

烃类的选择氧化

〔英〕D. J. 胡克纳尔 著

科学出版社

烃类的选择氧化

[英] D. J. 胡克纳尔 著

汪汉卿 李树本 陈治文 译

陈英武 校

科学出版社

1980

内 容 简 介

本书扼要地叙述了 C_3-C_6 烃类的气相选择氧化过程。主要内容
包括: 乙烯氧化制环氧乙烷、乙醛和醋酸; 丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸和
丙酮; 丙烯氨氧化制丙烯腈; 正丁烯氧化脱氢制丁二烯; 异丁烯氧化制
甲基丙烯醛和甲基丙烯酸; 正丁烯和正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐等。
书中除结合具体反应分述了催化剂、反应动力学和机理以外, 还在最后
一章综述了催化作用的一般理论及其与选择氧化规律的关系。对从事
科研、生产的有关专业人员以及高等学校师生有一定参考价值。

D. J. Hucknall

SELECTIVE OXIDATION OF HYDROCARBONS

Academic Press, 1974

烃 类 的 选 择 氧 化

[英] D. J. 胡克纳尔 著

汪汉卿 李树本 陈治文 译

陈英武 校

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 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

1980 年 10 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1980 年 10 月 第一次印刷 印张: 8 1/8

印数: 0001—3,280 字数: 183,000

统一书号: 13031·1323

本社书号: 1841·13—4

定 价: 1.25 元

译者序

随着石油化学工业的发展,低级烃类特别是低级烯烃的选择催化氧化已成为制取合成纤维、合成树脂和合成橡胶等高分子化合物单体的重要途径。例如,涤纶和合成洗涤剂的重要原料环氧乙烷、腈纶和ABS树脂的主要单体丙烯腈,合成橡胶的重要单体丁二烯等都可以通过选择氧化方法从相应的烯烃来制取。

本书从工业应用角度出发,综述了1965—1972七年间烃类气相选择氧化研究方面所取得的进展。书中除重点叙述 C_2 — C_6 烃类选择氧化过程的催化剂、反应动力学和反应机理以外,还结合多相催化作用的一般理论(多位理论、电子理论、晶体场理论)对选择氧化的基础研究工作进行了扼要介绍。

近年来,我国石油工业发展很快,如何更加合理、有效地综合利用石油资源以得到尽可能多的燃料和化工产品已提到日程上来。我们翻译此书的目的就在于为我国从事石油化工催化科研和生产的科学技术工作者提供一本较为系统的专业参考书,以期对新型催化剂的选择和新反应的开发有所助益。

本书的缺点是,第六章有关烃类的选择氧化机理部分还仅限于论述同位素氧交换、烃类的完全燃烧等比较简单的反应和催化剂体系,因此和前面几章的内容联系不够紧密;其次是对一些比较重要的反应和催化剂没有指出工业化的前景和应用研究的现状。由于我们水平所限,加之时间仓猝,翻译中的错讹之处在所难免,希读者提出批评指正。

原 序

(摘译)

目前,石油和天然气已构成现代社会的基石,它们为我们提供了大部分的能源,在化学工业所需原料中也占愈来愈大的比重。以西欧为例,加工原油所得到的石脑油已成为最基本的化工原料。它不仅是乙烯、丙烯、丁烯和芳烃等石油化学品的主要来源,也是车用汽油和航空汽油等动力燃料的主要来源。几乎可以肯定,在七十年代末或更长一点的时间内,石脑油将一直是石油化学工业的主要原料。再加之对汽油需要量的不断增加,我们对原油的依赖性就变得更加明显了。

然而,遗憾的是由于原油开采的不断加速,有可能使资本主义世界已经发现的石油的蕴藏量在大约 20 年内就将消耗殆尽,而尚未勘测的地质构造中,有利于石油和天然气蕴藏的面积又比已勘测的部分小得多。所以必须提倡大量节省原油的用量。因为生产汽油所消耗的石脑油大约相当于制造石油化学品的石脑油的 2—3 倍,所以力求节省汽油,效果更加明显。

一个不易引起重视、但和节约同等重要的问题是石油化学工业本身如何提高现有过程的效能,把迄今为止尚作为废物而排掉的东西变成原料使用。许多石油化学工业过程都离不开催化作用,因此提高过程效能的首要着眼点就是设计和寻找最活泼和最具有选择性的催化剂。

