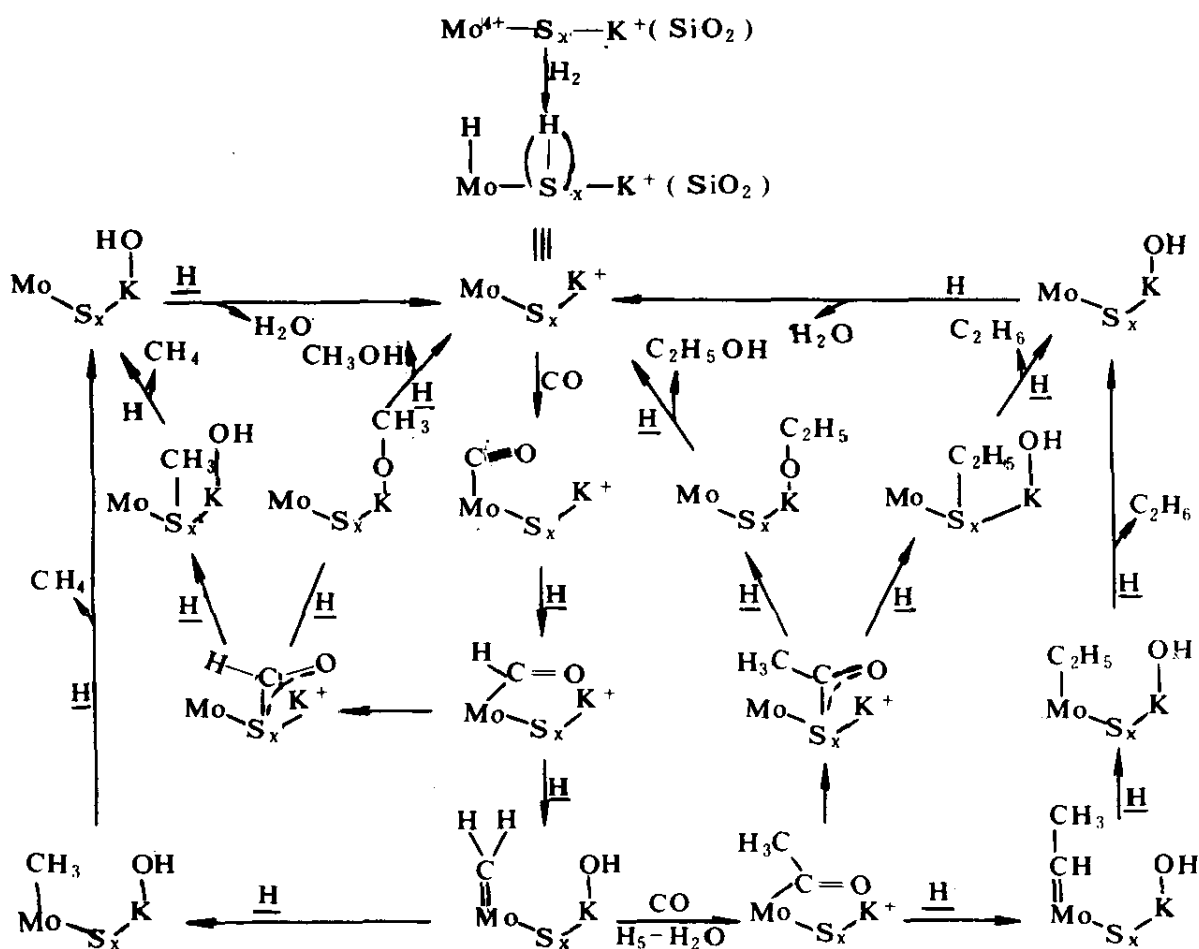


图15 文献 [19] 建议的 $\text{MoS}_x\text{-K}^+$ 基催化剂上合成气转化为低碳混合醇的主要反应历程

要是烃，到碱助的 $\text{MoS}_x\text{-K}^+$ 上主要是醇的转变) 密切相联系。联系到这些体系的一系列谱学表征结果^[6, 11, 12], XRD 分析表明, 上述两种催化剂具有相近的 XRD 特征。但其属于 MoS_2 相和属于 Mo-S-K 相的 XRD 特征峰的相对强度存在差异: 对于 $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 体系, 谱峰强度比 $I_{\text{Mo-S-K}(30.8^\circ)}/I_{\text{MoS}_2(14.0^\circ)} = 69/212 = 0.33$; 而对于 $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ 体系, $I_{\text{Mo-S-K}(30.8^\circ)}/I_{\text{MoS}_2(14.0^\circ)} = 99/134 = 0.74$ 。作为粗估, 后者 Mo-S-K 相的相对含量为前者的 2.2 倍。因此认为^[18], 烃的生成主要地是与 MoS_2 相相联系, 而醇及硫醇的生成更象是主要与 Mo-S-K 相密切相关。在适当高的 H_2S 含量条件下, 由于活泼氢的供应充足, CO 的加氢大多导致 C-O 键

的解离，高 H_2S 含量时醇选择性趋于零即可作为旁证。在 MoS_2 相表面活性位上，当 CO 加氢到达最后一步的表面 $\underline{CH_3}$ 物种时，如图16所示，断裂邻位上的 $Mo-SH$ 键以实现 $-SH$ 基向 $\underline{CH_3}$ 转移生成硫醇，要比断裂相应的 $S-H$ 键（保留 $Mo-S$ 键）使巯基氢向 $\underline{CH_3}$ 转移生成 CH_4 来得困难，因而优势产物多为烃。而在 $Mo-S-K$ 相表面活性位上，断裂邻位上的 $K-SH$ 键实现其 $-SH$ 基向 $\underline{CH_3}$ 转移生成硫醇，要比断裂这个 $S-H$ 键（保存 $K-S$ 键）使巯基氢向 $\underline{CH_3}$ 转移生成 CH_4 容易得多，因而主要产物为硫醇。这多半就是在原料合成气高 H_2S 含量的反应条件下，两种催化剂（ K_2MoS_4/SiO_2 和 $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$ ）上，合成气转化产物选择性有明显差别的主要原因。

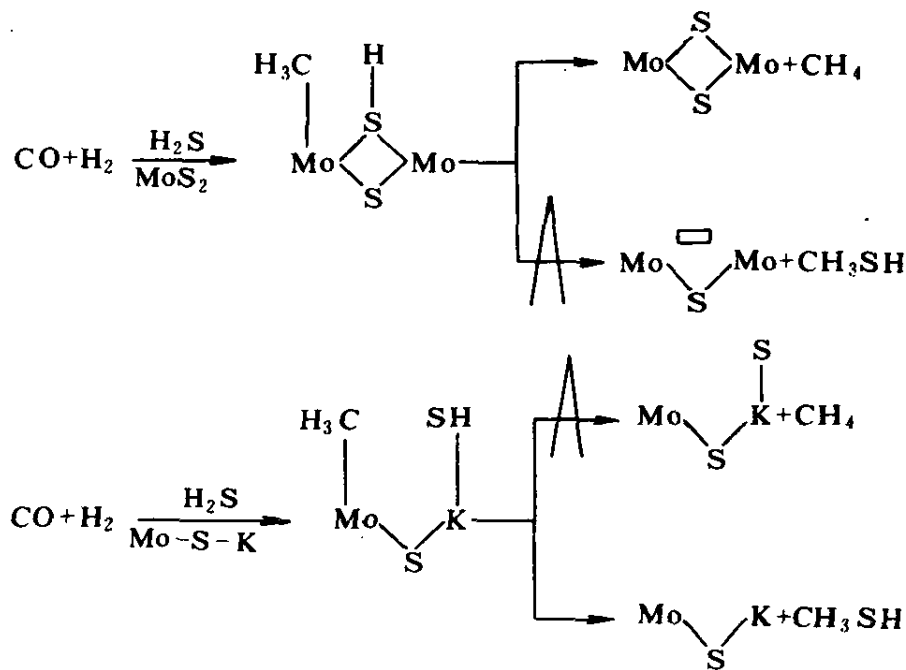


图16 文献 [18] 建议的 MoS_x-K^+ 催化剂上含 H_2S 合成气的反应中甲硫醇生成的可能途径

参 考 文 献

- [1] Quarderer Q. J. and Cochran G. A. ,Eur. Pat. Appl. 84102932. 5(1984).
- [2] Kinkade N. E. ,Eur. Pat. Appl. 84116467. 6(1984).

- [3] Stevens R. R. ,Eur. Pat. Appl. 85109214. 8(1985).
- [4] Klier K. ,Herman R. G. ,simmons G. W. ,Bogdan C. E. ,Nunan J. G. ,and Smith K. J. ,in "Proc. 7th DOE Indirect Liquefaction Contractors' Meeting-Vol 1,Synthesis Gas Conversion to Liquid Fuels and Upgrading",Pittsburgh,1987,pp. 258-379.
- [5] Santiesteban J. G. ,Bogdan C. E. ,Herman R. G. ,and Klier K. ,Proc. 9th ICC(Calgary,Canada,1988)Vol 2,p. 561-568.
- [6] Zhang H. B. ,Yang Y. Q. ,Huang H. P. ,Lin G. D. ,and Tsai K. R. ,Proc. 10th ICC(Budapest,Hungary,1992) p. 1493-1505.
- [7] 杨意泉,林国栋,黄浩平,张鸿斌,《燃料化学学报》21(1993),1~7。
- [8] Tatsumi,T. ,Muramatsu A,Tominaga H. ,Chem. Lett. 1984,685.
- [9] Woo H. C. ,Park T. Y. ,Kim Y. G. ,Nam In-S. ,Lee J. S. ,and Chung J. S. ,Proc. 10th ICC (Budapest,Hungary,1992) p. 2749—2752.
- [10] 段连运,张欧文,马世红,李士杰,谢有畅,《分子催化》,4(1990) 208~218。
- [11] 林国栋,杨意泉,黄浩平,袁友珠,张鸿斌,《分子催化》,6(1992) 321~327。
- [12] Zhang H. B. ,Huang H. P. ,Lin G. D. ,and Tsai K. R. ,J. Nat. Gas Chem. 1(1992) 1-10.
- [13] 黄浩平,厦门大学理学硕士学位论文,1991。
- [14] 伏羲路,姜明,卞国柱,杜月中,姜伟,《燃料化学学报》,21(1993) 27~33。
- [15] 高伟,张成芳,皮金林,陆岗,朱子彬,俞丰,唐黎华,刘凡,《燃料化学学报》,21(1993) 34~41。
- [16] British Coal Research Establismhment, "synthesis of Chemical Feed Feedstocks and Intermediates",Final Report ECSC No. 7220-EC/824(1987).
- [17] Conway M. M. ,Murchison C. B. ,and Stevens R. R. ,US Pat. 4675344(1987).
- [18] 杨意泉,袁友珠,张鸿斌,《厦门大学学报》,32(1993)447~452。
- [19] 杨意泉,许金来,林国栋,廖远琰,袁友珠,张鸿斌,《高等学校化学学报》,15(1994) 98~102。
- [20] Schrader G. L. ,and Cheng C. P. ,J. Catal. 80(1983) 369.
- [21] Duchet J. C. ,van Oers E. M. ,de Beer V. H. J. ,and Prins R. ,J. Catal. 80(1983) 386.
- [22] Knozinger H. ,Plenary lecture,Proc. 9th ICC(Calgary,Canada,1988) Vol 5 p. 20-53.

10 合成气制甲醇及低碳混合醇催化过程和催化剂的发展动态

朱起明 刘崇徽 刘金尧 潘 卫 李晋鲁

(清华大学化学系一碳化工国家重点实验室, 北京 100084)

(一) 铜基催化剂上甲醇合成进展	217
一、概况	217
二、甲醇催化剂研究进展	219
1. Cu/Zn/Al 共沉淀催化剂的改进	219
2. Raney 铜催化剂的研究	220
3. 金属化合物催化剂	221
4. 贵金属催化剂	222
三、非稳态技术研究合成燃料甲醇	223
1. 操作周期 τ 的影响	224
2. 高浓循环比 S 的影响	226
3. CO_2 浓度振幅 (A_1A_2) 的影响	230
四、非稳态法研究预吸附 H_2 、 CO 、 CO_2 的动力学	231
1. 催化剂表面预吸附 H_2	231
2. 催化剂表面预吸附 N_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 情况的比较	233
五、水汽变换反应与合成甲醇反应之间的关系	234
(二) Cu—Zn (Co) 系催化剂上低碳混合醇的合成	238
一、反应热力学	238
二、催化剂	239
1. 典型催化剂及工艺	239
2. 主催化剂组分的影响与作用	240
3. 载体、添加剂的影响与作用	242

4. 催化剂制备方法、工艺的影响	243
三、反应条件影响及典型工艺条件	244
1. 反应温度的影响	245
2. 反应压力的影响	245
3. 空速的影响	246
4. 原料气组成的影响	246
四、合成低碳混合醇催化反应	246
1. 催化剂的活性结构	246
2. 合成低碳混合醇的反应机理	248
参考文献	254

(一) 铜基催化剂上甲醇合成进展

一、概况

甲醇是一种大吨位的 C₁ 化学产品。全世界甲醇生产能力约为 2000 万吨^[1]，预计在今后的几年中，市场需求量仍在稳步增长。甲醇最大的用途是生产甲醛，进而生产树脂类化合物，其用量为甲醇产量的 40~50%。其它可用于生产氯甲烷、胺类、醋酸和甲基丙烯酸酯。近年来，随着能源的利用和发展，将甲醇作为汽油的渗烧剂以及用来生产甲基叔丁基醚，其发展趋向似乎比传统产品更为迅速。

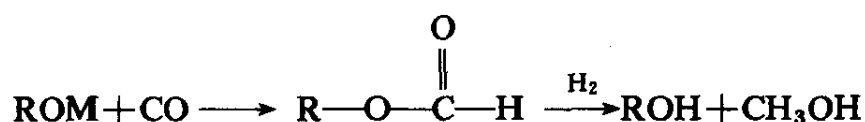
据报道，世界范围内现有 40 多个大型甲醇生产厂，其中约 75% 采用了 ICI 公司 Cu/Zn/Al₂O₃ 催化体系的低压、低温生产流程。我国四川维尼纶厂引进了 ICI 技术，生产能力为 9.5 万吨/年。山东齐鲁石化公司引进德国 Lurgi 技术，其设计能力为 10 万吨/年，现已正式投产。其它均为万吨以下的小规模生产厂，全国甲醇每年总生产能力约为 50 万吨。

催化生产甲醇虽已工业化几十年，但就其甲醇本身的重要性及催化体系的学术价值，一直吸引着各国科学工作者，因而在催化剂活性中心、CO₂ 在体系中的作用、Cu 和 Zn 在表面反应中的作用、速度控制步骤、吸附态及中间物等方面的研究、始终非常活跃。由合成气催

化反应生成甲醇是一个放热的过程，容易引起 Cu 晶粒长大，使其催化剂活性下降。合成反应受热力学控制，在 250~260℃ 的反应温度下平衡转化率较低，尾气大量循环，Cu 催化剂对 S、Cl 等毒物极为敏感。针对以上情况，有许多新的研究成果发表，其内容包括以下四个方面。

(1) 造气与合成工艺压力的匹配 人们熟知，由天然气制取合成气一般采用水蒸气重整和部分氧化技术。水蒸气重整是吸热过程，能耗较高，其费用约占整个甲醇生产成本的 60~70%^[2]。造气过程的最佳压力是 1.5~2.0MPa，而合成过程的操作压力一般是 5~10MPa，在原料气进入合成器前需设置加压设备。若能研制出更高活性的催化剂，就可降低合成工艺的操作压力，使之与造气压力相匹配。

(2) 突破热力学平衡的限制，降低反应温度，提高转化率 目前已有多种液相合成新型催化剂的研制报导。日本早稻田 (Waseda) 大学^[3]在液相中用化学沉积的方法制备出超细颗粒的 Cu/Zn 催化剂，用于液相合成甲醇，使甲醇产率比共沉淀的 Cu/Zn/Al 催化剂提高了两倍。美国 Brookhaven 国家实验室^[3]研究出了一种新型催化体系 NaH-RONa-M(OAc)₂ 结构的络合还原剂，M 是具有加氢活性的 Ni、Pd、Co 等金属，R 是低分子量烷基（如叔丁基），若 M=Ni，R=叔丁基，则反应可在 80~120℃、2MPa 极温和的条件下进行。另外，报导了一种两步合成法^[4]，即在碱金属醇盐存在下，由醇羰基化产生相应的甲酸酯，再在铜-铬-铁催化剂中使甲酸酯氢解生成甲醇，反应温度与压力均很温和，反应式为：



但该法需要进行 CO 与 H₂ 的分离。电子定向的影响对羰基化是很重要的，而且随着烷基的增大，羰基化速率增加，催化剂的活性则随金属离子化势的减少而增加，醇盐中金属离子活性大小的顺序是 K>Na>Li。反应温度在约 100℃ 下进行。

(3) 改变化工工艺原有的状况 荷兰 Twente 大学推出了一种气-

固-固滴流床反应器新工艺 (Gas-Solid-Solid Trickle Flow Reactor, 简称 GSSTFR)^[5]。其特点是将 Cu 基催化剂固定在棚架上, 催化剂作用与吸附作用可在同一反应器中实现, 在合成反应的同时进行产物的吸附分离, 使合成反应的平衡不断向产物方向移动, 从而克服了化学平衡的限制。CO 单程转化率可达 100%, 取消了传统的循环操作。目前已建成 1000 吨/日装置试运行, 与 Lurgi 工艺进行比较, 其优点是热能利用效率高, 原料消耗低。

(4) 研究耐硫催化剂体系 由煤及天然气水蒸气重整制取的合成气含硫量高, 传统的 Cu 基催化剂对硫极为敏感, 因而, 除了使合成气在进入反应器之前进行严格的脱硫外, 研究耐硫催化体系也就应运而生。新近^[2], 日本公害资源研究所开发了一种新的 Pd 系合成甲醇催化剂, 据称可直接用于煤基合成气的甲醇合成, 无需深度脱硫。这种催化剂是通过离子交换法使 Pd 载入载体中取代 Ni 离子而得到的。

以上所提及的合成甲醇研究已进入了一个新阶段, 它以提高合成过程的单程转化率为目标, 同时解决合成过程的化学及化工问题, 提高合成过程的热效率等。但目前, 传统的 ICI 和 Lurgi 工艺仍然是甲醇工业化的主要技术。对现有过程的改进仍然是可能的。

二、甲醇催化剂研究进展

1. Cu/Zn/Al 共沉淀催化剂的改进

(1) 两步沉淀法 在 60 年代中期, ICI 推出了新一代的低温、低压甲醇合成催化剂——共沉淀 Cu/Zn/Al 催化剂, 在甲醇合成史上翻开了新的一页^[6]。低压 Cu 系甲醇合成法产量占世界甲醇产量的 65%。近年来又开发了两步沉淀法催化剂^[7], 使原有 Cu 系催化剂的活性、热稳定性、机械强度等进一步提高, 其寿命延长了 50%。这种称为 51-3 型催化剂是先沉淀 Zn/Al, 使之生成一种 Zn-Al 的尖晶石化合物, 再将 Cu/Zn 沉淀其上, 这种微晶型 ZnO 能防止在操作期间铜表面被污染。

(2) 添加剂的影响 为改进铜基催化剂的性能, 有许多文章报道了添加如 B、Cr、Mn、V、稀土及其它元素对合成甲醇的影响 (表 1)。尽管它们反应的条件不完全一致, 但添加物的促进作用是肯定的, 效果最好的是 B, 其活性比传统共沉淀的催化剂提高了 3 倍^[8]。Mn 可以

硝酸盐、醋酸盐及高锰酸盐水溶液在共沉淀时加入，使合成甲醇活性大为提高，它能在 180~200℃ 较低的温度下与原有铜基催化剂活性相近，这对延长催化剂使用寿命大有好处。加入 W 后，合成气可以在缺少 CO₂ 的情况下反应，且活性较好。Cr 的加入，由于生成了 ZnCr₂O₄ 结构的尖晶石，从而提高了热稳定性，同时获得了仅次于加入 B 的活性^[9]。

表 1 添加物对 Cu/Zn 共沉淀催化剂的影响

添加物	反应温度 ℃	空 速 h ⁻¹	压 力 MPa	CO : CO : H ₂	活性 mol (L _{cat}) ⁻¹ h ⁻¹
B/Al ₂ O ₃	260	29000	6.87	23 : 3 : 70	108~119
Ag	275	9600	5.27	30 : 0 : 67	13.4
Mn	180	20000	5.07	22.5 : 5.5 : 67	23.4 ^[10]
Mn	200	20000	7.10	22.5 : 5.5 : 67	29.3
Ce	250	5000	7.58	24 : 6 : 70	4.9
W	260	10000	5.07	30 : 0 : 70	31.2
Cr	260	10000	5.07	—	55.5
V	230	3500	2.86	11.4 : 5.7 : 82.9	31.2 ^[11]
V/Mn	230	3500	5.07	15.6 : 11.6 : 72.7	31.2 ^[11]
V	270	10000	—	8.7 : 5.7 : 85.6	23.7 ^[12]
Mg	270	10000	—	8.7 : 5.7 : 5.6	25.4 ^[12]

2. Raney 铜催化剂的研究

Wainwright 及其合作者在一系列的论文中披露了合金催化剂的动力学实验结果^[13,14]。他们制备了不同组成 Cu/Zn/Al 的合金催化剂，其活性取决于 Raney 铜的组成及碱浸溶的条件（表 2）。其比表面积在 17~39m²·g⁻¹ 之间。活性较好的催化剂浸溶后的组成范围是：75~90% Cu；4~8% Al；5.7~15% Zn。少量锌的存在不仅能得到满意的活性，而且还能提高催化剂的稳定性。另据报导，Raney 铜催化剂活性不仅与合金组成有关，而且也与浸溶速度有关^[15]。起始合金组成为 35% Cu, 15% Zn, 50% Al, 不同浸溶时间得到不同的活性数据(表 3)。

表 2 Raney 铜催化剂活性数据

合金组成 Cu : Al : Zn	浸溶后 Cu 含量, %	反应温度 C	反应压力 MPa	CO : CO ₂ : H ₂	空速 h ⁻¹	活性 mol(L _{cat}) ⁻¹ h ⁻¹
50 : 33 : 17	61.8	275	5.52	18 : 0 : 82	250	17.5
50 : 33 : 17	61.8	275	5.52	13 : 2 : 85	250	28.9
50 : 41 : 9	62.3	275	5.52	16 : 2 : 82	250	16.5
49 : 36 : 15	62.8	240	3.45	20 : 5 : 75	666	10.3
49 : 36 : 15	76.4	240	3.45	20 : 5 : 75	666	20.2
49 : 36 : 15	77.7	240	3.45	20 : 5 : 75	666	25.3
49 : 36 : 15	86.4	240	3.45	20 : 5 : 75	666	34.1
49 : 36 : 15	94.5	240	3.45	20 : 5 : 75	666	20.0
UCIC79/4	—	275	5.52	15 : 2 : 83	250	20.0
UCIC79/4	—	275	5.52	21 : 2 : 77	250	19.0
UCIC79/4	—	240	3.45	20 : 5 : 75	666	28.6

表 3 Raney CuZn (Al) 催化剂的活性

浸溶时间 h	浸溶速度 mol · g ⁻¹ · h ⁻¹	反应速度 mol · m ⁻² · h ⁻¹
2.75	3.10 × 10 ⁻²	4.99 × 10 ⁻⁴
4.5	7.61 × 10 ⁻³	3.32 × 10 ⁻⁴
C79/4		3.25 × 10 ⁻⁴

Raney 铜催化剂的反应机理与传统共沉淀 Cu/Zn/Al 相似, Cu 形成海绵状物, Zn 及 Al₂O₃ 以“岛”的形式存在其中, 供化学吸附的 H₂ 与邻近 Cu 上吸附的 CO 反应^[16]。Raney 铜的优点是: 催化剂不是颗粒状, 而是孔状结构, 这能阻止 Cu 的烧结; 合成气中含 CO₂ 时能维持催化剂的活性; 反应所需空速低; 可降低尾气循环量。

3. 金属化合物催化剂

早在 1927 年 C. L. Gabriel 等人合成了铜基合金催化剂来合成甲醇^[17]。近来由 Baglin 等人^[18,19]提出, 由 Cu 与 Th、Hf 或 Zr 制成的合金对合成甲醇有活性。活化过程中第 IV 副族元素转化为氧化物, Cu 组分在活化时保持金属态。他们更为详细地研究了各种组成 Th 与 Cu 的合

金催化剂。但钍合金易引起结碳，生成碳化物及甲烷，经评价后指出，在他们的实验条件下合金催化剂比共沉淀的工业催化剂 UCIC 79/4 具有更高的活性（表 4）。

表 4 合金催化剂的反应活性

合 金	CO : H ₂	反应温度 ℃	空速 h ⁻¹	活 性 mol · (L _{cat}) ⁻¹ h ⁻¹
ThCu ₅	6 : 94	290	30900	23
ThCu ₃	6 : 94	270	29600	31
CeCu ₂	6 : 94	340	31500	
HfCu ₅	6 : 94	320	32700	9
ThCu ₆	30 : 70	240	22600	156
UCIC 79/4	30 : 70	310	20900	14
Th ₂ Cu	6 : 94	265	31000	41
ThCu ₂	6 : 94	275	31000	34
ThCu _{3.6}	6 : 94	275	31000	39
ThCu ₆	6 : 94	280	31000	36
UCIC 79/4	6 : 94	320	31000	10
ThO ₂ Cu ₅	6 : 94	340	31000	7

Dely 指出^[20]，使用 ThCu₆ 时合成甲醇的活性物种是 Cu₂O。在合成气中没有 CO₂ 的情况下催化剂活性是稳定的。所有合成气中氢与 CO 的比例是 8 或更小，失活的原因是结碳。稀土元素与 Cu 也能生成合成，对催化合成甲醇也有活性^[21]，但选择性不太好，在液相中产生 20~50% 的水。

ICI 在这方面做了许多工作^[22]，他们提出在合适的活化条件下，合金催化剂不仅有很高的活性，而且也有相当好的选择性。即用净化（严格的脱去 CO₂ 和 H₂O）后的合成气在 50℃ 活化，在宽范围的 H₂/CO 比条件下，就能对合成甲醇有活性。缺点是微量 CO₂ 能使其中毒，由于生成了稳定的碳酸盐，失活便得不可逆。优点是可直接生产燃料甲醇（无水）。但目前，失活及制备方面还存在问题。

4. 贵金属催化剂

贵金属中，Rh 和 Ru 一般以原子簇羰基络合物形式作为醇类合成

的均相催化剂。只有 Pd 用于非均相催化剂。将 Pd 载于 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 La_2O_3 、 ZrO_2 等载体上，对合成甲醇具有不同的活性。单纯的载 Pd 催化剂，对合成甲醇反应速率较低。研究发现，加入少量的 Li、Ca、Ba、Sr 或 Mo 对催化活性有促进作用。加入碱金属的作用是稳定中间物甲酸盐。若按单位甲醇产量所用金属重量计，载 Pd 催化剂与典型的 Cu/Zn/Al 催化剂相比，其活性的比例为 77.2 : 6.1，从这种意义上讲，Pd 比 Cu 对合成甲醇具有更高的活性。反应的合成气中不必加入 CO_2 。表 5 列出了一部分载 Pd 催化剂的活性数据^[23~26]。

表 5 载 Pd 催化剂的活性

催化剂类型	添加物	反应温度 °C	反应压力 MPa	CO : H ₂	空速 h ⁻¹	活性 mol(L _{cat}) ⁻¹ h ⁻¹
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.1%CaCl ₂	300	17.2	30 : 70	20000	17.3
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.5%CaCl ₂	300	17.2	30 : 70	20000	21.1
5%PdCl ₂ /SiO ₂	1.0%CaCl ₂	300	17.2	30 : 70	20000	16.4
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.1%Li	300	17.2	50 : 50	10000	8.2
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.4%Li	300	17.2	50 : 50	10000	5.6
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.1%Mg	300	17.2	50 : 50	10000	5.9
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.4%Mg	300	17.2	50 : 50	10000	6.2
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.2%Sr	300	17.2	50 : 50	10000	10.1
5%PdCl ₂ /SiO ₂	0.2%Ba	300	17.2	50 : 50	10000	8.1
5%PdCl ₂ /SiO ₂	2.0%Mo	300	17.2	50 : 50	10000	14.0
4.6%Pd/SiO ₂		325	55	30 : 70	3300	15.2
1.5%Pd/Al ₂ O ₃		250	1.03	25 : 75	240000	40.2
0.2%Pd/La ₂ O ₃		250	1.03	25 : 75	21400	0.72
0.5%Pd/TiO ₂		250	1.03	25 : 75	22900	3.83

三、非稳态技术研究合成燃料甲醇

随着石油资源的不断减少，人们正在寻找新的能源，甲醇将是最有前途的替代能源之一。美、德等能源消耗大国已相继设计出 M-60、M-85 的甲醇汽车，以及 M-3-5、M-13-15 的甲醇与汽油掺烧的汽车。

目前,合成甲醇所用铜基催化剂又是水汽变换的催化剂。在合成甲醇过程中,为了保持铜基催化剂的活性及稳定性,必须在合成气中加入少量 CO_2 ,因此,甲醇产物中含有少量水是不可避免的。工业上需采用精馏方法分离水和甲醇。若甲醇用作燃料,应尽可能降低甲醇中水含量。不经分离直接合成燃料甲醇,将是节省能源,降低成本的好办法。

近十年来,研究工作者越来越多的注意到非稳态过程所产生的经济效益^[27,28],特别是在多相催化反应过程中周期操作的研究尤为引人注目。在一定的周期操作条件下,能显著地增加反应速率和提高转化率及选择性。催化反应过程的周期操作是通过周期性地改变进入反应器内物料的浓度、流量或改变反应的温度、压力来实现。在一些氧化反应中,强制周期操作能很好提高反应速率^[29~31]。

CO_2 在合成气中量虽不多,但它却是极为敏感的组分,甲醇的生成速率与 CO_2 在合成气中的浓度有直接的关系,其最佳值一般为3~5%,高于5%时,甲醇中水含量明显增高。本文拟用强制 CO_2 周期操作,以期达到既能提高甲醇生成速率,又能降低产物甲醇中水含量的目的。

由实验测得在 CO_2 为某一浓度时,强制周期操作情况下甲醇及水生成的瞬时速率(周期 $\tau=2\text{min}$)见图1。由图可知,生成甲醇和水的瞬时速率的变化趋势是不一致的。当甲醇生成速率达到最大值时,水的生成速率则维持在较低水平。由此可选择周期操作的各变量(操作周期 τ ,循环高浓比 S , CO_2 阶跃的振幅 A_1A_2 等),将可能获得较高的甲醇生成速率,同时降低甲醇中水的含量。

1. 操作周期 τ 的影响

当固定循环、高浓比 $S=0.2$ 、 $A_1A_2=22.6\%$ 时,使各周期操作中 CO_2 的平均浓度皆为4.5%,当操作周期分别为1,2,4,8,12min时,甲醇及水的生成速率的变化如图2、图3所示。在实验范围内(即 $\tau>1$ 时),甲醇生成速率与周期长度无明显关系,而仅与 CO_2 浓度阶跃变化时体系的弛豫时间有关。在本文实验所用的温度、压力、空速等条件下,这一弛豫时间约为30~40s。只有当催化剂表面活性位及反应吸

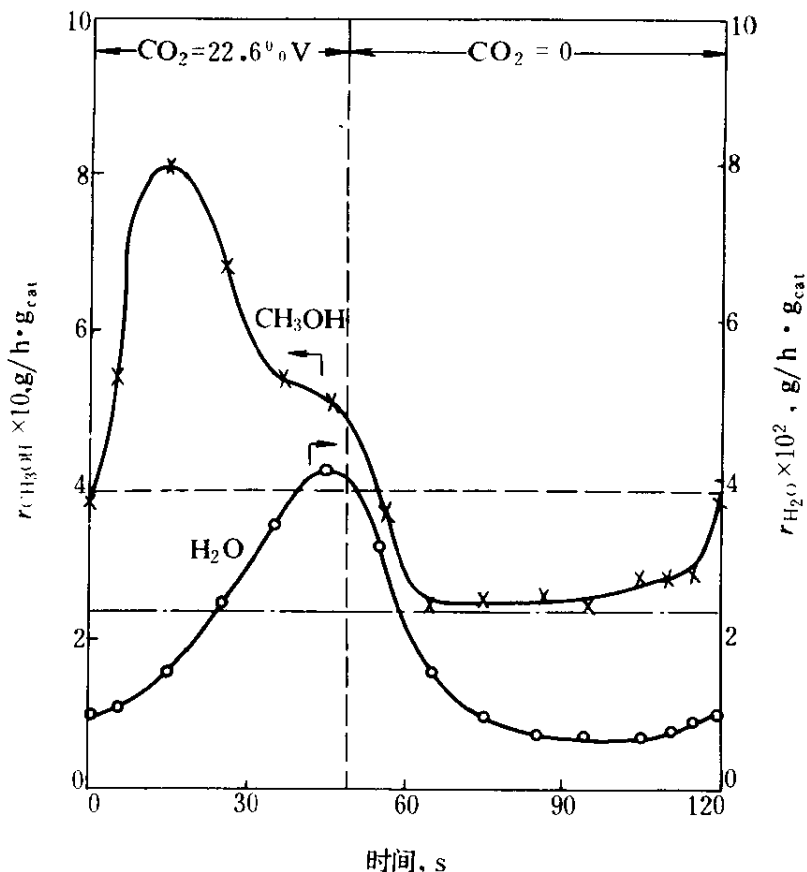


图 1 甲醇和水瞬时生成速率在一个周期内的变化

×—为稳态时甲醇生成速率；

o—为稳态时水的生成速率

附中间物间达到一最佳分配值时，甲醇的生成速率才会达到比稳态操作时更高的数值。甲醇生成速率经过非稳态操作时的最高点，随着 CO_2 的消耗逐渐趋向稳态，此时的稳态速率必定低于对应 $\text{CO}_2 = 4.5\%$ 时的稳态速率。由图 3 示出，水的生成速率与周期长短密切相关，当 $\tau < 8$ 时，水的生成速率与 τ 成正比，但 $\tau > 8$ 后，水的生成速率锐减。在同一周期操作中，水的生成总是较甲醇滞后的。这表明在该催化体系中，水汽变换的反应速度低于甲醇的反应速度。但水的生成量与 $\tau \times S$ 有严格的关系。只要体系中有脉冲的 CO_2 存在，则必然有水生成； CO_2 脉冲结束，水的生成速率随即降至体系无 CO_2 存在时的稳态水平。图 3 还提供了一些微观反应的信息，即在有 CO_2 存在的情况下，生成甲醇与

水汽变换反应在热力学及动力学方面的行为有所不同。脉冲 CO_2 在动力学上对甲醇反应是有利的,而水汽变换反应则在热力学上是有利的。在先前的工作中^[32]已提出过甲醇合成是多途径的,当有 CO_2 存在时,体系产生的表面 OH^- 为甲醇合成开辟了新途径,表面吸附的 CO 与表面 OH^- 直接生成甲酸盐中间物,从而降低了反应活化能,加速了反应进程。应该说增大空速、减少接触时间对提高甲醇的选择性、抑制水的生成是有利的。另一方面,从甲醇及水的生成量与 $\tau \times S$ 的关系还可推测,该两反应似乎不在同一类活性中心上发生。体系中不管高浓度 CO_2 延续多少时间,甲醇的生成量总是一定的。这说明生成甲醇的活性中心数目在体系中是一定的,或者也可以认为生成甲醇的活性中心由于 CO_2 的强吸附,一部分活性中心被 CO_2 所覆盖,表现出只有一定数量的活性中心提供合成甲醇反应。水汽变换则不同,凡有 CO_2 存在于体系中, $\tau \times S$ 值越大,生成水量就越多。

2. 高浓循环比 S 的影响

若固定操作周期 $\tau = 2\text{min}$, CO_2 浓度振幅 $A_1 = 0, A_2 = 22.6\%$ 时,在

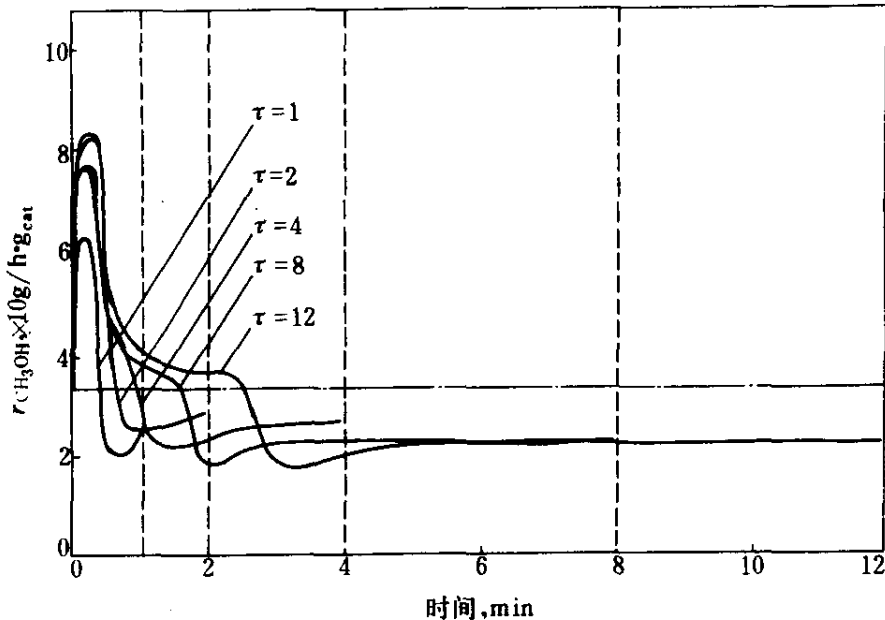


图 2 甲醇瞬时生成速率在不同操作周期下的变化情况

— · — · — 表示稳态甲醇生成速率 (对应 $\text{CO}_2 = 4.5\% \text{V.}$)

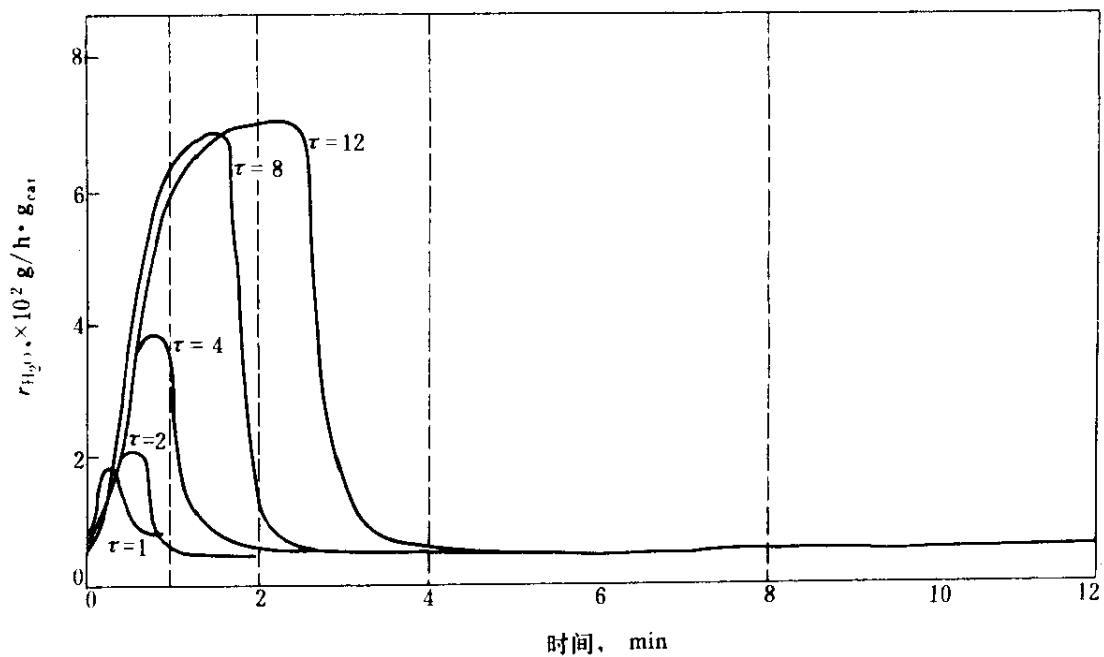


图 3 水的瞬时生成速率在不同操作周期下的变化情况

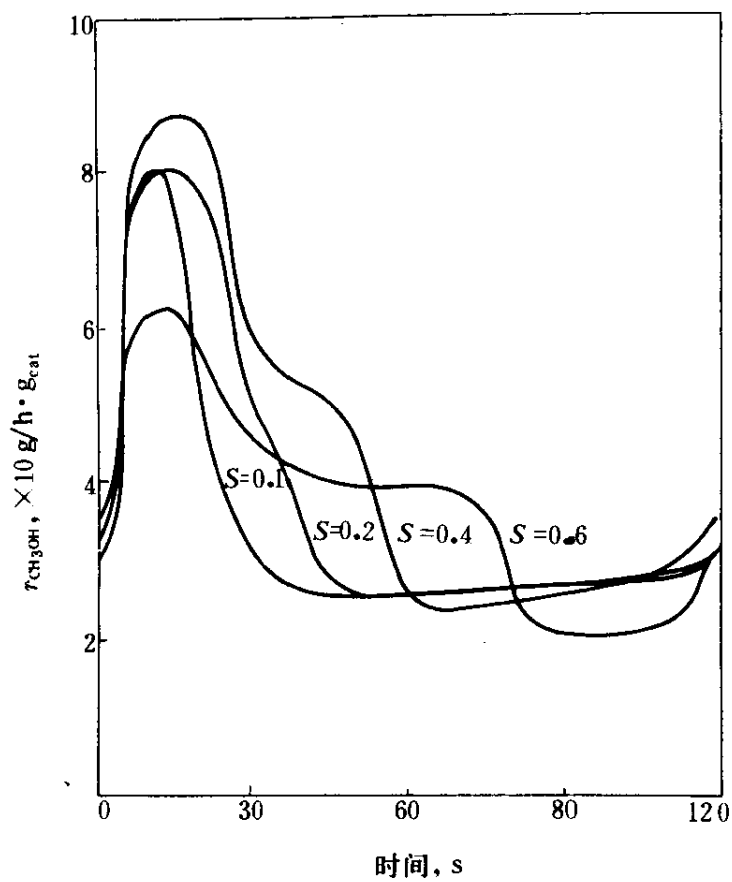


图 4 循环高浓比 (S) 对甲醇生成速率的影响

$$\tau = 2\text{min} \quad A_1 = 0 \quad A_2 = 22.6\%$$

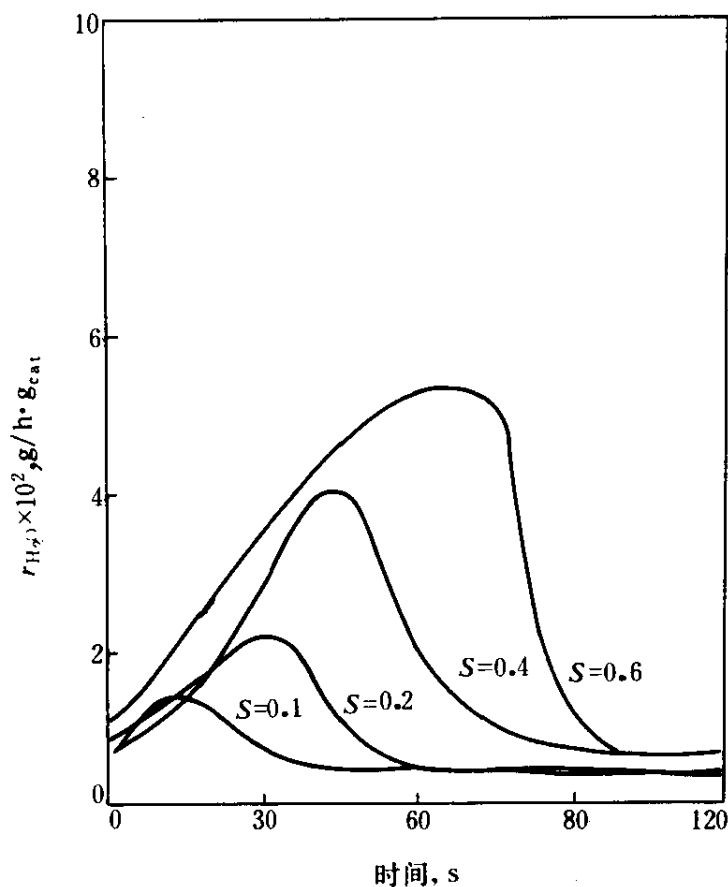


图 5 循环高浓比 (S) 对水生成速率的影响

$$\tau = 2\text{min} \quad A_1 = 0 \quad A_2 = 22.6\%$$

不同 CO_2 循环高浓比 (S) 时得到甲醇和水的瞬时生成速率在一个周期内的变化情况 (图 4、图 5)。由于固定了 T 及 $A_1 A_2$ 等参数, S 值由小到大的变化实际上体现了原料气中 CO_2 时间平均浓度 M 由小到大的变化过程。当 S 等于一个适当数值时, 即高浓度 CO_2 占据的时间与其阶跃时体系的弛豫时间相当, 可以导致甲醇的时间平均生成速率得到极大改善。如当 $S=0.2$ 时, $\tau=2\text{min}$ 的条件下, 高浓度 CO_2 所占时间约为 $\tau \times S=24\text{s}$, 接近体系的弛豫时间, 当 $S=0.4$ 时, $\tau \times S=48\text{s}$, 比体系的弛豫时间略长, 此时对应的 CO_2 时间平均浓度 $M=9.0\%$, 甲醇生成速率仍可维持在较高水平。当 $S>0.4$, CO_2 的强吸附不利于 H_2 的吸附, 使甲醇表面中间物形成受阻, 致使甲醇生成速率下降。反之, 水

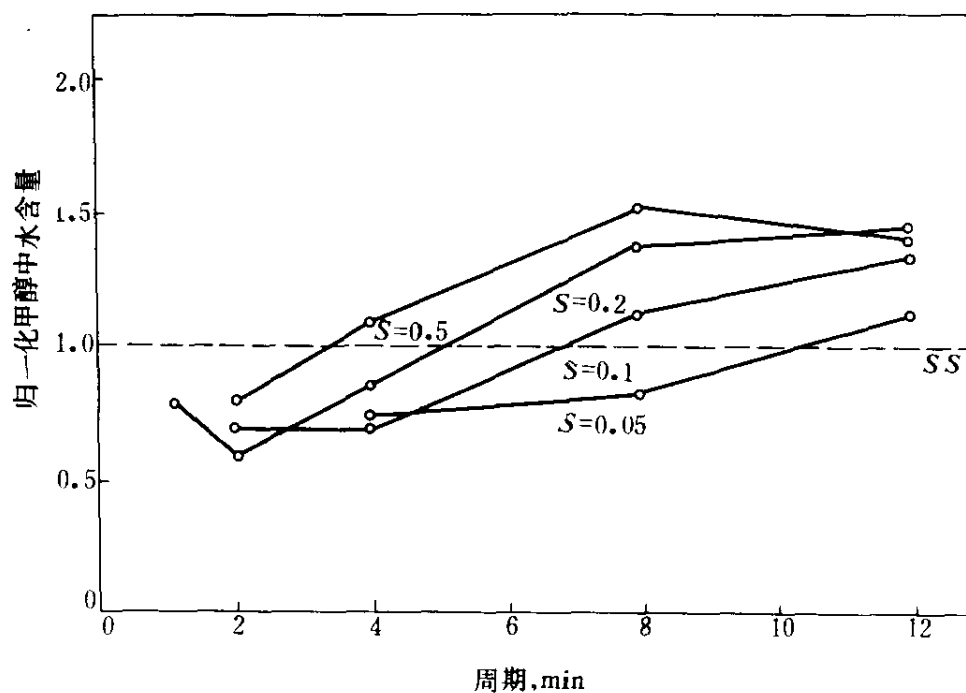


图6 不同周期下, 循环高浓比 (S) 对甲醇中水含量的影响

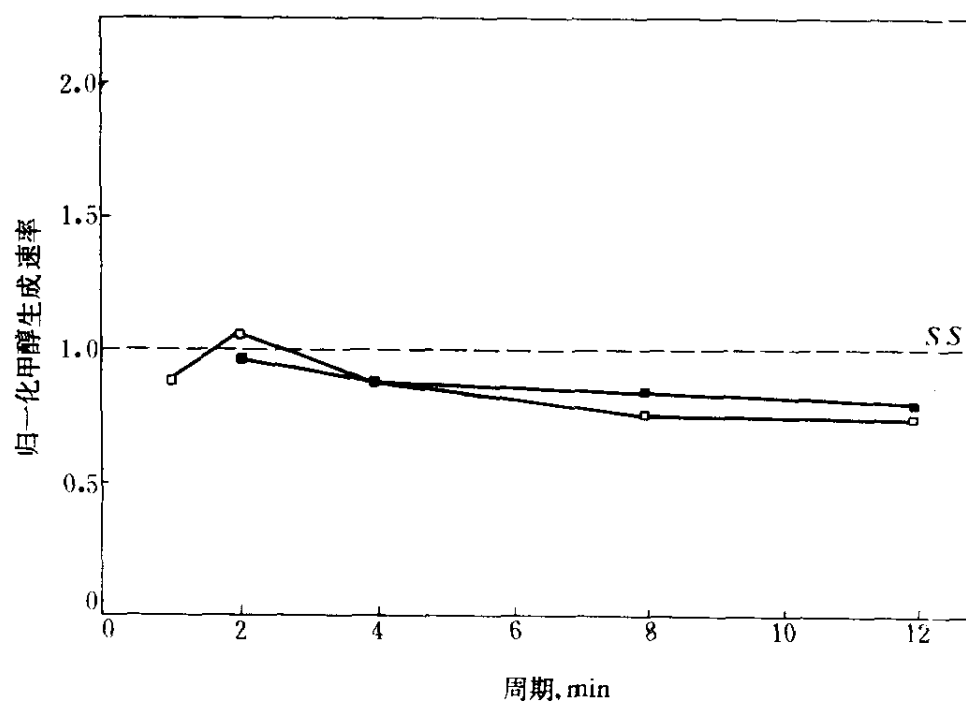


图7 不同周期下, CO_2 浓度振幅对甲醇生成速度的影响

□— $A_1=0, A_2=22.6\%V$ ■— $A_1=0, A_2=11.2\%V$

的生成速率则大幅度增加。若将数据由相应的稳态值归一化，可以得到 S 值对甲醇中水含量的影响 (图 6)。当 $\tau=2\text{min}$, $S=0.1\sim 0.2$ (对应 CO_2 平均浓度为 $2.3\sim 4.5\%$) 时, 可使甲醇中水含量比相应稳态时降低约 40% 左右。

3. CO_2 浓度振幅 (A_1A_2) 的影响

若固定 CO_2 高浓循环比 $S=0.2$, 取 $A_1=0$, A_2 分别为 11.2% 及 22.6% , 在不同周期操作情况下, 得到甲醇和水的平均生成速率, 并将其归一化, 得到图 7、图 8 所示结果。

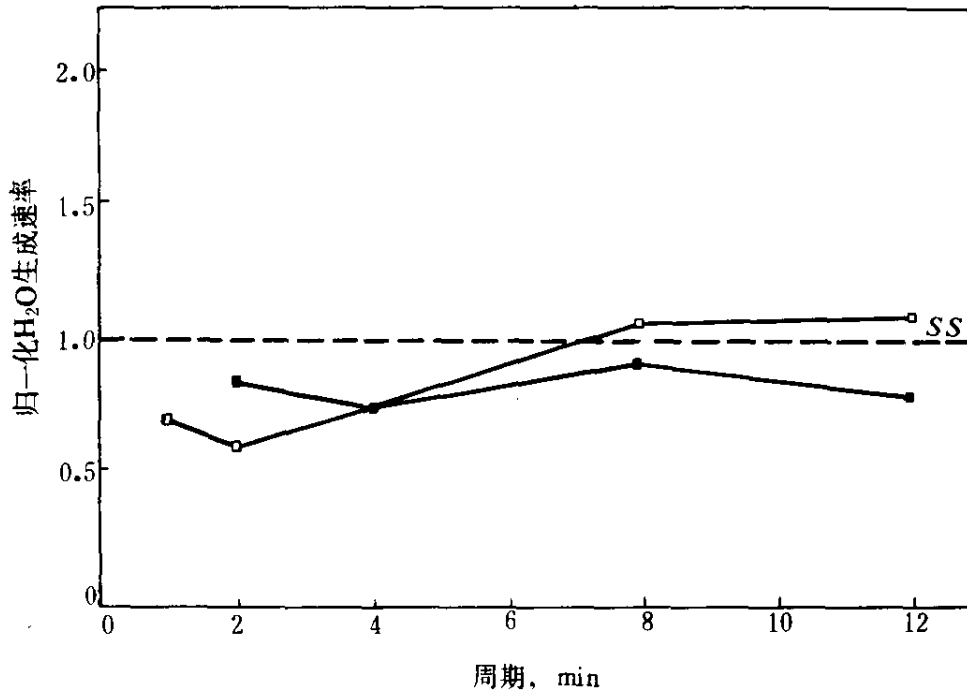


图 8 不同周期, CO_2 浓度振幅对水生成速率的影响

□— $A_1=0$, $A_2=22.6\%$ ■— $A_1=0$, $A_2=11.2\%$

由上述 τ 、 S 及脉冲 CO_2 浓度的讨论可知, 这三个因素之间是互相关联、互相制约的。当 $\tau>8$ 的长周期对甲醇生成速率不利, 而有利于水的生成。但当 $\tau<4$ 的短周期, 甲醇的生成速率有一最佳值, 即 $\tau=2$ 时是最好的。 S 值的影响与周期有关, 在实验范围内, $S>0.1$, $\tau>8$ 时, 水的生成速率均高于稳态平均速率 (归一化图中大于 1)。在 $\tau<4$, 除 $S=0.5$ 外, 水的生成速率均小于稳态平均速率, 当 $\tau=2$,

$S=0.2$ 时有一最佳值。另外, CO_2 浓度的影响也与周期长短有关, 显然在周期 $\tau=2$ 时可得到甲醇生成速率的最佳值。在 $\tau>4$ 时, 且 CO_2 浓度低, 对水的生成起着抑制的作用。在采用较高的 CO_2 浓度振幅时, 周期操作结果与稳态操作的比值有较大的差异, 这种差异在长期操作时体现为产物甲醇中水含量比稳态值高, 在短周期操作时, 则使产物甲醇中水含量比稳态时低。

在本实验条件(反应温度 267°C , 压力 2.0MPa 、空速 11600h^{-1})下, 可以找到周期操作的优选参数值。即 $\tau=2$, $S=0.2$, $A_1=0$, $A_2=22.6\%$, $M=4.5\%$, 在这种情况下, 可使甲醇生成速率比相应稳态时提高 5% , 产物甲醇中水含量则可比相应稳态时降低约 40% 。

非稳态周期操作不仅在研究工作中可提供有价值的信息, 而且也有实际应用价值。在工业上不用增添更多的设备, 只是配置两种不同的原料气体(含 CO_2 和不含 CO_2) 和一个切换装置, 便可带来较好的经济效益。

四、非稳态法研究预吸附 H_2 、 CO 、 CO_2 的动力学

在以往的工作中, 作者曾用原位红外光谱研究了 H_2 、 CO 、 CO_2 在甲醇催化剂上的吸附态^[32]。也曾用非稳态方法研究过甲醇反应的机理^[33]。众所周知, 通过稳态的化学反应了解其机理及控制步骤(尤其是速控步)是困难的。非稳态动力学方法是一种新颖的、有效的方法。以下将用此法在预吸附各种气体情况下, 探讨甲醇合成的动力学及机理。

自反应气体脉冲进入反应器后, 产物的应答会出现滞后, 这段过程表明了反应物进入反应器、催化剂表面吸附、产生中间物直至形成产物的时间, 这段过程的长短可以定性地反映出由反应物生成产物的快慢, 它隐含了整个反应速控步的信息。

1. 催化剂表面预吸附 H_2

经还原的催化剂切换进入 $50\%\text{H}_2+50\%\text{N}_2$, 使表面预吸附 H_2 。达到吸附平衡后, 用纯 N_2 吹扫至气相不含 H_2 , 再分别脉冲进合成气 $\text{H}_2:\text{CO}:(\text{CO}_2+\text{N}_2)=2:1:1$ 、 $\text{CO}_2\%=0$ 及 $\text{H}_2:\text{CO}:(\text{CO}_2+\text{N}_2)=2:1:1$ 、 $\text{CO}_2\%=4.8\%$, 图 9 及图 10 示出不同的应答结果。首先由

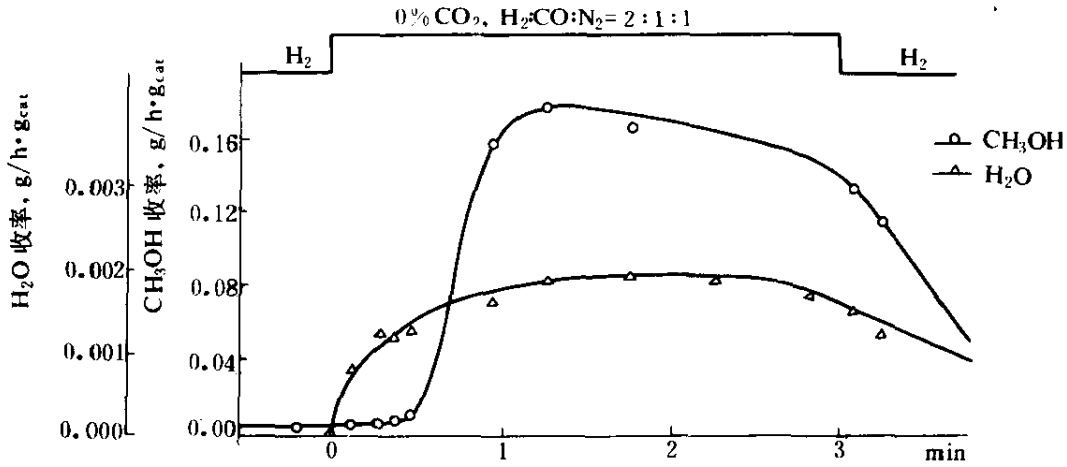


图9 预吸附 H₂ 时 CH₃OH 及 H₂O 的应答曲线

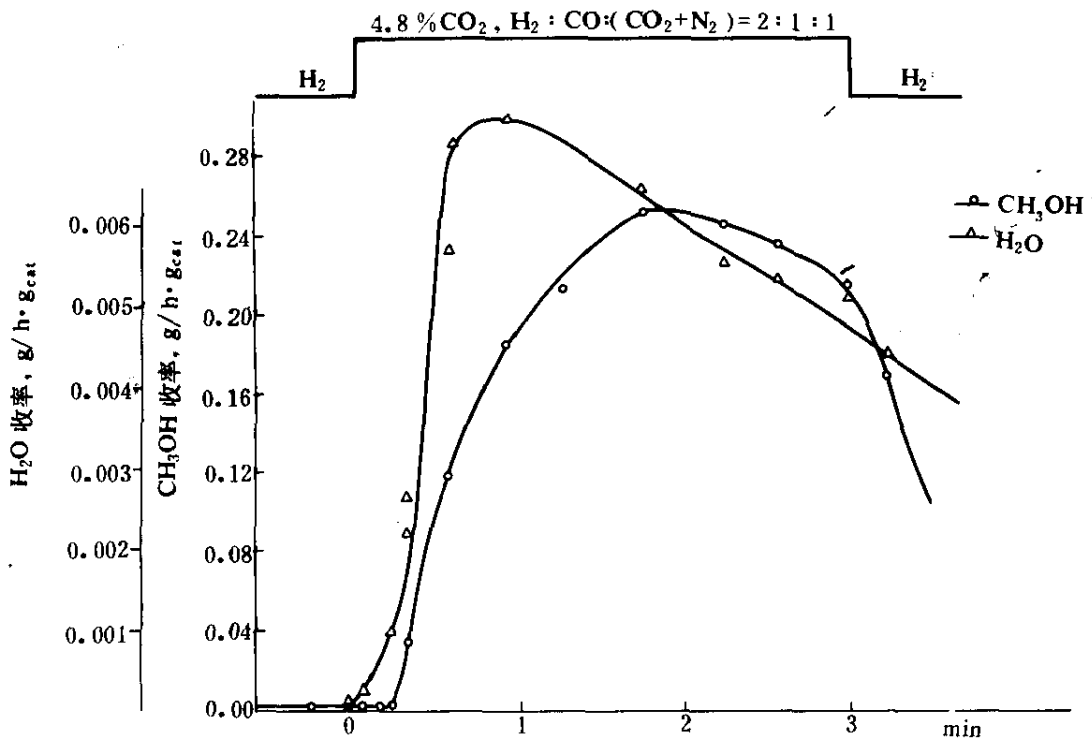


图10 预吸附 H₂ 时 CH₃OH 及 H₂O 的应答曲线

图9可看出,当合成气中没有CO₂时,水的应答很快,合成气脉冲进入反应器后,立即就有H₂O的应答。甲醇的应答比水要慢,一旦当有

甲醇生成后，其生成速率很快便超过水的生成速率，以致形成以甲醇为主的反应体系。而当合成气中含有 CO_2 时，应答结果与图 9 类似，水的应答时间两者相同，甲醇的应答较前者稍快，甲醇和水的产率均较前者高。

2. 催化剂表面预吸附 N_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 情况的比较

预吸附 N_2 、 CO 、 CO_2 的非稳态操作手续，与预吸附 H_2 时相同，应答曲线与之相近。将四种预吸附后 H_2O 及 CH_3OH 应答情况列于表 6。由该表提供的信息可作如下的分析。

表 6 预吸附 N_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 的应答结果

预吸附气体	$\text{H}_2 : \text{CO} : (\text{CO}_2 + \text{N}_2) = 2 : 1 : 1, \text{CO}_2\% = 0$			
	H_2O 初始应答 时间, s	CH_3OH 初始应答 时间, s	H_2O 产率 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	CH_3OH 产率 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
N_2	35	60	0.0013	0.11
H_2	0	20	0.0019	0.18
CO	35	53	0.0014	0.10
CO_2	35	35	0.011	0.075
预吸附气体	$\text{H}_2 : \text{CO} : (\text{CO}_2 + \text{N}_2) = 2 : 1 : 1, \text{CO}_2\% = 4.8$			
	H_2O 初始应答 时间, s	CH_3OH 初始应 答时间, s	H_2O 产率 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	CH_3OH 产率 $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
N_2	35	52	0.0061	0.24
H_2	0	12	0.0071	0.25
CO	35	50	0.0043	0.25
CO_2	35	35	0.0135	0.135

(1) 在预吸附 N_2 、 CO 、 CO_2 的情况下，不管脉冲气中是否会有 CO_2 ， H_2O 的初始应答时间都是 35 秒。只有预吸附 H_2 时， H_2O 的初始应答时间最快，几乎等于零。在预吸附 H_2 的情况下能立即生成水，这表明催化剂表面存在含氧物种。催化剂在 5% H_2 (+ N_2) 的还原条件下，体相和表面还存在晶格氧，当预吸附 H_2 后，晶格氧能立即与吸附 H_2 生

成水。在 CH_3OH 的应答之前，由于受晶格氧的限制，水的生成量不多，但反应速度是较快的。

(2) CH_3OH 的初始应答时间变化较大。有 H_2 预吸附时，应答时间最快。但无论在那种情况下它的应答时间都比 H_2O 要慢。由预吸附 CO 和预吸附 H_2 比较，在表面反应时，两者的吸附都是必不可少的，当预吸附 CO 后， CH_3OH 的应答最慢，说明 H_2 与 CO 的吸附是有竞争的，且 H_2 的吸附比 CO 要弱，此时没有足够浓度的吸附离解的氢与之反应，只有在合成气脉冲进入后， H_2 的吸附量逐渐增加到一定数时，才有可能与 CO 反应生成 CH_3OH 。预吸附 H_2 时就不一样了，事先在表面有了足够量的吸附氢，一旦合成气脉冲进入反应器中，只要有了 CO 的吸附，便立即有 CH_3OH 生成。且当脉冲原料气中含有 CO_2 时， CH_3OH 的应答可达到实验条件下最快的数值 (12s)。这就进一步证明了原料气中含有适量 CO_2 时对合成甲醇的促进作用。当预吸附 CO_2 时， CH_3OH 的应答比预吸附 H_2 时慢，由于 CO_2 的强吸附，覆盖了全部表面，当脉冲进入合成气后， CO 和 H_2 顶替掉一部分 CO_2 的吸附时，才开始有 CH_3OH 生成。由于 CO_2 的吸附，使得表面产生了羟基， CO 与羟基在表面直接反应生成甲醇，所以当 CO_2 预吸附时，甲醇的应答时间仅次于预吸附 H_2 时的情况。

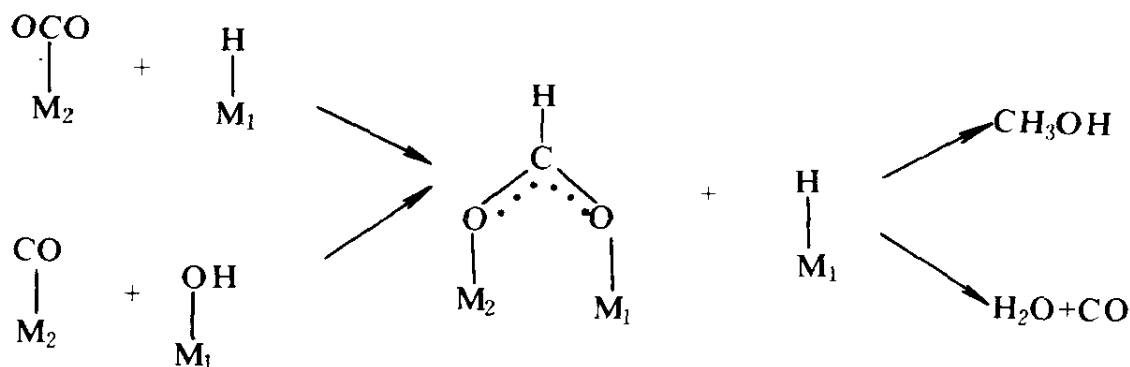
(3) 预吸附 CO_2 时，甲醇和水的应答时间都是 35s。

(4) 脉冲气中含有 4.8% CO_2 时，在预吸附 N_2 、 CO 、 H_2 的情况下， CH_3OH 的产率相同，比合成气中不含 CO_2 时要高出 1 倍多。在预吸附 CO_2 时， H_2O 的产率最高， CH_3OH 产率最低。

由以上事实可知， H_2 的解离吸附对 H_2O 及甲醇的生成都是至关重要的，在甲醇合成中起着速度控制的作用。它的预吸附能加速甲醇合成反应。合成气中含有少量的 CO_2 能使甲醇产率大幅度提高，进一步证明了 CO_2 的加入对合成甲醇的促进作用。

五、水汽变换反应与合成甲醇反应之间的关系

由合成甲醇反应机理已知，在有 CO_2 存在时，合成甲醇的中间物是表面甲酸盐，它由表面羟基与吸附的 CO 反应形成。另外， CO_2 与表面离解氢也可生成表面甲酸盐：



亦即水汽变换的中间物也是表面甲酸盐，有人认为这两种反应具有同一中间物种^[34]。但根据 CO_2 强制周期操作的结果表明，它们似乎没有同一的活性中心。由非稳态预吸附研究也表明（表 6）， H_2O 的应答时间为 35s， CH_3OH 的应答时间为 52s，表明由表面甲酸盐生成 H_2O 的过程比由甲酸盐生成 CH_3OH 的过程快，而当体相中充满合成气时，甲醇的生成速度比 H_2O 要快得多，亦即由表面甲酸盐生成 CH_3OH 的速度比生成 H_2O 的速度快，因而出现了矛盾。从表 6 中还可看出，当预吸附 CO_2 后， CH_3OH 与 H_2O 的应答时间基本相同，均为 35s，表明由表面甲酸盐生成 CH_3OH 和 H_2O 的速度基本相同，与前述甲酸盐生成 CH_3OH 的速度比生成 H_2O 的速度慢的结论也是矛盾的。由以上实验结果可推测，两反应的中间物甲酸盐可能不为同一类物种。

下面的实验可进一步证明所提出的观点。即在有 5% CO_2 ，50% H_2 ，25% CO ，20% N_2 (A_1) 吹扫的情况下脉冲进 5% CO_2 ，50% H_2 ，45% N_2 (A_2)， CH_3OH 及 H_2O 的应答如图 11。当实验在 A_2 阶段， H_2O 的生成速率立即上升，而 CH_3OH 的生成速率立即下降。如果它们有共同的中间体， H_2O 的反应速度加快时，说明表面甲酸盐浓度在提高，生成 CH_3OH 的反应是平行的，其反应速度也应提高，而不是下降。当气氛切换为 A_1 后，水的生成速率很快下降，甲醇生成速率则迅速增加，经过最高值后慢慢回复到稳态， H_2O 的生成速率在经历下降后也趋向稳态数值。综上述实验结果，本文认为甲醇合成与水汽变换在 Cu 系催化剂上不存在共同的中间体。在该体系中有不同的活性中心，甲醇合成及水汽变换反应的中间物可能是吸附于不同活性中心上的表面甲酸盐。甲醇

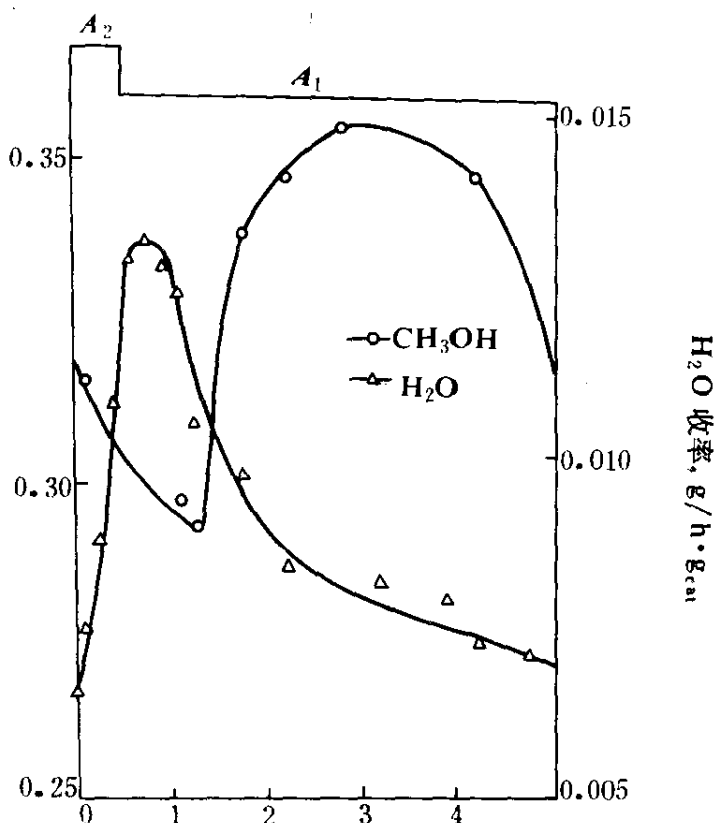


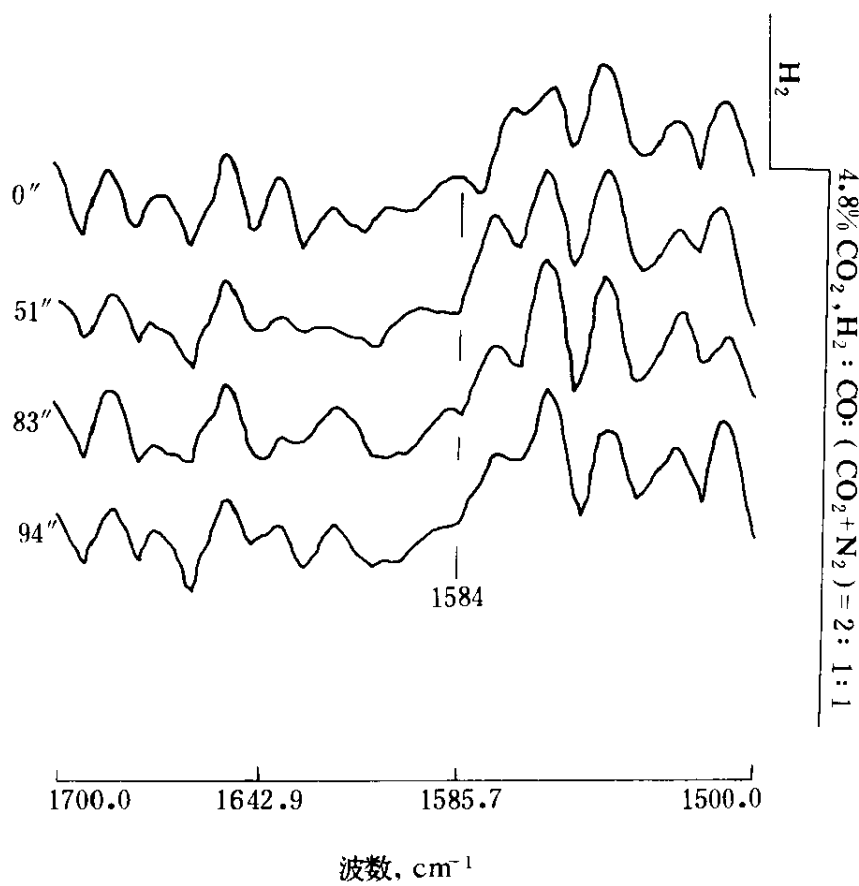
图 11 CH₃OH、H₂O 应答曲线

$$\tau = 5 \text{ min}, S = 0.1$$

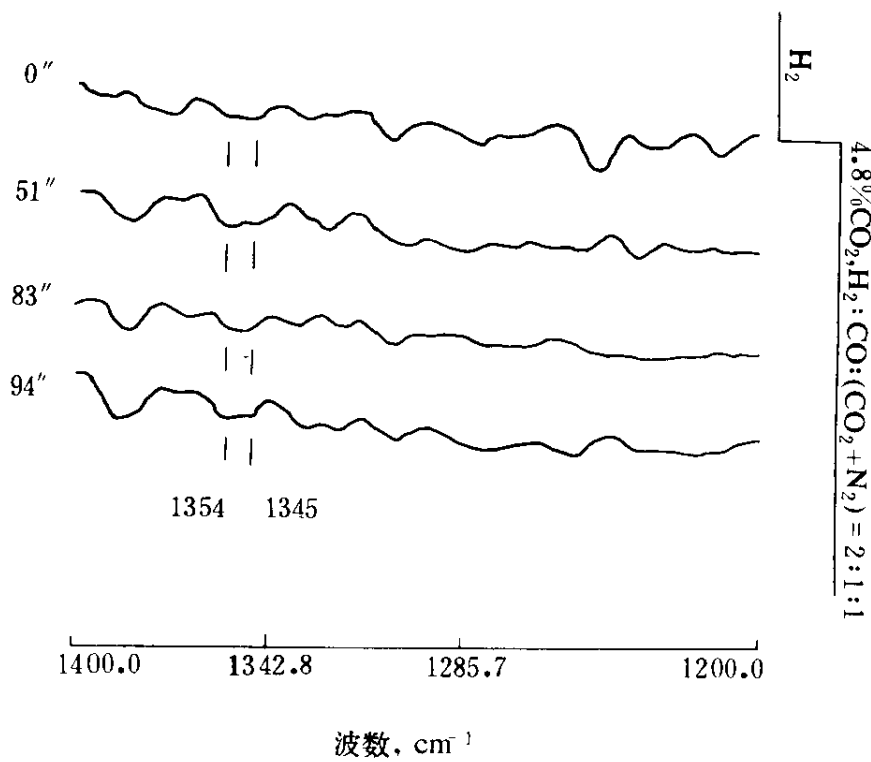
$$A_1 = 5\% \text{CO}_2, 50\% \text{H}_2, 25\% \text{CO}, 20\% \text{N}_2$$

$$A_2 = 5\% \text{CO}_2, 50\% \text{H}_2, 45\% \text{N}_2$$

合成反应的中间体可能吸附在与铜有关的活性中心上，记为 M_1 ，而水汽变换反应的中间体可能吸附在与 ZnO 及氧缺位有关的活性中心上，记为 M_2 。由脉冲原位红外观察到了 1584cm^{-1} 、 1345cm^{-1} 及 1354cm^{-1} 表面甲酸盐的吸收峰。A. Kiennemann 等人^[35]的工作也证实，在 ZnO 上观察到了表面甲酸盐 (1580cm^{-1} , 1340cm^{-1})，在还原的铜上观察到了另一种甲酸盐 (1352cm^{-1})。Cu 上的甲酸盐之所以在 $1600\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 之间没有出现 O—C—O 反对称振动吸收峰，他们认为根据金属表面选择规则 (metal surface selection rule)，此种振动方式在 Cu 表面为红外非性活。图 12 为原位红外谱图。其机理方面的详细讨论在前面第 5 章中已进行。不在此赘述。



(a)



(b)

图 12 预吸附 H_2 , 脉冲含 CO_2 合成气的红外谱图

(二) Cu—Zn(CO)系催化剂上低碳混合醇的合成

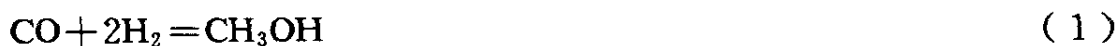
在世界能源结构中，煤炭所占比例远高于石油，未来能源“以煤代油”是大势所趋。由合成气直接合成低碳混合醇是C₁化学重要的研究课题之一，近年来始终是国内外十分活跃的研究领域。

由合成气直接合成低碳醇^[36~39]始于1920年。Natter和Xu等分别对50年代中期及80年代中期以前的实验研究结果进行了全面的综述。人们对合成低碳混合醇的兴趣主要起因于70年代以来的两次石油危机以及世界各国对环保的要求。目前，德国、美国、加拿大、意大利和中国都已开始使用甲醇或乙醇代用燃料，同时多添加低碳混合醇或甲基叔丁基醚做为助溶剂与汽油一起掺烧。从技术经济综合考虑，由煤或天然气出发，生产含甲醇的低碳混合醇作为燃料与助溶剂是合理的，有着较好的化工应用前景。

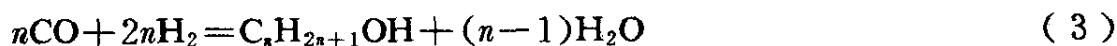
国外合成低碳混合醇的技术路线主要有四条：意大利Snam与丹麦Topsøe公司开发的MAS工艺；法国石油研究所与日本进行中试研究的IFP工艺；美国道化学公司和联碳公司合作开发的Sygmol工艺以及德国Lurgi公司开发的Octamix工艺。这四种工艺各具特点，其中Sygmol及IFP工艺的产物中C₂⁺醇含量较高；Octamix工艺采用低压法铜系催化剂，产物时空产率高、水含量低，其产物结构可望进一步得到改善。我国对这四种催化体系及其工艺，都在进行研究开发。

一、反应热力学^[36,37,40]

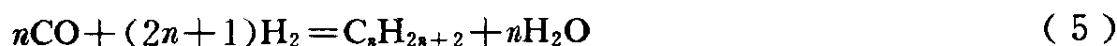
由合成气合成低碳混合醇所涉及的反应颇为复杂，主要包括F-T合成反应，甲醇合成反应，低碳醇合成反应，水煤气变换反应：



$$\Delta G^0 = -27.288 + 0.05838T \quad (2)$$



$$\Delta G^0 = -38.386n + 11.098 + (5.982n - 0.144) \times 10^{-2}T \quad (4)$$



$$\Delta G^0 = -38.386n + 35.158 + (5.982n - 0.114) \times 10^{-2}T \quad (6)$$



$$\Delta G^0 = -38.386n + 17.645 + (5.982n - 3.434) \times 10^{-2}T \quad (8)$$

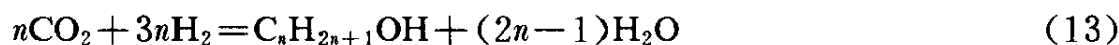


$$\Delta G^0 = -8.514 + 0.77 \times 10^{-2}T \quad (10)$$

以及相应的 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反应:



$$\Delta G^0 = -18.774 + 5.067 \times 10^{-2}T \quad (12)$$



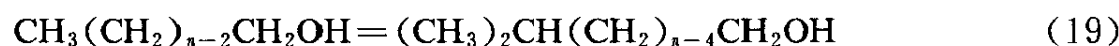
$$\Delta G^0 = -29.872n + 11.098 + (5.211n - 0.144) \times 10^{-2}T \quad (14)$$



$$\Delta G^0 = -29.872n + 35.158 + (5.211n - 0.114) \times 10^{-2}T \quad (16)$$



$$\Delta G^0 = -29.872 + 17.645 + (5.211n - 3.434) \times 10^{-2}T \quad (18)$$



$$\Delta G^0 = -1.355 + 0.258 \times 10^{-2}T \quad (20)$$

据有关分析计算可知: ①对于 $\text{CO} + \text{H}_2$ 或 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 反应, n 值相同的三种产物在热力学上有利的程度为 $\text{C}_n\text{H}_{2n} > \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} > \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; ②烃类、醇类生成反应的 ΔG^0 值随反应温度升高而增加; ③在给定温度下, 低碳醇的稳定性随其含碳原子数增加而提高; ④从热力学考虑, 反应物取 $\text{CO} + \text{H}_2$ 比取 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 更为有利。

上述反应进行的方向、程度及其产物组成决定于催化体系及相应反应条件。水煤气变换反应是甲醇、低碳混合醇及烃类合成反应的副反应。在通常合成醇的反应条件下, 水煤气变换反应在热力学上相当有利, 而在低碳混合醇(及烃类)合成过程中, 总有水生成。醇类合成催化剂往往都有良好的 CO 变换功能, 因此, 通过水煤气变换反应而改变反应物的组成总是不可避免的。

二、催化剂

1. 典型催化剂及工艺

(1) 催化剂分类^[38,41~45] $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成反应主要有三条技术路线, 即烃类合成、醇类合成和羰基合成。目前, 由合成气直接合成低碳混合醇的典型催化剂伴随其工艺技术路线的开发亦有四类: MAS 工艺采

用 Zn-Cr 催化剂, 已有小型示范厂; IFP 工艺采用 Cu-Co 催化剂, 已进行中试研究; Sygmol 工艺采用 MoS_2 系催化剂, 已完成 1t/d 反应器实验; Octamix 工艺采用改性合成甲醇 Cu-Zn 催化剂, 已进行单管放大实验。

国内对上述四种催化体系也都进行了开发研究。山西煤化所开发的 Zn-Cr 催化剂 1988 年通过工业侧线模试鉴定, Cu-Co 催化剂也通过 1000h 工业侧流模试鉴定; 清华大学、南化公司等对类似于 Octamix 工艺的改性 Cu-Zn 系催化剂进行了开发研制, 清华大学研制出改性 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂^[46]; 南化公司进行了 700h 模试考察; 北京大学厦门大学等开展了 Sygmol 工艺 Mo 系催化剂的研制^[47]。

(2) 产物结构^{[39][48]} 表 7 列出了四种工艺的产物组成。由表 7 可见, DOW 工艺产物结构最好, 具有较好的化工应用前景, IFP 和 Snam 工艺的产物结构也较好; 而从产物时空产率和粗醇中水含量看, Lurgi 和 DOW 工艺都较为先进。对醇分布数据进一步分析表明, IFP 与 DOW 工艺产物醇分布服从 Schulz-Flory 分布规则, 而 Snam 与 Lurgi 工艺产物醇分布不服从此规则, 在相应的反应条件下, C_4 醇含量明显增高。

2. 主催化剂组分的影响与作用

合成低碳混合醇催化剂是一个多组分的非均相催化剂体系。上述各类催化剂都是由主催化剂组分(如改性 Cu-Zn 系催化剂中的 Cu、Zn; Cu-Co 催化剂中的 Cu、Co; Mo 系催化剂中的 Mo; Zn-Cr 催化剂中的 Zn、Cr 等)、载体(一般为催化剂中的第二、三或四组分, 如 Cu-Zn-Al 催化剂中 Al 的化合物等)和添加剂或助剂(如稀土或碱金属添加剂等)组成。主催化剂组分(或元素)以其特有的化学性质(或电子性质)对催化反应过程的活性和选择性有决定性的作用。作为合成低碳混合醇反应主催化剂的不同过渡金属元素 Co、Mo、Cu、Zn 等分别处于周期表的不同位置。不同过渡元素对于 CO 化学吸附的性能不同, 如表 8 所示^[49]。室温下分界线左方金属上 CO 为解离化学吸附, 右方金属上 CO 为非解离化学吸附; 在合成醇反应温度(约 200~300℃)下, 此分界线右移。由此可以看到, 不同金属对 CO 的吸附性能不同, 且与温度有

表7 合成低碳混合醇四种工艺的产物组成

项 目	工 艺		MAS		IFP		Sygmol		Octamix	
	催化剂		Zn-Cr-K		Cu-Co-M-K		MoS ₂ -M-K		Cu-Zn-M-K	
研究单位	意大利 Snam	山西 煤化所	法国 IFP	山西 煤化所	美国 Dow	北京大学 物化所	德国 Lurgi	清华大学		
空速, h ⁻¹	3000~15000	4000	4000	4500	5000~7000	5000	2000~4000	3000~5000		
温度, °C	350~420	400	290	290	290~310	240~350	270~300	290~310		
压力, MPa	12~16	14	6	8	10	6.2	7~10	5		
H ₂ /CO(mol)	0.5~3	2.3	2~2.5	2.6	1.1~1.2	1.4~2.0	1~1.2	1~1.3		
甲醇	70	75	41	49.4	40	38	59.7			
乙醇	2		30	33.3	37	41	7.4			
丙醇	3		9	10.8	14	12	3.7			
丁醇	13	异丁醇 12~15	6	4.1	5	4	8.2			
C ₅ 醇	10		8	1.6	2	3.5	10.4			
C ₂ 醇/总醇, %	22~30		30~60		30~70		30~50	15~27		
粗醇含水, W%	20		5~35		0.4		0.3	0.4~2.0		
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		

表 8 CO 在过渡金属上的化学吸附

VI	VI	VII			I B
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

← 室温
← 合成反应温度

关。CO 被吸附活化的程度对催化反应中初始物的形成及中间物的衍变可能有至关重要的作用，因而影响了催化反应的方向与速度。上述四种类型工艺，由于采用了不同的主催化剂，并因其在化学性质上的差别而得到不同结构的产物组成。改性 Cu-Zn 或 Zn-Cr 系催化剂，因对 CO 的非解离活化吸附，增链作用弱，因而 C_2^+ 醇含量偏低；而 Cu-Co 或 Mo 系催化剂，则因其对 CO 较强的解离活化吸附作用，增链作用较强， C_2^+ 醇含量高。

3. 载体、添加剂的影响与作用

在研制改性 Cu-Zn-Al 系催化剂合成低碳混合醇的实验中，发现作为第三组分的载体元素 Al，可改变催化剂的催化性能。实验表明，Mn、Ti、Th、Mg、Ca 等元素均可以作为第三（或第四）调变组分代替 Al，其存在有提高生成 C_2^+ 醇的功能^[46,48]。

改性 Cu-Zn 系催化剂中添加适量稀土元素 (La 或 Ce) 及碱金属，可明显提高催化活性、生成 C_2^+ 醇的选择性以及催化剂的稳定性。Cu-Zn 催化剂中添加不同种类的碱金属 (Na、K、Rb、Cs)，对合成低碳混合醇催化反应的活性及选择性影响有所不同^[50]。碱金属 K (以 K_2CO_3 形式加入) 不同加入量对 Cu-Zn 系催化剂性能的影响做过较详细研究^[51]。其结果如表 9 所示。实验表明，加入 K_2CO_3 ，明显影响催化剂的活性与选择性。 K_2CO_3 含量在 1% 左右时，其催化活性最高， C_2^+ 醇含量也达最高值。因此，适当碱金属的适量加入可提高总醇的时空产率和 C_2^+ 醇的含量。

表 9 K_2CO_3 添加量对 $CO+H_2$ 反应中总醇产率及总碳数转化率的影响

K_2CO_3 量 %	0	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	5.0
总醇产率 g/(g·h)	0.17	0.22	0.29	0.30	0.24	0.2	0.10
总碳数转化率 %	15.5	18.0	22.0	23.0	20.0	18.0	10

反应条件: $T=290^\circ C$, $p=5.0MPa$, $SV=3000h^{-1}$, $V_{H_2}/V_{CO}=0.9$ 。

适量碱金属 K 的加入, 同样可提高 Cu-Co 及 Zn-Cr 催化剂生成醇的选择性, 利于 C_2^+ 醇的生成。

XPS 表征, “原位”透射、发射红外及“原位”激光拉曼技术对加温加压条件下 CO 在不同催化剂上吸附态、中间物生成及其衍变的检测表明, 含有上述调变组分代替 Al 的催化剂, 其催化活性组分 $Cu_{2p3/2}$ 的电子结合能下降近 $1eV$; Cu/ZnO/ Al_2O_3 催化剂中添加 K_2CO_3 , 其催化活性组分 Cu 的 $2p$ 、 $3s$ 、 $3d$ 能级的电子结合能下降近 $0.8eV$ 。实验也表明, 含有调变组分及添加剂的催化剂上, CO 吸附态的红外特征峰红移。催化活性组分 Cu 结合能的低向化学位移, 表明 Cu 的给电子能力有所增加; CO 红外特征峰的红移, 表明 CO 反馈电子增加, 这与前者结果一致。总之, 调变元素或添加剂的存在, 改变了 Cu-Zn 催化体系中活性组分 Cu 的化学性质。也就是说, 它们共同改善了协同催化作用, 形成了更有效的催化活性中心, 使催化活性组分 Cu 具有了相当于在更高反应温度下所起到的活化作用。

添加剂加入量同时影响催化剂的物理性质, 因此添加剂的量必须适当。国内外不少学者的研究指出了加入碱金属对催化剂性能^[52~55]、催化剂结构^[56]及形成催化活性中心的作用^[57]。

4. 催化剂制备方法、工艺的影响

当催化剂组分及其配方确定之后, 催化剂制备方法及条件对催化剂活性结构及其性能有至关重要的影响。

王峰云等^[40]对用 Raney、SMAD (溶剂化金属原子分散技术)、共

沉淀及浸渍方法制备的 Cu-Co 催化剂进行了多种物理表征 (XRD、XPS、TEM 及 TMA) 和吸附研究 (H_2 TPD、CO TPD、CO/ H_2 TPSR 及吸附态 CO 的 IRS), 并在 290°C 、6MPa 及 $H_2/\text{CO}=2$ 的反应条件下考察了催化剂的反应性能。XRD 表征表明, Raney Cu-Co 催化剂由两种 Cu-Co 固溶体构成: 一种富 Cu, 另一种富 Co。该 Cu-Co 固溶体是在碱抽提过程中生成的。XPS 分析表明, Raney Cu-Co 催化剂表面除 Cu^0 、 Co^0 外, 还有一些 Cu^{+1} 、 Co^{+2} , 还原后 Cu^{+1} 消失。而 SMAD 催化剂的 XRD、TEM、TMA 表征表明, Cu 与 Co 未形成合金, 各自以自由态存在, Co 晶粒很小 ($\leq 3\text{nm}$), 而 Cu 晶粒较大 ($7.4\sim 24.7\text{nm}$), 且因制备条件不同而异, 表面 Cu 富集不明显。XPS 结果表明, SMAD Cu-Co 催化剂上, Cu、Co 主要以 0 价态存在, Cu^{+1} 、 Co^{+2} 较少。常规催化剂 (浸渍和共沉淀) 的氧化态中, 均有显著量的尖晶石结构存在, 还原后, 表面以金属 Cu 和 CoO 为主, 金属 Co 很少, 有少量 Cu-Co 合金生成^[58]。

动力学考察结果表明, Raney Cu-Co 催化剂上 $\text{CO}+\text{H}_2$ 反应主要生成 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直链正构醇及 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 直链烃, 烃和醇产品均服从 Schulz-Flory 分布规则。Cu/Co=0.8 时活性出现极大值, 稳定醇产率远高于常规催化剂, 达 $0.57\text{g/g}\cdot\text{h}$ 。SMAD 催化剂的性能与 Raney 催化剂类同, 但因 Cu 颗粒覆盖部分 Co 颗粒, SMAD Cu-Co 催化剂的活性和醇选择性, 均低于 SMAD Co 催化剂, Co 催化剂的时空产率高达 $0.43\text{g/g}\cdot\text{h}$ 。

不同制备方法和工艺, 使催化剂具有不同的活性结构和协同催化功能, 因而对其催化性能颇有影响。开发、应用新的催化剂制备方法和工艺于现有的催化剂体系的制备, 有的放矢的改善催化剂的催化功能 (如提高 C_2^+ 醇含量, 改善催化剂的稳定性, 提高醇的选择性或产率) 必将有助于催化剂的改进与创新。

三、反应条件影响及典型工艺条件

不同催化剂与不同的工艺条件组合成不同的工艺路线。不同工艺路线所得产物组成也不相同。对于一定催化剂作用下的催化反应, 其催化性能与反应条件密切相关。了解反应条件对催化剂性能的影响, 掌

握总醇时空产率，产物组成及总醇选择性与反应条件的关系及其影响的程度与规律，对主动控制生产，选择适宜的工艺条件，以便更好地得到目的产物具有重大实际意义。

1. 反应温度的影响

图 13 示出 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂上 CO+H₂ 合成低碳混合醇反应温度对总醇时空产率的影响。

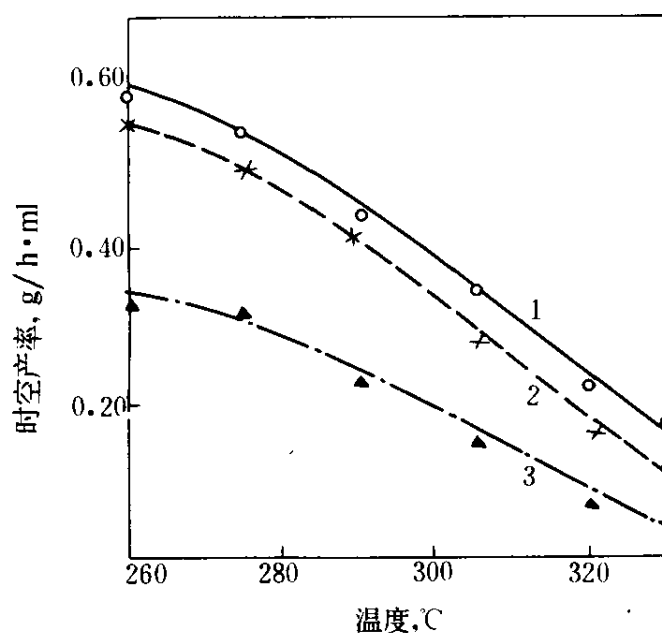


图 13 反应温度对总醇时空产率的影响

SV=5000h⁻¹; 1—5.5MPa; 2—4.5MPa; 3—3.5MPa

结果表明，总醇时空产率（260~320℃范围内）随温度升高而减少。另有实验证明，乙醇、正丙醇、异丁醇的时空产率及其在总醇中的含量随温度升高而增加，各醇在不同反应温度下分别出现最大值，该最大值与醇的碳数有关，碳数少相应温度低；碳数多相应温度高^[46]。从热力学上分析，醇的碳数越高越稳定；但受动力学因素控制，适当提高反应温度，可加快反应进行，利于 C₂⁺ 醇生成。Cu-Co 催化剂上由合成气合成低碳混合醇适宜的反应温度范围是 270~290℃。

2. 反应压力的影响

由合成气合成低碳混合醇是体积收缩反应，提高反应压力，利于反应正向进行。在 Cu/ZnO/MgO (K)，Zn-Cr 及 Cu-Co 催化剂上由合成气合成低碳混合醇，提高反应压力可增加醇的时空产率，并利于 C₂ 醇的生成^[46,59]。

3. 空速的影响

在一定反应压力和温度条件下，空速显著影响各种醇的时空产率，空速增大，醇的时空产率随之增加；但空速直接影响反应物在催化剂床层上的停留时间，空速加大，停留时间减少，因而不利于 C₂ 醇的生成。

4. 原料气组成的影响

在一定反应条件下，于 Cu-Zn、Zn-Cr、Cu-Co 系催化剂上合成低碳混合醇，原料气中 H₂/CO 比对产物组成及时空产率都有影响^[50,59]。H₂/CO 比提高，甲醇含量有所增加，而异丁醇含量有所下降。产物中 C₂ 醇含量随 H₂/CO 比下降而增加。

CO₂ 含量对总醇时空产率及产物组成影响显著，适量 CO₂ 的存在可提高总醇时空产率及 C₂ 醇的含量，过量 CO₂ 则适得其反。强制性 CO₂ 浓度周期操作可明显影响 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂上合成低碳醇反应的产物分布^[60]，其作用实质是，周期性地加入 CO₂ 可维持催化剂表面具有一定浓度的羟基，但并不占据过多的活性中心，通过生成表面羧酸盐途径合成低碳混合醇。CO₂ 浓度为 1~1.5% 时，对 C₂ 醇的生成最为有利。

不同催化剂由其特有的化学、物理性质所决定，需要合适的反应条件相匹配。由此，促进所期望的反应，从而得到高选择性的目的产物。上述四种典型工艺的工艺条件和开发现状如表 10 所示。

四、合成低碳混合醇催化反应

1. 催化剂的活性结构

多相催化剂是极其复杂的不均一材料，事实证明，只有在催化剂表面的某些微环境（活性位）上，才对化学反应起催化作用。关于 Cu-Co 催化剂的活性结构，将在本书第 11 篇中详加论述。本文仅对 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂的活性结构进行讨论。

表 10 四种工艺的主要工艺条件

项 目	Snam	IFP	Dow	Lurgi
反应压力, MPa	12~16	6~10	10	7
反应温度, °C	350~420	260~320	低于 300	270
H ₂ /CO, 摩尔比	约 2	2~2.5	1~2	1
空速, h ⁻¹	8000 ^①	3000~6000		
CO 转化率, %		12~18	可达 50	
时空产率, h ⁻¹	0.25~0.3ml/ml _{cat}	0.12g/g _{cat}		
CO 的成醇选择性, % (不计 CO ₂ 的)	约 90 ^①	70~75	85	
C ₂ ~C ₈ 醇在总醇中含量, %	22~30	30~50	30~70	约 23
催化剂考察时间, h	6000		6550~6600 ^②	
装置规模	15kt/y	中试 ^②	中试, lt/d	单管
允许原料气含硫量, ppm			10~20	小于 0.1

① 小试数据。

② 现与日本合作进行中试, 情况未见报道。

③ 由 9 个月换算结果。

“原位”测试方法检测催化剂活性组分的价态^[57,61,62], 在一定程度上反映了真实条件下表面物与活性中心的作用。为研究 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂的活性结构, 用该催化剂上 H₂ TPD、CO TPD 判断了吸附态类型, 同时用“原位”发射红外光谱对该催化剂的还原及 CO+H₂ 反应过程进行了动态检测, 由此获得表面中间物变化 (1000~3000cm⁻¹) 及催化剂活性组分在还原过程中价态变化的信息 (400~700cm⁻¹), 从而可揭示表面中间物与催化剂活性中心的作用本质^[63]。

TPD 实验在 1.0MPa 下进行吸附, 在常压下以 Ar 为载气进行脱附。实验表明, H₂ 在 200~350°C 有两个相近的脱附峰, 400~700°C 有一较宽的脱附峰, 这可能是 H₂ 在 ZnO 上的强吸附态。在 CO 脱附谱图

上, 300℃附近的 CO 脱附峰可能对应生成低碳醇的活化吸附态, 而 700℃附近的 CO 脱附峰对应于 CO 的强吸附态。实验证明了 ZnO 上的强吸附氢可以向 Cu 活性中心上迁移, 这种表面氢的迁移可能利于低碳混合醇的生成。

“原位”发射红外结果表明, 催化剂还原过程中 Cu^{+2} ($\sim 500\text{cm}^{-1}$) 逐渐减弱, 同时出现新的吸收峰 590cm^{-1} , 应归属 $\text{Cu}^{+1}\text{-O}$ 的振动吸收, 该峰逐渐长大, 达到最大值后开始降低, 最后维持一个较小的峰值, 说明 Cu^{+1} 继续被还原。据此认为, 催化剂还原过程经历了 $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的变化, “原位”X 射线衍射实验也已证实了还原过程中 Cu^0 的生成^[64]。

还原过程中出现的 730cm^{-1} 吸收峰, 应归属于 ZnO 的 Zn-O 振动吸收, 这可能是随着还原进行, Cu^0 大量出现, CuO 对 ZnO 的作用减弱, ZnO 的 730cm^{-1} 特征峰出现。这与“原位”激光拉曼实验结果相一致^[65]。

图 14 为 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂还原后的红外光谱图。图 14 表明, Cu^{+1} 峰旁出现两个新吸收峰 620cm^{-1} 与 648cm^{-1} , 其变化与 Cu^{+1} 有一定联系。这可能是在还原过程中, H_2 解离吸附在催化剂表面后, Cu 活性中心的特征吸收峰, 认为它们分别归属于 $\text{O-Cu}^{\delta-}\text{-H}$ 和 $\text{O-Cu}^{\delta+}\text{-H}$ 的金属—氧振动吸收峰。 $\text{Cu}^{\delta+}$ 与 $\text{Cu}^{\delta+}$ 被认为是催化剂的活性中心。据多次实验判断, 有理由认为 $\text{Cu}^{\delta+}$ (620cm^{-1}) 是经由 Cu^{+1} 变化而来; 而 $\text{Cu}^{\delta+}$ (648cm^{-1}) 是由 Cu^0 衍变而来。这与 TPD 实验得到的两种活性中心的概念相一致。由此可以认为, 在反应条件下, 反应分子与 Cu^0 或 Cu^{+1} 作用, 通过重构以及 Cu-Zn 的协同作用, 最终形成稳定的 $\text{Cu}^{\delta+}$ 和 $\text{Cu}^{\delta+}$ 形式的活性中心。

2. 合成低碳混合醇的反应机理

由合成气合成低碳混合醇, 不同催化体系具有不同的反应机理, 其产物组成也不相同。

(1) 改良 Fischer-Tropsch 催化反应体系 该类催化反应体系中, 低碳混合醇与烃类产物同时生成, 其产物组成均服从 Anderson-Schulz-Flory 分布。在 Cu-Co 系及 Rh-基催化剂上的反应机理如图 15 所

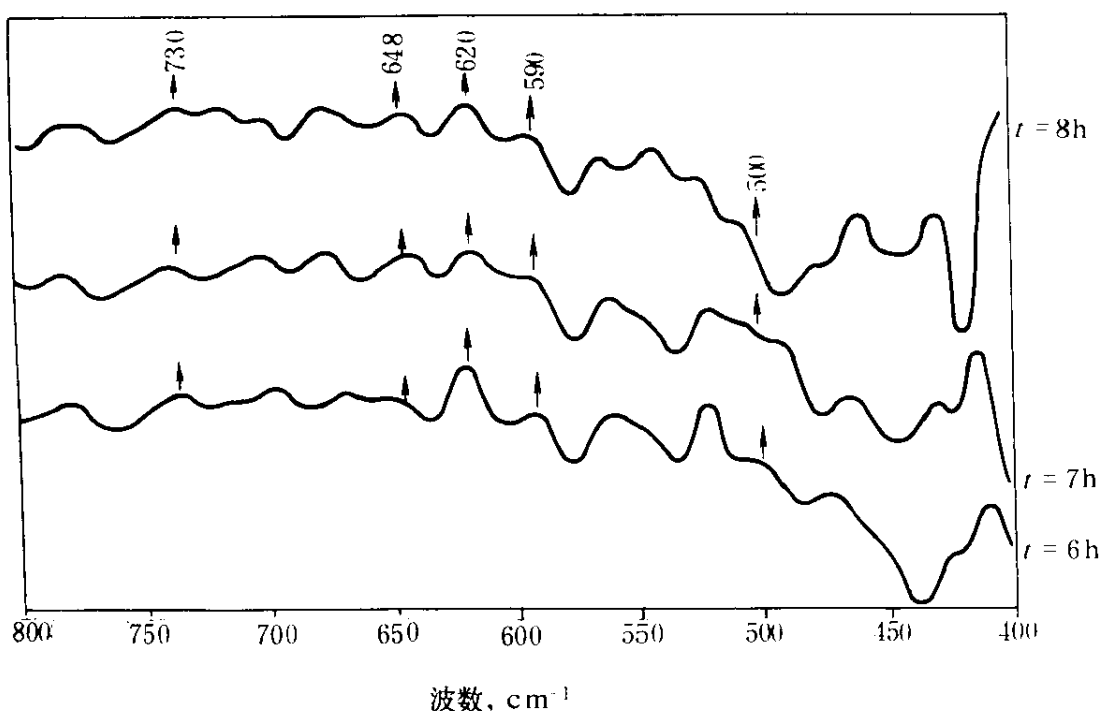
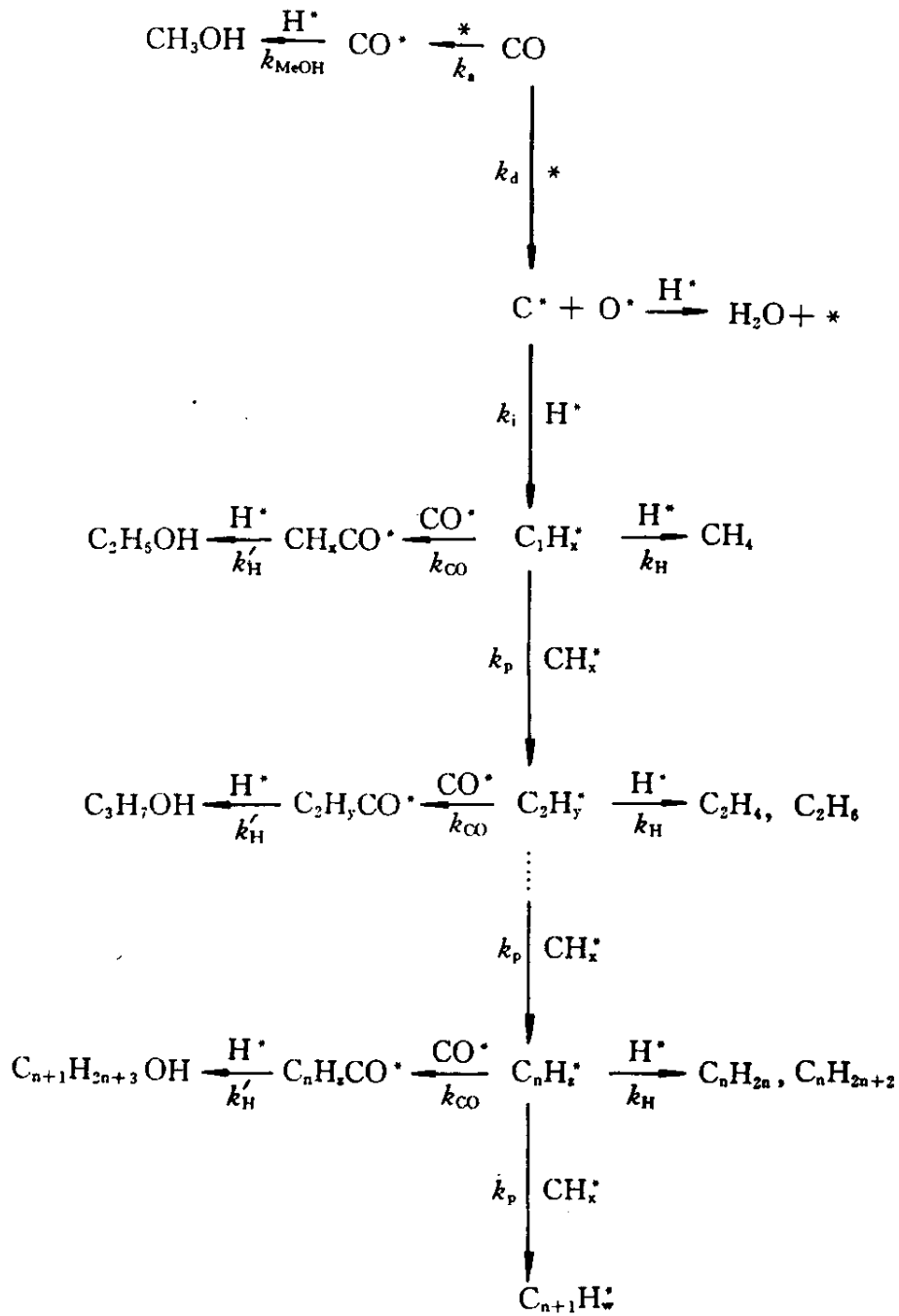


图 14 Cu/ZnO/MgO (K) 催化剂还原后的原位发射红外光谱

示^[54,66,67,68]。

该反应机理解释了烃类和低碳混合醇合成产物的碳链增长 n 率 α 值相近或相等^[40,68,69]。这表明产物生成可能来自相同的中间物。CO 插入不是链增长步骤，而是 C—C 链增长的终止。标记 CO 的实验研究^[66] 证明，低碳醇的 α -C 是来自 CO 插入。该反应机理认为，Co 是 CO 解离、C—C 链增长和加氢的催化活性中心；与 Co 距离极近的 Cu 上吸附的 CO，可以在表面上迁移，并插入金属-烷基之间，使链终止并进一步反应生成醇。王峰云等^[40] 证明，CO 插入中心不是 Cu，而是低配位的 Co。

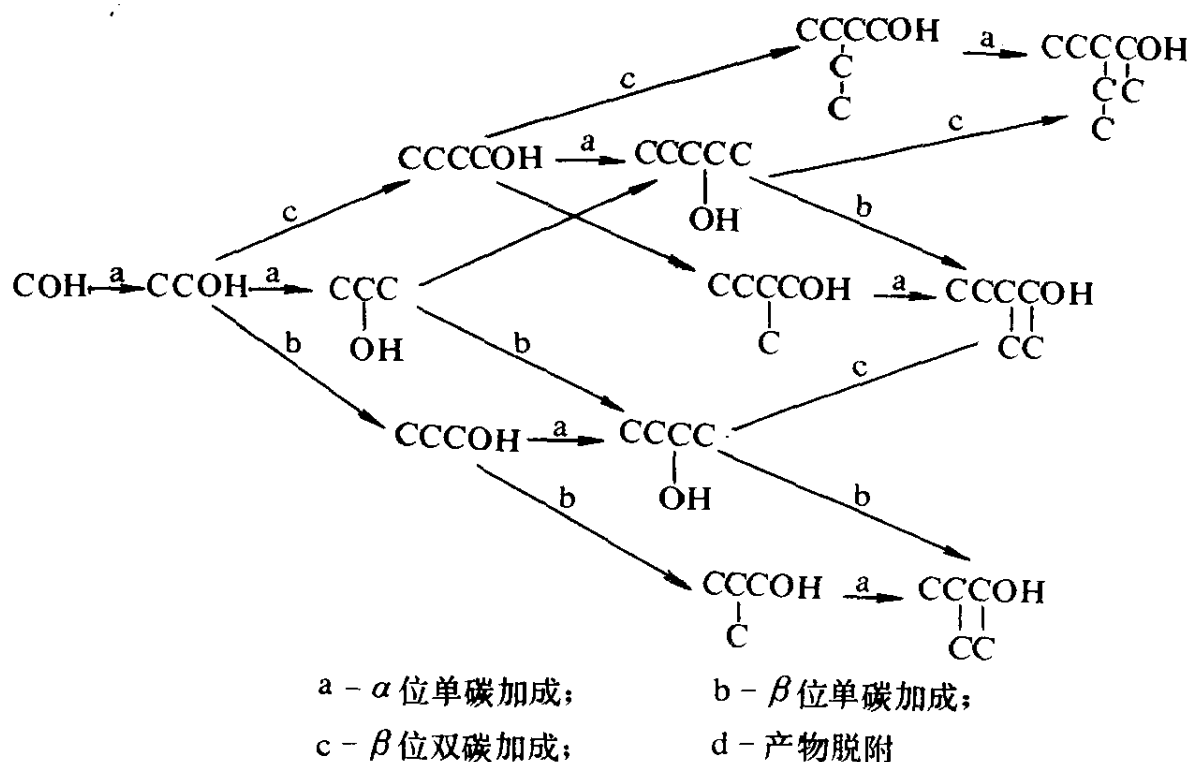
(2) 改性 Cu-Zn 系催化反应体系 改性 Cu-Zn 系催化反应产物组成不服从 Schulz-Flory 分布。对此 Graves 最早提出醇缩合机理^[70]，Anderson^[71] 修改了 Graves 的模型，认为低碳醇是由两个碳数较低的中间体通过单碳或双碳加成而来，加成反应发生在 α 、 β 位，而不发生在 $-\text{CH}$ 基团上；双碳加成不发生在 α -C 上，反应速率是一级的，速率



* 表面吸附位

图 15 由合成气合成低碳混合醇

常数与碳数无关，所有基元步骤是不可逆的。由此得出合成低碳醇反应机理为：



林维明^[72]等认为吸附物种的脱附系数与碳数有关,从而把 Anderson 的模型推广到乙基燃料醇反应体系。此外, Morgan^[73]等提出低级醛羟醛缩合并加氢,较好地解释了支链醇的生成; Vannice^[74]等提出“烯醇缩合”机理; Natter^[36]、Mazanec^[75,76]等提出 CO (或 C₁ 中间物) 插入表面烷氧基、表面酰基的机理。Mazanec 推测的机理,引用了一些红外光谱检测到的表面甲酰基和表面吸附 H^[77]。它能解释在改性 Cu/ZnO 系催化剂上合成低碳混合醇产物组成不服从 Schnlz-Flory 分布规则,该机理不仅提出了链增长过程及异构醇的生成,同时还指出低碳醇合成是多途径反应。Klier^[78]曾提出低碳醇生成是否要经过甲醇中间体? 低碳醇及烃类合成是否经同样中间体? Villa^[79]通过动力学实验对比,认为 C₂⁺醇和烃的合成需经同样中间体; Elliott^[80]用 Co 或 Rh 化合物使 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂合成甲醇活性中心中毒的方法,证明甲醇和 C₂⁺醇合成存在着必然联系,它们很可能经同样中间体在相同活性中心上生成;最近, Elliott^[81]用同位素示踪技术也证实二者确系经由相同 C₁ 中间物生成。应用“原位”透射红外—脉冲检测技术^[82],“原位”发射红外—脉冲技术^[83],进而用“原位”红外—化学捕获方法^[84]分别从不同角度检测表面反应初始物、中间物的动态变化,再经综合分析对比,这

对确认反应过程中各关键中间物并确切掌握其消长衍变规律，以揭示反应过程的本质都颇为有效。因而使合成低碳混合醇反应机理的研究更加深入一层。

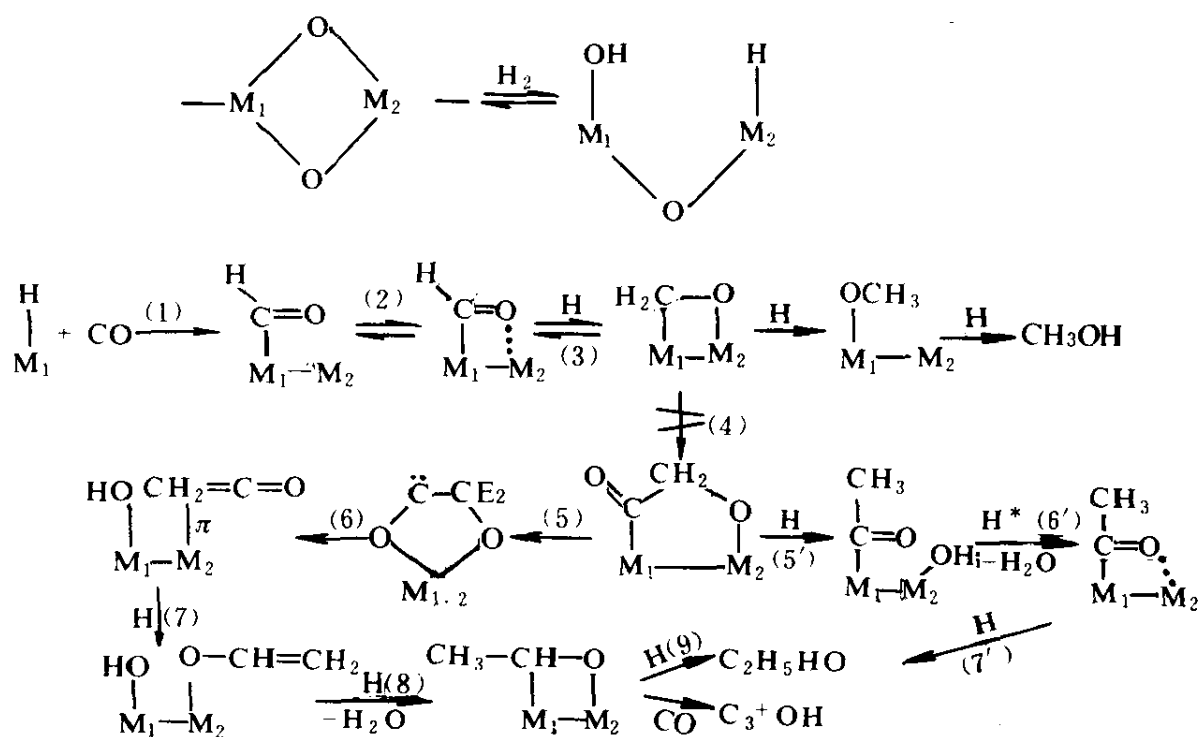
利用上述“原位”实验技术所检测到的合成低碳醇过程中的初始物及关键中间物如表 11 所示。

表 11 表面中间物及其红外特征峰

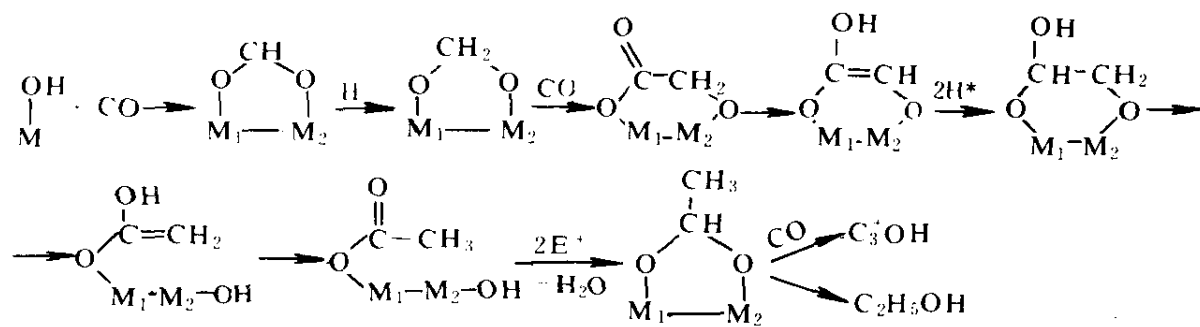
表面物	波数 cm ⁻¹	振动键和振动方式	参考文献
M-H	1640, 1664 1690	$\delta_{\text{M-H}}^{\text{as}}$ $\nu_{\text{M-H}}$	[85]
M-CO	2030, 2035 1930, 1980	$\nu_{\text{C=O}}$ (线式) $\nu_{\text{C=O}}$ (线式孪生)	
M-OR	1065, 1080 1380, 1464	$\nu_{\text{C-O}}$ $\delta_{\text{C-H}}$	[86]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{M}-\text{CH} \end{array}$	1710, 1715 1340	$\nu_{\text{(CHO)}}$	[75] [87] [88] [63]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{M}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1720~1730	$\nu_{\text{C=O}}$	[87]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{MO}-\text{CH} \end{array}$	1586, 1590 1377, 1382 2870	$\nu_{\text{C-O}}^{\text{as}}$ $\nu_{\text{C-O}}^{\text{s}}$ $\nu_{\text{C-H}}$	[87] [89]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{MO}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1540, 1563 1392, 1434 1603	$\nu_{\text{C-O}}^{\text{as}}$ $\nu_{\text{C-O}}^{\text{s}}$ $\nu_{\text{C=O}}$	[87] [89]
$\begin{array}{ccc} \text{HO} & & \text{R} \\ & \text{C}=\text{C} & \\ \text{MO} & & \text{M} \end{array}$	1660 1682	$\nu_{\text{C=C}}$ $\nu_{\text{C=O}}$	[87]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{M}-\text{M} \end{array}$	1442 1558	$\delta_{\text{C=CH}_2}$ $\nu_{\text{C=C}}$	

分别以甲醇和 CO/H₂ 为反应物的“原位”红外光谱图结果十分相似，其变化速率也基本相似，说明碳链增长不是通过醇缩合，改性 Cu/ZnO 系催化剂上 CO 吸附主要是线式或线式孪生形式，未发现解离吸附形式，当然不同组分催化剂上或不同实验条件（如反应温度）下，CO 被活化的程度有所不同。根据所检测到的中间物及其变化规律，认为低碳醇的生成是通过 CO 插入表面酰基或表面羧、酸盐两种路线（途径）生成的。其反应机理可表示如下：

机理 1. 表面酰基机理：



机理 2. 表面羧酸盐机理：



用表面反应过程动态动力学方法^[63]及“原位”发射红外光谱技术^[81]分别研究了 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成低碳混合醇反应的速控步骤。前者直接由表面中间物红外光谱吸收峰面积的相对值来确定各表面中间物的表面浓度, 通过观测各表面中间物浓度变化, 计算各基元反应的速率常数, 由此得出完整的反应机理网络。根据计算, CO 插入 C_1 中间物一步(其相应反应速率常数最小)是速控步。“原位”发射红外检测结果证明, 催化剂上有氢与无氢预吸附情况下的 $\text{CO} + \text{H}_2$ 反应, 催化剂表面上金属—烧氧基形成速度很快, 说明 H_2 的解离吸附及与表面吸附的 CO 作用, 形成甲酰基进而形成金属—甲氧基不受催化剂上有无氢预吸附的影响。因此, H_2 的解离吸附不是反应的速控步。而 C_2 醇的出现(观察其红外特征峰)远慢于金属—甲氧基的生成。故认为 CO 插入表面甲氧基(或乙氧基)是反应的速控步。

参 考 文 献

- [1] 煤炭综合利用(译丛), No. 4, P. 30(1990)。
- [2] 钟炳, 煤化工与合成燃料信息, 第2期, P. 32(1990)。
- [3] Hiroyuki Itoh, Toshiya SAILO et. al., Chem. Lett., 205(1), 141(1989)。
- [4] 高占笙, 煤化工, No. 2, P. 40(1991)。
- [5] Hydr. Proc., 65, 80(1986)。
Chem. Eng. Sci., 42, 1871(1987)。
- [6] P. Davies, F. F. Snowdon, et. al. U. K. Patent, 1, 010, 871. J. T. Gallagher, J. M. Kidd, U. K. Patent, 1, 159, 035.
- [7] D. Cornthwaite, U. K. Patent 1, 296, 212(to ICI)。
- [8] K. Asakawa, Y. Yamamoto, S. Ebata and T. Nakamura, U. K. Patent, 2, 047, 556.
- [9] P. G. Bondar, N. Gooroshko, L. E. Suschaya, V. V. Lavrova, V. V. Leleka and E. G. Ilko, U. S. Patent, 4, 107, 089.
- [10] W. Kotowski, J. Lach, B. Mazurek, F. Gorka, W. Kuszka and M. Marquardt, U. K. Patent, 2, 025, 418.
- [11] R. Herbert and H. Liebgott, U. K. Patent 1, 287, 327.
- [12] K. Asakawa, U. K. Patent 2, 095, 233.
- [13] A. J. Bridge water, M. S. Wainwright, D. J. Young and J. P. Orchard, Appl. Catal., 7, 369(1983)。
- [14] J. B. Friedrich, M. S. Wainwright, D. J. Young and I. F. Boag, Chem. Eng. Comm., 26,

- 163(1984).
- [15] J. B. Friedrich, D. J. Young and M. S. Wainwright, *J. Catal.* , 80,14(1983).
- [16] A. J. Bridgewater, M. S. Wainwright, D. J. Young and J. P. Orchard, *Appl. Catal.* , 7,369 (1983).
- [17] C. L. Gabriel and B. K. Brown, *Canadian Patent* , 271,569.
- [18] E. G. Baglin, G. B. Atkinson and L. J. Nicks, *U. S. Patent* , 4,181,630.
- [19] W. G. Baglin, G. B. Atkinson and L. J. Nicks, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. , Dev.* , 20,87 (1981).
- [20] F. P. Daly, *J. Catal.* , 89,131(1984).
- [21] J. E. France and W. E. Wallace, "Paper to the 12th Regional ACS Meeting," Pittsburgh, 1980.
- [22] G. D. Short and J. R. Jennings, *European Patent Publication* 117,944(to ICI).
- [23] S. W. Kaiser, *European Patent* 0,031,244(to Union Carbide).
- [24] S. W. Kaiser, *European Patent* 0,031,243(to Union Carbide).
- [25] M. L. Poutsma, J. A. Rabo and A. P. Risch. *U. S. Patent* , 4, 119, 656(1978) (to Union Carbide).
- M. L. Poutsma, L. F. Elek, P. A. Ibarbia, A. P. Risch and J. A. Rabo, *J. Catal.* , 52,157 (1978).
- [26] Yu. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell and Yu. I. Yermakov, *J. Catal.* , 70,287(1981).
- [27] G. K. Borekov, et. al. , *Catal. Rev. -Sci. Eng.* , 25,551(1983).
- [28] Yu. Sh. Matros, "Unsteady Processes in Catalytic Reactor", 331(1985).
- [29] M. B. Cuelip, *AIChE J.* , 25,502(1979).
- [30] Y. Barshad, et. al. , *J. Catal.* , 94,128(1985).
- [31] M. P. Unni, et. al. , *Can. J. Chem. Eng.* , 51,623(1973).
- [32] 佟友东、朱起明、潘伟雄、刘殿求、杨光华, *物理化学学报*, 1,431(1985)。
- [33] 朱起明、刘殿求、李晋鲁、毛山宏, *清华大学学报*, Vol. 28, No. S4, P. 59(1988)。
- [34] J. F. Edwards, *J. Phys. Chem.* , 88,5620(1984).
- [35] A. Kiennemann et. al. , *Appl. Catal.* , 59,165(1990).
- [36] G. Natter, U. Colombo, and I. Pasquon, *Catalysis*, Vol. V, Reinhold, New York, 1957, 131-174.
- [37] Xu Xiaoding, E. B. M. Doesburg, and J. J. F. Scholten, *Catalysis Today* , 2(1987) 125-170.
- [38] 柴国墉, *天然气化工*, 4, 35~41(1988)。
- [39] 魏双绍, *天然气化工*, 6, 49~55(1990)。
- [40] 王峰云, 博士学位论文, 中国科学院山西煤炭化学研究所, (1991)。
- [41] Paggani, A. et. al. , *GB* 2,083,469 A(1982).
- [42] Sugier, A. et. al. , *USP* 4,291,126(1979).

