

# 催 化 剂 设 计

——活性组分在颗粒、反应器和  
膜中的最优分布

[瑞士] M. 莫尔比代利

[英国] A. 加夫里迪斯 著

[美国] A. 瓦尔马

王安杰 李翔 赵蓓 韩涤非 译



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

# (京) 新登字 039 号

## 图书在版编目 (CIP) 数据

催化剂设计——活性组分在颗粒、反应器和膜中的最优分布/[瑞士]莫尔比代利 (Morbidelli, M.), [英国]加夫里迪斯 (Gavriilidis, A.), [美国]瓦尔马 (Varma, A.) 著; 王安杰, 李翔, 赵蓓, 韩涤非译. —北京: 化学工业出版社, 2004. 4

书名原文: Catalyst Design: Optimal Distribution of Catalyst in Pellets, Reactors, and Membranes  
ISBN 7-5025-5458-0

I. 催… II. ①莫…②加…③瓦…④王… III. 催化剂-设计 IV. TQ426

## 中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 041609 号

Catalyst Design: Optimal Distribution of Catalyst in Pellets, Reactors, and Membranes/by Massimo Morbidelli, Asterios Gavriilidis, and Arvind Varma

ISBN 0-521-66059-9

Copyright © 2001 Cambridge University Press.

This book is in copyright. Subject to statutory exception and to the provisions of relevant Collective licensing agreements, no reproduction of any part may take place without the written permission of Cambridge University Press.

本书中文简体字版由 Cambridge University Press 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2002-1406

---

### 催化剂设计

——活性组分在颗粒、反应器和膜中的最优分布

[瑞士] M. 莫尔比代利

[英国] A. 加夫里迪斯 著

[美国] A. 瓦尔马

王安杰 李翔 赵蓓 韩涤非 译

责任编辑: 陈志良 姚晓敏

责任校对: 李林 靳荣

封面设计: 于兵

化学工业出版社出版发行  
工业装备与信息工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
发行电话: (010) 64982530  
<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{1}{4}$  字数 236 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5458-0/TQ·1971

定 价: 35.00 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

# 译序

现代炼油、化学和环保工业中，90%以上的反应过程需要催化剂的参与。而且，随着人们对资源和环境等社会可持续发展重大问题的关注，催化剂将扮演越来越重要的角色。在化学反应过程中，资源的利用率和对环境的影响是密切相关的，参与反应的物料利用率越高，排出的废弃物越少，对环境的影响也越小。因此，通过改进催化剂的效能提高反应的转化率和产物的选择性可以实现一箭双雕之功效。有些反应（特别是染料、医药和农药等精细化学工业）是在均相催化剂的作用下进行的。均相催化剂与反应物系的分离不仅会产生大量的废液，而且还会污染产品。所以采用非均相催化剂才能根本解决上述污染问题。

非均相催化剂通常是将活性组分担载在多孔固体载体上制成的。多孔载体内丰富的表面可为反应提供庞大的反应场所，但反应物分子必须到达催化剂表面的活性中心才能进行所期望的反应。由于反应物和产物分子在载体的孔道中扩散时必然会遇到阻力，从而在颗粒内部形成浓度差。又由于反应总会伴随热效应，必然还会产生温度梯度。这些传递因素会影响催化反应的转化率和选择性。此外，金属活性组分往往是价格昂贵的金属或金属氧化物，其利用率对整个催化过程的效能和经济性具有决定性影响。所以，活性组分在负载型催化剂颗粒内的分布问题是催化剂设计的一个重要问题。但是，以

往依靠经验性的积累和改进来优化催化剂的活性分布问题的方法很难满足现代工业对催化剂的发展要求。

M. 莫尔比代利 (瑞士, ETH, zürich)、A. 加夫里迪斯 (英国, University of College London) 和 A. 瓦尔马 (美国, University of Notre Dame) 三位教授在本书中从模型分析和实验验证两个方面详细论述了单个催化剂颗粒和催化反应器中的优化分布问题。书中的有关结论对从事催化剂研制、开发和生产的技术人员具有指导和帮助作用。本书也可作为大学生和研究生学习催化相关知识和反应工程的学习参考书。

