



高等学校教材

工业催化

黄仲涛 主编

426

化学工业出版社

高等学校教材

工业催化

黄仲涛 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

工业催化/黄仲涛主编.—北京:化学工业出版社,
1994.5(2000.8重印)

高等学校教材

ISBN 7-5025-1261-6

I.工… II.黄… III.催化剂-生产-高等学校-教材 IV.
TQ426

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第15781号

高等学校教材

工业催化

黄仲涛 主编

责任编辑:胡怀强

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本787×1092毫米 1/16 印张9¹/₂; 字数231千字

1994年5月第1版 2000年8月北京第6次印刷

印数:13601—16100

ISBN 7-5025-1261-6/G·327

定价:15.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书是根据全国化工工艺类专业教学指导委员会建议编写的一本专业课教材，用于无机化工、有机化工、煤化工等工艺专业的《工业催化》教学。全书分六章三大部分：第一部分论述催化作用的基本原理，工业催化剂的基本要求，热力学平衡原理对催化作用的制约。第二部分较详尽地介绍了各类催化剂及其催化作用，包括固体酸碱催化、分子筛催化、金属催化、络合催化、金属氧化物和金属硫化物催化等，并简介了工业催化的进展。第三部分介绍了催化剂的组成、制备原理和方法，催化剂使用是本书的重点，包括催化实验用的反应器和检测仪器、手段等。本书可供高等院校有关化工专业师生、研究生教学使用，从事有关科研、设计、生产的工程技术人员也可参考。

本书由华南理工大学化学工程系黄仲涛教授主编，庞先燊和王乐夫参编，绪论、第一章、第二章及第三章由黄仲涛执笔，第四章由庞先燊执笔，第五章由王乐夫执笔。本书由天津大学张盛教授主审。

目 录

绪论	1
一、课程的性质和任务	1
二、课程的主要内容	2
三、课程的教学安排	3
四、工业催化参考文献简介	3
第一章 催化作用与催化剂	4
第一节 催化作用的定义与特征	4
一、定义	4
二、特征	5
第二节 催化剂的组成与功能	6
一、催化剂的组成	6
二、载体的功能	8
第三节 对工业催化剂的要求	11
一、活性和选择性指标	11
二、稳定性和寿命指标	13
第四节 均相催化与均相催化剂简介	14
第二章 吸附作用与多相催化	15
第一节 多相催化的反应步骤	15
一、外扩散与外扩散系数(D_E)	15
二、内扩散与内扩散系数(D_I)	16
三、反应物分子的化学吸附	17
四、表面反应	17
五、产物的脱附	18
第二节 吸附等温线	18
一、简单的Langmuir吸附等温式	18
二、解离吸附的Langmuir等温式	19
三、竞争吸附的Langmuir等温式	20
四、非理想的吸附等温式	20
五、Brunauer-Emmett-Teller吸附等温式——简称BET公式	21
第三节 金属表面上的化学吸附	21
一、化学吸附研究用的金属表面	22
二、金属表面上分子的吸附态	22
三、分子在金属上的活化与其吸附强度	23
四、金属表面上化学吸附的应用	24
第四节 氧化物表面上的化学吸附	25

一、半导体氧化物上的化学吸附	25
二、绝缘体氧化物上的化学吸附	26
三、氧化物表面积的测定	27
第三章 各类催化剂及其催化作用	28
第一节 酸碱催化剂及其催化作用	28
一、固体酸、碱的定义和分类	28
二、固体表面的酸、碱性质及其测定	28
三、酸、碱中心的形成与结构	32
四、固体酸、碱的催化作用	35
第二节 分子筛催化剂及其催化作用	38
一、分子筛的结构构型	39
二、分子筛催化剂的催化性能与调变	43
第三节 金属催化剂及其催化作用	47
一、金属和金属表面的化学键	48
二、金属和金属表面的几何构造	51
三、晶格的缺陷与位错	53
四、晶格不规整性与多相催化	54
五、金属催化剂催化活性的经验规则	56
六、负载型金属催化剂的催化活性	58
七、合金催化剂及其催化作用	60
第四节 金属氧化物和硫化物催化剂及其催化作用	61
一、概述	61
二、半导体的能带结构及其催化活性	61
三、氧化物表面的M=O键性质与催化剂活性选择性的关联	63
四、复合金属氧化物催化剂的结构化学	65
五、金属硫化物催化剂及其催化作用	69
第五节 络合催化剂及其催化作用	72
一、概述	72
二、过渡金属离子的化学键合	73
三、络合催化中的关键反应步骤	75
四、络合催化循环	77
五、配位场的影响	81
第四章 工业催化剂的制备与使用	83
第一节 工业催化剂的制备	83
一、沉淀法	84
1. 沉淀过程和沉淀剂的选择	84
2. 沉淀法的影响因素	85
3. 均匀沉淀法与共沉淀法	87
4. 沉淀物的过滤、洗涤、干燥、焙烧、成型和还原操作	88
5. 沉淀法制备催化剂的案例分折——活性 Al_2O_3 的制备	92

