

Ag/SiC 催化剂成型及乙烯环氧化性能研究

魏珍妮^{1*}, 刘肖飞¹, 王雪洁¹, 陶生辉¹, 张国强¹, 黄鑫¹, 郭向云², 李祥³

(1. 中国石油石油化工研究院, 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164; 3. 黄淮学院能源工程学院, 河南 驻马店 463000)

摘要:碳化硅(SiC)凭借优异的高热导率特性,已成为化工领域新型催化剂载体的研究热点。针对 SiC 载体表面化学惰性、比表面积低及孔结构单一的固有缺陷,通过引入拟薄水铝石作为粘结剂,成功制备出成型 SiC 载体,实现了其微观结构与宏观结构的协同调控。结果表明,拟薄水铝石的引入显著提升了载体的羟基含量、吸水率与机械强度,同时有效增大比表面积并优化孔道分布,为活性组分的均匀负载与高效分散提供了有利微环境。进一步研究证实,采用中空圆柱结构的成型 SiC 载体可显著增强反应体系的传质传热效率,在乙烯环氧化反应中,基于该结构载体的 Ag/SiC 催化剂展现出优异的催化性能,环氧乙烷平均选择性突破 70%,为设计适用于强放热选择性反应的新型催化剂载体提供了思路与技术支持。

关键词:SiC; 成型载体; 银催化剂; 乙烯环氧化

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0321-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.052

Study on Ag/SiC catalyst molding and its ethylene epoxidation performance

WEI Zhen-ni^{1*}, LIU Xiao-fei¹, WANG Xue-jie¹, TAO Sheng-hui¹, ZHANG Guo-qiang¹,
HUANG Xin¹, GUO Xiang-yun², LI Xiang³

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

3. College of Energy Engineering, Huanghai University, Zhumadian 463000, China)

Abstract: Silicon carbide (SiC), owing to its excellent high thermal conductivity, has emerged as a research focus for novel catalyst supports in the chemical industry. To address the inherent drawbacks of SiC supports, such as surface chemical inertness, low specific surface area, and singular pore structure, this paper successfully fabricated a shaped SiC support by incorporating pseudo-boehmite as a binder. This approach achieved coordinated control over both the microstructure and macrostructure of the support. The results indicate that the addition of pseudo-boehmite significantly increased the hydroxyl content, water absorption, and mechanical strength of the support. Simultaneously, it effectively enlarged the specific surface area and optimized the pore distribution, providing a favorable microenvironment for the uniform loading and efficient dispersion of the active species. Further investigation confirmed that the shaped SiC support with a hollow cylindrical structure significantly enhanced the mass and heat transfer efficiency of the reaction system. In the ethylene epoxidation reaction, the Ag/SiC catalyst based on this structured support exhibited excellent catalytic performance, with the average selectivity for ethylene oxide surpassing 70%. This study provides insights and technical support for the design of novel catalyst supports suitable for strongly exothermic selective reactions.

Key words: SiC; shaped support; silver catalyst; ethylene epoxidation

环氧乙烷(EO)是一种重要的石油化工中间体,其工业生产主要依赖于乙烯在银催化剂上的直接环氧化反应。目前,工业催化剂以多孔 α - Al_2O_3 为载体,负载高含量银(18%~28%)及多种助催化剂(如 Re、Cs 等)^[1-4]。尽管该体系已相当成熟,但仍存在银负载量高、反应热导致活性 Ag 颗粒聚集进而选择性下降、载体导热性有限等问题。

碳化硅(SiC)因其优异的热导性、化学稳定性和机械强度,被视为极具潜力的催化剂载体材料,尤其适用于强放热催化反应体系,如乙烯环氧化制环氧乙烷^[5-7]。目前,已有研究报道了以粉末 SiC 为载体原料,未加粘结剂仅通过压片法制备出 Ag/SiC

