

— 进展与展望 —

催化设计

CATALYST  
DESIGN

〔美〕 L. L. 赫格达斯 主编



化学工业出版社

PROGRESS AND PERSPECTIVES

# 催 化 剂 设 计

## ——进展与展望

〔美〕 L. L. 赫格达斯

彭少逸 郭燮贤

译

闵恩泽 高 滋

烃 加 工 出 版 社

## 内 容 提 要

本书从不同方面讨论催化剂设计问题,首先从催化剂的微观观点,讨论表面形貌及表面组成对催化行为的影响;然后是金属有机络合物锚定在固体表面的可能性;载体和金属-载体相互作用有关的催化剂设计;由催化循环动力学,通过干预特定基元步骤来实现有选择性的催化剂设计的可能性;沸石催化剂活性中心的化学选择性和结构的形状选择性;从化学反应工程,讨论如何将化学反应性与传递现象(扩散、流动)联系起来成为定量的模型,以及如何使它们用来设计最佳的多孔催化剂。最后讨论了在炼油厂中渣油脱金属催化剂的设计问题。

此书是为催化剂设计提供必要的、坚实的基础,以期有朝一日催化剂可以以更有效的方式设计出来。

本书可供从事催化工作的研究人员,石油、化工等方面工程、设计技术人员,生产与管理干部阅读,亦可作高等院校师生、研究生的参考教材。

## CATALYST DESIGN

Progress and Perspectives

〔美〕L.L.赫格达斯

Wiley-Interscience publication 1987

\*

### 催 化 剂 设 计

#### ——进展与展望

〔美〕L.L.赫格达斯

彭少逸 郭燮贤

闵恩泽 高 滋 译

\*

烃加工出版社出版

印刷厂排版

北京京辉印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

787×1092毫米 32开本 9印张 195千字 印数1—3,500册

1989年1月北京第1版 1989年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-083-9/TQ·059 定价: 3.10元

## 序 言

编写这本书的想法是1981年11月在新奥尔良举行的美国化学工程师学会年会催化剂设计专题讨论会上随后在1984年11月旧金山举行的另一次讨论会上相继产生的。对这个课题的巨大的兴趣，推动着旧金山报告会上的参加者编写一本有关催化剂设计的专著，为此目的，我们于1985年6月在加州的Carmel的Cypress Inn聚会讨论如何很好地完成这个任务。我们决定增加沸石一章，现在已是本书的一部分。

催化剂是一个复杂的领域，直至现在还很难系统地解决新催化剂的设计问题（这意味着至少在一些其他的领域里实现了系统的设计）。虽然如此，我们感到在传统的有启发性的经验辅助下，我们已经有了不断增加的知识，可用来作为新的催化剂设计的基础。我们认为有必要提供一些坚实的基础以期有朝一日催化剂可以更有效的方式来设计。可是我们也必须慎重以免夸大这一领域现有的能力。因此本书有一个副标题。

大量的催化文献都是描述和阐明催化剂和催化反应的。较少的但正迅速增加的文献是关于催化剂制备的；近来有些学术报告会专门讨论这一广泛有兴趣的课题。相比之下，专门论述催化剂设计的文献还只是最近的事，但实现催化剂设计的愿望已经至少不明显地推动了大量的研究工作。

本书从不同的方面讨论催化剂设计问题，从不同的观点反映出它的背景和各章作者的兴趣。虽然这样，我们还是企

图用一根共同的线把各章串连起来。我们严格地审查我们的知识基础是否适用于可行的合理的催化剂设计，并提出在我们现有的知识中需要填补哪些空白。

本书采用倒叙的结构，从催化剂表面的微观观点开始：G.A.Somorjai 所写的一章论述表面形貌及表面组成对催化性能的影响，如何应用我们已有的知识及如何把它加以引伸使其更有效地应用于催化剂设计。

