

燃料文献译丛

第 7 期

合 成 醇

燃料文献译丛编辑委员会编辑

科学出版社

燃料文献译丛
第 7 期
合
成
醇

科

22

20

燃料文献译丛
第 7 期

合 成 醇

燃料文献译丛编辑委员会编辑

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965 年 7 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1965 年 7 月第一次印刷 印张：14 1/2

印数：0001—2,850 字数：341,000

统一书号：13031·2008

本社书号：3086·13—4

定价：[科七] 2.00 元

編者前言

脂肪族醇类(ROH)是现代基本有机合成工业的原料,它们在国民经济的许多部门中有广泛的用途。如众所周知的甲醇(木精),是塑料工业的重要原料;在医药上可用来制造合霉素;也可用作防冻剂与溶剂;它和乙醇与苯及其他物质混合可用作汽车燃料和特种燃料。乙醇(酒精)是脂肪族醇类最重要的代表,据统计约有200多种化工原料是用乙醇作原料的。异丙醇是有机玻璃的主要原料之一。丁醇以上的高级醇类是可塑剂、洗濯剂、浮选剂(用于有色金属)以及润滑脂的原料。丁醇和戊醇还可制成相应的醋酸酯和其他酯类及醚类。各种醇类又是有机合成工业及化学与医药部门的优良溶剂。

在科学不发达的国家里,甲醇、乙醇及丁醇等都是依靠木材干馏与粮食等农副产品发酵等方法而取得的。随着天然石油、煤与天然气加工工业及电石工业的发展,许多国家逐步发展了利用水煤气($\text{CO} + \text{H}_2$)、烯炔、烷炔及乙炔为原料以制取各种醇的方法。例如,在工业上实现的方法有:(1)自 CO 与 H_2 直接合成甲醇与异丁醇;(2)羰基合成法——自 CO 与 H_2 及烯炔制取比原料烯炔多一个碳的醛类与醇类,如丙醛、丁醛、正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、异辛醇、壬醇、癸醇及十三醇;(3)硫酸水合法——自相应的烯炔制取乙醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇;烯炔的催化直接水合法被认为是一种很理想的方法;(4)氯烷水解法——自烷炔、烯炔制取相应的醇类,如丙烯醇、混丁醇与混戊醇;(5)炔类氧化制取醇类;(6)自乙炔制取乙醇。

我国有丰富的石油气、焦炉气、天然气及煤的资源,可以利用它们来代替粮食与动植物油脂做为合成醇类的原料。

为了有助于合成醇的科学研究及其工业化的迅速发展,特自英文、俄文、德文和日文的文献中,编译了本期译丛“合成醇”。在本译丛出版以前,科学出版社曾出版了“从石油炔类合成脂肪族醇类的原理”的中译本^[1],该书对制取合成醇的各种方法作了扼要的介紹。前石油工业出版社出版的“天然气加工利用文献综述及文摘”^[2]和科学出版社出版的“炔类氧化”^[3]两书,对低级与高级炔类氧化制取醇类等有机含氧化合物的成就作了较详细的介紹。因此,本译丛所包括的文章限于一氧化碳氢化合成、羰基合成以及烯炔水合三大方面。这是为了一方面作为上述已出版的文献的重要补充,一方面考虑到这三种方法是分别利用天然气、煤、石油气、焦炉气制取醇类的重要途径。

本期所选译的文章主要是有关催化剂与催化反应的綜合論述;此外,某些文章还包括了热力学数据、工艺流程以及技术经济指标;最后几篇还介绍了醇类及其他有机含氧化合物产品的分析方法(不包括色譜分析)。

如前所述,乙醇在国民经济中占有非常重要的地位,因此本译丛对制取乙醇的问题给

[1] 1958年在北京出版,原名为 Б. А. Кренцель, Основы синтеза алифатических спиртов из нефтяных углеводородов, ИАН СССР, Москва, 1954.

[2] 中国科学院石油研究所編,北京,1959年。

[3] 燃料文献译丛,第3期,中国科学院石油研究所編輯,北京,1960年。

予較大的重視,选譯了較多的文章。除了“烯烴水合法制取脂肪族醇类”^{*}、“烯烴水合的催化劑”、“乙醇合成的平衡”及“乙醇合成的平衡的补充数据”外,还选譯了三篇有兴趣的文章,如“从一氧化碳、氫气和甲醇制取乙醇”、“用二氧化碳与氫合成乙醇”与“从一氧化碳与水合成烴类与含氧化合物”;后者所得的含氧化合物产品中有 80% 为乙醇,它为高炉气(富含 CO)的利用,指出了一条很有意义的途径。

本譯丛自然不能包括上述合成醇的三种途径所有的科学研究与工业上的成就。同时,譯文也难免有錯誤之处,诚恳地希望讀者提出宝贵意見,以收教益。为了节省篇幅,原文摘要均省略。参加本譯丛的譯、校工作的有张乐澧、汪驥、丁一、馮奎程、林均勇、张力、华湘翰、陈惠玉、王善鋆、黄家生、韦士平、臧景龄、万邦和等同志,最后由汪驥作了总校訂。

* 1963 年中国工业出版社出版的“石油化学合成工艺学基础”的中译本也包括这篇文章(见该书第五章),但是为了正确介绍原文,我们这里的译文是按原文重新翻译的。

燃料文献译丛

第 7 期

合 成 醇

目 录

編者前言.....	(i)
一、一氧化碳氢化合成.....	(1)
✓ 甲醇的合成.....	G. 那塔 (1)
从 CO 与 H ₂ 直接催化合成高級醇类.....	G. 那塔 U. 哥伦布 I. 培士光 (36)
由 CO 与 H ₂ 合成高級醇的熔鉄催化剂.....	Ю. Б. 卡岡 A. H. 巴什基洛夫等 (62)
一氧化碳氢化合成醇类.....	R. B. 安德逊 J. 費德門 H. H. 斯托奇 (68)
自 Fischer-Tropsch 合成得到的化学产品.....	M. D. 施萊辛格尔 H. E. 本生等 (77)
关于异构合成的含氧化合物(特别是醇类)的研究.....	H. 皮希勒 K. H. 齐赛克等 (86)
关于从 CO 与 H ₂ 合成烴类和含氧化合物的机理的統一性..... Ю. Б. 克留科夫 Ю. Б. 卡岡 A. H. 巴什基洛夫 (107)
关于在鉄催化剂上由 CO 与 H ₂ 合成有机化合物中鏈增长的机理..... Ю. Б. 克留科夫 A. H. 巴什基洛夫等 (110)
二、与一氧化碳氢化有关的合成.....	(117)
羰基合成过程.....	A. 武尔海斯 Jr. J. J. 欧文 J. F. 約翰逊 (117)
从一氧化碳、氢气和甲醇制取乙醇.....	J. 貝尔提 L. 馬尔科 D. 卡洛 (134)
用二氧化碳与氢合成乙醇.....	A. H. 巴什基洛夫 B. B. 卡姆卓尔金 (145)
从一氧化碳与水合成烴类和含氧化合物.....	H. 克欧勃尔 F. 埃格哈特 (149)
三、烯烴水合法.....	(162)
烯烴水合法制取脂肪族醇类.....	M. A. 达林 (162)
烯烴水合的催化剂..... 荻野义定 (188)
乙醇合成的平衡.....	Ю. М. 巴克希 A. И. 格利勃什坦 M. И. 捷姆金 (197)
乙醇合成平衡的补充数据.....	Ю. М. 巴克希 A. И. 格利勃什坦 M. И. 捷姆金 (201)
四、合成醇类及其他有机含氧化合物产品的分析.....	(204)
一氧化碳氢化产品——水溶性含氧化合物.....	A. 斯太茨 Jr. D. K. 巴尔奈斯 (204)
一氧化碳氢化产品——油溶性含氧化合物.....	D. G. 凱因 A. W. 怀特坎普等 (212)
在鉄催化剂上用一氧化碳和氢合成得到的水溶性含氧化合物的組成..... A. H. 巴什基洛夫 M. И. 霍季姆斯卡娅 H. A. 奥尔洛娃 (218)
关于在鉄催化剂上 CO 与 H ₂ 合成烴类时生成的含氧化合物..... A. H. 巴什基洛夫 M. И. 霍季姆斯卡娅 H. A. 奥尔洛娃 (223)
在鈷催化剂上用一氧化碳与水蒸气合成烴类时所生成的含氧化合物的組成..... H. 克耳貝尔 J. 庫舍尔 H. 哈默 (225)

