

文章编号: 1001-3555(2012)05-0478-08

乙烯气相法制醋酸乙烯钯金催化剂的研究进展

李倩, 陶敏莉, 张敏华¹⁾
(天津大学 石油化工技术开发中心, 天津 300072)

关键词: 醋酸乙烯; 乙烯法; 钯金催化剂; 研究进展
中图分类号: O643 TQ 426 文献标识码: A

醋酸乙烯(Vinyl Acetate VAc)又称醋酸乙烯酯,是世界上用量最大的有机化工原料之一,广泛用于生产聚醋酸乙烯乳液与树脂(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯-醋酸乙烯共聚乳液(VAE)、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVC)、聚丙烯腈共聚单体以及缩醛树脂等衍生物,在涂料、浆料、粘合剂、涤纶、薄膜、皮革加工、合成纤维、土壤改良等方面应用,开发前景广阔^[1].

醋酸乙烯的工业生产方法按原料不同分为乙烯法、乙炔法和甲醇合成气法,表1列出了3种制备方法的工艺条件. 乙烯气相法具有工艺经济性优、能源利用率高、对环境危害小的特点,因此在世界范围内,该法生产的醋酸乙烯数量占总生产能力的

84%^[1]. 在我国,多采用能耗高、污染大的乙炔气相法,这是由我国资源结构决定的,即缺油,但含有丰富的电石及天然气乙炔资源. 近几年,由于环境以及能源危机,甲醇与合成气制醋酸乙烯的工艺得到开发,这种工艺不依赖石油资源,不需要单独的醋酸装置,而且没有副产物. 另外以生物质为原料的生物乙醇制取醋酸乙烯单体的工艺也已经实现了工业化,将逐渐得到重视,呈爆发式增长.

综上所述,在未来,乙烯气相法制醋酸乙烯将会占据更多的市场份额,而其催化剂的开发以及工艺的改进就显得尤为重要. 我们就乙烯气相法制醋酸乙烯的反应机理,所采用的双金属钯金催化剂体系的结构、制备方法、失活原因以及前景做以简要的概述.

表1 醋酸乙烯的生产方法
Table 1 The production methods of vinyl acetate

Method	Reactant	Condition	Catalyst
LPAA	Acetylene, Acetic acid	0.1 MPa, 30 ~ 70 °C	HgSO ₄ ·Hg ₃ (PO ₄) ₂
	Acetylene, Acetic acid	2.5 MPa, 170 °C	Zn(OAc) ₂
GPAA	Acetylene, Acetic acid steam	0.1 MPa, 170 ~ 230 °C	Zn(OAc) ₂ /C
GPAE	C ₂ H ₄ , O ₂ , Acetic acid steam	0.6 ~ 0.8 MPa, 100 ~ 200 °C	Pd-Au/KOAc/SiO ₂
LP AE	C ₂ H ₄ , O ₂ , Acetic acid	3 ~ 4 MPa, 100 ~ 130 °C	PdCl ₂ -CuCl ₂
AMS	Methanol, Acetic acid, Syngas	5.2 MPa, 180 °C	RhC ₂ -β-picoline-CH ₂ I-picoline-CH ₂ I

Note: LPAA is liquid-phase acetoxylation of acetylene; GPAA is gas-phase acetoxylation of acetylene
GPAE is gas-phase acetoxylation of ethylene; LP AE is liquid-phase acetoxylation of ethylene
AMS is acetoxylation of methanol and syngas

收稿日期: 2012-06-10; 修回日期: 2012-07-08.
作者简介: 李倩, 女, 生于1987年, 硕士研究生.
* 通讯联系人, 张敏华, 教授, 博士生导师, 研究方向为分子模拟与应用催化、生物质能源、超临界流体技术和系统集成与过程强化.
E-mail: mh Zhang@tju.edu.cn.

1 乙烯气相法制醋酸乙烯的反应简介

1.1 催化剂发展

1960 年俄国人 Moiseev 首先提出氯化钯、乙酸钠无水系统中乙烯合成乙酸乙烯的可能性^[2]。1965 年英国 ICI 公司建成以乙烯、氧气和乙酸为原料，以氯化钯-氯化铜系统为催化剂的液相法生产装置^[3]。1971 年，Somanos 等^[4]研究了 SiO₂ 以及 Al₂O₃ 上负载的纯钯催化剂的性能，发现醋酸乙烯的选择性达到 80% ~ 90%。此后，对于乙烯气相法，人们发现比起纯钯催化剂，加入另外一种金属的双金属催化剂催化性能更好，随即开发出 Pd-Au、Pd-Pt、Pd-Cd 等负载型双金属催化剂。其中，

