

黄仲涛 林维明 庞先桑 王乐夫 编著

华南理工大学出版社



工业催化剂设计与开发

· 内容提要

本书系统地介绍工业催化剂设计的基本方法和程序,包括设计的总体构思、主要活性组分、各种功能的助催化剂和催化剂载体等的设计和优选,各名家推荐的设计程序框图,各种表征手段对设计的辅助、修饰和鉴别作用,并以较多的篇幅选择炼油工业、无机化学工业和有机化学工业用的工业催化剂作为案例进行剖析,反映了80年代工业催化发展的新水平。本书可作为工业催化专业研究生的教学用书;对于理工科化学、化工类专业高年级学生,也可以作为参考书;对从事炼油工业、石油化学工业、化肥工业等方面的工程技术干部也有参考价值。

[粤]新登字 12 号

工业催化剂设计与开发

黄仲涛 林维明 编著
庞先荣 王乐夫

责任编辑 谢树琪

*

华南理工大学出版社出版发行

(广州 五山)

各地新华书店经销

广东番禺印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.375 字数 357 千字

1991年12月第一版 1991年12月第一次印刷

印数 1—3 000

ISBN 7-5623-0265-0/TQ·14(课)

定 价: 4.10 元

前 言

华南理工大学“工业催化剂”研究生开设了一门必修专业课——工业催化剂的设计。经过几年的教学实践，我们将教学资料加以整理和补充，编写了这本书。本书编写的目的，主要是为研究生的培养提供教学用书，当然也可以为从事工业催化研究和开发的工程技术人员的学习起穿针引线之用。

我国尚未形成独立的催化剂工业体系，从事工业催化剂生产的专门厂家也不多，与发达国家相比差距较大。但是，自改革开放以来，我国的炼油工业和石油化学工业有了较大的发展，从事工业催化剂的研究和开发的必要性和可能性大增，专业研究人才的培养和需求也相应地增强。催化科学在当今科学技术的影响和推动下正在日益发展，催化剂研制的“黑匣子”秘密正在逐步打开，已由纯技艺性水平向“分子设计”水平方向发展。反映这种进步的重要标志，是“催化剂设计”概念已为广泛的催化剂研究人员所接受并进行尝试，“催化剂设计”专著已有英文本、日文本、法文本和美国学者合写的版本，在此基础上我们编著这本著作。第一、二、八章由黄仲涛执笔，第三章和第七章的后半章由林维明执笔，第四、五章由庞先 执笔，第六章和第七章的前半章由王乐夫执笔。

这样类型的著作在国内还是首次尝试编写，限于我们的水平和经验，敬请专家和读者赐教和纠正。

编著者

一九九〇年四月

于广州石牌

目 录

前 言

第一章 工业催化剂的基本要求与特征	(1)
1.1 工业催化剂在经济上的重要性	(1)
1.2 工业催化剂的基本要求	(2)
1.3 原料、市场、政策综合对工业催化剂生产的影响	(14)
参考书刊	(18)
第二章 工业催化剂的设计方法与程序	(19)
2.1 引言	(19)
2.2 催化剂设计的科学方法	(21)
2.2.1 总体性的考虑	(22)
2.2.2 可入选的催化剂材料	(22)
2.2.3 最可行的催化剂	(28)
2.2.4 表面活性中心和体相性质的了解	(29)
2.2.5 金属-载体的相互作用	(31)
2.2.6 催化剂配方	(33)
2.2.7 宏观结构的控制对催化剂设计的意义	(33)
2.3 催化剂设计的框图程序	(34)
2.4 催化剂主要组分的设计	(37)
2.4.1 键合理论与主组分设计的考虑	(38)
2.4.2 基于催化反应的经验规则	(39)
2.4.3 基于活化模式的考虑	(42)
参考书刊	(43)
第三章 助催化剂和载体的选择与设计	(44)
3.1 助催化剂的种类与功能	(44)
3.1.1 助催化剂的种类	(45)
3.1.2 助催化剂对催化剂性能的影响	(48)