由B.C.Gates所执笔的一章论述在催化剂设计中将金属有机络合物锚定在固体表面的可能性，同时讨论了这种催化剂在工业化以前必需解决的稳定性问题。

金属催化剂一般分散在大面积的载体上；一个较新的也十分活跃的研究领域是金属与载体的相互作用。由A.T.Bell执笔的一章讨论了如何使负载金属的催化体系成为更系统地设计催化剂所作的努力的一部分。

表面催化的反应包含着一系列串行和平行的基元步骤；催化选择性往往可以通过有选择地影响这些步骤来进行控制。由M.Boudart执笔的一章描述一个与匀相反应体系平行的概念论述了通过干预特定基元步骤来实现有选择性的催化剂设计的可能性。

以沸石为基础的催化剂是主要的有工业意义的催化剂；它们所具有的独特的选择性包含着它们的活性中心的化学选择性和它们规整的具有分子大小的孔结构的形状选择性。我们对形状选择催化过程现在已有大量知识；由W.O.Haag和N.Y.Chen所执笔的一章企图从催化剂设计的观点对这一领域作系统的论述。

化学反应工程是一个相对年青的科学，它论述催化系统的数学模型，并在工业催化剂设计与最优化中证明是很有用

的。由R. Aris 执笔的一章讨论了如何将化学反应性与传递现象(扩散、流动)联系起来成为定量的模型, 以及如何使它们可以用来设计最佳的多孔催化剂。目前的理论已经很有用, 使它比过去更为广阔的应用成为可能。

本书的最后一章由J. Wei 执笔, 讨论了炼油厂中渣油脱除金属杂质用特种大规模催化剂的设计问题。这些催化剂是在温度、压力及原料杂质的极端情况下操作的。我们在催化化学与反应工程方面的综合知识, 对于有目的地控制催化剂设计变量以得到具有更长的寿命, 更好的选择性和活性的催化剂是很有用的。

虽然本书所涉及的领域很宽, 包括化学与化学工程许多方面, 但仍然略去一些重要方面, 其中明显的是没有涉及到分子与表面相互作用的量子化学的处理。正如匀相催化一样, 在分子水平上的量子化学的解释是很有发展前途的, 因而有重要的研究价值, 虽然在这一领域中取得了迅速的进展, 但至今在实用催化剂的设计上尚未找到它的用途。在超级计算机的未来革命中不久将在这方面给予巨大的推动。

还有一点要说明的是本书不是一个涉及催化剂设计, 或催化剂选择所有方面的综合性的评述。例如, 催化文献中包括大量的经过时间考验的在选择催化剂方面的半经验规律和观察到的现象(不同反应体系的火山图, d-电子特征选择规律等), 这些都没有系统地总结。相反地, 如上所述的, 我们强调的是在特定的领域中更新近的发展。

我们也要感谢过去根据催化剂选择和催化剂设计的观点对催化剂与催化现象进行分类的努力。这里很容易想起的一本书就是Trimm最近所写的 *Design of Industrial Catalysts* Elsevier, New York 1980。

虽然本书局限于讨论均相催化体系，但在一些领域中我们应用了均相催化的概念，虽然如此，匀相催化剂的设计本身并未涉及。另一略去的领域是酶催化，它们本质上多半是多相的。

本书的主要阅读对象是催化领域中的研究工作者和实际工作者。我们希望研究工作者从中得到激励能使催化科学达到一个目标，使催化剂的从头设计和合理设计成为现实；我们希望工业实际工作者从本书中得到一些概念能减少今天在开发工业催化剂中所花费的繁琐的经验式的工作量。虽然我们并没有写一本教科书的意图，但我们仍然希望这本书成为有关应用多相催化教科书的补充读物，对高年级的研究生是会有帮助的。

在完成本书的手稿以后，我们再一次提出这个问题：多相催化剂能不能在合理的基础上进行设计？答案仍然是：还不行，至少没有达到令人满意的程度。通向这个目标的进展仍然是这个领域的首要目的，我们期待着在未来的年月里不断取得重要的发展。同样明显的是不断增加的催化知识对于至少在催化性能的某些方面进行设计是最适用的，正是这一信念使我们联合起来致力于这本书的出版。