二、浸渍法	94
1. 载体的选择和浸渍液的配制	94
2. 活性组分在载体上的分布与控制	95
3. 各种浸渍法及其评价	98
4. 浸渍颗粒的热处理过程	99
三、混合法	101
四、离子交换法	101
五、熔融法	102
第二节 工业催化剂的使用	102
一、运输、贮藏与填装	102
二、升温与还原	104
三、开停车及钝化	105
1. 开车	105
2. 停车及钝化	105
四、催化剂的使用、失活与再生	105
1. 催化剂使用中的变化	105
2. 催化剂的失活	106
3. 催化剂的再生	108
第五章 工业催化剂的活性评价与宏观物性的表征	110
第一节 催化剂活性测试的基本概念	110
一、活性测试的目标	110
二、实验室活性测试反应器的类型及应用	111
1. 反应器分析的基本概念	111
2. 间歇式反应器	115
3. 暂态反应器	117
4. 连续流动反应器	118
第二节 催化剂活性的测定	125
一、影响催化剂活性测定的因素	125
1. 催化剂颗粒直径与反应管直径的关系	125
2. 外扩散限制的消除	125
3. 内表面利用率与内扩散限制的消除	126
二、测定活性的实验方法	127
三、活性测试的实例	128
1. 钴钼加氢脱硫催化剂的活性测试	128
2. 氨合成催化剂的活性测试	129
3. 丙烯选择性氧化催化剂的活性及反应动力学的测试	130
第三节 催化剂的宏观物性及其测定	131
一、催化剂的表面积及其测定	131
1. 表面积与活性	131
2. 比表面测定原理	132

3. 比表面积的实验测定	132
二、催化剂的孔结构及其测定	134
1. 孔结构与活性和选择性	134
2. 催化剂孔结构的测定	136
三、催化剂机械强度的测定	141
1. 抗压碎强度	142
2. 磨损强度	143

绪 论

一、课程的性质和任务

《工业催化》课程，是根据全国化工工艺类专业教学指导委员会建议设立的，可作为化工类无机化工专业、有机化工专业和煤化工专业的选修课。它的主要任务是：教会学生掌握催化作用的基本规律，了解催化过程的化学本质和熟悉工业催化技术的基本要求和特性，为培养化工工艺类专业工程师提供坚实的理论基础服务。

众所周知，催化剂的研究和开发，是现代化学工业的核心问题之一，现代化学工业的巨大成就，是同使用催化剂联系在一起的。目前，90%以上的化工产品，是借助催化剂生产出来的。“没有催化剂，就不可能建立近代的化学工业”的说法，并非言过其实。无机化学工业中的合成氨、硝酸和硫酸等的生产，石油加工工业中的催化裂化、催化重整等二次加工过程，有机化工原料中的甲醇、丁辛醇、醋酸和丙酮等的生产，煤化工中的催化液化与气化，高分子化工中的三大合成材料的生产等，无不与催化剂有关。

翻开化学工业的发展史，可以更清楚地看到这一点。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年代石油化学工业和高分子工业的兴起，与发明了Ziegler-Natta聚合催化剂体系是分不开的。60年代至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。此间，也是催化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。国际性的催化学会组织诞生了，第一种专业性国际催化学术刊物——催化学报(*Journal of Catalysis*)创刊了。这些都说明催化科学与技术的研究和发展，对于化学工业的发展是至关重要的。

70年代以来，能源开发和环境保护，成为人类社会生存和发展的两大战略问题，引起了全世界的关注。随之兴起的能源化工和环境化工，为工业催化提出了新的课题和新的活动领域。就环境保护来说，造成大气污染的三个主要领域，都可以通过催化技术加以控制。

(i) 对于污染大气的可燃性气体，采用催化燃烧技术控制；

(ii) 对于工业装置排放的 NO_x 气体，消除的办法是将 NO_x 催化还原成 N_2 ；

(iii) 对于各种车辆用燃料排放气的控制，目前已提出了许多种方法，包括改用清洁燃料，低温燃烧降低排放量，重新设计发动机等，采用催化燃烧技术也可以达到完全控制。

此外，近十多年来，由于环保政策的规定和严格要求，许多化工生产过程，向无三废或少三废方向发展，利用催化剂革新生产工艺路线是最有效的方法之一。由于世界各国大力加强环保立法措施，导致环保对催化剂的需求，出现全球性的高涨。

