

催化剂的制备

I

制备非均相催化剂的科学基础

上册

〔比〕B. 德尔蒙等编

5.6

化学工业出版社

催化剂的制备

I

制备非均相催化剂的科学基础

上册

[比] B. 德尔蒙 等编

汪 仁 等译

化学工业出版社

本书是以催化剂制备为题的首次国际讨论会会议论文集，共收集会议论文 47 篇和综合评论 1 篇。中译本分为上、下两册出版。

书中综述性论文旨在论述固体催化剂制备方法的设计思想、流程组织、配方、生成催化剂的机制及操作控制参数等。综合评论一文阐述了催化剂制造所涉及的主要理论领域和技术领域，指出了目前研究中应予以重视的某些研究方向。各篇论文从不同的角度讨论催化剂制备方法的科学基础。多数论文后附有会议记录，可以看出科学界和工业界人士对有关领域所关注的问题，目前国际上的研究水平及动向等。

本书可供催化研究人员和工程技术人员参考，亦可供有关专业研究生阅读。

本书由华东化工学院催化研究室汪仁与北京石油科学研究院李大东、何鸣元、屠式瑛译出，汪仁校阅了全部译稿。

B. Delmon P. A. Jacobs and G. Poncelet

PREPARATION OF CATALYSTS

Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts

Elsevier Scientific Publishing Company

Amsterdam-Oxford-New York (1976)

催 化 剂 的 制 备

I

制备非均相催化剂的科学基础

上 册

[比] B. 德尔蒙 等编

汪 仁 等译

*

化学工业出版社 出版

(北京和平门七区十六号楼)

北京通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印张 10¹/₂ 字数 233 千字印数 1—4,000

1982 年 9 月北京第 1 版 1982 年 9 月北京第 1 次印刷

统一书号 15063·3371 定价 1.10 元

译 序

以催化剂制备为题的首次国际讨论会于一九七五年十月在布鲁塞尔举行,是比利时化学会催化部组织的,在这次会议上讨论了制造非均相催化剂的科学基础,着重讨论工业固体催化剂。本书是会议论文集,收载论文四十七篇及对会议的综合评论一篇。书中包括综述性论文约十篇,如“工业催化剂制造”、“工业催化剂机械性质的测定——机械性质与催化剂形态和物化性质的关系”、“混合氧化物催化剂的一般合成方法”、“催化剂制造的科学基础”及“多相催化剂的制备——微结构的制作”等(目录序号 1、2、3、9、16、30),还有论述固体催化剂制备方法的类型,生产流程的组织,配方与制造方法的设计思想,生成催化剂的机制和催化剂制备操作原理及控制参数等等。在“综合评论”一文中,阐述了催化剂制造所涉及的主要理论领域和技术领域,对会议的成果作了评价,尤其是指出了目前研究中应予重视的某些研究方向,故可以作为本书的导论来阅读。

更多的论文是有关实例的研究,这些实例多数是研究目前有重要经济意义而结构组成颇为复杂的工业催化剂。研究者们从各种不同的角度探讨其制备方法的科学基础。对于特定反应所要求的催化剂,有其本身的特点,目前尚无通用的理论能对制备方法的设计作全面的概括和对制备参数的效应作精确的估量;在许多情况下,还只能凭经验摸索;所以这些实例的科学研究就显得十分重要。以重要的浸渍法为例,不同

的论文分别结合实例着重研究活性组分在载体上的分布，从母体开始活性组分的化学转变，活性物种分散结构形成的机理，热老化时晶粒长大的机理等(论文序号 17、18、19、20 等)；在编辑本书时，编者对同一领域的论题作了有相互连系的编排。仔细研究这些实例材料及其相互关系，可以给人某些启发。

多数论文均附讨论会记录，一并译出。从这些讨论材料可以看出，科学家与工业家对有关领域所注意的问题，目前的研究水平和动向，包括目前的工作在研究设计与研究方法上的欠缺之处及科学研究的前沿课题和生长点。