- [43] Haggin, J. , C & EN, Nor. 12, 29(1984).
- [44] Marschner, F. et. al. , Hydro Carbon Processing, Jan. 65(1986).
- [45] C. E. Hofstadt, et. al. , Ep-0034338-A₂, (1981).
- [46] 刘金尧等,煤化工 60(3),11(1992)。
- [47] 段连运等,全国 C₁ 化学第五届学术会议论文集(下集),5~15,北京,(1989)。
- [48] 刘金尧、夏云菊、朱起明等,天然气化工,2,6~10(1990)。
- [49] G. Broden, T. N. Rhodin, C. Bruckner, R. Renbow, and Z. Hurych, Surface Sci. 59,593 (1976).
- [50] 刘金尧、刘崇徽、刘殿求,天然气化工,5,1~8(1985)。
- [51] 刘金尧、赵世锦、刘殿求,清华大学学报(自然科学版),Vol. 28(4), 64~68(1988)。
- [52] Vedage G. A. , Himelfarb P. , Simmons G. W. ,Klier K. , Symposium on Role of Solid State Chem. in Catalysis, 1261-1271(1983)。
- [53] Smith K. J. , Anderson R. B. , The Canadian. J. Chem. Eng. , 61(1983)。
- [54] Mross, W. D. , Catalysis Rev. , 25,591(1983)。
- [55] Broden, G. , Surf. Sci. , 84,295(1979)。
- [56] Zhao Jiusheng, Zhu Chunli, et. al. , China-Japan Symposium on Coal and C₁ Chem. Taiyuan, 240(1985)。
- [57] 陈宝树、赵九生等,全国 C₁ 化学第五届学术会议论文集(下集),386(1989)。
- [58] 童琨、刘崇徽、刘金尧、杨光华,《催化学报》,7(2),124~132(1986)。
- [59] 陈正华、牛玉琴、李煜等,天然气化工,4,21~25(1990)。
- [60] 胡剑利、朱起明、李晋鲁,天然气化工,6,22(1991)。
- [61] 陈实,硕士学位论文,清华大学化学系,(1986)。
- [62] 黄开辉等,第四届全国催化会议论文集,A-68,天津,(1988)。
- [63] 胡剑利,博士学位论文,清华大学化学系,(1990)。
- [64] 夏云菊、刘金尧,第五届全国催化会议论文集,E-78,兰州(1990)。
- [65] 李东洲,硕士学位论文,清华大学化学系,(1989)。
- [66] M. Ichikwa, T. Fuku shima and K. Shikakura, Pro. of 8th Int. Cong. Catal. , Vol. 11, Berlin, Germany, pp. 69-80, (1984)。
- [67] G. C. Chichen, M. S. Spencer, K. C. Wangh and D. A. Whan Faraday Symp. Chem. Soc. , 21(1986) p. 18.
- [68] P. R. Watson and G. A. Somorjai, J. Catal. , 72(1981)347.
- [69] Ph. Courty, D. Durand, E. Freund, and A. Sagier, J. Mol. Catal. , 17(1982)241.
- [70] Graves, G. D. , Ind. Eng. Chem. , 23,1381(1931)。
- [71] Anderson, R. B. , J. Catal. , 85(1984)。
- [72] 林维明等,第四届全国催化会议论文集,2-A-18(1988)。
- [73] Morgan, G. T. , et. al. , J. Soc. Chem. Ind. Trans Commun. 51,17(1932)。

- [74] Vannice, M. A. , J. Catal. , 37,462(1975).
- [75] Mazanec, T. J. , J. Catal. , 98,115-125(1986).
- [76] Mazanec, T. J. , J. Catal. , 87,305(1984).
- [77] Lavalley, J. C. , Catalytic Reactions of one—Carbon Mol. Bruges, Belgium, June(1982).
- [78] Klier, K. , Heterogeneous Catalysis Proceeding, Texas, (1984).
- [79] Villa, P. , Applied Catal. , 35, 47-58(1987).
- [80] Elliott, D. J. , J. Catal. , 111,445-449(1988).
- [81] Elliott, D. J. , J. Catal. , 114,90-99(1988).
- [82] 许世科、刘金尧、朱起明,《分子催化》6,38(1992)。
- [83] Liu Finyao, Li Dongzhou, Zhu aiming et. al. , Proceedmgs of Fourth Asia Chem. Congress, 10,220, Beijing, (1991).
- [84] 胡剑利、朱起明、李晋鲁、刘崇微、刘金尧、袁乃驹《催化学报》,12(3),173(1991)。
- [85] F. Boccuzzi, et. al. , J. Catalysis, 51, 150(1978).
- [86] 韩占生, 硕士学位论文, 清华大学化学系, (1989)。
- [87] Little, L. H. , “Infrared Spectra of Adsorbed Species” London, New York, 1986.
- [88] Koji Nakanishi and P. H. Solomon, “Infrared Adsorption Spectroscopy”, 2d ed. 1977. San Francisco, Holden-Dag.
- [89] 毛山宏, 硕士学位论文, 清华大学化学系, (1987)。

11 Cu-Co 催化剂上低碳醇的合成

戴丽珍 (中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

一、共沉淀 Cu-Co 模型催化剂的制备、结构性能表征.....	258
1. 共沉淀 Cu-Co 催化剂的制备	258
2. 铜-钴氧化物的结构与热稳定性	259
3. 铜-钴氧化物的表面性质	260
4. Cu-Co-K 氧化物还原过程和活性相的形成	260
二、Raney Cu-Co 催化剂及催化作用的研究	262
1. Raney Cu-Co 催化剂的制备	262
2. Raney Cu-Co 催化剂的结构	262
3. Raney Cu-Co 催化剂的吸附与反应	264
三、SMAD (溶剂金属原子分散法) Cu-Co 催化剂及催化作用 ...	266
1. SMAD Cu-Co 催化剂的制备	266
2. SMAD Cu-Co 催化剂的结构	269
3. SMAD Cu-Co 催化剂的吸附与反应	269
四、合成低碳醇 Cu-Co 催化剂的活性结构.....	274
五、催化剂上碱金属的效应.....	275
1. 修饰催化剂的表面物理性质	275
2. 调变催化剂活性组分的电子性质和化学性质	275
参考文献.....	277

一、共沉淀 Cu-Co 模型催化剂的制备、结构性能表征^[1]

1. 共沉淀 Cu-Co 催化剂的制备

用 Na_2CO_3 作沉淀剂与铜、钴硝酸盐溶液并流共沉淀, 生成碱式碳

酸沉淀物 $(M_2^{2+}M_2^{3+}COH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ，在 $350^\circ C$ 焙烧即成。

2. 铜-钴氧化物的结构与热稳定性

图 1 为不同 Cu/Co 比氧化物的 XRD 图谱，当 Cu/Co = 0.25 时 Cu-Co 氧化物形成单一尖晶石结构；随 Cu/Co 比增加，尖晶石结构仍然存在，但有 CuO 相形成，晶粒长大。

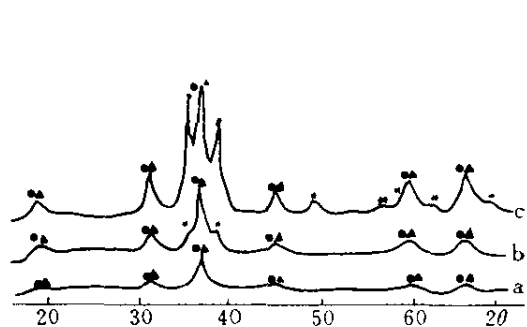


图 1 Cu-Co 氧化物在 623K 下焙烧 4h 的 XRD 谱图

曲线：a—Cu/Co=0.25；
b—Cu/Co=0.5；c. Cu/Co=1.0；
符号同图 2

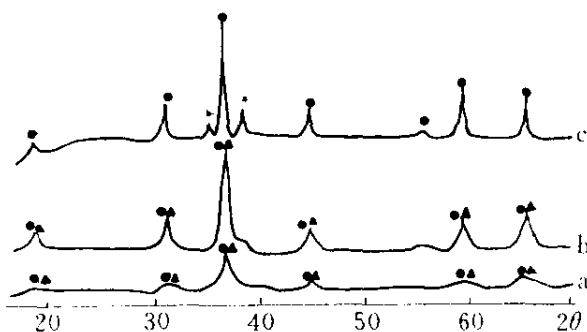


图 2 Cu/Co=0.25 时，Cu-Co 氧化物在不同热处理条件下的 XRD 谱图

a—623K, 4h; b—623K, 12h; c—773K, 4h
符号：▲ Cu-Co 尖晶石；
● Co_3O_4 尖晶石；* CuO

图 2 为 Cu/Co=0.25 的样品在不同热处理条件下的 XRD 谱。可见在 $350^\circ C$ (623K) 尖晶石能够稳定存在；在 $500^\circ C$ (773K) 焙烧，Cu-Co 尖晶石分解为 CuO 和 Co_3O_4 。

上述结果表明，Cu-Co 氧化物结构及其热稳定性与 Cu/Co 比有关。低 Cu/Co 比时，可形成单一的尖晶石结构，随 Cu/Co 比增加，Cu-Co 尖晶石结构的热稳定性下降，CuO 易偏析出，可见 Cu^{2+} 是造成 Cu-Co 尖晶石结构稳定性下降的原因。这可由 Cu^{2+} 的 John-Teller 效应加以解释。研究表明，在温和的热处理条件下， Cu^{2+} 优先进入尖晶石的八面体空隙， Cu^{2+} 外层具有 $3d^9$ 电子组态。在八面体晶场中有较强的 John-Teller 效应，将使八面体亚晶格扭变，沿充满电子的 d_{z^2} 方向伸长，被排斥的晶格氧向 Co 离子靠近，电荷重新分配，体系能量增高，使稳定性下降。最终 Cu-Co 尖晶石的化学式： $Co^{2+r}Cu_x^{2+m}Co_{2-x}^{3+n}O_4^-$ ， $r+m+n=x \leq 1$ 。

3. 铜-钴氧化物的表面性质

Cu-Co 氧化物表面性质的 XPS 表征结果见表 1、图 3、图 4。XPS 结果表明 Cu-Co 氧化物表面为尖晶石结构。其中 Cu^{2+} , Co^{3+} 在八面体空隙, Co^{2+} 在四面体空隙, 随 Cu/Co 比增加, Cu-Co 尖晶石在表面富集, 并包裹了 CuO 相, 其表面 Cu/Co 比接近理论计量值。由于 Cu-Co 尖晶石在表面的富集, 降低表面对氧的亲合力。

表 1 Cu-Co 氧化物的 XPS 结果

	文献 BE 值 eV	混合氧化物的 BE 值, eV		归 属
		Cu/Co=0.25	Cu/Co=1.0	
Cu $2p_{3/2}$	933.0 (10)	—	—	CuO
	934.0 (8)	934.0	934.5	八面体 Cu^{2+}
	936.2 (8)	935.8	936.2	四面体 Cu^{2+}
		941.7	942.7	伴随峰
Co $2p_{3/2}$	779.6 (9)	779.6	780.6	八面体 Co^{3+}
	780.7 (9)	780.3	781.3	四面体 Co^{2+}
	789.5 (9)	790.1	791.1	伴随峰
O $1s$	529.5 (9)	529.8	530.5	晶格 O^{2-}
	530.8 (9)	531.2	532.5	吸附氧或 OH, CO_3^{2-} 等

4. Cu-Co-K 氧化物还原过程和活性相的形成^[2]

Cu-Co 氧化物由 CuO、 Co_3O_4 和 Cu-Co 尖晶石三种物相组成。Cu-Co 相互作用促进了氧化物还原。在等温条件下, Cu-Co 氧化物还原可分为五个阶段。温度对还原过程有显著影响, 低于 230°C 时, 还原符合成核机理; 高于 230°C 时为缩球机理。XRD 结果指出, Cu-Co 氧化物还原经历了 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, Co 离子从尖晶石转化为 CoO, 并进一步还原为 $\beta\text{-Co}^0$ 。Cu⁰ 与 $\beta\text{-Co}^0$ 形成了 Cu-Co 合金相。Cu-Co 合金热稳定性差, 升高温度后 Cu⁰ 与 $\beta\text{-Co}^0$ 易分相, 使 $\beta\text{-Co}^0$ 转化为 $\alpha\text{-Co}^0$ 。XPS 结果表明, 还原态表面 Cu/Co 比与体相相同进一步证实了 Cu-Co 均匀结合和 Cu-Co 合金的形成。正如 Courty^[3] 等报导的 Cu/Co/Al/Zn 催化剂表面有

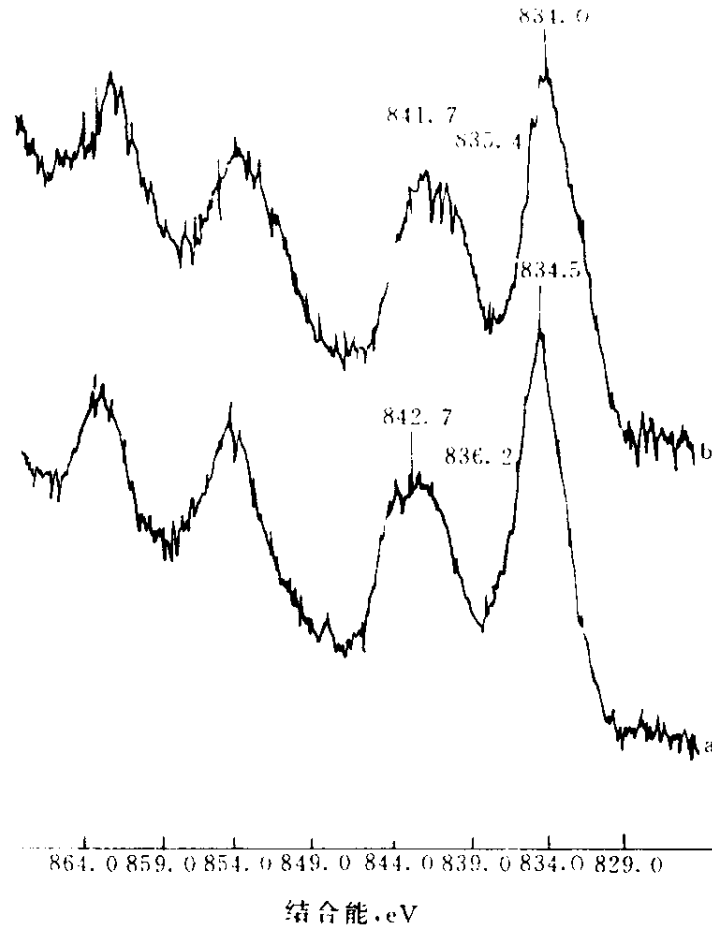


图3 Cu $2p_{3/2}$ 的 XPS 谱

a—Cu/Co=1.0; b—Cu/Co=0.25

高分散 (1~3nm) 的 Cu-Co 簇生成。在活化的催化剂中金属钴以纯金属钴或钴-铜合金型式存在。汪景春等^[4]研究共沉淀 Cu-Co 催化剂还原后也生成 Cu-Co 固溶体, 而且 Cu 有可能向 Co 转移电子, 也倾向于 Cu-Co 合金模型。

Bailliard-Ielourel 等^[5]研究 Co-Al 及 Cu-Co-Al 共沉淀催化剂上吸附态的红外吸收光谱。Cu 的加入主要产生两个影响: (1) Co 中心上 CO 吸收频率移向低波数; (2) Cu 中心上 CO 的吸收频率移向高波数。这是 Cu-Co 合金、Cu 向 Co 转移电子的结果。

上述的实验事实证实: Cu-Co 共沉淀合成低碳醇催化剂的活性结

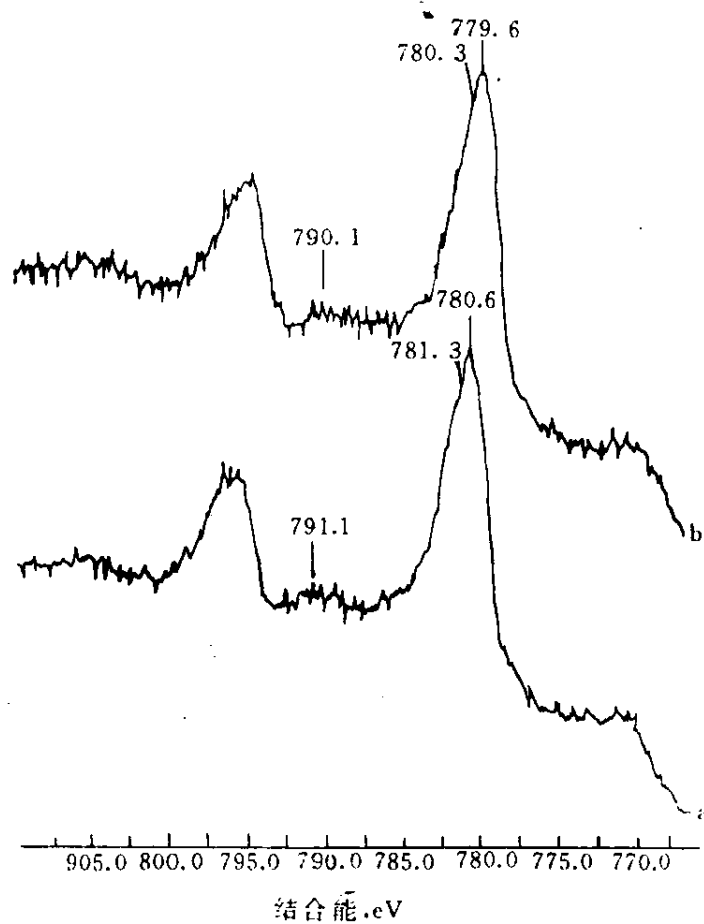


图4 Co 2p_{3/2}的XPS谱

a—Cu/Co=1.0; b—Cu/Co=0.25

构为Cu-Co合金。其理由是：CO在Cu上非解离吸附，Cu-Co合金间距又小，因此认为是CO插入中心。

二、Raney Cu-Co 催化剂及催化作用的研究^[6]

1. Raney Cu-Co 催化剂的制备

取Cu、Co、Al纯金属，按给定组成配料，直接高温冶炼、骤冷，然后用碱抽提，即成Raney Cu-Co催化剂。

2. Raney Cu-Co 催化剂的结构

Cu-Co-Al合金炼制过程中，并未生成Cu-Co二元合金和Cu-Co-Al三元合金，而是生成CuAl₂、CuAl及Al₁₃Co₄三种物相，而且随Cu/Co比改变，三种物相的相对比例发生变化，见图5。Cu-Co-Al合金在碱抽

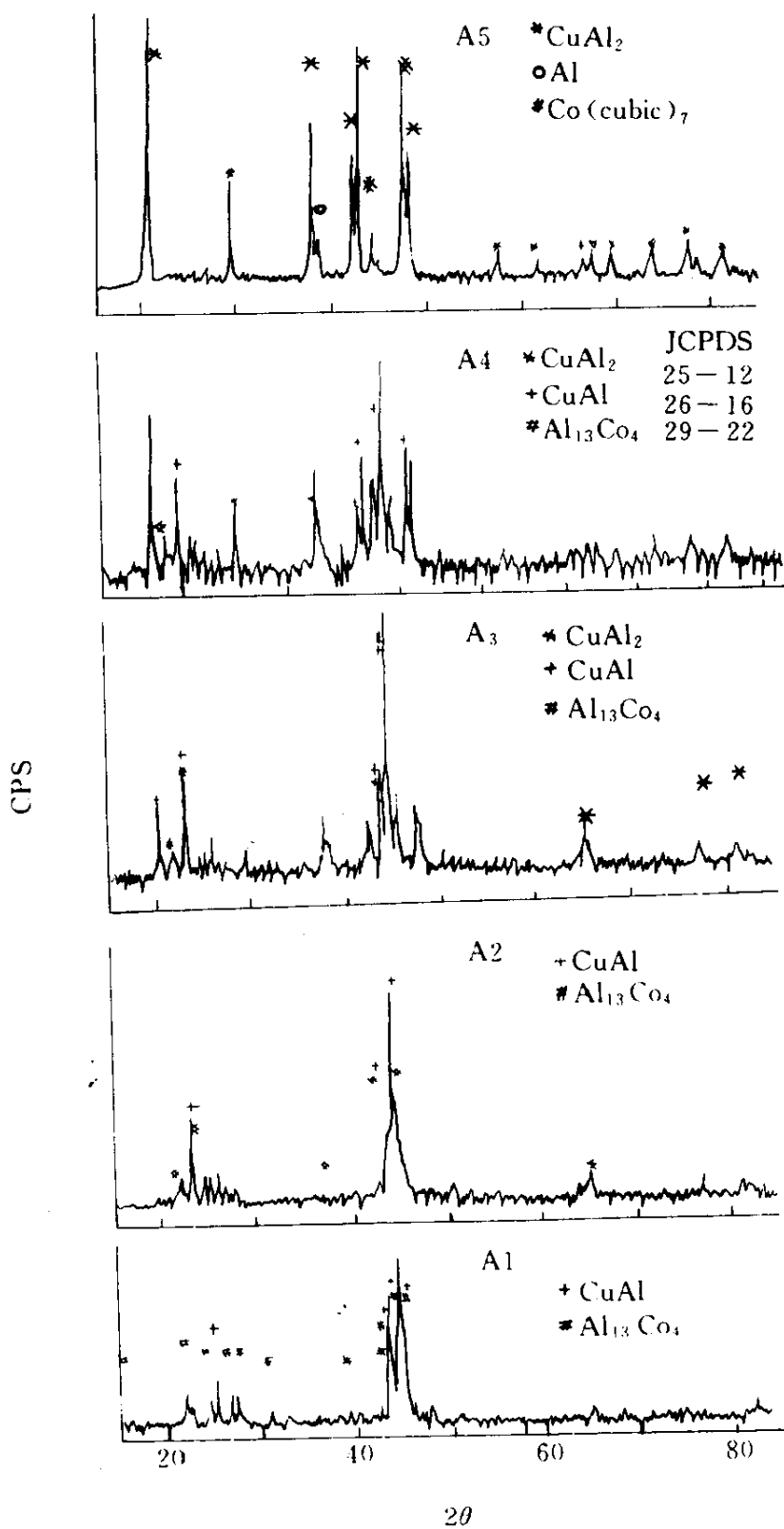


图5 Cu-Co-Al合金的XRD谱(靶:Cu)

提过程中, 随 Al 被逐渐溶出, Cu 和 Co 之间形成了两种 Cu-Co 置换固溶体: 一种富铜, 另一种富钴, 见图 6。表面 Cu 和 Co 在碱抽取过程中可能被水氧化, 产生 Cu^{+1} , Co^{2+} 。因此, 还原前的催化剂除 Cu^0 和 Co^0 外, 还有显著量的 Cu^{+1} 和 Co^{2+} 。290°C 氢气还原 2h, Cu^{+1} 消失, Co^{2+} 仍较显著。Raney Cu-Co 催化剂的表面组成与体相组成呈非线性关系, 如图 7。主要原因在于 Cu 的表面自由能比 Co 低。

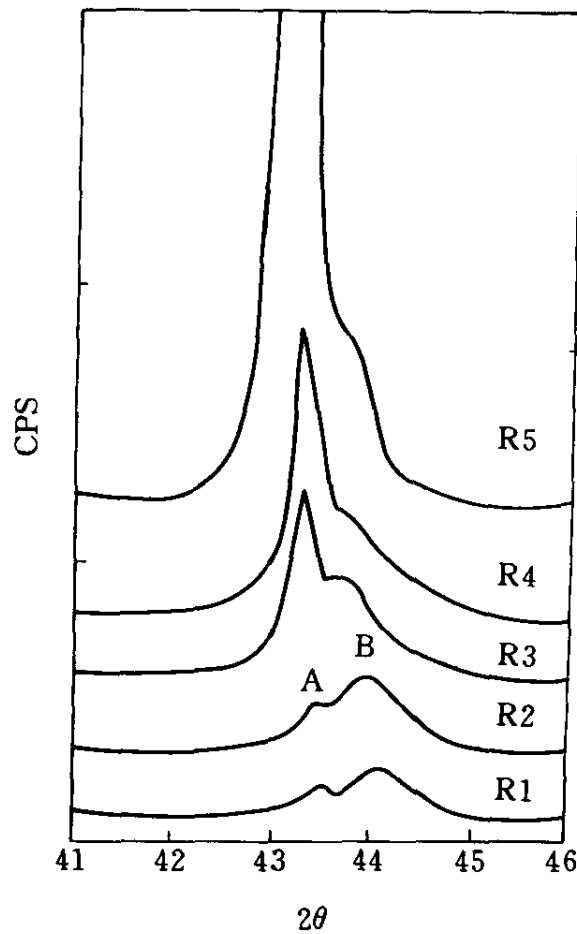


图 6 Raney Cu-Co 催化剂 XRD 谱的比较 (靶: Cu)

有代表性的 Cu-Co 催化剂样品的比表面积为 $15.3\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 0.0558ml/g , 平均孔径 14.6nm , 56% 的孔体积归属孔径 $45\sim 60\text{nm}$ 的孔。

3. Raney Cu-Co 催化剂的吸附与反应

(1) Raney Cu-Co 催化剂的反应性能(示表 2) Raney Cu-Co 催化

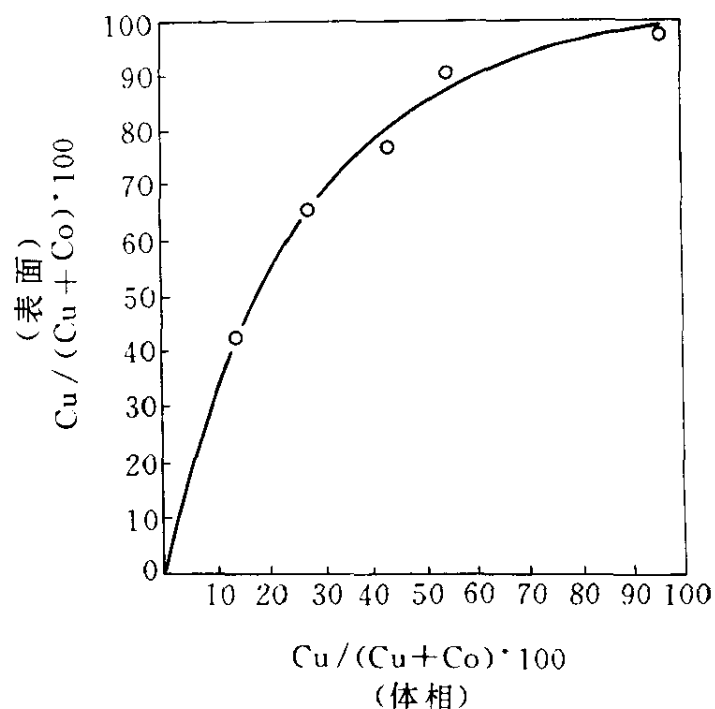


图7 Raney Cu-Co 催化剂表面上 Cu 的富集

剂上CO 加氢主要生成 $C_1 \sim C_6$ 正构醇以及 $C_1 \sim C_6$ 直链烃。Cu/Co = 0.25~1.5 时, 醇烃产品分布均符合 Schulz-Flory 方程, 但醇产品的链增长几率均小于烃产品的值。过高 Cu/Co, 甲醇选择性向高偏离 Schulz-Flory 方程。

表2 反应试验结果

(290°C, 6MPa, 催化剂重量 0.5g, $H_2/CO=2$, 8.5 l/h)

催化剂	Cu/Co 原子比	稳定区					反应时间, 3~5h				
		Aa	Sa	Ya	C_2^+OH	p	Aa	Sa	Ya	C_2^+OH	p
R2	0.4	74	5	0.15	76	0.45	87	40	1.6	78	0.48
R3	0.8	70	33	0.57	75	0.44	86	55	2.6	76	0.47
R4	1.2	69	22	0.38	63	0.43	69	45	0.6	67	0.46
R5	23.1	19	12	0.03	21	0.33	39	12	0.05	27	0.34
R4K	1.2	19	22	0.04	57	0.40	20	27	0.04	62	0.43

Aa—CO 转化率 (C%);

Sa—总醇选择性 (C%);

Ya—总醇产率 (g/g/h);

C_2^+OH —总醇中 C_2 以上醇的份数 (wt. %);

p—对于醇生成碳链增长的几率。

(2) Raney Co 催化剂的反应性能 (见表 3) 活性很高, 但醇选择性为零, 只有烃生成。

表 3 反应试验结果

(290℃, 6MPa, 催化剂重量 0.5g, H₂/CO=2, 反应时间: 1h)

催化剂	Aa (C%)	Sa (C%)	p (RH)
Raney Co	92.3	0.0	0.71
Raney Co/Co ²⁺	90.1	0.0	0.67

Aa—CO 转化率 (C%);

Sa—总醇选择性 (C%);

p (RH) —对于烃生成碳链增长的几率。

(3) Raney Co/Co²⁺ 催化剂的反应性能 (见表 3) 活性和烃产品链增长均略有下降, 醇产品选择性为零。

(4) Raney Cu-Co 催化剂 H₂ TPD Raney Cu-Co 催化剂在室温吸附条件下的 H₂ TPD 谱与在高温降温吸附条件下的 H₂ TPD 谱如图 8、图 9 所示。对比发现, R1-R4 催化剂出现一新的很强的中温析氢峰。只有在较高温度下吸附才能产生的性质说明, 中温峰对应的中心为活化吸氢中心。据文献[7]报道, 纯 Co 以及担载 Co 催化剂上均有类似活化吸氢中心。因此认为, R1-R4 催化剂上的活化吸氢中心为 Co 中心。不同催化剂的 β 值(即中温峰面积百分数)与初始醇选择性有一致的变化规律。

总之, Raney Cu 只有一种弱吸氢中心, Raney Co 有弱吸氢中心和强吸氢中心, Raney Cu-Co 有四种吸氢中心: Cu 弱吸氢中心, Co 弱吸氢中心, Co 活化吸氢中心, 以及强吸氢中心。Cu 的加入使 Co 活化吸氢中心大幅度增加, 但增加幅度对 Cu/Co 有一最佳值。Co 弱吸氢中心归属为完整晶面上的高配位 Co 中心, 为 CO 解离、加氢增链的中心。Co 活化吸氢中心可能为低配位 Co 中心, 为 CO 插入中心。强吸附中心的归属尚难确定。

三、SMAD (溶剂金属原子分散法) Cu-Co 催化剂及催化作用^[6]

1. SMAD Cu-Co 催化剂的制备^[6,8]

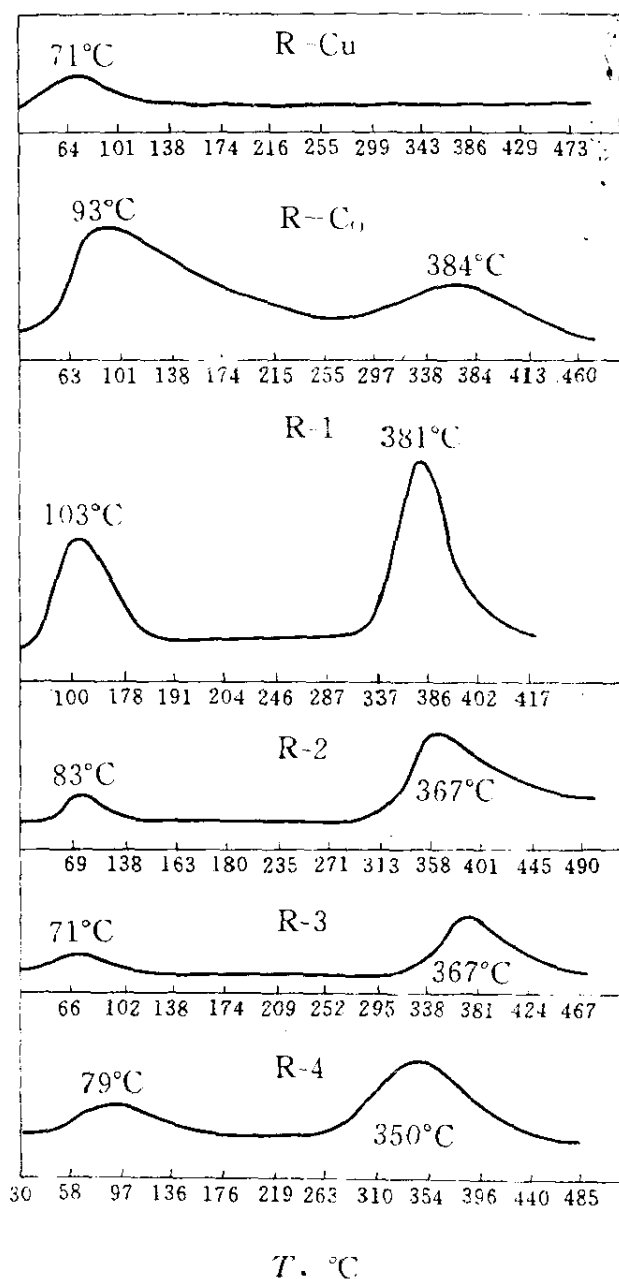


图8 Raney 催化剂上 H₂ 的 TPD 谱
(催化剂重量: 0.3g, 室温吸附, 速率 16°C/min)

在真空或惰性气氛中, 使金属原子和溶剂共凝聚在冷的反应器壁上, 然后升温使溶剂化金属原子冻结在融化而落入反应底部的载体上, 浸渍、脱溶剂后, 即得最终催化剂。

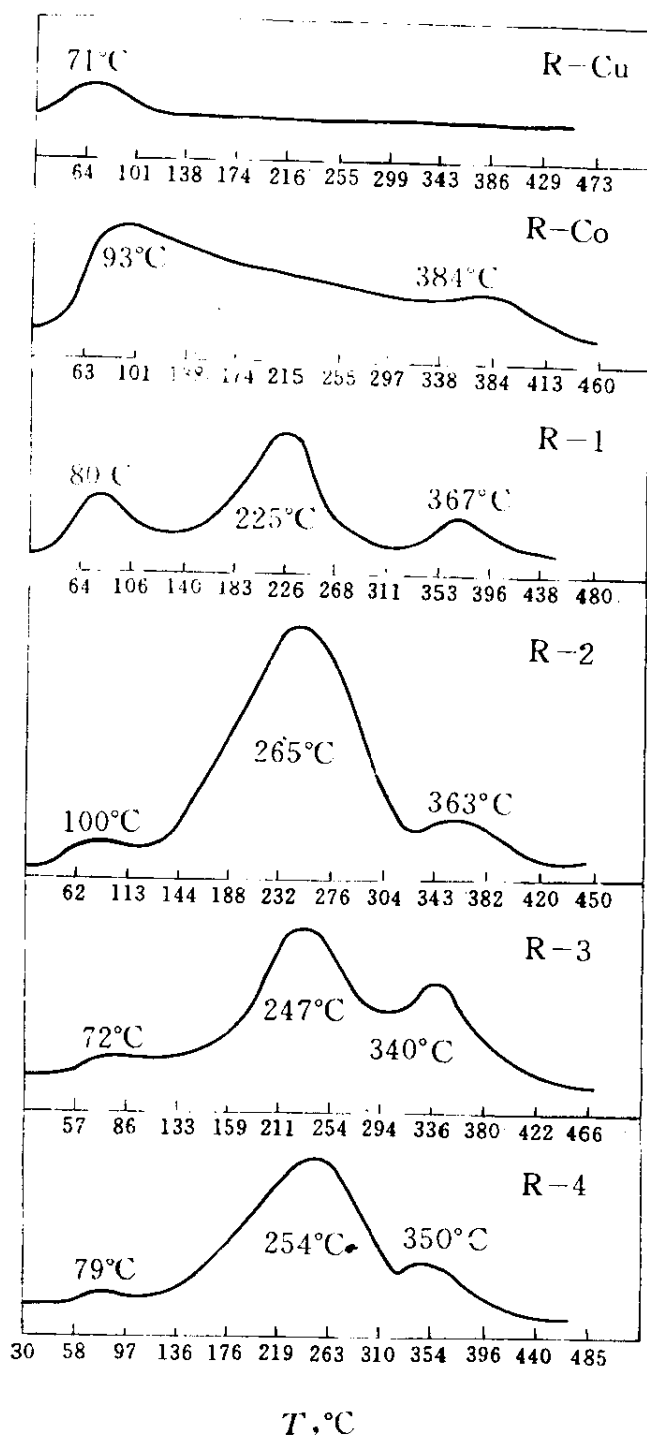


图9 Raney 催化剂上 H_2 的 TPD 谱
(吸附温度 290°C 到室温, 速率 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 催化剂重量 0.3g)

2. SMAD Cu-Co 催化剂的结构

同 XRD 表征 SMAD 催化剂, Cu 与 Co 未形成合金, 各自以自由态存在。Co 的晶粒 $\leq 3\text{nm}$, Cu 晶粒 $7.4\sim 24.7\text{nm}$, 而且随脱甲苯温度升高而增大。低温脱甲苯时, 所得催化剂分散度很高, Co 最高分散度达 60%。

SMAD 催化剂表面 Cu 和 Co 主要以零价金属态存在, Cu^+ 和 Co^{2+} 较小。

3. SMAD Cu-Co 催化剂的吸附与反应

(1) SMAD Cu-Co 催化剂的反应性能见表 4 可以发现, Cu-K/ Al_2O_3 (RT) 催化剂除了生成少量低级烃外, 尚有少量甲醇生成。Co-K/ Al_2O_3 (RT) 及三个 Cu-Co-K/ Al_2O_3 (T) 催化剂既生成 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ 烃, 又生成 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 醇。产品分布均符合 Schulz-Flory 方程。

表 4 反应试验结果

(催化剂重量 0.5g, 290°C , 6MPa, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 8.5 l/h)

催 化 剂	Aa	Sa	Ya	Shc	Yhc
Cu-K/ Al_2O_3 (RT)	0.91	6.7	5.6×10^{-4}	93.3	3.7×10^{-3}
Co-K/ Al_2O_3 (RT)	73.2	39.2	0.43	60.8	0.41
Cu-Co-K/ Al_2O_3 (RT)	6.3	19.6	1.1×10^{-2}	80.4	2.7×10^{-2}
Cu-Co-K/ Al_2O_3 (200)	10.7	11.4	1.2×10^{-2}	88.6	5.7×10^{-2}
Cu-Co-K/ Al_2O_3 (400)	2.0	1.53	2.6×10^{-4}	98.5	9.6×10^{-3}

Aa—CO 转化率 (C%);

Sa—醇选择性 (C%);

Ya—醇产率 (g/g/h);

Shc—烃选择性 (C%);

Yhc—烃产率 (g/g/h)。

(2) 钴分散度不同的两个催化剂样品 (Co-K/ Al_2O_3 (I) Co-K/ Al_2O_3 (RT) 的反应性能见表 5 就单组分钴催化剂而言, Liu Fu^[15]认为, 高配位的平面 Co 中心是 CO 加氢生成烃类产品中心; 而低配位 Co 中心是相对不活泼的。醇产品选择性随分散度升高而升高的事实说明: 暴露出的边角等突出部位的低配位 Co 中心, 可能是作为 CO 插入中心。

表 5 反应试验结果

(290°C, 6MPa, 催化剂重量 0.5g, H₂/CO=2)

催 化 剂	D%	Aa (C%)	Sa (C%)
Co-K/Al ₂ O ₃ (I)	10.5	27.0	1.3
Co-K/Al ₂ O ₃ (RT)	34.0	73.2	39.2

D%—Co 的分散度。

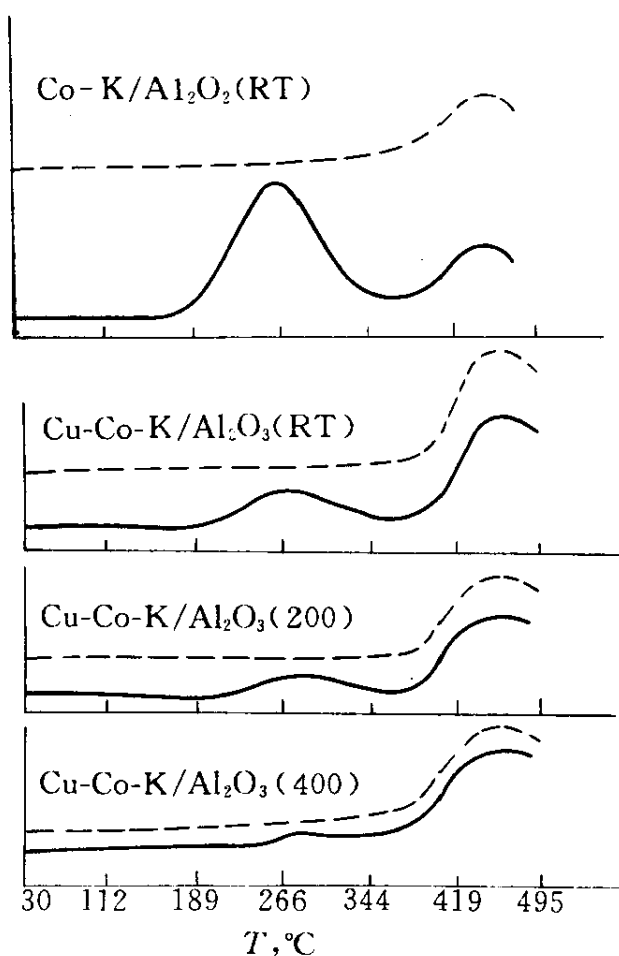


图 10 SMAD 催化剂上 H₂ 在 290°C 至室温的吸附 (实线) 和室温吸附 (虚线) 的 TPD 谱 (催化剂重量: 0.2g, 速率 16°C/min)

(3) SMAD Cu-Co 催化剂的 H₂ TPD

SMAD 催化剂在室温吸附条件下的 H₂ TPD 谱如图 10 虚线所示。不同催化剂有相似的谱图, 只在 450°C 左右出现一高温析氢峰。SMAD 催化剂在高温降温吸附条件下的 H₂ TPD 谱 (如图 10 的实线) 与室温吸附的情况 (虚线) 比较, 除了高温析氢峰外, 明显地产生一个中温析氢峰。所对应的吸附中心显然为活化吸氢中心。因 Cu-Co 和 Co 有完全一致的 H₂ TPD 谱, 故可认为, 活化吸氢中心为 Co 中心。Co 分散度越高, β 值越大, 反应的醇选择性越高。

总之, 表面活化吸氢中心的比例、醇选择性以及 Co 分散度有完全

一致的变化规律。这说明，低配位 Co 中心既是活化吸氢中心，又是 CO 插入中心。

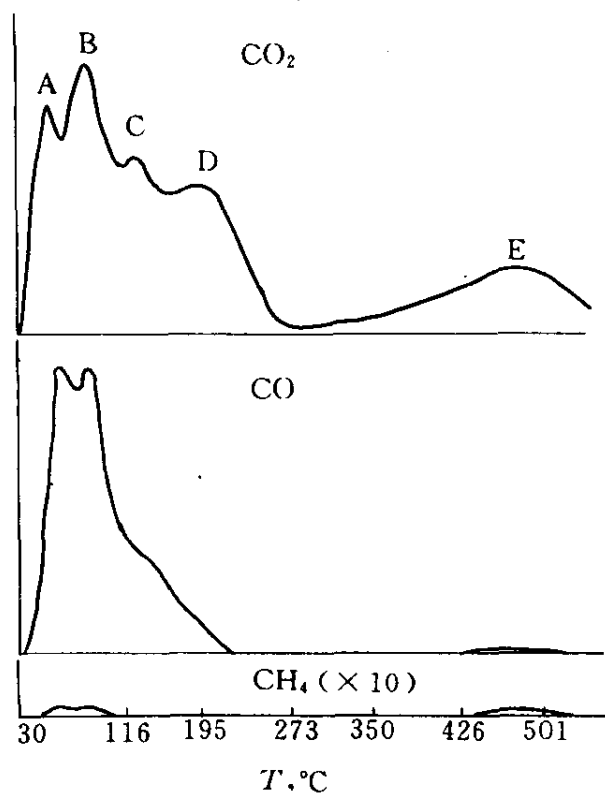


图 11 Cu/Al₂O₃ (I) 催化剂上 CO 吸附的 TPD 谱
(催化剂重量: 0.2g, 速率 16°C/min)

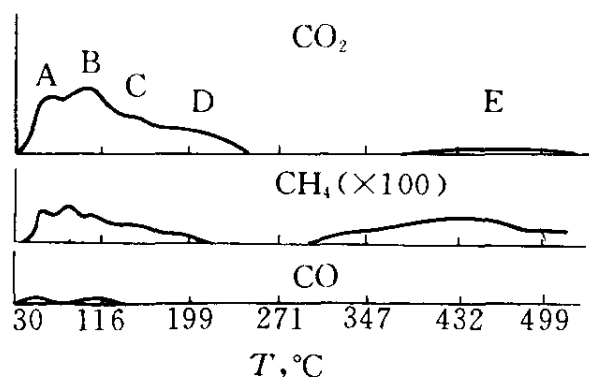


图 12 Co/Al₂O₃ (I) 催化剂上 CO 吸附的 TPD 谱
(催化剂重量: 0.2g, 速率 16°C/min)

(4) SMAD 催化剂 CO TPD 图 11~图 14 所示为 Cu/Al₂O₃ (I), Co/Al₂O₃ (I) 及 Cu-Co/Al₂O₃ (I) 上 CO TPD 谱。脱附产物主要为 CO, CO₂ 及 CH₄。CO₂ 及 CH₄ 同步析出, 意味着二者同时或由同一表面物种生成。CO 解离可能是共同的控制步骤。Co 比 Cu 有更强的 CO 解离和甲烷化能力。较高温度下, CO 由于完全解离而无析出峰。Cu 有较强的 CO 歧化能力, 也有一定的甲烷化活性。

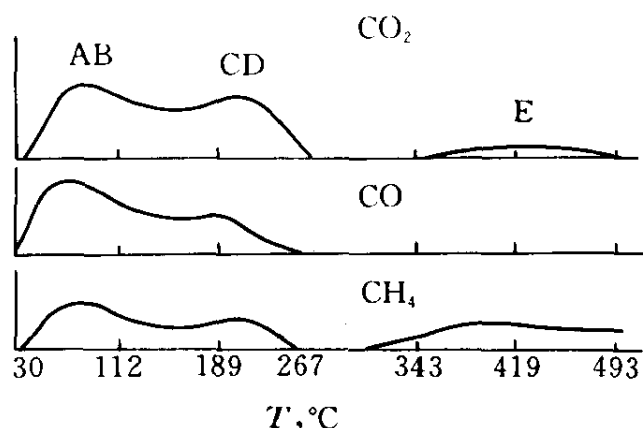


图 13 Cu-Co/Al₂O₃ (I) 催化剂上 CO 吸附的 TPD 谱
(催化剂重量: 0.2g, 速率 16°C/min)

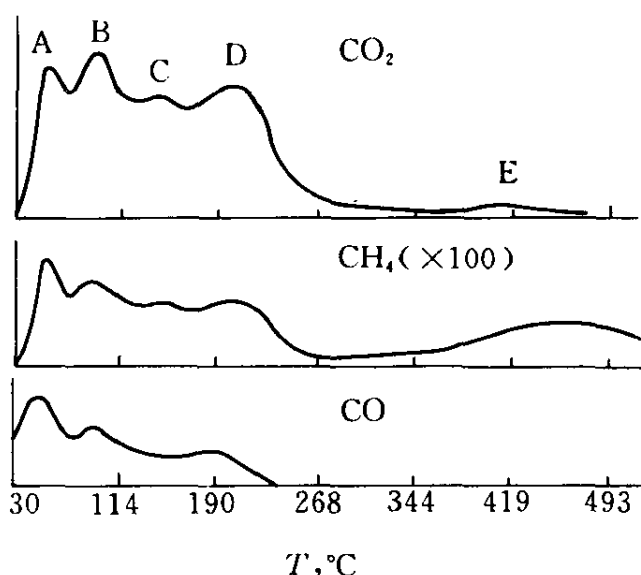


图 14 Cu-Co-K/Al₂O₃ (I) 催化剂上 CO 吸附的 TPD 谱
(催化剂重量: 0.2g, 速率 16°C/min)

(5) SMAD 催化剂 CO/H₂ TPSR SMAD 催化剂 CO/H₂ TPSR 谱与 CO TPD 谱 (图 15) 对比结果表明: 除 Cu/Al₂O₃ (I) 外, 所有含 Co 催化剂都有一个新甲烷峰产生, 峰温 (200~300°C) 与常用的反应温度一致。该峰相对强度对不同催化剂的变化, 与醇选择性变化一致。该峰来源于活化吸附氢与表面活性碳物种之间的反应。所对应的活性中心, 即活化吸氢中心为低配位 Co 中心, 也是低碳醇生成所必需的 CO 插入中心。

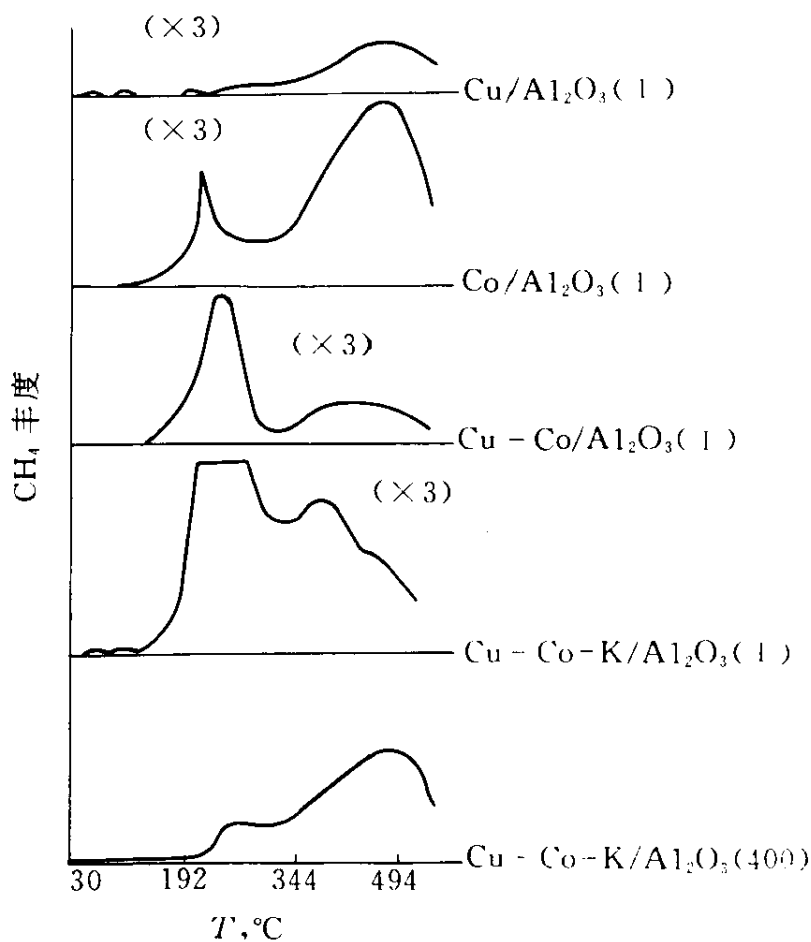


图 15 不同催化剂上 CO+H₂ TPSR 谱的 CH₄ 分布图
(催化剂重量: 0.2g, 速率 16°C/min)

(6) 催化剂表面吸附态 CO 的红外光谱 对所有含 Co 催化剂, CO 在 Co 中心上的吸附, 只观察到多重吸附态, 未检测出线式吸附态以及

桥式吸附态。这意味着，一方面 Co 分散度较高，表面低配位 Co 中心比例较大；另一方面，高配位 Co 中心对 CO 解离能力较强。与 Cu 中心上 CO 吸附峰的强度对比，Co 中心上 CO 的线式多重吸附态的吸附峰的相对强度，对不同催化剂依下列次序递增：



上述次序与醇选择性的变化次序完全一致。这意味着 CO 线式多重吸附中心，即低配位 Co 中心为 CO 插入中心。

四、合成低碳醇 Cu-Co 催化剂的活性结构

活性结构是催化剂中产生催化作用的有效实体，活性中心是活性结构中参与催化过程的特定部位。催化剂的活性结构不仅与催化剂活性组分、配比密切相关，而且强烈地依赖于催化剂的制备方法、载体、助剂。

依 Xu 等^[9]提出的反应机理，CO 插入是多碳醇生成的必经之路。CO 插入中心至少要满足下述 4 个条件：(1) 非解离吸附 CO；(2) 解离吸氢，且有缓和的加氢能力；(3) 有足够的空余价，以便 CO 插入和加氢生成醇在同一中心完成；(4) 与增链中心的间距足够小，以利烃基和 CO 成键。

上述 Raney 和 SMAD Cu-Co 催化剂的实验事实证实，在通常条件下，Cu-Co 催化剂表面主要有 3 种中心： Cu^0 ， Co^0 ， Co^{2+} 。这是根据：(1) Liu 等^[7]对 $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的研究发现，高配位 Co 中心是多碳烃生成的中心，而低配位对多碳烃不活泼；(2) 分散度低的 Raney Co 只有生成烃的活性，因此，可以说高配位 Co^0 是 CO 解离、加氢和增链的中心。那么，CO 插入就只能 3 种可能：(1) 低配位 Co^0 ，(2) Co^{2+} ，(3) Cu^0 。上述 Raney $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ 催化剂的表面既含有 Co^0 中心，又含有 Co^{2+} 中心，而且二者间距较小，基本满足低碳醇生成的条件。但在典型反应条件下，无低碳醇生成，这说明 Co^{2+} 不可能作为 CO 插入中心。如果 Cu^0 是 CO 插入中心，纯 Co 催化剂就无生成低碳醇活性，而事实上，超分散的 Co/SiO_2 ^[10] 催化剂 (Co 粒径 = 1.5nm) 对低碳醇有相当高的选择性。SMAD 高分散的 $\text{Co-K/Al}_2\text{O}_3$ (RT) 催化剂对低碳醇也有相当高活性。可以认为 Cu^0 不是 CO 插入中心。

低配位 Co 中心，多出现在晶粒的边角等突出部位与平面高配位 Co 中心同属一体，有一定的空余价，能非解离吸附氢，并有较缓和的加氢能力。因此适宜作 CO 插入中心。实验事实也证实这点。(1) 低配位 Co 中心，因配位不饱和易发生 CO 多重吸附，多个 CO 分子反馈 d 电子，使得 CO 解离能力消弱，插入几率提高。(2) Co 和 Cu-Co 催化剂^[8]用于 CO 加氢时，低碳醇的选择性随 Co 分散度升高而升高。(3) 低碳醇选择性的变化规律与 H₂ TPD 的活化氢吸附峰面积、CO/H₂ TPSR 谱中新的 CH₄ 析出峰的相对面积和 Co 中心上 CO 的线式多重吸附态的吸收峰的相对强度的变化相一致，都说明低配位 Co 中心即是 CO 插入中心。

低碳醇合成 SMAD 和 Raney Cu-Co 催化剂的活性结构主要由配位数不同的 Co 中心构成。CO 在高配位 Co 中心解离，加氢和增链生成多碳物种 (C_xH_y)，与相邻的低配位 Co 中心上非解离吸附的 CO 发生插入反应，加氢而生成醇。多碳物种直接加氢生成烃。

五、催化剂上碱金属的效应

碱金属是低碳醇合成催化剂通用的促进剂^[11,9]，尽管文献报导很多，但碱金属的作用因其问题的复杂性，尚需作更深入研究才能揭示这些过程或现象的实质。现就在这方面作过的考察工作，概括碱金属的效应如下：

1. 修饰催化剂的表面物理性质

在某些情况下，碱金属的几何效应起主导作用。Slaa 等^[12]发现 Cu/ZnO/Al₂O₃ 添加钾、铜的表面积显著减少。Kochlefl 等^[13]发现 CuO/ZnO/Al₂O₃ 浸钾，其孔径变小，这样反应物在小孔内停留时间延长，有利于碳链增长生成低碳醇。Conca 等^[14]研究 Zn-Cr 添加钾后，ZnO 晶粒长大，表面积减少，刘金尧等^[15]研究，一旦碱过量，催化剂表面结构均受到严重破坏，致其催化性能严重下降。可见，碱金属钾所占表面积的比例对合成低碳醇反应活性关系密切。

2. 调变催化剂活性组分的电子性质和化学性质

Courty^[3]等指出 Cu-Co 催化剂中碱金属阳离子的作用，抑制酸性从而防止醇的脱水，产生 Mobil 型反应以及改变钴的电子性质。刘金尧

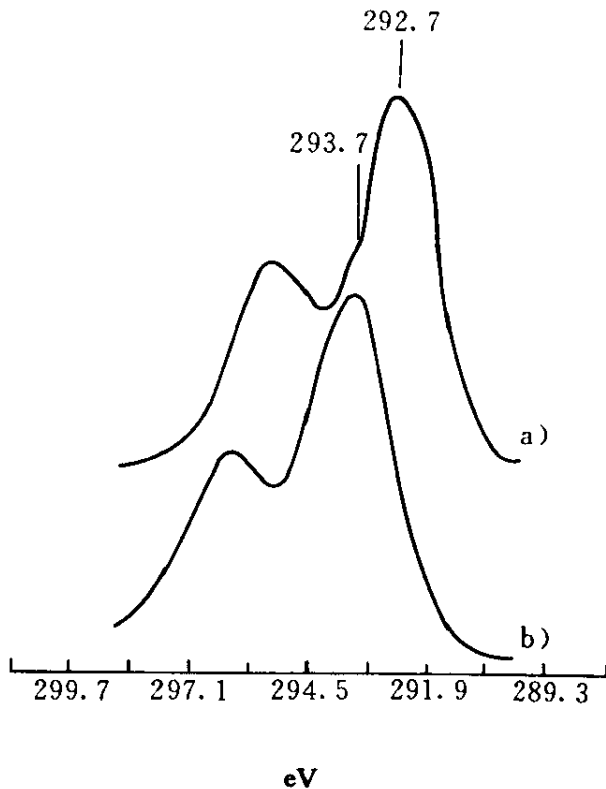


图 16 新鲜和还原催化剂中 K_{2p} 的 XPS 谱
a) 新催化剂; b) 还原催化剂

等^[15]研究 Cu-Zn-Al-K 催化剂, 发现添加碱金属钾的铜-锌-铝催化剂中活性铜的 $2p$ 、 $3s$ 、 $3d$ 能级的电子结合能下降 0.8eV , 表明铜的给电子能力增加。原位检测添加碱金属的铜-锌催化剂上, CO 吸附态特征峰红移 10cm^{-1} , 表明 CO 反键电子能力有所增加。这与 Cu 的给电子能力增加是一致的。戴丽珍^[16]等应用 XPS 研究 Cu-Co-K 催化剂, 发现还原活化后, 钾可能以 KOH 形式存在, 钾与氧在表面富集见图

16、表 6。据此可能按 Natta 提出的反应机理生成低碳醇。Cu-Co-Cr 催化剂添加不同数量 K_2O 对催化性能的影响见表 7。这与 XPS 结果 (见表 8) 相一致。钾 (K) 的加入使 Cu_{2p} 及 Co_{2p} 的电子结合能下降, 在约 2% 时出现最低值。 H_2 吸附量随 K 量增加而下降, 与 K 抑制 CH_4 的生成一致。CO 的线式吸附量随 K 量增加而下降, 桥式吸附量随 K 量增加而增加, 于 2% 时出现最大值。王峰云^[6]研究指出, 催化剂表面上的 K^+ 使 CO 吸附峰红移。陈宝树、赵九生的研究指出^[17], 金属钾作为电子施主向 Cu 提供电子, 同时形成了合成低碳醇的催化中心。

可见, 适量碱金属的加入, 调变催化剂活性组分的电子性质和化学性质, 形成更优越的协同催化功能的催化活性中心, 并改善催化剂的物理结构和性质, 从而提高了催化剂对 CO 的活化性能, 增加碳二以上醇生成的选择性。

表 6 还原 Cu-Co 催化剂的表面组成分析

表面组成	还原态	Ar ⁺ 浸蚀 20min	Ar ⁺ 浸蚀 40min
Cu/Co	1.01	1.03	0.98
K/Cu+Co+K	0.061	0.047	0.043
O/Cu+Co+K	0.266	0.183	0.117

表 7 添加 K₂O 对醇合成的影响

K ₂ O 含量	1	2	4
活性 ml/ (ml · h)	0.136	0.143	0.079
醇组成			
甲醇	55.3	47.9	37.7
乙醇	32.5	32.9	29.8
正丙醇	9.0	10.9	7.4
异丙醇	0.6	0.3	4.2
正丁醇	2.6	3.7	4.5
异丁醇	0.1	1.1	4.5
C ₅ 以上醇	0.2	3.2	11.9

反应条件: 280℃ 8MPa 和 GHSV 5000 h⁻¹。

表 8 添加不同 K 含量对催化组分结合能的影响

K ₂ O%	Cu 2p ^{3/2}	Cu L ₃ VV	Co 2p ^{3/2}
0.5	932.5	331.7	778.0
1	932.0	331.4	777.5
2	931.5	331.0	777.1
4	931.8	331.4	777.4

参 考 文 献

- [1] Guo-HuiLi, Li-Zhen Dai, Da-Shun Lu and Shao-Yi Peng, J. of Solid State Chemistry 89, 167, (1990).
- [2] 李国辉, 戴丽珍, 陆大勋, 彭少逸, 第五届全国催化学术报告论文集, P. 227.

- [3] P. Courty, D. Durand, E. Freund, and A. Sugier, *J. Mol. Catal.*, 17(1982)241.
- [4] 汪景春, 蔡水玉, 远松月, 李静, 吴越, *催化学报*, 11(5), 366-371(1990)。
- [5] R. M. Bailliard-Letournel, A. J. Gomez Cobo, C. Mirodatos, M. Primet and J. A. Dalmon, *Catal. lett.*, 2(1989)149-156.
- [6] 王峰云博士研究生毕业论文, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原, 1991。
- [7] Liu Fu and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 92(1985)376.
- [8] 吴世华, 杨树军, 王序昆, *催化学报*, 10(3), 13(1989)。
- [9] Xu Xiaoding, E. B. M. Doesburg, and J. J. F. Scholten, *Catalysis Today*, 2(1987)125-170.
- [10] V. L. Kuznetsov, A. S. Lisitsyn, A. V. Golovin, M. N. Aleksandrov, Yu. I. Ermakov, *Homogen. Heterog. Catal.*, *Proc. Int. Symp. Related. Homogen. Heterog. Catal.*, 5th, 1986, 1065-81.
- [11] G. Natta, U. Colombo, and I. Pasquon, in P. H. Emmet (Editon), *Catalysis*, Vol. V, Reinhold, New York, 1957, pp. 131-174.
- [12] J. C. Slaa, G. J. M. Weierink, J. G. Van Ommen and J. R. H. Ross, *Catalysis Today* 1992. 12. 481-490.
- [13] C. E. Hofstadt, M. Schneider, O. Bock and K. Kochloefl, *Prep. of Catalysta* ■ (1983), 709.
- [14] M. Di conca, A. Riva, . F. Trifiro 第七届国际催化论文集, p.
- [15] 刘金尧, 赵世锦, 刘殿求, *清华大学学报*, 1988, 28(54)65~68。
- [16] 戴丽珍, 陈正华, 李国辉等, 第六届国际煤会议论文集。
- [17] 陈宝树, 赵九生, 张夔. *催化学报*, 1990. 8. 265~270。

12

吸附态 CO 甲烷化机理与动力学

姜炳南 黄世煜 刘伟成 曹更玉 刘昌其 周 全
(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

一、表面催化反应行为	280
二、甲烷化反应中的不同吸附态物种	280
三、基元反应控制步骤的判辨	281
1. 吸附过程	281
2. 控制步骤的竞争反应	282
3. 反应机理	282
4. 基元控制步骤的判辨	282
四、吸附态 CO 甲烷化表观反应动力学	285
1. 表观反应速度式推导	285
2. 表观反应速度常数的实验结果	287
3. 表观活化能 E_a 的实验确定	287
五、控制步骤基元反应动力学	288
1. 控制步骤 III c 的化学计量系数	288
2. 基元控制步骤速度常数 k_3	290
3. 基元反应活化能 E_3 与氢吸附热 Q_H	292
4. 氢吸附系数 K_H 与吸附热 Q_H	292
六、表面活化络合物的热力学性质与覆盖度 θ_X^*	294
1. 过渡态理论与活化络合物 X^*	294
2. 表面活化络合物的覆盖度 θ_X^*	297
七、表面活化络合物的生成与解离动力学	298
八、活化络合物对表面反应速度的贡献	301

1. 关于表面反应速度的 Arrhenius 规律	301
2. 关于表面反应的反应级数	301
参考文献	303

一、表面催化反应行为

多相催化反应过程,一般认为是反应物分子通过三个步骤实现的:即吸附、表面反应和脱附过程。然而在表面反应过程中,反应的具体行为、反应机理和动力学定量规律尚缺乏系统的阐明。在本系列的研究中,试图以 CO 甲烷化为典型反应,研究阐明吸附态物种和表面活化络合物的反应规律。例如反应物分子吸附在催化表面上形成不同的吸附态物种的反应行为,不同吸附态物种的反应机理,吸附态物种的表面动力学规律,吸附态物种基元控制步骤的判辨与基元反应动力学规律,基元反应化学计量系数的确定,表面活化络合物的热力学性质,表面活化络合物的浓度与寿命,表面活化络合物的生成与解离动力学方程与参数,以及表面活化络合物的反应行为与表面反应速度的关系等。希望通过这个系列研究的考察,不仅对 CO 加氢的机理与动力学规律有所阐明,同时将对多相催化反应的本质、分子水平反应机理,表面反应动力学规律以及表面反应速度理论的深入阐明有所帮助。

二、甲烷化反应中的不同吸附态物种

用瞬时原位红外技术测定了在甲烷化反应过程中,催化表面上吸附态 CO 的物种。结果表明在 Ru(5%)-Al₂O₃ 和 Ir(6.6%)-Al₂O₃ 上吸附态 CO 为线式结构,在 Ni(17%)-Al₂O₃、Pd(10%)-Al₂O₃ 上吸附态 CO 为桥式,在 Pt(10%)-Al₂O₃、Rh(10%)-Al₂O₃ 上为线式与桥式并存(表 1)。

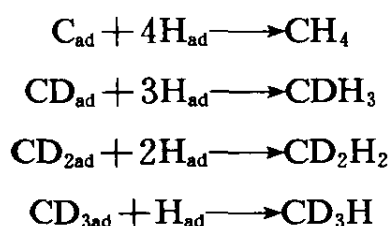
表 1 不同催化剂表面上的吸附态 CO

催 化 剂	吸 附 态	催 化 剂	吸 附 态
Ru(5%)-Al ₂ O ₃	线 式	Pd(10%)-Al ₂ O ₃	桥 式
Ir(6.6%)-Al ₂ O ₃	线 式	Pt(10%)-Al ₂ O ₃	线式+桥式
Ni(17%)-Al ₂ O ₃	桥 式	Rh(10%)-Al ₂ O ₃	线式+桥式

又用瞬时原位红外光谱、同位素 H/D、质谱、脉冲反应技术测定出在反应过程中 Ir (6.6%) - Al₂O₃ 和 Ni (17%) - Al₂O₃ 上 CHD₃、CH₂D₂、CH₃D 和气体产物中 CH₄ 的相对浓度, 从而计算出在催化表面上 C_{ad}、CD_{ad}、CD_{2ad}、CD_{3ad} 四种吸附态物种的相对浓度^[1]。

这个实验大致是这样进行的。将放有催化剂片的红外吸收池抽空, 注入 CO 气, 待吸附稳定后将红外吸收池抽空, 引入流动态 D₂ 气, 使吸附态 CO 氘化。在稳定的反应温度下, 通过 CO 的氘化反应, CO 吸附态红外吸收峰刚消失, 立即将红外吸收池抽空并注入氢气, 用质谱同时检测 CH₄、CDH₃、CD₂H₂、CD₃H 的相对生成量。

从实验过程中可知, 当吸附态 CO 与 D₂ 反应时, 催化剂表面已无吸附态 CO 物种 (瞬时原位红外测定), 但在催化剂表面上仍有 C_{ad}、CD_{ad}、CD_{2ad}、CD_{3ad} 吸附态物种。注入 H₂ 后, 这些物种继续与 H₂ 反应而生成 CH₄、CDH₃、CD₂H₂、CD₃H 等产物, 反应过程如下:



所以, 产物中的 CH₄、CDH₃、CD₂H₂、CD₃H 的生成量就与催化剂表面上吸附态物种 C_{ad}、CD_{ad}、CD_{2ad}、CD_{3ad} 的相对覆盖度相对应。在 Ir-Al₂O₃、Ni-Al₂O₃ 催化剂上各种吸附态物种的相对覆盖度如表 2 所示。

关于表面活化络合物的浓度是根据过渡态理论求得的。

表 2 不同吸附态物种的相对覆盖度^[1]

催 化 剂	CO _{ad}	C _{ad}	CD _{ad}	CD _{2ad}	CD _{3ad}
Ir-Al ₂ O ₃	80	13	0	6	1
Ni-Al ₂ O ₃	74	18	5	1	2

三、基元反应控制步骤的判辨

1. 吸附过程

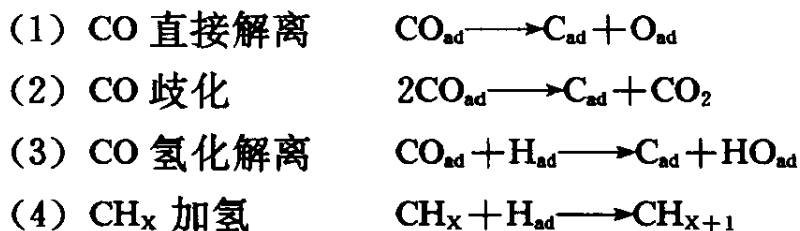
反应物分子 CO 和 H₂ 吸附在催化剂表面上可形成表面吸附态物种。CO 分子吸附在催化表面上形成线式或桥式或二者并存的吸附态物种。



氢气或 D₂ 气吸附在金属催化剂表面上则通过解离吸附而形成 H_{ad} 或 D_{ad} 原子。吸附态 CO 与吸附态 H/D 原子的相互反应完成了各个基元反应过程。

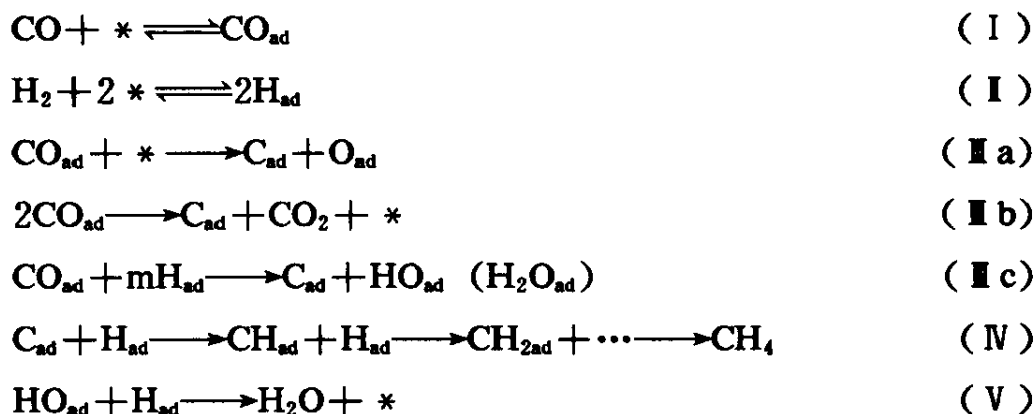
2. 控制步骤的竞争反应

关于 CO 甲烷化反应的反应速度控制步骤，多年来一直有争论，最主要的基元反应有以下 4 种。



3. 反应机理

根据以上所述，CO 甲烷化的反应机理可以写为：



在上述反应机理中，反应 II a、II b、II c、IV 4 个基元步骤哪个是控制步骤有待于实验分辨。

4. 基元控制步骤的判辨

作者设计了 H/D 同位素效应、动力学分辨、产物化学组成分析、表

面最丰中间物原理 (MASI) 以及吸附态反应动力学合理性系列检验的 5 个方法, 对上述 4 个基元反应过程中哪一个最可能为反应速度控制步骤进行判辨。

(1) H/D 同位素效应 首先用同位素效应分辨 III a、III b、III c 3 个基元反应中哪一个是控制步骤。

在反应 III a、III b 中 H 与 D 不参与反应, 因此用 H_2 或 D_2 进行反应, 在相同反应条件下对反应速度无影响, 因此没有 H/D 同位素效应出现, 如果 H/D 同位素效应的实验证明加 H_2 或 D_2 的反应速度相同, 则速度控制步骤属于这两个反应中的一个。

在反应 III c 中, H 与 D 皆参与反应, 如果在相同的反应条件下, 加 H_2 与 D_2 反应速度不同, 则说明有 H/D 同位素效应, 此时基元反应 III c 将是速度控制步骤。

实验结果表明, 在 Ni (17%) - Al_2O_3 和 Pd (10%) - Al_2O_3 上 D_2 的反应速度比 H_2 大 (图 1), 这说明 CO 吸附态的甲烷化有同位素效应^[1]。因此在这 3 个基元反应中, III c 作反应速度控制步骤, 得到实验支持。

(2) 动力学分辨 反应 III a、III b、III c 的反应速度式可以写为:

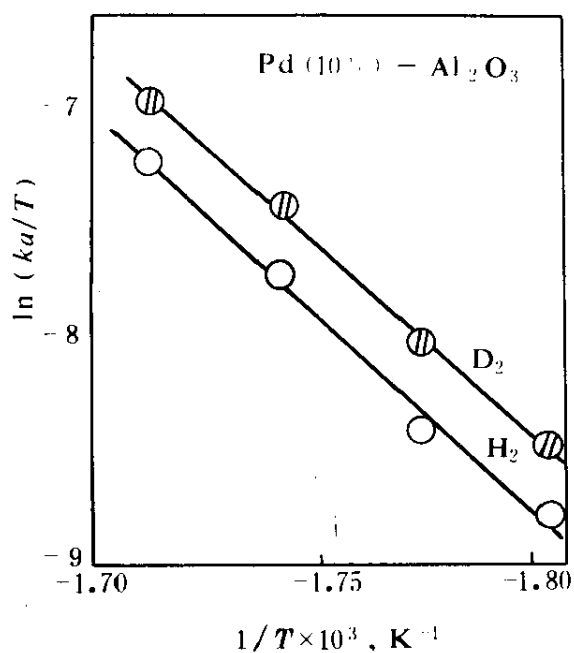
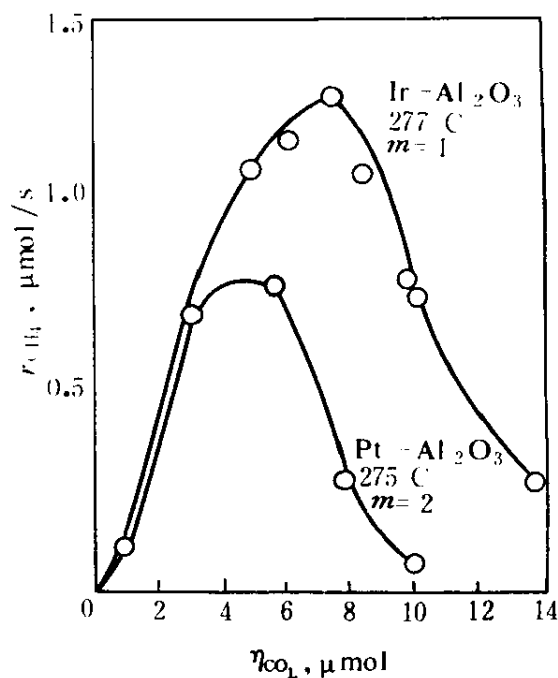
$$r_{3a} = -\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{3a}\theta_{CO} \quad (1)$$

$$r_{3b} = -\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{3b}\theta_{CO}^2 \quad (2)$$

$$r_{3c} = -\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{3c}\theta_{CO} (1-\theta_{CO})^m \quad (3)$$

由 (1) 式, r_{3a} 与 θ_{CO} 应呈线性关系, 因此若 III a 为速度控制步骤, 则 r_{3a} 与 θ_{CO} 为直线关系。同样由 (2) 式, 若速度控制步骤为 III b, 则 r_{3b} 与 θ_{CO}^2 将呈直线关系。然而若 III c 为速度控制步骤, 由 (3) 式可见, 反应速度 r_{3c} 与 θ_{CO} 将有最大值出现 ($m=1, m=2$)。在甲烷化过程中, 如果 r_{3c} 与 θ_{CO} 的实验结果有最大值出现, 则支持速度控制步骤为 III c。

实验结果表明, 无论是在 Ir- Al_2O_3 催化剂上还是在 Pt- Al_2O_3 催化剂上, CO 甲烷化的反应速度与 η_{CO} (与 θ_{CO} 有相应性) 都有最大值^[1]。这些实验的结果 (图 2) 支持 III c 为速度控制步骤。

图1 Pd-Al₂O₃ 上的同位素效应图2 r 和 θ_{CO} 的特性曲线

(3) 产物组成分析 如果Ⅲb为速度控制步骤,则两个CO吸附态物种将生成一个CH₄和CO₂分子,因此CH₄/CO₂≈1。这样,分析产物组成中若CO₂浓度很高或接近于CH₄的浓度,则控制步骤很可能为Ⅲb,但实验结果表明,在反应条件下,产物中CO₂的浓度很低并远远小于CH₄的浓度^[1],因此实验结果不支持Ⅲb为速度控制步骤。

综上所述,在作者的实验条件下,实验结果支持Ⅲc为速度控制步骤。

(4) 最丰表面中间物 现在,对反应Ⅲc和Ⅳ进行判辨,考察哪个反应是控制步骤。根据最丰表面中间物原理,反应速度控制步骤与非控制步骤相比,前者反应物的物种浓度最高。

作者的实验结果(表2)表明在Ni-Al₂O₃和Ir-Al₂O₃表面上CO_{ad}的相对浓度为74~80%,C_{ad}为13~18%;而CD_{ad},CD_{2ad},CD_{3ad}物种仅各0~6%。最丰表面中间物显然为CO_{ad}^[1],而不是CD_x。CD_x的浓度极低,这些结果也支持Ⅲc为速度控制步骤。同时也表明在本实验条件下CH_x+H_{ad}→CH_{x+1}不是速度控制步骤。

(5) 反应动力学多层次合理性检验 关于反应速度控制步骤的确定是否合理还可用一系列按这个控制步骤所推导的多层次动力学方程及参数的合理性进行检验。所推导和衍生的动力学参数越多, 层次越深而无矛盾, 则其可信性越强。

根据这个原理推导和考察了一系列多层次的动力学方程并求出了一系列动力学参数, 与实验结果相检验, 结果表明合理性是满意的。这些多层次检验包括: $Lmi = Kmi t$; E_{mi} 与 $1/T$ 的 Arrhenius 直线关系; $1/Kmi^{1/m} = 1/K_3^{1/m} + [1/(K_3^{1/m} \sqrt{K_H})] P_H^{-1/2}$ 的线性关系; $\ln k_3$ 、 $\ln K_H$ 与 $1/T$ 的线性规律; $\ln Kmi = \ln k_3 - m \ln(1 + 1/\sqrt{K_H P_H})$, $\ln(k_3/T)$ 与 $1/T$ 的直线关系等等。这些定量规律和动力学参数将分述在第四、五、六、七中。

综上所述, 以上 5 个方面的分析检验结果都支持在作者的实验条件下反应 IIIc 为速度控制步骤。

四、吸附态 CO 甲烷化表观反应动力学

1. 表观反应速度式推导^[2,3]

根据三、3 中的反应机理并按 IIIc 为速度控制步骤进行推导, 以求出吸附态 CO 甲烷化反应的表观动力学规律和参数。甲烷化反应速度可写为:

$$-\frac{d\theta_{\text{coi}}}{dt} = k_3 \theta_{\text{coi}} \theta_{\text{H}}^m \quad (4)$$

由 H_2 的吸附平衡 (I 式),

$$K_H P_H (1 - \theta_{\text{coi}} - \theta_{\text{H}})^2 = \theta_{\text{H}}^2 \quad (5)$$

$$\theta_{\text{H}} = \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} (1 - \theta_{\text{coi}}) \quad (6)$$

(6) 式中,

$$\theta_{\text{coi}} = \frac{C_{\text{coi}} t}{C_{\text{coi}} u} = \frac{A_{it}}{A_{iu}} \quad (7)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{\epsilon_i} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) j \quad (8)$$

或

$$A_{ij} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{\varepsilon_i} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) j dv \quad (9)$$

$$\theta_{\text{col}} = \frac{\int_{v_{1t}}^{v_{2t}} \frac{1}{\varepsilon_i} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) t dv}{\int_{v_{1u}}^{v_{2u}} \frac{1}{\varepsilon_i} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) u dv} \quad (10)$$

将 A_t/A_u 代入 (4), (6) 式的 θ_{co} 中, 积分 (4) 式得以下两种情况。

当 $m=1$

$$\ln\left[\frac{(A_u/A_t) - 1}{(A_u/A_o) - 1}\right] = \frac{k_3 \sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} t \quad (11)$$

令
$$L_{11} = \ln\left[\frac{(A_u/A_t) - 1}{(A_u/A_o) - 1}\right] \quad (12)$$

则
$$L_{11} = K_{11} t \quad (13)$$

式中
$$K_{11} = \frac{k_3 \sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} \quad (14)$$

由此求得当 $m=1$ 时吸附态 CO 甲烷化表观反应速度常数 K_{11} 。

当 $m=2$ 时, 积分 (4) 式, 类似地得:

$$\ln\left[\frac{(A_u/A_t) - 1}{(A_u/A_o) - 1}\right] - \frac{A_u}{A_u - A_t} + \frac{A_u}{A_u - A_o} = k_3 \left(\frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}}\right)^2 t \quad (15)$$

令
$$L_{21} = \ln\left[\frac{(A_u/A_t) - 1}{(A_u/A_o) - 1}\right] - \frac{A_u}{A_u - A_t} + \frac{A_u}{A_u - A_o} \quad (16)$$

因此
$$L_{21} = K_{21} t \quad (17)$$

$$K_{21} = k_3 \left(\frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}}\right)^2 \quad (18)$$

这样, 当 $m=1, m=2$ 时

$$K_{mi} = k_3 \left(\frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}}\right)^m \quad (19)$$

当 $m=1$ 时, 由 (13) 式将 L_{11} 与 t 作图, 得一直线关系, 其斜率为表观反应速度常数 K_{11} 。

当 $m=2$ 时, 由 (17) 式, 将 L_{21} 与 t 作图, 得一直线, 其斜率为表观反应速度常数 K_{21} 。

在以后各节中, 求出 K_H 值, 于是也可以根据 P_H 、 K_H 、 m 等值按式 (14)、(18) 求出 K_{11} 和 K_{21} 的值。

根据 $\ln K_{11}$ 、 $\ln K_{21}$ 与 $1/T$ 的 Arrhenius 规律可以求出表观活化能 E_a 。以上诸式中

θ_{CO} 为吸附态 CO 的覆盖度;

θ_H 为吸附态原子 H 的覆盖度;

k_3 为控制步骤 III c 的基元反应速度常数;

m 为一个吸附态 CO 与几个吸附态原子反应的化学计量系数;

t 为反应时间, (min 或 s);

K_H 为氢的吸附系数 $(\text{atm})^{-1}$;

C_{COi} 为吸附态 CO 物种的浓度 (mol/cm^3) ;

A_{ij} 为吸附态 CO 物种的吸收度;

ϵ 为吸附态 CO 物种的消光系数;

ν 为吸附态 CO 物种的波数 (cm^{-1}) ;

T 为吸附态 CO 的透过率;

K_{mi} 为 $m=m$ 时线式或桥式吸附态 CO 甲烷化表观反应速度常数 $(\text{min}^{-1}$ 或 $\text{s}^{-1})$;

E_a 为表观反应活化能, (kcal/mol);

角注 i 表示线式或桥式 CO;

o, t, u 表示反应时间 t 为 0, u 和饱和吸附时的状况;

j 表示 o, t, u 的状态。

2. 表观反应速度常数的实验结果

为了验证 (13)、(17) 两式 L_{mi} 与 t 的直线关系, 作者曾进行了 Ru- Al_2O_3 、Ir- Al_2O_3 、Ni- Al_2O_3 、Pd- Al_2O_3 、Pt- Al_2O_3 、Rh- Al_2O_3 、六种催化剂甲烷化的动力学实验。实验结果证明 L_{11} 、 L_{1b} 、 L_{21} 、 L_{2b} 与反应时间 t 皆呈直线关系或近似直线关系。Ru, Pd- Al_2O_3 、催化剂的实验结果如图 3, 4, 5 所示, 由各催化剂反应所得的直线斜率求出各相应条件下的 K_{11} 、 K_{21} 值。

3. 表观活化能 E_a 的实验确定

将上述六种催化剂在不同反应温度和氢压下所求得的 K_{11} 、 K_{21} 按

Arrhenius 规律作图, 皆得直线关系。其中在 Ru-Al₂O₃、Pd-Al₂O₃ 和 Pt-Al₂O₃ 上的实验结果为图 6, 7, 8 所示, 由此求出在六种催化剂上甲烷化表观反应活化能 E_a 。

五、控制步骤基元反应动力学

1. 控制步骤 III_c 的化学计量系数^[4]

在 (4) 式中, 吸附态 CO 与 H 原子反应的化学计量系数 m , 对反应机理、反应速度和基元反应动力学参数都有重要影响。本节中将推导出计算 m 的方程式和方法。

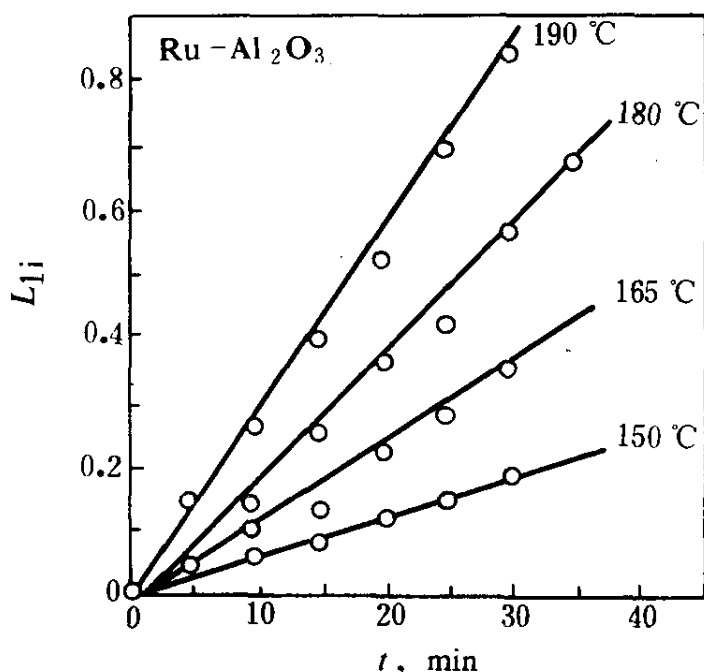


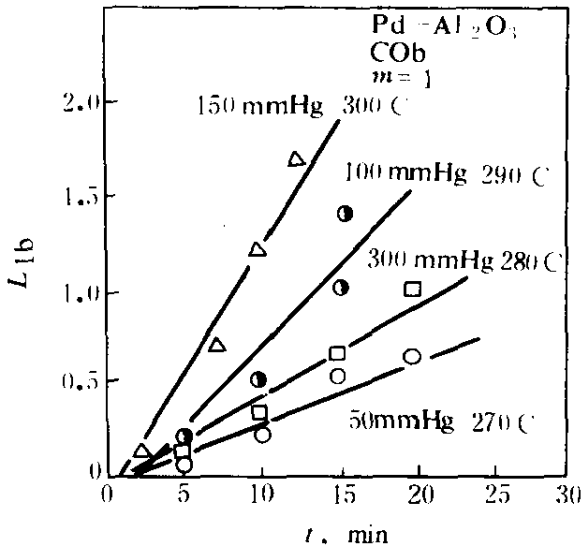
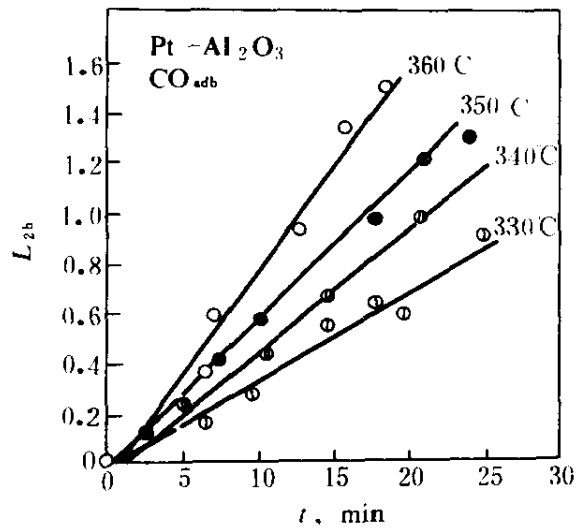
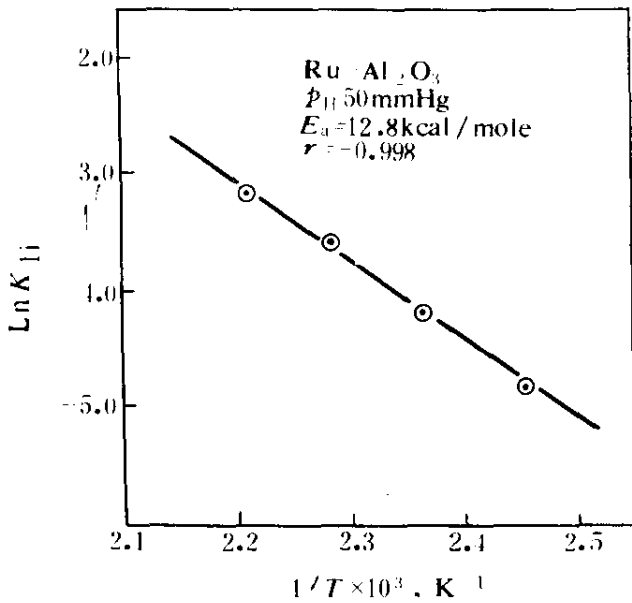
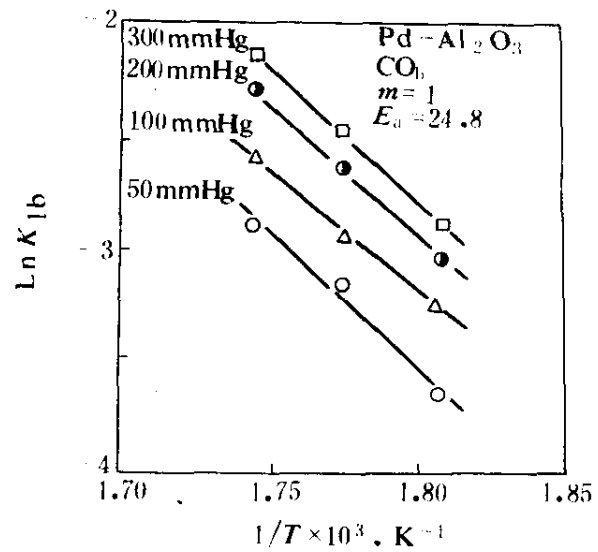
图 3 Ru-Al₂O₃ 上 L_{11} 与 t 的关系

由 (19) 式, 两边取对数值得:

$$\ln K_{m1} = \ln k_3 - m \ln \left(1 + \frac{1}{\sqrt{K_H P_H}} \right) \quad (20)$$

将 $\ln K_{m1}$ 与 $\ln \left(1 + \frac{1}{\sqrt{K_H P_H}} \right)$ 作图, 得一直线, 其斜率为化学计量系数 m 。

作者考察了 Ru-Al₂O₃, 解 Ir-Al₂O₃, Ni-Al₂O₃, Pd-Al₂O₃, Pt-Al₂O₃,

图4 Pd-Al₂O₃ 上 L_{1b} 与 t 的关系图5 Pt-Al₂O₃ 上 L_{2b} 与 t 的关系图6 Ru-Al₂O₃ 上的表观反应活化能图7 Pd-Al₂O₃ 上的表观反应活化能

Rh-Al₂O₃ 六种催化剂上吸附态 CO 与 H 反应的化学计量系数，实验结果表明， $\ln K_{m1}$ 与 $\ln (1 + 1/\sqrt{K_H P_H})$ 皆为直线关系，由这些直线的斜率求得 m 值的结果表明，Pt-Al₂O₃ 所得的 m 值为 2，除此之外皆为 $m=1$ 。

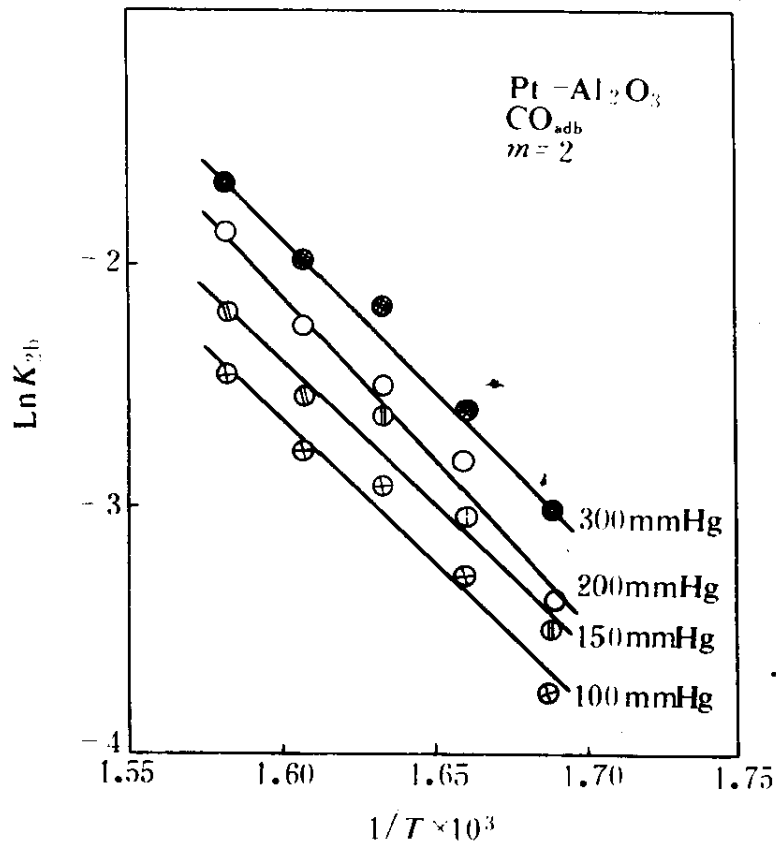


图 8 在 Pt-Al₂O₃ 上的表观反应活化能

$$E_a (300 \text{ mmHg}) = 25.0 \text{ kcal/mole}$$

$$E_a (200 \text{ mmHg}) = 26.9 \text{ kcal/mole}$$

$$E_a (100 \text{ mmHg}) = 23.6 \text{ kcal/mole}$$

$$E_a (150 \text{ mmHg}) = 23.5 \text{ kcal/mole}$$

在上述实验中，Ru-Al₂O₃、Pd-Al₂O₃、Pt-Al₂O₃ 的实验结果如图 9、10、11 所示。

2. 基元控制步骤速度常数 $k_3^{[2,3]}$

由 (19) 式可以求出基元控制步骤 III c 的速度常数。将 (19) 式线性化得：

$$K_{\text{ml}}^{-1/m} = k_3^{-1/m} + k_3^{-1/m} (K_H)^{-1/2} (P_H)^{-1/2} \quad (20')$$

将 $K_{\text{ml}}^{-1/m}$ 与 $P_H^{-1/2}$ 作图可得一直线关系，其截距

$$a = k_3^{-1/m}$$

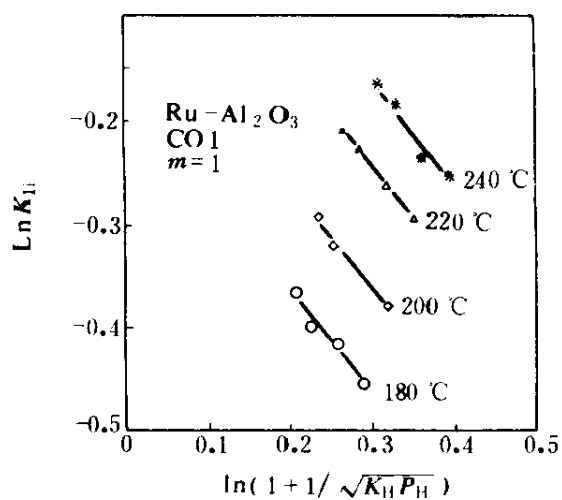


图9 在 Ru-Al₂O₃ 上
lnK₁₁与 $\ln(1+1/\sqrt{K_H P_H})$ 的关系

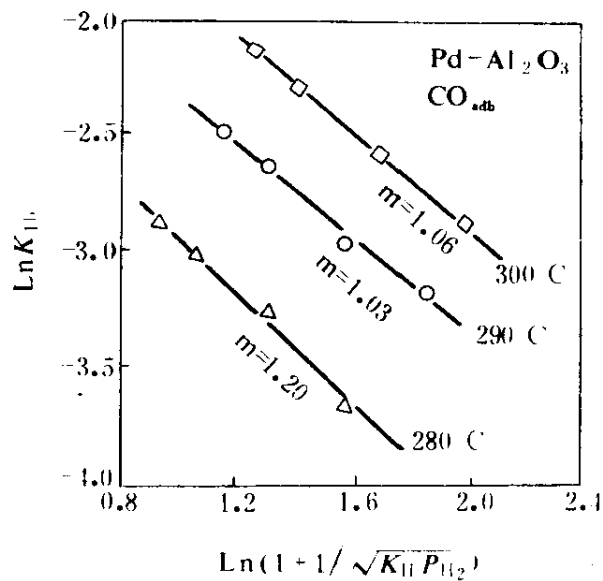


图10 Pd-Al₂O₃ 上 lnK₁₁与
 $\ln(1+1/\sqrt{K_H P_H})$ 的关系

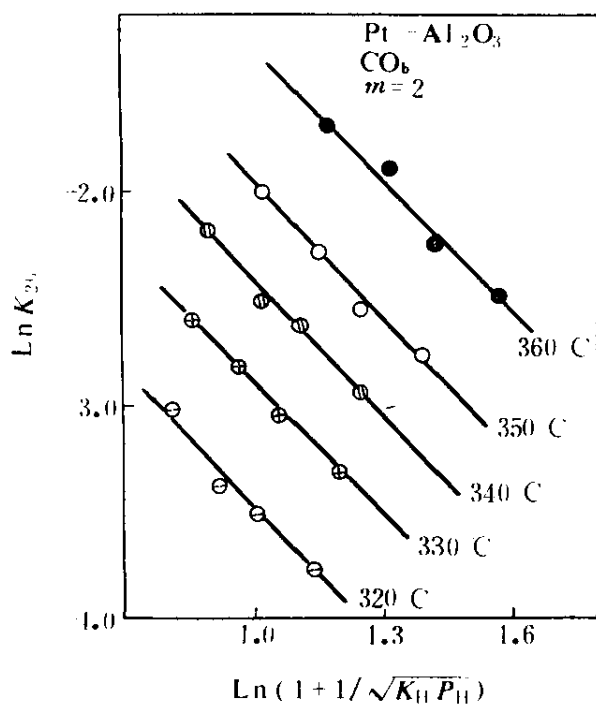


图11 Pt-Al₂O₃ 上 lnK₂₀与
 $\ln(1+1/\sqrt{K_H P_H})$ 的关系

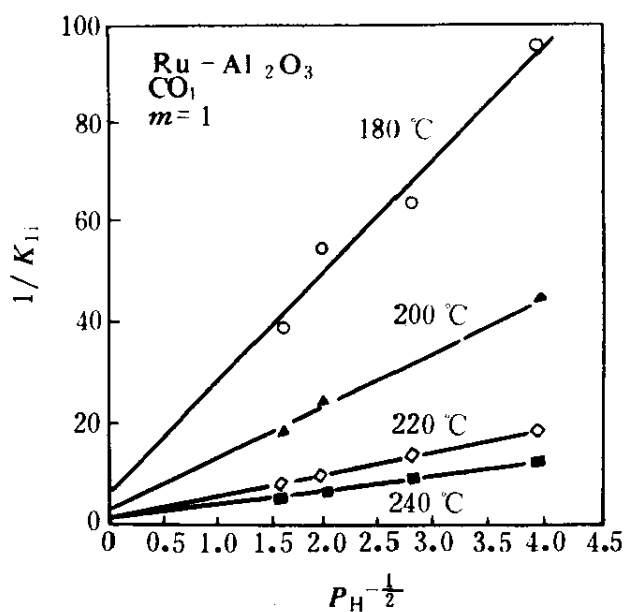


图12 在 Ru-Al₂O₃ 上 K_{11}^{-1} 与
 $P_H^{-1/2}$ 的关系

由此得： $k_3 = a^{-1/m}$ (21)