两次能源危机以来，寻求和开发新的能源，成为另一个热门课题。目前已知，能够转化成燃料的碳源有以下三类：

- ① 原油及相关物质；
- ② 煤炭；
- ③ 生物质(*biomass*)。

在自然界存在有大量的油砂和油页岩物质，它们用现有的加工工艺无法廉价地提取，因其粘度高，挥发物含量低，硫、氮和各种重金属含量高，若将这种碳源转化成液体燃料，

需要作出极大的努力, 预计催化技术将会发挥巨大的作用。煤和生物质都可加工成有用的液体燃料和化工原料, 催化技术同样将起关键作用。C—化工的兴起就是最好的证明。

综上所述, 现代的化学工业与工业催化的关系, 是十分密切的。催化剂和催化技术的研究和应用, 对国民经济的许多重要部门是至关重要的。单就化工工艺过程来说, 催化剂的应用, 可以具体地概括成以下几个方面: ①更新原料路线, 采用更廉价的原料; ②革新工艺流程, 促进新工艺过程的开发; ③缓和工艺操作条件, 达到节能降耗的目的; ④开发新产品, 提高产品的收率, 改善产品的质量; ⑤消除环境污染; 等等。这些方面的具体内容, 在有关的工艺学课程中, 将会找到许多的例证。

二、课程的主要内容

《工业催化》课程的主要内容, 拟组合成五章, 分三个部分: 即催化作用的基本原理; 各类催化剂及其催化作用; 催化剂的制备、使用及其活性评价与表征。

第一部分为基本原理, 包括第一和第二两章。第一章论述催化作用的基本原理和特征, 对工业催化剂的基本要求。强调指出催化作用对化学反应的专一性和热力学平衡原理对催化作用的制约。分析指出, 一种良好的工业催化剂, 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*)。

催化作用一般区分为均相的和非均相的两大类。均相催化, 是指催化剂与反应介质同相混溶, 组成均匀物系。均相催化常用于液相反应。非均相催化, 是指催化剂与反应介质以不同的相存在, 在绝大多数情况下, 催化剂是一种固体, 与气相或者液相反反应物接触, 使之发生反应, 故有时称这种催化作用为接触催化(*contact catalysis*)。酶催化可以作为特殊的一类, 区别于均相与非均相催化, 它的重要性早已为科学家所认识, 没有酶就没有生命的存在。预计在未来的化学工业中将会发挥巨大的作用。限于学时与篇幅, 本课程不涉及。

如果就催化作用的特性来说, 择形催化和膜催化, 也是两种新型的、各具特色的催化体系。前者是将分子筛晶型内部结构大小与催化作用相结合, 形成了特殊的选择性, 在工业上已得到了广泛的应用; 后者将膜扩散和膜分离过程与催化相结合, 将兴起新一代的膜催化技术(*membrane catalysis*), 预计具有极大的潜在应用意义。

由于非均相催化较之均相催化在工业上的应用要普遍得多, 而非均相催化又是以吸附作用为其前奏的, 故第二章讨论了吸附作用与多相催化, 为多相催化过程的理论分析和研究打下基础。该章将着重介绍物理吸附过程和化学吸附过程以及它们在多相催化研究中的应用。接着介绍各种吸附等温式及其应用, 介绍吸附有关的经验规则, 如“火山型曲线”等; 还要介绍吸附态、定位吸附、解离吸附和非解离吸附等。

第二部分详尽地介绍各类催化剂及其催化作用, 这是本课程的重点, 所占的篇幅和比重比较大。内容包括酸碱催化, 分子筛催化, 金属催化, 络合催化, 金属氧化物、硫化物和复合氧化物催化等。最后花一定篇幅简介工业催化的新进展。

第三部分介绍催化剂的组成, 制备方法, 使用和评价与表征。工业催化剂的组成调配是十分讲究的, 尤其是对载体和各种功能的助催化组分, 筛选的技巧性很强, 往往是保密的。课程中只能介绍一般性的原则和常规的制备方法, 以使用为主。催化剂的使用和实验研究, 要通过实践来把握和强化, 除了课堂讲授之外, 更主要靠实验课和生产实习解决。有关催化剂的表征, 内容比较专门, 涉及的范围也很广泛, 《工业催化》课难于解决, 只能介绍常规的气相色谱法、比表面积测定及其在催化剂表征中的应用。

三、课程的教学安排

尽管本课程是面向三个化工工艺专业开设的，由于专业要求上的差别，故该课程的学时与内容可适当增减。其次，在教学上可根据专业工艺学和化学反应工程学开出的顺序，注意内容的衔接、交迭与分工。根据教学指导委员会的建议，各专业的实验课要求单独安排，由于各院校专业实验开设的情况可能差别很大，故与催化实验研究相关联的内容，包括催化剂宏观物性的测定等，要按具体情况处理，很难作统一的规定。总之，课程的教学安排，应灵活掌握。

