

超声波在催化过程中的应用

于凤文 计建炳 刘化章

(浙江工业大学化工学院 杭州 310014)

2001 年 5 月 28 日收到

摘要 简述了声化学效应的作用机理,并综述了超声在催化反应、催化剂的制备及再生过程中的应用。

关键词 声化学,空化效应,催化反应,催化剂

Application of ultrasound in catalytic process

YU Fengwen JI Jianbing LIU Huazhang

(College of Chemical Engineering, Zhejiang of Industry. Hangzhou 310014)

Abstract This article briefly summarizes the mechanism of sonochemistry and reviews the applications of ultrasound in catalytic reaction, catalyst manufacture and catalyst regeneration.

Key words Sonochemistry, Cavitation effect, Catalytic reaction, Catalyst

1 引言

上个世纪 20 年代,人们首次发现了超声波可以加速化学反应。随后产生了研究在超声波作用下物质进行化学反应的一门新兴交叉学科——声化学^[1] (Sonochemistry)。自声化学诞生以来,化学工作者们对超声场在化学各个领域中的研究工作从未间断。尤其是近年来,随着功率超声设备的普及与应用,使得声化学的研究工作蓬勃开展,国际及国内的研究论文骤然增多,学术交流非常活跃。为促进这一学科的发展,国际声化学界于 1994 年创办了《超声化学》(Ultrasonics Sonochemistry)杂志。

众所周知,对化学反应过程当有催化剂加

入时,可以加速化学反应,缩短反应时间,降低反应条件。但是即便如此,有些催化反应过程所需的环境仍较为苛刻,如高温、高压、反应时间长,产率较低。众多实验结果表明,将超声波应用于催化反应过程,可进一步提高其反应速度、缩短反应时间、提高目的产物的产率、使反应在温和的条件下进行。本文概述声化学效应的作用机理,并介绍其在催化过程中的一些应用。

2 超声波在催化反应中的作用机理

超声波的化学促进作用,并非是声场与反应物分子的直接作用结果,而是源于超声空化

现象。声空化是指原存在于液体中的气泡核在声场的作用下振荡、生长和崩溃闭合的过程。一般认为, 气泡崩溃时, 在极短时间内在气泡内的极小空间里, 形成局部热点, 产生 5000K 以上的高温及 50MPa 的高压。之后, 热点急剧冷却, 冷却速率高达 10^9K/s 。因此, 空化可以看作是聚集声能的一种形式, 能够在微观尺度内模拟反应器内的高温高压反应, 为一般条件下难以实现或不可能实现的催化反应提供了一种非常特殊的物理化学环境, 使得催化反应可以在较温和的环境下进行。例如, 在液-液均相反应体系中, 在室温、常压或稍高的条件下, 声空化即有利于反应物的裂解和自由基的形成, 进而引发一系列化学反应, 加快化学反应速率, 并提高了产率。

另外, 当气泡崩溃产生高温高压的同时, 还伴随有强烈的冲击波和速度可达 100m/s 的微射流。对液-固非均相催化体系起到了很好的冲击作用。其影响包括: (1) 冲击波和微射流可不断清洗剥除催化剂表面吸附的反应物和杂质, 强烈时则可侵蚀固体表面; (2) 导致分子间强烈的相互碰撞和聚集, 使催化剂的结构、组成及反应活性产生显著的变化; (3) 强化传质过程。所以超声对体系的作用主要在于增加了反应的表面积, 从而加速化学反应。

3 超声在催化反应中的应用

超声加速催化反应、提高产率的例子有很多。研究工作主要分为 (1) 金属表面上的催化反应; (2) 相转移催化反应; (3) 酶催化反应等几个方面。现将有代表性的一些工作简述如下。

3.1 金属表面上的催化反应

催化反应无论在实验室还是在工业生产中均具有重要作用, 然而多数的催化反应需要用贵金属作为催化剂。超声场的介入对于激活低活性金属, 降低费用带来了希望。

在金属表面上的催化反应中, 最具影响的

是 Suslick^[2,3] 等人的工作。他们研究了用镍粉作催化剂的烯烃加氢反应, 发现在超声作用下, 该反应可在常温常压下进行, 其反应活性增大十多万倍。该发现因此成为科学技术上的重大突破, 而被列入 1987 年科技大事之一。为了了解之所以会产生如此神奇的效果, Suslick 等人用电子扫描显微镜考察了超声辐照对镍粉表面形态的影响, 如图 1 所示。最初镍粉是凹凸状的结晶, 超声处理后, 形成了光滑的球形。这是由于超声空化引起的冲击波和微射流激起颗粒之间的相互碰撞, 导致镍粉表面的氧化膜(钝化膜) 被清除, 从而形成了一种清洁光滑的颗粒, 使镍粉的活性显著提高。这可以从超声处理后镍粉表面的氧含量显著降低得到证实, 见图 2。

