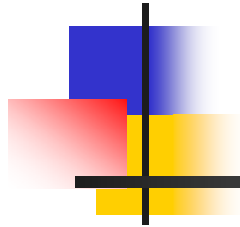


Measurement of catalytic properties

催化特性测量

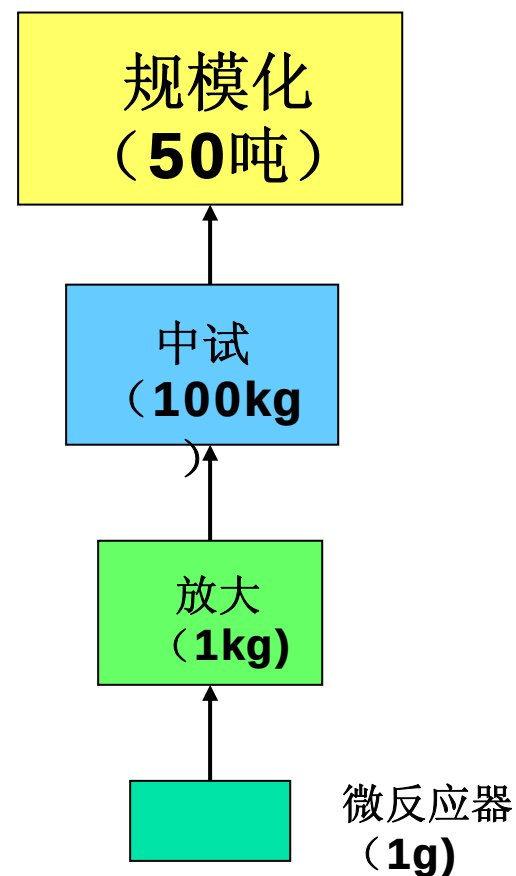


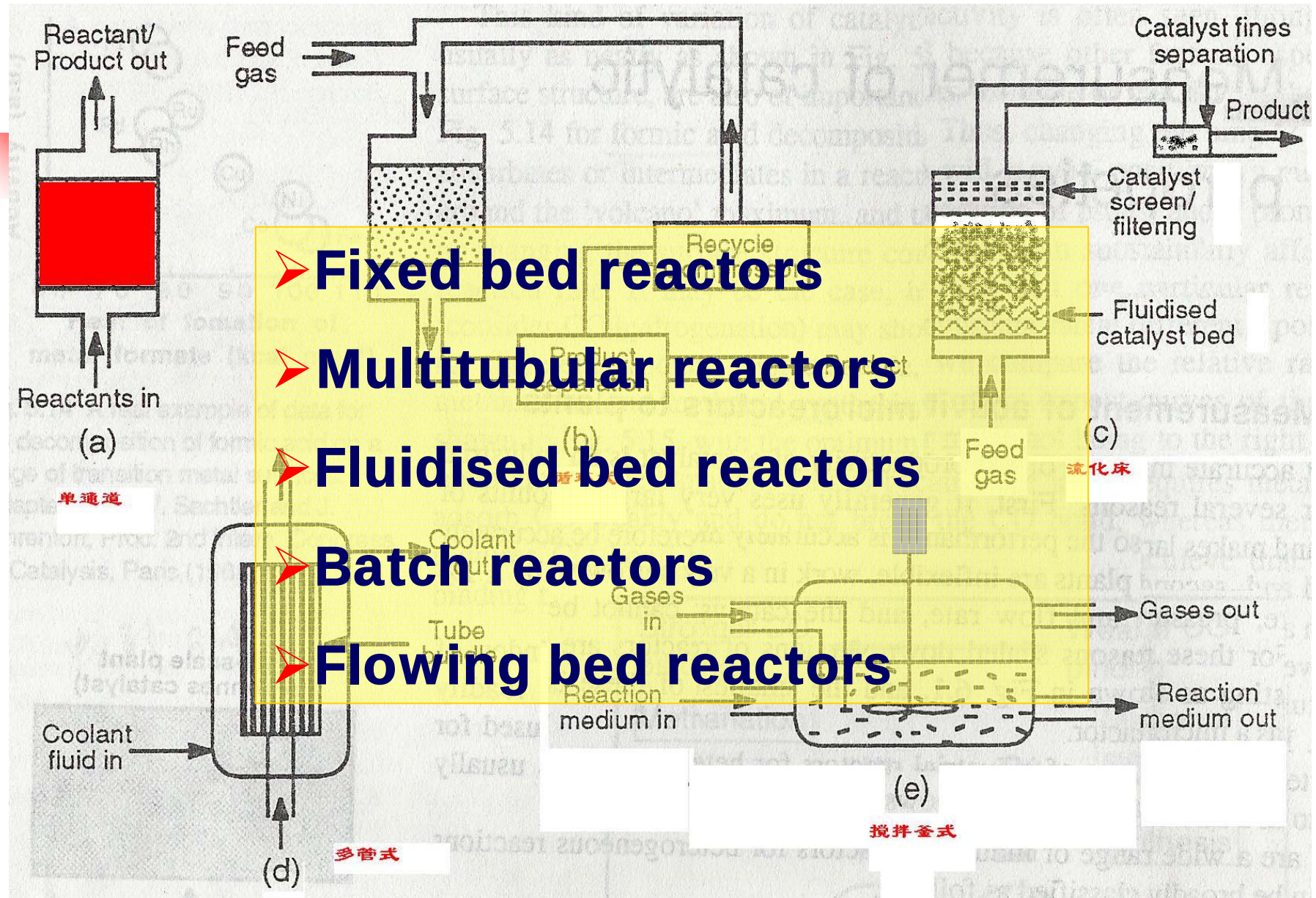
- 6.1 Measurement of activity: microreactors to plants
- 6.2 Physical structure of catalysts
- 6.3 Surface structure

活性测量：从微反应器到工厂

- 工厂规模获得的催化剂产率是最精确的，原因是：
- 大量反应物产生大量产物
- 工厂利润受催化剂活性变化（1%）影响显著

工业装置操作柔性差，温度、压力和流速变化范围小





➤ **Fixed bed reactors**

➤ **Multitubular reactors**

➤ **Fluidised bed reactors**

➤ **Batch reactors**

➤ **Flowing bed reactors**

反应器科学中的基本概念

连续式流动反应器：连续搅拌式反应器
(Continuously Stirred Tank Reactor, CSTR)、活塞流管式反应器 (Plug Flow Reactor, PFR)

CSTR和PFR的物料衡算分析可以获得
反应速率表达式

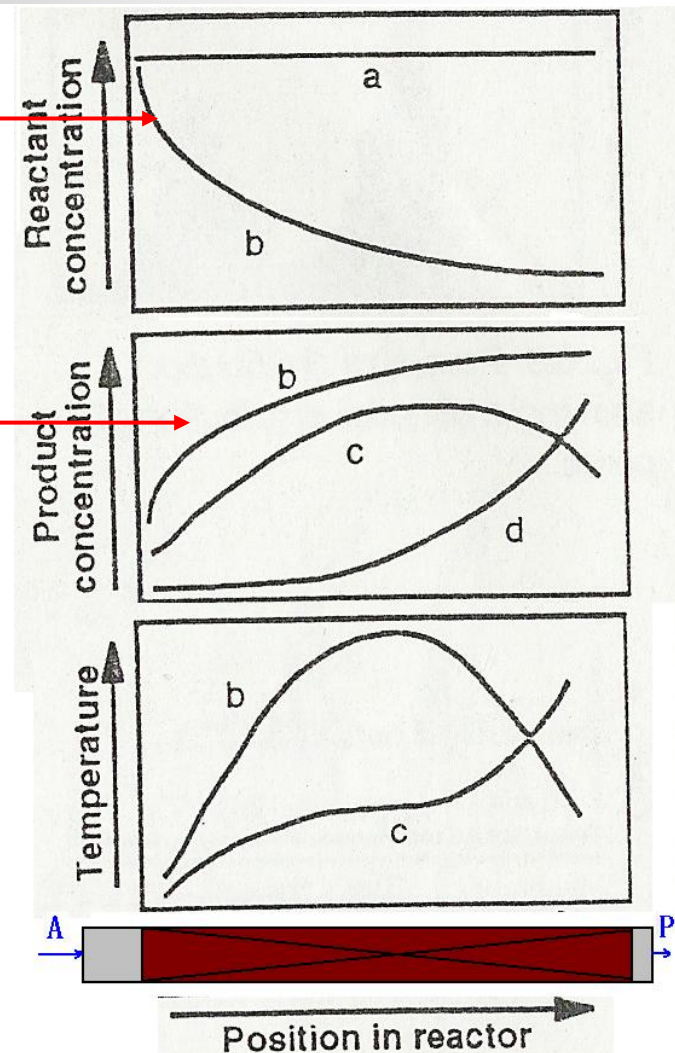
(见高正中《实用催化》P301)