本书由大连理工大学王安杰, 李翔, 赵蓓和韩涤非四位同志共同翻译而成。其中王安杰翻译序、前言和附录, 李翔翻译第 7 章, 赵蓓翻译第 2 和第 3 章, 韩涤非翻译第 4、第 5 和第 6 章。王安杰校阅了全部译稿。由于译者水平所限, 错误之处敬请读者指正。

译 者

2004 年 2 月

# 序

非均相催化剂广泛应用于化学、炼油和污染控制过程中。目前世界范围内催化剂的年销售额约为100亿美元，并以每年约3%的速率增长。这些数字十分惊人，但更惊人的还是由它产生的经济效益，因为每消耗1美元的催化剂可以生产200~1000美元的产品。而且，有许多污染控制设备（如汽车尾气催化转化器等）也大量使用催化剂。因此，非均相催化剂在人类经济生活和环境保护方面扮演着非常重要的角色。

大多数情况下，催化剂活性组分是担载在高比表面积颗粒或整体载体上的。反应过程中，反应物分子从液相主体扩散到载体的孔道中，在催化活性中心进行反应，生成的产物经孔道扩散进入液相主体。载体孔道内的扩散阻力会改变催化活性中心处反应物的浓度，使活性中心处的浓度低于液相主体的浓度。同样，反应的热效应会在催化剂和液相主体之间产生温度梯度。这些浓度和温度梯度使多孔载体不同部位的反应速率出现差异。催化剂的活性组分往往是负载型催化剂结构中成本最高的组分，因此很自然会提出如何分布活性组分才能最大限度地发挥催化剂的效能这一问题。本书将从理论和实验两方面论述催化剂活性组分在颗粒、反应器和膜中的优化分布问题。

第2章论述在等温和非等温条件下单个催化剂颗粒上活性分布的优化，涉及单一反应和复合反应

体系中各种动力学形式。第 3 章讨论固定床反应器中填充的催化剂颗粒上活性分布的优化。第 4 章讨论催化剂的失活问题。第 5 章论述无机膜反应器中活性分布的优化，包括填充催化剂颗粒的惰性管式膜反应器和负载在膜上的膜反应器。一些具有重要商业价值的催化剂（包括汽车尾气净化催化剂、加氢催化剂、复合沸石分子筛催化剂、生物催化剂和官能化树脂等）在第 6 章作专题描述。第 7 章介绍浸渍法制备催化剂的方法，讨论了吸附、扩散和干燥对非均匀催化剂活性分布的影响。本书适于对负载型催化剂设计、制备和使用感兴趣的所有读者（包括化学和环境工程师和化学家）阅读，应用数学专家也会在本书中找到一些有趣的数学问题。最后，我们希望本书中提出的概念和结果会对工程技术人员在实践中有所帮助。