催化剂,在催化乙烯环氧化制环氧乙烷反应中表现出较好的活性^[8-9]。该催化剂在实际应用中面临压降高、难以适配固定床反应器,以及高温条件下银纳米颗粒易发生烧结团聚等问题,考虑采用将粉末碳化硅(SiC)成型后负载活性组分的策略,以提升其结构稳定性和催化性能^[10-11]。目前, SiC 载体的成型研究主要是以 3D 打印、泡沫复制等技术为主,这些方法虽赋予载体较高的结构设计自由度,但高昂的成本和复杂的工艺限制了其大规模应用^[12-13]。相比之下,挤条成型作为工业催化剂最成熟的制备技术之一,在 SiC 载体领域的应用研究却鲜见报道。如何在保持 SiC 优异导热性和化学稳定性的前提

收稿日期:2026-03-05;修回日期:2026-06-30

作者简介:魏珍妮(1993-),女,硕士,工程师,研究方向为低碳烃催化氧化技术,通讯联系人,weizheni@petrochina.com.cn。

下,通过挤条成型实现 SiC 载体的可控制备具有重要的研究意义。

纯 SiC 在成型过程中,由于其表面化学惰性强,不易自发形成或维持高密度的反应性官能团,性质相对比较稳定。在缺乏有效界面键合介质的情况下,单纯依靠 SiC 颗粒间的物理堆积与弱相互作用,无法在烧结过程中形成足够强且稳定的化学键网络,从而导致成型载体强度低、易粉化,难以满足固定床反应器对载体强度的严苛要求。因此,如何通过微观结构和宏观结构的调控提升成型 SiC 载体的表面活性、孔隙特性与机械强度从而提升催化氧化性能,成为该方向的研究重点。

粘结剂的引入是改善载体物理化学性质的常用方法。拟薄水铝石因其丰富的表面羟基、高比表面积及良好的成型性能,常被用于调控制备催化剂载体^[14]。本研究以拟薄水铝石为粘结剂,在成型 SiC 载体结构的构建中,从微观和宏观层面调控载体的物理化学性质。系统考察了粘结剂对载体物性(吸水率、强度、比表面积、孔径分布等)的影响,并进一步探究了载体几何结构(实心与中空圆柱)对乙烯环氧化催化反应中传质传热行为的研究,为新型乙烯环氧化 Ag/SiC 催化剂的设计与制备提供理论依据与实践指导。

1 实验部分

1.1 载体与催化剂的制备

SiC 载体成型:采用挤出成型法。将 SiC 原粉(常州锐蓁材料科技有限公司)和粘结剂按照一定比例混合均匀后,将去离子水喷入粉体原料中。充分混合后放入成型设备中,成型为中空圆柱状、无孔圆柱等一定规格尺寸的载体。成型后的 SiC 载体在 120℃ 条件下烘干处理,然后在 700℃ 条件下焙烧 3 h。

Ag/SiC 催化剂的制备:采用真空浸渍法。银胺溶液的配制:将草酸银加入乙二醇、乙醇胺和水的混合液中搅拌均匀后得到银胺溶液。将银胺溶液和成型后的 SiC 载体在真空条件下浸渍。随后,将浸渍后的 SiC 在 300℃ 的条件下活化,最终得到 Ag/SiC 催化剂。

催化剂中 Ag 含量的测定:采用电位滴定法^[15]。

1.2 催化性能评价

催化剂的评价采用微反固定床反应器,成型催化剂经破碎筛选出 10~20 目的催化剂颗粒装填其中,催化剂装填量为 2 mL。反应气体空速(GHSV)为 3 500 h⁻¹,反应压力为 1.6 MPa(G),初始反应温

度为 210℃。原料组成为: C₂H₄ = 28 mol%, O₂ = 7.2 mol%, CO₂ = 0.5 mol% 和 1,2-二氯乙烷 0.1~10 ppm(气相中为体积分数, μL/L), 剩余为 N₂。