间歇式（分批式）反应器

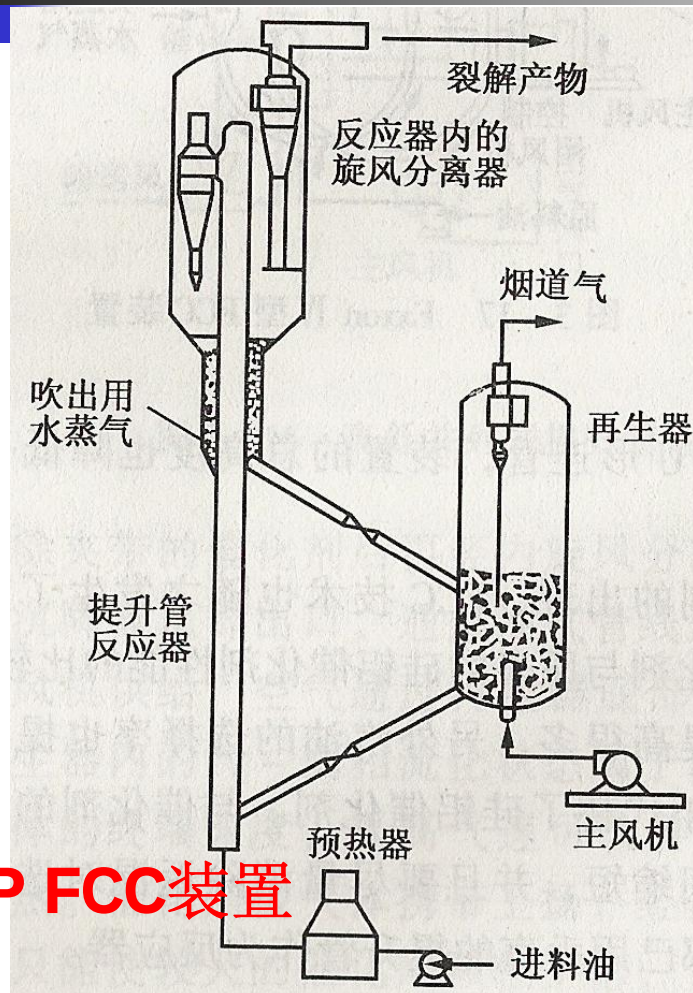


微反应器运行基本模式

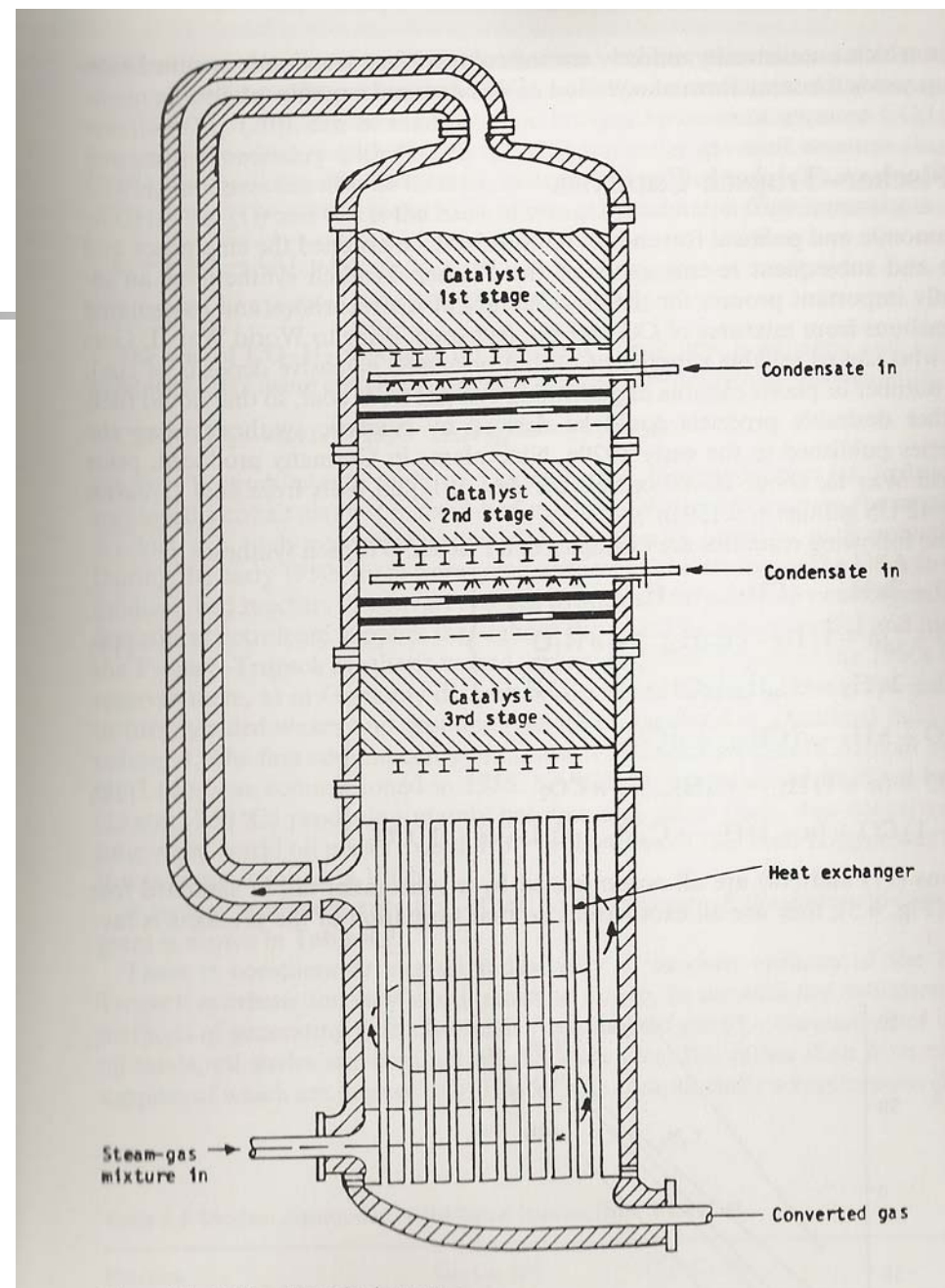
- **积分式(integral):** 反应物浓度不断变化, 反应速度沿着反应位置不断变化, 转化率高的活塞流管式反应器 (Plug Flow Reactor, PFR)
- **微分式(differential):** 反应物浓度始终保持在恒定量, 转化率较低水平, 如连续搅拌式反应器 (Continuously Stirred Tank Reactor, CSTR) 和低转化率的PFR