本书可作为大学催化专业高年级学生的教材，也可作为反应工程、工业化学和应用数学课程的辅助教材，还可作为工程技术人员的参考书。

感谢我们的同事营造的良好学术氛围，感谢我们的家人在编写本书时所给予我们的鼓励和支持。

**M. Morbidelli**

**A. Gavriilidis**

**A. Varma**

# 目 录

|          |                                |    |
|----------|--------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>前言</b> .....                | 1  |
| 1.1      | 催化的重要性 .....                   | 1  |
| 1.2      | 非均匀催化剂的分布 .....                | 1  |
| 1.3      | 本书内容要览 .....                   | 5  |
| <b>2</b> | <b>单个催化剂颗粒上活性组分的优化分布</b> ..... | 6  |
| 2.1      | 单一反应 .....                     | 6  |
| 2.1.1    | 等温反应 .....                     | 6  |
| 2.1.2    | 非等温反应 .....                    | 15 |
| 2.1.3    | 存在外传递阻力时的动力学 .....             | 18 |
| 2.1.4    | 动态行为 .....                     | 22 |
| 2.2      | 复合反应 .....                     | 25 |
| 2.2.1    | 等温反应 .....                     | 25 |
| 2.2.2    | 非等温反应 .....                    | 27 |
| 2.3      | 复杂反应体系 .....                   | 29 |
| 2.3.1    | 示例 .....                       | 30 |
| 2.3.2    | 一般反应体系 .....                   | 34 |
| 2.4      | 催化剂活性组分的分散问题 .....             | 39 |
| 2.4.1    | 影响活性组分分散的因素 .....              | 39 |
| 2.4.2    | 活性组分表面积与负载量的关系 .....           | 43 |
| 2.5      | 活性组分负载量的最优分布 .....             | 45 |
| 2.5.1    | 优化模型的建立 .....                  | 46 |
| 2.5.2    | 单一等温一级反应 .....                 | 50 |
| 2.5.3    | 活性元表面积与其负载量呈线性关系 .....         | 53 |
| 2.5.4    | 非等温一级反应：数值优化 .....             | 54 |
| 2.5.5    | 多阶最优负载量分布 .....                | 57 |

|          |                         |           |
|----------|-------------------------|-----------|
| 2.6      | 实验研究                    | 62        |
| 2.6.1    | 氧化反应                    | 62        |
| 2.6.2    | 加氢反应                    | 65        |
| 2.6.3    | 费-托合成                   | 67        |
| <b>3</b> | <b>反应器中催化剂活性组分的优化分布</b> | <b>68</b> |
| 3.1      | 单一反应                    | 68        |
| 3.1.1    | 等温反应                    | 68        |
| 3.1.2    | 非等温反应                   | 74        |
| 3.2      | 复合反应                    | 76        |
| 3.2.1    | 等温反应                    | 76        |
| 3.2.2    | 非等温反应                   | 78        |
| 3.3      | 实验研究                    | 82        |
| 3.3.1    | 丙烷和 CO 氧化反应             | 82        |
| 3.3.2    | 挥发性有机化合物的催化燃烧           | 83        |
| <b>4</b> | <b>催化剂失活研究</b>          | <b>85</b> |
| 4.1      | 非选择性毒化                  | 85        |
| 4.2      | 选择性毒化                   | 88        |
| 4.3      | 实验研究                    | 90        |
| 4.3.1    | 甲烷化反应                   | 90        |
| 4.3.2    | 加氢反应                    | 91        |
| 4.3.3    | NO 还原反应                 | 92        |
| <b>5</b> | <b>膜反应器</b>             | <b>94</b> |
| 5.1      | 非均匀催化剂活性分布的膜反应器         | 94        |
| 5.2      | 惰性膜反应器中催化剂的最优活性分布       | 99        |
| 5.3      | 催化膜反应器中催化剂最优活性分布        | 99        |
| 5.4      | 实验研究                    | 101       |
| 5.4.1    | 脱氢反应                    | 101       |
| 5.4.2    | 催化膜的制备                  | 104       |

|          |                               |     |
|----------|-------------------------------|-----|
| <b>6</b> | <b>几种重要的工业催化剂</b>             | 108 |
| 6.1      | 汽车尾气净化催化剂                     | 108 |
| 6.1.1    | 多层催化剂的设计                      | 109 |
| 6.1.2    | 非均匀轴向催化剂分布                    | 111 |
| 6.2      | 加氢精制催化剂                       | 113 |
| 6.3      | 复合沸石催化剂                       | 116 |
| 6.4      | 固载生物催化剂                       | 118 |
| 6.5      | 官能化聚合物树脂                      | 121 |
| 6.5.1    | 非均匀官能化树脂颗粒的制备                 | 122 |
| 6.5.2    | 在反应体系中的应用                     | 123 |
| <b>7</b> | <b>非均匀分布催化剂的制备</b>            | 128 |
| 7.1      | 粉体上的吸附                        | 129 |
| 7.1.1    | 等温吸附模型                        | 129 |
| 7.1.2    | 浸渍条件对吸附的影响                    | 132 |
| 7.1.3    | 表面离子化模型                       | 141 |
| 7.2      | 颗粒中的扩散-吸附                     | 146 |
| 7.2.1    | 理论研究                          | 147 |
| 7.2.2    | 实验研究                          | 154 |
| 7.2.3    | 模型计算与实验研究的比较                  | 166 |
| 附录 A     | 最大化原理在催化剂活性分布优化中的应用           | 176 |
| 附录 B     | 惰性膜反应器中催化剂颗粒活性的优化分布：<br>模型的建立 | 183 |
| B.1      | 物料衡算和热量衡算方程                   | 183 |
| B.2      | 性能指数                          | 186 |
| B.3      | 哈密尔顿函数的导出                     | 187 |
| 符号说明     |                               | 190 |
| 参考文献     |                               | 196 |