Pd-Au 催化剂的活性近似是纯钯催化剂活性的 16 倍，选择性也达到 94%^[5]。目前，世界各国工业生产 VAc 所使用的催化剂基本有两种：USI 催化剂（氧化铝负载的醋酸钯、钯铂催化剂）和 Bayer 催化剂（二氧化硅负载的醋酸钯、钯金催化剂）。应用比较广泛的是 Bayer 催化剂体系，即 Pd-Au-KAcO/SiO₂ 催化剂体系。

我国从 70 年代开始研究乙烯气相法生产 VAc 的工艺，同时开发了一系列的钯金负载型催化剂。表 2 列出了上海石油化工研究院所研发的一系列钯金催化剂，除此之外，该研究院的杨运信，吴红卫等^[6-9]还致力于对乙烯气相法生产 VAc 工艺条件进行改进，并取得了一定成绩。

表 2 上海石油化工研究院开发的钯金催化剂
Table 2 Series of Pd-Au catalysts developed by Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology

Year	Catalyst	Property	Industrial applications
1985	CT-Ⅱ	Selectivity is above 94%	Yield is 66 kt/a
1998	CTV-Ⅲ	Selectivity is above 94%	Yield is 90 kt/a
2000	CTV-Ⅳ	10% higher activity than CTV-Ⅲ Selectivity is above 94.17%	Yield is 8.1% higher than CTV-Ⅲ
-	CTV-VA	High selectivity and space-time production rate	-

尽管目前乙烯气相法生产 VAc 所采用的钯金催化剂体系在工业生产中性能良好，应用相对成熟，但该催化剂价格昂贵，并且价格还在不断上涨。因而为了获得高活性、高选择性的催化剂，人们在催化剂的活性组分、形状、制备工艺等方面不断进行研究，寻求改进。

1.2 反应机理

对乙烯气相法制醋酸乙烯的反应： $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4 + 0.5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1)，人们提出了两种反应机理，如图 1 所示。第一种机理是由 Samanos^[4]在 1971 年提出的 Samanos 机理，即：在催化剂表面，乙烯以 π 键形式吸附在 Pd 原子上，与醋酸脱去羟基氢后的吸附态耦合，形成醋酸乙烯基-Pd 中间体，经 β -H 脱去后生成醋酸乙烯。另一种由 Moiseev^[2]以及 Nakamura 和 Yasui^[10]提出，称为 Moiseev 机理：乙烯在催化剂表面吸附后，在原子氧的作用下，先脱去一个氢原子，再与醋酸根吸附态直接耦合

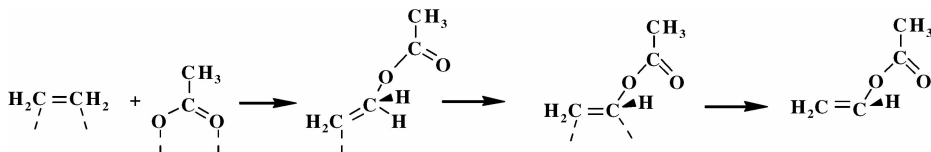
生成醋酸乙烯。这两种机理的速控步骤均是：吸附态乙烯与吸附态醋酸的耦合^[11]。Tysoe 课题组实验^[12,13]以及运用第一性原理研究^[14]了这两种反应路径，发现反应更倾向于遵循 Samanos 机理。目前，大多数研究者支持 Samanos 机理，但并没有否定 Moiseev 机理存在的可能性，因而该反应的机理仍存在争议，处于研究阶段，是一个研究热点。

2 钯金催化剂体系

2.1 活性组分

醋酸乙烯催化剂的主要活性组分是钯和金，起主要催化作用的是金属 Pd，金属 Au 并没有催化活性，但加入 Au 会显著提高 VAc 的产率和选择性^[15]，因而其作用一直是人们关注的问题。另外，金属 Pd 是以什么形式存在于催化剂体系中，又是以什么形式起活性作用，这些问题也引起人们注意，值得探索。

Samanos Mechanism:



Moiseev Mechanism:

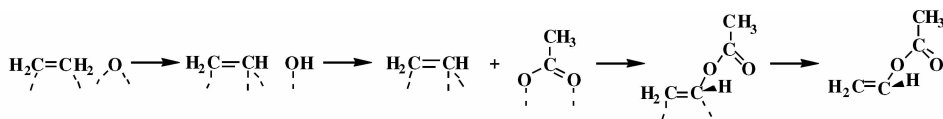


图 1 Samanos 机理以及 Moiseev 机理示意图

Fig. 1 Samanos Mechanism and Moiseev Mechanism

2.1.1 主要活性位 Norman 等^[16]采用 XRD, HREM/EDX 等手段检测商业用的新鲜 Pd-Au-K-SiO₂ 醋酸乙烯催化剂, 结果显示该催化剂中的钯存在两种形式: 4 ~ 5 nm 的 PdAu 合金粒子以及一种高度分散的组分 Pd. Samanos 等^[2]通过实验发现高度分散的 Pd 催化剂对生成 VAc 的催化活性非常低. 因而推断, 在醋酸乙烯合成时, PdAu 合金粒子起主要的活性作用.

Foils^[17,18]等通过实验发现, 钯金合金的表面组成随体相组成的不同而有所差异, 并且金原子倾向于在合金表面富集, 钯原子倾向于在体相富集. 这是由金的表面自由能低于钯的所引起的. 对于合金表面, 实验^[19,20]以及计算^[21]均显示, 在比较大的组成范围里, Pd 原子倾向于在表面形成单个 Pd 位及第二邻位 Pd 对 (非连续的, 距离最近的, 两个 Pd 单体组成的), 而不是连续的 Pd 位.

随后, Goodman 等^[22-23]发现对于醋酸乙烯反应, PdAu 合金粒子表面, 单个 Pd 位比连续 Pd 位的活性高, 其中第二邻位 Pd 对的活性最高, 如图 2. 同时发现合金 Pd/Au (100) 比合金 Pd/Au (111) 的活性高. García-Mota^[24], Mazzone^[11], Yuan^[21]等通过 DFT 计算也发现第二邻位 Pd 对的催化活性最高, 证实了 Goodman 实验得出的结论. 那么如何控制对于醋酸乙烯催化活性高的这种构型在合金表面的含量, 研究者也做了研究. Yi^[25]等焙烧不同组成的 PdAu 合金时, 发现对于 1 : 1 的 Pd-Au 体相组成, 表面 Au 原子数占表面总原子数的 82%; 对于 1 : 3 的 Pd-Au 组成, Au 原子占 93.5%; 对于 3 : 1 的 Pd-Au 组成, Au 原子占 65%, 焙烧温度为 527 °C. Han^[26]等结合 STM 和 LEISS 技术提出 PdAu 合金表

面的 Pd 分布受合金热力学性质的控制, 即在一定的焙烧温度下, 文献上显示为 375 ~ 550 °C, 第二邻位 Pd 对在合金表面的含量较高, 但文献中并没有报道在哪个焙烧温度下该构型的含量最高. 这些结论可以指导研究者在未来的催化剂合成中, 通过控制钯金的体相组成或者焙烧温度, 来控制催化剂合金粒子表面 Pd 与 Au 的几何分布, 从而实现控制催化剂的活性. 目前, 并没有催化剂合金颗粒表面分布可控技术应用的报道.

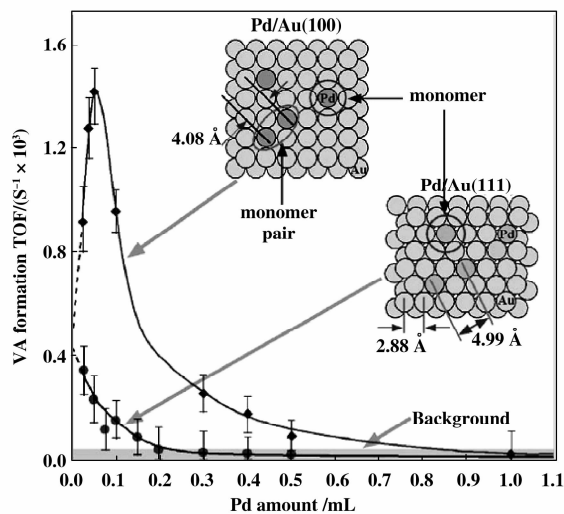


图 2^[22] 表面 Pd 含量与 VAc 生成率的关系

Fig. 2^[22] The relationship between Pd coverage of surface and VAc formation rates

2.1.2 活性组分 Au 钯金催化剂中 Au 的加入能够改变各物种在合金表面 Pd 原子上的吸附强度, 增强生成的醋酸乙烯分子的脱附能力^[27-28]. Chen

