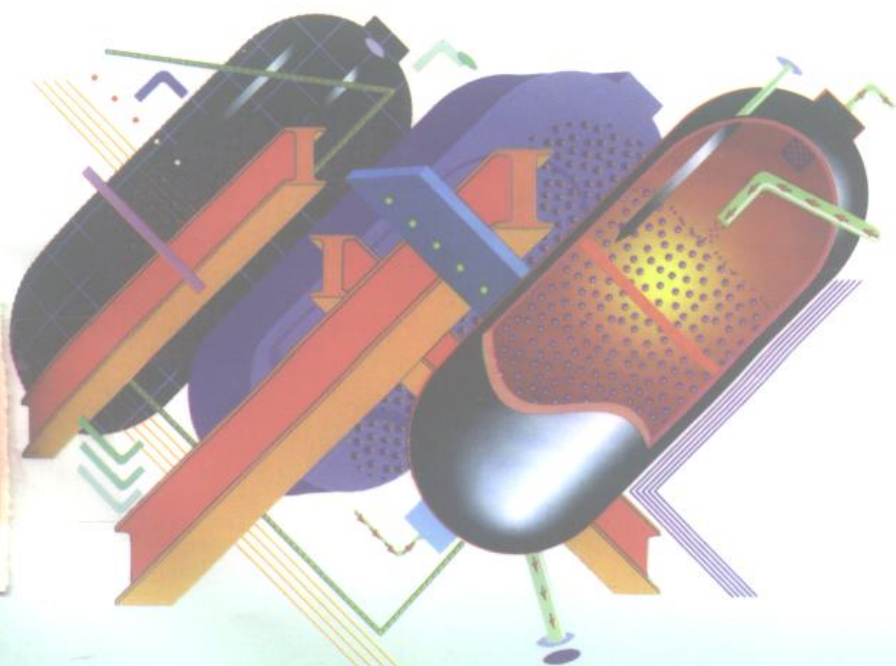


催化剂的 结构与分子设计

CUI HUA JI DE
JIE GOU YU FEN ZI SHE JI

赵建宏 宋成盈 王留成 编著



中国工人出版社

催化剂的结构与分子设计

赵建宏 宋成盈 王留成 编著

中国工人出版社

图书在版编目(CIP)数据

催化剂的结构与分子设计/赵建宏等编著. —北京:中国工人出版社,1998.6

ISBN 7-5008-2038-0

I. 催… II. 赵… III. ①催化剂-结构-研究 ②催化剂-分子结构-研究-设计 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 14169 号

出版发行:	中国工人出版社 (北京鼓楼外大街)
印刷:	北京市通州新华印刷厂
经销:	新华书店北京发行所
版次:	1998年6月第1版 1998年11月第2次印刷
开本:	787×1092毫米 1/32
字数:	184千字
印张:	7.5
印数:	1061~2060册
定价:	12.00元

前 言

新催化剂的研究和开发对催化过程的影响十分重大,甚至会导致催化过程的一场革命(如分子筛催化剂的开发成功)。掌握催化剂的研究和开发技术对设计性能优良的催化剂十分必要。催化剂的性能与催化剂的结构密切相关,可以说,催化剂的结构决定了催化剂的性能。因此,充分了解催化剂的结构,有利于我们设计性能优良的催化剂,也有利于我们从经验型催化剂研究方法转向从分子水平上设计催化剂。本书详尽介绍了近十几年来在催化剂结构领域研究较为活跃的四种结构,即:活性组分的单分子层分布、催化剂的孔结构、金属-载体强相互作用以及膜催化剂,并在此基础上,系统地介绍了催化剂分子设计的基础、思想、内容和方法。

依据催化剂的结构与分子设计研究基本思想:对负载型催化剂,在保证足够的活性和选择性的前提下,应尽可能提高活性组分的利用率,以降低催化剂的成本,从而要求活性组分在载体表面的分散尽可能最大,即单层分布;催化剂的孔结构对物料的扩散、催化剂的失活及择形催化能力起着关键的作用,是催化剂设计中必须考虑的因素之一;负载型金属催化剂中载体并非是惰性的,而是与载体间存在某种相互作用;膜催化剂即能起催化作用,又能选择性地将产物分离,从而提高转化率,改善选择性;未来催化剂的开发将是在尽可能利用现有科学知识的基础上,经过比以前少得多的实验次数开发出来等。本书着重介绍了氧

