

助剂 W 改性 α -氧化铝载体对 乙烯环氧化银催化剂性能的影响

孙欣欣*

(中国石化北京化工研究院,北京 100013)

摘要:制备了系列含 W 化合物的改性 α -氧化铝载体,通过 BET、XRD、SEM、XPS 等研究了助剂 W 对 α -氧化铝载体孔结构和形貌的影响,以及载体表面通过助剂 W 改性后对催化剂表面银粒尺寸、分布、形貌特征和银氧结合能的影响。结果表明,助剂 W 改性 α -氧化铝载体后载体孔道变大、孔容增加,载体表面与银的作用增强,银粒分布更均匀,尺寸增长变缓,延长了银粒聚集时间。在微型固定床反应器中对催化剂进行长周期稳定性评价,结果表明,助剂 W 改性载体制备的银催化剂活性明显提高、稳定性显著改进,银催化剂的选择性与银粒子尺寸相关,为了获得较好的选择性需要控制助剂 W 加入量。

关键词:载体;改性;银催化剂;乙烯环氧化;活性;稳定性

中图分类号:TQ032.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)07-0175-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.037

Effect of W auxiliary modified α -alumina support on performance of silver catalyst for epoxidation of ethylene

SUN Xin-xin*

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: A series of α -alumina supports modified with W compound are prepared, and the effect of α -alumina supports modified by W auxiliary on the performance of Ag catalyst for ethylene epoxidation is studied. By means of BET, XRD, SEM, XPS and other characterization methods, the effect of W auxiliary on the morphology and pore structure of α -alumina support is studied. The effect of the surface modification of supports by W auxiliary on the size, distribution, shape, appearance characteristics, and silver-oxygen binding energy of the silver particles on the catalyst surface is studied. Study result indicates that W auxiliary can expand the channels and pore volume of α -alumina supports, enhance the interaction between silver and support surface, make the distribution of silver particles more uniform, slow the size growth, and prolong the aggregation time of silver particles. The long-term stability of the catalyst is evaluated in a micro fixed bed reactor, showing that the activity and stability of the Ag catalyst is significantly improved by W auxiliary modified α -alumina support. The optimum adding amount of W auxiliary in α -alumina supports is found for excellent selectivity of the catalyst.

Key words: support; modification; silver catalyst; epoxidation of ethylene; activity; stability

乙烯环氧化生产环氧乙烷唯一实现工业化的催化剂是以氧化铝为载体的银催化剂,该反应在 2.1 MPa、不超过 300℃ 的工况条件下进行,氧化铝作为载体具有较好的导热性能,并且对于乙烯或者氧仅存在较弱的吸附,不会引起乙烯深度氧化为二氧化碳,能够为活性组分银提供较好的分散,并为催化剂提供一定的强度,有利于反应的进行^[1-2]。活性组分银在载体表面上分散状态不同而引起的尺寸效应是造成催化剂性能差异的主要原因^[3]。银催化剂的失活主要是由于温度升高引起活性组分银大面积迁移形成银颗粒聚集造成的^[4]。因此,延缓银催化剂的失活速率的有效方法之一就是阻止负载的

活性组分银的聚集和迁移。通过在载体中引入有机物或者金属氧化物再经高温焙烧能够与氧化铝表面形成凸起结构,这些凸起结构减少了活性组分银迁移和聚集^[5-6]。圣戈班公司专利报道了通过调整载体孔分布能够改进催化剂的选择性^[7]。吕荣先等通过在载体中添加二氧化硅改善载体表面与活性组分银和助剂组分的结合效果,进而改进银催化剂的稳定性^[8]。包信和研究团队通过控制载体孔道尺寸减少了银颗粒的团聚,并且发现银颗粒的团聚与自身的电子性质有关^[9]。Shell 公司发现铈助剂及其协同助剂能显著改进催化剂的稳定性进而延长催化剂的使用寿命^[10-11]。稀土金属和过渡金属也

