

# 氧化铝制备工艺对银催化剂性能的影响

林 伟\*

(中国石化北京化工研究院燕山分院,北京 102500)

**摘要:**研究了不同类型氧化铝晶体形貌与制备工艺对银催化剂及其载体性能的影响。结果表明,经高温焙烧后,氧化铝晶粒虽然已经有长大的趋势,但未完全发育,仍存在很多“蠕虫状”无规则氧化铝晶粒;其中,添加硼化物载体的晶粒长得相对更完整一些,对块状氧化铝的生成较为有利;添加胺基化合物有利于水合氧化铝向 $\alpha$ -氧化铝的转变,但其实际效果稍低于硼化物。采用比表面积较高的氧化铝作为载体,制得的银催化剂的反应活性较高。若通过添加造孔剂形成较大气孔,催化剂的选择性得到明显提高。

**关键词:**氧化铝;晶体形貌;造孔剂;银催化剂;环氧乙烷

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0178-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.037

## Effect of alumina preparation process on performances of silver catalyst

LIN Wei\*

(Yanshan branch of SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

**Abstract:** The effects of different types of alumina crystal morphology and preparation process on the performances of silver catalyst and its support were studied. The results indicated that the alumina grains had a tendency to grow after calcinations at high temperature, but it was not fully developed, and there were still many “worm-like” irregular alumina grains. Meanwhile, the alumina grain with addition of boride was relatively more complete, which was more favorable for the formation of bulk alumina. Amine compound was beneficial to the conversion of hydrated alumina to  $\alpha$ -alumina, but its actual effect was slightly lower than that of boride. The silver catalyst prepared by the carrier with a high specific surface area had high activity. If a large pore of carrier was formed by adding a pore former, the selectivity of the catalyst was remarkably improved.

**Key words:** alumina; crystal morphology; pore former; silver catalyst; ethylene oxide

环氧乙烷(EO)是一种重要的基础化工原料,其主要用于生产乙二醇<sup>[1-6]</sup>。目前,工业上采用乙烯在银催化剂的作用下环氧化制得,因此,载银催化剂催化性能的优劣直接决定了工业生产环氧乙烷的经济效益的好坏,而作为银催化剂主要性能指标的选择性、反应活性与稳定性则成为该领域众多科研机构竞相研究的热点。

高选择性、高活性对于高性能 Ag 催化剂来说是不可或缺的,但是长期的研究表明,这 2 项指标在很多时候存在着此消彼长的矛盾关系<sup>[7-13]</sup>。正是基于这个原因,银催化剂的发展方向派生出 3 种不同的类型:高活性银催化剂、高选择性银催化剂以及介于二者之间的适用于中等负荷的新型银催化剂。1988 年,Shell 公司在公开专利中提出<sup>[14]</sup>,在助剂体系中引入铼(Re)可显著地提高银催化剂的选择性。经过后续的大量试验,通过调整 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体

的组成和引入铼协同助剂(如 Li、S 等元素)<sup>[15]</sup>,使得这一类型的高效银催化剂的初选择性接近 90%。后来的研究方向在进一步提高选择性的同时,重点是改进稳定性。其方法主要是改进催化剂的组成,除加助剂 Cs、Re 外还引入其他助剂,如稀土金属、VI 金属、VIII 族金属等,其次是改进载体的孔结构等<sup>[16-18]</sup>。目前该类催化剂初选择性可达 90%,活性和稳定性也有所改进。现有技术中银催化剂的制备方法包括多孔载体(如氧化铝)的制备和施加活性组分以及助剂到所述载体上这 2 个过程。随着中高选择性银催化剂的大规模工业化应用,本领域对氧化铝载体性能的要求也在不断提高。

笔者研究了不同类型氧化铝晶体形貌与制备工艺对银催化剂及其载体性能的影响,进而调控  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中的物性参数,探索延长催化剂使用寿命的技术手段,为 YS 系列银催化剂的工业化应用