化物或盐类在大比表面载体上的自发分散成单层的倾向、单层分散的表征、结构模型、分散容量(阈值)、单层分散动力学以及单层分散在催化中的应用;分子筛催化剂独特的孔道体系和择形催化类型、择形催化在工业中的应用、催化反应对孔结构的要求以及不同类型孔的形成方法;如何区分表观与真实的金属-载体相互作用、绝缘体氧化物的金属-载体相互作用、过渡金属氧化物的金属-载体相互作用、金属-载体相互作用对催化剂性质的影响及该作用的来源与属性;膜催化剂材料和膜反应器的主要形式,以及在加氢、脱氢、氧化和 C_1 化学中的应用;近代物理分析仪器的飞速发展如何使人们对催化剂的宏观和微观结构有了详尽的了解,并随着计算机科学、表面科学、金属有机化学、分子筛科学的发展,如何提出了催化剂分子设计的概念,以及未来催化剂分子设计的方向等内容。

内容新颖、丰富、详实,汇集催化剂结构方面最新的研究成果和催化剂分子设计概念是本书的最大特点。

本书由赵建宏主编,并负责定稿;宋成盈工程师和王留成高级工程师任副主编;刘大壮教授(博士生导师)负责审稿。本书第一、六章由赵建宏工程师编写;第二、三章由宋成盈工程师编写;第四、五章由王留成高级工程师编写。

在编写本书的过程中,不少老师和同行提出了宝贵的建议,这里特表衷心的感谢。由于时间仓促和水平有限,书中不当之处在所难免,殷切盼望广大读者批评指正。

编 者

1997年12月

目 录

第一章 概述	1
第一节 催化科学研究的发展	1
第二节 催化剂的结构	5
一、平衡的折衷的颗粒	5
二、催化剂的组成成分	6
第三节 催化剂的开发	7
参考文献	14
第二章 活性组分的单分子层分布	15
第一节 单分子层分散现象	15
第二节 单层分散现象的理论解释	21
第三节 单层分散的表征	22
第四节 单层分散的结构模型与测试	37
第五节 活性组分单层分散的容量 (阈值)	42
第六节 单层分散的影响因素	57
第七节 单层分散动力学	61
第八节 单层分散在多相催化中的应用	67
第九节 活性组分自载体表面上的脱附	70
参考文献	75
第三章 催化剂的孔结构	78
第一节 概述	78
第二节 孔结构类型、特征与表征	79

第三节	分子筛催化剂的择形催化类型	83
一、	筛分效应	83
二、	构型扩散	83
三、	反应物择形性	84
四、	产物择形性	86
五、	约束过渡态择形性	88
六、	分子穿行控制	89
第四节	孔结构对催化过程的影响	92
一、	孔结构对催化反应的影响	92
二、	孔结构对反应选择性的影响	96
三、	孔结构对热传导和热稳定性的影响	97
第五节	孔结构的形成方法	98
一、	化学结合水脱除法	98
二、	粒子聚集法	98
三、	沥滤法	99
四、	挥发和气化法	99
五、	降低表面张力法	99
六、	添加有机物法	100
七、	水热法	100
八、	挤压法	101
九、	沸石催化剂改性法	101
第六节	择形催化在工业中的应用	102
一、	选择重整	102
二、	M-重整	103
三、	脱蜡	104
四、	乙苯合成	104
五、	甲苯歧化	105