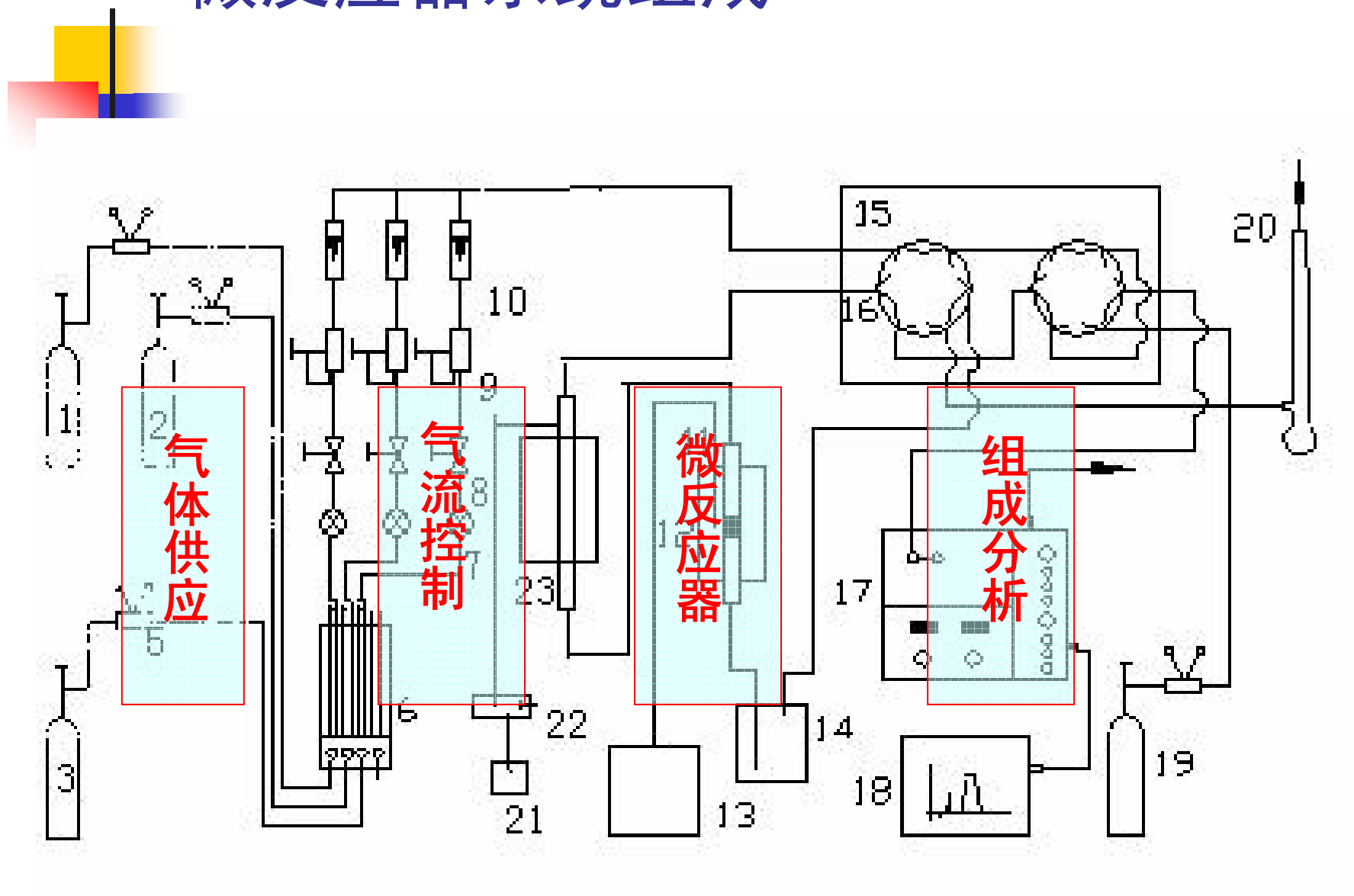
常见反应器类型



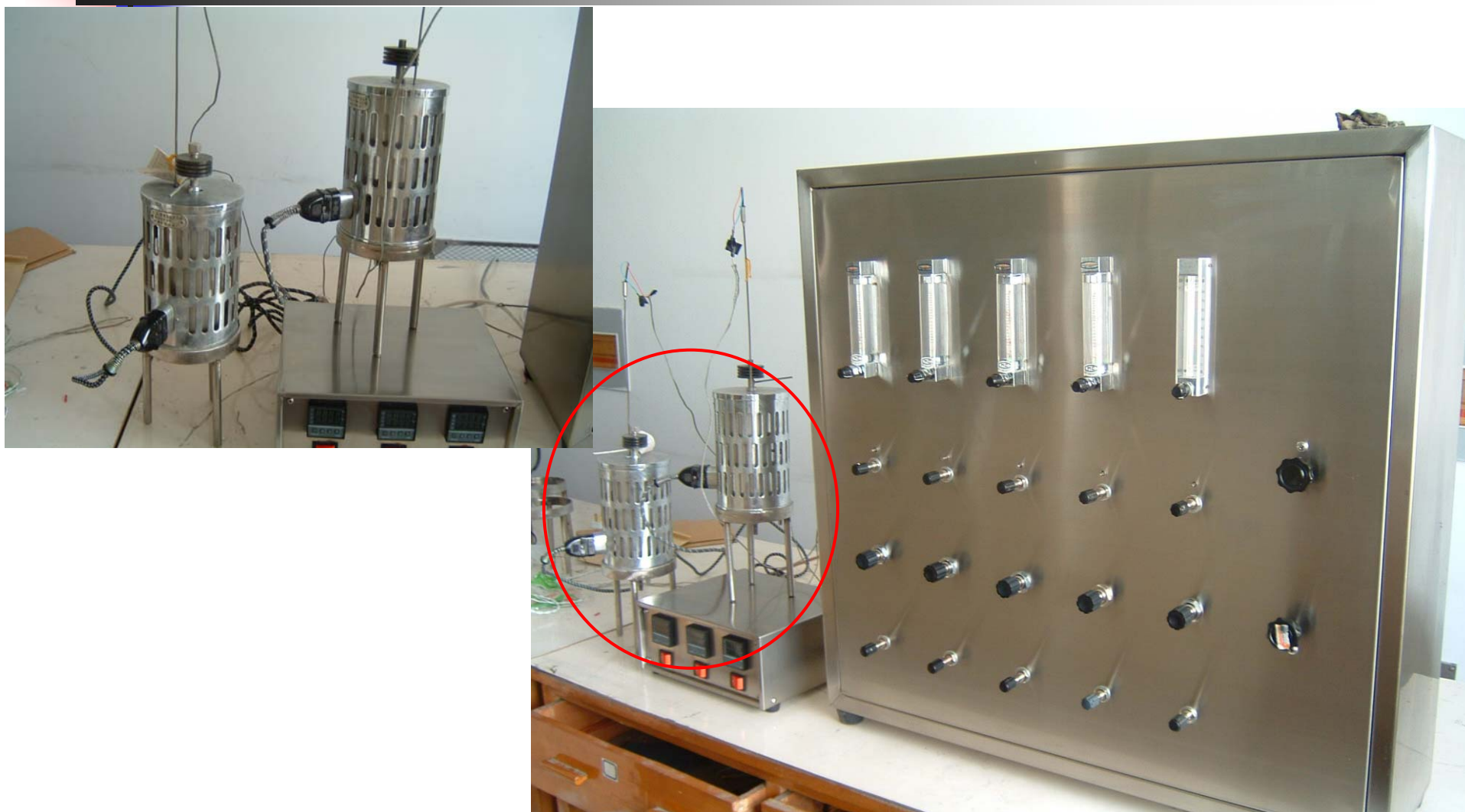
UOP FCC装置



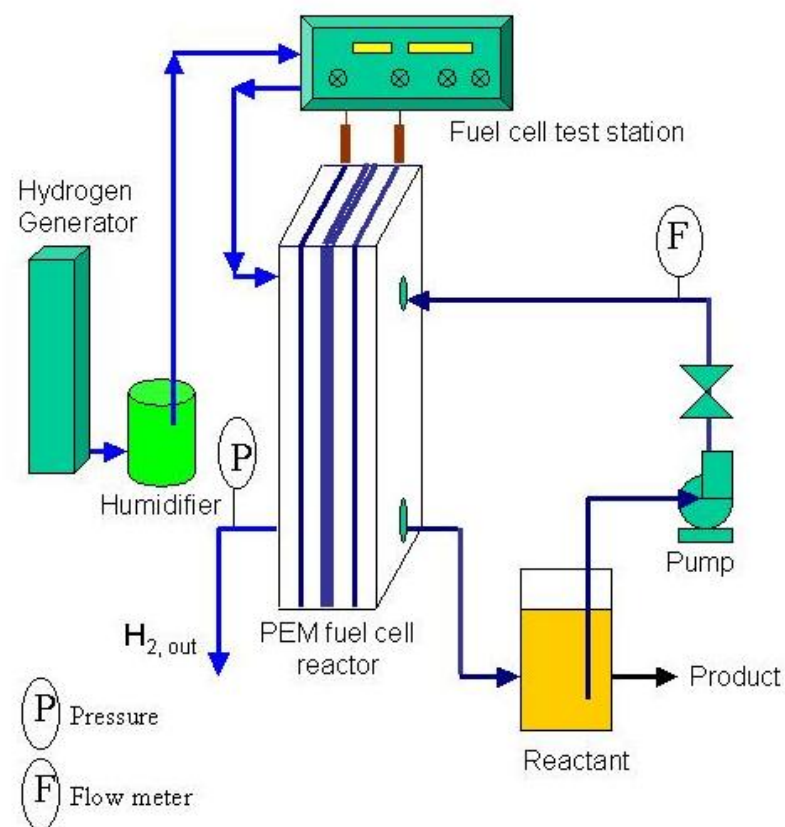
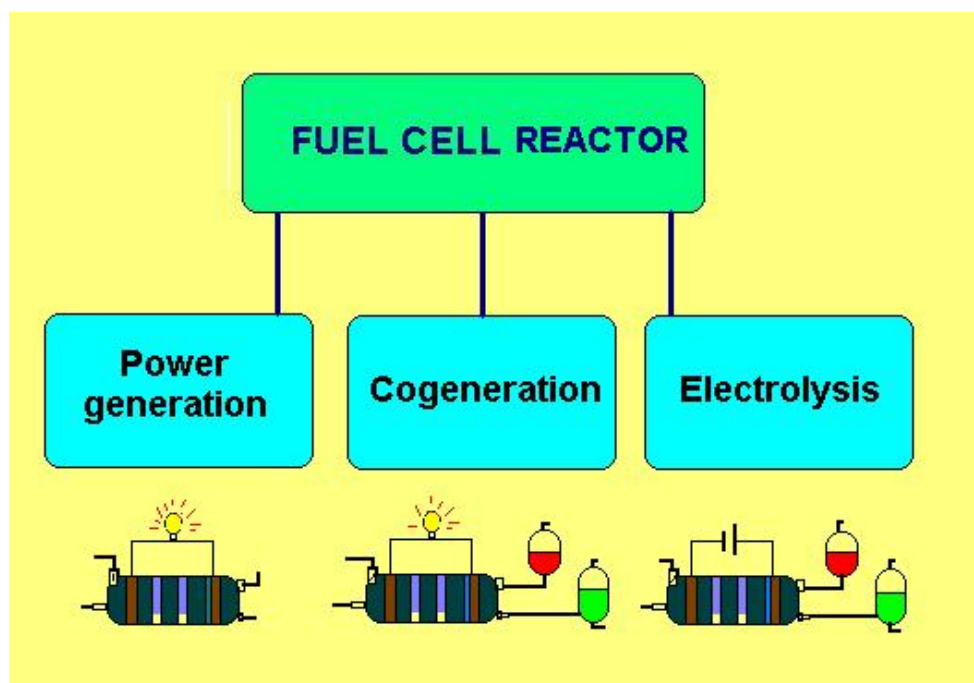
微反应器系统组成