收稿日期:2019-02-15;修回日期:2019-04-04

作者简介:林伟(1977-),男,博士,高级工程师,研究方向为环氧乙烷银催化剂的研制,通讯联系人,linwei.lbjhy@sinopec.com。

与牌号升级提供一些有益的支持。

### 1 试验部分

#### 1.1 载体的制备工艺

载体制备工艺如图1所示。即取一定量的氧化铝原料,加入适量的助剂或造孔剂,充分混合后进行捏合,然后挤出成型,干燥后置于高温窑炉中焙烧制得氧化铝载体成品。

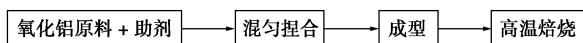


图1 氧化铝载体的制备流程

#### 1.2 银催化剂的制备工艺

催化剂制备工艺采用银络合物溶液(含多种协同助剂)浸渍制备银催化剂,浸渍液需在冰水浴中进行配制,以防止银氨络合物发生热分解。简要流程如图2所示。

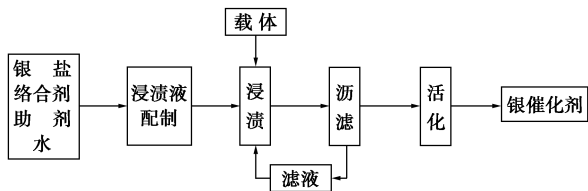


图2 简要银催化剂制备流程

#### 1.3 表征方法

利用扫描电子显微镜(Quanta 200型,美国FEI公司生产)观察氧化铝晶片的形貌结构及分布。银催化剂的性能由微型反应器进行评测,其管内径为4 mm,催化剂装填体积为1 mL,催化剂装填颗粒12~18目。利用质谱仪分析反应器进出口气的组成。分析结果经干基校正后和反应器入口气组成分析结果进行计算,其计算方法如下:

$$SF(\text{干基收缩因子}) = \frac{100 + C_{CO_2\text{入}}}{100 + C_{CO_2\text{出}} + 0.5C_{EO}} \quad (1)$$

反应器出口气:

$$C_{C_2H_4\text{干校}} = C_{C_2H_4\text{出}} \times SF$$

$$C_{CO_2\text{干校}} = C_{CO_2\text{出}} \times SF$$

$$C_{EO\text{干校}} = C_{EO\text{出}} \times SF$$

$$\Delta C_{CO_2} = C_{CO_2\text{出}} \times SF - C_{CO_2\text{入}}$$

$$\Delta C_{C_2H_4} = C_{C_2H_4\text{入}} - C_{C_2H_4\text{出}} \times SF$$

$$S_{\text{选择性}} = \left[ \frac{C_{EO\text{干校}}}{(C_{EO\text{干校}} + 0.5\Delta C_{CO_2})} \right] \times 100\% \quad (2)$$

$$C_{\text{平衡率}} = \left[ \frac{(C_{EO\text{干校}} + 0.5\Delta C_{CO_2})}{\Delta C_{C_2H_4}} \right] \times 100\% \quad (3)$$

式中:C为摩尔浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂对载体晶体形貌的影响

采用图1所示的载体制备工艺,以氧化铝水合物为原料,加入任选的硼化物、造孔剂、助燃剂胺基化合物等,然后挤出成型,干燥后置于马弗炉中焙烧制得载体成品。在扫描电镜下观察不同配方体系下的氧化铝晶粒微观形貌的变化趋势,结果如图3所示。