四、工业催化参考文献简介

工业催化有关的参考文献是很多的，下面仅选摘其中的极小部分，供使用教材时的参考与补充。

1. 多相催化原理有关的专著

(1) Bond, G. C. *《Heterogeneous Catalysis》*, Oxford, 1986。这是一本优秀的教学参考书，它对多相催化的基本原理和基本概念分析清晰，同时也注意介绍催化实际应用领域。

(2) Thomas, J. M. & W. J. *《Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis》*, Acad. New York, 1967。这是一本多相催化原理专著，对于所涉及各个领域有较系统和深入的论述。

(3) Germain, J. E. *《Catalyse Heterogene》*, Durod, Paris, 1959。该书主要论述多相催化的电子理论，有中译本。

2. 主要工业催化领域的著作

(1) *《Catalyst Handbook》*, Wolfe Scientific Books, 1970。本书是英国 I. C. I. 公司的催化专家执笔写成，对于脱硫、水蒸汽转化、变换反应和合成气等催化过程有详尽分析。

(2) Thomas, C. L. *《Catalytic Processes and Proven Catalysts》*, Acad., New York, 1970。该书主要提供烃类和燃料加工的催化转化，最突出的特点是给一定的催化过程推荐有保证的催化剂，有重要的实用参考价值。

(3) Anderson, J. R. *《Structure of Matallic Catalysts》*, Acad., New York, 1975。介绍金属催化，很注重实验方法和结果解释，有广泛引文。

(4) LE Page, J. F. et al *《Applied Heterogeneous Catalysis》*, Editions Technip, 1987。本书在介绍了多相催化原理的基础上，以案例分析的形式研究了石油炼制、石油化工和无机化工中典型的工业催化过程，工业催化和工程特性的味道较浓，很多内容和数据是法国石油所的研究成果。

(5) Mater, s., et al, *《Catalysis in Petrochemical Processes》*, Kluwer Acad. Publishers, 1989。主要介绍石油化工和高聚物合成催化，包括均相和非均相催化过程。

有关催化丛书、催化会议论文集、和催化专门期刊本教材不作介绍了。

第一章 催化作用与催化剂

一个化学反应要在工业上实现，基本要求是该反应要以一定的速度进行。也就是说，要求在单位时间内能够获得足够数量的产品。在学习化学动力学时已经知道，欲提高反应速度可以有多种手段，如用加热的方法，光化学方法，电化学方法和辐射化学方法等。加热的方法往往缺乏足够的化学选择性，其它的光、电、辐射等方法作为工业装置使用往往需要消耗额外的能量。应用催化的方法，既能提高反应速度，又能对反应方向进行控制，且催化剂原则上是不消耗的。因此，应用催化剂是提高反应速度和控制反应方向较为有效的方法。故催化作用和催化剂的研究应用，成为现代化学工业的重要课题之一。本章主要讨论催化作用的基本概念和原理，催化剂的主要组成和功能，工业催化剂的基本要求，且以固体催化剂为主，简单介绍均相催化。

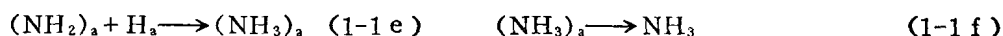
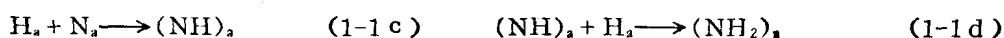
第一节 催化作用的定义与特征

一、定义

根据IUPAC于1981年提出的定义，催化剂是一种物质，它能够加速反应的速率而不改变该反应的标准Gibbs自由焓变化。这种作用称为催化作用。涉及催化剂的反应称为催化反应。

在文献中还能见到别的催化剂定义，但是与上述定义是一致的。例如，催化剂是一种物质，它加速化学反应趋于平衡，而自身在反应的最终产物中不显示，或者说在反应过程中不会自始至终地将自身陷入。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保持不变。由于催化剂在反应终了时不变，故不改变反应物系的初终态，不改变反应的平衡位置。

催化剂之所以能够加速化学反应趋于热力学平衡点，是由于它为反应物分子提供了一条较易进行的反应途径。以合成氨反应为例，工业上用熔铁催化剂合成。若不采用催化剂，在通常条件下 N_2 分子和 H_2 分子直接化合是极困难的；即使有反应发生，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，在 $500^\circ C$ 、常压的条件下，导致反应活化的活化能为 $334.6 kJ/mol$ ，此种情况下生成氨的产率极低。但采用催化剂后则情况大不相同，这两种反应分子通过化学吸附使其化学键由减弱到解离，然后化学吸附的氢(H_a)与化学吸附的氮(N_a)进行表面相互作用，中间再经过一系列的表面作用过程，最后生成氨分子，并从催化剂表面上脱附生成气态氨：



