

银催化剂研究进展(上)

唐永良¹, 万惠霖²

(1. 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208;

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建厦门 361005)

摘要:综述了银催化剂的发展历史、催化作用机理、制备方法、助催化剂、载体研究进展, 并对用于乙烯环氧化反应的银催化剂在不同时期的发展状况、宏观及微观催化作用机理、从原料到催化剂成品的制备过程、数十种金属及非金属助催化剂的助催作用、载体结构及添加组份的改进等方面的最新研究成果作了阐述。

关键词:银; 催化剂; 催化作用机理; 制备; 助催化剂; 载体

1 银催化剂发展概述

1.1 银催化剂的发展历史

自从 1835 年 Berzelius 提出催化作用概念后, 催化学不断获得发展。最早用银作为乙烯环氧化反应催化剂的是 Lefort, 其时是 1931 年^[1]。在此之前的研究者用多种组份作为乙烯环氧化反应的催化剂, 唯有银对乙烯环氧化的催化效果最佳, 至今银仍是乙烯环氧化反应催化剂中的主要组份。

在选定银作为乙烯环氧化反应催化剂的主要成分后, 要提高环氧乙烷生成的选择性, 必须对催化剂的制备方法和载体、助催化剂的添加、反应原料气的配比等诸多方面进行探索研究。早期的银催化剂采用陶瓷载体, 粘结法制备的陶瓷载体, 由于其比表面积较小, 制得的催化剂选择性、稳定性均不理想; 后期银催化剂采用具有较佳孔结构和比表面积的氧化铝作为载体, 使催化剂选择性的提高有了一个重要的前提条件。

银是催化剂的主要成分, 在催化剂中加入助催化剂可使催化剂的性能有效提高。在银催化剂助催化剂的研究历史中, 研究较早较多的是铯助催化剂。痕量铯作为银催化剂的助催化剂有助于提高银催化剂的性能。在随后的研究中, 铯的同族元素碱金属及碱土金属、稀土金属、卤素及其他金属都显示出较好的助催性能。广义的研究表明, 元素周期表中的所有元素都有助催性能, 其中钙、钡、铯等是首选的助催剂元素。助催剂的组成成份及其在

催化剂中的含量等是银催化剂研究的重要组成部分。数十年的研究表明, 助催剂的添加是改进银催化剂性能最有效的途径。其他可用作助催剂的金属有贵金属以及金属铈、钼、钨、锰、钴、铈、镍、铟等。助催剂的含量对乙烯环氧化的反应速度影响较大, 助催剂含量须严格控制, 适度少量, 可提高催化剂的活性, 加快乙烯环氧化的反应速度, 助催剂过量则取毒物作用, 使催化剂活性下降或失活。

银催化剂的性能在很大程度上是由制备过程及其载体决定的。如载体的孔结构、磨耗率等影响催化剂的失活时间及其寿命, 目前大部分工业用银催化剂使用寿命在 3~5 年之间, 少数催化剂使用寿命大于或小于这个年限。

1.2 银催化剂的生产发展概况

银催化剂已是工业化生产环氧乙烷的主要催化剂。当今世界上银催化剂生产的主要厂家是英荷壳牌公司(Shell)、美国联合碳化物公司(UCC)、美国科学设计公司(SD)、日本触媒化学株式会社(NSKK)、中国石油化工股份有限公司燕山分公司, 其中 Shell 公司是世界最大的银催化剂生产厂家, 其银催化剂产量达世界银催化剂总产量的一半以上。生产工艺方面, 氧气法乙烯直接氧化生产环氧乙烷已是主导工艺^[2-9]。

2 银催化剂催化作用机理研究进展

2.1 银催化剂微观动力学研究进展

银催化剂用于乙烯环氧化反应的作用机理的研究,有助于提高反应生成的环氧乙烷的选择性。研究表明,催化剂表面的吸附态是影响环氧乙烷生成选择性的主要因素。反应物乙烯和氧的吸附态直接影响到反应的选择性。

