

# 等离子体技术在分子筛 催化中的应用\*

李明伟 刘昌俊 许根慧

(天津大学一碳化工国家重点实验室, 天津, 300072)

**提 要** 本文简单介绍了等离子体的特性, 着重概述了等离子体技术在分子筛催化剂制备、再生、改性以及促进分子筛催化等方面的应用。

**关键词** 等离子体, 分子筛, 催化剂

随着等离子体技术的发展, 其在化学领域的应用得到广泛的重视。等离子体技术与化学过程相结合, 形成等离子体化学这一分支学科, 在化学合成、表面处理、薄膜制备等方面已取得了令人瞩目的发展<sup>[1]</sup>。

## 1 等离子体的特性

等离子体是物质的第四态, 它是气体分子受热、电场、辐射等外加能量激发而离解、电离形成的电子、离子、原子、分子、自由基等的集合体, 因其正负电荷总量相等而称为等离子体。根据等离子体的能量状态、气体温度和粒子密度, 等离子体可分为高温等离子体、热等离子体和冷等离子体等。一般等离子体化学合成涉及的是冷等离子体。冷等离子体的电子温度高达  $10^4\text{K}$  以上, 而气体主流体温度却可低到数百度甚至室温。冷等离子体的这种非平衡性意义重大: 一方面, 电子具有足够高的能量, 通过非弹性碰撞使气体分子激发、离解和电离; 另一方面, 整个等离子体体系又可以保持低温, 能够实现化学反应和能量的有效利用。

常见的等离子体发生方法是气体放电, 包括辉光放电、电晕放电、无声放电、射频放电和微波放电等<sup>[2]</sup>, 部分气体放电的特性参数见表 1。辉光放电可在低电压下发生, 但需要较低的放电气压, 电子能量低; 电晕放电可利用非对称电极在常压下放电产生等离子体, 但难以获得大体积的等离子体; 无声放电则结合了前 2 者的优点, 常压下产生大量的冷等离子体; 射频放电和微波放电属无电极放

电, 在低气压下进行, 可获得纯净的等离子体。辉光放电、电晕放电常见于科学研究, 而无声放电已成功应用于臭氧的生产。

表 1 气体放电等离子体的特性参数

	辉光放电	电晕放电	无声放电
气体压强/Pa	$< 10^3$	$10^5$	$10^5$
电场强度/(V · cm <sup>-1</sup> )	10	$500 \sim 5 \times 10^4$ , 可变化	$10^2 \sim 10^5$
电子能量/eV	0.5 ~ 2	5	1 ~ 10
电子密度/cm <sup>-3</sup>	$10^8 \sim 10^{11}$	$10^{13}$ , 可变化	$10^{14}$
电离度	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	小, 可变化	$10^{-4}$

沸石分子筛具有很强的固体酸性、择形选择性以及阴阳离子之间形成的静电场, 在催化领域的应用发展极为迅速。利用等离子体的独特性能对分子筛制备、活化、再生处理以及等离子体增强分子筛改性的研究目前已受到越来越多的重视。

## 2 等离子体技术在分子筛催化剂制备上的应用

分子筛作为催化剂的载体时, 活性组分在分子筛中的分散度是影响其催化性能的重要因素。分散度增大, 不仅增加了催化剂活性中心的数目, 而且会引起催化性质的变化。目前常用焙烧还原制备负载金属分子筛催化剂, 不仅耗时长, 而且金属易在分子筛表面出现结块。

利用等离子体技术制备分子筛负载金属型催化剂, 具有金属分散度高、处理时间短、能耗少、温度低、不破坏分子筛骨架结构等特点。Diamy 等<sup>[3]</sup>

利用氢气微波放电制备出负载于分子筛上的单金属 (Au、Pd 或 Pt) 和双金属 (Au-Pd 或 Au-Pt) 催化剂。他们将载有金属络合物的分子筛在等离子体的余辉区进行还原, 制得纳米级的金属分子筛催化剂。Zerger 等<sup>[4]</sup>利用 Ar 微波放电分解  $\text{Co}(\text{CO})_8$ , 使 Co 气化沉积到分子筛中。这一方法能耗低, 产品中 Co 簇状物小于 3nm, Co 均匀分散于分子筛的晶穴内, 分子筛外表面没有 Co 集聚现象。