催化反应的速率控制步骤为(1-1b)式，即 N_2 分子的解离吸附，它所需要的活化能仅为 $70 kJ/mol$ ，要比无催化剂时低得多，所以反应速率得到大大地提高，在 $500^\circ C$ 、常压的相同条件下，比相应的均相反应高出13个数量级。但是，不管有无催化剂参加，反应的初态和终态的焓值不变，故平衡转化率 x_e 是相同的，催化剂并不影响反应的平衡位置。

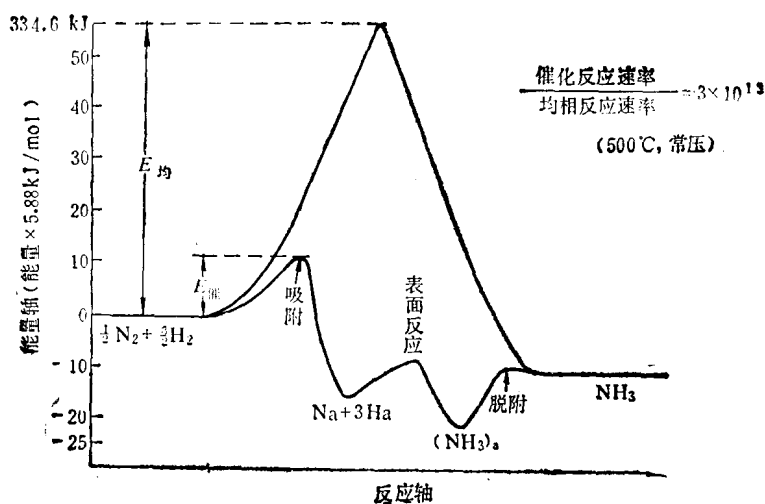


图 1-1 $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ 的催化反应途径

二、特征

催化作用有四个基本的特征，可以根据上述的定义导出，对了解催化剂的功能是很重要的。

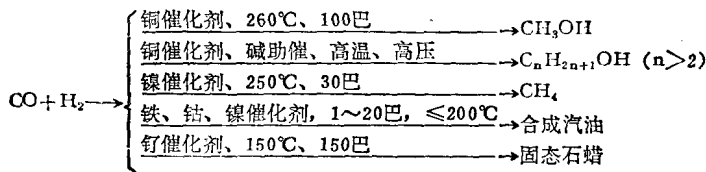
(1) 催化剂只能加速热力学上可以进行的反应，而不能加速热力学上无法进行的反应。如果某种化学反应在给定的条件下属于热力学上不可行的，这就告诉人们不要为它白白浪费人力和物力去寻找高效催化剂。因此，我们在开发一种新的化学反应的催化剂时，要求首先对该反应体系进行热力学分析，看它在该条件下是否属于热力学上可行的反应。

(2) 催化剂只能加速反应趋于平衡，而不能改变平衡的位置（平衡常数）。对于给定的反应，在已知的条件下，其催化和非催化过程的 $-\Delta G^\circ$ 值是相同的，即 K_f 值也是相同的。以乙苯氧化脱氢生成苯乙烯为例，在温度为 600°C 、总压为常压、乙苯与水蒸汽分子的摩尔比为 1:9 时，按平衡常数计算，该反应达平衡后苯乙烯的最大产率为 72.8%。这是热力学所预示的反应限度，常称为理论产率或平衡产率。为了尽可能实现此产率，可以选择良好的催化剂使反应加速。但在上述条件下，要想用催化剂使苯乙烯产率超过 72.8% 是徒劳的。

根据 $K_f = \bar{k}_f / \bar{k}_r$ ，既然催化剂不能改变平衡常数 K_f 的数值，故它必然以相同的比例加速正、逆反应的速率常数。这个推论具有重要的实际意义。由此可以得出，对于可逆反应，能够催化正方向反应的催化剂，就应该能催化逆方向反应。例如，脱氢反应的催化剂同时也是加氢反应的催化剂，水合反应的催化剂同时也是脱水反应的催化剂，一般都是如此。这条规则对选择催化剂很有用。例如，由合成气合成甲醇，由氢、氮混合气合成氨，正向反应直接研究都需要高压设备，比较不方便，故早期研究中，都利用常压下的甲醇分解，氨分解反应，初步筛选相应的合成用催化剂，就是利用上述规则。

(3) 催化剂对反应具有选择性。当反应可能有一个以上的不同方向时，有可能导致热力学上可行的不同的产物，催化剂仅加速其中的一种，促进反应的速率与选择性是同一的。例如，由合成气为原料，在热力学上可能得到甲醇、甲烷、合成汽油、固体石蜡等不同的产物，利用不同的催化剂，可以使反应有选择性地向着某一个所需的方向进行，生成所需要的产