近代表面物理检测方法及其仪器是研究吸附态的有力工具,LEED、AES、XPS、ELS等均可用来研究吸附态。

氧的吸附态研究:银催化剂具有较复杂的结构,一般采用单晶银作为模型催化剂进行氧的吸附态研究。单晶银的三种晶面 Ag(111)^[10]、Ag(110)、Ag(100)吸附态氧种研究表明,最终吸附态氧种均相同。实用催化剂中的氧吸附态与在 Ag(111)晶面上氧的吸附态最为接近。其研究步骤为:清洁单晶银样品的晶面;在备有 AES、XPS、LEED 的 UHV 联合装置中进行氧的吸附研究;在同一装置中进行脱附研究。Ag(111)晶面具有较小的氧吸附粘度系数,经吸附、脱附、吸附、脱附数次过程后,才有下表层^[11]溶解氧形成。在 Ag(110)晶面上氧的吸附态研究表明:气体氧分子形成吸附态氧分子,吸附态氧分子进一步形成吸附态氧原子。Waterhouse 等^[12]研究了氧在银催化剂上的化学吸附。I. Geofrey 等采用 TPD 和 Raman 光谱法进行研究,研究结果表明:在实验的温度范围内,银催化剂上的化学吸附氧以不同状态存在。G. W. Busser 等^[13]用 TPD 法研究了氧的脱附动力学,制得 15 wt% 的 Ag/ α -Al₂O₃ 催化剂,他们还研究了原子氧和分子氧在银的不同晶面上的脱附动力学。

乙烯的吸附态研究:在清洁的银表面上,乙烯较难吸附,在氧吸附在银表面后,乙烯可以吸附在已吸附了氧的银表面上,乙烯经过吸附活化后与氧发生环氧化反应及其副反应。

在乙烯环氧化的微观动力学方面^[14-18],C. Stegelmann 等研究者在研究乙烯在银上的氧化反应的微观动力学过程中,将乙烯在银上的氧化反应细分为 17 个步骤,推出了最新、分析较细的微观动力学模型。该模型将吸附了氧原子的银活性位假定为一种新的活性位,称为表面氧化物活性位。

蒋文贞等使用 SEM、XPS 和 TPR-TPD 等仪器表征了工业银催化剂反应前后的微观形态^[19]。

2.2 银催化剂宏观动力学研究进展

在乙烯环氧化的宏观动力学方面,乙烯在银催化剂的作用下环氧化生成环氧乙烷;部分乙烯完全氧化生成二氧化碳;生成的环氧乙烷也有部分再氧化生成二氧化碳。乙烯环氧化反应速度常数较乙烯完全氧化、环氧乙烷再氧化的反应速度常数大,三种反应速度常数之比约为 100:40:8,因此用银催化剂的乙烯环氧化反应是制备环氧乙烷的优选反应,生成环氧乙烷的选择性较高。有关动力学研究报道较多^[20,21]。

M. M. Tomishko 等研究了在银催化剂上乙烯氧化反应的电现象^[22];雷志祥等用原位红外技术研究了银催化剂及其载体 α -氧化铝的表面酸性^[23]。

卢立义等^[24]研究了银/ α -氧化铝催化剂在空气中的热分解过程;崔宝林等研究了乙烯氧化制环氧乙烷反应气中水蒸气含量对银催化剂反应性能的影响^[25]。

X. G. Zhou 等研究了银催化剂在反应器中烧结后的结构变化及其对环氧乙烷生成选择性的影响^[26];Bradford 等^[27]研究了在银催化剂作用下乙烯环氧化反应中产生的表面碳,采用无载体的银粉和 Ag-Cs/ α -Al₂O₃ 催化剂进行研究,研究结果表明:某些表面活性位在某些(不是所有)实验条件下对环氧化反应产生影响。