L. L. 赫格达斯

马里兰州哥伦比亚

1987年2月

# 目 录

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| <b>第一章 绪论</b> .....                    | 1   |
| 1. 经济 .....                            | 1   |
| 2. 技术 .....                            | 4   |
| 3. 科学 .....                            | 6   |
| 4. 催化剂设计 .....                         | 8   |
| 参考文献 .....                             | 11  |
| <b>第二章 催化剂的塑造技术：表面分子科学的方法</b> .....    | 12  |
| 1. 引言 .....                            | 12  |
| 2. 金属催化反应的分类 .....                     | 26  |
| 3. 识别催化反应的类型 .....                     | 60  |
| 4. 改进催化剂的塑造技术 .....                    | 63  |
| 5. 催化科学中一些需要深入掌握的领域 .....              | 65  |
| 参考文献 .....                             | 67  |
| <b>第三章 金属有机化学——负载型催化剂的设计基础</b> .....   | 70  |
| 1. 引言 .....                            | 70  |
| 2. 表面上“分子”金属有机催化剂 .....                | 77  |
| 3. 负载的金属有机催化剂 .....                    | 92  |
| 4. 总结与展望 .....                         | 99  |
| 参考文献 .....                             | 100 |
| <b>第四章 与催化剂设计有关的载体和金属-载体相互作用</b> ..... | 103 |
| 1. 引言 .....                            | 103 |
| 2. 金属-载体相互作用的分类 .....                  | 104 |
| 3. 载体的组成和本质 .....                      | 104 |
| 4. 分散金属催化剂的制备 .....                    | 108 |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 5. 金属-载体相互作用对吸附性质的影响 .....       | 118        |
| 6. 金属-载体相互作用对催化性能的影响 .....       | 121        |
| 7. 催化剂设计的思路 .....                | 136        |
| 参考文献 .....                       | 138        |
| <b>第五章 催化循环的动力学辅助设计 .....</b>    | <b>141</b> |
| 1. 引言: 化学动力学与分子工程 .....          | 141        |
| 2. 动力学耦合 .....                   | 147        |
| 3. 协同作用 .....                    | 151        |
| 4. 耦合循环 .....                    | 155        |
| 5. 催化作用的预测、解释和设计: 化学动力学的作用 ..... | 161        |
| 参考文献 .....                       | 162        |
| <b>第六章 沸石催化剂的设计 .....</b>        | <b>164</b> |
| 1. 引言 .....                      | 164        |
| 2. 沸石的分类 .....                   | 166        |
| 3. 吸附和扩散性质 .....                 | 172        |
| 4. 沸石的本征催化性质 .....               | 178        |
| 5. 催化剂设计总则 .....                 | 188        |
| 6. 工业用择形催化剂的设计 .....             | 194        |
| 7. 以沸石为基础的裂化催化剂的开发 .....         | 204        |
| 参考文献 .....                       | 211        |
| <b>第七章 催化剂设计中的数学模型 .....</b>     | <b>216</b> |
| 1. 引言 .....                      | 216        |
| 2. 效率因子的概念 .....                 | 216        |
| 3. 参数 .....                      | 221        |
| 4. 预约束 .....                     | 224        |
| 5. 规度化 .....                     | 225        |
| 6. 优化 .....                      | 229        |
| 7. 催化剂粒子的结构 .....                | 232        |
| 8. 用浸渍法的制备 .....                 | 235        |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| 9. 多重态、稳定性和其他模型 .....          | 239        |
| 符号表 .....                      | 243        |
| 参考文献 .....                     | 246        |
| <b>第八章 走向加氢脱金属催化剂的设计 .....</b> | <b>248</b> |
| 1. 引言 .....                    | 248        |
| 2. 现有技术 .....                  | 251        |
| 3. 机理和动力学 .....                | 255        |
| 4. 工作状态下催化剂的表面 .....           | 264        |
| 5. 催化剂的设计和优化 .....             | 267        |
| 6. 结论 .....                    | 275        |
| 参考文献 .....                     | 276        |