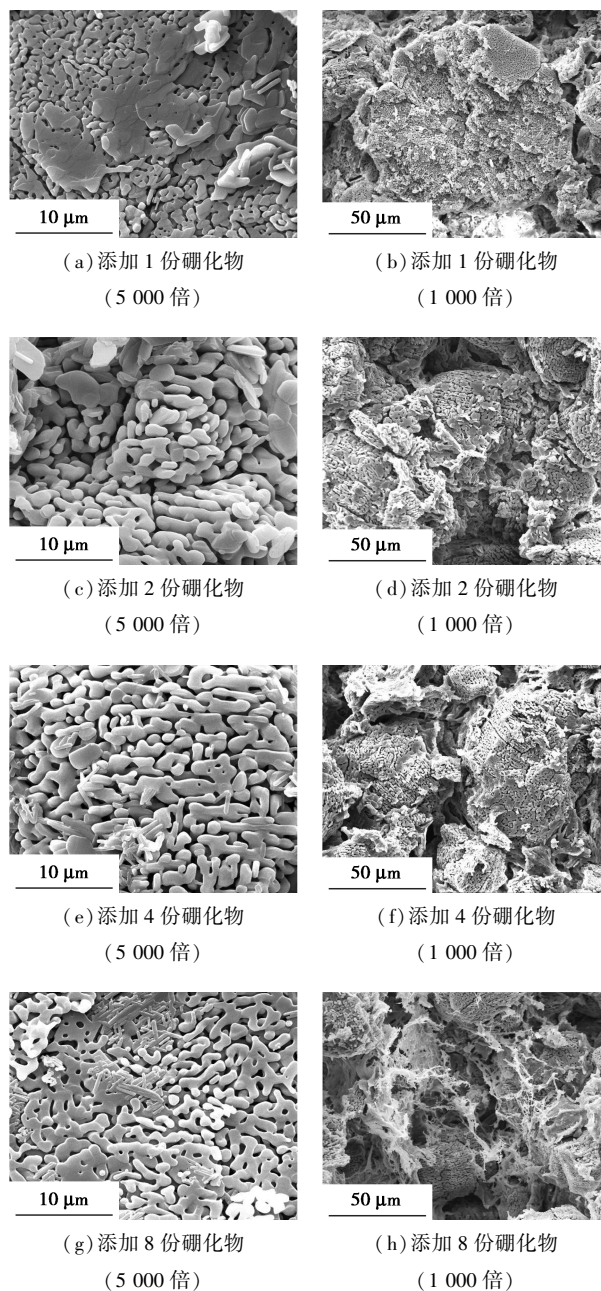


图3 添加硼化物的载体 SEM 照片(电窑焙烧)

从图3(a)~图3(d)中可以看出,添加硼化物的载体在电炉1400℃下焙烧,添加1份硼化物的载

体,氧化铝晶粒虽然已经有长大的趋势,但未完全发育,仍存在有不少“蠕虫状”无规则氧化铝晶粒,晶粒的径向尺寸约为  $1\ \mu\text{m}$ 。添加 2 份硼化物的载体,氧化铝晶粒长得相对更完整一些,晶粒的径向尺寸约为  $2\ \mu\text{m}$ 。

从图 3(e)~图 3(h)中可以看出,添加 4 份硼化物的载体,氧化铝晶粒虽然已经明显长大,但存在少量“针状”硼酸铝晶须。其基本过程为:氧化铝与氧化硼在  $1\ 200\sim 1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$  下反应,氧化硼起助熔剂的作用,最终得到硼酸铝晶须。由于氧化硼的熔点较低,使得生成的晶须熔解,吸收率降低,因此当添加 8 份硼化物时,硼酸铝晶须已经在载体内部出现较大面积“絮状”的分布,出现了低熔点熔盐高温焙烧过程中烧蚀氧化铝而形成的大量空洞。

胺基化合物作助燃剂的载体试验结果如表 1 所示。

表 1 胺基化合物作助燃剂的载体试验

载体编号	助剂	强度/ N	吸水率/ %	比表面/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
194 <sup>#</sup>	胺基化合物	101	39.90	2.736
195 <sup>#</sup>	M 助剂、Ba 盐、胺基化合物	110	40.49	3.229
196 <sup>#</sup>	硼化物、胺基化合物	67	44.26	1.120

不同载体的 SEM 图见图 4。从图 4 中可以看出,添加胺基化合物的载体在马弗炉高温焙烧后,氧化铝晶粒仍未完全发育,存在有不少“蠕虫状”无规则氧化铝晶粒,晶粒的径向尺寸约为  $1\ \mu\text{m}$ 。其中,同时添加胺基化合物与硼化物的载体的晶粒长得相对更完整一些,晶粒的径向尺寸约为  $3\ \mu\text{m}$ ,对块状氧化铝的生成较为有利。胺基化合物作为一种助燃剂有利于水合氧化铝向  $\alpha$ -氧化铝的晶相转变<sup>[19-20]</sup>。根据 SEM 表征结果,添加硼化物的氧化铝晶粒尺寸明显大于添加胺基化合物的氧化铝晶粒尺寸,表明胺基化合物的转晶效果稍低于硼化物。从表 1 中也可以看出,在相同焙烧温度下,仅添加胺基化合物的载体的比表面积约为  $2.736\ \text{m}^2/\text{g}$ ,在其配方基础上再添加 M 助剂,载体的比表面积提高到  $3.229\ \text{m}^2/\text{g}$ ,但添加硼化物后,载体的比表面积降低到  $1.120\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