3 银催化剂制备方法研究进展

经典的均匀型银催化剂^[28]的制备过程是:用银盐、钡盐、有机胺、助催化剂、蒸馏水配制银胺络合液;用银胺络合液浸渍载体;负载有银胺络合液的载体进行热分解;得成品银催化剂。此过程制备的银催化剂,其中活性银在载体上是均匀分布的。银胺络合液的配制是银催化剂制备中较为关键的步骤,在此步骤中,各种组分的选择与添加都会影响到成型银催化剂的性能。银盐除了提供催化剂的活性银组分外,还应使其阴离子对催化剂负面影响降到最小;有机胺应选择易与银形成络合物,加热后易除去的胺类;助催化剂的种类及含量均要求是适当的。热分解过程的温度控制及热分解时催化剂半成品附近的环境因素(如是置于空气环境中或其他气体环境中)都会影响到成型银催化剂的性能。热分解过程之后,银催化剂被活化。

银催化剂制备技术的改进可分为三个方面:银胺络合液配制方法的改进;载体浸渍方法的改进;热分解过程的改进。

3.1 银胺络合液配制方法的改进

在银胺络合液的配制过程中,银及助催化剂的起始化合物为盐类,助催化剂在催化剂中的含量较小,其起始化合物盐类中的阴离子对催化剂的影响相对地小于银起始化合物盐类中阴离子的影响,选择合适的银盐作为银的起始化合物是银胺络合液改进的一个方向。如果用硝酸银作为制备银催化剂的起始银化合物,对于成品银催化剂需要排除硝酸根阴离子对反应的不利影响。N. Bogdanchikova 等研究了用硝酸银制备的负载于氧化铝上的银催化剂^[29]。朱孟钦等采用不同的起始银化合物碳酸银、醋酸银、柠檬酸银、草酸银配制银胺络合液,其实验结果有助于加深对银起始化合物的了解^[30]。目前常用的银起始化合物是草酸银。有机胺的选择,早期的络合剂大多为乙二胺,后来有研究者陆续用较特殊的络合剂,如杂环化合物恶唑啉来代替乙二胺,制得效果较佳的银催化剂;用新癸酸银甲苯溶液代替银胺络合液浸渍载体,也可制得效果较佳的银催化剂。银胺络合液的配制,用蒸馏水作为溶剂,水对催化剂性能有害,避免使用水的方法是改变催化剂的制备过程,用银盐的有机物溶液制备银催化剂。在这种方法中,不用配制银胺络合物的水溶液。T. Iwakura等^[31]的研究表明:用 Cs_2CO_3 、 CsCl 、 CsNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ 和银-乙二胺-丙三胺复合物处理 α -氧化铝多孔载体,所制得的银催化剂在 230℃ 反应温度下可达到较高的选择性和转化率。T. Iwakura等^[32]的研究还表明:如果在银盐中添加第 VB 组元素,以分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_6$ 的形式所制得的银催化剂,应用于乙烯氧化制环氧乙烷反应,可以得到较高的选择性和转化率。A. Walch 等推出一种特殊的银催化剂制备方法^[33]。为解决以往技术中存在的银催化剂随着反应时间的延长,其中的银粒容易聚集,致使银催化剂不够稳定的问题,卢立义等^[34]采用 α -氧化铝作载体,负载银、碱金属和铈或锆的氧化物及其混合物的技术方案(其中铈或锆以溶胶的形式加入),较好地解决了该问题。

3.2 载体浸渍方法的改进

用外加物理方法处理浸渍液,如用超声波处理浸渍液;用分步浸渍法,即将浸渍过程分为若干步骤,每个步骤之间有干燥过程。卢立义等^[35]为解决以往制备技术制得的银催化剂活性不够高的缺陷,将 α -氧化铝载体用碱性物质进行碱处理。碱处理包括溶液或气体两种方式,在改进的载体上负载银和选自硫、铈、钼、钨、镍、碱金属或碱土金属中至少一种的助催化剂,银的负载量以银计为催化剂重量的 5%~40%,助催化剂以元素重量计的负载量为催化剂重量的 0.001%~1.000%。用改进的方法制备的银催化剂用于生产环氧乙烷,具有反应温度低、反应活性高的优点,同时保持催化剂的高选择性。陈建设、张志祥等^[36,37]用不同方法研制了银催化剂。

