

〔美〕 A. B. 史泰尔斯 等著

催化剂载体 与 负载型催化剂

中国石化出版社

催化剂载体与负载型 催 化 剂

〔美〕 A. B. 史泰尔斯 等著

李大东 钟孝湘 译

庞 礼 校

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书介绍了应用于石油和化工领域的各种催化剂载体,包括金属氧化物、活性炭、活性金属、功能化多孔有机聚合物以及各种分子筛等的制备技术、结构特征、催化作用原理及其实际应用;讨论了各种载体材料的物性及结构特征对催化剂本身的活性、稳定性、强度、抗中毒能力及使用寿命的影响;剖析了催化剂与载体之间的相互作用及其对催化性能的影响;并对催化剂的设计、选择、活化及分析给予详细指导。

本书适合从事石油化工、石油炼制、化工、高分子等专业的科研、设计和工程技术人员阅读,也可供大专院校上述专业师生参考。

Catalyst Supports and Supported Catalysts Theoretical and Applied Concepts

Alvin B. Stiles
Butterworth

催化剂载体与负载型催化剂

[美]A. B. 史泰尔斯 等著

李大东 钟孝湘 译
庞礼 校

中国石化出版社出版

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本9³/₄印张219千字印1—3000

1992年3月北京第1版 1992年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-158-6/TQ·097 定价: 4.60元

译者的话

本书由美国著名的催化剂研究及制备专家、现任美国 Delaware 大学催化科学中心副主任 Alvin B. Stile 教授以及一批精通催化基础理论概念并在催化剂物性与结构表征、催化剂新材料的研究开发、催化剂与载体相互作用及催化剂的应用方面卓有贡献的学者或专家分别撰写而成，是一部集近十年有关催化剂载体，特别是新载体以及负载型催化剂研究成果之大成的专著。

本书汇集了应用于石油及化工领域的各种催化剂载体的制备技术、结构特征、催化作用原理及其实际应用。所讨论的载体涉及金属氧化物、活性炭、活性金属、功能化多孔有机聚合物以及各种分子筛等。与其它催化剂著作不同之处，在于阐述各种载体材料的物性及结构特征对催化剂本身的活性、稳定性、强度、抗中毒能力及使用寿命的影响时，紧扣催化基础理论及概念，并应用近年来催化机理研究中新发现的吸附物种溢流理论，剖析催化剂与载体之间的相互作用及其对催化性能的影响，并围绕石油炼制工业临氢过程应用分子筛催化剂及多功能催化剂的实践，给出催化剂设计、选择、活化及分析应用过程中产生的各种问题的指导原则。

本书内容及所引用的 149 篇专利文献，对从事催化科学及催化剂研究的科技人员，对应用催化剂的石油化工领域的工程师是宝贵的科技资料及工作指南；对石油及化工类高等院校教师及研究生学习催化理论及工艺，同样具有参考价值。

本书第一章至第六章由李大东高级工程师翻译，序、引

言及著述范围、第七章至第十一章由钟孝湘高级工程师翻译。第一章至第十一章由北京大学庞礼教授审校，序和引言及著述范围由李大东高级工程师审校。

译校者

1989年12月

序

过去数年里，人们对催化剂及其载体的复合功能已有相当的了解。40年代前的出版物，通常只把载体当作一种支撑物，这的确是研究人员当时头脑中的想法。人们以为催化材料应是相当昂贵的材料，将其分散于支撑物上其目的是降低单位体积催化剂的成本。这对于贵金属催化材料的确如此；然而，人们很快就认识到，在1916到1919年间^[1,2,3]，由德、美两国发明的硫酸合成催化剂五氧化二钒，以硫酸钾作为 SO_2 氧化成 SO_3 的助剂，也同样如此。当时文献曾披露了数量惊人的载体材料，如血炭、骨炭、熟耐火土、水泥、高岭土以及普通白土等。对那些关心石棉制品的人来说，石棉也曾是最常用的一种载体。