当 $m=1$ 时， $k_3 = 1/a$ (22)

当 $m=2$ 时， $k_3 = 1/a^2$ (23)

实验结果表明， $K_{\text{ad}}^{1/2}$ 与 $P_{\text{H}_2}^{1/2}$ 确为直线关系或近似直线关系。由此由 a 求得上述六种催化剂上吸附态 CO 甲烷化的 k_3 值。其中 Ru-Al₂O₃, Pd-Al₂O₃, Pt-Al₂O₃ 的实验结果如图 12, 13, 14 所示。

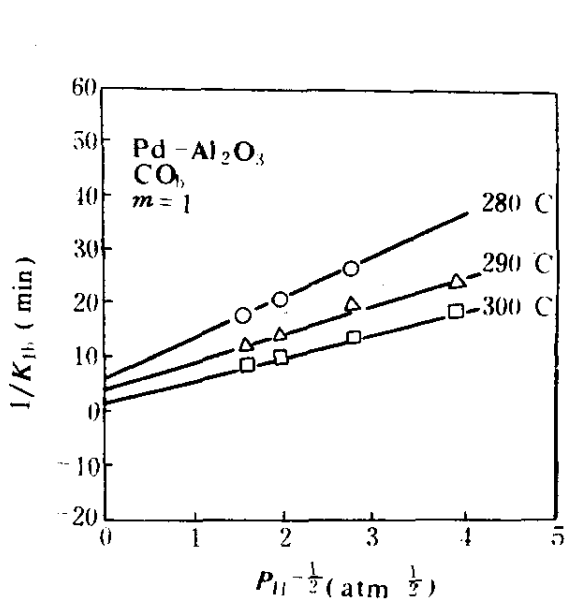


图 13 在 Pd-Al₂O₃ 上 K_3^{-1} 与 $P_{\text{H}_2}^{1/2}$ 的关系

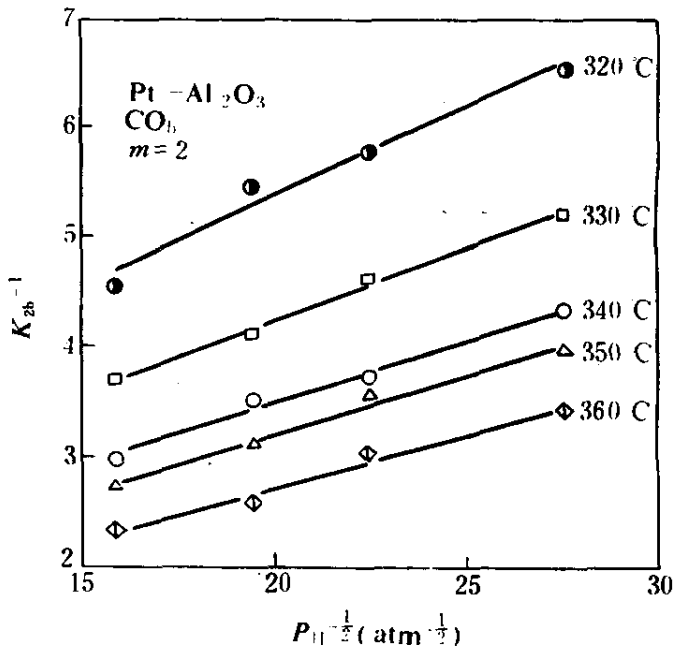


图 14 在 Pt-Al₂O₃ 上 $K_3^{-1/2}$ 与 $P_{\text{H}_2}^{1/2}$ 的关系

3. 基元反应活化能 E_3 与氢吸附热 Q_{H}

将上节所求的 K_3 值按 $\ln k_3$ 与 $1/T$ 作图将得 Arrhenius 直线。由此可得控制步骤基元反应活化能 E_3 ，实验结果表明在上述六种催化剂上 $\ln k_3$ 与 $1/T$ 的图线皆为直线或近似于一直线，实验结果如图 15, 16, 17 所示。由此所求得的活化能 E_3 列在表 3 中。

4. 氢吸附系数 K_{H} 与吸附热 Q_{H}

由 (20) 式中 $K_{\text{ad}}^{-1/m}$ 与 $P_{\text{H}_2}^{-1/2}$ 的直线的斜率和截距还可求出在反应进行时氢的吸附系数 K_{H} 。这种氢吸附系数与单独的氢吸附实验不同，

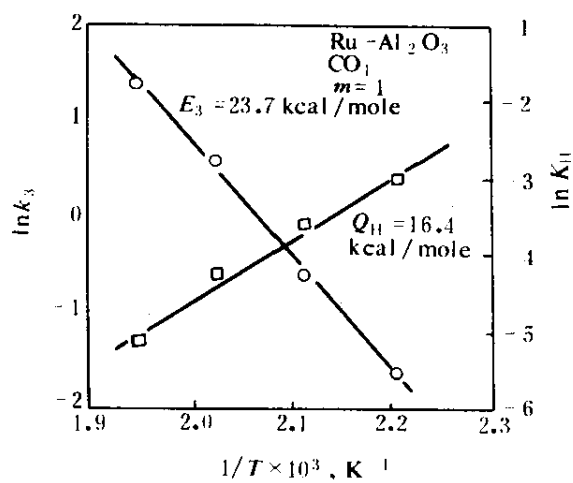


图 15 在 Ru-Al₂O₃ 上甲烷化反应的 E_3 与 Q_H

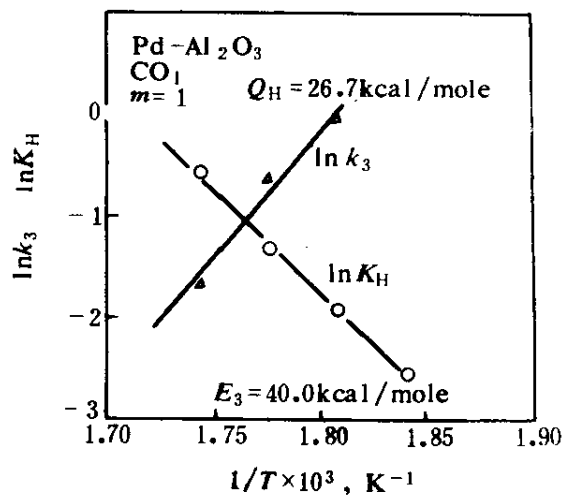


图 16 在 Pd-Al₂O₃ 上甲烷化反应的 E_3 与 Q_H

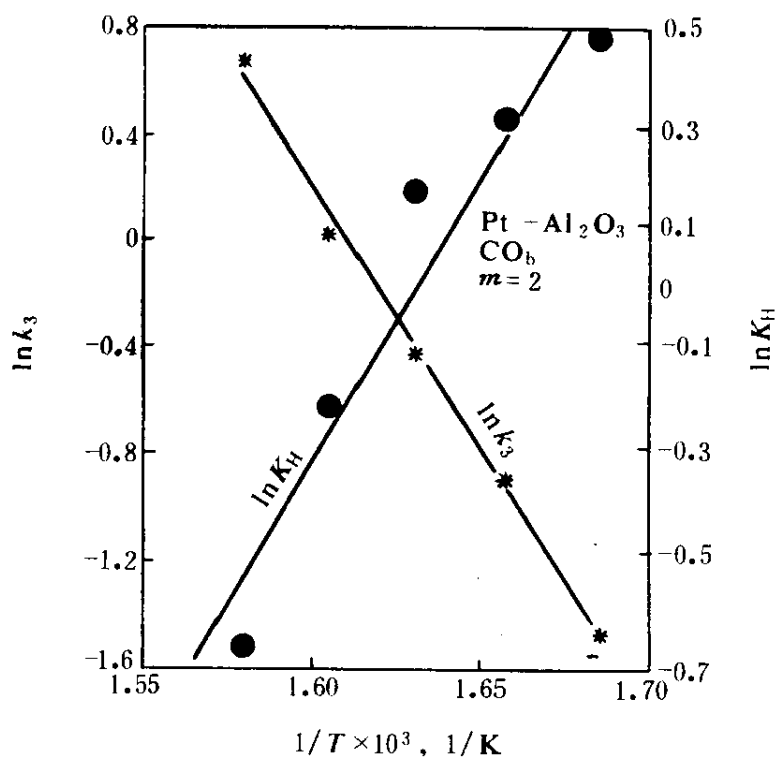


图 17 在 Pt-Al₂O₃ 上甲烷化反应的 E_3 与 Q_H

前者是在反应条件下和反应进行中测定的。式 (20) 直线的斜率:

$$b = k_3^{-1/m} (K_H)^{-1/2} \quad (24)$$

由 (21) 式的 a 值代入, 当 $m=1$, $m=2$ 时, 皆得

$$K_H = a^2 / b^2 \quad (25)$$

将 K_H 的对数值与 $1/T$ 作图将得 Von Hoff's 直线, 由此直线的斜率可得到在反应条件和反应进行中的氢吸附热 Q_H 。

实验结果证明, $\ln K_H$ 与 $1/T$ 为线性或近似线性关系, 如图 15, 16, 17 所示, 由此求出在反应进行下的氢吸附热 Q_H 值如表 3 所示。

表 3 基元反应 IIIc 的动力学参数

催化剂	Ru-Al ₂ O ₃	Ir-Al ₂ O ₃	Ni-Al ₂ O ₃	Pd-Al ₂ O ₃	Pt-Al ₂ O ₃		Rh-Al ₂ O ₃
CO 物种	线式	线式	桥式	桥式	线式	桥式	线式
T (°C)	180	325	170	280	330	330	180
k_3 (min) ⁻¹	192	15.2	0.13	0.14	0.801	0.406	0.144
E_3 (kcal/mole)	14.8~16.1	39.8	26.7	40.0	34.1	39.0	22.6
K_H (atm) ⁻¹	0.0509	0.00071	0.059	1.30	0.316	1.22	9.98
Q_H (kcal/mole)	16.9	10.2	17.0	26.7	13.4	21.0	24.0
m	1	1	1	1	2	2	1

六、表面活化络合物的热力学性质与覆盖度 θ_X^*

1. 过渡态理论与活化络合物 X^*

根据过渡态理论, 化学反应的进行是通过活化络合物的生成与解离而实现的, 在多相反应过程中也应如此。然而在多相催化反应中这个问题尚未进行系统的研究考察, 作者在完成第五节关于控制步骤基元反应动力学研究之后, 继而开展表面活化络合物的研究工作。这是由于控制步骤基元反应动力学参数如 k_3 等提供了过渡态理论和表面活化络合物研究的基础。根据吸附态 CO 在 Ru-Al₂O₃ 催化剂上甲烷化基元反应动力学的参数, 对表面活化络合物的热力学性质和动力学行为进行一系列的考察, 其目的是希望对多相催化反应速度理论提供一

些新概念。

过渡态理论指出，一个基元化学反应系统的实现，需要使反应物物种（在此反应物物种为 CO_{ad} 及 H_{ad} ）经过活化生成活化络合物。 X^\ddagger 越过势垒的顶点而分解为产物（产物为 $\text{C}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$ ），这个势垒如图 18 所示。

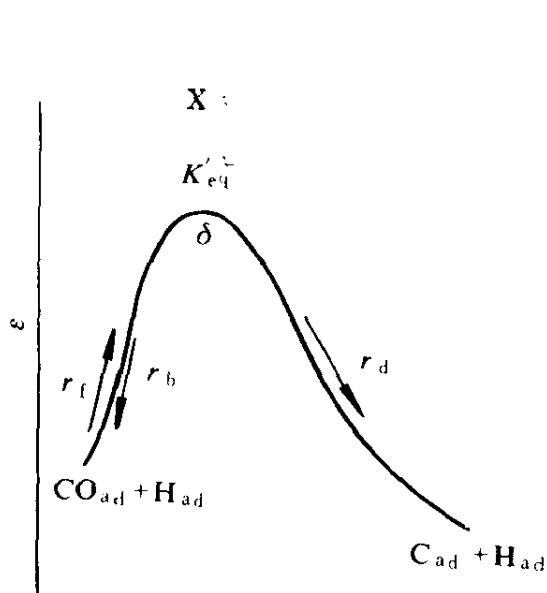


图 18 过渡态理论的势垒

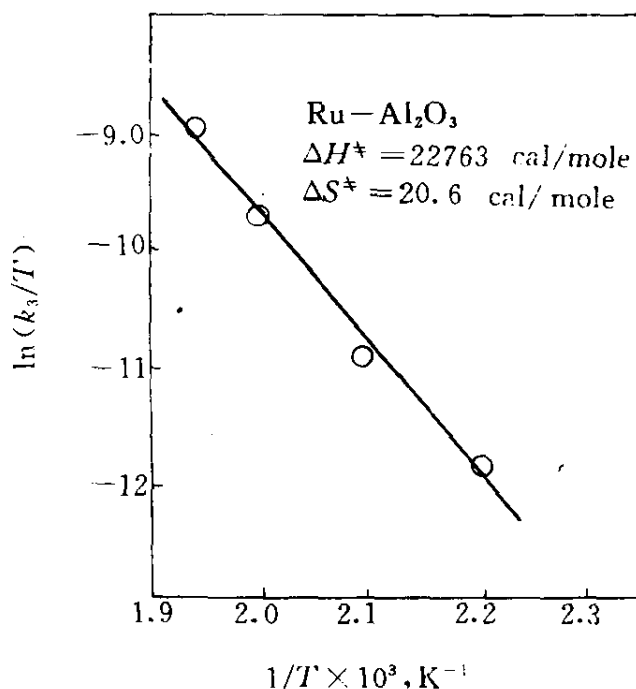
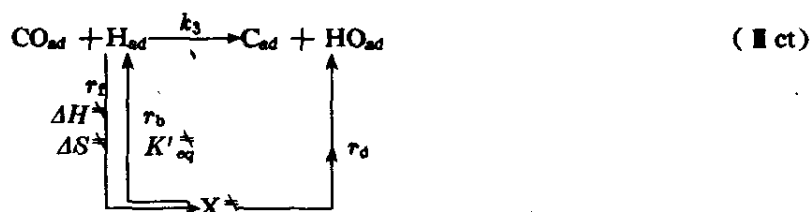


图 19 在 $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$ 上
 $\ln(k_3/T)$ 与 $1/T$ 的关系

当反应物物种为 CO_{ad} 与 H_{ad} 吸附态的情况下，经活化焓 ΔH^\ddagger 、活化熵 ΔS^\ddagger 生成表面活化络合物 X^\ddagger ，控制步骤基元反应过程为 II c ，即



在反应 II ct 这个过渡态反应图式中，可以认为基元控制步骤 II c 的实现是包含了表面活化络合物的生成和分解过程。

控制步骤基元反应速度常数 k_3 与活化焓 ΔH^\ddagger ，活化熵 ΔS^\ddagger 的关系

如 (26), (27) 式所示:

$$k_3 = \frac{K_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (26)$$

$$\ln(k_3/T) = \ln \frac{K_B}{h} + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT \quad (27)$$

可见, 由可靠的控制步骤基元反应速度常数 k_3 的值和变化规律可以求出 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 的值。由热力学, 可以求出 X^\ddagger 越过势垒顶点前的平衡常数 K_{eq}^\ddagger 。

$$K_{eq}^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = e^{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT} \quad (28)$$

式中 ΔG^\ddagger 为自由能, 此时所生成的表面活化络合物在越过势垒顶点 δ 前部分地落回反应物原处, 即分解为 CO_{ad} 和 H_{ad} 。在所生成的活化络合物中只有一部分能越过势垒顶点 δ , 然后解离为基元反应产物 C_{ad} 和 HO_{ad} 。后者继而与 H_{ad} 反应生成 CH_4 和 H_2O , 达到 X^\ddagger 解离的平衡常数 K'_{eq}^\ddagger 应该等于 K_{eq}^\ddagger 乘上平动能的配分函数^[5], 如 (29) 式所示。

$$K'_{eq}^\ddagger = K_{eq}^\ddagger \frac{\delta(2\pi m^\ddagger K_B T/N_0)^{1/2}}{h} \quad (29)$$

为了考察本系列的实验结果是否与过渡态理论 (27) 式相符, 作者将 $\ln(k_3/T)$ 与 $1/T$ 作图, 考察是否为直线关系; 同时考察能否得到合理的活化焓 ΔH^\ddagger 和活化熵 ΔS^\ddagger ; 并用 Ru- Al_2O_3 上甲烷化的实验结果进行验证。结果表明 $\ln(k_3/T)$ 与 $1/T$ 为直线关系, 与过渡态理论相符 (图 19)^[6,7]。此外, 得到合理的 $\Delta H^\ddagger = 22764 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -20.6 \text{ cal/mol}$ 等数据。由此, 也可得到活化自由能 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ 的数据。

根据 ΔG^\ddagger (由 $\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ 求出) 的数据, 按 (28) 式求得 K_{eq}^\ddagger 的值。继而乘之于平动能配分函数, 按 (29) 式, 可以求出表面活化络合物 θ_X^\ddagger 与 θ_{CO} 、 θ_H 的平衡常数 K'_{eq}^\ddagger 的值, 如表 4 所示。

以上式中 k_3 —— I_c 基元控制步骤的反应速度常数;

K_B —— 波尔兹曼常数;

h —— 普朗克常数;

$\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger, \Delta G^\ddagger$ —— 活化焓、活化熵和活化自由能;

δ —— 势垒顶端的距离, $\delta = 0.1 \text{ nm}$;

m^* ——表面活化络合物的分子量, 在这里取 $\text{HR}_u\text{2CO}$ 为 X^* 的分子式;

N_0 —— Arogadro 数。

2. 表面活化络合物的覆盖度 θ_X^*

由于表面活化络合物 X^* 的浓度是与反应物物种 CO_{ad} , H_{ad} 达到平衡有关, 因此,

$$\frac{\theta_X^*}{\theta_H \theta_{\text{CO}}} = K'_{\text{eq}}^* \quad (30)$$

由 (4) 式

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} (1 - \theta_{\text{CO}})$$

所以

$$\theta_X^* = K'_{\text{eq}}^* \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} (1 - \theta_{\text{CO}}) \theta_{\text{CO}} \quad (31)$$

由 (31) 式可见, 表面活化络合物的覆盖度 θ_X^* 与 K_H 、 P_H 和 θ_{CO} 有关, K_H 又与温度有关, 因此当反应温度与压力为定值时, θ_X^* 与 $\theta_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}})$ 的乘积有关。(31) 式表明, 当 θ_{CO} 改变时, 表面活化络合物的覆盖度 θ_X^* 有最大值出现, 其最大值出现的条件由微分 (31) 式得:

$$\frac{d\theta_X^*}{d\theta_{\text{CO}}} = K'_{\text{eq}}^* \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} (1 - 2\theta_{\text{CO}}) = 0 \quad (32)$$

即 $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ 时, $\theta_X^* = \theta_{X_{\text{max}}}^*$ 。

为了便于考察比较起见, 在一定的反应温度和氢压下, 作者采用 $\theta_{X_{\text{max}}}^*$ 作为考察表面活化络合物的覆盖度的指标。

按 (32) 式计算了在 $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$ 表面上, 以及在不同反应温度, 氢分压下的 θ_X^* 值, 实验结果如表 5 所示。在表 (5) 中所述的 K_H , θ_H 皆按 (25) 式和 (4) 式求出的, K'_{eq}^* 值如表 4 所示。

表 5 的计算结果表明, 在 453K , $P_H = 0.0658\text{atm}$ 下, θ_X^* 的值随 θ_{CO} 增加而增加。当 $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ 时, θ_X^* 为最大, 其值为 8.3×10^{-17} , 随着 θ_{CO} 继续增加, θ_X^* 值又随着下降, 此外 P_H 由 0.0658atm 增至 0.3947atm ,

$\theta_{x_{\max}}^*$ 由 8.3×10^{-17} 增至 18.8×10^{-17} , 当反应温度由 453K 增至 513K ($P_H = 0.3947 \text{ atm}$) $\theta_{x_{\max}}^*$ 的值由 18.8×10^{-17} 增至 297.0×10^{-17} 。

表 4 不同温度下的 K'_{eq}^* 催化剂: Ru(5%)-Al₂O₃

T, K	$K'_{\text{eq}}^* \times 10^{15}$	T, K	$K'_{\text{eq}}^* \times 10^{15}$
453	6.083	493	49.375
473	18.107	513	124.61

表 5 不同条件下 θ_x^* 的值 催化剂: Ru(5%)-Al₂O₃

T, K	$P_H, \text{ atm}$	K'_{eq}^*	$\frac{\sqrt{K_H P_H}}{(1 + \sqrt{K_H P_H})}$	θ_{CO}	θ_H	$\theta_x^* \times 10^{17}$
473	0.0658	6.0828×10^{-15}	0.05446	0.1	0.0400	2.99
				0.2	0.0437	5.32
				0.3	0.0382	6.98
				0.4	0.0328	7.95
				0.5	0.0273	8.30
				0.6	0.0219	7.98
				0.7	0.0164	6.98
				0.8	0.0109	5.32
				0.9	0.0050	2.96
				1.0	0	0
453	0.3947	6.083×10^{-15}	0.1236	0.5	0.0618	18.8
513	0.0658	1.246×10^{-15}	0.0192	0.5	0.0096	59.67
513	0.3947	1.246×10^{-15}	0.096	0.0	0.0478	297.0

上述结果还表明, 在 Ru-Al₂O₃ 表面上表面活化络合物的覆盖度很小, 目前尚不易为一般表面测定仪器所测出, 只能用上述方法进行计算。

七、表面活化络合物的生成与解离动力学

表 5 表明, 在所述的反应条件下表面活化络合物的覆盖度很低, 但是如果其寿命很短, 则仍有相当快的反应速度。如果其寿命很长欲达

到较快的反应速度是相当困难的。因此作者对表面活化络合物的寿命进行了定量的考察。

由于表面活化络合物的寿命是与其解离速度有关，因此需要考察表面活化络合物的生成与解离反应的动力学方程和参数。

由图 18 可见，表面活化络合物的反应可分以下 4 个过程：

(1) 总包正向反应，即吸附态 CO 物种与吸附态 H 原子的正向总包反应速度

$$r_t = k_t \theta_{CO} \theta_H \quad (33)$$

(2) 逆向反应速度，即所生成的表面活化络合物 X^* 在未越过势垒顶点 δ 处前，按化学平衡规律分解为反应物物种 CO_{ad} 、 H_{ad} 的速度

$$r_b = k_b \theta_{X^*} \quad (34)$$

(3) X^* 越过势垒顶点而离解为产物 C_{ad} 、 HO_{ad} 的速度

$$r_d = k_d \theta_{X^*} \quad (35)$$

(4) 净转化速度，即总正向反应速度与逆向反应速度之差，按质量守恒规律，这个速度差就是 X^* 的解离速度

$$r_d = r_t - r_b \quad (36)$$

现在考察各反应的速度常数，由 (36) 式

$$k_t \theta_{CO} \theta_H - k_b \theta_{X^*} = k_d \theta_{X^*} \quad (37)$$

由 (30) 式

$$\theta_{X^*} = K'_{eq} \theta_{CO} \theta_H \quad (38)$$

所以

$$k_t \theta_{CO} \theta_H = (k_b + k_d) K'_{eq} \theta_{CO} \theta_H \quad (39)$$

由质量守恒律

$$k_3\theta_{CO}\theta_H = k_d\theta_X^* \quad (40)$$

$$k_d = k_3/K'_{eq} \quad (41)$$

由于由 δ 顶点返回为 $CO_{ad} + H_{ad}$ 的逆反应速度与由 δ 顶点解离为 $C_{ad} + HO_{ad}$ 的速度相等, 所以

$$r_d = f_b \quad (42)$$

$$k_d = k_b \quad (43)$$

$$r_f = r_b + r_d = 2r_d \quad (44)$$

所以
$$k_f = 2k_3 \quad (45)$$

以上这些速度方程和速度常数如表 6、表 7 所示。

表 6 X^* 的生成解离速度方程

催化剂		Ru-Al ₂ O ₃	
反 应	反应速度	速度方程	速度常数
总正向反应	r_f	$r_f = 2k_3\theta_{CO}\theta_H$	$k_f = 2k_3$
逆向反应	r_b	$r_b = k_b\theta_X^*$	$k_b = (k_3/K'_{eq})\theta_X^*$
解离反应	r_d	$r_d = k_d\theta_X^*$	$k_d = (k_3/K'_{eq})\theta_X^*$
净正向方向	$r_f - r_b$	$r_f - r_b = k_3\theta_{CO}\theta_H$	$k_f - k_b = k_3$

将不同反应温度下的 k_3 , θ_H , r_f , r_b , r_d , k_f , k_b , k_d 等值计算后列在表 7 中, 用 Arrhenius 方程求出 r_f , r_b , r_d 的活化能 E_f , E_b , E_d 等, 结果表明 $E_f = E_b = 23.7 \text{ kcal/mol}$ 。 $k_d = k_b = 4 \sim 6 \times 10^{11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $E_d = 0$ 。这说明 X^* 解离为 $C_{ad} + HO_{ad}$ 为单分子反应, 这个反应不需要外加的活性中心的帮助, 其反应活化能大致为 0, 并亦不需要活化能。这些结果与过渡态理论的概念相符。

此外由表 7 可见 X^* 的解离速度常数 k_d 受温度的影响不大, 皆为 $4.6 \sim 6.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 左右, 由于表面活化络合物 X^* 的寿命可用 $1/k_d$ 来表示, 因此 X^* 的寿命在 $\tau = 1.6 \sim 2.2 \times 10^{-12} \text{ s}$ 附近。由此可见 X^* 的寿命极短, 目前很难用现有的测试仪器观测出来。然而 X^* 的活性很高。

表 7 X^* 生成与解离动力学参数

催化剂 Ru-Al ₂ O ₃ pH=0.0658 (atm), $\theta_{CO}=0.5$, $\theta_X^*=\theta_{X_{max}}^*$				
T, K	k_3 s ⁻¹	$K'_{eq} \times 10^3$	θ_H	$r_t \times 10^4$ s ⁻¹
453	3.206	6.083	0.504	1.616
473	2.331	18.11	0.0272	2.239
493	29.54	49.37	0.0141	4.165
513	66.4	124.61	0.0060	3.846

催化剂 Ru-Al ₂ O ₃ pH=0.0658 (atm), $\theta_{CO}, 0.5$, $\theta_X^*=\theta_{X_{max}}^*$				
$r_b=r_d \times 10^{14}$ s ⁻¹	$k_t \times 10^4$ s ⁻¹	E_t kcal/mol	$k_b=k_d \times 10^{11}$ s ⁻¹	E_a kcal/mol
0.8064	4.406	23.7	5.27	0.076
1.119	4.662		4.55	
2.083	59.08		5.98	
1.923	123.8		5.3	

八、活化络合物对表面反应速度的贡献

在二维空间的表面反应中，为什么反应速度与反应温度也与三维空间一样有 Arrhenius 定量规律？为什么反应速度与反应物的分压也有反应级数的现象？这些规律是否与表面活化络合物的反应行为有关？在本节中将对对此进行一些探索考察。

1. 关于表面反应速度的 Arrhenius 规律

用前述方法计算了不同反应温度 (T)，不同氢分压的有关 K_H ， K'_{eq} 等数据。将这些数据代入 (31) 式中，从而求得在所述条件下的 $\theta_{X_{max}}^*$ 值，并找寻 $\theta_{X_{max}}^*$ 与 T 的关系，实验结果如图 20 所示，结果指出 $\ln \theta_{X_{max}}^*$ 与 $1/T$ 呈直线关系。这种关系与 Arrhenius 图线相似，其斜率 $b=7700$ 。这些结果提示出在催化表面上这种 Arrhenius 规律其实质是由于随着反应温度的增加，造成越过势垒 δ 处的 X^* 相应增加，这个规律也可以用 Arrhenius 规律来表示。因此 X^* 解离为 C_{ad} 和 HO_{ad} 的速度就出现了 Arrhenius 规律。

以上这些实验和计算结果的叙述，为二维空间的表面反应速度的 Arrhenius 规律提出了新的论述。

2. 关于表面反应的反应级数

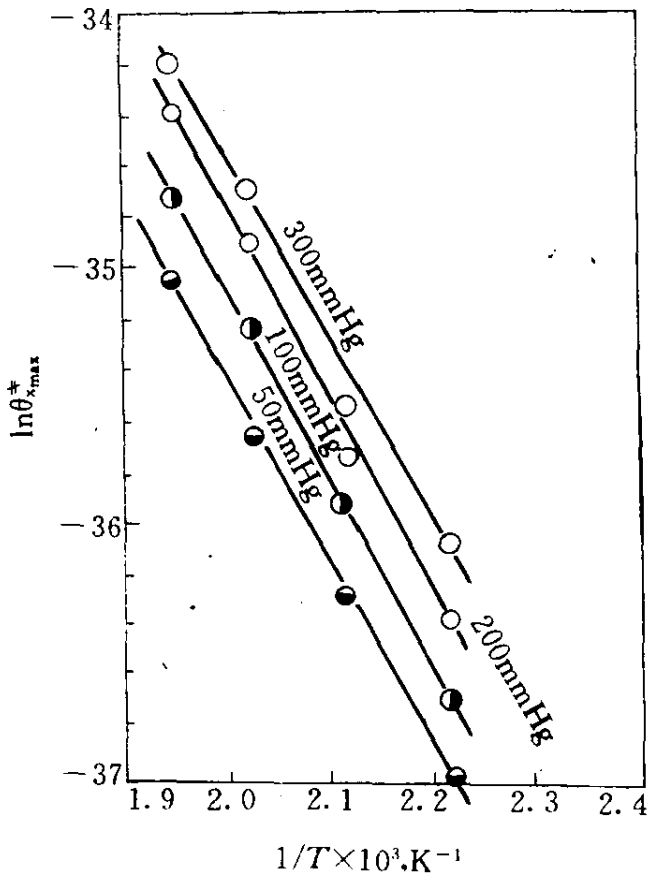


图 20 在 Ru-Al₂O₃ 上 $\ln\theta_{x,max}^*$ 与 $1/T$ 的关系

由(31)式表面活化络合物的覆盖度 θ_x^* 随着 P_H 和 θ_{CO} 增加而增加。当 $\sqrt{K_H P_H} \ll 1$ 时, θ_x^* 与 P_H 成正比。压力增大, 越过势垒顶点 δ 的 X^* 的数目也随之增加, 因此反应速度也增大。此时 P_H 的反应级数为 0.5 级。当 $\sqrt{K_H P_H} \gg 1$ 时, $\sqrt{K_H P_H} / (1 + \sqrt{K_H P_H}) \approx 1$, 此时 P_H 与反应速度无关, P_H 反应级数为 0 级。

关于 CO 的反应级数可由 θ_{CO} 与 θ_x^* 的关系 (31) 式看出, 当 $\theta_{CO} \ll 1$ 时, $1 - \theta_{CO} \approx 1$, 所以 θ_x^* 与 θ_{CO} 呈直线关系, θ_{CO} 的反应级数为

1 级。当 θ_{CO} 逐渐增大 ($\theta_{CO} < 0.5$), θ_x^* 也逐渐增大, 与此同时越过势垒顶点 δ 的 X^* 数目也增多, 因此甲烷化的反应速度也相应增大, 这时对 θ_{CO} 的反应级数在 1 和 2 之间。当 $\theta_{CO} > 0.5$ 以后, θ_{CO} 继续增加, θ_x^* 的值和甲烷化速度反而逐渐减少, 此时出现反应级数为负值现象。当 $\theta_{CO} = 0.5$ 附近, θ_{CO} 值在一定范围内的增减对 θ_x^* 和甲烷化反应速度的变化不大, 此时对 θ_{CO} 的反应级数为 0 级。

用本文所述的活化络合物的概念, 不仅可以较深入地解释在甲烷化反应过程中氢和 CO 的反应级数为什么有时为正、0 或负的原因, 同时也可以解释在表面催化反应过程中反应级数的本质。也为关于表面活化络合物的覆盖度对表面反应速度的贡献的本质提出了一种新的论述。

参 考 文 献

- [1] Bingnan Jiang, Shiyu Huang, Weicheng Liu, Quan Zhou, Gengyu Cao, Proc. 2nd Japan-China Bilateral Symposium on Utilization of CO and CO₂, p. 12 Osaka, (1988).
- [2] Jiang Bingnan, Liu Wei Cheng, Wang Hongdao, Huang Shiyu, Proc. of VIII International Conference on Catalysis, ■ 197, Beilin(1984).
- [3] Jiang Bingnan, Zhou Quan, Huang Shiyu Lu Hongyuan, Liu Weicheng, Proc. gth Iberoamerican Symposium on Catalysis, p777, Lisbon(1984).
- [4] 姜炳南, 黄世煜, 刘伟成等, 不同金属催化剂上吸附态 CO 甲烷化控制步骤的化学计量系数, 络合催化学术讨论会论文摘要集, p. 104, 兰州, (1987)。
- [5] Gordon G. Hammes, "Principles of Chemical Kinetics", p. 51, 1975.
- [6] 姜炳南, 曹更玉, 黄世煜, 刘伟成, 刘昌其, CO 氢化和氧化表面活化络合物的性能比较, 第五届全国催化学术报告会论文摘要集, p. 597, 兰州, (1990)。
- [7] 姜炳南, 黄世煜, 刘伟成, 刘昌其, Ru-Al₂O₃ 上甲烷化表面活化络合物的性质, 第四届全国胶体与界面化学学术研讨会论文摘要汇编, p. 47, 合肥(1989)。

13

费-托合成的基础研究进展

林励吾 (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

黄止而 (中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

一、铁系费-托合成催化剂的研究	305
1. 原位穆斯堡尔谱研究费-托合成催化剂中铁的物相变化	305
2. 助催化剂对铁催化剂的调变作用	310
3. 金属-担体相互作用对担载型费-托合成催化剂性能的影响	315
4. Fe/AC 催化剂的分散度与 F-T 反应性	318
二、担载型钨催化剂的表面结构和费-托合成反应性能	321
参考文献	326

费-托合成是在催化剂作用下使 CO 加氢转化为 C₂ 以上烃类的反应。自从 1923 年 Fisher-Tropsch 开发以 Fe 为催化剂的合成烃类过程以来,许多学者对此过程进行了广泛的科学研究和工业实践^[1~4]。现已确认第八族金属 Fe, Co, Ni, Ru 等是 CO 加氢合成烃类的 4 个活性最高的金属元素,其中,铁基催化剂是合成液体燃料及化工原料最有工业应用价值的一种,因而对其研究也最为广泛。钨催化剂活性和选择性很高,但价格太高,至今仍停留在学术研究的阶段。

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^[5]。过去 20 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。通过丰富的基础研究积累,已可从以下几种途径提高催化剂的选择性:①通过助剂的作用或金属担体相互作用调节催化剂的选择性^[6];②通过担体的结构限制链增长的择型效应^[7];③改变金属颗粒大小,控制催化剂的选择性^[8]以及多种催化剂的组合从工艺上提高过程的选择性^[9]。

此外,近代测试技术的发展,催化化学的显著进步有助于将费-托合成中的催化作用研究推向一个新水平。这些先进的测试技术可从原子水平上揭示催化剂表面结构,通过原位测试技术的发展,还可对表面反应物种与催化性能的关系进行考察。这样,从学术上和应用上推动了新催化概念的探索和各种新催化体系的开发应用,催化剂的科学设计已经成为可能。可以说,过去的20年是费-托合成催化化学基础研究蓬勃发展、新催化剂体系层出不穷的20年,这里包括:ZSM-5催化剂,金属分子筛双功能催化剂,非晶态金属催化剂,超细粒子催化剂,金属羰基络合物催化剂等等。

中国科学院山西煤炭化学研究所,为配合该所发展的CO加氢两段合成汽油的MFT过程开发,以沉淀铁为中心,就催化剂中铁的物相、铁的分散与稳定、铁的碳化作用,以及K、Cu、Si稀土等添加物对铁的调变作用等进行了较系统的研究^[10~16],以为现有的工业费-托合成催化剂的改进及新一代高选择性合成催化剂的开发提供科研依据。

中国科学院大连化学物理研究所多年来,在研究开发担载型铁系和钨系费-托合成催化剂,以满足高选择性地合成烃类液体燃料或低碳烯烃的同时,对担载催化剂的金属担体相互作用^[17],金属和金属相互作用^[18],金属分散度和反应性能的关系^[19],表面结构和反应性能的关系^[20,21]等,在多相催化领域中重要的课题进行了深入的研究。

一、铁系费-托合成催化剂的研究

1. 原位穆斯堡尔谱研究费-托合成催化剂中铁的物相变化

通常制备的铁系催化剂,不论是体相铁或担载铁催化剂,在具备活性和选择性之前,都必须经过氢气还原及CO/H₂原料气的处理。采用原位穆斯堡尔谱或TPR-穆斯堡尔谱结合的方法,可以在不同的温度下,得到铁的物相变化的动态特征。从而对铁的还原过程价态变化、分散度变化以

及周围环境的变化提供信息，并可进一步指导催化剂的设计及制备。

黄止而，王定珠等测定了 Fe、Cu、K 沉淀铁催化剂在室温下的穆斯堡尔谱，其参数及在不同条件下铁的状态及物相的含量如表 1 所示，表中 F₅ 为新制备的沉淀铁催化剂，F₆ 为在 280℃ 下经纯氢还原 45h 后的铁催化剂，F₇ 为经还原后于 270℃ 下以 H₂/CO=2 的合成气处理后的铁催化剂。实验结果表明^[10]，未还原的 Fe-Cu-K 沉淀铁催化剂主要含铁物相为 α -Fe₂O₃，它的内磁场值比标准的赤铁矿略小，这可能是由于非磁性的离子取代铁离子所引起的。在 α -Fe₂O₃ 的六线谱中心，存在一个 I. S. = 0.33mm/s, O. S. = 0.65mm/s 的双峰，它占总面积的 8%，是由超顺磁的 α -Fe₂O₃ 形成，这说明沉淀铁催化剂中存在着少量颗粒极小的 α -Fe₂O₃。

表 1 沉淀铁催化剂的穆斯堡尔参数^[10]

样品	I. S., mm/s	Q. S., mm/s	H, kOe	Γ , mm/s	Fe, %	备注
F ₅	0.33	0.65	—	—	8	Fe ³⁺
	0.45	-0.15	510.3	0.39	92	Fe ₂ O ₃
	—	—	—	0.35		
	—	—	—	0.29		
F ₆	0.04	0.03	334.5	0.31	100	α -Fe
	—	—	—	0.29		
	—	—	—	0.28		
F ₇	0.20	0.05	189.1	0.47	33	χ -Fe ₅ C ₁
	0.22	0.09	210.8	0.41	43	
	0.34	-0.17	105.0	1.20	42	

表中 I. S. 代表同质异能移；Q. S. 代表四极矩分裂；H 代表磁场强度； Γ 代表峰宽。

经氢还原后的铁催化剂的图谱为典型的 α -Fe 磁六线谱，其还原度为 100%。这表明由于 Cu 的存在该催化剂具有良好的低温还原性能。经过合成气处理以后的沉淀铁催化剂，从其穆斯堡尔谱中可看到典型的碳化铁， χ -Fe₅C₂ 的三套磁六线谱， α -Fe₂O₃ 已全部转化为碳化铁。

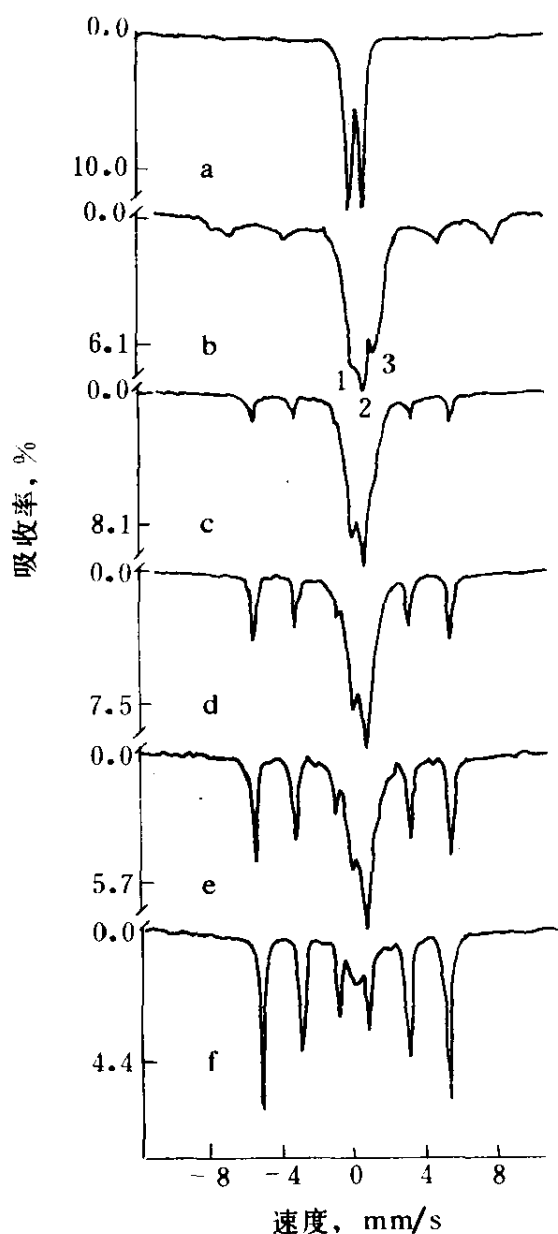


图 1 15%Fe/AC 及其在不同温度下还原的穆斯堡尔谱

a—在 120°C 空气中干燥；
b~f—在 250°C、300°C、350°C、400°C 和 500°C 下于 H₂ 中顺序还原

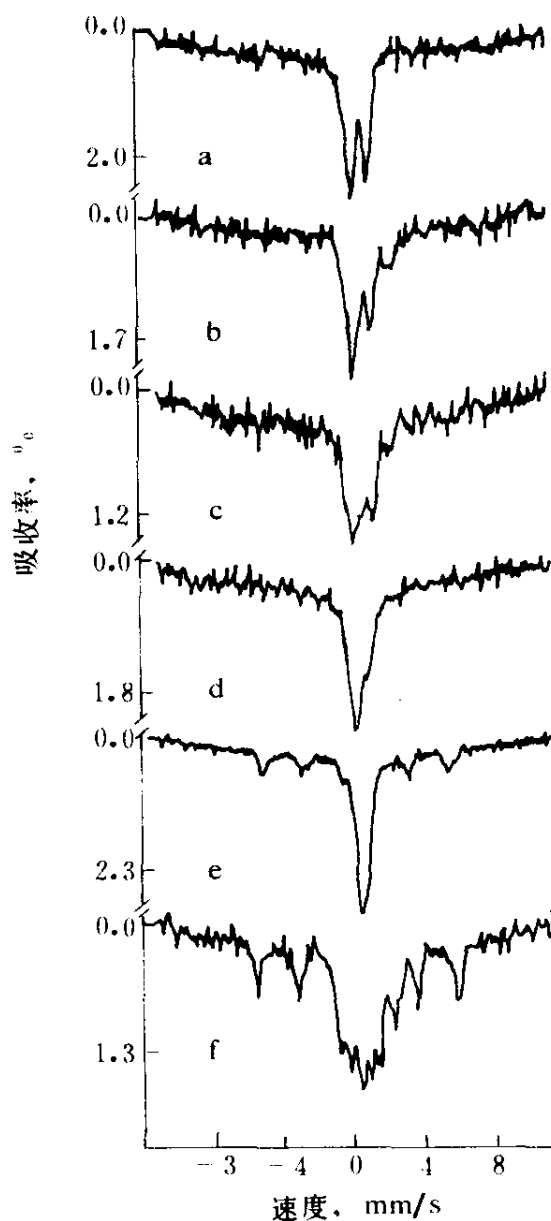


图 2 0.2%Fe/AC 及其在 300°C、400°C、500°C (6 小时) 和 500°C (18 小时) 及 77K 测定的穆斯堡尔谱

a—在 120°C 空气中干燥；
b~d—在 300°C、400°C 和 500°C (6h) 下于 H₂ 中顺序还原；
e—在 500°C (18h) 于 H₂ 中还原；
f—与 e 相同的样品在 77K 时还原

沈俭一、林励吾等使用原位穆斯谱研究了非担载铁氧化物和不同担载量的铁/活性炭 (Fe/AC) 催化剂在不同温度下的还原, 详细分析了活性炭载体上高分散超顺磁铁物类的穆斯谱。粉状体相氧化铁在 250~300℃ 还原的结果列于表 2。在 250℃ 下还原后的穆斯堡尔参数列于表 3。从图 1 中的变化可看到 15%Fe/AC 催化剂在 250℃ 氢气中还原, 生成磁分裂 Fe_3O_4 , 但没有生成金属铁, 这是由于载体的作用延缓了铁氧化物的还原。中间区域的峰解析比较困难, 从中可分辨出 3 个峰来。至少有两种拟合方式: 峰 1 和峰 2 组成的双峰代表 Fe^{3+} , 峰 3 或为一单峰, 或也与峰 2 组成双峰, 代表超顺磁 Fe_3O_4 或 FeO , 但升高还原度, 峰 3 相对变小, 峰 2 相对增大, 这就排除了峰 3 和峰 2 组成 FeO 双峰的合理性, 故峰 3 可能是单峰, 代表超顺磁 Fe_3O_4 。

表 2 自制体相铁氧化物的穆斯堡尔谱^[22]

处理条件	铁物种	I. S., mm/s	Q. S., mm/s	H, kOe	Γ , mm/s	Fe, %
120℃, 空气, 6h	Fe^{3+}	0.34	0.69	0	0.52	12
	Fe_2O_3	0.38	0.20	482	0.98	88
250℃, H_2 , 4h	Fe_3O_4 A	0.29	0.00	498	0.27	
	B	0.69	0.03	465	0.40	45
	$\alpha\text{-Fe}$	-0.01	0.01	332	0.30	55
300℃, H_2 , 4h	$\alpha\text{-Fe}$	0.00	-0.06	334	—	100

为了确证上述推论, 测定了催化剂在 250℃ 氢气中还原后的低温原位穆斯谱, 如表 3 所示, 在 77K 低温下, 峰 3 消失了, 说明它确实代表一种超顺磁物种, 其分裂后的磁场为 497kOe 和 466kOe (表 4), 与 Banerjee 等人^[29]测定的 Fe_3O_4 在 77K 的内磁场相近, 表明它确实代表超顺磁 Fe_3O_4 。15%Fe/AC 催化剂中可同时存在磁分裂和超顺磁 Fe_3O_4 , 说明其中铁的粒径处于 Fe_3O_4 超顺磁弛豫的临界状态, 可估计其尺度约 6nm 左右^[30]。催化剂在 300℃ 氢气中还原, 磁分裂 Fe_3O_4 消失, 有金属铁生成。

表 3 15%Fe/AC 催化剂 250°C、H₂ 还原后的穆斯堡尔参数

记录温度	铁物种	I. S. ,mm/s	Q. S. ,mm/s	H, kOe	Γ , mm/s	Fe, %
室温	Fe ³⁺	0.38	0.49	0	0.76	36
	Fe ₃ O ₄ (s)	1.51	0	0	1.13	34
	Fe ₃ O ₄ (m) A	0.43	—	463	—	30
	B	0.65	—	436	—	
77K	Fe ³⁺	0.45	0.94	0	0.57	29
	Fe ₃ O ₄ (m) A	0.44	—	497	—	64
	B	0.80	—	466	—	
	Fe ²⁺	1.15	2.02	0	0.42	7

在 350°C 和 400°C 氢气中表现为 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe 的还原，至 500°C，大部分铁还原到零价。中间的峰宽（以 FeO_x 表示）可能代表了与载体作用的氧化物，它很可能仍为 α-Fe₂O₃。

为了考察高分散度的铁粒子的还原状态，沈俭一等以 ⁵⁷Fe 为原料制备了 0.2%Fe/AC 催化剂，并考察不同还原温度下的穆斯堡尔谱，所得结果如图 2 及表 4 所示。

表 4 0.2%Fe/AC 催化剂的穆斯堡尔参数

处理温度	铁物种	I. S. mm/s	Q. S. mm/s	H kOe	Γ mm/s	谱线面积 %
120°C, 空气, 6h	Fe ³⁺	0.42	0.89	0	—	100
300°C, H ₂ , 6h	Fe ³⁺	0.41	1.04	0	0.65	76
	Fe ²⁺	1.06	2.05	0	0.45	24
400°C, H ₂ , 6h	不能合理地拟合					
500°C, H ₂ , 6h	Fe ³⁺	0.35	0.88	0	0.61	42
	Fe (s)	0.08	0	0	1.00	58
500°C, H ₂ , 18h	α-Fe	0.04	-0.07	328	—	28
	Fe (s)	0.37	0	0	0.82	72
500°C, H ₂ , 18h (77K 记录)	α-Fe	0.10	-0.02	337	—	33
	Fe (s)	0.57	—	97	—	67

由于担载量很小, 铁物类的分散度很高。新鲜催化剂的穆斯堡尔谱为不对称程度很高的双峰, 四极矩分裂 (0.89mm/s) 也比通常 Fe^{3+} 氧化物的高得多, 表明铁原子所处的环境与在一般氧化铁中的不同, 其分散度极高, 甚至可能是单层分散的。

很高的分散度使得 $0.2\%\text{Fe/AC}$ 的还原性质发生了很大的变化。样品在 300°C 氢气中还原成了 Fe^{2+} , 和 $15\%\text{Fe/AC}$ 的还原不同, 可能与载体表面的含氧官能团有关。制备催化剂时, Fe^{3+} 离子吸附于亲水的含氧官能团上, 还原生成的 Fe^{2+} 氧化物因此可能受到了稳定作用。 FeO 在常温下虽是热力学不稳定的, 但在有其它氧化物共存时可以形成固体而稳定地存在, 这里活性炭表面的含氧基团可能就起了相应的作用。

400°C 还原后 Fe^{2+} 和超顺磁 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 仍存在, 可能有超顺磁 $\alpha\text{-Fe}$ 生成。 500°C 还原 6h 后 Fe^{2+} 消失, 这时的物相可能为超顺磁 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2O_3 。

500°C 还原 18h 后, 穆斯堡尔谱由一套六线谱和一个单峰组成。六线谱代表磁分裂 $\alpha\text{-Fe}$, 单峰 ($I. S. = 0.37\text{mm/s}$) 在 77K 分裂成六线谱, 磁场为 97kOe , 将其归属为超顺磁 $\alpha\text{-Fe}$, 磁场小, 可能是由于分散度非常高, 在 77K 仍受超顺磁弛豫效应的影响。Hegenberger 等^[23]用活性炭担载 5.2% 的铁, 在 400°C 氢气中还原 16h, 曾在 295K 得到非常相似的穆斯堡尔谱: $\alpha\text{-Fe}$ 的六线谱 ($H = 328\text{kOe}$) 和一单峰 ($I. S. = -1\text{mm/s}$), 在 77K 单峰分裂为磁场 350kOe 的六线谱。他们将此单峰归属为超顺磁金属铁, 认为经还原后活性炭表面已除去了吸附氧, 金属铁与碳质表面接触形成了金属-半导体界面, 正的同质异能移表示有电子从金属铁转移到金属-半导体的界面上。铁与活性炭之间的电荷效应对催化性的修饰将具有重要意义。

2. 助催化剂对铁催化剂的调变作用

(1) Cu、K、Si 的助催化作用 工业应用的沉淀铁催化剂, 通常以 K_2O , Cu, Si 等作为助催化剂以调变其活性选择性及结构稳定性。对于助催化剂与铁的相互作用及其所引起的效应也有不少人进行研究。

黄止而等^[12]应用 XPS 研究了用于 MFT 两段法合成汽油 Fe-Cu-K-Si 催化剂的表面特征。采用 ESCA 方法测得新催化剂表面近 2nm 范围

内的原子组成。若以催化剂样品用原子吸收光谱分析的结果作为催化剂的体相平均组成，并以体相原子组成或原子比为 1.0，则该催化剂表、体相原子组成对比结果如表 5。其结果表明该催化剂表面较体相更富集 Si、Cu、K 等元素。进一步采用 Ar 离子刻蚀方法，研究表层原子的纵向分布，发现该催化剂存在一层厚度 170nm 的贫铁富 Si、Cu、K 的表面层在该层中，各元素的组成均呈规律性的变化，由表及里，铁的含量由低升高，而 Si、Cu、K 则相反，约到 170nm 以后各组分浓度趋于平稳。

表 5 新催化剂表相、体相原子组成对比^[12]

原子	Fe	Cu/Fe	K/Fe	Si/Fe
体相	1	1	1	1
表相	0.82	2.60	1.13	2.63

表 6 各种条件下 Fe-Cu-K-Si 催化剂穆斯堡尔谱参数

样 品	I. S. mm/s	Q. S. mm/s	H kOe	Γ mm/s	Fe %	测定形式
新鲜的 Fe-Cu-K-Si	0.22	-0.27	498	0.28	22.5	Fe ₃ O ₄
	0.39	-0.06	471	0.72		
	0.34	-0.21	504	0.34	18.6	α -Fe ₂ O ₃
	0.27	0.96	—	0.53	33.9	表相 Fe ³⁺
	0.29	0.57	—	0.41	25.0	体相 Fe ³⁺
还原的 Fe-Cu-K-Si	0.04	—	332	0.24	14.2	α -Fe
	0.15	-0.14	488	0.24		
	0.20	0.05	464	0.33	11.4	Fe ₃ O ₄
	0.26	1.40	—	0.63	21.1	表相 Fe ³⁺
	0.22	0.80	—	0.60	48.8	体相 Fe ³⁺
反应过的 Fe-Cu-K-Si	0.87	1.64	—	0.36	4.5	Fe ²⁺
	0.20	-0.014	182	0.56	33.1	X-Fe ₅ C ₂
	0.24	0.12	219	0.40	24.1	
	0.18	0.004	110	0.46	18.0	Fe ³⁺
0.29	1.02	—	0.62	24.8		

作者进一步研究了各原子存在的化学形态及其在催化剂还原及合成气反应后的表面特征和动态规律,结果表明,在 Fe-Cu-K-Si 催化剂中可能存在 Fe 与结构助剂 Si 间的相互作用,这种相互作用导致铁的化学形态及催化性能的变化。黄止而等^[14]为此研究采用穆斯考尔考察 Fe-Cu-K-Si 催化剂中 Si 的助剂作用,结果表明 SiO₂ 起着分散和稳定铁晶粒的作用。此外,高分散的铁与硅之间存在相互作用并导致该催化剂在经过灼烧、还原及合成气反应后,铁的化学形态发生变化。表 6 为在不同处理条件下, Fe-Cu-K-Si 沉淀铁催化剂的穆斯考尔参数。

与表 1 中所列的 Fe-Cu-K 催化剂的结果对比,加入 SiO₂ 以后,铁的物相及其动态特征有了显著的变化,主要差别为:

1) 在含 Si 为 25% 的 Fe-Cu-K-Si 催化剂所测的图谱中,可看到在中心出现两套超顺磁四极双峰,其面积约占 59%,这部分代表为 Si 所分散的细颗粒 3 价铁离子,此外,约 20% 的铁以 Fe₃O₄ 的状态存在,后者可能是与 K₂O、SiO₂ 毗邻的高分散铁相互作用产生的低价铁物相;

2) 由于铁与硅的相互作用,在 Fe-Cu-K-Si 催化剂中所含的 Fe 的还原度显著降低,如在 280℃ 下,Fe-Cu-K 催化剂经还原后,100% 被还原为 α-Fe,而加 Si 的催化剂,其还原度仅为 14.2%;

3) 经合成气反应后,两种催化剂的含铁物相均为典型碳化铁,但加 SiO₂ 的催化剂只有 75% 转化为 γ-Fe₅C₂,其余仍为超顺磁 Fe³⁺ 细晶粒。

(2) 稀土的助催化作用 稀土在催化上的应用是当前催化学科中很活跃的研究领域。陈小平等^[15]较系统地研究了 La、Ce、Nd、Eu 等稀土氧化物对费-托合成沉淀催化剂的助催化效应,发现添加稀土元素有利于降低甲烷和蜡的产率并提高烯/烷比和醇的产率。其中 Eu 的添加显示独特的促进作用。

在此工作的基础上,黄止而等进一步较深入地研究了 CO 加氢合成烃类燃料的 Fe-Eu 催化剂中 Eu、Fe 的结构调变作用和化学调变作用^[16]。其结果如下:

1) Eu₂O₃ 显著地分散和稳定了铁晶粒:图3、图4分别为 Fe-Cu-K、Fe-Cu-K-Eu 两个催化剂中 Fe₂O₃ 的 XRD 谱及其分别在 300℃, 400℃,

500℃空气中灼烧 1h 后的 XRD 谱。其结果表明，添加 Eu_2O_3 的铁催化剂显示低结晶度和小的结晶粒子，而且铁的晶粒具有良好的高温热稳定性；

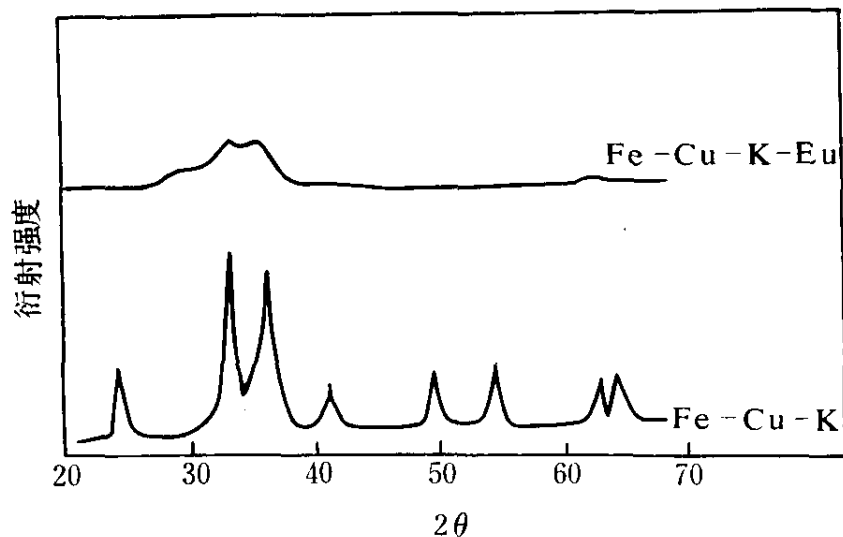


图 3 Fe-Cu-K, Fe-Cu-K-Eu 催化剂中的 X-射线衍射图谱

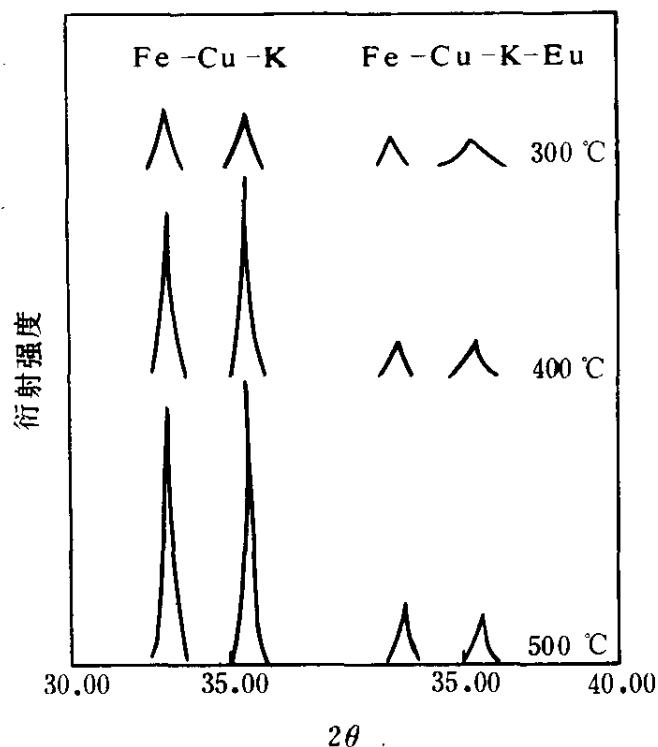


图 4 Fe-Cu-K, Fe-Cu-K-Eu 催化剂分别在 300, 400, 500℃空气中灼烧 1h 后的 X-射线衍射

2) Fe-Eu 之间可能存在电子馈赠作用, Eu 的添加改变和修饰了催化剂中铁活性位化学形态和化学环境, 这种化学调变作用首先表现在两个催化剂的穆斯堡尔谱图中, 添加 Eu 的催化剂出现超顺磁单线谱新铁相和超精细参数的改变 (如图 5 所示)。

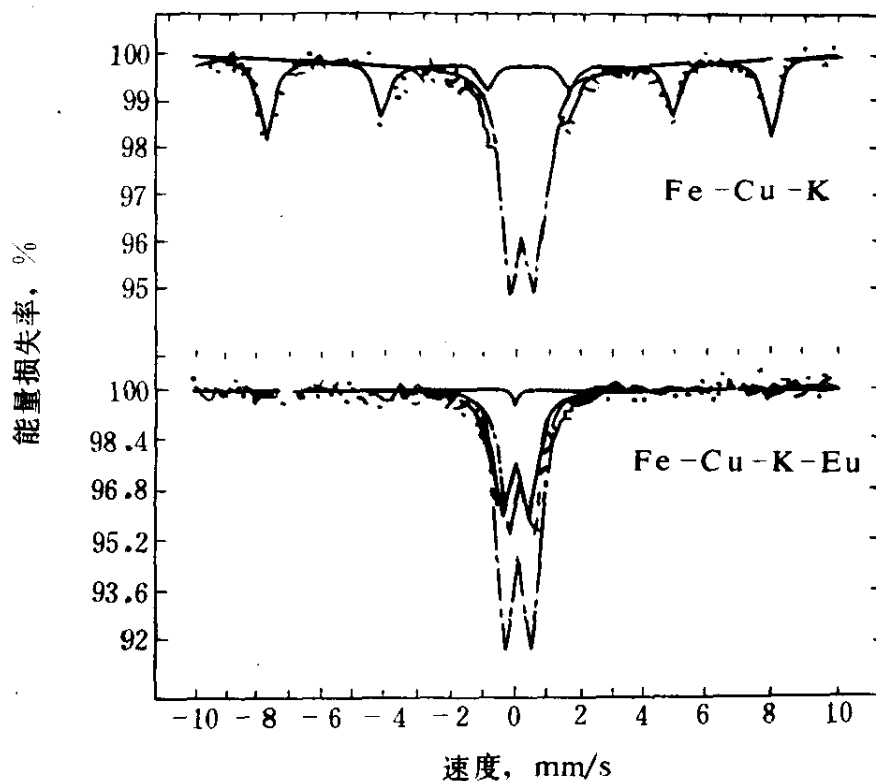


图 5 室温下 Fe-Cu-K, Fe-Cu-K-Eu 催化剂中⁵⁷Fe 的穆斯堡尔谱图

Fe-Cu-K、Fe-Cu-K-Eu 两个催化剂上吸附 CO 的原位发射红外光谱如图 6 所示, 根据前人工作, 认定 2140cm^{-1} 、 2120cm^{-1} 左右出现的峰为 Fe 上 CO 线式吸附的红外发射峰。在 Fe-Cu-K 催化剂的两个峰频率为 2146cm^{-1} 、 2120cm^{-1} , 而添加 Eu_2O_3 的催化剂相应的峰频率为 2135cm^{-1} 、 2104cm^{-1} 。这种红移说明 Eu 的加入导致 CO 吸附态 C—O 键伸缩振动频率的变化, 反映了碱性稀土氧化物可能向 Fe 转移电子, 从而提高表面 Fe 原子的电子密度。

图 7 为在 Fe-Cu, Fe-Cu-K, Fe-Cu-Eu 三种催化剂上室温吸附 CO 程序升温 CO, CO_2 脱附图。图中结果表明, 在 Fe 催化剂中添加 Eu 可显

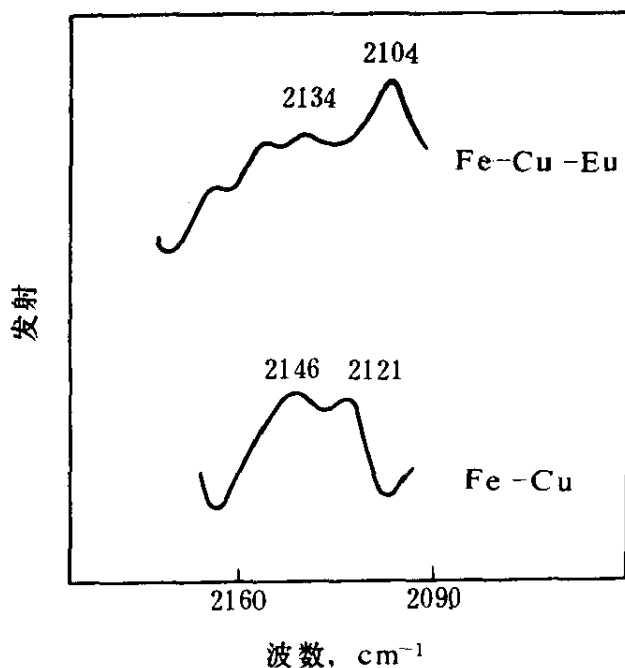


图 6 200℃下还原 Fe-Cu, Fe-Cu-Eu 催化剂上
CO 吸附的原位发射红外光谱图

著地提高 CO 总吸附量 (约 1.7 倍) 并使 CO, CO₂ 的脱附峰向高温方向移动, 这些均显示 Eu 的添加增强了 C—Fe 键, 削弱了 C—O 键, 促进 CO 解离及提高表面碳物种链增长的几率。这些结果与上述 CO 吸附红外光谱及 CO 加氢合成反应的结果是一致的。

3. 金属-担体相互作用对担载型费-托合成催化剂性能的影响

70 年代以后, 在催化领域中, 担体-金属相互作用 (MSI) 及担体-金属强相互作用 (SMSI) 的研究受到了重视, 在 CO 加氢中, 这种作用对产品分布的影响特别显著。人们希望通过担体与金属相互作用改变金属的催化性能, 突破 SF 规律的限制, 提高反应的选择性。林励吾、梁东白等研究了担载在不同载体上的铁催化剂的反应性能, 发现在一般情况下, 担载铁的还原度越低, 其反应活性及生成液体燃料的选择性越低^[20]。如图 8 所示, 以在相同条件下, Fe³⁺ 及 Fe²⁺ 还原的程度代表还原度, 则还原度高低与活性高低成正比, 其中活性炭担体具有异常的高活性。从表 7 中可看到活性炭载体在活性、液体产品收率、烯/烷比等方面都远高于其他载体。

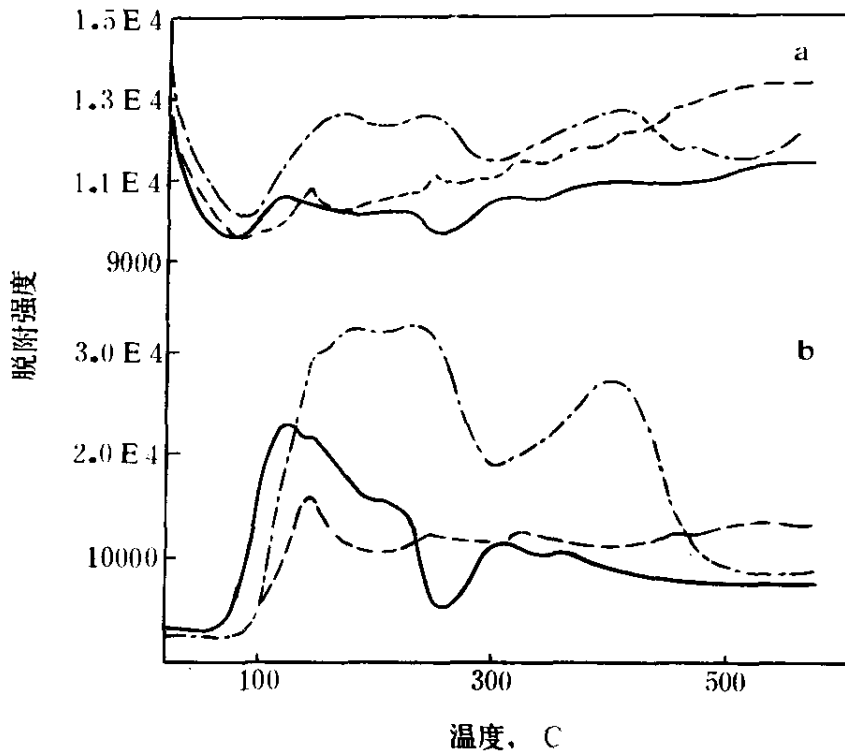
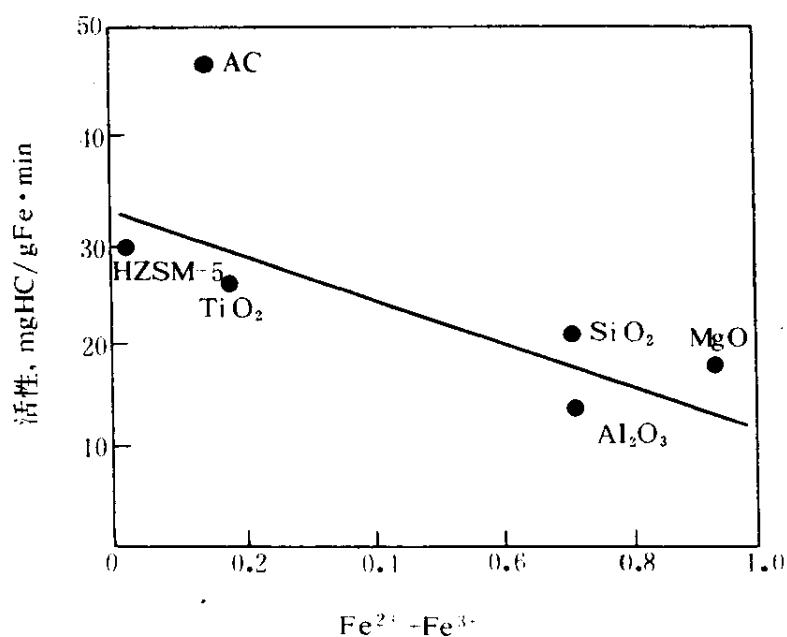


图 7 在还原的 Fe-Cu, Fe-Cu-K, Fe-Cu-Eu 催化剂上 25℃ 下
CO 化学吸附 30min 后的程序升温脱附图

Fe-Cu ——; Fe-Cu-K ·····; Fe-Cu-Eu — · — · —; a—CO; b—CO₂

与氧化物载体 (SiO₂、Al₂O₃ 等) 比较, 活性炭是性质完全不同的一种载体, 就金属-载体相互作用而言, 它们具有本质的区别, 氧化物载体与担载的铁氧化物间有很强的相互作用, 其强度可用还原后催化剂中非零价铁的百分含量来表示, 与催化剂活性相关联时可发现, 铁物类与氧化物载体作用越强, 担载的铁越难还原, 催化剂活性也越低。这种强相互作用本质是铁氧化物与氧化物载体形成固溶体或发生成盐反应。活性炭则不同, 虽然活性炭与担载铁间也有很强的相互作用, 而且正是这种相互作用使 Fe/AC 系催化剂有很好的分散度, 但决无在氧化物载体上的那种固相反应发生, 因而 Fe/AC 系催化剂在适当温度下可有足够高的还原度, 从而有很高的催化活性。这是活性炭不同于氧化物载体的特点之一。

图 8 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 还原后的含量和活性的关系表 7 担载铁催化剂的 F-T 反应性^[22]

催化剂	10%Fe	10%Fe	10%Fe	10%Fe	10%Fe	10%Fe
	/Al ₂ O ₃	/SiO ₂	/AC	/Al ₂ O ₃	/SiO ₂	/AC
反应条件						
温度, °C	320			300		
压力, MPa	2.0			2.5		
H ₂ /CO, mol 比	1.0			3.0		
空速, h ⁻¹	1000			500		
CO 转化率, mg/min · g _{Fe}	38	58	151	62	62	67
HC 生成速率, mg/min · g _{Fe}	14	20	42	11	10	14
HC 组成, %wt.						
C ₁	32	38	11	28	37	21
C ₂	22	18	8	28	17	13
C ₃	25	21	11	20	22	24
C ₄	12	11	7	8	10	10
C ₅ ⁺	10	11	63	17	15	33
C ₂₋₄ (烯)/C ₂₋₄ (烷)	0.2	0.3	3.2	0.05	0.05	0.90

铁/氧化物载体催化剂在经过空气活化后,其还原度低。其还原铁在合成气中也同样形成 ϵ' - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$, ϵ - Fe_2C 和 χ - Fe_5C_2 等碳化铁。这也说明,在氧化物载体上具有高活性的仍是还原到零价铁,但铁/氧化物载体和铁/活性炭两类催化剂的 F-T 反应性能却很不相同,加上活性炭的微孔结构具有限制过长链烃生成的性质,使得 Fe/AC 系催化剂上的烃分布有可能偏离 Schulz-Flory 规律,获得较高的汽油和柴油选择性。

不同的 F-T 反应结果表明,两类载体上铁的活性点状态是不同的,尽管两类载体上的铁在反应中生成相同的一些碳化物相。用活性炭担载铁后,烯烃和高碳烃的生成率都提高了,这点与在铁催化剂中加入助剂 K_2O 的效应是相同的。这就使作者们想到,活性炭不仅仅是载体,同时还可能起电子助剂的作用。

活性炭的微结构由石墨微晶组成,存在离域的 π 电子,当金属与构成活性炭的石墨微晶紧密接触时,其间产生电荷的转移是完全可能的。

在前节中 0.2%Fe/AC 的还原,在 500°C H_2 中还原 18h,样品的穆斯堡尔谱表明生成了两种铁物类:通常的金属铁和超顺磁铁 (I. S. = 0.37mm/s, Q. S. = 0, $H=0$), 与 Hegenberger 等^[23]的结果相似。他们认为单峰(在他们的实验中 I. S. = -1mm/s)代表了高度分散(1~2 层铁原子)的、与载体发生了强相互作用的金属铁,正的同质异能移表明在金属铁与活性炭之间发生了电荷转移,并假定电荷是从金属铁上转移到了铁/活性炭界面上,但实际上电荷转移方向是难以仅从同质异能移判断的。在这里,金属铁的 4s 电子向活性炭转移和活性炭向金属铁的 d 轨道提供电子都可以产生这样的结果。根据 Fe/AC 催化剂的 F-T 反应,作者们认为,正的同质异能移产生于活性炭向金属铁 d 轨道的电荷转移,因为在 F-T 反应中,活性炭载体起到了与助剂 K_2O 同样的作用,而 K_2O 是众所周知的电子助剂。可见,在 Fe/AC 系催化剂中,活性炭不仅仅是载体,还可能是电子给予体,起着电子助剂的作用。其对担载铁的电荷贡献可能来自于构成它的石墨微晶中的离域 π 电子,这当是活性炭载体的又一特点。

4. Fe/AC 催化剂的分散度与 F-T 反应性

分散度强烈地影响着 Fe/AC 催化剂的 F-T 反应性能,表 8 列出了

具有不同分散度的 10%Fe/AC 催化剂的 F-T 反应结果, 粒径由透射电镜测定。

可见, 随着分散度的提高, 反应产物分布差别很大, 甲烷生成率低, 烯/烷比和高碳烃 (C_5^+) 生成率提高, 当平均粒径大到 6.5nm 时, 在所用的反应条件下主要生成气态烷烃, 液态烃收率仅 4%, 这可能就是体相铁的反应情况了。这时载体效应不存在, 而当平均粒径小到 3.6nm 时, 就有大量的液态烃 (45%) 和烯烃生成。

表 8 Fe/AC 催化剂中铁的粒径与 F-T 反应性^[22]

铁粒的平均尺寸, nm	2.8	3.6	4.7	5.2	6.5
CO 转化率, mg/min · g _{Fe}	64	76	67	62	48
HC 生成速率, mg/min · g _{Fe}	19	18	14	12	10
HC 组成, %wt.					
C ₁	16	19	21	25	55
C ₂	11	12	13	16	18
C ₃	15	14	24	20	16
C ₄	12	11	10	14	7
C ₅ ⁺	46	45	33	26	4
C ₂₋₄ (O) /C ₂₋₄ (P)	1.2	1.2	0.9	0.8	0

反应条件: $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=2.5\text{MPa}$, $\text{H}_2/\text{CO}=3$, $\text{GHSV}=500\text{h}^{-1}$ 。

金属粒子尺寸本身也影响 F-T 产物分布。据认为在 F-T 反应中, 增长着的碳链是平躺在金属表面上的, 因而要获得高碳烃, 就要求金属粒子有足够大的尺寸。在一定的粒径范围, 可观察到随着金属粒径增大高碳烃生成率增大的现象。这里的情况正好相反, 因而随着粒径减小高碳烃和烯烃生成率增加的现象并不是由金属粒子尺寸本身引起的, 而是由于载体效应, 粒径变小, 载体效应增强。

如果认为活性炭不仅是载体, 还如同 K_2O 是电子助剂的话, 则上述现象就是自然的了; 即分散度越高, 金属铁与载体活性炭接触越广泛, 越有利于活性炭向铁转移电子, 铁的 d 轨道中的电子密度也就越大, 越有利于抑制甲烷而生成烯烃和高碳烃。这个结果反过来也给活性炭还是电子助剂的观点提供了一个旁证。沈俭一、章素等^[24]研究

Fe/AC催化剂程序升温还原的穆谱发现,铁在活性炭上有两种还原方式,相应地生成两种最终还原产物 α -Fe和Fe(X) (I. S. = -0.10 mm/s, Q. S. = 0, H = 0)。实验指出,Fe(X)是一种高分散的($d < 2.5\text{nm}$)还原态铁物类,它的生成反映了铁/活性炭间较强的相互作用,这种相互作用的实质是铁与活性炭表面含氧官能团的化学作用。

通过对比10%Fe/AC-0催化剂还原后的活性炭上的铁实际上可区分为两部分:一部分较易还原,即与载体作用较弱,在500℃氢气中可还原为零价铁,在氢氩混合气中程序升温还原时,经历 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 的过程也还原成零价铁;另一部分则较难还原,表明与载体作用较强,在500℃氢气中还还原价态不变,可能与TPR中生成的Fe(X)相对应。

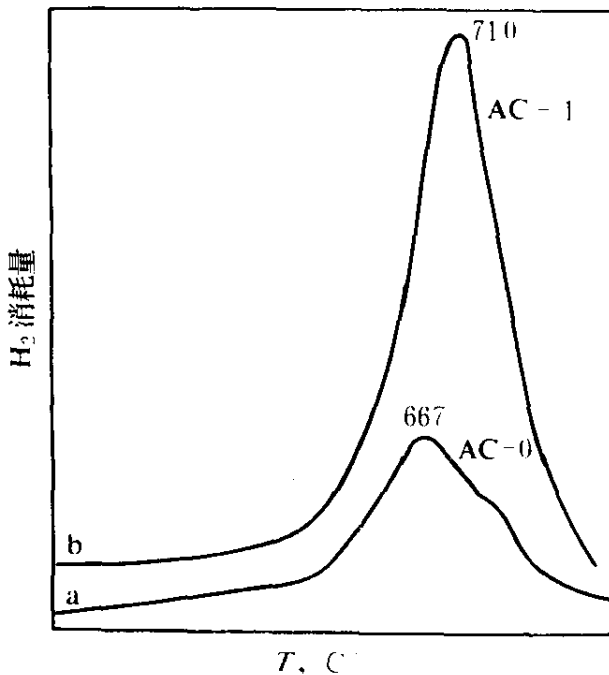


图9 在300℃空气中处理4h后
活性炭载体的TPR谱
a—AC-0; b—AC-1

铁物类与活性炭之间存在两种不同强度的相互作用,反映了活性炭表面存在着两种表面态,即存在两类强弱不同的吸附点。作者认为,弱吸附点即活性炭的碳质表面,其吸附本质是物理的,使铁物类在其上分散的势垒为构成活性炭的石墨微晶无规堆积形成的粗糙表面,在这类吸附点上的铁物类其还原过程类似于体相铁,在500℃氢气中可还原到零价;而强吸附点则于活性炭表面的含氧官能团有关,因为若使活性炭表面含氧官能团增

加,则Fe(X)的生成量也随之增加。

增加活性炭上含氧官能团的方法是将活性炭在空气中加热,使部分结构碳氧化生成连接于石墨微晶边缘的-COOH等基团。考虑到这些含氧官能团的还原性,当在氢氩混合气中程序升温还原时,应能

产生耗氢信号。实际正是如此，图 9 示出所用活性炭的 TPR 谱。可见经空气氧化后，耗氢峰面积增大很多，即表面含氧官能团的量大大增加了。

将表面具有不同量含氧官能团的载体 AC-0 和 AC-1 分别担载铁 (10%)，程序升温还原后测定穆斯堡尔谱见图 10。载体经空气氧化后 Fe(X) 生成量从 29% 增加到 49%。由此可见，活性炭表面的强吸附点很可能来源于表面含氧官能团。

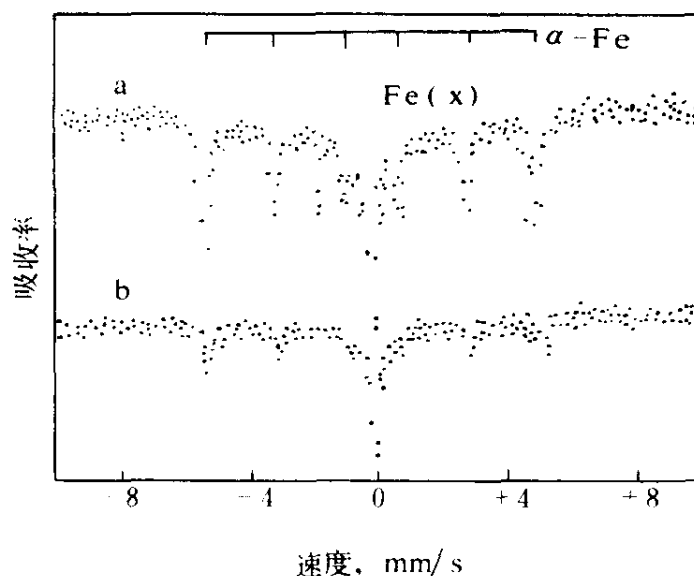


图 10 程序升温还原后的穆斯堡尔谱

a—10%Fe/AC-0; b—10%Fe/AC-1

二、担载型钌催化剂的表面结构和费-托合成反应性能

钌是 CO 加氢合成烃类活性最高的金属之一，其选择性也有很大的调变范围，可以合成从甲烷到硬蜡之间的任何产品。近年发现，在 Al_2O_3 担体上，低负载量的钌，具有高选择性地合成长链烷烃或煤油馏分的特性^[25]。低负载量可降低催化剂成本，高选择性有利于定向合成某些产品，因此对其应用开发引起一定的兴趣。

林励吾、梁东白等研究 Ru、Ru-Fe 担载在不同担体上制成的催化剂对费-托合成反应的性能，其结果如图 11 所示^[18]。从图中可看到， Al_2O_3 担载 0.5% Ru 的催化剂活性最高，中间馏分的选择性也最高，5% Ru/ SiO_2 的活性及选择性均低，5% Ru/ Al_2O_3 介于两者之间。F. J. Berry, 徐长海等采用 EXAFS、原位穆斯堡尔谱等研究了 Ru-Fe 催化剂还原过程中金属结构的变化。从表 9 的原位穆斯堡尔谱的结果^[26]可观察到：随着还原温度的升高，Ru 首先被还原为金属， Fe_2O_3 在 130℃ 时先被还原为 Fe^{2+} ，然后，在 500℃、氢气流下， Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 及 $\text{Fe}(0)$ 。采用 EXAFS

测定在 130°C 及 500°C 还原的 Ru-Fe 催化剂中 Ru 及 Fe 的配位原子, 其结果说明这部分在还原气氛中价态升高 Fe^{3+} 相应于在升温时, 由体相扩散到 Ru 粒子与 TiO_2 界面的铁离子。这结果说明, 铁的存在削弱了 Ru 与 TiO_2 担体的相互作用, 从而使其反应选择性发生变化。

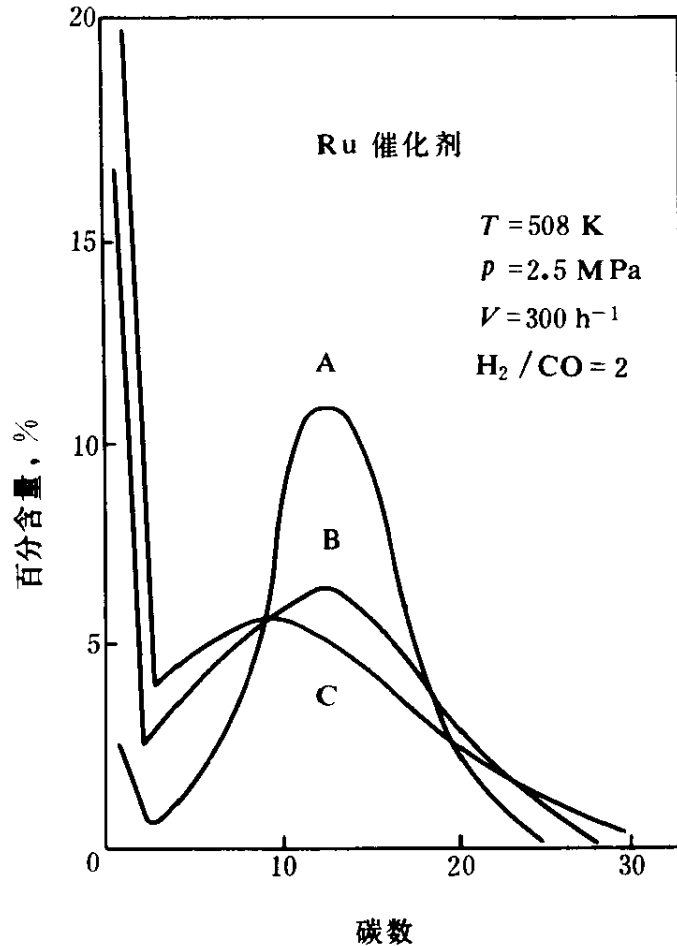


图 11 载体 Ru 催化剂上 CO 加氢反应产物分布

A—0.5%Ru (Cl) / Al_2O_3 ; B—5%Ru (Cl) / SiO_2 ; C—5%Ru (Cl) / Al_2O_3 ;

反应条件: $T=508K$; $p=2.5MPa$; $GHSV=300h^{-1}$; $H_2/CO=2$

丁云杰、林励吾等采用 FT-IR、TPSR 等测试手段观察到在 Ru/ Al_2O_3 及 Ru/ Al_2O_3 - TiO_2 等催化剂上, 随着活化条件的变化, 产生了三种不同的活性中心, 这三种中心可从其对 CO 吸附态的红外谱图中被识别出来^[27]。他们把这三种中心定义为 S_1 、 S_2 、 S_3 中心。其红外特征峰相应于图 12 中的低频谱带 1980—2060 (LF), 2075 (MF_2) 及 2075

(MF₁) + 2135cm⁻¹ (HF)。这三种中心分别为金属 Ru 粒子 (S₁), 与担体强相互作用的钌金属 (S₂), 及由细小钌粒子与 CO 及担体发生“氧化腐蚀”而产生的羰基钌化合物 (S₃)。S₁, S₂ 中心为定态中心, 而 S₃ 中心为动态中心, 在还原气氛中会重新转化为金属钌。表 10 中将 S₃ 中心的比例与反应性能作了关联, 从表中可看到这种中心既有较高的 CO 加氢活性, 又有很高的生成中油的选择性。

表 9 1%Fe-4%Ru/TiO₂ 的穆斯谱参数^[26]

热 处 理	指定形式	I. S. , mm/s	Q. S. , mm/s	谱线面积, %
130℃, 24h, 空气	Fe ³⁺	0.38	0.78	100
130℃, 1h, H ₂	Fe ³⁺	0.34	1.07	4
	Fe ²⁺	1.17	2.01	79
	Fe (0)	0.01		17
500℃, 4h, H ₂	Fe ³⁺⁺	0.33	0.94	31
	Fe ²⁺	1.24	1.67	38
	Fe (0)	0.01		31
700℃, 4h, H ₂	Fe ³⁺	0.30	0.74	33
	Fe (0)	0.04		67

表 10 在 0.5%Ru/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 CO 加氢反应性能与红外光谱的关联

处理条件	红外峰比		CO	烃分布, %wt.				
	HF/LF	MF1/LF	转化率	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₈	C ₉ -C ₂₀	C ₂₁ ⁺
空气中煅烧	0.15	0.66	29.5	8.9	18.7	39.5	31.3	1.6
氩气中煅烧	0.32	1.28	50.1	8.5	15.9	30.9	42.2	2.5
氩气中煅烧并用 Cl ⁻ 浸渍	0.38	1.26	59.1	7.1	14.9	26.5	45.7	5.8

反应条件: $T=523K$, $p=2.5MPa$; $GHSV=1000h^{-1}$; $H_2/CO=2$

丁云杰等^[21]采用 TPD-IR、TPSR-IR 等方法考察合成气在三种中心上 CO 加氢的动态机理。TPD-IR 结果如图 13 所示, 随着脱附温度升

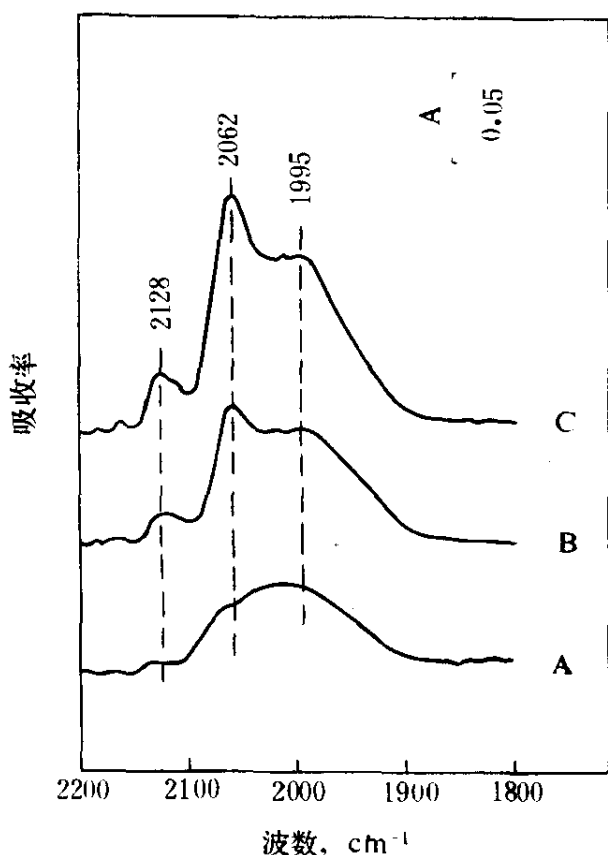


图 12 在还原的 1% Ru/TiO₂-Al₂O₃ (c) 催化剂上吸附 CO 的红外光谱
A—空气中煅烧, 623K;
B—氩气流中煅烧, 623K; C—未煅烧

高, 对应于 2135cm^{-1} (HF) 和 2075cm^{-1} (MF₁) 这一对峰的 CO 比较容易脱附, 对应于 HF 峰的 CO 在 523K 左右基本上完全脱附, 与此同时, MF₁ 同步下降, 这两个峰应归属于吸附在 S₃ 中心的 CO。从 523K 以后, MF₂ 继续下降直至 723K 方才脱附完全, 这部分相应于 S₂ 中心上的 Ru+CO 线式吸附。图中相应于 LF 的 2040cm^{-1} 峰脱附较慢, 而且在脱附过程中随着覆盖度的降低, 其频率也下降。这进一步证明 LF 峰对应于频率随覆盖度下降的 CO 线式吸附。在钌含量为 1% 的 Ru/Al₂O₃-TiO₂ 催化剂上, CO+H₂ 的程序升温表面反应动态过程可从其红外图谱中看到, 如图 14 所示。随

着反应温度提高, 2138 、 2076 和 2010cm^{-1} 三个频带先是增强, 然后在 608K, 高频峰消失, 低频峰增强, 这意味着 S₃ 中心吸附的 CO 较易活化。随着 HF, MF 峰的增强和消失, 对应于甲氧基 CH₃O- 的频带^[28] 如 1096 、 1478 、 2860cm^{-1} 等也同步地增强及削弱, 至 708K 时, CH₃O- 消失而对应于 CH₄ 的谱带, 1035 、 3016cm^{-1} , 明显地出现。从图中还可看到, 在 408K 以上开始出现由 CO₂ 吸附在担体表面而生成的甲酸根的谱带, 其特征峰为 1590 、 1392 、 1377cm^{-1} ^[28]。根据以上结果, 作者认为在 S₁ 和 S₂ 中心上, CO 解离生成碳活性物种和氧, 前者加氢生成 CH_x, 然后插入 CH₃ 基而使碳链增长合成烃类。另一方面, 吸附在 S₃ 中心的 CO 先加氢成 CH₃O-, 同时一部分通过 Boudouard 反应生成碳活性

物种及 CO_2 ，前者加氢为 CH_x ，并插入甲氧基 $\text{CH}_3\text{O}-$ ，使碳链增长，然后加氢为烃类；同时生成的 CO_2 则与担体作用而出现甲酸根。

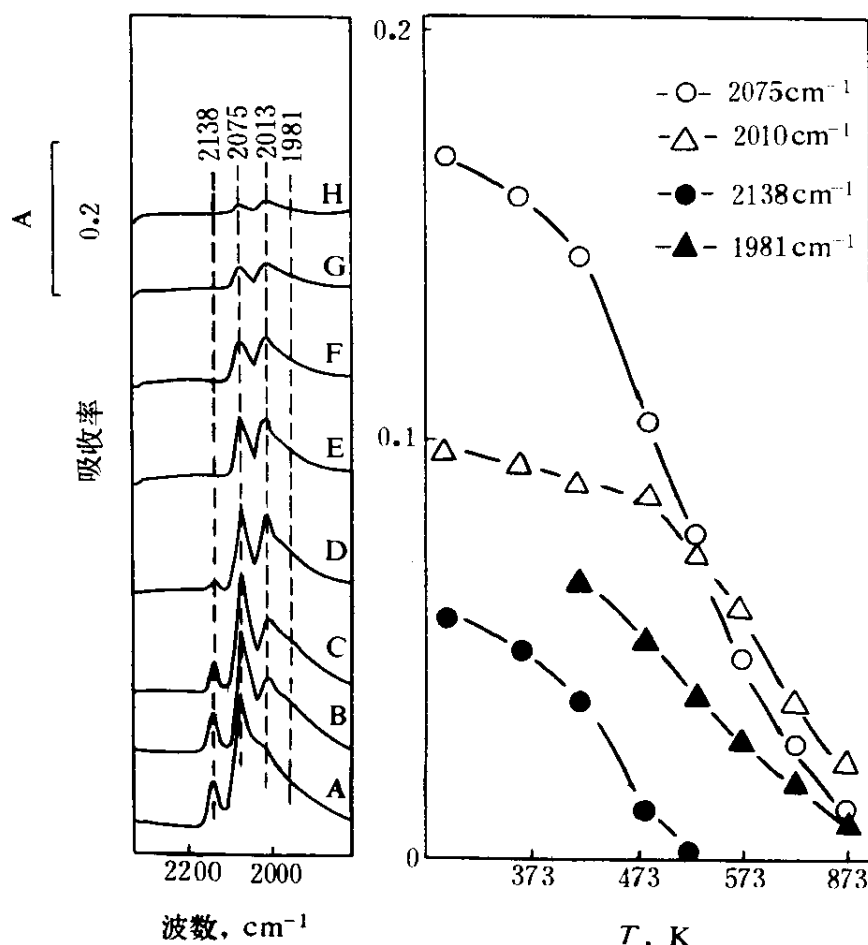


图 13 还原的 1% Ru/TiO₂-Al₂O₃ (c) -C₁ 催化剂
上吸附 CO 的程序升温脱附-红外光谱图
脱附温度：A—室温；B—363K；C—418K；D—483K；
E—528K；F—573K；G—623K；H—673K

从对于担载型 Ru 催化剂的大量基础研究可以看到，担体的作用不仅起到分散金属，降低用量的作用，而且通过 SMSI 而改变了金属的吸附性能和反应性能。这种作用已能更深入地区分为：(1) 在空气下加热，氢气还原之后，担体与金属相互作用产生部分电子转移而生成以 $\text{Ru}+\text{CO}$ 为特征的 S_2 中心；(2) 在惰性气体气氛下活化，氢气还原之后，在反应气氛中，Ru 与担体及 CO 作用，通过“氧化腐蚀作用”生成一种高分散的动态活性中心 S_3 中心，这种中心对 CO 加氢具

有比通常 Ru 催化剂更高的活性和选择性。关于“氧化腐蚀”的机理在文献中已有报导,但把这中心的形成与费-托合成的反应性能和反应机理联系起来,上述结果还是有首创性的。

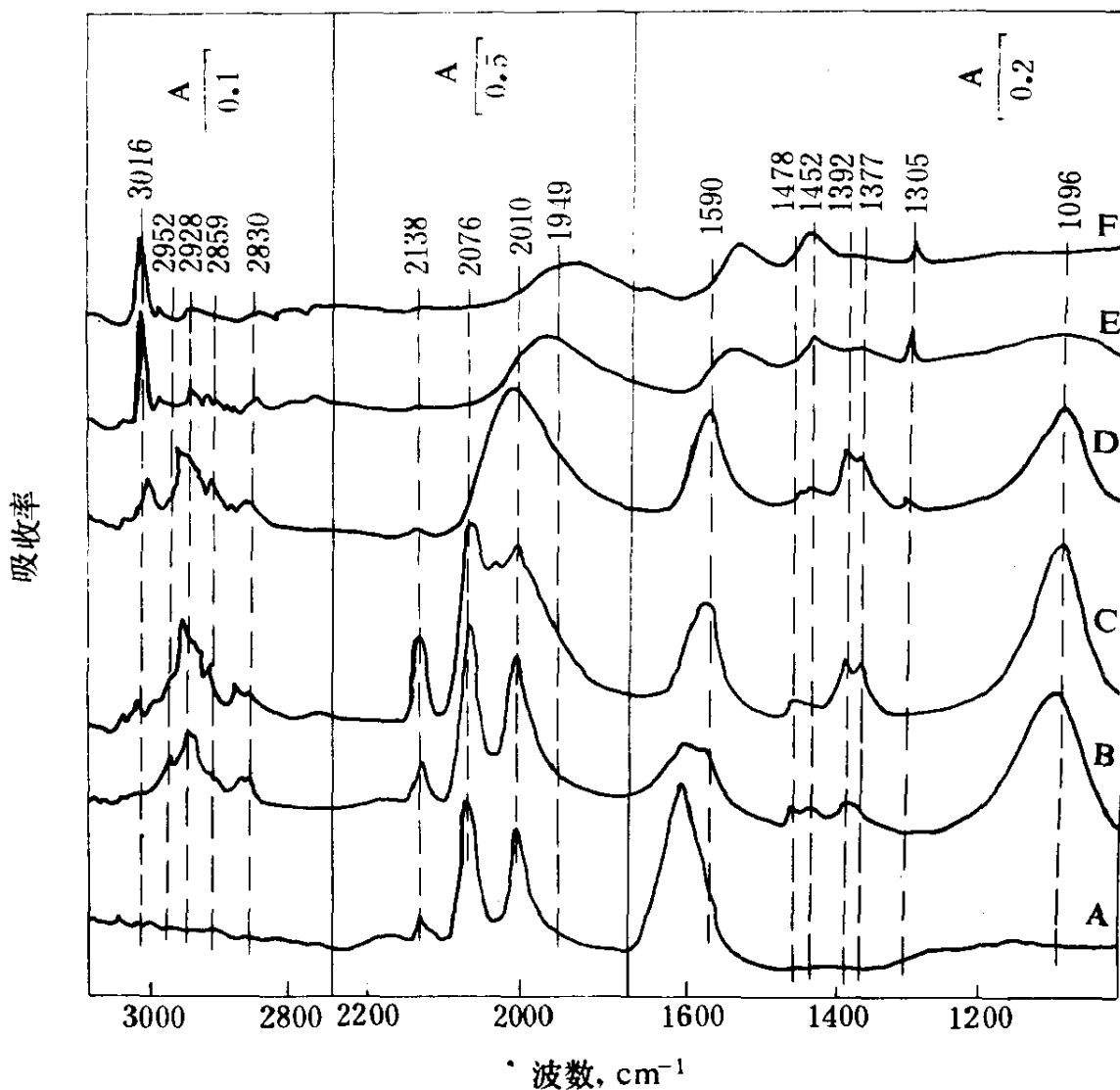


图 14 1%Ru/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 CO+H₂ 反应的程序升温表面反应-红外 (TPSR-IR) 谱图

反应温度: A—323K; B—408K; C—508K; D—608K; E—708K; F—733K

参 考 文 献

- [1] M. E. Dry, The Fischer-Tropsch Synthesis "Catalysis-Science and Technology" J. R. Anderson and M. Boudart, Spring-Verlag, 1981.

- [2] I. R. Leith, *J. Catal.* ,91, (1985)283.
- [3] R. Snel and R. L. Espinoza, *Appl. Catal.* ,26, (1986)203.
- [4] R. L. Espinoza and R. Snel. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* , (1986)1796.
- [5] R. A. Friedel and R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 72, (1950)1212 and 2307.
- [6] F. J. Berry, Lin Liwu et. al. , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* ,1, (1985)81, 2293.
- [7] 徐龙伢, 陈国权, 蔡光宇, 王清, *催化学报*, 11, (1990)372.
- [8] 沈俭一, 林励吾, 章素, 梁东白, *燃料化学学报*, 20, (1992)1.
- [9] 丁云杰, 博士学位论文, 中国科学院大连化学物理研究所, 1991.
- [10] 黄止而, 李哲, *燃料化学学报*, 16, (1988)313.
- [11] 王秀芝, 黄止而, 张志新, *燃料化学学报*, 18, (1990)143.
- [12] 黄止而, 张志新, *燃料化学学报*, 18, (1990)117.
- [13] Zhou Jinglin, Zhang Zhixin, Lin Hensheng et. al. , *Proc. 2nd Japan-China Symp. Coal and C₁ Chemistry, Tokyo, 1988*, 201.
- [14] 黄止而, 曾伟, 李哲, *燃料化学学报*, 19, (1991)35.
- [15] Dingshu Wang, Xiaoping Cheng, Zhier Huang et. al. , *Appl. Catal.* , 77(1991)109.
- [16] 黄止而, 王秀芝, 王定珠等, *催化学报*, 13(1992)245.
- [17] Tang Renyuan, Zhang Su, Wang Chengyu, Lian Dongbai and Lin Liwu, *J. Catal.* , 106(1987) 440.
- [18] Lin Liwu, F. J. Berry, Du Hongzhang, Lian Dongbai et. al. , "Preparation of Catalysts IV" B. Delmon ed. 1987, Elsevier Science.
- [19] F. J. Berry, Lin Liwu, et. al. , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1, 83(8), (1987)2573.
- [20] Lin Liwu, Liang Dongbai, Zhang Su, Shen Jianyi, *Proc. 2nd Japan-China Symp. on Coal and C₁ chemistry, (1988)217, Tokyo.*
- [21] 同[9].
- [22] 沈俭一, 林励吾, 章素, 梁东白, *燃料化学学报*, 19(1991)289.
- [23] E. Hegenberger, N. L. Wu, J. Phillips, *J. Phys. Chem.* 91(1987), 5067.
- [24] 沈俭一, 章素, 林励吾, *燃料化学学报*, 17(1989), 193.
- [25] F. King, E. Shutt and A. I. Thomson, *Platinum Metal Review*, 29(1985), 146.
- [26] F. J. Berry, Xu Changhai and Simon Jobson, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* , 1, 85(1989), 3891.
- [27] Lin Liwu, Ding Yunjie and Liang Dongbai, *Proc. 5th Japan-China Symp. on Coal and C₁ Chemistry, Osaka, Japan, 1993.*
- [28] J. L. Robbins, Marucchi-soos, *J. Phys. Chem.* 93, (1989)2885.
- [29] S. K. Banerjee, W. O. Reilly, C. E. Johnson, *J. Appl. Phys.* , 38(1967), 1289.
- [30] S. Morup, H. Topsøe, *Appl. Phys.* 119(1976), 63.