微反应器试验系统



燃料电池反应器-化学品与电能共生



X.Z Yuan, Z.F.Ma, et al. *Electrochemistry Communications*, 3(2001) 599-602;
5(2003) 189-193

微型催化反应器的工程考虑

- 实际催化反应过程中需要大量的专门化工程技术，以便处理复杂的气相扩散现象。
- **2个基本考虑因素是：热、质传递**
- 通常，反应产物会带走剩余的热量。在CO氧化反应中，CO₂离开催化剂时是非常“热”的，因为该反应本身是一个强放热反应。
- 为了在大规模反应器的操作安全性问题，这些反应中剩余的热量必须通过不同的换热方式移走，例如，在反应器外设立夹套式冷却系统

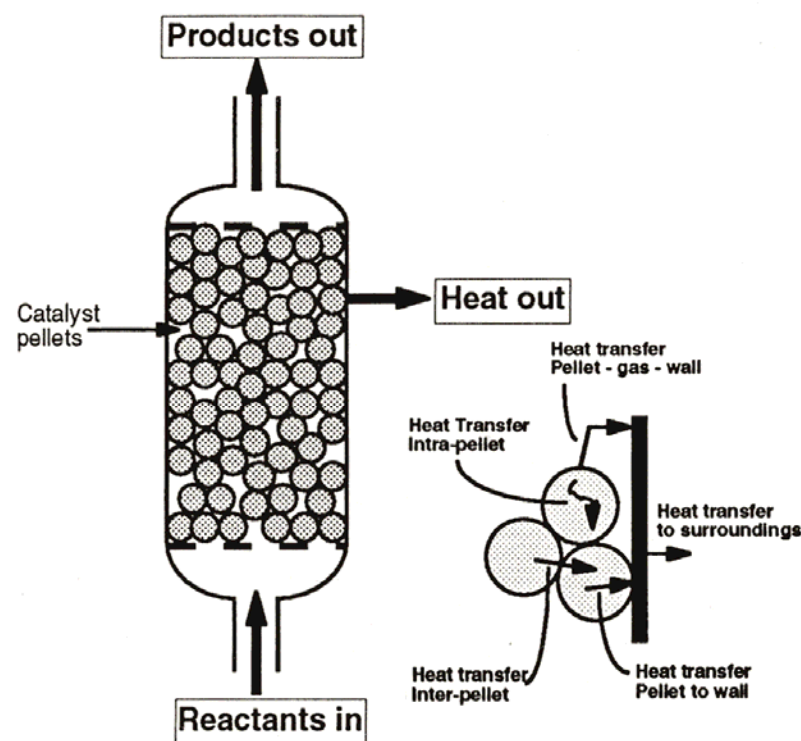


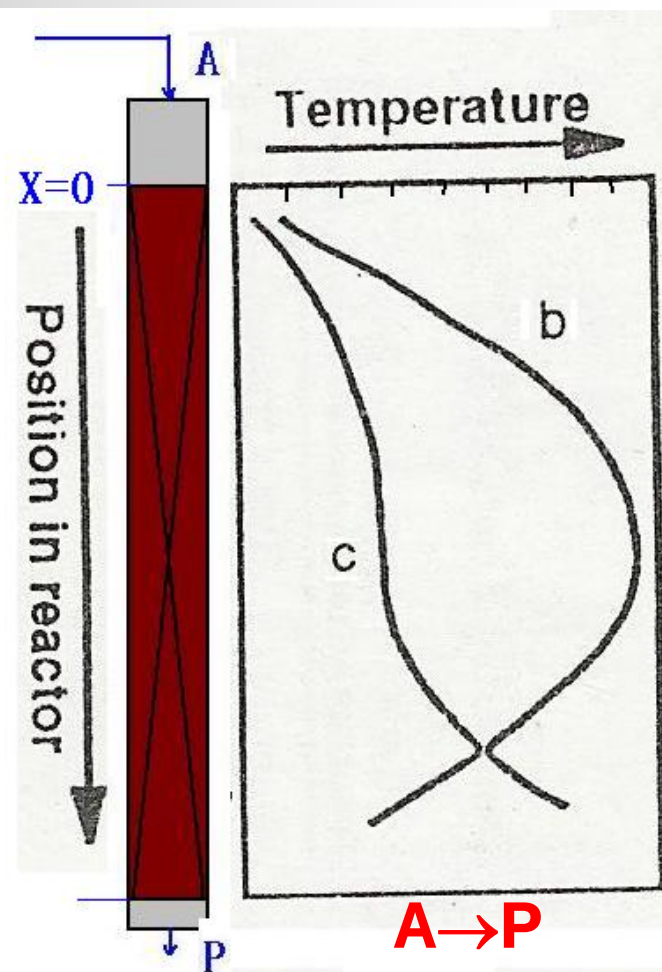
Fig. 1.6 Schematic diagram of heat transfer in an industrial reactor.