随着时间的推移，人们对载体了解逐渐增加，术语“载体” (Support) 越来越流行。人们终于认识到，在大多数场合下，载体就是一种助剂。一份文献曾描述过载体与助剂的差别仅在于数量上的差异。如载体的量超过了催化剂活性组分的量，即称为载体；反之，就称为助剂。当然，这一表述尚过于简单化，但也许若干年后，人们也会把我们现在出版物的观点看作过分简单化，甚至斥之为谬误。

关于白土，对其基本特性的了解正急剧增加。首先，认识到白土有许多品种；其次，发现白土具有离子交换性质；第三，白土经某种处理，可制备成具有强离子交换性质的硅铝酸晶粒，与分子筛很类似。

在许多有关氧化铝的早期文献中，均未曾区分实际存在的氧化铝物种类别。通常，把它们泛称为刚玉或活性氧化铝。随着对氧化铝的深入研究以及能够区分和鉴别不同物种的氧化铝，进而发现以不同物种氧化铝为载体的催化剂，其催化性质极不相同^[4]。由此观测到，氧化铝具有高的反应活性，诸如 γ 和 η - Al_2O_3 ，在相当低的温度条件下，能与催化组分（如镍的氧化物）发生固相反应，生成尖晶石^[5]。另一方面，如催化金属以盐类或沉淀物形式沉积于载体上，即可在载体上取向生长。假定晶格尺寸类似于所负载的该种氧化铝的尺寸，那末，将存在一个外延取向的关系。一旦改变催化剂的空间结构，就可极大地变更其固有的催化性质^[6]。

在同一时期所作的观测表明，催化剂与载体往往是共同在起作用，从而产生两个并行及互利的反应。具有此种反应的催化剂称为双功能催化剂，如加氢脱氮，加氢脱硫及重整催化剂即为其中数例。

本书的目的是试图对上述这个相当不清楚而复杂的催化剂-载体的相互作用，给出更好的解释。是否是固相反应，有一种元素迁入载体晶格，尔后对反应失去作用？或催化材料是否是在催化剂制备过程中或在使用中，按一种从技术上称为外延取向的方式取向？本书是一本汇编各种形式的晶体结构如尖晶石、纤维锌矿、钙钛矿以及有意无意生成的假同晶等，各自在催化剂中的作用的专集。由于氧化铝是最普通的一种载体，故许多文献和实验数据将涉及其众多的形态，以及以氧化铝为载体或为催化组分的某些催化事例。

参 考 文 献

1. Kozlowski, R., et al. 1983. X-ray absorption fine structure investigation of vanadium (V) oxide, titanium oxide (IV) oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* 87:5172-6.
2. Wachs, Israel E.; Saleh, Ramzi Y.; Chan, Shirley S.; and Chersich, Claudio C. 1985. The interaction of vanadium pentoxide with titania (anatase): Part I. Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride. *Appl. Catal.* 15:339-52.
3. Wachs, Israel E.; Chan, Shirley S.; and Saleh, Ramzi Y. The interaction of V_2O_5 with TiO_2 (anatase) II. Comparison of fresh and used catalysts for o-xylene oxidation to phthalic anhydride.
4. U.S. patent 3,244,644 (4-5-66) "Method of Preparing a Catalyst Composition Consisting of Eta-Alumina and the Product Thereof."
5. U.S. patent 3,186,957 (6-1-65) "Method of Preparing a Nickel Oxide Alumina Composition and the Product Thereof."
6. U.S. patent 3,317,439 (5-1-67) "Catalyst Aggregates of Crystallites."

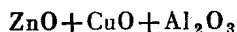
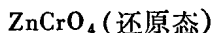
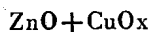
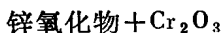
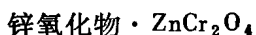
引言及著述范围

本书的目的是尽可能完全地包罗所有的载体类别及有关载体-催化剂关系的论述。载体的定义是广泛的，包括粒状的、粉状的、胶体的、共沉淀的、挤条的、片状的、球状的、丝状的、蜂窝状及骨架状的载体，如硅藻土等。无机载体主要是难熔的氧化物或熔点高于 1000°C 的金属。这个温度是人为选定的。这里所说的催化剂主要涉及氧化物、混合氧化物、金属、混合金属、以及氧化物与金属的混合物。进而言之，在任何环境下都不大可能存在着绝对纯的金属或真正按化学计量组成的氧化物，包括含载体的混合氧化物。有机载体一般指的是树脂或具有离子交换性质的塑料。

