

15.44/45=2

催化剂的制备

II

制备非均相催化剂的科学基础

[比] B. 德尔蒙等编

化学工业出版社

催化剂的制备

II

制备非均相催化剂的科学基础

[比]B. 德尔蒙 等编

李大东 等译

化学工业出版社

B. Delmono, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet
PREPARATION OF CATALYSTS II
Scientific Bases for the Preparation of
Heterogeneous Catalysts
Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam
Oxford-New York(1979)

催化剂的制备

II

制备非均相催化剂的科学基础

李大东 等译

责任编辑: 何曙霓

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $19^{1/4}$ 字数426千字

1988年9月第1版 1988年9月北京第1次印刷

印 数 1—2,600

ISBN 7-5025-0099-3/TQ·61

定 价4.70元

这本文集是从1978年第二届国际“催化剂的制备”的48篇会议文集中结合国内科研实际选译的，共33篇。着重于两个单元过程，即负载型催化剂的浸渍和活化；并特别注意到催化剂制备时的色谱效应，孔内传质过程，焙烧，还原和硫化活化，以及载体效应和化合物的形成等内容。文集中还包括四篇大会评述：催化剂的设计；通过金属络合物在无机氧化物上的吸附制备催化剂；用还原法活化催化剂以及单分散胶态金属水合氧化物的制备和性质。本书力求把工业多相催化剂制备中发展的新趋势包括进来；各篇论文后均附有会议记录，可以看出讨论会的目的和风格。

本书可供催化研究人员及工程技术人员参考，亦可供有关专业研究生阅读。

本书由北京石油科学研究院李大东、屠式瑛、北京化工学院王雪梅、周游等同志翻译，李大东同志校阅了全部译稿。

前 言

我们这里从事组织工作的人员清楚地感到，“多相催化剂制备的科学基础”第一次国际讨论会的成果，在于它使众多的国际听众对所讨论的问题发生了兴趣。然而，座谈会涉及的内容似乎太广，没能允许与会人员之间进行充分的讨论和交流。

一开始就明确过，在第二次讨论会中必须讨论少量的有关工业多相催化剂制备的科学内容。

这个科学项目是由工业界、高等学校和研究单位的代表们所组成的组织委员会提出的，他们是来自不同国家的催化剂制备领域的专家们。

在组织委员会第一次会议上，与会者就感到座谈会必须着重于两个单元过程，即负载型催化剂的浸渍和活化，并且特别要着重于催化剂制备时的色谱效应、孔内传质过程、焙烧、还原活化和硫化活化、载体效应和化合物的形成等内容。同时还决定，第二次会议必须和第一次讨论会一样，要把实际催化剂制备中发展的新趋势包括到这个科学项目中去。

提交给讨论会的论文共有九十多篇。在组织委员会的第二次会议上，选出了36篇最为扣题的论文供交流用。并且决定，不是单独地讨论各单元过程，而是围绕不同类型的催化剂探讨浸渍和活化的过程，来组织此项目的各次讨论会。专

题讨论会有 4 个大会报告和 3 个扩大的交流发言。作报告的科学家们有很好的合作精神，他们很愿意使报告的内容适应听众的需要，同时也能适合讨论会的目的和风格。

组织委员会亦感到催化剂鉴定方法的标准化是一个非常有趣的课题，这在国际间的一致和合作方面的进展是非常重要的。由于第一次讨论会时该项内容在会下讨论成功的促进，发现有必要化费半天的时间来讨论催化剂的规格问题。因此计划安排了 3 篇国家委员会和国际委员会的科学论文和报告。

圆桌会议上讨论了催化剂浸渍和活化的科学方法的重要性。会议还着重讨论了这次讨论会对于促进这个领域的科学研究，以及使得工业研究和基础研究之间更好地联系所起的作用。讨论会的主席在他的结束语中对这些讨论内容作了总结。