5.1.1	物相鉴定	(175)
5.1.2	晶胞常数的测定	(177)
5.1.3	微粒大小的测定	(178)
5.1.4	<u>分子筛结构的研究</u>	(180)
5.2	<u>热分析技术在催化中的应用</u>	(182)
5.2.1	催化剂制备方法和条件的选择	(184)
5.2.2	催化剂中加入第二组分的研究	(185)
5.2.3	催化剂还原的研究	(187)
5.2.4	活性组分与载体的相互作用	(188)
5.2.5	反应动力学的研究	(191)
5.3	<u>气相色谱技术在催化中的应用</u>	(193)
5.3.1	程序升温脱附法(TPD)研究催化剂表面性质	(193)
5.3.2	程序升温还原法(TPR)研究负载型金属催化剂	(197)
5.3.3	程序升温氧化法(TPO)研究催化剂的积炭	(200)
5.3.4	程序升温表面反应(TPSR)研究催化剂上的活性中心	(202)
5.3.5	脉冲色谱化学吸附法研究催化剂的金属分散度	(206)
5.4	<u>红外光谱技术在催化中的应用</u>	(209)
5.4.1	吸附态的研究	(210)
5.4.2	催化剂的表征	(213)
5.4.3	反应动态学研究	(216)
5.5	<u>电子显微镜技术在催化中的应用</u>	(221)
5.5.1	测定粒子大小及其分布	(222)
5.5.2	观察催化剂的孔结构	(223)
5.5.3	负载型金属催化剂的研究	(224)
5.6	<u>电子能谱在催化中的应用</u>	(230)
5.6.1	催化剂的状态组成分析	(231)
5.6.2	催化剂的表面特征和催化性能	(233)
5.6.3	<u>分散度的测定</u>	(235)
5.6.4	催化剂失活机理分析	(237)
5.6.5	在金属负载型催化剂中加入第二组分的作用	(239)
	参考书刊	(243)
第六章	<u>催化剂的失活、再生与寿命评价</u>	(244)

6.1	1-1 导言	(244)
6.2	催化剂的中毒	(246)
6.2.1	催化剂中毒的分类	(246)
6.2.2	酸功能催化剂的中毒	(251)
6.2.3	金属的硫中毒	(255)
6.2.4	中毒与结构敏感性	(256)
6.3	催化剂的结焦	(259)
6.3.1	焦形成	(261)
6.3.2	结焦	(266)
6.4	载体上的金属催化剂的烧结	(272)
6.4.1	用于烧结研究的催化剂表征方法	(273)
6.4.2	实验得到的烧结结果	(275)
6.4.3	烧结和再分散的机理模型	(283)
6.5	固体催化剂的再生	(285)
6.5.1	催化剂再生的实验	(286)
6.5.2	焦炭燃烧的本征动力学	(289)
6.5.3	受内扩散限制的燃烧动力学模型	(291)
6.6	工业催化剂寿命的实验室规模考查方法	(295)
6.6.1	加速寿命试验的原则	(296)
6.6.2	加速寿命试验的方法	(297)
	参考书刊	(300)
第七章	工业催化剂设计的案例分析	(301)
7.1	苯加氢制环己烷	(301)
7.1.1	反应的工业意义	(301)
7.1.2	苯加氢的热力学	(302)
7.1.3	选择活性组分	(304)
7.1.4	选择操作类型	(306)
7.1.5	反应的动力学研究	(307)
7.1.6	催化剂必备的品质	(310)
7.1.7	骨架镍	(312)
7.1.8	操作条件	(315)
7.1.9	反应器的选择及其操作	(316)

7.1.10	热问题	(319)
7.1.11	流程图	(320)
7.2	甲醇直接氧化成甲醛	(321)
7.2.1	反应的工业意义	(321)
7.2.2	化学转化的分析	(323)
7.2.3	选择活性组分	(324)
7.2.4	反应的动力学和机理	(325)
7.2.5	催化剂的组成	(327)
7.2.6	催化剂的制备	(329)
7.2.7	操作条件	(334)
7.2.8	确定反应管和反应器的尺寸	(335)
7.2.9	工艺流程图	(337)
7.3	催化重整	(340)
7.3.1	问题的定义	(342)
7.3.2	化学反应	(346)
7.3.3	活性物种的选择	(352)
7.3.4	动力学分析	(356)
7.3.5	重整催化剂所需要的特殊性质	(359)
7.3.6	工业制造	(360)
7.3.7	催化剂的性质	(363)
7.4	烃水蒸汽转化催化剂的设计	(371)
7.4.1	问题的分析	(371)
7.4.2	活性组分设计	(373)
7.4.3	评语	(377)
7.5	稀土元素促进的合成氨催化剂	(377)
7.5.1	三助催化剂的合成氨催化剂的作用机理	(378)
7.5.2	催化剂的减活及可能改良的途径	(381)
7.5.3	含氧化铈的HG-1合成氨催化剂	(383)
7.6	低碳混合醇催化剂的设计	(385)
7.6.1	一氧化碳加氢合成醇的反应机理	(386)
7.6.2	一氧化碳在过渡金属上的化学吸附	(388)
7.6.3	铜铁系合成混合醇催化剂的设计	(389)