本书另一目的是进一步阐明催化剂与载体之间的关系。过去，人们相信，载体只不过是一个支撑平台，催化金属或氧化物须尽可能均匀地分布于其表面上。二十世纪初，研究人员对载体与催化剂之间的化学联系已有了一定了解，并在出版物中言及。然而，若干年后，由于使用更精密的仪器、更纯的气体并规定了更有限的反应环境，故有可能将载体与催化材料之间的关系关连得更准确^[1-9]。1940年，Berkman等人在“催化作用”(Catalysis)一书中曾粗略地描述了载体与催化剂之间的关系。如果载体的量少于催化材料本身，则称为助剂，但如果其数量比催化材料多，其作用就是载体。这意味着即使在当时，在广义的复合催化材料中，载体也是一种催化组分。

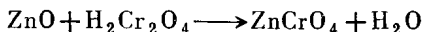
载体的用途一直在变更。最初的目的是得到可负载催化组分的粒状固体材料,具有足够的硬度及稳定的结构,以免因气体及液体流动冲刷而破碎。尔后又发现,在许多情况下贵金属(例如铂)可以做成网状起支撑作用。此外,铂还可负载于石棉、氧化铝、水铝石、刚玉以及许多其它种类的载体上。其目的是希望有可能填装大体积量的含贵金属的催化剂,如果金属丝或网是贵金属,或许有必要稀释到0.01%使用。过了数年,又发现了另一个用途,载体作为稳定剂可阻止较低熔点材料的聚结。例如,氧化铝、氧化镁或氧化钍很好地分散后能阻止金属如铜、铂,或锌、钨的氧化物,以及含杂多酸产物的聚结。再进一步扩大载体的应用,是作为耐火材料,其中典型的材料是硅藻土,一种淡水硅藻骨架的残骸。这种状似海绵的耐火材料可制成贮存半熔盐诸如钒酸钾,硫酸钾、铁、钨以及硫酸镍混合物的贮器。这种催化剂混合物的熔点,几乎等于或稍低于硫酸制备过程中 SO_2 氧化成 SO_3 的反应操作温度。因此,我们要求载体具备某些物理性能。

如上所述,我们可以,而且应该把载体看作是催化剂组成了一个活性组分。适例之一是甲醇合成催化剂。以下列举数例不同种类的甲醇合成催化剂为证:



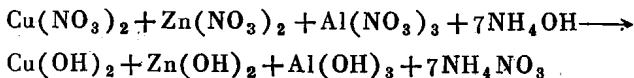
甲醇合成催化剂的制备方法有多种。第一步是氧化锌与

铬酸反应，其反应式如下：



该催化剂在铬酸盐还原成铬铁矿后被用作高温、高压甲醇合成催化剂。在特定温度与压力条件下，此催化剂具有特殊的甲醇合成性能。若不在最佳条件下操作，会产生大量的副产物。这个催化剂也可用下列方法制备： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{CuOH} \cdot \text{ZnOH} \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，经加热到 400°C ，变成碱式铬酸锌铜。该碱式铬酸盐的分解产物—— $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CuZn}(\text{Cr}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ ，是由熟知的六价铬演变的铜-锌铬铁矿。还有制备含稳定剂的合成甲醇催化剂的另一方法，即由 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 7\text{NH}_4\text{OH}$ 得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 7\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。这一混合物经焙烧变成 $\text{CuO} + \text{ZnO} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，已不是原先的铬铁矿，而是铜、锌与铬的氧化物混合物。然而，此混合物经焙烧将历经固相反应而得到铬铁矿，用X光衍射即可检定。此铬铁矿由三价铬演变而成。