一、一氧化碳氢化合成

甲 醇 的 合 成

那 塔

G. Natta, "Catalysis", Vol. III, 349—411,
ed. P. H. Emmett, New York, Reinhold Publishing Corp., 1955.

在主要的工业有机反应中,甲醇的合成是催化过程实际重要性的一个突出的例子。

在 1924 年甲醇差不多全部是用木材废料的分解蒸馏来生产的,那一年甲醇的世界产量只有 45,000 吨^[74]。由于催化合成发展的结果,在 1953 年美国甲醇的产量已超过了 480,000 吨^[27],可与乙醇的产量相匹敌。

在过去,用 60 至 100 公斤*的木材来分解蒸馏只获得大约 1 公斤的甲醇,而用合成的过程,自 695 克甲烷转化而得到的 CO 与 H₂ 就可生产 1 公斤的甲醇。

德国 Badisch 苯胺苏打制造厂 (Badische Anilin und Soda Fabrik) 首先实现了甲醇的大规模合成,这家制造厂,也曾发展出工业规模的氨合成。甲醇合成与氨合成之间突出的相似点列于表 1。

表 1

	氨 合 成	甲 醇 合 成
ΔF° 400°C, 每克分子 H ₂	+ 4,000 千卡	+ 7,400 千卡
ΔH 400°C, 每克分子 H ₂	- 8,530 千卡	- 12,325 千卡
ΔH 400°C, 每克分子合成气	- 6,300 千卡	- 8,200 千卡
合成温度	400—500°C	300—450°C
压力范围	100—1000 大气压	100—500 大气压
反应气体的克分子数	4	3
体积收缩 (对 1 体积的反应的 N ₂ 或 CO 而言)	2	2

早先在氨合成中所获得的高压操作的经验无疑对甲醇催化过程的发展是有帮助的。然而甲醇的合成还必须克服更多的属于化学本质的困难。

在氨合成中副反应是不可能的; H₂ 和 N₂ 分子能直接作用,只生成氨。但与此不同,一氧化碳可循许多不同的途径与氢反应;在可能的诸反应中,甲醇的合成是热力学上最不利的反应之一。只有在应用某些与典型的氢化催化剂不同的具有选择性的催化剂时,甲醇才能生成。所以这个合成表明了具有选择性的催化剂的重要性,这类催化剂能使过程定向地进行,而避免在没有高选择性催化剂存在时容易发生的其他一些反应。

* 原文用英制单位,现均以公制单位表示——译者注。

这就解释了甲醇合成在较近期才得到发展,而其他的催化有机合成(如甲烷的合成)则早已建立的事实。然而,从历史观点来看,高压合成甲醇首先是由 Badisch 苯胺苏打制造厂^[2]所报导的。这家制造厂当时曾试图应用氧化钴与氧化铁及氢氧化钠的混合物或碱处理的氧化铁作为催化剂自水煤气合成液体烃。所得的反应产品中主要含烃类、醇类、酯类、醛类等,而甲醇为其中的次要组分。

仅在 1923 年^[3],当 Badisch 苯胺苏打制造厂应用某些含 ZnO 及 Cr₂O₃ 的混合催化剂及不含铁或铁合金的反应设备(铁或铁合金能与 CO 作用生成五羰基铁)时,发现甲醇是一氧化碳的氢化作用的主要产物。Schmidt 和 Ufers^[67]在应用了含有各种金属氧化物的铜基催化剂后也报导了相似的结果。

在以后几年中,其他欧洲国家(法国、意大利、英国)及美国已经发展了许多以应用某些特别有选择性的催化剂或以生产水煤气的特殊方法作为基础的甲醇合成的过程。

自二氧化碳与氢合成甲醇也已经被成功地实现了。在美国,这个过程是由商业溶剂公司(the Commercial Solvent Corporation)^[32]提出的,它曾不得不克服许多困难。在第二次世界大战时期中,瑞士的 Lonza 公司,自电解氢和二氧化碳以合成甲醇的工业化获得了成功^[47]。二氧化碳是生产 Ca(NO₃)₂ 过程中的一个副产品。因此,为了把它应用到甲醇的合成中去,首先必须除净一氧化二氮蒸气,然后再用煤把它部分还原成一氧化碳。这个合成应用了 ZnO-基催化剂,它与 Natta 在意大利所发展出来的自 CO 与 H₂ 合成甲醇的催化剂相同。

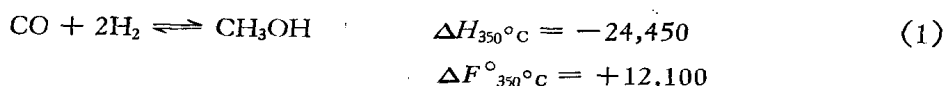
现在,在美国和意大利,甲醇合成的主要原料都是天然气中的甲烷。甲烷与氧或水经过部分燃烧转化成 CO + H₂。

热力学的考察*

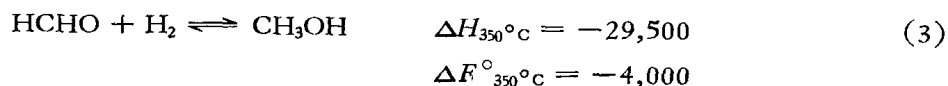
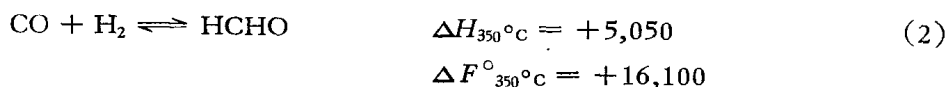
正如上面已指出的,一氧化碳与氢可相互作用生成几种不同的最终产物。