收稿日期:2020-04-02;修回日期:2020-05-19

基金项目:中国石化资助项目(471001-5)

作者简介:孙欣欣(1979-),女,硕士,高级工程师,研究方向为贵金属催化剂,通讯联系人,010-59202311, sunxx01.bjhy@sinopec.com。

作为助剂用来改进催化剂的性能^[12]。随着环氧乙烷的需求和生产规模日益扩大,催化剂性能的改进将会创造巨大的经济效益,因此提高催化剂选择性和稳定性成为当前研究的热点和难点。

笔者制备了系列含助剂 W 改性 α -氧化铝载体,并考察了助剂 W 对 α -氧化铝载体的表面形貌和孔分布的影响,以及改性后载体对催化剂表面银粒尺寸、银粒分布、银粒形貌特征、银氧结合能的影响。

1 实验部分

1.1 改性载体的制备

将氢氧化铝、粘结剂及造孔剂置于混粉机中充分混匀,然后捏合、造粒,经高温焙烧(超过 1 000℃)得到 α - Al_2O_3 ,备用。分别配置含 W 化合物且加入量为 0.12 W、0.18 W、0.24 W 的 3 份溶液,将溶液加入混粉料中进行捏合,然后经造粒机造粒,高温焙烧(超过 1 000℃)改性载体,根据加入量依次标记为 0.12 W- α - Al_2O_3 、0.18 W- α - Al_2O_3 、0.24 W- α - Al_2O_3 ;未进行改性处理的载体作为对比样标记为 α - Al_2O_3 。

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备银催化剂。将一定量的草酸银溶解在一定浓度的乙二胺溶液中形成银胺络合溶液,待草酸银全部溶解后加入铈和铈助剂,得到浸渍液,浸渍上述 4 种载体,浸渍一段时间后沥滤,然后进行热处理制得银催化剂。银催化剂分别标记为:Ag-0.12 W- α - Al_2O_3 、Ag-0.18 W- α - Al_2O_3 、Ag-0.24 W- α - Al_2O_3 ,未改性载体制备的催化剂标记为 Ag- α - Al_2O_3 。

1.3 催化剂表征

利用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察载体改性前后及催化剂的表面形貌。利用美国 Quanta chrome 公司生产的 NOVA 2000e 型比表面仪测定载体的比表面积。利用大连设备诊断器厂生产的 ZQJ 型智能颗粒强度测定仪测定单颗粒载体的侧压强度。利用热电公司生产的 ARL X'TRA 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对载体和催化剂的物相、银晶粒的尺寸进行表征和分析,管电压为 35 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 20~70°,扫描速率为 2(°)/min。利用 Thermo Scientific 公司生产的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析试样表相及结合能,分析室工作真空

度为 2×10^{-9} Pa,激发源为单色化功率 150 W 的 AlK_α 射线,用试样表面污染碳 Cls 校正。

1.4 催化剂性能测试

在微型反应器上对催化剂性能进行测试。微型反应器是内径为 4 mm 的不锈钢反应管,反应管置于加热套中,催化剂的装填体积为 1 mL,将催化剂床层置于加热套的恒温区。反应器评价条件如下: $\psi(\text{C}_2\text{H}_4)$ 约为 28%, $\psi(\text{O}_2)$ 约为 7.5%, $\psi(\text{CO}_2)$ 约为 1%,其余为 N_2 ;反应压力为 2.1 MPa;空速为 6 000 h^{-1} ;反应器出口处 $\psi(\text{EO})$ 为 2.5%。

活性是指环氧乙烷生产过程达到一定反应负荷时所需的反应温度,反应温度越低,催化剂的活性越高。选择性是指反应中乙烯转化成环氧乙烷的摩尔数和乙烯的总反应摩尔数之比。稳定性则为活性和选择性的下降速率,下降速率越小,催化剂的稳定性越好。