品。这就是催化剂对反应具有的选择性。如：



(4) 催化剂的寿命。催化剂能改变化学反应的速率，其自身并不进入反应的产物，在理想的情况下不为反应所改变。催化剂是一种化学物质，它借助于与反应物间相互作用而起催化作用，在完成催化的一次反应后，又恢复到原来的化学状态，因而能循环不断地起催化作用。催化剂的暂时介入反应，在反应物系的始态和终态间架起了新的通路，从而改变了反应的能态途径，可以沿一条更为省力的途径进行反应。催化剂在参与反应过程中先与反应物生成某种不稳定的活性中间络合物，后者再继续反应生成产物和恢复原来的催化剂。这样不断循环起作用。所以，一定量的催化剂可以使大量的反应物转化成大量的产物。但在实际反应过程中，催化剂并不能无限期地使用，它自身作为一种哪怕是短暂的参与者，在长期受热和化学作用下，也会经受一些不可逆的物理的和化学的变化，如晶相变化、晶粒分散度的变化、易挥发组分的流失、易熔物的融熔等。这些过程导致催化剂的活性下降。当反应持续进行下去时，催化剂要受到亿万次这种作用的侵袭，最后导致催化剂的失活。

根据上述的催化作用和催化剂定义和特征分析，有三种重要的催化指标：活性、选择性和稳定性。它们哪个最重要，很难作出一般性的回答，因为每种特定的催化过程有其特定的需要。从工业生产的角度来说，强调的是原料和能源的充分利用，多数的技术研究工作致力于现行流程的改进，而不是开发新的。据此，可以认为这三种指标的相对重要性，一般是追求选择性，其次是稳定性，最后才是活性。新开发的工艺及其催化剂，首先则追求高活性、高选择性，最后才是稳定性。

第二节 催化剂的组成与功能

一、催化剂的组成

工业催化剂通常不是单一的物质，而是由多种物质组成。绝大多数工业催化剂有三类可以区分的组分，即：①活性组分；②载体；③助催化剂。这三类组成部份的功能及其相互依赖关系可图示于图1-2。

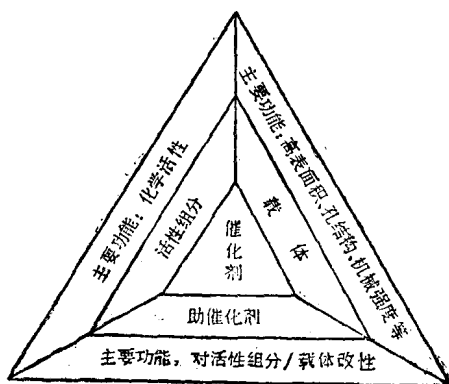


图 1-2 催化剂组分与功能关系

(1) 活性组分：它是催化剂的主要成分，有时由一种物质组成，如乙烯氧化制环氧乙烷的银催化剂，活性组分就是银单一物质；有时则由多种物质组成，如丙烯氨氧化制丙烯腈用的钨-铋催化剂，活性组分就是由氧化钨和氧化铋两种物质组合而成。在寻找和设计某种反应所需要的催化剂时，活性组分的选择是首要的步骤。目前，就催化科学的发展水平来说，虽然有一些理论知识可用作选择活性组分的

参考，但确切地说仍然是经验的。历史上为了方便曾将活性组分按电导的类型加以分类，

如表1-1所示。这样的分类，主要是为 方便，并没有肯定电导一定与催化之间存在着任何的关联。然而，二者都与材料原子的电子结构有关。另外，还有其它的分类方法。

表 1-1 活性组分的分类

类 别	导电性(反应类型)	催化反应举例	活性组分示例
金 属	导体(氧化,还原反应)	选择性加氢: $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ 选择性氢解: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, Pt}} \text{CH}_4 + \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3$ 选择性氧化: $\text{C}_2\text{H}_4 + [\text{O}] \xrightarrow{\text{Ag}} \text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2$	Fe, Ni, Pt Pd, Cu, Ni, Pt Ag, Pd, Cu
过渡金属氧化物、硫化物	半导体(氧化还原)	选择性加氢、脱氢: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{CuO}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ 氢解: $\text{C}_4\text{H}_6\text{S} + 4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{MoS}_2} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$ 氧化: 甲醇 $\xrightarrow{[\text{O}], \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_2}$ 甲醛	ZnO, CuO, NiO, Cr ₂ O ₃ MoS ₂ , Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ -MoO ₃
非过渡元素氧化物	绝缘体(碳离子反应)(酸碱反应)	聚合、异构: 正构烃 $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 异构烃 裂化: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \xrightarrow{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3} \text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_p\text{H}_{2p+2}$ $n = m + p$ 脱水: 异丙醇 $\xrightarrow{\text{A型分子筛}}$ 丙烯	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , 分子筛 分子筛

