



ADVANCED MATERIALS IN
CATALYSIS

新型催化材料

[英] J. J. 伯頓 R. L. 加坦 著

石·油·工·业·出·版·社

新型催化材料

〔英〕 J.J.伯顿 R.L.加坦 编著

林西平 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书共分十个章节,系统总结了十种新型催化材料的理论研究和实际成果。同时,从开发新型催化剂的角度,展望了有关这些材料研究工作的前景。书中的观点对催化作用的理论研究和实际应用,具有一定的指导作用。

本书可供从事催化剂专业、材料专业、石油化学工业等方面工作的科技人员和有关专业高等院校师生参考。

本书经石油化工研究院院长闵恩泽同志审阅,并经刘西尧同志校定。

ADVANCED MATERIALS IN CATALYSIS

James J. Burton and Robert L. Garten

1977年再版

London ~~ACADEMIC~~ PRESS

新 型 催 化 材 料

〔英〕J.J.伯顿 R.L.加坦 编著

林西平 译

石油工业出版社

(北京安定门 外 东 后街甲36号)

妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 11¹/₄印张 249千字 印1—4,500

1984年12月北京第1版 1984年12月北京第1次印刷

书号: 15037·2525 定价: 1.20元

目 录

序.....	1
第一章 双金属催化剂.....	3
I. 前言.....	3
II. 双金属催化剂的性质.....	4
III. 双金属体系的催化性质.....	18
IV. 结论和展望.....	31
参考文献.....	32
第二章 负载型双金属催化剂.....	34
I. 前言.....	34
II. 双金属催化剂的化学性质.....	35
III. 结构.....	46
IV. 表面组成.....	50
V. 催化性质.....	58
VI. 总结.....	66
参考文献.....	67
第三章 石墨夹层化合物的催化性质.....	69
I. 前言.....	69
II. 石墨间充化合物.....	70
III. 结构状况.....	78
IV. 化学和物理性质.....	82
V. 催化反应.....	84
VI. 结论.....	100

参考文献	102
第四章 碳化物、氮化物、硼化物的性质：与催化作用 的内在联系	106
I. 前言	106
II. 碳化物和氮化物	107
III. 硼化物	127
IV. 结论	133
参考文献	134
第五章 钙钛矿型氧化物氧化还原催化剂	136
I. 前言	136
II. 钙钛矿型氧化物的固态性质	137
III. 钙钛矿的固体状态与催化性能的关系	160
IV. 钙钛矿型催化剂的应用	171
V. 总结和展望	189
参考文献	191
第六章 白钨矿结构氧化物的晶体化学和 催化性质	197
I. 前言	197
II. 晶体化学	198
III. 烯烃氧化	210
IV. 催化作用机理	220
V. 其它反应	225
VI. 结论	225
参考文献	226
第七章 合成层状硅酸盐和硅酸铝的催化性质	228
I. 前言	228
II. 人造云母-蒙脱土 (SMM)	230

III. 金属取代的 SMM	238
IV. 镍蒙脱土和镍的还原性	246
V. 层状硅酸金属盐催化剂	248
VI. 结论	254
参考文献	255

第八章 过渡金属的固体化：无机物载体上的络合

催化剂	257
I. 前言	257
II. 双功能固定配位体的制备	261
III. 甲硅烷基化的烷基磷与二氧化硅的反应	262
IV. 固定在 SiO_2 表面的有机金属催化剂的制备	268
V. 固定催化剂的溶液沥取稳定性	275
VI. 固定催化剂的毒物敏感性	277
VII. 固定催化剂的催化活性	278
VIII. 讨论和未来的应用	282
IX. 结论	288
参考文献	290

第九章 酶：生物催化剂

I. 前言	292
II. 酶作为催化剂的诱惑力	298
III. 问题	300
IV. 固化酶	303
V. 应用：过去、现在和将来	311
参考文献	318

第十章 整体式催化剂载体

I. 前言	320
II. 综述	321

III. 整体催化剂和粒状催化剂的对比	340
IV. 整体催化剂的应用	348
V. 整体式反应器的开发利用	349
VI. 结论	351
参考文献	352

序

传统上一直从化学动力学的观点研究多相催化作用。许多研究工作着眼在建立经验动力学参数和催化材料某些性质之间的关系。这些关系大多数并不是通过实际催化剂的测定求得的，而是利用催化剂对应物质已知的物理化学参数。重要的内容如催化活性与金属键的d（电子）特征、金属晶体结构和点阵间隔、与吸附络合物相似的整体化合物生成热的关系等。尽管如此以上这些工作还是促进了新催化剂的出现，使催化正从一种技艺向一门科学发展。