1.3 催化剂物性测试

采用侧压强度(HB-KQD 颗粒强度测定仪)、磨损率分析(KM-5D 型颗粒磨损测定仪)、成型载体吸水率等方法对催化剂的物理性能进行分析。

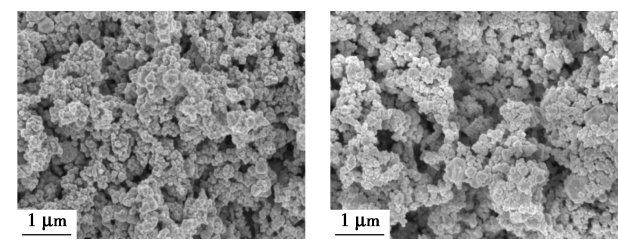
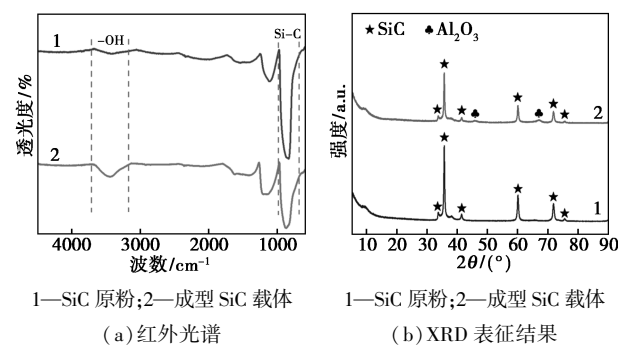
1.4 催化剂表征

采用 X 射线衍射(XRD, D/max-3C)、扫描电子显微镜(SEM, S-4800)、N₂ 物理吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet IS 50)等仪器对催化剂物性结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 成型 SiC 载体的微观结构调控

在 SiC 载体成型制备过程中,以拟薄水铝石为粘结剂,考察了粘结剂含量对载体物性结构的影响。从图 1(a)所示的红外光谱结果来看, SiC 原粉表面化学惰性较强,在 870 cm⁻¹ 处有一个强吸收峰,属于 Si—C 键的伸缩振动峰^[16]。由于拟薄水铝石表面含有丰富的羟基(—OH)基团,因此,成型后的 SiC 载体表面羟基(—OH)峰明显增强。从图 1(b)所示的 XRD 结果来看, SiC 成型前后均在 35.6°、41.4°、60.0°、71.8° 和 75.5° 出现特征峰, 分别对应 β-SiC 的 (111)(200)(220)(311) 和 (222) 晶面; 加入拟薄水铝石成型后的碳化硅在 45.6° 和 67.0° 出现 γ-Al₂O₃ 的特征峰^[5]。从图 1(c)、(d)所示的扫描电镜来看, SiC 原粉具有均匀的晶粒分布与光滑的晶体表



(c) SiC 原粉的扫描电镜图 (d) 成型 SiC 载体的扫描电镜图

图 1 SiC 成型前后的红外光谱、XRD 及 SEM 图

面,共同构建了完整致密的微观骨架。在成型为载体后,其宏观骨架结构得以延续,但表面微观形貌发生了变化,表现为更为疏松多孔的结构,孔隙也有一定程度的增加。以上结果证明,通过添加拟薄水铝石作为粘结剂,将催化剂成型焙烧后,改变了纯 SiC 的表面性质和微观结构,制备了一种以 β -SiC 为晶体骨架、掺杂 γ - Al_2O_3 的新型载体材料。

从比表面积和孔结构特征来看,拟薄水铝石本身具有较大的比表面积,作为粘结剂加入碳化硅载体后,能在载体中形成更复杂的堆积,创造出碳化硅自身不具备的孔隙,从而增加了成型载体的比表面积。从孔分布情况来看(图 2),在加入拟薄水铝石之前,制备的 SiC 载体的孔径相对单一,分布在 4~10 nm,这个孔径对于活性组分的负载有一定的难度;加入拟薄水铝石后制备的成型 SiC 载体,能在载体中引入额外的孔隙,调控孔道尺寸与分布(10~120 nm),其孔径分布明显改善,为后续活性组分银的高分散与稳定锚定提供了理想的微环境。