微型催化反应器的工程考虑

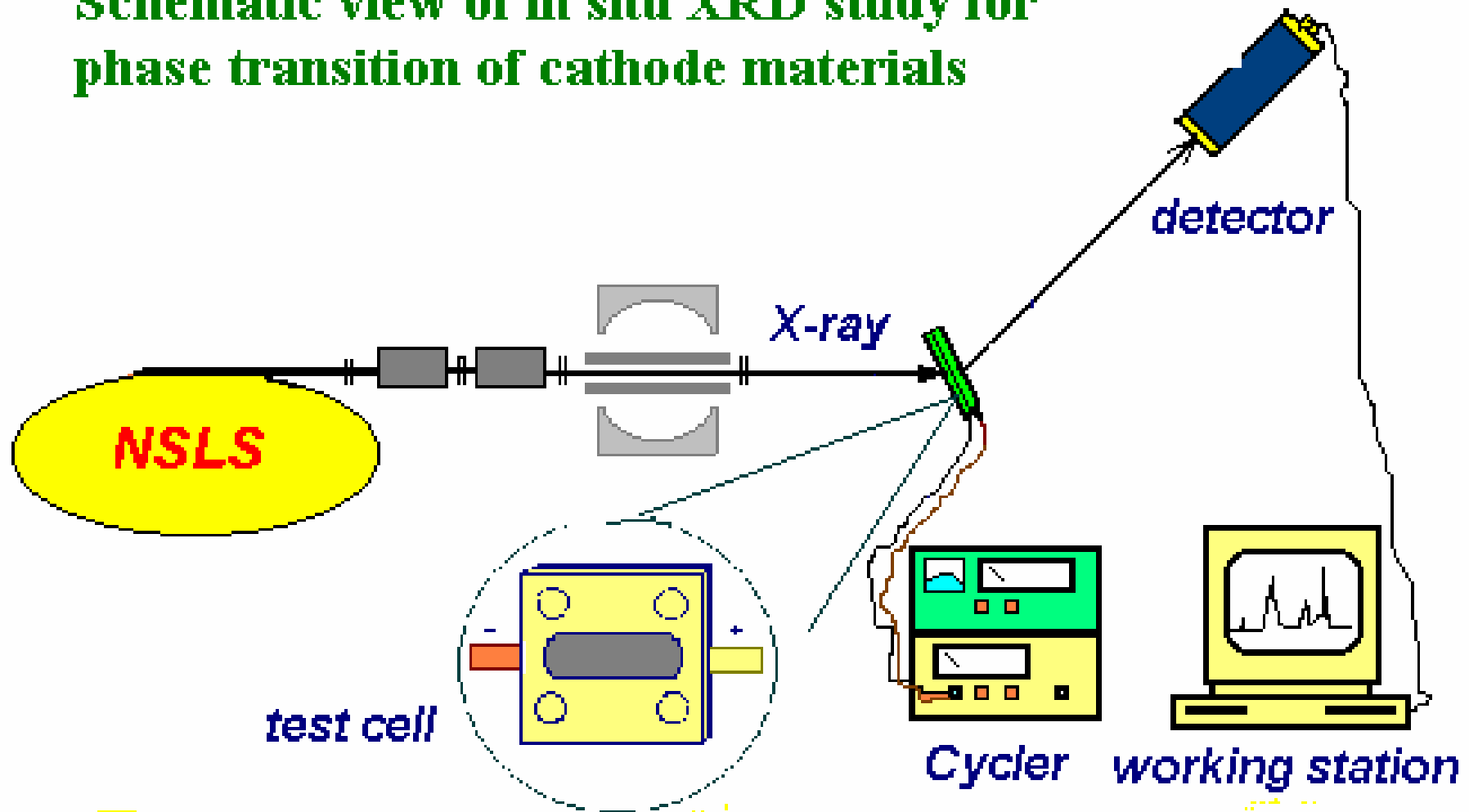
- 维持反应器的反应温度恒定是必要的，但对于高转化率反应往往是比较困难的
- 在 X 接近0的位置，转化速度快（因反应物浓度高），反应速度随 X 增大而减少
- 反应器内温度分布与反应本质密切相关，

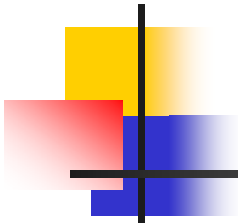
为了减少温度变化，必须保持：

低转化率、好的热传导（采用小直径反应管）、较小反应床宽度、小颗粒催化剂



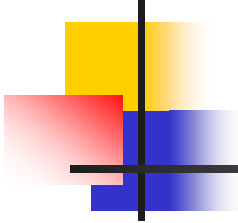
Schematic view of in situ XRD study for phase transition of cathode materials





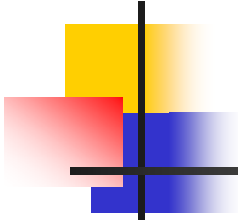
催化剂设计基本概念

- 催化剂设计是应用已经确定的基本概念和一般规律为目标反应选择一种或者一类催化剂，是从已经确定的理论来确定试验路线，并预测试验结果；
- 催化反应动力学是用现有的或者新的理论来解释一系列的实验现象和结果
- 催化剂设计是已有概念的新应用，而不是催化作用的新理论



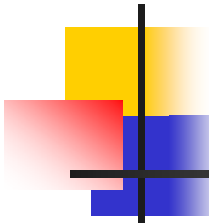
What is catalyst design?

- 应用现有的催化理论知识、规律和经验，对所研究的对象进行分析、逻辑推理，以逐步缩小范围和逼近所希望的催化剂
 - 常规知识和逻辑推理的联合
 - 催化剂设计和试验验证想结合并反复进行
 - 尽可能多地吸收、参考和采用文献资料



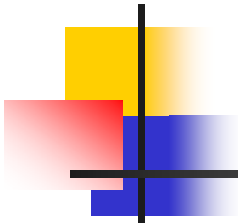
催化剂设计的步骤

- 详细分析研究对象（目标产物），明确研究问题的关键科学问题
 - 甲烷选择性氧化
- 写出在明确条件下可能发生所有化学反应，包括希望的和不希望的反应
- 进行热力学计算，明确哪些反应是可进行的，哪些反应是不可能进行的



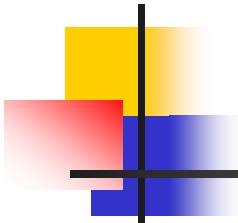
催化剂设计的步骤（续）

- 根据已知的基础理论知识和某些规律性的资料，设计对所需反应有利而对不希望的反应无利的可能的催化剂类型和主要化学组分
- 如：氢化催化剂中用的最多的是：铂族元素及镍
- 根据催化剂工作特性和使用寿命要求选择次要组分和载体
- 设计催化剂制备工艺路线
- 通过实验验证所设计的催化剂活性，根据试验初步结果再进行设计，然后再验证，反复进行



催化剂设计的背景资料

- 主要组分的选择
 - 活性模型
 - 吸附热方面的数据
 - 希望的化学吸附配合物
 - 几何构型
 - 配位场、晶体场理论
- 改进催化剂的设计（次要组分的设计）

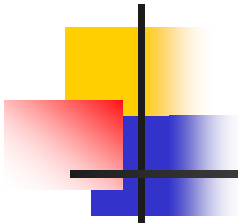


催化剂主组分设计依据

活性模型

1、金属

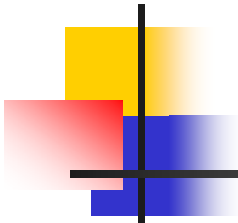
- 主要用于加氢、脱氢、异构化和氧化等反应
- 凡是涉及氢H的反应，金属的活性顺序大致为：
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt > Fe, Co, Ni > Ta, W, Cr ~ Cu
- Pd是非常特殊的金属，通常兼有活性和选择性
- 金属的活性有时和金属的d轨道的空穴量有关
 - NH₃和D₂的交换反应金属催化剂活性与d%成线性正比
- 金属催化剂的活性常常与它的晶格常数有关
 - 乙烯加氢反应的金属催化剂与晶格间距成抛物线关系



活性模型

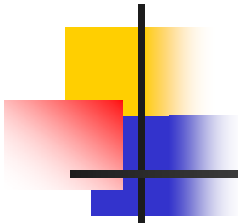
2、氧化物

- 过渡金属氧化物对氧化反应的统计表明， Co_2O_3 ， CuO 等具有较好的活性
- 含有能获得d0或者d10电子结构的金属，他们的氧化物是选择性很好的氧化催化剂
- V, Mo, W, U, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Ti, Pb, Bi
- 过渡金属氧化物可催化氧化和脱氢反应



活性模型

- 固体酸-碱性与催化性质
 - 裂化、异构化、烷基化、聚合、岐化、水合和脱水等反应为酸催化的反应（正碳离子反应），但某些反应可以被碱催化，如甲醛的高聚合反应，碱金属和碱土金属的氧化物就有活性
 - 芳烃环上的烷基化发生在酸催化剂上，而侧链烷基化主要发生在碱催化剂上
 - 催化剂的酸性有利于积炭，碱性有利于抑制积炭
 - 酸部位的类型和催化活性有关
 - L-酸（Lewis酸）：能够接受电子对的物质
 - B-酸（Bronsted酸）：能够提供质子的物质

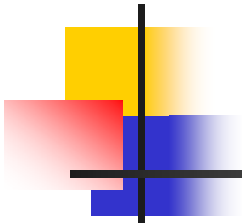


催化剂主组分设计依据

吸附作用

1931年Taylor提出：一个固体只有当其对反应物分子具有化学吸附能力时才能催化某个反应，即化学吸附是发生催化作用的必要条件。

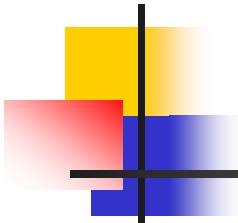
吸附强度适宜才能发生反应，这是发生催化作用的充分条件。



吸附作用

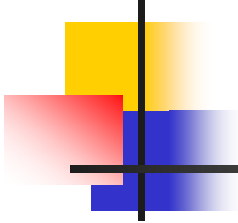
- 吸附的强弱可以用吸附热表示
 - 吸附热大的吸附强
- 吸附热和金属生成最高价态氧化物生成热成正比关系
- 金属的电负性与生成热、吸附热成一致关系
 - 电负性大，吸引电子能力强，生成热大，吸附热大
- Tamaru经验公式
$$Q_0 = 4a[(-H_f) + 37] + 80 \quad \text{kJ/mol}$$