对关系到所有可能的反应的平衡进行热力学的研究,对于了解甲醇合成为了工业化所以需要高选择性的催化剂与高压的原因,是十分有用处的。

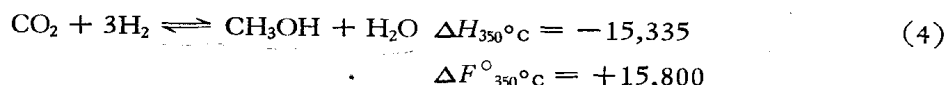
自一氧化碳合成甲醇的下列反应是值得注意的:



反应(1)能分成两个串连的反应来考虑:

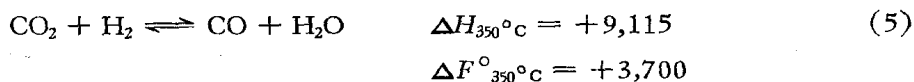


自二氧化碳合成甲醇的反应

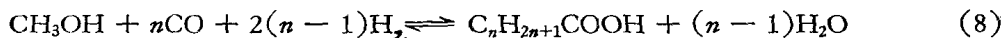
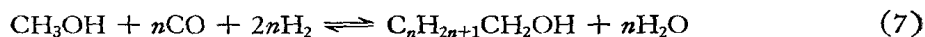
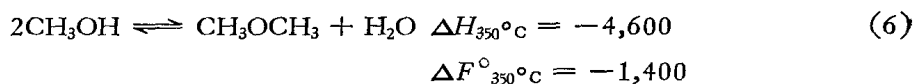


可看成是一个复合平衡,它的单个反应是 CO₂ 转化至 CO

* 本节所引用的热力学数据是 Parks 及 Huffman^[54], Rossini 及合作者^[68]以及 Smith^[72]所发表的。

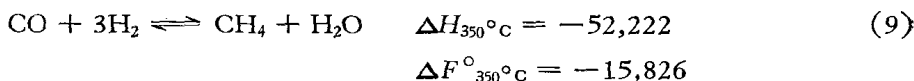


及自一氧化碳合成甲醇式(1)。次于式(1)的反应是

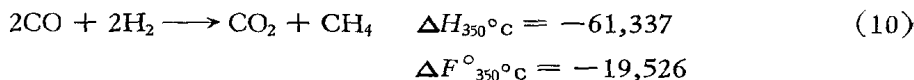


这些产品可以通过缩合、脱水或酮化反应,生成烯炔类、酯类、酮类等。当甲醇催化剂中含有碱时,这些化合物的生成量就会十分多。

与甲醇合成相竞争的反应是:

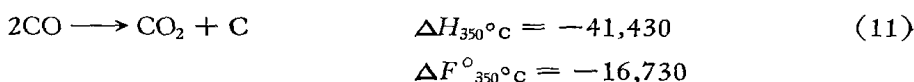


实际上按照式(9)进行甲烷合成时,伴随有二氧化碳生成。这是因为反应(9)中所生成的水蒸气参加了水煤气变比反应,使部分一氧化碳转化成为二氧化碳。因此在旧的技术资料中所报导的反应

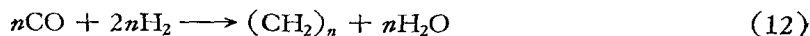


必须认为是从反应(9)与(5)推导出来的。

在第八族金属存在下,元素碳也可以按照下面的反应生成:



在一氧化碳直接氢化时(F-T合成,即 Fischer-Tropsch synthesis),炔类的生成也是可能的:



这个反应一般不与甲醇的合成同时进行,因为它通常是在低得多的温度下才发生的。但是,在甲醇合成的温度与压力范围内,当应用含钨的催化剂时,就有相当量的炔类生成。

表2列出了一氧化碳氢化的某些典型反应的反应自由能与温度的从属关系。甲醇合成的 ΔF° 值较其他竞争反应的高。

表2 反应自由能, ΔF° (千卡/克分子)

T (°C)	27	127	227	327	427	
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-6.30	-0.80	+5.00	+10.80	+16.70	-24.47
$2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	-28.57	-24.31	-20.02	-15.73	-11.44	-41.43
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-33.87	-28.56	-23.01	-17.29	-11.44	-51.12
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-40.67	-34.36	-27.87	-21.22	-14.49	-61.14
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}(n=2)$	-27.23	-19.34	-11.10	-2.67	+5.90	
$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}(n=2)$	-51.32	-40.46	-29.18	-17.62	-5.87	

虽然在标准状态下反应(1)的 ΔF° 在 $> 180^\circ\text{C}$ 是正值,但是应用高压可使甲醇的合成成为可能,因为这个反应伴随有很大的体积收缩。

图1的曲线是甲醇合成的平衡常数 $K_{\text{平衡}}$ 对温度作图。当应用高压时,必须对甲醇的

非理想性质进行校正。图 2 表示在不同温度时活性系数比例 $K\gamma$ 之值。

实际上，甲醇的合成是在高空速下进行操作，并且每循环一次只得到低的转化率。这种方法有助于抑制副反应；另一方面，达到的甲醇浓度比相当于平衡时的浓度低得多。

用含有过剩氢的气体混合物，在 350 至 380°C（在非常接近于平衡的条件下）获得的实验数据表明，甲醇浓度数值与用热力学计算所预测的数值实际上是符合的。

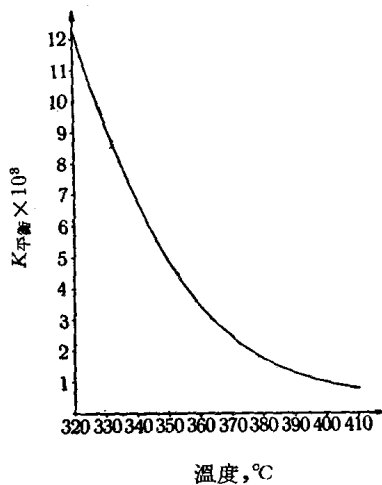


图 1 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ 反应的平衡常数

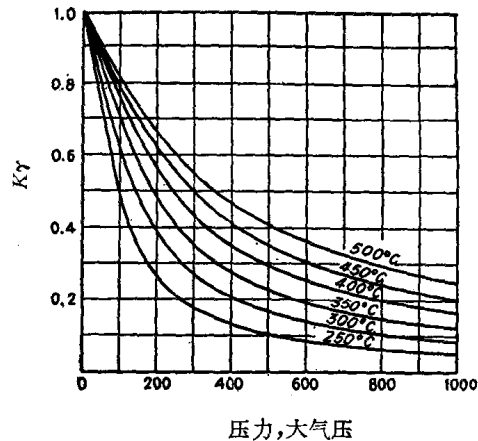


图 2 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ 反应的 $K\gamma$ 值
Ewell, R. H., Ind. Eng. Chem., 32, 152 (1949).