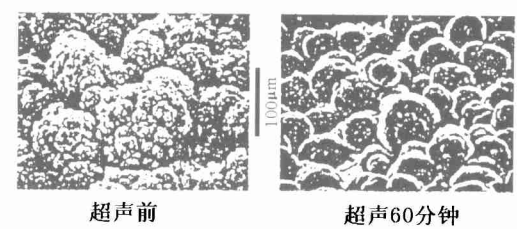


图 1 超声场对镍粉表面形态的影响

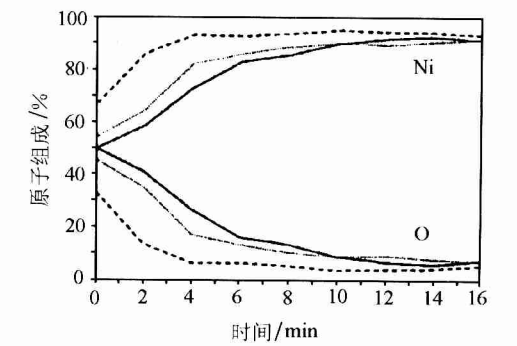


图 2 超声场对镍粉表面氧含量的影响

超声场在金属表面上催化反应的应用例, 见表 1。

另外, 超声辐照还可能改变反应路径, 得到不同产物^[9]。如:

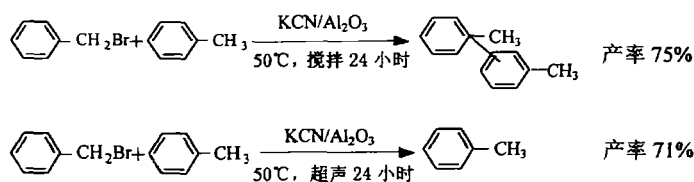
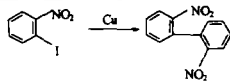
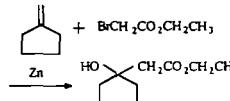
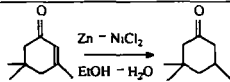


表 1 超声波在金属表面上催化反应中的应用例

催化反应	传统条件	超声条件	文献
	63℃, 搅拌 2 小时 产率 < 1.5%	63℃, 20kHz, 135W, 超声辐照 2 小时。 产率: 70.4%	4
	80℃, 搅拌 12 小时 产率: 50%	25~30℃, 在 50/60kHz, 150W 超声清洗槽内, 辐照 30 分钟。 产率: 98%	5
	搅拌 48 小时 产率: 62%	超声辐照 2.5 小时 转化率: 97%	6
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} \xrightarrow[\text{THF}]{\text{Li, DMF}} n\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	常温, 搅拌 10 分钟, 产率 < 10%	10℃, 在 40kHz 超声清洗槽内, 辐照 5 分钟 产率: 88%	7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow{\text{Li}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	几乎不反应	超声辐照 10 分钟(50/60kHz, 150W) 产率: 70%	8

3.2 相转移催化反应

对于液-液非均相(如水相与有机相)反应,其反应条件相当苛刻(如高温条件),需要强烈的机械搅拌。但是即便如此,反应速度仍然较慢,产率不高,副反应多。上个世纪 70 年代,人们发现了相转移催化剂(Phase Transfer Catalyst)能够跨越水相与有机相反应的障碍,使得这类反应可以顺利进行。

近年来,许多化学工作者将超声辐照与相转移催化剂(PTC)相结合引入有机合成中。两项技术互为补充,极大地提高了反应产率,成倍地缩短了反应时间,降低了反应条件,使反应在常温下就能顺利进行,甚至不需要机械搅拌。

许临晓等人^[10]研究了二氯卡宾与苯乙烯的加成反应。反应在四种条件下进行:(1)超声辐照;(2)PTC(0.13%mol 季铵盐 TEBA);(3)超声辐照与 PTC(0.04%mol TEBA)共同作用;(4)机械搅拌。实验结果如图 3 所示。在只有 PTC 存在时激烈搅拌 4 小时,仅得到