## 2.2 银催化剂的性能测试

将以上载体采用图 2 所示的银催化剂制备流程制得银催化剂样品的具体编号如表 2 所示,银催化剂的性能是由微型反应器进行评测。反应气组成

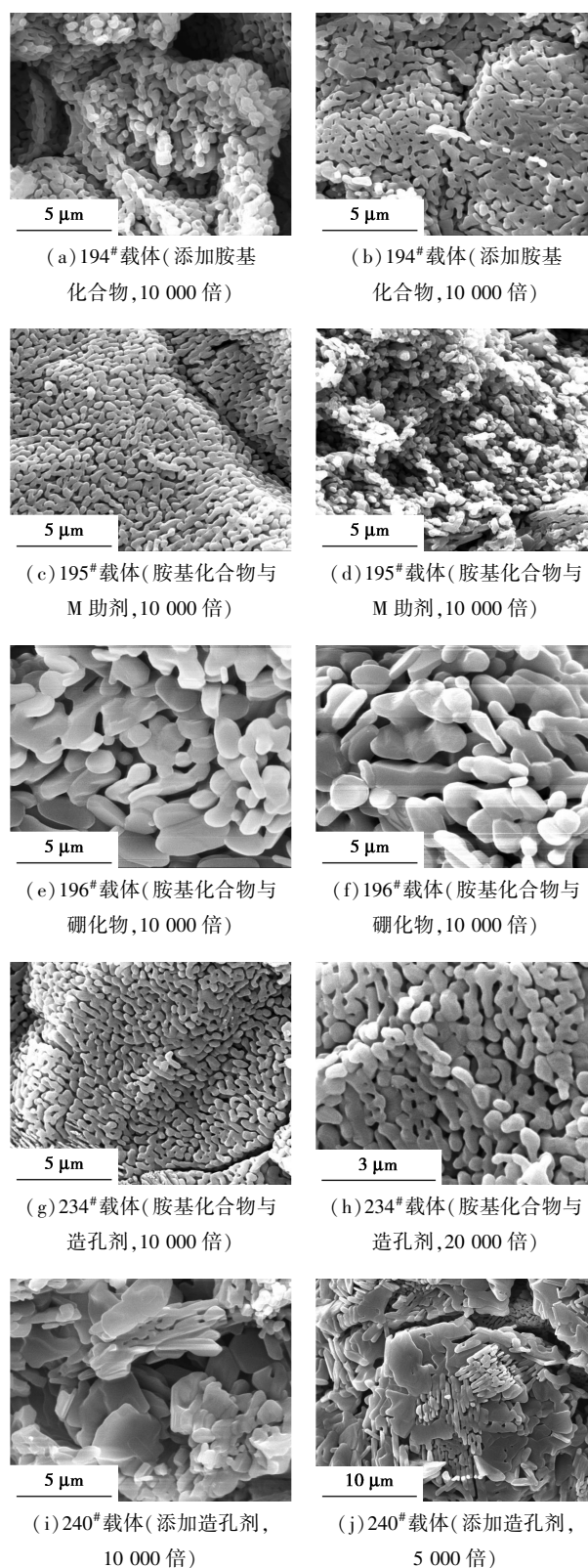


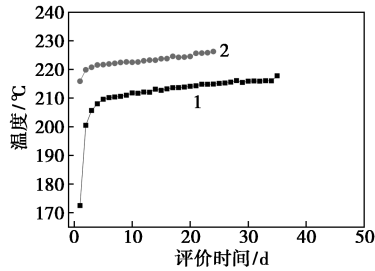
图 4 不同载体的 SEM 图

为:  $\text{C}_2\text{H}_4$  的体积分数约 30%,  $\text{O}_2$  的体积分数约 7.5%,  $\text{CO}_2$  和抑制剂 EDC 的用量需要根据反应的实际情况来看,致稳气体为  $\text{N}_2$ 。空速和时空产率可任意调节。

表2 载体与催化剂的编号

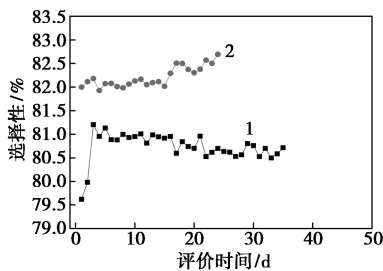
催化剂编号	载体编号	催化剂编号	载体编号
催化剂 173#	载体 194#	催化剂 194#	载体 230#
催化剂 174#	载体 195#	催化剂 249#	载体 234#
催化剂 175#	载体 196#	催化剂 271#	载体 240#

银催化剂的性能评测结果如图5所示。由图5



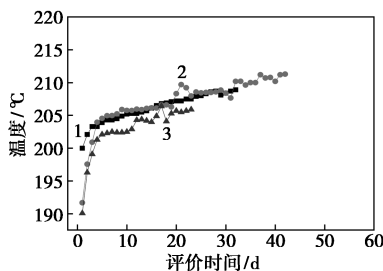
1—173#(胺基化合物);2—175#(胺基化合物+硼化物)