Q_0 -金属表面的初始化学吸附热
 a -被吸附气体的电负性
 H_f -金属原子生成最高价态氧化物的生成热



催化剂主组分设计依据—几何因素

- 择型催化（沸石分子筛催化剂）
- 晶格间距的影响（Ni上的乙烯加氢）
- 最省力原则（环己烷脱氢成苯）
- 结构敏感反应/结果非敏感反应



催化剂主组分设计依据—组分间相互作用

- 金属-载体之间的相互的电子作用
 - 影响因素
 - 金属浓度。浓度低，相互作用强
 - 金属分散度。分散度高，相互作用强
 - 金属粒子。粒子小，相互作用强
 - 载体种类和性质。
 - 金属间的相互作用

催化剂主组分设计依据——晶体结构

金属的晶体结构

- Fe具有体心立方晶格，有[100]、[110]、[111]三种不同晶面
- Fe[111]具有最高表面能，对合成氨催化活性最高。当催化剂烧结时，Fe[111]会转变为Fe[110]，丧失催化活性。



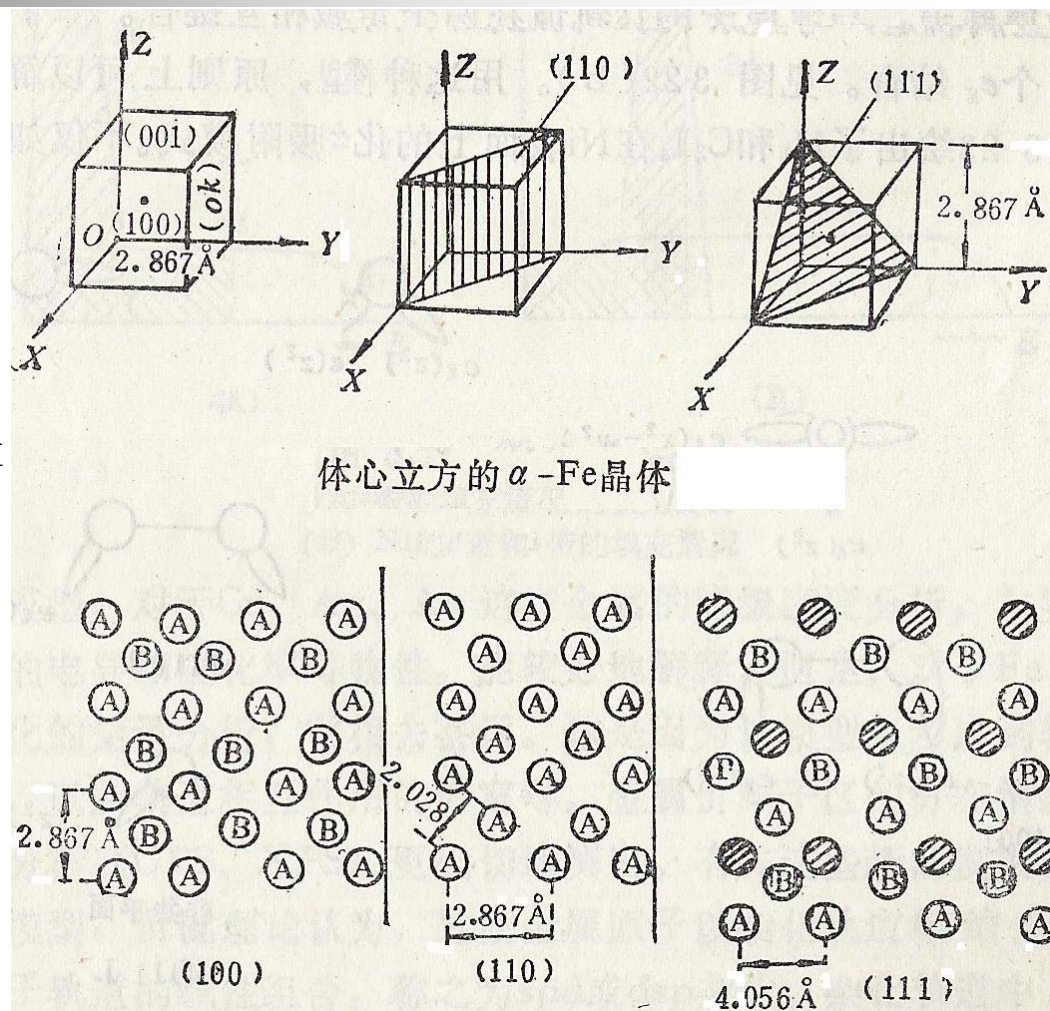
表面第一层的Fe原子



表面第二层的Fe原子

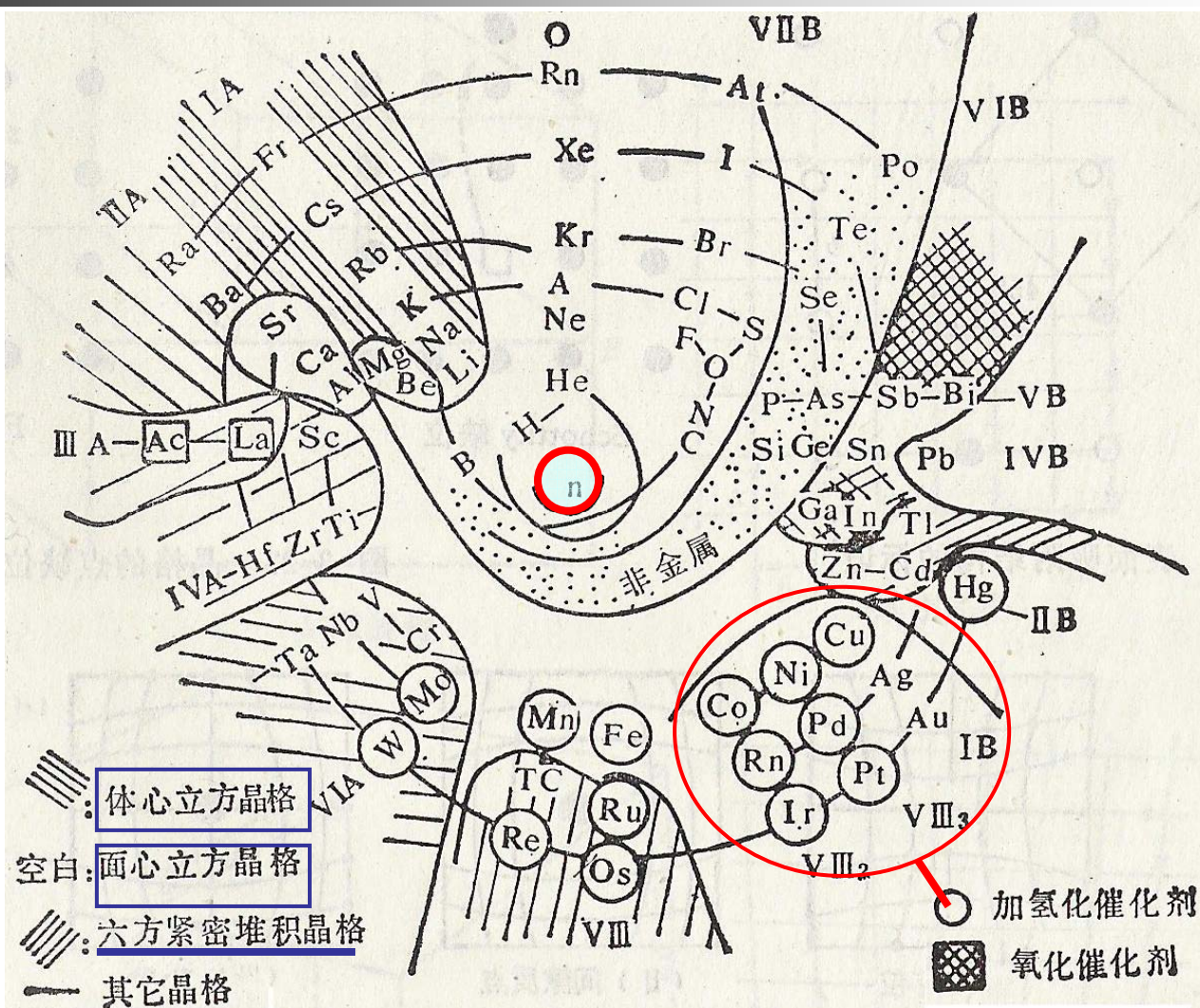


表面第三层的Fe原子

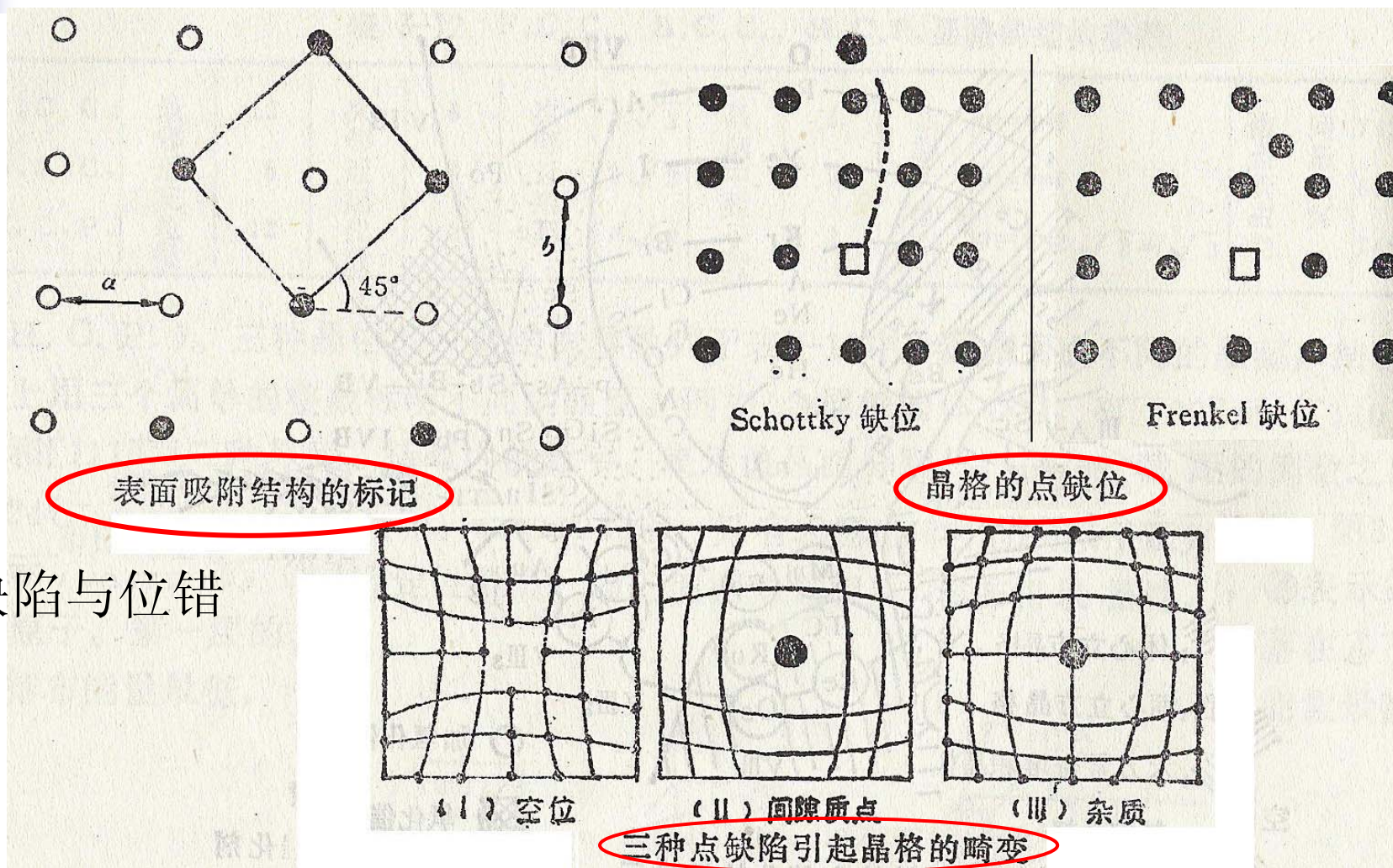


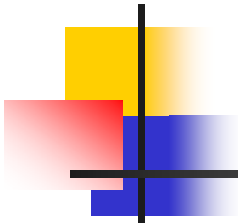
催化剂主组分设计依据——晶体结构

按金属结构
和催化特性
的分类



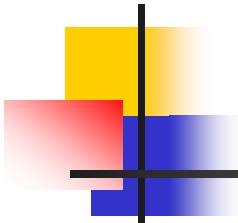
催化剂主组分设计依据——晶体结构





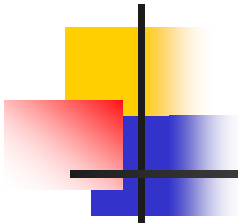
催化剂设计程序

- Trimm的催化剂设计程序
 - 1968年，英国催化科学家Dowden在国际上第一次提出催化剂设计的构想
- 米田幸福的催化剂设计程序



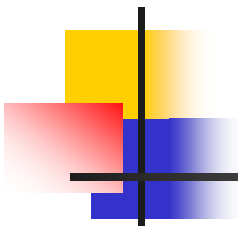
Trimm的设计步骤

- 目标——甲醇催化转化制甲醛
- 初步核实
 - 热力学可行性
 - 脱氢?
 - 部分氧化?
- 设想描述
 - 写出与主反应相关的化学计量式
 - 设想的反应机理和副反应



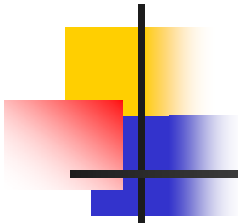
Trimm的设计步骤（续）

- 催化剂主要组分的设计
 - 活性模型
 - 部分氧化
 - 晶格氧氧化反应，得到氧化钼催化剂
- 催化剂失活
 - 氧化钼容易升华流失
- 次要组分选择
 - 氧化铁形成 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ，抑制钼的流失



Trimm的设计步骤（续）

- 最佳构型的选择
 - 满足工业生产的要求