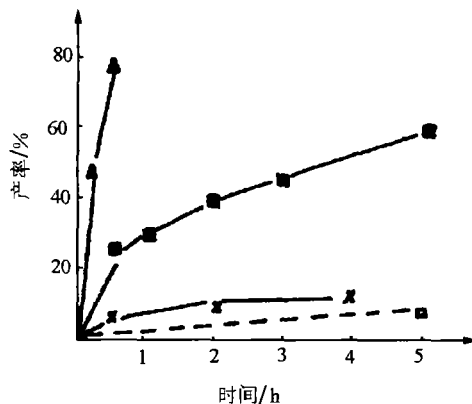


图 3 不同条件下二氯卡宾与苯乙烯的加成反应

▲—0.4%mol TEBA/超声
■—无 PTC/超声
×—0.13%mol TEBA/机械搅拌
□—无 PTC/机械搅拌

15% 的加成产物,略好于不加 PTC 时的反应结果;而加入超声后,其产率大幅增加。可见对此反应起主导作用的仍是超声波。超声辐照对相转移催化反应的作用是:超声空化产生的

表 2 超声波在相转移催化反应中的应用例

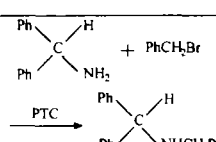
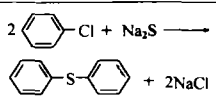
反应	相转移催化剂	反应条件	反 应 时 间	产 率	文 献
	PTC	搅拌	48 小时	70%	11
	PTC	超声辐照	4 小时	98%	
吡啶在烷基化试剂 (C ₆ H ₅ Br) 下的 N-烷基化反应	聚氧乙烯醇	20℃ 下搅拌	8 小时	80%	12
	聚氧乙烯醇	超声	2 小时	95%	
	四丁基硝酸铵	20℃ 下搅拌	3 小时	19%	
	四丁基硝酸铵	超声	1.3 小时	90%	
	0.4%w/vTBAB(溴化四丁铵)	搅拌	4 分钟	38%	13
	无 PTC	超声	4 分钟	10%	
	0.4%w/vTBAB	超声	4 分钟	45%	
	无 PTC	不加超声	4 分钟	7%	
豆油的皂化反应	十六烷基三甲基铵溴化物 (CTAB)	35℃ 下搅拌	3 小时	53%	14
	无 PTC	35℃ 下超声	3 小时	18%	
	CTAB	35℃ 下超声	3 小时	70%	

表 3 超声场在酶催化反应中的应用例

酶催化反应	反应条件	文献
由酵母合成对映异构缬氨酸	全酵母, 产率: 19%。 超声辐照 (20kHz, 40W/cm ²) 酵母 2hrs, 产率 83.9%	16
以酪朊作底物, 固定于琼脂胶上的 α-胰凝乳蛋白酶	20kHz 超声辐照可使 α-胰凝乳蛋白酶的活性提高 2 倍	17
苯乙醇酯在二异丙基醚中被苯乙醇酯分解酶催化分解	30kHz, 0.5W/cm ² 脉冲 超声波作用下, 可使分解速度增加 10 多倍	18
固定于多孔聚苯乙烯上的 α-淀粉酶的水解反应	7MHz 超声辐照, 可使淀粉酶的活性增大 2.5 倍	19

高温高压为反应提供了条件, 声致乳化增大了反应的相界面, 从而减少甚至取消 PTC 的加入量, 促进了反应的进行。

表 2 列举了一些超声波与 PTC 协同作用于化学反应的实例。

3.3 酶催化反应

超声辐照能促进底物分子之间的相互作用, 强化反应物进入及生成物离开酶活性中心的传质过程, 从而增强酶的活性, 促进酶催化反应。其机理有估计是酶在微射流的作用下受

到较大的切向力作用, 使媒质质点运动增强, 质量传递加速。如在低乳糖含量的酸牛奶生产过程中, 可通过添加 β-半乳糖苷酶, 使乳糖水解, 以降低乳糖含量。用传统方法生产, 乳糖浓度只减少 39-51%。而超声辐照可激活 β-半乳糖苷酶, 乳糖浓度可减少 71-74%, 含量明显下降^[15]。