14

合成气制烃的催化过程和催化剂发展动态

王定珠 (中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

一、概述	329
二、FT 法的一般特征	331
三、FT 合成催化剂组分及效应	332
1. 主金属	332
2. 分散度和粒度效应	332
3. 载体效应	332
4. 助剂效应	333
5. 去电子效应	333
6. 合金效应	333
7. 形选效应	334
四、FT 合成工艺	334
五、合成气直接制烃催化剂	336
1. 合成低碳烯烃	336
(1) 改良 FT 催化剂	336
(2) 超细粒子催化剂	337
(3) 非晶态合金催化剂	339
(4) 氧化物和复合氧化物催化剂	339
(5) 沸石基催化剂	339
2. 合成液体燃料	342
(1) 非沸石负载型催化剂	342
(2) 超细粒子催化剂	343
(3) 含沸石催化剂	345
(4) 固定床 FT/ZSM-5	346

(5) 浆床 FT/ZSM-5	347
(6) 固定床 FT/加氢裂化	347
3. 异构烷烃合成	348
4. 合成液化石油气	348
参考文献	349

一、概述

由合成气(CO 和 H₂ 混合气)制取烃类燃料和化学品的催化过程可分为两大类。一类是以 FT 法为代表的由合成气直接合成烃类产品；另一类是以 Mobil 甲醇制汽油 (MTG) 法为代表的由合成气合成甲醇、二甲醚，进而转化为烃类产品。

FT 合成反应是由德国的 Fischer 和 Tropsch 二人在 1923 年发现的^[1]，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^[2]，主要使用钴-钨-硅藻土催化剂。这些装置在二次大战后停产。战后，FT 合成研究和开发重心移至美国，由于不能和廉价石油基产品竞争，未能实现工业化。此外，Fischer 和 Pichler 还发现了异构烃合成过程^[3]，利用 ThO₂ 催化剂，对异构烷烃尤其是异丁烷有高选择性。50 年代中期，我国也曾开发氮化熔铁流化床合成油技术，完成了中试，后因大庆油田开发，未能实现工业化^[4]。

只有南非联邦，由于新技术的发展和本国资源条件，自 1955 年以来采用新的 FT 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，产品包括发动机燃料、聚烯烃、合成氨等。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^[5]。

无论是直接采用合成气或间接通过甲醇合成烃，由煤制合成气这一步费用最高，Sasol 厂中这一步占产品成本的 70%^[6]。为了提高过程的经济性，首要问题是开发高效煤气化技术，并开发适用于低 H₂/CO

比的较廉价合成气的催化剂和相应的工艺过程。Kölbel 等曾开发适用于低 H_2/CO 比合成气进料的浆态床 FT 合成工艺,并于 1953 年完成了半工业性试验^[7]。当然,由天然气制合成气要比煤经济得多。此外,高选择性地制取附加价值高的产品也是极其重要的。象老 FT 法那样,合成沸点范围宽的混合烃工艺是缺乏竞争能力的。

70 年代初的两次石油危机,促使各主要工业国家开始进行从非石油化工资源制取合成油和化学品的研究,开发具有竞争能力的新合成技术。如由合成气直接或间接合成高辛烷值汽油、高十六烷值柴油、高级润滑油、各种狭分子量中、高级 α -烯烃、苯、甲苯、二甲苯、乙烯和丙烯等。我国从 1980 年起也开展了类似的研究和开发。

70 年代初期以来, Mobil 公司合成出一系列新型高硅沸石,具有独特形选催化作用,为由合成气或甲醇出发选择性合成狭分子量范围特定类型烃类产品开辟了新途径。Mobil 公司利用 ZSM-5 沸石开发了三种甲醇转化过程^[8]: 甲醇制汽油 (MTG),以天然气为原料的固定床 MTG 工业装置已于 1986 年在新西兰投产; 甲醇制乙烯 (MTF),已完成中试开发; 甲醇制烯烃,进而制汽油/柴油 (MTO/MOGD),已完成半工业性试验。此外, Topsoe 公司,三菱重工和 Cosmo 公司合作,分别开发了可将甲醇/二甲醚合成工艺和甲醇制汽油工艺一体化的 TIGAS 和 AMSTG 过程,汽油成本比 MTG 低,都已在 80 年代中期完成了中试^[9]。利用 ZSM-5 形选催化剂对 FT 产品改质, Mobil 在 1980~1985 年开发了浆态床 FT/ZSM-5 两段合成工艺,完成了模试,并提出概念设计^[10]; 中科院煤化所开发了固定床 FT/ZSM-5 煤基合成气制取高辛烷值汽油两段合成工艺,于 1989 年完成了中试^[11,12]; 该所还完成了浆态床 FT/ZSM-5 两段合成液体燃料工艺模试^[13,14]。此外, Shell 公司提出 FT/加氢裂化制取中间馏分两段法过程 (SMDS)^[15]。1986 年油价大幅度下跌以后,西方国家中止了大规模工业性开发工作。

此外,过去 20 年中,现代测试技术的发展,材料科学和催化化学的显著进步,推动了合成气制烃新催化概念的探索和新催化体系的设计、制备和应用。新催化体系如:金属-沸石负载型或复合型多功能催化剂、超细粒子催化剂、Raney 型合金催化剂、非晶态金属催化剂、金

属羰基络合物催化剂等用于 FT 合成特定目的产品；还有为数众多的甲醇制烯烃和甲醇制芳烃的沸石催化剂，一般采用改性沸石及同晶取代杂原子沸石。以上这些催化剂大都处于实验室研究阶段。

关于合成气制烃催化过程及催化剂的发展已有许多专著和述评文章作过介绍^[6,16~19]，还有一些专著涉及甲醇制烃过程^[8,20]，都是介绍国际的动态。本章旨在重点介绍近十余年来国内外尤其是国内合成气制烃催化研究动态。限于篇幅，本文将只涉及与合成气直接合成有关的一些具有重大意义和有代表性的催化过程和催化剂。

二、FT 法的一般特征

FT 合成是在催化剂作用下将 CO 和 H₂ 的混合气转化为烃类的反应：

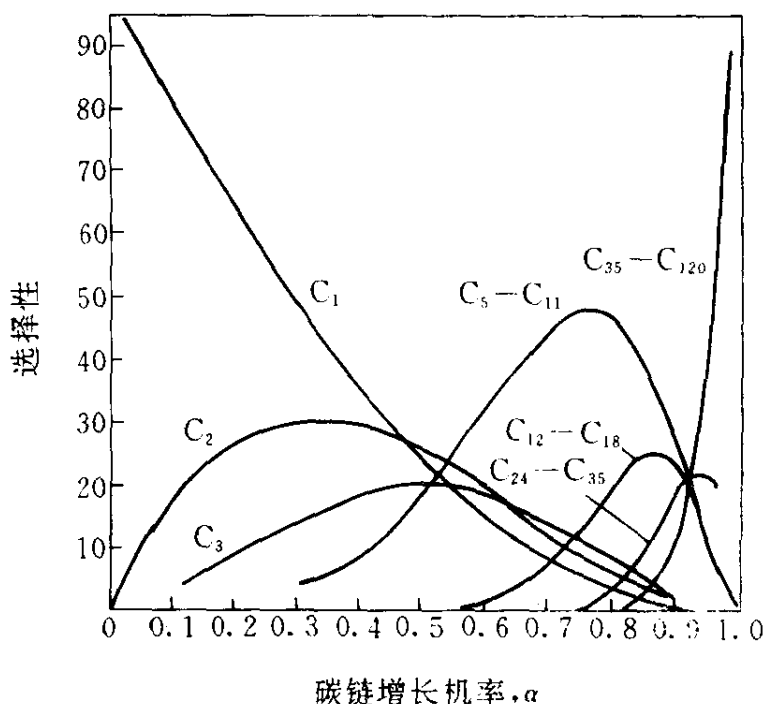
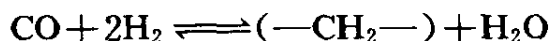


图 1 碳链增长机率与产物分布^[18]

FT 合成中还发生许多反应，包括生成甲烷和醇等含氧化合物，而且都是强放热的，平均放热约 170kJ/C 原子^[21]。还有水煤气变换反应，热

效应也很大。由于放热量大，常发生催化剂局部过热，导致选择性降低，并引起催化剂结炭甚至堵塞床层。为了有效地移热，开发了不同形式的反应器^[18]。

传统的 FT 合成烃链增长服从聚合机理，产物碳数分布遵循 Schulz-Flory (SF) 分子量分布规律^[22]。FT 产物的理论分布^[18]如图 1 所示，只有甲烷和高分子蜡有高的选择性，其余馏分都有选择性极限：汽油 48%、柴油 25%、C₂ 30%左右。因此 FT 法只能得到混合烃产物，选择性差是 FT 法的另一特征。为了做到选择性地合成低碳烯烃或汽油等产品，科学家们致力于开发不服从 SF 分布的催化剂和工艺。

三、FT 合成催化剂组分及效应

FT 合成催化剂通常包括多种组分：主金属，载体或结构助剂，其它各种助剂和添加剂。以调变催化剂性能。

1. 主金属

已确认 VIII 族金属铁、钴、镍、钌等具有 CO 解离能力，是活泼的 FT 催化剂。钌和镍活性最高，但钌稀有昂贵，镍主要生成甲烷。铁、钴尤其是铁丰富价廉，因此铁基催化剂是研究最广泛、最有工业价值的催化剂。Ni 和 Co 加氢活性高，一般不作为合成烯烃催化剂的主金属。也有用 Mo、W 作为主金属，活性不高，但具有一定耐硫性。

2. 分散度和粒度效应

FT 反应活性和选择性与金属分散度和粒度关系密切。负载型 Ru 催化剂的 CO 转化率和甲烷生成比活性，随 Ru 分散度提高而下降^[23]；Al₂O₃ 上 Ru 晶粒增大，促进链增长，C₅~C₁₀ 烃选择性随之增加^[24]。整体型催化剂制成粒径小于 0.1 μm 的超细粒子显示高活性，且有不同的产品分布^[25~27]。玻璃态或无定型金属铁活性比结晶铁粉高出 10 倍^[28]。溶剂化金属原子法 K-Fe/沸石催化剂具有不同的 CO 加氢行为^[29]。

3. 载体效应

载体不仅起分散活性组分、提高表面积的作用，且使小粒子金属的电性和晶体对称性也将发生变化，以致 CO、H₂ 吸附性质发生变化而改变催化剂性质^[30]。载体本身往往是固体酸碱和具有丰富微孔的物质，可以改变 FT 合成二次反应和通过形选作用提高选择性。例如，沸

石负载催化剂起着多功能作用^[31],除在金属组分上发生 FT 反应外,FT 产物烯烃和含氧化合物在沸石酸中心上发生脱水、聚合、异构、裂解、脱氢、环化等二次反应,沸石的形选作用,使汽油选择性突破 SF 分布极限。此外金属-载体相互作用也对催化剂性能有着重要影响。铁与 Al_2O_3 和 SiO_2 生成盐类,难以还原,因而活性低。铁与碳相互作用弱,Fe/活性炭 CO 转化活性比 Fe/ Al_2O_3 高 3~4 倍^[32,33]。显著的载体效应称为载体-金属强相互作用,是基于金属的电子状态、结构的影响。如 Ru、Ni 以 TiO_2 为载体活性非常高,又能抑制甲烷生成^[34]。

4. 助剂效应

Sasol 使用的沉淀铁催化剂组成是 Fe-Cu- SiO_2 - K_2O 。其中 Cu 助剂促进铁还原; SiO_2 是结构助剂; K_2O 是给电子助剂,提高铁的活性,提高烯烃比,减少甲烷,促进链增长,同时也加速铁的碳化和积炭^[18]。La 系稀土氧化物和 ThO_2 也常作为助剂,提高活性^[35~40]并改善较高级烃选择性^[37~40]。Eu 对沉淀铁的优异助剂作用表现在活性显著提高,甲烷和蜡生成减少,汽、柴油馏分显著增加^[41,42]。稀土既是结构助剂,又是给电子助剂^[41]。还能抑制碳化铁生成^[43],抗积碳^[44]和延长催化剂使用寿命^[40]。第一行过渡金属如 Ti、Mn、V 对 CO 亲和力高于 Fe^[21],将其加大铁基催化剂能使烯烃选择性大为提高^[19]。Co 中加 Mn 也提高乙烯选择性^[45]。

5. 去电子效应

电负性元素 C、N、O、S、P、Cl、Br 等的存在使氢、CO 与过渡金属表面吸附强度降低,提高 C—O 链的解离能^[30]。添加这些元素,一般导致活性下降;甲烷减少,低碳烯烃显著增加^[46]。

6. 合金效应

合金表现出与单一金属不同的活性、选择性。因为合金化引起金属电子状态和表面组成的变化,从而调控了活性中心。Dalmon 等^[47]研究 Ni-Cu 合金/ SiO_2 时发现,Cu 含量增加,活性随之下落,且对 C_2+ 生成的影响大于甲烷生成的影响。显然是由于 Cu 分散了 Ni,较小的 Ni 原子集团不利于链增长。Ru-Fe 合金/ SiO_2 ^[48], Ru/Fe 比不同时活性和 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃比例不同。

7. 形选效应

利用孔的大小可以控制链增长。Vanhove 等^[49]指出 Co 催化剂上链增长和 Al_2O_3 载体孔大小有关、孔径变小,产物分子量随之变小。Jacobs 等^[50,51]利用 γ -沸石的笼效应控制 Ru 粒径来改变选择性。

可见, FT 催化剂性能受许多因素影响,而各种因素可以互补。开发实用催化剂,既要从化学上解决活性选择性问题,还要求制备工艺简化,成本低廉,又要顾及可操作性,如机械强度和积碳性等。由于科技发展的阶段性和认识的局限性,至今尚不能开发出完美无缺的催化剂。做到一步选择性合成实非易事,往往采用分步法,或借助反应工程因素来弥补催化剂某些性能上的不足。

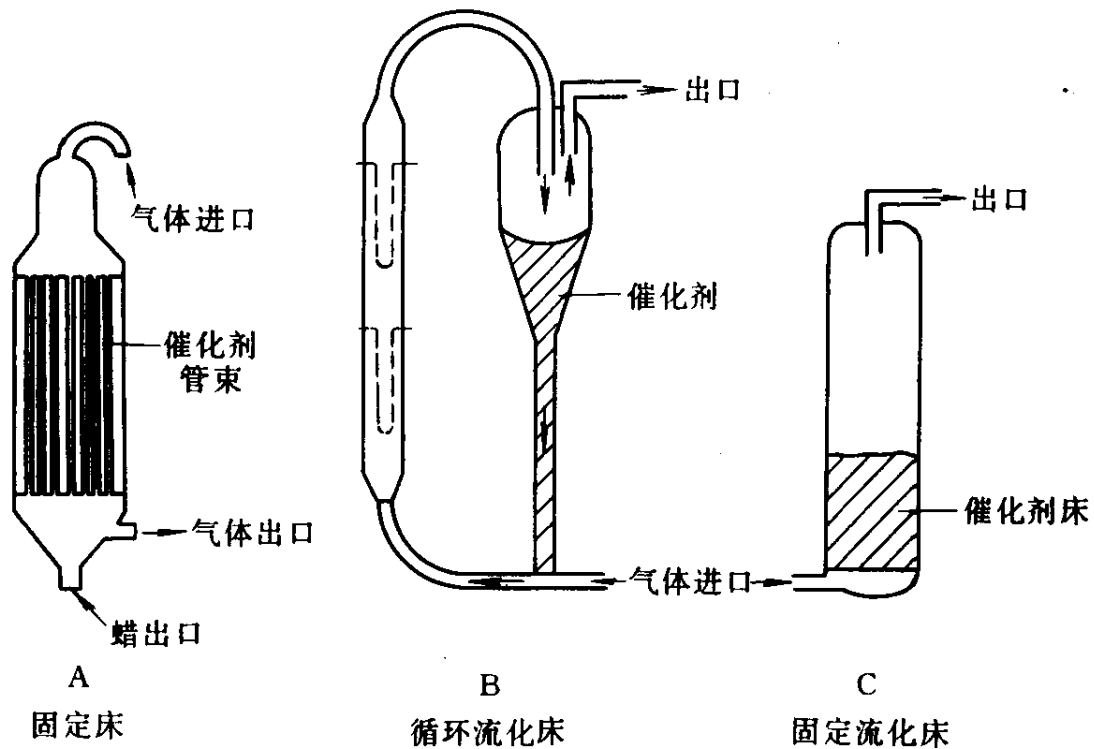


图 2 Sasol FT 反应器^[6]

四、FT 合成工艺

迄今为止,已工业化的 FT 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。50 年代美国烃研究公司开发气相固定流化床 (FFB, Hydrocol) 法^[18],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^[6]。三种反应器示意图 2^[6]。

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 FT 合成法始于 1938 年 Kölbel 等的研究，并于 1953 年实现了日产 11.5 吨液体燃料的半工业化示范厂的运行^[7]。表 1 比较了气固相和浆态相 FT 工艺的性能^[52]。从比较可知，浆态相 FT 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 FT 合成技术最有希望的工艺。

表 1 不同 FT 工艺性能比较^[52]

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,℃	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	500~700	700	5000(10 ⁴)
Nm ³ (CO+H ₂)/m ³ cat·h			
(CO+H ₂)转化率,%	50	75~85	90
催化剂能力,tC ₃₊ +烃/tcat·d	1.35	1.85	5.3(10.6)
反应器能力	1.25	2.1	0.93(1.86)
tC ₃₊ +烃/m ³ 反应器体积·d			
C ₃₊ +烃收率,g/Nm ³ (CO+H ₂)	104	110	166
产品组成,Wt%			
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 ()内为提高压力后的数据。

在气相 FT 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^[53~55]应用超临界相溶剂抽提原理进行超临界相 FT 合成研究。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 Co-La/SiO₂、Ru/Al₂O₃ 和沉淀铁。超临界相 FT 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。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^[54],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^[53]。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^[53]。虽然超临相 FT 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。

五、合成气直接制烃催化剂

为了提高合成过程竞争能力,总趋势是控制选择性,朝着开发定向合成催化过程和催化剂方向发展。目的产品为:液体燃料(汽油、柴油),化工原料(乙烯、丙烯、异丁烯等低碳烯烃)以及可以作为裂解的原料(乙烷、丙烷、丁烷等低碳烷烃)。

控制选择性的途径大体有如下几种:(1)对 FT 催化剂进行物理和化学改性,或研制全新型催化剂;(2)采用传统的或改性的 FT 催化剂,合成烃后再经过沸石催化剂进行改质;(3)制备不服从 FT 合成机理的催化剂,包括将合成甲醇催化剂和高硅沸石催化剂结合,第一步先合成甲醇,再在共存的沸石催化剂上将其转化为目的产品的方法。

1. 合成低碳烯烃

烯烃是 FT 合成的产物之一,但要使其中 C₂~C₄ 烯烃达到实用要求,目前还处于研究开发阶段。

(1)改良 FT 催化剂 鲁尔化学公司开发的所谓改良 FT 催化剂^[56]被认为是迄今合成低碳烯烃性能最好的催化剂。表 2 所示催化剂都含 Fe-ZnO-K₂O,第四组分为 V、Mn、Ti 或 Cu,含 Mn、Ti 的催化剂低碳

烯烃选择性高, 达 70% 以上, 甲烷副产少。这样优良的效果, 除催化剂因素外, 很大程度依赖于反应工程方向的因素。即采用高速气体循环除去反应热。另外, 生成烯烃不断地从循环气体中除去, 防止边加氢边聚合。但据悉规模放大后未重复该结果。壳牌公司也提出了 Fe-Cu-Zn-K/SiO₂ 等催化剂专利^[57], 烯烃选择性远比鲁尔公司的低。

表 2 改良 FT 催化剂烯烃选择性^[56]

催化剂 ^①	Fe(100)/V(70)	Fe(100)/Mn(10)	Fe(100)/Ti(25) ^③
收率 ^② , g/Nm ³	152	164	178
转化率, %	85	86	87
产品分布, %			
C ₁	12	10	10
C ₂ ⁻	26	31	33
C ₃ ⁻	19	22	21
C ₄ ⁻	14	17	20
C ₂ ~C ₄ 烯烃	59	70	74
C ₂ ~C ₄ 烷烃	13	15	10

① 其余助剂为 ZnO(10)和 K₂O(4)。

② 条件: 10bar, CO/H₂ = 1, 320℃。

③ 340℃。

Ventner 等人^[58]使用 Fe-Mn 和 Fe-Mn-K 多核羰基化合物制备活性炭负载催化剂, 高度分散的催化剂有极高的低碳烯烃选择性 (85~90%)。Raney Fe-Mn 的活性比沉淀法催化剂高 2~4 倍^[59]。

(2) 超细粒子催化剂 超细粒子是介于固体和分子间的亚稳中间态物质, 其粒子一般在 0.1~0.001μm 之间。最大特点是表面原子比例高, 具有高的表面能和表面活性。把材料科学研究中发展的超细粒子制备方法移植过来, 将催化剂多元组分制成超细粒子催化剂, 已开始在 CO 加氢反应中应用。它所表现出的高活性和优良的选择性令人注目。

Cupta 等人利用激光热解法制备具有催化活性的 Fe_x Si_y C_z 等粉末^[60], 其比表面积一般为 200m²/g。最好结果, CO 转化率为 40%, 生

成烯烃 87% (W), 主要是 $C_2^- \sim C_4^-$, 少量甲烷。类似的研究工作国内已开始进行^[61]。

Itoh 等^[62]采用混合法和液相沉积法 (LPD) 制备 Mn 助催化铁超细粒子 (Mn-Fe UFP)。催化剂在 300°C、3.0MPa, $H_2/CO=1$, $W/F=50g_{cat} \cdot \text{min}/CO\text{-mol}$ 下进行液相加氢反应。混合法 Mn-Fe UFP 中 Mn 含量增加, 活性下降, $C_2 \sim C_5$ 烯烃随之增加。Mn 含量 80% 时 $C_2 \sim C_5$ 烯烃占 80%。LPD 法和混合法不同, 加很少 Mn 就能显著提高烯烃选择性, 比活性也较高。LPD 法 4% Mn-Fe UFP 的 $C_2 \sim C_5$ 烯烃生成能力最高, 时空产率达 $1.5\text{kg}/\text{kg}_{cat} \cdot \text{h}$ 。

表 3 不同催化剂选择性 (%m/m)^[63]

催 化 剂	BASF	C-Fe	C-Fe-K	C-Fe-Cr
烃分布, %				
C_1	19	8	5	7
$C_2 \sim C_5$	55	44	53	56
$C_5 \sim C_{12}$ ^①	32	50	43	40
$C_{13} \sim C_{15}$ ^①	3	8	4	3
C_{19+} ^①	1	2	1	0
$C_2 \sim C_5$ 含烯烃, %	80	81	83	81

① 根据 Schulz-Flory 法计算。

Snel^[30,63]报道用柠檬酸络合法制备的低堆密度铁催化剂。氧化铁结构中含有碳, 主要在表层, 在分子水平上对铁起分散作用, 同时又是去电子配体。该催化剂特点是, 可以使用低 H_2/CO 比 (0.5) 合成原料气在气相反应条件下显示高活性和高稳定性。产物中烯烃高, 甲烷低 (表 3)。无助剂 C-Fe 催化剂运转一周以上, 烃生成稳定活性为 $400 \sim 500g_{CO}/\text{kg}_{Fe} \cdot \text{h}$ 。添加 2% (mol) K 使活性成倍增加, 达到 $700g_{CO}/\text{kg}_{Fe} \cdot \text{h}$ 。加入 6% Cr 也能调变碱度, 提高烯烃选择性。与之对比, BASF 工业碱助催化熔铁催化剂活性要低一个数量级, 产物甲烷高, 烯烃选择性则与 C-Fe 相近 (表 3)。C-Fe-K 是一种很有希望的合成烯烃和发动机燃料的催化剂。可是未见进一步报道。

(3) 非晶态合金催化剂 非晶态合金作为催化剂有很多特点：其粒径介于胶体状金属和金属超细粒子之间，约5~15nm；合金组成变动范围大，催化活性中心可以单一形式均匀地分布于化学均匀的环境之中；非晶态结构是非多孔性的，无扩散阻力影响。Yokoyama 等人使用非晶态 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 化合物，选择性地生成 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烃且偏离 SF 分布。CO 转化率 44% 时， $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 烃选择性为 65%，而晶态催化剂主要生成甲烷 (99%)^[64]。这类非晶态催化剂活性与对应的晶态催化剂相比最大可高出数百倍^[64,65]。杨军等^[66]的骤冷法非晶态 Ni-Fe-P，活性也高于晶态催化剂，主要产物是甲烷， CO_2 和水。并指出铁利于稳定结构，Ni 物种延缓活性下降，NiO 和元素铁是活性物种。此外还有含 Zr 非晶态合金^[65,67,68]。 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 较多地生成 C_2 以上烃，当 $\text{CO}/\text{H}_2=1$ 时， $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烯烃达 55%。非晶态合金催化剂应用于 CO 加氢研究尚处于探索阶段。防止晶化，保持非晶态结构稳定是重要的研究课题。

(4) 氧化物和复合氧化物催化剂 这是一类非 FT 合成催化剂。Maruya 等^[69,70]在 300~450℃、 $\text{H}_2/\text{CO}=3$ 、0.06~2MPa 下考察合成气在 ZrO_2 催化剂上合成异丁烯。在 350℃、0.06MPa 下烃产物中约 80mol% 是异丁烯。反应 240h 后异丁烯活性和选择性不变^[69]。还考察了反应物中添加有机物^[70]和催化剂中添加助剂的效应^[71]。该催化剂在 350℃ 以下主要生成甲醇、二甲醚，350℃ 以上甲醇转化为异丁烯。最近，Anthony 等人^[72]研究了贫氢合成气在 ZrO_2 和改性 ZrO_2 上合成异丁烯。

张文忠等^[73,74]报道了一类 M- ZrO_2 复合氧化物催化剂 (M=Fe、Co、Ni 等)。在 0.8MPa、360℃、 $\text{H}_2/\text{CO}=4.5$ 、 $\text{GHSV}=345\text{h}^{-1}$ 下乙烯初始选择性非常高，生成 CO_2 小于 1%。表 4 所列 M- Zr_3 样品的乙烯选择性为 99%，甲烷 0.1%。所有催化剂产物都不服从 SF 分布。催化剂稳定性很差，是待解决的问题。认为甲醇是合成气转化成乙烯的中间物。

(5) 沸石基催化剂 沸石负载金属催化剂在合成气转化过程中有良好的催化效果，尤其是 ZSM 系列 Pentasil 型高硅沸石。Rao 等^[75]发现硅沸石比 ZSM-5 更适合作合成低碳烯烃催化剂的载体。徐文暘^[76]和陈

国权^[77]还发现硅沸石-2 比硅沸石-1 更好, $C_2 \sim C_4$ 烯烃比更高 (表 5)。硅沸石具有 Pentasil 晶体结构, 仅含微量铝, 所以酸性很弱, 它不仅可以限制链增长, 同时又不象酸性 ZSM-5 那样影响中间产品的异构、裂解、氢转移、环化、芳构化等二次反应而导致烷烃增加, 因此烯烃选择性高。硅沸石-1 和硅沸石-2 分别属于 ZSM-5 和 ZSM-11 的 SiO_2/Al_2O_3 极限, 有交叉孔道, 孔径 0.6nm 左右。但它们孔道特性有所不同, 后者空间禁阻小, 可减少二次反应^[76]。

表 4 M-Zr 催化剂上 CO 加氢反应^①[73]

催化剂	CO 转化率 C%	烃 选 择 性 , %							
		C_1	C_2	C_2^-	C_3	C_3^-	C_4	$i-C_4^-$	C_4^-
M-Zr1	0.3	27.2	9.6	14.7	0	6.3	0	14.0	0
M-Zr2	7.6	1.3	0.7	86.4	0	5.1	0	1.5	3.6
M-Zr3	42.0	0.1	0.6	99.0	0	0.2	0	0.1	0.1
M-Zr4	5.1	0.6	0.7	95.7	0	0.9	0	0.7	1.4

① 反应 0.5 小时后的数据。

表 5 硅沸石-1 和硅沸石-2 载体比较

催化剂	9Fe1K/①	9Fe1K/①	6Fe2Mn/②	6Fe2Mn/②
	硅沸石-1	硅沸石-2	硅沸石-1	硅沸石-2
CO 转化率, %	35.0	32.0	38.0	34.3
产物组成, Wt%				
C_1	20.0	21.0	51.2	27.2
$C_2^- - C_4^-$	56.5	64.5	35.0	59.1
$\frac{C_2^- - C_4^-}{C_2 - C_4}$	2.2	6.9	2.5	4.3
文献	[76]	[76]	[77]	[77]

① 反应条件, 250℃, 0.1MPa, $H_2/CO=1$, $SV=200h^{-1}$ 。

② 反应条件, 350℃, 1.0MPa, $H_2/CO=2$, $SV=2500h^{-1}$ 。

ZSM-48 沸石具有无交错的直线形通道，孔径 $0.53 \sim 0.56 \text{nm}^{[78]}$ 。徐文暘等系统研究了 ZSM-48 负载的 Fe-K 系催化剂^[79~81]，发现在 CO 加氢合成烯烃反应中表现出比硅沸石-2 更好的择形催化作用（表 6）。优良的性能在于铁组分有较好的还原度和适宜的相分布^[79]。K-Fe/硅沸石中添加 La，有利于目的产物的选择生成^[82]。Fe-K/ZSM-48 添加 1%Zr（表 6），CO 转化率高达 74.2%，甲烷明显减少， $C_2^- \sim C_4^-$ 占 62.0%，烯/烷比=11。这是沸石基催化剂直接合成低碳烯烃最好的结果。研究表明，锆的作用是改变 Na-ZSM-48 的表面碱中心分布，使催化剂还原程度提高，并增加 CO/H₂ 吸附比例。存在金属助剂载体间的相互作用。

表 6 ZSM-48 负载 Fe-K 系催化剂 CO 加氢性能

催化剂	Fe-K/硅沸石-2	7Fe-0.9K/ZSM-48	1Zr-K-Fe/ZSM-48
T, °C	320	325	325
P, MPa	1.15	1.2	1.2
H ₂ /CO	1	1	1
SV, h ⁻¹	2000	2000	2000
CO 转化率, %	50.0	53.6	74.2
产物组成, Wt%			
C ₁	19.8	15.8	—
C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻	44.1	58.1	62.0
$\frac{C_2^- \sim C_4^-}{C_2^- \sim C_4^-}$	1.9	7.0	—
文献	[80]	[79]	[81]

徐龙呀等人^[83]采用碱处理 ZSM-5，降低其酸性，再负载 Fe-MnO，结果大大提高了 C₂⁻ ~ C₄⁻ 选择性（表 7），以 16.7%NaN₃ 改性结果最好。最近又报道^[84]Fe-MnO/DM- II 高硅沸石添加碱性助剂可提高催化剂活性及 C₂⁻ ~ C₄⁻ 选择性，且随 Li、Na、K 碱性增强，性能不断改善。MnO 的作用是提高金属分散度，促进铁还原，从而提高了催化活性。最好结果是 CO 转化率 71%，C₂⁻ ~ C₄⁻ 选择性 60%，C₂ ~ C₄ 烯烷比=2.3。

此外, Peuchert 等^[85]报道了 Co/硅沸石的结果。

表 7 6%Fe-2%Mn/碱改性 ZSM-5 CO 加氢^{①[83]}

改性 ZSM-5	ZSM-5	Na ⁺ ZSM-5	K ⁺ ZSM-5	NaN ₃ (5%) ^②	NaN ₃ (16.7%) ^②	NaN ₃ (23%) ^②
CO 转化率, %	33.1	35.2	43.2	42.1	45.7	39.2
产物, %						
C ₁	64.0	51.9	45.8	54.6	37.2	53.7
C ₂ ⁻ ~C ₄ ⁻	12.4	27.9	29.9	26.6	47.3	38.1
$\frac{C_2^- \sim C_4^-}{C_2 \sim C_4}$	0.53	1.37	1.23	1.43	3.07	4.66

① 反应条件: 350℃, 1.0MPa, 2500h⁻¹, CO/H₂=1:2。

② ZSM-5+NaN₃ 混研, 540℃焙烧 5h。

尽管, 沸石基催化剂合成烯烃活性有很大提高, 但产品中甲烷还是过高, 超过 10%。另外, 还缺乏催化剂活性稳定性的数据, 距实用的水平还有许多工作要做。

2. 合成液体燃料

(1) 非沸石负载型催化剂 中科院大连化物所近年来着重研究开发高分散度负载型 FT 合成催化剂。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^[33]。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 8。这种催化剂已完成 1L 单管模试^[86], 稳定运转 1000h 以上, 验证了小试结果, 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%, 烃产物分布: C₁ 14.9%, C₂~C₄ 30.1%, C₅~C₂₀ 55.0%。C₅₊ 烃收率 112.6g/Nm³ (转化的合成气), 其中汽油 41.5%, 煤油 14.6%, 柴油 9.3%。

大化所对钨、钨铁系等负载催化剂也进行了系统深入的研究^[87]。发现 Al₂O₃ 负载的高分散钨催化剂对中间馏分的合成有优异活性和选

择性, 甲烷只有 1~5%, 蜡生成量很低。在 2.5~4.5MPa, 200~260℃, GHSV=250~750h⁻¹ 和含 Ru=0.3~1.0% 催化剂上, C₅₊ 单程液收率 100~120g/Nm³ (合成气)。使用工业原料气运转约 100h, 催化性能基本稳定。

表 8 不同 Fe/AC 催化剂的 FT 产物分布^①[33]

烃产物, Wt%	15%Fe/AC	2%K-15%Fe/AC	2%K-4%Mn-8%Fe/AC
C ₁	5	7	7
C ₂ ~C ₄	22	26	30
C ₅ ⁺	73	67	63
C ₅ ⁺ 中汽油	78	59	80
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=1000h⁻¹。

此外, 美国气体产品和化学公司近年来致力于开发负载钴系浆床催化剂, 力图降低甲烷, 提高产品油收率^[88]。以二苯甲酮羰基钴为前体的催化剂, 活性比用 Co(NO₃)₂ 为前体者高, 且产品中甲烷少, C₂₄⁺ 产率高。由于 Co 基催化剂水煤气变换活性低, 高 H₂/CO 比时转化率高, 反之则低。这种催化剂活性与 Gulf 公司的 Co/Ru/Th/Al₂O₃ 催化剂平均活性接近, 但比 SMDS 过程所用 Co/Zr/SiO₂ 催化剂平均活性低。

(2) 超细粒子催化剂 钟炳等^[27] 采用有机酸复合盐降解法合成粒径为 30~70nm 的 Fe-Mn UFP 催化剂。在气相反应条件下, CO 转化率高, 时空产率高, 烃产物 C₁₁ 以下占 90% 以上, C₅⁺ 中汽油占 90%, C₂~C₄ 含烯烃 82% (表 9)。催化剂具有混合尖晶石结构, 热稳定性好。锰离子对 Fe 活性中心起分散作用, 使其呈小集团分布, 有效地抑制了烯烃加氢等二次反应; 提高了烯烃选择性。该催化剂进一步改进可望发展成为选择合成低碳烯烃催化剂。

南照东等研究了柠檬酸络合法铁基催化剂的结构特征、助剂作用和 FT 合成反应性能^[89,90]。催化剂属于超细粒子范畴, 助剂 K、Cu、Mn 的加入使催化剂颗粒度变得更小, 而且都进入了 α-Fe₂O₃ 晶格, 使其转

变为混合尖晶石结构 $M_xFe_yO_z$ 。不同助剂对催化剂还原、碳化和反应性能有着不同的影响。络合法和沉淀法 Fe-K 比较,前者 CO 转化率显著提高,产物甲烷减少, C_{5+} 收率增加,二者烯烷比相近(表 10)。

表 9 Fe-Mn UFP 催化剂微反结果^[27]

CO 转化率, %	产物组成, wt%						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_{5+}	$C_5 \sim C_{11} / C_{5+}, \%$	$C_2^- \sim C_4^- / C_2 \sim C_4, \%$
97.2	19.1	12.1	12.9	7.3	48.6	90.5	82

反应条件: 3.0MPa, 360°C, 720h⁻¹。

表 10 络合法和沉淀法 Fe/K 催化剂性能比较^[89,90]

催化剂	沉淀法 (K/Fe=1.2)	络合法 (K/Fe=1.5)
表面积, m ² /g	31	53
CO 转化率, %	70	94
烃产物, wt%		
C_1	17.3	11.3
$C_2 \sim C_4$	37.1	29.6
C_{5+}	45.6	59.1
$C_2^- \sim C_4^- / \text{总烃}, \%$	22.8	22.6
STY, kg _烃 /m _{cat} ³ ·h	51.4	109

反应条件: 2.0MPa, 1000h⁻¹, 250°C, H₂/CO=2。

浆床 FT 催化剂 研究最多的是沉淀铁^[7,10,91]和熔铁^[92,93]。近年来出现铁基 UFP^[25,94]和激光热解法 Fe₃C^[95,96]催化剂。浆床 FT 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不足。

Itoh 等^[25]将气相蒸发法 Fe UFP 用于 FT 液相反应。与表面积相近的沉淀铁对比,活性高而且下降得较慢。原因可能是 Fe 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。Fe 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 Fe UFP 性能优于气相沉积法 Fe UFP，时空产率 (STY) 较后者高 85%；加 10%Cu，STY 提高 152%。K-10%Cu-Fe UFP 的 STY 达 500g/kg_{cat}·h，为普通铁催化剂的 20 倍，液相产物占 75% (C)^[94]。

(3) 含沸石催化剂 含沸石催化剂具有双功能，一类是 FT/沸石相结合，另一类是合成甲醇/沸石相结合，目的产物是高辛烷值汽油。

FT/沸石双功能催化剂 Mobil 最早报道将碱助催化氨合成催化剂与 ZSM-5 沸石混合^[97]，以及将铁载于 ZSM-5 沸石^[98]应用于 FT 合成。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^[31]在发展负载型金属/沸石双功能催化剂合成汽油方面卓有成效。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^[99]。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，C₅₊ 选择性也较高，但甲烷生成较多。Co/ZSM-5 中加适量 ThO₂^[100]，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，21bar，H₂/CO = 1 条件下，CO+H₂ 转化率 83%，汽油选择性接近 70%，研究辛烷值 90，甲烷选择性约 16%。

此外，Oukaci 等^[101]考察阳离子对沸石负载 FT 金属的助催化作用，发现沸石用较大的碱离子交换时，烯烷比最大；用较小的碱离子交换时，则提高异构烷烃的选择性。Zuckerman 等^[102]研究 Ru₃(CO)₁₂ 和 Fe₃(CO)₁₂ 为前体的 ZSM-5 负载 Ru 和 Fe 催化剂，确定了结构和合成气转化活性的关系。Misono 等^[103]还将 Ru 载在酸性夹层蒙脱土上，烃产物 C₄~C₁₀ 占 80%，表现出酸性催化剂对二次反应的形选择性。

合成甲醇/沸石复合催化剂 采用合成甲醇催化剂和沸石催化剂混合体系，使生成的甲醇立即脱水转化成烃，反应不受平衡制约，不需要合成甲醇所要求的高压条件。Mobil 的 Zn-Cr/ZSM-5^[98]，Fujimoto 等的 CuO-ZnO-Al₂O₃/ZSM-5 和 Pd-SiO₂/ZSM-5^[104]，以及丁莹如等的

Zn-Cr-A/枝瘤状 ZSM-5^[105]等均属此例。与 FT/ZSM-5 相比,尽管反应温度较高($>350^{\circ}\text{C}$),但甲烷生成很少($<3\%$), C_5+ 选择性达到 70~80%^[105]。

(4) 固定床 FT/ZSM-5 Haag 等^[106,107]最先提出双反应器两段合成法,即将第一反应器的 FT 产物通过第二反应器 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。

表 11 FT/ZSM-5 两段合成法不同铁剂对比^[12]

FT 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 / I), °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	80.6	79.4
烃分布, wt%						
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/Nm ³ (CO+H ₂)						
C ₁ +	160	160	189	98.4	135	160
C ₅ +	85	105	134	65.3	110	130

① 煤基合成气。

中科院山西煤化所从 1980 年开始 CO 加氢合成高辛烷值汽油研究。最初研究复合催化剂^[108,109], 1983 年开始固定床 FT/ZSM-5 两段法合成研究^[110]。第一段采用铁基 FT 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^[12,111]和沉淀铁锰催化剂^[112,113], 以及性能优良的 ZSM-5 型沸石催化剂^[12]。在完成小试基础上, 1985 年进行了工业单管模试, 1989 年完成了 80~100 吨/年煤基合成油中间试验^[12]。三种铁基催化剂在两段合成中性能对比(表 11)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。据称, 一座规模 2,100 吨/年煤基合成油工业性示范装置正在筹建, 计划于 1993 年建成投产。此外, Fe-Mn UFP/ZSM-5 两段法合成汽油也取得了可喜结果^[26]。5ml 小型试验在 3.0MPa, $360^\circ/280^\circ\sim 300^\circ\text{C}$, $450\sim 1330\text{h}^{-1}$ 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 $144\sim 163\text{g}/\text{Nm}^3$ ($\text{CO}+\text{H}_2$), C_5+ 收率 $103\sim 122\text{g}/\text{Nm}^3$ ($\text{CO}+\text{H}_2$)。在 $\text{SV}=1330\text{h}^{-1}$ 高空速下, C_1+ 和 C_5+ STY 为 0.17 和 $0.12\text{g}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ 。催化剂活性 4500h 不变。100ml 循环模试验证了小试结果。

此外, Inui 等^[114]将 Fe-Mn-Ru/ Al_2O_3 和 H-Ga-硅沸石串联。常压下 H-Ga-硅沸石不仅对低碳烯烃而且对低碳烷烃有强的芳构化能力。由于一段催化剂活性不高, 低碳烯烃浓度低, 二段催化剂活性不能充分体现。

(5) 浆床 FT/ZSM-5 1980~1985 Mobil 开发了浆床 FT/ZSM-5 两段法合成工艺^[10]。有两种 FT 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 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 浆床 FT/ZSM-5 模试累计运转 220 天, 最长一次为 86 天。浆床催化剂为沉淀 Fe-Cu-K。

中科院山西煤化所从 1985 年起开发浆床 FT/ZSM-5 两段合成工艺。完成了合成气处理能力为 $0.5\sim 2.0\text{Nm}^3/\text{h}$ 的模试^[13,14]。FT 催化剂为自制的 Fe-Cu-K。模试连续运行 1,400h, 平均结果: 一次通过合成气转化率 65.1%, C_5+ 收率 $100\text{g}/\text{Nm}^3$ ($\text{CO}+\text{H}_2$), 总烃生产能力 $350\text{g}/\text{g}_{\text{Fe}}$ 。使用富 CO 原料气时, C_5+ 收率达 $110\text{g}/\text{Nm}^3$ ($\text{CO}+\text{H}_2$)。在适宜条件下运转, 结果与 Mobil 相当。但两者都未重复 Kölbel 型示范厂催化剂的性能^[7]。另外, ZSM-5 不能完全代替下游加工工序。

(6) 固定床 FT/加氢裂化 壳牌公司开发出一种称为中间馏分合成的两段法过程 (SMDS)^[15]。第一段采用新型 Co 催化剂, 载体为 SiO_2 , 活性组分为 Co 和 Zr^[115], 使合成气在高聚合度条件下 ($\alpha>0.9$) 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

煤和柴油。应用该技术，一座天然气为原料，年产 4.2 万吨发动机燃料的大型工厂将于 1993 年在马来西亚投产。

3. 异构烷烃合成

早先，合成异丁烯、异丁烷以 ThO_2 为催化剂^[3]，反应温度和压力都比较高。添加 20% Al_2O_3 和 3% K（基于 Al_2O_3 ）可提高 i- C_4 选择性。产物不服从 SF 分布规律。低于 400℃，醇为主要产物；高于 500℃，低级烃为主。1970 年代中，异构烃合成再次引起人们的兴趣。Maruya 等^[69]提出在较低压力和温度下用 ZrO_2 催化剂合成异构烃。Tseng 等^[116]研究 ZrO_2 上异构烃合成机理，认为 C_4 是通过加成和缩合反应形成的。Fujimoto 等^[117]考察不同促进剂对 Co、Fe、Ru 催化剂异构活性和选择性的影响。应用金属/沸石催化剂是高收率合成异构烷烃的另一途径。Iwasawa 报道了^[118]ZSM-5 载于 ZrO_2 上选择性地生成异戊烷。用 Ru-Pt/沸石^[119]也能十分成功地合成异构烷烃。

4. 合成液化石油气

1967 年 Schnlz 等人^[120]率先报道以钼为催化剂由合成气制取低碳烷烃（主要是液化石油气，LPG）。后来 Dow 公司的 Murchison 等^[121,122]研制了一种抗硫性较好的活性炭载钼催化剂（含 K_2O 2~4%），烃产物中 LPG 占 70%，主要是 C_2 、 C_3 烷烃。可使用低 H_2/CO 比合成原料气，原料气中含 H_2S 10~20ppm 可稳定地操作。已完成规模为 70 磅进料/日的中间试验。缺点是甲烷生成较多。丁云杰等^[123,124]以磷钼酸及其盐类为前体制备负载型钼磷催化剂。被考察的载体有各种无机氧化物。活性炭和 Pentasil 型沸石^[123]。发现以 ZSM-5 为载体，以 Na 或 La 为助剂的钼磷具有优良的催化性能^[124]：（1）活性高，与传统 FT 催化剂相当；（2）选择性高， $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 烷烃达 70%，LPG 以 C_2 、 C_3 为主；（3）原料气 H_2/CO 比低到 0.9，含 H_2S ppm 水平情况下能保持活性不变。

基于以上发展，作者认为降低甲烷生成是 FT 合成的主攻方向。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，蜡产物近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。改良 FT 催化剂的超细化可能

是高活性、高选择性地合成低碳烯烃的有利途径。在合成乙烯方面,含锆复合氧化物催化体系颇具吸引力。MTBE被认为是当今最佳的汽油添加剂,在提高辛烷值、减少汽车尾气排污方面均有独特效果,因而对其需求迅速增长。生产MTBE的原料之一异丁烯,目前来源于催化裂化,数量有限;开辟异丁烯原料新途径势在必行,这无疑为合成气催化转化为异丁烯和异丁烷(进而脱氢为异丁烯)的研究提供了新的机遇。目前,这方面的研究工作远未充分展开,很值得重视。在合成低碳烯烃和异构烃方面,发展金属(或其氧化物)/沸石多功能催化剂将大有作为。

参 考 文 献

- [1] Fischer, F. and Tropsch, H., *Brennst. Chem.*, 4(1923)276.
- [2] 加藤顺、小林博行、村田义夫著,金革等译,“碳—化学工业生产技术”,化学工业出版社,北京,467~523(1990)。
- [3] Cohn, E. M., *The isosynthesis*, in *Catalysis IV*, New York, Rienhold, 443(1956).
- [4] 汪骥、赵宗燠, *燃料学报*, 3(2), 127(1958)。
- [5] 周敬来, *煤化工与合成燃料信息*, (4), 33(1986)。
- [6] Dry, M. E., *Catalysis Today*, 6(3), 183(1990).
- [7] Kölbel, H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21, 225(1980).
- [8] Tabak, S. A. and Yurchak, S., *Catalysis Today*, 6(3), 309(1990).
- [9] 傅其仲, *煤化工与合成燃料信息*, (2), 41(1988); 高航, 同上, (2), 58(1988)。
- [10] Kou, J. C. W., Smith, J., Kupke, K. M. et al., *Indirect liquefaction contractors meeting*, Pittsburgh, USA, DOE, PETC, 113~144(1985).
- [11] Zhou, J. -L., Hu, J. -W., Zhang, Z. -X. et al., *3rd China-Japan Symp. on Coal and C₁ Chem.*, Kunming, China, 413(1990).
- [12] 周敬来等,“CO+H₂ 两段法(MFT)合成汽油中间试验鉴定报告”,太原,1989。
- [13] 赵玉龙等,“CO+H₂ 浆态床-固定床两段法合成液体燃料模试鉴定报告”,太原,1990。
- [14] Zhao, Y. -L., Song, T. -G., Liu, P. -G. et al., *8th Annual Int. Coal Conf. Pittsburgh, USA*, 683(1991).
- [15] Burgt Vander, M. J., Klinken van, J. and Sie, S. T., *The Shell middle distillate synthesis process*, 5th Synfuel Worldwide Symp., Washington, USA, 1985.
- [16] Anderson, R. B., *Catalysis IV* (Emmett, P. H., Ed), New York, Rienhold, 1956.
- [17] Anderson, R. B., *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Acad. Press, 1984.

- [18] Dry, M. E. , The Fischer-Tropsch Synthesis, in *Catalysis: Sci. and Tech.* , I, (Anderson, J. R. and Boudart, M. Eds), Springer-verlag, 160—251(1981).
- [19] Röper, M. , Fischer-Tropsch Synthesis, in *Catalysis in C₁ Chemistry* , (Keim, W. Ed) , Reidel Pub. Co. , 41—88(1983).
- [20] Chang, C. D. , Hydrocarbons from Methanol, *Catalysis Rev. -Sci. Eng.* , 25(1), 1—118 (1983).
- [21] Brössemeier, B. , Frohning, C. D. and Cornils, B. , *Hydrocarbon Processing* , 55(11), 105 (1976).
- [22] Henrici-Oliv'e, G. and Oliv'e, S. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 15, 136(1976).
- [23] King, D. L. , *J. Catal.* , 61, 77(1980).
- [24] Everson, R. C. , Smith, K. J. and Woodburn, E. T. , *Proc. Int. Metg. S. Afr. Inst. Chem. Eng.* 3rd, Stellenbosch, P2D/1, 1980.
- [25] Itoh, H. , Hosaka, H. , Ono, T. et al. , *Appl. Catal.* , 40, 53(1988).
- [26] 钟炳、王琴、罗庆云等, 第五届全国催化学术报告会, 兰州, 5(1990)。
- [27] Zhong, B. , Wang, Q. , Luo, Q. -Y. et al. , *China-Japan Bilateral Symp. on effective utilization of carbon resources*, Guangzhou, China, 69(1991).
- [28] Suslick, K. S. , Choe, S. -B. , Cichowias, A. A. et al. , *Nature* , 353, 4147(1991).
- [29] Xu, W. -Y. et al. , *Catal. Letters* , 11, 169(1991).
- [30] Snel, R. , *C₁ Mol. Chem.* , 1, 427(1986).
- [31] Rao, V. U. S. and Gormley, R. J. , *Catalysis Today* , 6(3), 207(1990).
- [32] Vannice, M. A. , Walker, P. L. Jr. , Hung, H. -J. et al. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , vol. 7, 460 (1981).
- [33] 沈俭一、林励吾、章素等, *燃料化学学报*, 19, 289(1991)。
- [34] Vannice, M. A. and Garten, R. L. , *J. Catal.* , 56, 236(1979); 66, 242(1980).
- [35] Lansink Rotgerink, H. G. J. , Paalman, R. P. A. M. , Van Ommen, J. G. et al. , *Appl. Catal.* , 45, 257(1988).
- [36] Lansink Rotgerink, H. G. J. , Slaa, J. C. , Van Ommen, J. G. et al. , *Appl. Catal.* , 45, 281 (1988).
- [37] Barrault, J. , Guilleminot, A. , Achard, J. C. et al. , *Appl. Catal.* , 21, 307(1986).
- [38] Ledford, J. S. , Houalla, M. , Petrakis, L. et al. , *Preparation of Catalysts IV* , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , vol. 31, (Delmon, B. et al. , Eds), Elsevier, Amsterdam, 433(1987).
- [39] Takahashi, N. , Mori, T. , Miyamoto, A. et al. , *Appl. Catal.* , 38, 61(1988).
- [40] Baker, B. G. and Clark, N. J. , *Preparation of Catalysts IV* , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , (Delmon, B. et al. Eds), Elsevier, Amsterdam, 31, 455(1987).
- [41] Wang, D. -Z. , Cheng, X. -P. , Huang, Z. -E. et al. , *Appl. Catal.* , 77, 109(1991).
- [42] 黄止而、王秀芝、王定珠等, *催化学报*, 13(4), 245(1992)。

- [43] 王秀芝、沈俭一等,分子催化,(1993)。
- [44] 刘志坚、关玉德,第四届全国催化学术报告会,天津,下册,2A-15(1988)。
- [45] Dent, A. L. and Lin, M., *Adv. Chem. Ser.*, 178, 47(1979)。
- [46] Hammer, H. and Bittner, D., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, 31, 369(1978)。
- [47] Dalmon, J. A. and Martine, G., *Proc. Int. Congr. Catal.*, 7th, 1980(Seiyama, T. and Tanaba, K., Eds), Part A, Elsevier, Amsterdam, 402(1981)。
- [48] Vannice, M. A., Lam, Y. L. and Garten, R. L., *Adv. Chem. Ser.*, 178, 25(1979)。
- [49] Vanhove, D., Makambo, P. and Blanchard, M., *J. Chem. Soc. Commun.*, 605(1979)。
- [50] Jacobs, P. A., Verdonck, J., Nijs, R., et al., *Adv. Chem. Ser.*, 178, 15(1979)。
- [51] Nijs, H. H., Jacobs, P. A. and Uytterhoeven, J. B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 180(1979)。
- [52] Deckwer, W. -D., *Oil & Gas*, 78(45), 198(1980)。
- [53] Fujimoto, K., Fan, L., Hanakata, Y. et al., 3rd China-Japan Symp. on Coal and C₁ Chemistry, Kunming, China, 559(1990)。
- [54] Yokota, K., Hanakata, Y. and Fujimoto, K., *Fuel*, 70, 989(1991)。
- [55] Yokota, K. and Fujimoto, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 30, 95(1991)。
- [56] Büssemeier, B., Frohning, C. D., Horn, G. et al., *Ger. offen.* 2, 518, 964(1976); *Ger. offen.* 2, 536, 488(1976); *Ger. offen.* 2, 518, 982(1976)。
- [57] *Ger. Patent*, 2, 851, 685(1979); *Ger. Patent*, 2, 818, 308(1978)。
- [58] Ventner, J., Kaminsky, M., Geoffrey, G. L. et al., *J. Catal.*, 103, 450(1987); *ibid*, 105, 155(1987)。
- [59] Hanson, F. V., Chen, K. R., Kim, C. S. et al., 10th North Am. metg of the Catal. Soc., San Diego, USA, A41(1987)。
- [60] Gupta, A. and Yardley, J. T., *Proc. Int. Soc. Optical Eng.*, 458, 131(1984)。
- [61] 张敬杨、陈启彬、赵宏等,全国催化剂制备技术研讨会,太原,178(1992)。
- [62] Itoh, H., Nayano, S. and Kikuchi, E., *Proc. 3rd China-Japan Symp. on Coal and C₁ Chemistry*, Kunming, China, 431(1990)。
- [63] Snel, R., *Appl. Catal.*, 37, 35(1988)。
- [64] Yokoyama, A. et al., *J. Catal.*, 68, 355(1981)。
- [65] Molnar, A. et al., *Advs. in Catal.*, 36, 329(1989)。
- [66] 杨军、邓景发、董树忠,第五届全国催化学术报告会,兰州,7(1990)。
- [67] Yokoyama, A. et al., *Shokubai A9*, 24, 61(1982)。
- [68] Komiyama, H., Inoue, H., *J. Fac. Eng. Univ. Tokyo, ser. A21*, 62(1983)。
- [69] Maehashi, T., Maruya, K., Domen, K. et al., *Chem. Letters*, 747(1984)。
- [70] Maruya, K., Maekashi, T., Haraoka, T. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 667(1988)。
- [71] Maruya, K., Fujisawa, T., Takasawa, A. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 11(1989)。

- [72] Anthony, R. G. , Postula, W. , Feng, Z. -T. et al. , *Prep. , Div. Fuel Chem. , ACS*, 37(1), 247 (1992).
- [73] Zhang, W. -Z. , Su, G. -Q. , Gao R. -X. , Yin, Y. -Q. , *Proc. 3rd China-Japan Symp. on Coal and C₁ Chem. , Kunming, China*, 425(1990).
- [74] 苏桂琴、张文忠、高润雄、殷元骐, 第五届全国催化学术报告会, 兰州, 185(1990)。
- [75] Rao, V. U. S. and Gormley, R. J. , *Hydrocarbon Processing*, 59, 139(1980).
- [76] 徐文暘、李瑞丰、曹景慧等, *燃料化学学报*, 17, 104(1989)。
- [77] 徐龙伢、陈国权、蔡光宇等, *催化学报*, 11, 372(1990)。
- [78] Schlenker, J. L. , Rohrbaugh, W. J. , Chu, P. et al. , *Zeolites*, 5, 355(1985).
- [79] 徐文暘、马静红、李瑞丰, 同上, 12, 133(1991)。
- [80] 徐文暘、李瑞丰、马静红等, *石油化工*, 19, 94(1990)。
- [81] 李瑞丰、马静红、徐文暘, *燃料化学学报*, 19, 148(1991)。
- [82] Xu, W. -Y. , Li, R. -F. , Ma, J. -H. et al. , *Reactn. Kinet. Catal. Lett. , 42, 47(1990).*
- [83] 徐龙伢、陈国权、蔡光宇等, *催化学报*, 11, 378(1990)。
- [84] 徐龙伢、陈国权、蔡光宇等, *催化学报*, 13, 31(1992)。
- [85] Peuchert, M. and Linden, G. , *Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis, Berlin, F. R. Ger. , Verlay Chemie, I* , 135(1984).
- [86] 林培滋, 活性炭负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。
- [87] 罗宏源、梁东白, *煤化工与合成燃料信息*, (1), 69(1988)。
- [88] 高航, *煤化工与合成燃料信息*, (1), 58(1988)。
- [89] 南照东, UFP 型 FT 合成催化剂的研究, 硕士研究生毕业论文, 中科院山西煤化所, 1991。
- [90] 南照东、张志新、周敬来, *天然气化工(C₁ 化学与化工)*, 17, 24(1992)。
- [91] 陈受斯、赵玉龙、周传荣等, 第五届全国催化学术报告会, 兰州, 1(1990)。
- [92] Huff, G. A. and Satterfield, C. N. , *J. Catal. , 85, 370(1984).*
- [93] Bukur, D. M. and Brown, R. F. , *Can. J. Chem. Eng. , 65, 604(1987).*
- [94] Itoh, H. , Tanaba, H. and Kikuchi, E. , *Appl. Catal. , 47, L1(1989).*
- [95] Fiato, R. A. , Rice, G. W. , Misco, S. et al. , *U. S. Patent 4, 687, 753(1987).*
- [96] Rice, G. W. , Fiato, R. A. and Soled, S. L. , *U. S. Patent 4, 659, 681(1987).*
- [97] Caesar, P. D. , Brennan, J. A. , Garwood, W. E. et al. , *J. Catal. , 56, 274(1979).*
- [98] Chang, C. D. , Lang, W. H. and Silvestri, A. J. , *J. Catal. , 56, 268(1979).*
- [99] Shamsi, A. , Rao, V. U. S. , Gormley, R. J. et al. , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 23, 513(1984).*
- [100] Rao, V. U. S. , Gormley, R. J. , Shamsi, A. et al. , *J. Mol. Catal. , 29, 271(1985).*
- [101] Oukaci, R. , Wu, J. C. S. , Goodwin, J. G. , *10th North Am. metg. of the Catal. Soc. , San*

- Diego, USA, A42(1987).
- [102] Zuckerman, E. A., Melson, G. A., Prepr., Div. Fuel Chem., ACS, 31(3), 59(1986).
- [103] Misono, M., Okukara, T. and Take, J., Studies on Utilization of Coal through Conversion, Ministry of Education, Science, and Culture, Jpn. SPEY-16, 169(1987).
- [104] Fujimoto, K., Kudo, Y., Tominaga, H. J., J. Catal., 87, 136(1984).
- [105] 丁莹如、岳瑛、颜贻春等, 第五届全国 C₁ 化学学术会议, 北京, 上集, 260(1989)。
- [106] Haag, W. O. and Huang, T. J., U. S. Patent 4, 159, 995(1979).
- [107] Haag, W. O. and Huang, T. J., U. S. Patent 4, 279, 830(1981).
- [108] 关玉德、王定珠、林恒生等, 燃料化学学报, 11, 1(1983)。
- [109] 王定珠、张志新, 同上, 15, 108(1987)。
- [110] 关玉德、王定珠等, 同上, 12, 77(1984)。
- [111] Zhou, J. -L., Zhang, Z. -X., Lin, H. -S. et al., Proc. 2nd Japan-China Symp. on Coal & C₁ Chem., Tokyo, Japan, 201(1988).
- [112] 关玉德、曾庆健、周敬来, 天然气化工(C₁ 化学与化工), 16(2), 20(1991)。
- [113] 关玉德、周敬来、黄学英, *ibid*, 16(5), 8(1991)。
- [114] Inui, T., Kuroda, T., Takeguchi, T. et al., Appl. Catal., 61, 219(1990).
- [115] Minderhoud, J. K. et al., U. S. Patent 4, 579, 985(1986); U. S. Patent 4, 594, 468(1986); Post, M. F. M. et al., U. S. Patent 4, 599, 481(1986).
- [116] Tseng, S. C., Jackson, N. and Eckerdt, J. G., J. Catal., 109(2), 284(1988).
- [117] Fujimoto, K., Adachi, M. and Tominaga, H., Chem. Lett., Jpn., 162(6)783(1985).
- [118] Iwasawa, Y., Studies on Utilization of Coal through Conversion, Ministry of Education, Science, and Culture, Japan SPEY-16, 211(1987).
- [119] Tatsumi, T., Shul, Y. G., Sugiura, T. et al., Appl. Catal., 21, 119(1986).
- [120] Schulz, J. F., Karu, F. S. and Anderson, R. B., Bur. Mines Rep. Invest., 6974(1967).
- [121] Murchison, C. B., U. S. Patent 4, 151, 190(1979).
- [122] Murchison, C. B., 4th Int. Conf., The Chemistry and Uses of Molybdenum.
- [123] 丁云杰、梁东白、林励吾, 天然气化工(C₁ 化学与化工), 14(4), 32(1989)。
- [124] Lin, L. -W., Ding, Y. -J. and Liang, D. -B., Proc. 7th Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf., Pittsburgh, 729(1990).

15 合成气在沸石分子筛型催化剂上转化为低碳烯烃

蔡光宇 徐龙伢 (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

一、合成气直接转化为低碳烯烃.....	355
1. 沸石载体孔道结构的影响	355
2. 沸石载体表面酸碱性的影响及其调变改质作用	356
3. 粘结剂及 MnO 助剂的影响.....	364
二、合成气经由二甲醚转化为低碳烯烃.....	367
1. 合成气转化为二甲醚等含氧化合物	368
2. 二甲醚或甲醇转化为低碳烯烃	370
3. 合成气转化生成的二甲醚进一步转化为低碳烯烃	372
参考文献.....	373

乙烯、丙烯等低碳烯烃是目前日益重要的基本有机化工原料。长期以来它们几乎完全依赖于传统的石油裂解工艺过程来制取。开辟非石油资源的原料路线,从 70 年代中期以来,由于国际石油危机的冲击,以合成气为原料制取低碳烯烃的研究随之日益活跃。在这方面,以德国 Ruhrchemie 公司的合成气在沉淀型金属氧化物催化剂上直接转化为低碳烯烃^[1],以及美国 Mobil 公司的合成气经由甲醇在 Pentasil 型高硅沸石催化剂上间接转化为低碳烯烃^[2]的结果最为引人注目,初步展现出诱人的前景。有的学者则以这些研究结果为基础进行经济评估并进一步预言,在 2000 年之前,有可能出现有别于传统 F-T 合成方法的第二、第三代合成气制取低碳烯烃的新工艺过程^[3]。

80 年代初,中国科学院大连化学物理研究所先后开展了甲醇在沸石催化剂上转化为低碳烯烃^[4]和合成气在铁锰金属氧化物——沸石复

合催化剂上转化为低碳烯烃^[5]的研究；90年代初，首创了合成气经由二甲醚制取低碳烯烃的全新工艺方法^[6,7]。下面就合成气直接转化以及经由二甲醚间接转化为低碳烯烃的研究结果作概略介绍。

一、合成气直接转化为低碳烯烃

要从合成气直接转化获得较多的低碳烯烃，所采用的催化剂及反应条件应有利于 C—O 键的断裂以生成烃类、阻抑碳链增长以生成低分子产物，以及避免吸附的烃键与吸附氢的缔合脱附而产生饱和烃^[8]。

然而传统的 F-T 合成法，合成气转化为烃类的反应很难突破 Schulz—Flory 分布规律的约束，致使烃类产物的分子范围较宽，且组成复杂，因而目的产物低碳烯烃选择性的提高受到了严重限制。以往工作得知，对 F-T 反应有活性的过渡金属镍、钴及铁中，唯有铁组分有相对较强的 CO 吸附能力，且又有较弱的 H₂ 吸附能力，故铁是制取低碳烯烃比较理想的活性金属组分；此外，锰亦有与铁相似的性能，但单独用锰组分为催化剂时 CO 转化率甚低，而作为铁的助剂并且两者合理组合，却可利于低碳烯烃选择性的提高。由于德国 Ruhrchemie 公司于 70 年代中期的合成气在共沉淀 Fe-Mn 催化剂上转化获得 C₂~C₄ 低碳烯烃高达 70.9% 的好结果，故而多数研究都停留在沉淀型催化剂方面。

1. 沸石载体孔道结构的影响

在合成气转化为低碳烯烃的研究方面，虽然德国 Ruhrchemie 公司已经获得令人瞩目的好结果，但是包括该公司的努力在内的许多工作，至今仍未能使此结果得以重现^[9]。暴露出来的共沉淀型金属催化剂的不足，使许多学者绕此而开展了担载型催化剂的研究。鉴于沸石分子筛具有规整孔道结构和很高表面积的特点，将其作为催化剂的载体时通常可利于活性金属组分分散度的提高，以及其孔道的阻碍作用利于产物分子链的增长受到限制，徐龙伢等较早地开展了沸石分子筛作为铁-锰催化剂载体可行性的研究^[10]。

采用传统小孔沸石的 A 型沸石（孔径 0.41nm）与毛沸石（主孔道孔径 0.36×0.52nm）、大孔沸石的丝光沸石（主孔道孔径 0.67×0.7nm）以及新型中孔沸石的 BZSM-5（主孔道孔径 0.51×0.55nm）-

5ZSM-11 型硅沸石 (Si-2) (主孔道孔径 $0.51 \times 0.55\text{nm}$) 作为催化剂载体;同时也采用具有无定型结构的 SiO_2 及 Al_2O_3 为载体以对照,以它们为载体时制成的催化剂上金属组分含量均为 4%wt. Fe 和 4%wt. Mn, 也与由共沉淀法制成的催化剂进行比较 (其 Fe 与 Mn 的重量比为 1 比 1)。合成气在这些催化剂上的反应结果列于表 1 中。表明由共沉淀法制成的催化剂的反应活性最高 (这是由于其活性金属含量较高之故), 烃类产物中 CH_4 含量高达 60.7%, 其 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 低碳烯烃选择性却不高。在所采用的沸石分子筛载体中, 只有用中孔沸石 (Si-2 硅沸石及 BZSM-5 沸石) 制成的催化剂, 可以获得较高的低碳烯烃 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 收率。这是由于中孔沸石所特有的十元环孔道的择形作用使得产物烃分子链增长受到限制, 以及所生成的低碳烯烃分子的二次反应受到控制之故。然而不论在小孔沸石, 或是在大孔沸石基础上制成催化剂的低碳烯烃选择性均较低, 这可能是因为前者具有十二元环主孔道的孔径较大, 产物烯烃分子易在孔道内进行二次副反应 (如聚合, 积碳等); 后者则因其 α 笼的八元环孔径只有 0.41nm, 通常是反应物分子难以进入孔道, 或者是产物分子难以在孔道内生成之故; 此外, 无定型 SiO_2 或 Al_2O_3 因其孔道的直径甚至大于大孔沸石且不规整, 二次副反应甚易进行, 故其低碳烯烃选择性亦难提高。如用 Al_2O_3 制成的催化剂上非烃产物中 CO_2 含量高达 90%, 这表明该催化剂上 CO 的歧化反应剧烈。

通过透射电镜及烃类吸附的进一步考察可以得知, 虽然 Si-2 硅沸石分子筛上所承载的活性金属组分的量高达 8%左右, 但是金属组分在其表面上仍是一定粒度均匀分布的 (如图 1 及表 2 所示), 亦即活性金属组分在沸石分子筛表面确能达到高度分散的, 并且 CO 的转化率和 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 烯烃选择性是与金属组分的平均粒径成反比 (表 2)。此便表明催化剂上活性金属组分分散度的提高是利于催化性能的改善的。此外, 表 3 中所列结果表明, 承载活性金属组分后的 Si-2 硅沸石的孔道 (或孔口) 并未被金属组分所覆盖或堵塞 (在承载金属前后的烃类吸附量几乎没有变化), 说明大部分金属组分未能进入沸石分子的孔道内, 而是以一定粒度分布在分子筛的外表面或孔口。

2. 沸石载体表面酸碱性的影响及其调变改质作用

表 1 不同类型沸石载体对催化剂性能的影响^①

催化剂载体	B-ZSM-5	硅沸石 (Si-2)	丝光沸石	毛沸石	A 沸石	SiO ₂	Al ₂ O ₃	无载体
CO 转化率, %	35.6	32.7	47.1	45.9	30.8	36.9	10.1	58.3
烃类产物 分布, %								
CH ₄	29.1	28.2	44.3	48.5	31.2	24.9	40.3	60.7
C ₂ H ₄	14.6	17.8	3.8	2.1	1.2	2.2	26.1	4.8
C ₂ H ₆	20.3	4.8	20.1	12.4	37.0	34.1	23.4	7.6
C ₃ H ₆	23.4	27.2	6.3	10.9	4.3	10.3	8.2	18.3
C ₃ H ₈	2.2	0	12.5	9.4	21.7	23.8	2.0	4.6
C ₄ H ₈	7.3	13.7	2.1	4.7	1.7	3.1	0	2.1
C ₄ H ₁₀	2.9	8.2	10.7	11.9	2.8	1.7	0	1.9
C ₂ =~C ₄ %	45.3	58.7	12.2	17.7	7.2	15.6	34.3	25.2
C ₂ ^o ~C ₄ ^o %	25.4	13.0	43.3	33.7	61.5	59.6	25.4	14.1
烯/烷	1.80	4.52	0.28	0.53	0.12	0.26	1.35	1.79

① 反应条件: $p=1.0\text{MPa}$; $T=350\text{°C}$; $\text{GHSV}=2500\text{h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{CO}=2:1$ 。

周所众知, 沸石分子筛表面通常具有酸碱性, 并且大多数沸石的表面酸性甚强, 极易导致反应产物中目的产物低碳烯烃进行二次副反应(如聚合, 芳烃化, 加氢甚至积碳等反应), 从而明显地限制低碳烯烃选择性的进一步提高。为此在采用沸石分子筛作为催化剂载体时, 除对其孔道大小有一定的要求外, 也应对其预先进行改性处理以消除沸石固有的强酸中心及减少弱酸中心, 以至增加碱性中心, 试验结果如表 4 所列。当用未事先经碱助剂改性处理的氢型 HZSM-5 沸石为载体时, 其 C₂^o~C₄^o 烯烃选择性并不高; 而用孔道结构与 ZSM-5 相近且同属 Pentasil 系十元环中孔 Si-2 硅沸石为载体时, 其低碳烯烃的选择性则相对较高。并且随碱助剂碱性的增强, 由它们制成催化剂的反应活性及低碳烯烃选择性亦随之提高, 尤其是副产物甲烷生成量明显受到抑制。这是由于碱性助剂起到了“电子促进剂”作用^[11], 使得金属分子周围的电子云密度增加^[12], 从而增加活性组分 Fe 对 CO 的吸附热, 及降低对 H₂ 的吸附热, 故抑制了 [: CH₂] 与 [H] 的加成反应, 从而减少了甲烷的生成。对于 Si-2 硅沸石而言, 钾是最有效的碱改性助剂。

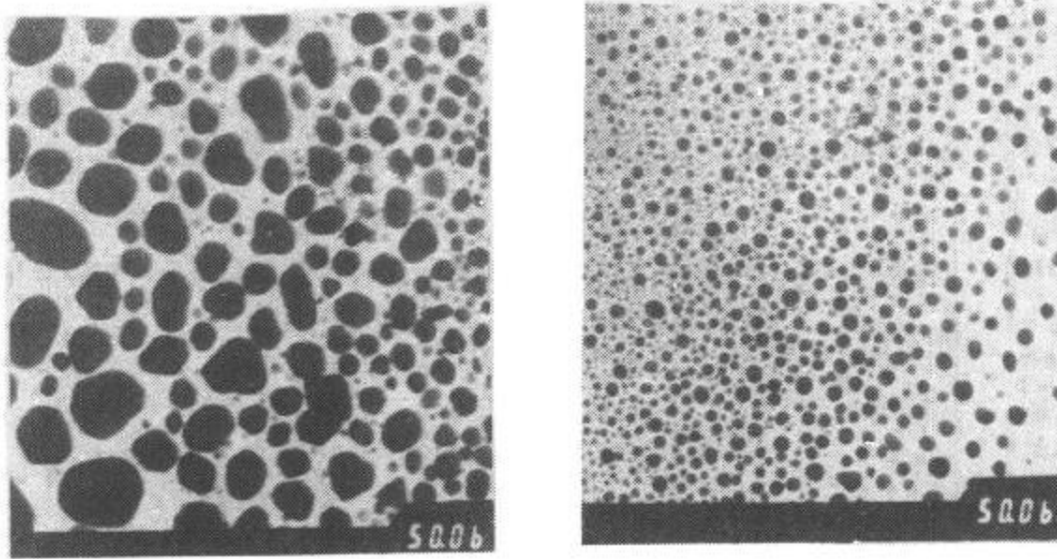


图1 Si-2 担载 (Fe-MnO) 催化剂金属微粒的透射电镜图

左图: Si-2-0; 右图: Si-2-8

表2 Si-2 硅沸石催化剂金属粒度分布与反应性能关系^①

催化剂 编号	金属粒子粒度分布, %						平均粒 径, nm	CO 转化 率, %	C _T ~ C _T %总烃	烯/烷
	3.0nm	4.0nm	5.0nm	6.0nm	7.0nm	8.0~10nm				
Si-2-0	6.0	8.4	19.3	26.5	7.2	32.6	64.0	53.4	46.0	2.41
Si-2-3	12.2	27.3	26.0	21.0	11.5	2.0	50.0	69.0	48.6	3.60
Si-2-8	21.4	35.7	28.6	8.9	5.4	0	44.0	62.9	51.1	6.16

① 反应条件: $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=1.0\text{MPa}$, $\text{GHSV}=2000\text{h}^{-1}$, $\text{CO}/\text{H}=1/2$ 。

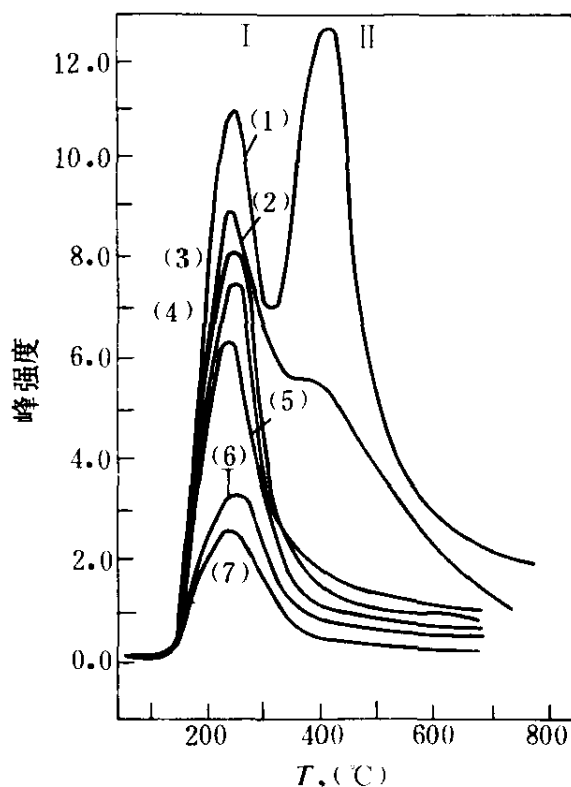
表3 Si-2 沸石载铁锰催化剂上的烃类吸附结果

试 样	正己烷吸附值, %	环己烷吸附值, %
Si-2 沸石	5.70	0.39
Si-2-0	5.68	0.37
Si-2-8	5.69	0.36

表 4 碱改性对沸石催化剂反应性能的影响^①

催化剂	ZSM-5 沸石载体				Si-2 硅沸石载体			
	未改性	Na 改性	K 改性	NaN ₃ 改性	未改性	Li 改性	Na 改性	K 改性
CO 转化率, %	33.1	35.2	43.2	45.7	31.2	48.1	53.6	58.0
烃类产物分布, %								
CH ₄	64.0	51.9	45.8	37.2	39.2	33.2	29.2	17.4
C ₂ H ₄	4.1	12.2	10.7	23.3	15.2	16.3	16.4	14.3
C ₂ H ₆	16.3	13.5	17.6	10.7	18.6	18.2	16.8	16.0
C ₃ H ₆	6.1	10.5	13.1	17.0	17.3	20.3	27.0	36.3
C ₃ H ₈	2.7	2.7	2.0	0	2.0	2.1	0	0
C ₄ H ₈	2.2	5.2	6.1	7.0	3.6	4.9	6.0	9.9
C ₄ H ₁₀	4.5	4.0	4.8	4.7	4.1	5.0	4.6	6.1
C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻	12.4	27.9	29.9	47.3	36.1	41.5	49.4	60.5
C ₂ ^o ~ C ₄ ^o	23.6	20.2	24.4	15.4	24.7	25.3	21.4	22.1
烯/烷	0.53	1.37	1.23	3.04	1.48	1.64	2.31	2.74

① 反应条件: $T=350^{\circ}\text{C}$; $p=1\text{MPa}$; $\text{GHSV}=2500\text{h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{CO}=2:1$ 。

图 2 不同碱改性的 ZSM-5 担载 (Fe-MnO) 催化剂的 NH₃-TPD 谱

(1) ZSM-5; (2) Fe-MnO/ZSM-5; (3) Fe-MnO/NaZSM-5;

(4) Fe-MnO/NaN₃ (5%) ZSM-5; (5) Fe-MnO/KZSM-5;

(6) Fe-MnO/NaN₃ (16.7%) ZSM-5; (7) Fe-MnO/NaN₃ (23.0%) ZSM-5

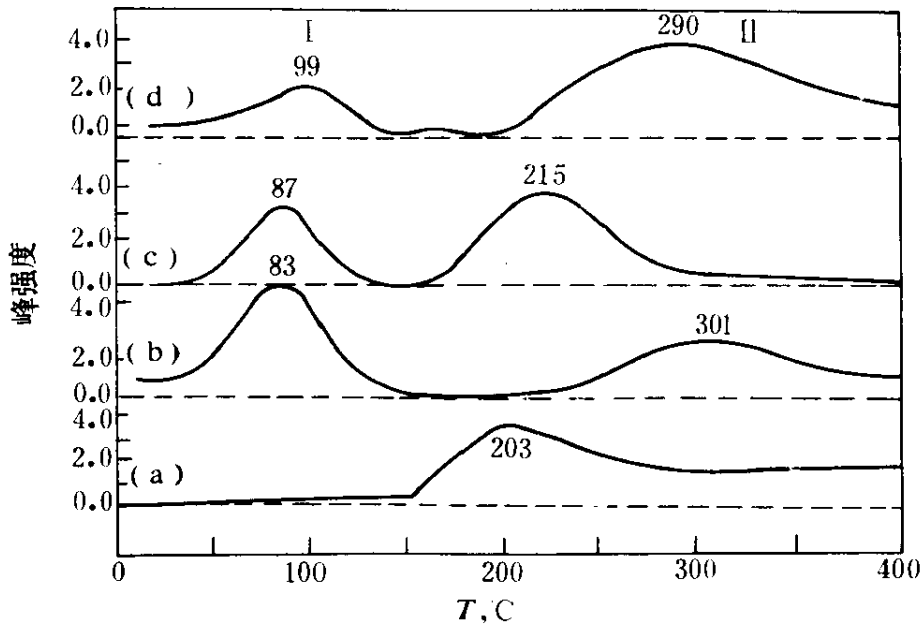


图3 不同碱改性的 ZSM-5 沸石的 CO_2 -TPD 谱图

(a) HZSM-5; (b) Na^+ ZSM-5; (c) K^+ ZSM-5; (d) NaN_3 (16.7%) ZSM-5

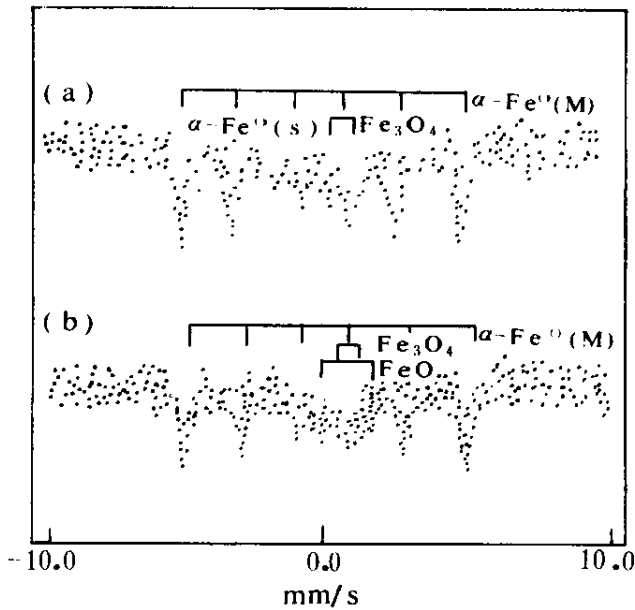


图4 不同碱改性 ZSM-5 担载 Fe-MnO 催化剂还原态的穆斯堡尔谱

(a) Fe-MnO/ Na^+ ZSM-5;

(b) Fe-MnO/ NaN_3 (16.7%) ZSM-5

为了能对碱改性处理作用的本质有更深入的了解,特地对 ZSM-5 沸石碱改性前后的催化剂亲样品进行了程序升温脱附(吸 NH_3 TPD 及吸 CO_2 TPD)考察,结果如图 2 和图 3 所示。表明未经碱改性处理的 ZSM-5 沸石存在两类不同强度的固有酸性,峰 I (弱酸中心)及峰 II (强酸中心)(图 2),以及 ZSM-5 沸石的固有碱性很弱(图 3),并且随着所用改性助剂的碱性提高,改性处理后沸石表面碱性亦

随之增加,且出现强弱不同的碱性中心。从图 2 还可以看出,引入铁锰金属活性组分,沸石的峰 I 面积虽已大幅度减小,但其酸度仍强,仍能导致烯烃的二次反应,只有经过碱助剂改性处理后,沸石的强酸峰才消失,弱酸峰面积也不断减少,特别是经用 16.7% 或 23.0% 的 NaN_3 处理的 Fe-MnO-ZSM-5 沸石催化剂的酸性更为明显减少;此外,经对用 NaN_3 改性 ZSM-5 担载 Fe-Mn 的催化剂上进行吸附吡啶后的红外光谱研究可知, NaN_3 改性使得沸石固有表面 B 酸中心强度的消弱远多于表面 L 酸中心^[13],亦即对沸石进行碱改性处理导致低碳烯烃选择性的提

表 5 不同碱改性 ZSM-5 担载 Fe-MnO 催化剂还原态的穆斯堡尔谱结果^①

催化剂	Mössbauer 参数				组分	面积百分数 %
	δ , mm/s	Δ , mm/s	H , kOe	GA, mm/s		
Fe-MnO/ Na^+ ZSM-5	0	0	330	0.20	$\alpha\text{-Fe}^\circ$	0.90
	1.10	0.30	0	0.38	Fe_3O_4	0.07
	-0.12	0	0	0.23	$\alpha'\text{-Fe}^\circ$	0.03
Fe-MnO/ NaN_3 ZSM-5	0	0	330	0.18	$\alpha\text{-Fe}^\circ$	0.72
	1.02	0.46	0	0.35	Fe_3O_4	0.10
	1.07	1.35	0	0.20	FeO	0.18

① 金属含量为:6%Fe-2%Mn,催化剂在还原态。

表 6 Fe-MnO/ NaN_3 ZSM-5 在不同状态下的穆斯堡尔谱参数

催化剂状态	Mössbauer 参数				组分	面积百分数 %
	δ , mm/s	Δ , mm/s	H , kOe	GA, mm/s		
氧化态	0.40	0.52	0	0.29	Fe^{3+}	1.00
还原态	0	0	330	0.18	$\alpha\text{-Fe}^\circ$	0.72
	1.02	0.46	0	0.35	Fe_3O_4	0.10
	1.07	1.35	0	0.20	FeO	0.18
反应后	0.36	0.47	0	0.29	Fe^{3+}	0.20
	1.19	0.49	0	0.37	Fe_3O_4	0.24
	0.25	0	171	0.22	$\Sigma'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ (I)	0.35
	0.05	0	102	0.25	$\Sigma\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ (II)	0.31

高,是由于在 B 酸中心上进行的二次反应受到抑制所致。

同时,还用 Mössbauer 谱表征方法对不同碱助剂改性处理的 ZSM-5 沸石为载体的催化剂中的铁组分还原状态进行了深入考察,试验结果分别示于图 4 与表 5 以及图 5 与表 6 中。

通常认为,对于非担载型催化剂中 Fe_2O_3 的还原过程如下所示^[14]:

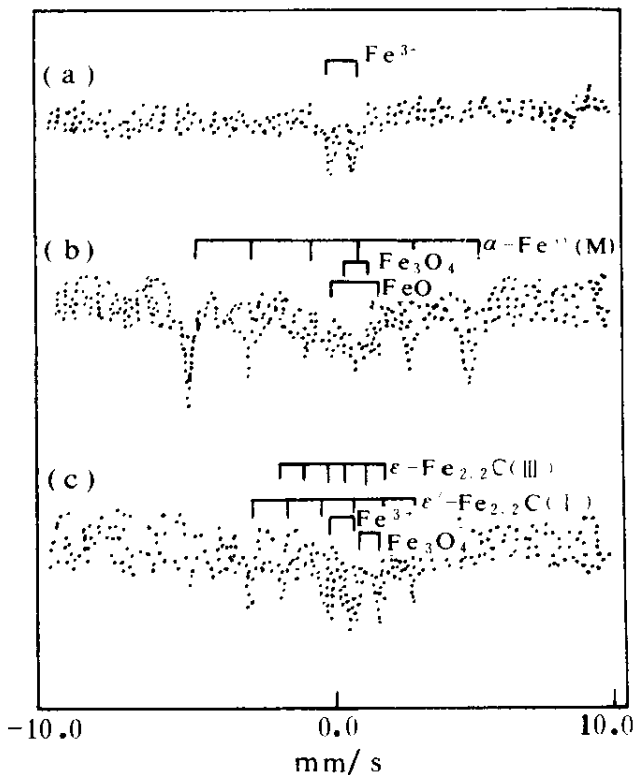
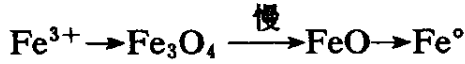


图 5 Fe-MnO/NaN₃ZSM-5 不同状态下的穆斯堡尔谱
(a) 氧化态; (b) 还原态;
(c) 反应稳定态

还原)以及生成 3% α' -Fe(超);而 NaN₃-ZSM-5 担载的铁组分组成则为:72% α -Fe⁰(磁)、10%Fe₃O₄以及 18%FeO 物种。说明碱改性处理对铁组分的物相组成有着明显影响,即不同的碱改性可导致活性金属组分的不同物理化学状态,如 NaN₃ 强碱改性处理,使得还原过程更易停留在 FeO 阶段 [亦即 FeO (MnO) 物种更稳定]。

图 5 及表 6 中结果表明,当催化剂为氧化态时,其中铁组分是以

同时还有 $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}^\circ + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的歧化反应发生,并且此时 FeO 不能稳定存在。

但是对于沸石担载的 Fe-Mn 催化剂,由于金属与载体间存在 SMSI,其还原历程可能如下所示:

$\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (可能是铁锰尖晶石) $\longrightarrow \text{FeO (MnO)} \longrightarrow \text{Fe}^\circ$ [(Fe_{1-y}Mn_y)O]其中 FeO 不稳定,进一步被还原为 Fe⁰,同时与 MnO 发生分离,或伴随发生歧化反应:

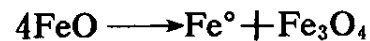


图 4 及表 5 中结果表明,Na⁺ZSM-5 担载的铁组分在 450°C 还原后的催化剂组分为:90% α -Fe⁰(磁)、7%Fe₃O₄(未被

Fe^{3+} (三价态铁) 存在, 经 450°C 还原后, 主要组成为 $\alpha\text{-Fe}^\circ$, 还有一定量的 Fe_3O_4 和 FeO 物种, 然而催化剂在反应后, Fe_3O_4 含量增加, FeO 物种消失, 大部分 $\alpha\text{-Fe}^\circ$ 转化为 $\Sigma'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 和 $\Sigma\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 物相, 少部分 $\alpha\text{-Fe}^\circ$ 则被反应过程形成的 H_2O 或 CO_2 氧化生成氧化态。在催化反应过程中生成的 $\Sigma'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 和 $\Sigma\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$ 是合成气转化为低碳烯烃的活性相, 并且基于催化剂反应活性与还原生成的 $\alpha\text{-Fe}^\circ$ 以及在催化过程中进一步反应转化生成碳化铁的含量间存在对应关系的试验事实, 可以认为催化剂活性的高低是取决于其 $\alpha\text{-Fe}^\circ$ 含量多少的。

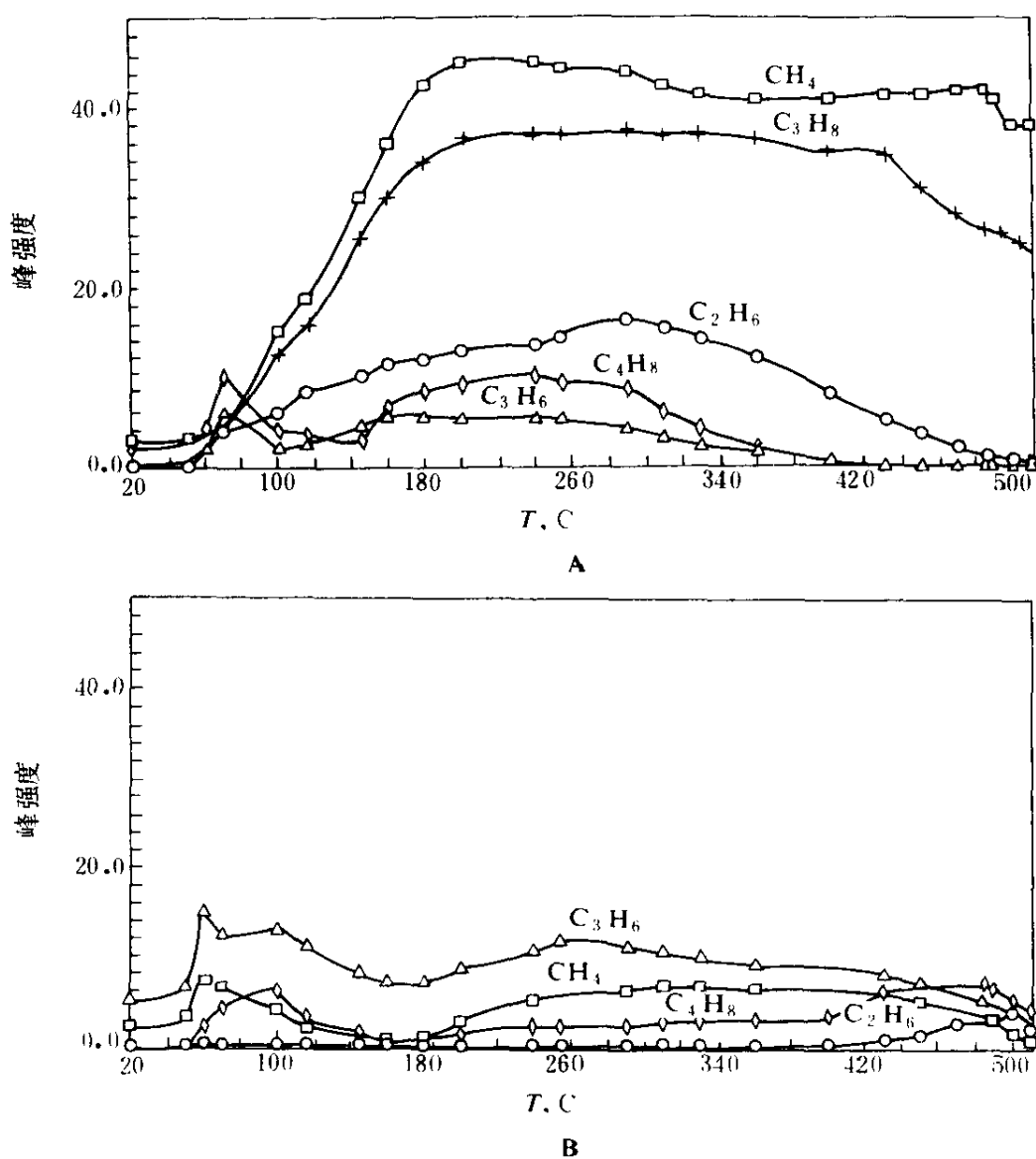


图 6 PAC 与 PBC 催化剂表面 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ 程序升温反应谱图

并且,还采用程序升温表面反应(TPSR)——色质谱联用手段,对在由酸性载体及碱性载体分别制成铁锰催化剂(两者分别以PAC及PBC标志)上F-T合成的初级产物——乙烯的二次反应情况进行考察,结果如图6A及图6B所示。表明当催化剂载体为酸性时(PAC),乙烯主要发生歧化反应和烯烃加氢反应,因而反应产物中有大量丙烷和甲烷存在(图6A);当催化剂载体为碱性时(PBC),则乙烯主要发生歧化反应(反应深度远不如酸性载体时),烯烃的加氢反应受阻,因而反应产物中有较多量的丙烯及甲烷存在(图6B)。该结果又再一次表明,载体的酸碱性对反应产物选择性的影响是至关重要的,沸石分子筛预先进行碱改性处理是必不可少的。

3. 粘结剂及MnO助剂的影响

由于高硅沸石分子筛自身粘结力较弱,故由其制成催化剂时的机械强度通常较差,为此必须引入粘结剂以制取有实用前景的催化剂。在DM-I(即Si-2)沸石型Fe-Mn催化剂中分别加入30%wt的 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 以及 TiO_2 作为粘结剂,并采用催化反应,Mössbauer谱及TPR谱等手段考察粘结剂的影响,结果分别如表7、表8以及图7所示。表明在所选用的四种粘结剂中唯有 TiO_2 不仅对反应性能没有不利影响,而且可使催化剂的活性和低碳烯烃选择性略有改善;而其余三种则均会对选择性带来明显的不利影响。其原因可能是存在粘结剂与活性组分(特别是铁)之间的相互作用,并且不同的粘结剂有着不完全相同的相互作用,其中 Al_2O_3 及 SiO_2 与铁分别形成稳定的铝或硅的亚铁盐,以及 MgO 因其晶格中 Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 取代或者 MgO 基质与 Fe^{2+} 形成复合物,因而出现TPR谱的高温峰温移向更高温度一侧(见图7),还原后催化剂中的 Fe^0 含量降低以及还存在相当量的 Fe^{2+} (见表8)的结果。亦即表明由于这三种粘结剂的加入导致铁组分难还原或其还原度下降,从而使得催化性能变差。相反, TiO_2 与金属组分间可能存在电子转移的相互作用,使得TPR谱峰温降低和在 555°C 处呈现出非常显著的耗氢峰(图7)以及Mössbauer谱中 Fe^0 量为100%(表8)。表明由于 TiO_2 的添加,使得铁的还原变得容易,可以增强对CO的解离吸附能

力, 并抑制催化剂的加氢作用, 从而使催化剂的性能得以明显改善。
至今, 对共沉淀法铁锰催化剂中助剂 MnO 作用本质的看法仍不

表 7 粘结剂对 DM-II 担载型催化剂性能的影响

粘结剂	不加粘结剂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	TiO ₂
CO 转化率, %	64.0	87.6	86.1	70.1	72.4
烃类产物分布, % wt					
CH ₄	38.3	32.9	44.7	43.5	39.6
C ₂ H ₄	19.4	1.0	2.4	6.8	14.8
C ₂ H ₆	11.7	24.4	10.1	12.1	6.7
C ₃ H ₆	23.3	8.6	15.3	14.6	26.9
C ₃ H ₈	0.0	16.2	11.4	10.4	0.0
C ₄ H ₈	4.3	11.9	9.0	7.3	8.3
C ₄ H ₁₀	3.0	5.0	7.1	5.2	3.7
C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻	47.0	21.5	26.7	28.7	50.0
C ₂ ⁺ ~ C ₄ ⁺	14.7	45.6	28.6	27.7	10.4

反应条件: $T=400^{\circ}\text{C}$, $p=1.0\text{MPa}$, $\text{GHSV}=1500\text{h}^{-1}$ 。

表 8 添加粘结剂催化剂穆斯谱参数 (还原态)

催化剂	Mössbauer 参数				组分	面积百分数 %
	δ , mm/s	Δ , mm/s	H , kOe	GA, mm/s		
Fe-MnO/SiO ₂ DM- I	0	0	330	0.26	Fe ⁰	90
	1.02	1.98	0	0.20	Fe ²⁺	10
Fe-MnO/MgODM- I	0	0	330	0.26	Fe ⁰	68
	1.07	2.06	0	0.18	Fe ²⁺	32
Fe-MnO/Al ₂ O ₃ DM- I	0	0	330	0.26	Fe ⁰	74
	1.10	1.96	0	0.20	Fe ²⁺	20
	0.34	0.80	0	0.46	Fe ³⁺	6
Fe-MnO/TiO ₂ DM- I	0	0	330	0.26	Fe ⁰	100
Fe-MnO/DM- I	0.38	0.82	0	0.34	Fe ³⁺	7
	0	0	330	0.26	Fe ⁰	93

一,有的认为 MnO 仅起结构助剂作用^[15],有的则认为 MnO 阻碍了铁的还原^[16]。对于沸石担载型 Fe-Mn 催化剂,徐龙伢、蔡光宇等通过 TPR 试验发现(见图 8):当不添加锰时,由于 Fe/NaN₃-ZSM-5 中的 SMSI,使得该催化剂 TPR 谱峰温明显高于共沉淀催化剂,但是当加入 MnO 后其峰温则向低温方向位移,并且随着锰量的增加,铁的 TPR 耗氢峰温几乎呈直线下降。因而可以认为对于沸石担载的铁锰催化剂, MnO 有着促进铁还原的作用,可以提高铁的还原度,这可能是由于 MnO 能削弱 Fe₂O₃ 与沸石载体之间的相互作用之故;并还进一步认为,在 F-T 合成的反应条件下锰不可能被还原至金属态,而是以 MnO 形态存在。

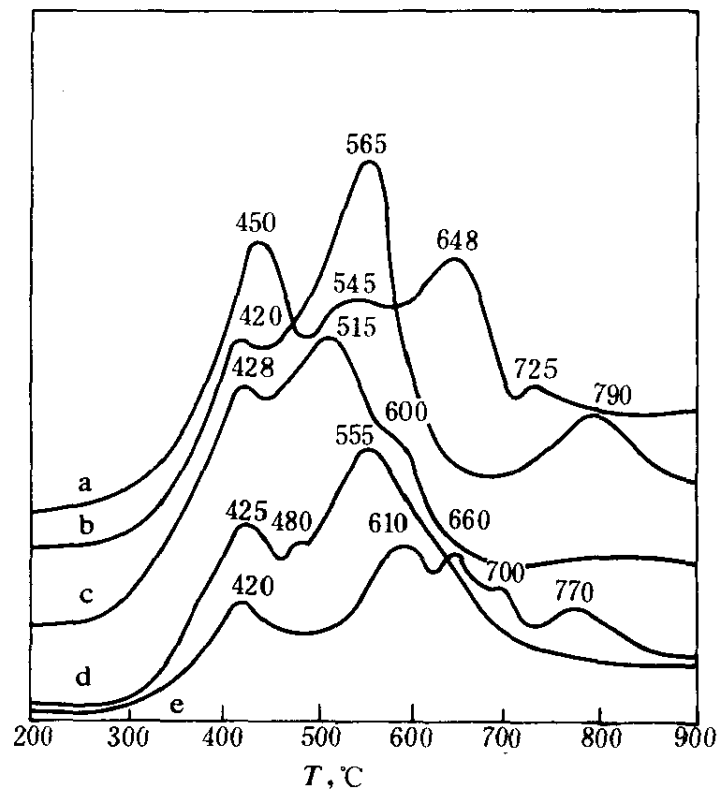


图 7 添加粘结剂催化剂 TPR 谱图

(a) Fe-MnO/SiO₂DM-I ; (b) Fe-MnO/MgODM-I ; (c) Fe-MnO/Al₂O₃DM-I ;
(d) Fe-MnO/TiO₂DM-I ; (e) Fe-MnO/DM-I

此外,还进一步发现 MnO 量对加有粘结剂的铁锰催化剂的影响与未加粘结剂时一致,即如图 8 和图 10 所示,随着 MnO 添加量的增加,

无论是对于未加粘结剂的催化剂（图 8）或是添加粘结剂 TiO_2 的催化剂（图 10），它们 TPR 谱高温峰温均向低温方向明显移动。此外，合成气转化生成低碳烯烃的选择性，亦随 MnO 量的增加而逐步提高，并且当 Mn 量在 5% 以下时，其增加更明显些（图 9）。

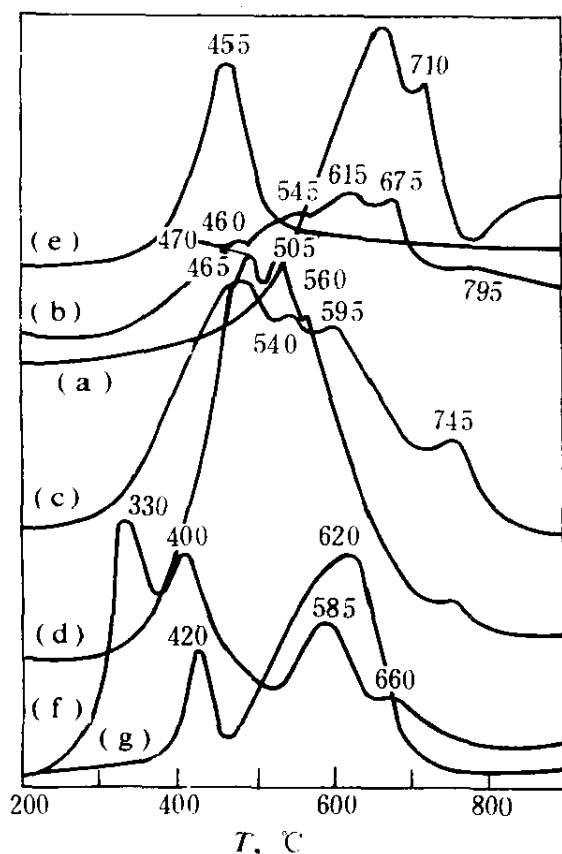


图 8 不同 Fe/Mn 含量催化剂的 TPR 谱
 (a) 8%Fe; (b) 6%Fe-2%Mn;
 (c) 4%Fe-4%Mn; (d) 2%Fe-6%Mn;
 (e) 8%Mn; (f) Fe^{3+} +ZSM-5
 (ion-exchanged); (g) Fe_2O_3

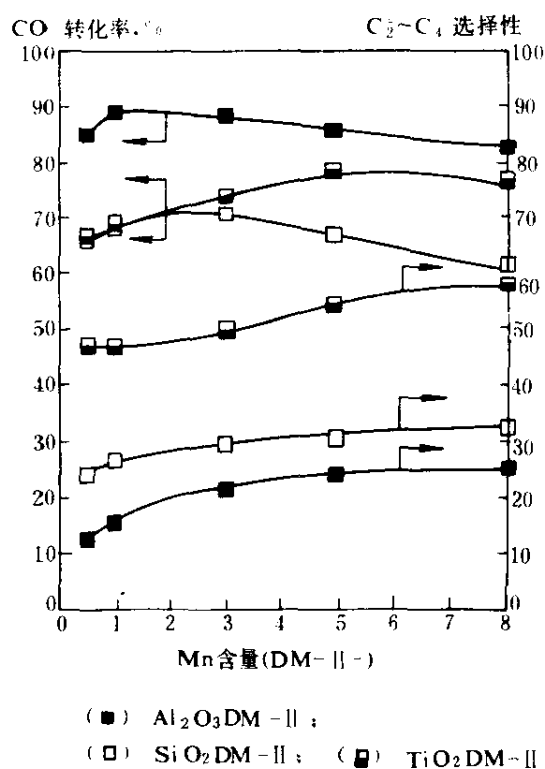


图 9 锰含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{DM-I}$ 及
 $\text{SiO}_2\text{DM-I}$ $\text{TiO}_2\text{DM-I}$ 担载
 催化剂性能的影响

二、合成气经由二甲醚转化为低碳烯烃

虽然合成气直接转化为低碳烯烃是较简捷的反应工艺路线，但其反应在热力学上并非有利。由合成气经甲醇制低碳烯烃的 (MTO) 方法，是令人瞩目的另一条工艺路线，但由于甲醇已是用途广泛的化工原料，且甲醇必须先经脱水生成二甲醚才能转化为低碳烯烃，因此以

甲醇为原料（或中间物）制取低碳烯烃在经济上未必合理。为此，中科院大连化物所提出了一条有别于丹麦 Tigas 和日本 AMSTG 的工艺，即合成气经由二甲醚转化为低碳烯烃（称之为 SDTO）的新工艺路线^[6,7]。

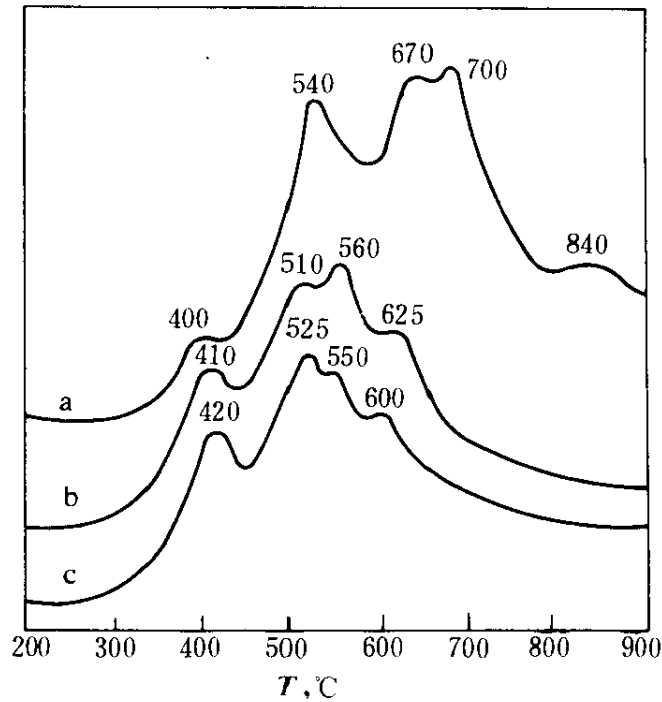
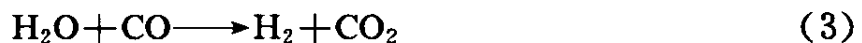
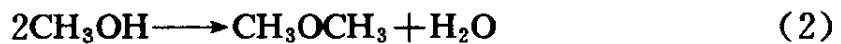


图 10 不同锰含量催化剂 TPR 谱图

a-DM-I-1/2; b-DM-I-5; c-DM-I-8

1. 合成气转化为二甲醚等含氧化合物

在传统的 Cu-Zn-Al 金属催化剂上合成气转化为甲醇的反应，由于受热力学控制，合成气的单程转化率一般较低。但若采用金属—酸性双功能催化剂，则合成气的转化存在下列三个主要反应步骤：



因反应 (1) 生成的甲醇立即能在催化剂的酸性中心上发生的反应 (2) 而消耗，使得反应 (1) 可以突破热力学平衡的限制，从而获得较

高的合成气转化率。

以往的工作几乎都是采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为酸性组分与金属 Cu-Zn-Al 构成双功能催化剂, 蔡光宇、孙承林等^[17]则采用经改质调变的丝光沸石为酸性组分制成催化剂。在由不同的酸性组分制成催化剂上合成气反应结果如表 9。结果表明由于所用酸性脱水组分的不同, 催化剂反应性能的差别明显, 沸石分子筛若事先不经改质处理, 不仅生成 CO_2 的副反应更为显著, 而且其活性下降较快, 但是沸石在改质后制成的催化剂, 则其反应性能大为改善, 特别是改质丝光沸石 (HMd 沸石) 的效果更显著。由其与 Cu-Zn-Al 金属氧化物复合制成的催化剂的性能要比由 Al_2O_3 复合制成的更好些, 其原因可能是金属组分与酸性组分之间存在的相互作用有所不同, 这点似乎可从图 11 所示 TPR 图谱得到解释。如当改质丝光沸石与金属组分复合成催化剂时, 其 TPR 峰温移向低温方向, 即使得 Cu 易于还原; 而当用 Al_2O_3 为脱水酸性组分时, 则 TPR 谱呈现出两个耗氧峰, 并且高温峰温显著向高温方向推移达 40°C (与未添加脱水组分的金属催化剂相比), 表明此时 Cu 的还原变得困难得多。

表 9 不同催化剂的反应性能^①

催化剂酸性组分 ^②	反应温度 ℃	CO 转化率 %	选择性, % (对碳原子)			
			DME	MEOH	CO_2	CH_4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1)	260	86.90	61.85	3.46	34.61	0.08
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)	265	82.52	61.01	5.50	33.40	0.09
HZSM-5 沸石	260	14.50	16.20	71.28	~0	12.52
HSAPO-5 沸石	265	60.35	46.50	18.97	34.39	0.14
HY 沸石	260	78.69	59.94	4.03	35.74	0.29
改质 Y 沸石	260	85.51	61.29	6.25	32.28	0.18
HMd 沸石	260	80.04	58.00	3.07	38.52	0.41
改质 HMd 沸石	260	92.50	64.48	4.05	31.31	0.16

① 反应压力 = 3.0MPa, GHSV = 1000h⁻¹。

② 金属组分: 酸性组分 = 2 : 1 (重量)。

2. 二甲醚或甲醇转化为低碳烯烃

通常认为，二甲醚或甲醇在沸石型催化剂上转化为低碳烯烃的反应历程大致为^[18]：

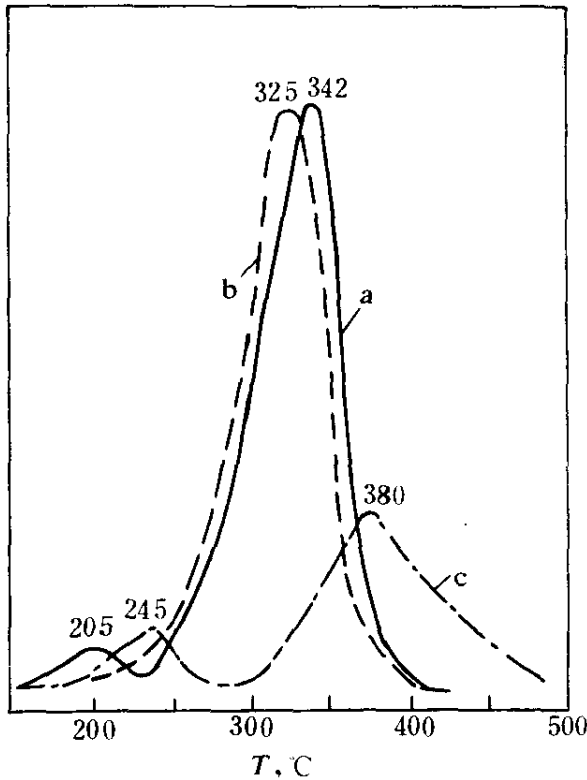
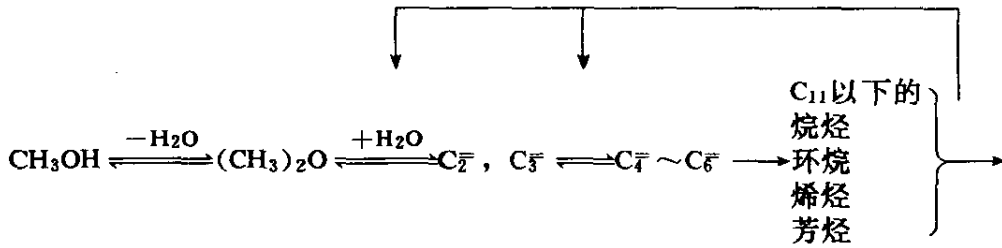


图 11 三种催化剂的 TPR 谱图

- a-金属组分；
- b-金属组分-丝光沸石；
- c-金属组分-Al₂O₃

该反应的转化深度以及产物选择性取决于所用沸石催化剂的类型与表面酸强度、以及反应条件，并且只有在质子酸(B酸)中心上含氧化物才易于转化为烃。以往的工作多用 Pentasil 型中孔高硅沸石(ZSM-5)为催化剂，这是由于ZSM-5沸石具有优良的耐水热性能之故。然而若该沸石不经适当改质处理是难获得较高的低碳烯烃选择性的。表10所列为甲醇在几种不同孔结构沸石催化剂上的反应结果，表明在所采

用的沸石催化剂中，只有在小孔沸石（毛沸石和 SAPO-34）上甲醇转化可以获得较高的目的产物（C₂⁻~C₄⁻ 低碳烯烃）收率，相反在中孔（ZSM-5 沸石）或大孔（Y 沸石）沸石上，C₂⁻~C₄⁻ 低碳烯烃选择性甚低；经磷改质的 ZSM-5（PZSM-5）沸石的低碳烯烃选择性已有显著提

高,但是反应温度必须提高至 550℃左右,其低碳烯烃选择性之提高可能是依赖于较高分子链烃的二次裂解反应。此外,由于毛沸石和 Y 沸石存在超笼结构,在甲醇转化过程中甚易发生积碳而失活。综上所述,SAPO-34 沸石是甲醇转化为低碳烯烃的较理想的催化剂。

对于 SAPO-34 沸石的合成,国内外的的工作几乎均是以昂贵的四乙基氢氧化铵为导相剂,因而催化剂的成本过高。刘中民、蔡光宇^[19]等以廉价的三元胺或二元胺为导相剂,制得了质量很纯的 SAPO-34 沸石。后者的成本仅为前者的 5%左右。

表 10 几种沸石催化剂上甲醇转化结果^①

催化剂	HY 沸石	HZSM-5	PZSM-5	氢型毛沸石	HSAPO-34
沸石孔径, nm	~0.9	0.51×0.55	0.51×0.55	0.36×0.52	0.36×0.37
反应温度,℃	450	450	550	450	450
甲醇转化率,%	93.2	100	100	88.2	100
烃类产物组成,%wt					
C ₂	1.4	2.1	22.1	38.5	42.0
C ₃	10.6	10.5	25.3	27.8	35.5
C ₂ ~C ₃	16.5	18.8	65.8	78.6	86.9

① 反应压力为常压,除 HSAPO-34 上的甲醇重量空速为 2.0h⁻¹外,其余为 1.5h⁻¹。

表 11 不同改质的 SAPO-34 沸石上甲醇转化结果^①

催化剂编号	SPNO4	SP-Ni	SPCO1	SPO5-58
反应温度,℃	450	400	450	450
甲醇转化率,%	100	100	100	100
烃类产物组成,%wt				
C ₂	45.74	40.13	49.03	57.57
C ₃	35.00	40.85	34.15	37.14
C ₂ ~C ₃	80.74	80.98	83.18	94.71
C ₂ ~C ₃	85.68	88.87	90.56	95.64

① 反应压力为常压,甲醇重量空速 2.0h⁻¹。

沸石分子筛的表面酸性是影响甲醇转化反应的目的产物(低碳烯

烃)选择性的主要因素,同时也是催化剂积碳失活的主要原因。采用化学或物理方法来改质调变沸石的表面酸性,亦即消除强酸中心,增加中等强度的酸中心,使其低碳烯烃选择性得到改善,明显提高乙烯和丙烯的收率。表11中列了用不同方法改质的SAPO-34沸石上甲醇的转化结果,原始未经改质的SAPO-34上的 $C_2 \sim C_3$ 选择性为72.36%,而改质后最好可达94.21%。

由于甲醇转化反应为一较强的放热过程,反应时掺入一定量的水有利于低碳烯烃选择性的提高(见表12)。其原因可能是掺入水不仅可以起到热载体的作用,而且可能存在活性中心上水分子与产物烯烃分子间的竞争吸附作用,水分子可促使产物烯烃分子及时从反应区逸出,从而达到减少产物烯烃二次反应的目的。

表12 掺水量对甲醇转化反应的影响^①

反应原料 ^②	100%用甲醇	50%甲醇+50%水	30%甲醇+70%水
甲醇转化率,%	100	99.68	97.88
烯烃选择性,%wt.			
C_2	42.00	52.69	56.10
C_3	35.53	39.00	33.21
$C_2 \sim C_3$	77.53	91.69	89.31
$C_2 \sim C_4$	86.93	94.84	95.40

① 反应条件:450℃,常压,甲醇重量空速 $2.0h^{-1}$ 。

② 重量百分比。

3. 合成气转化生成的二甲醚进一步转化为低碳烯烃

以合成气转化的二甲醚等产物,不经任何分离作为工作原料,直接在改质SAPO-34沸石催化剂上转化,初步结果列于表13中。表明合成气经由二甲醚两段串接反应时的低碳烯烃选择性比以甲醇为原料时的稍低,但低碳烯烃 $C_2 \sim C_4$ 的产率仍可达 $103g/m^3_{合成气}$ 。导致低碳烯烃选择性下降的原因,主要是由于合成气转化为二甲醚的反应产物中水含量偏少,以及合成气反应产物中存在着含量达17%的 CO_2 。多量水的存在,有利于低碳烯烃选择性的提高^[20,21];而 CO_2 的存在则会对

二甲醚在 SAPO-34 沸石上的进一步转化反应造成不利的影[22]。当往合成气转化产物掺入一定量的水时, 则其低碳烯烃的产率可达 $110\text{g}/\text{m}^3_{\text{合成气}}$ 。可以认为这个结果是合成气转化为低碳烯烃反应当今最好结果之一; 从而表明合成气经由二甲醚转化为低碳烯烃的新反应工艺方法已初步展现出良好发展前景。

表 13 合成气串接反应试验结果

	合成气转化反应 ^①	二甲醚等转化反应	
催化剂	Cu、Zn、Al+改质丝光沸石	改质 SAPO-34 沸石	
反应温度, °C	265	450	
GHSV, h ⁻¹	1000	2000	
反应压力, MPa	4.0	常压	
CO 转化率, %	90.35	—	
有机产物中二甲醚及甲醇含量, %	99.26	—	
二甲醚及甲醇转化率, %	—	100 ^②	100 ^③
产物烯烃选择性, %			
C ₂ H ₄	—	40.19	56.68
C ₃ H ₆	—	34.14	26.84
C ₄ H ₈	—	8.03	4.82
C ₂ ~C ₄	—	82.36	88.34
C ₂ ~C ₄ 烯烃产率, g/m ³ _{合成气} ^④	—	~103	~110

① 合成气组成 $\text{H}_2/\text{CO}=2/1$ 。 ③ 进料中掺入水, $\text{WHSV}(\text{H}_2\text{O})=1.67\text{h}^{-1}$ 。

② 进料中未添加水。

④ 换算值。

参 考 文 献

- [1] B. Büssemeier, et. al, *Hydroc. Proc.*, 55 (11), 105 (1976).
- [2] M. B. Schermin, *Hydroc. Proc.*, 79 (5) (1981).
- [3] R. Snel, *Catal. Rev. —Sci. Eng.*, 29 (4) (1987).
- [4] a) G. Q. Chen, J. Ling et. al., *Proc. 7th Inter. Zeolite Conf.*, Tokyo, p. 907 (1986).
- b) 蔡光宇, 王清遐等, *催化学报*, 9 (2), 139 (1988)。

- [5] a) 徐龙伢, 陈国权等, 催化学报, 11 (6), 442 (1990).
b) 徐龙伢, 蔡光宇等, 燃料化学学报, 20 (3), 252 (1992).
- [6] 蔡光宇等, 《中国专利》, 申请号: 911061576 (1991).
- [7] Cai Guangyu, Liu Zhongmin et al. , 4th Japan-China Symp. on Coal and C. Chemistry, Osaka, Japan, 1993.
- [8] Hans Schulz, C. Mol. Chem, 1, 231 (1985).
- [9] 陈国权, 煤化工与合成燃料信息, 4 (2) 25 (1988).
- [10] 徐龙伢、陈国权等, 催化学报, 11 (5), 372 (1990).
- [11] T. Gtzybek, et al. , Appl. Catal. , 29, 335 (1987).
- [12] N. K. Jaggi, et al. , Appl. Catal. 13, 347 (1985).
- [13] 徐龙伢, 陈国权等, 催化学报, 11 (5) 379 (1990).
- [14] 尾崎萃等, 《催化剂手册》, p. 529 (1982) 化学工业出版社.
- [15] B. Kolk, et al. , Appl. Catal. , 37, 57 (1988).
- [16] I. R. Leith. et al. , Appl. Catal. , 37. 75 (1988).
- [17] 蔡光宇、孙承林等, 《中国专利》申请号: 92111877.5 (1992).
- [18] 陈国权, 梁娟等, 催化学报, 9 (2), 138 (1988).
- [19] 刘中民、蔡光宇等, 《中国专利》申请号: 92112230.6 (1992).
- [20] E. N. Givens. et al. , U. S. P. , 4, 079, 095 (1978). U. S. P. , 4, 079, 096 (1978).
- [21] B. B. Singh, F. N. Lin et al. , Chem. Eng. Commun. , 4, 749 (1980).
- [22] R. G. Authony and B. B. Singh, Chem. Eng, Commun. , 6, 215 (1980).