- 技术经济评价



举例说明

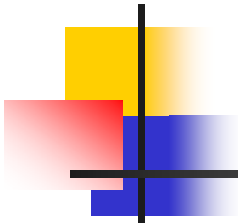
- CH_4 、 CO_2 、 O_2 制合成气

- 目标

- 天然气利用现状

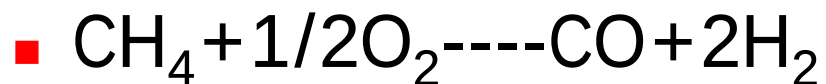
- 合成气的利用现状

- 合成氨
- 合成甲醇、混合醇
- 合成二甲醚、乙二醇
- 与乙炔反应制丙烯
- 等等



CH₄、CO₂、O₂制合成气

- 初步核实



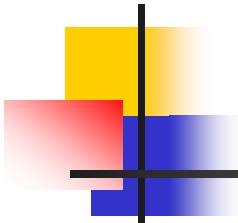
- 放热反应

- $T > 273\text{K}$, 反应自发进行



- 吸热反应

- $T > 913\text{K}$, 反应自发进行

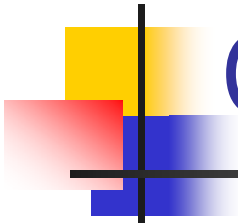


CH_4 、 CO_2 、 O_2 制合成气

- 设想描述

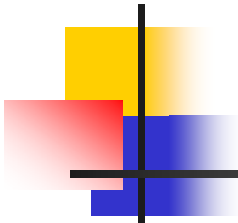
- 可能副反应

- 逆变换反应
 - 完全氧化反应
 - 水蒸气重整反应
 - 甲烷化反应
 - 甲烷热裂解
 - CO歧化反应
 - CO还原反应



CH_4 、 CO_2 、 O_2 制合成气

- 可能的反应机理
 - 表面吸附为活性中间产物
 - 活性中间产物的相互反应
 - 得到目的产物
 - 需要遏止的副产物

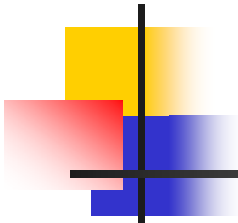


CH₄、CO₂、O₂制合成气

- 催化剂主要组分的设计

- 活性模型

- 能使CH₄的C-H键断裂
 - 能迅速将气相O₂转化为O²⁻，因为亲核的O²⁻有利于选择性氧化，而亲电的O⁻，O₂⁻等引起深度氧化
 - 对CO₂良好的吸附活化能力
 - 活性中心原子应具有合适的中间价态，以使产生的CH_x^{*}、C^{*}、H^{*}等不具有强的亲电或亲核性，减少这些物种深度氧化的可能性
 - 具有良好的脱附CO、H₂的能力



催化剂主要组分的设计

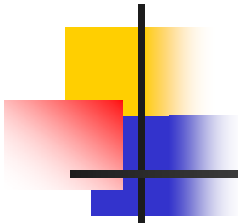
■ 主催化剂选择

■ 查阅大量文献，结合本反应机理

- 解离活化 CH_4 : Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Ir > ...
- 氧的活化: Cu > Ni, Fe, Co, Ru, Ir ...
- CO_2 的活化: Ni, Co > Rh, Pd, Pt, Ir ...
- H_2 的脱附: Cu > Mn > V > Ni, Co, Fe, ...
- CO的脱附: Cu > Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir > ...