等离子体技术还可以制备出性能优良的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  催化剂<sup>[5]</sup>。载有  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的 ZSM-5 经  $\text{O}_2$  或 Ar 辉光放电处理后, 催化剂表面积比浸渍法制备的催化剂增加十倍以上, 80% ~ 90% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  呈高度分散的无定形态, 分散在分子筛的孔道里, 10% ~ 20% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  呈晶态, 分布于分子筛的外表面上, 微晶直径约 9 ~ 10nm。该催化剂应用于费-托合成的结果 (表 2) 表明, 等离子体法合成的催化剂活性高,  $\text{C}_2^- - \text{C}_4^-$  烯烃选择性好。据推测, 等离子体状态下, 催化剂活性成分容易进入分子筛晶穴, 提高了催化剂选择性。

表 2 分子筛样品在费-托合成中的催化特性

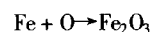
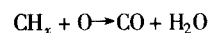
样品, 制备方法	反应速率 / $\text{molCO}\cdot\text{g}^{-1}(\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$	产品中 $\text{C}_2^- - \text{C}_4^-$ 烯烃含量/%	$\text{C}_2 - \text{C}_4$ 中 烯烃含量/%
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TsVM}$ , 焙烧处理	9	58	94
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ , $\text{O}_2$ 辉光放电处理	90	90	94
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ , Ar 辉光放电处理	80	92	96

由于冷等离子体具有高电子温度、低气体温度特性, 可以在温和条件下对分子筛进行干燥、活化等处理, 避免了高温焙烧对分子筛结构的破坏。中野宁等<sup>[6]</sup>的研究表明, 利用微波放电, 经过 200W、5min 的处理就可脱除 HY 分子筛中的结构水和 OH 基, 使其转变为 Lewis 酸, 在催化异丁烷裂解时, 活性明显高于经 600°C、2h 焙烧活化的分子筛, 主要原因是后者的骨架结构在热处理时遭到破坏。利用  $\text{O}_2$  辉光放电还可高效去除 ZSM-5 分子筛合成时所使用的模板剂<sup>[7]</sup>, 同时不损坏分子筛的结构。

### 3 等离子体技术在分子筛再生方面的应用

分子筛广泛应用于催化裂化、异构化、催化重整等石化工业, 易发生结焦失活, 利用等离子体技

术可对分子筛进行再生处理, 再生迅速、耗能少, 能提高分子筛的催化性能。例如利用  $\text{O}_2$  辉光放电再生  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TsVM}$  催化剂<sup>[8]</sup>, 据分析, 除焦再生时发生了下列反应:



其中 O 是由  $\text{O}_2$  离解产生的。再生时生成了非晶态的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 提高了催化剂活性。

为提高汽油的辛烷值, 常需进行异丁烷-丁烯烷基化反应, 生成异辛烷。常用的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 HF 强酸催化剂严重污染环境, 分子筛可用于烷基化反应, 但易结焦失活<sup>[9]</sup>。利用等离子体技术可快速再生分子筛催化剂, 再生后的催化剂寿命长、活性高。结焦失活的八面沸石经  $\text{O}_2$  辉光放电再生<sup>[10]</sup>, 仅需 2 ~ 3min, 再生活化能约  $4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 焙烧再生耗时数小时, 再生活化能  $150 \sim 170\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于高能辉光放电粒子作用以及水分子在电场中的解离, 分子筛表面的 Brønsted 酸性增强, 催化活性增强, 放电产生的电子使分子筛的 Lewis 酸性中心钝化, 减少催化剂上的结焦, 提高了催化剂稳定性。

利用等离子体还可以使分子筛负载活性组分状态发生改变, 提高催化性能。 $\text{O}_2$  和 Ar 辉光放电可使  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$  催化剂表面改性<sup>[11]</sup>, 使催化剂表面积和活性中心增加, 部分晶态的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转变为无定形态, 容易被还原为  $\text{Fe}^0$ 。制得的催化剂在费-托合成中的活性和  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  烃选择性均得到提高。

### 4 等离子体技术在分子筛催化及一碳化工中的应用

等离子体技术的一个重要应用领域是在多相催化中的应用。利用等离子体技术将能量注入到反应体系中, 可形成电子、激发态原子 (或分子)、离子、自由基、光子等混合体。这些等离子体物质中电子、自由基、激发态物质等具有很高的化学活性。通常认为在冷等离子体化学合成中, 自由基反应占主导地位<sup>[12~15]</sup>。由于自由基非常活泼, 反应具有很强的随机性, 最终产物难以控制, 需要利用催化剂来提高反应选择性。有人认为<sup>[13]</sup>, 冷等离子体的非平衡态对多相催化起重要作用。非平衡态不仅影响等离子体中反应组分在催化剂表面的化学吸附, 而且在放热反应中产物解吸时带走了大部分反应热, 增强了等离子体中的非平衡性, 同时对催化剂起冷却作用。XRD 检测表明<sup>[12,14]</sup>, 冷等离子体反应前后分子筛结构没有发生改变。这说明冷等