讨论会的代表约有 350 人，代表 30 余个国家参加了会议，工业界代表占将近 60%。

IUPAC 同意主办这个讨论会。IUPAC 的总裁 G. Smets 教授谈到，主办这次会议只有在具有下述三个先决条件下才算达到了目的。

- 报告人有良好的地区分布；
- 会议的地理位置合适；
- 组织良好。

第一个条件无疑地得到了满足。至于另外两条是否得到了满足，只有留待参加讨论会的代表去评价了。

如果与会者认为本次会议的组织堪称顺利的话，那正是许许多多个人努力的结果，我们本地区的组织谨对此表示

感谢。

P. GRANGE
P. A. JACOBS
G. PONCELET
屠式瑛 译

目 录

前言

催化剂的设计	1
在NO还原反应中, 负载了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 的独石催化剂的浸渍 和活化条件的影响	36
预处理对Fischer-Tropsch催化剂活性、选择性和吸附性能 的影响	50
铬(VI)、钼(VI)和钨(VI)在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上化学吸附的研 究	62
用X-光电子能谱和激光拉曼光谱研究在某些歧化催化 剂和含氮氧化铝中的分散作用以及化合物的生成	77
在沉积-沉淀过程中镍离子与二氧化硅的相互作用	95
高温甲烷化用共沉淀镍-氧化铝催化剂的制备和预处理	120
通过共浸法控制催化剂在载体上的分布	137
氧化铝颗粒浸渍贵金属过程中的多组分色谱过程	150
控制铂重整催化剂上氯保留量的因素	168
通过金属络合物在无机氧化物上的吸附制备催化剂	181
负载型催化剂制备过程中浸渍和干燥步骤的分析	205
制备高选择性担载型金属催化剂时浸渍与活化操作之间的 某些机理关系	218
催化剂制造过程中的浸渍和干燥步骤	240
在氧化镁载体上高分散钨的制备: 对非水溶液催化剂制备 优越性的评论	255
用还原法活化催化剂	271
合成氨用铁催化剂的活化	303

铁-MgO担载型催化剂的制备和鉴定	317
钨担载型催化剂的制备方法及其对最终产品的影响	334
高表面积的氧化物固溶体催化剂	349
对于负载型催化剂活化过程中还原步骤影响因素的暂行分 类	379
Co—Mo/Al ₂ O ₃ 催化剂的制备化学	417
对浸渍法制备重油加氢处理催化剂过程中所包括的某些参 数的研究	431
催化剂的稳定化及失活与催化剂制备的关系	447
单分散胶态金属水合氧化物的制备及性质	489
球形催化剂载体的制备过程	523
用碱金属离子饱和的方法、各种氧化物性质的影响	534
传递反应用于分散负载的组分	546
新催化材料的合成：VI B族元素的金属碳化物	558
一种制备和生产骨架催化剂的新方法	576
关于催化剂标准化问题的小型讨论会	591
固体催化剂活性的测定	595
结束语	598

催化剂的设计

D. L. Trimm

(Laboratory of Industrial Chemistry,

The University of Trondheim, Norway)

催化剂制备对其活性、选择性和寿命有着重要影响，从而使人们对不同制备的科学基础产生极大的兴趣。为了改进催化剂的性能，需要仔细地确定应该制备什么样的催化剂，而不是能够制备的最佳催化剂。本文一般性地探讨了对于给定的化学反应应该制备何种催化剂的识别问题。

按照流程图讨论催化剂的设计，其中涉及到鉴别催化剂的主要成分和次要成分的方法。将影响化学组成选择的因素与载体的选择一起考虑，因为载体往往在决定催化剂所需要的物理特性方面起更大的作用。在总体设计中将理论概念和经验观察结合起来考虑，从而给出有限的几种可能性需要进行实验检验。最后，从设计角度讨论了催化剂制备的相互关系，特别是涉及到浸渍和活化的相互关系。

引 言

众所周知，多相催化剂的活性和选择性取决于催化组分的固有特性、催化剂的物理结构以及反应的操作条件。从而使得人们把注意力集中于催化剂的制备，它成为控制催化剂的化学组成和物理结构的关键所在。在很长的时期里，催化剂制备成为炼金术的最后根据地之一，但是由于现代表面分

析方法的进展^[1]以及人们不断增长的科学知识,使得催化剂制备从艺术变成科学^[2,3]。结果,人们已经能够制造出某些特性在宽广范围内变化的催化剂。

尽管人们的能力还很有限,但是这种可能性提出了新的问题。特别是在已经知道了如何制备催化剂的情况下,需要提出的问题是应该制备什么样的催化剂。由于这个问题包含许多因素,诸如化学组成、物理结构和机械强度,因此满意的答案将包括几个非相关参数的最佳化问题。本会议的主题报告是讨论如何制备催化剂,本文主要致力于如何判断制备什么样的催化剂。

由图1可以看出,催化剂的相互制约的要求使判断复杂化。结果,往往是在经验的基础上开发出了最成功的催化剂,这是不足为奇的。然而近年来所采用的开发程序使催化剂的选择建立在更科学的基础上。一般来说,包括催化作用一般知识的理论研究,将相似的和不相似的各种理论概念应用于特定问题^[4,5,6,7]。

