

工业催化基础

GONGYE CUIHUA JICHU

赵 光 邓启刚 编著



哈尔滨工程大学出版社

DU38/07
内 容 简 介

本书比较系统地介绍了催化作用的基本概念、基本理论、制备技术、应用和测试技术。具体内容包括多相催化的基础知识,酸碱催化、金属催化、金属氧化物和硫化物催化以及络合催化,催化助剂和载体,失活与再生,催化剂的制备方法和性能测试等。本书可供高等院校有关化工专业师生教学使用,也可供有关科研、生产部门的工程技术人员使用。

工业催化基础

GONGYE CUIHUA JICHU

赵光 邓启刚 编著

责任编辑 宋旭东

*

哈尔滨工程大学出版社出版发行

哈尔滨市南通街 145 号 哈工程大学 11 号楼

发行部电话(0451)2519328 邮编:150001

新 华 书 店 经 销

肇 东 粮 食 印 刷 厂 印 刷

*

开本 850 mm×1 168 mm 1/32 印张 11 字数 280 千字

1999 年 2 月第 1 版 1999 年 2 月第 1 次印刷

印数:1~1 000 册

ISBN 7-81007-938-7

0·67 定价:17.00 元

目 录

1 绪论	1
1.1 催化作用和催化剂的定义	1
1.2 催化剂和催化科学发展简介	2
1.3 催化作用的特征	4
1.4 催化剂的反应性能	7
1.5 催化剂和催化反应分类	10
1.6 催化科学的特点	13
2 多相催化反应基础	15
2.1 催化剂的吸附作用	15
2.2 多相催化反应过程分析	32
2.3 催化剂的表面积	37
2.4 催化剂的孔结构参量与孔的简化模型	44
2.5 表面动力学	53
2.6 多相催化中的传质	63
3 酸碱型催化剂及其催化作用	71
3.1 酸碱的定义及分类	71
3.2 固体表面酸碱性能的测定	73
3.3 固体酸碱中心的形成与结构	80
3.4 酸性质与催化作用	92
3.5 分子筛催化剂	94
4 金属催化剂及其催化过程	118
4.1 金属的化学吸附	119
4.2 金属和金属表面的化学键与催化活性	122
4.3 金属和金属表面的几何构造与催化活性	125

4.4	金属晶格缺陷与催化活性	130
4.5	负载型金属催化剂	133
4.6	合金催化剂	136
4.7	金属催化剂的应用示例	139
5	半导体催化剂及其催化作用	148
5.1	半导体的能带结构	148
5.2	半导体的化学吸附及速控步骤	151
5.3	金属-氧键、酸碱性与催化活性选择性	156
5.4	催化氧化反应	160
5.5	金属硫化物与催化过程	169
6	配位作用与催化	173
6.1	配合物催化剂	173
6.2	配位催化中的基元反应与催化循环	177
6.3	均相配位催化示例	182
6.4	金属配合物催化剂的固相化	189
6.5	金属原子簇催化剂	197
7	助催化剂与载体	203
7.1	助催化剂	203
7.2	载体	207
8	催化剂的失活、再生与安全使用	228
8.1	催化剂的寿命	228
8.2	催化剂的失活	230
8.3	催化剂的再生	242
8.4	催化剂的安全使用	244
9	催化剂的制备	249
9.1	固体催化剂的制备方法	250
9.2	催化剂的成型	273
9.3	催化剂的活化	278
10	催化剂的评价与表征	288

10.1	催化剂的评价	289
10.2	催化剂的宏观物性及其表征	306
10.3	催化剂的微观性质及其表征	314
附录 1		333
表 1	一些物质分子的大小	333
表 2	一些分子筛的有效吸附孔径	334
表 3	一些沸石分子筛的化学式	335
表 4	在 773K 焙烧的阳离子交换 NaY 沸石的酸度	337
表 5	还原条件下其氧化物相当稳定的元素及常见含 有硫化物的元素	338
附录 2		339
表 1	国内主要催化剂生产厂	339
表 2	美国主要催化剂生产厂	340
表 3	西欧主要催化剂生产厂	342
表 4	日本主要催化剂生产厂	344
参考文献		345