现今在建立催化剂制备的科学基础方面仍然面临许多问题，但是这次讨论会引起了许多催化学者与工业家的注意。第二次有关本论题的国际讨论会于一九七八年九月召开。特别着重于用浸渍法制负载型催化剂及其活化方法的科学基础之讨论。在第一次讨论会中，予会者中工业界人士几乎占三分之二，第二次讨论会中，来自工业界的出席者达 60%，由此可见工业界对本论题的兴趣和重视程度，以及希望在工业催化剂生产上获得清晰的科学指导。

本书除供催化研究人员和工程技术人员参考外，亦可作为有关专业的研究生读物，并希望能引起其他有关学科研究者的兴趣(如固体化学，络合物化学，硅酸盐化学及其他固体材料)，共同努力，使这个涉及多学科、多工艺的重要工业部门——催化剂制造——逐步获得坚实的科学基础。

本书由上海化工学院催化研究室汪仁与北京石油科学研究院李大东、何鸣元、屠式瑛译出，汪仁校阅了全部译稿。由于水平所限，错误之处，敬希读者指正。

译 者

目 录

综合评论	1
工业催化剂制造	12
工业催化剂机械性质的测定——机械性质与催化剂形态 和物化性质之间的关系	39
由合成明矾石型和铁矾石型的晶体结构制备烃类转化催 化剂	50
制备方法对混合氧化物酸性的影响	66
化学组成、合成过程中介质的 pH 及母液的浓度对氧化铬- 氧化铝催化剂性质的影响	79
制备参数对于共沉淀法制得的催化剂之氧化活性的影响	89
用于脂肪酸酯还原生成醇的铜-铬与锌-铬氧化物催化剂 之制备	101
混合氧化物催化剂的一般合成方法	113
影响制备纯钼酸盐和钨酸盐的因素	140
制备方法和组成对烯烃选择性氧化用的多组元催化剂之 影响	152
丙烯或异丁烯氧化成 α, β -不饱和醛及酸的催化剂	167
用于杂环及某些其他化合物气相氧化和氨氧化的钒催化剂之生成	176
$\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及活化	186
制备用于研究选择性的合金催化剂的一些要点	196
催化剂制备的科学基础	214
浸渍条件对活性物种在催化剂内部分布的影响	240
电子光谱用于钽和钼催化剂的化学鉴定	252

热老化对负载的铂族金属催化剂的金属晶粒长大与催化活性的影响	265
浸渍催化剂的制备与活化过程中载体表面上活性组分分散结构的形成	280
影响 Cu/ZnO 低温变换催化剂老化的组织参数与结构参数	289
无机氧化物气凝胶负载的金属或金属氧化物的制备及其催化性质	303
甲烷化催化剂的生产	322

综合评论[●]

在组织委员会决定这个题目的时候，希望这次专题讨论会能对有关制造实际的、工业用的非均相催化剂的各种科学问题进行讨论；这些催化剂是固体材料或固体化学产品，以重量计它具有甚高的市场价值。在这次国际会议上，旨在讨论某些有关的科学领域，而一个重要的、独特的工业部门的活力就是建筑在这些科学论题上。我们希望在会议中尽可能少涉及催化作用的讨论。实际上，固体物质的制造主要是涉及固体化学与粘合现象；由于这类固体物质具有复杂的组织与很发达的表面积，所以在其制造中，除了在固体内部的或表面上的粘合、扩散和游动过程外，还涉及胶体化学和种种界面现象。固体催化剂的制造技术与一些其他的领域有关联，主要是陶瓷制造、粉状物工艺、表面处理、在金属间或陶瓷间或二者之间达成粘合的技术、材料工艺及其他有共性的领域。曾盼望在这次会议中更好地阐明制造催化剂所包括的一些基础现象及其在技术上的共同性。催化剂的制造者总是关心其催化剂的作用的，或者至少是在关心催化作用的环境中工作，因此某些超出本学科范围以外的稿件和多学科研究显然也是必要的。