16 合成气或合成气加甲醛制乙二醇的配位催化作用发展动态

陆世维 (中国科学院大连化学物理所 大连 116023)

一、合成气直接合成乙二醇.....	376
1. 铑系催化剂的进展	377
2. 非铑匀相催化体系	379
3. 合成乙二醇的反应机理	381
二、间接法合成乙二醇.....	383
1. 草酸酯法	383
2. 甲醛氢甲酰化法	384
3. 羟基乙酸法	385
4. 甲醛羰基化法	385
参考文献.....	388

以合成气为原料气催化合成有机化工产品已有 60 余年历史,生成的产品种类繁多,可以形成一个完整的 C_1 化学体系。人们对 C_1 化学的产品兴趣集中在制造烯烃、芳烃和含氧化合物上,在决策上又十分注意合成气的有效利用。用于生产化工产品时按重量计的合成气的有效利用程度示于表 1。

可以看出,合成乙二醇等含氧化合物是最为有效的、最有吸引力的反应路线。采用催化工艺,尤其是采用匀相络合催化剂的配位催化作用,由合成气或合成气加甲醛制取乙二醇的各种催化反应体系,最近有着显著的进展^[1~6]。

乙二醇是一重要的化工原料,大量用作涤纶聚酯及防冻液的原料,是石油化学中有代表性的产品。现在主要是通过乙烯催化氧化生成环

表 1 由合成气生产主要化工产品

产品	H ₂ /CO (摩尔比)	利用率,%wt.	产品	H ₂ /CO (摩尔比)	利用率,%wt.
甲醇	2:1	100	乙醇	2:1	72
乙二醇	1.5:1	100	乙烯	2:1	44
醋酸	1:1	100	BTX	1.5:1	42
醋酐	1:1	85	醋酸乙酯	1.5:1	71
醋酸乙烯	1.5:1	70			

氧乙烷再水解制得。氧化过程虽然也可使用空气,但现在大都采用氧气氧化法,所用的催化剂是银系负载型催化剂。由被活化的 AgO₂ 生成的吸附 O₂ 直接在乙烯双键里求电子反应,选择生成环氧乙烷。环氧乙烷在 0.5~5% 硫酸水溶液中于 50~90℃ 水解即得乙二醇。此时为避免副反应,通常要用大过量的水,例如加入 10 倍摩尔比的水,可以得到 83% 的乙二醇。

虽然,也有一些由乙烯出发的其它催化反应过程能合成乙二醇,但还都没有实际可用于工业化的成绩。

本文主要概述 C₁ 化学中催化合成乙二醇的若干进展,一般可区分为由合成气直接制取乙二醇及间接制取乙二醇两大部分。

一、合成气直接合成乙二醇^[2,3,7,8]

直接法就是由合成气(即一氧化碳和氢气的混合气)在匀相催化剂的作用下来制取乙二醇的方法。在形式上,它是以合成气为原料合成乙二醇的最简单的方法。



可以看出,此反应在热力学上是较困难的,高温、高压和加催化剂是必要条件。早在 50 年代初, Du pout 公司的研究者^[9,10]就发现了 CO/H₂ 在高压下反应生成乙二醇。当时采用钴催化剂,反应条件苛刻,需要一千至数千压力,乙二醇的产率也很低,因而未受到人们的重视。70 年代中期 UCC 发表了采用铑催化剂从合成气直接合成乙二醇的专利^[11~15],并不断改进,持续发表了 30 多个专利,显示出明显优于钴催

化剂的活性和选择性；使用添加剂或促进剂时效果更好，并且使反应条件明显缓和，可将反应压力由最初 3400atm 降低至 500atm 左右。特别是采用的催化剂是新开发的金属原子簇匀相催化剂，它作为联结多相催化与匀相催化的桥梁，更引起了催化工作者的极大兴趣^[3]，使催化剂的研究开发进入一个新的时期。因此，这一工作成为由匀相催化剂进行一氧化碳加氢反应中最有名气、且在工业上最有吸引力的成果。虽然时至今日，直接法所取得的成就还不足以实现工业化，但是它的进展还是很大的。

1. 铑系催化剂的进展

铑由于具有优异的活化 H₂、CO 及加氢、一氧化碳插入的特性，使其具有独特的合成乙二醇的催化活性。

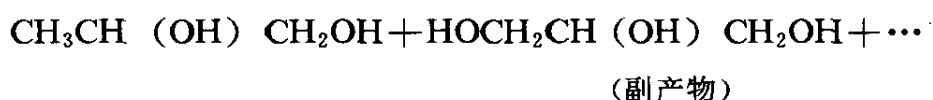
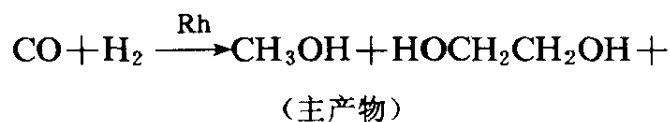


表 2 采用铑催化剂由合成气制含氧化合物^[3]

催化体系	溶 剂	温度 ℃	压力 kg/cm ²	比活性 mol/ g·atom Rh/h		Rh 回收 率 %	文献 ^[16,17]
				甲醇	乙二醇		
Rh-PPNOAc-吡啶	四甘醇二甲醚	220	544	4.42	6.05	93	UCC 特开昭 51-63110
Rh-KOAc-[2.2.2.]穴状配体	四甘醇二甲醚	240	544	9.5	9.4	79	特开昭 51-121714
Rh-NH ₄ OAc	环丁砜	240	544	8.9	9.5	83	特开昭 51-88902
Rh-CsOAc-NMM-Me ₃ P=O	18-冠醚-6	270	544	18.8	20.6	78	特开昭 55-9065
Rh-CsOAc-18-冠醚-6-Me ₃ P=O	18-冠醚-6	270	544	17.5	25.8	72	特开昭 55-9065
Rh-KOAc-[2.2.2.]穴状配体	四甘醇二甲醚	270	850	101	114	72	特开昭 53-121714
Rh-CsOBz-EDM-18-冠醚-6	环丁砜	275	850	125	138	92	特开昭 53-124204
Rh-CsOBz-NMM	18-冠醚-6	270	1020	100	175	96	特开昭 53-124204
Rh-CsOBz-NMM-Ph ₃ P=O	18-冠醚-6	280	1020	120	188	82	特开昭 55-9065
Rh-单独	N-甲基吡咯 烷酮	300	2000	1106	2069	—	[16]

起初, UCC^[11~15]采用可溶性乙酰丙酮羰基铑为催化剂, 四氢呋喃为溶剂, 等摩尔 CO/H₂, 在 3400atm、230℃下反应 4.5h, 反应物中有 76.5% 乙二醇, 11.75% 丙二醇, 11.75% 丙三醇。进一步改进后, 采用更有效的有机配位体添加物 (有机胺化合物等) 和助催化剂 (草酸铯等), 及改换溶剂 (环丁砜、混合溶剂等), 使反应压力降至 420~560atm, 主要产物为乙二醇和甲醇。一些结果列于表 2。

UCC 的研究认为, 合成乙二醇的铑催化剂, 活性物种是羰基铑原子簇负离子 $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ (后被修正为 $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^{-}$)^[18]。但是由于在反应条件下铑的簇合物的可变性, 既可使簇合物的核数增加, 又可使其分解碎片化, 因此催化活性物种是某种簇合物呢, 还是与之有关或平衡的其它铑物种, 至今未能确定。另一方面, 许多研究表明, 从反应机理或从 CO/H₂ 合成乙二醇的各基元反应来看, 未必有催化剂要具有多金属的活性中心的必然性, 也就是并不存在催化活性物种是原子簇的必要条件。

作为与铑活性中心负离子相对应的对正离子, 有 Cs⁺ 等碱金属离子、季胺盐及季膦盐等助催化促进剂。胺等的确切作用虽不十分明确, 但认为并不是 Rh 的配位体, 而是将中间生成的 Rh-H 物种脱除质子, 促使形成 Rh 负离子并提供相应的对正离子, 它有最佳添加量, 而且与其本身的碱性有关^[19]。

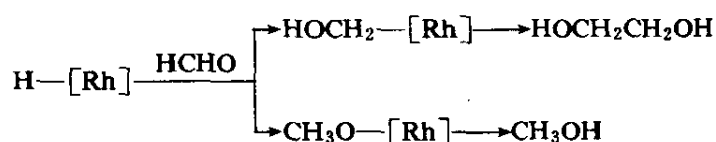
在直接法合成乙二醇的反应中, 溶剂有着强烈的影响^[20]。极性溶剂为好, 非质子性极性溶剂也有作用, 能促进离子对活性物种的形成和稳定。

有机膦是良好的助催化剂^[21~23]。位阻大的有机烷基膦化合物 P(*i*-Pr)₃, P(*t*Bu)₃ 等能起稳定铑催化物种的作用, 增加反应活性和选择性。

日本三井石化研究了新的铑催化体系 Rh-咪唑, 其特点是引入大量咪唑类化合物 (咪唑/铑 = 500), 提高了生成乙二醇的活性和选择性, 且活性随加入的咪唑类化合物量的增加而增大, 在含氮杂环中, 咪唑类化合物是特殊的。例如, 在添加 1-甲基咪唑的体系中, 在 240℃、500atm 条件下, 生成乙二醇的活性达 30.8mol/g·atom Rh/h。另外, 铑/咪

唑体系在弱极性溶剂（例如 hexane、toluene、THF）中比在极性溶剂（DMI, Sulfouate）中反应活性高，这与以往的铑催化体系不同，可能是非离子型的催化活性物种在起作用。

控制乙二醇选择性的关键是新生成的甲醛中间体与铑-氢活性物种的反应阶段。形成 Rh—O 键，则将生成甲醇；形成 Rh—C 键，则将生成乙二醇。



2. 非铑匀相催化体系^[25~27]

以往，一直认为铑是特有的、具有适当 CO 还原和插入特性而又有合成乙二醇高活性的催化剂。现已发现钌系催化剂，例如， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{CsI}$ ， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{PPNCl}$ /咪唑等都有很高的活性。近年来，日本三井石化公司在非铑催化体系的研究中取得了突破性的进展^[25]，发现钌/咪唑催化体系有着很高的合成乙二醇的活性和选择性，甚至可与铑催化体系相匹敌。这些成果改变了钌催化剂在直接法中的地位。

在乙二醇的合成中，C—C 键的形成能力极为关键，一些氮化物，卤化物作助催化剂是有效的，而咪唑类化合物有特效^[26]；对钌而言，随咪唑类添加量的增加其活性增大，咪唑类的大过量呈现高活性的催化新行为。各种咪唑类化合物中，苯并咪唑比咪唑活性高；1-位无取代的咪唑生成甲醇活性高，而烷基取代后，大大抑制甲醇的生成而提高乙二醇的选择性；活性和选择性受苯并咪唑取代基位置的影响很大；2-位取代烷基化合物的乙二醇活性大幅度下降；5-或 6-位烷基取代后乙二醇生成活性高；咪唑化合物的碱性增强，则生成乙二醇的活性相应增高。一些合成乙二醇的钌催化体系实例示于表 3。

至今，Ru-1-烷基-2-无取代苯并咪唑催化剂是最优的，乙二醇为主产物，选择性高达 70%，最高乙二醇生成活性 N_{EG} 接近 $200\text{mol}/\text{g}_{\text{atom Ru}}/\text{h}$ 。考虑到高活性铑催化体系在 CO/H₂ 压力为 500atm 左右的活性只是停留在 $N_{\text{EG}} = 10 \sim 20\text{mol}/\text{g}_{\text{atom Rh}}/\text{h}$ ，那么钌/咪唑体系的发现就

表3 采用钌催化剂由合成气制含氧化合物^[3]

催化体系	溶剂	温度 ℃	压力 kg/cm ²	比活性, mol/g · atom Rh/h				文 献
				甲醇	乙醇	乙二醇	其它	
Ru	PBu ₄ Br	220	430	3.11	1.67	0.72	—	J. F. Knifton, J. Am. Chem. Soc., 103,3959(1981)
Ru-Rh-NaOAc	AcOH	240	1500	7.69	4.11	11.3	—	I. C. I. 特开昭 56-123925
Ru-Rh-双吡啶	TGM	230	1500	12.7	4.55	15.0	—	I. C. I. 特开昭 56-123925
Ru-LiCl	NMP	200	330	6.72	0.54		乙醛 2.57	National Distillers 特开昭 56-166133
Ru-I ₂	Pr ₃ P=O	230	850	27.0	48.8	<3.3	—	B. K. Warren, B. D. Dombek, J. catal., 79. 334 (1983)
Ru-KI	18-冠醚 -6	230	880	91.4	1.2	9.24	—	U. C. C. 特开昭 57-82328
Ru-Re	PBu ₄ Br	220	460	24.1	1.85	—	—	Texaco 特开昭 58-921
Ru-Ti	PBu ₄ Br	220	470	2.50	3.19	—	乙酸 0.2	Texaco 特开昭 58-922
Ru-Co	PBu ₄ Br	220	300	1.46	3.08	—	乙酸 1.46	Texaco 特开昭 58-8026
Ru-苯并咪唑	NMP	260	550	160.5	—	66.0	—	工业技术院 特开昭 58-29729
Ru-Co-KI	TGM- NMP	220	850	0.19	37.8	4.52	—	I. C. C. 特开昭 58-188830
Ru-DMAP-Hgl ₂	DMI	230	500	82.3	—	17.91	—	工业技术院 特开昭 59-184141
Ru-Co-PPNCl- PPNI-Me ₃ PO ₄	Et ₃ P=O	260	430	330.0	96.2	—	乙酸 215.4	工业技术院 特开昭 59-190935
Ru-PPNCl-PPNI- Me ₃ PO ₄	Ph ₂ O	260	450	101.1	236.4	—	乙酸 12.3	工业技术院 特开昭 59-190936
Ru-N-甲基苯并 咪唑	TGM	260	500	136.9	0.4	>9.9	乙酸 0.2	工业技术院 特开昭 60-54330

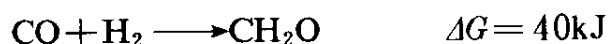
(2) HCHO^* 经与 CO/H_2 反应生成 $\text{HOCH}_2\text{CHO}^*$ 中间体;

(3) $\text{HOCH}_2\text{CHO}^*$ 经 H_2 还原生成乙二醇。

第一步生成 HCHO^* 是整个合成过程的关键。在这一步骤上, CO 被配位催化活化但不解离, 而逐步加氢生成甲醛中间体。现在普遍认为, 甲醛正是合成气制多种含氧化合物必然经过的中间体, 它既是合成乙二醇又是生成甲醇的前驱体。催化剂活性的高低首先是指这一步反应的活性高低。不仅如此, 这一步又是控制合成反应选择性的关键, 即生成 HCHO^* 的形态直接影响选择性。当随之形成甲氧基时, 产物主要是甲醇; 只有生成羟基卡宾 (羟基甲基) 避免生成甲氧基时, 才能提高乙二醇的选择性。所以, $\text{H}-\underset{\text{M}}{\text{C}}=\text{O}$ 的被还原程度和状态对整个反应是

非常重要的。

由合成气生成甲醇中间体 HCHO^* 是非常困难的。考虑到



此反应在热力学上是很不利的, 一定要有活性很高的催化剂和苛刻的反应条件, 往往必须要高温高压。

为形成乙二醇, 第二步需要 CO 插入羟基甲基, 这是催化剂的又一重要贡献。铑催化剂在这一点上优于其它催化剂, 它不仅能保持羟基甲基, 而且有着其它催化剂不能类比的 CO 插入能力, 即使有 H_2 共存, 也能选择性地进行了 CO 插入。

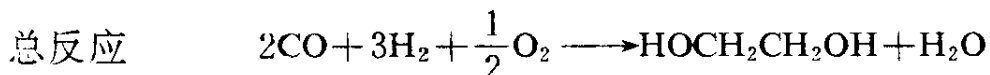
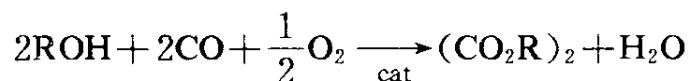
第三步反应是生成的 $\text{HOCH}_2\text{CHO}^*$ 物种的氢还原消除反应, 但实际上关于这个反应的终点的研究, 目前还不十分透彻, 它是 H_2 还原还是 CO/H_2 还原的竞争反应。恰当地平衡引起 CO 插入与加氢的性能, 成为开发新催化剂的一个重要环节。

如上, 由合成气直接合成乙二醇的反应过程是比较复杂的, 各基元步骤对催化剂的配位催化作用的要求又是不同的, 对反应条件的要求也不一致, 在选定的反应条件下, 选择一个催化体系, 使之对各步反应都有理想的配位催化特性, 这是比较困难的。对于这样的多步反应, 采取多中心分担实现配位催化作用, 成为催化剂开发中十分受人注意的焦点。

二、间接法合成乙二醇

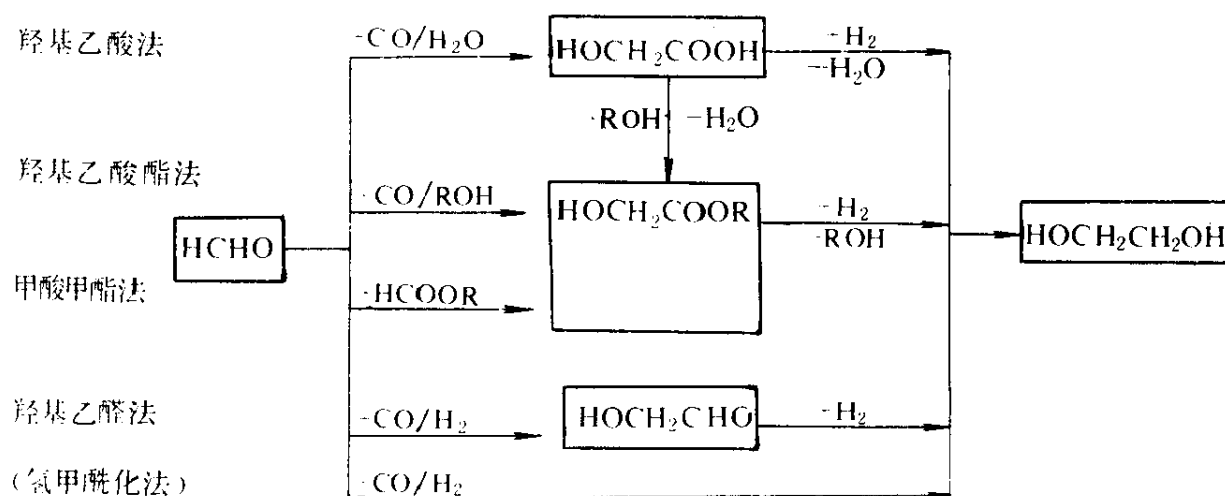
1. 草酸酯法^[30]

宇部兴产公司由 CO 和醇在 Pd/Cu 系催化剂作用下氧化制取草酸酯已经工业化。草酸酯进一步加氢即可得乙二醇。



由 CO 和甲醇经草酸二甲酯或 CO 和丁醇经草酸二丁酯合成乙二醇的开发工作已有较好结果，1978 年日本开始建设 6000 吨/年的生产装置^[29,31]。联合碳化物公司和宇部兴产公司，1981 年宣布合作开发草酸酯法制乙二醇即将工业化^[32]。

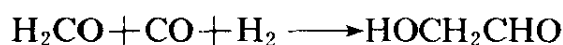
由于合成气直接合成乙二醇的反应压力过高，C₁ 化学中出现了种种合成乙二醇的间接法，除上述草酸酯法外，更多的是由甲醛作原料出发的，如下图所示。这是因为甲醛是直接合成乙二醇的中间体，由甲醛出发可望比直接法困难少些。虽然在工业化的直接应用方面，间接法尚未取得决定性的优势，但与直接法相比反应条件缓和则是一大特征，而且在分子水平上认识反应机理和配位催化作用方面都有了明显的进步。



甲醛作中间原料间接法合成乙二醇

2. 甲醛氢甲酰化法^[38,39]

在钴或铑催化剂作用下,使甲醛与合成气进行氢甲酰化反应制得羟基乙醛,然后加氢可得乙二醇。这种方法有着较大的工业潜力。



Ajinomoto 公司采用钴催化剂 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{CoI}_2]$,使甲醛与合成气在 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下反应,一步生成羟基乙醛。由于钴催化剂表现出的 C-C 键插入能力较弱,反应活性和选择性都比较低,所以许多工作集中在单核铑催化体系上,加入酰胺类溶剂对提高收率是有效的,用其它溶剂也出现了高收率。催化剂为铑-膦体系,但是甲醛的氢甲酰化反应活性与烯烃的氢甲酰化反应活性并不平行,对烯烃, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ 为优,对甲醛,则 $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ 为优, L 为 $\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, 其中 $\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 最优。已经发现,用过量的自由膦配体作稳定剂,使主催化剂铑的活性稳定;用少量胺、吡啶或烷基吡啶作促进剂,可显著提高生成羟基乙醛的活性^[40]。例如,以 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂,在 4-甲基吡啶溶液中,反应温度 70°C , 4h 内羟基乙醛产率超过 90%, 反应 6h 可达 94%, 甲醇副产低于 1.5%。在 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 中加入膦配体和质子酸,可稳定铑的平均氧化态接近零价,在 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} \cdot 1.25\text{PPh}_3 - 10\text{HI}$ 体系中,可得到转化率 99.8%, 羟基乙醛选择性 95%, 副产甲醇仅 1.9% 的较好结果。表 4 列出若干羟基乙醛合成法。

表 4 羟基乙醛的合成^[6]

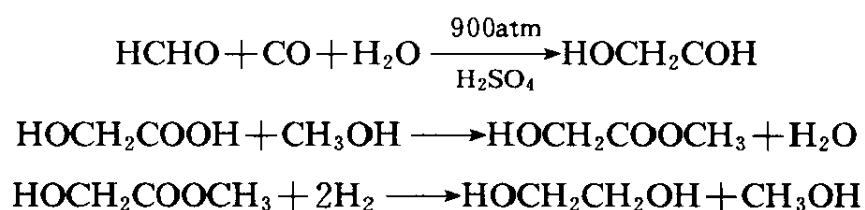
报告者	催化体系+溶剂	反应压力	反应温	反应时	收率	文献[33~37]
		kg/cm ²	度, °C	间, h	%	
Monsento	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$	84	110	3	23	Eur. 2908
Shell	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \text{P}(\gamma\text{-Cl}\phi)_3$	60	88	3.5	92	特开昭 58-16846
ICI	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2 + \text{P-TsOH}$	250	120	3	67	GB21149-11A
Monsento	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2 + \text{NEt}_3$	280	110	0.5	73	USP4405814
National Distillers	$\text{RhCl}(\text{P}\phi_3)_3 + \text{Bu}_3\text{PO}/\text{H}_2\text{O}$	245	140	0.5	63	USP4405821
本地	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$	50	70	3	53	59 春日化年会

除了将甲醛催化氢甲酰化生成羟基乙醛，分离后再用 Pd/C 催化剂几乎定量地加氢制得乙二醇的二步法外，也有甲醛加合成气为原料，不在羟基乙醛阶段停留，直接一步制取乙二醇的方法^[41,42]。催化体系还是 Rh 系， $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PR}_3$ 系，在羰基钴/三苯膦催化体系中乙二醇收率不过 40%。

在甲醛氢甲酰化法中只有采用多聚甲醛才有高的转化。人们关注着开发水合甲醛的利用，催化剂的循环再使用，产物的有效分离和寻求高活性的非铑催化剂等方面的新进展。

3. 羟基乙酸法^[43,44]

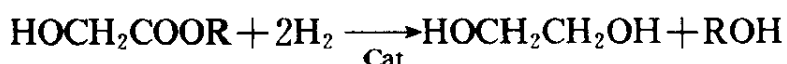
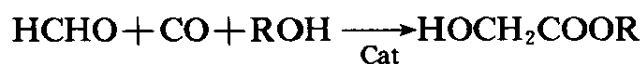
这是将甲醛、一氧化碳和水反应生成羟基乙酸，然后经酯化和还原，最终生成乙二醇的方法。该路线最早由 Du Pont 公司开发，1965 年首先建厂，曾以年产 6 万吨的规模工业化生产，过程有羟基乙酸的合成，酯化和加氢三部分。



羟基乙酸的合成用浓硫酸作催化剂，温度 160℃，CO 压力 800~900atm，收率约 75%。若用 HF 代替硫酸，反应压力可降至 100kg/cm²，虽然在提高收率、降低反应压力等方面作了种种努力和改进，但存在有反应条件过于苛刻，装置材质等问题，Du Pont 公司已于 1968 年停止运转。

4. 甲醛羰基化法^[45~47]

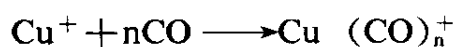
这是由甲醛出发经羟基乙酸制取乙二醇法的改进。其特点是采用铜 (I) 或银 (I) 羰基络合物作主催化剂，配以浓硫酸或三氟化硼·水等强酸构成催化体系，代替铑、钌或钴等稀贵金属；反应条件大大缓和，一改直接法和其它间接法的高压高温条件，而在常温常压的温和条件下进行反应。过程主要由二步构成：甲醛羰基化后加醇酯化得羟基乙酸酯；分离后进一步加氢生成乙二醇。



羟基乙酸酯加氢还原可采用多种氧化物催化剂，反应例示于表 5。

下面介绍甲醛常压催化羰基化的多羰基铜催化体系。

1 价铜离子易于配位络合一氧化碳、烯烃，这是人们熟知的。但是通常一个 1 价铜离子只配位络合一个一氧化碳分子，这样形成的 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ 并不显示催化作用。只有多羰基铜诸如 $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ ， $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ 才具有催化作用。羰基铜的生成条件如下：



$n=1$ ，在 HCl 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 HClO_4 及稀 H_2SO_4 中，某些一价铜化合物上。

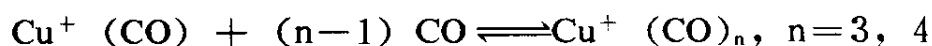
$n=3$ ，在 85% 以上浓 H_2SO_4 中。

$n=4$ ，在 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ ， HF ， $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ ， FSO_3H 中。

表 5 羟基乙酸及其酯还原用催化剂

催化剂	温度, °C	H ₂ 压力, atm	乙二醇收率, %	文献
CuO+MgO	225	700	100	USP 2285448
RuO ₂	145	700	83	USP 2607805
Co+ThO ₂	180~190	200~335	40~96	USP 4141930
Co+Cr				
Co+Fe+Ni+Cu				
Co+ThO ₂ +MgO				
Co+Zn+Cu 氧化物	180~250	170~230	80~90	USP 4113662
Co+Zn 氧化物				
Co+Cr 氧化物				

多羰基铜的生成可以考虑如下平衡：



体系的酸浓度提高，温度降低，CO 压力增高都有利于形成多羰基铜。因此，只要使常温常压下存在于强酸中的 1 价铜离子与一氧化碳作用，即

可构成多羰基铜/强酸催化体系。已知在 90% 以上 (95% 以上更好) 的浓硫酸溶液中, 25~40°C 常压 CO 气氛下 (稍加压更有利) 就能方便地形成 $(\text{Cu}(\text{CO})_3)^+$, 考虑到热力学与动力学的因素, 以 ~40°C 为佳, >45°C 生成的 $\text{Cu}^+(\text{CO})_3$ 明显减少。

值得提出的是在多羰基铜上配位活化的 CO 呈现出与一般金属羰基化合物中的 CO 不同的特性, 这是铜 (以及银) 有别于其它过渡金属的一个明显特征。例如 ^{13}C -NMR 的化学位移 δ_{CO} 小而向高磁场位移, 红外振动频率 $\text{IR } \nu_{\text{CO}}$ 则向高频方向偏移 (见表 6)。在 1 价铜上 CO 的配位吸附和脱附的能量差较小, 吸-脱的可逆平衡速度快。这意味着 CO 在 Cu^+ 上配位时, $\text{M} \leftarrow \text{CO}$ 的 δ 给予是有的, 而 $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ 的 π 反馈很弱。其结果 $\text{M}-\text{C}$ 键较弱, 而 $\text{C}-\text{O}$ 键较牢固, 所以此时的 $\text{C}-\text{O}$ 键难以断裂。因此, 在多羰基铜上配位活化后的 CO 的反应特性不是 $\text{C}-\text{O}$ 键的开裂, 而是 CO 分子的转移插入的反应能力强。 Cu^+ 在强酸性溶液中起的独特作用为: 将气相 CO 浓缩到液相, 并使之处于配位活化状态。

表 6 羰基络合物的 C—O 伸缩振动波数和 ^{13}C -NMR 的化学位移^[4]

化合物	δ , ppm	$\nu_{\text{C-O}}$, cm^{-1}
CO	181.5	2143
$\text{Cu}(\text{CO})^+$	169.0	2160
$\text{Cu}(\text{CO})_3^+$	169.2	2177
$\text{Cu}(\text{CO})_4^+$	169.5	2185
$\text{Ag}(\text{CO})_2^+$	173.4	2193
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	191.1	2057
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	203.8	2070, 2043, 2025
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	211.9	2045, 2027
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	212.3	2100, 2020
$\text{V}(\text{CO})_6$	225.7	1850
$\text{V}_2(\text{CO})_{12}$		1980

Souma. Y. Report Government Industrial Research Institute Oseka, 356, 1. (1979).

强酸体系除了如上所说是形成多羰基铜的必要条件外, 强质子酸

- 式会社. 1983. 中译本《匀相催化与多相催化入门——未来的催化化学》, 陆世维译
郭和夫校. 宇航出版社. 1990.
- [6] 佐伯憲治 シーワン化学成果発表会予稿集, 49 (1984).
- [7] J. E. Knifton. *J. Mol. Catal.*, 11. 91 (1981).
- [8] J. L. Vidal, E. W. Walker. *Inorg. chem.* 19. 896 (1980).
- [9] W. F. Gresham, U. S 2636046 (1948).
- [10] Du Pont, U. K. Patent, 655237 (1951).
- [11] R. L. Pruett and W. E. Walker, U. S. 3833634 (1974), 3957857 (1976).
- [12] R. L. Pruett. et al., *Acad. Sci.*, 295, 239 (1977).
- [13] W. E. walker. et. al., U. S. 3878214, 3878292 (1975).
- [14] W. E. walker. et. al., U.S. 3940432 (1976).
- [15] L. Kaplan U.S. 4162261 (1979).
- [16] 増田隆志, 村田和久, 小林敏明, 松田昭男, 第2回シーワン触媒化学シンポジウム
講演要旨集, p92 (1985).
- [17] U. C. C. 特開昭 51-63110, 53-121714, 51-88902, 55-9065, 53-124204.
- [18] U. C. C. 特開昭 51-32506.
- [19] U. C. C. 特開昭 52-42809.
- [20] U. C. C. 特開昭 52-40808.
- [21] 工業技術院長 特開昭 60-136524, 60-146839.
- [22] 中村收三, 出口隆, 田村光久, 石野勝, 日化第51秋季年会講演要旨集(1985)4M06.
- [23] 渡辺英一, 原善, 和田启辅, 小野田武, 日化第51秋季年会講演要旨集(1985)4M10.
- [24] 工業技術院長, 特開昭 60-149537.
- [25] 佐伯憲治, 第2回シーワン触媒化学シンポジウム予稿集, p100 (1985).
佐伯憲治, 第3回シーワン触媒化学シンポジウム予稿集, p42 (1986).
佐伯憲治, 第4回シーワン触媒化学シンポジウム予稿集, p58 (1987).
- [26] 工業技術院長 特開昭 60-54330.
- [27] 工業技術院長 特開昭 60-199842, 60-199843.
- [28] D. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 136 (1981).
- [29] Toshiba Yamezaki, et. al., 特開昭 51-95013; U. S. 3994960 (1975), 特開昭 51-
29428.
U. S. 4005128.
- [30] Nishimura. K, et al., *ACS Div. Petrol. Chem. Preprints.* 24 (1), 355 (1979).
- [31] 化学工業日報 (日) 1978. 6. 1.
- [32] *Eur. Chem. News.* 37 (1000) 4 (1981).
- [33] Monsanto *Eur.* 2908.
- [34] Monsanto 特開昭 53-37606.

- [35] Monsento U. S. P. 4405814.
Monsento U. S. P. 4405821.
- [36] 木地実夫ウ, 59 春日化年会予稿集, 3844 (1984).
- [37] I. C. I. GB 2114971.
- [38] T. Yukawa and H. Wakamotsu, GB 1408857 (1975).
- [39] A. Spencer, Eur. Patent Appl. 2908 (1978). R. W. Guetz US 4200765 (1980).
- [40] T. Okano, "Vth International Symposium on Homogeneous Catalysis" (Kobe, Japan. 9. 1986) Abstract Volume. 193.
- [41] シエブロン, 特開 昭 53-53607.
- [42] 三菱化成, 特開 昭 51-128903.
- [43] U. S. P. 2153064.
- [44] U. S. P. 2152852.
- [45] 相马芳枝 佐野 宽, 触媒, 23, 48 (1981).
相马芳枝 佐野 宽, 触媒, 29, 317 (1987).
- [46] 王志强, 陆世维, 郭和夫, 全国 C₁ 化学第五届学术会议论文集, p452 (1989).
- [47] Shi-wei Lu, Zhi-Qiang wang, He-Fu Guo, China-Japan Bilateral Symposium on Effective Utilization of Carbon Resources. D₁₂ (Guang Zhou China . May. 1991).

张炳楷 (中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

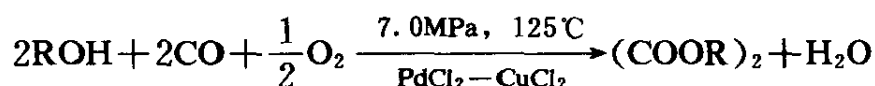
陈德安 (厦门大学化学系, 厦门 361005)

一、一氧化碳催化偶联合成草酸酯.....	391
1. 草酸二甲酯	392
(1) 合成及其影响因素	392
(2) 催化剂表征	394
2. 草酸二乙酯	400
(1) 合成	400
(2) NO 的氧化酯化	401
(3) IR 光谱表征	403
二、甲醇羰基合成制醋酸.....	405
三、醋酸甲酯羰基化制醋酐.....	410
参考文献.....	416

一、一氧化碳催化偶联合成草酸酯

草酸酯是重要的化工原料, 可用于合成草酸、草酰胺和乙二醇以及某些药物和染料的中间体。CO 催化合成草酸酯开辟了 C₁ 化学合成草酸酯及其衍生产品的新途径^[1]。

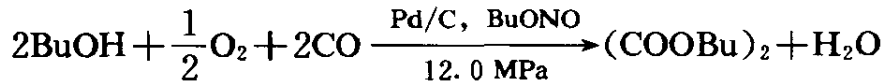
1966 年 D. M. Fenton 首先发现醇类氧化羰基化制草酸酯反应^[2]:



在液相和加压条件下, 采用 Pd—Cu 催化体系, 由醇、氧和 CO 反应生成草酸酯, 但是以醇为基准生成草酸酯的选择性仅 66%, 收率只有

26g/gPdCl₂·h, 而且腐蚀比较严重, 需要使用大量脱水剂。

按工业开发要求, 日本宇部兴产公司 (ubc) 和美国 ARCO 公司进行了大量研究工作^[3,4]。ubc 在反应体系中引入亚硝酸酯取得了重要突破, 于 1978 年开发成功采用 Pd/C 催化剂, 在加压和亚硝酸丁酯参与下, 由丁醇、氧和 CO 液相合成草酸二丁酯的新工艺^[5]:

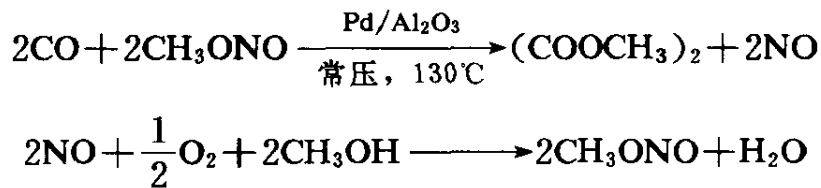


并建成年产 6 千吨草酸的工业装置。接下来, 宇部^[6]、美国联碳公司 (UCC)、意大利蒙特爱迪生集团以及国内许多单位又相继开展了 CO 常压气固催化合成草酸酯的研究, 并取得许多重要进展。

1. 草酸二甲酯^[7]

(1) 合成及其影响因素

CO 气固催化合成草酸二甲酯是在亚硝酸甲酯参与下采用 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 反应分两步:



第一步是 CO 与亚硝酸甲酯催化偶联合成草酸二甲酯; 第二步由 NO 与氧和醇进行氧化、酯化、再生 CH₃ONO。所以反应的总结果只消耗醇、氧和 CO 就可以合成草酸酯。草酸二甲酯水解可制草酸, 氨解制草酰胺。

1) 反应条件的影响

反应温度、空速和 CO/CH₃ONO 比率等对 CO 催化合成草酸二甲酯反应的影响, 分别列于表 1、表 2 和表 3, 在 100~140℃ 范围内, (COOCH₃)₂ 得率随温度上升基本上呈线性关系, 但温度升至 160℃ 以上, 副反应增加, 就影响反应正常进行。

在所选择的范围内, 随空速增加, (COOCH₃)₂ 得率明显增多, 但 CH₃ONO 转化率减少。

在 CO/CH₃ONO=0.8~1.4 范围内, 随比率提高, (COOCH₃)₂ 和

CH₃ONO 转化率明显增加,说明在反应中 CH₃ONO 的作用和维持 CO 适当过量是很重要的。

表 1 温度影响

Pd(2.0%)/Al₂O₃, 常压, CO/CH₃ONO=1.5 SV=3000h⁻¹

<i>T</i> °C	(COOCH ₃) ₂ 得率 g/L·h	CH ₃ ONO 转化率 %	(COOCH ₃) ₂ 选择性 %
100	241	15.2	>95
120	490	31.0	>95
130	676	42.7	>95
140	920	58.1	>95

表 2 空速影响

Pd(2.0%)/Al₂O₃, 常压, 140°C, CO/CH₃ONO=1.5

SV h ⁻¹	(COOCH ₃) ₂ 得率 g/L·h	CH ₃ ONO 转化率 %	(COOCH ₃) ₂ 选择性 %
2000	681	64.2	>95
2500	831	63.3	>95
3000	920	58.1	>95
3500	1036	56.0	>95
4000	1141	54.2	>95

表 3 CO/CH₃ONO 比率影响

Pd(2.0%)/Al₂O₃, 常压, 140°C, SV=3000h⁻¹

CO/CH ₃ ONO	气体流量, ml/min			(COOCH ₃) ₂ 得率 g/L·h	CH ₃ ONO 转化率 %
	N ₂	CO	CH ₃ ONO		
0.8	250	111	139	794	36.3
1.0	250	125	125	920	46.5
1.2	250	136	114	968	53.7
1.4	250	146	104	1012	61.6
1.5	250	150	100	920	58.1
1.6	250	154	96	839	55.3

2) 助剂影响

改进制备方法和添加助剂的负载 Pd 催化剂对 CO 合成草酸二甲酯反应的影响结果列于表 4, Pd/Al₂O₃ 的传统制备方法是把 PdCl₂ 溶液浸渍至 Al₂O₃ 载体上, 再经 80℃ 干燥、400℃ 焙烧和氢还原制得的。改进法则改变催化剂的某些制备过程并用 CO 气还原。在相同的 Pd 负载量 (2.0%) 和反应条件下, 改进法催化剂的 CH₃ONO 转化率和 (COOCH₃)₂ 得率显著提高。金属助剂的影响也很明显, 添加 Ni、Fe、Mg、Li 等助剂的催化剂生成相当数量碳酸二甲酯, 所以草酸二甲酯的选择性和时空得率降低。V、Zr 则促进反应活性的提高, Zr 的作用最为明显。

表 4 助剂影响

Pd(2.0%)/Al₂O₃, 常压, 140℃, CO/CH₃ONO=1.5, SV=3000h⁻¹

催化剂 ^①	得率(g/L·h) ^②		CH ₃ ONO 转化率 %	(COOCH ₃) ₂ 选择性 %
	DMO	DMC		
Pd(T)	645	0	41.8	>95
Pd(I)	841	0	54.2	>95
Pd-Ni	659	96	49.7	83.4
Pd-Fe	684	152	55.9	77.3
Pd-V	889	0	56.9	>95
Pd-Zr	999	0	63.9	>95
Pd-Mg	766	93	56.2	86.3
Pd-Li	648	179	55.8	73.4

① Pd(T)、Pd(I) 分别表示采用传统法和改进法制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂; Pd-Ni、Pd-Fe、... 则表示分别添加 Ni、Fe... 等助剂的 Pd-Ni/Al₂O₃、Pd-Fe/Al₂O₃、... 等催化剂。

② DMO 和 DMC 分别表示草酸二甲酯和碳酸二甲酯。

(2) 催化剂表征^[8]

1) PdO/Al₂O₃ 的 TPR

PdCl₂/Al₂O₃ 经 400℃ 焙烧转化为 PdO/Al₂O₃, 采用差热分析-气体逸出检测 (DTA-EGD) 装置, 考察 PdO/Al₂O₃ 的程序升温还原 (TPR)

过程。图 1 表示在 H_2-N_2 混合气中的还原，在 $29^\circ C$ 通入还原气，很快出现大的吸氢峰并伴随大的放热效应。这显然是由于 PdO 或 $PdCl_2$ 的还原和生成的金属 Pd 对 H_2 的吸附，以及生成氢化钯所引起的结果。随后，以 $10^\circ C/min$ 的速度升温，继续还原催化剂直至 $300^\circ C$ ，不再出现明显吸氢峰。这就表明在室温下催化剂可迅速被 H_2 还原，过程很激烈。在 $72^\circ C$ 出现伴有吸热的放氢峰可归结于氢化钯分解。

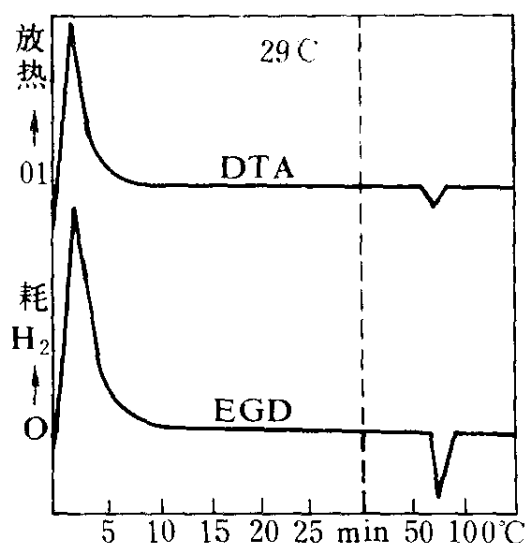


图 1 PdO/Al_2O_3
在 $10\%H_2-N_2$ 气中的 TPR

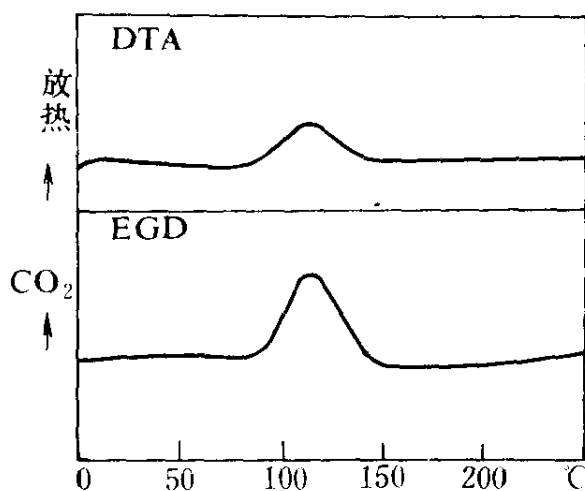


图 2 PdO/Al_2O_3
在 CO 气中的 TRP

图 2 表示在升温速度 $5^\circ C/min$ 和 CO 气流量 $20ml/min$ 条件下， PdO/Al_2O_3 的 TPR 结果。温度升至 $88^\circ C$ ， PdO 才开始还原和放出 CO_2 ， $115^\circ C$ 达最大值，至 $147^\circ C$ 基本结束。还原过程同样伴随放热效应，但还原速度远低于 H_2 还原。过程很缓和。

2) 催化剂的 XRD 分析

XRD 测试采用 $PdCl_2/Al_2O_3$ 及其添加助剂并经焙烧和还原的样品。图 3 表示采用传统法和改进法制备的 Pd/Al_2O_3 催化剂的金属 Pd 衍射图。两者对比，虽然催化剂的钯负载量相同，但采用不同方法制备、还原的催化剂，生成金属 Pd 的 XRD 谱积分面积和半峰宽都不一样。这说明两种催化剂的金属 Pd 生成量和晶粒尺寸不同。表 5 列出由

各催化剂金属 Pd 衍射图测得的衍射参数。根据这些数据可以计算金属 Pd 的生成量和晶粒平均直径。

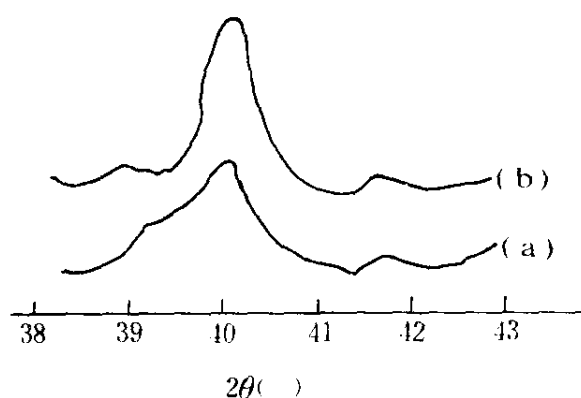


图3 Pd/Al₂O₃ 催化剂金属 Pd (Ⅱ) 面衍射图
(a) 传统法; (b) 改进法

表5 催化剂的金属 Pd 衍射参数
(Pd 负载量 2.0%)

催化剂	2θ (°)	积分强度, CPS			半峰宽 (°)
		总	基底	净	
Pd(T)	40.11	25252	9962	15290	0.48
Pd(I)	40.11	24428	7579	16849	0.39
Pd-Ni	40.10	21747	8728	13019	0.51
Pd-Fe	40.09	22902	8215	14687	0.50
Pd-V	40.06	24545	10100	14445	0.66
Pd-Zr	40.07	26003	10074	15929	0.48
Pd-Mg	40.11	23027	8392	14635	0.45
Pd-Li	40.10	21036	7560	13476	0.39

① 金属 Pd 生成量

催化剂还原后生成金属 Pd 的重量百分数 X_{Pd} 可由样品的 Pd 衍射积分强度 I_{Pd} 和质量吸收系数 μ_{Pd} 等基本参数按下式计算^[9]:

$$X_{Pd} = I_{Pd} \mu_M / I_{Pd}^0 \mu_{Pd} \times 100\%$$

I_{Pd}° 为纯 Pd 的衍射积分强度 = 153378CPS, μ_{M} 为样品的质量吸收系数:

$$\mu_{\text{M}} = X_{\text{Pd}}\mu_{\text{Pd}} + X_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}} + X_{\text{O}}\mu_{\text{O}} + X_{\text{m}}\mu_{\text{m}}$$

m 代表金属助剂。计算结果列于表 6。

表 6 催化剂的金属 Pd 生成量 (Pd 负载量 2.0%)

催化剂	μ_{M}	I_{Pd} CPS	$I_{\text{C}}^{\text{①}}$ CPS	X_{Pd} %	$X_{\text{C}}^{\text{①}}$ %	$(1.82 - X_{\text{C}})/1.82$ $\times 100\%$
Pd(T)	34.638	15290	14794	1.68	1.62	10.7
Pd(I)	34.638	16848	16561	1.84	1.82	0
Pd-Ni	34.692	13019	13064	1.43	1.43	21.0
Pd-Fe	34.607	14687	14982	1.66	1.69	7.1
Pd-V	35.282	14445	14260	1.61	1.59	12.3
Pd-Zr	35.277	15929	16072	1.78	1.79	1.2
Pd-Mg	34.650	14635	14932	1.61	1.64	9.9
Pd-Li	34.625	13476	13595	1.48	1.50	17.4

① I_{C} 和 X_{C} 分别表示 I_{Pd} 和 X_{Pd} 的校正值, 校正后可以消除仪器波动、压片厚度变化引起的误差。

表中数据表明, 用改进法制备的催化剂, 金属 Pd 生成量最多达 1.82%。Pd-Zr 催化剂略有减少, 其他催化剂都明显减少, Pd-Ni 和 Pd-Li 催化剂的 Pd 生成量最少。催化剂的金属 Pd 生成量低于钯的 2.0% 负载量, 说明在催化剂中还存在未被还原的 PdO 或 PdCl₂。

② 金属 Pd 晶粒的平均直径

按 Scherrer 方程计算的金属 Pd 晶粒平均直径列于表 7^[10]。用改进法制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 金属 Pd 晶粒的平均直径比传统法明显增大; 另外, 用改进法催化剂相比, 除 Li 外, 其他金属助剂都促进 Pd 晶粒变细, V 的作用最为明显。

3) XPS 表征

根据各样品的 XPS 谱图测得主要元素的结合能 (E_{b}) 和半峰宽 (ΔE) 列于表 8。

表 7 催化剂金属 Pd 晶粒的平均直径 (Pd 负载量 2.0%)

催化剂	2θ ($^{\circ}$)	半峰宽($^{\circ}$)			D_1 ^① nm	D_2 ^① nm	\bar{D} nm
		样 品	$Al_2O_3(113)$	标 样			
Pd(T)	40.11	0.477	0.174	0.166	27.7	26.9	27.3
Pd(I)	40.11	0.386	0.174	0.166	39.7	38.0	38.9
Pd-Ni	40.10	0.509	0.174	0.166	25.1	24.4	24.7
Pd-Fe	40.09	0.497	0.182	0.166	26.6	25.3	25.9
Pd-V	40.06	0.664	0.174	0.166	17.1	16.8	17.0
Pd-Zr	40.07	0.475	0.182	0.166	28.7	27.1	27.9
Pd-Mg	40.11	0.452	0.174	0.166	30.2	29.2	29.7
Pd-Li	40.10	0.391	0.174	0.166	38.8	37.2	38.0

① 由样品的金属 Pd、 Al_2O_3 以及纯样品等的衍射峰半峰宽分别求出 D_1 和 D_2 。

表 8 样品各主要元素的结合能和半峰宽

样品	E_b, eV		$Pd\ 3d_{5/2}$		Al_{2p}		O_{1s}		Cl_{2p}	
	E_b	ΔE	E_b	ΔE	E_b	ΔE	E_b	ΔE	E_b	ΔE
$PdCl_2/Al_2O_3$	337.8	2.0	74.0	1.9	531.2	2.4	198.7	3.2		
PdO/Al_2O_3	337.4	2.3	74.0	1.9	531.2	2.5	198.9	3.0		
Pd(T)	334.8	2.2	74.2	2.0	531.2	2.6	198.5	3.8		
Pd(I)	334.8	2.0	74.0	2.0	530.9	2.4	198.8	3.9		
Pd-Ni	334.8	2.3	74.1	2.0	531.2	2.5	198.8	3.3		
Pd-Fe	335.1	2.3	73.8	2.0	531.1	2.5	198.6	3.4		
Pd-V	334.8	2.2	74.0	1.9	531.0	2.4	198.3	3.6		
Pd-Zr	334.6	2.0	74.1	2.0	531.0	2.6	198.7	3.6		
Pd-Mg	334.7	2.3	74.0	1.9	530.8	2.5	198.7	3.2		
Pd-Li	334.8	2.3	74.0	2.0	530.9	2.4	198.5	3.0		

① $PdCl_2/Al_2O_3$ 焙烧后的转变

比较图 4 表示的 $PdCl_2/Al_2O_3$, PdO/Al_2O_3 ($PdCl_2/Al_2O_3$ 在空气中 $400^{\circ}C$ 焙烧 6h) 和 $PdO/Al_2O_3(600)$ (PdO/Al_2O_3 再经 $10^{-4}mmHgO_2$ 和

600℃焙烧 6h) 3 个样品的 XPS 谱图,可以看出 PdCl₂/Al₂O₃ 的 Pd 3d_{5/2} 电子结合能出现在 337.8eV [图 4 (a)],经 400℃焙烧转化为 PdO/Al₂O₃ 结合能略有下降 (337.4eV),半峰宽 ΔE 增加,峰形基本不变,峰面积减少,说明只有部分 PdCl₂ 转变成 PdO,大部分 PdCl₂ 仍然保留在载体上,而且焙烧过程还伴随 Pd 的流失,特别是再经 600℃焙烧处理的样品, PdCl₂ 峰基本消失,只出现 PdO 小峰 [图 4 (c)],说明随焙烧温度升高,钯的流失更为严重;另一个方面再比较 3 个样品的 Cl_{2p} XPS 谱 (图 5),除了 PdO/Al₂O₃ (600) 的 Cl_{2p} 电子结合能由 198.6 位移至 199.5eV,3 个样品 Cl_{2p} 谱的峰形和峰面积基本相同。说明在焙烧过程中钯主要以 PdO 的形式流失,大部分氯仍然保留在载体上。

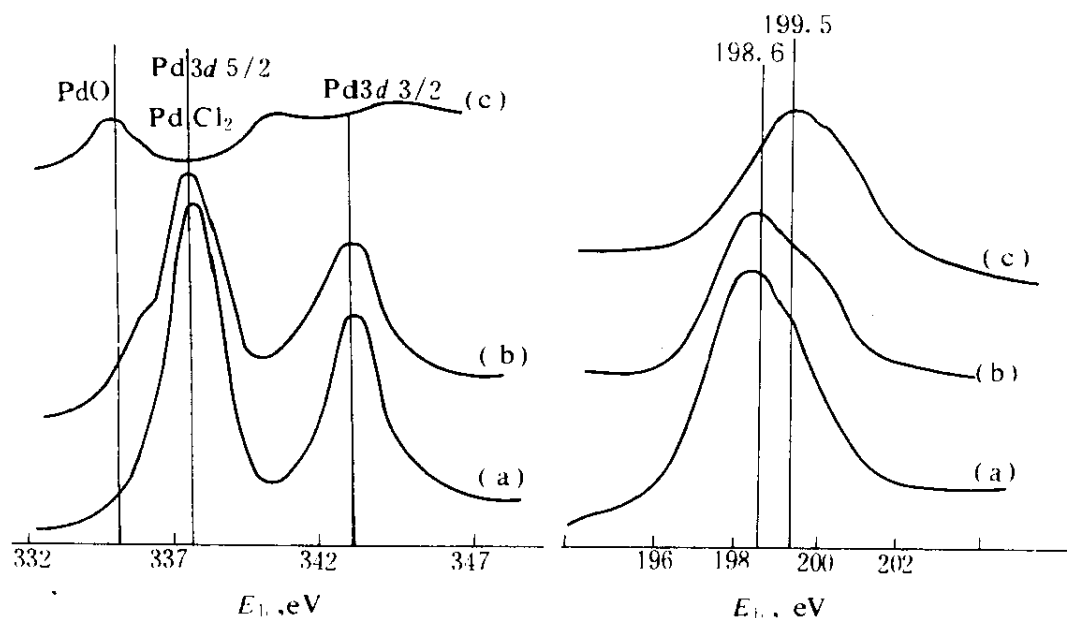


图 4 PdCl₂/Al₂O₃ 焙烧后的 Pd XPS 谱

- (a) PdCl₂/Al₂O₃;
- (b) PdO/Al₂O₃;
- (c) PdO/Al₂O₃ (600)

图 5 PdCl₂/Al₂O₃ 焙烧后的 Cl_{2p} XPS 谱

- (a) PdCl₂/Al₂O₃;
- (b) PdO/Al₂O₃;
- (c) PdO/Al₂O₃ (600)

② PdO/Al₂O₃ 的还原

PdO/Al₂O₃ 及其添加助剂的样品经还原转变为 Pd (T)、Pd (I) 以及 Pd-Ni、Pd-Fe、…等催化剂的 Cl_{2p} XPS 谱表明, Pd (T)、Pd (I) 和

Pd-Zr₃ 种催化剂的氯基本上被消除, 而对添加 Li、Mg、Fe、Ni 等助剂的催化剂, 还原后大量氯仍然保留在载体上。然而由于传统法催化剂的还原过程很激烈, 使深层的 PdO 或 PdCl₂ 难于完全还原, 改进法催化剂的还原过程则比较缓和, 大部分 PdO 和 PdCl₂ 都可被还原, 所以金属 Pd 生成量较多; 另外, 除 Zr 外, 其他金属助剂都阻止氯的排除, 从而影响催化剂的深度还原。

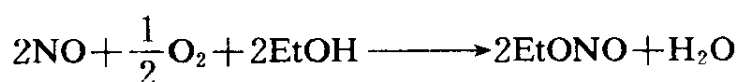
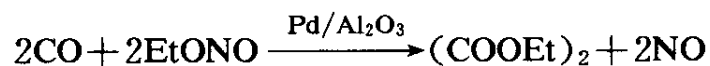
综上所述, 采用改进法制备的 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 金属 Pd 的生成量比传统法多, 其合成草酸二甲酯的反应活性明显提高。Pd-Zr/Al₂O₃ 催化剂的金属 Pd 生成量同改进法催化剂相当, 而且 Zr 还促进金属晶粒变细, 所以催化剂活性进一步提高。Pd-V/Al₂O₃ 催化剂的金属 Pd 生成量比较低, 然而金属晶粒却变细较多, 反应活性也相应增加, 虽然 Pd-Fe、Pd-Mg 和 Pd-Ni 等催化剂的金属晶粒也变细, 但金属 Pd 生成量明显降低, 而且反应生成相当数量碳酸二甲酯, 所以主产物草酸二甲酯的选择性和时空得率下降。

负载金属催化剂的金属生成量及其分散度与催化剂的反应行为密切相关。对一氧化碳与亚硝酸酯催化合成草酸二甲酯反应采用的负载 Pd 催化剂, 比表面小, 金属负载量低、晶粒大, 而且反应条件温和、时空得率高。说明催化剂只需提供适当条件促进反应的进行, 不必对反应分子进行强烈活化, 因此在一定粒度范围内, 催化剂的金属 Pd 生成量对 CO 偶联合成草酸酯反应起重要作用。

2. 草酸二乙酯

(1) 合成

CO 与亚硝酸乙酯催化偶联合成草酸二乙酯用的也是负载 Pd 催化剂, 反应情况与合成草酸二甲酯相似, 反应条件和载体对反应同样有明显影响^[11]。反应步骤也分两步:



姜玄珍等人^[12]按反应速率方程:

$$r(\text{DEO}) = A e^{-E_a/RT} \cdot p_{\text{CO}}^x \cdot p_{\text{EtONO}}^y$$

采用微反应测定草酸二乙酯 (DEO) 的生成速率与反应温度的关系, 求得 Pd(1.0%)/Al₂O₃(日)、Pd(1.0%)/Al₂O₃(自) 和 Pd(1.0%)/C 等 3 个催化剂的表现活化能 (E_a) 分别为: 49、102 和 169 kJ/mol。草酸二乙酯在一般条件下为液态, 可直接用于加氢制乙二醇。

(2) NO 的氧化酯化

NO 是热力学不稳定的, 在常温下能立即与 O₂ 作用生成 NO₂:



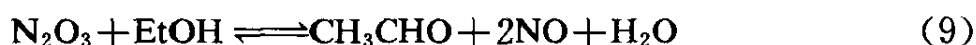
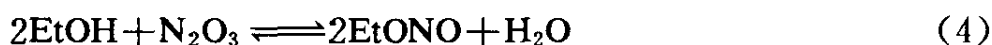
NO₂ 为红棕色气体、有毒。在常温下与无色 N₂O₄ 平衡存在:



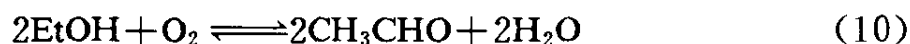
NO₂ 同等摩尔 NO 反应生成 N₂O₃:



在 3.5℃ 以下 N₂O₃ 为深蓝色液体, 室温为气体, 而且几乎完全离解。在氧化酯化过程中, NO 先氧化生成 NO₂、N₂O₄ 和 N₂O₃, 然后进行酯化及其他反应:



另外还可能出现醇的直接氧化:



反应比较复杂, 既有生成亚硝酸酯的主反应, 也有产生硝酸和乙醛的副反应。

宋若钧等人用热力学方法计算的上述各反应的平衡常数列于表 9^[13], 前 5 个反应对生成亚硝酸酯有利。反应 (1)、(4)、(5) 的正向平衡常数很大, 可视为不可逆反应。(2)、(3) 的平衡常数虽不大, 但

由其生成的 N_2O_3 和 N_2O_4 可不断被反应 (4)、(5) 所消耗, 反应也能向右移动, 因此 NO 氧化酯化生成亚硝酸酯反应是热力学允许的。

表 9 反应的平衡常数, K_p

反应序号	温 度, K			
	298	300	400	500
(1)	2.50×10^{12}	1.81×10^{12}	1.77×10^7	1.67×10^4
(3)	5.30×10^{-1}	4.75×10^{-1}	8.08×10^{-3}	7.12×10^{-4}
(4)	1.54×10^8			
(5)	3.31×10^9			
(6)	3.40×10^{-3}	3.56×10^{-3}	4.37×10^{-3}	3.77×10^{-3}
(7)	6.94×10^{27}			
(8)	2.33×10^{-2}	2.37×10^{-2}	2.70×10^{-2}	3.04×10^{-2}
(9)	1.37×10^{28}			

反应(2)的平衡常数^[14]:

T, K	295	305.9	313.4	325.9	338.3	361.1
K_p	8.658	3.795	2.212	1.035	0.442	0.108

反应(10)的平衡常数:

T, K	298	318	338	358	393
K_p	8.96×10^{33}	9.73×10^{31}	1.82×10^{30}	9.37×10^{28}	2.71×10^{26}

产生硝酸的反应很可能是 (5) 和 (6), 所以副产物硝酸的生成难于避免。醛则可能通过反应 (10) 直接氧化生成。(7)、(9) 的正向生成醛倾向很大, 可能动力学因素不合适, 否则实验不可能只得到微量醛。上述反应都是放热反应。

如果生成亚硝酸酯的主要反应是反应 (4), 那么结合反应 (1) 和 (3) 可知, 生成 1mol EtONO 则需要 1mol NO、 $\frac{1}{4}$ mol 氧和 1mol 醇, 即 $NO/O_2=4$ 最合适, 当 NO/O_2 比低于 4, 氧就会过量, 生成醛和硝酸等副反应增多, 因此控制 NO 适当过量, 如 $NO/O_2=5$, 对生成亚硝酸酯

有利, 但会有 1/5 NO 不反应, NO 的最高转化率不会超过 80%。

许根慧等人进行 NO、O₂ 和 CH₃OH 再生 CH₃ONO 的动力学研究, 提出如下的动力学方程^[15]:

$$V_A = Ae^{-E_a/RT} \cdot p_{\text{NO}}^{1.5} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}$$

V_A 为 CH₃ONO 生成速度, 表现活化能 $E_a = 16.8 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.29 \times 10^4$, 为一快速反应, 反应区在甲醇液膜内, 过程受动力学和传质两方面的影响。

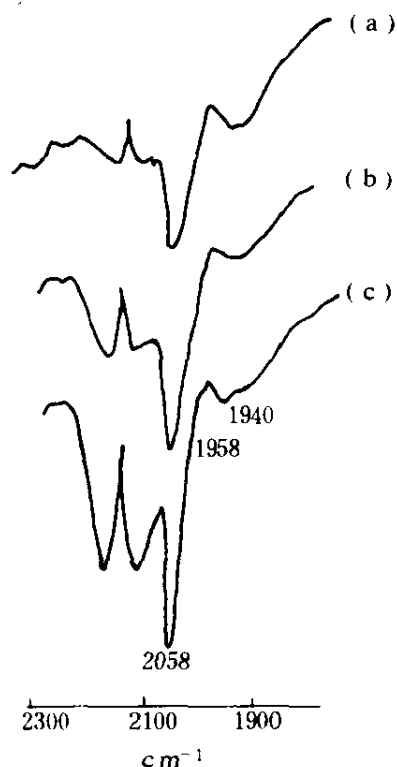


图 6 CO 在 Pd/Al₂O₃ 上吸附的 IR 谱

(a) 20mmHg; (b) 50mmHg;
(c) 100mmHg

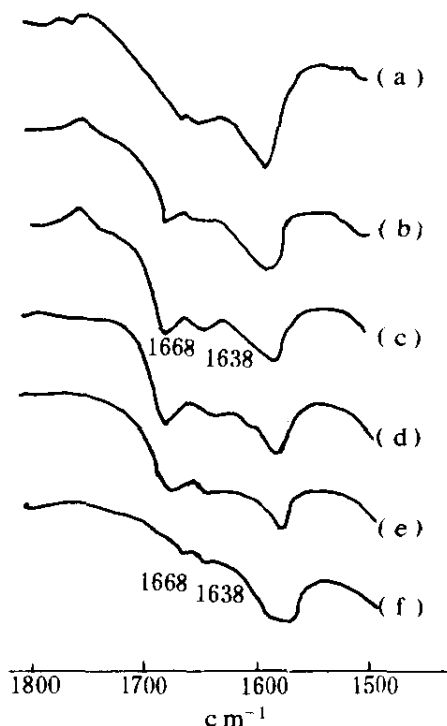


图 7 EtONO 在 Pd/Al₂O₃ 上吸附的 IR 谱

(a) 无; (b) 5mmHg;
(c) 10mmHg; (d) 15mmHg;
(e) 40min 后; (f) 抽空至 0.1mmHg

(3) IR 光谱表征^[16]

1) CO 和 EtONO 的吸附态

① CO 吸附

CO 在 Pd/Al₂O₃ 上存在着线型和桥型两种吸附状态, 其吸收峰分

别出现在 2058 和 1958、1940 cm^{-1} 处。线型吸附 CO 的吸收峰随 CO 压力的升高明显增强，桥型吸附 CO 则基本不变（图 6）。

② EtONO 吸附

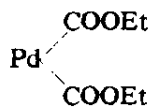
图 7 表示 EtONO 在 Pd/Al₂O₃ 上吸附的 IR 谱，气态 EtONO 在 IR 光谱中出现了归属于 O—N=O 基团的吸收双峰 1672 和 1622 cm^{-1} [图 7 (b)]。当它被催化剂吸附后，这一双峰便位移至 1668 和 1638 cm^{-1} 处 [图 7 (c)]，且其强度随 EtONO 压力的升高而增强。经 40min 后，IR 谱带不发生变化，说明 EtONO 在催化剂上的吸附态是稳定的。但经抽空至 0.1mmHg，谱带基本消失 [图 7 (f)]，说明 EtONO 在催化剂上的吸附属弱吸附。

2) CO 与 EtONO 在催化剂上的反应

在室温和 25mmHg CO 分压下，催化剂先预吸附 CO，然后通入分压为 5mmHg 的 EtONO，很快在 1672 和 1622 cm^{-1} 处出现气态 EtONO 的特征吸收峰，并伴随线型吸附 CO 谱带强度的减弱，而桥型 CO 谱带基本不变。这说明在 CO 与亚硝酸酯偶联反应中，线型吸附 CO 的反应性比桥型 CO 强，在室温和低压下，线型 CO 就能与气态 EtONO 反应，反应 10min 后气态 EtONO 的特征吸收峰减弱，延长反应时间至 60min，气态 EtONO 的特征吸收峰位移至 1668 和 1638 cm^{-1} 处。接下来反应温度从室温升至 80 和 100 $^{\circ}\text{C}$ ，EtONO 的特征吸收峰和两种吸附 CO 的吸收峰都明显减弱，说明升高温度加快了气态和弱吸附 EtONO 与吸附 CO 的反应速度。最后将反应体系冷至室温并抽空，在 1650 cm^{-1} 附近出现了可能归属于表面中间物

$\text{Pd} \begin{matrix} \text{COOR} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{COOR} \end{matrix}$ 的强吸收峰。因此 CO 催化偶联合

成草酸酯可能包括如图 9 所示的反应步骤：CO 先在催化剂上吸附，然后再与气态或弱吸附 EtONO 反应，生成二烷氧羰基钯中间物



最后偶联转化为 $\begin{matrix} \text{COOEt} \\ | \\ \text{COOEt} \end{matrix}$ 。在 CO 桥型吸附态中，由于 Pd 的 d 电

子反馈作用较强，导致 C=O 键的更大削弱和 Pd-C 键的增强，而对于 CO 偶联反应只涉及 C—C 键形成，并不要求 C=O 键的强烈活化，所以 Pd-C 键较弱的线型吸附 CO 显示了较强的反应性。

近年来, 国外还陆续报道了在反应体系中排除使用亚硝酸酯, 而直接进行醇类氧化羰化制草酸酯的反应。例如, 1983年宇部^[17]使用 PdCl_2 0.2g, CuCl_2 2g、 Et_3N 1.6g、 EtOH 30ml 和 PhNO_2 70ml 组成的液相催化体系, 在 CO 、 O_2 压力分别为 6.2 和 0.8MPa 以及 80°C 等条件下反应 4h, 生成草酸二乙酯 43.3 mmol, 选择性 75.1%。1984年 Sofranko, John, A. 等人^[18]采用 $\text{Pd-V-P-Mn}/\text{SiO}_2$ 催化体系, 在 200g 甲醇溶液中, CO 和空气总压 17.2MPa 和 100°C , 草酸二甲酯选择性 96%, 得率 1.08g/g 催化剂·h, 虽然这些过程不需要进行 NO 氧化酯化再生亚硝酸酯, 但反应条件苛刻、产物分离也比较困难。

二、甲醇羰基合成制醋酸

甲醇羰基合成制醋酸反应是 50 年代初由 BASF 首先开发的, 采用钴-碘均相催化体系, 但反应条件苛刻, 温度 250°C , 压力 70MPa, 而且副产物多, 收率低, 所以未能实现工业化。直至 60 年代末, 美国孟山都公司开发成功新的铑-碘催化体系才获得突破, 反应温度 180°C , 压力 3.0~4.0MPa, 而且生产效率高, 醋酸选择性可达 99%。孟山都公司已于 1971 年建成第一套 13.6 万吨/年大型工业装置。随后, 日本、英国、法国、前苏

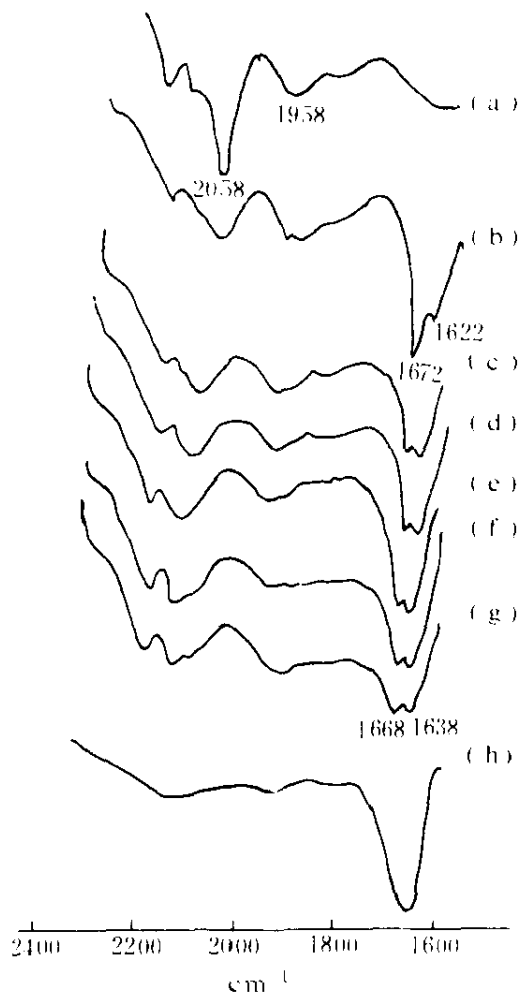


图 8 CO 与 EtONO 在 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上反应的 IR 谱

- (a) 室温 25mmHg CO ;
 (b) 引入 5mmHg EtONO ;
 (c) 10min 后; (d) 20min 后;
 (e) 60min 后; (f) 加热至 80°C ;
 (g) 加热至 100°C ; (h) 室温抽空

系, 但反应条件苛刻, 温度 250°C , 压力 70MPa, 而且副产物多, 收率低, 所以未能实现工业化。直至 60 年代末, 美国孟山都公司开发成功新的铑-碘催化体系才获得突破, 反应温度 180°C , 压力 3.0~4.0MPa, 而且生产效率高, 醋酸选择性可达 99%。孟山都公司已于 1971 年建成第一套 13.6 万吨/年大型工业装置。随后, 日本、英国、法国、前苏

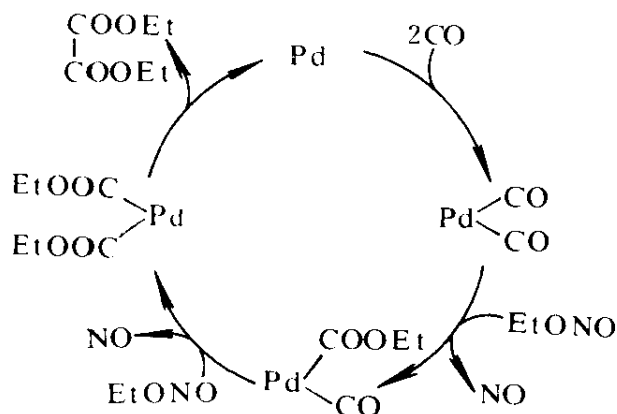


图9 反应机理

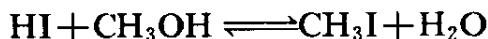
联等许多国家都相继向美购置这一专利。现在,这一工艺已成为工业制造醋酸的主要方法。

甲醇低压羰基合成制醋酸催化体系包括主催化剂铑化合物和碘化物助催化剂两种组分。一般选用 $\text{RhCl}_3\text{-CH}_3\text{I}$ 溶于醋酸-水混合溶剂的均相催化体系。反应物为甲醇和一氧化碳。

甲醇羰基合成制醋酸的反应动力学规律、催化剂原料、组

分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许多研究。在正常条件下,甲醇羰基合成制醋酸反应速率对 $\text{Rh}(\text{I})$ 络合物和 CH_3I 浓度均呈一级关系,与 CO 分压和甲醇浓度无关^[19]。

一般认为在甲醇羰基合成制醋酸中,催化活性组分为 $\text{Rh}(\text{I})$ 络合物。Forster 根据反应过程出现中间物的 IR 光谱表征,提出了如图 10 所示的催化作用机理^[20]。第一步是 CH_3I 对 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 络合物的氧化加成,生成不稳定 Rh 六配位中间物 (Ⅱ),接着甲基转移至相邻配位的羰基上形成五配位乙酰基中间物 (Ⅲ),以后再配上 CO 转化为六配位中间物 (Ⅳ),最后还原消除回至 (Ⅰ),释放的 CH_3COI 再水解生成醋酸和 HI ;另一可能途径是 (Ⅳ) 直接水解生成醋酸并经中间物 (Ⅴ) 还原消除回至 (Ⅰ) 和放出 HI 。 HI 再与 CH_3OH 作用再生 CH_3I :



所以净结果只消耗 CO 和 CH_3OH 就能生产醋酸。其中 CH_3I 的氧化加成反应是速率决定步骤。

作为催化剂原料的 Rh^{3+} 化合物,在反应过程中必须经过还原和羰基化步骤。例如在盐酸溶液中, RhCl_3 与 CO 反应可以生成淡黄色 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$ 络合物^[21]:

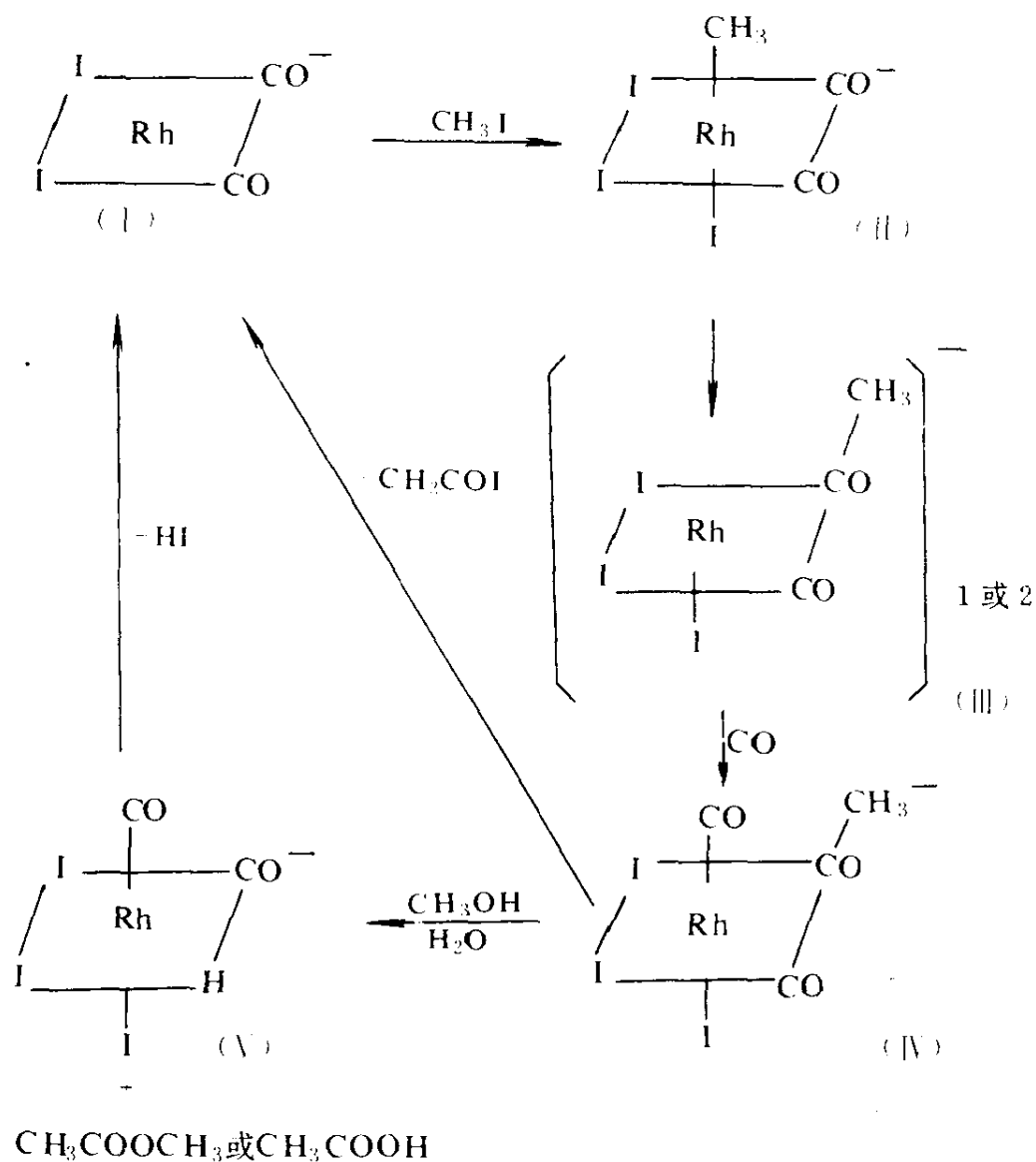
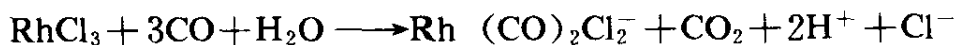
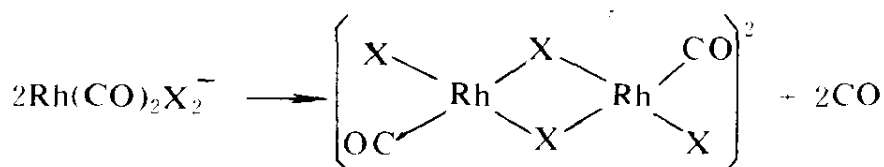


图 10 甲醇羰基合成制醋酸催化作用机理



单核络合物 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2^-$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- 和 I^-) 具有正方面结构, 由于 CO 配位基的 π 成键特征和反位效能力, 顺式构型更为稳定。对包含有 I^- 的体系, 一般形成碘羰基络合物。另一方面 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2^-$ 络合物的稳定性是由 $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{I}^-$ 减少的。例如, 在溶液中单核络合物脱掉 CO、生成通过卤素桥连接的双核阴离子络合物的倾向



是按这些卤素离子的成键能力顺序由 $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{I}^-$ 增加的^[22]。

双核卤素羰基 $\text{Rh}(\text{I})$ 络合物的 $\text{Rh} \begin{array}{c} \text{X} \\ \cdot \\ \text{Rh} \end{array} \begin{array}{c} \text{X} \\ \cdot \\ \text{Rh} \end{array}$ 通常呈非平面形结构。例

如，在 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 中通过氯桥连接的两个正四面体 $\begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Rh} \end{array}$ 相交 124° ^[23]。这种非平面构型是分子内部相互作用产生的。对于单核以至双核 $\text{Rh}(\text{III})$ 平面形络合物（两个络合物平面相交 180° ）则不存在这种相互作用。所以单核络合物 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 具有自发生成双核络合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]_2$ 的倾向。

Adamson 等人^[24] 采用 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$ 、 CH_3I 和 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}$ 在 CH_3NO_2 中反应，生成并分离出中间物，其 IR 光谱同在溶液中 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 与 CH_3I 反应生成的中间物〔图 10 (III)〕一样，但 X-射线衍射测定的结果却如图 11 所示的双核络合物。

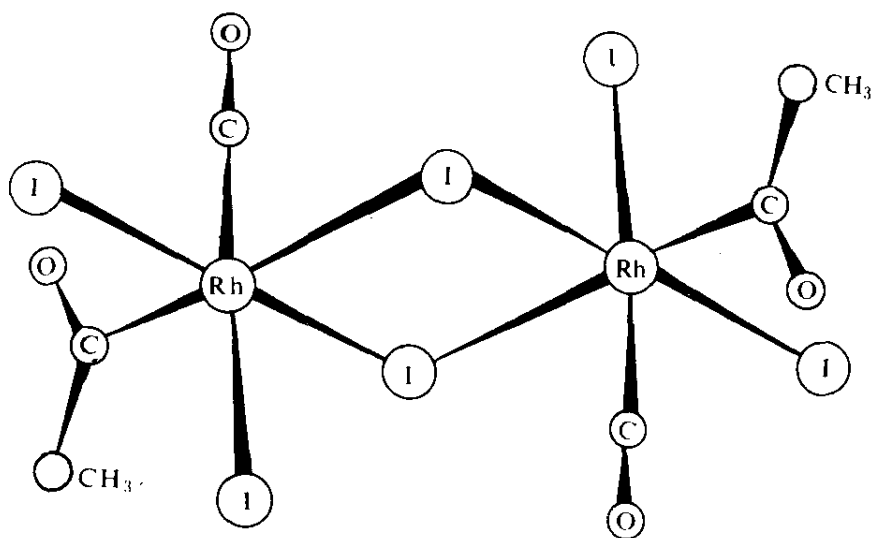
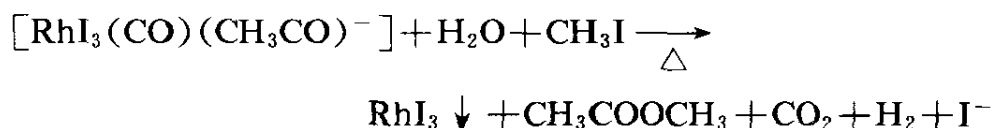


图 11 $[\text{RhI}_3(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CO})]_2^-$ 的结构

因此甲醇羰基合成制醋酸通过双核络合物 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_2]_2$ 的催化作用也完全可能^[25]。在催化过程中可直接生成与图 11 构型相一致的带有两个乙酰基的双核中间物 $[\text{RhI}_3(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CO})^-]_2$ 。

双核 Rh (I) 络合物具有正四面体四配位和非平面形结构。Rh-Rh 之间存在弱相互作用, Rh-CO、R-X (特别是卤素桥) 的成键也比较强; 双核 Rh (III) 络合物则是八面体六配位平面形络合物, 两个金属之间的作用消失, 因此当络合物从双核 Rh (I) 转变为双核 Rh (III) 络合物后, 将更加不稳定。

RhCl₃-CH₃I 催化体系对甲醇羰基合成制醋酸反应具有很高活性, 但稳定性差, 在产物分离时, 容易发生铑络合物分解^[26]。从催化作用机理可知, 当 CH₃I 对 Rh(CO)₂I₂⁻ 或 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_2]_2$ 进行氧化加成和甲基转移反应, 生成不稳定的五配位 Rh (III) 中间物 $[\text{RhI}_3(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CO})^-]$ [图 10 (III)] 或双核 $\{\text{RhI}_3(\text{CH}_3\text{CO})^-\}_2$, 在体系 CO 供应充分的羰基化条件下, 这一中间物可以很快配上 CO 转化为六配位中间物 $[\text{RhI}_3(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CO})^-]$ 或 $[\text{RhI}_3(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CO})^-]_2$ 并继续进行催化循环。但是如果体系的 CO 分压低, 这种转化就会受到阻碍; 加上这一配位不饱和阴离子中间物自身明显的亲核性, 在较高温度下, 容易受到 H₂O 和 CH₃I 的进攻, 从而导致络合物的破坏。



另外, 当 Rh(CO)₂I₂⁻ 被氧化生成 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4^-]$, 在 CO 分压和 I⁻ 浓度较低条件下, 也容易发生络合物分解:



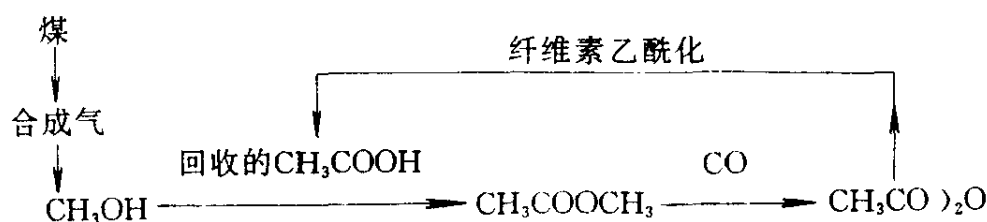
添加 KI 提高反应液的 I⁻ 含量, 对维持络合物稳定性将有一定作用。

铑络合物自身的不稳定是催化剂分解的主要原因。在过渡金属络合物中, 中心金属与配位基的 σ 和 π 成键不同, 引起金属 d 轨函分裂和络合物稳定性就不一样。例如, 强的 π 接受体配位基, 由于与金属发生强的金属→配位基反馈 π 成键作用, 将增强络合物稳定性; 对于能与

金属产生强的配位基 \rightarrow 金属 σ 成键的配位基, 同样可以促使络合物趋向稳定。相反, 对于与金属产生配位基 \rightarrow 金属 π 成键作用的 π 电子给予体配位基, 则将导致络合物稳定性的降低。因此选择适当强的配位基取代碘羰基 Rh 络合物的弱配位基, 改善催化剂稳定性完全可能。事实上, 对于甲醇羰基合成制醋酸的反应, 在 CO 分压较高的羰基化条件下并不发生催化剂分解, 只要能在产物分离时保持络合物稳定就能避免催化剂分解。

三、醋酸甲酯羰基化制醋酐

醋酐是用途广泛的精细化工原料, 主要用于生产醋酸纤维素。传统上它是基于石油路线的乙烯酮法或乙醛氧化法制得。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。有代表性的专利的简单内容见文献 [27~29]。1980 年, 美国 Halcon 公司与 Eastman 化学公司达成协议, 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 化学公司所在地 Kingsport 建成一座 22.5 万吨/年的醋酐厂。新工艺以煤为基础, 流程示意如下:



新工艺代表着化工原料由石油转为煤的首次重大转移, 是 C_1 化学大型工业化技术开发的重大突破。新工艺的关键是醋酸甲酯羰基化。由于不需高能耗的裂解步骤, 能量及投资的节省使得新工艺比传统方法更经济。另一方面, Kingsport 紧靠阿帕拉契煤田以及生产的醋酐经醋酸纤维制胶片等最终产品而在公司内部消化, 这也是新工艺在 Eastman 化学公司获得成功的重要因素。

从专利报道看, 醋酸甲酯羰基化最有效的催化剂和甲醇羰基化的类似, 也是铑-碘均相体系。乍看起来前者似乎是后者的直接延伸, 但实际上两者还有明显的差别。最主要的是醋酸甲酯羰基化催化剂除铑

化合物和碘甲烷外，尚需金属助催化剂（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。最近，Eastman 公司研究人员对此进行了很好的论述，同时回顾了他们的技术开发过程，认为他们的主要贡献在于确认和阐明了锂化合物及氢的作用^[30]。

Larkins 等^[31]的研究结果表明，当醋酸甲酯羰基化原料用纯 CO 时，反应诱导期长且不重现，速率也随时间不断下降。当原料含少量 H₂ 时，诱导期消失，反应平稳进行直至热力学上确定的平衡。含 H₂ 量以 2~7% 为宜，低于 2%，催化剂易失活，高于 7%，则产生大量二醋酸亚乙酯副产物。H₂ 的影响在其他文献 [32, 33] 中也有所叙述。

Larkins 等人^[31]利用高温高压红外光谱技术最终阐明了 H₂ 所起的作用。当羰基化反应用纯 CO 时，观察到的主要铑物种是无活性的反式 Rh(CO)₂I₄⁻ ($\nu=2090\text{cm}^{-1}$)，及较少量的有活性的顺式 Rh(CO)₂I₂⁻ ($\nu=2056$ 及 1983cm^{-1})。当将 H₂ 加入高压釜， 2090cm^{-1} 吸收带很快消失，同时 2056 及 1983cm^{-1} 吸收带强度急剧增加，并伴随着醋酐生成速率的迅速增加。因此，他们认为 H₂ 的作用在于产生并维持活性的催化剂形式 Rh(CO)₂I₂⁻。Luft 等人^[34]虽然也用现场红外技术检测到活性 Rh(CO)₂I₂⁻ 的生成 (2060 和 1990cm^{-1})，但他们使用的原料不含 H₂，因此观察不到上述吸收带的变化。

醋酸甲酯羰基化需要 H₂，而孟山都的甲醇羰基化则不需要，其原因就在于前者是非水体系，而后者是含水体系。众所周知，铑碘羰基络合物是很好的水煤气变换催化剂。因此在甲醇羰基化中 Rh³⁺ 还原为 Rh²⁺ 很容易由水煤气变换现场产生的氢来完成。

醋酸甲酯羰基化与甲醇羰基化另一个显著差别是金属助催化剂的使用。金属助催化剂（主要是锂的化合物）对甲醇羰基化无作用；但对醋酸甲酯羰基化则有明显促进作用。

陈德安等人研究了不同锂化合物及其浓度对醋酸甲酯羰基化的影响^[35]，结果示于表 10。

由表 10 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。看来阴离子也起重要作用。LiI 与 LiOAc

的促进作用可能是由于下述原因：

1) I^- 和 OAc^- 与 $Rh(CO)_2I_2^-$ 生成亲核性更强的五配位 中间体 $Rh(CO)_2I_2L^{2-}$ ($L=I^-$ 或 OAc^-)，后者对 CH_3I 的氧化加成速率更快 (Smith 等^[36])。在这种催化体系中，可同时存在两条 CH_3I 的氧化加成途径：

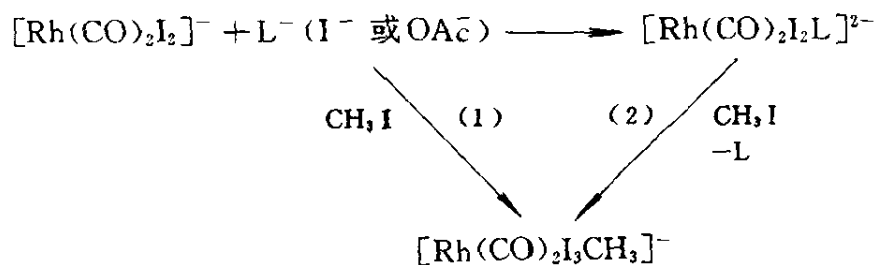


表 10 锂化合物对醋酸甲酯羰基化的影响^①

锂化合物 0.4mol/L	MeOAc 转化率 %	Ac ₂ O 选择性 %	反应速率 mol/mol Rh · 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： $RhCl_2-CH_3I-Li$ 化合物， $[RhCl_2]=0.01\text{mol/L}$ ， $[CH_3I]=3.0\text{mol/L}$ ， $[HOAc]=4\text{mol/L}$ ， $[MeOAc]=7\text{mol/L}$ 。

② 包括 LiOAc 与 CH_3COI 反应生成的醋酐。

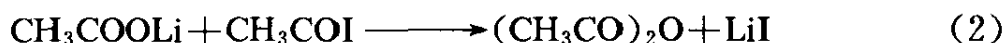
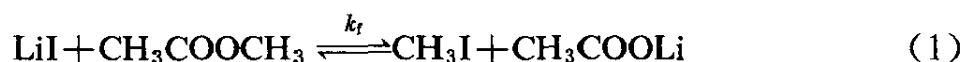
表 11 LiOAc 浓度对羰基化的影响^①

LiOAc %	MeOAc 转化率 %	Ac ₂ O 选择性 %	反应速率 mol/mol Rh · h
0	47.9	66.5	116
0.2	49.2	95.0	188
0.4	67.5	104	239
0.89	73.7	112	254

① 反应条件同表 10。

而且途径 (2) 占优势, 所以阴离子 I^- 和 OAc^- 都明显加速了 CH_3I 的氧化加成。表 11 进一步说明 $LiOAc$ 助剂的重要作用。另一方面, Cl^- 与 $[Rh(CO)_2I_2]^-$ 不容易形成稳定的五配位络合物, 使氧化加成 (2) 途径基本上不存在, 故 $LiCl$ 助催化作用不明显。对于 $LiNO_3$, 可能是由于 NO_3^- 的氧化性阻碍了 Rh^{3+} 还原为有活性的 Rh^{2+} , 而使反应完全被抑制。

2) LiI 在反应条件下易与 CH_3COOCH_3 反应生成 CH_3I 和 CH_3COOLi 。 CH_3COOLi 则是快速形成醋酐所必需的 (与 CH_3COI 反应)。



当不存在 $LiOAc$ 时, Ac_2O 只由 CH_3COI 与 CH_3COOCH_3 反应生成:



反应 (3) 是慢的^[37]。当存在 $LiOAc$ 时, 此慢步骤可由反应 (1) 和 (2) 两个快步骤来完成。Zoeller 等人^[30]应用 NMR 技术测定了 LiI 和 NaI 与 CH_3COOCH_3 [反应 (1)] 的正向反应速率常数 k_f 及平衡常数 K (见表 12)。在低 LiI 浓度 (0.02mol/L) 时, k_f 很接近于羰基化反应总速率, 而在高 LiI 浓度 (0.19mol/L) 时, CH_3I 生成速率比羰基化速率大 4~5 倍。从表 12 还可以看出 NaI 与 $MeOAc$ 反应的 K 及 k_f 都比 LiI 与 $MeOAc$ 的小得多。在他们的试验中, LiI 是唯一的与 $MeOAc$ 反应速率显著超过铑催化羰基化速率而不需太高盐浓度的金属助催化剂。

表 12 在 190℃ 下 LiI 和 NaI 与 $MeOAc$ 反应的正向反应速率常数及平衡常数

阴离子	K	k_f (L/mol·h)
Li	0.388	8.0 ± 0.9
Na	0.0419	2.6 ± 0.2

Luft 等人^[34]曾用 $RhCl_3-CH_3I-Cr(CO)_6$ -有机磷催化体系研究了。

MeOAc羰基化的动力学和机理。结果表明，反应对 MeOAc 为零级，对铑和 CH_3I 为一级，CO 压力超过 1.5MPa 时对 CO 为零级，对有机磷在低浓度时为一级，而在高浓度时为 0.5 级。 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的作用只是缩短诱导期，对反应速率无影响。他们根据动力学数据及 IR 结果提出了类似于甲醇羰基化的反应机理。催化活性物种也是顺式 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 。速控步骤是 CH_3I 的氧化加成，但他们没有考察锂化合物的影响，因而在他们的动力学和反应机理中不能说明锂的作用。

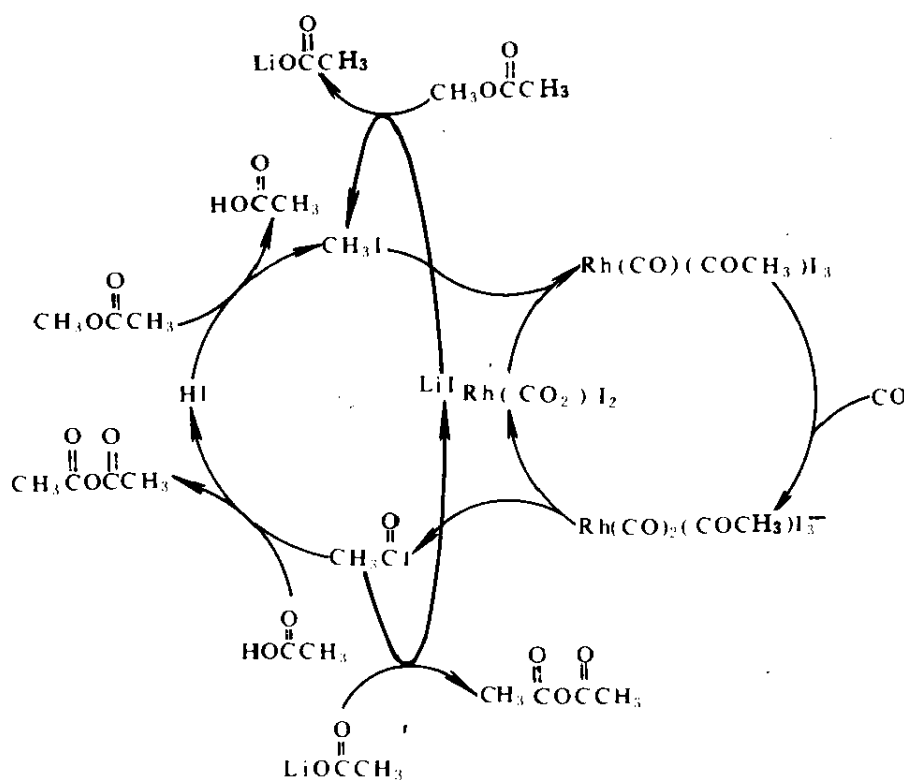


图 12 醋酐合成催化作用机理 (引自文献 [38])

Polichnowski^[38]详细考察了 $\text{RhCl}_3\text{-CH}_3\text{I-LiI}$ 体系中各种成分对醋酸甲酯羰基化反应的影响。结果表明 RhCl_3 、 CH_3I 和 LiI 等浓度的变化对反应速率的影响较为复杂： RhCl_3 和 CH_3I 的反应级数与 LiI 的浓度有关，即在高 LiI 浓度 (0.19mol/L) 时，对 RhCl_3 为一级，对 CH_3I 基本上也是一级，动力学参数 (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) 也和甲醇羰基化的相近；而在低 LiI 浓度 (0.02mol/L) 时，二者的反应级数随着它们的浓度的增

加由一级变为零级。LiI 的反应级数也随着自身浓度的增加由一级变为零级。根据这些新的实验事实，他们提出如图 12 所示的醋酸甲酯羰基化机理。与图 10 所示的甲醇羰基化机理相比较，它多了一个 LiOAc 的循环。

陈德安等人^[39]研究了 $\text{RhCl}_3\text{-CH}_3\text{I-LiOAc}$ 体系催化醋酸甲酯羰基化动力学和机理，结果表明，反应速率随着 CH_3I 浓度的增加开始呈直线上升，然后趋于渐近值（图 13），表示 CH_3I 的反应级数由一级变为零级。反应速率与 LiOAc 浓度的关系（图 14）也表明，随着 LiOAc 浓度的增加，速率开始线性增加直至最大值，然后略为下降，表示 LiOAc 的反应级数也由一级变为零级。速率的进一步下降系由于反应（1）的逆反应所致。这些结果与 Polichnowski 的一致。但这里所考察的 LiOAc 和 CH_3I 浓度更高，因而观察到即使在高 Li 浓度时 CH_3I 的反应级数也是由一级变为零级，而 Polichnowski 在高 LiI 浓度（0.19mol/L）时，没有观察到 CH_3I 反应级数的变化。

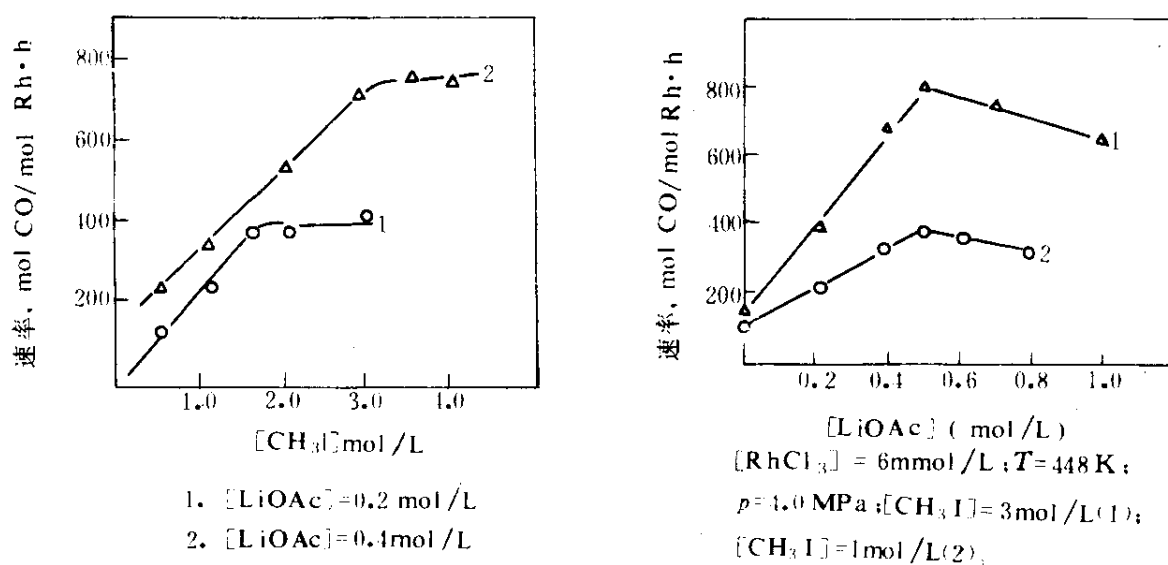


图 13 反应速率与 CH_3I 浓度的关系 图 14 反应速率与 LiOAc 浓度的关系

现在可以说对醋酸甲酯羰基化催化机理及 Li 化合物的作用已经相当清楚了，如图 12 所示，相信醋酐合成存在两个速控步骤：在高锂浓度时， OAc^- 是丰富的，因而 CH_3COI 的消耗（生成醋酐）是快的，催

化循环的速控步骤是 CH_3I 和 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 的氧化加成(即 Rh 与 CH_3I 浓度对速率的一级关系)。此时动力学行为类似于甲醇羰基化。而在低锂浓度时,随着 Rh 和 CH_3I 浓度的增加,氧化加成速率增加至某一点,此时 CH_3COI 消耗跟不上,速控步骤转移为反应(2),动力学表现为反应对 Li 浓度为一级,而对 Rh 和 CH_3I 浓度为零级。

锂化合物助催化剂的发现是一大突破。因为铑价昂贵,因而用较高的锂浓度使羰基化在氧化加成控制下操作,从而使 Rh 浓度最低又使其转化数最高,这是有重要实际意义的。

醋酸甲酯羰基化固载化催化剂最近有些专利报道,大多用无机载体^[40]。陈德安等人^[41]在研究某些含氮有机配体对均相铑催化剂的影响的基础上,研制了含二胺或联吡啶配体的高分子固载铑催化剂,其活性比在相同条件下相应的均相催化剂略高。测得表观活化参数与甲醇羰基化反应的活化参数相近,表明两者可能有相似的反应机理。

参 考 文 献

- [1] 张炳楷,煤化工与合成燃料信息,(2),31(1991)。
- [2] D. M. Fenton, *J. Org. Chem.*, 39, 701 (1974)。
- [3] 西平圭吾,内海晋一郎,化学と工业,35(4),234(1982)。
- [4] 内海晋一郎,触媒,23,477(1981)。
- [5] 西村健二,化学と工业,32(1),49(1979)。
- [6] Ube,特开昭,54-100312,57-122043,57-122936.
57-123141,57-123142,57-142942。
- [7] 张炳楷等,化学研究与应用,2(3),21(1990)。
- [8] 张炳楷等,催化学报,录用(1992年7月)。
- [9] 刘希尧,《工业催化剂分析测试表征》,烃加工出版社,p146~147,1990年。
- [10] 刘希尧,同上,p162。
- [11] 宋若钧等,天然气化工,(2),14(1987)。
- [12] 姜玄珍等,精细化工,(1),37(1989)。
- [13] 宋若钧等,天然气化工,(5),1(1987)。
- [14] B. N. 阿托罗申科等,《硝酸工学》,高等教育出版社,p90,1956年。
- [15] 许根慧等,全国第一届煤化工学术会议论文摘要集,202(1991,济宁)。
- [16] 刘爱民等,第四届全国催化学术报告会论文集详细摘要,1-F-11(1988天津)。
- [17] Ube 特开昭,58-21646。

- [18] Sofranko, John. A. , et al. , US 4, 451, 666.
- [19] J. J. Roth, et al, Chemtech. , 600 (1971).
- [20] D. Forster, J. Am. Chem. Soc. , 98, 846 (1976).
- [21] B. R. James, et al. , Chem. Commun. , 158 (1967).
- [22] L. M. Vallarino, Inorg. Chem. , 4, 161 (1965).
- [23] L. F. Dahl, et al. , J. Am. Chem. Soc. , 83, 1761 (1961).
- [24] G. W. Adamson, et al. , J. Organomet. Chem. , 71, C17 (1974).
- [25] 张炳楷, 物构所通讯, (1), 122 (1979)。
- [26] 张炳楷等, 催化学报, 8 (2), 208 (1987)。
- [27] 加藤顺, 小林博夫, 村田义夫编著《碳一化学工业生产技术》, 化学工业出版社, p278, 1988年。
- [28] G. Lafaye, Bull. Soc. Chim. France 1985, 5-6, 353. 中译文见天然气化工快报 1986年第5期35, 6期19, 7期40。
- [29] 松比良伸也, 有机合成化学协会志, 42 (2) 115, 1984. 中译文见天然气化工快报 1985, 1, 21; 1985, 1, 31。
- [30] J. R. Zoeller, V. H. Agreda, S. L. Cook, N. L. Lafferty, S. W. Polichnowski and D. M. Pond, Catal. Today 13, 73-91 (1992).
- [31] T. H. Larkins, S. W. Polchnowski, G. C. Tuston, D. A. Yong, US 4, 374, 070 (to Eastman Chem. Co 1983).
- [32] 前川哲也“C₁化学工业集成”加藤顺编, p263, (1981)。
- [33] M. B. Sherwin, Hydrocarbon Proc. Mar. p79 (1981).
- [34] a. G. Luft and M. Schrod, J. Mol. Catal. , 20, 175 (1983).
b. ibid. , 22, 169 (1983).
c. M. Schred and G. Luft, IEC. Prod. Res. Dev. , 20, 649 (1981).
- [35] 陈德安, 潘填元, 于向真, 分子催化, 4 (4), 314 (1990)。
- [36] B. L. Smith et al. , J. Mol. Catal. , 39, 115 (1987).
- [37] V. F. Shvets et al. , Kinet. Katal. , 866, Feb. (1987).
- [38] S. W. Polichnowski, J. Chem. Edu. , 63 (3), 206, (1986).
- [39] 陈德安, 黄世转, 白震谷, 分子催化, 6 (1), 57 (1992)。
- [40] G. Luft, U. S. 4, 657, 864 (1987).
- [41] 陈德安, 黄世转, 离子交换与吸附, 8 (5), 437 (1992)。

18 CO 化学制聚氨酯塑料单体或其前驱体的催化过程和催化剂

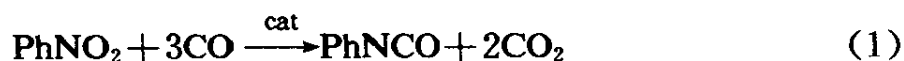
张藩贤 许翩翩 (厦门大学化学系 361005)

一、硝基化合物的还原羰基化反应	418
1. 概述	418
2. CO 与硝基化合物的反应	420
二、还原羰基化催化剂	421
1. Pd 系催化剂	424
2. Rh 系催化剂	426
3. Ru 系催化剂	427
4. Se 系催化剂	428
5. 多相化催化剂	429
三、硝基化合物还原羰基化催化剂作用机理	429
1. 硝基化合物与过渡金属配合物的络合方式	430
2. 氮烯中间物	431
3. 反应中间物的分离和鉴定	432
4. 硝基化合物的还原羰基化机理	435
参考文献	436

一、硝基化合物的还原羰基化反应

1. 概述

在钯、铑和钌等第八族过渡金属配合物催化剂存在下,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。以硝基苯的还原羰基化反应为例:

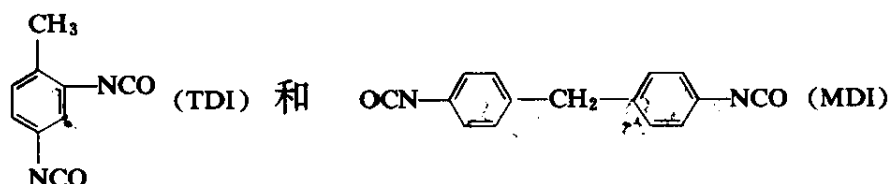


反应在惰性溶液中进行，生成苯基异氰酸酯 (1)；在醇类介质中则生成苯氨基甲酸酯 (2)，后者受热 (或催化) 分解为苯基异氰酸酯和醇：



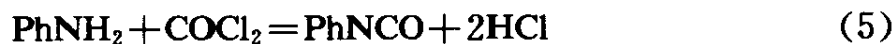
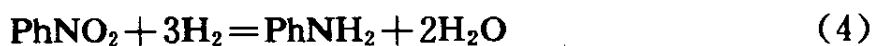
从制造异氰酸酯的角度，通常把 (1) 式所代表的方法称为一步法，而 (2) 和 (3) 式为二步法，硝基化合物的还原羰基化反应由于采用 CO 为重要原料，因而也可以认为是属于 C₁ 化学。

作为制造聚氨酯塑料的原料，最重要的单体有如下两种：



分别称为甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基-甲撑二异氰酸酯 (MDI)。这两种异氰酸酯广泛应用于制造软、硬泡沫塑料、涂料、弹性体、防水剂、粘接剂、合成革和弹力纤维等类聚氨酯材料。由于聚氨酯材料的优良性能和广泛用途，近 40 年来聚氨酯工业得到迅速的发展，各类聚氨酯的世界年产量估计达到 600 万吨^[1]。但是直到目前为止，异氰酸酯的工业化生产方法仍然是传统的光气法。

以硝基苯作原料为例，在光气法中硝基苯必须先还原成苯胺，然后与合成的光气反应生成异氰酸酯：



反应需要生产和使用极毒的光气，并且副产物盐酸也具有严重的腐蚀性。

对比光气法，前述用 CO 代替光气的直接法有许多优点：工艺流程

简单, 能耗低, 无腐蚀性, 可以大大降低生产成本。因此, 这种使硝基化合物直接与 CO 反应生产异氰酸酯的方法受到了极大的重视, 目前有关的研究工作正在世界范围内十分活跃地进行^[1~6]。

2. CO 与硝基化合物的反应

CO 与硝基化合物的反应在热力学上是有利的过程, 但在没有使用催化剂时, 硝基化合物与 CO 却很难发生反应。1949 年, Buckley 和 Rey 报道^[7], CO 还原硝基苯的反应要在 250℃ 和高于 3000atm 的 CO 压力下进行, 反应生成偶氮苯。1965 年, Kmichek^[8]使用了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为催化剂; 稍后 Alper 等^[9]使用了 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 为催化剂, 使硝基苯还原的 CO 压力降低至 200atm 以下, 但仍然得不到羰基化产物。硝基化合物的还原羰基化反应, 如 (2) 式所代表的二步法反应, 是 1962 年 ICI 公司发明的; 第二年, ACC 公司提出了 (1) 式所代表的一步法反应。这些研究工作都发表在专利文献上。

1967 年, Hardy 和 Bennett^[10]公开报导了硝基苯还原羰基化反应的条件和所使用的催化剂。由此以钯, 铑等贵金属化合物为主体的还原羰基化催化剂的研究工作得到更广泛的开展。1972 年, ARCO 公司发现: 非贵金属硒、硫、碲等也可以有效地代替 Pd、Rh 等用作为二步法的催化剂, 这为硝基化合物还原羰基化催化剂的研究开辟了新的研究方向。

目前, 无论是贵金属催化剂还是非金属催化剂, 催化活性较低, 催化剂用量较大, 在均相反应条件下, 催化剂的回收再生问题尚未解决, 在实现工业化之前还需做大量的工作。

另一方面, CO 与硝基化合物的反应已成为有机催化的重要研究领域。在不同的羰基化反应条件下, 从硝基化合物可以合成多种多样含氮有机化合物^[11], 这决定于催化剂和添加的第三组分, 如图 1 所示。