等^[23]认为 Au 的加入利于形成独立的 Pd 单体，能够阻止连续 Pd 原子的形成，从而阻止副反应的发生，有助于 VAc 选择性的提高，并且 Au 的加入可以避免催化剂的 CO 中毒，这是由于 CO 在 Pd 单体上的吸附强度较连续 Pd 位上的弱。Han 等^[28]认为在 VAc 合成过程中，Au 的加入可以抑制催化剂合金粒子形成体相 PdC，从而抑制催化剂的失活。Mike^[29]等证实了 Han 的结果，并发现 Au 可减少脱氢反应的发生，减少副产物生成，提高选择性。Au 的这些作用可归结为 Pd 与 Au 在形成合金之后所产生的合金作用，即配位效应 (Ligand effect)^[30] 和集团效应 (Ensemble effect)^[31]

Liu 等^[32]通过 DFT 计算 CO 在具有不同 Au 表面覆盖率的 Au/Pd(111) 合金表面的吸附能，结果显示 Au 表面覆盖量的增加使得 Pd 原子的 d 带中心减小，偏离了费米能级，使得 Pd 原子与 CO 之间的吸附作用减弱。这种 Pd 原子与 Au 原子之间的配位作用，在 Yuan^[21]的研究中也得到了证实。Liu^[32]等通过计算还定量描述了 Pd 与 Au 形成合金后，配位效应和集团效应在合金表面发生吸附时所占的比例，发现集团效应的作用要强于配位效应。

以上的研究结果表明，对于醋酸乙烯反应，钯金催化剂中的合金粒子起主要催化作用，其中合金表面第二临位 Pd 对构型的活性最高。而 Au 的加入：一方面改变了表面 Pd 原子的电子性质，使 Pd 原子的 d 带中心偏离费米能级，减弱了反应物与产物在 Pd 原子上的吸附强度。反应物的吸附强度减弱会阻止反应物的分解，并且更容易形成过渡态；而产物的吸附强度减弱利于产物的脱附，避免催化剂的中毒和产物的再分解。另一方面，合金表面 Pd 原子与 Au 原子形成的第二临位 Pd 对这种空间构型更有利于过渡态形成，从而生成 VAc。

2.1.3 其它活性组分 目前，已有很多有关加入第 3 种金属的醋酸乙烯钯金催化剂的专利报道，这些金属的用量远低于钯和金的量，但它们的加入确实改变了催化剂的活性以及选择性。这些金属的作用，所选择的金属与催化剂活性之间的关系，金属的用量与催化剂活性之间的关系，还未见报道，需要更进一步的探究。另外，不含贵金属 PdAu 的替代型催化剂也在不断研究中。表 3 列出专利中已报道的含有其它金属组分以及替代型催化剂和性能。

表 3 专利中的多组分催化剂以及性能
Table 3 Multicomponent catalysts and property in patents

Corporation/Individual	Active component	Property of catalyst
Celanese	Pd、Au、V	Selectivity of high-boiling residue drops from 1.1% ~ 1.5% to 0.5% ~ 0.8%. Space-time production rate of VAc increases.
	Pd、Au、La	High space-time production rate of VAc, and low selectivity of CO ₂ .
Nicolau	Pd、Au、Cu	High reactivity, low selectivity of CO ₂ and heavy product, and high productivity of VAc.
BP Amoco	Pd、Ba、M	Total yield of VAc is 96.6%.
Standard Oil	Pd、Ce	Selectivity of VAc is 94.8%.
Herzog	Pd、Cd、La	High selectivity and space-time production rate.
Zhou Sheng-hu	Pd、Cd、Ba、K、Mn、A (Na/W/Mg/Zn)、O	Low amounts of metal and high space-time production rate.

2.2 载体和助剂

2.2.1 载体 乙烯气相法制备醋酸乙烯催化剂主要是用活性组分浸渍载体制得，因而载体的强度、几何构型、表面积和孔隙率都是影响催化剂寿命和

活性的主要因素。工业上醋酸乙烯生产中应用的钯金催化剂多采用氧化铝或硅胶为载体，结合醋酸乙烯催化剂在实际生产过程需达到长时间抵抗乙酸的侵蚀、物理性质和机械性能均不发生变化的要求，