1 绪 论

1.1 催化作用和催化剂的定义

在研究一个化学反应体系时,有两个问题必须考虑。第一个是反应能否进行,若能进行,它能进行到什么程度。即反应的平衡位置,平衡组成如何,化学热力学能告诉人们有关这一问题的答案。第二是热力学上可行的反应进行得快慢如何,即需多久能达到平衡位置,这个问题属于化学动力学的范围。从经济上考虑,一个反应过程要实现工业化,必须有足够好的平衡产率和足够快的反应速度。

催化剂是解决反应速度问题的物质。根据 IUPAC 于 1981 年提出的定义,催化剂是一种能加速反应的速率而不改变反应的标准自由焓变化的物质。这种作用称为催化作用。涉及催化剂的反应称为催化反应。

在有关文献中还能看到别的催化剂定义,但是与上述定义是一致的。例如,催化剂是一种物质,它可以改变反应趋向于平衡的速度,而本身在反应前后没有数量上的变化,同时也没有化学性质的改变。这里强调了催化剂作为一种化学物质,它能够与反应物相互作用,但是在反应的终结它仍保持不变。

例如,二氧化硫和氧在一起,即使加热也几乎不生成三氧化硫,但当它们的混合物通过五氧化二钒时,便有大量的三氧化硫生成。此处的五氧化二钒是催化剂,它对二氧化硫氧化反应的加速则是催化作用。再如,氮氢反应合成氨,在反应温度为 400 °C 时若没有铁催化剂的存在,其反应速度极慢,竟不能觉察出来,而当有

铁催化剂的存在时,就实现工业生产合成氨。

1.2 催化剂和催化科学发展简介

催化科学的发展可以追溯到公元前,我们的祖先就已开始利用发酵方法酿酒和制醋,使用的釉就是一种酶催化剂。生物酶催化的方法就其基本原理而言至今还在应用。非生物催化剂和催化过程的开发也已有二百多年的历史。1746年,铅室法生产硫酸, Roebuck J 采用一氧化氮作催化剂将 SO_2 转化为 SO_3 , 这是工业上采用催化剂的开始。以后为提高效率改用 Pt, 1879年又为提高使用寿命改用 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{SO}_4$ /硅藻土催化剂,至今仍一直使用。1781年, Parmentier A A 在研究马铃薯的营养成分和化学成分时用硫酸使淀粉转化为葡萄糖。

催化科学作为一门科学,其产生与发展是近一百年的事,是在近代化学工业出现与发展之后。化学热力学和动力学的理论,为催化科学的形成奠定了基础。1838年,实现了工业规模合成 SO_3 , 1913年,实现了工业规模合成氨,自此才逐步产生了某些催化理论的基本思想。同时,利用 Pt 将氨氧化为氮氧化物来制造硝酸,用以生产肥料和炸药,大大促进了工农业的发展。1923年,实现了以煤为原料,通过 CO 加 H_2 的合成反应制得烃类,即所谓费托(F-T)合成。以后又在 Cu 系催化剂作用下制得了甲醇。20年代以后,陆续地利用钒作催化剂由萘成功地氧化为邻二甲苯,将苯氧化为顺丁烯二酸酐。在这一时期,才逐步产生了某些催化理论的基本思想。例如,不稳定表面中间物(1910年),晶格非理想性(1920年),表面活性中心(1925年),这些理论雏形在实践中应用,起到了改进旧催化剂、开发新催化剂的作用,推动了化学工业的发展。

1936年至80年代是化学工业的黄金时期,尤其是石油的大量开采后,石油炼制的一些主要催化加工过程都是在这一阶段发

展起来的。如 1936 年利用改性的天然白土作为催化裂化催化剂生产高辛烷值汽油,40 年代初改用合成硅铝胶,60 年代又改用稀土分子筛催化剂,既进一步提高了汽油辛烷值,又极大地提高了产率。1953 年又用 Ziegler - Natt 催化剂合成了低压聚乙烯,1957 年在磷钼酸铋催化剂作用下丙烯氨氧化合成丙烯腈,由此为人造橡胶、纤维、塑料三大合成材料的生产奠定了基础。为控制大气污染,1970 年又研制成功了汽车废气净化的贵金属和非贵金属催化剂。随着石油危机的出现,对煤资源和重油的开发利用又受到了重视,由此对耐硫的硫化物催化剂和使用 ZSM - 5 分子筛催化剂由甲醇生产汽油的催化过程等都引起了人们的兴趣。