参考书刊	(394)
第八章 工业催化剂设计的展望	(396)
8.1 催化科学的分子观	(396)
8.1.1 表面的原子结构	(397)
8.1.2 碳质的沉积	(399)
8.1.3 表面原子的氧化状态	(401)
8.1.4 催化剂的设计	(402)
8.2 人工智能与催化剂设计	(403)
8.2.1 催化剂设计专家体系的构成	(404)
8.2.2 反应机理和反应路线的知识表现	(406)
8.2.3 催化剂选择的知识表现	(406)
8.2.4 人工智能系统处理的结果	(407)
8.3 催化剂设计展望的其它方面	(408)
8.3.1 催化剂材料的开发	(408)
8.3.2 物理测定和数据库技术	(409)
8.3.3 高效催化剂制备方法的设计与开发	(410)
参考书刊	(416)

第一章 工业催化剂的基本要求与特征

1.1 工业催化剂在经济上的重要性

化学工业的变革和发展，催化剂的研究与进展起着决定性的作用。纵观化学工业发展的历史，可以清楚地看到这一点。二十世纪初，煤化学工业的发展，就是由于发明了合成氨的铁催化剂得到推动。50年代石油化学工业的兴起，与发现了 Ziegler-Natta 聚合催化剂体系是分不开的。60年代到70年代，是世界石油化学工业发展的全盛时期，其速度之快，经济效益增长之大，为各工业部门之首。这也是催化剂科学与工业迅猛发展的二十年，各种催化技术交相出现，各类新型催化剂层出不穷，国际性的催化学会诞生和发展了，1960年在巴黎召开的第二届国际催化会议盛况空前，以后一届届扩大。第一种专业性国际催化学术刊物 (Journal of Catalysis) 于1962年创刊了。凡此种种，足以说明工业催化剂的研究和发展，对于化学工业的发展是至关重要的。

再就具体的工业生产来说，现今化工生产过程和炼油过程约90%是催化过程。工业催化剂市场有三大领域，即炼油催化剂市场（是最大的）；化学品生产催化剂市场；环保（汽车排气）催化剂市场。另一种具有相当大潜力而尚处于萌芽阶段的是工业废气管制用催化剂市场，预计将来可以与其他项目相抗衡。现在，发展成功的工业催化剂有2 000种以上，全世界一年消耗催化剂的金额估计在40亿美元^[注1]、预计到90年代中期，催化剂的销售额

平均将增长 4~7%，到 2000 年世界催化剂市场将突破 50 亿美元。世界生产催化剂的主要厂家约有 110 个以上，其中美国有 40 个，西欧有 60 个，日本有 10 个以上，但有些是同一厂家在不同地区开设的分厂，因此归纳起来，主要厂家不过 80 个左右^[注2]。目前全世界化工厂所用的催化剂，大多数是由西欧和美国的一些著名催化剂厂家供应，如 Girdler、Topsol 等。法国的 Procatalyse 公司主要发展重整和加氢催化剂，英国的 BP 公司发展异构化催化剂，Akzo Chemic 公司、Crosfield 公司及 Katalistiks 公司等主要生产裂化催化剂。有人说，催化剂的选用和妇女们选用化妆品一样，是否属“名牌”常是主要的因素，制造催化剂所需的技术并不特别难，但建立一名牌的权威性却非一朝一夕所能成。故在世界催化剂市场激烈竞争的冲击下，生产厂家兼并、收买活动频繁。美国联碳公司于 1984 年兼并了 Katalistiks 公司；氰胺公司和壳牌化学公司于 1987 年成立了一合资有限公司，称为 Criterion 催化剂公司，总部设在休斯敦。Engelhard 公司兼并了 Harshaw/Filtrol 联合公司，等等。美国《Oil & Gas J.》于 1984 年汇编了世界石油炼制催化剂及其生产厂家，以后逐年补充。1988 年起汇编了石油化学品用催化剂的牌号及其生产厂家，可供读者参考。