# 第一章 绪 论

L.L. HEGEDUS

## 1. 经 济

催化在经济上的作用是十分重大的，但很难精确定量地加以说明，这是因为使用催化剂的过程及其产物多种多样。我们可以以汽车运输为例来考察催化剂的使用情况。

今天汽车上使用着多种多样通过催化过程所生产的产品（“有机物”占汽车总重量的13%）。其中包括用作构件的高聚物、涂料、合成纤维及合成弹性体，此外还有多种溶剂，清净剂以及其它在汽车生产过程中使用的化学品。高分子材料是从单体聚合而得，而单体是以原油和天然气等为原料通过一系列催化过程而得到的。

同时，在原油加工成汽车燃料的过程中也广泛使用催化剂。炼油厂的各种物流量可以通过多种大规模的催化过程而得到。

最后，汽油中每一个碳原子（以未燃烧尽的烃或氧化碳的形式存在）需要再一次通过催化剂以控制汽车排放污染物。

上述例子说明催化技术互相交织在一起要定量地描述催化的经济作用是很复杂的。尽管如此，我们还是有一些剖析方法。对以下的事实考虑是有意义的。

·估计现今的化工与炼油过程大约90%是催化过程。1984

年全世界催化剂的使用量约为27亿美元（Strategic Analysis, Inc.1985）。美国的消耗量占53%，西欧占17%，世界其他部分占30%。催化剂的主要应用领域有三个方面，即化学品的生产（占全部的43%），石油炼制（占35%）及控制污染（占22%）。

在美国，使用催化剂的三大领域情况是：汽车排污控制（1984年约4.45亿美元，包括贵金属；或2.85亿美元，不包括贵金属），流化催化裂化（2.25亿美元）以及各种聚合反应的催化剂（2.35亿美元）。美国催化剂市场详见表1-1。将这些数字加在一起，美国1984年催化剂的消耗总值为13.3亿美元。1986年美国商务部估计1984年在“石油炼制产品”与“石油化工产品”两类中产品销售总值以美元计分别为1760亿美元和830亿美元。这些项目（绝大多数通过催化过程生产的）的数字除以1984年美国催化剂销售的数字，可以看出每消耗一美元催化剂可以产生价值195美元的产品。这就充分说明了催化技术带来了巨大的经济效益。

生产催化剂的行业是复杂的，它包括（a）以出售催化剂为主的公司；（b）生产催化剂供自用的公司。在前一类中，Stinson（1986）根据这些公司的美元销售额的估计列举了W.R.Grace、Engelhard及Harshaw-Filtrol三家最大的催化剂供应商。Stinson的资料所列举的是美国为化学与石油加工业提供催化剂的公司。

催化剂是典型的专用化学品，大多数是根据其效能来出售的，在生产者与使用者之间保持着很密切的联系。由于催化剂的利润主要依赖其效能优点，其次是价格，因此催化剂工业强烈地依赖于科学研究，通常研究经费占催化剂销售额的10%（Stone 1985）。催化剂的开发者也是多种多样的，

包括最终使用催化剂的主要的公司如油品及化学品公司（它们是自产者又是催化剂经营者）、过程开发公司以及催化剂专业公司。这种工业实质上是有专利性的；复杂的工业催化剂的组成及生产方法很少公开发表。虽然如此，我们还是可以从参考资料中对有关这方面的情况得到一些窥测（例如 Thomas 1970、Sittig 1978、Stiles 1983）。近来，发表的石油炼制工业中的催化剂令人感兴趣（Aalund 1984）。