本书的目的就在于探讨一种这样的过程(C_2-C_6 烯烃和烷烃的选择氧化)并按我们的观点对现有资料有选择地加以

评论。虽然有许多催化剂和动力学图谱方面的内容初看起来还只是一个梗概，但我们仍然希望通过系统地整理这些资料能对新型氧化催化剂的研究有所助益，以减少盲目性。正因为如此，本书可供工业企业和科研单位中直接或间接地与烃类的催化氧化有关的人员阅读。

D. J. 胡克纳尔

1973年9月

目 录

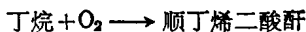
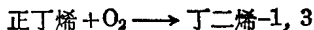
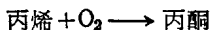
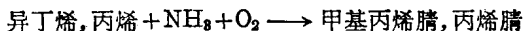
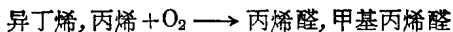
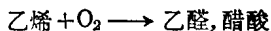
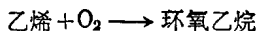
第一章 引言	1
1.1. 概述	1
1.2. 催化作用的物理特征	2
1.3. 催化作用的化学特征	5
第二章 乙烯的催化氧化	7
2.1. 制环氧乙烷	7
2.2. 制乙醛和醋酸	24
2.3. 制其它产品	29
第三章 丙烯的催化氧化	30
3.1. 制环氧丙烷	30
3.2. 制丙烯醛	31
3.3. 制丙烯酸	66
3.4. 制丙烯腈	73
3.5. 制丙酮	90
3.6. 制己二烯-1, 5 和苯	93
第四章 C ₄ 烃类的催化氧化	97
4.1. 概述	97
4.2. 从直链 C ₄ 烃制取丁二烯-1, 3	97
4.3. 正丁烯	125
4.4. 从丁烷和正丁烯制取顺丁烯二酸酐	128
4.5. 从 C ₄ 烃制取醋酸	134
4.6. 从异丁烯制甲基丙烯醛和甲基丙烯腈	134
4.7. 制其它化合物	145
第五章 C ₅ 烃类的催化氧化	146
5.1. 概述	146

5.2. 直链烃	148
5.3. 支链烃	152
第六章 烃类选择氧化的机理	163
6.1. 催化作用的一般理论	163
6.2. 氧化体系的内在联系	182
6.3. 结语	199
参考文献	200
主题索引	232

第一章 引言

1.1 概述

含有氧和其它杂原子的烃类衍生物是石油化学工业的重要中间体。并且就发展前景而言,其需要量将大大增长。这些化合物,特别是其中的含氧化合物,价格一般均比其相应的母体烃昂贵。所以人们曾致力于开发一种均相气相氧化过程,以便能选择性地生产这些产品。然而,遗憾的是均相氧化反应一般选择性均很低,所获得的产物往往是成分很复杂的混合物。纵使其中许多产品都有一定的利用价值,但要分离它们却需要非常繁杂的精制手续。这样,人们就不得不把注意力转向多相催化反应,如氨氧化和氧化脱氢等。在工业上这种类型的反应包括:



Марголис^[1] 和 Sampson 与 Shooter^[2] 曾分别于 1963 和 1965 年对烃类的多相氧化过程进行过全面评述。这些评述都试图将催化剂的若干固体性质与它们在氧化反应中的化学行为关联起来。例如 Марголис 强调指出了电子功函数的重要性,而 Sampson 和 Shooter 则根据氧化物的半导体特性对这

些催化剂进行了定性的分类。后来, Voge 和 Adams 也进行过专题评述, 不过仅限于低级烯烃(C_2-C_5)的催化氧化^[3]。此外, Sachtlar^[4]也进行过类似的评述。总之, 近十年以来人们对催化氧化、氨氧化和氧化脱氢的反应及其机理的研究工作相当活跃, 因此有必要将已经发表的资料加以整理, 以看能否对催化氧化作用的原理找到一个统一的认识。

本书在对催化作用的物理特征和化学特征作扼要的介绍之后, 将详细论述某些脂肪烃, 特别是 C_2 至 C_5 烯烃的氧化和与氧化密切相关的反应。当然, 也涉及到某些烷烃的氧化。书中所介绍的反应过程和机理, 不仅限于现在已十分成熟的催化氧化反应, 如乙烯制环氧乙烷, 丙烯制丙烯醛, 正丁烯制丁二烯-1, 3 等, 而且也包括了一些比较新的、我们尚不十分熟悉的反应。这类反应的例子是乙烯氧化制乙醛和醋酸以及在水蒸气存在下丙烯氧化制丙酮。本书在讨论某一专题时, 例如丙烯氨氧化制丙烯腈, 也同时介绍适用于该反应的催化剂。然而有些催化剂(例如钨酸铋)用途是十分广泛的, 对几种不同的反应都有效。在这种情况下, 当讨论到另外一些过程时又要介绍这种催化剂, 这样就不可避免地要发生一些重复。本书所引参考文献是直至 1972 年底以前作者所看到的, 但着重征引了 1965 到 1972 年间所发表的文献。