载体主要采用耐乙酸腐蚀,性能较好的 SiO_2 (多采用球形),也有采用 SiO_2 和 Al_2O_3 按一定比例配成的载体。

改善载体的比表面积、孔体积、改变载体的形状、加入另外的物质,都已证实可以有效的提高催化剂活性和选择性。近年来,催化剂颗粒异形化的新技术逐步发展起来,这种技术可以提高催化剂颗粒的有效因子,降低催化固定床反应器中的压力降,提高单位床层的外表面积。研究者借助这种技术,发现新型载体负载的催化剂的活性、选择性确实有提高^[33]。赵振兴等^[34]制备的载体呈“三叶草”结构,是将球形载体开孔所得,这种载体可以保证活性组分的均匀分布以及催化剂的机械强度,因而具有较高的活性。杨运信等开发的载体有:一种载体^[35]选取 SiO_2 或 SiO_2 和 Al_2O_3 的混合物,柱状,其截面呈网格状,网格孔的形状为三角形;一种载体为球状颗粒^[36],表面径向开有沟槽。所开发的这些载体制备的催化剂均具有较高的抗碎强度、堆积孔隙率以及适宜的比表面积,并且可以有效的降低床层压降。

除了载体的异性化技术,选择其它载体以及添加别的物质,也是研究者研究的一个方向。Celanese 公司以 TiO_2 代替氧化硅/氧化铝作为载体,在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.9 MPa 、氧体积分数为 5.2% 时,醋酸乙烯的选择性达到 98% ,空时产率最高可达 $1.4\text{ kg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,而同样条件下,氧化硅/氧化铝负载的催化剂的选择性通常低于 90% ,空时产率小于 $900\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。另外,以 TiO_2 为载体的催化剂还具有特别高的稳定性^[37]。Degussa 公司将焙烧过的 SiO_2 、水与甲基羟乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、蜡、聚乙二醇、聚环氧乙烷、多糖、硬脂酸镁/硬脂酸铝的部分物质混合制备成载体,该载体负载的催化剂,活性提高了 11% , CO_2 的选择性下降了 17% ^[38]。

2.2.2 助催化剂 醋酸乙烯催化剂中助催化剂一般使用乙酸钾,它帮助反应组分乙酸在 Pd 金属上缔合,促进物理吸附的乙酸离解和释放氢离子,减弱钯-氧间的键结合力,促进乙酸钯分解^[39]。此外还可抑制深度氧化反应,从而提高反应的选择性。在一定范围内,催化剂的活性随着乙酸钾含量的升高而升高。表 4^[33] 所示为醋酸钾含量与催化剂活性之间的关系,可以看出随着反应的进行,醋酸钾在不断流失,催化剂的活性也在不断下降。通常,工

程生产中采用连续补给醋酸钾的方法来降低因醋酸钾流失而造成催化剂活性的降低。

表 4^[33] 醋酸钾含量与催化剂活性之间的关系
Table 4^[33] The reaction of potassium acetate content and activeness of catalyst

Reaction time	Content of KOAc	Reactivity
/h	$/(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$	$/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h})$
20	29.88	333
40	29.64	340
60	29.46	315
80	29.04	311
110	28.79	291
120	28.68	284
140	28.18	268

2.3 催化剂的制备方法

乙炔气相法生产醋酸乙烯所使用的钯金负载型催化剂一般都是蛋壳型催化剂,即活性组分浓集在载体的最外层。这种催化剂通常采用浸渍法制得,一般步骤是:(1)将载体置于含钯/金化合物溶液(醋酸盐、硫酸盐、硝酸盐或是氯钯/金酸)中浸渍,制成催化剂前体;(2)用碱性化和物溶液(NaOH 或是 KOH)处理催化剂前体,进行陈化,温度一般为室温;(3)还原催化剂前体,使前体中的钯、金氢氧化物完全转化为金属钯、金;(4)洗涤和干燥催化剂前体,干燥温度不超过 $120\text{ }^\circ\text{C}$;(5)焙烧催化剂前体;(6)一般用醋酸钾溶液浸润催化剂前体;(7)干燥后制得成品催化剂。与均匀浸渍相比,这种方法得到的催化剂活性和选择性更高,并且贵金属的耗量低,催化剂的机械强度也高。

目前,研究者主要通过采用新的制备方法或是改变制备条件来开发高效的催化剂。制备方法方面:Saudi Basic 公司^[40]采用粉末沉淀剂与浸渍后的载体采用固-固混合技术,确保沉淀剂能与载体孔中的 Pd 和 Au 化合物溶液接触。该法制备的催化剂选择性提高,空时产率也得到提高。分布浸渍的方法也可以提高催化剂性能^[41],这种方法通常是先浸渍 Pd,再浸渍 Au。这种方法减少了 Au 的陈化过程,提高了 Au 的保留值,因而制得的催化剂具有较高的活性以及选择性。制备条件方面:姚东健^[42]等的专利中,在含有醋酸的气氛中焙烧催化剂前

体, 将焙烧温度设为 250 ~ 350 °C, 在该条件下制得的催化剂同样具有良好的反应性能. 该方法的优势在于低焙烧温度降低了能耗以及对焙烧工艺条件的操作要求. 另外, 采用不同的前驱体, 使用不同的还原剂等等都使催化剂的性能有所不同, 在专利中都有报道.