在金属、半导体和绝缘体三类活性组分中，分析每一类的催化活性模型，都有一种以上的理论和实验背景材料。有关活性组分的催化理论讨论，将在第三章中进一步介绍。

(2) 载体：载体是催化活性组分的分散剂、粘合物或支撑体，是负载活性组分的骨架。将活性组分、助催化剂组分散负载于载体上所制得的催化剂，称为负载型催化剂。

载体的种类很多，可以是天然的，也可以是人工合成的。为了使用上的方便，可将载体划分为低比表面和高比表面两大类。常用载体的类型及其宏观结构参数列于表1-2。

表 1-2 常用载体的类型

载 体	比表面 (m ² /g)	比 孔 容 (ml/g)	载 体	比表面 (m ² /g)	比 孔 容 (ml/g)
低比表面:			高比表面:		
刚 玉	0~1	0.33~0.45	氧化铝	100~200	0.2~0.3
碳化硅	<1	0.4	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	350~600	0.5~0.9
浮 石	0.04~1	—	铁矾土	150	0.25
硅藻土	2~30	0.5~6.1	白 土	150~280	0.3~0.5
石 棉	1~16	—	氧化镁	30~140	0.3
耐火砖	<1	—	硅 胶	400~800	0.4~4.0
			活性炭	900~1200	0.3~2.0

低比表面载体，有的是由单个小颗粒组成，也有的是平均孔径大于2000nm的粗孔物质，还有一些比表面特别低的，如刚玉、碳化硅等是无孔的。这类载体对负载的活性组分的活性

显示影响不大,热稳定性高,常用于高温反应和强放热反应。高比表面载体,其比表面在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上而孔径小于 1000nm 者,为许多工业催化过程所需要。因为多相催化反应是在界面上进行的,且经常是催化剂的活性随比表面的增加而增加,为了获得较高的活性,往往将活性组分负载于大比表面载体上。

载体不仅关系到催化剂的活性、选择性,还关系到它们的热稳定性和机械强度,关系到催化过程的传递特性,故在筛选和制造优良的工业催化剂时,需要弄清载体的物理性质和它的功能。

(3) 助催化剂:助催化剂是加到催化剂中的少量物质,是催化剂的辅助成分,其本身没有活性或者活性很小,但把它加到催化剂中后,可以改变催化剂的化学组成、化学结构、离子价态、酸碱性、晶格结构、表面构造、孔结构、分散状态、机械强度等,从而提高催化剂的活性、选择性、稳定性和寿命。助催化剂的功效往往很大,同一种活性组分加入不同的添加物,其效应不同,而且助催化剂的含量效应常比载体的含量效应敏感得多。

助催化剂可以元素状态加入,也可以化合状态加入。有时加入一种,有时则加入多种,几种助催化剂之间可以发生交互作用,所以助催化剂的作用问题是比较复杂的。助催化剂的选择和研究是催化领域中十分重要的问题。有关助催化剂的资料,文献上往往是不公开的,许多研究者的探索也常常集中在这一方面。

助催化剂按作用机理的不同一般区分成结构型和电子型两类。结构型的作用主要是提高活性组分的分散性和热稳定性。通过加入这种助催化剂,使活性组分的细小晶粒间隔开来,不易烧结;也可以与活性组分生成高熔点的化合物或固熔体而达到热稳定,也可提高活性。例如,合成氨用的铁催化剂,通过加入少量的 Al_2O_3 使其活性、寿命大大延长。其原因这是由于 Al_2O_3 与活性铁形成了固熔体,有效地阻止了铁的烧结。光电子能谱的研究表明, Al_2O_3 主要稳定了铁原子晶格的最具活性的晶面。电子型的助催化剂,其作用是改变主催化剂的电子结构,促进催化活性选择性。研究表明,金属的催化活性与其表面电子授受能力有关,这在第三章中将要详细讨论。具有空余成键轨道的金属,对电子有强的吸引力,而吸附能力的强弱是和催化活性紧密相连的。在合成氨用的铁催化剂中,由于Fe是过渡元素,有空余的d-轨道可以接受电子,故在Fe- Al_2O_3 中加入 K_2O 后,后者起电子授体作用,把电子传给Fe,使Fe原子的电子密度增加,提高其活性,所以 K_2O 是电子型的助催化剂。