表 1-1 美国在1984年的催化剂消耗量（包括自产的催化剂消耗量）

|                     | 消耗，亿美元 |
|---------------------|--------|
| 化学加工                |        |
| 聚合                  | 23.5   |
| 有机合成                | 8.5    |
| 氧化、氨氧化及氧氯化          | 8.0    |
| 氧、氨与合成甲醇            | 5.0    |
| 加氢                  | 3.0    |
| 脱氢                  | 1.0    |
| 总计                  | 49.0   |
| 石油炼制 <sup>①、②</sup> |        |
| 催化裂化                | 25.5   |
| 加氢处理                | 7.5    |
| 加氢裂化                | 4.0    |
| 催化重整                | 2.0    |
| 总计                  | 39.0   |
| 排污控制 <sup>①</sup>   |        |
| 汽车 <sup>③、④</sup>   | 44.5   |
| 其他                  | 0.5    |
| 总计                  | 45.0   |
| 催化剂总消耗量             | 133.0  |

① Strategic Analysis Inc. (1985);

② 除去烷基化催化剂 HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15.5亿美元；

③ 包括估计用于贵金属的16亿美元；

④ 估计数。

## 2. 技 术

在强大的经济压力推动下，催化技术得到了迅速的发展，改进催化剂选择性、活性、寿命及价格。在典型的过程中，催化剂总是连系着一些昂贵的加工步骤，目的是处理进催化反应器的原料，或是处理反应产物。因此，催化剂具有更高选择性，更高活性及更高耐久性，不仅对原料的利用，而且对装置的总投资与操作费用都有着重大效益。与此相应的催化剂研究分为两类来进行，一类着眼于新催化剂与新过程的开发，另一类着眼于现有过程所用的催化剂的革新与改进。

让我们举例说明，工业催化剂研究与开发的动态特征。在60年代后期和70年代前期，当时已经很明显的是机动车的排放污染必需大大压低，以适应不断增长的公众对排污标准的严格要求。同时也明显的是仅仅只改进当时以汽油为动力的内燃机（实际上今天仍在使用）是不可能满足这些要求的。因此，催化后处理便成为唯一可行的技术。由于当时还没有一种催化剂能满足所需活性与耐久性的标准，这就需要开发了一种新催化剂和催化过程相结合工艺。在整个工业范围内投入了大量研究力量，仅仅通用汽车公司就进行了由近82家著名的催化剂生产公司，所提供的1500多种催化剂的试验，通用汽车公司参加的人员超过5000人。在1974年冬大规模工业化之前进行了35400km（22000mile）行车试验（Hegedus与Gumbleton，1980）。

一旦实现了工业化以后，催化剂的进一步开发仍要继续进行。其中因素之一是需要改进燃料经济性，对催化剂的性能提出新的要求。因此在现有的催化过程中出现了改进型催

化剂。这是一个特别重要的例子，因为这一循环不会终止：即新的更严格的环境保护的规定要求催化剂不仅能控制烃类及一氧化碳，并且还要能对付氮的氧化物。1978年出现了一种新的催化剂和工艺过程联合工艺以满足这些所要求。即在一个催化转化器内能同时满足三方面的要求（它能同时氧化烃类及一氧化碳并减少氮的氧化物），这个转化器由计算机控制用以保持进料的计量数在所需的范围内（与此有关的发展已由Hegedus与Gumbleton作了评述1980）。这一循环至今仍在继续：今天对催化剂的要求是要不断改进转化效能、反应容积、贵金属用量、耐久性、成本等等。因此，研究工作要在高的水平上继续发展，其目的要对现有的过程提供更好的催化剂。

过去20年里，在催化技术中取得重要发展的其他项目有（a）以沸石为基础的流化催化裂化催化剂[根据 Mills(1983)，由于使用了沸石催化剂，从原油提高的汽油收率每年节约了10亿美元以上的进口原油]。（b）一系列基于一种新的沸石材料ZSM-5所发展的催化过程。（c）为消除发电站排放的氮的氧化物污染的大规模催化技术，现已在日本实际应用，而且正引入西德（这种催化剂是巨大的蜂窝型反应器其容积达到 $1000\text{m}^3$ ，所使用的金属催化剂可有选择地使氮与氮的氧化物反应生成氮与水）以及（d）烃类部分氧化催化剂的重要开发（例如氨氧化制丙烯腈、改进型的乙烯选择氧化催化剂）。高效能双金属重整催化剂已开发。加氢催化剂的开发可处理含高金属的重质原油。合成甲醇催化剂使过程的经济性有了改善；同时新的聚合催化剂可以生产高密度的及线性低密度的聚乙烯从而大大降低了投资和操作费用。在这些重大进展中还需要提到的是过去10~15年来在合成燃料领域