甲醇合成中的催化作用

使用催化剂的分类。 在 1920 至 1930 年间，关于用于甲醇生产的催化剂的专利资料是有些混乱的。Badisch 苯胺苏打制造厂专利上所列的催化剂包括了周期表上除第八族以外的所有元素的金属或氧化物的复杂混合物。实际上所有研究者从一开始都放弃了铁族元素，因为它们都是甲烷并行合成的活性催化剂。

尽管许多文献叙述了不同催化剂的性能，因为在一些实验方法（见后）上是有很大差异的，所以实际上还不可能把不同实验者的结果都联系起来；某些研究者研究了甲醇合成的催化作用，而大部分已发表的文献是牵涉到甲醇分解的催化作用的研究。目前，特别是从选择性的观点出发，在甲醇合成反应与分解反应的催化活性之间缺乏令人满意的相似性。在甲醇分解中，一个催化剂的活性常常用气体发生的总体积来衡量，但有一些催化剂除了生成 CO 及 H_2 外，还促使甲酸甲酯或甲醛的生成。

用同一沉淀方法制成的催化剂的活性与沉淀条件（如沉淀剂的过剩或不足，使用前的烧结温度等）有很大关系。虽然有这些情况，还是可能在按不同方法所制备的催化剂之间作一定性的比较。

在为甲醇合成所推荐的各种不同催化剂之中，只有含有 ZnO 或 CuO 的催化剂才具有真正的实际的意义。在各种专利中所列出的大部分催化剂组成复杂的原因可用下列事实来解释：纯 ZnO 或 CuO 的催化活性相当低，而这些化合物与其他金属的氧化物的混合物则具有高得多的活性和长得多的寿命。

实际上，具有工业意义的催化剂除了 ZnO 外，还含有一种以难还原的氧化物形式存在的助催化剂（即 Cr_2O_3 ）。有几种物质可作为促进 ZnO 及 CuO 催化活性的助催化剂。首

先研究这个問題的一些德国研究者 (Mittasch 及合作者) 在純粹局部化学的基础上来解释混合催化剂的高选择性。正如下面将提到的, 含有极低百分率的各种助催化剂的 ZnO 是很有活性的催化剂。这些助催化剂都有这样的共同性质, 即它們本身是很差的氢化催化剂, 并且具有高的熔点; 它們还能阻止主催化剂的老化 (由于晶体的生长而造成的)。

在 1929 至 1930 年, Natta^[40,41] 証实, 不用金属氧化物的混合物也可得到甲醇合成的高选择性的催化剂。事实上, 碳酸鋅 (菱鋅矿) 在 $350^{\circ}C$ 加热可产生一种对甲醇合成有很高活性的氧化鋅变体 (variety)。同一研究者曾將熔化的醋酸鋅热分解, 获得了另一种很有活性的氧化鋅变体。加入一种助催化剂可促进这种催化剂的活性。下面一节将对可用于甲醇合成的各种类型的催化剂作一詳細的考查。

只含有一种金属氧化物的催化剂

氧化鋅催化剂的制备方法及其活性*。在甲醇的工业合成中, 現在是不用純 ZnO 的, 但这个化合物被認為是大多数被广泛应用的混合催化剂中最重要的组分。因此, 关于用純 ZnO 制成的催化剂的性能方面的知識对闡明混合催化剂的催化机理是特別有用的。

氧化鋅无疑是所有甲醇合成催化剂中选择性最好的。某些形式的 ZnO 有特別好的活性, 在低于 $3^{\circ}C$ 的温度下使用时, 能生成純的甲醇。几乎所有这些催化剂都有寿命較短的缺点。

在技术資料中載有制备純氧化鋅催化剂的几种方法。燃烧金属鋅所得到的氧化鋅对甲醇的合成是一种很差的催化剂, 但在分解反应中却具有显著的活性。在电子显微镜下, 这种催化剂看来是由三角形的星状晶体所組成。

把沉淀的氢氧化鋅通过烧結而得到的 ZnO 催化剂的活性, 看来与原来和鋅結合的阴离子有关。用 $ZnCl_2$ 或 $ZnSO_4$ 作原料所得到的催化剂比从 $Zn(NO_3)_2$ 所得到的催化剂活性差得多。根据 Hüttig 及其合作者^[20] 的意見, 这是由于痕量的 Cl^- 或 SO_4^{2-} 被 $Zn(OH)_2$ ** 的沉淀物所吸附。

Frolich 及其合作者^[41] 在他們使用銅催化剂的經驗的基础上, 建議用 NH_4OH 来沉淀所有的催化剂, 而不要用 $NaOH$ 。他們証实只有不預先洗淨杂质, 用 $NaOH$ 沉淀的 $Cu(OH)_2$ 对甲醇分解才是很有活性的。用长时间的渗析来純化这种沉淀会得到很差的催化剂。用 NH_4OH 沉淀制得的催化剂并不很有活性, 并且它对甲醇的分解的活性看来并不受渗析的影响。含有痕量被吸附的 $NaOH$ 的催化剂在加热超过 $300^{\circ}C$ 时, 其活性就很快下降; 这可能与被吸附的鈉盐的熔化有关。与甲醇合成反应有关的这些試驗并不与它的分解反应相符合。事实上, 用 $NaOH$ 沉淀 $Cu(OH)_2$ 而制得的催化剂比用 NH_4OH 沉淀的, 呈現較低的活性与选择性。

Molstad 和 Dodge^[38] 曾用氨-沉淀的催化剂在 178 大气压下操作。图 3 所示的轉化率为这些作者在应用 $CO:H_2 = 1:2$ 的气体及 25000 空速下所得到。有几位作者曾获得相

* 含有結晶不完善的氧化鋅的催化剂包括在这一类中。这些催化剂在使用过程中会稍被还原, 实际上与 ZnO 的化学計量值相比, 其氧含量較低。这类催化剂的催化活性很高, 可能与晶格的不完善性有关。

** $Zn(OH)_2$ 与 $Ni(OH)_2$ 是同晶形的。Schwab 及 Block^[70] 最近曾观察到, 在从 $NiCl_2$ 溶液中沉淀 $Ni(OH)_2$ 时, 有只在二个方向正常地生长的层状晶体 (二向晶体) 生成。氯离子被吸附于由氢氧基組成的諸平面的表面上, 因此阻止了 (由于它們的体积大) 晶体沿着 Z 軸的生长。氯离子可能是通过位于晶体外晶面的氢氧基离子的取代而被晶体吸附的。与 $Ni(OH)_2$ 有相似晶体结构的氢氧化鋅可能具有相似的性能。

似的結果^[5,6,15,36],而另一些研究者則發現,用相似的催化劑却得到低得多的轉化率。

在甲醇的分解作用中 Hüttig 和 Goerk 試驗了一些不同的催化劑^[22]。他們用複合鋅鹽分解制得的催化劑得到了最好的結果。Molstad 和 Dodge^[38]指出,用 Na_2CO_3 沉淀的催化劑比用氨沉淀的更具有活性。這與 Ipatiev 和 Dolgov^[28]所進行的分解試驗很符合。

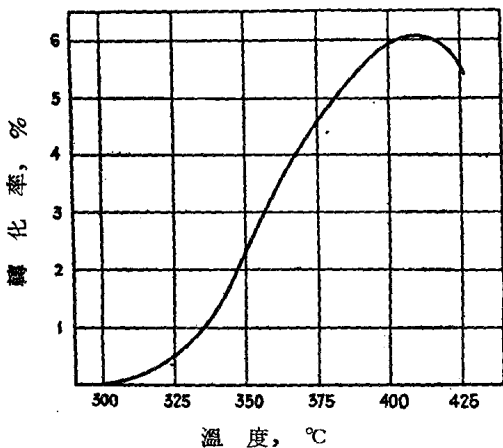


圖3 在 178 大氣壓及 25,000 空速下,用 1:2 $\text{CO}:\text{H}_2$ 混合氣體,合成甲醇^[38]