有关超声辐照促进酶催化反应的报道还有许多, 列于表 3。

4 超声用于催化剂的制备和再生

4.1 催化剂制备

超声波在催化剂的制备过程中, 可增加活性组分的渗透性 (penetration), 使其均匀分散, 增加催化剂的比表面, 因而提高催化剂活性。如意大利米兰大学的 Bianchi C.L. 等^[20] 在 H₂PdCl₄ 溶液中, 将母体 PdCl₂ 浸渍在活性炭载体上。在浸渍过程中, 辅以频率 20kHz、声强 109Wcm⁻² 的超声场, 作用时间 15min, 随后在 80℃ 的甲酸钠中还原。实验结果表明: (1) 超声作用没有改变载体的微孔分布, 而是有利于消除粒子的聚结, 使活性金属 (Pd) 在载体表面的分散度提高。 (2) Bianchi 用离子层析法

测定了催化剂残留 Cl^- 的含量,发现超声可以消除 Cl^- 。而传统方法制备的催化剂,残留的 Cl^- 为 0.35% (wt/wt)。由于 Cl^- 对催化剂有毒害作用,所以在催化剂制备之后,必须连续洗涤数次,以除去 Cl^- ,但洗涤又有可能引起活性组分的流失。故超声技术很好地解决了这一问题。(3)通过苯乙酮的催化加氢反应测定其催化活性。当转化率达到 90% 时,由超声方法制备的催化剂催化加氢只需 12min,而不加入超声制备的催化剂则需要 16min。表明超声场作用可提高催化剂的活性。Bianchi 等认为,在浸渍过程中,超声空化所引起的冲击波和微射流能够推动活性组分进入载体的孔内而形成所谓的“蛋白”催化剂。

用超声方法制备催化剂的一些其它例子,列于表 4。

大多数的金属催化剂是负载于高表面积固体上的负载型催化剂。传统方法制备的金属粒子大小不均匀,分散于载体的不定的孔结构中。而如果把金属催化剂制成纳米结构,则可使其均匀地附着于载体的外表面,对催化剂的制备具有潜在的优越性。

Suslick 及其合作者在用超声方法制备纳米级催化剂方面作了大量工作^[25],包括制备负载型金属催化剂、金属氧化物及合金等。例如,他们在癸烷溶液中,将超声波作用于羰基铁,从而在硅胶表面制备出了硅基无定型纳米铁催化剂(3-8nm)。通过 Fischer-Tropsch 合成反应测定其催化活性,发现超声作用制备的纳米铁催化剂的活性比传统方法高 1 个数量级,并且在低温 ($t < 250^\circ\text{C}$) 时表现出了高活性。而由传统方法制备的铁催化剂在低温时则无活性。Suslick 等人对上述现象做出如下解释,他们认为在低温条件下,当超声作用于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 溶液时,形成了高度缺陷的表面,从而铁的无定型态得以保留,因此表现出了较高的活性。

4.2 催化剂的失活与再生

引起催化剂失活的原因有三种:中毒、烧结和结焦。中毒本质上是由于某些吸附质优先

表 4 超声波在催化剂制备中的应用例

体系	效果	文献
沸石 NaA 的合成	粒径减少,且分布均匀	21
用于乙基丙酮酸酯加氢反应的铂催化剂	粒径由 6.7nm 减至 4.2nm,产率提高一倍	22
氧化铬-氧化铅催化剂	空隙率增加 9%,比表面积增加 40%	23
Fe_2O_3 90%- Al_2O_3 10% 合成氨催化剂	活性提高 3-4 倍	24

吸附在催化剂的活性部位上,引起催化剂的性质发生变化,影响催化剂对反应物的吸附及催化作用,使活性下降。烧结是由于长时间的高温引起了催化剂的物理化学性质变化,如孔隙率降低,活性中心减少等。结焦引起的失活是指催化剂表面活性中心被遮盖,使反应物分子不能接近造成的。

在工业生产中,尤其是在一些大型工厂中,催化剂价值高达几百万美元。如何对失活催化剂进行再生,以降低生产成本,提高经济效益,减少环境污染,成为人们关注的问题。目前,将超声波用于催化剂的再生已取得了一定进展,尤其对烧结和结焦引起失活的催化剂的再生,效果更为显著。

