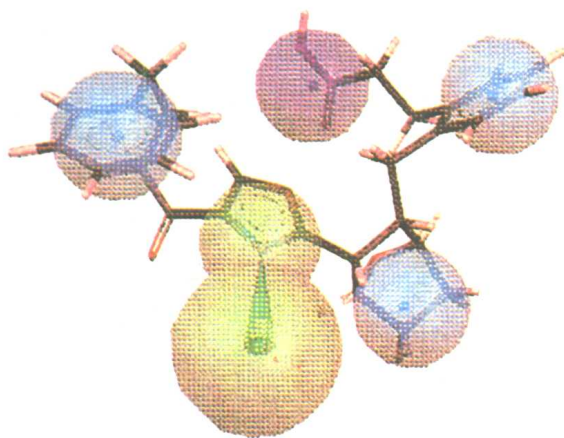


催化新反应与新材料

Advanced Reactions
and Materials in Catalysis

李新生 徐杰 林励吾●主编



河南科学技术出版社

催化新反应与新材料

Advanced Reactions
and Materials in Catalysis

李新生 徐杰 林励吾●主编

7

河南科学技术出版社

催化新反应与新材料

Advanced Reactions
and Materials in Catalysis

李新生 徐 杰 林励吾 主编

责任编辑 韩家显

河南科学技术出版社出版

(郑州市农业路 73 号)

河南第一新华印刷厂印刷

河南省新华书店发行

850×1168 毫米 32 开本 11.25 印张 271 千字

1996 年 7 月第 1 版 1996 年 7 月第 1 次印刷

印数:1 - 1500 册

ISBN 7-5349-1836-7/G · 472

定 价:28.80 元

前 言

许多化工原料和化工产品是来源于石油,且通过催化反应过程获得的。催化剂不仅能加快反应速度,而且具有特殊的选择性,只对特定的反应起催化作用;因此,选择合适的催化剂体系,可以有效地抑制副反应的发生,使反应原料得以合理的利用。催化材料是具有特殊结构的无机材料,它是实现催化反应的中间媒介,新催化反应的开发往往有赖于对催化性能的发现,而催化反应的应用则预示着一个工业化过程的诞生。随着国民经济的发展和石油资源的不断消耗,促使人们开展由石油以外的资源合成化学品的研究,以解决未来的能源、化工原料和化学品、环境等方面的问题。催化新反应和新材料的研究成为人们关注的焦点之一,并形成了催化研究中非常活跃的领域。

由小分子化合物(如 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 等)出发合成化学品的研究有着极为重要的意义,这可为煤、天然气等资源的优化利用开辟新的途径。为使这些小分子化合物有效地定向转化,需要开发和应用高活性、高选择性的催化剂;其中选择性问题是许多催化过程难以实现工业化的关键症结。随着科学技术的进步和经验的积累,对催化过程的认识已经从宏观领域进入微观领域,催化剂的制备也正在从“技艺”向分子水平的“科学设计”阶段发展。许多新型的催化材料不断被开发,如超导材料、磁性材料、非晶态合金以及杂多酸、沸石分子筛、高表面化合物和超微粒子纳米级材料等。要将这些新反应和新材料的所有催化特性进行概括是很困难的,而对其中个别具有理论意义和应用前景的新反应和新材料的催化特

FC66/OP

性进行分析则是可能的。本书的目的就是对一些人们共同关心的课题进行探索,借此抛砖引玉,以期使研究者开发更多的新反应和新材料,为工业化生产服务。

本书共有两部分 11 章。第一部分为催化新反应,包括合成气、甲烷、乙烷转化等 6 章;第二部分为催化新材料,包括杂多酸、沸石分子筛、高比表面氮化物、分子自组装与纳米材料等 5 章。各章的编写人员如下:

第一章:蔡光宇、刘中民、石仁敏(中国科学院大连化学物理研究所)

第二章:徐恒泳、徐国林(哈尔滨师范大学化学系)