2 结果与讨论

2.1 表面改性对载体表面形貌、孔结构等物理性质的影响

含 W 化合物改性载体的物性数据如表 1 所示。

表 1 载体的物性数据

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	中值孔径/ nm	强度/ N
0.12 W- α - Al_2O_3	1.27	0.5242	1097.4	167
0.18 W- α - Al_2O_3	1.23	0.5285	1221.5	144
0.24 W- α - Al_2O_3	1.12	0.5602	1398.7	123
α - Al_2O_3	1.51	0.5073	1078.2	182

由表 1 可以看出,随着含 W 化合物添加量的增加,改性载体的孔容逐渐增加,孔体积基中值孔径逐渐增加;W 助剂的加入增加了载体中的大孔比例。当改性载体加入量为 0.24 W 时,所得载体 0.24 W- α - Al_2O_3 与未改性载体相比孔直径增大 37%,比表面积降低 26%。改性载体与未改性载体相比,改性后比表面积都有所下降,孔容和中孔直径有所增加,说明改性后的载体孔道变大了。这是由于含 W 化合物加入混料粉经高温焙烧(超过 1 000℃)时发生了分解反应,分解反应放出气体起到增加孔道的作用,同时导致强度略有下降;而且含 W 化合物的加入影响了氧化铝的结晶过程,氧化铝晶片的形貌发生了变化。

改性载体和未改性载体 SEM 图如图 1 所示。

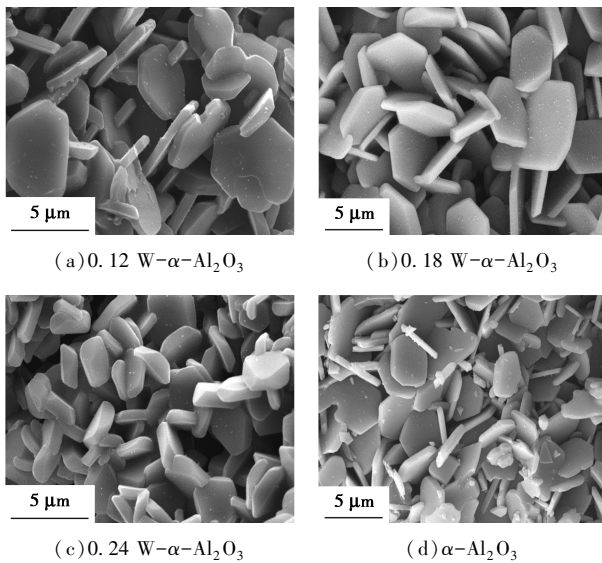


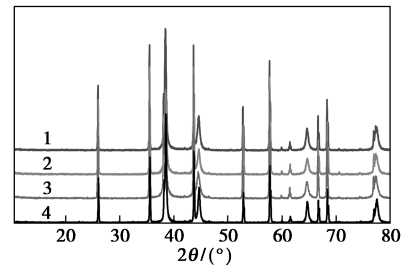
图1 载体的 SEM 照片

由图 1(d)可知,样品 α - Al_2O_3 中氧化铝晶片尺寸为 $1.3\sim 4.2\ \mu\text{m}$,平均尺寸为 $3.0\ \mu\text{m}$,片厚 $0.3\sim 0.7\ \mu\text{m}$,平均片厚为 $0.5\ \mu\text{m}$;由图 1(a)可知,载体 $0.12\ \text{W-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中氧化铝晶片尺寸为 $1.4\sim 6\ \mu\text{m}$,平均尺寸为 $3.4\ \mu\text{m}$,片厚为 $0.5\sim 0.9\ \mu\text{m}$,平均片厚为 $0.7\ \mu\text{m}$;由图 1(b)可知,载体 $0.18\ \text{W-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化铝晶片尺寸为 $1.6\sim 4.4\ \mu\text{m}$,平均尺寸为 $3.2\ \mu\text{m}$,片厚 $0.4\sim 1.0\ \mu\text{m}$,平均片厚为 $0.7\ \mu\text{m}$ 。由图 1(c)可知,载体 $0.24\ \text{W-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化铝晶片尺寸为 $1.1\sim 2.9\ \mu\text{m}$,平均尺寸为 $1.6\ \mu\text{m}$,片厚为 $0.5\sim 1.3\ \mu\text{m}$,平均片厚为 $0.9\ \mu\text{m}$ 。结果表明,含 W 化合物的加入导致氧化铝晶片厚度变厚、晶片尺寸变小、晶片更均匀、更规整;从片状氧化铝的堆积情况可以看出,孔道增加且孔道尺寸变大。