1.2 催化作用的物理特征

在催化剂存在下所发生的反应可以认为是按下列步骤进行的:

- (1) 反应物向催化剂表面的扩散;
- (2) 反应物在表面上的吸附;
- (3) 表面反应;
- (4) 产物从表面脱附;

(5) 产物由表面扩散出去。

催化反应的观测速度和所形成的产物特性受质量传递速度，亦即反应物分子向催化剂表面扩散和产物分子从催化剂表面脱除快慢的强烈影响。尽管 Beranek^[5] 曾从理论上讨论过某些类型的串行和断链多相催化反应，由于反应物的慢吸附也有某些例外，但通常(2)，(3)和(4)三个步骤可以放在一起考虑。然而只有当步骤(2)，(3)和(4)比扩散过程慢时才能测得真正的“化学”动力学。反之，如果比扩散速度快，那么人们将可以测定“扩散”动力学，在这种情况下所求得的选择性和活化能将不能表征该体系的化学反应特性。Satterfield 和 Sherwood^[6] 的专著广泛讨论了气相反应中扩散控制的影响。近来，这本评论性著作已修订，修订本^[7]对流体反应介质和固体催化剂之间质量传递的理论及计算方法均作了介绍。

扩散可以分成两个阶段，即向催化剂外表面的扩散或传质以及向多孔性催化剂微孔内部的扩散。

多孔性催化剂颗粒表面的化学反应总速度取决于内表面的大小和该表面所包含的微孔的大小。人们作了大量工作以研究颗粒内部传质和传热过程的影响。Wheeler^[8] 首先指出，在发生平行和串连反应时，所得到的产物分布都受催化剂内部传质过程的影响。假设催化剂颗粒是等温的，按照所发生的反应类型，亦即是同时发生的一级反应，还是串连一级反应或平行一级反应，把选择性也分成相应的三种类型。Butt^[9] 讨论了非等温颗粒上的串连一级反应，而 van der Vusse^[10] 则讨论了零级和二级反应。Mingle 和 Smith^[11] 测定了浓度梯度和温度梯度与催化剂内表面有效系数的关系，还考虑了颗粒内孔径分布的影响。Carberry^[12] 以大孔分支出微孔而组成的催化剂颗粒为对象，也推导出在这种多孔催化剂颗粒内发生等温串连一级反应时，选择性的一般表达式。Beek^[13]

同时考虑到温度梯度和浓度梯度的作用,从一级反应出发求得了颗粒大小和催化剂性能之间的关系。Roberts^[15]最近研究了等温催化剂颗粒内部的质量扩散作用对 $A \rightarrow B$ 和 $A \rightarrow C$ 这类平行反应的总速度和相对速度的影响。Roberts 的计算涉及到三对反应级数, $(0, 1)$, $(0, 2)$, $(1, 2)$, 并证明在反应级数较高的反应中,内部浓度梯度的增加可以使产物收率下降 80%。

最近,对于扩散控制条件下的二级反应,Tartarelli等^[18-20]处理了能够获得的活化能和反应级数的异常值,而 Ferraiolo 和 Beruto^[21]则推导出了催化活性和选择性与大孔/微孔催化剂几何特征的关系式。

近来,Wicke^[22]和 Боцекров^[23]对某些多相催化剂的物理特征进行了评述,并扼要地总结了催化剂内部的传质和微孔扩散的影响以及判别这些影响大小的试验方法。这方面的论述也可以参阅 Shooter^[2, 24]所撰写的评论和 Levenspiel^[25]的著作。

为了了解上面提出的扩散和吸附效应,必须给出完整的催化剂特性数据,包括对它们的纹理结构(表面积、孔分布、孔形状等)的充分描述,特别是要了解那些可以改变孔结构和催化剂性质的因素,如成型压力和活化条件等^[26, 27]。然而,在以前的专利文献中甚至象表面积和孔分布这样的基础数据都很少报道,只在最近才有日渐增多的趋势。因此只有当这类数据逐渐变为常规测试项目而公诸于众时,人们才能更好地利用这些数据来关联催化现象。现在已有许多进行这种常规测试的仪器出售^[28], 研究工作者本身有时也可以自己动手安装这样的装置^[29-33]。但其它物理因素的研究,例如表面缺陷等则是不易解决的。这可能就是在某些情况下要重复文献报道的催化剂仍存在困难的原因之一。