近来，利用现代分析手段来研究催化剂，形成一门研究催化作用的新型材料科学。研究人员利用这些分析手段来鉴定新旧催化材料理化性质，企图寻求这些性质和相关催化反应的关系。研究着眼点是催化材料本身的性质。现在，为解决公害和能源问题，对新型催化剂的需要在不断增大，研究催化作用的材料科学，增加革新催化剂的机会，有希望满足这些要求。

本书中汇集催化材料方面的若干文章。在这些文章中，作者阐明有催化意义的特殊材料的物理化学性质。提出应开展的工作选题，只要抓住时机，最终就会导致新型工业催化剂的诞生。

因为催化材料的研究仍处在摇篮期，这些章节中包含的不同领域的尖端催化材料范围很宽。象 J.H.Sinfelt 和 J.A.Cusumano（第一章）和 J.J.Burton 和 R.L.Garten（第二章）

讨论的双金属原子簇，人们已经有十分深刻的理解，并形成工业催化剂。其它领域，如R.B.Levy（第四章）讨论的碳化物、氮化物和硼化物，R.J.H.Voorhoeve（第五章）讨论的钙钛矿，A.W. Sleight（第六章）讨论的白钨矿，M.A. M.Boersma（第三章）讨论的间充化合物，虽然它们的性质已经被充分研究过，但是这些材料作为催化剂的研究则刚刚开头。还有，H.E.Swift（第七章）讨论的层状硅酸盐和硅酸铝，对其催化性能进行了大量评定，也出现不少有工业价值的专利，但是，目前几乎还不了解这类催化剂的材料性质。

在收集这些文章时，我们无意包罗催化材料中每个可以想象的范围。我们宁可着重这些领域，就是我们相信在这些领域中，把材料科学和催化研究联合起来的努力，一般是不会徒劳的。其中选用的几篇文章，是我们很有希望的新领域，在有关催化的文章中是很少见到。我们还讨论了固定化的均相催化剂(L.L.Murrell 第八章)，因为这是多相催化中的崭新领域。至于固体化酶作为催化剂(O.R.Zaborsky, 第九章)，是因为酶的专一性和高超的催化本领。还有整体式载体(J.P.Deluca和L.E.Campbell, 第十章)是一种新型的重要载体，供制备苛刻条件下使用的多相催化剂。

编者希望本书中汇集的文章会激发催化工作者用新型材料制做催化剂的兴趣；同时促使材料研究人员去研究催化中重要的材料问题。文章的末尾指出了材料研究的可能范围，根据作者的看法，从催化角度上，它们大都是很重要的。

第一章 双金属催化剂

I. 前 言

长期以来, 双金属催化剂一直是研究多相催化作用的工作者感兴趣的领域。这个领域的早期工作, 大都采用常见的金属合金制成适当的形式, 进行催化研究。主要课题是研究催化活性和金属电子结构的关系, Schwab (1950) 和Dowden (1950, Dowden和Reynolds, 1950)的工作就是这样的例子。其过程包括研究催化活性和合金组成的函数关系, 后者又决定金属的电子性质。在这方面, 受到特别重视的是Ⅷ族和IB族金属的合金(如: Ni-Cu和Pd-Au)。用这些体系研究的催化反应主要包括加氢、脱氢、氢解和异构化。不管根据金属的价键理论还是电子能带理论评论合金的电子结构, 通常认为金属的d电子对这些反应的催化活性起决定性作用。所研究的其它类型合金包括由周期表的Ⅷ族金属组成的双金属合金(例如: Ni-Fe和Ni-Co)和由IB族金属组成的双金属合金(例如: Ag-Au和Cu-Au)。后者特别适用于烯烃的部分氧化。

早期的研究工作中, 作为催化剂的金属合金是低分散度体系, 至少与工业上使用的高分散度的负载型金属催化剂比较是这种情况。术语“分散度”是指位于表面的金属晶粒中的原子分数。金属分散度随晶粒颗粒减小而增加, 因此, 它也是金属比表面积的一个量度。最近几年, 开发高分散度双金