离子体作用下气体温度仍保持低水平,不致引起分子筛结构变化。

我国天然气的储量非常丰富,将是 21 世纪重要的能源和化工原料。利用天然气取代石油将其转化为低碳烃和液体燃料是一碳化工的重要研究课题,但甲烷偶联生成 C<sub>2</sub> 烃的反应:



由于热力学限制,甲烷难以直接转化利用。甲烷氧化偶联(OCM)热力学可行,但现阶段催化剂 C<sub>2</sub> 烃的选择性和收率均不高,反应须在 700~900℃ 进行,催化剂容易失活,甲烷易深度氧化。天津大学一碳化工国家重点实验室利用等离子体反应将甲烷直接合成 C<sub>2</sub> 烃<sup>[14,15]</sup>,在对称均匀电场或非均匀电场作用下,甲烷转化率可达 20%~60%,C<sub>2</sub> 烃选择性在 90% 以上。该反应采用常压,低温(<220℃),能耗少,纯甲烷进料,避免产生 CO<sub>x</sub> 等副产品。等离子体增强分子筛的催化作用使甲烷在较低温度下实现了高的转化率和 C<sub>2</sub> 烃选择性(尤其是在无氧或少氧气氛时)。

此外,消除 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等温室气体是普遍关注的课题。采用等离子体催化技术在 NaX 催化剂上已能直接从 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 合成 C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub> 等烃类和其他液态产物<sup>[16]</sup>。利用电晕放电,以 13X 分子筛为催化剂,使 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气体反应,可制出甲醇和乙醇<sup>[17]</sup>。

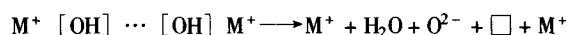
表 3 等离子体对分子筛 CO<sub>2</sub> 化学吸附量和催化性能的影响

分子筛	吸附条件	CO <sub>2</sub> 吸附量 (μmol·g <sup>-1</sup> )	等离子体 对吸附量 的影响/%	CH <sub>4</sub> 转 化率/%	C <sub>2</sub> 烃选 择性/%
NaY	未放电	12.4	—	0.0	0.0
	电晕放电	16.7	+34.3	45.4	30.1
Y (浸渍 NaOH 溶液)	未放电	21.8	—	0.0	0.0
	电晕放电	25.3	+16.1	50.0	25.0
NaX	未放电	18.4	—	0.0	0.0
	电晕放电	19.4	+5.4	48.1	33.7
NaZSM-5	未放电	17.2	—	0.0	0.0
	电晕放电	17.0	-1.1	44.6	31.2
NaA	未放电	16.6	—	0.0	0.0
	电晕放电	15.9	-4.2	41.2	24.8
5A	未放电	11.2	—	0.0	0.0
	电晕放电	10.8	-3.6	39.9	27.6

等离子体增进分子筛催化作用的机理尚待研

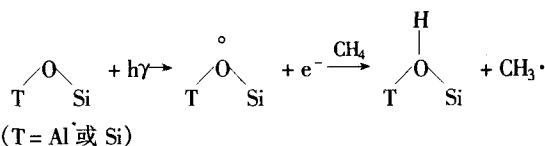
究。据推测,分子筛骨架内存在静电场,利用外加电场产生等离子体时,由于分子筛和等离子体的相互作用,分子筛的静电场分布将发生变化,从而在总体上改变分子筛的催化性能,同时利用分子筛的择形效应可以实现反应活化能的降低,加速反应,控制反应的选择性。

在等离子体作用下,分子筛对 CO<sub>2</sub> 的化学吸附量会发生变化(表 3)<sup>[12]</sup>,这说明受等离子体影响,分子筛的酸碱性发生了变化。研究表明,等离子体增强了 NaY(包括经 NaOH 浸渍处理的 Y)、NaX 分子筛的碱性,而 NaZSM-5、NaA 和 5A 分子筛的碱性则略有减少。当气体温度 50℃、未发生放电时,甲烷在分子筛上没有转化。但当利用电晕放电使反应气体转化为等离子体后,分子筛上甲烷有可观的转化率和 C<sub>2</sub> 烃选择性,并且随碱性的增强,等离子体作用下的 NaY、NaX 分子筛的甲烷转化活性的 C<sub>2</sub> 烃选择性较高。据分析<sup>[15]</sup>,等离子体作用的效果与反应气体温度、催化剂酸碱性、OH 基浓度等因素有关,其中 OH 浓度起重要作用。经 NaOH 溶液浸渍处理的 Y 分子筛,硅铝比减小,Lewis 碱性增强,分子筛表面极性 OH 浓度增大。当采用电晕放电产生等离子体时,OH 基团容易解离、脱水,产生氧空穴(口),它是产生甲基自由基的活性中心:



M<sup>+</sup> 表示金属阳离子。

在等离子体中,激发态原子的高激发态电子跃迁到低激发态或基态时,产生电磁辐射,也可能对化学反应起促进作用。Ozin<sup>[18]</sup>发现 Y 型分子筛产生的紫外辐射会引起甲烷分子的活化:



CH<sub>3</sub>· 的产生增强了甲烷的转化。

本室的研究还表明,冷等离子体与分子筛的相互作用有 2 方面:一方面,在冷等离子体作用下,反应物电性状态由电中性变为多种电性的高活性态,因此化学吸附行为等发生变化,由此导致所谓等离子体促进的催化现象(plasma promoted catalysis),甚至在 -30℃ 下分子筛还具备非常高的等离子体甲烷转化活性;另一方面,等离子体电流与电压特性实验显示,分子筛存在下气体放电所需要的

起始电压降低了 1 000 ~ 3 000V, 且发射光谱特性也发生很大变化, 这一分子筛增强的冷等离子体非平衡性对降低能耗有非常重要的意义。

## 5 结 语

等离子体化学可突破传统化学的约束, 冷等离子体和分子筛相互作用可导致超常化学行为, 具有诱人的发展前景。等离子体技术在分子筛领域中的应用涉及到电化学、光化学、辐射化学、均相和非均相催化等众多学科。由于等离子体性质及其与分子筛相互作用的复杂性, 有许多机理还不清楚, 需要大力加强基础性研究。美国、俄罗斯等国研究起步较早, 取得了一些成果。在这方面, 天津大学与美国、瑞士等进行了广泛的国际合作。研究表明, 等离子体增强分子筛催化甲烷转化具有工艺简单、转化率和选择性高等特点, 可以为甲烷的转化和温室气体的利用开辟出一条新途径。目前的一个问题是能耗还比较大, 有学者<sup>[13]</sup>认为通过增强等离子体的振动激发 (vibrational excitation), 反应物将易于吸附到催化剂上, 并能有效克服反应势垒, 使能耗降低, 那时该工艺将具备可观的工业开发价值。

## 6 参考文献

- 1 赵化侨. 等离子体化学与工艺. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993
- 2 Eliasson B, Kogelschatz U. IEEE Trans on Plasma Sci, 1991, 19 (6): 1 063

- 3 Diany A M, Randriamanantenasa Z, Benbouzid K, et al. Proc of 13th Int Symp on Plasma Chemistry. Beijing. 1997. 1 712
- 4 Zerger R P, McMahon K C, Seltzer M D, et al. J Catal, 1986 (99): 498
- 5 Dadashova E A, Yagodovskaya T V, Shpiro E S, et al. Kinet and Catal, 1993, 34 (4): 670
- 6 中野宁, 竹内康, 杉山和夫等. DENKI KUGAKU, 1995, 63 (2): 164
- 7 Dadashova E A, Yagodovskaya T V, Kharlanov A N. Zh Fiz Khim, 1991, 65 (5): 1 391
- 8 Dadashova E A, Yagodovskaya T V, Beilin L A, et al. Kinet and Catal, 1993, 34 (5): 844
- 9 何奕工, 李奋, 王蓬等. 石油学报 (石油加工), 1997, 13 (2): 111
- 10 Dadashova E A, Yagodovskaya T V, Lunin V V, et al. Kinet and Catal, 1991, 32 (6): 1 353
- 11 Dadashova E A, Yagodovskaya T V, Beilin L A, et al. Kinet and Catal, 1991, 32 (6): 1 350
- 12 Liu C J, Xu G H, Wang T. Fuel Process Tech, 1998 (12): 1
- 13 Rapakoulias D E, Cavadias S, Mataras D. High Temp Chem Processes, 1993 (9/10): 231
- 14 杜莉苹, 许根慧, 孙洪伟等. 燃料化学学报, 1997, 25 (4): 313
- 15 Liu C J, Marafee A, Mallinson R, et al. Appl Catal A, 1997 (164): 21
- 16 Liu C J, Eliasson B, Kogelschatz U. Proc of Symp on Plasma Chemical Processing. 217th National Meeting of American Chemical Society, 1999 (in press)
- 17 Helmut D, Reinhard M, Jürgen R. DD, 260 011, 1988
- 18 Ozin G A, Hugues F. J Phys Chem, 1982 (86): 5 174