六、二甲苯异构化·····	106
七、甲醇制汽油·····	107
参考文献·····	107
第四章 金属-载体强相互作用 (SMSI) ·····	109
第一节 真实与表观金属-载体相互作用 ·····	109
一、比粒经效应·····	109
二、载体效应的早期证据·····	110
三、双功能催化作用·····	111
四、催化剂毒物·····	111
五、助剂·····	112
六、真实金属-载体相互作用 ·····	112
第二节 表现金属-载体效应 ·····	115
一、比粒经效应·····	115
二、双功能和溢流催化作用·····	116
第三节 绝缘体氧化物的金属-载体相互作用 ·····	118
一、简单绝缘体的相互作用·····	118
二、沸石上的相互作用·····	119
第四节 过渡金属氧化物的金属-载体相互作用:	
化学吸附研究得到的证据·····	120
一、 H_2 和 CO 的化学吸附 ·····	120
二、氧气的吸附和氢氧滴定·····	130
三、氮气吸附·····	132
第五节 过渡金属氧化物负载催化剂的结构信息·····	132
一、X 射线测量·····	132
二、透射电子显微镜 (TEM) ·····	133
第六节 SMSI 对催化性质的影响 ·····	134
一、结构不敏感反应·····	135

二、结构敏感反应·····	136
第七节 有关金属-载体相互作用的来源和属性的证据 ·····	143
一、载体的还原性·····	143
二、载体和金属之间电子转移的程度·····	145
三、吸附分子的红外光谱·····	146
第八节 结论·····	147
参考文献·····	150
第五章 膜催化剂的结构与膜反应器·····	151
第一节 前言·····	151
第二节 膜催化剂材料和膜反应器主要形式·····	152
第三节 膜催化反应及催化膜反应器的研究·····	155
一、膜催化加氢·····	155
二、膜催化脱氢·····	158
三、共轭型膜催化反应·····	162
四、涉及氧传递的膜催化反应·····	163
五、 C_1 -化学中的膜催化转化 ·····	165
第四节 展望·····	166
参考文献·····	167
第六章 催化剂的分子设计·····	170
第一节 概述·····	170
第二节 对分子设计的了解·····	174
第三节 分子设计的基础·····	178
一、理论化学和模拟·····	178
二、分析仪器·····	183
三、表面科学·····	188
四、金属有机化学·····	191

五、分子筛科学.....	198
六、反应工程.....	209
第四节 催化剂的设计——开创未来.....	213
一、现有产品的可替代工艺的开发.....	213
二、现有产品的新工艺的开发.....	215
三、环境技术的开发.....	222
四、新的技术概念.....	226
参考文献.....	228

第一章 概 述

第一节 催化科学研究的发展

自 1836 年 Berzelius 首次提出“催化作用”这一全新的概念以来,催化过程和催化剂的研究取得了巨大成就,给人类的生活带来了重大影响。催化剂的研究与开发对催化过程的影响十分重大,新催化剂的开发成功可以意味着给人类带来一个全新的变革。在竞争日益激烈的催化剂市场上,谁拥有性能良好的新催化剂的技术,谁就能在竞争中立于不败之地。因此,催化剂的研究和开发技术的掌握对设计性能优良的催化剂尤为必要。

催化剂的性能与催化剂的结构密切相关,可以说催化剂的结构决定了催化剂的性能。ZSM-5 具有三维交叉直通道结构。这一结构决定了 ZSM-5 分子筛催化剂具有良好的择形催化性能。催化剂的结构包括表面结构和整体结构,众所周知,催化反应的进行包括五个步骤:反应物分子向催化剂表面扩散、反应物分子吸附在催化剂表面、表面反应、产物分子从催化剂表面脱附、产物分子随物流主体带走。可见催化反应主要在表面进行。表面结构比整体结构重要得多。

催化剂的表面结构因不同的催化剂而不同,负载型催化剂可能存在空位、隙缝位错、晶粒边等结构,还可能因金属与

1107766

· 1 ·

载体的强相互作用(SMSI)及活性组分在载体上的不同分布等产生的不同结构。酸碱催化剂表面酸、碱中心结构与分布的不同直接影响到这种催化剂的反应性能。分子筛催化剂和均相络合物催化剂(金属络合物催化剂)表面结构的差异同样会影响其催化活性。