对于这次会议的目标，显然曾抱有某些奢望；如果有所收获，现在必须来估价所取得的成绩，并估价其欠缺之处。

● 本文是这次国际讨论会的组织委员会主席和本书编者 B. Delmon 等人对会议所作的综合评论。——译注

催化剂的制造和基础科学有关系吗？

在这次会议中，工业实验室发表的报告太少了，虽然并非完全没有预料到这种情况，但使人感到失望。对此有两种老生常谈的解释：(i) 催化剂制造者不愿泄漏秘密的制备细节，而这些细节中有许多内容是非常重要的。(ii) 催化剂是通过尝试误差法、领班的生产经验与口授心传制造的，而不是遵循科学的分析。这两种解释确实有它们的道理。

但是，即使在竞争者之间，客厅里和宴会上的交流却往往比他们在法庭上的争论更为深刻。从一个旁观者来看，上述第一个解释常常是用来表示歉意的遁词。

在科学部门的研究工作者，虽然对于工业上的问题了解甚少，但他们却常和上述的第二点假设有关。几乎没有一个科学院的研究者不曾遇到重复制作催化剂的问题，而这是一个极端困难的问题。不仅在试图按照文献上所发表的某些配方进行合成时有此问题，而且对于自己研制出来的催化剂进行第二批制备时亦是如此。当科学院的研究者希望在一篇科学论文的实验部分精确地叙述催化剂的制备技术时，总是对这种描述感到两点：(i) 象是一张菜谱，而不象科学研究作品（例如，怎样才能对搅拌加以定量描述，比如说温和的搅拌或强烈的搅拌；为什么需要 1 小时的老化阶段，而时间长些或短些就不适宜？）。(ii) 虽然经过他们的努力，但亦只能提出一小部分中肯的资料。结果，这张菜谱即使可供某些厨师一读而制出佳肴，但对勤勉而不是天才的人们却少有裨益。

上述第二个假设是说，制造催化剂与其说是一门科学，不如说是一种技艺。下列的事实进一步支持了这种看法：在这次讨论会上，许多作者的报告中提出了一些新的、使人感兴趣的

效应，提出了某些料想不到的关系；但是在解释上却存在着困难。看来许多作者在提出报告时，发现他们所获得的结果能被译成习用的科学语言并符合科学论文的传统形式者，其数目比预期的要少得多。对于某些观点、解释、假设，如果不是直接依据已经确立的科学基础，则所有科学界和工业界的研究者们对于公开地发表这些观点、解释、假设都会感到为难的；从这点亦可解释他们在客厅和宴会中交谈时的表现。工业研究者必须对这个领域的一般性进展有高度的敏感；在目前可能有10~30个大的研究室对各个主要方面进行研究的时候，那些专业性的前沿学问之研究，可能占整个领域的90%。看来工业研究者对于这些是不必加以推究的，他们认为只有与剩下的10%部分有关系的论文才值得在会议上提出。

现在该明白了，这篇一般性评论的作者(他们是属于科学界一方的)没有和他们的同行相左，他们是赞成前述第二点假设的；尽管以后可能会略加修改，将这种看法用更为乐观的形式表达出来。因此可以说，在催化剂制造中的各个步骤都还不是经得起科学分析的。下面的问题是能否期望所有的步骤都来自充分的科学分析，并最终做到全面控制。对于这个问题的答复，可能大多数人都是持肯定的态度，但是看来还难以估计需要多少时间才能达到这个目标。有些持否定答案的制造工程师可能表示这样的想法；到那个时候，都已经退休了。事实上，工业界的希望是盼望此时早日来临。按我们的看法，法就是对于工业界派遣这么多人员来参加本次会议的唯一合理的解释，其人数接近听讲者的三分之二。

上述乐观的看法，就是组织委员会所依据的前提，亦将是下文所述内容依据的前提。

会议上交流的内容与本次会议 所规定的论题间的关联

根据会议的名称,立即会提出下面的问题:会议上交流的内容是否是关于实际的工业催化剂的?对这个问题的回答是使人鼓舞的。但也有一部分内容,其所研究的催化剂不属于任何系列的工业催化剂,然而不能认为这些报告就不符合本次会议的一般性目的。因为总是可以将这些研究结果引伸到实际场合中去的,何况谁能预言这类催化剂就一定不会在工业中应用呢?