第三章:谢茂松(中国科学院大连化学物理研究所)

第四章:缪清、熊国兴、郭燮贤(中国科学院大连化学物理研究所)

第五章:陈来元、李新生、谢超瑜、徐竹生、辛勤、林励吾(中国科学院大连化学物理研究所)

第六章:徐杰、王向宇(郑州大学化学系)、辛勤(中国科学院大连化学物理研究所)

第七、八章:陈建民(复旦大学化学系)

第九章:赵修松、王清遐(中国科学院大连化学物理研究所)

第十章:李新生、辛勤、张耀军(中国科学院大连化学物理研究所)

第十一章:邓红梅、张天(复旦大学分析测试中心)

各章编者有长时间相关题目的研究经历,因此在内容上反映了各自的特色和体会。本书由李新生、徐杰、林励吾任主编,最后统一定稿。由于编者较多,研究背景不同,风格各异,还会存在不尽人意的地方,请同行专家和广大读者不吝赐教。

编 者

1996 年 2 月

目 录

第一章 合成气经二甲醚制取低碳烯烃	(1)
第一节 概述.....	(1)
第二节 利用双功能催化剂将合成气直接合成二甲醚.....	(3)
一、热力学因素的影响	(4)
二、动力学因素的影响	(6)
三、催化剂的基本特征	(7)
四、催化剂的制备和处理方法	(9)
五、催化剂的作用机理和反应历程.....	(14)
六、反应操作条件的影响.....	(18)
七、SD219 系列催化剂的特色及其放大试验结果.....	(26)
第三节 二甲醚转化为低碳烯烃	(29)
一、反应概述.....	(30)
二、催化剂及其改性与反应性能.....	(34)
三、合成气经二甲醚制低碳烯烃反应工艺.....	(44)
参考文献	(46)
第二章 甲烷和二氧化碳转化制合成气	(54)
第一节 概述	(54)
第二节 热力学计算和分析	(55)
一、反应平衡常数的计算.....	(55)
二、反应平衡组成的计算.....	(57)
三、热力学非积炭条件的确定方法.....	(58)

第三节 甲烷和二氧化碳转化的催化剂和催化性能	(62)
一、转化催化剂	(63)
二、催化性能	(64)
第四节 催化剂抗积炭性能	(69)
第五节 天然气和二氧化碳转化制合成气	(73)
一、催化剂改性	(74)
二、Ni/Al ₂ O ₃ 和 Ni/ARM 催化性能的比较	(74)
三、天然气和二氧化碳转化反应扩试结果	(76)
四、催化剂失活与再生	(76)
参考文献	(80)
第三章 甲烷芳构化反应	(83)
第一节 概述	(83)
第二节 甲烷芳构化的实现	(85)
一、热裂解	(85)
二、在有氧气氛下或氧化剂存在下的甲烷芳构化	(85)
三、非氧气氛下的甲烷芳构化	(86)
第三节 在非氧条件下甲烷芳构化的催化剂	(90)
一、担体酸性的作用	(90)
二、过渡金属氧化物的作用	(91)
第四节 非氧气氛下芳烃产率的最佳化	(92)
一、催化剂	(92)
二、反应条件	(96)
第五节 在非氧气氛中甲烷在双功能催化剂上芳构化的反应机理	(99)
一、甲烷的活化	(99)
二、在非氧条件下甲烷在 Mo/HZSM-5 分子筛催化剂上的芳构化机理	(102)