随着现代科学技术的发展,人们对催化剂结构的认识因各种分析仪器的出现不断加深。表面科学和计算机科学方面的先进仪器技术为我们提供的信息和洞察力,使科学的设计催化剂成为可能。尽管这些表面和计算机科学技术增进了我们对催化材料和过程特点的了解,但是我们离预先设计一种催化剂的能力仍相距甚远,即预先确定催化剂的化学结构,以便催化某一重要的新途径的反应^[1]。这就要求我们不断地进行研究和探索。

同世界上的许多事物一样,催化科学及催化剂的开发并不是一门孤立的学问,它必须应用许多相关学科。催化科学的研究主要集中在三个方面,它们可用图 1.1 所示的三角形形象地表示^[2]。



图 1.1 催化研究的三角形

从图中可知,这三方面分别为催化反应(通常是有机反应),催化剂制备的无机化学以及催化剂的表征。这三方面的知识水平可以分为:微观的水平、原子或分子水平;介于宏观和微观之

间的半微观水平、涉及原子或分子的附聚物和宏观的水平。结合催化三角形,可将这三种水平表示为图 1.2 的三棱柱,即催化研究的三棱柱。

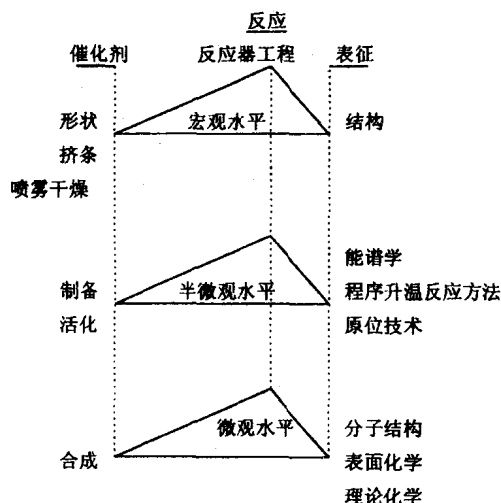


图 1.2 催化研究的三棱性

微观水平与分子化学和分子物理方法相关,半微观水平即为目前的催化研究水平,它与宏观水平相结合。宏观水平中,通常技术上的考虑决定了催化剂研究的方向。在分子水平上,研究的主要课题是反应机理。主要问题是弄清催化反应中心的化学属性及其合成。

在分子水平上得到的知识可用于控制催化剂载体表面(氧化物酸碱性、表面羟基基团)和设计催化剂组分前身的活化方法,例如使吸附的金属络合物变成具有一定活性和选择性的催

化剂颗粒。可通过改变金属有机络合物中的配体来设计催化活性配位络合物,这导致非均相催化“分子工程”方法的诞生(见图1.3)^[2]。

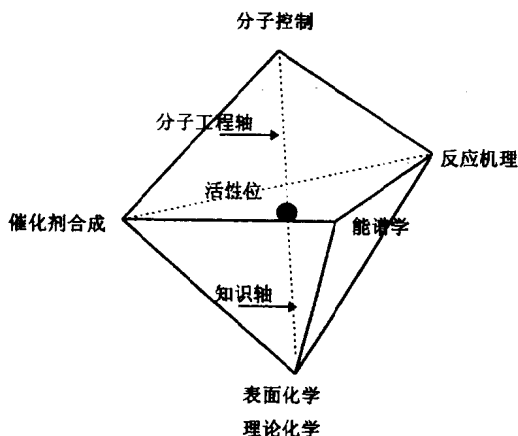


图 1.3 分子非均相催化研究的六边形

目前的研究工作集中在半微观水平,催化剂体系为活性金属、金属氧化物或硫化物颗粒,它们分散于高表面积载体上。催化活性组分通常通过浸渍或沉淀反应与载体接触。水热合成高表面积载体或沸石的技术也属于这一范畴。催化活性通常在微型反应器中测量,重点在动力学上。

以上的分析表明,催化研究与各学科间存在不可分割的联系。正是由于这些学科对催化研究的贡献,促使新催化体系的开发研究可以在分子水平观点上进行筛选,从而走向催化剂的分子水平设计。

第二节 催化剂的结构^[3]