表 3 列出了 Molstad 和 Dodge 所得到的某些結果。可注意到用稍不足量的 Na_2CO_3 所制得的催化劑可得到最佳的轉化率。

Natta^[40] 發現用沉淀的鹼式碳酸鋅制得的催化劑的活性隨着時間有很大的下降。在 400°C 下操作僅 10 小時後,活性就降至原來數值的 $1/3$ 。他還發現,當 ZnO 是將熔化的醋酸鋅熱解(在 300 至 350°C 下)而制得時,活性就更加持久。熱解必須在隔絕空氣下進行,這樣便可得到一個灰色的催化劑。它的長壽命可能由於

表 3 沉淀劑對 ZnO 催化劑活性的影響
(氣體組成 $1\text{CO}:2\text{H}_2$; 在 385°C 及 178 大氣壓)

自 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 制催化劑所用的沉淀劑	進口空速	轉化率(%)
NH_4OH	92,000	3.0
NH_4OH	95,700	2.6
Na_2CO_3 過剩	94,500	4.7
Na_2CO_3 不足	95,000	8.5
Na_2CO_3 過剩	95,000	5.5

痕量的元素碳起了作用,因為元素碳阻止了 ZnO 的再結晶。

將菱鋅礦 (ZnCO_3 礦) 熱解可得到更有活性和更穩定的催化劑,而水鋅礦(鹼式碳酸鋅)則生成較不穩定的催化劑。從菱鋅礦得到的 ZnO 具有高活性,可能是由於它有高的和均勻的孔隙度以及對半熔抵抗能力。Kostelitz 和 Hensinger^[35] 的試驗証實了,自菱鋅礦得到的 ZnO 有較高的活性。自菱鋅礦所得到的氧化鋅並不是純粹的 ZnO 。通常能夠看到生成最有活性的催化劑的鋅礦含有少量以固溶體形式存在的其他的二價氧化物 (CdO , MgO , CuO), 它們被認為起了助催化劑的作用。

自醋酸鹽或菱鋅礦得到的氧化鋅,如果在低於 390°C 或更通常地低於它們的生成溫度下使用時,則是非常穩定的。而許多其他的 ZnO 變體就會很快老化。由於這些催化劑的穩定性,就有可能研究它們的作用和在各種溫度下進行實驗,而得到重複的結果。因此, Natta 和 Corradini^[49] 用兩種 ZnO 變體進行了工作,一種來自意大利 Val Brembana 地方的菱鋅礦,另一種來自醋酸鋅。圖 4 及 5 所示為他們某些試驗的結果,在這些試驗中所生成的甲醇具有高的純度(超過 99%)。兩種催化劑的活化熱的數值相近(自菱鋅礦得到的 ZnO 為 27 千卡/克分子,自醋酸鋅得到的 ZnO 為 30 千卡/克分子)。

Natta 與 Corradini 的數據不應該直接與表 3 所列的 Molstad 和 Dodge^[38] 的數據相聯繫。但是,假定當活化熱為 30 千卡/克分子,並且假定在低轉化時甲醇的生成量與空速

成反比时,把 Molstad 和 Dodge 的数据自 385°C 延伸至 352°C 就可得到如下结论:在 Molstad 和 Dodge 的各种不同的催化剂中,只有用稍不足量的 Na_2CO_3 沉淀,自碱式碳酸锌制得的 ZnO ,最初产生的活性与自醋酸锌制得的 ZnO 的相等,如果比不上自菱锌矿得到的 ZnO 的话,然而自碱式碳酸盐制得的催化剂由于老化,其活性下降却比自菱锌矿或醋酸锌得到的 ZnO 的快得多。

氧化锌的活性与其晶体大小之间的关系。

有几位学者认为,将一些锌的化合物热解制得的 ZnO 的催化活性是制备温度的函数。 ZnO 晶体随温度的升高而增大,而催化活性则相应地降低^[29,49]。必须指出,晶体大小对催化活性的影响要比粒子大小(每一粒子由许多单晶体组成)的影响大得多^[20]。

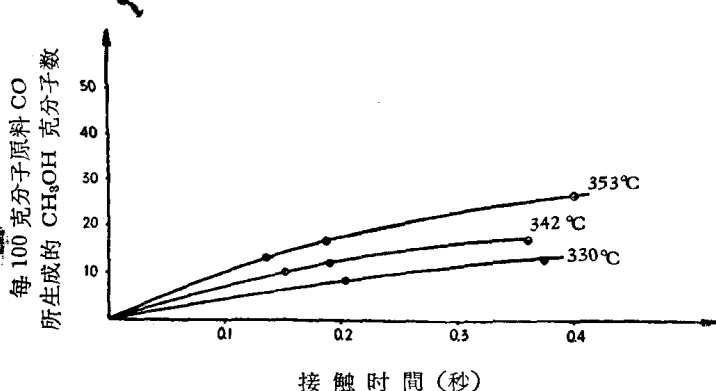


图 5 在不同温度下,采用由醋酸锌制得的 ZnO 催化剂时,每 100 克分子原料 CO 产生的 CH_3OH 克分子数与接触时间的关系。压力: 250 大气压,原料气: $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:10$,接触时间的定义与图 4 同。

得到的 ZnO 的活性较自硝酸锌、甲酸锌或草酸锌制得的 ZnO 要高。

表 4 列出一些用 X 射线测量的结果。采用了一个记录型的盖革计数器,平均的晶体大小是从衍射带的宽度计算出来的。

自菱锌矿得到的 ZnO 的活性较高看来与它的晶体较小是有联系的,在 500°C 下加热,晶体大小没有显著的改变。同样,自金属锌燃烧得到的 ZnO 的活性很低应认为与它的晶体大有关系。

在推算自醋酸锌得到的 ZnO 的平均晶体大小时,从电子显微镜测得的结果与在 X 射线衍射测量基础上用 Warren 公式计算得到的有明显的差异。用电子显微镜观察到的晶体较大可解释为,把观察到的某些最大的晶体看成是集晶 (aggregates) 比看成是单个晶体更为确当。

将自醋酸锌得到的 ZnO 置于空气中在 500°C 下加热,它的晶体会逐渐长大,这能用电

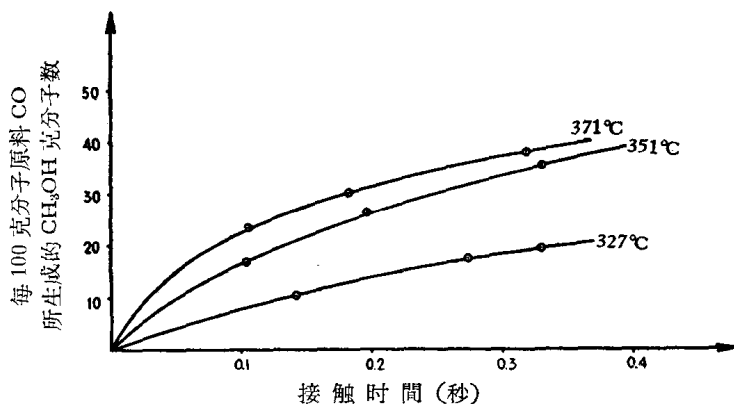


图 4 在不同温度下,采用菱锌矿制得的 ZnO 催化剂时,每 100 克分子原料 CO 产生的 CH_3OH 克分子数与接触时间的关系。压力: 250 大气压,原料气: $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:10$,接触时间的定义为催化剂体积与每小时进入原料气(H_2-CO 混合气体)的体积的比例乘以 3600。