参考文献.....	(109)
第四章 甲烷部分氧化制取合成气.....	(112)
第一节 概述.....	(112)
一、甲烷转化利用途径	(112)
二、甲烷活化主要方式	(113)
三、甲烷转化的热力学	(116)
第二节 甲烷部分氧化制合成气.....	(118)
一、甲烷部分氧化制合成气催化剂研究进展	(121)
二、甲烷部分氧化制合成气反应机理及其活性中心 的研究进展	(124)
三、甲烷部分氧化制合成气反应存在的主要 问题	(128)
第三节 $\text{LiNiLaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲烷部分氧化制 合成气的研究.....	(130)
一、 $\text{LiNiLaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂甲烷部分氧化制合成气 反应性能	(130)
二、不同组分催化剂的反应性能的比较	(136)
三、 $\text{LiNiLaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 的比较	(139)
四、甲烷部分氧化制合成气反应机理和活性中心 的探讨	(145)
参考文献.....	(147)
第五章 乙烷选择氧化制乙烯和含氧化合物.....	(154)
第一节 烃类选择氧化的一般催化机理.....	(154)
第二节 乙烷在碱金属氧化物及碱土金属氧化物上的 氧化脱氢.....	(155)
第三节 乙烷在稀土元素氧化物上的氧化脱氢.....	(157)
第四节 乙烷在过渡金属氧化物上的催化氧化.....	(158)

第五节 乙烷在担载的钒钼催化剂上的选择氧化·····	(161)
一、担载的钒催化剂·····	(161)
二、载体对担载钒催化剂的性质及其乙烷氧化脱氢性能的影响·····	(162)
三、 V_2O_5/TiO_2 及 V_2O_5/Al_2O_3 催化剂上的乙烷选择氧化·····	(164)
四、担载的钼催化剂·····	(166)
第六节 乙烷在分子筛及分子筛为载体的催化剂上的转化·····	(167)
第七节 乙烷的光化学转化·····	(167)
参考文献·····	(169)
第六章 一氧化碳加氢催化合成低碳醇·····	(172)
第一节 一氧化碳加氢合成低碳醇的意义·····	(172)
一、能源结构的特殊性·····	(172)
二、低碳醇应用的广泛性·····	(173)
三、合成低碳醇的经济性·····	(174)
第二节 合成醇反应的热力学分析和耦合效应·····	(175)
一、反应热·····	(175)
二、相变热·····	(176)
三、反应的 ΔG° 及转变温度·····	(177)
四、合成醇过程中的耦合效应·····	(179)
第三节 一氧化碳加氢合成低碳混合醇的主要途径和路线·····	(180)
一、一氧化碳和氢分子的吸附与活化·····	(182)
二、一氧化碳加氢合成低碳醇反应的主要途径和路线·····	(186)
三、在铁系催化剂上合成低碳醇·····	(190)
第四节 在铁系催化剂上合成醇的特征·····	(191)

一、助剂对活性和选择性的影响	(191)
二、铁系催化剂组分间的相互作用	(194)
三、一氧化碳在铁系催化剂上的吸附和活化	(198)
四、一氧化碳加氢合成醇的反应机理和活性相	(200)
参考文献	(205)
第七章 固体超强酸的催化反应	(210)
第一节 概述	(210)
第二节 烷烃异构化反应	(212)
第三节 烷基化反应	(218)
第四节 酰化反应	(222)
第五节 酯化反应	(224)
第六节 聚合反应	(227)
第七节 其它反应	(228)
参考文献	(229)
第八章 固体超强酸的制备及酸性表征	(235)
第一节 概述	(235)
第二节 固体超强酸的制备	(236)
一、金属氧化物的选择	(237)
二、焙烧温度的影响	(240)
三、沉淀条件的影响	(242)
四、固体超强酸酸性的稳定性	(244)
第三节 酸性表征方法	(247)
一、Hammett 指示剂法	(247)
二、流动 Hammett 指示剂法	(248)
三、程序升温脱附法	(250)
四、分光光度法	(253)
五、红外光谱法	(255)
六、正丁烷异构化反应法	(258)