对于可认为是涉及实际催化剂的某些报告,可能会提出一个更为严重的异议,即报告中只用定性的组成来评价催化剂。由于存在活性物种部分,就使得这种评价极其缺乏实质性的意义;虽然亦有可能从这些组成推演出一般性的科学规律,但却常常难以保证在其他组成范围内会出现的类似现象。

若推敲本次会议名称的另一半,必定会提出另一问题:真的是用科学原理来处理问题吗?诚然,在部分报告中叙述多于解释,但是科学是从良好的观察开始的,科学就是良好的观察。毋庸置疑所报导的测量方法都是高质量的。全部报告都涉及一系列使人有深刻印象的物理-化学测量;此外,亦表明专家们通常总是期求对问题作多学科研究。作者们都明确地领悟到各种制备中所涉及的主要基本原理及其相应的科学领域,很少有例外。可以肯定地说,这次会议对于新的科学进展的繁荣昌盛是一个开端。

在制造催化剂的科学中无有着重点?

1. 催化剂的类别 从包括着多种类别催化剂的报告数

目来看，很确切地反映了催化剂在经济上的意义。对于报告中没有涉及到的某些重要催化剂，组织委员会建议不列入讨论（例如沸石催化剂、单组分催化剂）。

2. 催化剂制造中的单元操作 在预告本次会议的通知中，组织委员会已将其分为五个主要论题：

混合相的制备

复杂催化剂的制备（浸渍、共沉淀、干法或湿法混和等…）

成型

活化

性质的控制

前面四个论题相应于催化剂制造中的诸单元操作组。

很明显，只有极少数涉及成型问题的报告，而且没有一篇是专门研究这类单元操作的。形状是催化剂的一个基本特性，在催化剂制造中成型是一关键步骤。将本组单元操作中的某些过程（如压制、挤条或制单块状催化剂）与催化剂制造中的其他单元操作比较，在其他工业部门（如陶瓷工业）则有着更多与前者相当的过程；所以在会议文集中缺少了有关成型的材料是一宗很有意思的事，而且使人费解。组织委员会提出，尚待揭示的主要问题如下：

成型添加剂（胶质、碳、粘土等）的作用是什么？有何影响？

在固结过程中，粘合、焊接、桥合或烧结的机理是什么？

固体-固体化学反应的作用是什么？

粘合促进剂的作用是什么？

为了在成品的机械强度、孔隙度及组织特性间取得最佳协调，那些是控制因素？

会议中讨论了其他三组单元操作，但是大家认为未能从

统计上证明所提报告的数目与悬而未决的问题的数目相符。

下面第三节将专门对上述三组单元操作分别予以评论。

3. 将两种或几种金属组元结合起来的物相的制备 将混合催化剂看为两种或多种金属组元的结合相,显然是过于简单化的看法。一般,不应期望最佳催化剂就是具有理想均匀性的相。由组成变异的连续层构成的粒子,愈来愈清楚地表明,它可能就代表催化剂的理想结构单元,对于氧化或脱氢反应尤其是如此。因此,根据应用的情况,催化剂制造者应追求不同的目标,即均匀性或控制下的不均匀性,并控制这两种情况下的组织结构。

多数报告是关于氧化物催化剂的,这并不奇怪。奇怪的是,有关共沉淀法的报告占压倒多数,而其他具有巨大潜力的方法却很少提到,例如将合适的母体进行热解的方法。这些方法通过利用适宜于连续作业的装备,如流化床或喷雾焙烧炉,可以方便地应用于过程流程中。