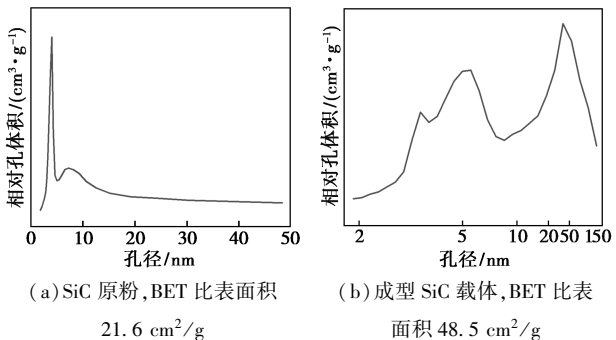


图 2 孔径分布图

对加入拟薄水铝石前后的成型 SiC 载体进行了吸水率和强度的测试。从表 1 的结果来看,未加粘结剂制备的载体强度较低,可能是因为缺乏有效界面键合介质,单纯依靠 SiC 颗粒间的物理堆积与弱相互作用,无法在烧结过程中形成足够强且稳定的结构。同时,由于碳化硅的自身惰性,在不加粘结剂条件下制备的载体亲水基团含量低,载体的吸水率也较低,会影响载体活性组分的负载量。加入拟薄水铝石后制备的成型载体,其吸水率和强度明显有较大的提升,说明拟薄水铝石的引入不仅能够增加载体的亲水性,还能形成实现载体颗粒间的牢固连接。

表 1 成型 SiC 载体的物性参数

载体(中空圆柱状)	吸水率/%	强度/(N·cm ⁻¹)
成型 SiC 载体(未加拟薄水铝石)	8.3	5.8
成型 SiC 载体(加拟薄水铝石)	25.3	35.2

2.2 成型 SiC 载体的宏观结构设计

乙烯环氧化制环氧乙烷反应过程中会放出大量的热,催化剂载体的核心在于其传质传热的效率。以圆柱状结构为基础,分别制备了实心圆柱状(ZT-1)和不同内径的中空圆柱状载体(ZT-2、ZT-3、ZT-4)^[17-18](表 2)。从制备的成型载体(表 1)的物理性质可知,中空圆柱载体凭借其独特的双界面扩散通道与内置空腔,增大了内部表面积和孔隙空间,有效提高了成型载体的吸水率,随着载体内径的逐渐增大,吸水率呈增大趋势。但是由于内置空腔的存在,减少了载体材料的承载截面,载体的强度有一定程度的下降。因此,选择中空圆柱载体进行活性组分银的负载,理论上能够提升浸渍效率和活性位点的分布^[17]。

表 2 成型 SiC 载体的宏观结构参数

载体	ZT-1	ZT-2	ZT-3	ZT-4
宏观结构	实心圆柱	中空圆柱	中空圆柱	中空圆柱
外径/mm	5.5	5.5	5.5	5.5
内径/mm	0	1.0	2.0	2.5
长度/mm	5.5	5.5	5.5	5.5
强度/(N·cm ⁻¹)	35.2	31.0	28.5	20.8
吸水率/%	25.3	28.6	32.2	33.5

2.3 Ag/SiC 催化剂性能

在相同活性组分浸渍工艺条件下,对成型后的 ZT-1、ZT-2、ZT-3 以及 ZT-4 载体进行了银的负载,分别得到了 CAT-1、CAT-2、CAT-3 以及 CAT-4 催化剂。从图 3 所示的透射电镜结果可知,随着成型载体的内径不断增大,催化剂中 Ag 颗粒的分散度更为均匀。CAT-1 和 CAT-2 催化剂负载的银颗