# 1

## 前 言

### 1.1 催化的重要性

大部分化工、炼油和污染控制工艺中都存在催化过程。其重要性从催化剂市场的销售额可见一斑。1993年世界催化剂的销售总额为87亿美元，其中化工催化剂31亿美元，环保催化剂30亿美元，炼油催化剂18亿美元，生物催化剂8亿美元（Schilling, 1994; Thayer, 1994）。催化剂的市场总量在1997~2003年间预计会增长20%，其中环保催化剂和聚合催化剂增长较快（McCoy, 1999）。美国催化剂市场总量1995年为24亿美元，预计在2000年达到29亿美元（Shelley, 1997）。这些惊人的数字只说明了催化重要性的一个方面，催化剂的重要性更体现在其经济性方面，即通过催化过程所能生产的商品数量和价值。在美国，产量最大的50种化工产品中，有30种产品的生产必须采用催化过程，其余20种产品所用的原料也都离不开催化过程。广义上讲，美国化工生产过程中近90%需要催化剂的参与（Schilling, 1994）。虽难以估计，但一般认为每消耗1美元的催化剂可生产200~1000美元的产品（Hegedus and Pereira, 1990; Cusumano, 1991）。据估计，在美国经过催化过程生产的产品总值占美国国内生产总值的17%~30%。此外，催化的重要性还体现在用于环境保护所带来的社会效益，因为用于控制排放的催化剂在催化剂市场中占有相当大的份额（McCoy, 1999）。

### 1.2 非均匀催化剂的分布

催化剂活性组分通常为比较贵的金属元素，为了有效地利用这些活性组分，

一般将活性组分分散在大比面积的载体上。在催化剂的制备过程中，活性组分担载时多数情况下会在催化剂颗粒内形成浓度梯度，最初认为该浓度梯度对催化剂的性能是不利的。然而，从 20 世纪 60 年代起利用载体内活性非均匀分布改善催化剂性能的研究开始引起人们的注意。

早期关于非均匀催化剂具有特殊优越性能的报道包括 Mars 和 Gorgels (1964)、Michalko (1966a, b) 以及 Kasaoka 和 Sakata (1968) 的研究工作。Mars 和 Gorgels 于 1964 年发现在过量乙烯存在的条件下乙炔的加氢反应中蛋壳型催化剂颗粒具有更高的选择性。Michalko 于 1966 年用次表面浸渍法制备了用于汽车尾气处理的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂颗粒，他发现该催化剂的稳定性优于表面浸渍的颗粒。Kasaoka 和 Sakata 于 1968 年推导出进行等温一级反应时催化剂活性分布与效率因子的解析式，表明沿片状颗粒中心方向活性递减的分布可获得高的效率因子。关于不同活性分布的效率因子解析式的研究报道很多，包括 Kehoe (1974)、Nyström (1978)、Ernst 和 Daugherty (1978)、Gottifredi 等人 (1981)、Lee (1981)、Do 和 Bailey (1982)、Do (1984) 以及 Papa 和 Shah (1992) 发表的研究论文。而有一些研究者 (Wang 和 Varma, 1978; Yortsos 和 Tsotsis, 1981, 1982a, b; Morbidelli 和 Varma, 1983) 则注重颗粒形状和活性分布的归一化，目的是建立催化剂效率因子的通用表达式。