3.3 活化过程的改进

改变活化过程的外部条件或者将活化过程分为多级过程,可有效地提高催化剂的性能。活化过程外部条件的改变,可采用低于空气中氧含量的惰性气氛,避免空气中较高氧含量对催化剂的不利影响;采用过热蒸汽活化,可使活性银粒的分布均匀、银粒粒径趋小。多级活化过程,将活化过程分为 n 级,每级的活化温度、活化时间因催化剂制备前两个过程(银胺络合液配制、载体浸渍)采用条件的不同而不同,可通过实验及理论方法确定各级活化的温度及时间长短。K. Nakada 等^[38]在银催化剂制备过程中,在 1%~10% (体积)氧含量的大气氛围中对银催化剂进行热处理,热处理的温度为 120~250℃。

负载型均匀分布银催化剂^[39]的制备过程由上述三个步骤组合而成:银胺络合液的配制;载体的浸渍;热分解步骤。每个步骤可细分为若干个小步骤,每个小步骤对最后成型的银催化剂产生不同的影响。

3.4 负载型非均匀分布银催化剂的创新研究

负载型非均匀分布银催化剂的研究是银催化剂研究的尖端课题。本文作者唐永良等研制成功了负载于(近)球形 α -氧化铝载体、工业化 α -氧化铝载体上的薄壳型非均匀分布银催化剂,使负载型非均匀分布银催化剂的研究从理论推导阶段过渡到成型薄壳型非均匀分布银催化剂研制阶段。我们研制的薄壳型非均匀分布银催化剂脱胎于均匀型银催化剂,是对传统的均匀型银催化剂

的重大改进。在乙烯直接氧化制备环氧乙烷用银催化剂的约七十年发展历史中,在载体的选择与改进、助催化剂的选取与添加、催化剂制备方法的研究等方面均有研究人员进行了探索研究。Shell公司、SD公司、UCC公司、日本触媒株式会社(NSKK)及我国燕山石化公司等世界各国多家公司属下的研究机构经过持续不断的研究改进,各自推出了高性能的银催化剂。20世纪70年代初,北京燕山石化公司研究院开始研究乙烯氧化制环氧乙烷用的银催化剂,研制成功了YS系列催化剂,在国内多个石化公司的EO/EG装置上使用,取得了重大的经济效益。但在对乙烯直接氧化制备环氧乙烷用银催化剂的长期研究中,世界各国各公司下属研究机构都局限于传统的银在载体上均匀型分布的制备方法的研究。这种均匀型银催化剂的制备方法使得银在催化剂中的重量百分比含量不能有效地降低,银含量的降低会直接影响催化剂的活性及选择性,致使催化剂的价格居高不下。世界一些著名的催化杂志发表了数篇有关银催化剂中银活性组分分布形式的论文,提出了对于薄壳型非均匀分布银催化剂的猜想:对于用于制取串联反应中间产物环氧乙烷的银催化剂,银组分在载体上的不均匀分布,催化剂有提高环氧乙烷生成的可能性,银分布于载体的外薄壳层中,是最佳分布形式之一。银的不均匀分布的另一效果是降低催化剂中的银含量。我们研制成功的薄壳型非均匀分布银催化剂的主要特征是:银组分在催化剂表面形成薄壳型非均匀分布,在 α -氧化铝载体上,银颗粒形成薄壳型非均匀分布;在薄壳型非均匀分布银催化剂中的外薄壳层中,银含量从表面到内部逐渐减少,银颗粒逐渐稀少,形成梯度分布;薄壳型非均匀分布银催化剂,活性、选择性并未随着银含量的大幅下降(与均匀型银催化剂的平均银含量相比较)而降低,在保证活性及选择性的前提下较大幅度降低银催化剂中的银含量(与均匀型银催化剂比较),这是薄壳型非均匀分布银催化剂的一个明显效果;薄壳型非均匀分布银催化剂,可在均匀型银催化剂的使用条件下用于生成环氧乙烷的反应,在目前较成熟的工业化环氧乙烷生产工艺及反应条件下,薄壳型非均匀分布银催化剂可以适用。邬时海,卢立义等研究了活性组分不均匀分布对催化剂的