目前,已有 90% 以上的化工产品是通过催化剂合成的,催化技术是现代化学工业的支柱。表 1 - 1 列出了一些工业催化过程的例子。催化科学通过开发新的催化过程革新化学工业,帮助化学工业提高经济效益和竞争能力。可以说,没有催化科学和催化工程与技术的开发利用,就不可能全面实现工业现代化。

表 1 - 1 一些重要的工业催化过程

化学反应	催化剂
合成氨 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$	Fe - Al_2O_3 - K_2O
F - T 合成 $CO + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$	Fe、Co、Ni
$CO + H_2 \longrightarrow CH_3OH$	CuO - ZnO - Al_2O_3
甲烷化 $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	Ni/ Al_2O_3
乙烯水合 $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$	H_3PO_4 /硅藻土
乙烯氧化(瓦克法) $C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2$ - $CuCl_2$ - HCl
乙烯(丙烯)聚合生产高密度聚乙烯(丙烯)	$TiCl_4$ - $AlEt_3$
二氧化硫氧化 $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$	V_2O_5 - K_2SO_4 /硅藻土
氨氧化 $4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$	Pt

续表 1-1

化学反应	催化剂
丙烯氨氧化 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2$ $\longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	P-Mo-Bi 系/SiO ₂
氯乙烯合成 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	HgCl ₂ /活性炭
乙炔选择加氢 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$	Pd/Al ₂ O ₃
催化裂化 大分子烃 \longrightarrow 小分子烃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , 沸石
催化重整 烷烃 \longrightarrow 芳烃	Pt, Pt-Re/Al ₂ O ₃
加氢脱硫	CoO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃
汽车废气净化	Pd, Pt, Rh/SiO ₂
甲醇合成芳烃	ZSM-5 分子筛

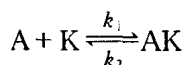
1.3 催化作用的特征

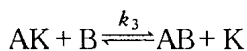
1) 催化作用通过改变反应历程改变反应速度

在化学反应中加入催化剂通常可以使反应速度加快,但反应终了时催化剂的终态和始态是不发生变化的,催化剂加速反应速度是通过改变反应历程来实现的。催化剂使反应沿着一条新的途径进行,这条途径是由几个基元反应组成的,每个基元反应的活化能都很小。通常加入催化剂至少可使反应活化能较未加入时降低 42 kJ/mol,它可使催化反应速度增加万倍之多。这可用下述一般式说明。

无催化剂时反应: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{AB}$ 活化能 $E_{\text{非}}$

有催化剂 K 时反应分两步进行





与各速率常数 k_1, k_2, k_3 相应的活化能为 E_1, E_2, E_3 。

若第一步很快建立平衡,而第二步是速控步骤,则总反应速率

$$r = r_3 = k_3 \cdot C_{AK} \cdot C_B \quad (1-1)$$

而由第一步的平衡关系可得

$$C_{AK} = \frac{k_1}{k_2} C_A C_K \quad (1-2)$$

将(1-2)代入(1-1),可得

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_K C_A C_B \quad (1-3)$$

所以总的反应速率常数

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_K \quad (1-4)$$

将各速率常数以 Arrhenius 方程表示

$$k = A e^{-E/RT}$$

并代入(1-4)式中,则得

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} C_K e^{-(E_1 + E_3 - E_2)/RT} \quad (1-5)$$

故催化反应总的活化能即表观活化能为

$$E_{\text{催}} = E_1 + E_3 - E_2 \quad (1-6)$$

一般, E_1, E_3 都比 $E_{\text{非}}$ 小得多,所以 $E_{\text{催}} < E_{\text{非}}$ 。故催化剂降低了活化能,提高了反应速度。图 1-1 说明了这一情况。

以合成氨反应为例,若不采用催化剂,在通常的条件下, N_2 分子和 H_2 分子直接化合是极其困难的;即使有发生,其速率也极慢,因为这两种分子十分稳定,破坏它们的化学键需要大量的能量。其活化能为(230~930) kJ/mol,故在 500 °C 常压条件下,生成氨的产率极低。当有铁催化剂参加时,改变了反应历程,通常认为是通过下述几步进行的。