对于颗粒中心活性高于表面的催化剂。颗粒用于高反应物浓度下发生的负级数反应（如可用双分子 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程描述的反应）时可获得较高的效率因子 (Villadsen, 1976; Becker 和 Wei, 1977a)。非均匀催化剂分布也可以提高复合反应的催化活性 (Juang 和 Weng, 1983; Johnson 和 Verykios, 1983, 1984)。例如，在复合反应中，催化剂的活性中心分布会影响反应的选择性。Shadman-Yazdi 和 Petersen (1972) 与 Gorbett 和 Luss (1974) 都研究了不同活性中心分布对等温一级不可逆连串反应选择性的影响，他们发现活性中心集中在颗粒外表面的分布有利于提高中间产物的选择性。Juang 和 Weng (1983) 研究了非等温条件下的平行和连串复合反应，他们发现催化剂颗粒的最优活性分布取决于反应的特性。Johnson 和 Verykios (1983, 1984) 与 Hanika 和 Ehlova (1989) 都研究了平行反应网络，发现催化剂非均匀分布可提高反应的选择性。Cukierman 等人 (1983) 研究 van de Vusse 反应网络时也得到了类似的结论。Ardiles 等人 (1985) 研究了烃类重整反应中的典型双功能反应网络，研究表明中间产物的选择性取决于两类催化活性中心的分布状态。

关于催化剂颗粒中活性中心非均匀分布对反应的影响的研究工作有些是针对整个固定床反应器的。Minhas 和 Carberry (1969) 通过数学模拟证明在绝热固定床反应器中进行  $\text{SO}_2$  的氧化反应时部分浸渍制成的催化剂的反应性能优于均匀分布的催化剂。Smith 和 Carberry (1975) 研究了在非等温非绝热固定床反应器中进行的由萘生产邻苯二甲酸酐的反应。该反应为并联-串联反应, 具有惰性芯的颗粒催化剂有利于中间产物的生成。Verykios 等人 (1983) 模拟了在非等温非绝热固定床反应器中用非均匀催化剂催化的丙烯环氧化反应。他们发现, 与均匀催化剂相比, 使用非均匀催化剂时反应器稳定性提高, 同时可提高反应的选择性和产物收率。

Rutkin 和 Petersen (1979) 与 Ardiles (1986) 都研究了在固定床反应器中进行复合反应时双官能催化剂活性中心分布对反应结果的影响。假定每一个反应只需要一种催化剂, 他们的研究表明催化剂的活性中心分布对反应物的转化率和产物的选择性有很大的影响。

有许多研究者 (Delancey, 1973; Shadman-Yazdi 和 Petersen, 1972; Corbett 和 Luss, 1974; Becker 和 Wei, 1977b; Juang 和 Weng, 1983; Hegedus 和 McCabe, 1984) 研究了容易失活的催化剂的非均匀活性分布问题。如果催化剂失活是烧结引起的, 则应降低催化剂活性组分的局部浓度, 这样才能减缓催化剂的失活。也就是说, 均匀催化剂的抗烧结能力最强 (Komiyama 和 Muraki, 1990)。

在上述研究中, 催化剂的性能是通过适当的指数进行评价的。最常用的指数包括效率因子、选择性、产率和寿命。效率因子与一定量催化剂所能达到的反应物转化率有关, 而选择性和产率则与复合反应中目的产物的产量有关。在膜反应器中, 还需要用其他指数表示反应性能, 如产物的纯度。同样, 在研究催化剂失活时, 除了催化剂寿命以外, 还需要与催化剂失活速率有关的指数。有一个指数 (磨损) 虽很重要但没有用于催化剂的优化中, 因为该指数难于量化。如果在催化剂颗粒的表面有一个保护层, 则使用性能会更好。因为当冲刷或振动引起催化剂磨损时, 磨掉的只是惰性且价廉的载体, 贵重的活性组分则保留下来。