3 催化剂失活

一般来讲, 催化剂的失活原因主要有: 1. 中毒引起的失活; 2. 催化剂的烧结和热失活; 3. 催化剂结焦和堵塞引起的失活. 对于醋酸乙烯催化剂体系, 失活的原因也不外乎这 3 点.

3.1 中毒引起的失活

Han 等^[5]实验发现向醋酸乙烯反应体系中加入一定量的 CO 会造成钯金催化剂的失活. 这属于可逆中毒, 当停止通入 CO 后, 催化剂活性得到恢复. Chen 等^[23]认为 CO 对催化剂的毒性作用是因为 CO 在催化剂表面连续 Pd 上的脱附温度较高, 在醋酸乙烯的反应条件下, 占据了反应的活性位. 因此, 在实际生产需要严格控制原料中的 CO 的载入量, 以避免催化剂的活性受到影响. 另外, 杨运信等^[43]对比研究了新鲜催化剂和使用 33 个月失活的催化剂, 发现失活的催化剂表面覆盖了一些大分子稠环有机物, 推测这些大分子稠环物质是造成催化剂最终失活的一个重要原因. 这些大分子稠环物质可能是由于反应过程中产生的副产物生成的, 具体反应路径还未见报道.

3.2 催化剂的烧结和热失活

Abel^[44]等研究了 Pd-Cd-K/SiO₂ 催化剂的失活动力学, 发现失活的主要原因是由于醋酸钯的迁移造成了催化剂的烧结. 而 Norman^[16]等研究 Pd-Au-K/SiO₂ 催化剂时, 发现 PdAu 合金粒子逐渐长大过程中合金组成并没有变化, 因而认为催化剂的烧结是由于 PdAu 合金粒子长大形成团簇引起的, 并不是由于醋酸钯的迁移, 这也解释了为什么催化剂在反应过程中活性降低, 而选择性变化很小. Smejkal 等^[45]也认为失活的一个原因是由金属颗粒的烧结引起的. Pohla^[46]等实验证实在长时间反应后, 催化剂表面结构会发生变化, Pd 原子会从催化剂体相向表面迁移, 形成连续 Pd 位, 而使催化活性高的单体 Pd 以及第二临位 Pd 对的表面覆盖率减少, 造成催化剂活性降低. 一般情况下, 烧结引起的催化剂失活属于不可逆的, 不能再生. 但可以通过控

制反应温度以及加入热稳定剂来延缓烧结的速度, 这些方面还未见报道, 需要进一步的研究.

3.3 醋酸钾的流失

醋酸钾的流失以及过量补给也是催化剂活性降低的一个原因^[3]: 一方面醋酸钾在生产工程中因反应温度较高会不断流失; 另一方面当补给的醋酸钾负载量成倍增加时, 堆密度会升高, 比表面积会下降, 醋酸钾会覆盖活性中心, 导致活性降低. 但可以采取一定的措施减少因醋酸钾而造成的活性降低, 例如在工业生产通过合理调节补充醋酸钾, 使流失与补给间建立恰当的平衡来解决因醋酸钾的流失造成的催化剂失活.

3.4 杂质引起的失活

卤化盐的存在也会造成催化剂失活, 例如乙酸吸附物乙酸-Pd 在氯离子的存在下会发生歧化反应, 影响 VAc 的生成.

4 展 望

随着环境以及能源危机的愈演愈烈, 乙烯气相法的重要性更加突出, 特别是以生物质生产的乙烯为原料的绿色工艺路线必将会得到重视. 目前, 工业中应用的醋酸乙烯催化剂的活性通常采用以下手段进行改善: 添加不同金属组分、改进制备方法、改变制备条件、改善载体形状、调节钯金用量、寻求替代催化剂. 但是对于该反应以及催化剂体系的许多理论问题并没有得到解决: 反应机理、Au 与 Pd 之间的协同作用、催化剂活性降低的关键因素, 影响寿命的关键原因. 在以后的研究中, 这些问题都有待解决, 以期能够指导开发出活性位含量可控的催化剂, 提高催化剂的活性. 另外对于工艺条件的改进也有很大的研究潜力.