铜-锌氧化物甲醇合成催化剂也可用如下沉淀法制备：



经焙烧，氢氧化物转变成“锌+铜+ Al_2O_3 ”的氧化物。

还有许多其它的制备甲醇合成催化剂的方法，但都只不过是上述介绍过的方法的简单修改。其中的一种是从铜、锌的硝酸盐中沉淀出铜与锌，或按同一工艺路线但用铬酸钠沉淀成碱式铬酸铜或锌。在两种制备方法中，在完成沉淀与焙烧过程后，均应经离子交换将钠脱除。虽然碱可基本脱除，达到少于50ppm，但以此工艺路线制备的催化剂却具有与上述各种催化剂截然不同的甲醇合成特性，而且，该系列中每

种催化剂的性能也各异。还有另一种制备方法，先将磨碎的水合氧化铝在硝酸铜、硝酸锌溶液中浆化，随后用氢氧化铵、碳酸铵、或碳酸钠使铜和锌的碳酸盐或氢氧化物沉淀。这些沉淀物也必须小心进行离子交换以脱除钠。

这里要特别指出的一点是，虽然催化剂活性组分以及稳定剂的组成在本系列中基本相同，但这些催化剂中任何一种催化剂的性能均因其组成，特别是制备方法的不同而各不相同。

在制备反应式中，氧化铬与氧化铝既可说是含催化组分的混合氧化物，也可说是铝酸盐或铬铁矿，属尖晶石离子晶体化合物。图1表明了尖晶石的结晶结构。要确立的要点之一是，此例的尖晶石是在沉淀步骤中，当所用的初始盐类

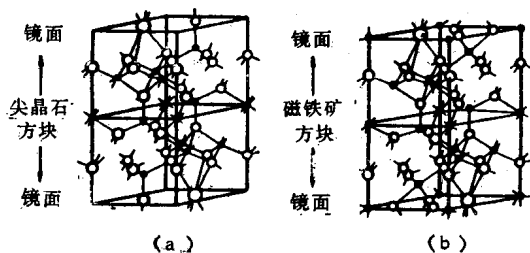


图1 最简单的尖晶石单晶：(a) $MgAl_2O_4$ ；
(b) 磁铁矿 $FeFe_2O_4$

注： Fe 离子就是嵌进尖晶石A或B中心的离子。 $\gamma-Al_2O_3$ 也是尖晶石结构使铬处在阴离子位置如 $(NH_4)_2CrO_4$ 或 $Na_2Al_2O_4$ 的位置时生成的。但是，在固态反应条件下，当全部氧化物是从阳离子位置被沉淀时，也可生成同样的尖晶石。例如：

$$Cu(OH)_2 + Zn(OH)_2 + 4Cr(OH)_3 \xrightarrow{400^\circ C} CuO \cdot ZnO \cdot 2Cr_2O_3$$

此混合物的X光光谱未能检测出尖晶石。然而，如果 $CuO \cdot ZnO \cdot 2Cr_2O_3$ 被进一步加热到 $500^\circ C$ ，X射线谱图上可见到初

生的(50%)尖晶石,当温度继续增加,可见的数量增加,晶粒尺寸也增加。

从上述原料盐及反应的讨论可证实如下两点:

1. 如果在有利的条件下沉淀,则尖晶石的生成及载体-催化剂的氧共享是原有的;

2. 如沉淀条件因复分解反应而不利于生成尖晶石,那末,在所引证的各种情况下,加热后经固相反应可生成尖晶石。

不管制备条件如何变化,最终生成的尖晶石足以表明,无论在催化剂制备条件下,或在操作与再生条件下,催化剂与载体之间更可能产生的是化学结合而不是非化学结合。上述各种尖晶石均是极其复杂的反应(在离子化晶体中分享氧)的简单描述,诸如锌酸铜或更可能是铝酸铜或铬铁矿尖晶石,就是在使用前经还原作用脱除了尖晶石晶格中的一个氧。对这些组分的相互作用将在后面进行更充分的讨论,但目的是给读者指明本书的主要特点:阐明催化剂-载体的相互关系,从而解释负载型催化剂出现的某些明显的异常。

有一个时期,铜-锌氧化物甲醇合成催化剂中的氧化锌被误认为是铜的载体。如今我们懂得铜与锌存在着一个最佳的比值,因而Cu或Zn皆不应超过某一数值范围。相互作用会产生初始锌酸盐否?了解这一点无疑是有益的。