2.2 改性载体制备催化剂的 SEM、XRD 表征结果

对含 W 化合物改性载体及由其制备的银催化剂进行了 XRD 分析,由于载体的 XRD 分析结果与催化剂的一致,谱图中仅有 α - Al_2O_3 的衍射峰,未检测到其他物质的衍射峰,因此,仅对银催化剂进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在 2θ 为 $25.7、35.3、43.5、57.6^\circ$ 处出现 α -氧化铝特征衍射峰,在 2θ 为 $38.1、44.3、64.4、77.4^\circ$ 处出现银特征衍射峰,没有其他物质的衍射峰。说明含 W 化合物与氧化铝经高温焙烧并未生成其他物质,没有含 W 化合物的衍射峰,改性载体的含 W 化合物为无定型化合物。在 XRD 谱图中,可以用半峰宽描述结晶度,半峰宽越窄,衍射峰越高,说明结晶度好。氧化铝的衍射峰半峰宽



1—Ag-0.12 W- α - Al_2O_3 ; 2—Ag-0.18 W- α - Al_2O_3 ;
3—Ag-0.24 W- α - Al_2O_3 ; 4—Ag- α - Al_2O_3

图2 银催化剂的 XRD 谱图

接近,说明载体晶相单一、结晶度好;银衍射峰的高度和宽度有所不同,为了考察改性载体对负载银晶粒尺寸的影响,依据 Scherrer 公式计算 Ag 晶粒的大小,结果如表 2 所示。

表2 银晶粒尺寸计算结果

样品	半峰宽/(°)	Ag 粒径/nm
Ag-0.12 W- α - Al_2O_3	0.401	28.6
Ag-0.18 W- α - Al_2O_3	0.415	25.3
Ag-0.24 W- α - Al_2O_3	0.419	20.5
Ag- α - Al_2O_3	0.391	38.6