(a) 添加硼化物的反应活性



1—173#(胺基化合物);2—175#(胺基化合物+硼化物)

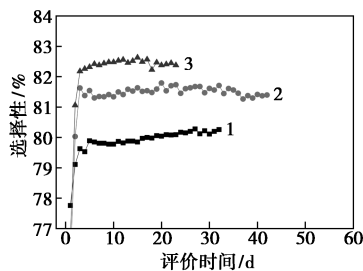
(b) 添加硼化物的选择性



1—催化剂 194#;胺基化合物+硼化物;2—催化剂 249#;

胺基化合物+造孔剂;3—催化剂 271#;造孔剂

(c) 添加造孔剂的反应活性



1—催化剂 194#;胺基化合物+硼化物;2—催化剂 249#;

胺基化合物+造孔剂;3—催化剂 271#;造孔剂

(d) 添加造孔剂的选择性

图5 银催化剂的性能评测曲线

可以看出,采用比表面积为 2.736 m<sup>2</sup>/g 的载体所得的银催化剂的活性比较高,初期反应温度约为 210℃,但选择性偏低,约为 81%。根据表 1 的表征结果,载体比表面积从约 3 m<sup>2</sup>/g 到 1 m<sup>2</sup>/g,有较大的可调控空间,因此通过调控硼化物或其他助剂的用量,以及调整焙烧温度与环境,较易制备出比表面积更为适宜的载体,使催化剂的活性与选择性更为平衡。对于 271# 催化剂,通过在其载体配方中添加适量的造孔剂,根据图 5 中的 SEM 表征,氧化铝晶粒间形成 5 μm 以上的较大气孔,有利于提高反应气体与产物的扩散速率,减少环氧乙烷、乙烯发生深度氧化变成二氧化碳的概率,因此 271# 催化剂的初期选择性得到明显提高,约为 82.5%。

### 3 结论

经高温焙烧后,氧化铝晶粒虽然已经有长大的趋势,但未完全发育,仍存在有不少“蠕虫状”无规则氧化铝晶粒。其中,添加硼化物载体的晶粒长得相对更完整一些,对块状氧化铝的生成较为有利。胺基化合物作为一种助燃剂,有利于水合氧化铝向 α-氧化铝的转变,其促进转晶效果稍低于硼化物。采用比表面积较高的载体制得的银催化剂的反应活性较高。通过在载体中添加适量的造孔剂,通过形成较大的气孔,催化剂的初期选择性得到明显提高。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体与 Ag 颗粒之间的结合状态决定着 EO 环氧化反应的整体进程,因此研制出一种与 YS 系列高效银催化剂在物化性能、孔道构造上相容性更为理想的多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体将成为今后的研发方向之一。

### 参考文献

- [1] 戴厚良,姚虎卿,欧阳平凯.环氧乙烷/乙二醇生产技术现状及发展建议[J].现代化工,2005,25(12):11-15.
- [2] 杨忠兵.环氧乙烷产业技术现状与展望[J].石油化工技术与经济,2014,30(6):52-56.
- [3] 孙果宋,李华锋,王俊,等.环氧乙烷深加工产品生产技术进展[J].精细化工,2010,27(10):937-941.
- [4] 赵楠楠.环氧乙烷生产技术进展及产能现状[J].化工时刊,2015,29(5):23-26.
- [5] 崔小明.环氧乙烷生产技术进展及市场分析[J].精细与专用化学品,2014,22(5):12-18.
- [6] 刘宗语.环氧乙烷/乙二醇生产技术进展[J].化工进展,2013,32(6):1214-1218.

(下转第 183 页)

## 1 实验材料和方法

### 1.1 仪器和试剂

傅里叶红外光谱仪, TENSOR II 型, 德国布鲁克公司生产; 热重分析仪, SDTQ600 型, 美国 TA 电子生产; 扫描电子显微镜, JSM-7001F 型, 日本电子生产; X 射线能谱仪, PHI Quantera II 型, 日本 Ulvac-Phi Inc 生产; 落锤式撞击感度仪, HGZ-1 型, 湖北天力敏科技有限公司生产; 摩擦感度仪, MGY-1 型, 湖北天力敏科技有限公司生产。

红磷, 纯度 >99%, 天津市永大化学试剂有限公司生产; 三聚氰胺, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产; 37% 甲醛溶液, 分析纯, 天津市百世化工有限公司生产; 碳酸氢钠, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司生产; 柠檬酸, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司生产; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), 分析纯, 天津市博迪化工有限公司生产; OP-10, 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂生产; 浓氨水, 分析纯, 石家庄市试剂厂生产; 无水乙醇, 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产; 正硅酸乙酯, 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司生产。