从 CO 在反应最终所起的作用, 可将上述反应分成两类: (1) CO 仅作为还原剂的硝基化合物的还原反应; (2) 还原后进一步与 CO 结合的硝基化合物的还原羰基化反应, 以上某些反应和产物, 在还原羰基化合成氨基甲酸酯或异氰酸酯过程中, 有时作为副反应和副产物出现。用邻位取代的芳香族硝基化合物为原料, 则可以合成其它含氮杂环化合

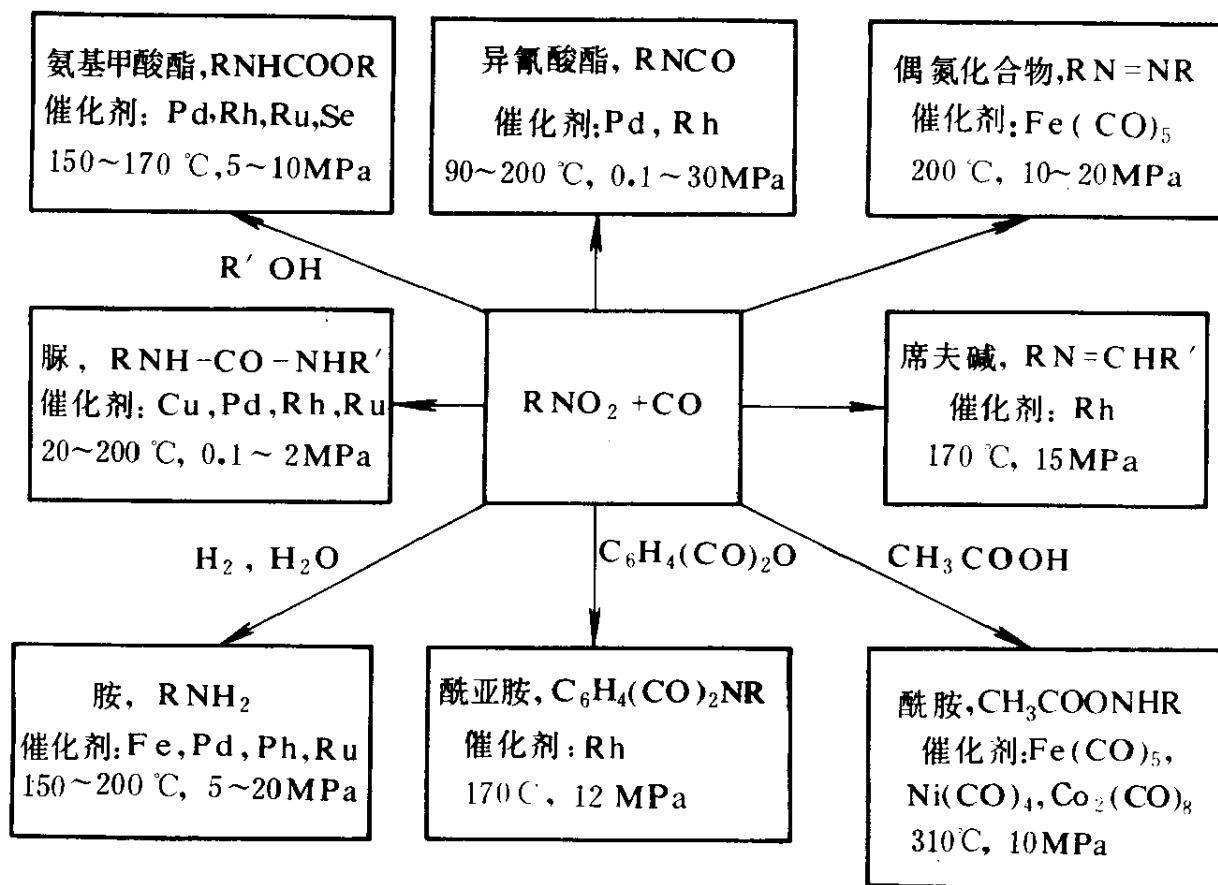


图1 硝基化合物与CO的反应

物^[40]。

在CO和O₂的共存下,胺类可以发生氧化羰基化反应,由此得到氨基甲酸酯,脲等含氮有机物,胺类的氧化羰基化应用了类似还原羰基化的催化剂和反应条件,这也是一类很有发展前途的研究方向^[41]。由此可见,从硝基化合物或胺类作为出发原料,通过与CO的反应,都可以实现异氰酸酯和氨基甲酸酯的合成,它们之间的关系如图2所示。

二、还原羰基化催化剂

作为硝基化合物还原羰基化的催化剂,无论是一步法还是二步法,主要应用了第八族过渡金属,如钯、铑和钌的配合物。钴和镍系催化剂活性较低。主催化剂的前驱体可以是金属、金属氧化物或卤化物。此外,对于钯、铑系催化剂,一种含氮或含磷的有机配体是必需的。为了提高催化剂的活性,还添加了各种各样的无机助催化剂,如V₂O₅,

MoO₃, FeCl₃ 和 MoCl₅ 等。作者引用文献 [2] 中总结某些专利报道的催化剂为例, 来说明还原羰基化催化剂的组成、催化性能和反应条件。表 1 比较了一步法合成 TDI 反应的催化剂; 而表 2 则是二步法合成苯氨

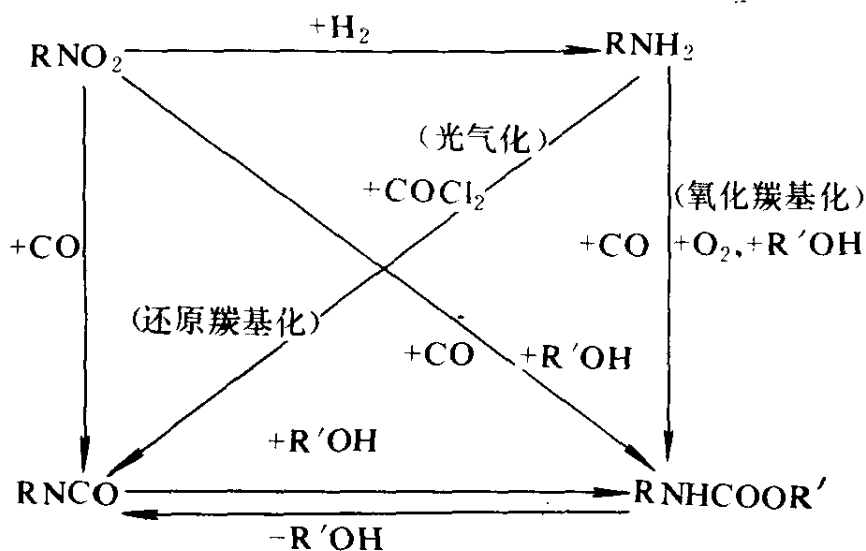


图 2 羰基化合成反应的相互关系

表 1 一步法合成 TDI 反应的催化剂

专利申请者	催化剂体系 ^①	主催化剂 ^② 量, mol%	温度 ℃	压力 ^③ atm	时间 hr	DNT 转 化率, %	TDI 收率, %	全异氰 酸收率 %
Olin	PdCl ₂ -iQ-MoO ₃	19.2	200	200 *	1	99	75	79
Nefedov	PdO-MoO ₃ -MgO-Py	7.3	190	300 *	2	100	90	
Olin	Pd(Py) ₂ Cl ₂ -GeCl ₄	6.3	190	280	1	100	56	79
Shell	PdCl ₂ -Fe ₂ Mo ₇ O ₂₄ -iQ	6.1	200	247	4	100	79	84
住友化学	PdCl ₂ iQ ₂ -MoO ₃ -Cr(CO) ₆	5.1	205	150 *	3	100	64	80
Schwet-lick	PdCl ₂ Py ₂ -Fe ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	2.5	260	290	4	100	84	91
三井东压	PdCl ₂ -Q-CuO-MoO ₃	1.7	210	253	3.5	100	73	73
Olin	RhCl ₃ -苯胺	8.2	190	266	3	100	12	36
Olin	NiI ₂ Q ₂ -MoO ₃	10.0	190	560 *	1.5	37	—	25
旭化成	CoI ₂ -Py	10.0	185	120 *	2	100	—	63

① Py 表示吡啶; Q 为喹啉; iQ 为异喹啉。

② 相对于原料 DNT, 主催化剂使用量。

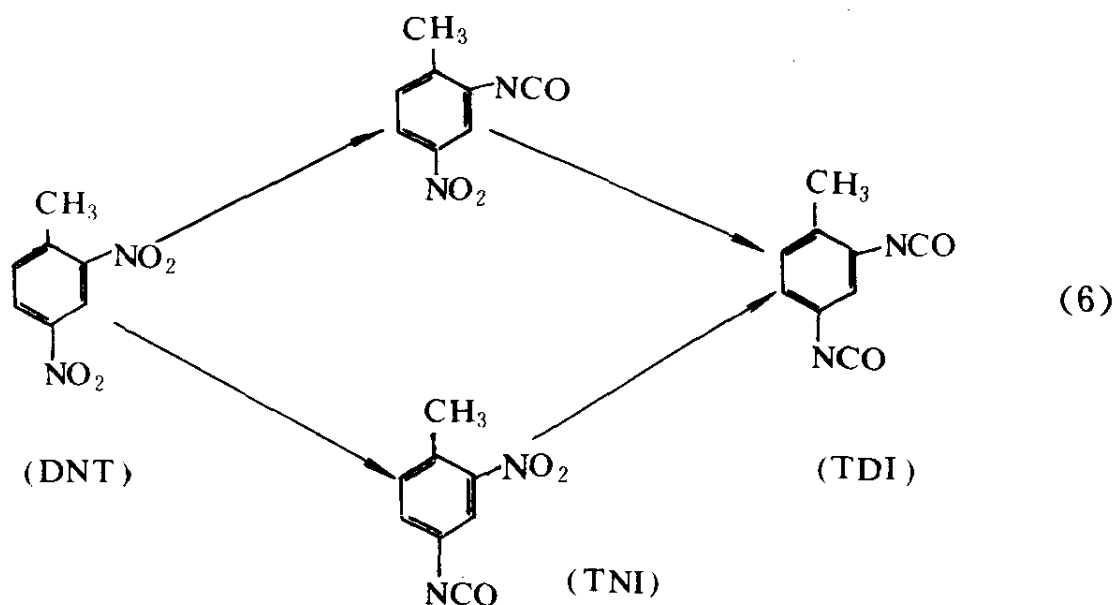
③ 反应最高压力; * 表示室温下压力。

表 2 直接合成氨基甲酸酯反应的催化剂^①

专利申请者	催化剂体系	硝基化合物	主催化剂用量, mol%	温度 ℃	压力 atm	时间 h	收率 %
三菱化成	Pd/C-VOCl ₃ -Py	2,4-DNT	0.75	160	80	3	95
ACC	Pd/Al ₂ O ₃ -FeCl ₃	2,4-DNT	0.094	150~190	380 *	1.5	89
三井东压	PdCl ₂ -FeCl ₂ Py ₂ -H ₂ O	2,4-DNT	0.036	160~170	90 *	3.7	93
Bayer	PdCl ₂ -FeOCl-Py	2,4-DNT	0.030	180	190	2	98
	PdCl ₂ -FeOCl-Py	NB	0.014	180	190	2	100
乙基公司	Rh ₂ O ₃ -CH ₃ CN	2,4-DNT	2.0	125~175	330	10	~100
住友化学	RhCl ₃ -VO(acac) ₂	NB	3.4	190	216	2	92
ICI	RhCl ₃ -FeCl ₃	NB	0.6	150	80	13	82
ARCO	SeO ₂ -LiOH-CH ₃ COOH	DNT	16.4	177	70	0.5	95
	SeS ₂ -LiOH-CH ₃ COOH	NB	3.6	200	183 *	0.75	96

① 同表 1 注释。

基甲酸酯的催化剂。比较表 1 和表 2, 可以看出对于二硝基甲苯的还原羰基化, 一步法比二步法要求使用更多量的催化剂, 而且反应条件比较苛刻, 选择性也比较低。一步法合成 TDI, 反应会停留在中间阶段, 得到单硝基单异氰酸酯 (TNI) 的两种异构体, 如下式:



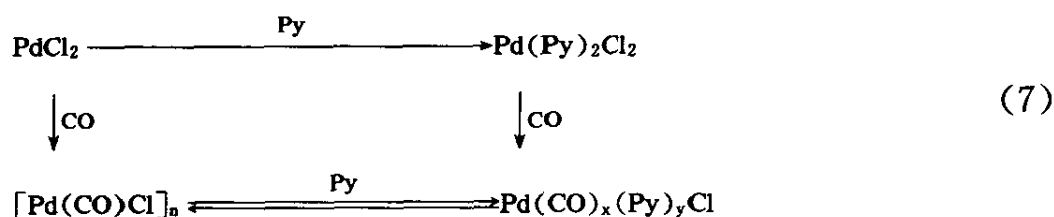
此外，异氰酸酯在反应条件下不稳定，容易发生聚合反应。对于二步法合成氨基甲酸酯的反应，二硝基化合物比单硝基化合物难进行。硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯，在最好的情况下催化剂用量可降低到 0.014mol%，转化率和选择性达到 100%。与 Pd 系催化剂相比，Rh、Co、Ni 和 Se 等催化剂的活性要低得多。下面按不同系列的催化剂进一步讨论。

1. Pd 系催化剂

这是目前研究最多，对硝基化合物还原羰基化催化性能最好的催化剂体系。已经广泛研究了不同配体、助催化剂和反应条件对 Pd 系催化剂催化性能的影响。

在试用过的有机配体中，含 N 杂环化合物吡啶 (Py) 和它的衍生物是最好的配体。在合成苯基异氰酸酯时，考察了形式为 PdL_2Cl_2 的配合物催化剂的活性，其中 L 是吡啶或喹啉 (Q) 的衍生物。实验发现^[12]，根据异氰酸酯的收率，这些配合物可以排成下列次序： $\text{Pd}(3,5\text{-二甲基吡啶})_2\text{Cl}_2 > \text{Pd}(4\text{-甲基吡啶})_2 > \text{Pd}(4\text{-乙基吡啶}) > \text{Pd}(\text{吡啶})_2\text{Cl}_2 > \text{Pd}(2\text{-甲基吡啶})_2 > \text{Pd}(2,3\text{-二甲基吡啶})_2 > \text{Pd}(\text{喹啉})_2 > \text{Pd}(\text{二甲基喹啉})_2 > \text{Pd}(2\text{-乙基吡啶})_2 > \text{Pd}(3,5\text{-二溴吡啶})_2$ 和 $(2,2\text{-联吡啶})\text{Cl}_2$ 。这表明在吡啶环上引进供电子的烷基可以增强吡啶的络合能力，因而提高了催化剂活性，但当取代基处在 α -位时，由于空间位阻影响了吡啶与 Pd 的络合，反而降低了催化活性。

在还原羰基化反应条件下，存在下列平衡：



通常认为 $\text{Pd(CO)}_x(\text{Py})_y\text{Cl}$ 是有活性的，而多核形式的 $[\text{Pd(CO)Cl}]_n$ 是无活性的，加入过量的 Py 或其衍生物，显然会有利于平衡向生成活性配合物的方向移动。吡啶及其衍生物的作用还在于增强了 Pd 络合 CO 的能力，并在还原羰基化反应条件下使 Pd (II) 不致于迅速被还原成 Pd 黑。

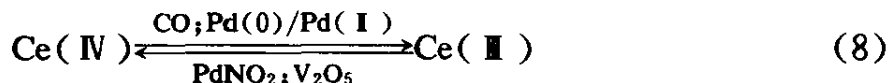
在用 Pd 系催化剂合成 TDI 时, Gupte 等^[13]也发现二硝基甲苯的转化速率按下列次序降低: 吡啶 > 异喹啉 > 喹啉, 而对异氰酸酯的选择性则影响不大, 作者在相似的反应条件下也发现^[14]: 4-甲基吡啶作为 PdCl₂ 的配体, 在所研究的几种配体中是最好的, 这些配体根据活性和选择性可以排成下列顺序: 4-甲基吡啶 > 吡啶 > 喹啉 > 2,4-二甲基吡啶 > 3-氨基吡啶 > 4-氨基吡啶。

上述工作中也研究了 [配体] / [Pd] 比例对催化性能的影响, 通常这个比值在 2~4 范围较好, 配体含量太低不利于上述平衡; 含量过高会降低异氰酸酯的收率, Py 浓度太高, 有可能占据全部络合空位, 影响了 CO 和底物在 Pd 上的络合; 另一方面, 已经知道 Py 是异氰酸酯聚合的催化剂。

Alessio 和 Bontempi 等^[15]报道了 1,10-邻菲咯啉(Phen)与 Pd(II)的配合物对单硝基苯的还原羰基化具有很高的催化活性。例如, 应用四甲基邻菲咯啉(TMPPhen)钯的配合物 [Pd(TMPPhen)₂][PF₆]₂ 为催化剂, 在甲醇或乙醇溶剂中使硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯, CO 压力可以降低到 40atm; [PhNO₂] / [Pd] = 250; 硝基苯的转化率和苯氨基甲酸酯的选择性分别接近 100%, 他们认为单核、单螯合配体的 Pd(II)配合物: [Pd(Phen)(CO)(X)]⁺ (X=Cl, COOR) 是活性中心。

虽然 Bontempi 等认为 Pd(II)-Phen 体系有很高的催化活性, 无需添加助催化剂, 但是作者的工作表明^[16], 添加适当的助催化剂之后, 贵金属 Pd 的用量可以大大降低。对于硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯, 在 Pd(II)-Phen 体系中加入 V₂O₅ 和 Ce(SO₄)₂ 作为助催化剂, 在 [PhNO₂] / [Pd] 比值达到 7000 的条件下, 硝基苯的转化率为 100%, 而苯氨基甲酸酯的选择性 > 95%。V₂O₅ 作为助催化剂已用于类似的催化体系, 并认为是作为 Lewis 酸起作用的。用稀土硫酸盐作为还原羰基化反应的助催化剂尚未见文献报道。

Ce(SO₄)₂ 和 Phen 容易生成配合物, 在还原羰基化反应条件下可能存在下列氧化-还原循环:



在高氧化态, Ce(IV)可能使 Pd(0)重新氧化为有活性的 Pd(I);而在低氧化态, Ce(III)可能有助于硝基苯的脱氧。

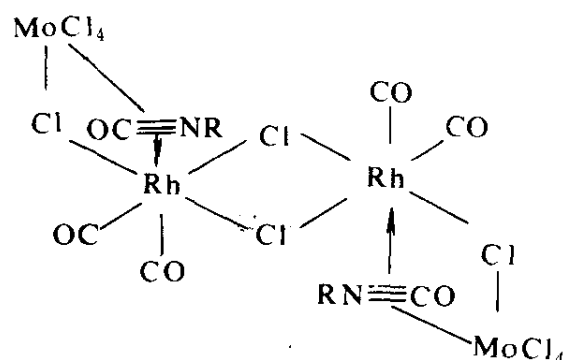
专利文献^[17]报道, Pd(I)的卟啉配合物对于硝基苯还原羰基化为异氰酸酯具有较高活性。而且,这种配合物可以较牢固地附着在无机载体上,如负载在硅胶、氧化铝、硅铝胶和活性炭等载体上,有利于回收使用。

含氮双齿或多齿配体的 Pd(I)配合物,由于螯合效应,对单硝基取代苯的还原羰基化显示出特殊的催化能力;但对于多硝基取代苯,可能是由于空间位阻,几乎没有催化活性。

2. Rh系催化剂

Rh系催化剂有与Pd系催化剂类似的催化性能,1962年ICI发表二步法由硝基苯合成苯氨基甲酸酯的专利中,就同时开发了Pd系和Rh系催化剂。与Pd系催化剂类似,在RhCl₃中加入Py和Mo、V、Fe化合物,就可以大大提高Rh系催化剂的活性^[18]。与Pd系催化剂不同的是,Rh系催化剂往往在较低温度和CO压力下具有活性,但选择性较低。提高温度和压力,并不能改善Rh系催化剂的性能。Gupte等^[13]在由DNT合成TDI的反应中,也比较了Pd(Py)₂Cl₂和Rh(Py)₃Cl₃催化剂的性能。Rh(Py)₃Cl₃催化剂有较高活性,但生成TDI的选择性较低。TDI选择性在[Py]/[RhCl₃]比值为4.33时达到最大值,但DNT还原羰基化速率却随Py浓度增加而增大。

Rh络合CO的能力较强,容易形成稳定的羰基配合物。[Rh(CO)₂Cl]₂是一双核铑配合物,单独使用没有催化活性,但是加入MoCl₅(1:1)之后,得到一种在低温80℃、1atm CO压力下具有活性的催化剂;但选择性不佳,而且对DNT的还原羰基化,只得到少量单硝基单异氰酸酯^[3]。在用上述催化剂使硝基苯还原羰基化的反应体系中,分离出如下中间络合物



并根据测定出的动力学方程式

$$r = k[\text{RNO}_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]^{1/2}[\text{MoCl}_5]$$

推测其反应机理。Novikov 等^[19]发现,在 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 中加入吡啶盐酸盐 (PyHCl),硝基苯的转化率由 0 增加到 96~100%,但异氰酸酯的选择性不高,他们认为 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 双核铑配合物没有活性,加入 PyHCl,在反应条件下离解成 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{PyH}$ 、 $\text{RhPy}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 和 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{PyCl}_2]\text{PyH}$ 等单核铑配合物,才有催化活性。

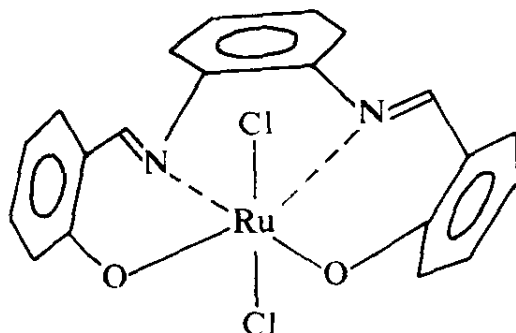
Gorbunova 等^[20]研究了 Rh (或 Ir) 的三苯基膦配合物催化剂,发现 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 或 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 配合物单独使用时,对于硝基苯还原羰基化为氨基甲酸酯就有一定活性。

3. Ru 系催化剂

1984 年, Cenini 等^[21]报道了钌的羰基配合物,如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$,对于芳族硝基化合物还原羰基化为苯氨基甲酸酯是非常有效的均相催化剂。反应在甲苯和甲醇的混合溶剂中进行,CO 压力为 60atm;温度为 0~170℃;四乙基氯化铵为助催化剂。对于硝基苯的还原羰基化,转化率达到 100%;苯氨基甲酸酯选择性为 93%;主要副产物为苯胺 (6%),对于二硝基甲苯的还原羰基化, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 催化剂也有较高活性,DNT 转化率为 100%,但选择性低于 50%。

通过 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 与双齿含膦配体作用,可以制得不需要添加含卤素助催化剂的还原羰基化催化剂,如 $\text{Ru}(\text{DPPE})(\text{CO})_3$ ^[22] 和 $\text{Ru}_2(\text{DMPM})_2(\text{CO})_5$ ^[23],其中,DPPE 为 1,2-双(二苯基膦)乙烷;DMPM 为 1,2-双(二甲基膦)甲烷。反应在与上述反应相近的条件下进行,硝基苯转化率达到 90%,而苯氨基甲酸酯选择性为 60%。

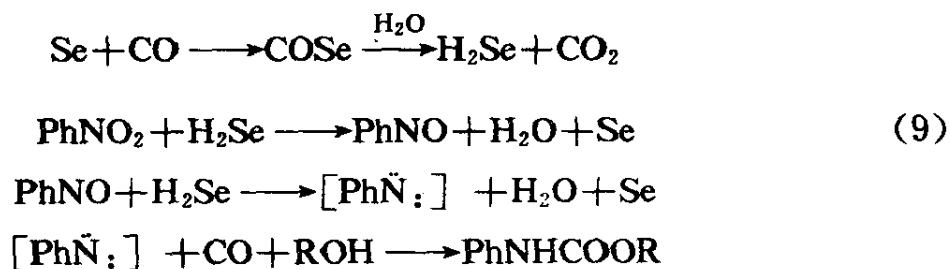
Taqi Khan 等^[24]报道了另一类包含席夫碱配体的钌配合物, 对于硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯有很高活性。这类配合物的一般分子式为 $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{X})\text{Cl}_{1-2}]$, 其中 X 是含 N, 或 N 和 O 的多齿配体, 如双(水杨醛)-邻苯二亚胺(Saloph)与 Ru 形成的配合物 $[\text{Ru}(\text{Saloph})\text{Cl}_2]^-$, 它有如下结构:



硝基苯还原羰基化反应是在乙醇溶液中, $160\sim 200^\circ\text{C}$ 、 15atmCO 压力下进行的。硝基苯几乎完全转化为苯氨基甲酸酯, 其最高转化率达到 $82\text{mol 产物/mol 催化剂}\cdot\text{h}$ 。讨论了配位环境对催化性能的影响。

4. Se 系催化剂

1972 年 ARCO 公司发现廉价的 Se 及 S 可以用作为硝基化合物还原羰基化为苯氨基甲酸酯的催化剂^[1~6]。在该公司的中试装置中, 加入 10% (重量) DNT, 87% 乙醇, 1% KOH 和 1% SeO_2 , 在 68atmCO 压力、 177°C 下反应 30min, DNT 转化率 100%, 选择性达到 95%。由于需要使用高浓度的 SeO_2 ($\text{DNT}:\text{SeO}_2=10:1$), 如何回收 Se 就是很重要的问题。除 Se 之外, SeO_2 、 SeOCl 、 TeS_2 、 SeS_2 、S 和 TeMeI_2 等都有相似的催化能力。在催化循环中, Se 处在 0 价和 -2 价。在羰基化反应过程中, 产生元素 Se 和 COSe 是关键催化物种。在催化羰基化过程中可能发生如下反应:

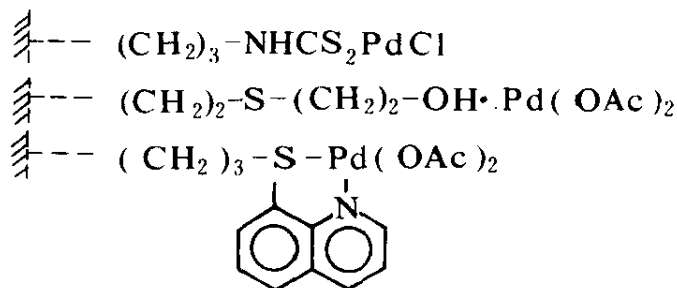


中间也假定形成了氮烯, Besenyei 等^[26]详细研究了添加 H₂O 对 Se 催化剂的影响; 而 Lapidus 等^[26]则研究了几种有机添加剂的影响。Redoshkin^[27]等比较了十几种无机硫化物和十种有机硫化物在硝基苯还原羰基化为氨基甲酸酯中的催化性能, 发现碱性硫化物和硫氰化物有较好的还原羰基化性能。

5. 多相化催化剂

在早期的研究工作中, Hardy 和 Bennett^[10]将金属 Rh 和 Pd 负载在活性炭或氧化铝上作为硝基苯还原羰基化为异氰酸酯的催化剂; 反应必须加入无水 FeCl₃ 作为助催化剂。Elleuch 等^[28]则在 Rh/Al₂O₃ 催化剂中加入 Py 作为助催化剂。Braunstain 等^[29]应用混合原子族负载的方法, 制得 Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 以 Py 为助催化剂得到较好结果。Cenini 等^[30]则应用螯合含氮配体来活化负载型 Pd 和 Rh 催化剂, 如用 2,2'-联吡啶 (BiPy) 和邻菲咯啉 (Phen) 及其衍生物, Cenini 等发现, 反应之后部分金属脱落在溶液中, 他们认为负载型金属催化剂在反应条件下原位组成了均相催化剂, 作者的研究工作也发现^[31], 将 1 份 PdCl₂-Phen/C 催化剂重复多次应用于硝基苯的还原羰基化, 结果活性和选择性逐次降低, 每次反应溶液中均发现有多量的 Pd 配合物。

Nefedov 等^[32]将 Pd 与化学键合在硅胶上的含 N 和 S 的配位基团络合, 得到几种固载化催化剂:



上述催化剂在邻二氯苯溶剂中, 30MPa CO 压力、210℃下, 可使二硝基甲苯还原羰基化为 TDI, DNT 转化率为 60~70%。

三、硝基化合物还原羰基化催化剂作用机理

本节主要探讨在过渡金属配合物催化剂存在下, 硝基化合物的还

原羰基化机理。在金属表面或是在非金属催化剂的场合，硝基化合物还原羰基化可能通过以下不同的作用方式。

1. 硝基化合物与过渡金属配合物的络合方式

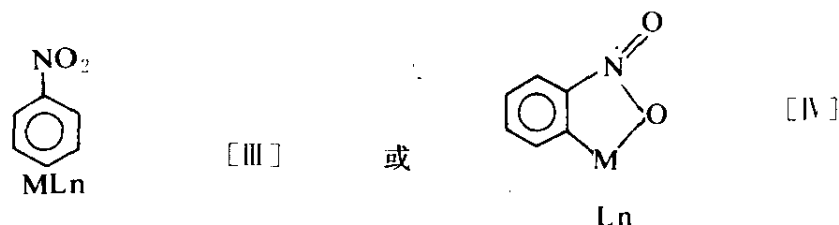
包含硝基化合物的过渡金属配合物已知到的不多，其成键方式也很不清楚，但是这一点对于弄清硝基化合物的还原羰基化机理是十分重要的。

Bulatov 等^[33]在研究过渡金属配合物催化硝基化合物加氢中，讨论了过渡金属配合物与硝基化合物的作用方式，归纳为三种类型：

(1) 硝基与过渡金属离子直接成键



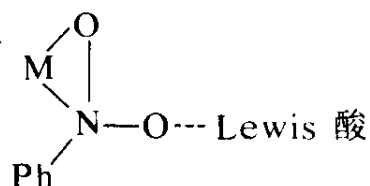
(2) 在硝基化合物中可能形成 M-C 键



(3) 在过渡金属配合物与硝基化合物之间形成了分子配合物（电子授受配合物）。

以上假定都有一些实验根据，但都不充分；随不同金属离子和其他配体的性质而应有所取舍。

Cenini 等^[4]在其综论文章中，也总结了硝基与金属中心直接成键的三种形式，其中二种与上述 [I] 型和 [II] 型相同。第三种形式为侧基络合，这与大多数重键分子，如 O₂、CO₂ 和烯烃等，在低价过渡金属配合物内的络合方式一致。在 Lewis 酸助催的硝基化合物还原羰基化反应中，提出了下面形式的活化中间物：

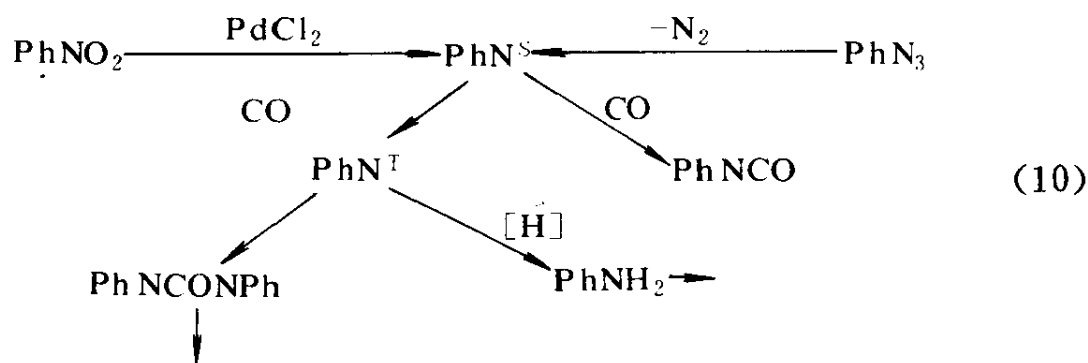


其中：M = Rh (I) ;
Lewis 酸 = Mo (V)

硝基的一个氧原子与 Lewis 酸中心通过作用，增加了 Rh (I) π 反馈电子给 $\text{N}=\text{O}$ 键的能力，这有利于 CO 脱除硝基上的氧。

2. 氮烯中间物

关于硝基化合物在还原羰基化反应中脱去二个氧原子后，形成氮烯的假设，最初是根据硝基化合物与叠氮化合物在相同的反应条件下，形成同样的产物和副产物而提出来的^[34]。例如，反应进行的图式如下：



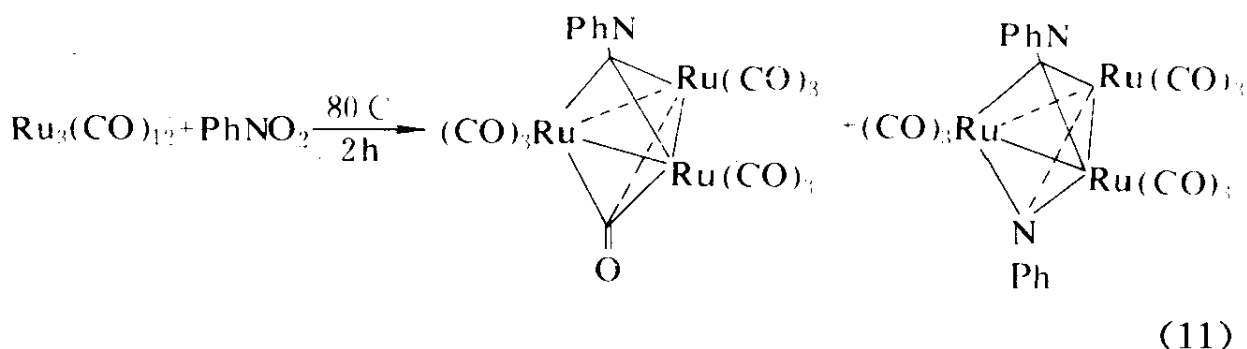
硝基苯脱氧和苯基叠氮分解分别形成单线态的苯基氮烯 RhNS^{S} ，它迅速与单线态的 CO 反应生成异氰酸酯；如果与 CO 来不及反应，则发生 $\text{RhNS}^{\text{S}} \rightarrow \text{PhN}^{\text{T}}$ ，转变为较稳定的三线态氮烯 PhN^{T} ，后者容易发生各种副反应。上式没有说明氮烯生成的机理及其存在状态。

氮烯是一种高反应性能分子，其激发态可以看成是缺电子化合物；而基态则是双自由基。尚未发现游离存在的氮烯。在催化反应过程中，氮烯（亚氨）很可能是以配位基的形式存在于与过渡金属形成的、不稳定的中间配合物中。

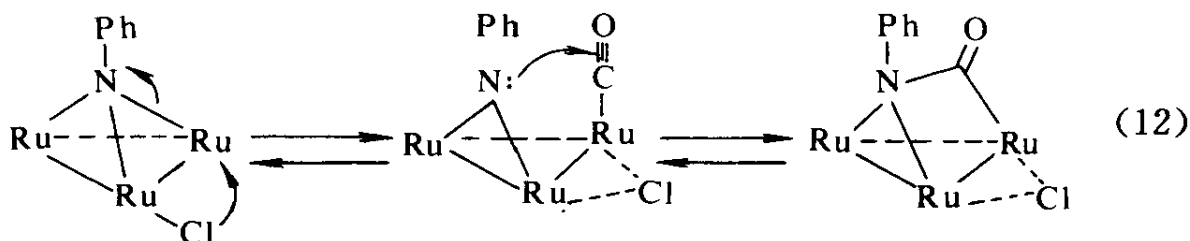
氮烯可以用多核羰基配合物稳定下来。例如，从硝基苯与 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 作用，生成氮烯基配合物 $(\text{RN})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ 。Belousov 和 Kolosova^[30] 应用 ESR 技术研究了羰基铁与硝基或亚硝基化合物的反应，提出了通过氮烯中间配合物的硝基化合物还原羰基化为异氰酸酯

的反应机理。

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和硝基苯反应也得到了氮烯配合物：



已经报道^[12]， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 是硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯的催化剂，卤代四烷基铵是重要的助催化剂。Geoffroy 等^[36]研究了卤素在羰基钌与亚硝基苯形成氮烯基配合物，以及随后羰基化为异氰酸酯过程中的助催作用。认为卤素的作用在于松动了 CO 配体，为亚硝基苯的络合打开了一个空位。对于这种配体取代反应的助催能力大小，发现是 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。卤素对氮烯基羰基化过程的促进作用，可用式 (12) 说明：



Cl 的引进松动了—个 Ru-N 键，使三桥式氮烯变成双桥氮烯，有利于氮烯亲核进攻 CO 配体，形成配位的异氰酸酯。但是，Geoffroy 等发现卤素并不能促进由硝基苯与羰基钌形成氮烯配合物。

3. 反应中间物的分离和鉴定

还原羰基化反应中分离出反应中间配合物的鉴定，对于阐明反应机理有重要意义。Gupte^[37]等以 $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ 作为催化剂；氯苯为溶剂，在间硝基氯苯的还原羰基化反应中分离出一种在 CO 压力下稳定的中间物。这种中间物的红外光谱与 $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ 配合物的谱图进行比较，表明中间物中存在配位的间亚硝基氯苯、Py 和 CO。这种中间物的分子式

被确定为 $\text{Pd}(\text{CO})(\text{Py})(\text{PhNO})\text{Cl}_2$ ，并提出了 PhNO_2 还原羰基化反应机理，如图 3 所示：

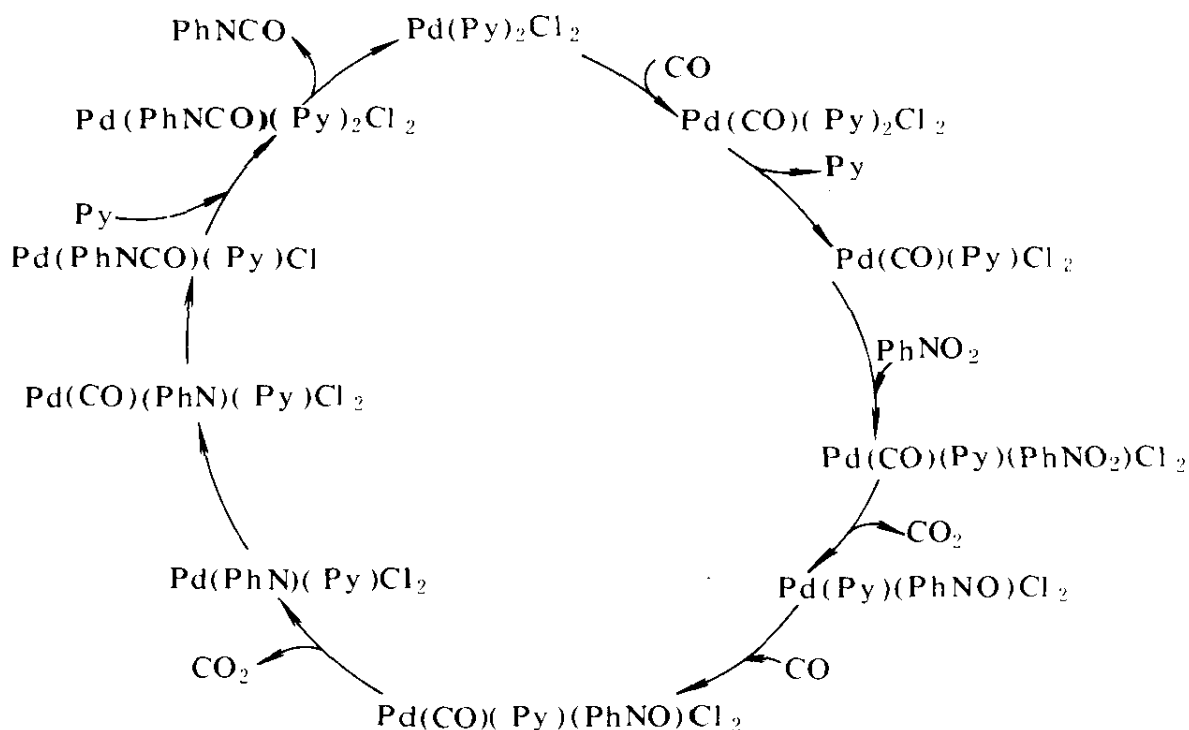
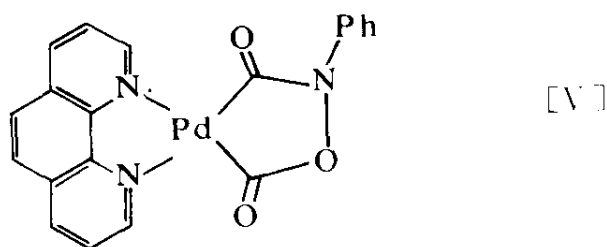


图 3 硝基苯还原羰基化反应机理之一

Leconte 等^[38]用 $\text{Pd}(\text{II})$ -Phen 为催化剂，硝基苯溶解于乙醇溶剂中，在较温和（CO 压力为 30atm，80℃）的反应条件下，得到一种黄色配合物。根据 IR 光谱、 ^1H NMR 谱、 ^{13}C MAS NMR 谱以及元素分析数据，定出中间配合物具有如下结构：



这种含金属环状中间物被认为是 $\text{Pd}(\text{II})$ -Phen 催化 PhNO_2 羰基化过程中的关键中间物。这种中间物在邻二氯苯中，CO 压力为 20atm 和

170°C下,可以进一步转化为 PhNCO 、 $(\text{PhNH})_2\text{CO}$ 和 $(\text{PhNHCO})_2\text{NPh}$; 在乙醇溶剂中,在 90°C下则生成氨基甲酸酯和 $(\text{PhNH})_2\text{CO}$ 。这种中间物也可以作为硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯的催化剂。由此作者提出了一条不经过氮烯中间物的催化循环图式(图4):

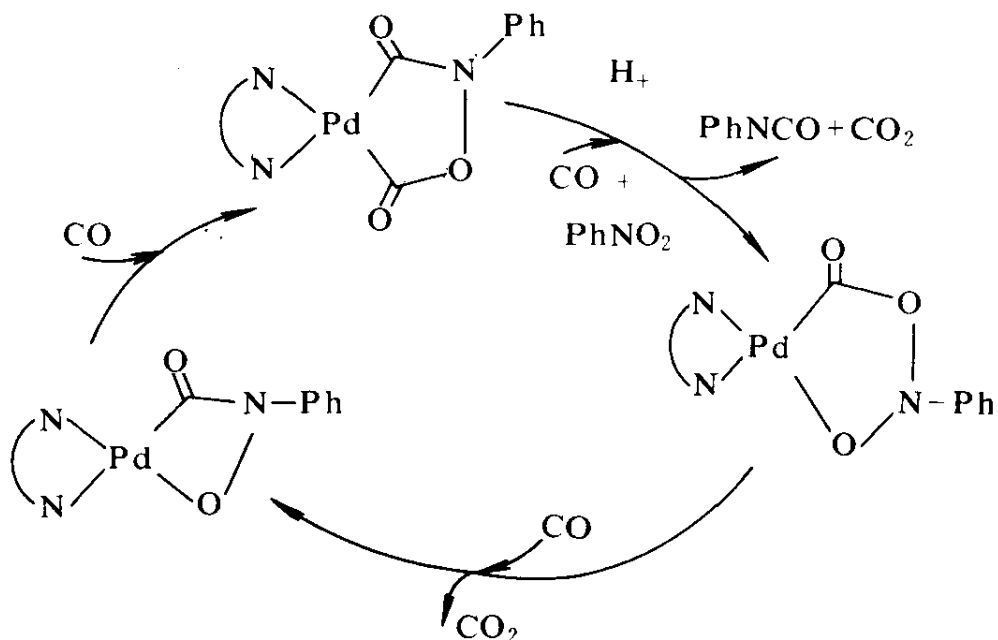
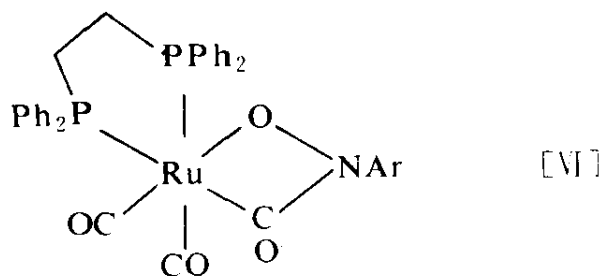


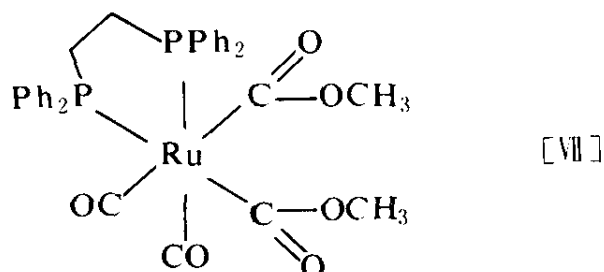
图4 硝基苯还原羰基化反应机理之二

显然上述催化循环图中已省略了许多还不清楚的中间步骤。

Gladfelter 等^[39]用前述单核 Ru 配合物 $\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_3$ 在室温下与硝基苯或亚硝基苯(含取代基)反应,得到一种于惰性溶剂中相当稳定的中间配合物。经¹H NMR、快原子轰击质谱和元素分析,得到其分子式为: $[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_3(\text{ArNO})]$ 。以后再通过 X-射线结构分析,从两种可能的结构式中选取了如下结构式:



这种中间物看来是 CO 插入 η^2 -ONAr 配体的 Ru—N 键中形成的。这种中间物进一步在室温下与 CH_3OH 反应，产生苯胺，同时得到一种新的配合物，经鉴定其结构式为：



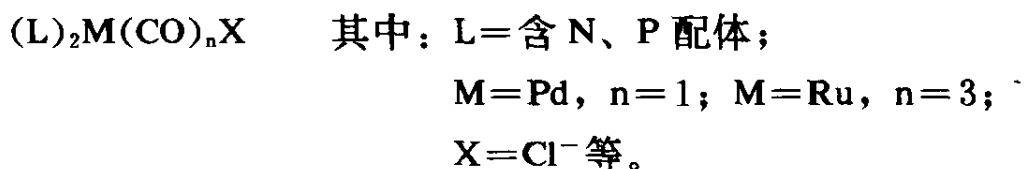
这种新配合物在 95°C 下可与苯胺反应生成氨基甲酸酯。由此作者提出一条中间经过产生苯胺的还原羰基化机理。

由上看到，Gladfelter 等分离出的中间物与 Leconte 等提出的催化循环中的中间物结构类似，如在 Ru—O 键中插入另一个 CO 分子，则得到类似的金属环状中间物。这种中间物在 Ru 的场合可能不稳定，直接分解产生异氰酸酯和 CO。

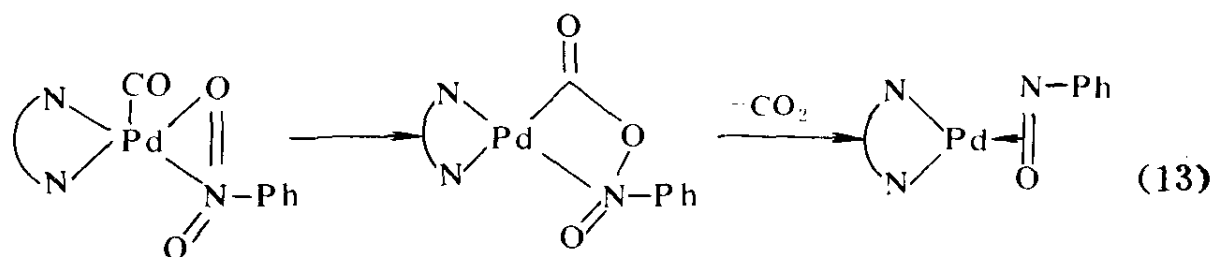
4. 硝基化合物的还原羰基化机理

硝基化合物的还原羰基化是比较复杂的催化过程，文献中有关反应机理的研究比较少；而且由于所用的催化体系、反应条件不尽相同，很难用统一的观点来解释全部实验事实。下面主要讨论在比较典型的过渡金属配合物催化剂上，硝基苯还原羰基化为苯基异氰酸酯的反应机理。

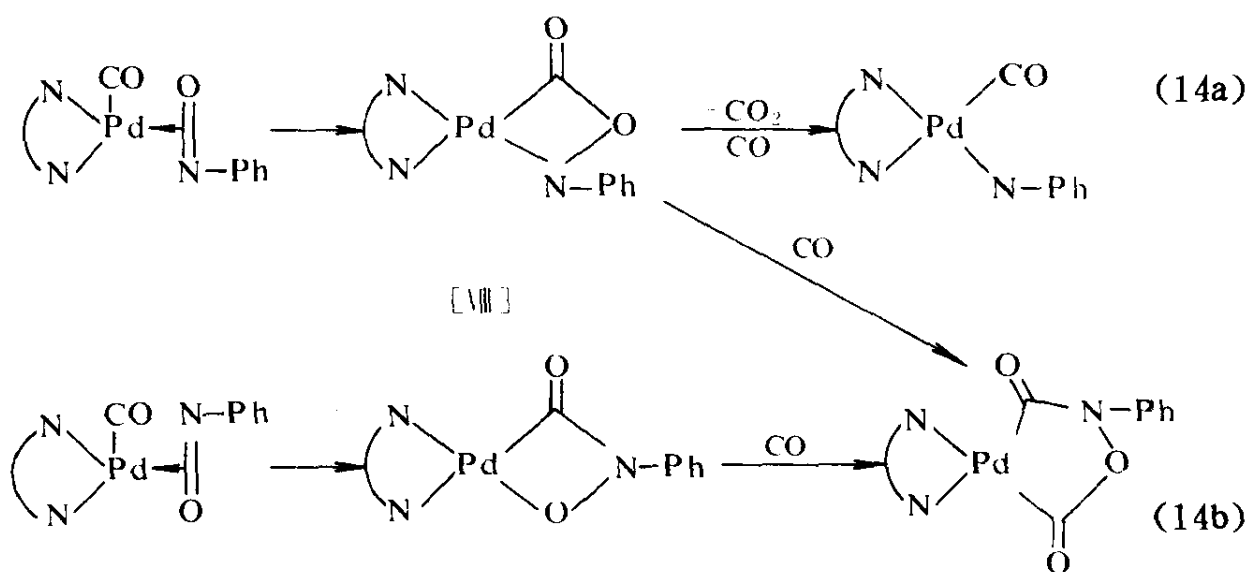
在反应条件下，由过渡金属配合物形成了如下式所示的活性中心：



如： $\text{Pd}(\text{Phen})(\text{CO})\text{Cl}$ 是一平面四方形配合物。 PhNO_2 取代 Cl^- ，以其 O—N 键侧基络合在 Pd 上，如 (13) 式所示：



主要由于空间有利位置，CO 插入到 Pd—O 键之间，完成第一步脱氧，生成络合的亚硝基苯。第二个 CO 的插入则有二种可能性：再次插入 Pd—O 键中，形成环状中间物 [VIII]，完成第二步脱氧，生成络合态的苯基氮烯；或是插入 Pd—N 键中，形成金属环状中间物 [IX]，再插入一个 CO 分子，形成金属环状中间物 [X]，后者脱去 CO₂ 和 PhNCO，回到催化循环的起始状态，如 (14a) 和 (14b)。



后两种环状中间物在前述 Leconte 等和 Gladfelter 等的工作中，已被分离和鉴定出来。因此，在反应条件下通过 (14a) 式，形成氮烯络合中间物还是很可能的；后者插入一个 CO 即可得到异氰酸酯。

参 考 文 献

- [1] 津村 柳一郎，(加藤顺等编)，《碳—化学工业生产技术》，化学工业出版社，1990，

P. 399.

- [2] 官泽胜治, 触媒, 23, 29 (1981) .
- [3] V. I. Manov-Yuvenskii and B. K. Nefedov, Russian Chem. Rev. , 50, 889 (1981).
- [4] S. Cenini, M. Pizzotti and C. Crotti, in R. Ugo (ed.), Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 6, D. Reidel, 1988, P. 97.
- [5] 碓屋隆雄, 触媒, 31, 272 (1989).
- [6] 肖长春, 石油化工, 15, 50 (1986)。
- [7] G. D. Buckley and N. H. Ray, J. Chem. Soc. , 1154 (1949).
- [8] E. J. Kmichek, J. Org. Chem. , 30, 2014 (1965).
- [9] H. Alper and H. N. Paik, J. Organomet. Chem. , 144, C18 (1978).
- [10] W. B. Hardy and R. P. Benett, Tetrahedron Lett. , 11, 961 (1967).
- [11] V. I. Manov-Yuvenskii and B. K. Nefedov, Khim. Prom. , 5, 287 (1983).
- [12] G. A. Razuvaev, B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, L. V. Gorbunova, N. N. Vavilina, A. L. Chimishkyan and A. V. Smetanin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. , 2567 (1978).
- [13] S. P. Gupte and R. V. Chaudhari, J. Mol. Catal. , 24, 197 (1984).
- [14] 许翩翩, 许金来, 林俊, 林正中, 张藩贤, 厦门大学学报 (自然科学版), 27, 645 (1978)。
- [15] a) E. Alessio and G. Mestroni, J. Mol. Catal. , 26, 337 (1984).
b) E. Alessio and G. Mestroni, J. Organometal. Chem. , 291, 117 (1985).
c) A. Bontempi, E. Alessio, G. Chanos and G. Mestroni, J. Mol. Catal. , 42, 67 (1987).
- [16] a) 张藩贤, 王炜, 许翩翩, 许金来, 分子催化, 5, 372 (1991).
b) 张藩贤, 王炜, 黄伟, 龙瑞强, 许翩翩, 许金来, 厦门大学学报 (自然科学版), 32, (1993)。
- [17] U. S. Pat. , 4 323 515 (1982) to J. -M. Cognion and J. Kervennal.
- [18] a) V. I. Manov-Yuvenskii, A. V. Smetanin, B. K. Nefedov and A. L. Chimishkyan, Kinet. Katal. , 21, 1335 (1980); b) V. I. Manov-Yuvenskii, K. B. Petrovskii and A. L. Lapidus, Izv. AN SSSR, Ser. Khim. , 606 (1983).
- [19] S. S. Novikov, V. I. Manov-Yuvenskii, A. V. Smetanin and B. K. Nefedov, DAN SSSR, 251, 371 (1980).
- [20] L. V. Gorbunova, I. L. Knyazeva, B. K. Nefedov, Kh. O. Khoshdurdyev and V. I. Manov-Yuvenskii, Izv. AN SSSR, Ser. Khim. , 1644 (1981).
- [21] a) S. Cenni, M. Pezzotti, C. Crotti, F. Porta and G. La Monica, J. Chem. Soc. , Chem. Commun. , 1286 (1984);
b) S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzotti and F. Porta, J. Org. Chem. , 53, 1243

- (1988).
- [22] S. Cenini, et al., *J. Mol. Catal.*, 4959 (1988).
- [23] J. D. Gargulak, R. D. Hoffman and W. L. Gladfelter, *J. Mol. Catal.*, 68, 289 (1991).
- [24] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, Sumita Shukla and Z. A. Shaikh, *J. Mol. Catal.*, 57, 301 (1990).
- [25] G. Besenyey, P. Viski, L. I. Simandi and F. Nagy, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 24, 293 (1984).
- [26] A. L. Lapidus, S. D. Pirozhkov, A. F. Lunin and N. B. Leonchik, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 1654 (1981).
- [27] B. A. Redoshkin, et al., *Zh. Prikl. Khim.*, 601426 (1987).
- [28] B. Elleuch, Y. Ben Taarit, J. M. Basset and J. Kervennal, *Angew. Chem. I. E.*, 21, 687 (1982).
- [29] P. Braunstein, R. Bender and J. Kervennal, *Organometallics*, 1, 1236 (1982).
- [30] S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzotti, F. Porta, G. Mestroni and E. Alessio, *J. Mol. Catal.*, 64, 179 (1991).
- [31] 张藩贤, 王炜, 王京华, 许金来, 许翩翩, *厦门大学学报 (自然科学版)*, 30, 41 (1991).
- [32] B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, V. A. Semikolenov, V. A. Likhododov and Yu. I. Ermakov, *Kinet. Katal.*, 23, 1001 (1982).
- [33] A. V. Bulatov, M. B. Kluyev and M. L. Khidekel, *Kinet. Katal.*, 28, 263 (1987).
- [34] P. M. Henry (ed.), *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1980.
- [35] Yu. A. Belousov and T. A. Kolosova, *Polyhedron*, 6, 1959 (1987).
- [36] S. H. Han, J. S. Song, P. D. Macklin, S. T. Nguyen, G. L. Geoffroy and A. L. Rheingold, *Organometallics*, 8, 2127 (1989).
- [37] S. P. Gupte and R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.*, 34, 241 (1986).
- [38] P. Leconte, F. Metz, A. Mortreux, J. A. Osborn, F. Paul, F. Petit and A. Pillot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1616 (1990).
- [39] J. D. Gargulak, M. D. Noirot and W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1054 (1991).
- [40] C. Crotti, S. Cenini, F. Ragaini, F. Porta and S. Tollari, *J. Mol. Catal.* 72, 283 (1992).
- [41] P. G. Sunil and R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 2069 (1992).

19

甲醇氧化制甲醛催化剂及催化过程—— Fe-Mo 复合氧化物催化剂研究

刘崇微 张美珍 李晋鲁 朱起明 (清华大学化学系, 北京 100084)

一、甲醛生产概述	439
二、Fe-Mo 复合氧化物催化剂及反应过程	441
1. Fe-Mo 催化剂的活性及选择性	441
2. 多种金属元素对甲醇氧化反应的影响	442
3. 负载型催化剂试探	445
4. Fe-Mo 催化体系的自振荡行为与反应机理	446
三、铁-铜法的发展趋势	454
参考文献	455

一、甲醛生产概述

法国人 Hofmann 于 1867 年用甲醇和空气的混合物通过加热的螺旋状铂丝, 首先制得了甲醛。甲醛是一种极为活泼的化合物, 它几乎能与所有的有机或无机化合物反应。每年都能发现它的新用途。1901 年, 美国 Heyden 化学公司用银网开始了小规模甲醛生产, 到 1910 年, 在世界范围内建立了较大规模的生产厂, 特别是在第一次到第二次世界大战期间, 以甲醛为原料生产炸药, 使甲醛的产量大幅度递增^[1]。银催化剂以其制备方法和形态不同而分为银网法, 浮石载银法、结晶银和电解银法等, 其中电解银催化性能最好。银法作为甲醛生产的主要方法保持了 40 年之久, 直至 50 年代出现了用 Fe-Mo 催化剂生产甲醛的方法。Fe-Mo 混合氧化物催化剂于 1931 年由 Adkins 和 Peterson 制得, 到 1954 年, 美国 Reichhold 化学品公司首先公布了生产流程^[2], 1955 年以后陆续有 Fe-Mo 催化剂制备和改造, 以及回收的专

利报道^[3~8]。美国 Lummus Co.^[9]、Reichhold Chemical Co.^[10]、瑞典 Perstrop Co.^[11]等均在 1970 年生产出了高浓度 (57~60%) 的甲醛, 并相继建成了 3 万吨/年的大型生产厂。目前在许多主要生产甲醛的国家同时都建有银法及铁-钼法两种方法的生产厂。

自铁-钼法诞生以来, 两种方法在竞争中不断克服本身的缺点, 发展自身的优点。如美国、独联体国家、意大利、西德等国采取生产和研究同时并举, 从而促进了甲醛的生产。据 1984 年统计^[12], 全世界甲醛生产能力已达 1400 万吨/年, 其中 10% 为烃类加工及二甲醚催化氧化而得, 90% 均为铁-钼法和银法所生产, 而铁-钼法生产总量已超过银法生产总量。银法和铁-钼法各项技术指标对比如下:

表 1 银法及铁-钼法各项技术指标

指标	Fe-Mo 法	Ag 法
甲醇在空气中浓度	<7%	>37%
反应温度	280~350℃	580~620℃
反应器形式	管式、绝热、流化床	绝热式
催化剂寿命	12~18 个月	3~6 个月
收 率	95~98%	82~87%
甲醇单耗 (以 37% 甲醛计)	420~437kg/t	470~480kg/t
产品中甲醛浓度	57~60%	37~40%
产品中甲醇含量	0.5~1.5%	4~8%
产品中甲酸含量	200~300ppm	100~200ppm
投 资	比银法高 15~20%	
对毒物敏感程度	不敏感	敏感
失活原因	Mo 升华	Ag 晶粒烧结成块, 原料气中 Fe、S 中毒

由上表可看出, 银法由于在爆炸上限生产, 反应混合气中甲醇浓度较高, 设备负荷量较大, 所以投资较低。但由于银法在 600℃ 高温下操作, 电解银容易在反应条件下晶粒长大, 加上银催化剂对原料中毒物 [如 $\text{Fe}(\text{Co})_5\text{S}$] 极为敏感, 因而催化剂寿命较短, 国外一些生产水平较高

的国家，银催化剂寿命最多可达6个月。目前国内最多达3月，少者只有1月，致使催化剂频繁更换，不能长期稳定操作。铁-钼法催化剂活性高、寿命长、且单耗低，产品甲醛浓度高、含醇、含酸量低，特别适合用于树脂、聚甲醛、脲醛及医药生产的原料。

国内甲醛生产厂家有40余个，生产规模均较小（大多数为千吨级），其中绝大部分以银法生产。北方地区多数厂用沸石银，单耗均在590~610kg/kg；南方地区采用电解银为多。只有天津石油化工二厂采用铁-钼法生产，其产品甲醛用作医药原料。

二、Fe-Mo 复合氧化物催化剂及反应过程

普遍认为铁-钼复合氧化物催化剂的组成为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{MoO}_3$ 。独联体 G. K. Boresrov^[13] 用 XRD 物相分析指出，Fe 离子仅在 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中被测出，而不是以 Fe_2O_3 的形式存在。本文作者根据激光拉曼谱也证实了这一点。经扫描电镜观察可知， MoO_3 为透明的棒状晶体，而 Fe-Mo 混合氧化物则是均匀多孔状物。若分别用 MoO_3 及 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 作催化剂均能得到甲醛，但转化率都很低，只有复合氧化物催化剂才能得到高转化率。经测定， MoO_3 比表面为 $\leq 3\text{m}^2/\text{g}$ 。而复合氧化物催化剂表面积为 $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 。在反应过程中，必须是 Mo 与 Fe 的协同作用，它们之间确实存在着很强的协同效应^[14]。

1. Fe-Mo 催化剂的活性及选择性

Fe-Mo 复合氧化物催化剂具有很高的活性及选择性。本文试验了 Mo/Fe 的原子比与其活性及选择性的关系。由表 2 可知，催化活性随温度增高而上升，且与 Mo/Fe 比有关。当 Mo/Fe=3 时、27℃ 时活性即可与 Mo/Fe=2 时、320℃ 的活性相近。就其选择性而言，Mo 含量较高时，因其 Mo 的氧化能力较强，而出现甲醇深度氧化，致使选择性下降。由研究催化剂失活机理表明^[15]，Mo 在反应过程中容易出现升华现象，在反应器下部逐渐出现须晶状 MoO_3 ，欲保持长期正常运行，应使 Mo/Fe > 2，并维持反应在较低的温度下进行。N. Burriesci 等人^[15] 也证实了催化剂的活性与表面存在的 Mo 量成正比关系。在本文实验条件下，按其组成式 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3) \cdot n\text{MoO}_3$ 计， $2 < n > 1$ 时，转化率均可在 98% 以上，选择性可达 91~96%。

表 2 Mo/Fe 原子比对活性及选择性的影响^①

催化剂编号	Mo/Fe (原子比)	反应温度, °C	转化率, %	产率, %	选择性, %
QF-00	2	280	87.79	84.78	96.57
	2	300	95.43	91.06	95.42
	2	320	99.26	93.65	94.35
QF-07	3	250	89.48	84.82	94.80
	3	270	98.25	91.58	93.21
	3	300	100.00	90.65	90.65

① 空速为 10000h^{-1} , 甲醇在空气中浓度为 $6.5\%V$ 。

2. 多种金属元素对甲醇氧化反应的影响

日本 MAMORV AI^[16] 在研究甲醇氧化时指出, 氧化物的催化活性

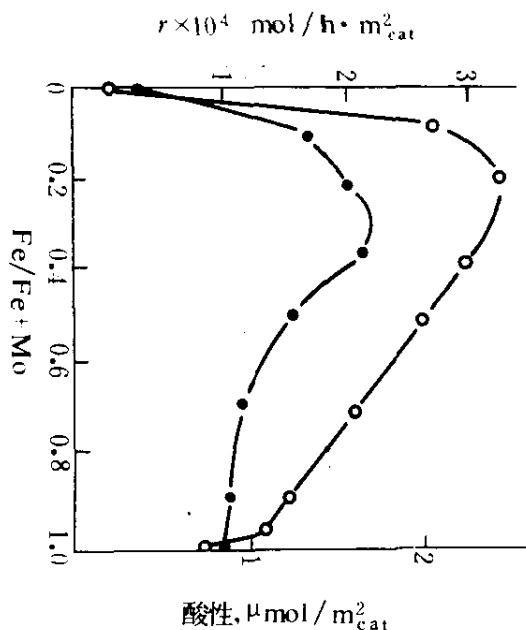


图 1 $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物的酸性与甲醇催化氧化为甲醛活性的关系

与金属氧化物的酸度有关。甲醛只能在 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 U_3O_8 等酸性氧化物上反应得到, 在 SnO_2 、 BiO_2 、 Co_3O_4 、 ZnO 等碱性氧化物上只能得到 CO_2 , 在酸性较强的氧化物 $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 上甲醇则脱水生成醚。两种金属氧化物的联合使用在于调节催化剂的酸度, 只有当酸度为最佳值时, 才能得到最高的反应速度 (图 1)。

在实验中, 以 Co 、 Ni 、 Bi 、 Cu (记为 M_1) 代替 Fe , 使 $\text{Mo}/\text{M}_1+\text{Fe}$ 原子比为 2。以 Cr 、 W 、 V (记为 M_2) 代替 Mo , 使 $\text{Mo}+\text{M}_2/\text{Fe}$ 原子比为 2, 其第三组分与 Mo 、 Fe 的比例分别为 M_1/Fe 、 $\text{M}_2/\text{Mo}=1/9$ (a)、 $1/1$ (b)、 $2/1$ (c), 分别在 280°C 、 320°C 进行反应。并对多种催化剂进行 NH_3 吸附, 测出单位重量催化剂

的吸 NH_3 量, 以 w_p/w 表示酸性大小, 反应活性、选择性和酸度列于表 3。

表 3 多种金属元素对甲醇氧化反应的影响^①

催化剂组成		CO_2 含量 %V.	CO 含量 %V.	CH_3OCH_3 %V.	转化率 %	产率 %	选择性 %	酸度 w_p/w
Fe-Mo		0	0.1130	0.1110	97.32	92.49	95.03	0.2680
Fe-Mo-W	a	0	0.2720	0.1300	97.62	90.62	92.83	0.2303
Fe-Mo-Cr	a	0.0426	0.2308	0.2332	75.98	67.63	89.01	0.2751
	b	0.1140	2.5695	0.0830	99.68	48.09	48.24	0.3166
	c	5.3150	0.9623	0	100.00	0	0	0.3485
Fe-Mo-V	a	0	0.4607	0.2637	98.26	83.51	84.79	0.2731
	b	0	0.7570	0.2692	96.31	76.95	79.70	0.2853
	c	0	1.8216	0.2622	97.54	58.43	59.90	0.3466
Fe-Co-Mo	a	0	0.2675	0.2270	95.56	88.75	92.87	0.2650
	b	0	0.4667	0.3118	94.26	81.05	85.99	
	c	0	0.6830	0.3697	75.21	57.09	75.91	
Fe-Ni-Mo	a	0	0.3363	0.0157	94.95	87.80	92.47	0.2759
	b	0	0.6400	0.2173	97.34	81.03	83.24	
	c	0	0.6498	0.1811	96.27	79.81	82.91	
Fe-Cu-Mo	a	0.2680	0.2498	0.3060	93.60	75.55	80.72	
Fe-Bi-Mo	a	0	0	0.1420	6.08	2.14	35.22	

① 空速 10000h^{-1} , 反应温度 320°C , 甲醇在空气中浓度 $6.5\%V.$ 。

多种元素加入所制成的催化剂中, 其物相组成可由 X 射线衍射测出(表 4)。由表 3 及表 4 可看出, 用少量或大部分酸性氧化物代替 Mo, 用部分碱性氧化物代替 Fe, 其物相组成、酸度及反应性能均有不同的变化。其中 W 的加入量较少时 ($\text{Mo}/\text{W}=9/1$), 酸度比单纯 Fe-Mo 混合物时稍低, W 在氧化混合物中有正六价及正四价两种价态存在, 与

Mo 很类似,只由于酸度的差别引起反应性能稍有不同。Cr 在氧化混合物中呈六价,高价 Cr 具有较强的氧化性,因而 Cr 的加入,不仅引起催化剂酸度的变化,而且由于较强的氧化能力致使深度氧化产物增多,Fe-Mo-Cr(c)中,Cr 大部分代替了 Mo 时,反应产物中全部是 Co 及 CO₂。V 的氧化性稍弱,反应性能受酸度的影响较大,酸度越高选择性越低。Co 和 Ni 的化学性质与 Fe 相近,Ni 的催化活性比 Fe 稍低,但选择性明显降低。Co 的催化活性及选择性均低于 Fe。上述实验结果表明,甲醇的催化氧化不仅与催化剂的酸度有关,也与催化剂组成元素的氧化能力有关,Fe 与 Mo 的搭配对甲醇氧化制甲醛在氧化能力及酸度两方面均是最佳的搭配。在工业实践中,往往加入少量的第三种元素以改善机械强度、热传导及防止 Mo 的升华等。由表 3 所列数据表明,加入少量的 W、Cr、V、Co、Ni (M/Mo 或 M/Fe<1/10),均可达到改善性能又不降低反应性能的目的。

表 4 三元组分催化剂的物相组成

Fe-Mo	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 、FeMoO ₄ 、MoO ₃ 、MoO ₂
Fe-Mo-W	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 、FeMoO ₄ 、MoO ₃ 、MoO ₂ 、FeWO ₄ 、Fe ₂ WO ₆ 、Fe ₂ W ₃ O ₁₂
Fe-Mo-Cr	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 、FeMoO ₄ 、MoO ₃ 、MoO ₂ 、NH ₄ Fe(CrO ₄) ₂ 、FeCrO ₄
Fe-Mo-V	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 、FeMoO ₄ 、MoO ₃ 、MoO ₂ 、FeVO ₄
Fe-Co-Mo	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 、FeMoO ₄ 、MoO ₃ 、MoO ₂ 、CoMoO ₄
Fe-Ni-Mo	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ 、FeMoO ₄ 、MoO ₃ 、MoO ₂ 、NiMoO ₄

本文作者曾在 Fe-Mo 催化剂中加入微量 Ce 及 Cs 等元素,拟改善 Fe-Mo 之间的电子传递(表 5)。实验结果表明,加入 Ce 的量有一最佳值,按 Ce 与 Mo 的原子比为 1%时效果最好,当反应温度降至 27℃时仍使转化率达到近 98%。当加入 Ce 量为 3%时与加入 Cs 情况类似,催化剂微晶遭到破坏。在制备过程中表现出成型困难,强度差,其转化率较原有 Fe-Mo 二组分时下降很多,Cs 加入后的影响更为严重。

表 5 加入 Ce、Cs 对催化剂性能的影响^①

催化剂编号	加入 Ce、Cs 含量 (与 Mo 原子比%)		反应温度 ℃	转化率 %	产率 %	选择性 %
	Ce	Cs				
QF-01	0.1		280	39.54	39.54	100
	0.1		320	92.36	92.36	100
QF-05	1.0		250	71.92	71.92	100
	1.0		270	97.87	94.53	96.59
QF-03	3.0		280	20.75	15.00	72.29
	3.0		320	60.00	—	—
G-10		1.0	280	25.60	24.68	96.40
		1.0	320	63.70	62.17	97.60
		1.0	340	72.50	70.69	97.50

① 空速 10000h^{-1} ，甲醇在空气中浓度为 $6.5\%V$ 。

3. 负载型催化剂试探

由于 Fe-Mo 法生产甲醛是在爆炸下限（甲醇在空气中的浓度应 $<7\%$ ）操作，欲提高生产能力，必须提高原料气中甲醇浓度，但这在操作上是极不安全的。为此，法国、意大利、美国等均在进行流化床工艺的研究。我国中科院长春应化所及北京化工三厂、清华大学等单位已在 1978 年进行了沸腾床研究试验^[17]，他们用商品微球型硅胶经扩孔处理，制得了沸腾床 Fe-Mo/SiO₂ 催化剂，使原料气中甲醇浓度提高到 15% 的情况下仍能安全操作，甲醛收率可达 89% (mol%)。为改善催化反应过程中的热传导及提高机械强度、节省催化剂活性组分的用量，本文作者进行了用于固定床的负载型催化剂探索。将已制备好的 Fe-Mo 催化剂溶于有机溶剂中，浸渍于载体上，其试验结果列于表 6。实验结果表明，负载型催化剂的性能与活性组分 Fe-Mo 的含量及载体的比表面等因素有关。共沉淀的 Fe-Mo 混合氧化物比表面一般为 $10\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ ，载体扩-6-8 及 M-6-4 比表面数据均不够理想。前者比表面偏小，表现出活性较低，但选择性很好。后者比表面偏大，活性很高

而选择性很差。如果能制得适当比表面和孔容的载体，完全可以得到性能良好的载体型催化剂的。

表 6 负载型催化剂反应性能^①

载体	Fe-Mo 含量 %W.	比表面 m ² /g	反应温度, °C	转化率, %	产率, %	选择性, %
5C-1	27%	1.0	320	30.64	30.64	100
			340	48.52	48.52	100
扩-6-8	12%	3.5	300	50.92	50.92	100
			340	74.79	72.09	96.37
			375	92.15	72.59	78.78
M-6-4	15%	37.0	300	97.22	63.27	65.07
			340	100.00	58.03	58.03

① 空速 10000h⁻¹, 甲醇在空气中浓度为 6.5%V., 载体 Al₂O₃ 由天津化工研究院提供。

4. Fe-Mo 催化体系的自振荡行为与反应机理

体系的自振荡过程在自然界的存在较为普遍。生物化学、溶液化学中早已发现存在自振荡现象。关于多相体系中的振荡现象，直到 1968 年才首次报道。迄今发现的多相振荡体系已达 20 余种^[18]。这种自发的动态过程可提供通常稳态条件下无法得到的信息，它有助于深入揭示催化过程的本质。

铁-钼催化体系甲醇氧化反应的自振荡现象以前未见报导。该催化体系的反应机理则有不少文章述及^[19~22]。一般认为反应是氧化—还原型，表面与体相晶格氧参与反应循环，MoO₃ 与 Fe₂(MoO₄)₃ 之间有很强的协同作用。但这些论点多是用稳态宏观动力学方法推断得出的。虽然也有人 对催化体系的微观结构进行剖析，但缺乏反应条件下的动态信息。本文首先报导了在工业生产反应条件下观察到的铁-钼催化氧化甲醇反应的自振荡现象^[14]，运用原位红外、XRD、激光拉曼等测试手段，提出了自振荡及反应机理的一些初步假定，并根据这些假定的机理讨论如何防止振荡以改进工艺过程的措施。

观测振荡现象在小型固定床流动积分反应器中进行。混合原料气中甲醇体积浓度一般是 6.5%，反应温度控制在 280~320℃ 范围内，用直接插入催化剂床层的热电偶测量。图 2 示出催化体系典型的温度振荡曲线。若混合原料气中甲醇的体积浓度提高至 12% 时，则出现如图 3 所示的温度振荡曲线。实验发现其振荡特性与温度、气体空速、进料甲醇浓度有关（见表 7）。虽然振荡曲线形状不属典型周期性，文中仍用“周期”表示两个相邻最大波谷间的时间间隔，用“振幅”表示温度变化的最大范围。

表 7 反应条件对振荡特性的影响^①

空速 V_a $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	套筒温度 $T_c, ^\circ\text{C}$	最低反应 温度 $T_l, ^\circ\text{C}$	进料气体组成		振幅 $T_A, ^\circ\text{C}$	周期 t, min	最大波宽 w, min
			CH ₃ OH % (V.)	O ₂			
10 000	300	301	4.7	19.9	18	67	8.3
10 000	300	301	5.1	19.8	18	43	6
10 000	300	302	6.5	19.5	18	30	5
10 000	280	280	6.5	19.5	14	28.5	4.7
15 000	300	302	6.5	19.5	25	24	3
10 000	300	312	12.3	18.5	10	2.4	1.2
10 000	300	302	6.5	30	18	30	5
10 000	300	302	6.5	39	18	30	5
↑	→		→	→	↑	↓	↓
→	↑		→	→	↑	↑	↑
→	→		↑	→	→	↓	↓
→	→		→	↑	→	→	→

① ↑表示上升；↓表示下降；→表示不变。

图 2 是反应管外加热控制温度为 300℃，空速为 10000h⁻¹，甲醇含量为 6.5%V. 时测得的温度振荡曲线，最大振幅是 18℃，周期为 30min，最大波宽为 5min。表 7 表明反应条件对振荡特性的影响。随空速的增加，振幅加大，但周期和最大波宽减小。甲醇浓度从 4.7~6.5% 时对振幅没有影响，但周期和最大波宽随甲醇浓度的增加而减小。当

甲醇浓度低于 4% 时, 则无明显的振荡现象。当甲醇浓度达到 12.3% V. 时, 体系振荡比较规则, 变为图 3 所示的振荡模式。振荡参数与图 2 有很大差别。原料气中氧含量对振荡无影响。

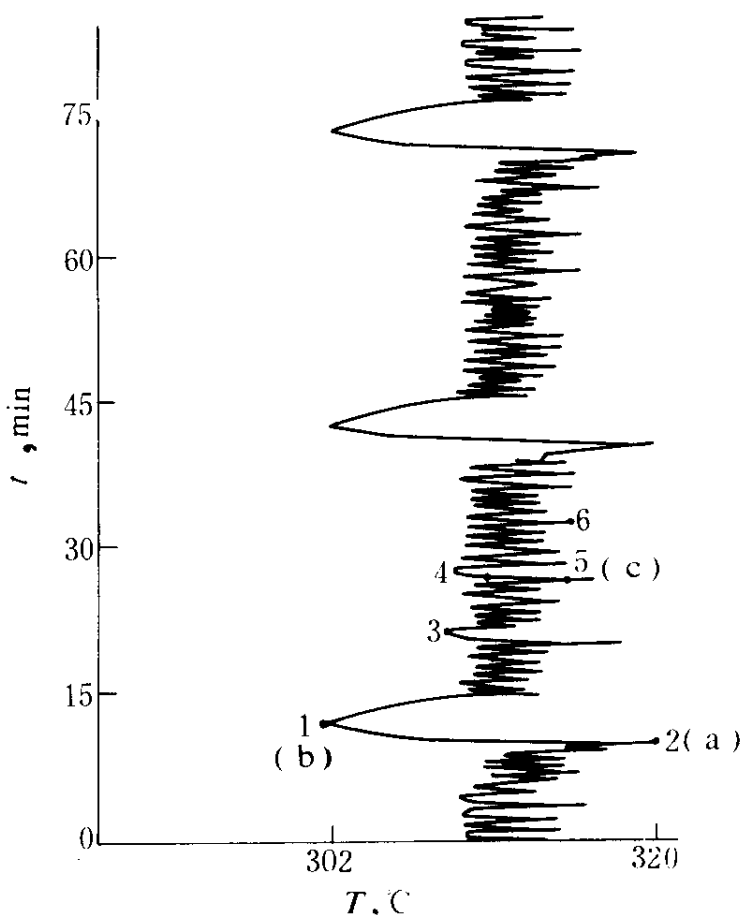


图 2 催化剂的典型温度振荡曲线

a—高振点; b—低振点; c—中间态

表 8 在不同振荡点反应尾气中甲醛浓度

取样点	1 (b)	2 (a)	3 (c)	4 (c)	5 (c)	6 (c)
甲醛浓度 %V.	0.482	2.885	2.368	2.455	2.966	2.435
	0.855	3.155	2.749	2.956		2.034

在观测温度振荡的同时，对尾气中各组分进行了色谱分析。结果表明，尾气中各组分浓度也呈周期性变化。在温度振荡曲线的最高点 (a) (高振点)，反应物甲醛的浓度最高，在温度振荡曲线的最低点 (b) (低振点)，反应产物甲醛浓度最低 (表 8 及图 2)。这表明宏观温度振荡是放热的甲醇氧化反应速度的振荡所致。

经多次 XRD 测试，确定了催化剂在不同状态下的物相。新制备的催化剂 (活化前) 体相组成为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 MoO_3 、 MoO_2 、 FeMoO_4 及 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\sim_4\text{O}_{12\sim 15}$ ，经空气活化后 (400°C ，微空气流)，其组成为四组分： $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 MoO_3 、 MoO_2 、 FeMoO_4 。各组成衍射峰数值列于表 9。

按图 2 所示的各振荡点；即高振点 (a)，低振点 (b)，中间态 (c) 及失活后的催化剂分别取样，并测得 XRD 值。选取体相每一组分中某一特征衍射峰位作基准，计算出峰面积与活化前、后催化剂同一峰位的面积进行比较 (表 10)。联系图 2 及表 10，不难看出，产物中甲醛的浓度与各种振荡状态下 MoO_3 含量的多寡有直接关系。如果降低甲醇汽化的温度或加大甲醇进料量，人为造成催化剂失活，测得失活态的催化剂其 MoO_2 量猛增，由此说明，氧化反应过程中的活性物种是 Mo^{+6} 。钼在反应过程中不断进行氧化—还原反应，价态在 $+4\sim+6$ 之间变化。

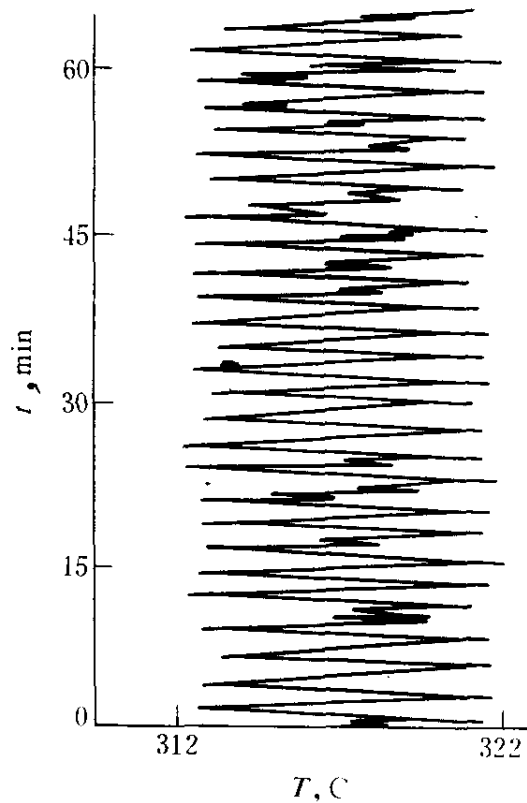


图 3 甲醇含量为 12% 时催化剂的振荡曲线

表 9 Fe-Mo 催化剂物相的 XRD 数值

物相	标准值			实验值(2θ)				
	d	I/I_1	2θ	1	2	3	4	5
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.88	100	22.90	23.15	23.06	22.58	22.90	22.78
	3.47	45	25.65	25.90	25.87	25.44	25.80	25.56
	4.08	35	21.76	21.92	21.96	21.41	21.70	21.60
	3.24	35	27.51	27.65	27.62	27.21	27.60	27.24
FeMoO_4	2.88	100	31.03	30.98	31.12	30.98	30.92	31.10
	1.68	70	54.47	54.40	54.50	54.20	54.28	54.50
	3.56	40	24.99	24.95	25.00	24.89	24.90	25.00
	3.68	30	24.16	24.18	24.20	24.00	24.10	24.21
MoO_3	3.26	100	27.33	27.62	27.45	27.28	27.38	27.24
	3.81	82	23.33	23.58	23.40	23.15	23.31	23.20
	3.46	61	25.73	25.90	25.78	25.60	25.64	25.60
	2.655	35	33.73	33.90	33.80	33.60	33.68	33.61
MoO_2	3.39	100	26.27	26.67	26.60	26.34	26.60	26.48
	2.41	80	37.28	37.70	37.60	37.38	37.60	37.40
	1.70	80	53.89	54.20	54.15	54.00	54.12	54.00
	1.716	60	53.34	53.40	53.40	53.40	53.47	53.41

表 10 不同状态下催化剂特征峰面积

物相	对照峰位 (2θ)	峰面积, mm^2					
		活化前	活化后	低振态	高振态	中间态	失活态
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\sim_4\text{O}_{12\sim 15}$	11.20	7.00	0	0	0	0	0
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	15.35	45.76	50.25	33.00	47.63	47.64	16.50
MoO_3	12.76	2.60	11.05	10.40	24.31	20.51	14.40
FeMoO_4	24.99	46.80	66.00	45.00	73.88	79.69	30.00
MoO_2	26.27	37.50	40.75	30.00	45.00	40.14	642.00

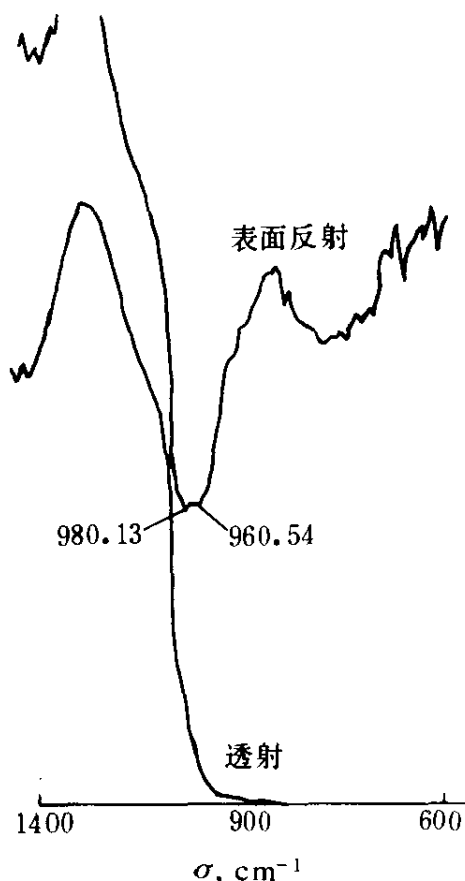


图4 红外透射及反射谱

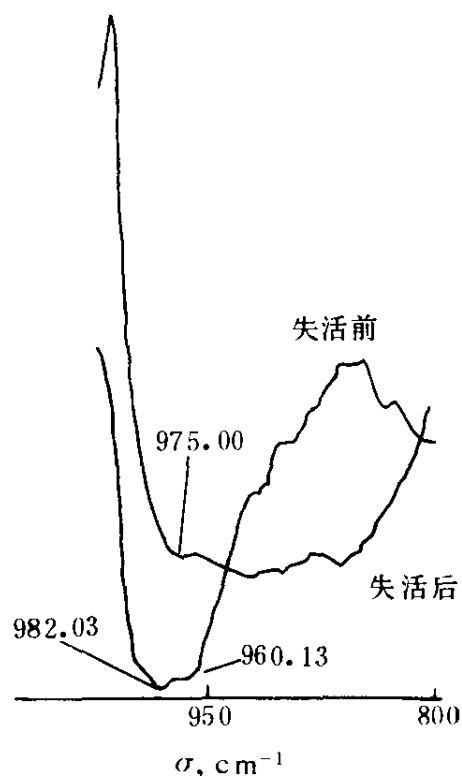


图5 催化剂失活前后的表面反射谱

用红外光谱进一步研究了催化体系在反应过程中的变化。图4是新鲜催化剂的红外透射和反射谱图。可以看出，只有在表面反射中存在 982cm^{-1} 处的 MoO_3 的 $\text{Mo}=\text{O}$ 双键特征吸收峰，以及 960cm^{-1} 处的 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的 $\text{Mo}=\text{O}$ 双键特征吸收峰。这表明催化剂的表面及体相结构是不同的。图5为催化剂失活前后的表面反射谱。失活后的催化剂表面 MoO_3 的 $\text{Mo}=\text{O}$ 键很少或几乎不存在，这与XRD测试结果是吻合的。有趣的是，在进行原位红外跟踪时发现，当反应体系中通入甲醇及空气的混合气体后，立即出现 982cm^{-1} 及 960cm^{-1} 两处的特征吸收峰，且时强时弱，出现振荡现象（见图6）。同时在 $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间观察到 $\text{M}-\text{CH}_3\text{O}$ 的吸收峰，同时在 $1750\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 之间观察到产物甲醛的特征吸收峰，而且也有时强时弱的现象出现（见图7、图8）。

捷克 P. Jirů 等人^[23]在 270°C 的微型反应器中采用脉冲进样实验，

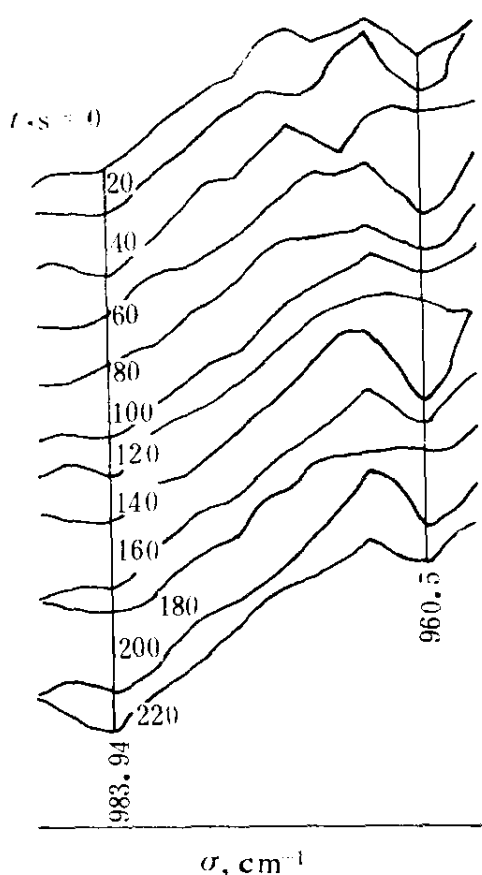


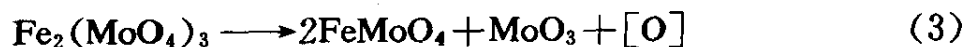
图6 Fe-Mo 催化剂
Mo=O 的振荡 (300°C)

证明在气相无氧的情况下, 甲醇能被氧化为甲醛, 在气相中无甲醇时, 被还原的催化剂能与气相氧作用, 回复到原有状态, 从而揭示了催化剂晶格氧与甲醇的催化氧化的事实。意大利 Pernicone 在研究该反应时指出^[24], 此催化反应属酸碱类型, 阴离子空位具有 Lewis 酸中心作用, O^- 离子具有 Bronsted 碱中心的作用, 因而形成了羟基。甲氧基占据了阴离子空位, 表面反应则是 H^+ 从甲氧基上转移到附近的 O^- 离子上, 形成第二个羟基, 电子则转移到可还原的阳离子上 (Mo^{+6}, Fe^{+3}), 甲醛在还原的阴离子空位上形成。他还通过 XRD 研究催化剂时发现^[25], 存在于催化剂中的钼酸铁晶格间距与纯 $Fe(MoO_4)_3$ 晶体结构不同, 催化剂中钼酸铁晶胞增大, 认为这是过剩的 O^- 存在于晶格之中, 这种

O^- 在 $Fe_2(MoO_4)_3$ 中的填充是松弛的, 它存在于平行的 bc 晶格面之间, 呈四面体型与 Mo^{+6} 配位, 呈八面体型与 Fe^{+3} 配位。

根据以上的实验事实, 本文对催化剂在各种情况下的变化及反应机理作出以下推断。

① 催化剂活化的作用 催化剂在 $400^\circ C$ 、微量空气流中活化, 发生如下反应:



$[O]$ 为晶格氧, 填于 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的晶格之间。

②催化体系的反应机理

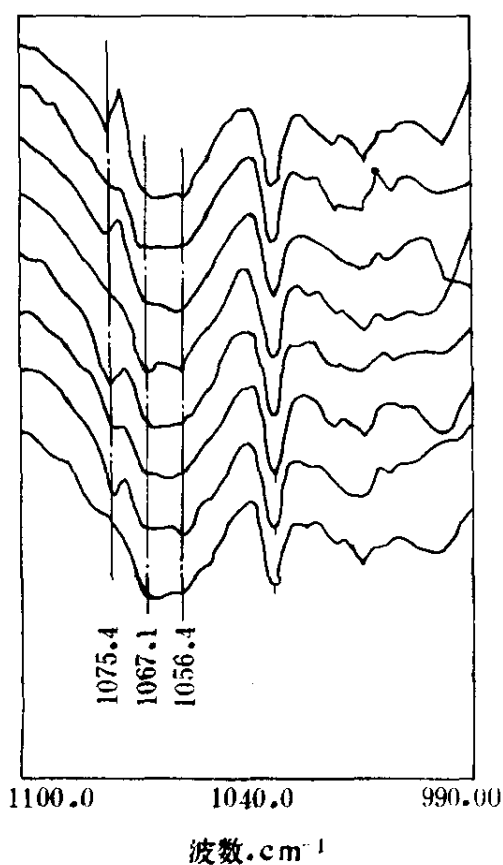
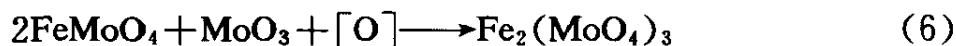
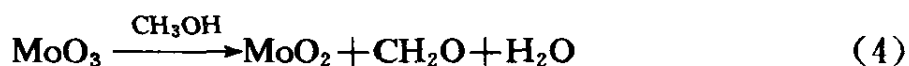


图7 甲醇 (CH₃O—M) 特征
吸附峰

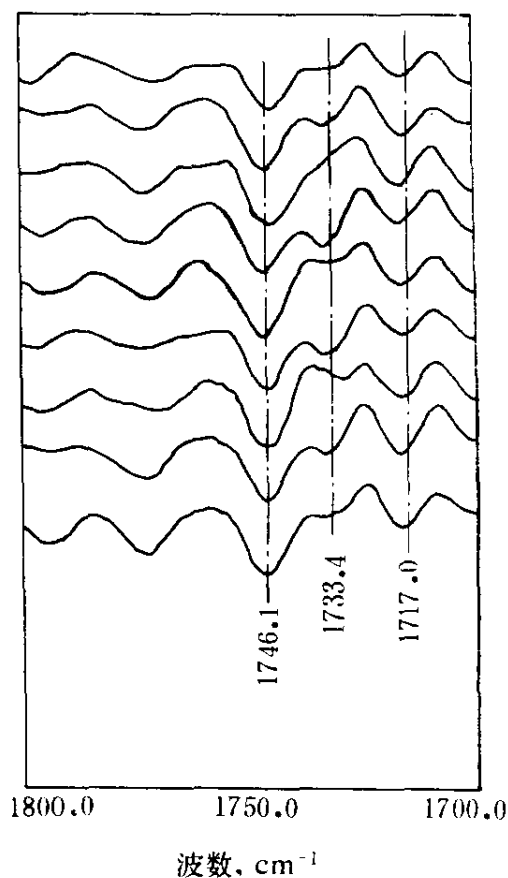


图8 产物甲醛特征吸收峰

不管是从动力学实验或是 XRD、原位红外的观察，其结果都表明了 MoO_3 是氧化甲醇生成甲醛的活性组分。在反应条件下，晶格氧在表面与体相间的往复传递过程，Fe 和 Mo 的价态也随之发生周期性变化。在高振态及中间态时，催化剂中 MoO_3 含量高，产物中甲醛浓度亦高。在晶格氧的作用下， MoO_3 与 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相互配合构成一个氧化—还原的循环体系。在图 2 的小振幅区表现为典型的氧化—还原过程，

氧的消耗与供应维持在动平衡状态。当体系中 MoO_3 量减少，晶格氧来不及补充时，出现了振荡的低振态，反应速度降至最低，经气相氧向晶格氧填充和积累，电子传递反应使 Fe 和 Mo 高价状态上升到足够量后，又回复到高振态 (a)，致使产生周期性的振荡。反应条件不同，催化剂变化所涉及的表面层深度亦不同，从而影响到振荡参数的差异。

由上述可知，振荡对工业生产是不利的，工业反应器在振荡条件下不能维持最佳操作状态，床层温度在高振点出现暂时的高温，容易出现催化剂的过热现象，对催化剂寿命有较大影响。为解决这一问题，作者认为应从催化剂的制备入手，加入 Ce 等元素，提高电子传递能力以降低振幅，延长振荡周期。另外是使催化剂结晶度减小，有利于减小反应过程中晶格氧传递的阻力。实验结果表明，Ce 的加入可提高催化剂的活性。结晶粒度的减小，除可提高活性外，反应过程基本平稳，没有出现图 2 中的典型的温度振荡曲线。

三、铁-钼法的发展趋势

一个催化剂从研究到生产的过程中，总会出现这样或那样的问题，即使在应用到工业生产后，也还会暴露出新的问题，不断研究改进不足，才能促使生产进一步发展。近年来，各国有不少专利发表。其内容主要是设备改进、废热回收、避免催化剂局部过热，以提高催化剂的导热率、增加催化剂机械强度等。除研究在原 Fe-Mo 混合氧化物中加入 Cr、V、Co、Ni 等元素，用以提高焙烧温度^[26,27]及增加机械强度外，还有研究非铁系催化剂，如 Sn-Mo、P-Mo、V-Mo 等氧化物催化剂，旨在提高耐热程度、防止床层局部过热引起的催化剂寿命下降问题。为提高生产能力，研究了 Fe-Mo 活性组分载于 SiO_2 及 Al_2O_3 上，使之用于流化床反应器。意大利在 1977~1980 年之间相继报导了流化床试验的结果^[28~31]。活性组分以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形式与柠檬酸一起制成溶液，在真空旋转蒸发器内喷雾载于载体上。实验表明，催化剂的活性和选择性直接与载体表面有关，流化床温度为 $270\sim 340^\circ\text{C}$ ，气体压力为 6atm，反应气体中甲醇浓度为 6%，反应器为 $\phi 3.9$ (内径) $\times 350$ ，空速为 6.26cm/s，初始流化高度为 104cm，甲醇

转化率为 98%，甲醛选择性为 90~98%，目前已进行 100000 磅/年^①（100%甲醛计）规模试验，正进行动力学及中试评价试验。以上这些试验数据表明，流化床技术在本体系的工业化生产是指日可待的。

甲醛是重要的化工原料，特别是工程塑料的发展，需要甲醛的产量也相应增多，目前国内甲醛的产量已不能满足要求。随着国内碳一化学的兴起，甲醇工业正在蓬勃发展，甲醇已大型化生产，部分甲醇用作燃料及化学品外，其余部分将为甲醛生产提供充足的原料，作为碳化学范畴的产品——甲醛，必将会得到迅速的发展，Fe-Mo 法在国内也将得到应有的发展。

参 考 文 献

- [1] Ind. Eng. Chem. 44,1508(1952).
- [2] Chem. Eng. ,61,No. 11,109(1954).
- [3] Allyn. C. L. , Barrentine E. M. , Hodgins T. S. , Rawson R. L. , and Shelton E. J. , V. S. Patents 2,812,309 (1957) and 2,849,492(1958).
- [4] Barrentine E. M. , and Shelton F. J. , U. S. Patents 2,812,308(1957) and 2,849,493 (1958).
- [5] Hagen G. L. ,Hodgins T. S. ,and Warner H. O. ,U. S. Patent 2,852,564(1958).
- [6] Hodgins T. S. and Shelton F. J. ,U. S. Patent 2,973,326 (1961).
- [7] Hodgins T. S. ,Walker R. 13. ,and Warner H. O. ,U. S. Patent 2,812,310(1957).
- [8] Montecatini Soc. Gen. Australian Patent Application 54,029(1959);Italian Patent 589,718 (1959).
- [9] UTAH TSAD,The Lummus co. ,Chem. Eng. ,May 18,118(1970).
- [10] 化学工場(日) 14(4),(1970).
- [11] Chem. Econ. Eng. Rev. ,14(4),27(1982).
- [12] Chem. Ind. ,183,No. 11,716(1984).
- [13] Boresrov G. K. ,Proceedings of the third Intern. Cong. on Catalysis Vol. 1,Amsterdam p. 163 (1964).
- [14] 刘崇微,李晋鲁,张美珍,清华大学学报 29,No. 3,50(1989)。
- [15] Burriesci N. ,Pernicone N. ,“Catalyct Deactivation” Proceedings of the intern. Symp. p. 115 (1980).

① 1 磅=0.4536kg。

- [16] Mamoru AI. , J. Catal. , 54,426(1978).
- [17] 中国科学, No. 4, 396(1978)。
- [18] Razon L. F. , Schmitz R. A. , Catal. Rev-Sci Eng. , 28,89(1986).
- [19] Hugo P. , Jakubith M. , Chem. Ing Tech. , 44,383(1972).
- [20] Trifiro F. , Notarbartolo S. , Pasquon I. , J. Catal. , 22,324(1971).
- [21] Pernicone N. , J. Less-Common Metals , 36,289(1974).
- [22] Carbucicchio M. , Trifiro F. , J. Catal. , 45,77(1976).
- [23] P. Jiru et, al. , Proceedings of the Third Intern. Cong. on Catalysis Vol. 1 , Amsterdam p. 199 (1964).
- [24] Pernicone N. J. , J. Catal. , 14,293(1969).
- [25] Pernicone N. J. , J. Less-Common Metals 36,289(1974).
- [26] U. S. S. R. Patent , 615,626.
- [27] Czech Patent , 158,758.
- [28] Italian Patent , 21,426.
- [29] Italian Patent , 27,409.
- [30] Stud. Surf. Sci. Catal. 3,279(1979).
- [31] Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. , 19,561(1980).