1.3 催化作用的化学特征

一般认为, 决定多相催化宏观现象的微观反应受固体催化剂表面的制约。甚至当物理因素, 如传质或扩散可以排除或忽略不计时, 要想恰当地描述多相催化氧化过程也必须同时处理若干复杂的课题。如 Voge^[34] 所述, 它们包括:

- (1) 固体表面在反应状态下的特征;
- (2) 表面氧和其它吸附基的鉴别以及它们之间的相互作用;
- (3) 反应历程所包含的步骤;
- (4) 中间产物的结构与能态。

关于这方面的大量资料, 本书将结合不同反应在下面的有关章节详细介绍, 这里仅略述一个梗概。如人们已经着手鉴别和研究催化剂的活性相, 并且在许多情况下, 特别是利用红外光谱技术^[36-39] 已成功地鉴定催化作用中的表面有机中间物。这方面的典型例子是 Dent 和 Kokes^[40] 以及内藤 (Naito) 等^[41] 利用红外光谱和微波波谱对 π -烯丙基表面络合物的研究; Whitney 和 Gay^[42] 则研究了乙烯、丙烯和几种直链丁烯在氧化锌(II)上吸附的核磁共振谱。关于催化氧化中吸附氧的形式, 石田 (Ishida) 和土井 (Doi)^[43] 利用电子自旋共振考察了 V, Cr, Mo 和 W 的氧化物, 发现有四种类型, 而 Швец 和 Казанский^[44] 以及 Krylov, Pariiskii 和 Spiridonov^[45] 则证实, 在以 SiO_2 、 MgO 、 ZrO 和 Al_2O_3 为载体, 含有 Ti、V 和 Mo 离子的催化剂上生成 O_2^- 和 O^- 。最近, Van Reijen^[46] 评述了电子自旋共振在研究化学吸附和催化作用问题中的应用。

标记同位素法也已广泛用来研究反应历程和中间产物 (例如参考文献[47]和[48])。低能电子衍射 (LEED), 俄歇发

射能谱(AES)和化学分析电子能谱(ESCA)等新技术, 由于它们在测定表面结构方面具有重要价值, 并能提供表面化学活性基团方面的信息, 近来也引起人们越来越广泛的注意. 毫无疑问, 随着这些技术在催化中的应用, 我们对催化氧化作用的了解将会日趋深刻^[49-51].

第二章 乙烯的催化氧化

2.1 制环氧乙烷

A. 工艺过程

环氧衍生物如环氧乙烷是一种极有价值的工业有机中间体, 它可用来生产各种溶剂、增塑剂、炸药、环氧均聚物和聚酯^[52]等。人们早已知道乙烯可以在银催化剂上选择氧化为环氧乙烷。碳化物和碳化学公司^[53]于 1935 年发表了有关这一过程的第一项专利。现在, 这一过程已大大发展, 至少有四种工业规模的过程都在运转^[54, 55]。这些过程一般采用两段转化固定床反应器, 以载体银为催化剂, 然而有人认为^[56], 采用三段转化不但可以使反应器体积和催化剂用量均节约 20%, 而且环氧乙烷的总收率也较高。乙烯氧化是强放热反应, 似乎采用流化床催化剂操作有利于反应温度的均匀分布, 然而这种方法目前并未见到在工业生产上实际应用。正如越后谷 (Echigoya) 和 Osberg^[57] 以及 Дореев 等^[58]所指出的, 其原因可能是由于催化剂颗粒的附聚作用。但是根据 Wasilewski 和 Kubica^[59] 的报道, 这个问题通过在催化剂中加入滑石和石墨很容易获得解决。然而, 尽管流化床具有明显的优越性, 但和固定床相比, 其生成环氧乙烷的选择性却不如人们所预期的那样高。

大多数商品催化剂通常是由载于低表面积 ($<1 \text{ 米}^2/\text{克}$) 载体上的银 (可高至 35%) 所组成的。载体一般是氧化硅, 硅酸铝, 或者碳化硅, 其孔隙率为 40—50%。然而, 西德石油化学公司^[60]主张在制备过程中在催化剂中加入“发泡剂”如乳