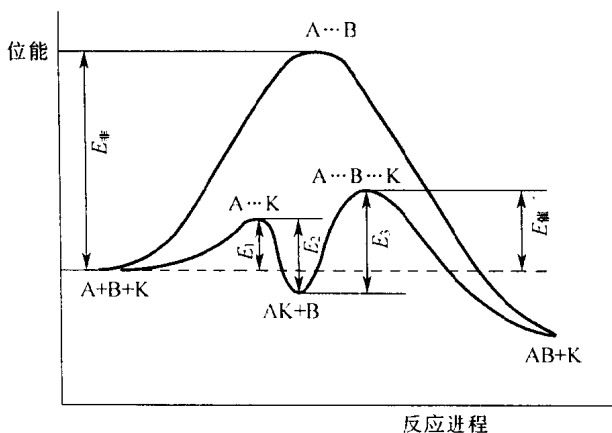
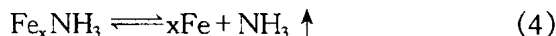
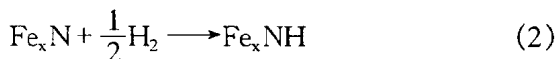
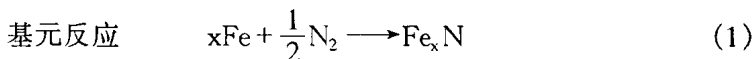
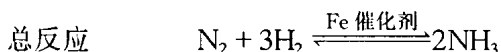


图 1-1 催化与非催化反应中的能量变化



第一步生成铁的氮化物(方程 1),其活化能为(126~167)kJ/mol;第二步铁的氮化物加氢生成 NH_3 (方程 2、3、4),活化能为 12.6kJ/mol,总计 179.6 kJ/mol。因此,可计算出催化反应速度与非催化反应速度之比为 $4000 \sim 1.87 \times 10^{54}$ 。

2)催化剂只能加速反应趋于平衡,而不能改变平衡的位置

一个化学反应进行到什么程度,即它的化学平衡是由热力学决定的

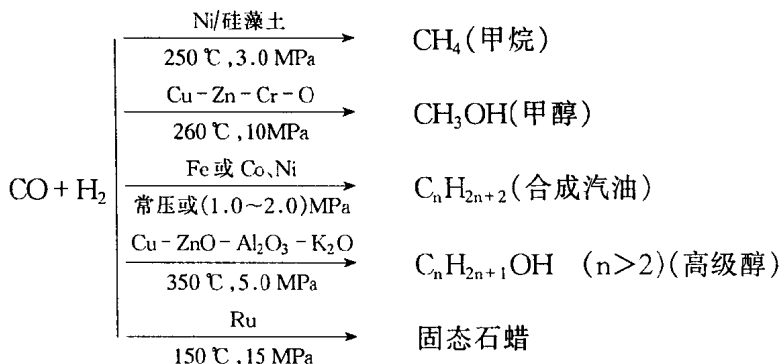
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (1-7)$$

其中 K_p 为反应的平衡常数, ΔG° 是产物与反应物的标准自由焓

之差。 ΔG° 是状态函数,只决定于过程的始终态,而与过程无关,催化剂的存在不影响 ΔG° 值,它只能加速达到平衡所需的时间,而不能移动平衡点。例如,乙苯脱氢制苯乙烯,在 600°C 常压、乙苯与水蒸汽摩尔比为1:9时,按平衡常数计算,达到平衡后苯乙烯的最大产率为72.8%,这是平衡产率,是热力学所预示的反应限度。为了尽可能实现此产率,可选择良好催化剂以使反应加速。但在反应条件下,要想用催化剂使苯乙烯产率超过72.8%是不可能的。

3) 催化剂对加速化学反应具有选择性

根据热力学计算,某一反应可能生成不只一种产物时,应用催化剂可加速某一目的产物的反应,即称为催化剂对该反应的选择性。例如,以合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)为原料,使用不同的催化剂则沿不同的途径进行反应



工业上就是利用催化剂具有选择性,使原料转化为所需要的产品。尤其是对反应平衡常数比较小的、热力学上不很有利的反应,更需选择合适的催化剂,才能获得所需产物。

1.4 催化剂的反应性能

催化剂的反应性能是评价催化剂好坏的指标,即活性(activi-

ty)、选择性(selectivity)和稳定性(stability)或者说寿命。

1.4.1 活性

活性是指催化剂对反应加速的程度,用来衡量催化剂效能大小的标准。也就是催化反应速度与非催化反应速度之差,相比之下非催化反应速度小到可以忽略不计,所以催化剂的活性实际上就等于催化反应的速度。表示催化剂活性的方法很多,常用的有以下几种。