中所取得的催化技术的进展。虽然在这些工艺技术中有许多从目前看还不经济，但在将来可能是重要的。其中在煤的气化和液化，以及由煤所得到的气体或液体的下游加工中已发展出一些重要的新催化剂和新催化过程。

### 3. 科 学

催化科学正在迅速的进步(例如Somorjai 1985)。我们简短地回顾一下过去10~15年间科学上重大的进展。新的现代化仪器分析技术的进步对我们认识催化作用给予了巨大的推动。现在已可以容易地用低能电子衍射(LEED)来得到表面结构讯息；用俄歇电子能谱(AES)得到表面组成的讯息；用扫描俄歇微区探针(SAM)得到空间及组成的讯息；用X光电子能谱(XPS)得到键能、氧化态及有关表面化学的讯息；由红外光谱(IR)及傅利叶变换红外光谱(FTIR)得到在反应条件下催化剂与反应物之间的相互作用的定性和定量的讯息；新的光谱的一些变种如光声红外光谱(PAS)，散射反射光谱(DRS)及反射-吸收红外光谱(RAIR)大大扩大了这一技术的应用范围。对于红外不敏感的振动特征可用激光拉曼光谱(LRS)。作为一种补充的同时也是比较新的用以探测分子与表面相互作用的技术，是高分辨电子能量损失谱(HREELS)。热脱附谱(TDS)是通过时间来分辨表面键合物种的一种技术，一般都与质谱联用，可用来研究催化剂表面上很复杂的多组分的能量关系，其中程序升温脱附(TPD)是TDS的变种，它使用载气，如用还原性载气则为程序升温还原(TPR)。

除了表面敏感的讯息以外，催化剂本体或接近表面的性质也是很重要的。长程层次可用X射线衍射(XRD)，短程

层次可用 X 射线精细结构吸收谱 (EXAFS), 透视电子显微镜 (TEM) 以及魔角旋转核磁共振谱 (MASNMR), 这是一种新的技术, 在沸石的结构分析中发挥了重要的作用。穆斯鲍尔 (Mössbauer) 谱也已成功地用于催化剂的研究, 它可提供氧化态及局部配位数的讯息。

由于这些技术迅速地进入工业催化研究, 因而完全改变了今天新催化剂开发方式的性质。此外, 现代分析方法已证明它们对工业上至关重要的质量控制与再现性问题是非常宝贵的。

在催化科学上另一迅速发展的领域就是一些重要的沸石合成和利用。以沸石为基础的流化催化裂化催化剂是一次技术上的革命, 已有大量文献报导。此后陆续不断的对 ZSM-5 沸石, 以及其他高硅铝比材料的开发都有可能对工业产生相似的影响。沸石所特有的传递性质使研究工作者有可能对它们进行控制以取得更高的催化选择性 (Weisz 1973)。最近一个新的有兴趣的发展是 Thomas 及其合作者 (1982) 发现 ZSM-11 与 ZSM-5 沸石晶体交错共生, 它们只能通过 TEM 检出来, 在相当大的程度上改变了甲醇转化为汽油的产品分布。至今已发现 40 种矿物沸石, 同时也人工合成了 150 多种沸石 (Whyte 及 Dalla Betta, 1982), 大多数工业上使用的沸石催化剂只有三种: 八面沸石 (Y 分子筛), 丝光沸石及 ZSM-5 沸石 (Heinemann 1981)。因此, 沸石在催化剂中的开拓还有着巨大的潜力。

我们对催化反应机理的认识由于金属有机多相催化的发展而深化了 (例如 Maugh 1983); 在多相催化中类似的金属有机催化也提供了许多新知识 (例如 Canning 与 Madix, 1984)。同位素技术仍然是了解催化机理的重要手段。合金