酸酐,这样可以使孔隙率增加,从而提高选择性并大大降低使用温度(低于 160°C)。催化剂的制备通常采用浸渍法。先将载体挤压成型,然后用乳酸银或硝酸银等银化合物的溶液浸渍,浸渍液中含有少量(可高达4%)Ba, Al, Ca, Ce, Au或Pt等元素的乳酸盐。浸好的催化剂干燥并于 $300-400^{\circ}\text{C}$ 活化至表面沉积出金属银。采用乳酸银的主要优点,是它的可溶性比硝酸银差,因而在干燥过程中结晶比较快。这样有助于抑制后期的晶体长大,使银沉积得比较均匀。银催化剂还可以通过将活性金属银机械地分散在刚玉球^[61]上或者用非活性的电解银粉^[62]来制备。后者是一种十分引人注意的催化剂,在 205°C 的低温下,它可将32—47%的乙烯转化为环氧乙烷,而选择性为66—73%。对电解银在乙烯氧化反应中的不活泼性,可以从Degeilh^[63]的工作得到解释,他曾证明,在新制备的电抛光的银单晶上,氧不发生吸附。Mistrik, Ondrus和Gregor^[64]也提出过另外一种方法可制得高孔隙率、高热传导能力的高活性银催化剂,这种方法是含20% Ag+80% Al的合金预先制成球形,然后用氢氧化钠浸渍。Khasin等^[65]也曾描述过从银-铝合金(含<50%重量的Ag)制备超分散银催化剂的工艺,用这种技术可制得颗粒直径小于 $1000\text{ \AA}$ 、表面积大约为 $40\text{ 米}^2/\text{克}$ 的催化剂。

电子显微镜的观察结果^[66, 67]证明,在氧化铝或氧化硅载体上,银的粒子呈球形,而载体上的大部分表面未被银覆盖。Василевич等^[68]进一步研究了乙烯在载体银催化剂上氧化为环氧乙烷的活性与银含量的关系。结果表明,银的浓度有一个最佳范围,超出此范围,有害无益。例如,考察含5.8—34.8% Ag/多孔刚玉的催化剂发现,催化剂的银含量增加六倍,单位体积的催化活性仅增加2—2.3倍,而单位体积催化剂的速度常数实际上减少三倍以上。吸附和电子探针的测定

结果证明,当催化剂的银含量从 5.8% 增加到 24.4% (重量) 时,载体被银所覆盖的面积并不增加,但却使银的颗粒有所增大。因此银的比表面下降,而单位重量催化剂的实际银表面却保持不变。

Harriott^[68] 研究了载体表面积对乙烯氧化选择性的影响。采用 Al_2O_3 载体(表面积为 404—8.2 米²/克),随着表面积增加和在载体上的反应的增加,环氧乙烷的进一步转化也增加(转化为 CO_2 和 H_2O)。因此,随着载体表面积与银表面积之比的增加,载体反应增加,而选择性下降。

表 1 综合列举了最近专利文献中报道的某些催化剂性状和原料气组成的结果。特别值得注意的是,通常在原料中加入有机卤化物如 1, 2-二氯乙烷,氯苯等,可以提高环氧乙烷的选择性。例如 Wasilewski^[91] 采用 230°C 的固定床银催化剂,研究了添加某些有机卤化物对乙烯氧化为环氧乙烷的影响。考察了氯代乙烷,溴代乙烷和碘代乙烷,1, 2-二氯乙烷,1, 1, 2-三氯乙烯,六氯乙烷和氯苯等卤代物。发现每一种化合物都能影响选择性和转化率。但是,添加氯乙烷,六氯乙烷或者 1, 2-二氯乙烷,选择性的增加更为明显。Janda 和 Kluckovsky^[92] 采用类似方法研究了在反应气体中添加 1ppm 1, 2-二氯乙烷的影响。利用普通银催化剂,当不添加有机卤化物时,生成环氧乙烷的选择性为 50%,添加 0.1—0.2ppm 最佳浓度的卤化物后,选择性增加至 60—65%,然而乙烯的转化率却从 35% 下降到 30%。添加浓度高于 1ppm 时,则会使催化剂中毒。Калибердо 等人^[93] 也考察了将含氯化物作为助催化剂添加到所使用的银催化剂上的影响,但其所考察的反应是在 380°C 下的丙烯环氧化。利用 2-¹⁴C-标记叔丁基氯作为促进剂,发现所生成的唯一氧化产物是 ¹⁴CO₂ 和氯化氢。大部分叔丁基氯仍留在银的表面上并且起改性作用,