1)转换频率。其定义为单位时间内每个活性中心引发的总包反应的次数。虽然这个表示方法很科学,但测定起来却不容易,目前只限于理论方面的应用。

2)反应速率。反应速率表示反应快慢,一般有三种表示方法。

(1) 以催化剂重量为基准

$$r = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dn_{\text{反}}}{dt} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dn_{\text{产}}}{dt} \quad (1-8)$$

其中 W 为催化剂重量, $dn_{\text{反}}/dt$ 和 $dn_{\text{产}}/dt$ 分别代表反应物量或产物量对反应时间的变化率。

(2) 以催化剂体积或表面积为基准,反应速度表示为

$$r = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{反}}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{产}}}{dt} \quad (1-9)$$

$$r = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{\text{反}}}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{\text{产}}}{dt} \quad (1-10)$$

式中 V 为催化剂体积, S 为催化剂表面积。

用速率比较催化剂的活性时,应保证反应时的温度、压力和原料气的组成相同。

工业上常用时空收率表示催化剂的活性。其定义是每小时每升催化剂所得产物量。时空收率有平均反应速度的含义,用其表示活性不精确,但较实用。

在催化反应动力学的研究中,活性多用反应速率来表达。

3)速率常数。用速率常数比较活性时,要求温度相同。在不

同催化剂上反应,只有当反应的速率方程有相同的形式时,用速率常数比较活性大小才有意义。此时,速率常数大的催化剂的活性高。

4)转化率。这是常用的比较催化剂活性的参量。转化率越高,催化剂的活性越大。转化率定义为

$$x = \frac{\text{反应物转化量}}{\text{引入体系的反应物总量}} \times 100\% \quad (1-11)$$

在用转化率比较活性时,要求反应温度、压力、原料气浓度和停留时间都相同。

5)反应温度。用达到某一转化率所需的最低温度来表示活性。温度越低表明催化剂的活性越高。

6)活化能。一般说,一个反应在某催化剂上进行时活化能低,则表示该催化剂的活性高,反之亦然。通常都是用总包反应的表观活化能作比较。

对于固体催化剂,与催化剂单位表面积相对应的活性称为比活性。比活性 a 表示为

$$a = k/S \quad (1-12)$$

式中 k 为催化反应速度常数, S 为表面积或活性表面积。催化剂的比活性只取决于它的化学组成与结构,而与其表面大小无关。因此,催化研究中常采用比活性评选催化剂。比活性概念对催化剂具有重要意义。故催化剂活性可表示为

$$A = a \cdot S \quad (1-13)$$

1.4.2 选择性

催化剂的选择性是指所消耗的原料中转化成目的产物的分率。用 S 表示选择性,则

$$S = \frac{\text{转化为目的产物所消耗的某反应物量}}{\text{某反应物转化的总量}} \times 100\% \quad (1-14)$$

或
$$S = \frac{\text{目的产物的收率}}{\text{原料的转化率}} \times 100\% \quad (1-15)$$

工厂中常用产率来衡量催化剂的优劣。产率用 Y 表示,则

$$Y = x \cdot S \quad (1-16)$$

有时为了简便,也用下式表示产率

$$Y = \frac{\text{某反应物转化为目的产物的量}}{\text{某反应物的初始量}} \times 100\% \quad (1-17)$$

1.4.3 稳定性

催化剂的稳定性常以寿命来表示,是指在工业生产条件下,催化剂的活性能够达到装置生产能力和原料消耗定额的允许时间,即催化剂在使用条件下具有稳活性的时间(单程寿命);也可以指活性下降后再经恢复活性的积累使用时间(总寿命)。寿命愈长愈好。各种催化剂的寿命长短不一,有的长达数年,有的几秒钟活性就消失。稳定性常包括以下四种:

1)化学稳定性:保持稳定的化学组成和化合状态。

2)耐热稳定性:能在反应条件下,不因受热而破坏其物理-化学状态,同时能在一定温度变化范围内保持良好的稳定性。

3)抗毒稳定性:催化剂对有害杂质毒化的抵抗能力,称为催化剂的抗毒性,这种能力越强越好。

4)机械稳定性:固体催化剂颗粒抵抗摩擦、冲击、重压、温度、相变等引起的种种应力的程度称为机械稳定性。例如,在固定床反应器中,要求催化剂颗粒有较好的抗压碎强度;在流化床反应器中,要求有较强的抗磨损强度。

1.5 催化剂和催化反应分类

1.5.1 催化反应分类

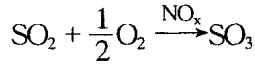
1)按催化体系分为均相与非均相

这是一种古老的分类法。是根据体系中催化剂和反应物的相分类的。

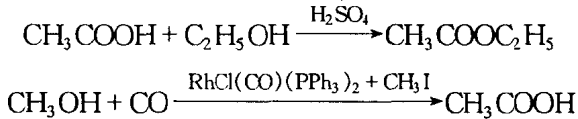
(1) 均相催化。反应物和催化剂形成均一相。最常见的为

液相催化反应,其中包括气体溶解于液相中的反应。

例如,反应物和催化剂都是气相。



又如,反应物与催化剂都是液相。



甲醇羰化制醋酸反应中 CO 气体分子溶解在液相中进行反应,因此是属于液液均相催化反应。

(2) 多相催化。反应物与催化剂处于不同相时的催化反应。在多相催化中,催化剂常常是固体。多相催化类型见表 1-2。化学工业中以多相催化居多,特别是气-固多相催化。

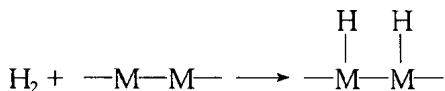
表 1-2 多相催化反应类型

反应类型	催化剂	反应物	示 例
气-液多相	液体	气体	酸催化的烯烃聚合
液-固多相	固体	液体	金催化的过氧化氢分解
气-固多相	固体	气体	银催化的乙烯氧化制环氧乙烷
气-液-固多相	固体	气体加液体	钯催化的硝基苯加氢制苯胺

2) 按催化反应分类

催化反应同非催化反应一样,也可根据反应中反应分子之间电子传递的情况来分类,可分为氧化还原反应和酸碱反应。

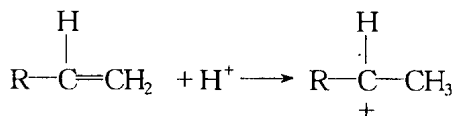
(1) 氧化还原。指催化剂使反应物分子中的键均裂而出现不成对电子,并在催化剂的电子参与下与催化剂形成均裂键。这类反应的重要步骤是催化剂和反应物之间的单电子交换。例如,加氢反应中, H₂ 在金属催化剂表面均裂为化学吸附的活泼的氢原子。



式中 M 为金属。

对这类反应具有催化活性的催化剂具有接受电子和给出电子的能力，最重要的是过渡金属和它们的化合物，主要是氧化物和硫化物，在这些化合物中金属阳离子能很容易地改变它的价态。这类催化反应包括氧化、加氢、脱氢、脱硫等。

(2) 酸碱催化。指通过催化剂和反应物的自由电子对或在反应过程中由反应物分子的键非均裂形成的自由电子对，使反应物与催化剂形成非均裂键。例如，催化异构化反应中，反应物烯烃与催化剂的酸性中心作用，生成活泼的正碳离子中间化合物。



这类反应属于离子型机理，可从广义的酸碱概念来理解催化剂的作用。这类催化反应包括异构化、歧化、环化、脱水、水合、裂化、烷基化等。

1.5.2 催化剂分类

催化剂可以是气、固、液体，也可以是单纯的物质，但目前许多有实际意义的却都是复杂的聚集体。仅根据催化剂的聚集状态，并不能反映出催化剂的作用本质和内在联系。最合理的分类是把催化剂的作用机理与反应中化学键本质以及元素周期律相联系。可分为四大类。

(1) 过渡金属催化剂。如 N_2 加 H_2 合成 NH_3 时用的 Fe，乙炔氧化为环乙烷时用的 Ag，苯加氢制环己烷时用的 Ni 等。

(2) 金属氧化物催化剂和金属硫化物催化剂（多为半导体）。如丙烯氨氧化为丙烯腈的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ，CO 变换为 CO_2 的 Co-Mo 硫化物催化剂等。