七、正戊烷异构化反应法	(258)
第四节 酸位结构	(261)
参考文献	(265)
第九章 沸石分子筛新材料	(271)
第一节 沸石与沸石化学	(271)
一、沸石与沸石合成	(271)
二、沸石分子筛的化学组成	(272)
三、沸石的结构	(273)
四、沸石的性能	(273)
第二节 不同组成的沸石新材料	(276)
一、组成中含 Ti 的沸石	(277)
二、含 V 沸石新材料	(285)
三、非硅铝(或磷铝)体系沸石新材料	(286)
四、由 PN_4 四面体构成的沸石新材料	(287)
第三节 不同结构的沸石新材料与 MCM-41	(287)
一、MCM-41	(288)
二、由 TO_6 八面体构成的沸石新材料	(299)
第四节 “瓶中造船”与沸石新材料	(299)
一、“瓶中造船”	(299)
二、大单晶沸石与非线性光学材料	(300)
三、半导体纳米材料与光催化	(302)
参考文献	(304)
第十章 高比表面氮化物的合成及催化特性	(314)
第一节 概述	(314)
第二节 氮化物的制备	(315)
第三节 合成条件对氮化物结构的影响	(317)
一、程序升温反应中氮化温度对 MoO_3 转化 的影响	(317)

二、升温速率的影响	(318)
三、空速的影响	(318)
四、钝化过程的影响	(319)
五、前身物 MoO_3 颗粒度的影响	(319)
第四节 氮化物的物理化学特性	(319)
一、物理吸附	(319)
二、化学吸附	(321)
第五节 结构表征	(326)
一、XRD	(326)
二、XPS	(327)
三、电镜	(327)
第六节 氮化物在催化反应中的应用	(328)
参考文献	(329)
第十一章 分子自组装与纳米材料	(332)
第一节 概述	(332)
第二节 分子自组装的基本概念	(333)
第三节 生物体中的分子自组装	(334)
第四节 分子自组装过程的热力学探讨	(335)
第五节 纳米材料的合成与制备	(336)
一、纳米材料的物理法制备	(336)
二、纳米材料的化学法制备	(337)
三、纳米材料的分子自组装合成与设计	(339)
第六节 纳米材料结构研究的思考与设想	(340)
一、晶界原子排列无序与有序	(340)
二、组成物相多样性	(341)
三、自组装结构	(342)
参考文献	(345)

第一章 合成气经二甲醚 制取低碳烯烃

第一节 概 述

60年代石油炼制工业的蓬勃发展,为乙烯、丙烯等替代乙炔为基本原料的庞大石油化学工业的兴起奠定了基础。由于石油资源的大量消耗,特别是其储量并不丰富,不少统计结果表明全球的石油资源只可供再开采三四十一年。因此,作为轻、化工业中耗量最大的乙烯、丙烯等基础原料的生产,便面临从单纯依赖石油向原料来源多样化技术路线的转变,可在必要时利用业已成熟的工艺技术和工业设备,建立起以天然气、煤炭和石油为原料的混合型石油化工体系。

由天然气和煤为起始原料,中间经由合成气来制取乙烯、丙烯等低碳烯烃,是人们正致力开发的生产低碳烯烃最重要的非石油资源技术路线。图 1—1 所示为国内外正在大力探索或开发的由天然气、煤炭或其它含碳有机物为原料获取低碳烯烃的几种技术路线或生产方法。

70年代石油危机的冲击,推进了非石油原料制低碳烯烃或汽油燃料的开发研究工作,国际上竞相开展由合成气或甲醇为原料制取化学品的研究,在当时称之为 C1 化学热潮,其中最具有代表性的当推原联邦德国 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的工作^[1],和美国 Mobil 公司的