活性、选择性和稳定性的影响^[40]。高崇等研究了具有 δ 函数、抛物线函数等非均匀型活性分布形式对环柱状银催化剂上进行的乙烯氧化制环氧乙烷反应选择性的影响。计算结果表明^[41]:在相同的工况下,与均匀分布型催化剂相比,具有特定形式活性非均匀分布,催化剂内部温升明显降低,反应选择性显著提高。(未完待续)

参考文献:

- [1] Roberts M W. Catalysis and the Oil-based Industry(1930~1960)[J]. Catal Lett, 2000, 67(1): 17-21.
- [2] 沈菊华. 环氧乙烷生产[J]. 化工科技市场, 2003, 26(2): 10-12, 31.
- [3] McAllister P M, Renee Bos A N, Richard M A, et al. Manufacture of ethylene oxide. 美国, US20050019235, [P]. 2005-9-21.
- [4] McAllister P M, Renee Bos A N, Richard M A, et al. Reactor system and process. 美国, US20040225138, [P]. 2004-11-11.
- [5] 宋育贤. 烯烃环氧化[J]. 中外科技情报, 2005, (29): 459-462.
- [6] 刘玉学, 钱建华. 银催化剂[J]. 当代化工, 2005, 34(1): 24-25, 69.
- [7] 李凤华. 反应器操作参数[J]. 石油化工, 2002, 31(12): 998-1001.
- [8] 堵文斌, 姚小利. 循环排放气[J]. 石化技术与应用, 2004, 22(5): 354-356.
- [9] Al-Juaied M A, Lafarga D, Varma A. Ethylene epoxidation[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(1): 395-402.
- [10] Michaelides A, Bocquet M L, Sautet P, et al. Oxygen and silver oxide phases on Ag(111)[J]. chem Phys Lett, 2003, 367(3-4): 344-350.
- [11] Christopher J Bertole, Charles A Mins. Subsurface oxygen[J]. J Catal, 1999, 184(1): 224-235.
- [12] Waterhouse G I N, Bowmaker G A, Metson J B. Oxygen chemisorption [J]. Applied Surface Science, 2003, 214(1): 36-51.
- [13] Busser G W, Hinrichsen O, Muhler M. The temperature-programmed desorption of oxygen[J]. Catalysis Letters, 2002, 79(1-4): 49-54.
- [14] Stogelmann C, Schiodt N C, Campbell C T, et al. Microkinetic modeling[J]. J Catal, 2004, 221(2): 630-649.
- [15] Bukhtiyarov V I, Carley A F, Dollard L A, et al. XPS Study of oxygen adsorption[J]. Surf Sci, 1997, 381(2-3): L605-L608.
- [16] Hiroshi Nakatsuji, Hu Z M, Hiroshi Nakai, et al. Activation of oxygen [J]. Surf Sci, 1997, 387(1-3): 328-341.