从表 2 可以看出,改性载体负载银粒后,银粒尺寸变小了,而且随着含 W 化合物加入量的增加,银粒子越小,说明改性载体对负载银粒尺寸有影响。

为了考察改性载体对负载活性组分银的形貌和银粒子尺寸的影响,对银催化剂进行了 SEM 表征,结果如图 3 所示。

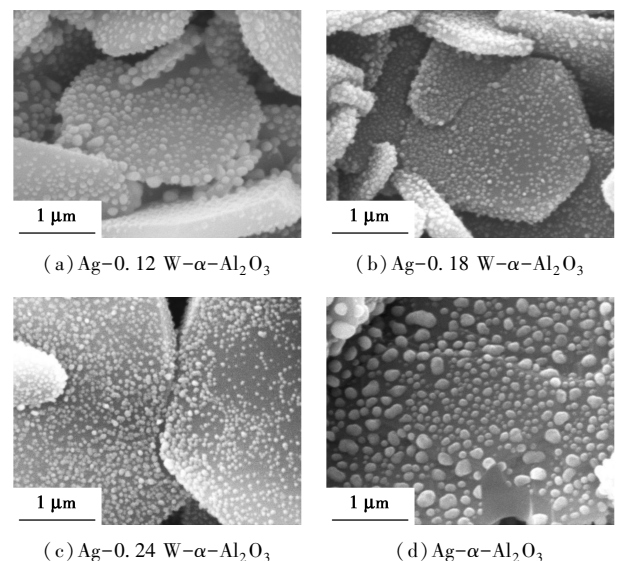


图3 催化剂的 SEM 照片

从图 3 可以看出,银催化剂中载体都保持原来

的片层形貌,片状氧化铝载体上的小粒子为银粒子。对图片中的银粒子尺寸进行统计分析计算发现,随着含 W 化合物增加,银粒子尺寸变小,Ag-0.12 W- α -Al₂O₃ 的平均银粒尺寸约为 85 nm,Ag-0.18 W- α -Al₂O₃ 的平均银粒尺寸约为 71 nm,Ag-0.24 W- α -Al₂O₃ 的平均银粒尺寸约为 52 nm,未改性载体 Ag- α -Al₂O₃ 的平均银粒子尺寸约为 104 nm。值得注意的是,改性载体负载银粒子比未改性载体负载的银粒子大小更均匀、尺寸分布更窄、分散更均匀,更有利于提高银催化剂的活性。

2.3 改性载体制备催化剂 XPS 表征结果

为了考察改性载体对负载活性组分银及主助剂铈和铈的表面化学状态影响,进行了电子结合能的表征,结果如表 3 所示。

表 3 银催化剂 XPS 结果

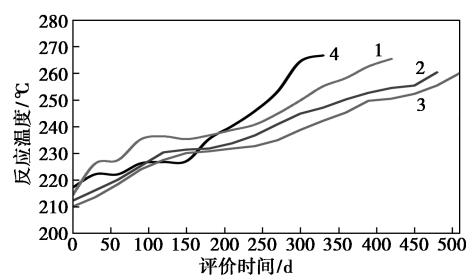
催化剂	结合能/eV			
	Ag3d	Ag MN1	Cs3d	Re4f
Ag-0.12 W- α -Al ₂ O ₃	366.79	1133.44	737.22	48.01
Ag-0.18 W- α -Al ₂ O ₃	367.58	1133.91	738.04	48.12
Ag-0.24 W- α -Al ₂ O ₃	368.20	1134.34	738.86	48.23
Ag- α -Al ₂ O ₃	366.32	1132.41	736.96	47.81

由表 3 可见,改性载体制备的催化剂的 Ag 3d、Ag MN1、Cs 3d、Re 4f 的电子结合能与未改性载体制备的催化剂相比有所增加,随着含 W 化合物用量的增加,结合能逐渐增加,说明助剂 W 有利于增强载体表面与负载活性组分银及其协同助剂铈和铈的结合能力,结合能力增强有利于减缓银粒子的迁移和银粒子的聚集,有利于延缓催化剂的失活^[6]。结合 2.2 中 XRD 分析结果,助剂 W 改性载体既能使负载的银晶粒尺寸更均匀、更小,还可以减缓银粒子的迁移和聚集,这将既有利于提高催化剂的活性,也有利于提高催化剂的稳定性。

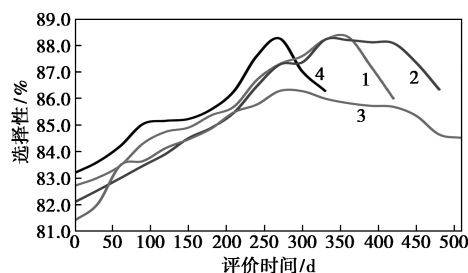
2.4 银催化剂催化性能的评价

在微型反应器上,对改性载体和未改性载体制备的银催化剂进行性能评价,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,在全评价周期内,随着载体中助剂 W 加入量的提高,催化剂的反应温度逐渐降低,温升速率逐步减缓,活性和稳定性逐步改进。对比样催化剂 Ag- α -Al₂O₃ 评价 330 d 时反应温度达到 266.7℃,催化剂最高选择性为 88.26%,评价 330 d 的平均温升速率为 0.15℃,平均选择性为 85.62%;催化剂 Ag-0.12 W- α -Al₂O₃ 评价 420 d 时反应温