一、平衡的折衷的颗粒

催化剂的正确配方是其良好流体流动性、活性与稳定性之间的一个折衷结果。这些因素的相对重要性依不同的反应、反应器的设计、过程条件以及经济性而不同。图 1.4 所展示的即为这一个因素所组成的一个相互依赖、相互作用的三角形。

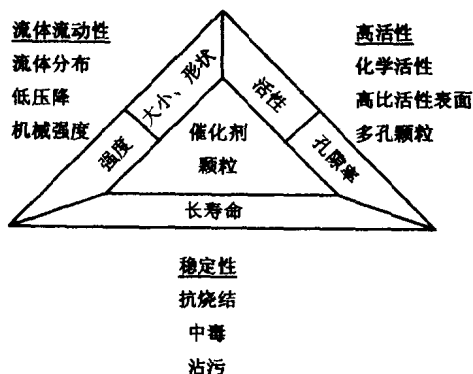


图 1.4 催化剂的工程特点

良好的流动分布和低压降可通过选择颗粒的形状和大小来获得。机械强度可通过制备方法和条件控制来改变。这些都是制备催化剂颗粒时的配方问题。配方必须与催化剂要作用的过程相匹配。通常,过程条件越苛刻(高进料、高温高压、大空速等),对这些问题的要求也越高。例如,加氢处理催化剂 Co-Mo/

Al_2O_3 的形状和大小多种多样,有柱状、挤条形和球状。这些不同的催化剂可依进料的不同(例如轻石脑油、气化油或真空渣油等)而选择使用。

通过选择正确的活性组分,使用适当的能得到所需要的比表面的制备方法,以及采用能确保活性位能充分接近的颗粒来获得高活性和选择性。但是只获得高活性是不够的,必须使这几种因素之间达到平衡。

寿命稳定性要求催化剂具有抵抗因烧结、中毒和沾污引起的失活的能力,稳定性最好是通过添加催化剂组分来获得。

催化剂的结构因不同的制备条件、不同的活性组分种类而不同。例如不同的处理条件、活性组分与载体间的作用、活性组分分布等不同,得到的活性也不同,因此,催化剂的结构是催化剂设计中的关键。

二、催化剂的组成成分

尽管一些催化材料是由单一物质构成的,但大多数催化剂具有以下三种异于区分的组成成分,即活性组分、载体、助剂。图 1.5 显示了这三者之间的相互依赖三角关系。

活性组分对主要的化学反应极为重要,它的选择是催化剂设计的第一步,根据化学反应在各种先进材料上的催化机理,选择活性组分的方法变得越来越科学。不过在某些情况下仍是经验型的。

载体具有很多功能,但最重要的是维持活性组分的高比表面。它可以大大减小分散于其表面的活性组分的烧结,载体对活性组分最直接的影响在于活性组分的分散和形态。在某些情况下载体与活性组分发生相互作用,可对催化活性产生很大影响。

添加助剂往往可以得到令人满意的活性、选择性和稳定性。

功能:

化学活性

类型:

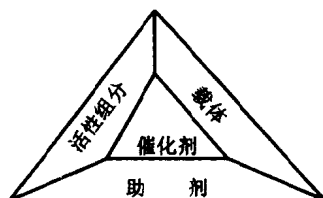
金属

半导体氧化物

或硫化物

绝缘体氧化物

或硫化物



功能:

对载体

对活性组分

结构

电子性能

抑制活性

形态

改善活性

中毒

功能:

高比表面

多孔性

机械性质

稳定性

双功能活性

活性组分的改性

类型:

高熔点氧化物

粘土

碳

图 1.5 催化剂的组成

它对载体或活性组分均可起到辅助作用。通常,加入助剂于载体中是为了抑制某些不令人希望的活性,例如结焦,在需要双功能活性时,加入助剂可以得到另一种活性,助剂对活性组分的影响可以是结构性质,也可以是电子性质或者两种都有。

第三节 催化剂的开发^[3]

催化剂的开发往往需要遵循一系列逻辑步骤,图 1.6 即为催化剂开发的流程图,从中可以窥见催化剂开发的逻辑性。