属催化剂的兴趣增大,例如,对双金属原子簇催化剂概念的研究(Sinfelt, 1972a, 1973a)。由金属原子簇组成的这些催化剂,是载体表面呈细分散态的两种不同金属的原子组成的。这些新概念大大提高了我们设计催化剂的能力。对它们的兴趣并不限于把金属组合以形成大块合金。分散度对双金属相的特性有显著影响。此概念同样可以推广到多金属原子簇的催化剂中。事实上,金属催化剂的任一性质(如活性、选择性、或稳定性)都受它与一种或多种金属结合形成的多金属原子簇影响。

本章讨论有关双金属催化剂的几个不同方面。首先讨论催化剂的制备方法,然后是关于催化剂的结构和分散态表征的方法,最后描述某些双金属体系的催化性能。

II. 双金属催化剂的性质

讨论双金属体系的催化性质,最好先从催化剂本身入手。就固体状态和表面性质来说,这些体系具有有趣的特点。与普通催化剂一样,双金属催化剂的制备或合成是本领域研究和工艺里十分重要的方面。下面几节就讨论双金属催化剂的制备方法和表征。

A. 制备方法

过去许多年,人们都认为制备催化剂是一种艺术,大量的专利和若干评论中都有许多可用的资料(Sinfelt, 1972b, Innes, 1954; Ciapetta和Plank, 1954)。然而,最近几年,人们不断致力于为它寻找科学根据。对于了解催化剂制备变数的影响,催化剂表征技术是很有用的。这里分两部分讨论双金属催化剂的制备,一种是无载体的双金属催化剂,另外一种负载型双金属催化剂。

1. 无载体双金属催化剂

有几种制备无载体双金属催化剂的简单工艺过程。最普遍的过程包括适当金属盐混合物的还原 (McKee, 1965)、纯金属的气化 (Bouwman和Sachtler, 1970)和主体合金的沥滤以制备大表面积骨架型双金属催化剂 (Raney, 1940; Watt-et al., 1951; Kokes and Emmeto, 1959)。

制备无载体金属催化剂的通用过程是金属化合物在氢气中还原 (Newkirk和McKee, 1968)。相同的过程也用于双金属体系 (Emmett和Skau, 1943; Best和Russell, 1954)。用于起始材料的化合物类型视欲制备的双金属催化剂而定。例如, 可以使用Ⅷ族贵金属的氯化物。为了保证合金产品最大的均一性, 最好把两种合适的卤化物盐溶液蒸发至干。贵金属卤化物在低温容易还原, 通常的温度范围是 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。应当强调, 还原温度要尽可能低, 从而把由于金属烧结引起的表面积损失降到最小。十分有趣, 尽管两种盐的还原难易程度明显不同, 仍可能还原它们的紧密混合物, 得到一种合金。显然, 首先还原的金属盐产生的金属活性中心催化另外一种金属盐的还原, 这种催化作用或因为氢分子解离, 或因为产生了晶核中心 (Roman和Delmon, 1973)。在制备非贵金属合金粉末时 (例如Cu-Ni、Cu-Co), 起始原料经常是硝酸盐、氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐。通常先在空气中把这些化合物加热到 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$, 转化为一种紧密的氧化物混合物, 接着在氢气流中还原成合金 (Emmett和Skau, 1943; Best和Russell, 1954)。混合的氢氧化物、碳酸盐和碱式碳酸盐常常被制成大表面积沉淀, 其方法是在金属的硝酸盐溶液中, 加入象氢氧化铵或碳酸氢铵这样的沉淀剂。大多用这种方式制备供催化研究的Cu-Ni合金。

对于合适的可溶性混合金属盐，还原可以在溶液中进行（水相，有时是非水相）。用得较多的还原剂是硼氢化钠（Holt, 1964），肼（Carter等, 1971），甲醛或次磷酸（Kulifay, 1962）。生成的合金粉末通常称为金属黑。在室温条件下，用硼氢化钠还原得到的金属黑表面积高（Brown和Brown, 1963），产物可用氢再还原，除去残留的氧（Carter等, 1971）。如果预还原在水溶液中进行时，氢还原这一步就特别重要。氢还原温度正常是 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。必须小心避免引进硼或钠等杂质。其做法是用很稀的硼氢化物和金属盐溶液为原料，在快速搅拌下，把前者加入到后者中去，再用热蒸馏水彻底洗金属黑。如操作精心，贵金属产物中硼和钠的含量可以小于1ppm（Carter等, 1971）。遗憾的是，文献上有关这些催化剂物理特性的资料非常有限。产品的表面积为 $20\sim 100\text{米}^2/\text{克}$ 。肼比硼氢化钠的优越之处在于其分解产物不污染催化剂。但是肼还原产物的表面积一般不如硼氢化物还原产物的高。金属互化物 PtAu_3 、 PdCu_3 就用此法制备。据文献报导，其晶粒度在 $100\text{ \AA}$ （Allison和Bond, 1972）。就 PtAu_3 来说，它相应于表面积 $30\text{米}^2/\text{克}$ 。这些体系经不起象氢还原那样的高温处理，然而，催化剂研究常常要在高温进行。大约在 300°C 时，氢还原处理会成倍地减少表面积或使晶粒颗粒变大。