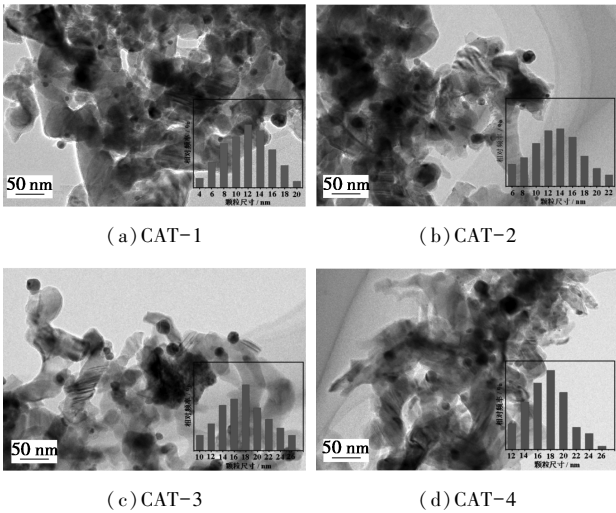


图 3 Ag/SiC 催化剂的透射电镜图

粒尺寸分布范围较宽,在 8~16 nm 之间,CAT-3 和 CAT-4 催化剂负载的银颗粒尺寸相对集中,在 14~20 nm 之间,而且 Ag 颗粒的分散度相对更高。

从评价结果来看(图 4 和表 3),中空圆柱载体制备的 Ag/SiC 催化剂比实心结构载体制备的 Ag/SiC 催化剂具有更高的乙烯环氧化性能。CAT-1 催化剂整体性能较差,EO 平均选择性仅有 35.38%,乙烯平均转化率为 1.27%,在反应初期有较高的乙烯转化率,反应 6 h 以后性能有下降趋势,提高反应温度后也没有明显好转趋势。说明实心结构的成型 SiC 载体虽然力学性能相对较高,但反应物的扩散

表 3 Ag/SiC 催化剂的乙烯环氧化性能

催化剂	CAT-1	CAT-2	CAT-3	CAT-4
银含量/%	13.6	14.6	15.0	15.2
EO 平均选择性/%	35.38	64.83	70.76	70.80
乙烯平均转化率/%	1.27	1.25	1.23	1.21
最高反应温度/℃	230	225	220	220

和热量传递主要依赖径向对流,热移除能力相对有限,在强放热反应中更易形成局部热点,催化性能易失控。具有中空结构的催化剂与实心结构的 CAT-1 催化剂相比,性能有所提升,CAT-2 催化剂在反应 48 h 内,EO 平均选择性达到 64.83%,乙烯平均转化率为 1.25%,具有更大中孔的 CAT-3 和 CAT-4 催化剂,在保证乙烯转化率的情况下,EO 平均选择性超过 70%。与实心结构催化剂相比,中空结构在同等体积下具有更高的几何表面积与床层空隙率,该结构能够将反应物的扩散路径从实心载体的单向长程扩散重构为多向短程扩散与微对流协同的模式,从而显著缓解内扩散限制,提升内部活性位点利用率^[19]。更重要的是,中空结构形成了高效的内置传热与气体流道,能快速移除反应热,有效抑制床层热点形成,对乙烯环氧化等强放热选择性反应至关重要。

3 结论

本研究通过引入拟薄水铝石作为化学键合与结构导向型的粘结剂,突破了 SiC 自身的局限性,实现了成型载体结构的微观结构调控与表面性能提升。该方法制备的成型 SiC 载体兼具 SiC 的骨架稳定性和 Al_2O_3 的表面活性,其吸水率、强度及比表面积显著提高,孔道分布亦得到有效优化,为活性组分银的高效负载创造了理想条件。在宏观结构设计中,通过对比实心与中空圆柱结构载体的性能,发现中空结构的 SiC 载体凭借其双界面扩散通道与内置空腔,显著改善了反应物的传质过程与反应热的移除效率,从而提升了催化剂性能。其中,具有中空结构的 ZT-3 载体具有较高的强度和吸水率,制备的 CAT-3 催化剂在保证乙烯转化率的条件下,环氧乙烷平均选择性超过 70%,性能显著优于实心结构催化剂。本研究为开发适用于强放热、高选择性反应的高效催化剂提供了可行的材料基础与结构优化方案,为设计下一代低贵金属用量、高效能的工业乙烯环氧化催化剂提供了新的材料体系与设计思路,具有重要的科学意义与应用潜力。

(下转第 332 页)