美国 EXXON 公司 Henry^[23] 报道,用超声波可使加氢裂解使用的持久失活的镍-钼催化剂得以再生。云南大学鲍慈光、赵逸云等人^[26] 利用超声波从废触媒中回收活性炭,实验结果表明,在声强 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$, 频率 27kHz 的超声条件下,在室温的水中超声处理 15min,再经 650°C 活化 0.5hr,再生后的活性碳便可以达到林业部标准 (LY216-79)。他们认为,由于超声的声毛细效应,在微孔中有更强的清洗作用,因此可将微孔中的醋酸锌大量洗脱,使活性炭的表面积增加,达到回收的目的。

5 结语

功率超声目前已在清洗、乳化、固体粉碎和分散等场合获得成功的工业应用。近 20 年

来, 超声催化研究工作也已取得了长足进展, 引起化学工作者们的广泛重视。人们利用超声来加速化学反应, 甚至改变反应路径, 获得新产品。在催化剂的制备过程中, 超声也存在较强的优势, 具有广阔发展前景。

但是, 超声并不是对所有的催化反应都起作用。这就需要搞清楚超声对催化反应作用的真正机理, 而不是停留在表面现象上, 如超声可以强化传质过程, 增强液-固间的相互扩散, 增加反应体系的活化能及振动因子。另外, 超声反应器在设计和放大时, 还缺乏工程数据的指导, 因此还有许多工作要做, 还有许多新的领域要探索, 如超声频率、功率对不同催化反应或催化剂制备影响规律, 在大型设备中超声场的分布规律等。要求声学 and 化学工作者不断努力, 开发出适合于化工生产的功率超声设备, 使超声这一过程强化技术更具有生命力, 使之成为商业化的工业生产手段。

参 考 文 献

- 1 林仲茂. 应用声学, 1993, **12**(1): 1-5.
- 2 Suslick K S, Casadonte D J, Doktycz S J. *Solid State Ion*. 1989, **32/33**: 444-452.
- 3 Suslick K S, Casadonte D J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 3459-3461.
- 4 Lindley J, Mason T J. *Chem. Soc. Rev.*, 1987, **16**: 275-311.
- 5 Han B H, Boudjouk P. *J. Org. Chem.*, 1982, **47**: 5030-5032.
- 6 Petrier C, Luche J L. *Tetrahedron Lett.* 1987, **28** (21): 2347-2352.
- 7 Petrier C, Gemal A L, Luche J L. *Tetrahedron Lett.* 1982, **23**: 3361-3364.
- 8 Han B H, Boudjouk P. *Tetrahedron Lett.* 1981, **22** (9): 2757-2758.
- 9 Ando T, Sumi S, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984a: 439-440.
- 10 许临晓, 陶凤岗, 于同隐. 化学学报, 1988, **46**(4): 340-344.
- 11 Porter C W, Young L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**: 1494.
- 12 Davidson R S, Patel A M, Safdar A. *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**: 5907.
- 13 Hagenson L C, Naik S D, Doraiswamy L K. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, **49**(24A): 4787-4800.
- 14 Bhatkhande B S, Samant S D. *Ultrasonics. Sonochemistry*, 1998, (5): 7-12.
- 15 Toba T, Hayasaka I, Taguchi D M. *Ultrasonics*, 1992, **30**(1): 39.
- 16 冯若, 逸云, 李化茂等. 生物化学与生物物理进展, 1994, **21**(6): 500-503.
- 17 Ishimori Y, Kurabe I, Suzuki S. *J. Molec. Catal.*, 1981, **12**(2): 253.
- 18 Zeng Mingsun, Uwe Faust. 14th ICA Proceeding, 1992: C6-5.
- 19 Rosenfeld E, Schmidt. *Archives. of Acoustics*, 1984, (9): 105.
- 20 Bianchi C L, Gotti E, Toscano L, et al. *Ultrasonics. Sonochemistry*, 1997, (4): 317-320.
- 21 Lindley J. *Ultrasonics*, 1992, **30**(3): 163-167.
- 22 B é la Torok, K ó roly Felfoldi, Gerda Szakonyi, et al. *Ultrasonics. Sonochemistry*, 1997, (4): 301-304.
- 23 邱生鲁, 黄长生. 现代化工, 1989, **9**(9): 23-26.
- 24 Petrento V A. *Geterogenimyl Katal*, 1975, (3): 173.
- 25 Moser W R, ED. *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*. New York: Academic Press, 1996. 197-211.
- 26 鲍慈光, 赵逸云, 冯若等. 南京大学学报, 1995, **31**(2): 242-247.