影响要比粒子大小(每一粒子由许多单晶体组成)的影响大得多^[20]。

Natta 和 Corradini^[49]用 X 射线及电子显微镜的观察对结构进行了研究,证实了某些 ZnO 变体的活性较高是由于它们的晶体较小,而活性下降是与单个晶体的增大有关。正如图 10 及 11 所示,最稳定的催化剂的晶体大小很少随时间而变化。与此相应,自醋酸锌得

表 4

制备 ZnO 的方法	平均晶体大小(Å)
把碱性碳酸锌在 300°C 下加热	200
把碱性碳酸锌在 500°C 下加热	400
把碳酸锌(菱锌矿)在 350°C 下加热	100
把碳酸锌(菱锌矿)在 500°C 下加热	170
把醋酸锌在 300°C 下加热	250
把硝酸锌在 500°C 下加热	>1000
把甲酸锌在 500°C 下加热	500
把草酸锌在 500°C 下加热	500
自金属锌燃烧	>1000

子显微镜的方法观察到。可能原来存在的痕量元素碳,在空气中焙烧时消除了,因此,结晶的进行要比在隔绝空气下加热的样品快得多。

自碱式碳酸锌得到的 ZnO 变体(在 500°C 下加热)看来是由非常小的晶体组成的,但它们还是在电子显微镜的可见范围内。自菱锌矿和自碱式碳酸盐(在 350°C 下加热)得到的氧化锌的平均晶体大小,根据 X 射线测量计算出来的是在 100 至 200 Å 范围内;然而,用电子显微镜(放大 20000 倍)不能见到单个晶体。

ZnO 的荧光。 Schleede, Richter 和 Schmidt^[66] 研究了几种 ZnO 变体的荧光,并试图与 ZnO 对甲醇分解反应的催化活性联系起来。在 360°C 下热分解 $Zn(NO_3)_2$ 所得到的 ZnO 显示了橘红荧光,并不能用作在 360°C 下甲醇分解的催化剂。而自 $Zn(OH)_2$ 或 $ZnCO_3$ 分解得到的 ZnO 没有荧光,却是好的催化剂。

其他的研究工作者^[69] 发现, ZnO 的荧光与催化活性之间没有关系。Natta 和 Corradini^[49] 指出,自碱式碳酸锌得到的 ZnO 并不显示荧光,除非预先在高于 550°C 下加热。当在高于 550°C 下加热时,它显示了荧光强度随加热温度增高而增长的性质;与此同时,它的催化活性随之消失。这些研究者也注意到, ZnO 的某些其他活性的形态(例如自碱式碳酸锌或菱锌矿或草酸锌得到的 ZnO)并没有荧光;最有活性的混合 $ZnO-Cr_2O_3$ 催化剂也是这样。与此相反,自硝酸盐得到的 ZnO 并不非常有活性,但却具有一定强度的荧光。换言之,荧光看来是那些主要为大晶体所组成的 ZnO 变体的特性。除了自醋酸盐得到的 ZnO (它由伸长的薄晶体组成)那些可用作甲醇合成的良好催化剂的 ZnO 变体都没有荧光。

部分还原的氧化铜。 虽然最活泼的甲醇合成催化剂中有某些含有氧化铜的混合催化剂,但纯的氧化铜只具有非常低的催化活性。氧化铜本身会很快地还原成金属铜,后者并且迅速地结晶出来。按照 Natta 及 Corradini^[49] 进行 X 射线测量所获得的结果,这样生成的金属铜的晶体看来是中等大小(在 350°C 下可大至 500 Å)。还原的氧化铜的催化活性与还原的温度有很大关系^[1,60]。Veltistova, Dolgov 及 Karpov^[75] 的试验结果指出,采用一个铜催化剂,可得到甲烷、碳及约 10 至 15% 的甲醇。

氧化铬。 几乎所有不同类型的或多或少带有结晶水的氧化铬对甲醇合成都是很差的催化剂。在 CO 与 H_2 的气氛下分解 $Cr(OH)_3$ [从 $Cr(NO_3)_3$ 及氨溶液得到] 制得的 Cr_2O_3 变体在这一类型中看来具有最高的活性。Molstad 及 Dodge^[38] 发现,这种催化剂比 Lazier 及 Vaughen 自草酸铬制得的氧化铬^[37] 具有高得多的活性。图 6 系根据 Molstad 及

Dodge 的試驗数据,表示当用純 Cr_2O_3 作催化剂时, CO 轉化率对温度的关系. 这些轉化数据与用 ZnO 作催化剂时所得到的进行比較, 可得到如下結論: Cr_2O_3 具有的活化能比 ZnO 的低.

Molstad 及 Dodge 制备的氧化鉻所具有的活性与由 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及氨得到的氧化鋅相当. 根据这些研究者的意見, 他們的 Cr_2O_3 的选择性比用氨沉淀的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 制得的 ZnO 要高得多, 但在 Cr_2O_3 上制得的甲醇的純度并不比某些其他 ZnO 催化剂高(例如表 5 所示).

Huttig 等^[34] 也曾強調, Cr_2O_3 的制备方法对它在甲醇合成时的催化活性有显著影响, 他发现只有很少几种 Cr_2O_3 变体(如自用氨处理 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 所生成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 制得的)具有較高的催化活性.

Natta^[40] 試驗了一种氧化鉻催化剂, 发现活性很差. Lazier 及 Vaughen^[37] 发现他們的 Cr_2O_3 催化剂的选择性差, 但这可能是由于操作温度高($>400^\circ\text{C}$)所致.

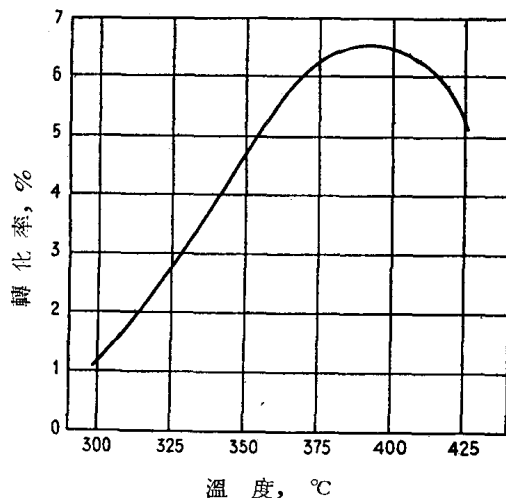


图 6 采用 Cr_2O_3 催化剂在 178 大气压及标准試驗步骤下, 原料 CO 轉化成甲醇的百分率^[38]