为了说明工业催化技术带来的巨大经济效益，可以将美国商务部统计的 1984 年该国催化剂消耗总值和石油炼制产品、石油化工产品两类产品销售总值加以分析。催化剂的消耗总值为 13.3 亿美元，两类产品（绝大多数是通过催化过程生产的）的销售总值为 2590 亿美元，此数用 13.3 亿美元除之，就可以得出每消耗 1 美元催化剂能生产出价值为 195 美元的产品。可见其经济效益是十分瞩目的。

催化剂是典型的专用化学品，其经济效益主要依赖于专利转让费，其次才是价格。因此催化剂工业强烈地依赖于科学研究、包括对复杂工业催化剂的组成研究，生产方法和催化反应过程开发等。这种工业实质上是专利性的，其研究开发的成果很少公开发

表，都是以专利品的方式贮存于政府部门或者大企业公司，从公开发表的参考资料中只能窥测到一般性的情况。

我国的催化剂工业比较薄弱，专门生产催化剂的厂家也很少。南京化学工业公司催化剂厂主要生产化肥和硫酸工业用的催化剂，供国内中小企业使用。近十年来，又开发了大型合成氨厂所需的几种质量高的新型催化剂，如低温变换催化剂、甲烷化催化剂和联醇催化剂。到目前为止，该厂能生产近二十个品种三十多个型号的催化剂产品，是我国规模最大的催化剂生产厂家之一。长岭炼油厂催化剂厂，主要生产炼油催化剂，有催化裂化催化剂，加氢精制催化剂和重整催化剂共十五种牌号。兰州炼油厂催化剂厂，也是专门生产炼油催化剂。早期只生产硅铝小球和硅铝微球裂化催化剂，现在还生产两种含分子筛的高铝微球裂化催化剂，一为含15%分子筛的，另一为含9%分子筛的。抚顺石油化工三厂，能生产加氢精制和加氢裂化催化剂，重整催化剂和二甲苯异构化催化剂等。此外，兴建不久的齐鲁石油化工公司催化剂厂，也能生产五、六种分子筛型的裂化催化剂，都是从国外引入的专利技术。

由于工业催化剂的经济重要性，一种成功的工业催化剂所显示的巨大经济效益，导致各工业发达国家、各大石油化工公司，投入大量的研究力量于工业催化剂的开发。在这种强大经济压力的推动下，催化技术得到了迅速的发展，催化科学正在迅速地进步，催化剂设计的新时代正在到来，这种趋势对工业催化技术的进一步发展，对促进世界经济的繁荣，必将作出更大的贡献。

1.2 工业催化剂的基本要求

所谓工业催化剂，是强调具有工业生产实际意义的催化剂，它们可以用于大规模的生产过程，处于生产实际的操作条件：即生产用压力、温度、接触时间、含有杂质或者为混合物的原料反应

物, 等等。一种好的工业催化剂, 应该具有三个方面的基本要求, 即活性 (activity)、选择性 (selectivity) 和稳定性 (stability) 或者说寿命, 这三方面的功能不一定是互不相依的。

1. 活性

是指催化剂影响反应进度变化的程度。对于固体催化剂一般采用以下几种方法表示:

①反应速率表示法:

对于 $A \longrightarrow B$ 的反应,

$$\text{则 } r_v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_B}{dt} [\text{mol/cm}^3 \cdot \text{h}] \quad (1-2-1)$$

$$\text{或 } r_s = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN_B}{dt} [\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}] \quad (1-2-2)$$

$$\text{或 } r_w = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_B}{dt} [\text{mol/g} \cdot \text{h}] \quad (1-2-3)$$

上述各式中的 V 、 S 、 W 分别表示固体催化剂的体积、表面积和重量。 r_v 、 r_s 、 r_w 三者的关系为 $r_v = \rho \cdot S_g$ (ρ 为催化剂的堆密度, S_g 为催化剂的比表面积), $r_s = \rho \cdot r_w$, ρ 为催化剂的堆密度。Boudart 认为: r_v 、 r_s 、 r_w 三种表达活性的方法中, 以 r_s 最好, 因为固体催化剂实为接触催化, 主要是靠接触的表面积起作用。然而, 两种化学组成相同的催化剂, 纵使有相同的表面积 S , 也可能表面上活性中心的浓度不相同。因此, 他建议用转换数 (Number of Turnovers) 概念表达活性。

$$r_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt} [\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (1-2-4)$$