可惜的是人们对催化作用的了解仍然不足以保证其成功,但是所找到的方法对于解释为什么给定的催化剂是活泼的是很有用的,在某些情况下能够成功地预言新催化剂^[5]。不足的知识能够单独地通过实验检验,但上述方法对实验有重要的指导作用。因此,对催化剂识别和检验所需要的时间明显缩短,在催化剂设计上仅花费很短的时间。

近年来有些论文^[4,5,6,7]讨论了制备程序问题,通常是针对给定反应进行讨论的。本文的兴趣在更一般的方法,特别着重于有关催化剂制备的设计方面。文献〔5〕提出了完整设计的粗略轮廓。

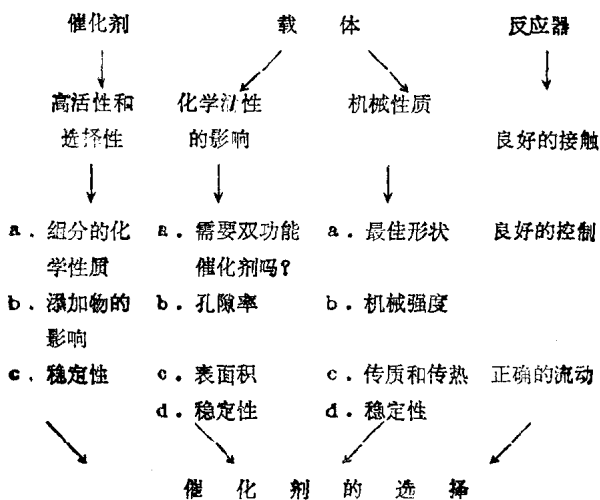


图 1 影响催化剂选择的因素

1. 设计的初始阶段

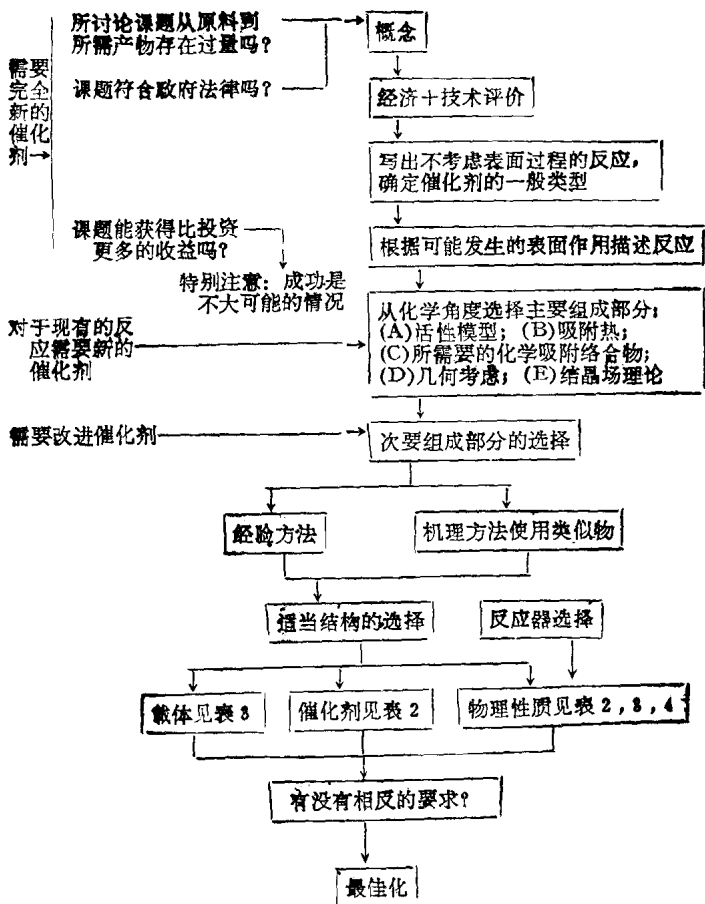
在图解 1 中汇总了以下将要讨论的设计过程，并指出了设计的各种起点。研究的程度和深度取决于特殊应用的要求，本文将讨论完整设计。

作为设计的起点，需要根据目的来确定在化学反应网络中可能发生的希望与不希望反应^[16]。而后用热力学和经济计算确定最有吸引力的途径，以及一般的催化剂类型，它们应该促进个别的反应。反应网络提供了设计的基本轮廓，并可做为下述的催化剂选择的准则。