能左右非均匀活性分布对上述指数产生影响的主要参数有反应动力学、传递特性、操作条件、失活机理和催化剂的成本。所有的早期研究都表明适当分布的非均匀催化剂在转化率、选择性、寿命和热敏性方面都优于活性中心均匀分布的均匀催化剂。这些结论都是通过比较不同分布下的催化剂性能, 找到所考察条件下最好的活性中心分布, 但该分布有可能不是最优的活

性中心分布。Morbidelli 等人 (1982) 的研究结果表明在活性组分的量一定时, 最优活性分布是一个狄拉克-德尔塔函数, 即所有的活性中心应集中分布于颗粒内的某一特定位置。对非等温颗粒且存在外扩散和传热阻力时该最优分布在多数情况下对任意个数的反应和任意形式的动力学方程都成立 (Wu 等, 1990a)。

值得注意的是, 催化活性分布的优化都是在假定催化剂载体的孔结构和各组分在孔内的有效扩散系数一定的基础上进行的。即孔结构一定时, 优化催化剂载体中的活性分布。在催化剂设计中, 另一种优化方法是在保持催化剂均匀分布的同时优化载体的孔结构。这种优化方法是优化催化剂颗粒内的传质特性。一些研究者 (Hegedus, 1980; Pereira 等, 1988; Hegedus 和 Pereira, 1990; Beeckman 和 Hegedus, 1991; Keil 和 Rieckmann, 1994) 研究了后一种优化方法, 并证明对于提高催化剂的性能是有效的。

还有许多研究工作集中在非均匀催化剂的制备方面。因为科学家对和催化剂制备相关的现象有较深入的认识, 能够采用适当方法制备出期望的活性分布。应该清楚的是, 担载量和活性中心分布原则上是不同的两个特征量。在制备催化剂时, 通常可控制的变量是催化剂的担载量。然而, 在催化反应条件下, 反应速率常数却与催化剂的活性中心数成正比。催化剂活性和催化剂的担载量间并不是一一对应关系。对于结构敏感的反应, 二者的关系取决于特定的反应系统, 因此无法得到通用的规则。对于结构不敏感的反应, 催化剂的活性中心与其表面积成正比。因此, 如果催化剂的表面积与催化剂的担载量成线性关系, 则催化剂的活性中心和担载量的分布是对应的。如果表面积与担载量不成线性关系, 则活性中心分布和担载量的分布可能会完全不同。关于非均匀催化剂优化的研究大多采取活性分布优化的方法, 也有少数研究者 (Cervello 等, 1977; Juang 等, 1981) 在假定表面积与催化剂担载量具有某一特定关系的前提下优化催化剂的担载量。由此可见, 当催化剂活性中心与担载量存在线性关系时, 担载量受其上限约束, 最优狄拉克-德尔塔分布变成阶跃分布。然而, 如果活性中心与担载量的关系非线性, 则说明随着担载量的增加, 活性组分晶粒变大。这时, 最优催化剂分布不再是阶跃分布而变得更分散 (Baratti 等, 1993)。有一点很重要: 要使各种分布的对比有意义, 必须保持催化剂的总量不变。

有关非均匀催化剂的设计、性能和制备方面的研究工作已有多位研究者作了综述 (Lee 和 Aris, 1985; Komiyama, 1985; Dougherty 和 Verykios, 1987; Vayenas 和 Verykios, 1989; Komiyama 和 Muraki, 1990; Gavriilidis

等, 1993a)。本书将着重介绍优化分布的非均匀催化剂, 特别是具有重要工业应用价值的非均匀催化剂。

### 1.3 本书内容要览

本书的内容编排如下。在第 2 章里重点介绍了等温和非等温条件下单个催化剂颗粒的优化问题, 包括单一反应和复合反应。从简单的反应开始, 将处理方法扩展到非等温条件下包含任意个反应和任意反应动力学的最一般反应系统, 甚至包括有外扩散限制的场合。文中分析了(改变)催化剂(的)担载量对催化剂分散度的影响。最后, 通过实验研究展示了非均匀催化剂在氧化反应、加氢反应和费-托合成反应中的优异性能。