合金催化剂制备的另一种技术是金属的气化（Bouwman和Sachtler, 1970）。它特别适合于制备供超高真空研究的纯净的合金膜。还有一种用于制备骨架型双金属催化剂的技术。它用三元合金为原料，其中两种金属是催化活性组分，第三种是容易被某种试剂沥取的金属（Erzhanova等, 1973）。这些催化剂类似于雷内（Raney）型镍催化剂，后者是从Ni-Al

合金中沥除铝后得到的(Raney, 1940)。用相同工艺制备了Co-Ni和Ni-Cu催化剂(Yakubenok和Podvyazkin, 1974)。这些催化剂的表面积与雷内镍相近, 为 $50\sim 90\text{米}^2/\text{克}$ 。

2. 负载型双金属催化剂

许多商品催化剂都是载在高表面积载体上的(Sinfelt, 1972b)。与无载体金属催化剂相比这些催化剂的特征是具有较高的表面积, 更能抵抗烧结造成的表面积损失。因为催化剂的有效寿命关键取决于这个因素, 所以这是极重要的特点。大多数双金属催化剂的研究一直是用无载体体系。只是在最近, 才见到负载型双金属催化剂的研究报导(Sinfelt, 1973a)。在制备负载型双金属催化剂时, 要合理考虑两种金属会不会相互反应, 如果载体具有高的表面积($100\sim 500\text{米}^2/\text{克}$), 总金属浓度很低, 数量为1%(重), 更要特别予以注意。这时, 金属分散度定义为以金属原子在表面出现的百分数往往接近100%。从工艺过程来说, 这种高分散度双金属催化剂的制备与负载型单金属催化剂类似。举例来说, 高表面积的载体可以浸在浓度适当的两种金属盐水溶液中, 干燥浸渍后的固体, 然后在升高温度时在氢气流中还原。如果细分散态的两种金属相互没有反应, 自然预料会看到单个金属体特有的某种催化性能。然而, 如果金属之间有相互作用, 也可以料到会出现不同的催化行为。假若在某反应中, 单个金属具有十分不同的催化性能时, 这种现象尤其突出。确实在几个体系中发生过后种情况, 如Ru-Cu和Os-Cu载在二氧化硅上的催化剂(Sinfelt, 1973a)。细分散态金属的相互反应已为化学吸附和X-射线衍射法所证实。高分散度的双金属催化剂表现的催化性能的明显变化尤其说明了这种作用。相互反应的情况并不限于体相中相互溶解度高的金属化

合。有趣的体系还包括许多种和已知主体合金无相应关系的金属化合，例如Ru-Cu和Os-Cu体系。基于这个原因，对于细分散的负载型双金属体系，已经表明有明显金属组分的相互作用时，本文作者(JHS)宁可选用“双金属簇”(bimetallic cluster)这个术语，而不采用“合金”这个名词(Sinfelt, 1972a, 1973a, 1974)。

作为制备负载型双金属簇催化剂的例子，我们讨论已经提到的Ru-Cu体系。用这种金属的盐，如三氯化钨和硝酸铜的水溶液，浸渍象 SiO_2 这样表面积大的载体。约 110°C 干燥之后，生成在载体上有细分散金属盐沉淀的物质。在氢气流中 500°C 还原，生成材料包括Ru-Cu原子簇的集合。这些金属簇在载体表面分散度很高。Anderson和Mainwaring(1974)的工作提到了制备双金属簇催化剂的另一种方法。他们使用过渡金属络合物，其结构显示两种不同金属原子间发生了键合。一个特殊例子是用 $[\text{Co}_2\text{Rh}_2](\text{CO})_{12}$ 化合物的己烷溶液浸渍 SiO_2 ，以制备负载型钴-铑催化剂。催化剂的总金属含量是1%(重)。 SiO_2 与溶液混合之后，室温下减压除去己烷溶剂。然后于干燥的氮气流中，在 300°C 加热，使载体上的络合物分解，以除去一氧化碳。接着在 380°C 用氢气流还原。可以推断，最终材料含有铑-钴的原子簇，它在二氧化硅载体上呈细分散状态。从甲基环戊烷的催化氢解中获得了铑-钴相互作用的证据。据报导，Rh-Co催化剂得到的产品分布与希望单独用铑或钴得到的显著不同。前者主要生成己烷异构体，伴随着裂解生成少量的低级同系物，象甲烷和乙烷。