参考文献:

- [1] Nie Ying(聂颖), Xiao Ming(肖明). Production technology progress and market analysis of vinyl acetate[J]. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates* (精细化工原料及中间体), 2011, **3**: 14-18
- [2] Moiseev I I, Vargaftic M N, Syrkin Y L. The mechanism of the reactions between palladium salts and olefins in hydroxyl-bearing solvents[J]. *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1960, **133**(2): 377-380
- [3] Zhang Xu-zhi(张旭之), Wang Song-han(王松汉), Qi Yi-zheng(戚以政). Ethylene Derivatives Technology(乙烯衍生物工学)[M]. *Chemical Industry Press* (化学工

- 业出版社), 1995. 575-576
- [4] Samanos B, Boutry P, Montarnal R. The mechanism of vinyl acetate formation by gas-phase catalytic ethylene acetoxidation[J]. *J. Catal.*, 1971, **23**: 19-30
- [5] Han Y F, Wang J H, Kumar D, *et al.* A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, **232**: 467-475
- [6] Yang Yun-xin (杨运信), Wu Hong-wei(吴红卫). Industrial applications of serials of CTV catalysts for acetoxidation of ethylene to vinyl acetate[J]. *Vinylon Communication*(维纶通讯), 2005, **25**(2): 17-19
- [7] Yang Yun-xin (杨运信), Zhang Li-bin (张丽斌), Zhang Shi-fu (张士福), *et al.* Single-tube test of CTV-VA catalyst for acetoxidation of ethylene to vinyl acetate [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*(化学反应工程与工艺), 2009, **25**(3): 266-270
- [8] Wu Hong-wei(吴红卫). Commercial application of CTV-IV vinyl acetate catalyst[J]. *Petrochemical Technology in Jinshan*(金山油化纤), 2002, **4**(21): 1-4
- [9] Zhang Zhi-dong(张治东). Optimization of domestication process of CTV-IV catalyst [J]. *Economics i11 Petrochemicals*(石油化工技术经济), 2007, **23**(5): 12-16
- [10] Nakamura S, Yasui T, The mechanism of the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate from ethylene in a heterogeneous gas reaction [J]. *J. Catal.* 1970, **17**: 366-374
- [11] Mazzone G, Rivalta I, Russo N, *et al.* The geometric effect in palladium gold catalysis: Is the coupling the rate-determining step in the vinyl-acetate synthesis [J]. *Chem. Commun.*, 2009, **14**: 1852-1854
- [12] Stacchiola D, Calaza F, Burkholder L, *et al.* Vinyl acetate formation by the reaction of ethylene with acetate species on oxygen-covered Pd(111)[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 15384-15385
- [13] Stacchiola D, Calaza F, Burkholder L, *et al.* On the reaction mechanism for the formation of vinyl acetate by the reaction of ethylene with acetate species on palladium (111) [J]. *Angew. Chem.*, 2005, **44**: 4572-4574
- [14] Stacchiola D, Calaza F, Neurock M, *et al.* Coverage effects on the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate: comparison between theory and experiment[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**: 2202-2207
- [15] Provine W D, Mills P L, Lerou J J. Discovering the role of Au and KOAc in the catalysis of vinyl acetate synthesis [J]. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101**: 191-200
- [16] Macleod N, Keel J M, Lambert R M. The effects of ageing a bimetallic catalyst under industrial conditions: a study of fresh and used Pd-Au-K/silica vinyl acetate synthesis catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **261**: 37-46
- [17] Foiles S M. Calculation of the surface segregation of Pd-Cu, Pd-Ag, and Pd-Au alloys[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1987, **5**: 889-891
- [18] Jablonski A, Overbury S H, Somarjai G A. The surface composition of the gold-palladium binary alloy system [J]. *Surf. Sci.*, 1977, **65**(2): 578-592
- [19] Maroun F, Ozanam F, Magnussen O M, *et al.* The role of atomic ensembles in the reactivity of bimetallic electrocatalysts[J]. *J. Science*, 2001, **293**(5 536): 1811-1814
- [20] Yi C W, Luo K, Wei T, *et al.* The composition and structure of Pd-Au surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 18535-18540
- [21] Yuan D W, Gong X G, Wu R Q. Atomic configurations of Pd atoms in PdAu(111) bimetallic surfaces investigated using the first-principles pseudopotential plane wave approach[J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**: 085428(1/5)
- [22] Chen M S, Luo K, Wei T, *et al.* The nature of active sites of Pd-Au alloy for vinyl acetate synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2006, **117**: 37-45
- [23] Chen M S, Goodman D W. Promotional effects of Au in Pd-Au catalysts for vinyl acetate synthesis[J]. *Chin. J. Catal.*, 2008, **29**(11): 1178-1186
- [24] Garcia-Mota M, Lopez N. Template effects in vinyl acetate synthesis on Pd/Au surface alloys: a density functional theory study[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**: 14406-14407
- [25] Yi C W, Luo K, Wei T, *et al.* The composition and structure of Pd-Au surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 18535-18540
- [26] Han P, Axnanda S, Lyubinetsky I, Goodman D W. Atomic-scale assembly of a heterogeneous catalytic site [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**: 14355-14361
- [27] Haley R D, Tikhov M S. The surface chemistry of acetic acid on Pd{111} [J]. *Catalysis Letters*, 2011, **76**: 125-130
- [28] Han Y F, Kumar D, Sivadinarayana C, *et al.* The formation of PdC_x over Pd-based catalysts in vapor-phase vinyl acetate synthesis: does a Pd-Au alloy catalyst resist carbide formation[J]. *Catal. Lett.*, 2004, **94**: 131-134
- [29] Mike B, Chris M. On Pd Carbide Formation and vinyl acetate synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2004, **98**: 67
- [30] Schneider U, Busse H, Link R, *et al.* Interaction