2. 催化剂选择的化学基础：主要组成部分

这里讨论催化剂主要化学组分的确定，其它因素如机械强度、表面积和孔隙率等将在以后各节讨论。

经验表明，在这个问题上可能会出现某种困难。由于人们的科学训练，总是使人们沿着一条线索去思考，而不是去



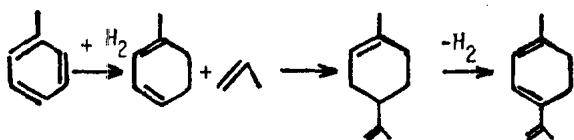
图解 1 各阶段信息的反馈

考虑存在的所有可能性。最好是考虑（尽可能排除）反应的广阔变化，而不忽视一种全新的途径。

所应用的工具是从经验观察到基于理论的计算，以鉴别

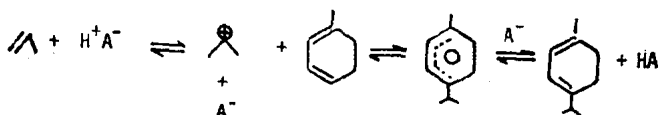
可能的催化剂范围。这个过程的第一步是根据吸附的中间物和表面反应解释反应机理，从而有可能在一定范围内确定哪些是所需要的催化剂。

为了说明这个过程，看这样一个特例是很有用的，例如蒽二烯的生产⁽⁸⁾。它是蒽烯类物质中的一员，是一种重要的溶剂。由热力学和经济计算表明，最有吸引力的反应途径是：

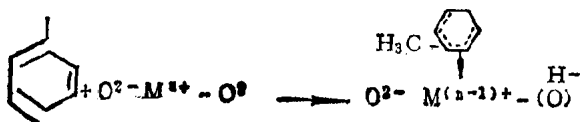


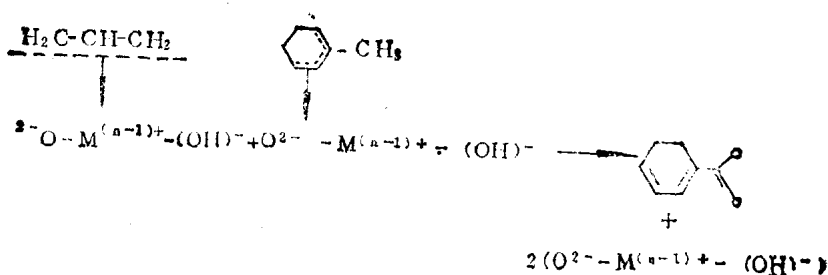
此反应图示中包括被金属⁽⁹⁾或金属氧化物⁽¹⁰⁾催化的加氢、脱氢以及烷基化反应。通常是在酸性催化剂⁽¹¹⁾上进行，但是也可能伴随着氧化⁽¹²⁾反应。

对于酸催化反应，其表面反应可以汇总如下^(11,13)：



另一方面，表面氧化反应可以写成^(5,12)；当然还有很多其他





的可能性,但是通过这些简单的图式可以阐明表面上的反应。

现在讨论识别活性催化剂的不同方法。

2.1 活性模型

对于相同类型的许多反应,活性模型是最有用的指南。从大家很熟悉的氧化亚氮分解的简单模型(图2,^[10])到较复杂的加氢反应(图3,^[13])与氧化反应模型(图4,^[15,16])可能是很不相同的。通常,对于催化一种类型反应的一类固体有可能找到一种活性模型。对于含氢的金属催化反应的活性模型如图3所示,氧化反应中的金属氧化物的活性模型如

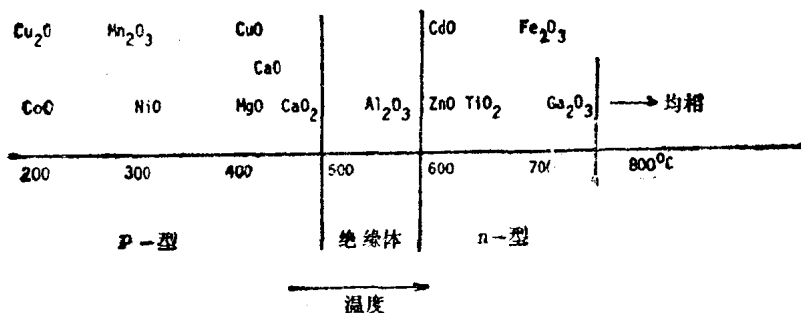


图2 氧化亚氮分解的活性模型
(不同氧化物催化N₂O分解的温度)