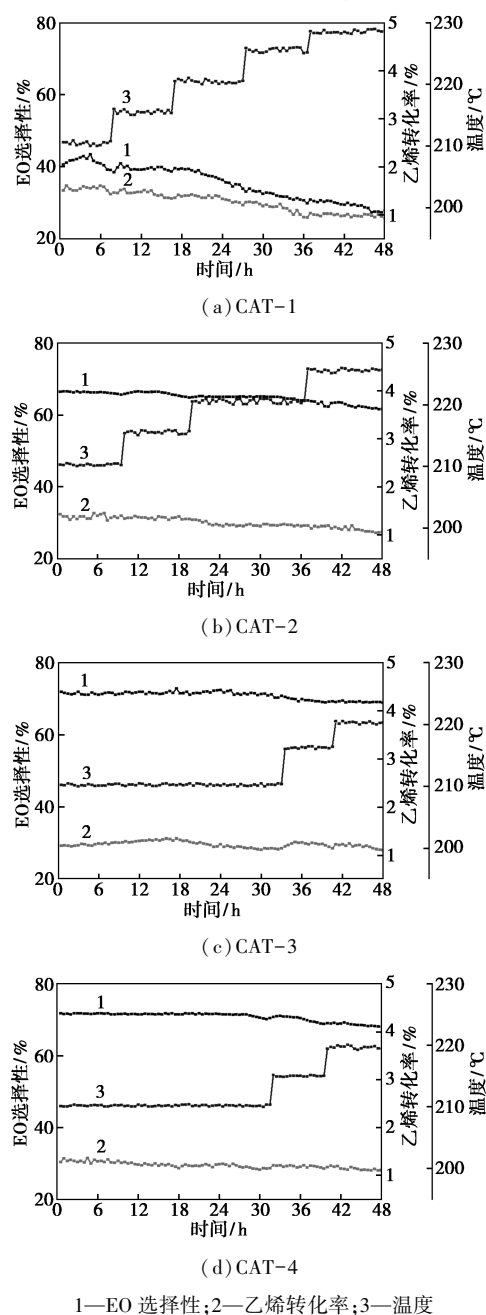


图 4 Ag/SiC 催化剂 48 h 乙烯环氧化催化性能

- gy, 1988, 23(4/5): 333–345.
- [12] Sun H X, Jia Y Z, Liu B, *et al.* Separation of lithium isotopes by using solvent extraction system of crown ether-ionic liquid[J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 149: 111338.
- [13] Sun X Y, Xu S Q, Jin Y L, *et al.* Aminobenzo-15-crown-5-grafted polyimide fibers for high-efficient and selective recovery of lithium from recycled Li-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 363(1): 131991.
- [14] Muzammil E M, Khan A, Stuparu M C. Post-polymerization modification reactions of poly (glycidyl methacrylate) s [J]. RSC Advances, 2017, 7(88): 55874–55884.
- [15] 孙诗书, 张红花, 张大帅, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯吸附功能材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(11): 61–67.
- [16] Zhong S C, Wang Y, Lan J H, *et al.* Radiation-assisted synthesis of crown ether-modified covalent organic frameworks for lithium isotope separation[J]. CCS Chemistry, 2024, 6(10): 2594–2606.
- [17] Wang P, Dai J D, Ma Y, *et al.* Fabrication and evaluation of aminoethyl benzo-12-crown-4 functionalized polymer brushes adsorbents formed by surface-initiated ATRP based on macroporous polyHIPEs and postsynthetic modification [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122495.
- [18] Wang W Q, Julaiti P, Ye G, *et al.* Controlled architecture of macrocyclic ligand functionalized polymer brushes from glass fibers using surface-initiated ICAR ATRP technique for adsorptive separation of lithium isotopes [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 669–678.
- [19] Huang W, Liu S C, Liu J X, *et al.* 2-Methylol-12-crown-4 ether immobilized polyHIPEs toward recovery of lithium(1) [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(20): 16814–16822.
- [20] Yan F, Liu H, Pei H C, *et al.* Polyvinyl alcohol-graft-benzo-15-crown-5 ether for lithium isotopes separation by liquid-solid extraction[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311(3): 2061–2068.
- [21] Yan F, Pei H C, Pei Y C, *et al.* Preparation and characterization of polysulfone-graft-4'-aminobenzo-15-crown-5-ether for lithium isotope separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(13): 3473–3479.
- [22] Sun X T, Yang L R, Xing H F, *et al.* Synthesis of polyethylenimine-functionalized poly (glycidyl methacrylate) magnetic microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 338–345.
- [23] Jiang C, Bai S B, Li J W, *et al.* Crown ether-functionalized nanofiltration membranes with high ions selectivity for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 714: 123372.
- [24] Pei H C, Yan F, Liu H, *et al.* The selective complexation of crown ethers for lithium isotope separation: a critical review [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 341: 126857.
- [25] Boda A, Ali S M, Rao H, *et al.* *Ab initio* and density functional theoretical design and screening of model crown ether based ligand (host) for extraction of lithium metal ion (guest): effect of donor and electronic induction [J]. Journal of Molecular Modeling, 2012, 18(8): 3507–3522. ■