本引言不涉及因固相反应产品生成程度所造成的影响,这个问题将在第二章给予较详尽的讨论。已经证实,尖晶石中的铜、铝、铬实际上共享氧(或共享其它离子)。显然,这一共享使两者(载体与催化材料)的催化性质发生了巨大的变化,特别是当共享氧中的一个氧因还原被脱除而留下一个缺位时,如铜、锌与镍尖晶石就是这种情况。

钙钛矿(CaTiO_3 模型)最近已在公开的专利文献中受到各方的关注。尽管不少人已作出巨大努力,企图再现早期报道的具有与贵金属相当的催化效果,但至今未见达到报道所说的良好程度。即使如此,贵金属生产商与加工商仍然生意兴隆,并没有因钙钛矿的兴起而萧条。A·W·Seight曾报道非化学计量组成的钙钛矿具有好的活性,Alan Lauder还取得了盛装并固定Ru的钙钛矿专利,该专利可用于三通式汽车尾气催化消烟器。然而,至今尚未见到这些材料进一步开发或已在工业上应用的令人鼓舞的报道。

图2的钙钛矿单晶披露了它具有中心离子十二配位的结构。

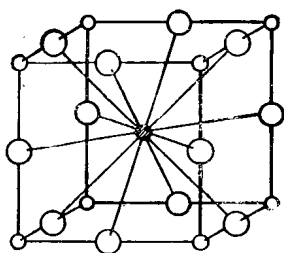


图2 钙钛矿结构

本书进一步的目标是尽力全面地阐明氧化铝载体,因为它是最常用的一种载体材料。书中对氧化铝的讨论的确足以详尽,以它为模型,可解释不同物种 Al_2O_3 如何以特定方式与催化材料进行反应,任何一种 Al_2O_3 对产品催化剂的催化

性质产生多么显著的影响。例如, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 γ 或 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,是活性最少的一种,因而与催化组分的相互作用较困难。显然,对氧化铝的讨论必须区别不同的物种,这不仅是因为不同物种在反应性能方面存在差别,而且也因为氧化铝将作为其它各种载体的模型,而那些载体同样也有许多性质差别较大的物种的缘故。

在合成甲醇催化剂的讨论中,我们已涉及到共沉淀载体。从共沉淀得到的胶体氧化硅,将可制成各种直径的球粒,作

为氧化催化剂应用，诸如作为从氨、氧、丙烯中合成丙烯腈的催化剂。氧化硅与其它组分的相互作用一直是大量研究与报道的题目。经聚集作用，胶态氧化硅变成簇团小球，可制成一种海绵状的存放杂多酸系列催化剂的储器。因此，聚集的胶体具有另外一种作用，即在小球间提供了具有特殊孔口的“海绵”。其它种类的氧化物诸如氧化锆、氧化钛、氧化铬以及氧化铈都可制成胶体的形态。

分子筛也可当作载体。第十章介绍了分子筛的制备，离子交换，应用以及应用后的特征。

有机树脂及纤维也可作为催化剂载体材料。它们将分别在第七及八章中讨论。

活性炭是一个十分令人感兴趣的题目，但是，确定其规格是如此困难，而且也难于确保每批炭的质量重复。尽管炭的应用存在一些特殊问题，但活性炭所固有的很有价值的特性，却是任何其它载体无法具备的。例如，炭的抗酸碱腐蚀的性质，其它载体就无法比拟，而且，若想在—个对其它载体有害的腐蚀介质中进行反应，无疑必须求助于活性炭。活性炭还具有很高的熔点，因此，可使金属或氧化物的聚集或在表面上烧结降到最低程度。活性炭还可制成具有离子交换的性质，此题目在第五章研讨。

已有大量的文献报道了最近研究工作的进展。当催化剂活性组分负载于众多的不同物种的氧化物表面，诸如负载于钨系元素氧化物、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化铬、氧化镁、氧化硅或分子筛上时，催化剂的性能因而表现出巨大的差别。这些内容可参见第三章述评。