李明伟 男, 30岁, 博士生, 已发表文章 10 余篇。

收稿日期: 1999-04-19

中图法分类号: TQ426

(上接第 49 页)

合金镀膜, 并研究了制备条件对合金镀膜性能的影响, 最终得到如下结论:

(1) 随着电流密度的升高, 电流效率减小, 合金镀层中 W 的含量逐渐增加。

(2) 当电流密度较低, W 的含量在 42.60% 以下时, 合金镀层为细微晶态和混合晶状态; 当电流密度高于 30mA/cm<sup>2</sup>, W 的含量在 42.60% 以上时, 合金镀层为非晶态结构。

(3) 随着电流密度的增加, 合金镀层表面逐渐出现球形突起物并且尺寸逐渐增大; 同时, 表面裂纹逐渐增多和加深。

(4) 合金镀层在晶态和混合晶态的结构状态下, 具有一定的饱和磁化强度和剩余磁化强度, 而当合金镀层完全转变为非晶态结构时, 镀层饱和磁化强度和剩余磁化强度非常低, 可以认为 Fe-W 非

晶态合金镀层为顺磁性体。

## 4 参考文献

- 1 Brenner A and Riddell G. J. Res Natn Bur Stand, 1947 (39): 385
- 2 小若正伦, 阮永丰. 金属, 1990 (6): 8
- 3 增本健著. 非晶态金属的基础. 1981
- 4 增本健, 渡边澈著. 非晶态电镀方法及应用. 日刊工业出版社, 1990
- 5 渡边澈. 铁和钢, 1987 (73): 2180
- 6 渡边澈, 渡边将志. 表面技术, 1997 (48): 549
- 7 姚素薇, 郭鹤桐, 王存等. 材料保护, 1992, 25 (5): 4
- 8 姚素薇, 赵水林, 郭鹤桐等. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13 (4): 350

王峰 男, 33岁, 日本东京都立大学大学院应用化学专攻客源研究员。

收稿日期: 1999-09-12

中图法分类号: TQ 153.2

(Department of Applied Chemistry, Institute of Chemical Technology Tianjin University, Tianjin, 300072)

**Abstract** The electrodeposited Fe-W amorphous alloy films were obtained in  $\text{Fe}^{2+}$  bath. The effects of current density on surface morphology, microstructure, magnetic property as well as current efficiency had been studied in details by using SEM and XRD etc.

**Key words** Fe-W, amorphous, electrodeposition, alloy film, magnetic property

## The Synthesis and Application of 2-Acrylamido-2-Methylpropane-sulfonic Acid and its copolymer

Wang Zhonghua

(Drilling Mud Technology Research Institute, Zhongyuan Oil Field, Puyang, 457001)

**Abstract** The synthesis and application of 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid (AMPS) and its copolymer are introduced. The AMPS and its copolymer are fine chemicals products and have a bright developing future.

**Key words** 2-Acrylamido-2-Methylpropane-sulfonic Acid (AMPS), copolymer, synthesis, application.

## Application of Plasma Technology to Zeolite Catalysis

Li Mingwei, Liu Changjun, Xu Genhui

(State Key Laboratory of Cl Chemical Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072)

**Abstract** The application of non-thermal plasma in preparation, regeneration, modification and reactions of zeolites has been discussed. The characteristics of catalytic plasma has also been addressed in this review.

**Key words** plasma, zeolite, catalyst

## Research on Synthesis of Mercaptoacetic Acid

Hou Qinglin

**Abstract** This paper describes the synthesis of mercaptoacetic acid by sodium hydrosulfide method. Mercaptoacetic is successfully synthesized and its conversion rate is high by control of temperature, concentration, pressure and time during the reaction.

**Key words** mercaptoacetic acid, synthesis, sodium hydrosulfide, chloroacetic acid

## The New Technology of the Off-gas Treatment of Melamine

Wang Mingke, Cheng Fenghua, Meng Lixin, Wang Xueyan

(The Design Institute of Cangzhou Dahua Group Co., Cangzhou, 061000)

**Abstract** The paper describes briefly the development principle of the new process for the off-line treatment of melamine, the process flow and the prospect of the main equipment application and popularization.

**Key words** selective absorbent, solubility control, absorb, desorb

欢迎访问化学工业出版社网站

本网站包含常备书目、推荐书目、出版动态以及新书介绍等栏目,是获得化工图书信息的快捷手段。<http://www.cip.com.cn>