以共沉淀法为基础的制备过程显示了其宏效,而且有关的现象之科学研究是值得做的。产品的结构(更正确地说是配位结构,即催化剂中不同离子的环境),在很大程度上取决于原料液体中(聚)离子的结构,取决于介安状态的排列,取决于陈化阶段及沉淀初期生成的晶核。从有些报告可以清楚地看出一种倾向,即认为应较好地保存其配位结构,它肯定直接关系到某些酸性位的存在,或关系到一个系统有无生成给定固体化合物的能力。

共沉淀法的另一潜力,起因于沉淀期间有可能改变反应液的性质或组成。但进行解释时,应该记住超均匀沉淀相当于一种几乎在瞬间发生的非均匀沉淀的极端情况;而均匀沉淀则相当于在逐渐变化介质中的连续沉淀。借助于均匀沉淀

法、在沉淀的最终阶段控制附加离子的吸附、改变 pH 值及加入表面活性剂等……，均可有助于获得某些催化剂的精致的连续层状结构。

4. 复杂催化剂 由两种或几种完全不同的相(如金属与氧化物)组成的催化剂可称为“复杂”催化剂,因为现在还没有更好的名称来表达这类催化剂。浸渍、共沉淀、干法或湿法混和均可用于制造这类复杂催化剂。除浸渍法外,其他方法在本次会议中虽然不是完全没有提到,但都不是许多深入的研究中讨论的題目。

有两个重要的问题与浸渍法有关:在载体表面上沉积物质的再分配;当沉积物质不止一种时,几种沉积物间所形成的结合。

下列场合则要考虑第一个问题,即要求沉积物在载体的全部孔隙表面上(就是载体颗粒内部的各种深度之处)作均匀再分配的场所;或反之,希望发生不均匀再分配的场所。从更小的尺度来看,沉积物质可以展布于表面上,亦可以成簇状分布。在研究这些问题时,不能不与活化阶段考虑的某些问题有所重叠。均匀地再分配、在催化剂片的外表或内层择优定位及成簇或展布,均为下列各阶段中一些对立过程的作用结果:(i)从浸渍液中吸附盐类,(ii)干燥,(iii)母体的分解,(iv)焙烧生成氧化物。关于高温时沉积物与载体间的相互作用,在母体分解及沉积的氧化物还原时所涉及的固体反应动力学等问题将留待“活化”一节中叙述。为了将离子从浸渍溶液中固定到载体表面上,可循科学的方法处理。用适当改进的表面,可以控制表面对离子的亲和力;另一方面,改变浸渍介质的 pH 值和离子强度,可以控制离子对表面的亲和力。由于动力学问题同时涉及吸附-脱附动力学和扩散过程,因而

对于动力学方面的了解要比对平衡性质方面的了解少得多，这种状况与其说是缺乏有关的基础原理知识，不如说是由于孔隙构造的高度复杂性所致。

与离子的固定有关的另一个问题是，载体表面可能引起离子的分解或转变。如在干燥过程中防止离子迁移，则可能达到离子的不可逆捕获，从而得到好处。如要求沉淀物为混合化合物(例如为了进一步转变成金属合金)，则载体使结构破坏的效应可能是有害的，这方面已经有所研究。

看来，可从干燥过程所涉及的质量传递与热量传递来解释许多现象，其中包括离子迁移的现象。

下列领域的研究似乎甚少：载体与在孔隙中进行蒸发的溶液之间的介面能的作用；蒸发后留存于孔隙中的无水盐(液态或固态)、或由盐分解生成的氧化物与载体间的介面能的作用。究竟是完全浸润还是成为聚集物(成膜或成滴)，取决于沉淀物质在一系列状态中(溶液、盐、氧化物)的介面能与表面张力间的平衡。例如已经知道某些氧化物是自发地相互浸润，而另外一些则不然。这涉及那些因素？在这些系统中是否有着和表面活性剂或排斥剂相当的物质？这里有一个广泛的研究领域，它与对粘合所进行的研究有密切的关系。