助催化剂除促进活性组分的功能外,也可以是促进载体功能的。最明显的一例是控制载体的热稳定性。例如, Al_2O_3 有 γ -体和 α -体等不同的物相,前者表面积大,后者表面积小,当加热到 700°C 以上的高温时, γ -体便逐步转变为 α -体,若加入少量 SiO_2 或 ZrO_2 入 γ - Al_2O_3 中(加入量仅为1~2%)就可阻止在高温下发生这种相变。

表1-3中列出了常见的助催化剂及其作用模式。

二、载体的功能

载体的功能主要有以下几方面:

(1) 提供有效的表面和适宜的孔结构。将活性组分用各种方法负载于载体上,可以使催化剂获得大的活性表面和适宜的孔结构。催化剂的宏观结构,如比表面、孔结构、孔隙率、孔径分布等,对催化剂的活性和选择性会有很大的影响,而这种宏观结构又往往由载体来决定。有些活性组分自身不具备这种结构,就要借助于载体实现。如粉状的金属镍、金属银等,它们对某些反应虽有活性,但不能实际应用,要分别负载于 Al_2O_3 、浮石或其它载体上,经成型后才在工业上使用。

表 1-3 常见的助催化剂示例

活性组分或载体	助催化剂	作用功能	活性组分或载体	助催化剂	作用功能
Al ₂ O ₃	SiO ₂ , ZrO ₂ , P K ₂ O	促进载体的热稳定性	Pt/Al ₂ O ₃	Re	降低氢解和活性组分 烧结, 减少积炭
		减缓活性组分结焦, 降低酸度			
	HCl MgO	促进活性组分的酸度	Ni/陶瓷载体	P, B	促进MoO ₃ 的分散
		间隔活性组分, 减少 烧结			
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Pt	促进活性组分对CO 的氧化	ZnO	阻止了Cu的烧结, 提高活性	
分子筛(Y-型)	稀土离子	促进载体的酸度和热 稳定性			

维持活性组分高度分散是载体最重要功能之一。图1-3示出了负载铂催化剂铂的分散度(八面体晶粒球表面上原子数 N_s 占晶粒中原子总数 N_T 之比, 即 N_s/N_T)与其微晶粒径的关系。在1~10nm之间, 分散度迅速降低。理论上铂粒应尽可能地小, 但是, 小到粒径为0.5~5nm范围内, 铂粒已呈胶状铂黑。在400~500℃温度下, 这种胶粒会迅速烧结或者聚集, 因为晶体在其Huttig温度($0.3T_m$)下表面原子有足够的能量克服表面微弱的晶格间力, 进行扩散并形成瓶颈状体。铂的熔点为 $T_m = 2047K$, 如制成铂黑, 在400℃下1小时就会聚集成50nm微晶, 六个月就形成为200nm微粒, 这样的不稳定性当然不能采用。若将它负载在载体上, 烧结和聚集就会大大降低。而载体一般是高熔点物, 是热稳定的。

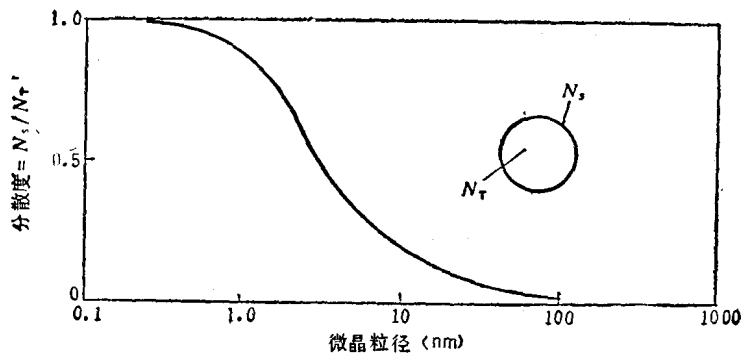


图 1-3 负载铂催化剂的分散度与微晶粒径关系

(2) 增强催化剂的机械强度, 使催化剂具有一定的形状: 工业催化剂对其机械强度有一定要求, 这经常是通过载体的选择和设计得到满足。催化剂的机械强度, 是指它抗磨损、抗冲击、抗重力、抗压和适应温变、相变的能力。机械强度高的催化剂, 能够经受住颗粒之间、颗粒与气流、器壁之间的磨损, 催化剂运输、装填时的冲击, 催化剂自身的重量负荷, 以及反应终始、还原过程等发生的温变、相变所产生的应力, 颗粒孔隙中结焦产生膨胀等而不致破裂或粉碎。机械强度差的催化剂, 由于上述种种过程导致其破裂或粉化, 导致流体分布不均, 增加床层阻力, 乃至被迫停车。

催化剂的机械强度与载体的材质、物性及制法有关。无机固体物的强度和硬度与其熔点间存在有粗略的一般关系。低熔点的固体物具有低的硬度和强度, 而高熔点者具有高的硬度