表 5 合成的甲醇純度与催化剂类型的关系

催 化 剂	冷凝反应产品中的甲醇, %	
	375°C	400°C
自氨沉淀的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 得到的氧化鉻 (Molstad 及 Dodge) ^[38]	96	91
自氨沉淀的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 得到的氧化鋅 (Molstad 及 Dodge)	86	78
自醋酸鋅得到的氧化鋅 (Natta)	99	97

总的說来, 所有用 Cr_2O_3 制成的催化剂, 只有自 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和氨制备的除外, 都显示了差的活性和低的选择性(見表 6). 但氧化鉻作为 ZnO 或 CuO 的助催化剂則具有巨大的

表 6 用 Cr_2O_3 作催化剂进行甲醇合成

催 化 剂	温度, °C	压 力 大 气 压	空 速	粗产品产率 毫升/小时/ 100毫升催化剂	粗产品組成	
					甲醇, %	高級醇, %
水合 Cr_2O_3 凝胶	439	290	5,000	27.5	40	—
	440	290	10,000	36.0	60	—
	450	290	20,000	74.0	70	—
自草酸盐得到的 Cr_2O_3	375	280	10,000	43.0	41	—
	420	280	10,000	36.0	40	—
	450	280	10,000	39.0	34	23
自 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 得到的 Cr_2O_3	425	280	10,000	14.0	48	7
	450	280	10,000	19.0	30	17
鉻酸鉻	400	272	19,200	22.0	63	14
	448	272	19,000	26.0	49	22

重要性。

被推荐作为制备混合催化剂的其他金属氧化物（如 MnO , MgO 等）本身对甲醇合成并不显示显著的活性；因此，在这一节中不会考虑它们。

混合催化剂。 具有真正工业重要性的甲醇合成催化剂是由两种或更多种氧化物的混合物所组成的。下面将分别对 ZnO 基和 CuO 基混合催化剂进行讨论。

ZnO 基混合催化剂。 由于对老化有相当好的抵抗能力，在过去被广泛使用的所有的纯 ZnO 的变体（例如自菱锌矿或自醋酸锌得到的），在加入少量助催化剂以后，能增加它们的活性。最广泛使用的助催化剂是 Cr_2O_3 ，正如在前一段中所提到的，它本身只具有非常有限的催化活性及低的选择性。根据助催化剂 ZnO 的结晶格子的内部或外部，它们被分成两类，即晶内及晶间助催化剂。

晶内助催化剂包括离子半径在 $0.6\text{--}0.9\text{ \AA}$ 范围内的那些阳离子的氧化物，因此与氧化锌的离子半径 (0.75 \AA) 很接近；所以这些氧化物能与 ZnO 生成固溶体。当应用可还原的氧化物作为助催化剂时要特别小心。例如，Natta^[40] 证实，含高至 $12\text{--}13\%$ FeO 的 $\text{ZnO}\text{--}\text{FeO}$ 固溶体是甲醇合成的非常有活性的催化剂。这些催化剂可以从氢氧化亚铁与氢氧化锌或它们的碳酸盐的固溶体在氩气下热分解得到。该作者指出，如果铁原来以三价形式存在，或二价铁不与 ZnO 成固溶体，那么在催化剂使用过程中，它就会被还原成金属铁，从而对甲烷的生成起了催化作用。

镉 (Cd) 常以固体溶质的形式存在于菱锌矿中，在自菱锌矿得到的某些特别有活性的催化剂中看到了它的存在。在催化剂使用过程中， CdO 被还原成 Cd ，后者具有相当高的蒸气压，因此可能被反应产品带走，这样便在 ZnO 的晶格中造成了一些空隙，看来这对催化作用是有利的。

MgO 以固溶体形式存在时也是 ZnO 的一个有效的助催化剂。氧化镁在 ZnO 的晶格中只有极低的溶解度^{[40, [49]}；相反， ZnO 在 MgO 的晶格中有较高的固体溶解度 (20% 重量%)。 $\text{ZnO}\text{--}\text{MgO}$ 混合催化剂说得更为恰当一点是 ZnO 与它在 MgO 中的饱和固溶体的混合物。

ZnO 的晶间助催化剂包括难还原的高熔点的氧化物。这些化合物本身对甲醇合成表现了非常差的活性与选择性，但是在工业实践中被广泛用作助催化剂。它们之中最重要的是氧化铬，值得单独考虑。

氧化铬可以通过几种不同途径加入催化剂中。下面是得到良好的 $\text{ZnO}\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂的某些最简单的方法：

(1) 如果直接采用 Cr_2O_3 ，则氧化铬与氧化锌的机械混合物的制备不能产生非常活泼的催化剂。但 Velistova 及其合作者^[75] 声称， ZnO 和 Cr_2O_3 的机械混合物比其他借共沉淀得到的 $\text{ZnO}\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂更加有活性。采用 Cr_2O_3 能得到更好的结果，看来它与 ZnO 起了更强烈的作用。I. G. Farben 工业公司在工业操作^[26] 中曾经采用了机械混合的 ZnO 和 Cr_2O_3 的一种催化剂。这种催化剂的颗粒密度为 $1.70\text{--}1.75$ 。

(2) H_2CrO_4 溶液被一种活性形态的纯 ZnO 催化剂所吸附，导致晶体的表面腐蚀，同时生成 ZnCrO_4 及碱式铬酸锌，它们能还原成亚铬酸锌和氧化锌。亚铬酸锌， $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 看来是起晶间助催化剂的作用：这可以解释，在工业甲醇合成的温度范围内它具有阻止 ZnO 再结晶的性质。非常少量的 H_2CrO_4 至少常足以改善 ZnO 的寿命。用铬酸处理 ZnO ，通常具有改进氧化锌催化活性的效果；但加铬酸时必须小心，因为过量的 H_2CrO_4 会导致

甲醇产品的质量显著下降^[72]。

(3) 铬酸锌或碱性铬酸锌在低温下还原，可产生一种显示高催化活性的氧化锌与无定形亚铬酸锌的混合物。在低温($<400^{\circ}\text{C}$)下还原重铬酸锌而得到的亚铬酸锌，在X射线下显示出无定形，但只有低的催化活性。这说明亚铬酸锌对甲醇合成并不是一个好的催化剂，但说得更恰当一点是ZnO的一个良好的助催化剂。

(4) 在低于 400°C 的温度下，焙烧共沉淀的氢氧化铬与氢氧化锌或它们的碳酸盐可得到氧化铬和氧化锌的混合物，它们含有某些剩余的OH基，在X射线下是完全无定形的(当 Cr_2O_3 为高%时)。Natta和Corradini^[49]曾经注意到，在 300°C 下加热铬和锌的碳酸盐所得到的组成为氧化铬和氧化锌($\text{Zn}:\text{Cr} = 1:1$)的催化剂，只产生亚铬酸锌的衍射谱线，同时由于催化剂半无定形产生了谱线放宽效应。当温度升高超过 300°C 以上时，这个催化剂显示出亚铬酸锌和氧化锌的衍射谱线(见图7)。Hüttig^[21,23,25,33]通过水吸附的测定、磁感应性、溶解度及X射线的考察，认为在 600°C 有固态反应发生，并且生成尖晶石。根据Kauffe和Pschera^[18]的意见，尖晶石的生成与在 Cr_2O_3 表面上的更具挥发性的ZnO的升华有关。ZnO: Cr_2O_3 在高比例时，ZnO的衍射谱线显得很清楚。