- [17] Serafin J G, Liu A C, Seyedmonir S R. Epoxidation of ethylene [J]. J Mol Catal A, 1998, 131(1-3):157-168.
- [18] 李基涛, 张伟德, 许建东. 表面吸附态[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1999, 38(5):721-725.
- [19] 蒋文贞, 张志祥, 陈建设. 银催化剂使用前后的微观变化[J]. 石化技术, 2004, 11(2):20-23.
- [20] 甘霖, 王弘轼, 朱炳辰. 银催化剂[J]. 化工学报, 2001, 52(11):969-973.
- [21] 高政, 谷彦丽, 金积铨. 本征动力学[J]. 乙烯工业, 2003, 15(1):30-34.
- [22] Tomishko M M, Nevskii I A, Putilov A V. Electrical phenomena[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2002, 36(6): 580-582.
- [23] 雷志祥, 饶国英. 原位红外技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2004, 33(2):78-80(11+).
- [24] 卢立义, 程远琳, 顾国耀等. 热分解过程研究[J]. 石油化工, 2003, 32(9):756-758.
- [25] 崔宝林, 代武军, 谷彦丽等. 反应气中水含量[J]. 石化技术, 2003, 10(1):19-23(11+).
- [26] Zhou X G and Yuan W K. Modeling silver catalyst [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(8-9):1723-1731.
- [27] Bradford M C J, Fuentes D X. Surface carbon[J]. Catalysis Communications, 2002, 3(2):51-60(2.2).
- [28] Rizkalla, Nabil. Process for Preparing Silver Catalyst. 美国 US 6184175. [P]. 2001.
- [29] Bogdanchikova N, Meunier F C, Avalos-Borja M. Silver phases [J]. Applied catalysis, B: environmental, 2002, 36(4):287-297.
- [30] 朱孟钦, 张式. 银粒表面形貌[J]. 电子显微学报, 1997, 16(2):157-164.
- [31] Iwakura T, Yamada S. Catalyst and method. 日本, JP: 104788, [P]. 2001-04-17.
- [32] Iwakura T, Yamada S. Supported catalyst containing Group 5 elements, 日本, JP:104787, [P]. 2001-04-17.
- [33] Walch A, Rieber N. An epoxidation catalyst. 世界, WO0204116, [P]. 2002-01-17.
- [34] 卢立义, 李应成, 顾国耀. 银催化剂. 中国, CN1377731 [P]. 2002-11-06.
- [35] 卢立义, 顾国耀, 程远琳, 等. 银催化剂. 中国, CN 1467028, [P]. 2004-01-14.
- [36] 陈建设, 金积铨, 张志祥, 等. 银催化剂. 中国, CN1426835, [P]. 2003-07-02.
- [37] 张志祥, 金积铨, 高政, 等. 银催化剂. 中国, CN1426836, [P]. 2003-07-02.
- [38] Nakada K, Iwakura T. Treating catalyst. 日本, JP2002088074, [P]. 2002-03-27.
- [39] Tsybulya S V, Kryukova G N, Goncharova S N, et al. Structure of Silver Supported Catalysts [J]. J Catal, 1995, 154(2):194-200.
- [40] 郭时海, 卢立义. 非均匀分布催化剂[J]. 工业催化, 2002, 10(6):48-52.
- [41] 高崇, 潘银珍. 活性非均匀分布[J]. 南通工学院学报: 自然科学版, 2002, 1(2):32-35.

(上接第2页)

4.3 强化产业导向。

根据先进制造业基地建设“十一·五”行业发展纲要要求,依据国家和省有关化工产业政策,结合城市发展水平,研究并制定杭州市化工行业鼓励发展的产业导向目录,从政策层面进一步加强产业发展引导,推进产业结构调整进程。

4.4 注重行业国际竞争力提升

我市化学工业正日渐融入全球化的产业竞争,机遇与挑战并存,要客观分析、正确认识行业当前的国际竞争能力。一是要加大引资力度,引进国内外大公司来杭发展,引导我市优势化工企业加强与国际化工巨头的合作,全面提升化工产品制造水平。二是要加紧培育自主知识产权的产品和技术,打造一流国际品牌,减少资源类产品和初加工原料类产品出口比例,逐渐在国际高端化工产品市场占领一席之地,在提高产业外向度的

同时实现良好的经济效益。三是高度重视国际社会对化学品要求的大趋势和国际贸易规则,积极应对诸如欧盟化学品白皮书等技术壁垒。

4.5 加强产业调研,明确产业发展方向

结合精细化工产业技术装备改造提升工作,调研杭州市精细化工产业发展状况(包括产业分类、产业布局、产业特点、比较优势、工艺技术装备水平等方面的情况),通过与国内外先进水平的横向比较,认真分析产业发展面临的安全生产、环境保护和发展空间等形势,结合杭州市构建和谐社会、建设生态城市的要求,研究并提出杭州市精细化工产业的定位、布局、发展方向和重点,以及加快提升改造传统精细化工产业的对策措施。开展好适度发展重化工业课题调研,全面分析我市按照“新型、绿色、节约、高效”的原则发展重化工业的条件、优势与不足,明确我市发展重化工业的目标定位、指导思想、产业选择和实现途径。