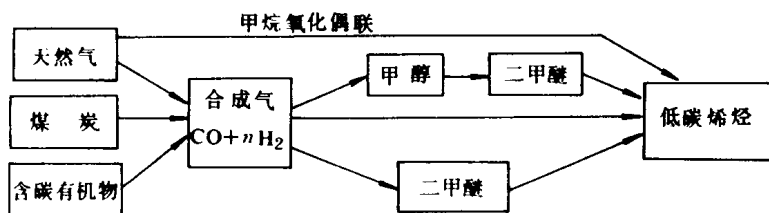


图 1-1 几种生产低碳烯烃可行技术路线示意图

甲醇在 Pentasil 型高硅沸石催化剂上间接转化为低碳烯烃的结果^[2]。基于上述工作的进展,南非一学者则以这些方面的研究结果为基础进行过经济评估并进一步预言,在 2000 年之前,有可能创出有别于传统 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]。但是,合成气直接转化为低碳烯烃在热力学上并不有利,产物分布度很难突破著名的 Schulz-Flory 规律的限制,特别是产物中乙烯选择性不高;至于经由甲醇的间接法,由于甲醇在转化为烯烃之前要先经脱水变为二甲醚的反应步骤,以及甲醇已经是用途广泛的基本化工原料,故在经济上也未必十分合理。

中国科学院大连化学物理研究所在甲醇于改质 Pentasil 高硅沸石催化剂上转化为低碳烯烃^[8]和合成气于铁锰金属氧化物—沸石复合型催化剂上直接转化为低碳烯烃^[9]工作基础上,经过综合技术和经济可行性分析,提出了合成气经由二甲醚制取低碳烯烃的新工艺技术——SDTO 法。利用金属—沸石双功能催化剂,使合成气一步直接转化为二甲醚,这在热力学上是十分有利的,可以获得远比合成气转化为甲醇时高得多的 CO 单程转化率;与甲醇转化法相比,可以省去甲醇脱水转化为二甲醚的工序,简化工艺流程。特别是由于采用新一代小孔磷硅铝分子筛型催化剂,可使二甲醚高选择性地转化为乙烯和丙烯,经济更为合理和有利。现有研究结果表明,每立方米合成气所产低碳烯烃收率高于 100 克^[10~11],充分显示出该新工艺技术的优势。

第二节 利用双功能催化剂将合成气 直接合成二甲醚

近年来,二甲醚受到了越来越多的关注,不仅因为它是 STDO 法制取低碳烯烃不可缺少的原料,还因为人们发现它具有更加广泛的用途。除了在化工和医药行业中被广泛用作甲基化剂外,还被用作各种气雾剂、致冷剂和燃料添加剂等。近年来,人们甚至还探索将其直接用作发动机燃料和民用燃料,以实现洁净燃烧。尽管目前生产商们采用的二甲醚制造技术仍然是传统的甲醇脱水工艺,但研究者们已把更多的注意力集中到应用双功能催化剂从合成气直接合成二甲醚的新技术路线上来^[12~16]。该技术具有流程短、设备规模小、操作压力低和单程转化率高等特点,可大大降低设备投资和操作费用,经济上更加合理^[17~18]。在国外已有报道中,Topsoe 公司的研究工作具有较高的水准,已完成了中间放大试验^[15],其工业性生产装置也在建设中。国内开展此方面研究起步较晚,但进步较快。李晋鲁等用沉淀法制出了性能较好的催化剂^[19]。中国科学院大连化学物理研究所,在完成国家“八五”攻关课题“合成气经由二甲醚制取低碳烯烃”的过程中,对合成气直接合成二甲醚过程进行了系统的研究^[20~25],经过对四个系列的催化剂的评选,研制出 SD219 系列的双功能复合型催化剂。在已定型的三种催化剂中,SD219—I、SD219—II 及 SD219—III 型催化剂均已超过国家“八五”攻关合同规定指标,其中 SD219—III 型催化剂的性能最优,可将 CO 达到 90% 转化的温度降至 220℃ 以下,生成二甲醚等含氧化物的选择性接近 100%。尤其是原料气中所含 CO₂ 对 CO 的转化的影响并不明显,而且部分 CO₂ 可转化为目的产物二甲醚,