在优化固定床中填装的催化剂颗粒的活性分布问题时必须考虑流体相的组成和温度沿床层的变化。这些内容在第 3 章中介绍, 同时还考察了在等温和非等温条件下进行的单一反应和复合反应。实验研究主要分析了催化氧化反应。

催化剂活性中心的分布会影响易失活催化剂性能的有关问题将在第 4 章介绍, 包括选择性和非选择性中毒两种机理。实验研究部分展示了非均匀催化剂在甲烷化反应、加氢反应和 NO 还原反应中的催化性能要优于均匀催化剂。

第 5 章讨论了催化剂活性中心分布对无机膜催化反应器效能的影响。无机膜反应器中催化剂可以是填装在膜反应器(IMRCF)中的颗粒也可以是膜本身(CMR)。本章介绍了 IMRCF 的一个实验结果, 并介绍了用铸塑法控制 CMR 中活性中心分布的制膜方法。

第 6 章介绍了几种具有重要工业价值的催化剂。包括:(1) 汽车尾气净化催化剂, 制备该催化剂时多处用到非均匀分布的概念;(2) 加氢精制催化剂, 一种典型的易失活催化体系;(3) 复合分子筛催化剂, 具有一种以上的催化功能, 用于石油炼制工艺;(4) 生物催化剂;(5) 官能化聚合物树脂, 用于固体酸催化过程。

最后一章介绍了催化剂的制备方法。主要介绍了浸渍法, 该方法在制备非均匀催化剂时最常用。在颗粒浸渍过程中, 各组分在载体中的吸附和扩散至关重要, 通过控制这些因素可以制备出期望的非均匀活性分布催化剂。最后对实验结果和模型计算进行了比较。

# 2

## 单个催化剂颗粒上活性组分的优化分布

在各种非均相催化反应体系中，单一催化剂颗粒上活性组分的优化分布一直是人们最关心的问题。为了避免复杂的数学推导，真正理解所涉及的物理化学原理，本章将从简单的例子入手，逐步分析更复杂的情况。也就是说，首先介绍等温和非等温条件下的单一反应，然后分析等温和非等温条件下的复合反应。

### 2.1 单一反应

#### 2.1.1 等温反应

在早期的研究中，有些学者研究了等温条件下具有阶跃分布的催化剂上进行的单一反应。他们通常用双分子 Langmuir-Hinshelwood 模型描述其反应动力学，其反应速率随反应物浓度的变化会出现一个最大值。因此，在某一浓度范围内，反应速率会随着反应物浓度的降低而提高。这样的反应实例很多，比如，在富氧条件下贵金属催化的一氧化碳或烃类的氧化反应（参见 Voltz 等，1973），乙炔和乙烯在铂催化剂上的加氢反应（Schbib 等，1996），一氧化碳在镍催化剂上的甲烷化反应（Van Herwijnen 等，1973），以及在氧化铁基催化剂上进行的水煤气变换反应（Podolski 和 Kim，1974）等。

Wei (1975) 和 Becker (1977a) 用数值算法分析了四种不同的活性组分分布的影响规律。活性分布不同的四个催化剂中，有一个催化剂的活性组分均匀地分布在整个颗粒上，而其他三个催化剂的活性组分仅均布在颗粒

的三分之一的部位（内部、中部和外部），从而形成所谓的蛋黄型、蛋白型和蛋壳型分布结构。图 2.1 示出了不同活性分布的催化剂上等温效率因子  $\eta$  随梯尔模数  $\phi$  的变化关系。可以看出，当  $\phi$  值较小时（即动力学控制），活性组分分布在颗粒内部最好；当  $\phi$  值较大时（即外扩散控制），活性组分分布在外部最好。当梯尔模数介于中间值时，活性组分分布在中部时效率因子最大。这样就会很自然地提出一个问题，即当梯尔模数一定时，在所有可能的催化剂活性分布中，哪一种分布最好？下面将详细讨论并回答这一问题。