式中 n 为转换数, r_s 表示单位时间、单位面积上、每个催化活性中心的转换 $A \longrightarrow B$ 反应的次数。令 $A = [L] \times S$, A 为活性中心数, $[L]$ 是活性中心数密度, 故用转换数表示的活性为:

$$r_t = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} [\text{s}^{-1}] \quad (1-2-5)$$

t_t 表达的优点是允许对不同研究者的实验数据加以对比。但也存在一些问题, 即不知如何测定活性中心数目, 对于金属催化剂, 可

以测表面暴露的原子数,但仍不知有多少处于活性中心状态;其次,可能存在有不同类型的活性中心,分子在每种活性中心上吸附不尽相同,就会有不同的反应速度。所以, r_i 仍然是催化活性的平均值,较真实的活性要低;再次, r_i 是速率不是速率常数,测定时要规定反应进行的全部实验条件。Djiga-Mariadassou 等将这一概念推广到金属氧化物催化剂,尤其是比较了大单晶和比表面大的粉末催化剂^[注3]。

② 转化率表示法:

这是工业上常采用的方法,即在给定的温度下完成的转化率,其表达式为:

$$x_A = \frac{\text{经反应后转化掉的 } A \text{ 的摩尔数}(N_A)}{\text{进料物料中 } A \text{ 的摩尔总数}(N_A^0)} \times 100\% \quad (1-2-5)$$

也可以用完成给定的转化率所需要的温度。例如,某催化剂反应达平衡态的转化温度为 T_{\mp} ,任意转化率的温度为 T ,转化的反应物量是相同的,两种温度之差 ($T - T_{\mp} = \Delta T$) 显示出催化剂的活性。如果 $\Delta T = 0$,则催化剂的活性最为理想。通常 $\Delta T > 0$, ΔT 越大,催化剂的活性越差; ΔT 越小,催化剂的活性就越好。

属于这种活性表达方式的第三种为:在给定的温度下,需要达到某给定的转化率(如达 $x_A = 50\%$) 所需的空速。对于给定转化率空速最大的催化剂,其活性最高。

③ 时空收率表示法:

即用单位时间、单位催化剂用量、所得到的目的产物的摩尔数,表示为:

$$Y_{v,t} = \frac{\text{目的产物的摩尔数}}{v(\text{催化剂体积}) \cdot t(\text{反应时间})} \quad (1-2-6)$$

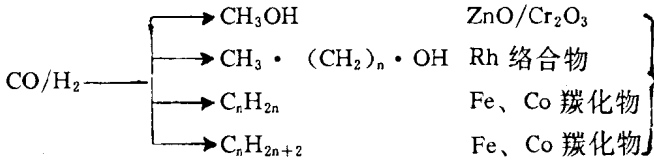
为了避免出现收率超过 100%,需要运用计量系数标定所作的计算;其次还要关联到反应物的投入量或消耗量,二者是不同的。 $Y_{v,t}$ 越高催化剂的活性越好。

对于固体催化剂,从实践中得出:活性高往往与流体接触面较大相联系。相对于比表面的活性称为比活性。活性大小也关系

到活性组分的分散与有效,分散度大且都处于可接触的表面上,活性就会高。除分子筛催化剂外,高活性的催化剂材质,多为无定形物或为非计量性材料,因为活性可能关系到格子缺陷的存在,如空位、隙缝、位错、晶粒边界等。活性还关系到形成表面的化学物种及其电子结构、配位数和局部对称性等。对于多组分的催化剂,活性与组成的物相、助催化剂、载体的性质等都有关系。

2. 选择性

在很多的实际情况下,与原料处于平衡的热力学上可能的产物是很多的,例如:

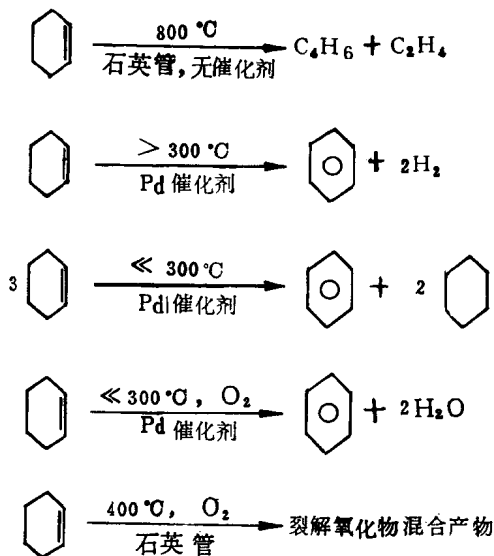


这些多种产物中,若只有一种是所希望的目的产物,催化剂的作用在于使一种所希望的反应指向平衡,而对其余的反应影响很小、甚至毫无影响。这种特性属于催化剂的选择性。还需要特别指出,加速指向平衡的产物,并不一定要求是最稳定的。如上述的各种平行反应中,生成烷烃、烯烃和高级醇,在合成甲醇的反应条件下都较之更稳定,假若选用了 $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂,则除 CH_3OH 外其他产物几乎都不生成。

再如下面一组反应,在不同的条件下进行:

催化剂的存在可以影响某些反应,甚至所有的反应,不同的催化剂对所有这些反应有不同的效应。但是,对每一种反应来说,最终的平衡位置,只取决于总体反应的热力学,而不受催化剂存在与否的影响。这种指向反应沿某一特定方向进行的性质,是催化剂极可贵而有益的特征。

对于工业催化剂来说,在很多情况下选择性的要求大过对活性的要求,选择性的好坏是决定性的因素。只有一种是例外,就是催化燃烧,只要求反应转化成 CO_2 和 H_2O 就成。影响选择性的



因素很多，有化学的和物理的，如活性组分在表面上定位与分布，微晶的粒度大小等。但就催化剂的构造来说，最重要的是特定的孔容和孔径分布。对于连串型的催化反应，降低内扩散的阻力是至关重要的，中间物生成时的传质与扩散是导至选择性变化的重要因素。

3. 稳定性和寿命

稳定性是指催化剂的活性随时间变化乃至消失的速度很慢。确定一种催化剂有无活性和选择性是无需花费太多的时间的，而要了解其稳定性和寿命则要费很多时间。在催化剂的研制和开发过程中，通常较多地注意活性和选择性，而对工业催化剂来说，稳定性和寿命是至关重要的。

工业催化剂的稳定性，包括热稳定性和抗毒稳定性两个方面。催化剂的活性，由于以下几个方面的因素，可以使得它丧失稳定性乃至完全失活。

①在某些催化剂的活性表面上，由于氢解、聚合、环化和氢

转移等寄生反应的干扰，导致表面沾污、阻塞或结焦。

②活性表面因吸附原料中的杂质或毒性副产物而中毒，工业原料很少是纯净的，有时必须经过净化处理才用于催化反应；对于负载型的催化剂，活性组分负载于载体的内表面上，而多数载体都是优良的吸附剂，导致吸附中毒；对于双金属负载催化剂，最易选择性吸附中毒，因此设计时要求两种组分保持一定的比例。

③活性组分的挥发、流失，负载金属的烧结或者微晶粒长大等，这一点不仅在使用中就是在催化剂制备时也要密切注意。温度对催化剂固体的影响大致有这样的规律：当温度为 $0.5 T_m$ （即 Tammann 温度）时，开始发生晶格体相内的迁移；当温度为 $0.3 T_m$ （即 Huttig 温度）时，开始发生晶格表面的迁移。图 1-1 给出了熔点 T_m 、烧结时间和最小晶粒之间的一般关系，可供制备和使用金属或金属氧化物催化剂的参考。

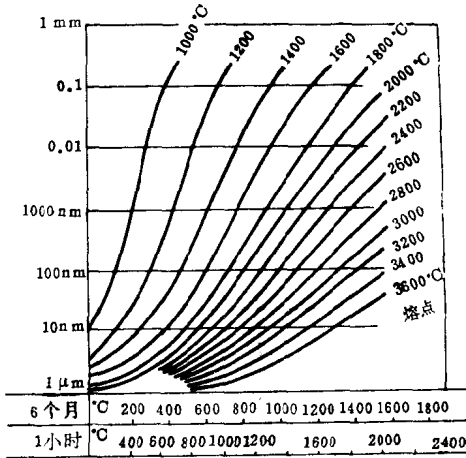


图 1-1 烧结的聚集体的最小结晶粒度

④化学物种对载体的侵蚀和载体孔结构的烧结，导致催化剂强度的丧失而失活。工业催化剂要求载体的宏观结构适宜，除比表面外，孔径要求合适的分布，大孔有利于传递，小孔有利于活