故可进一步提高甲醚产量。这个结果已在 $\phi 40 \times 4 \times 4000\text{mm}$ 的单管反应器和工业半水煤气原料的条件下得到验证和重复。这些结果表明,该类型催化剂性能不仅达到世界先进水平,并且已能满足工业应用的需要,进入了实用推广的阶段。

一、热力学因素的影响

一般认为,在一步合成二甲醚的反应过程中,包含着三个相互关联的反应过程:



而总包反应式可以简单写作



由热力学原理可以看出,式(4)表达的化学平衡强烈地偏向右方。这是由于反应(1)生成的甲醇可以经过反应(2)被立即消耗,而反应(2)生成的水又经过反应(3)转化为 H_2 ,成为反应(1)的原料。这种反应的特性增大了正向反应的推动力,推动平衡正向移动,从而在达到热力学平衡时,反应产物中 CO 浓度较低,即提高了 CO 的单程转化率。

合成气转化为二甲醚是一个强放热过程,从平衡的角度讲,是一个低温有利的过程。随着反应温度升高,平衡常数减小, CO 的平衡转化率逐渐降低。这与实验观测的结果是一致的(见图 1—2)。

该过程还是一个分子数减少的过程($\Delta n = -4$),反应压力对平衡时的产物分布有很大的影响。所以升高压力,有利于提高原料 CO 转化率和二甲醚生成量。在压力较低(如低于 2.0MPa)时,这种影响特别明显,随着压力升高,转化率迅速升至很高,继续升高压力,这种影响逐渐减弱。这显然是得益于反应(2)和(3)产生的推

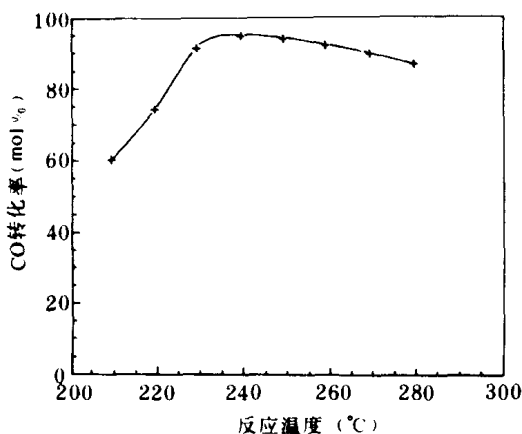


图 1—2 CO 转化率与反应温度的关系

反应条件: 压力 3.0MPa, 空速 1000h^{-1}

动力。所以与合成甲醇过程相比,原料的平衡转化率高得多,而所需压力也低得多(见图 1—3)^[15]。

受催化剂本身特性的限制,在许多条件下反应(1)、(2)和(3)不是同时达到平衡的。即使在达到化学平衡时,中间产物仍有一定的浓度,因而产物分布也不是式(4)所表示的那样。这

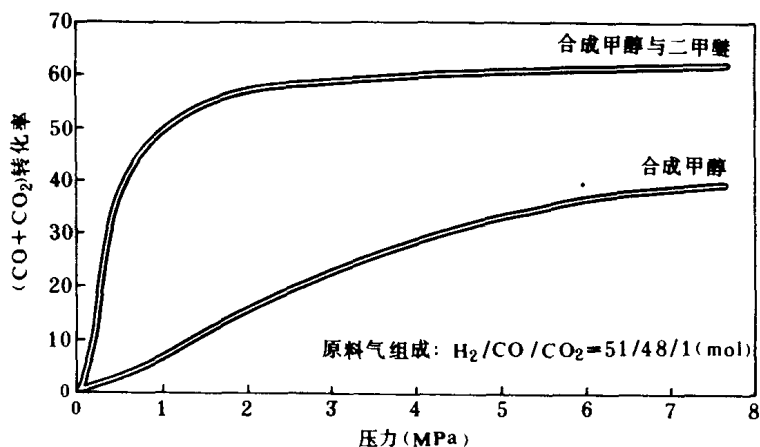


图 1—3 平衡转化率与压力的关系

时描述反应的总包计量式就变为