20

碳一化学的均相配位催化及其复相化

高景星 万惠霖 周朝晖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

一、利用甲烷的新反应	458
1. 甲烷选择氧化制甲醇	458
2. 甲烷直接羰基化制醋酸	459
3. 化学模拟甲烷氧化酶的研究	460
二、CO 的配位活化和应用	461
1. CO 的配位活化	461
2. 从合成气制乙二醇	465
3. 利用 CO 的新反应	466
三、CO ₂ 的配位活化与应用	469
1. CO ₂ 的配位活化	469
2. 在有机合成中的应用	469
3. 在高分子合成中的应用	471
四、甲醇制醋酸	473
1. 甲醇气相羰基化制醋酸	473
2. 只用甲醇为原料制醋酸	474
五、氢甲酰化和羰基化反应	475
1. 烯烃氢甲酰化	476
2. 双羰基化	479
3. 芳香环的羧酸化反应	479
4. 饱和烃的直接羰基化	480
参考文献	481

世界石油和天然气市场的不稳定，促进了各国对碳—化学研究的重视和持续发展。近年来，一系列具有重要应用价值的新反应已被开拓，许多结构新奇、性能优秀的新产品不断涌现，碳—化学的研究成果，正在取代某些传统的化学工艺路线^[1]。

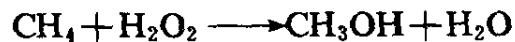
本文从甲烷化学、合成气化学、二氧化碳化学、甲醇化学和羰化及其应用等五个方面、概述了在均相配位催化及其复相化研究领域的国内外新进展。

一、利用甲烷的新反应

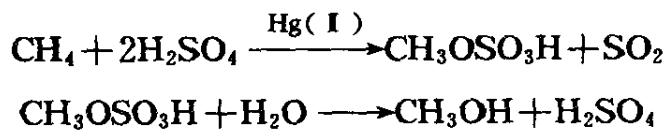
甲烷是天然气的主要成分。在过去的十年间，甲烷氧化偶联制乙烯和乙烷^[2,3]、甲烷氧化合成甲醛等研究都取得了较大进展^[4]；但用过渡金属络合物活化甲烷分子、在温和条件下直接引入种种有机功能团的研究却较少报道。过去，一些研究者曾发现，含 Lu、Y、Ir 和 Rh 等的有机金属络合物可活化甲烷的 C—H 键，但都不是催化反应^[5]。近一、二年来，用金属络合物均相催化甲烷的变换反应发生了重大变化。

1. 甲烷选择氧化制甲醇

二年前，Sen 等研究者设计了一条均相催化甲烷选择氧化生产甲醇的新路线^[6]。他们利用 H₂O₂ 与 CF₃COOH 反应，生成过氧酸 CF₃COOOH；然后用 Pd(Ⅰ) 盐催化 CH₄ 与 CF₃COOOH 反应，生成 CF₃COOCH₃；CF₃COOCH₃ 加水分解则产生 CH₃OH 和 H₂O。当甲烷的压力为 5.5MPa 时，CH₃OH 的收率在 60% 以上。总反应式为：



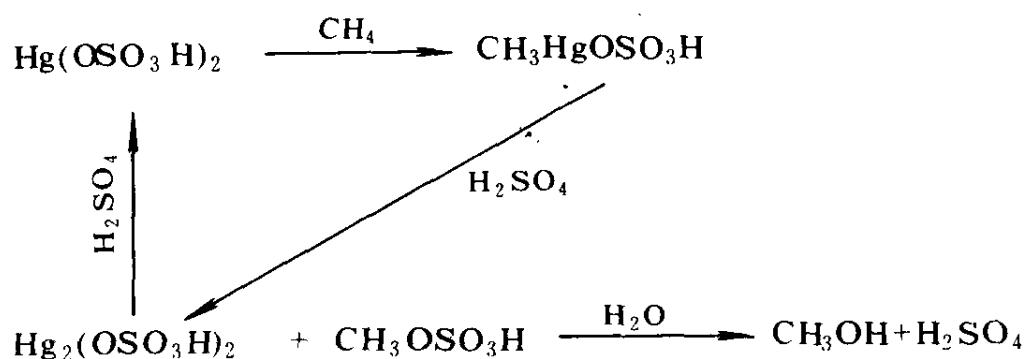
另一条更有效的合成路线是美国 Catalytica 公司的 Pariana 等研究者开拓的^[7]。他们用硫酸氢汞 Hg(OSO₃H)₂ 作催化剂，在 180℃ 下使浓硫酸与甲烷 (34.5MPa) 反应，高转化率地生成硫酸甲酯 CH₃OSO₃H，副产物为 H₂O 和 SO₂。CH₃OSO₃H 易水解成甲醇，SO₂ 可再氧化成硫酸循环使用。其总反应式如下：



在 1L 规模的试验结果为：甲烷的转化率为 50%，生成 CH₃OSO₃H

的选择性为 85%，总收率 43%。相对于 Hg (I) 的催化转换数为 10^{-3} s^{-1} 。

迄今，大多数研究者认为甲烷的 C—H 键活化属自由基反应机理。但上述反应经历了不同的历程：首先， $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 亲电攻击 CH_4 的 C—H 键，生成中间物 $\text{CH}_3\text{HgOSO}_3\text{H}$ ，它与浓 H_2SO_4 反应，产生 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 和一价汞盐 $\text{Hg}_2(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 。进而， $\text{Hg}_2(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 被浓 H_2SO_4 氧化，再生成催化活性物种 $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 。其催化循环机理如下式所示：

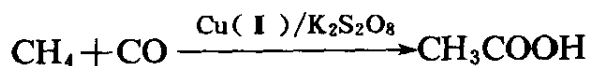


除用 Hg (I) 作催化剂外，具有 d^{10} 电子结构的 Th (III) 和 Pd (I) 也有效。该工艺在放大之前，尚有大量工作需要进行，包括取代使用高毒性的 Hg 催化剂。

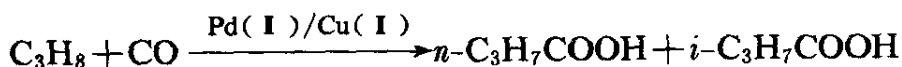
除甲烷外，乙烷、丙烷等低碳烷烃也能发生类似的反应。Lyons 等用含 Fe、Mn 或 Cr 的四苯基卟啉为催化剂，在温度 80°C 和 7.5MPa 的 O_2 和 N_2 的混合气下，发现了异丁烷能高选择性地被氧化为叔丁醇；在温度 $125\sim 150^\circ\text{C}$ 下，丙烷可催化氧化生成异丙醇和丙酮^[8,9]。

2. 甲烷直接羰基化制醋酸

最近，藤原等研究者首次报道了甲烷直接氧化羰基化生成醋酸的新反应^[10]。在溶剂 CF_3COOH 中和 $\text{CuSO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的存在下，当反应温度 80°C 、甲烷和 CO 压力分别为 4.0 和 2.0MPa 时，反应 45h 后，甲烷可被氧化成醋酸。其选择性高达 100%。以甲烷计算，醋酸的收率为 1%；以铜为基准，收率为 3940%。提高甲烷的分压，醋酸的收率也随之提高。虽然目前甲烷的转化率还较低，但这项研究首次发现了从甲烷直接羰基化生成重要的化工原料醋酸，引人注目。



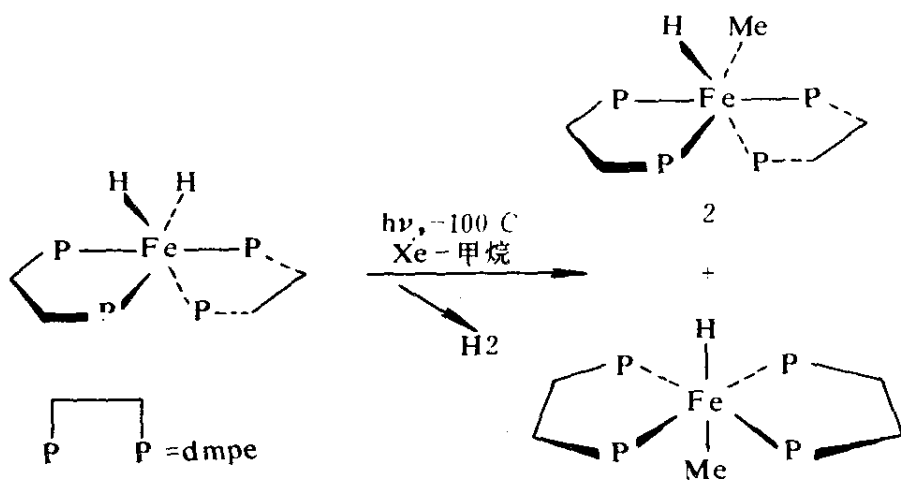
类似地，用混合型催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 也可催化丙烷和 CO 反应，生成丁酸和异丁酸：



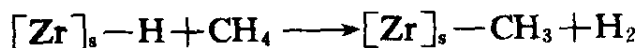
在丙烷和 CO 的压力分别为 1.0 和 2.0 MPa、反应温度为 80°C 的条件下，以 $\text{Pd}(\text{I})$ 为基准，生成丁酸和异丁酸的收率分别为 300% 和 360%。反应过程中， $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 亲电攻击丙烷的 C-H 键， $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 提高 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的亲电攻击能力。

3. 化学模拟甲烷氧化酶的研究

过去几年，化学模拟甲烷氧化酶的研究也在进行中。在自然界，甲烷氧化酶高选择性地氧化甲烷转化为甲醇。Dalton 等提出了含 Fe 的甲烷氧化酶催化甲烷生成甲醇的循环机理^[11]。Field 等用双磷-铁络合物模拟甲烷氧化酶^[12]。在低温 (-100°C) 的 Xe 中和紫外光的照射下，发现甲烷被活化生成含甲基的稳定异构体：



然而，进一步的研究表明，活化甲烷并不绝对需要如此苛刻的条件。Quignard 等用负载于 SiO_2 的 Zr 络合物 $\text{SiO}_2\text{-ZrNP}_3$ (NP = 新戊基)，经 H_2 还原处理后生成负载型的锆氢化物 $[\text{Zr}]_n\text{-H}$ ，在温度为 150°C 下，容易与甲烷反应生成甲基锆络合物^[13]：



Wayland 等也发现了用四苯基卟啉铑络合物 $[(\text{TMP})\text{Rh}(\text{I})]$, 可有效地活化甲烷的 C—H 键, 生成四苯基卟啉铑的氢化物和甲基络合物^[14]:



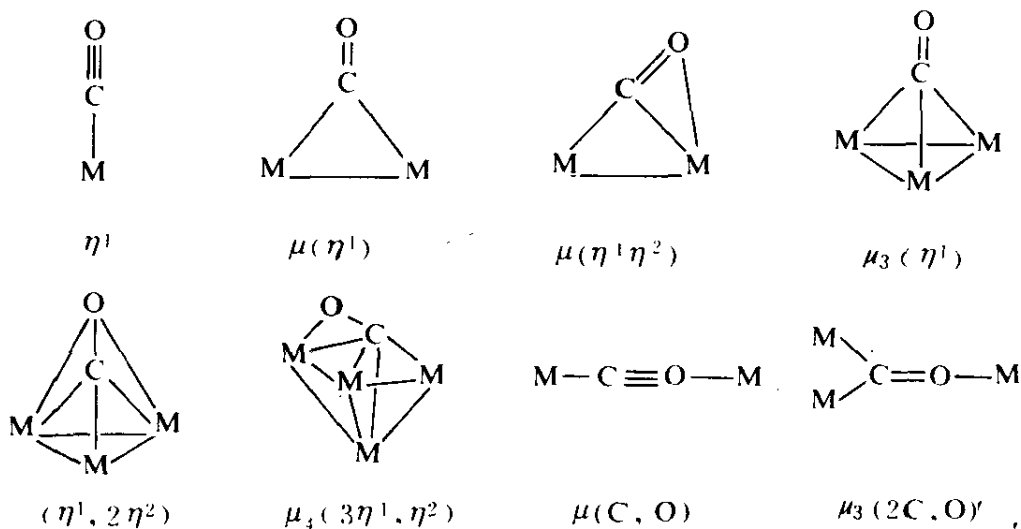
研究结果还表明, 铑络合物活化甲烷的能力受过渡态的位阻和电子效应的影响。

二、CO 的配位活化和应用

CO 在现行化学工业中占有重要的地位。例如, 利用 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成大批量的产品甲醇、应用 OXO 反应合成醛; 醇和 F—T 过程合成烃类化合物。最近几年, CO 化学的研究集中于以下三个方面: (1) 继续开展 CO 配位活化的基础研究; (2) 提高现行生产过程的效率, 尤其是改善催化剂; (3) 开发在精细化学品合成中的应用。

1. CO 的配位活化

CO 的配位活化有许多模式^[15], 金属羰基化原子簇可作为 CO 活化的合适模型^[16]。目前已发现以下几种 CO 的配位活化的模式:

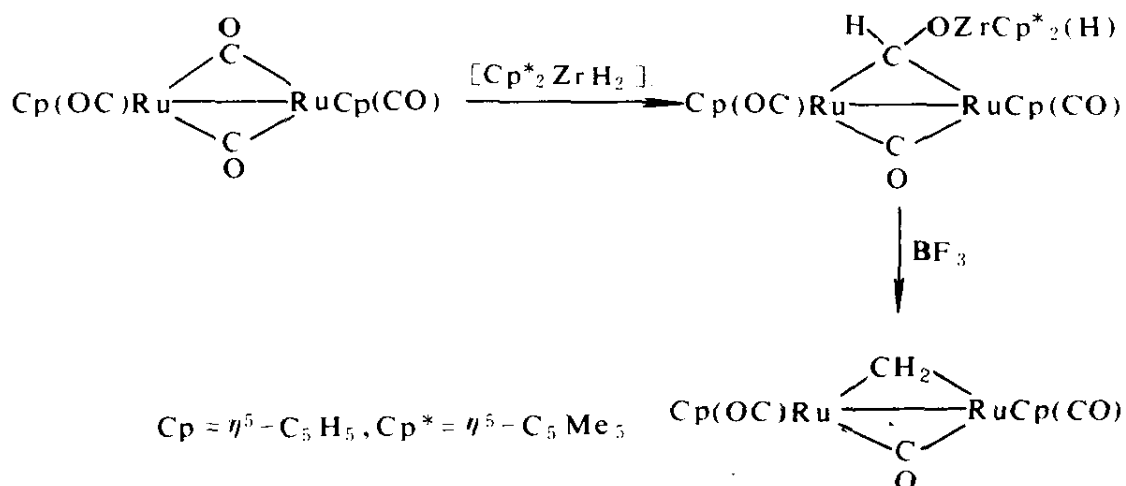


被配位活化的 CO, 键矩伸长, 键序降低:

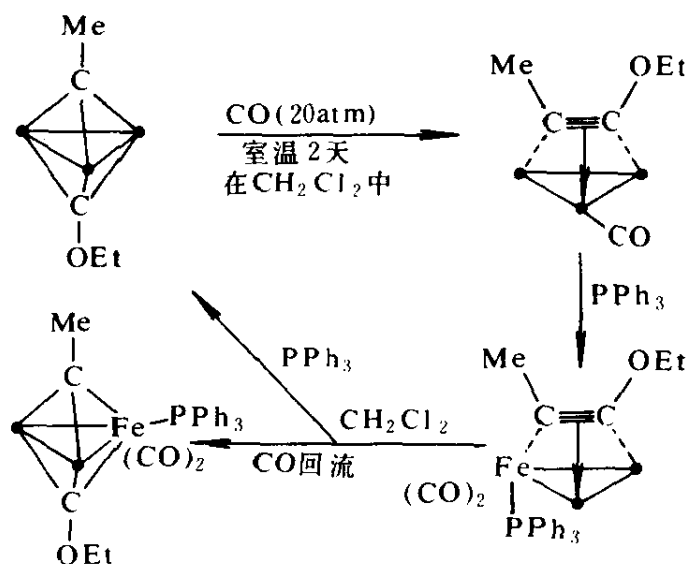
项目	单核	双核	多核
$d_{\text{C-O}} (\times 10\text{nm})$	1.12~1.19	1.16~1.20	1.19~1.30
$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$	1950~2150	1750~1900	1600~1800

新近合成的簇合物 $[W_4(\mu-CO)(CO)_2(OR)_{12}]$,其 $\mu-CO$ 的C—O键矩已达 $0.146\text{nm}^{[17]}$ 。

在金属原子上配位活化的CO,直接被 H_2 还原的例子比较少见,但用氢化物或质子酸为氢源,C—O键易断裂并生成亚甲基配合物 $^{[18]}$:

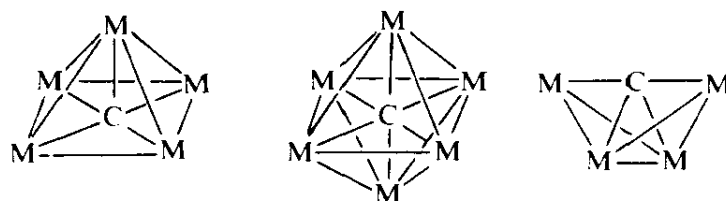


在适当的条件下,被配位活化的 C_1 物种能发生偶联反应,生成炔类配体的簇合物,且其 $C\equiv C$ 键能可逆地断裂和重组 $^{[19]}$:

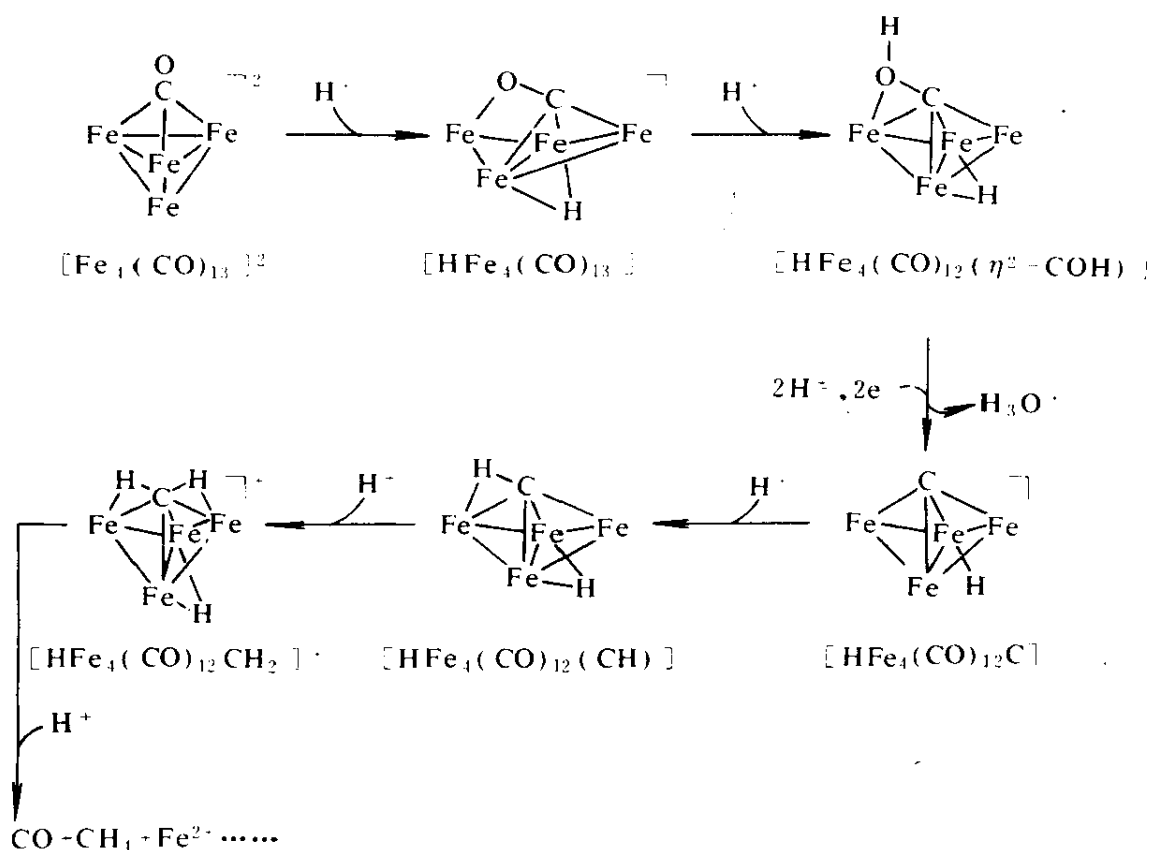


近年来,还出现了一类含碳原子为配体的簇合物,它们作为CO解

离吸附的模型而引人注目^[20]。这类化合物多半含有 V III 族过渡金属元素，尤其是钴和铁。以下是铁-碳原子簇的几种结构：

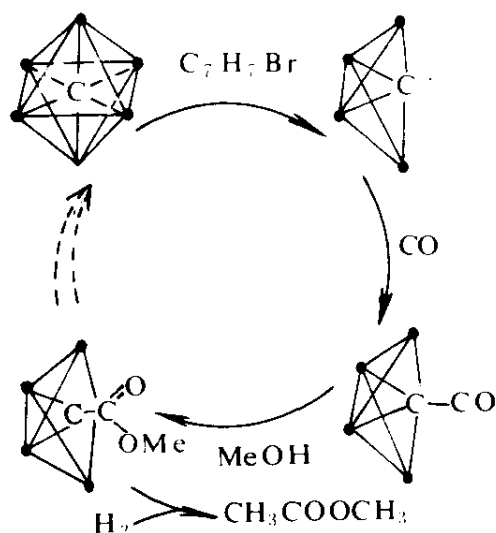


大多数碳化合物金属原子簇含有 C₁ 物种，但含 C₂~C₆ 物种也已合成^[21~23]。碳原子裸露的原子簇具有丰富的反应性，例如，从配位的 C—O 键断裂后而生成的 Fe₄C⁻ 簇合物，经质子酸处理后，可生成甲烷^[24]：

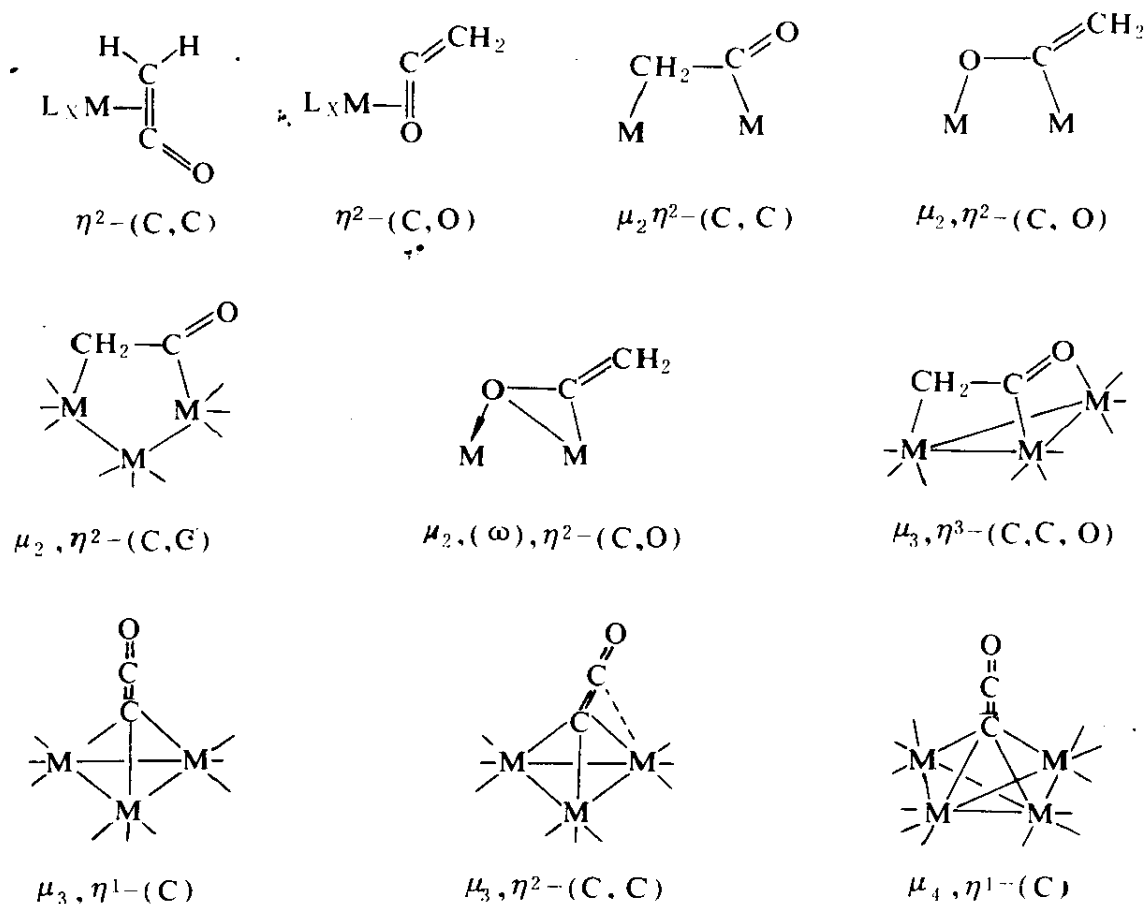


碳原子被包含在簇格内部的簇合物比较稳定，但其簇格外围的“金属壁”一旦遭到破坏，露出的碳原子仍然富于反应性。例如，Fe₆C 簇合物被氧化生成 Fe₄C⁺后，四配位的碳原子经 CO、MeOH 加成反应，

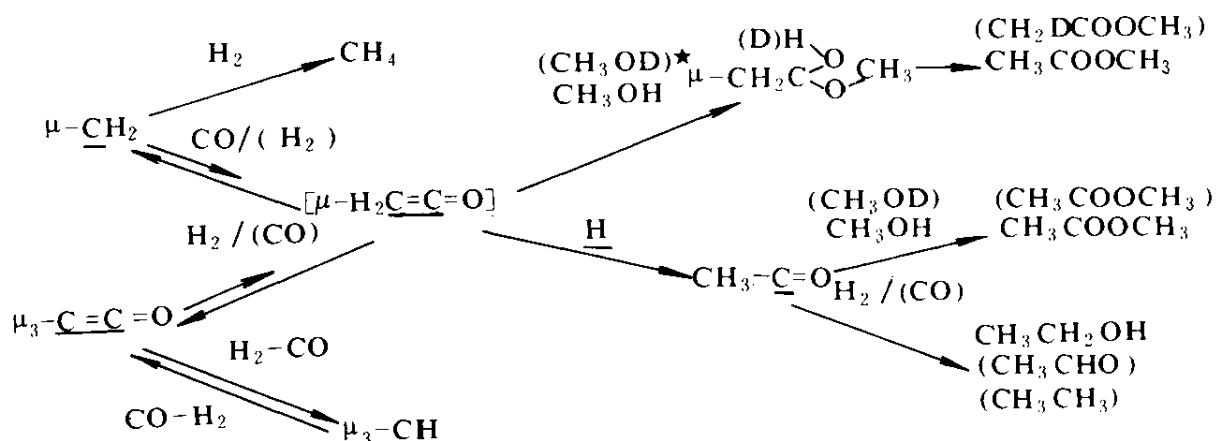
被 H_2 还原后产生醋酸甲酯^[25]：



为阐明一氧化碳氢化还原的机理，近年来，过渡金属-烯酮（亚烯酮基）络合物化学的研究非常活跃^[26]。现已发现，烯酮配体与过渡金属有多种的配位模式：



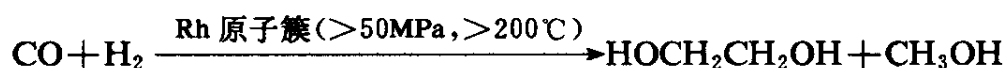
这些配位的烯酮或亚烯酮具有活泼的反应性能。它们可发生亲核、亲电反应^[27]；C—C 键断裂或脱羰反应^[28]；不饱和烃插入 M—C 键的反应^[29]；亚烯酮基中 CO 的取代反应^[30]和氢化反应^[31]。这些丰富的反应性能，为阐明 CO 的配位活化和氢化还原的机理提供了合适的模型^[32]。蔡启瑞等基于红外光谱、磁化率和光电子能谱数据和以 CH₃OD 为截取剂的实验结果，提出了 CO 氢化还原的金属氧卡宾—卡宾—烯酮—乙酰基—乙醛（乙醇）的缔合式机理^[33,34]：



综上所述，CO 配位活化的机理研究仍然非常活跃。随着 CO 化学基础研究的深化和知识的累积，期待开拓利用 CO 的高效率、高选择性的新反应。

2. 从合成气制乙二醇

由合成气制乙二醇是 70 年代初期 Union Carbide 开发的新反应，也是原子簇络合物在均相催化中应用的一个成功例子：



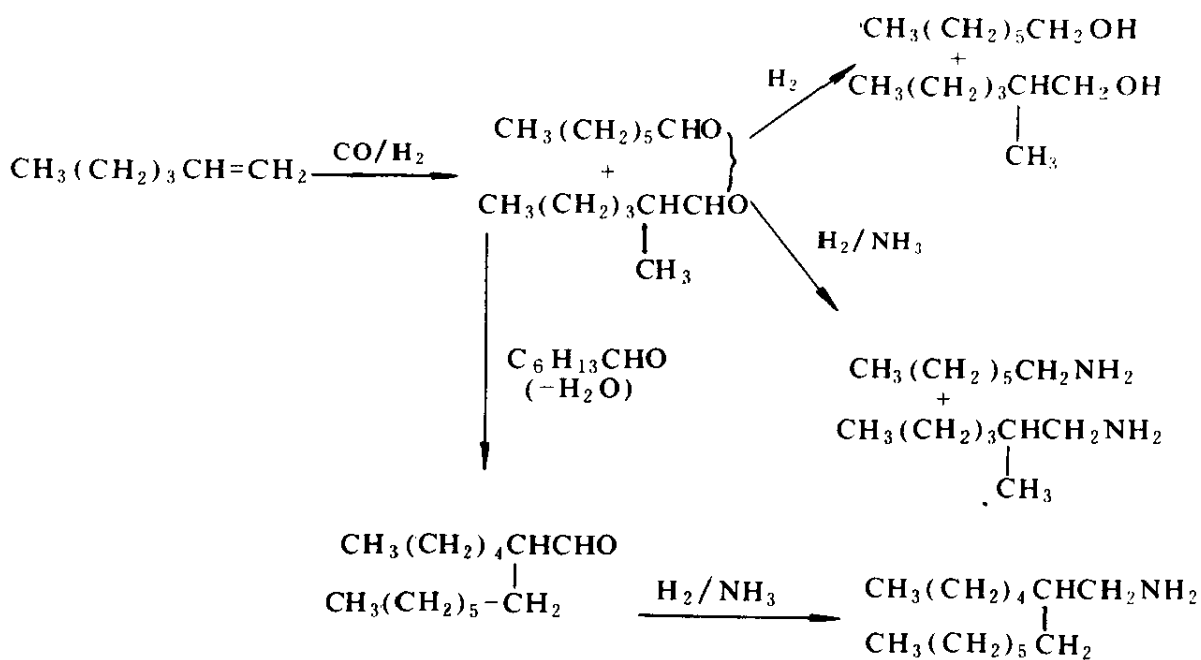
该反应的机理已有详细的介绍^[1]。根据现场红外光谱研究的成果，推断其催化活性物种是多核铑簇合物。用一系列簇酪稳定的铑簇合物 $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ， $[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ 和 $[\text{Rh}_{17}\text{S}_2(\text{CO})_{32}]^{3-}$ 为催化剂的前驱，也确信铑簇合物是催化活性物种^[35,36]。至今，有关上述反应的专利已达 50 件。在日本，分批试验的结果为：用 Rh-膦催化体系，碳效

率为 67%，乙二醇的时空得率已达 259g/L·h；而用 Rh-苯并咪唑体系时，碳效率为 58%，时空得率为 125g/L·h^[37]。这些结果已达到日本“阳光”计划的预定目标。但为实现工业化，今后仍需在提高反应效率和缓和反应条件方面下功夫。

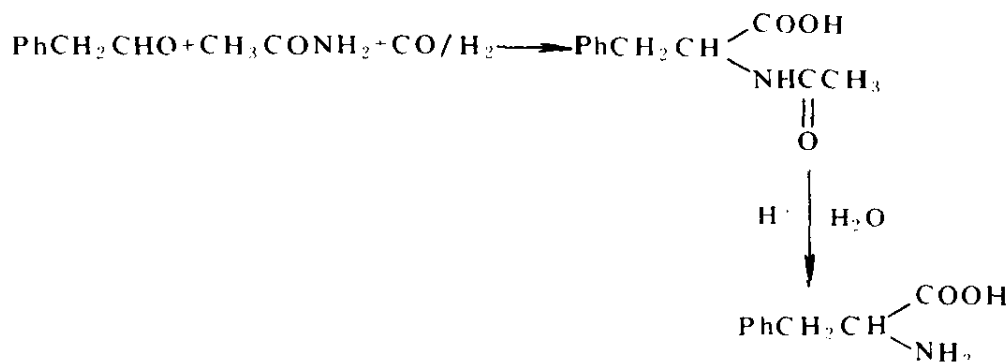
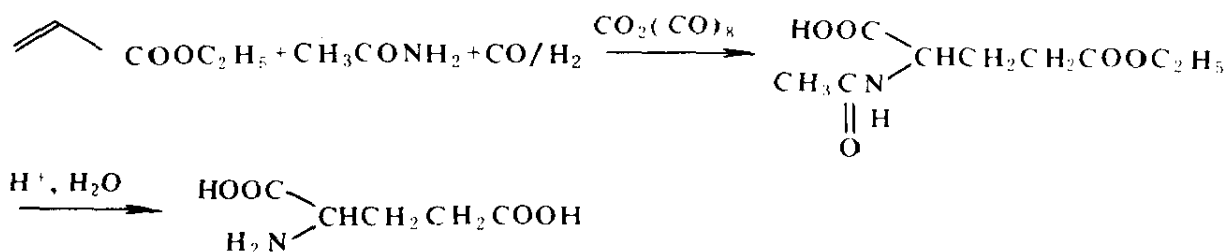
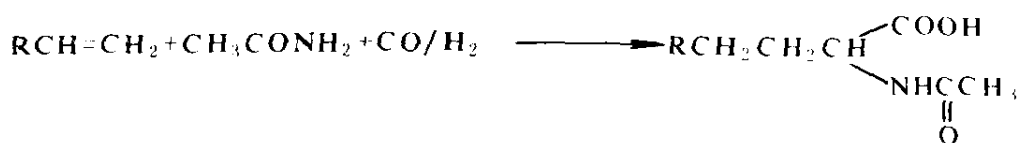
3. 利用 CO 的新反应

近年来，以 CO 为原料已开发了许多新反应，合成了种种专用化学品。

(1) 合成脂肪族伯胺的新路线 过去，工业上利用醇或醛的胺化生产低分子量的脂肪胺，但伯胺的选择性很低。新近，Texaco 公司的研究者 Knifton 等成功地开发了合成脂肪族伯胺的新路线。该反应在 150~250℃ 及 3.5~13.5MPa 的条件下进行，并由添加叔膦所促进。烯烃的最高转化率为 85%，生成伯胺的选择性为 30~57%^[38]：

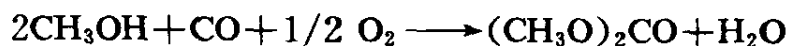
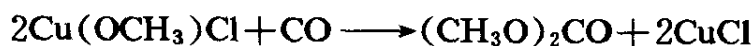
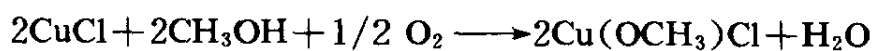


(2) 烯（或醛）、酰胺和 CO/H₂ 的氨化—羧化反应 Knifton 等也开发了由烯（或醛）、酰胺和 CO/H₂ 合成氨基酸的新反应^[38]。用 Co₂(CO)₈ 或 Co-Rh 催化剂，在温度 100~130℃ 和 CO/H₂ 的压力为 5.5~13.5MPa 的条件下，烯烃的加氢甲酰化和醛的氨化同步进行：



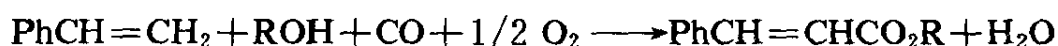
该反应适用于含 3~18 个碳原子的烯或醛，转化率一般为 70~90%。产物酰胺羧酸可作为表面活性剂或螯合剂，或加水分解合成氨基酸。

(3) 醇、酚（或烯烃）与 CO/O₂ 的氧化羰化 醇、酚（或烯烃）与 CO/O₂ 的氧化羰化是最近刚开发的新反应，用于合成种种的碳酸酯。碳酸酯是合成聚合物、医药和农药的重要原料，工业上多半采用光气法生产，但光气剧毒。最近，Romano 等采用 CuCl 为催化剂，在 CO/O₂ 的压力为 2.5MPa 和温度 130℃ 的条件下，从甲醇的氧化羰化合成了碳酸二甲酯^[39]。以铜为基准，收率为 325%，选择性达 100%。催化反应为：



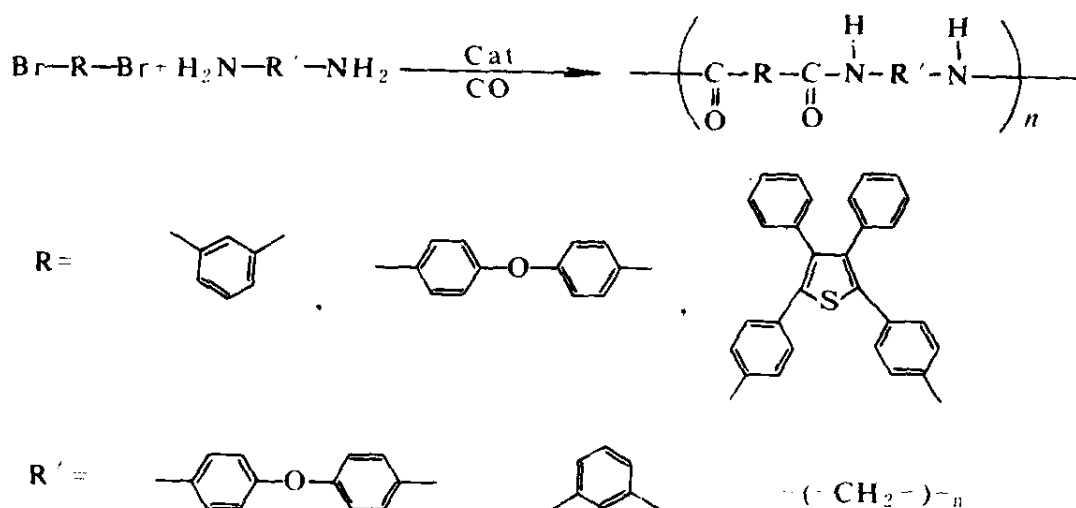
福冈等发现,用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为催化剂,添加助剂 Bu_4NBr 和对苯醌,用苯酚代替甲醇作原料也能发生上述反应^[40]。

最近,中嶋等用苯乙烯代替醇或酚,用催化剂 PdCl_2 、 CuCl_2 和助剂 KOAc ,在温度 120°C 和 4.0MPa 的压力下,开发了苯乙烯、乙醇和 CO/O_2 的氧化羰化反应^[41]:



用乙醇为原料时,苯乙烯的转化率为 62% ,生成产物的选择性为 82% ^[41]。如果以甲醇代替乙醇,并添加助剂 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$,苯乙烯的转化率可提高至 86% ,生成桂皮酸甲酯的选择性高达 91% ^[42]。

(4) 以 CO 为原料合成高分子 芳香族聚酰胺具有耐热性能和机械强度高的优点。传统的生产工艺采用芳香族二胺和二元酸或其酰卤的缩合反应。最近,开发了在过渡金属络合物的催化作用下,芳香族双卤化物和二胺直接与 CO 发生羰化缩合反应,高收率地合成了聚酰胺高分子^[43,44]:



在常压和室温下,用 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{NiCP}(\text{bPy})$ 作催化剂,聚酰胺的收率可高达 $84\sim 98\%$,与传统的生产工艺相比,该

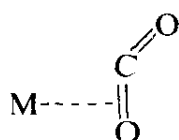
法原料易得，反应条件缓和。

三、CO₂ 的配位活化与应用

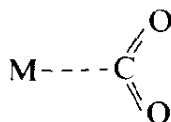
利用有机金属络合物进行 CO₂ 的配位活化，并使其与有机化合物反应，转化 CO₂ 成种种专用化学品或高分子材料，这不仅是碳—化学中一个重要的研究内容，而且也是控制环境污染、确保碳循环的一条有效途径。

1. CO₂ 的配位活化

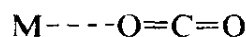
CO₂ 是不活泼分子，由于端基氧原子与碳原子电负性的差别，其中心碳原子易受亲核试剂的攻击，生成 1:1 的加成产物^[45]。单核的金属-CO₂ 络合物，一般是 CO₂ 中碳原子与金属络合物的 η^1 -CO₂ 加成产物。这类型的络合物，其电子从金属原子反馈到 CO₂ 的 π^* 轨道。因此，中心金属原子一般呈低氧化态。而在 η^2 -CO₂ 型络合物中，金属原子与 CO₂ 的碳或氧原子之间形成共价键。因此其中心金属原子未必是低氧化态。迄今，许多 CO₂ 配位的金属络合物已被合成，且具有多样的络合模式，最基本的三种模式如下所示：



η^2 -侧基



η^1 -C

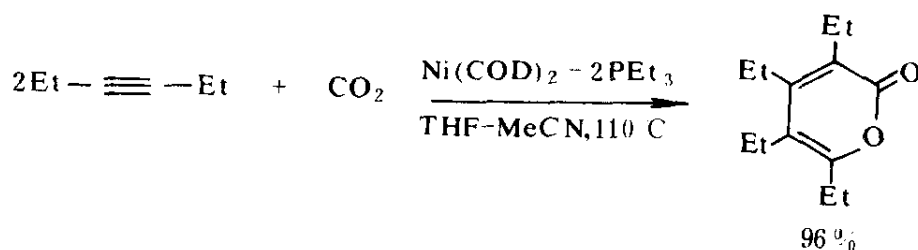
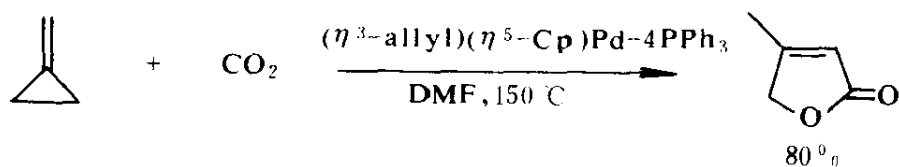
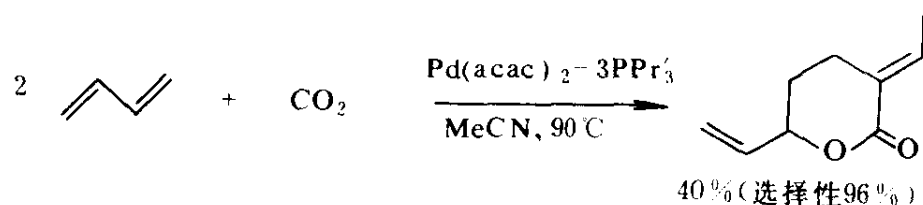


η^1 -O(端基)

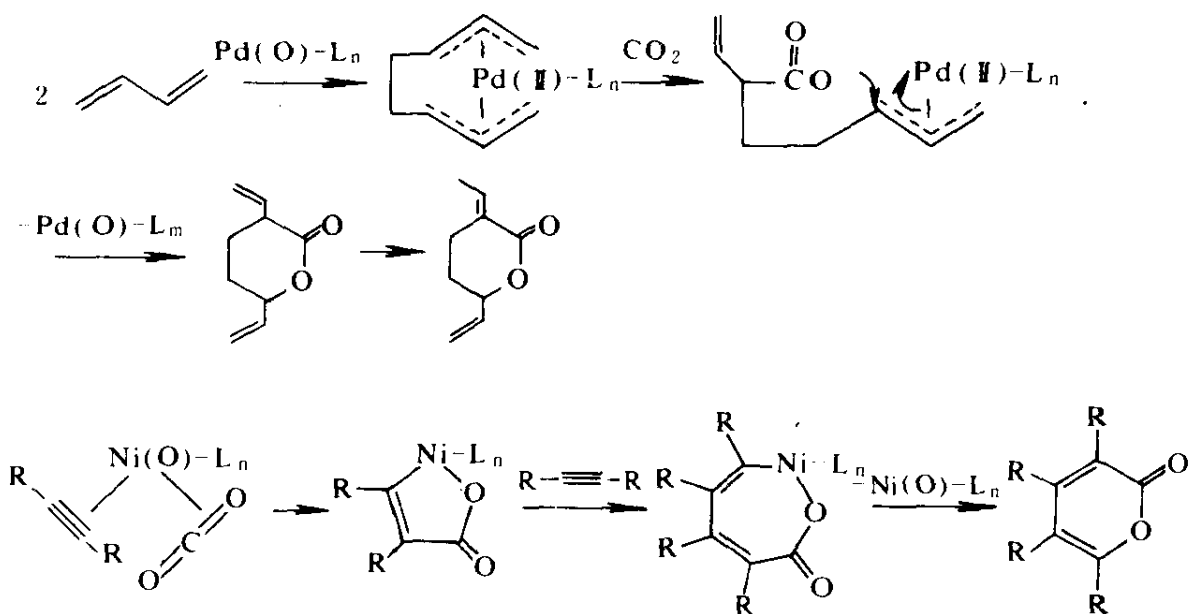
2. 在有机合成中的应用

迄今，用过渡金属络合物催化剂，利用 CO₂ 与不饱和烃反应，已合成了许多新化学品^[50~52]，这也是保留两个氧原子产品的有效方法。CO₂ 与不饱和烃的结合方式，可分为 CO₂ 的碳原子与不饱和烃的碳原子生成 C—C 键和 CO₂ 的氧原子与不饱和烃的碳原子形成 C—O 键两大类。

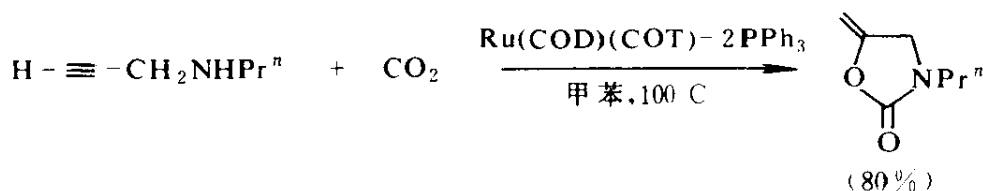
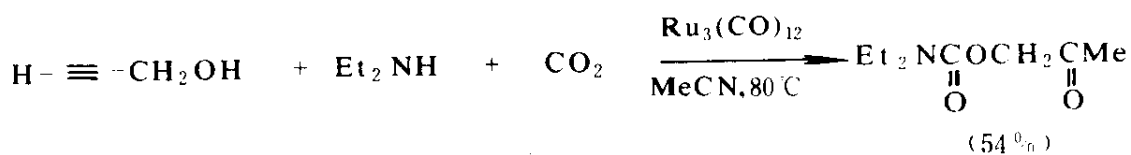
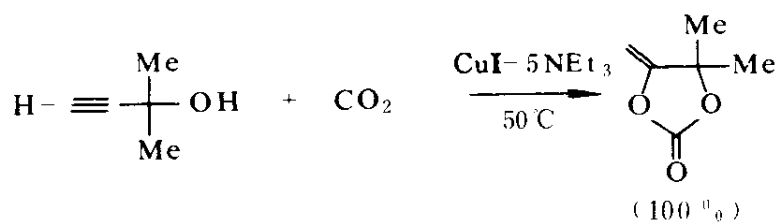
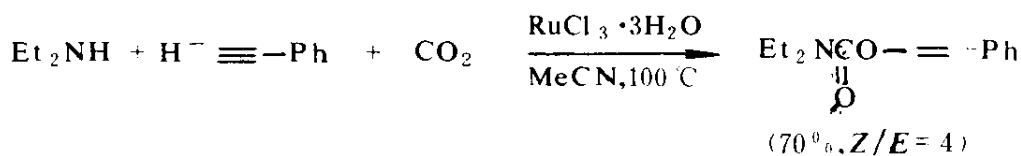
在 Pd-膦或 Ni-膦络合物催化剂的作用下，CO₂ 可与某些烯、二烯和炔类化合物发生反应，高收率、高选择性地生成种种不饱和内酯^[53~55]：



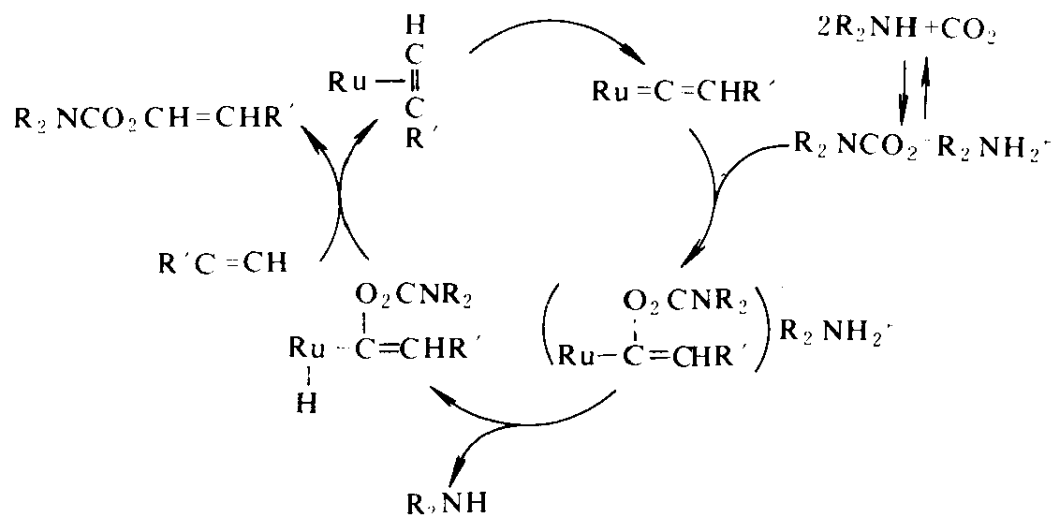
这些反应都经历了氧化加成、插入和还原脱离等有机金属络合物催化反应的基元步骤, CO_2 的碳原子与不饱和烃的碳原子结合, 生成含新的 C—C 键的中间物:



用不饱和烃固定 CO_2 的另一途径, 是在催化剂的作用下, CO_2 的氧原子与不饱和烃生成含 C—O 键的反应^[56~59]:



上式中，仲胺、炔类化合物和 CO_2 的催化循环机理如下所示：

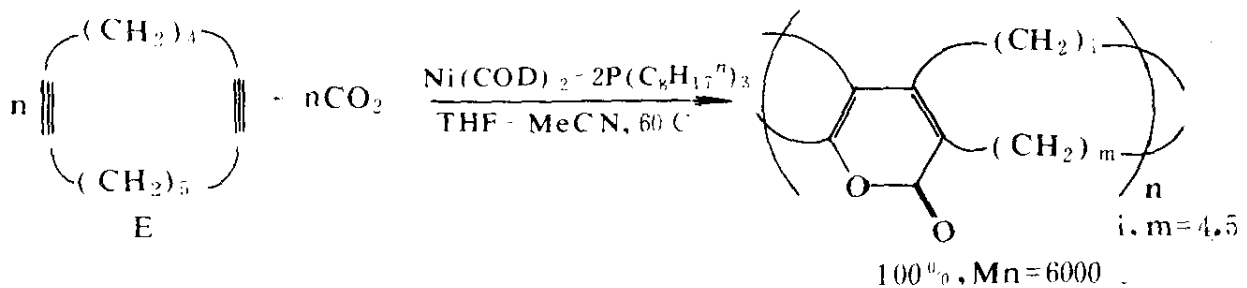
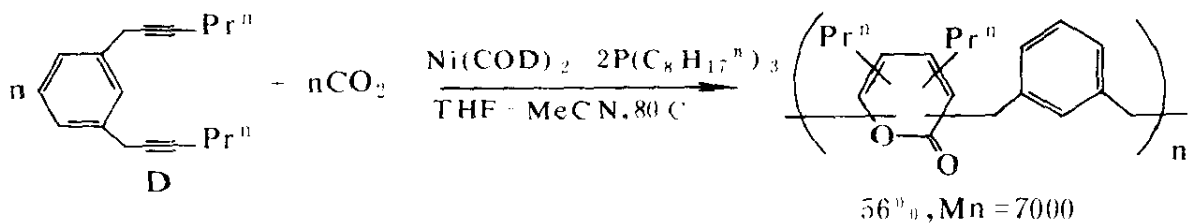
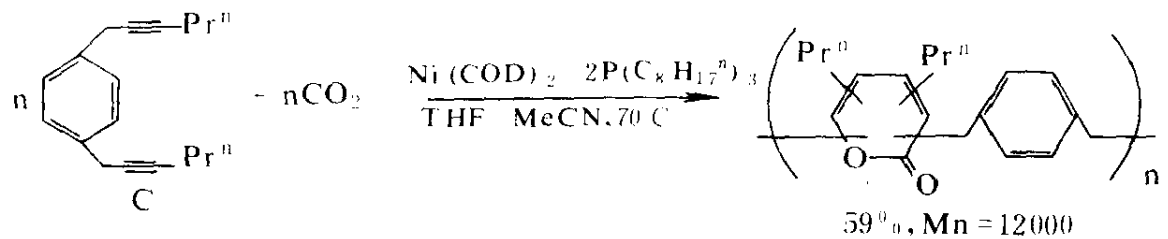
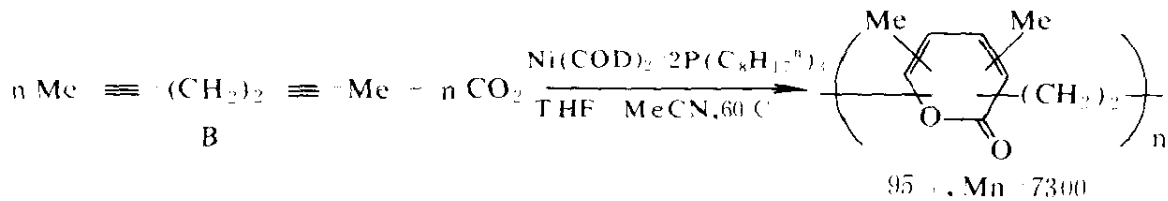
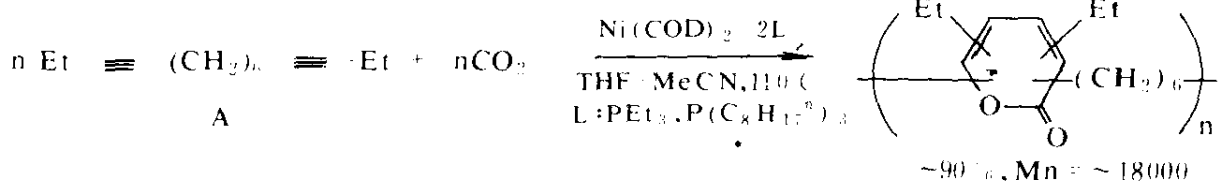
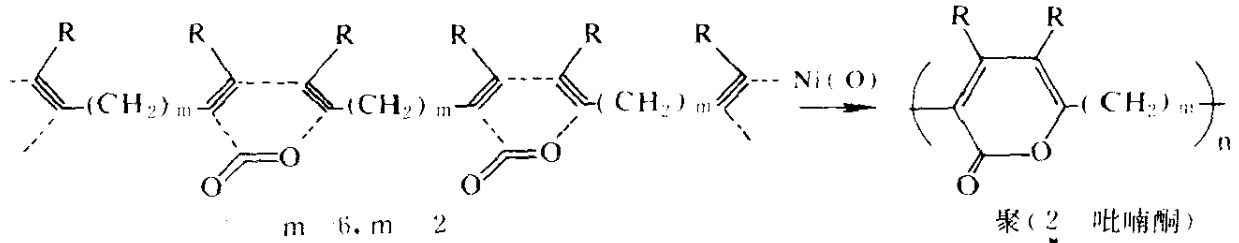


首先，仲胺与 CO_2 反应，生成脬基阴离子。钌催化其氧原子与炔烃的碳原子生成含 $\text{O}-\text{C}$ 键的中间物。循环反应过程中，钌卡宾络合物参与反应。

3. 在分子合成中的应用

利用 CO_2 的交替共聚合成高分子是固定 CO_2 的另一途径^[60]。含

CO₂ 的交替共聚高分子已作为一类新的结构材料和功能高分子而引起人们的关注。近年来,日本化学家 Tsuda 等用磷-镍络合物催化 CO₂ 与无环二炔及环二炔高效共聚,生成一系列的聚(2-吡喃酮)高分子^[61~63]:



这些反应都是 CO_2 与不饱和烃的交替共聚，并包含了形成 C—C 键的产物。为充分发挥这类共聚物的特性，如何提高和控制其聚合度是今后的主要研究内容。

迄今，有机金属络合物催化不饱和烃固定 CO_2 的反应，所用的不饱和烃仅局限于炔、丁二烯、丙二烯和亚甲基环丙烷等化合物。但用最简单的烯烃（如乙烯和丙烯）固定 CO_2 的反应，未见报道。这是有待今后开拓的有趣课题。

四、甲醇制醋酸

60 年代末 Monsanto 公司开发的甲醇液相羰化生产醋酸的技术已用于七个国家的九套生产装置，其产量几乎占世界醋酸产量的一半^[64]。该法用 Rh-I 催化体系，在 175°C 和 2.8MPa 下，基于甲醇或 CO ，醋酸的收率分别高达 99% 和 90%。这是现今生产醋酸最成功的方法。然而，该法需用昂贵的铑催化剂，铑的世界年产量仅 6000kg 左右，因而需要有一个精心设计的催化剂循环、回收系统。此外，反应中需用多量的助催化剂碘化物，腐蚀设备，工厂设备费、维修费高。为克服上述缺点，近年来，非铑体系、非碘体系、气相法和均相多相化等研究正在加速开发中。

1. 甲醇气相羰基化制醋酸

用含磷配体的聚苯乙烯高分子键联的铑催化剂，在温和条件 (100°C , 0.1MPa) 下，显示了甲醇气相羰化生成醋酸的活性 (转化数 0.04h^{-1})^[65]。反应过程仍需添加助催化剂 CH_3I 。为提高其活性，要求提高反应温度至 $170\sim 285^\circ\text{C}$ 之间，但受到高分子载体热稳定性的限制。

活性炭，无机氧化物载体也被采用，用活性炭负载的铑催化剂，在 210°C 和 0.1MPa 下，生成醋酸的活性是 $0.25\text{mol}_{\text{Ac}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{Rh}} \cdot \text{h}$ ^[66]。当以 SiO_2 、 TiO_2 或 Si-Al 氧化物作载体时，在 210°C 和 CO 的压力为 4.0MPa 下，其活性为 $0.1\sim 0.5\text{mol}_{\text{Ac}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{Rh}} \cdot \text{h}$ ^[67]。用双磷铑络合物负载于氧化物的催化剂 $\text{Rh}-[1,2\text{-二苯基膦乙烷}]^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，在 180°C 和 2.0MPa 下，其活性高达 $1.9\sim 4.5\text{mol}_{\text{Ac}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{Rh}} \cdot \text{h}$ 。且经 100h 的连续试验后，其活性仍然保持不变^[68,69]。

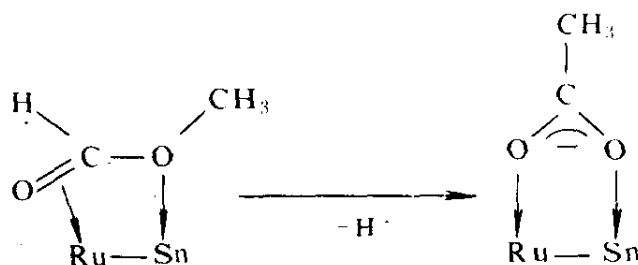
非铈催化体系气相合成醋酸的工艺路线也在开发中。研究结果表明，镍是最有效的催化剂，其助催化剂是膦类化合物或碱金属卤化物，痕量的钼、铬或钨^[70]。用负载于活性炭的镍催化剂，当原料气CO中含有适量的氢时，可提高醋酸的收率。在250℃和1.1MPa的条件下，甲醇的转化率为85%，生成醋酸和醋酸甲酯的选择性为70%^[71]。

2. 只用甲醇为原料制醋酸

新近，篠田等开发了一条只用甲醇为原料一步合成醋酸的新路线^[72~75]。该法用一系列Ru-Sn络合物 $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_4]$ ， $[\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)_4]$ ， $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ 或 $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{L}]$ ($\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}, \text{PPh}_3$)为催化剂，在极性的溶剂 CH_3CN 或 CH_3NO_2 中，于常压、65℃下，从甲醇直接生成醋酸甲酯，醋酸的转化数为 0.16h^{-1} 。单独用甲醇、甲醛或醋酸甲酯为底物，考察了催化剂的性能。结果表明，从甲醇生成醋酸经过如下途径：

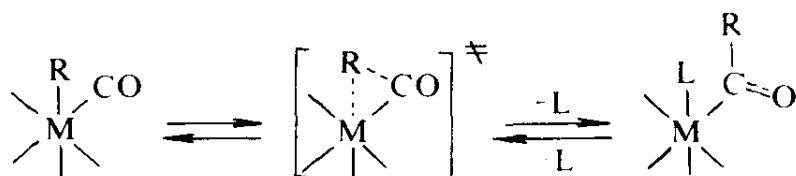


反应过程中，配体 SnCl_3 是必不可少的，尤其在 HCOOCH_3 异构化为 CH_3COOH 这一步骤。 HCOOCH_3 的羰基和甲氧基分别与软的Lewis酸Ru(II)和硬的Lewis酸Sn(II)相互作用，这种双中心的协同效应，促进甲酸甲酯顺利异构化为醋酸：

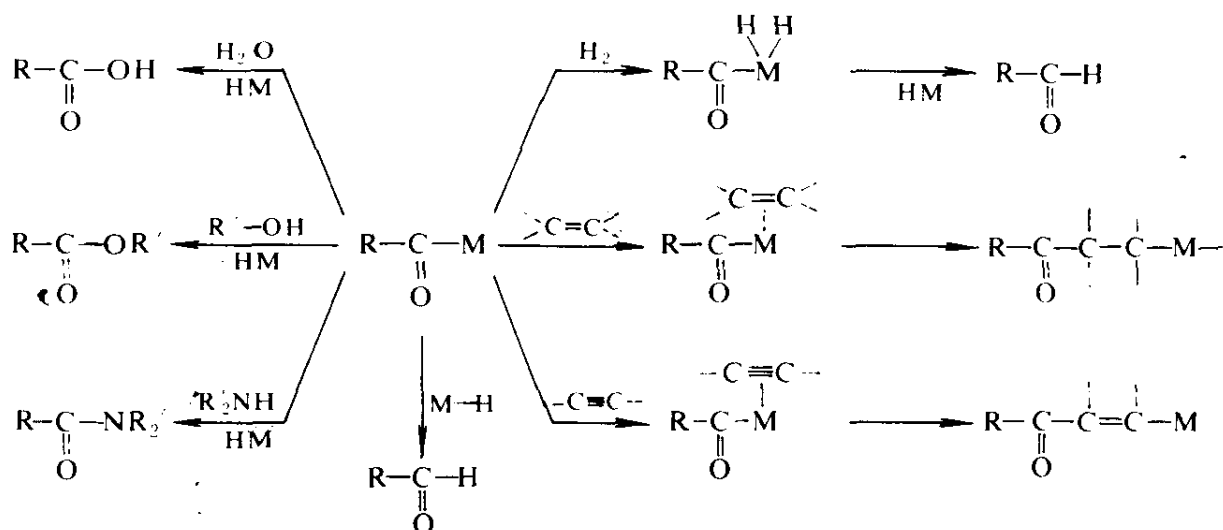


总的反应机理可用下式表示：

基或芳基等转移到 CO 的碳原子上, 生成金属羰基络合物 $M(R)C=O$:



R 基吸电子能力越强, 不利于重排, M-R 基越稳定, R 基转移越难, 一般而言, 金属羰基络合物 $M(R)C=O$ 的碳原子易受到亲核试剂 R^- 、 RO^- 、 R_2N^- 、 OH^- 和 H^- 等的攻击, 生成相应的加成物。因而不饱和烃羰基化的产物可以是醛、醇、酸、酯或酰胺等羰基物:



1. 烯烃氢甲酰化

氢甲酰化是可溶性过渡金属催化剂在工业上的最大应用之一, 现在每年大约有 4~5 百万吨醛及其衍生物是以均相钴或铑催化剂进行生产的。钴催化剂的反应条件比较苛刻 ($160\sim 200^\circ\text{C}$, $5\sim 10\text{MPa}$), 铑催化剂的使用条件比较温和 ($80\sim 120^\circ\text{C}$, $1.5\sim 2.5\text{MPa}$), 但金属铑价昂贵, 因此, 近年来铑的回收^[79]和均相复相化铑催化剂的研究十分活跃^[80~82]。

含功能团高分子可作为铑催化剂复相化的一种载体。在国内, 江英彦等制备了一系列含硫高分子配体, 如聚- γ -巯丙基硅氧烷, 含-SR

基聚氯乙烯和含氮的高分子配体,如聚硅氨烷,聚铝氨烷等的铑络合物,研究了乙烯、己烯和环己烯等的氢甲酰化,取得了较好的结果^[83~86]。其中,用聚铝氨烷-铑络合物催化剂进行醋酸乙烯的醛化,产物为 α -乙酰氧基丙醛,收率90%,没有检出副产物。此外,用高分子键联的Ru-Co双金属络合物也用于烯烃的氢甲酰化反应^[87]。Hartly等采用含膦配体的聚苯乙烯高分子锚定铑络合物催化剂P-(PPh₂)Rh(CO)(acac),考察了己烯-1的氢甲酰化反应,在68℃和1.0MPa下,当膦与铑比为8.0时,产物醛的正/异构比由均相体系的2.6提高到16.5,但转化率和选择性不够理想^[89]。在50℃和5.5MPa下,反应4.5h后产物醛收率达97.1%,但正/异构比仅为2.7。该催化剂在水气氛中稳定。

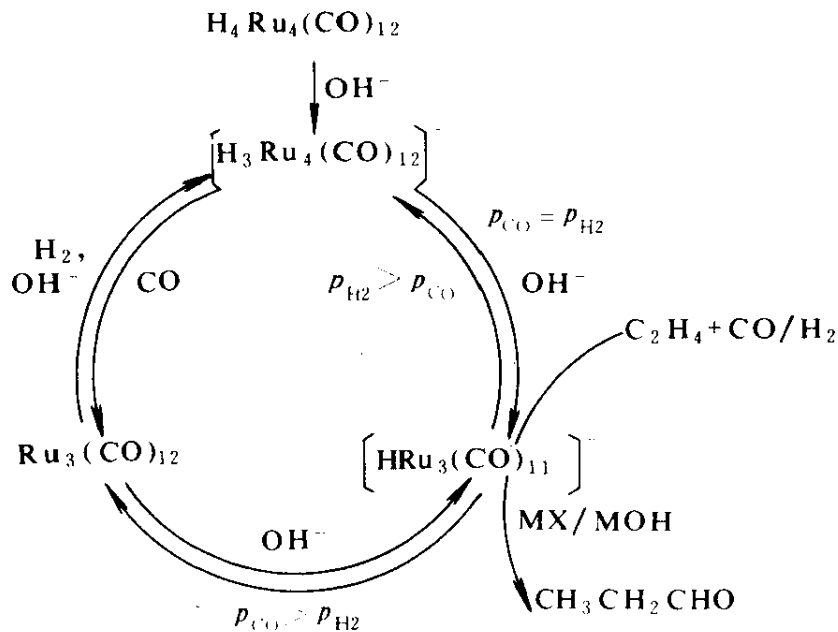
由于含功能团有机高分子的热稳定性和机械强度较差,使其应用受到限制。用无机氧化物作载体,可望克服上述缺点。Rony等将RhCl(CO)(PPh₃)₂负载于SiO₂、 γ -Al₂O₃等载体上,制成负载型的液相催化剂(Supported Liquid-Phase Catalyst,简称SLPC),用于丙烯的氢甲酰化反应。在90℃、1.6MPa和[Rh]=5.5mol/m³(Rh在PPh₃中的浓度)下,醛的收率达99.5%,正/异构比为9.3。连续试验800h后,催化剂的活性未发现明显下降^[90]。但由于负载催化剂的活性物种可溶于有机物,在产物醛的不断洗提下,铑仍有可能流失。

均相复相化的另一条途径是制备负载型的水相催化剂(Supported Aqueous Phase Catalyst,简称SAPC)^[91~92]。利用水溶性的配体,如磺化的三苯基膦,制成水溶性的过渡金属络合物,将其溶于水中,再吸附在高比表面的亲水性载体上。Davis等用这种方法制备了负载型的磺化三苯基膦-Rh,Co,Pt-Sn等络合物催化剂,研究了烯烃氢甲酰化反应。结果表明,这类催化剂具有较好的催化性能,且制备简单、易与产物分离等优点^[93,94]。SAP催化剂也可方便地用于高碳烯的氢甲酰化。Cornils等利用SAP催化剂研究了油醇的氢甲酰化^[92],以0.02g_铑/g_{油醇}和油醇/环己烷=25%的比率,在100℃和5.0MPa下反应5.5h,醛的收率达96.5%。

袁友珠等利用SAP催化剂,采用固定床体系研究了催化剂的配体

效应、烯烃碳数规律和温度对烯烃氢甲酰化的影响^[95~97]。添加适量的碱金属卤化物，可增加时空得率约 2.5 倍，产物正构醛的选择性提高 10~15%^[98]。用 KCl-SAP 铑络合物催化己烯-1 的氢甲酰化，最高转化数为 260h⁻¹。利用现场 IR 研究，讨论了添加助剂加快 CO 插入反应速率和降低中间体位能和生成活化能的作用机理^[99]。进一步的机理研究表明酰基物中间体的氢解可能是速控步骤^[100,101]。

过去几年，金属簇合物在氢甲酰化中的应用研究仍很活跃。已有许多综述评论了该领域的研究成果^[102~104]。近年来，作者曾用 Ru₃(CO)₁₂、H₄Ru₄(CO)₁₂、[PPN][HRu(CO)₁₁] 和水溶性的钌簇合物 Ru₃(CO)₉(Ph₂P-*m*-C₆H₄SO₃Na)₃ 为催化剂，研究了乙烯和丙烯的氢甲酰化反应，发现了添加 LiCl、KCl、KBr 和 I₂ 等七种卤化物对催化活性有显著的促进作用。根据红外光谱的实验结果，提出了钌羰基簇合物的可能催化循环机理^[105~107]：



作者还利用氢甲酰化催化剂 Ru₃(CO)₁₂ 和水煤气变换催化剂 M(CO)₆ (M=Cr, Mo, W) 的组合，顺利实现了水煤气变换-OXO 过程的偶联反应^[108,109]：

虽然反应过程需要光照射,但其产物醛有很高的正/异构比,这是传统的 OXO 过程所不及的。

前已述及,甲烷均相氧化制甲醇,甲烷直接羰化制醋酸和丙烷羰化制丁酸等反应都是近年来取得的最新进展。这些反应都涉及 C-H 键催化活化的理论问题,C-H 键不同程度的活化将导致生成不同的产物,如醛、醇或酸。因此,今后在追求提高活化效率的同时,有效控制 C-H 键活化程度的研究也不可忽视。

本文介绍的只是近年来 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 CH_3OH 等在均相配位催化及其复相化方面的一些新进展,并未涉及这个专题的全部内容,但已不难看出,碳一化学的研究正在日益扩大:均相选择氧化甲烷制甲醇;甲烷、丙烷直接羰化分别制醋酸和丁酸;合成气一步制乙二醇;烯类、合成气和氨(或酰胺)制伯胺和氨基酸;烯、醇和 CO/O_2 的氧化羰化合成酯;利用 CO_2 合成种种不饱和内酯和交替共聚高分子;Ru-Sn 原子簇催化甲醇制醋酸等一系列新反应都是最近几年刚刚被开拓出来。这些进展和突破,不仅推动了化学学科的发展,而且将给化学生产工艺带来重大变革。在当前石油市场不稳定的情况下,碳一化学的科研成果将加速向工业化推进,开创化工生产的新局面。

参 考 文 献

- [1] 钱延龙,廖世健主编,《均相催化进展》,pp161-188,化学工业出版社,1990年。
- [2] Y. Amenomiya, V. I. Birss, et al., *Catal Rev-Si, Eng.*, 32(3)163(1990).
- [3] R. D. Scivastava, P. Zhou, et al., *Catalysis*, 9, 183(1992).
- [4] M. J. Brown, N. D. Parkyns, *Catal. Today*, 8, 305(1991).
- [5] 伊藤卓,化学と工业,37(9),646(1984).
- [6] L. C. Kao, A. C. Hutson, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 700(1991).
- [7] R. A. Pariana, D. J. Taube, et al., *Science*, 259, 34(1993).
- [8] P. E. Ellis, J. E. Lyons, et al., *European Pat. EP 0296 712 A2*.
- [9] N. D. Parkyns, C. I. Warburtong, et al., *Catal. Today*, 18, 385 (1993).
- [10] Y. Fujiwara, et al., *Chem. Lett.*, 1141(1992).
- [11] H. Dalton, Univ. of Warwick, *Annual Rept. Gas Res. Inst. Assoc. Prog.*, 1992.
- [12] L. D. Field, A. V. George, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1339(1991).
- [13] F. Quignard, A. Choplin, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1589(1991).

- [14] B. B. Wayland, A. E. Sherry, et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 114,1673(1992).
- [15] 钱延龙,廖世健主编,《均相催化进展》,pp233-304,化学工业出版社,1990年。
- [16] 高景星,陈林枫,天然气化工,3,12(1988)。
- [17] M. H. Chisholm, K. Folting, *J. Am. Chem. Soc.* ,111,7283(1989).
- [18] D. H. Berry, J. E. Bercaw, *Polyhedron*,7,759(1987).
- [19] D. Nuel, F. Dahan, et al. , *Organometallics*,4,1436(1985).
- [20] J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* ,22,1(1983).
- [21] V. G. Albano et al. , *J. Organomet. Chem.* , 970(1976).
- [22] A. Ceriotti, et al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,108,5370;8091(1986).
- [23] M. Akita, M. Terada, et al. , *Organometallics*, 11,1825;3468(1992).
- [24] D. F. Shriver, et al. , *J. Organomet. Chem.* , 213,125(1981).
- [25] J. G. Bradly, et al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,103,4668(1981).
- [26] 高景星,区泽棠,天然气化工,5,46(1990)。
- [27] T. W. Bodner, E. J. Crawford, et al. , *Organometallics*,5,947(1986).
- [28] A. Miyashita, H. Shitara, et al. , *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* , 850(1985).
- [29] C. P. Casey, J. M. Oconor, et al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,107,3172(1985).
- [30] A. Hriljac, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* ,109,6010(1987).
- [31] A. Miyashita, H. Shitara, et al. , *Organometallics*,4,1463(1985).
- [32] M. Akita, T. Kawahara, et al. , *Organometallics*,8,687(1989).
- [33] 周朝晖,高景星,蔡启瑞,厦门大学学报(自然版),29(3),286(1990)。
- [34] 周朝晖,高景星,蔡启瑞等,分子催化,4,257(1990)。
- [35] B. T. Heaton, L. Strona, et al. , *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* , 1159(1982).
- [36] R. C. Schoening, J. L. Vidal, *J. Mol. Catal.* ,13,83(1981).
- [37] 小池荣,触媒,29(3),261(1987)。
- [38] J. F. Knifton, J. J. Lin, et al. , *Catal. Today*, 18,355(1993).
- [39] U. Romano, et al. , 日本公开特许,平 2-169549;2-169550(1990).
- [40] 福岡等,日本公开特许,平 1-165551(1989);平 2-142754(1990).
- [41] 中嶋等,日本公开特许,昭 56-15242(1981).
- [42] 高木等,日本公开特许,昭 62-286953(1987);平 2-22247(1990).
- [43] M. Yoneyama, T. Konishi, et al. , *Micromol Chem. , Rapid Commun.* , 11,381(1990).
- [44] M. Yoneyama, M. Kakimoto, et al. , *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* ,27,1985(1989).
- [45] M. Aresta, C. F. Nohile, et al. , *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* , 636(1975).
- [46] C. Jegat, M. Fouassier, et al. , *New. J. Chem.* ,15,17(1991).
- [47] C. Jegat, M. Fouassier, et al. , *Inorg. Chem.* ,30,1521(1991).
- [48] A. Alvarez, E. Carmona, et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 108,2286(1986).
- [49] W. 凯姆主编,黄仲涛等译,《C₁ 化学中的催化》,pp162-210,化学工业出版社,1989。

- [50] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 79, 135(1987).
- [51] 津田铁雄, *化学工业*, 43, 654(1992); *化学*, 48, 410(1993).
- [52] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Catal.*, 74, 97(1992).
- [53] A. Behr, K. D. Juszak, *J. Organomet. Chem.*, 255, 263(1983).
- [54] P. Binger, H. J. Weintz, *Chem. Ber.*, 117, 654(1984).
- [55] 津田铁雄, *化学と工业*, 43(11), 1874(1990).
- [56] R. Mahe, Y. Sasaki, et al., *J. Org. Chem.*, 54, 1518(1989).
- [57] P. Dimroth, H. Pasedach, *Ger. Pat.*, 1164411.
- [58] Y. Sasaki, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.*, 52, 4389(1987).
- [59] T. Mitsudo, Y. Hori, et al., *Tetrahedron Lett.*, 28, 4417(1987).
- [60] 津田铁雄, *化学*, 43, 410(1993).
- [61] T. Tsuda, K. Maruta, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1498(1992).
- [62] T. Tsuda, K. Maruta, *Macromolecules*, 25, 6120(1992).
- [63] T. Tsuda, Y. Kitaike, et al., *Macromolecules*, 26, 4956(1993).
- [64] G. N. Il'inich, V. A. Likhobolov, Y. I. Ermakov, *Kinet. Catal.*, 26(3), 763(1985).
- [65] M. S. Jarrell, B. C. Gates, *J. Catal.*, 40, 255(1975).
- [66] R. G. Schultz, *US Patent*, 3 717 6770(1973).
- [67] A. Krzywicki, H. Marczewski, *J. Mol. Catal.*, 6, 431(1979).
- [68] *US Patent*, 4 776 987(1988).
- [69] G. Ritter, F. Luft, *Chem. -Ind. -Tech.*, 59(6), S. 485(1987).
- [70] *Chem. Eng. News*, 64(20), 7(1986).
- [71] K. Fujimoto, H. Mazaki, et al., *Chem. Lett.*, 895(1987).
- [72] *Chem. Eng.*, (Nov., 1991).
- [73] S. Shinoda, T. Yamakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1511(1990).
- [74] 篠田纯雄, 大西武士等, *触媒*, 34(6), 424(1992).
- [75] T. Ohnishi, T. Suzuki, et al., *J. Mol. Catal.*, 84, 51(1993).
- [76] T. Yamakawa, T. Tsai, et al., *App. Catal. A*, 92, L1(1992).
- [77] 山川哲, 广田正幸等, *触媒*, 35(6), 418(1993).
- [78] 篠田纯雄, 山川哲, *化学と工业*, 46(9), 1423(1993).
- [79] *Chemical Week*, 140(19), 24(1987).
- [80] 陈华, 刘海超等, *化学研究与应用*, 5, 14(1993).
- [81] H. L. Pelt, et al., *J. Mol. Catal.*, 32, 77(1985).
- [82] 竹内和彦等, *触媒*, 34(6), 420(1992).
- [83] H. J. Zong, X. Y. Gao, et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A24(3-4), 224(1987).
- [84] 李永军, 江英彦, *催化学报*, 9, 107(1988).
- [86] S. K. Kao, M. Y. Huang, et al., *Polymer Bulltin*, 19, 353(1988).

- [87] Tang Qi, Zong Huijun, et al. , Chinese J. Polymer Sci. , 9, 39; 171(1991).
- [88] S. G. Hartly. et al. , J. Mol. Catal. , 16, 363(1982).
- [89] C. U. Pittman, J. Am. Chem. Soc. , 97, 1742; 1749(1975).
- [90] P. R. Rony, J. Mol. Catal. , 14, 142(1969).
- [91] J. P. Arhancet, M. E. Davis, et al. , Nature, 339(1989).
- [92] B. Conils, W. Konkol, et al. , Adv. on the Ruhrchemie-Rhone-PoulencProcessbased on Biphasic Liquid Hydroformylation, Proc. 5th Symp. on Relation betw. Homog. / Heterog. Catal. , Novosibirsk, (1986).
- [93] J. P. Arhancet, M. E. Davis, et al. , J. Catal, 121, 327(1990).
- [94] G. I. Hanson, et al. , J. Mol. Catal. , 70m 363(1991).
- [95] 袁友珠,陈鸿博,蔡启瑞,应用化学,10(4),13(1993)。
- [96] 袁友珠,陈鸿博,蔡启瑞,第二届全国青年化学者学术交流会议论文集(武汉), 27 (1992)。
- [97] 袁友珠,杨意泉,张鸿斌,蔡启瑞,高等学校化学学报,14(6),863(1993)。
- [98] 袁友珠,杨意泉,张鸿斌,洪亮,中国专利申请号,93100802.6。
- [99] Youzhu Yuan, Jinlai Xu, et al. , The Third China-France Symp. on Catal. (Dalian, 1993. 8) pp20(0-28).
- [100] 袁友珠,刘爱民等,分子催化,7(6), 384(1993)。
- [101] Youzhu Yuan, Jinlai Xu, et al. , Chinese Chem. Lett. , 5(4), 291(1994).
- [102] 殷元骥,“均相催化进展”(钱延龙,廖世健主编),pp610-632,化学工业出版社,1990年。
- [103] I. Ojima, Chem. Rev. , 88, 1011(1988).
- [104] J. Schwank, in New Trends in CO Activation, Vol. 64, ed . L. Gucci, Elsevier, Amsterdam, pp232(1991).
- [105] 高景星, J. 伊凡斯,催化学报,8(4),384(1987); J. Evans, Gao Jingxing, H. Leach, et al. , J. Organomet. Chem. , 372, 61(1989);高景星,蔡启瑞等,第五届全国 C₁ 化学会议, pp577 (北京,1989)。
- [106] 高景星,区泽棠等,分子催化,4(1),68(1990)。
- [107] 高景星,区泽棠等,厦门大学学报(自然版),30(5),486(1991)。
- [108] 高景星, J. 伊凡斯,催化学报,9(3),280(1988)。
- [109] Gao Jingxing, J. Evans, “China-Japan Symp. on the Noble Metals in Catal. ” (Dalian, 1987) Preceedings, pp67.
- [110] G. W. Parshall, J. Mol. Catal. , 4, 243(1978).
- [111] T. Kobayashi, M. Tanaka, J. Organomet. Chem. , 233, C64(1982).
- [112] 小尺文幸,山本隆一,有机金属合成会志,43,442(1985)。
- [113] H. D. Abbayes, A. Buloup, J. Chem. Soc. , Chem. Commun. , 1090(1978).

- [114] F. Francatanci, M. Foa, *J. Organomet. Chem.*, 232, 59(1982).
- [115] 田中正人,大塚寛治,日本公开特许,昭 61-191650,191651(1986).
- [116] F. Ozawa, H. Yanagihara, *J. Org. Chem.*, 51, 415(1986).
- [117] Y. Fujiwara, I. Kawata, et al., *J. Organomet. Chem.*, 256, C35(1983).
- [118] Y. Fujiwara, I. Kawata, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132(1982).
- [119] B. J. Fisher, R. Eisenber, *Organometallics*, 2, 764(1983).
- [120] T. Sakakura, M. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1113(1987).

21 碳—化学在专用和精细化学品中的应用

袁友珠 (厦门大学化学系, 物理化学研究所 厦门 361005)

一、甲醇羰化及相关反应.....	488
1. 甲醇羰化合成醋酸.....	488
2. 醋酸甲酯羰化合成醋酐.....	490
3. 甲醇还原羰化合成乙醇和乙醛.....	492
4. 醇的氧化羰化和乙二醇的生产.....	493
5. 其它相关反应.....	494
二、烯烃的氢甲酰化 (OXO 过程).....	495
三、Reppe 羰基化和相关的过程.....	499
四、有机卤化物的羰基化作用.....	505
五、Koch 反应.....	506
六、胺羰基化反应 (Wakamatsu 反应).....	508
参考文献.....	509

50年代以来,高速发展的石油化工工业对现代文明的物质基础作出了很大贡献,被认为是本世纪的主要科学成就之一。然而,70年代由于世界性石油危机的刺激,以及石油输出国不断发展本国的石化工业,迫使发达国家对其炼油和石化工业进行重组,将其重点转移到技术密集、吨位小、高附加值的精细化学品和专用化学品生产中。专用化学品一般指专用性质较强、能对口满足用户对产品性能的要求、采用较高技术和中小型规模生产的高附加值的化学品及合成材料等;精细化学品一般是专用性不那么强、小规模生产的高附加值的化学品。专用与精细化学品有时难以区分,它们的用途遍及国民经济和国防建设

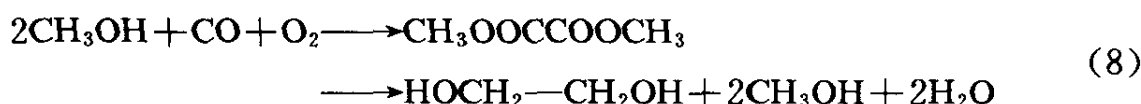
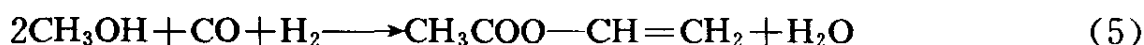
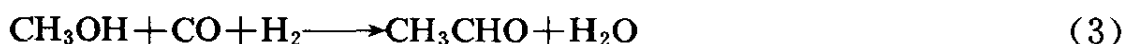
的各个部门，包括燃化工业部门。绝大多数专用和精细有机化学品是利用燃化工业大吨位产品中生产的副产品或小部分中间产品进一步加工生产的，其总吨位数虽不到重有机化学品总吨位的十分之一，但其总产值已与重有机化学品接近。专用和精细化学品竞争激烈，产品和生产技术不断推陈出新，精益求精，是化工高技术的最具竞争性的主战场，制胜的关键主要在于新产品的的设计、催化剂的改进、新催化剂和新催化反应的开发。专用和精细化学品的生产往往需要选择性高并能在温和条件下使用的高效催化剂及试剂。因此，广泛采用均相配位催化、金属有机催化剂及试剂、相转移催化、仿生催化及电催化有机合成及高效固体催化剂等。

以煤、原油和天然气为原料的 C_1 化学，可合成从乙烯等基本有机化学品，直到氨基酸等精细化学品中的几乎所有化学制品，不仅为大工业化学品，也为许多专用和精细化学品的生产提供了新的途径，内容相当丰富，引起人们的广泛重视，成为世界的热门课题。在日本还成立了“ C_1 化学研究会”，拟订了包括乙二醇、乙醇、醋酸等含氧化合物及不饱和烃的发展规划^[1]。近几年虽由于石油价格下跌，以煤制合成气为基础的工业应用受到一定影响，但从天然气获得的合成气或由其转化成的甲醇为原料，合成有机含氧化合物，在经济效益上仍具有一定的竞争力^[2]。 C_1 化学在专用和精细化学品中的应用，经过 20 多年来发展，已取得了重要进展。其中，醋酸（1968，Mansanto）、己二腈（1971，Dupont）、正丁醛（使用 Rh 基水溶性催化剂，1976，Union Carbide）等的生产已工业化外，醋酐（1983，Tennessee Eastman/Halcon SD Grop）、己二二酸（丁二烯双端羧酯化，1984，BASF）、二乙基草酸酯（1980，Ube Industries/Union Carbide）、二甲基碳酸酯（1980，ENI）等约十几种碳一化学品的生产，已被看准将是近年实现工业化的潜在过程。

在以往的文献中，对 C_1 化学在专用和精细化学品中的应用专题已有一些零散的综述^[3,4]，由于这一课题范围较广，限于篇幅，本文将结合一些我国科研人员的研究成果，对 C_1 化学在精细化学品和专用化学品中的重要应用的研究进展作简要介绍。

一、甲醇羰化及相关反应

由合成气高选择性合成的甲醇进一步经羰化、氧化羰化可得到许多工业上重要的含氧化学品，如醋酸、醋酐、乙醇、乙醛、醋酸乙烯酯、丙酸、醋酸乙酯和乙二醇等。关于醇和酯的羰化反应选择性问题的已有综述文章^[5]。从甲醇和合成气形成这些产品的反应如下：



如上所述，醋酸和醋酐已实现工业规模生产。据称，反应 3、4 和 5 也即将实现工业化，但这还要取决于石油价格的上涨幅度；其它反应目前尚处于研究和开发阶段。

此外，甲醇羰化得到的甲酸甲酯，也是合成含氧化合物的重要中间体^[6]，可作为醋酸、乙二醇、甲酸或更高分子量酸及衍生物的原料，同时甲醇经甲酸甲酯中间产物再经加氢将是低温高转化率甲醇合成的一条潜在的工业路线。甲酸甲酯除从甲醇羰化得到外，还可直接从合成气反应产生。

1. 甲醇羰化合成醋酸

甲醇羰化制醋酸是目前醋酸工业中最重要的技术路线。这一反应由 Reppe 发现^[7]，使用羰基 Co、Fe 或 Ni 作催化剂，卤素作助剂，在高 p_{CO} 下使用醇羰化转化成醋酸。由于这个发现，BASF 公司用 Co 催化剂、碘助剂 $p_{\text{CO}} = 700\text{bar}$ 和 200°C 实现甲醇羰化制羧酸工业化。醋酸的选择性相对甲醇约 90%^[8]。1970 年前后 Monsanto 公司研究人员发现，碘助剂羰基 Rh 作催化剂具有更高的活性和选择性^[9,10]，即使在 CO 压力为

1bar 和反应温度 100℃ 下,醋酸的选择性也可达 99%。Monsanto 过程采用 30~40bar 的 CO 和 10~30mol 浓度的羰基 Rh 催化剂,以 HI 作助剂,进行甲醇羰化制醋酸^[11,12],取代了 BASF 过程。自 1973 年,90% 的醋酸基于 Monsanto 过程^[13]。

虽第八族金属可作甲醇羰化催化剂,但活性差别较大。Monsanto 过程的催化剂由羰基 Rh 和含 CH₃I 的 HI 溶液组成。生成醋酸的反应速率对 Rh 和 CH₃I 浓度为一级,当 CO 压力大于某一值时,则取决于 p_{CO} 分压^[14]。通常, Rh 以 RhI₃ 盐加入,在 CO 和 H₂O 中变成活性物种 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ 。



所需中间化合物碘甲烷由下式所示的反应形成:



Rh/HI 催化剂体系腐蚀性较高,设备要用昂贵的合金钢制造,并且昂贵的 Rh、HI 必需要有完整的催化剂循环体系。为克服产物和催化剂的分离问题,国内外研究者均作过许多努力,但并无最后解决的报道。采用其它卤素以改善碘酸介质强腐蚀问题的努力至今仍未成功。

在 Rh 催化剂应用基础上,Forster 提出了反应机理(见图 1)^[15~17]。速度决定步骤是碘甲烷氧化加成到催化剂活性物种 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ 形成不稳定的、配位饱和中间物种

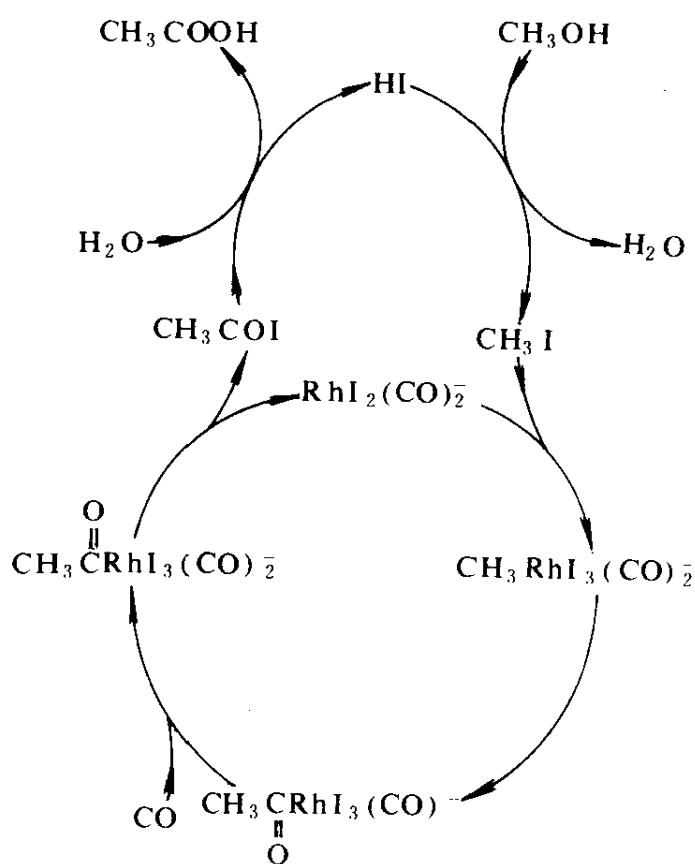


图 1 铑催化醋酸合成的催化循环

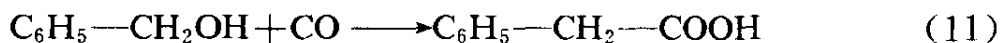
$[\text{CH}_3\text{RhI}_3(\text{CO})_2]^-$; 随后是: CO 插入形成乙酰物种 $\text{CH}_3\text{-CORhI}_3(\text{CO})_2$, CH_3COI 还原消除、催化剂回到起始物 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$, CH_3COI 与 H_2O 反应形成 CH_3COOH 和 HI , 完成催化循环。 HI 与 CH_3OH 反应又得到活性物 CH_3I 。

人们一直在寻找较便宜的金属以替代价格昂贵的铑。虽有报导添加助剂的钴催化体系^[18], 但从目前情况看, 最有希望替换铑催化体系的看来是镍, 通过添加助剂如 PPR_3 , NR_3 ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Bu}, \text{Et}$), SnI_4 , 和 (/或) 碱和过渡金属盐, 并使用过量的 CH_3I , 据称可与 Rh 的催化性能相媲美^[18,19]。Gauthier-Lafaye 和 Perron 深入讨论过无助剂时镍的催化作用^[18]。按照 Rizkalla 的观点^[19], 镍催化过程在经济上已有优势, 低压镍体系过程十分有可能在近期实现工业应用。

Knifton 报道了不经 CH_3OH 而由合成气直接合成醋酸的路线^[20]。在 $\text{Ru-Co-I/Bu}_4\text{PBr}$ 组成的“熔融”催化剂上, 可以 95% 的选择性由合成气得到醋酸, 推测催化活性物种为 $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3$ 。

醋酸主要用来生产醋酸乙烯酯、醋酸纤维、醋酐、乙酰氯和溶剂醋酸酯。世界醋酸产量中有 4×10^6 吨是经甲醇羰化生产的。一些综述文章对从甲醇和 CO 合成醋酸以替代乙烯过程在工业上的吸引力作过详细的讨论^[18,21~23], 此出不再赘述。除此之外, 乙醛氧化和重质油裂解 C_4 烃类的非选择氧化也可生产醋酸。

对较高级醇的羰化可用相似的催化体系, 如乙醇羰化得到丙酸, 可取代乙烯氢甲酰化及丙醛氧化的工艺; 又如同样苯乙酸可由苄醇羰化而来。

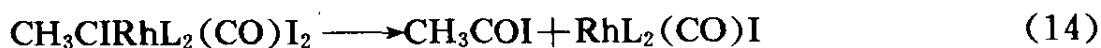
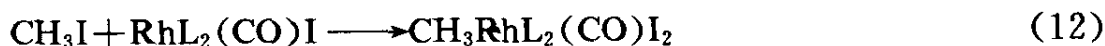


2. 醋酸甲酯羰化合成醋酐

醋酸酯在无水情况下羰化可得到相应酸酐。假如用醋酸甲酯作原料将生成醋酐。这个反应由 Reppe (BASF) 在 1951/52 年首先报道, 条件是需高压 CO 并采用羰基 Co、Ni 或 Fe 配合物作催化剂^[18]。在 Monsanto 公司发现 Rh -催化的 CH_3COOH 生产过程后, 出现了酯羰化的低压新催化剂 (Rh 催化剂)^[24,25], 且实现工业化 (Eastman Kodak)^[26,27]。除了 Reppe 报道的 Fe、Ni、Co 外, 已经知道第八族的金属如 Rh 、 Pd 、 Ir 、

Pt、Os 和 Ru 等也是醋酸甲酯低压 (25~150bar) 羰化的合适催化剂。但是, 类似于如醋酸生产^[28], 唯 Rh 体系是醋酸甲酯羰化生产醋酐反应最具活性的均相催化剂, 并且, CH₃I、有机配体 (磷、砷、胺或铵盐) 和无机盐 (如碱金属、碱土金属、镧系或过渡金属盐) 是最常用的助催化剂。

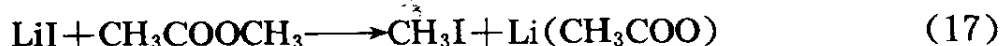
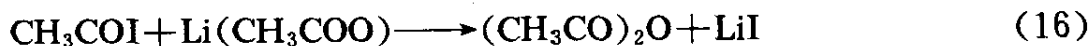
据研究, 反应速率对 Rh 和 CH₃I 浓度为一级^[28,29]。Gauthier-Lafaye 和 Perron 以 RhL₂(CO)I 为活性物种 (L=有机配体) 提出了醋酸甲酯羰化机理^[18], 包括: 碘甲烷和活性配合物形成 CH₃RhL₂(CO)L₂ (反应式 12)、CO 插入产物乙酰复合物 (反应式 13)、CH₃COI 还原消除 (反应式 14) 等过程。



最后, CH₃COI 和醋酸甲酯反应形成醋酐



当没有助剂时反应非常缓慢, 加入无机盐如 Li 化合物, 可使反应迅速加快。



Li 助剂增加反应活性的关键步骤是 LiI 对乙酸甲酯的卤解。陈德安等^[30,31]系列研究了 Li 化合物和有机氮的作用, 并报道了在 LiOAc 存在下的动力学数据及相应的醋酐合成机理, 认为 LiOAc 的作用除促进氧化加成外, 还直接与 CH₃COI 反应生成醋酐 (即反应式 16)。

生产醋酐的 Rh 催化过程中, 体系内的微量水与醋酐作用, 将形成醋酸、丙酮、缩合物“焦油”等副产物。由于丙酮可与 CH₃I 形成共沸物, 而“焦油”必须与 Rh 催化剂分开, 因此, 分离过程相当繁琐^[18]。这一催化体系 (Rh、Pd、Ru、Os、Ni) 多相化的研究在文献中有所叙述^[32]。

最近, 有报道比 Rh 便宜的 Ni 催化剂, Ni 体系是 Reppe 首先发现

的, 在 600~700bar 的 CO 分压和 190℃ 下有活性的催化剂。当添加类似于 Rh 体系的助剂后, 在 40~80bar 的 CO, 50~200℃ 下有高反应产率^[18], 但未见有工业化的报道。另外, Rhone-Poulenc 公司申请了一项专利, 包含 Co、助催化剂 (Rh、Co、Cr、Ti 等) 和碘离子等, 在和 Rh 体系相似的条件下有活性^[18], 但与 Rh、Ni 体系不同, CH₃I 对反应有阻碍作用, 表明经过不同反应机理。

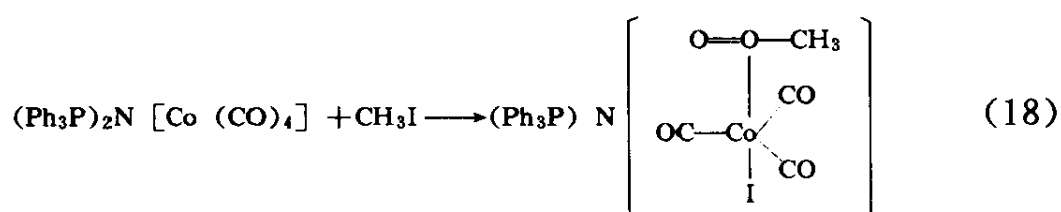
Hoechst 发明了 CH₃OH 和 CH₃COOCH₃ 在一个反应器内羰化同时产生醋酸和醋酐的新过程, 催化剂体系包括 Rh 盐和碘化磷盐及碘化铵^[3]。产物酸/酐比可根据需要由进料甲醇和醋酸甲酯比来调节。另外, 直接由 CO/H₂ 合成气也可合成得到醋酸、醋酸甲酯和醋酐的混合产品^[33]。醋酐主要用于醋酸纤维生产的原料和作为精细有机化学品的酰化剂。世界醋酐产量约 1×10⁵t/y。除了 Eastman Kodak 羰化过程, 醋酐也可由乙醛氧化经烯酮过程以及由甲醚羰化生产, 后者以 Co、Rh 或 Pd 催化体系在比酯羰化的条件稍苛刻下进行甲醚羰化, 推测反应经过醋酸甲酯中间体。由于反应速率低, 而且醋酸容易得到并易于变成其甲酯, 这个过程还未实现工业化。

3. 甲醇还原羰化合成乙醇和乙醛

甲醇还原羰化一般总是得到混合产物, 如乙醛、乙醇、醋酸、甲烷、二甲醚及少量分子量较大的产物。甲醇还原羰化(甲醇同系化)形成乙醇已由 Wender 等人^[34,35]及 BASF 研究人员^[36]进行过深入研究。Wender 等用 Co 作催化剂, 180~190℃ 和 355bar 的合成气 (CO/H₂=1) 下, 甲醇还原羰化得到乙醇, 选择性为 70%, 但活性偏低。当添加碘助剂 (如 AgI、CuI、CH₃I、碱金属碘化物) 活性得到改善, 尤其当用 CH₃I 时, 大大增加活性^[37]。新近的一些专利采用 Ru 化合物、膦配体^[38,39]和 CH₃I 或其它碘化物^[37]作为 CH₃OH 同系化催化剂体系。此外, 钴在相对温和的温度下 (160~200℃) 也是甲醇同系化反应较好的催化剂, 但选择性中等, 常伴有较大量副产物 (酯、酸、酐、碳氢化合物), 通过加入助剂 (如 Ru、Pd 或 Pt) 和通过调变催化剂配体可改善选择性, 如在 200℃, 500bar 合成气压力 (CO/H₂=1:3), 催化剂组成为 Co、Ru、I 和膦配体时, 乙醇选择性可达 80%, 副产物为丙醇、酯

和碳氢化合物，甲醇的转化率 50~60%。

在极性溶剂（如亚砷、二氧六环），和在 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$ 配体改性的羰基 Co 及 I_2 存在下，甲醇还原羰化可获得高产率的乙醛（97% CH_3OH 转化率，80% CH_3CHO 选择性）^[40]。据 Keim 的研究结果^[40,41]，活性物种可能是一个配体改性的 Co 羰基物（ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N} [\text{Co} (\text{CO})_4]$ ），由此和碘甲烷反应形成碘配位化合物（反应式 18），然后加氢得到乙醛和氢羰基物。



对甲醇还原羰化形成乙醛的研究比形成乙醇的要多^[40~42]，其模试厂已在英国运行多年^[41,42]。结果表明，这一过程比乙烯经 Wacker 反应（Pd-基催化剂）合成乙醛更经济，但因其投资大以及 CH_3CHO 氧化生成醋酸已被 Monsanto 过程所取代， CH_3CHO 的需求量不大，而使其优势还不足以关闭 Wacker 法工厂并取而代之。

4. 醇的氧化羰化和乙二醇的生产

醇氧化羰化形成草酸酯（见反应式 8）是由与 Wacker 过程类似的催化剂 Pd-Cu 所催化^[18,21]，所形成的草酸酯在 Ru 或 Cu-Cr 催化下加氢成乙二醇^[18]，这一过程本书中已专辟一章予以叙述。

生产乙二醇的另一条路径是甲醛还原羰化^[43,44]。

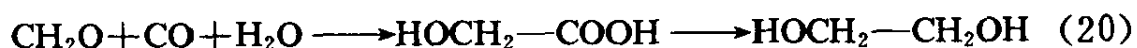


在 150°C, 200bar 下用 Rh 催化剂甲醛还原羰化可得选择性约 50% 的乙二醇。甲醛经羰化制乙二醇已开发了几条路线。其中，由无水甲醛氢甲酰化制取羟基乙醛，后者进一步加氢为乙二醇，是一种生产乙二醇的很有应用前景的方法。所用催化剂一般是单核配合物，如 $\text{HCo} (\text{CO})_4$ 、 $\text{RhCl} (\text{CO}) (\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhH} (\text{CO}) (\text{PPh}_3)_3$ 等（Monsanto）。T. Okano 等^[45]发现当以吡啶或烷基吡啶为溶剂时，铑配合物催化剂甲醛氢甲酰化的活性可大为提高，羟基乙醛的收率超过 90%。如在 4-甲基

吡啶溶液中，以 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂，反应温度 70°C ，4h 内羟基乙醛产率高于 90%；反应 6h，产率达 94%，甲醇产率则低于 1.5%， $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 也显示出相似的催化活性。一种阴离子含铑物种被认为是该催化反应的关键中间态。这一过程的致命弱点是需使用价贵的无水甲醛作为原料，而使用水性甲醛时到目前仍未获得好的选择性。在乙烯氧化法生产乙二醇工业化以前（1968 年），Du Pont 公司采用本方法生产乙二醇。

另一条路线是通过甲醛的羧化得到羟基乙酸，后者加氢则制得乙二醇（反应式 20），由 Du Pont 公司开发成功；但由于羧基化在强酸存在下进行，反应条件过于苛刻，1968 年以后被环氧乙烷水解制乙二醇的路线所取代。以后日本相马芳技^[46]发现氧化亚铜溶于硫酸中对 CO 吸附量增多，多羰基铜化合物是常压下 Koch 反应的催化剂，它可使甲醛在常压下几乎定量地生成羟基乙酸，进一步加氢即得乙二醇。

郭和夫等^[47]研究了不同条件下多羰基铜化合物的生成及多羰基铜催化甲醛羧化生成羟基乙酸的反应。详细考察了多羰基铜的制备、温度对多羰基铜生成速度的影响，以及多羰基铜催化多聚甲醛的羧基化等。表明反应温度影响反应速率和 CO 吸附量，并指出甲醛在多羰基铜化合物催化下羧化是在极温和条件下进行的。反应操作简单、耗能少、原料易得，具有潜在的工业价值。

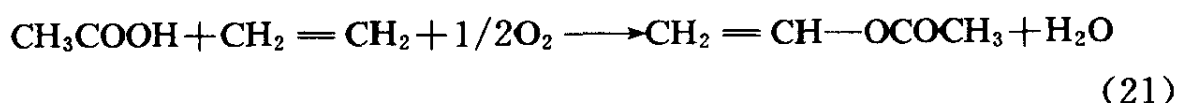


此外，从合成气液相直接合成乙二醇，可由多数金属羰基物所催化，但需要相当高（300~3,500bar）的合成气压力^[18]，文献对这一反应所采用的几种催化体系已有综述^[47,48]。

5. 其它相关反应

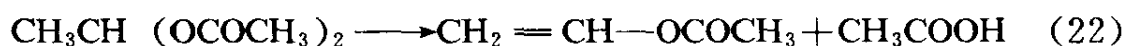
(1) 甲醇还原羧化合成乙烯醋酸酯

乙烯醋酸酯通常由 Pd^{2+} 催化醋酸和乙烯反应而生成，还原 Pd 被再氧化而循环（反应式 21）：



最近，Rizakalla、Goliaszewski^[50]及 Gauthier-Lafaye 和 Perron^[18]等叙

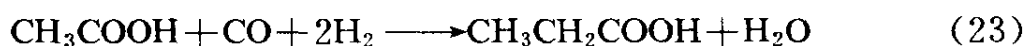
述了采用 CH_3OH 还原羰化生产醋酸乙烯酯的工艺路线。虽然醋酸乙烯酯的生成存在几种可能性, 但认为均通过亚乙基二醋酸酯 (EDA) 中间体热分解成乙烯醋酸酯和醋酸 (反应式 22)。



对乙烯醋酸酯的生成机理及中间体 EDA 的研究尚无定论^[51,52]。

(2) 羧酸及其酯的同系化

醋酸的还原羰化可得到丙酸和更高级羧酸 (见反应式 23), HI 或 CH_3I 促进的钌催化剂可使醋酸转化成主要为丙酸和少量的高级羧酸的同系化产物^[53]。



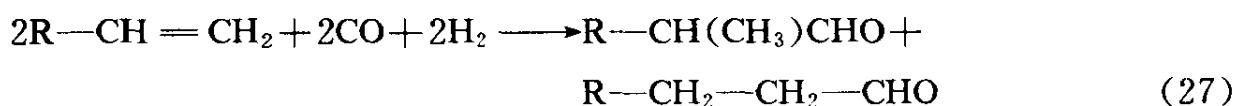
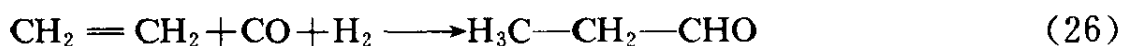
但这一反应条件相当苛刻, 温度 220°C , 合成气压力超过 100bar 。然而, 醋酸酯同系化得到同系酯 (反应式 24) 或对应的羧酸 (反应式 25), 则可在较温和的条件下进行 (150°C , 40bar)^[54]。



反应可由 Ru 和 Ru 盐混合物及碘化合物 (如 CH_3I) 和有机碱来催化^[53], 也可用 Ru 、 Co 或 Ru 、 Mn 混合物作催化剂^[18]。

二、烯烃的氢甲酰化 (OXO 过程)

在金属羰基催化剂存在下, 由烯烃、合成气合成醛的过程被称作氢甲酰化或 OXO 过程。这一反应于 1938 年由 Roelen 发现^[55], 当时误以为是一个氧化反应, 故而称之为“Oxonation”, 简称“OXO”反应而沿用至今。乙烯和高级 α -烯烃的基本反应是



两个碳原子以上烯烃氢甲酰化产物如式 27 所示, 总是生成直链和甲基支链醛。简单烯烃氢甲酰化的速率随碳原子增加和双键从 α -位向内移而下降^[56], 支链简单烯烃的反应速率比直链低。除用简单烯烃外,

其它不饱和碳氢化合物（如二烯烃、醇、酯、胺等）同样也可作氢甲酰化反应原料，表明这个反应既可用作为大吨位化学品或专用化学品的生产，也可用于合成化学中^[57,58]。此外，通过 OXO 反应，还可合成不对称化合物^[59,60]。由于该反应的重要工业应用背景，有几篇极详细的综述^[57,58,61~65]。此处仅就近期的发展和相应的技术应用作简单总结。

所有能形成羰基物的金属都是氢甲酰化反应的潜在催化剂，然而，相对催化活性随周期表的顺序是不同的^[58]：

催化剂	Rh >	Co >	Ru >	Mn >	Fe >	Cr, Mo, W, Ni
活性	10 ³ ~10 ⁴	1	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	0

相对于其它金属，Rh、Co 表现出优异的性能，由于这一原因，几乎所有工业化过程均以这两种金属作为催化剂，它们既可以纯羰基的形式，也可以各种配体改性羰基物的形式来应用。

对未改性的羰基物，如羰基 Rh，活性形态是氢羰基物 HRh(CO)₄，而 HRh(CO)₄ 只有在高 CO 分压下 (>150bar) 才能足够稳定存在。当分子中一个或多个 CO 被电子给予体取代后，对 Co 和 Rh 催化剂的性能有显著影响。由于配体 L 对中心金属的给电子增强了金属-CO 键，具催化活性配合物 [HMe(CO)_nL_m, L=PPR₃, P(OR)₃, ArR₃, SbR₃ 等; Me=Co, Rh; R=C₆H₅, C₄H₉; n+m=4] 的稳定性比 HMn(CO)₄ 高许多，这种增加配合物稳定性的效应允许使用低 CO 分压，从而降低总压。另一方面，配合物的稳定性大大降低了活性，但这一缺陷可通过增加催化剂浓度、采用大容量反应器、较高的反应温度或较高的 H₂ 分压等措施来克服。配体的立体效应，将增加产品的正/异 (*n/i*) 比值，而这一点在短链烯氢甲酰化时尤显重要。HMe(CO)_nL_m 的氢化物特性因配体加入有所增加，导致有加氢活性。例如，配体改性的 Co 催化剂，反应产物中除醛外还有一定量的醇，并使约 15% 原料烯烃被加氢成烷烃。

为了克服均相催化的缺陷（如催化剂分离和无活性物质流失循环），对固载活性配合物作了许多努力。文献中报道了羰基物键联在多种有机和无机载体上的结果^[57,65~68]。但由于受传质限制而使活性降

低，反应中活性金属从固体中剥离，以及对毒性物质敏感性增加等原因，使多相化氢甲酰化催化剂至今尚无商化应用。然而，代表着均相和多相催化作用相互关联的相转移催化作用，如水溶性配位化合物催化剂和水不溶的有机物在水/油二相界面间所进行的丙烯氢甲酰化反应，却是有代表性的工业化例子，亦即所谓的 Ruhrchemie/Rhone Poulenc 过程^[69,70]。所用的 Rh 催化剂由于在水溶性非常好的配体作用下保持在水相中。Ruhrchemie/Rhone-Poulenc 过程采用 *m*-三磺化三苯膦钠盐作配体^[70a]，所形成的 Rh 配位化合物水溶性相当好，而在有机相中完全不溶，因而反应中没有 Rh 流失于有机相中。这个过程的决定性优点是只需经简单分离就可使催化剂溶液与有机产物分开，避免了其它过程所采用的繁琐操作。此外，催化剂活性高且稳定、反应选择性好、能量利用优化等^[71,72]也是其优点。比丙烯碳数多的烯烃氢甲酰化也可采用 Ruhrchemie/Rhone-Poulenc 过程。最近又出现了一些新的均相催化剂多相化解决途径，如负载型油相催化剂（将配合物溶解在非挥发性溶剂后再吸附到载体表面而形成担载油相催化剂，即 Supported Liquid-Phase Catalysts，简称 SLP 催化剂）^[73]、负载型水相催化剂（将水溶性配合物溶解在水中再吸附到载体表面并真空抽干而形成担载水相催化剂，即 Supported Aqueous-Phase Catalysts，简称 SAP 催化剂）^[74]，增加这一领域研究中取得应用性成果的机会。

Heck 和 Breslow 在 1960 年提出的氢甲酰化机理至今依然为人们所接受^[75,76]。羰基 Co 催化剂的简化的催化循环机理如图 2 所示。所进行催化循环的催化剂 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 是从 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 H_2 形成的，但氢甲酰化的活性物种为 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ，在一定的 CO 分压下可稳定存在。整个过程包括：烯烃加到 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ （步骤 2）、烯烃插入 Co—H 键（步骤 3）、CO 插入 Co—烷基基团（步骤 5）、Co—酰基物 H_2 的氢解形成醛和 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 过程（步骤 7）。当反应分子为 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 时，烯烃插入 Co—H 键将产生 Co-烷基物种的两种异构体： $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Co}(\text{CO})_3$ 和 $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Co}(\text{CO})_3$ ，使得最终产物中的线性和甲基取代的醛。正/异比取决于立体考虑（烯、亲核配体、中心原子）和 CO 插入的速率，因此，高的 p_{CO} 分压、有亲核配体存在、以 Rh 为中心原子将增加这个比例。

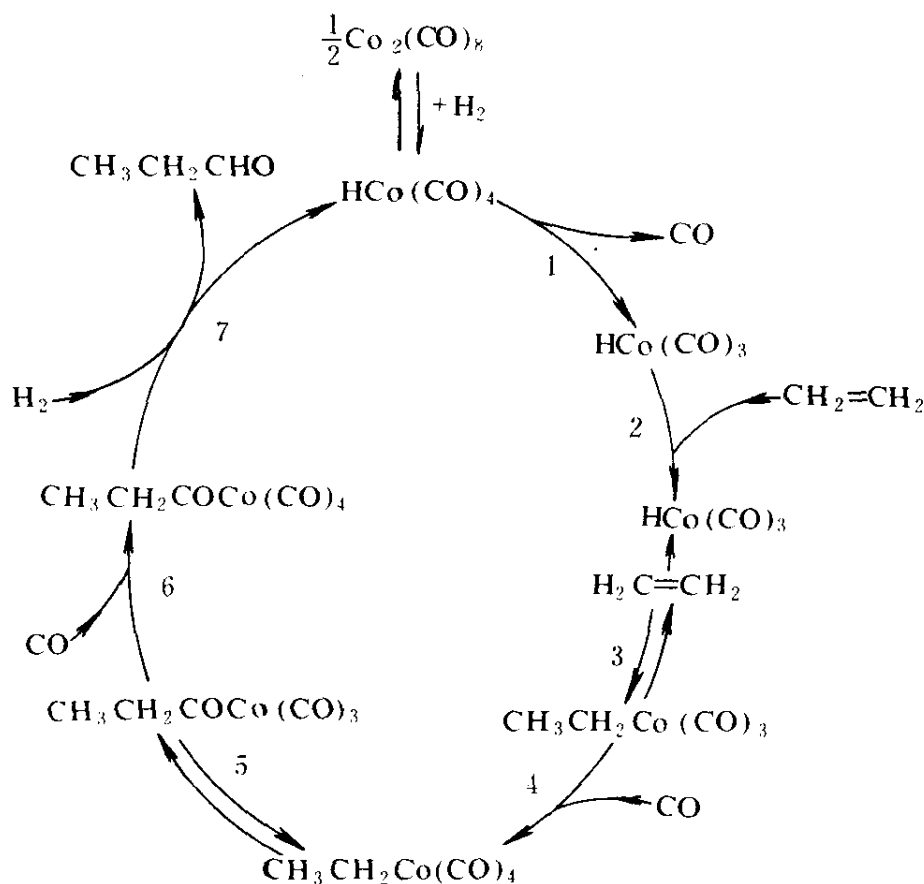
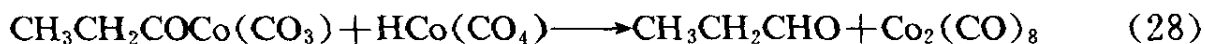
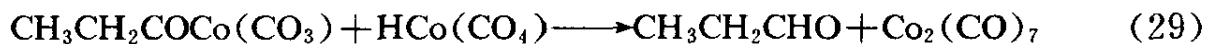


图 2 简化的乙烯氢甲酰化催化循环

据 IR 研究，推测 Co-烷基物中间体的氢解有几种可能：



或



对于 Rh 催化剂，提出了类似于的反应机理，活性物种为 $\text{HRh}(\text{CO})_n\text{L}_m$ ($n+m=4$, $m=3$ 为高浓度配体场合)。

世界上氢甲酰化工厂的生产能力 1989 年就已达约 $5.7 \times 10^5 \text{t/y}$ ，且当时还约有 $1.5 \times 10^5 \text{t}$ 在筹建中。这其中，从丙烯制丁醛占 $4 \times 10^5 \text{t/y}$ ，成为最主要的过程，丁醛既可加氢得到丁醇，也可用作溶剂或通过醛醇缩合、脱水和加氢变成 2-乙基己醇 (2-EH)。从 2-EH 合成的 2-乙基己基邻苯二甲酸酯是 PVC 中大量使用的增塑剂。其它如长链烯制长

链醛、醇、酸等，长链醇用于合成生物可降解的洗涤剂。Co 基催化剂 ($\text{HCo}(\text{CO})_n\text{L}_m$) 在 Shell 过程中从 α -烯烃制高级醇有重要应用。而许多场合使用配体改性的 Rh 催化剂，如在配体溶液中悬浮配合物，则获得几乎 100% 的直链产物。由于 Rh 配合物的热稳定性好，催化剂与醛经蒸馏分离使其循环使用。但 Rh 配合物对毒物（如 S、 O_2 、Fe 化合物）具敏感性，要求烯和合成气在反应前均需进行净化。在丙烯氢甲酰化过程中，Co、Rh 催化剂约各占一半，但 Co 催化剂在长链烯氢甲酰化过程中占有主导地位。Co、Rh 催化剂氢甲酰化过程的对比结果如表 1。

表 1 Co、Rh 催化剂氢甲酰化过程对比

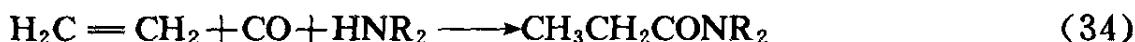
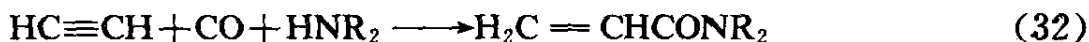
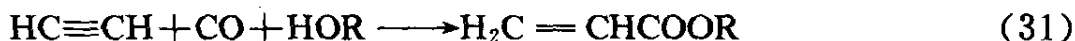
	未改性的 Co 催化剂	叔膦配体改性的 Co 催化剂	配体修饰的 Rh 催化剂
操作温度, $^{\circ}\text{C}$	140~180	160~200	80~120
操作压力, Bar	250~350	50~100	15~25
过渡金属用量 (%mol 烯)	0.1~1.0	0.5~1.0	10^{-2} ~ 10^{-3}
产品正/异构比	3~4	6~8	10~14
醛, %	约 80	—	约 96 ^①
醇, %	约 10	约 80	—
烷, %	约 1	约 5	约 2
其它, %	约 1	约 5	约 2

① 以正构 α -烯烃为原料。

三、Reppe 羰基化和相关的过程

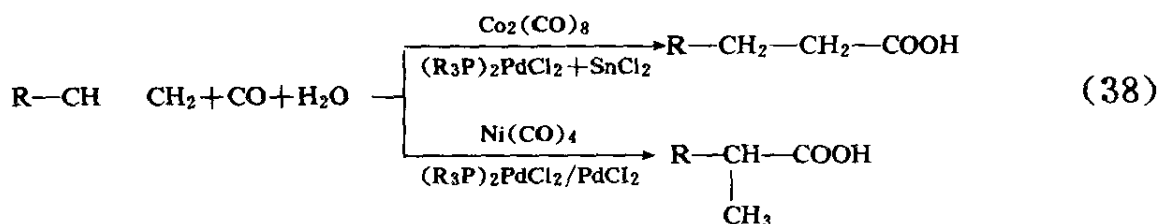
烯烃和炔烃在 VIII 族金属羰基物作催化剂或试剂，在具活泼氢化合物（如 H_2O 、HOR、HSR、 HNR_2 等）存在下，与 CO 的羰基作用可形成羧酸和相应衍生物（如酯、硫酯、胺等），这类反应由 Reppe 首次发现并由他本人及同僚在 1938~1945 年间进行了详细研究^[77~82]，统称之为羰基化反应 (carbonylation)，或分别称为羧化作用 (carboxylation)、或氢羧化 (hydrocarboxylation)、氢酯化 (hydroesterification)。Sheldon 最近对 Reppe 反应进行了综述^[83a]，在这以前，Mullen^[83b]、Wenden 和 Pino^[83c]也总结过 Reppe 反应。采用 Reppe 羰基化的生产能力

约 $6 \times 10^5 \text{t/y}^{[71b]}$ 。反应式(以乙炔、乙烯为例)如下所示(R为H或烷基)。



烯烃或炔烃羰基化可以两种方式进行:(1)使用化学计量的金属羰基物,其既作催化剂,又同时是CO的来源;(2)高CO压力情况下,可在少量Ⅷ族金属羰基存在下进行反应,而所需的金属羰基物可从相应的Ⅷ金属化合物“现场”制得。

烯烃羰基化比炔烃羰基化需要更高的CO分压和温度。催化剂和反应条件将对羰基化反应产物分布产生决定性影响。为获得所需产品,需要极严格的条件(一些条件在工业上也难以达到)。Ni、Co、Rh、Pd、Pt、Ru和Fe羰基配合物是常用的催化剂,由相应的羰基物或反应条件下由均匀分布的金属或金属盐和CO反应获得,并可用配体(如三烷膦、叔胺等)加以改性。Ni(CO)₄和无机酸组成的体系是乙炔羰基化最活泼的催化剂;对于烯烃羰基化,羰基Co、Rh和Ru的活性与羰基镍的活性相似,某些情况下或许比Ni(CO)₄的活性还要高。直链和支链反应产物的比例主要取决于催化剂的组成(见反应式38)。如以*n*-烯烃为原料,当用Co(CO)₅或(R₃P)₂PdCl₂与SnCl₂组成的催化剂,主要得到直链酸或其衍生物;当单独使用Ni(CO)₄或PdCl₂或(R₃P)₂PdCl₂作为催化剂,则主要得到的是支链产物。



Heck 和 Breslow 首先提出了在催化剂量 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 存在下烯烃羰化的反应机理(如图 3 示所示)^[84]。这一机理与他们提出烯烃氢甲酰化反应机理非常酷似。 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 被认为是活性催化剂,整个过程包括: $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 生成、烯烃加成、烯烃插入 $\text{Co}-\text{H}$ 键和 CO 插入 $\text{Co}-\text{烷基键}$ 形成 $\text{Co}-\text{酰基物}$ 等反应。 $\text{Co}-\text{酰基物}$ 通过水(或醇)的亲核进攻解离形成酸(或酯等),完成催化循环。