- properties of molecules with binary alloy surfaces[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1994, **12**: 2069–2074
- [31] Sachtler J W A, Somorjai G A. Influence of ensemble size on CO chemisorption and catalytic n-hexane conversion by Au-Pt (111) bimetallic single-crystal surfaces [J]. *J. Catal.*, 1983, **81**: 77–94
- [32] Liu P, Norskov J K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**: 3814–3818
- [33] Zhou Jian (周建). The development of type CTV-V catalyst for vinyl acetate synthesis by ethylene acetoxylation. Graduate dissertation of east China university of science and technology (华东理工大学硕士论文)[D], 2012
- [34] Zhao zhen-xing (赵振兴). Global optimization of noble-metal catalyst pellet and fixed-bed reactor[J]. Doctoral dissertation of zhe jiang university (浙江大学博士论文)(D), 1992
- [35] Yang Yun-xin (杨运信), Zhang Li-bin (张丽斌). CN [P]. 2686719Y (中国专利), 2002
- [36] Yang Yun-xin (杨运信), Zhang Li-bin (张丽斌), Yao Jian-dong (姚建东) *et al.* CN [P]. 1171680C (中国专利), 2003
- [37] Hagemeyer A, Dingerdissen U. US [P]. 6603038. 2003
- [38] Tacke T, Krause H. US [P]. 6821922. 2004
- [39] Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J (Eds.). Handbook of Heterogeneous Catalysis [M]. Wiley-VCH, Weinheim, 1997, **5**: 2295
- [40] Khanmamedova A K, Li B H. WO [J]. 2003011137. 2004
- [41] Nicolau I. CN [P]. 1216482A (中国专利), 2001
- [42] Yao Jian-dong (姚建东), Yang Yun-xin (杨运信), Zhang Li-bin (张丽斌), *et al.* CN [P]. 1539552A (中国专利), 2001
- [43] Yang Yun-xin (杨运信), Zhang Li-bin (张丽斌), Zhang Shifu (张士福), *et al.* The aging research of Pd-Au/SiO₂ catalyst of vinyl acetate [J]. *Vinyon Communication* (维纶通讯), 2010, **30**: 20–24
- [44] Abel R, Prauser G, Tiltscher H. Deactivation of a vinyl acetate catalyst [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 1994, **17** (2): 112–118
- [45] Smejkal Q, Linke D, Bentrup U, *et al.*, Combining accelerated activity tests and catalyst characterization: a time-saving way to study the deactivation of vinylacetate catalysts, *Appl. Catal. A*, 2004, **268**: 67–74
- [46] Pohla M M, Radnik J, Schneider M, *et al.* Bimetallic PdAu-KOAc/SiO₂ catalysts for vinyl acetate monomer (VAM) synthesis: Insights into deactivation under industrial conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, **262**: 314–323

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价20.00元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。邮发代号:54-69。E-mail信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088。