(a) 反应温度随评价时间变化曲线



(b) 选择性随评价时间变化曲线

1—Ag-0.12 W- α -Al₂O₃; 2—Ag-0.18 W- α -Al₂O₃;
3—Ag-0.24 W- α -Al₂O₃; 4—Ag- α -Al₂O₃

图 4 银催化剂的微反评价结果

注:反应条件: $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 28\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 7.5\%$, $\varphi(\text{CO}_2) = 1\%$,其他为 N₂,反应压力为 2.1 MPa, GHSV=6 000 h⁻¹, φ (环氧乙烷)=2.5%。

度达到 265.5℃,催化剂最高选择性为 88.32%,评价 420 d 平均温升速率为 0.12℃,平均选择性为 85.71%;催化剂 Ag-0.18 W- α -Al₂O₃ 评价 480 d 时反应温度达到 260.4℃,催化剂最高选择性为 88.22%,评价 480 d 平均温升速率为 0.1℃,平均选择性为 85.73%;催化剂 Ag-0.24 W- α -Al₂O₃ 评价 510 d 时反应温度达到 260.4℃,催化剂最高选择性为 86.28%,评价 510 d 平均温升速率为 0.09℃,平均选择性为 84.75%。

改性载体负载银催化剂活性和稳定性提高的主要原因是载体表面负载的银粒尺寸更均匀、更小,分散性更好,银组分和助剂结合能的增加使银颗粒更不易迁移和聚集。而从选择性的变化趋势可以看出,选择性与金属银粒的尺寸有直接关系,尺寸效应在此表现较明显,当银颗粒过平均粒径小于 60 nm [见图 3(c)] 时,EO 选择性较低,选择性的提高能明显降低装置的综合能耗,因此,为了保持较好的选择性,应结合银粒子的尺寸考虑加入量,助剂 W 用量不宜过低或过高,本实验中,催化剂 Ag-0.18 W- α -Al₂O₃ 的最高选择性和平均选择性没有得到损失,该催化剂的综合性能最佳。