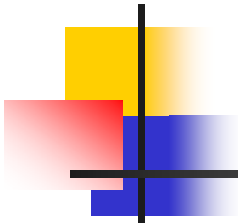
■ 结论

- 选择Ni做主催化剂



催化剂主要组分的设计

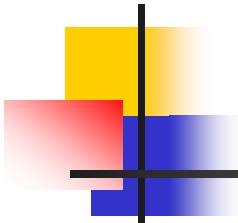
- 助催化剂的选择
 - 作调变型助剂，提高催化剂活性
 - Re_2O_3 的添加，促进 CH_4 的解离活化
 - 作分散剂，使主催化剂晶粒分散度增大
 - 碱金属或碱土金属的添加，防止晶粒的聚集
 - 作消碳剂
 - 碱金属或碱土金属中和载体的酸中心降低积炭
 - 改善表层结构，防止深度氧化
 - Re_2O_3 的添加
 - 提高产物脱附能力，氧活化能力
 - 添加Cu
 - 防止活性组分与载体形成低活性晶相
 - 形成 MgAlO_4 、 CaAlO_4 ，防止 NiAlO_4 尖晶石形成



催化剂主要组分的设计

■ 载体的选择

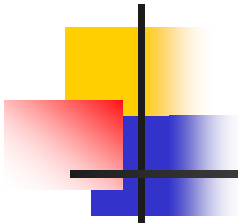
- 不能有过高的比表面积和过小的孔径，以防 CH_4 深度氧化
- 载体的 CO 、 H_2 溢出功越强，越有利于 CO 、 H_2 的脱附
 - 活性炭 $>\text{Al}_2\text{O}_3>\text{SiO}_2>\text{MgO}>\text{TiO}_2$
- 高温、高空速反应，物理性能、机械性能好



催化剂主要组分的设计

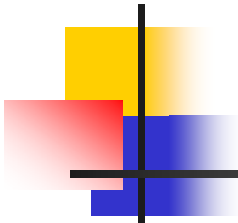
■ 结论

- 主催化剂: Ni
- 助催化剂: Li, Na, K; Mg, Ca, Ba; Ce, La; Cu, Zr, Ti
- 载体: γ - Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, MgO, ZrO_2 , TiO_2 , HZSM-5



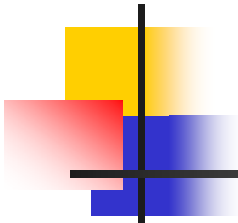
实验验证

- 载体: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最好
- 助催化剂: Li, Ce, Cu



催化剂开发实例

- 合成氨催化工艺开发过程中，德国化学家曾经研究了二万个配方
- 汽车尾气排放污染处理催化剂的研究，通用汽车公司就曾对**82**家著名的催化剂生产公司所提供的**1500**多种催化剂进行实验，该公司参加的人员超过**5000**人



举例说明

- CH_3OH 、 O_2 、 H_2O 制氢
 - 目标
 - 燃料电池燃料来源现状
 - 车用燃料电池燃料来源现状



CH₃OH、O₂、H₂O制氢

- 初步核实

- 甲醇分解

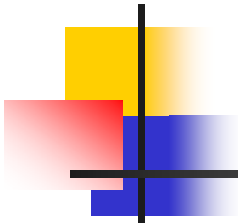
- $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
 - 吸热反应
 - 产成30%以上的CO，423K以上自发进行

- 甲醇部分氧化

- $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
 - 放热反应
 - 产生的H₂含量小于50%（通入空气氧化，N₂稀释）

- 甲醇水蒸气重整

- $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
 - 吸热反应
 - 产生氢气含量约75%，298K以上自发进行

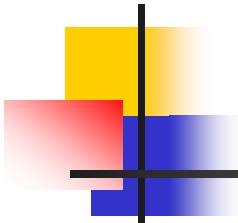


CH₃OH、O₂、H₂O制氢

■ 设想描述

■ 可能发生的反应

- 甲醇部分氧化 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
- 甲醇水蒸气重整 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
- 甲醇分解 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
- 变换反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- 部分氧化 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$
- 部分氧化 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$
- 甲醛分解 $\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
- CO甲烷化反应 $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- CO₂甲烷化反应 $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



CH₃OH、O₂、H₂O制氢

■ 可能的反应机理

■ 甲醇部分氧化

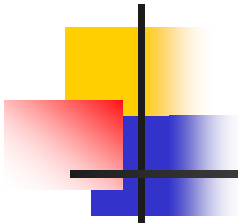
- $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

■ 甲醇水蒸气重整

- $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

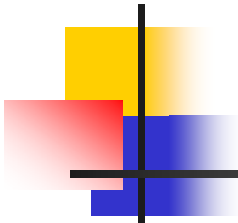
■ 水煤气转换反应

- $\text{H}_2\text{O} + \text{M}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}-\text{O}^*$
- $\text{CO} + \text{M}-\text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}^*$



CH₃OH、O₂、H₂O制氢

- 催化剂主要组分的设计
 - 活性模型
 - O₂分子的活化
 - 使氧分子活化，通过表面吸附使之渗入催化剂晶格，成晶格氧
 - 金属对氧吸附亲和力决定了表面氧的形态
 - 分子式的非解离活化 O₂⁻
 - 原子式的解离活化 O⁻, O²⁻
 - CH₃OH的活化
 - 甲醇的解离活化，需要配置适当的一对酸位中心和碱中心
 - CH₃OH---CH₃O-L+H-B
 - H₂O的活化
 - H₂O+2*---OH*+H*



催化剂主要组分的设计

- 主催化剂选择

- 氧化反应

- 深度氧化

- 要求活性高，大致顺序为：

- Pt>Pd>Ag>MnO₂,Co₃O₄,CuO>NiO>Fe₂O₃>V₂O₅>ZnO等

- 部分氧化

- 有C-C键断裂

- 反应的关键是氧的活化，参加反应的吸附氧物种为O₂⁻，O⁻

- 无C-C键断裂

- 反应的关键是反应物的活化，通常晶格氧O²⁻参与反应

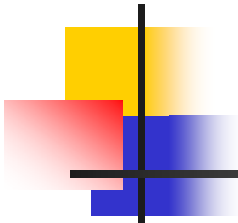
- Cu₂O是有金属缺位的典型P型半导体，具有良好的部分氧化活性

- H₂的脱附：Cu>Mn>V>Ni,Co,Fe,...

- CO的脱附：Cu>Ni,Fe,Co,Ru,Rh,Pd,Pt,Ir>...

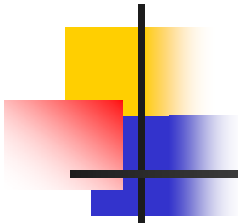
- 结论

- 选择Cu做主催化剂



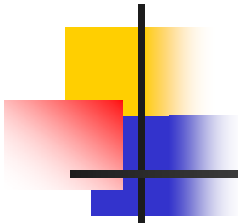
催化剂主要组分的设计

- 助催化剂的选择
 - CeO_2 具有萤石型立方晶体结构，大量的晶格氧是缺位的，呈现出明显的结构缺陷，其表面氧与体相的晶格氧具有较好的活动性；能够促进催化剂的水煤气转化反应活性和提高在低氧组成下催化剂对CO的氧化能力
 - Al_2O_3 具有结构性助剂的作用，同时提供酸、碱中心
 - ZnO 起到结构性和调变性助剂的双重作用



催化剂主要组分的设计

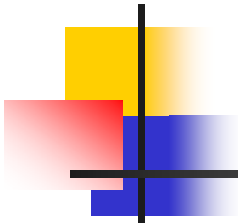
- 载体的选择
 - 没有载体



催化剂主要组分的设计

- 结论

- 主催化剂: Cu_2O , Cu , CuO
- 助催化剂: CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO



实验验证

- $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_5\text{Ce}_5$ 的催化剂较好
- 甲醇转化率**97.75%**
- CO_2 和 H_2 的选择性分别为**94.35%**，**95.03%**
- CO的含量为**1.78%**