

高效催化剂在乙烯生产中的应用研究

马宝峰 赵 宏

中科合成油内蒙技术研究院有限公司 内蒙古 鄂尔多斯 010321

摘 要: 乙烯是全球化工行业中最重要的基础化学品之一, 广泛应用于塑料、橡胶、纤维等多个领域。乙烯的生产过程中, 催化剂起着关键作用。本文综述了高效催化剂在乙烯生产中的应用研究现状, 包括催化剂的类型、作用原理、设计策略以及未来的发展趋势, 旨在为提高乙烯生产效率、降低能耗和减少污染物排放提供参考。

关键词: 乙烯生产; 高效催化剂; 催化剂设计; 作用原理; 发展趋势

引言

乙烯的生产主要通过化石能源驱动的高温蒸汽裂解乙烷等方法进行, 但这些方法能耗高、碳足迹大。为了提高乙烯生产效率、降低能耗和减少污染物排放, 开发高效催化剂成为研究热点。本文将从催化剂的类型、作用原理、设计策略以及未来的发展趋势等方面, 综述高效催化剂在乙烯生产中的应用研究现状。

1 乙烯生产中常用的高效催化剂类型

1.1 银催化剂

银催化剂是乙烯生产中最常用的催化剂之一, 尤其在乙烯直接氧化生产环氧乙烷(EO)的过程中, 银催化剂更是唯一的工业催化剂。银催化剂之所以在乙烯生产中占据重要地位, 主要得益于其高活性和高选择性。银催化剂通常是一种负载型催化剂, 其载体多为比表面积较低的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。活性组分银通过特定的方法负载在载体上, 形成具有高效催化性能的催化剂。银催化剂能够在较低的反应温度和压力下实现高效的乙烯生成, 这主要得益于其独特的催化机制。在乙烯氧化制环氧乙烷的反应中, 银催化剂能够显著降低反应的活化能, 提高反应速率和选择性。然而, 银催化剂也存在一些挑战和限制。首先, 银催化剂的成本相对较高, 这增加了乙烯生产的总体成本。其次, 银催化剂容易中毒失活。在乙烯生产过程中, 原料中的杂质、反应过程中产生的副产物等都可能导致银催化剂中毒。为了防止催化剂中毒, 需要对原料进行严格的预处理, 同时优化反应条件以减少有害物质的产生。为了克服银催化剂的这些局限性, 研究者们进行了大量的研究。通过改进催化剂的制备工艺、添加助剂以及开发新型载体等方法, 可以显著提高银催化剂的活性和稳定性, 延长其使用寿命。例如, 中国石油化工股份有限公司北化院燕山分院研发的YS系列银催化剂, 通过优化银颗粒的分布和载体结构, 显著提高了催化剂的活性和选择性, 同时降低了生产成本。

这些催化剂已经在国内外的EO/EG装置中得到了广泛应用, 并取得了显著的经济效益。

1.2 磷酸催化剂

磷酸催化剂在乙烯生产中同样具有较好的催化效果, 尤其在乙烯水合制乙醇的过程中得到了广泛应用。与银催化剂相比, 磷酸催化剂的成本较低, 且具有较好的稳定性。这使得磷酸催化剂在一些对成本敏感的乙烯生产过程中具有明显的优势。磷酸催化剂的作用原理是通过降低反应活化能、提高反应速率和选择性来促进乙烯的生成。在乙烯水合制乙醇的反应中, 磷酸催化剂能够促使乙烯分子与水分子在催化剂表面发生反应, 生成乙醇。磷酸催化剂的活性受到磷酸浓度、反应温度、压力以及水烯比等多种因素的影响。通过优化这些反应条件, 可以显著提高乙醇的收率和选择性^[1]。然而, 磷酸催化剂也存在一些不足。首先, 磷酸催化剂的活性相对较低, 需要较高的反应温度和压力才能实现高效的乙烯生成。这增加了乙烯生产的能耗和成本。其次, 磷酸催化剂在使用过程中容易失活。这可能是由于催化剂表面的活性位点被占据或者反应条件的变化导致的。为了防止催化剂失活, 需要对催化剂进行定期的清洗和再生处理。

1.3 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂是近年来研究较多的一类催化剂, 在乙烯生产中展现出良好的应用前景。金属氧化物催化剂具有高活性、高选择性和良好的稳定性, 且成本较低。这使得金属氧化物催化剂在乙烯生产中具有显著的优势。金属氧化物催化剂的活性组分多为过渡金属氧化物, 如钒、钼、铜等。这些金属氧化物通过特定的方法负载在载体上, 形成具有高效催化性能的催化剂。在乙烯氧化制环氧乙烷、乙醛等反应中, 金属氧化物催化剂能够显著降低反应的活化能, 提高反应速率和选择性。除了高活性和高选择性外, 金属氧化物催化剂还具有抑制副反应的能力。在乙烯生产过程中, 副反应的发