图 4 所示。对于与酸催化反应有关的金属氧化物，开发了一种定量较差的模型（图 5，^[17]）。借助于图解，例如图 6^[18]，可以估计出双功能催化剂的活性。在图中所需要的组分的位置决定了所要求的金属功能和酸性功能的强度。

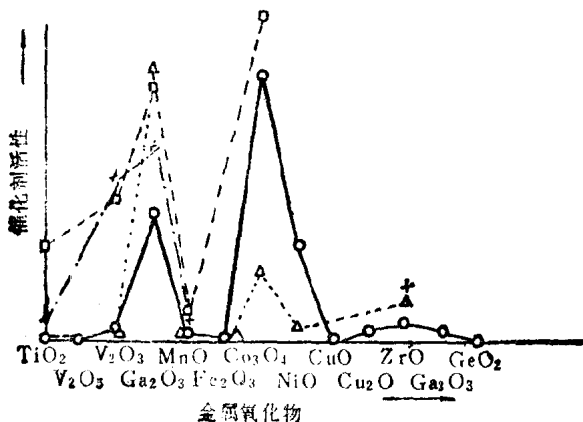


图 3 含氢反应的活性模型

○—在80℃时的H₂/D₂交换；+—丙烷脱氢（550℃）；△—乙烯加氢（-120~400℃）；□—环己烯歧化（200~450℃）

应该注意的是，除非表示某个特定反应外，酸性模型仅表示出催化剂的相对酸性概念。

2.2 活性与催化剂体相性质的关系

过去曾多次尝试把催化活性与固体的体相性质关联起来。虽然由于认识到表面和体相在性质上可能有很大区别而使这些方法声誉不佳，但是由这些方法确实能得到对催化剂设计有价值的启示。例如受到严格批评的d键百分数的概念^[19]，在某些体系中有可能把催化活性与这种参数关联起来^[20,21]。类似地，对于氧化物体相半导体性质与吸附和催化作用关联的尝试，在解释某些催化活性的模型方面获得了

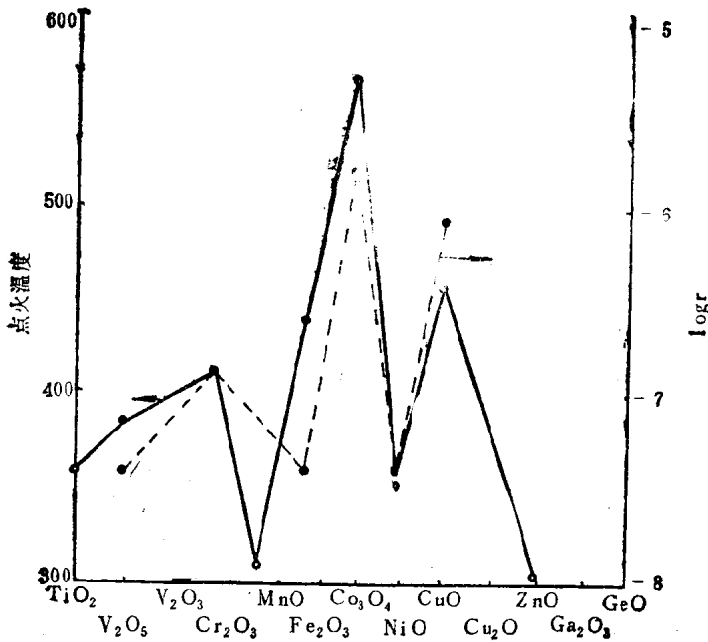


图 4 氧化反应的活性模型

——用金属氧化物处理过的Pt/Rh网，用于催化氨氧化反应的点火温度；——丙烯在300℃的对数氧化速度

相当成功地^[10]，无疑地在设计阶段对此是不能忽视的。然而，如果考虑到气固界面的问题则可以获得更精确的预见。

2.3 从吸附热预测

在少数情况下可以根据吸附热预见最活泼的催化剂。这个方法有较多的理论依据：如果吸附太强，那么气体不能从表面上被置换，或者不发生反应；如果吸附太弱，对促进反应来说，吸附气体在表面上的停留时间太短。用这类论点能识别氮的加氢^[22]以及乙烯加氢^[18]反应的最活泼的催化剂，