### 1.2 样品制备

采用原位聚合法制备密胺甲醛树脂 (MF) 微胶囊红磷:

(1) 红磷预处理: 取 10 g 红磷于烧杯中, 加入 100 mL 水, 高速剪切乳化 1 h; 加入 0.25 g SDBS, 磁力搅拌 1 h, 待用。

(2) 制备 MF 预聚物: 圆底烧瓶中依次加入 4.2 g 三聚氰胺、9 mL 37% 甲醛溶液及蒸馏水, 滴加 10% 碳酸氢钠溶液调节 pH = 8.5, 70°C 下反应 30 min, 得透明 MF 预聚物。

(3) 红磷包覆: 将预聚物加入红磷分散液中, 滴加 10% 柠檬酸溶液调节 pH = 4.5, 于 70°C 反应 2 h。所得样品抽滤并用蒸馏水洗涤, 于 108°C 恒温干燥 24 h, 制得 MRP。

硅凝胶包覆微胶囊红磷的制备:

(1) 量取 10 mL 蒸馏水、20 mL 无水乙醇于烧杯中, 滴加浓氨水至 pH = 9, 磁力搅拌 10 min。

(2) 称量 5 g MRP 样品, 加入醇水混合液中, 滴加 0.2 mL OP-10 乳化剂, 于 45°C 下水浴加热搅拌 15 min。

(3) 将 2 g TEOS 与 10 mL 无水乙醇混合, 以 1~2 滴/s 的速度持续滴加至 MRP 分散液中, 45°C 保温反应 4 h, 室温陈化 12 h, 80°C 烘干 24 h, 得硅溶胶包覆 Si-MRP。

### 1.3 测试与表征

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 测试: 将制备的 MRP 及 Si-MRP 溴化钾压片, 设置扫描波数范围 4 000~

(上接第 181 页)

- [7] Suljo Linic, Mark A Barteau. Formation of a stable surface oxametallacycle that produces ethylene oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (2): 310-317.
- [8] Podgornov E A, Prosvirin I P, Bukhtiyarov V I. XPS, TPD and TPR studies of Cs-O complexes on silver; Their role in ethylene epoxidation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 158 (1): 337-343.
- [9] Stegelmann C, Schiødt N C, Campbell C T, et al. Microkinetic modeling of ethylene oxidation over silver [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221 (2): 630-649.
- [10] Piao H, Enever M C N, Adib K, et al. High resolution X-ray photoelectron spectroscopy of styrene oxide adsorption and reaction on Ag (111) [J]. *Surface Science*, 2004, 571 (1-3): 139-145.
- [11] Siriphong Rojluetchai, Sumaeth Chavadej, Johannes W Schwank, et al. Activity of ethylene epoxidation over high surface area alumina support Au-Ag catalysts [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2006, 39 (3): 321-326.
- [12] Enever M, Linic S, Uffalussy K, et al. Synthesis, structure, and reactions of stable oxametallacycles from styrene oxide on Ag (111) [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109 (6): 2227-2233.
- [13] Suljo Linic, Mark A Barteau. Control of ethylene epoxidation selectivity by surface oxametallacycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (14): 4034-4035.
- [14] Lauritzen, Ann M. Ethylene oxide catalyst and process for preparing the catalyst; US, 4761394 [P]. 1988-08-02.
- [15] Lauritzen, Ann M. Ethylene oxide catalyst and process for preparing the catalyst; US, 4766105 [P]. 1988-08-23.
- [16] 周允红, 周晓龙, 曹建春, 等. 负载银催化剂的制备与应用的研究进展 [J]. *石油化工*, 2014, 43 (6): 721-728.
- [17] Nabil Rizkalla, Andrzej Rokicki. Carrier treatment to improve catalytic performance of an ethylene oxide catalyst; US, 2017/0369460A1 [P]. 2017-12-28.
- [18] Dellamorte J C, Lauterbach J, Barteau M A. Promoter-induced morphological changes of Ag catalysts for ethylene epoxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (13): 5943-5953.
- [19] 皇环环, 王倩, 吴丽, 等. 低温燃烧合成法制备的氧化铝陶瓷粉体的发光特性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38 (9): 2676-2680.
- [20] 刘峰, 何德东, 陆继长, 等. 尿素研磨燃烧法合成 Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 固溶体对乙醇催化分解的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2018, 36 (1): 53-60. ■