基于催化剂-载体相互作用而产生的负载型催化剂的双功能作用，将在第十一章中论述；同时也涉及到第九章中介

绍过的载体的另一种功能——氢溢流。最后,来自钢管表面,金属丝,热交换器管板以及诸如此类的活性金属载体等均并入了第六章。可以期望,本书内容不仅有足够的广度且有相当的深度,因而可对负载型催化剂的差异及其不同的特性,给出一个比较满意的解释。

参 考 文 献

1. Kozłowski, R., et al., 1983. X-ray absorption fine structure investigation of vanadium (V) oxide, titanium oxide (IV) oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* 87:5172-6.
2. Wachs, Israel E.; Saleh, Ramzi Y.; Chan, Shirley S.; and Chersich, Claudio C. 1985. (Corporate Research-Science Laboratories, Exxon Research and Engineering Company, Annandale, NJ *Intermediates Technology Division, Exxon Chemical Company, Baton Rouge, LA.) The interaction of vanadium pentoxide with titania (anatase): Part I. Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride. *Appl. Catal.* 15:339-52.
3. Wachs, Israel E.; Chan, Shirley S.; and Saleh, Ramzi Y. (Exxon Technology Division, Baton Rouge, LA.) "The Interaction of V_2O_5 with TiO_2 (Anatase) II. Comparison of Fresh and Used Catalysts for o-Xylene Oxidation to Phthalic Anhydride."
4. U.S. patent 3,244,644 (4-5-66) "Method of Preparing a Catalyst Composition Consisting of Eta-Alumina and the Product Thereof."
5. U.S. patent 3,186,957 (6-1-65) "Method of Preparing a Nickel Oxide Alumina Composition and the Product Thereof."
6. U.S. patent 3,317,439 (5-1-67) "Catalyst Aggregates of Crystallites."
7. Henrich, V. E., and Sadeghi, H. R. 1985. Studies of the strong metal-support interaction (SMSI) in rhodium/titanium dioxide model catalyst. *ACS Division of Petroleum Chemistry* 30:153-54.
8. Marcelin, G., and Lester, J. E. 1985. The effect of supports on the chemisorptive properties of catalysts. I. Magnetic studies of nickel catalysts. *J. Catal.* 93:270-78.
9. Spencer, M. S. 1985. Models of strong metal-support interaction (SMSI) in platinum on titanium dioxide catalysts. *J. Catal.* 93:216-23.
10. Brumberger, H., et al. 1985. Investigation of the SMSI catalyst platinum/titanium dioxide by small angle X-ray scattering. *J. Catal.* 92:199-210.
11. Akubuiro, E., et al. 1985. Dispersion and support effects in carbon monoxide oxidation over platinum. *Appl. Catal.* 14:215-27.
12. Shapiro, E. S., et al. 1984. Study of the nature of strong interaction between metal and supports. *Kinet. Catal.* 25:1505-7.
13. Resasco, D. E., and Haller, G. L. 1983. A model of metal-oxide support interactions for rhodium catalysis. *J. Catal.* 82:279-88.
14. Arakawa, H., et al. 1983. The effect of support in catalysis of metal supported catalysis. *Petrotech* 6:859-64.
15. Erdohelyi, A., and Solymosi, F. 1983. Effects of the support on the adsorption and dissociation of carbon monoxide and on the reactivity of surface carbon on rhodium catalysis. *J. Catal.* 84:446-60.

目 录

序	1
引言及著述范围	4
第一章 同时获得催化剂和载体	1
第一节 共沉淀的载体	1
第二节 胶体分散态载体	2
第三节 催化组分与载体间的固相反应	3
第四节 催化组分与载体间的外延关系	6
第五节 蜂窝状载体和涂层	8
第六节 催化元素的离子进入载体晶格而丢损	9
第二章 氧化铝	11
第一节 氧化铝的结构	14
第二节 氧化铝的制备	20
第三节 氧化铝成型	26
第四节 结构	31
第五节 氧化铝的物化性质	42
第六节 氧化铝在催化作用中的应用	46
第七节 结论	56
第三章 非氧化铝型载体	59
第一节 二氧化硅	60
第二节 硅藻土	66
第三节 氧化钛	69
第四节 氧化锆	71
第五节 稀土元素和钨系元素	73
第六节 氧化铬	77