本节提出的第一个问题理应按照科学来阐明，至少部分应是如此。第二个问题即控制性的成型，这是一个复杂的问题；因为在成型过程中会遇到这样的困难，即怎样保持在载体表面上的物种之间已构成的结合。

考虑催化剂制造领域中的一些实际成就，就产生一个普遍的印象，即在单元操作中浸渍法所涉及的过程是控制得最好的；会议中的某些报告能很好地说明了这一点，即使所述者为实验室的催化剂亦是如此。

5. 活化 严格地说,关于沉积物在焙烧及活化时化学转变动力学的报告几乎是没有的。在这些过程中,母体盐发生分解,受控制地或部分地还原、或与其他反应(如硫化)结合在一起发生还原。这些阶段实际上决定着催化剂的使用性质,其中有些是由活化而获得的,有些则在活化过程中遭到损失。活化阶段所涉及的某些基础过程已能充分地作出科学解释,这包括核的生成与成长在内的固体转变之机理,在孔隙中的热量与质量传递现象。其他参数的效应亦开始被认识,如载体对反应动力学的影响(载体效应)。

与后者稍有差别的问题是如何促进或阻抑载体与沉积物之间生成化合物。这里亦有许多学问可以借用,例如固体间的反应。已有可能控制性地阻抑化合物的生成。

6. 催化剂的设计 催化剂的制造涉及许多错综复杂的过程,因此不能期望已经有可能对催化剂的各种实用性质作全面的控制;各别的结果常局限于特定的情况,这些成就不能普遍化地使用。

如何在组织性质与机械强度之间达成所希望的协调,尚未能从有关的科研工作得到清晰的图式。看来,即使在发展更为广泛的陶瓷科学领域中,组织性质-机械强度关系亦还没有很好地弄清楚;所以有关制造催化剂的科学,主要将依赖于这个领域的科学进展。例如,可能从对大小如催化剂片的陶瓷件进行耐热冲击的研究中,或研究在催化剂上发生的化学反应、副反应对催化剂机械强度的可能影响中得到许多益处。关于抗冲击机械强度和抗磨损机械强度,可能从两条不同的线索来研究,即分别找寻它们与陶瓷科学的相似之处和它们与土壤力学的相似之处。利用后一线索可望获得有效的成果,因为和陶瓷学家所熟悉的烧结及固体-固体反应相比较,后一

研究路线更强调与粘结有关的现象。

同一类型的问题(虽然具有更高度的复杂性)是催化剂对长期热处理的耐受性的研究。例如在使用蒸气重整催化剂的场合,怎样才能防止载体、负载相的烧结?怎样才能防止具有相联结物相的复杂混合物的烧结?在其他科学技术领域内与此有关的一些过程均有其相对应者,诸如金属的烧结或分散体系的硬化及晶粒成长过程的阻抑。在涉及晶粒长大过程时,载体的表面及多种有机杂质的存在均可使过程复杂化,或至少在经典的反应途径之外添加新的反应途径(蒸发凝结、化学转移等……),因此介面能这一项的作用也就必须加以研究。

对会议作一回顾,可知我们仍然面临着许多问题。有些问题可能很快就会解决,例如单独地改进载体表面、在双金属催化剂中独立地调节沉积的金属-合金之组成。但另外一些问题的解决则看来极为困难,其中包括抗毒能力的控制、再生能力的控制。

结 束 语

作为初步评论,编者希望已经清楚地表明自己没有过高地估价理性知识对制造催化剂的贡献。相信催化剂的制作者们在对自已为什么会取得成功能作出科学的解释之前,不应该停止不前或观望等待。大家知道,在从事基础研究的实验室里,不会老是研制单一的催化剂,但是这并不排除许多催化剂可从科学准则加以改进;有许多新型催化剂不就是强有力的科学研究的成果吗?

很明显,在其他领域中很少有(即使并非绝无)生产过程或产品能证明其现实性是局限于基础研究实验室的工作范围之内;然而,许多过程却是来源于基础研究室所提出的科学