(5) 按照Natta的意见，将含有少量溶解的醋酸铬的熔融的醋酸锌热分解，可得到一种很好的催化剂，它比分解纯醋酸锌所得到的还要有活性。同样，分解预先用铬酸处理过的醋酸铬和醋酸锌的混合物所得到的催化剂，比自铬酸处理过的纯醋酸锌而得到的相应的催化剂更加有活性。图8报导了用这种

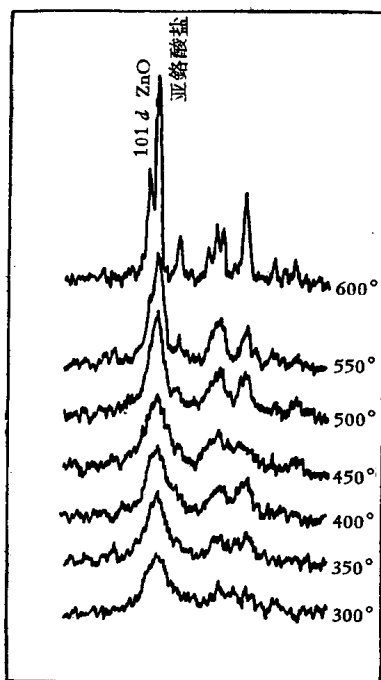


图7 在加热1:1的ZnO: Cr_2O_3 催化剂时，ZnO及亚铬酸锌图形的展开

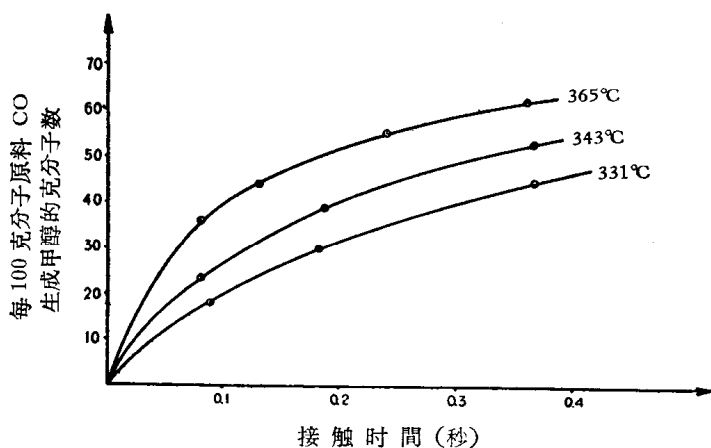


图8 在不同温度下采用从铬酸处理过的醋酸盐混合物制得的ZnO: Cr_2O_3 催化剂时，每100克分子原料CO所生成的 CH_3OH 克分子数与接触时间(定义同图4)的关系
压力: 250大气压，原料气 $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:10$ 。

类型催化剂所得到的某些反应速率曲线。它指出了，加入 Cr_2O_3 会使催化剂有可能在纯ZnO非常容易失去活性的温度范围内工作^[37]。所有ZnO- Cr_2O_3 混合催化剂均具有高的抗“老化”的能力。

Cr_2O_3 浓度与ZnO- Cr_2O_3 混合催化剂活性之间的关系。

关于这类催化剂的化学组成对催化活性的影响，不同的研究者抱有不同的意见。从实用观点出发，它曾被认为，一个催化剂必须具有高的活性，高的

选择性，以及对老化有强的抵抗力。在评价助催化剂浓度对催化剂性能的总影响时，应

該看到 ZnO 催化剂对老化的抵抗力与 Cr_2O_3 浓度的变化成正比例的关系,而当 Cr_2O_3 浓度超过一定的限度时,在一定的温度下,ZnO 催化剂的选择性与助催化剂的浓度成反比。某些非常有活性的催化剂需要很低的操作温度,所以通常是在較高的选择性条件下工作,指出这点是重要的。

就活性而論,最佳組成与催化剂的制备方法有关。如果 Cr_2O_3 被用作某些有活性的 ZnO 催化剂的助催化剂时, Cr_2O_3 的最佳百分含量是較低的。ZnO 催化剂的小晶体由于表面复盖氧化铬或亚铬酸鋅因而可保持稳定。在氢氧化铬与氢氧化鋅或它們的碱性碳酸盐真正共沉淀的情况下,那些含铬的百分率較高的催化剂是最有活性的催化剂。

Molstad 和 Dodge^[38]在 ZnO- Cr_2O_3 催化剂上进行了大量的工作,这个催化剂是用氨从硝酸盐溶液中沉淀氢氧化物而得到的。

图 9 是按照 Molstad 及 Dodge^[38]的試驗数据画出 CO 轉化为甲醇的百分率随催化剂

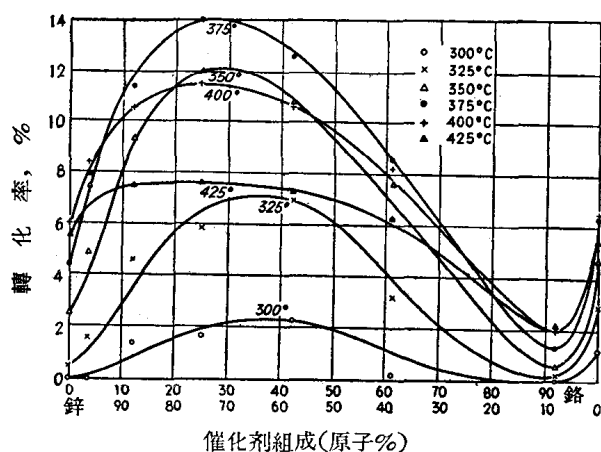


图 9 在 178 大气压及标准試驗步驟下,原料一氧化碳轉化为甲醇的百分率^[38]

铬量非常高的催化剂具有最高的活性。

表 7 列出了一些高含铬量的催化剂的轉化率。当使用 Zn/Cr 比例接近于 1 的催化剂时,得到了最高的轉化率。

表 7 預收縮的催化剂的組成与轉化的关系*^[38]

組 成	出現最高轉化率的溫度(°C)	进口空速	轉化率, %
Zn ₅₉ Cr ₄₁	320	25,000	24.4
Zn ₅₈ Cr ₄₂	340	29,000	25.2
Zn ₄₆ Cr ₅₄	340	30,000	26.4
Zn ₄₅ Cr ₅₅	300	33,000	26.9
Zn ₄₀ Cr ₆₀	300	25,000	21.8
Zn ₃₅ Cr ₆₅	320	25,000	17.8
Zn ₂₆ Cr ₇₄	340	25,000	7.4

* 本表所报导的溫度数据应严格認为是在一个相对的基础上得到的。所用設備的型式及高的轉化率使得溫度不可能保持恆定,催化剂层的某些区域所达到的溫度比所指示出的数值高得多。

有些催化剂,其含铬量不足以生成尖晶石,如用 ZnO 晶体(其大小与氧化铬的百分含量成反比)所組成的催化剂,經過一次操作后,即可生成尖晶石。表 8 为 Natta 和 Corradini 用 X 射綫衍射方法对 ZnO- Cr_2O_3 催化剂晶体大小測定的結果。