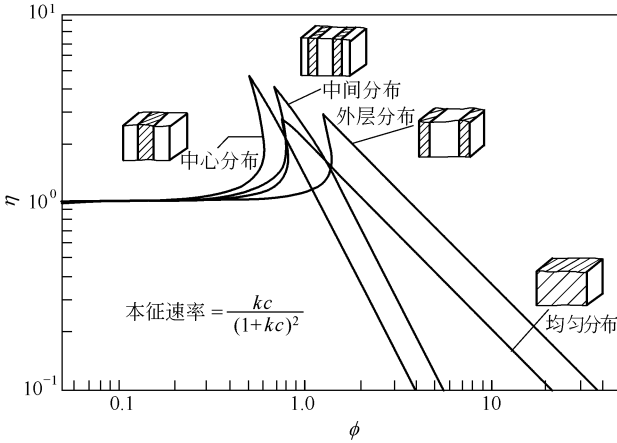


图 2.1 非均匀分布的平板形催化剂颗粒上等温效率因子  $\eta$  随梯尔模数  $\phi$  的变化关系

其中，反应速率为双分子 Langmuir-Hinshelwood 型，无量纲吸附常数  $\sigma=20$  (Becker 和 Wei, 1977a)

### 优化问题的确定

上述优化问题可归纳为：在催化剂的量一定时，确定使单个颗粒催化剂的性能最佳时颗粒截面上对应的活性组分分布曲线。建立其数学模型则需要列出下列各方程式。对某单一反应



定常态时对单个颗粒作物料衡算可得

$$D_e \frac{1}{x^n} \frac{d}{dx} \left( x^n \frac{dc}{dx} \right) = a(x)r(c) \quad (2.2)$$

式中， $D_e$  为有效扩散系数； $x$  为空间位置； $c$  为反应物浓度； $r(c)$  为反应速率； $n$  为颗粒几何形状的特征数（片状： $n=0$ ，柱状： $n=1$ ，球状： $n=2$ ）。催化剂活性分布函数  $a(x)$  定义为某一位置的速率常数与体积平均

速率常数之比，即：

$$a(x) = k(x) / \bar{k} \quad (2.3)$$

根据定义有：

$$\frac{1}{\bar{V}_p} \int_{V_p} a(x) dV_p = 1 \quad (2.4)$$

$$\text{边界条件为： } x=0 \text{ 时， } \frac{dc}{dx} = 0 \quad (2.5a)$$

$$x=R \text{ 时， } c = c_f \quad (2.5b)$$

催化剂的量一定时， $\bar{k}V_p$  为常数。对上述方程作无量纲化处理，可得：

$$\frac{1}{s^n} \frac{d}{ds} \left( s^n \frac{du}{ds} \right) = \phi^2 a(s) f(u) \quad (2.6)$$

$$s=0 \text{ 时， } \frac{du}{ds} = 0 \quad (2.7a)$$

$$s=1 \text{ 时， } u = 1 \quad (2.7b)$$

$$\int_0^1 a(s) s^n ds = \frac{1}{n+1} \quad (2.8)$$

式中引入了下列无量纲变量：

$$u = c/c_f, \quad s = x/R, \quad \phi^2 = r(c_f)R^2/D_e c_f$$

$$f(u) = r(c)/r(c_f) \quad (2.9)$$

因为研究的是单一反应，催化剂的性能可直接用效率因子表示。效率因子定义为：

$$\eta = \frac{\int_0^1 f(u) a(s) s^n ds}{\int_0^1 a(s) s^n ds} \quad (2.10)$$

将式 (2.8) 代入上式得：

$$\eta = (n+1) \int_0^1 f(u) a(s) s^n ds = \frac{n+1}{\phi^2} \left( \frac{du}{ds} \right)_{s=1} \quad (2.11)$$

所以，优化问题就变成在式 (2.6) ~ 式 (2.8) 的限定条件下，确定使效率因子达到最大时催化剂活性分布函数  $a(s)$ 。

最优催化剂活性分布曲线

要确定最优催化剂活性分布曲线，需要知道反应速率  $r(c)$  方程。速率