生会消耗大量的原料和能量,降低乙烯的收率和选择性。金属氧化物催化剂通过优化活性组分的结构和分布,可以显著抑制副反应的发生,提高乙烯的选择性。此外,金属氧化物催化剂还具有良好的稳定性和再生性能。在长时间的使用过程中,催化剂的活性可能会逐渐下降。但是通过特定的再生处理工艺,可以恢复催化剂的活性,延长其使用寿命。这使得金属氧化物催化剂在乙烯生产中具有更广泛的应用前景。

2 高效催化剂的设计策略

2.1 形貌设计

催化剂的形貌设计是优化其催化性能的重要手段之一。通过精确控制催化剂的形貌,可以引入更多的活性位点和界面效应,从而显著提高催化反应的效率和选择性。以铜基催化剂为例,针状结构的铜基催化剂在 CO_2 还原成乙烯的反应中表现出优异的性能。针状结构的铜基催化剂具有独特的疏水性,这使得它们在气相反应中能够更好地与反应物接触,提高反应速率。同时,针状结构还能够增强局部电场和热场,这对于中间体的吸附和C-C耦合反应具有积极影响。此外,针状结构还能够优化原位中间体的管理,使得反应过程更加有序和高效。形貌调节不仅限于针状结构,还可以通过控制催化剂的粒径、孔隙度和表面粗糙度等参数来优化其催化性能^[2]。例如,通过减小催化剂的粒径,可以增加其比表面积,从而提供更多的活性位点。同时,适当的孔隙度可以促进反应物的扩散和产物的脱附,提高催化反应的速率和选择性。

2.2 晶型控制

催化剂的晶型也是影响其催化性能的重要因素之一。不同的晶型具有不同的原子排列方式和表面结构,从而导致不同的催化活性和选择性。以铜催化剂为例, $\text{Cu}(100)$ 晶面在实现高 CO 覆盖率的同时,能够优先选择低过电位 CO 二聚途径,这对于乙烯的选择性具有重要影响。晶型控制可以通过调整催化剂的制备条件来实现。例如,通过改变沉淀剂、溶剂、温度和时间等参数,可以控制催化剂的晶型和粒径。此外,还可以通过后处理的方法,如退火、还原和氧化等,来进一步调节催化剂的晶型和表面结构。在晶型控制中,还需要考虑晶面的暴露情况。一些特定的晶面可能具有更高的催化活性或选择性。因此,通过控制催化剂的制备条件和后处理方法,可以选择性地暴露这些晶面,从而优化催化剂的催化性能。除了铜催化剂外,其他金属催化剂的晶型控制也受到了广泛关注。例如,铂、钯等贵金属催化剂的晶型控制对于提高催化反应的速率和选择性具有重

要意义。通过精确控制这些催化剂的晶型和表面结构,可以实现更高效的催化过程。

2.3 氧化态调控

了解并调控催化剂的氧化态是开发高效催化剂的另一关键策略。特别是对于铜基催化剂在 eCO_2RR (电化学二氧化碳还原)过程中的应用,铜氧化态在吸附中间体方面起着至关重要的作用。近年来,原位表征技术的快速发展使得实时监测催化剂结构和氧化状态成为可能。这些技术包括X射线吸收光谱(XAS)、红外光谱(IR)和拉曼光谱等。通过这些技术,可以获取催化剂在反应过程中的实时信息,从而更深入地了解活性位点和反应机理。氧化态调控可以通过改变催化剂的制备条件、后处理方法和反应条件来实现。例如,通过控制还原剂的种类和浓度,可以调节催化剂的还原程度和氧化态^[3]。同时,反应条件如温度、压力和电解质组成等也会影响催化剂的氧化态。因此,在氧化态调控中,需要综合考虑这些因素,以实现最佳的催化性能。

2.4 缺陷引入

缺陷是在催化剂中引入结构不规则和不完美的物种,这些缺陷可以为催化反应创造更多的活性位点,从而提高催化性能。对于铜基催化剂而言,通过控制晶体结构和引入特定的缺陷或晶界,可以优化其催化特性以提高乙烯产量。缺陷的引入可以通过多种方法实现。例如,在催化剂制备过程中,可以通过改变沉淀条件、退火温度和时间等参数来引入缺陷。此外,还可以通过后处理的方法,如离子注入、刻蚀和机械研磨等,来进一步增加缺陷的数量和种类。缺陷的引入不仅可以增加催化剂的活性位点数量,还可以改变其表面结构和电子性质。这些变化可能会影响催化反应的路径和选择性,从而提高目标产物的产率。然而,过多的缺陷也可能导致催化剂的稳定性下降和副反应的增加。因此,在缺陷引入中,需要平衡催化性能和稳定性之间的关系,以实现最佳的催化效果。

2.5 组分控制

催化剂的组分控制通过改变催化剂的组成和结构,可以显著影响其催化活性和选择性。组分控制包括双金属催化剂、杂原子掺杂金属催化剂和无金属催化剂等多种类型。对于双金属催化剂而言,特别需要关注组分之间的协同效应和影响。双金属催化剂通常由两种或多种金属组成,这些金属之间的相互作用可以改变催化剂的电子结构和表面性质,从而影响其催化性能。通过精确控制双金属催化剂的组成和结构,可以实现更高的催化活性和选择性。杂原子掺杂金属催化剂是另一种重要