(上接第324页)

参考文献

- [1] 和铖阳. 高稳定低银负载环氧乙烷催化剂研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
- [2] 吴同旭, 杨春亮, 郭秋双, 等. 国内外银催化剂载体材料研究进展[J]. 工业催化, 2022, 30(2): 23–27.
- [3] 南洋, 谢元, 全民强, 等. 载体焙烧气氛对环氧乙烷银催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2020, 28(8): 37–41.
- [4] 林伟. 氧化铝制备工艺对银催化剂性能的影响[J]. 现代化工, 2019, 39(6): 178–181, 183.
- [5] 黄凯莉. 基于高比表面积碳化硅载体的加氢脱氧催化剂制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [6] 郭向云. 高比表面积碳化硅: 新型催化剂载体及应用: 第十六届全国工业催化技术及应用年会论文集[C]. 常州大学石油化工学院, 2019: 16.
- [7] 王周君, 傅强, 包信和. 新型催化剂载体碳化硅的研究现状[J]. 化学进展, 2014, 26(4): 502–511.
- [8] 李祥, 焦志锋, 赵吉晓, 等. Ag/SiC 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$ 催化剂的乙烯环氧化催化性能(英文)[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(2): 85–92.
- [9] Li X, Zhao J, Wei Z, *et al.* Improving the catalytic performance of Ag/SiC for ethylene epoxidation via modifying SiC surface using CeO_2 [J]. Fuel, 2025, 397: 135496.
- [10] 刘闪闪, 丁其达, 郭涛, 等. 固定床催化剂成型工艺研究进展[J]. 过程工程学报, 2023, 23(4): 501–511.
- [11] 史建公, 任靖, 苏海霞, 等. 固体催化剂载体及催化剂成型设备技术进展[J]. 中外能源, 2018, 23(11): 72–84.
- [12] Ho T Y K, Pung K S, Lock D W H, *et al.* Direct vat-photopolymerization 3D printing of hierarchically porous SiC loaded with Co/Ni based catalysts by using pickering emulsions [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(45): 2406132.
- [13] 李默君. 低浓度甲烷催化燃烧泡沫碳化硅整体式催化剂制备及本征动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [14] Mirzaee M, Bahramian B, Mirebrahimi M. Amine-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: Efficient catalysts for epoxidation of alkenes [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(8): 1263–1274.
- [15] 魏珍妮, 南洋, 全民强, 等. 环氧乙烷银催化剂中银负载量的滴定分析[J]. 炼油与化工, 2020, 31(6): 59–61.
- [16] Criswell S G, Mahadik N A, Gallagher J C, *et al.* Nanoscale infrared spectroscopic characterization of extended defects in 4H-silicon carbide [J]. Nano Letters, 2024, 24: 114–121.
- [17] 黄仲涛. 工业催化剂设计与开发[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 13.
- [18] 缪赞, 杨柳, 王岚, 等. 挤压成型催化剂的原料组分和表现形状研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2022, 23(1): 36–41.
- [19] 肖贵富. 固定床反应器的离散元法与计算流体力学耦合模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2020. ■