3 结论

(1)随着 W 化合物加入量的增加,载体氧化铝晶片尺寸由大变小;晶片有变厚的趋势且更规整,载体孔容和中孔直径有所增加,助剂 W 改性载体有利于增大孔道。

(2)助剂 W 改性载体对负载银粒尺寸有影响,改性载体表面负载银粒子大小更均匀、尺寸分布更窄、分散更均匀,有利于改进催化剂的活性。

(3)助剂 W 改性载体后增加了载体表面与活性组分银及主助剂铈和铈的结合能,与载体表面的作用力增强,有利于延缓银颗粒的迁移和聚集,有利于改善催化剂的稳定性。

(4)银催化剂性能评价结果表明,助剂 W 改性载体制备的催化剂具有很好的活性和稳定性,为了获得更好的选择性,需要控制银粒子的尺寸以及助剂 W 的加入量。

参考文献

- [1] 赵红,姜志全,张镇,等.利用多孔阳极氧化铝研究载体孔洞尺寸对负载银粒子团聚的影响[J].催化学报,2006,(5):381-385.
- [2] Mao C F, Vannice M A. High surface area α -aluminas III oxidation of ethylene, ethylene oxide, and acetaldehyde over silver dispersed on high surface area α -alumina[J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 122(1):61-67.
- [3] Seyedmonir S R, Plischke J K, Vannicem A, et al. Ethylene oxidation over small silver crystallites[J]. Journal of Catalysis, 1990, 123(2):534-549.
- [4] 甘霖,王弘斌,朱炳辰,等.环氧乙烷合成银催化剂宏观动力学及失活分析[J].化工学报,2001,52(11):969-973.
- [5] 陶氏环球技术公司. α -氧化铝的成形多孔体及其制备方法:101534938[P].2009-09-16.
- [6] 李金兵,张志祥,林强,等.硫酸钡改性对 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的乙烯环氧化催化性能的影响[J].工业催化,2011,19(12):55-58.
- [7] Shima M, Jarakada H. Catalyst and process for the production of ethylene oxide:EP, 1308442[P].2002-11-02.
- [8] 吕荣先.环氧乙烷生产用银催化剂的研究新进展[J].石化技术,1996,(2):123-126.
- [9] 朱孟钦,张式.不同制备工艺和载体上负载银催化剂的银粒表面观形貌[J].电子显微学报,1997,16(2):157-164.
- [10] Atkins M, Couves J, Hague M, et al. On the role of Cs, Cl and sub-surface O in promoting selectivity in $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysed oxidation of ethylene to ethylene epoxide[J]. J Catal, 2005, 235(1):103-113.
- [11] Minahan D M, Hoflund G B, Epling W S, et al. Study of Cs-promoted, α -alumina-supported silver, ethylene epoxidation catalysts III. Characterization of Cs-promoted and nonpromoted catalysts[J]. J Catal, 1997, 168(2):393-399.
- [12] 林强,覃成鹏,沈洋,等.乙烯环氧化反应中银催化剂助剂的研究进展[J].工业催化,2013,21(2):1-7. ■
- [13] Abreu M F, Vitor T, Salvador, Letícia Vitorazi, et al. Tuning methyl 4,6-O-benzylidene α -D-glucopyranosides gelation ability by minor group modifications[J]. Carbohydrate Research, 2012, 353:69-78.
- [14] Luo X, Li Z, Xiao W, et al. Self-assembled organogels formed by monochain derivatives of ethylenediamine[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336:803-807.
- [15] He J, Yan B, Yu B, et al. Effect of the structure of gelators on electro-optical properties of liquid crystal physical gels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316:825-830.
- [16] Miao R, Peng J, Fang Y. Molecular gels as intermediates in the synthesis of porous materials and fluorescent films: Concepts and applications[J]. Langmuir, 2017, 33:10419-10428.
- [17] George M, Weiss R G. Low molecular-mass gelators with diene functional groups and their unpolymerized and polymerized gel assemblies[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15:2879-2888.
- [18] Li Z, Wang S, Xiao L, et al. An efficient colorimetric probe for fluoride ion based on schiff base[J]. Inorganica Chimica Acta, 2018, 476:7-11.
- [19] 李英俊,张楠,靳焜,等.新型基于咪唑-氨基硫脲希夫碱识别 Cu^{2+} 的探针[J].有机化学,2017,37:2640-2646.
- [20] Momidi B K, Tekuri V, Trivedi D R. Selective detection of mercury ions using benzothiazole based colorimetric chemosensor[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, 74:1-5.
- [21] Lin Q, Zheng F, Lu T T, et al. A novel imidazophenazine-based metal-organic framework act as reversible H_2PO_4^- sensor and rewritable fluorescent display material[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 251:250-255.
- [22] Wei J, Chai Q, He L, et al. An anthracene-based organogel with colorimetric fluoride-responsive and fluorescence-enhanced properties[J]. Tetrahedron, 2016, 72:3073-3076.
- [23] Kim K T, Yoon S A, Ahn J, et al. Synthesis of fluorescent naphthalimide-functionalized Fe_3O_4 nanoparticles and their application for the selective detection of Zn^{2+} present in contaminated soil[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 243:1034-1041.
- [24] 杨新国,张立震,李文露,等.新型偶氮苯基团凝胶因子的合成及其光响应行为[J].湖南大学学报(自然科学版),2018,45(12):108-116.
- [25] 周义锋,易涛.含偶氮苯基团的三枝状凝胶因子的合成和凝胶性质研究[J].化学研究与应用,2009,21(7):1009-1014.
- [26] 曹新华,丁倩倩,赵娜,等.双酚苄小分子凝胶的制备和性能[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2018,31(1):92-95. ■