的组分控制方法。通过在金属催化剂中引入杂原子,如氮、氧、硫等,可以改变其电子结构和表面性质,从而提高催化性能。杂原子掺杂金属催化剂在乙烯生产等工业过程中具有广泛的应用前景。无金属催化剂作为一种新型的催化剂类型,也受到了越来越多的关注。无金属催化剂通常由非金属元素组成,如碳、氮、氧等。这些催化剂具有独特的催化机制和性能,可以实现一些传统金属催化剂无法完成的催化反应。无金属催化剂的开发和应用为催化剂的设计提供了新的思路和方法。

3 高效催化剂在乙烯生产中的实际应用

3.1 CO₂还原制乙烯

电化学CO₂还原制乙烯(eCO₂RR)作为一种可持续的乙烯生产方法,正逐渐受到业界的广泛关注。该方法利用可再生能源产生的电能,将大气中的CO₂转化为有价值的化学品,如乙烯,既减少了温室气体排放,又实现了资源的循环利用。然而,eCO₂RR过程的选择性和稳定性一直是制约其工业化的关键因素。高效催化剂的设计和优化对于提高eCO₂RR制乙烯的选择性和稳定性至关重要。催化剂的表面结构、活性位点以及电子性质都会直接影响CO₂的还原路径和产物的分布。例如,铜基催化剂因其对C-C耦合反应的良好催化性能,被广泛认为是eCO₂RR制乙烯的潜在候选者。通过调控铜催化剂的形貌、晶型和氧化态,可以显著提高其催化活性和乙烯选择性。在实际应用中,结合CO₂捕集、转化、封存和利用的温室模型,可以呈现eCO₂RR制乙烯的理想方向^[4]。首先,通过高效的CO₂捕集技术,将大气或工业排放中的CO₂收集起来;然后,利用电化学方法,在高效催化剂的作用下,将CO₂转化为乙烯等有价值的化学品;最后,将剩余的CO₂进行封存或再利用,形成闭环的碳循环体系。这种模型不仅实现了CO₂的有效利用,还减少了温室气体的排放,符合可持续发展的理念。此外,为了提高eCO₂RR制乙烯的经济性和可行性,还需要在催化剂的稳定性、反应条件的优化以及电解设备的设计等方面进行深入研究。通过不断优化催化剂的结构和性能,降低反应能耗,提高乙烯的产率和选择性。

3.2 生物乙醇制乙烯

生物乙醇脱水制乙烯是一个满足绿色化学要求的工艺。与传统的石油裂解制乙烯相比,该方法以可再生资源(如生物质)为原料,通过发酵等过程得到乙醇,再通过脱水反应制得乙烯,整个过程更加环保和可持续。催化剂在生物乙醇制乙烯过程中起着至关重要的作用。催化剂的使用可以使乙醇制乙烯的反应条件更加温和,降低能耗和减少副产物的生成。这是因为催化剂能够与乙醇形成一系列活化的中间络合物,使反应沿着反应能较低的途径进行,从而提高反应的速率和选择性。现阶段,乙醇制乙烯反应的研究核心在于制备高催化活性、高稳定性和高乙烯选择性的催化剂。为了实现这一目标,研究者们正在不断探索新的催化剂材料和制备方法。例如,通过改变催化剂的组成和结构,优化其表面性质和电子结构,可以提高催化剂的催化活性和选择性;同时,通过改善催化剂的制备工艺和后处理条件,可以提高其稳定性和耐用性。未来,随着催化剂技术的不断进步和生物乙醇生产成本的降低,生物乙醇制乙烯有望成为一种更加环保和经济的乙烯生产方法。同时,结合其他可持续的乙烯生产技术(如eCO₂RR制乙烯),可以共同推动乙烯生产行业的绿色转型和可持续发展。

结语

高效催化剂在乙烯生产中的应用研究取得了显著进展。通过催化剂的类型、作用原理、设计策略以及实际应用等方面的综述分析,可以看出高效催化剂在提高乙烯生产效率、降低能耗和减少污染物排放方面具有重要意义。未来,随着新型催化剂的开发和智能化设计技术的应用,乙烯生产将更加高效、环保和可持续。

参考文献

- [1]周翔,田辉平,许明德.国内外乙烯生产工艺和催化剂研究进展[J].工业催化,2018,26(11):14-22.
- [2]董雁春.乙烷脱氢制乙烯技术研究进展及趋势[J].化学通报,2024,87(02):226-234.
- [3]李天宇.巴斯夫CircleStar™催化剂助力生物乙烯生产[J].现代化工,2022,42(11):216.
- [4]杨虎军,陈静寒.活性炭载体对生产醋酸乙烯用催化剂性能的影响[J].山东化工,2021,50(18):38-41.