用简单的浸渍过程制备负载型合金催化剂，晶粒约大于 $50\text{ \AA}$ 。此工艺的优点是催化剂产品的特性容易用X-射线衍射法测试，衍射图与相应的合金类似。已经看到一系列这类催

化剂的文献报导 (Allison和Bond, 1972)。

B. 表征方法

双金属催化剂的表征有许多方法。就本文的目的, 按总标题为气体吸附法和物理法进行分类是恰当的。前者可以给出表面性质的资料和信息, 后者可以用来测定体相和表面性质的特性。

1. 气体吸附法

用气体的低温物理吸附测定固体的表面积是经典的方法 (Brunauer等, 1938)。因为物理吸附对表面性质无选择性, 所以它可以是应用于各种固体的一般方法。此方法以多层吸附理论为基础, 这等同于布鲁瑙厄-埃梅特-泰勒 (Brunauer-Emmett-Teller) (BET) 方法。该理论以下述假设为依据, 即物理吸附力与气体凝聚力非常相似。进一步假定一个吸附分子被束缚在表面的一个固定位上, 即吸附是定域的。第一吸附层的每个分子作为形成第二吸附层的一个吸附中心, 第二吸附层的每个分子作为形成第三吸附层的一个吸附中心, 以此类推。此外, 还假设每个吸附中心只吸附一个分子, 所有吸附中心的吸附能都相同, 它与该层的表面覆盖度无关。最后一点, 除第一层外, 其它各层的吸附能都等于气体的液化能。如果每层中分子的气化和凝聚速度相等, 也就是达到平衡, 导出的气体吸附体积 v 和压力 p 的表达式为:

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_{\infty}c} + \frac{(c-1)}{v_{\infty}c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1-1)$$

其中, p_0 是吸附质的饱和蒸汽压, v_{∞} 是第一层的饱和吸附体积。常数 c 是第一层的吸附热和吸附质液化热的函数。用方程左边的项与 p/p_0 作图得一条直线, 由直线的斜率和截距计算 v_{∞} 和 c 。用 v_{∞} 可以求出单层吸附的分子总数, 与适当的吸

附质分子横截面积相乘，得到固体的表面积。在应用BET法时，吸附质大多用氮气或一种稀有气体，常常在氮气的沸点，77K测定等温线。在计算表面积时，吸附氮分子的横截面一般取 $16.2\text{\AA}^2$ 。

在双金属催化剂中，BET法对无载体体系是最合适的。但是对于负载型双金属催化剂，和其它有载体催化剂一样，此方法的局限性是不能区分催化剂相的表面和未覆盖的载体表面。象这些体系的表征，气体只被金属相而不被载体吸附的选择，化学吸附方法显然更有用。这类方法一直在铂催化剂上广泛采用（Spenadel和Boudart, 1960; Adler和Keavney, 1960; Gruber, 1962; Cusumano等, 1966; Dorling和Moss, 1966; Mears和Hansford, 1967; Wilson和Hall, 1970），最近也应用于其它负载型金属催化剂上，主要还是Ⅷ族金属（Sinfelt等, 1965; Sinfelt和Yates, 1967, 1968; Yates和Sinfelt, 1969; Scholten和Van Montfoort, 1962; Aben, 1968）。选择化学吸附法对金属分散度极高的有载体催化剂特别重要，如石脑油重整催化剂（Sinfelt, 1964）。在这些催化剂中，表面以原子形式存在的金属量比例很高，用任何其它方法，也难于或不可能获得金属分散度的定量数据。

本讨论中，分散度定义为 S/M ，它表示表面金属原子数除以样品的总金属原子数。 $S/M = 1$ 意味着所有的金属原子都是表面原子，因此都可以与吸附质分子或反应物分子接近。在简单立方晶格结构中，把分散度 S/M 看成外形呈立方形的晶粒大小的函数，是有指导意义的（图1-1）。许多实用催化剂的分散度约0.1~1。通过测定给定量金属上形成化学吸附的单分子层所需要的分子数，求得分散度 S/M 。在