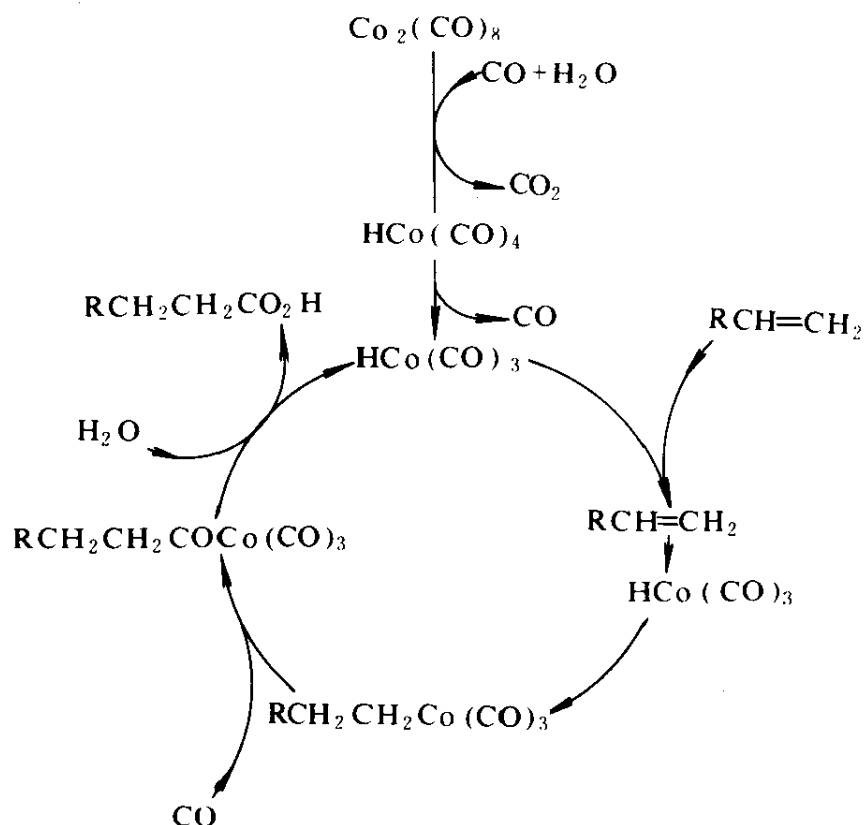


图 3 烯烃在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化下形成羧酸的可能机理

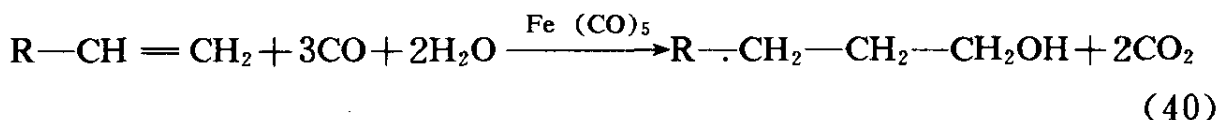
Heck 还对 HX 促进的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 催化羰基化机理作了研究^[85],他假设 HX 氧化加成到 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 形成了 $\text{HNi}(\text{CO})_2\text{X}$ 物种,后者作为催化剂活性物种。



同样,对 Pd 催化剂也假设 $\text{HPd}(\text{L})_n\text{Cl}$ 是催化剂活性物种^[86~88]。

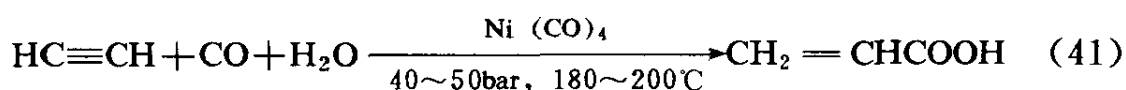
最近的一些专利表明^[89],人们对 Reppe 反应的兴趣不减。现将 Reppe 反应的应用举例如下:

(1) 曾采用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和叔胺 (如正丁基四氢吡咯) 组成的催化剂, 使丙烯与 CO 和水发生 Reppe 反应生产丁醇^[3], 催化剂寿命达 6 个月, 正/异丁醇比为 85/15, 醇的总选择性达 90%。又如^[83]:



这一反应中, 因大量的 CO 转化成 CO_2 , 与氢甲酰化合成法相比, 工业上无太大的吸引力。

(2) 据报道^[3], Reppe 羰基化反应的第一个工业应用的例子是采用四氢呋喃作溶剂从乙炔生成丙烯酸:

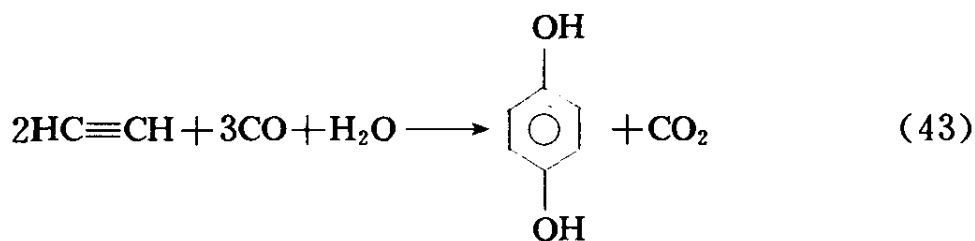


丙烯酸的选择性为 90%。目前虽仍有个别工厂采用这种方法 (如 BASF, 产量 10 万 t/y, NiBr_2 和 CuI 作催化剂前驱体), 但这一过程有由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ 气相氧化法所取代的趋势。

(3) 在烯炔羰基化方面, 由于已有简便的方法生产羧酸, 其工业应用十分有限, 仅有部分丙酸生产 (约 6 万 t/y) 采用这种方法^[3]。



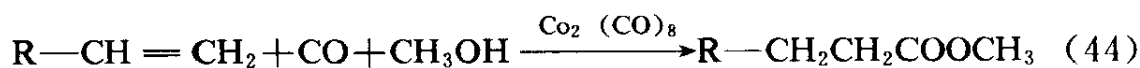
(4) 乙炔环化羰基化生成对苯二酚是具潜在工业价值的反应:



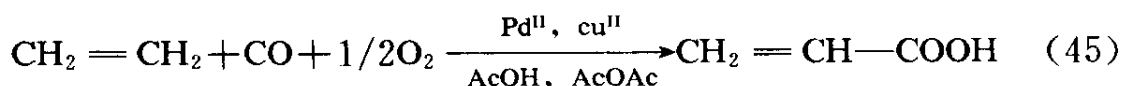
最初用于这个反应中的催化剂是 Fe (或 Co) 配位化合物^[90]。最近有用 Rh (或 Ru) 催化剂的报道^[91], Lonza 用 $\text{Ru}(\text{CO})_4$ 作催化剂在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 和 $100\sim 300\text{barCO}$ 分压下进行这一反应^[91]。目前的主要问题是贵金属催化剂的循环尚需解决, 而这也是每个反应工业应用前必须解决的问题。

(5) 长链烯炔 (如 1-辛烯、十二烯等) 氢酯化得到的脂肪酸酯可作为润滑油, 进一步加氢则提供了生产洗涤剂用的高级醇, 这方面的

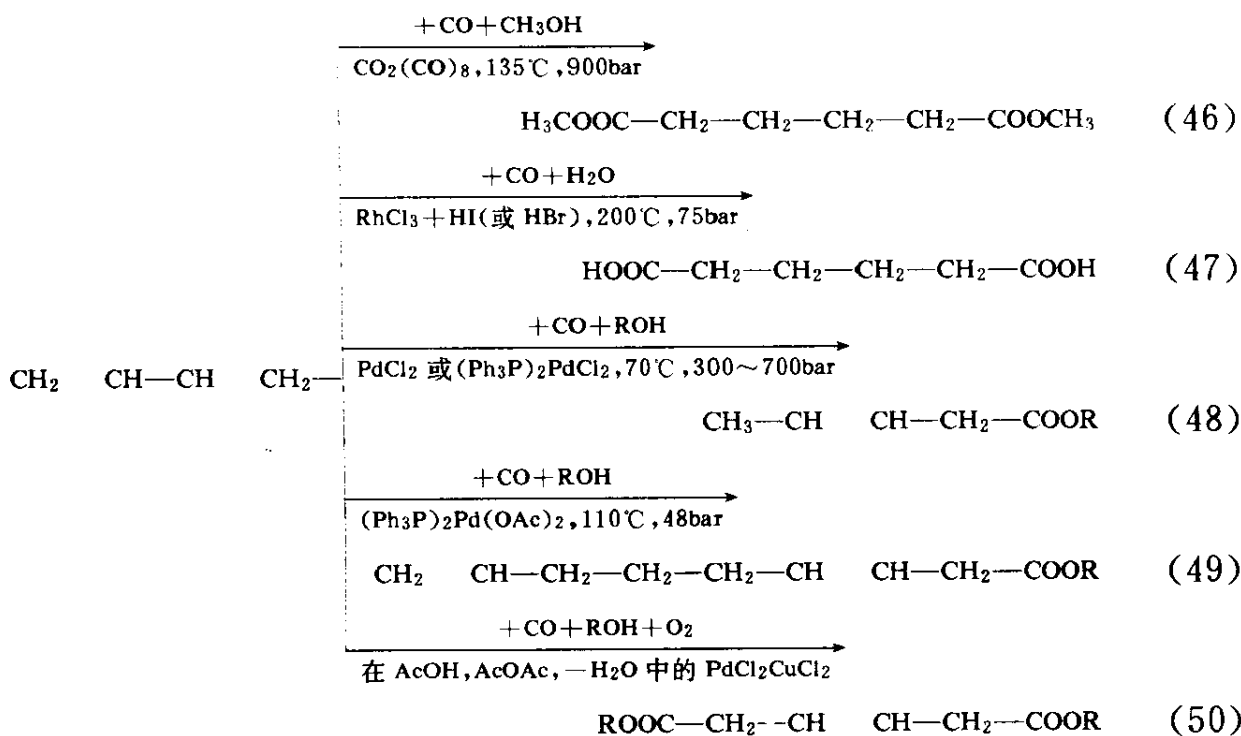
Reppe 反应将仍有一定的吸引力^[92]。



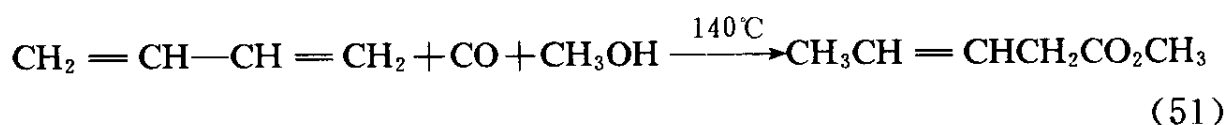
(6) 有报道乙烯氧化羰化可得丙烯酸^[93]，以取代乙炔作原料的这一反应。



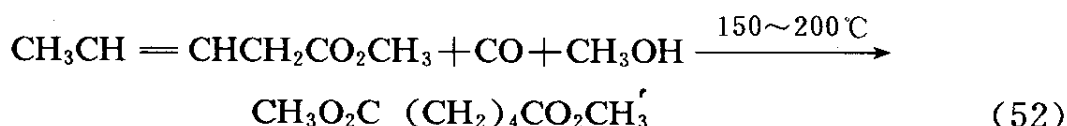
(7) 共轭烯烃（如丁二烯）的双羰化，通过变换催化剂体系和反应条件，得到了如下列反应式所示的产物分布（式 46~50）。



西德 BASF 公司曾开发了丁二烯与 CO 和甲醇两步反应合成己二酸二甲酯的工艺^[94]，并建成年产 6 万吨己二酸的工业装置。两步所用催化前驱体均为 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ，而且都需要添加吡啶作为促进剂，但其中第一步

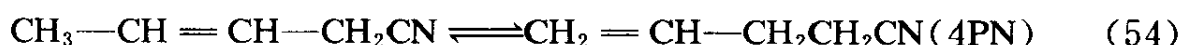
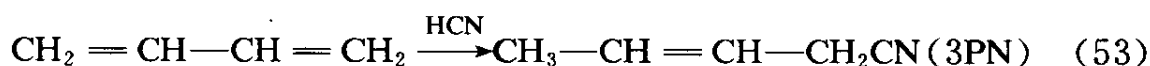


需 31.0~62.0MPa 的高压，吡啶/丁二烯之比约为 1.4，生成 3-戊烯酸甲酯的选择性 > 87%；而第二步

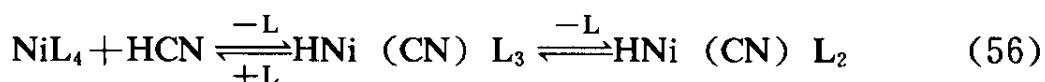


所需压力较低(约 14.0MPa), 碱的浓度也较低(吡啶/3-戊烯酸甲酯之比为 0.3), 生成己二酸二甲酯的选择性 > 81%。

1971 年, Du Pont 公司成功开发了丁二烯双羰氢氰化制取己二酸的新技术^[94~96]。反应分几步进行:

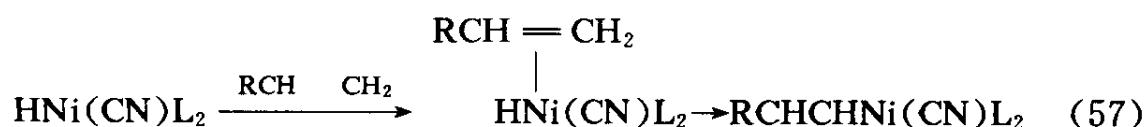


催化剂为 $\text{Ni}(\text{P}(\text{OAr})_3)_4$, 反应在常温和不超过 10atm 的压力下进行, 催化剂活性高, 直链腈选择性也较高。第一步氢氰化产物中除 3PN 外, 还有 2-甲基-3-丁烯 (2M3BN), $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CN})-\text{CH}_3$ 。在同类催化剂作用下, 经蒸馏分离得到的 3MP3BN 异构化为 3PN, 后者再异构化为 4PN。整个过程的选择性是高的。关于丁二烯双端氢氰化的机理, 现已确定, HCN 与零价镍络合物反应生成氢氰及镍 (I) 氰化物:

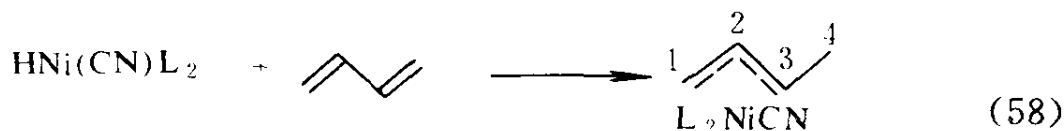


其中 $\text{L}=\text{PPR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$ 。其根据是, J. D. Druliner 等^[96]将 HCN 加入 NiL_4 型的镍磷络合物中, 得到五配位的络合物 HNiL_3CN , 后者已用 ^1H , ^{31}P -NMR 以及 IR 进行了表征。如配位体 L 的空间体积足够大, 则可观察到四配位的 HNiL_2CN 中间体。

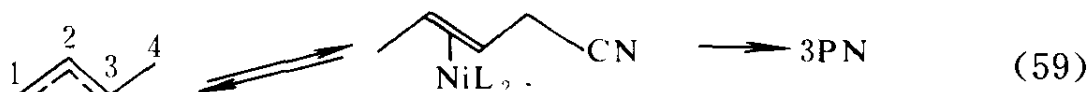
E. S. Brown 等提出, 四配位的氢基镍络合物与烯烃配位, 并通过邻位插入形成烷基镍络合物:



当丁二烯与 $\text{HNiL}_2(\text{CN})$ 配位时, 一般认为是生成烯丙基中间态:



取决于—CN 与 C₁ 或 C₃ 相连，当甲基烯丙基和 CN 配位体还原消去时，分别生成 3PN 和 2M3BN：



2M3N 可经催化异构化转化为 3PN。加入 Lewis 酸能促进异构反应。异构化后产物 3PN 与 2M2BN 之比为 93 : 7。

郭和夫等^[97]研究了采用 Ni(0)L_n 系络合物均相催化丁二烯氢氰化反应，避开反应体系中加入溶剂的专利方法，而在反应体系中加入适量配体，发现在新的反应体系中络合物的催化活性和反应的选择性均有较大提高；并考察了温度对反应的影响和络合物的催化性能。同时用 Ni(0) 系亚磷酸酯络合物及 ZnCl₂ 作助剂下进行了均相催化 2-甲基-3-丁烯腈异构化的反应。

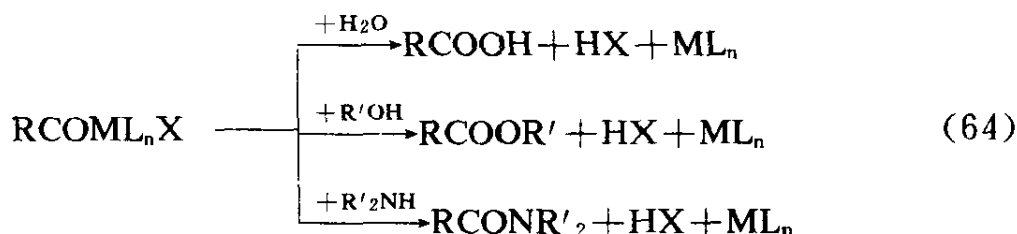
上述丁二烯双端羧酯化和氢氰化均是尼龙-66 生产主体原料的重要方法，而丙烯腈的烯键氢氰化则可用来生产尼龙-46 的中间体 1, 4-丁二腈。



四、有机卤化物的羰基化作用

制备醛、羧酸及其衍生物的另一种方法是通过 CO 插入 C-X (X = 卤素) 键^[83a, 98~101]，这一反应可在过渡金属 (Ni、Co、Fe、Rh 和 Pd) 配合物催化剂下很温和地进行。反应机理包括：有机卤化物对过渡金属配合物 ML_n (反应式 62) 的氧化加成及 CO 插入 (反应式 63)、酰基金属配合物中间态在现场被水、醇或胺水解而得到相应的酸、酯或酰胺

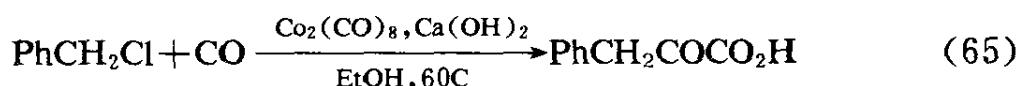
(反应式 64)。



式中 L 为 CO、PPh₃ 等, X 为 I、Br、Cl 或 RSO₃, M 为上所提及的过渡金属之一。当 CO 由 CO/H₂ 混合气替代时, 可得到醛, 此时, 中间态酰基金属物种进行氢解反应而得到醛^[83a]。

相转移催化已成功地用于有机卤化物羰化反应中^[83a, 101]。有机卤化物羰化是非常广的反应, 它可应用到烯基、芳香族基、苯基、脂肪、炔基卤化物^[98], 但迄今尚无工业化的报道。

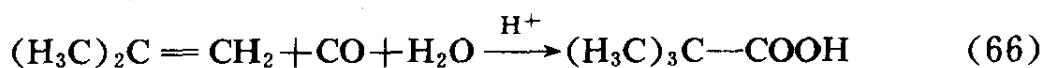
1975 年, Perron 首次以 PhCH₂Cl 在 EtOH 中与 CO 作用, 以 Co₂(CO)₈ 作催化剂, Ca(OH)₂ 作中和剂, 在 60°C 时, 得到 71.1% 的 PhCH₂COCO₂H^[102]。



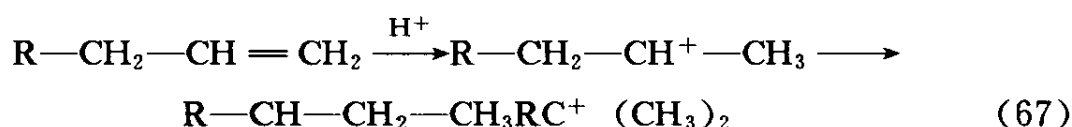
这种方法一步完成, 收率高, 操作简便, 产物也很易分离, 与传统的方法相比, 有很大的优越性。对其的研究很快成为 C₁ 化学中新领域之一。

五、KOCH 反应

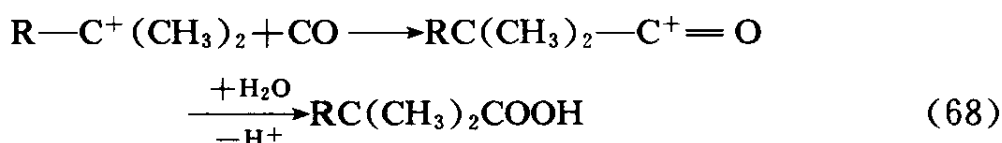
泛指“OXO”反应, 有时还包括酸催化合成有机酸的“Koch”反应^[103], 也具有近 70 万 t/y 的生产规模。Koch 及其合作者在 1955 年发展了一种合成羧酸的方法^[103], 在强酸存在下, 烯烃与 CO 和 H₂O 反应转化为羧酸(最近综述见 [104])。烯烃在催化剂如 H₂SO₄、HF、H₃PO₄ 或与 BF₃ 或 SbF₃ 共同进行羧化生成高度支化的羧酸。如异丁烯形成新戊酸。



反应条件相对温和，温度 0~80℃，CO 压力 10~100bar。反应机理推测为经过正碳离子中间态，如质子加成到烯烃上接着异构化，而形成最稳定的正碳离子^[105]。



CO 加入后形成酰基正碳离子，并继续与 H₂O 或醇作用形成相应的羧酸或羧酸酯。



Koch 反应的应用之一是，异丁烯在 20~80℃、20~100bar CO 压力下用 H₃PO₄/BF₃ 催化合成新戊酸。反应过程是：首先加入 CO，形成酰化物正离子/催化剂复合物，然后，复合物用 H₂O 分解，同时使催化剂 H₃PO₄/BF₃ 循环。对新戊酸的选择性为 80~100%，副产物为二聚丁烯形成的羧酸。异丁醇或叔丁醇也可作为这个反应的原料。Shell^[105,107] 和 Exxon^[108] 公司采用 Koch 合成原理，工业合成支链 C₆~C₁₁ 羧酸（即所谓 Versatic 酸或 Neo 酸商品）。Du Pont 利用 Koch 合成法从 CO 和甲醛合成乙二醇酸，年产约 6 万吨^[107]。

由于 Koch 酸为高度支化，羧基位阻非常大，因此，Koch 酸的酯对水解、热分解和氧化非常稳定，又由于 Koch 酸的这些特性，使其在聚酯改性、合成润滑油、PVC 增塑剂、烷基树脂改性的乙二醇酯等方面得到应用。

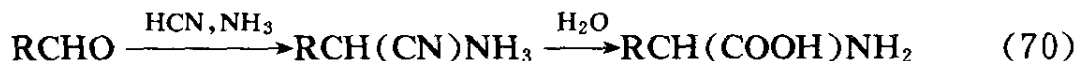
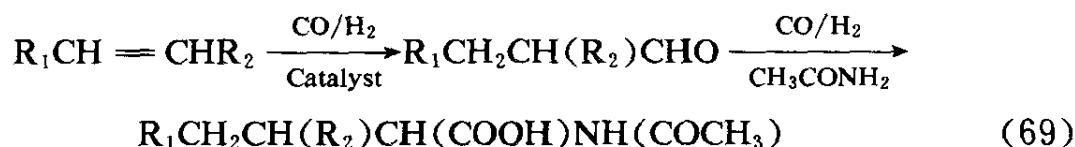
被称为 Koch-Gattermann 合成反应的芳基羰化，系在强 Lewis 酸或 Bronsted 酸存在下 (AlCl₃/HCl) 芳基和 CO 反应生成芳醛。反应中所用催化剂将计量地与产物醛形成稳定的复合物，故必须在反应结束时予以分解，已发展有低压 (1bar, CuCl₂ 助剂) 和高压 (100~200bar, 无助剂) 合成法^[83a]。Mitsubishi 报道了改进的 Koch-Gattermann 合成法，以作为从甲苯合成对二苯甲酸的方法。主要过程包括：甲苯和 CO 在 HF/BF₃ 存在下反应形成对二苯甲醛/HBF₄ 复合物，复合物的热分解（同时使催化剂循环），醛氧化成对二苯甲酸。均相酸催化剂的多相化也在

Koch 反应中进行过努力,如最近的专利(BASF)^[109]中 Holderich 等报道用分子筛作催化剂在 50~500°C 和 10~700bar 下可形成 Koch 酸。

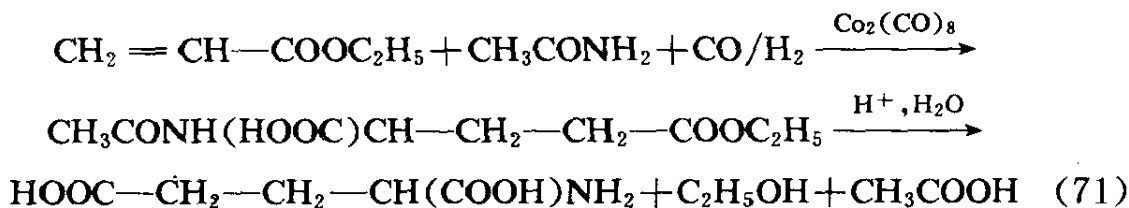
六、胺羰基化反应 (Wakamatsu 反应)^[4,110]

对生产大量的化工产品来说, C₁ 化学作出了贡献,但这些化工过程的工业化受原料价格的影响较大。然而用 C₁ 化合物作原料来合成一些特殊的化工产品并未得到很好地工业开发, Texaco 公司对用合成气制造羰基化合物进行了研究,包括一些含氮羰基化合物的表面活性剂(如 C₁₄~C₁₆ 氨基酸)、增甜剂的中间体、食品添加剂及螯合剂等。

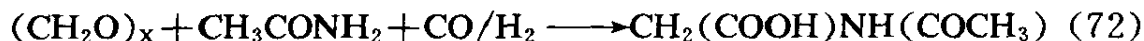
用烯烃、乙酰胺及合成气为原料,钴/(或)铑为催化剂,如 Co₂(CO)₈ 和 Ph₂P(CH₂)PPh₂,可高产率地得到氨基酸,这一反应称为胺羰基化,1971 年由 Wakamatsu 发现(反应式 69)。实际上,Wakamatsu 反应是对 Strecker 反应(式 70)原料的改进。如:



将具有特殊官能团的烯烃用于胺羰基化反应,可得到一些有特殊意义的氨基酸,如谷氨酸钠的前体 *N*-乙酸谷氨酸酯可由丙烯酸酯、乙酰胺和合成气反应得到,产率可达 85%,反应过程如下:

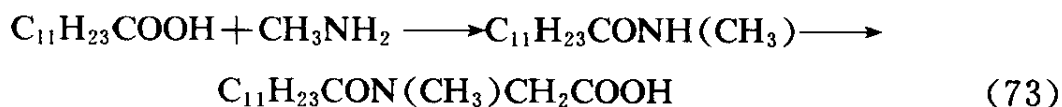


醛也能与合成气反应生成氨基酸。用羰基钴和与其有弱配位的化合物(如 Ph₂SO, 丁二腈等)组成催化剂体系,用多聚甲醛、乙酰胺及合成气可高产率地合成 *N*-乙酰甘氨酸(式 72),如用三丁基磷作配体,则反应压力可大为降低^[4]:



若采用 C₁₁H₂₃COOH、CH₃NH₂ 和 CO/H₂ 为原料, Co₂(CO)₈ 为催化

剂, 120℃下, CO/H₂=3 时, 产物选择性可达 95%, N-甲基酰胺的转化率可达 92%, 产品是非常有用的表面活性剂。反应式如下:



醛、烯烃等在钴催化下的胺羰化反应扩大了 C₁ 化学领域, 被称为新合成气化学^[110]。这一过程不消耗粮食, 可由烯或醛制造氨基酸, 值得进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 平和喜美男:大型プロジェクト“C₁化学技术”について,化学と工业。1:26~28, 1981;今村寿一:“C₁化学プロジェクト”について,化学と工业。2(1981)167~171.
- [2] 田村亘弘,化学と工业,35(1982)375.
- [3] H Papp, M Baerns. Industrial Application of CO Chemistry for the Production of Specialty Chemicals, Studies in Surface Science and Catalysis(L Guzzi ed.),Elsevier(1992),pp431~461.
- [4] J J Lin,J F Knifton. Specialty Chemicals from synthesis gas,Chemtech, April,1992,248.
- [5] G Jenner,Appl. Catal,50(1989)99.
- [6] J S Lee,J C Kim and Y G Kim,Appl. Catal,57(1990)1.
- [7] W Reppe,Justus Liebig,s Ann. Chem. ,582(1953)1.
- [8] H Hohenschutz,N von Kupetow and W Himmele,Hydrocarbon Process,45(1966)141.
- [9] F E Paulik and J F Roth,J. Chem. Commun. (1968)1578.
- [10] F E Paulik,A Herschman,W R Knox and J F Roth,US Patent 3,769,329(1973).
- [11] J W Roth,J H Craddock,A Hershman and F E Paulik,Chem. Tech,1(1971)600.
- [12] H D Grove,Hydrocarbon Process,51(1972)76.
- [13] D Forster and T C Singleton,J Mol Catal,17(1982)299.
- [14] J Hjortkjaer and V W Jensen,Ind. Eng. Chem,Prod,Res Dev,15(1979)46.
- [15] D Forster,J Am Chem Soc. ,97(1975)951.
- [16] D Forster,J Am Chem Soc. ,98(1976)846.
- [17] D Forster,Adv. Organometal,Chem. ,7(1979)255.
- [18] J Gauthier-Lafaye and R Perron,“Methanol and Carbonylation”,Edition Technip Paris and Rhone-Poulenc Recherches,Courbevoie,1987,ch. 6.
- [19] N Rizkalla,in“Industrial Chemicals Via C₁ Processes”(D. R. Fahey,ed.),ACS Symp. Seris 328,Washington 1987,p. 61.
- [20] J F Knifton,in“Industrial Chemicals via C₁ Processes”(D. R. Fahey,ed.),ACS Symp. Seris

328, Washington. 1987, p. 98.

- [21] R A Sheldon, "Chemicals from Synthesis Gas", D Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983, ch. 7.
- [22] 蒋大智,袁国卿,化学通报,(3)(1993)15.
- [23] M J Howard, M D Jones, M S Roberts and S A Taylor, Catal. Today, 18(1993)325.
- [24] N Rizkalla, German Patent 2,610,036(1976).
- [25] H Kuckertz, German Patent 2,450,965(1976).
- [26] Chem. Week, 126(1980)40.
- [27] V H Agreda, D M Pond, and J R Zoeller, Chem. Tech., March(1992)172.
- [28] G Luft and M Schrod, J. Mol. Catal. 20(1983)175.
- [29] M Schrod and G Luft, Ind. Eng. Chem, Prod, Res. Dev, 20(1981)649.
- [30] 陈德安,潘填元等,分子催化,4(1990)314.
- [31] 陈德安,黄世转,白震谷,分子催化,6(1992)57.
- [32] 陈德安,黄世转,白震谷,翁玉攀,第六届全国催化学术报告会论文摘要集(上海,1992) p370.
- [33] J B Hansen, F H Joensen and F A Haldor, DE 38 21 965 A1(1989).
- [34] I Wender, R Levine and M Orchin, J. Am. Chem. Soc. 71(1949)649.
- [35] I Wender, R A Friedel and M Orchin, Science, 113(1951)206.
- [36] G Wietzel, K Eder and A Scheurmann, German Patent 867,849(1953).
- [37] J Gauthier-Lafaye, R Perron and Y Colleuille, J Mol. Catal. 17(1982)339.
- [38] J E Bozik, T P Kobylinski and R W Pretzer, US Patent 867,849(1953).
- [39] R A Fiato, US Patent 4,233,466(1980).
- [40] W Keim, J. Organomet. Chem, 372(1989)15.
- [41] W Keim, in "Industrial Chemicals via C1 Processes" (D R Fahey, ed.) ACS Symp. Series 328, Wash-ington 1987, p. 1.
- [42] R W Wegmann, D C Busby and J B Letts, in "Industrial Chemicals via C₁ Processes" (D R Fahey, ed.) ACS Symp. Series 328, Washington 1987, p. 125.
- [43] M Osugi and T Uchiyama, US Patent 4,054,609(1977).
- [44] A Meyer and A Renken, Proc. 9th ICC (M J Phillips and M Ternan, eds.) vol 4, 1988, p. 1898.
- [45] T Okano, in "Vth International Symp. on Homogeneous Catal. " (Kobe, 1986) (E Watanabe ed.) Abstract Volume, p. 193.
- [46] 相马芳枝,左野宽,触煤,23(1981)48.
- [47] 王志强,陆世维,郭和夫,全国 C₁ 化学第五届学术会议论文集(1989,北京), p. 45.
- [48] B D Dombek, J Organomet. Chem., 372(1989)151.
- [49] S Nakamura, Chem. Tech, Sept. (1990)556.

- [50] N Rizkalla and A Goliaszewski, in "Industrial Chemicals via C₁ Processes" (D R Fahey, ed.) ACS Symp. Series 328, Washington 1987, p. 136.
- [51] C G Wan, German patent 2,856,791 (1979).
- [52] N Rizkalla, US Patent 4,335,059 (1982).
- [53] J F Knifton, J. Mol. Catal, 11 (1981) 91.
- [54] E Drent in "Industrial Chemicals via C₁ Processes" (D R Fahey, ed.) ACS Symp. Series 328, Washington 1987, p. 155.
- [55] O Roelen, DRP 849,548 (1938).
- [56] I Wender, S Methin, S Ergun, H W Sternberg, and H Greenfield, J. Am. Chem. Soc, 78 (1956) 5101.
- [57] B Cornil, in "New Synthesis with Carbon Monoxide" (J Fable, ed.), Springer Verlag, Berlin, 1980, p. 1.
- [58] R A Sheldon "Chemicals from Synthesis Gas" D Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983, ch. 4.
- [59] P Pino, F Piacenti and M Bianchi, in "Organic Synthesis via Metal Carbonyls" (I Wender and P Pino eds.) Vol. 2, John Wiley and Sons, New York, 1977, p136.
- [60] M Tanaka, Y Ikeda and I Ogata, Chem. Letters (1975) 1158.
- [61] M Orchin and W Papilius, Catal. Rev. 6 (1972) 85.
- [62] L Marko, in "Aspects of Homogeneous Catalysis" (R Ugo ed) Reidel, Dordrecht, 1973, Vol 2, ch. 1.
- [63] F E Paulik, Catal. Rev. 6 (1972) 49.
- [64] P Pino, F Piacenti and M Bianchi, in "Organic Synthesis via Metal Carbonyls" (I Wender and P Pino eds.) Vol. 2. John Wiley and Sons, New York, 1977, p43.
- [65] L L Murrell, in "Advanced Materials in Catalysis" (J J Burton and R L Garten, eds.) Academic Press, New York, 1977, p. 235.
- [66] R H Grubbs, Chem. Tech., (1977) 512.
- [67] A A Oswald and L L Murrell, US Patent 4,083,803 (1978).
- [68] P L Ragg, DE 2,000,829 (1972).
- [69] DE-PS 26 27 345 v. 18. 06, 1976 (Rhone-Poulenc Industries, E Kuntz).
- [70] (a) DE-PS 32 34 701 v. 18. 09, 1982 und DE-PS 34 13 427 v. 10. 04, 1984 und DE-PS 35 46 123 v. 24. 12, 1985 (Ruhrchemie AG; B Cornils et al.); (b) DE-PS 32 35 030 v. 22. 09, 1982 (Ruhr-Chemie AG; R Gartner et al.), DE-PS 32 45 883 v. 11. 12, 1982 (Ruhrchemie AG; R Gartner et al.), DE-PS 34 31 634 v. 29. 08, 1984 (Ruhrchemie AG; L Bexten et al.); (c) DE-PS 34 47 030 v. 22. 12, 1984 (Ruhrchemie AG; B Cornils et al.).
- [71] B Cornills, W Konkol and C D Forhning, Proc. 5th Symp. on Relationsbetw. Homog. / Heterog. Catal. Novosibirsk 1986.

- [72] H W Bach, W Gick, W Konkol and Wiebus, *Proc. 9th ICC*(M J Philips and M Ternan, eds.), Ontario, 1988, vol. 1, p254.
- [73] (a) R Datta and T G Rinker, *J. Catal.*, 95(1985)181; (b)特木勒等, *催化学报*, 12(1991)415; 第二届全国络合催化讨论会论文集, 1990, C20; *分子催化*, 6(1992)193; *ibid*, 6(1992)199.
- [74] (a)J P Arhancet et al, *Nature*, (1989)339; (b)M E Davis, *Chem Tech.*, (1992)498; (c)I T Horvath, *Catal. Lett.* 6(1990)43; (c)袁友珠, 杨意泉, 张鸿斌, 蔡启瑞, *高等学校化学学报*, 14(1993)863; 袁友珠等, *应用化学*, 10(1992)13; *分子催化*, 7(1993)384; (d)刘海超等, *分子催化*, 8(1994)22.
- [75] D S Breslow and R F Heck, *Chem. Ind. (London)*(1960)1158.
- [76] R F Heck and D S Breslow, *J. Am. Chem Soc.*, 38(1961)4023.
- [77] W Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 582(1953)1.
- [78] W Reppe and H Kroper, *ibid*, 582(1953)38.
- [79] W Reppe, H Kroper, N v Kupetow and H J Pistor *ibid*, 582(1953)72.
- [80] W Reppe, H Kroper, H J Pistor and O Weissbarth, *ibid*, 582(1953)87.
- [81] W Reppe et al. *ibid*, 582(1953)116.
- [82] W Reppe and H Vetter, *ibid*, 582(1953)133.
- [83] (a)见文献 21, ch, 5; (b)A Mullen, 见文献 57, ch. 3; (c)见文献 64.
- [84] R F Heck and D S Breslow, *J Am. Chem. Soc.*, 85(1963)2013.
- [85] J Tsuji, *Acc. Chem. Rev.*, 2(1969)144.
- [86] J Knifton, *J. Catal.*, 60(1979)27.
- [87] J Knifton, *J. Org. Chem.*, 41(1976)2885.
- [88] D M Fenton and K L Olivier, *Chem Tech*, 2(1972)220.
- [89] W Peppe, N v Kupetov and A Magin, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8(1969)727.
- [90] P Pino, G Braca, G Sbrana and A Cuccuru, *Chem, Ind. (London)*1968, 1732.
- [91] P Hofmann, K Kosswig and W Schaefer, *Ind, Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19(1980)330.
- [92] E Drent (Shell), *Eur. Pat. Appl*, EP273, 489(1987), EP282, 142(1988), EP 291, 117(1988), EP310, 168(1989).
- [93] G P Chiusoli, *Pur Appl. Chem.* 52(1980)635.
- [94] G W Parshall, *J. Mol. Catal.*, 4(1978)243.
- [95] A Nakamura and M Tsutsui, *Priciples and Application of Homogeneous Catalysis*, Wiley, 1980, p187.
- [96] J D Druliner et al, *J Am. Chem Soc.*, 98(1976)2156.
- [97] 郑桌, 李悟崇, 陈惠麟, 郭和夫, 第二届全国络合催化会议论文集。
- [98] I Gauthier-Lafaye and P Perron, "Industrial Application of Homogeneous Catalysis" (A Mortreux and F Petit, eds.)D Reidelpublishing Company, Dordrecht, 1988, ch. 2.

- [99] M Foa, F Francalanci, E Bencini and A Gardans, *J Organomet. Chem.*, . 285(1985)293.
- [100] I Pri-Bar and H Alper, *J Org. Chem*, 54(1989)36.
- [101] H des Abbayes et al. *Organometallics*, 7(1988)2293.
- [102] DE 2600541(1976).
- [103] H Koch, *Brennstoff-Chem*, 36(1955)321.
- [104] H Bahrmann, 见文献 81b, ch. 5.
- [105] H Koch et al. *Anstrichmittel*, 59(1957)493.
- [106] FR 125675(1960).
- [107] J van Dam and M J Waale, *Chim. Ind*, 90(1963)511.
- [108] W J Ellis and C Ronnig, *Hydrocarbon Process. Petrol Refinger* 44(1965)139.
- [109] Holderich et al, DE 3620581 A1(1987).
- [110] J F Knifton, J J Lin, D A Storm and S F Wong, *Catal. Today*, 18(1993)355.

22

碳一化学新催化过程和新催化材料的研究 开发方向

蔡俊修

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

一、车用燃料资源多元化必然进程中 C ₁ 化学及其新过程、新催化材料的作用	514
1. 车用燃料来源多元化的必然进程	515
2. 按 Fischer-Tropsch 法生产车用燃料	516
3. 经由甲醇制取液烃燃料	517
4. 直接以甲醇作为车用燃料	518
二、甲醇合成法及其催化剂的改进	519
1. 一体化低温甲醇合成法	520
2. Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ 合成甲醇催化剂体系的改进	526
三、合成气制乙醇的机理及其催化剂的研究	528
四、天然气的直接利用	531
1. 天然气部分气化制合成气, CO/2H ₂	531
2. 甲烷氧化偶联制乙烯	531
参考文献	536

50 年代以来, 石油化学化工的持续发展, 主要得力于多种重要的新催化材料和新催化过程的陆续发明。现在碳一化学的重新兴起, 也必须依靠新催化材料和新催化过程的研究开发。本章拟先介绍一些 C₁ 化学合成车用燃料的新催化材料和新催化过程, 然后介绍 C₁ 化学合成乙烯和乙醇等化工原料, 侧重于介绍机理导向型的新催化材料的研制。

一、车用燃料资源多元化必然进程中 C₁ 化学及其新过程、新催化

材料的作用

1. 车用燃料来源多元化的必然进程

第二次世界大战以后,中东丰富的石油资源相继被探明和开采。这种神奇的液体既容易运输,又方便使用,大大促进了世界经济的快速发展。同时它的消耗量也急剧增加,并于60年代打破了石油供需之间的平衡,当时已经有人警告说,这样的消费速度将令现有的石油于1990年前告罄,即使探明储量增加5倍,也只能大约再维持30年^[1]。这种情况还形象地表示为世界各主要地区的石油探明储量除以1988年开采量的结果(图1)^[2]。面临石油资源即将枯竭之厄运的恐惧,以及世界对中东的过分依赖,终于爆发了70年代影响深远的两次石油输出国组织(OPEC)禁运石油,大幅度提高其价格的危机。这个时候,人们才明白地意识到把石油当做车用燃料的唯一主要源泉是多么不足取,并把眼光移向了丰富且传统的煤炭和新兴的天然气资源。

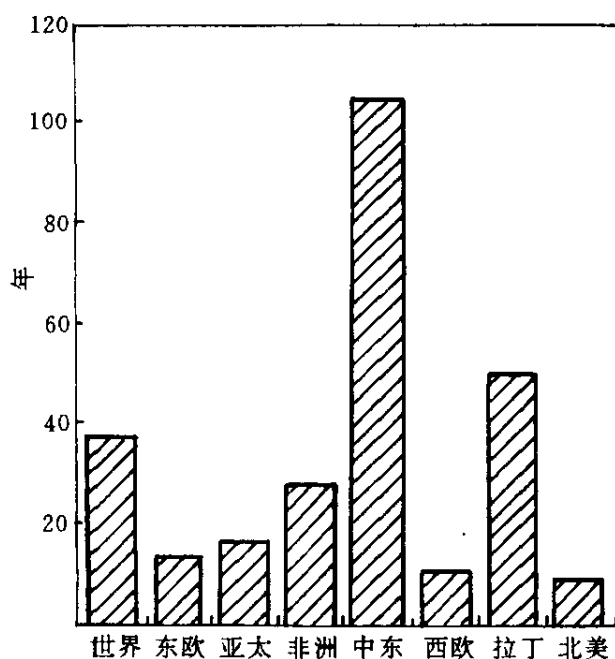


图1 石油储量与1988年
生产量的比值

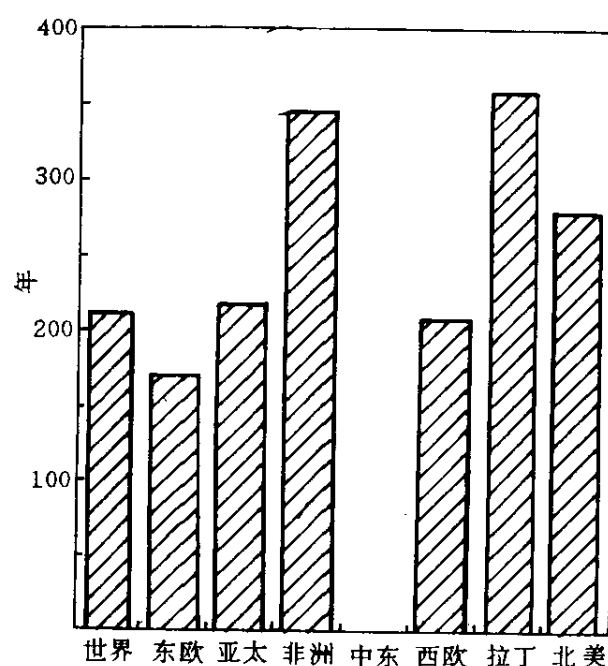


图2 煤炭储量与1988年
生产量的比值

值得强调一下,这里指的是车用燃料和化工原料对石油的严重依赖,而未涉及电力工业与能源布局的关系。也就是说世界在经历了石油

工业的高速发展及其危机之后,都在思索着怎样从煤炭和天然气中获取发展经济所需的车用燃料等,从而演化成了现代催化乃至化学工业的两大新课题,即合成燃料和轻质烯烃的生产,它们又都可以归结在C₁化学的范畴中。

图2用煤炭储量除以1988年开采量,表明了这种燃料矿物资源还将长时间地发挥作用。天然气也象当年石油生产发展的黄金年代一样,正在迎来它的全盛期,这就是车用燃料来源多元化的必然进程。这时来回顾和讨论在制取合成燃料过程中的种种探索,以及所遇到的技术和经济难题,当是有益的。

2. 按 Fischer-Tropsch 法生产车用燃料

南非的 Sasol 公司是最先做出由煤制取合成燃料尝试的厂商,它的第一套装置于1955年开工。1973年第一次石油危机时,油价大涨, Sasol 公司立即决定扩大合成燃料的生产规模。第二次石油危机又促使它于1979年开始实施兴建第三套以 Fischer-Tropsch 法生产合成燃料的计划。80年代中叶起,由于提高效率,节约用油,也由于阿拉斯加、北海等新油田相继投入使用,使 OPEC 国家占世界产油的比例于1985年降至40%,因而油价大幅度回落,大大挫伤了投资兴建合成汽油生产厂的积极性,南非也因此搁置了由天然气制取合成燃料的计划。不过,他们选择的经由合成气和 Fischer-Tropsch 合成法制作液体燃料的工艺路线也存在着缺陷。

表面上看 Fischer-Tropsch 合成与下面将表述的经由甲醇制取液体燃料的路线,每个—CH₂—链段的生成都可表示为 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O}$, 其实两者有着显著的差异。Fischer-Tropsch 合成法时空产率低,而且产物分布广,为了最终获得合用的液体燃料,须经诸如低温分离轻质烃、蒸馏除含氧化合物等费用颇高的处理,因而与甲醇路线相比, Fischer-Tropsch 过程就较不受欢迎了^[3]。

这里应该顺便提及 Shell 公司的不懈努力。他们采用了特定的催化剂和反应器,很好地控制烃类产物中碳链的长度,主要获得 C₁₀~C₂₀ 的重质蜡,后者再于三相滴流反应器加氢裂解,得到中间馏分产物。这样的最终产物可调节成以煤油或以汽油为主,且不含芳烃,满足了环境保

护条例对汽车尾气排放提出的日益严格的要求。该 SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) 过程可用图 3 表示^[4]。1988 年马来西亚已决定建厂按 SMDS 工艺生产合成燃料。

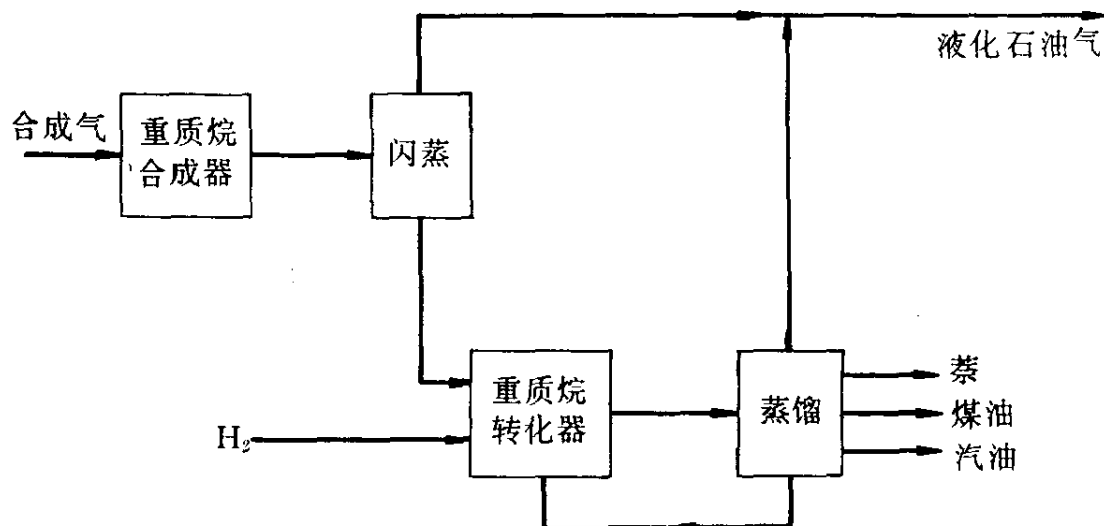
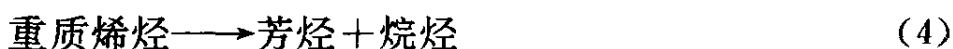
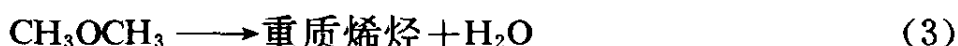
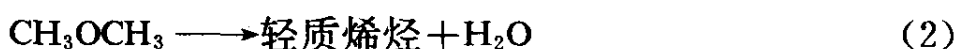


图 3 SMDS 过程

3. 经由甲醇制取液烃燃料

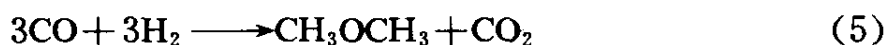
石油的大幅度涨价对某些国家经济的打击是沉重的。例如,新西兰本来以 5% 的出口额换回每年所需的 420 万吨原油,而提价之后,这部分油料的费用就抵上了 20~30% 的出口额,在这样的压力下,新西兰政府于 70 年代末比较了 Fischer-Tropsch 法和甲醇法制合成燃料的方案,决定选用后者,因为从经济角度上看,它是较合理的,尽管这个由 Mobil 公司 1976 年宣布的 MTG (Methanol-To-Gasoline) 工艺,在当时并没有工业化的经验。他们花费 14 亿美元,用了 3 年多的时间,于 1985 年春天建成了以本国天然气为原料的 60 万吨规模的合成汽油生产厂,提供了该国约 15% 的液体燃料,促进口原油的数量降低了一倍^[5]。

这是第一次以甲醇法制取合成汽油的成功尝试。它得益于 Mobil 公司开发的以 ZSM-5 分子筛择形催化剂为核心的技术。这种具有三维均匀孔道 (~0.55 nm) 的分子筛材料能够高选择性地将甲醇转化为高辛烷值汽油,其所经的反应过程可表示为^[6]:



ZSM-5 的择形催化作用可将产物的含碳数控制在 10 以下。若改变反应条件,例如提高反应温度,并对所用的 ZSM-5 催化剂稍加修饰,则可令上述反应停止在第二步上,获得更多的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 的轻质烯烃,这就成了 MTO(Methanol-To-Olefines)过程,后者再低聚成柴油。可见以生产汽油为主的 MTG 过程和以生产柴油及汽油并重的 MTO 过程可以方便地加以控制和切换,以适应油品市场变化的需要。

此外,还开发了其他以甲醇为中间产物的合成燃料工艺路线,如 Topsoe 公司的 TIGAS(Topsoe-Integrated-Gasoline-Synthesis)一体化合成汽油过程,它系将甲醇合成器和脱水器合而为一,使之进行的反应是:



而 CH_3OCH_3 再于另一反应器中按反应(2~4)合成汽油。MTC(methanol to chemical)是 AECI 与 Mobil 公司共同开发的经由甲醇制取既含合成汽油,又含约 25% 乙烯的过程,这是合成气制乙烯的一个成功范例。它的试验厂每天可处理 1.5 吨甲醇,试运行了一年多,只因目前的油价较低,而暂且搁置了其工业化计划。

4. 直接以甲醇作为车用燃料

上面看出,工业化国家已经积累了从煤炭及天然气,经由 Fischer-Tropsch 法或甲醇法生产合成燃料,乃至化学品(以乙烯为主)的可贵经验。然而,除了新西兰等少数国家外,上述过程都没有普遍推广,也没有采用以甲醇直接作为车用燃料的选择,这是耐人寻味的。

美国已经做过以甲醇为车用燃料各方面可行性的分析调查^[7],知道甲醇发动机的效率比汽油机高出 30%,对柴油机则可方便地掺烧,而且其排放尾气的净化处理也简单许多。即使这样,优先选择的仍然是将甲醇作为生产 MTBE 等汽油辛烷值改进剂的原料之一,甚至转化为汽油或柴油。这是因为工业化国家现已有庞大的车用油料销售和分

配系统，如加油站等，车用油品的显著变化（例如完全以甲醇代替柴油及汽油），就得废弃现有的油料分配体系，而另建新的，这巨额的开支使得完全取代方案成为不可行。因而，大量生产 MTBE，或者制取现有分配系统能够兼容的合成汽油，就成了当前最佳的过渡方案。不过可以肯定，虽然有油料分配系统难于一时彻底更换的困难，但比起能源结构多元化这个更为本质的变化趋势，石油作为车用燃料唯一主要来源的状况毕竟无法长久维持，天然气、煤炭和石油共同扮演能源主角的日子终将到来。面对这个深远的变革，工业化国家已经初步掌握成熟的应变技术，发展中国家也应该认真加以对待。

按照我国经济发展的需要，将汽车工业作为支柱产业加以扶持已是既定的政策，我国的机动车将在现有的 2300 万辆的基础上，以 10% 的速率逐年递增。在这种情况下，解决好与之配套的液体燃料的供应则有斟酌的必要。我国目前车用燃料的消耗量约 5000 万吨，继续增加其供应量很可能超出石油工业的支持能力，因而适时地推进能源，尤其车用燃料多元化计划同样势在必行；而且我们可不必象工业化国家那样采取经由合成汽油的过渡措施，而迳直使用甲醇燃料，因为我们并没有整套的旧油品分配系统要抛弃。建设伊始，借鉴他人多年摸索得来的经验，有取有舍，迅速赶超，近代史上这样的事例屡见不鲜。因而，把握能源结构调整的契机，依照我国可燃性石化资源的特点，稳妥，创新，围绕甲醇的合成和直接利用这个中心环节，就应能争取时间，尽快与国际标准接轨。

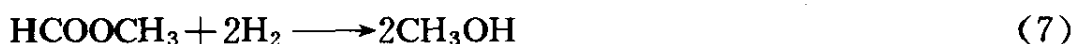
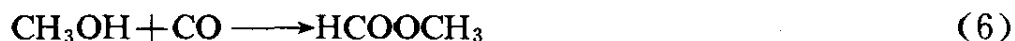
二、甲醇合成法及其催化剂的改进

传统的甲醇生产法是 CO 和 H₂ 在 2~10%CO₂ 参与下，经 Cu—ZnO—Al₂O₃ 催化剂的帮助，于 250~300℃，5~10MPa 下反应而得的中低压气相合成法。该工艺的缺点是所用的铜基催化剂容易受到硫的侵害，因而必须对合成气进行精制脱硫至 1ppm 以下；又由于固定床大型装置大量反应热 ($\Delta H_{298} = -91\text{kJ/mol}$) 不易导出，致使实际反应温度过高，实际转化率受到热力学限制而大大偏低，使得这个传统的中低压甲醇合成法和天然气制合成气（具有约 30% 的惰性稀释剂），以及煤基造气生产甲醇并联合供应城市煤气的生产过程不能很好衔接。其出

路在于寻找低温高转化的甲醇合成法。

1. 一体化低温甲醇合成法

串联催化一体化（或一器化）是近年来深入研究着的一种低温高转化的甲醇合成新催化过程，它由甲醇的羰基化以及甲酸甲酯的氢解在同一反应器内串联进行^[8,9]，即



甲醇的羰基化反应(6)系于100℃、5MPa的温和条件下，经碱金属的醇类化合物（例如CH₃OK）的作用完成。该过程对反应体系的H₂O和CO₂含量有着很高的要求，即应将它们严格控制在1~10ppm的范围内，否则催化剂CH₃OK的活性将迅速下降^[10]，大大影响HCOOCH₃的得率；继而甲酸甲酯经铬酸铜的帮助，在150℃、5MPa左右的条件下进行氢解，最终得到产物甲醇(7)。把这两个反应合而为一，同在一个反应器中完成，则称为一体化低温甲醇合成过程（The concurrent synthesis of methanol），所用的是CH₃OK和铬酸铜混合催化剂^[11]。该过程系在液相中于低于通常合成甲醇的反应温度下进行的，因在液相产物和反应物的不断蒸发，其反应热的移出将容易得多；还允许对反应气中H₂O和CO₂的限制分别放宽至3000和10000ppm；且该一体化的总反应速率为0.95×10⁻³mol/min（反应条件是T=150℃，p=6.3MPa，p_{H₂}=2.27MPa，p_{CO}=1.13MPa，CH₃OK的充填量0.048mol/L，铬酸铜20g/L，稳定态时H₂O的含量为1000ppm），而甲醇羰基化和甲酸甲酯氢解的反应速率则分别为142×10⁻³和0.3×10⁻³mol/min，其中羰基化的条件大致与一体化的相同，只是它的含水量仅为10ppm，所以反应速率较一体化的高出两个数量级。由此可见，一体化的速率并不受羰基化和氢解中最慢的反应的限制，甚至还存在着协同效应，已达到单程转化率为90%，以及94~99%甲醇选择性的水平。这些是一体化甲醇合成过程相对于常规气相甲醇合成法的突出优点。但因铜、铬催化剂系悬浮在大量甲醇中，按时空产率算还是比较低的。

在一体化甲醇合成过程中仍必须先经历甲醇的羰基化，这个由反

应 (6) 表示的进程还可表述为



反应开始时, 应对铬酸铜催化剂进行现场还原活化。这时反应体系中的含水量将高达 5000~7000ppm, 故明显地制约了 CH_3OK 关于羰基化的活性。随着 CO 的导入, 水煤气反应得到加速, H_2O 含量开始下降, 从而达到了反应的稳定态。图 4 是该反应速率的变化情况^[11]。图中还表示即使不排除合成气直接合成甲醇的可能, 一体化进程也必然经由甲酸甲酯中间态, 这可以从在甲醇的羰基化反应中预先加入甲酸甲酯, 而达到反应稳定态的时间明显缩短的实验事实得到证明 (图 5)。

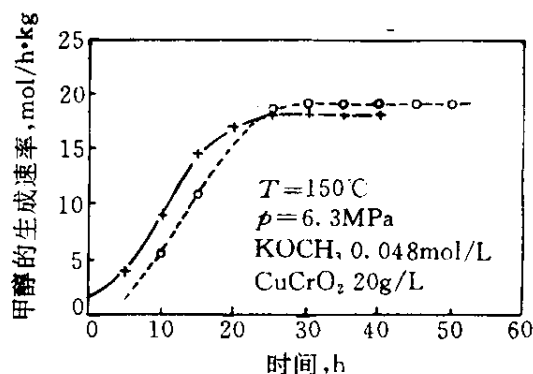
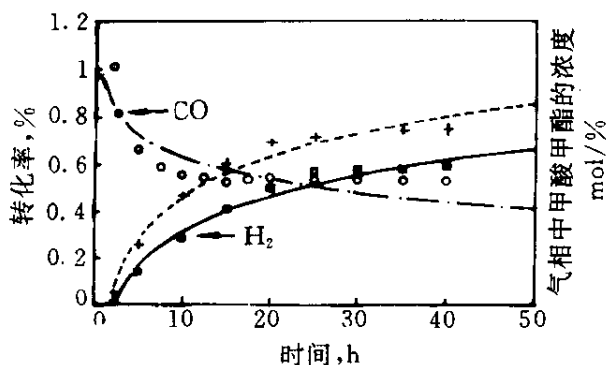


图 4 一体化过程中甲酸甲酯的生成速率

图 5 甲酸甲酯的加入对诱导期的影响

■ H_2 ○ $\text{CO} + \text{HCOOCH}_3$

$T=150^\circ\text{C}$, $P=6.3\text{MPa}$;

CH_3OK 0.048mol/L

CuCrO_2 20g/L;

----- $\text{KOCH}_3/\text{CuCrO}_2$

— $\text{KOCH}_3/\text{CuCrO}_2 + 2\%\text{HCOOCH}_3$

$\text{CH}_3\text{OK}/\text{CuCrO}_2$ 混合催化剂中的 CH_3OK 将分布在 CuCrO_2 的固体表面和液相内。原子吸收光谱分析结果表明经历一体化反应后约 75% 的 CH_3OK 转入了溶液中, 其余的则留在 CuCrO_2 表面上。而如果用共沉淀法制取的 $\text{K}^+ - \text{CuCrO}_2$ 催化剂^[12], 却只有 15% 的 K^+ 处于溶液里, 使得这种催化剂的羰基化诱导期比 $\text{CH}_3\text{OK}/\text{CuCrO}_2$ 混合催化剂长得多 (图 6), 显示了这个甲醇羰基化反应的均相反应特征。

上面提到过 CH_3OK 的羰基化活性容易受到 H_2O 或 CO_2 的损害, 这

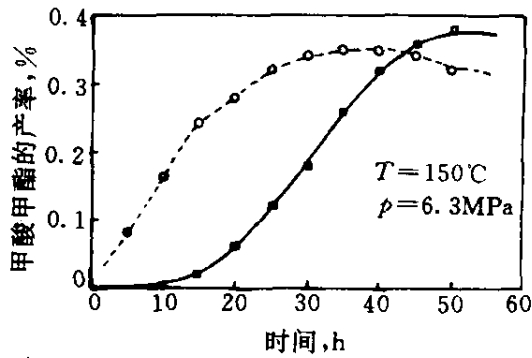


图6 一体化反应的气相中
甲酸甲酯的浓度

----- $\text{CH}_3\text{OK}-\text{CuCrO}_2$ — $\text{K}^+-\text{CuCrO}_2$
(共沉淀法)

是因为在它们的作用下 CH_3OK 分别转化成了非活性物 HCOOK 或 CH_3OOCOK 。一体化反应中, 后者又借助 CuCrO_2 的再生作用, 重新变成 CH_3OK 活性物, 使得一体化系统对 H_2O 和 CO_2 的限制大大放宽了。图7比较了 $\text{CH}_3\text{OK}/\text{CuCrO}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{OK}/\text{Cu-ZnO}$ 的甲醇羰基化的活性。图8则是这两个催化剂体系合成甲醇速率的差异。可以看出, 无 CH_3OK 的铜基催化剂体系, 由于缺乏中间产物 HCOOCH_3 , 致使甲醇的得率明显下降; 另外, 即使有了 CH_3OK 羰基化催化剂与铜基氢解促进剂的组合, $\text{CH}_3\text{OK}/\text{Cu-ZnO}$ 的合成甲醇的活性也低得多。这是因为 Cu-ZnO 在较低的温度 (150°C) 下不能有效地再生 CH_3OK (图4), 也由于 Cu-ZnO 体系容易在一体化的还原性反应气氛中使 Cu^+ 转化为 Cu^0 , 从而削弱了它促进酯类化合物加氢的能力^[13]。铬酸铜催化剂则能较好地稳定 Cu^+ , 尤其当存在少量 Ba^{2+} 时更是这样。因此, 可以把这类催化剂书写为 CuCrO_2 的形式。

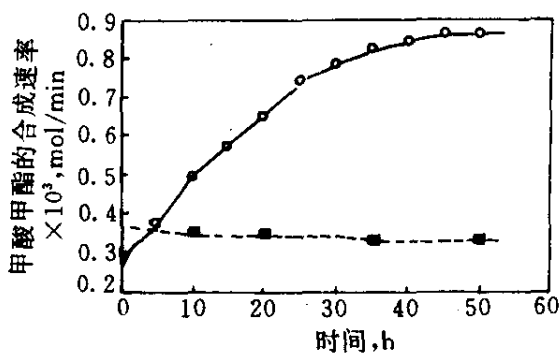


图7 甲酸甲酯生成速率的比较

○ $\text{CH}_3\text{OK}/\text{CuCrO}_2$
■ $\text{CH}_3\text{OK}/\text{Cu-ZnO}$

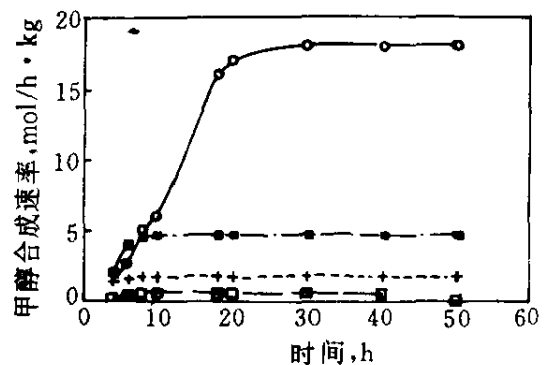


图8 不同催化条件下甲醇
合成速率的比较

○ $\text{CH}_3\text{OK}/\text{CuCrO}_2$ ■ CuCrO_2
+ $\text{CH}_3\text{OK}/\text{Cu-ZnO}$
□ Cu-ZnO

图 9 表示了 CuCrO_2 表面上 CH_3OK 的再生过程，也反映了该一体化催化剂体系能放宽对 H_2O 和 CO_2 含量要求的原因。表 1 说明了不仅 CH_3OK 可以被再生，从而保证了 $\text{CH}_3\text{OK}/\text{CuCrO}_2$ 体系具有高的一体化合成甲醇的活性；其他碱金属，甚至碱土金属醇化物、甲酸盐、碳酸盐等化合物同样具备类似 CH_3OK 的性能，因为它们都能够在 CuCrO_2 的帮助下得到再生。而碱土金属醇化物的解离度较小，提供 CH_3O^- 的能力下降，故其羰基化活性乃至相应的一体化合成甲醇的活性逊于碱金属系催化剂。

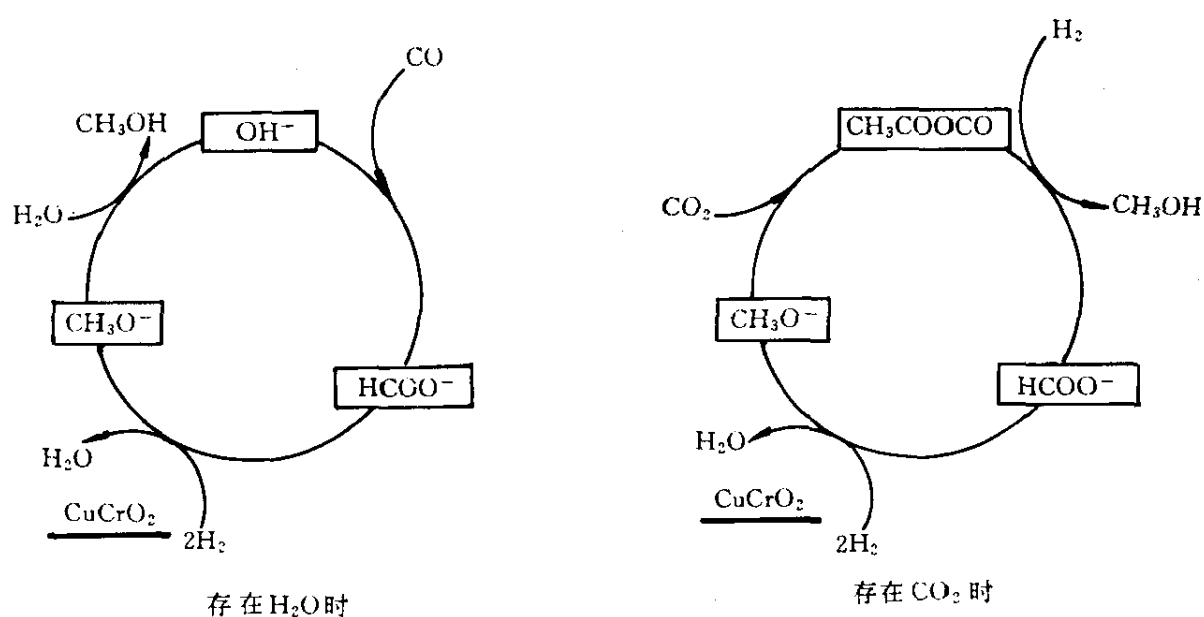


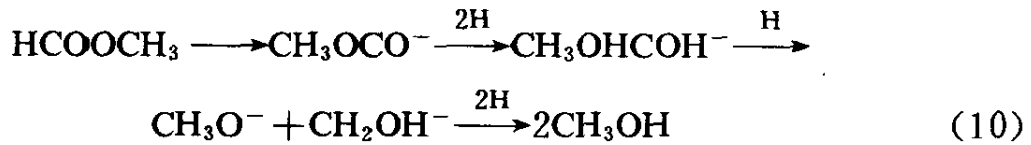
图 9 CuCrO_2 表面上 CH_3OK 的再生过程

表 1 碱(土)金属化合物/ CuCrO_2 合成甲醇的性能

催化剂	负载量 mol/L	合成甲醇的速率 ^① mol/h. kg 催化剂	催化剂	负载量 mol/L	合成甲醇的速率 ^① mol/h. kg 催化剂
NaOCH_3	0.048	15.1	Rb_2O	0.048	16.8
NaOCH_3	0.095	13.2	$\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$	0.048	4.2
NaOH	0.048	15.3	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0.095	2.5
CsOH	0.024	11.5	BaO	0.095	2.3
CsOH	0.048	15.0	$\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	0.048	1.2
CsOCH_3	0.095	14.1			

① 稳定态数据 CuCrO_2 用量为 20g/L。

甲酸甲酯的氢解是一体化反应的第二个过程，反应(7)又可表示为^[14]：



氢解反应的速率不仅与催化剂的类型有关(图8和表2)，而且受到 CH_3OK 加入量的制约(表2)。在 $T=150^\circ\text{C}$ ， $p=6.3\text{MPa}$ 的反应条件下，甲酸甲酯的得率随 CH_3OK 的浓度单调上升，而只是在 CH_3OK 为 0.048mol 附近，才会有最大的甲醇合成速率， CH_3OK 浓度继续增加，吸附于 CuCrO_2 表面的 CH_3OK 会阻塞其氢化活性中心，导致甲醇生成速率的下降。故增大碱金属的半径($\text{K}^+ 0.133\text{nm}$ ， $\text{Rb}^+ 0.147\text{nm}$ ， $\text{Cs}^+ 0.167\text{nm}$)，则一方面因离子势的减小，增加了甲酸甲酯的得率；另一方面却因阻塞作用的加剧，反而减少了甲醇的生成速率。这些又表明了甲酸甲酯的氢解反应是发生于 CuCrO_2 表面的多相催化过程。

表2 碱金属化合物 CH_3OM 对甲酸甲酯、甲醇得率的影响

催化剂	负载量 mol/L	液相中的 HCOOCH_3 mol/%	平衡时的 HCOOCH_3 mol/%	合成甲醇的速率 ^① mol/h. kg 催化剂
CH_3OK	0.024	1.2	3.1	13.7
CH_3OK	0.048	1.8	3.1	19.0
CH_3OK	0.096	—	3.1	17.5
CH_3OK	0.19	2.5	3.1	15.5
CH_3ONa	0.048	1.4	—	15.1
CH_3ORb	0.048	2.4	—	16.7
CH_3OCs	0.048	2.7	—	14.7

① $T=150^\circ\text{C}$ ， $p=6.3\text{MPa}$ ， CuCrO_2 负载量为 20g/L 的稳定态数据。

CuCrO_2 氢解催化剂再生 CH_3OK 的特征已在图8、图9中作了表述，这特征也能用 KOH 或 HCOOK 这些原本无甲醇羰基化活性的化合物与 CuCrO_2 混合后所表现的一体化合成甲醇的性能加以证明(表3)。至此，可以对一体化甲醇合成过程作如下描述：中间产物甲酸甲酯是

经由液相中的甲醇羰基化反应形成的,同时 CuCrO_2 表面上再生着碱金属的醇类化合物,使之重获促进羰基化反应的活性,接着是 CuCrO_2 催化的中间产物甲酸甲酯的氢解,从而最终得到了甲醇。按着这个机理并结合反应式(8)、(9)、(10),就有了图10关于合成甲醇一体化反应历程的说明,其中 CuCrO_2 表面存在的 CH_3O^- 、 HCOO^- 、 CH_3OCO^- 等物种表达了该一体化反应所经历的甲醇羰基化和甲酸甲酯氢解的复合过程。

表3 钾化合物的合成甲醇一体化性能

化合物	负载量 mol/L	合成甲醇速率 mol/h. kg 催化剂
KOCH_3	0.048	19.00
KOH	0.057	19.62
HCOOK	0.048	19.25

注:按溶液体积计,时空产率仅约为 $20\text{g甲醇/h} \cdot \text{kg催化剂}$ 。

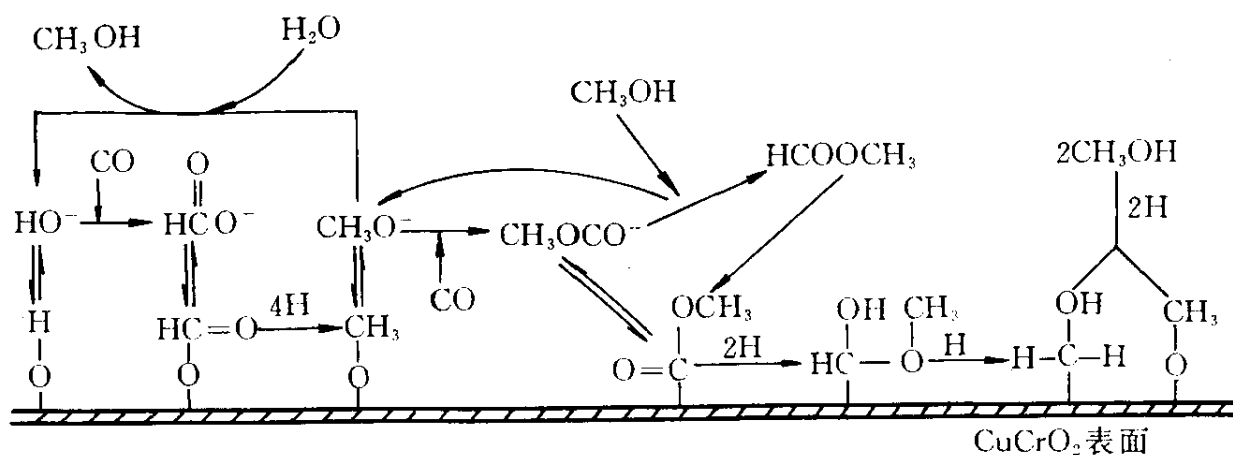


图10 一体化合成甲醇反应历程

实现一体化反应的关键在于使碱性催化剂能够充分再生,且能与氢解催化剂很好配合,正是根据这样的设想对 CH_3OK 等液体催化剂进行改进。

还有,如果能够使产物 CH_3OH 以超临界萃取的办法,或以膜反应器进行反应与分离的一体化处理,都将有助于反应平衡的转移,以提高目标产物的得率。有关的研究正在进行中。

2. Cu-ZnO/ Al_2O_3 合成甲醇催化剂体系的改进

关于传统的 Cu/ZnO- Al_2O_3 合成甲醇催化剂的研究和改进仍在继续,其中包含了对该催化剂体系的作用机理及反应历程的深入讨论。已经确定,由于合成气中含有与 CO 含量相近的 CO_2 ,使得实用的甲醇合成过程是通过 CO_2 加氢实现的。这现象根源于吸附在 Cu 和 ZnO 界面上略带碱性 ZnO 的 CO_2 的空间位阻作用,以及对 ZnO 的毒害,故不易在该界面上形成反应中间物种 HCOO^- ,却大量地生成了铜表面的 HCOO^- ,且后者加氢转化为甲醇很可能是速度控制步骤^[15]。这既有实验事实,也能用表面键能作大致估算。CO 加氢则应该发生于 Cu 与 ZnO 的界面上,经由 HCO^- 转化为 HCOO^- 。形成 HCO^- 时系由 M-H (例如 Cu-H,键能为 62kcal/mol) 转变成 HCO^- 中的 C-H (99.5kcal),净获能量约 37kcal;而由 $\text{C}\equiv\text{O}$ (256kcal) 变为 $\text{C}=\text{O}$ (173kcal),加上共价键 M-CO 与成键的 M-CHO 的变化,损失的能量为 55~65kcal。两者相抵尚有 20~30kcal 的差额,这个能量的补偿可来自近邻阳离子 (Zn^{2+} 等) 对 HCO^- 中 $\text{C}=\text{O}$ 键的电荷偶极作用,经估算这部分能量是 20~30kcal。可见 CO 的第一步加氢既需要 Cu,也要有 ZnO 的帮助, CO_2 的引入就是阻碍了这样的协同作用才抑制 CO 加氢。以致 CO_2 加氢成为实用甲醇合成的唯一过程。对这样的反应机理已经作过阐述^[16,17],并根据增进 Cu 与其它组分的协同作用的原理,提出了铜基合成甲醇催化剂改进的途径^[18]。

表 4 是 Cu-ZnO 催化剂关于 CO/H_2 和 CO_2/H_2 合成甲醇中 H_2/D_2 的同位素效应^[19],它再次支持了上述的反应机理。当基本上为 CO/H_2 反应时,以 D_2 代 H_2 使生成甲醇的速率增长了 1.5 倍(1.25/0.84);如果合成气中含水,则由于水煤气反应,使此时进行的是 CO_2 加氢,其反应速率的增长甚至更多(3.4/1.7=2)。这反映了 CO/H_2 和 CO_2/H_2 合成甲醇的速度控制步骤并不相同,以及它们各自发生在催化剂表面的不同位置上,但 H 可能都是从金属表面进行迁移和反应的,而不是来

自邻近的OH。如上所说，CO₂/H₂的反应主要在Cu的表面上进行，其最慢的速度发生于Cu-HCOO加H₂的基元步骤；CO/H₂的第一步加氢反应产生于Cu与ZnO的界面上，借助第二、第三组分的协同作用，使这步反应尚不是最难完成，不是该反应的速度控制步骤，而最后Zn-OCH₃加氢时Zn-H向脱醇转化，或从邻近Cu—H的H溢出，则可能是整个反应中速度最慢的步骤，且表现出逆同位素效应，这正好与表4的结果相符。

表4 H₂/CO和D₂/CO合成甲醇性能的比较

催化剂 Cu : Zn (50 : 50)	H ₂ /CO			D ₂ /CO	
	除 O ₂ 和 H ₂ O	未除 O ₂	H ₂ O (~1%)	除 O ₂ 和 H ₂ O	H ₂ O (~1%)
CH ₃ OH ^① , %	0.84	1.03	1.7	1.25	3.4

① 反应条件：p=0.4MPa, T=250℃。

根据以上反应机理研究结果看出，为了让CO加氢反应少受CO₂的影响，还可以从适当选取第二组分上入手，它应保持协助CO加第一个氢的功能，且不该有太强的碱性。最近发现的Cu/La₂Zr₂O₇催化剂就具有这样的性能^[20]。例如表5中Cu(50%)/La₂Zr₂O₇表现出了良好的CO加H₂合成甲醇的性能，即使合成气中含5%CO₂，其甲醇得率也逊

表5 Cu(ZnO)/La₂Zr₂O₇合成甲醇性能
与反应气组成的关系

反应气 温度, °C	CO : H ₂	CO : CO ₂ : H ₂	CO ₂ : H ₂
	1 : 2	25 : 5 : 70	1 : 3
250	570	355	80
280	470	465	120
300	310	380	220
300 ^①	150	680	

① 所用的催化剂是Cu-ZnO/La₂Zr₂O₇ (Cu : Zn = 50 : 14)，其余的为Cu/La₂Zr₂O₇ (Cu50%)。

反应条件：p=6MPa，空速=4L/h.g 催化剂，甲醇得率=g/h.kg 催化剂。

色于 CO 加 H₂ 时的活性；以 ZnO 修饰该催化剂体系，受到明显削弱的却是它的 CO 加 H₂ 的能力，而在 CO₂ 存在的条件下，甲醇的得率则大幅度上升。这些现象是令人感兴趣的，因为新的奋斗目标是充分利用铜基催化剂的表面，使其既满足 CO₂ 加 H₂ 的需要，又不妨碍 CO 加 H₂ 反应的进行。为了达到这个目的，深入的反应机理研究将发挥作用，即以基础研究导向进行合成甲醇催化剂的设计研制。相信这样的目标会在不远将来实现。按这个设想的有关研究正在进行中。

三、合成气制乙醇的机理及其催化剂的研究

合成气制乙醇是 C₁ 化学中的重要课题，也是催化剂—助剂强相互作用的典型^[21]。1978 年，文献 [22] 发表铈基催化剂上的乙醇合成，引起国际上关注和相继开展的广泛研究，但未能弄清这多相多步的催化机理。如，CH₃CH₂OH 的 CH₃ 是来自 CO 先断键后加氢，还是氢助断键？C—C 成键方式，速控步骤和助催化剂作用机理是什么？CO 何种吸附态较活泼？乙醇 C—O 键形成中如有断键再接的可能，是怎样再接的？这些问题的文献主要争论分述如下：(1) 关于 CO 断键方式，速控步骤及助催化剂作用等，1984 年文献 [21, 23] 从亲氧助催化剂使 CO 红外低频物种出现并提高催化活性和选择性，认为亲氧离子作用于 CO 氧端，促进 CO 解离后加氢成 CH_x，桥式比线式 CO 活泼，文献 [24] 用 CD₃I 捕获 HCO，其量与乙醇得量平行，推断 HCO 是 CO 氢助解离的中间物种之一；(2) 关于 C₂ 物种和乙醇 C—O 键的形成，文献 [23] 用原位 IR 谱测得 CH₃CO，认为 CO 邻位插入 CH₃、(CH_x) 生成 H₃CO，再加氢成乙醛、乙醇。文献 [25] 用 ¹²C¹⁸O/¹³C¹⁶O 加氢得到同位素混换的四乙醇，提出 $\text{H}_2\text{C}=\text{CO} \rightleftharpoons \text{O}=\text{C}=\text{CH}$ 假设。

我们^[26]根据大量实验事实和理论分析，对铈与亲氧助剂的协同催化作用和反应机理提出以下新的见解。

亲氧助催化剂的作用主要在于降低主反应某些中间态(如甲酰基)的位能，并促进部分加氢断 C—O 键，而不在于促进 CO 的直接解离。因为 C=O 键能 (256kcal) 很大，而偶极矩 (~0.1D) 很小(比羰基小 20 多倍)，不变价助剂如 Li⁺ 的同时存在，有利于通过与羰基偶极的作用，促进亚甲基中间态加 CO 形成配位乙烯酮，这是 Kcim 在有机金属簇合

物均相反应中已发现的实验事实, 但 Li^+ 价态不变, 不能夺取 HCO 进一步加氢中间态 (如 H_2COH , 或 HCOH) 的 OH 而断裂 $\text{C}-\text{O}$ 键, 所以只能促进甲醇的生成; 可变价金属离子如 $\text{Ti}^{3+/4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+/4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+/5+}$ 的存在, 既能促进 HCO 形成, 又能夺取 HCO 进一步加氢中间态的 OH 而断裂 $\text{C}-\text{O}$ 键, 形成 CH_2 , 再偶联 CO , 从而有利于 C_2 产物乙醛、乙醇等的生成; 铁助剂的同时存在, 一小部分可能进入铈相, 一部分可能以氧化物状态进入氧化锰相, 提高锰相与铈的强相互作用 (SMSI 或 SMPI), 从而提高铈的分散度和形成乙醇的选择性。如已知事实。根据这构思 (这其实与 L. Panling 早在 50 年代就指出的, 酶结合反应的过渡态, 而抗体结合底物的基态的原理是相似的, 但化学催化工作者往往忽视这原理, 过分强调有力地结合反应物, 以期使其活化, 实际上如不能更加有力地结合过渡态, 反而降低反应物的活力), 提出氢助 CO 解离的乙醛、乙醇合成机理。 CO —甲酰基 (金属氧卡宾)—卡宾—乙烯酮—乙酰基—乙醛—乙醇, 及其它副反应的反应机理。由此机理导向, 设计种种实验验证方法, 包括原位 FTIR、TPSR 和原位及离位化学捕获方法, 原位截取只要反应足够快, 凡是必经的中间态, 不管它怎么不稳定, 都会捕获到。又提出乙烯酮及乙酰基的羰基能快速进行可逆的水合和脱水, 促进其与 D_2^{18}O 的氧同位素交换, 以解释 Takeuchi 和 Katzer 观察到的乙醇生成过程中羟基的氧同位素混换, 而不需要假设位能较高的环氧乙烯中间态, 还改进了化学捕获法, 加一个定时用惰性气体吹扫催化剂表面较易脱附物种 (H), 然后加捕获剂的步骤。用 BOC MP 法估算个基元步骤活化能, 并用 DV-X_α-SCC 量子化学模拟计算结果支持亲氧助剂降低 HCO 位能的假设。总的实验和理论结果证实以上所提的乙醇合成催化机理的合理性。下面按 CO 吸附活性、 C_1 物种、 C_2 物种形成模式……等次序叙述本工作内容。

(1) CO 活性吸附态 线式或桥式是活性吸附态尚未定论, 采用 TPSR-IR 考察 CO/H_2 (D_2) 的线式、桥式 CO 量的变化, 得出线式是主要活性态。这一结论得到最近 Chuang 等 (1994) 银助剂的乙醇合成实验的有力支持。

(2) C_1 物种 HCO 是否存在于催化反应现场将肯定或否定氢助解

离。由于反应现场 CO 浓度大,且有多种物种存在,致使难从 IR 谱检测它。故改由 TPSR 实验中的 IR 谱检测到 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 和 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$, 并采用不受其他物种干扰的化学捕获法检测到 HCO。这样的实验安排为解决催化现场中间物检测提供了实例。

(3) C_2 物种 Ichikawa 的实验证实 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}$ 是中间体, Takeuchi 则认为中间体是 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 。我们以同位素标记的捕获剂,从捕获产物的同位素组成,推论中间体是 $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}$ 还是 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$, 即同时检测到两个中间体,发现 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}+\underline{\text{H}}\rightarrow\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{O}$ 。而 Ichikawa 或 Takeuchi 的实验都只检测其中一种物种。

(4) $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 物种的另一证据 Takeuchi 假设 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 是中间体并存在 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O} \rightleftharpoons \text{O}=(\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}})$ 交换,解释了 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 H_2 合成乙醇的同位素组成。因此, $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 确为中间体。但是上述形成三元环的假设能量上不大合理,实验证据不足。我们考虑了 D_2^{18}O 在合成气制乙醇反应现场的重氧同位素交换,发现 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}$ 均与 D_2^{18}O 进行同位素交换,以这种交换代替上述形成三元环的假设,也就是说 Takeuchi 实验数据是存在 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 中间体的另一证据,从而对其实验结果进行了更加合理的完满解释。

(5) 模拟反应 从催化剂的现场检测到 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}$ 物种,说明生成 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 后的反应为: $\underline{\text{C}}\text{H}_2+\underline{\text{C}}\text{O}\rightarrow\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}=\text{O}\rightarrow\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{O}\rightarrow\underline{\text{C}}\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 。我们用对 CO 不能催化生成 C_1 物种的簇合物 $\text{Fe}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{CO})_8/\text{SiO}_2$ 作模拟物(它只提供 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$),分别进行现场催化反应和相应的捕获反应,结果与催化剂上的反应和捕获反应完全一致,与 Kcim 的均相反应结果也相符合,说明从 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 到乙醇的乙烯酮机理是可信的。

(6) 乙醇生成反应的同位素效应和速控步骤 用 CO/H_2 、 CO/D_2 交替反应考察逆同位素效应,用 BOC MP 法估算各基元步骤活化能,并以 DV- X_n -SCC 量子化学模拟计算结果支持亲氧助剂降低主反应中间态(如甲酰基)的位能的假设,推断亲氧助剂的作用主要在于降低主反应中间态(如甲酰基)的位能,提出速控步骤为 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 的加氢断 C—O 键。

(7) 助剂的作用 根据化学吸附, IR、XRD、XPS、EPR 等综合表

征催化剂，排除助剂的几何、电子效应，提出：①亲氧性金属助剂与 HCO 的氧端配位，降低其生成能垒，提高活性；②亲氧性金属助剂与 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 的氧端配位，利于它的生成，减少 CH_2 ，从而降低其加氢为烃，提高乙醇的选择性。这个看法也有独到之处；实验上，从现场检测到 HCO 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ；理论上，助剂是亲氧性金属，它对于配位于铈催化剂上的含氧物种，特别是偶极较大的，更易配位（它们的偶极矩 D 分别为： CO 0.112； $\text{CHO} > 2.0$ ； $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 1.42）。

以上对合成气制乙醇的催化反应机理的阐述，解决了该课题长期争论的问题，而且为研制优良催化剂提供了科学依据。

四、天然气的直接利用

1. 天然气部分氧化制合成气， $\text{CO}/2\text{H}_2$

甲烷制合成气现有的方法是高温水蒸汽重整法，该法温度高，能耗大。近年来，文献陆续报道了一种新型的催化材料，这种材料是一种金属复合氧化物，其中含稀土元素铷、镧和第八族元素钌（或铈、或镍），它能以高的转化率（达95%）和高的选择性催化甲烷的部分氧化制成合成气（ $\text{CO}/2\text{H}_2$ ），副产物中仅含少量的 CO_2 和 H_2O 。这个反应在国际上引起了极大的关注，其作用机理国内外正在进行深入研究。此处不作详细介绍。

2. 甲烷氧化偶联制乙烯

因为天然气（主要由 CH_4 组成）的产量正在迅速赶上石油，所以，把甲烷高效转化为含氧化合物和烃类化合物的过程倍受重视。自从 Keller 和 Bhasin^[27] 公开其 CH_4 经氧化制乙烯的开创性工作后，很快掀起了后来被称为甲烷氧化偶联（OCM）的全球性研究热潮，并涉及众多的催化体系，下面是它们的一些代表：氧化还原型^[28~30]，碱金属碱土金属氧化物^[31~33] 和镧系氧化物^[34~38]。经过十年的努力后仍感到 OCM 反应的 C_2 得率一般低于20%（Labinger 根据理论模型计算结果，提出30%的极限值^[39]），而且 CH_4 与产物 C_2H_6 ， C_2H_4 分离也很棘手。如果能实现第一步反应时目标产物 C_2H_4 的选择性尽量高，减小氧化成 CO 、 CO_2 的份量，紧接着则主要使 C_2H_6 乃至 CH_4 起反应，而 C_2H_4 很少受影响（ C_2H_6 、 CH_4 和 C_2H_4 中的 C—H 键能分别为98、104和108kcal/mol），那么，

OCM 反应则将超越能耗高, 且选择性不佳的石脑油热裂解过程, 成为乙烯的最主要来源。

表 6 对 CH_4 、 C_2H_6 和 C_2H_4 选择氧化的催化活性

催化剂	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	反应温度, ($^{\circ}\text{C}$)
MgO	1.0	2.2	1.5	600
LiCO_3/MgO	1.0	2.3	1.2	700
Sm_2O_3	1.0	5.5	3.4	550
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-MnOx}/\text{SiO}_2$	1.0	2.4	1.8	700
LiCl-MgO	1.0	3.3	1.1	700
LiCl-MnOx	1.0	1.6	0.4	700

表6是一组关于 CH_4 、 C_2H_6 和 C_2H_4 的选择氧化的典型催化剂的催化活性数据^[40]。该实验结果表明, 如果设法消除反应产物 C_2H_6 、 C_2H_4 于气相中的二次反应干扰, 那么, 所列的前5个催化剂关于这三个烃类化合物反应速率的顺序是 $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{CH}_4$, 其中 C_2H_4 和 CH_4 的反应速率与它们的 C—H 键能顺序不符, 反映了不仅 C—H, 而且 C=C 也参与了氧化反应的可能性。 LiCl-MnOx 则具有完全与这三个烃类化合物的 C—H 键能相同的反应顺序, 其中 C_2H_4 的活性仅为 CH_4 的 40%, 另一个含 Cl 的催化剂的选择氧化性能也引起了注意。看来, 确实可能按 C—H 键能的大小顺序对这三个烃类化合物进行活化, 这是催化剂之间存在着本质差异造成的。

催化剂之间选择氧化性能的差别来自其表面具有不同的活性中心, 或者来自于它们能够提供不同的活性氧物种的能力。其他研究组也注意到了别的体系表现出的如同表6中含 Cl^- 催化剂对 C=C 更温和的催化性能^[41~45], 并感兴趣于 Cl^- 的这种提高 C_2H_4 得率的良好作用。

Cl^- 增大 C_2H_4 得率的作用可能来自它的气相氧化脱氢性能^[43,44], 这可表示为:





然而, 图11的结果却表明 Cl^- 在气相反应中所起作用并不明显, 其中催化剂 $\text{Li}^+ - \text{MgO}/\text{Cl}^-$ 和惰性 Al_2O_3 在相同的 Cl^- 释放速率时表现出了很不相同的 C_2H_4 得率。因而还是应该从改变了 $\text{Li}^+ - \text{MgO}$ 等催化剂的表面状态去寻找原因。

Cl^- 对催化剂表面的修饰作用涉及到对其碱性大小的影响及 CO_2 的作用等。坚持催化剂碱性强时对 C_2 的选择性高者认为, 该物质在反应中易形成稳定的碳酸盐, 并通过碳酸根 CO_3^{2-} 促进的反应 (14) 造就选择性良好的氧物种 O^- [46]。



可是这种见解的实验依据还不很充分 [47]。

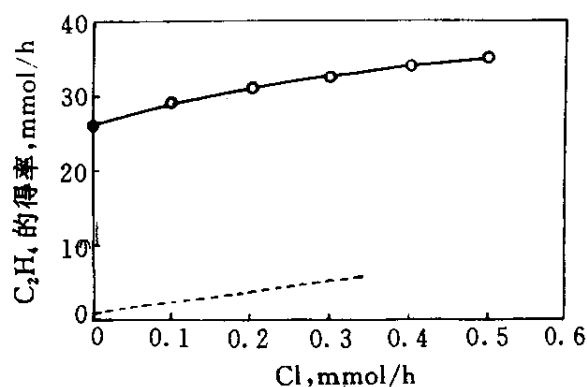


图 11 Cl^- 释放速率与 C_2H_4 得率的关系

----- 惰性填料 Al_2O_3
—— $\text{Li}^+ - \text{MgO}/\text{Cl}^-$ 催化剂

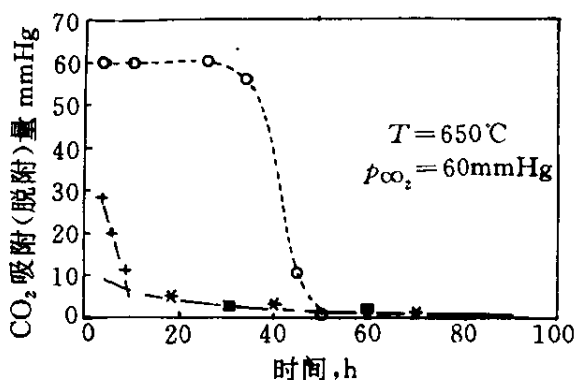


图 12 CO_2 吸附和脱附的性能

○ $\text{Li}^+ - \text{MgO}$ 的吸附 + $\text{Li}^+ - \text{MgO}/\text{Cl}^-$ 的吸附
■ $\text{Li}^+ - \text{MgO}$ 的脱附 * $\text{Li}^+ - \text{MgO}/\text{Cl}^-$ 的吸附

实际上, Cl^- 的引入减小了催化剂的碱性。图12是 $\text{Li}^+ - \text{MgO}$ 和 $\text{Li}^+ - \text{MgO}/\text{Cl}^-$ 吸附和脱附 CO_2 性能的比较 [48]: 含 Cl^- 者吸附 CO_2 的量少得多, 而不含 Cl^- 者脱附的 CO_2 却只是其吸附量的很小一部分。也就是说含 Cl^- 的催化剂的碱性低, 较不容易受 CO_2 的毒害, 因而有较高的 C_2H_4 得率; 而且, 碱性低还意味着催化剂提供的是带电量较少的 $\text{O}^{\delta-}$ 氧物种, 而不是碱性较强的 O^- 。这种 $\text{O}^{\delta-}$ (即 O_2^- 或其余带电量较少的氧

物种) 选择氧化性能优于 O^- 的推断也与它们表现出的化学性质相符合^[49]。

不过, 碱性的变化还不是控制表面氧物种的唯一因素。最近 Haber^[50] 将促进烃类化合物氧化的氧化物催化剂的普遍特征及其对它们的要求归结为:

结构上应暴露出易形成所需反应中间物的晶面, 让催化剂的主要成分满足起作用的空间条件;

引入取代型或充填型的可变价离子, 以调节 Fermi 能级的位置, 控制电子逸出的难易;

利用掺杂控制结构缺陷的浓度, 因为选择性的变化对氧化物催化剂氧化-还原性的调节相当敏感;

以控制水蒸汽的压力调变表面 Lewis 酸和 Bronsted 酸的比例, 促进表面重构, 形成新的活性中心;

以多种氧化物间氧的传递反应来分隔不同的氧物种。

我们也注意到了这种氧化物催化剂设计原理对于研究 OCM 反应的重要性^[51,52], 并将着重开展逸出功, 传导性, 表面酸碱性, 现场表面氧物种等测试, 及其在它们的分子轨道上电子浓度的量子化学计算, 有关结果正陆续发表。这里先介绍表面氧物种的分析检测。

Lunsford 等已经用 EPR 技术检测过多种 OCM 催化剂体系的表面氧物种^[53,54]。最近的 XPS 法和现场 Raman 光谱法^[55,56], 使他们相信过氧离子 O_2^- 的浓度与 La_2O_3 等催化剂体系的 OCM 催化活性成正比。我们认为 O_2^- 确表现出了好的 OCM 反应活性, 可是它对 C_2 的选择性却不够好。通过 Th 系氟化钙型具有氧离子缺陷 OCM 催化剂体系的掺杂调变^[51,57], 及其氧物种的现场 Raman 检测^[58]证实, 结构缺陷的浓度大小与 C_2 选择性的关系密切, 且质优的 OCM 催化剂可在反应条件下清楚测得 1140cm^{-1} 左右的 O_2^- 超氧离子信号, 说明 O_2^- 离子对改善 OCM 反应性能起了不可忽视的作用。当以 Ca^{2+} 调变 $BaCO_3-La_2O_3$ 的 OCM 催化剂体系以增加其结构缺陷、降低催化剂表面的碱度时, 同样能在较低的反应温度 (700°C) 下测得 1136cm^{-1} 附近的 O_2^- 谱峰 (图13)^[59], 然而它的强度弱于 Th 体系, 而且 OCM 催化活性及 C_2 选择也明显不如后

者,同时还注意到只在通入 CH_4/O_2 的反应条件下,才能测得 O_2^- 信号,而纯 O_2 的氛围却不能造就 O_2^- (图13b),这可能因为 O_2^- 乃更由它的另一个前驱物种转化而来,而 CH_4 等的存在,恰好促进了这样的转化。这个观点已经提出交流过^[60],正寻找进一步的实验证据。

可以看出,这些结果及实验计划与 Haber 关于氧化物催化剂分子设计的思想是基本符合的。

尽管表面修饰的影响是多方面的,既可能涉及其碱性,又有结构变化的因素,但添加 Cl^- 对提高 C_2 得率的良好效果却常常显而易见。如果再设法提高 Cl^- 的分散度,防止过快流失,其实用价值确很可乐观,这方面已经有了长足的进步^[48]。

显然, Cl^- 的作用还包含了阴离子掺杂的调变,那么,由于 F^- 比 Cl^- 更接近于 O^{2-} 的离子半径,电负性也更强,则 F^- 愈加具备结构及其它性质的调节作用。在这个基础上发展的含 F^- 负离子调变催化剂都有在较低温度下起 OCM 和乙烷脱氢反应的性能,而且普遍提高了 C_2 选择性^[61~69],表7列出了这类催化剂的代表的 OCM 反应性能。

分析结果表明, F^- 掺杂的阴离子调变 OCM 催化剂表面均有显著的 F^- 富集现象^[70],这将不利于对 O_2 进行活化,从而影响了它们的反应活性。然而值得再次强调的是,就甲烷氧化制乙烯的全过程而言,关于 C_2 选择性的要求应该优先于 CH_4 的反应活性予以考虑。那么,既然可以通过适当掺杂,控制催化剂表面的碱性,并调节其结构,以更适宜于

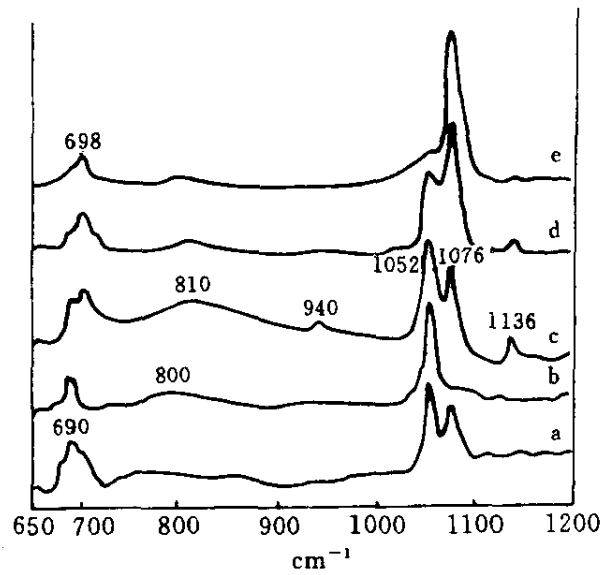


图 13 $\text{Ca}_4\text{Ba}_4\text{La}_2(\text{O}, \text{CO}_3)$ 的 Raman 光谱图

a—1073K, 5h 灼烧后;

b— O_2 973K 现场处理 10h;

c—通入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}=24/6/70$, 15min 973K;

d—通入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}=24/6/70$, 45min 973K;

e—通入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}=24/6/70$, 1.5h 973K

形成反应性适中的氧物种，则真正按 $C_2H_6 > CH_4 > C_2H_4$ 的顺序对其进行活化，且尽量提高对 C_2H_4 选择性的目标是可以实现的。

表 7 几个掺杂 F 与未掺杂催化剂的 OCM 反应性能

催化剂	反应温度 °C	选择性			C_2/C_1	CH ₄ 转化率 %	C ₂ 得率 %
		CO	CO ₂	C ₂			
ZrO ₂	700	13.9	70.0	16.06	0.94	25.96	4.17
ZrO ₂	600	14.4	72.9	13.7	0.90	23.00	3.15
CeO ₂	650	10.1	87.0	3.9	0.00	20.70	0.80
CeO ₂	500	13.7	84.4	1.9	0	21.10	0.40
ThO ₂	850	14.0	54.0	32.0	1.67	24.00	7.70
LaF ₃	650	—	—	12.06	—	6.75	0.81
LaF ₃ /ZrO ₂	650	0	47.8	52.2	1.42	27.10	14.10
LaF ₃ /CeO ₂ (2:1)	550	0	49.6	50.35	1.07	28.82	14.51
LaF ₃ /CeO ₂ (2:1)	500	0	47.9	52.14	1.01	28.17	14.70
LaF ₃ /CeO ₂ (4:1)	600	2.2	49.7	48.15	1.07	28.88	13.91
LaF ₃ /CeO ₂ (4:1)	500	0	44.6	55.38	0.90	24.38	13.45
LaF ₃ /ThO ₂ (2:1)	550	4.7	59.9	44.51	1.05	29.63	13.19
LaF ₃ /ThO ₂ (2:1)	500	4.5	53.3	40.75	0.93	28.52	11.62
LaF ₃ /ThO ₂ (4:1)	500	13.1	41.4	45.60	0.98	30.8	14.04
LaF ₃ /ThO ₂ (4:1)	480	11.0	43.9	45.1	0.94	28.5	12.80

由于 OCM 反应的得率长时间来一直难于突破30%的“极限”，且目前 C_2H_4 的来源似乎还不感到困难，因而工业界对它的兴趣正在减退，而主张把注意力转向生产其它的 C_2 化合物^[71]。然而，上述关于氧化物催化剂分子设计，现场、非现场氧物种检测，以及其它测试技术的尝试，都将为以后通过选择氧化反应有效利用丰富的天然气资源创造有利条件。可以预计，天然气化学、 C_1 化学有如炼油、石油化工那样鼎盛的时候已经不远了。

参 考 文 献

- [1] D. H. Meadows, D. L. Meadows, J. Randers and W. W. Behvens, "The Limits to Growth", Pan Books Ltd, London, P. 58(1972).
- [2] BP Statistical Review of World Energy (1989).

- [3] K. S. Choi and K. L. Kim, *Int. Chem. Eng.* 24(2)(1984)355.
- [4] S. T. Sie, M. M. G. Senden and H. M. H. van Wechem, *Catal. Today*, 8(1991)371.
- [5] C. J. Maiden, *Chemtech*, 28(1988)32.
- [6] O. M. Iordache, G. C. Maria and G. L. Pop, *Ing Eng. Chem. Res.* 27(1988)2218.
- [7] "Analysis of the economic and environmental effects of methanol as an automotive fuel", USA Environmental Protection Agency, Sept. (1989).
- [8] R. S. Sapienza, W. A. Sleigeir, T. E. OHare and D. Mahagan, US Patent 4,619,946(1986).
- [9] Z. Liu, J. W. Tierney, Y. T. Shah and I. Wender, *Fuel Process Tech.* 23(1989)149.
- [10] S. P. Tonner, M. S. Wainwright, D. L. Trimm and N. W. Cant, *J. Mol. Catal.* 18(1983)215.
- [11] V. M. Palekar, J. W. Tierney and I. Wender, *Appl. Catal.* 102(1993)13.
- [12] R. Conner, K. Folkers and H. Alkins, *J. Am. Chem. Soc.* 54(1932)1138.
- [13] J. W. Evans, P. S. Casey, M. S. Wainwright, D. L. Trimm and N. W. Cant, *Appl. Catal.* 7(1983)31.
- [14] P. A. Sorum and T. A. Onsager, 8Th. Intern. Cong. Catal. I - 133, 1984, Berlin, Verlag Chemie.
- [15] G. J. Millar, C. H. Rochester, S. Bailey and K. C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(1992)2085.
- [16] J. X. Cai, Y. Y. Liao, H. B. Chen and K. R. Tsai, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75(1993)2769 (L. Guzzi, et al. Eds.), Elsevier Amsterdam.
- [17] K. M. Vander Bussche and G. F. Froment, *Appl. Catal.* 112(1994)37.
- [18] H. B. Chen, Y. Y. Liao, J. X. Cai and K. R. Tsai, 9th. Intern. Cong. Catal. I - 537, 1989.
- [19] 蔡俊修、黄爱民、廖代伟、万惠霖, 第七届全国催化会议论文集, E-470, 大连1994.
- [20] D. Andriamasinoro, R. Kieffer and A. Kiennemann, *Appl. Catal.* 106(1993)201.
- [21] W. M. H. Sachtler, 8th Int, Congr. Catal. Proc. 1(1984)151(Dechema).
- [22] M. M. Bhasin, et al. , *J. Catal.* , 54(1978)120.
- [23] M. J. Ichikawa, et al. , 8th Int, Congr. Catal. Proc. , 2(1984)69(Dechema).
W. M. H. Sachtler and M. J. Ichikawa, *Phys. Chem.* , 90(1986)4752.
- [24] A. Kiennemann, et al. , *Faraday Symp. Chem. Soc.* 21(1986)paper 14.
- [25] A. Takuchi and J. R. Katzer, *J Phys. Chem.* 86(1982)2438.
- [26] J. P. Liu, J. K. Fu and K. R. Tsai, *Proc. 9th Int, Congr. Catal*, 2(1988)735(Calgery).
- [27] G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.* 73(1982)9.
- [28] C. A. Jones, J. J. Leonard and J. A. Sofranko, US Patents, 4,443,644; 4,444,948 (1984); 4,448,323; 4,523,049(1985); 4,567,307(1986).
- [29] T. R. Baldwin, R. Burch, E. M. Crabb, G. D. Squire and S. C. Tsang, *Appl. Catal.* 56(1989)219.
- [30] J. A. Labinger and K. C. Ott, *J. Phys. Chem.* 91(1987)2682.

- [31] T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 107(1985)5062.
- [32] J. A. Roos, S. J. Korf, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommen and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* 52(1989)147.
- [33] C. Mirodotos, G. A. Martin, G. C. Bertolini and Saint Just, *Catal. Today*, 4(1989)301.
- [34] C. H. Lin, K. D. Campell, J. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 90(1986)534.
- [35] K. Otsuka and T. Nakajima, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 183(1987)1315.
- [36] Z. L. Zhang, C. T. Au and K. R. Tsai, *Appl. Catal.* 62(1990)L29.
- [37] S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphoorn, R. J. H. Veekof, J. G. Van Ommen and J. R. H. Ross, *Catal. Today*, 4(1989)279.
- [38] J. M. Deboy and R. F. Hicks, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27(1985)1577.
- [39] J. A. Labinger, *Catal. Lett.* 1(1988)371.
- [40] R. Burch and S. L. Tsang, *Appl. Catal.* 65(1990)259.
- [41] R. Burch and G. D. Squire and S. L. Tsang, *Catal. Today*, 6(1990)503.
- [42] J. M. Thomas, W. Veda, J. Williams and K. D. M. Harris, *Faraday Discuss Chem. Soc.* 87(1989)33.
- [43] K. Otsuka, M. Hatano and T. Komatsu, in "Methane Conversion", (D. M. Bibby, et al. Eds.) 383, Elsevier, Amsterdam. 1988.
- [44] A. G. Anshits, N. P. Kirik, V. G. Roguleva, A. N. Shigapov and G. E. Selyatin, *Catal. Today*, 4(1989)399.
- [45] S. Ahmed and J. B. Moffat, *J. Catal.* 121(1990)408.
- [46] J. L. Dubois and C. J. Cameron, *Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.* 37(1992)85.
- [47] J. L. Dubois, M. Bisiaux, H. Mimoun and C. J. Cameron, *Chem. Lett.* 967(1990).
- [48] S. J. Conway and J. H. Lunsford, *J. Catal.* 131(1991)513.
- [49] J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 6(1990)235.
- [50] J. Haber, *Appl. Catal.* 113(1994)199.
- [51] Y. D. Liu, Ph. D. Dissertation, Xiamen University, 1992.
- [52] Y. D. Liu, D. G. Lin, H. B. Zhang, J. X. Cai, H. L. Wan and K. R. Tsai, Preprint, 203A CS Div. Fuel Chem. Vol. 37(1)(1992)356.
- [53] J. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 90(1986)3890.
- [54] C. H. Lin, T. Ito, J. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 109(1987)4808.
- [55] D. Dissanayake, J. H. Lunsford and M. Rosynek, *J. Catal.* 143(1993)286.
- [56] G. Mestl, H. Knozinger and J. H. Lunsford, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97(1993)319.
- [57] Y. D. Liu, G. D. Lin, H. B. Zhang and K. R. Tsai, in "Natural Gas Conversion I" (Eds. H. E. Curry—Hyde and R. F. Howe) P. 131, Elsevier, Amsterdam. 1994.
- [58] Y. D. Liu, H. B. Zhang, G. D. Lin, Y. Y. Liao and K. R. Tsai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1871(1994).

- [59] J. X. Cai, A. M. Huang, Y. Y. Liao and H. L. Wan, 14th, Intern. Conf. Raman Spectrosc. 526 Hongkong (N. T. Yu, et al. Eds.), John Wiley & Sons. 1994.
- [60] K. R. Tsai, H. L. Wan, H. B. Zhang and G. D. Lin, Paper Presented at 34th. IUPAC Congress (Beijing, 1993), to be Published.
- [61] X. P. Zhou, H. L. Wan, K. R. Tsai, et al. 207 ACS National Meeting.
- [62] X. P. Zhou, W. D. Zhang, H. L. Wan and K. R. Tsai, Catal. Lett. 21(1993)113.
- [63] W. D. Zhang, X. P. Zhou, et al, Catal. Lett. 23(1993).
- [64] S. Q. Zhou, X. P. Zhou, H. L. Wan and K. R. Tsai, Catal. Lett, 20(1993)179.
- [65] X. P. Zhou, H. L. Wan, K. R. Tsai, et al. Chem. Res. Chinese Univ. 9(1993)264.
- [66] X. P. Zhou, H. L. Wan, K. R. Tsai, et al. Chem. Res. Chinese Univ. 9(1993)269.
- [67] X. P. Zhou, H. L. Wan, K. R. Tsai, et al. J. Natural Gas Chem. 2(1993)280.
- [68] X. P. Zhou, H. L. Wan, K. R. Tsai, et al. J. Natural Gas Chem. 2(1993)344.
- [69] X. P. Zhou, W. D. Zhang, H. L. Wan and K. R. Tsai, Chinese Chem. Lett. 4(1993)603.
- [70] J. X. Cai, et al, unpublished result.
- [71] J. H. Haggin, C&E News, 72(30)(1994)25.