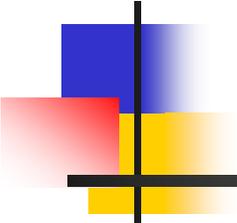


固体催化剂

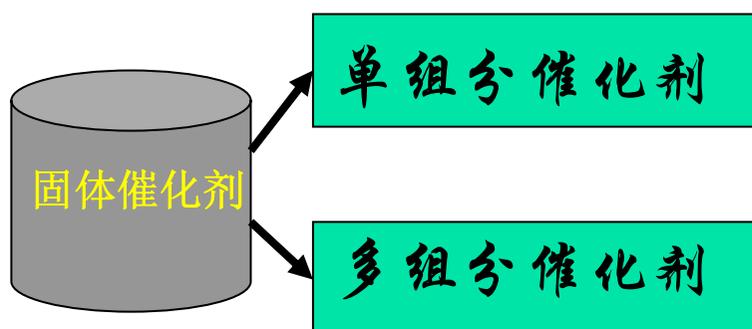


固体催化剂的组成、结构与表面形貌

固体催化剂的性能要求及其物理化学性质

| 性能要求 | 物化性质 |
|---|---|
| <p>1. 活性 2. 选择性 3. 寿命 稳定性、强度，耐热性，抗毒性，耐污染性</p> <p>4. <u>物理性质</u> 形状、颗粒大小，粒度分布，密度，热容，传热性能 成型性能，机械强度，耐磨性，粉化性能，煅烧性能，吸湿性能，流动性能等</p> <p>5. <u>制造方法</u> 制造设备，条件，制备难易，活化条件，贮藏和保管条件等</p> <p>6. <u>使用方法</u> 反应装置类型，充填性能，反应操作条件，安全和耐腐蚀情况，活化再生条件，回收方法</p> <p>7. <u>无毒</u></p> <p>8. <u>价格便宜</u></p> | <p>1. <u>化学</u> 主要活性组分，助催化剂、载体、成型添加剂等</p> <p>2. <u>电子状态</u> 结合状态，原子价状态</p> <p>3. <u>结晶状态</u> 晶形，结构缺陷</p> <p>4. <u>表面状态</u> 比表面，活性组分的有效表面积等</p> <p>5. <u>孔结构</u> 孔容积，孔径、孔径分布</p> <p>6. <u>吸附特性</u> 吸附性能，脱附性能，吸附热，湿润热</p> <p>7. <u>密度，比热容，导热性</u></p> <p>8. <u>酸性</u> 种类，强度，强度分布</p> <p>9. <u>电学和磁学性质</u></p> <p>10. 形状</p> <p>11. 强度</p> |

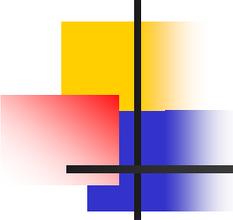
固体催化剂组成 (1)



铂网 (氨氧化制硝酸反应)



- **活性组分:** (active material) 反应中不可或缺, 可分为金属 (导体)、过渡金属氧化物/硫化物 (半导体)、非过渡金属氧化物 (绝缘体) 三大类
催化剂实例:
- 加氢催化剂, Ni/Al₂O₃, Ni为活性组分
- 重整催化剂: Pt/Al₂O₃, 双功能催化剂: Pt和Al₂O₃均为活性组分, 缺少其中任何一种组分都不能进行重整反应
- 氧化催化剂: Ag/ α -Al₂O₃, C₂H₄ + 1/2O₂ → C₂H₄O
- 氧化还原催化剂, Pt/C,



固体催化剂组成（2）

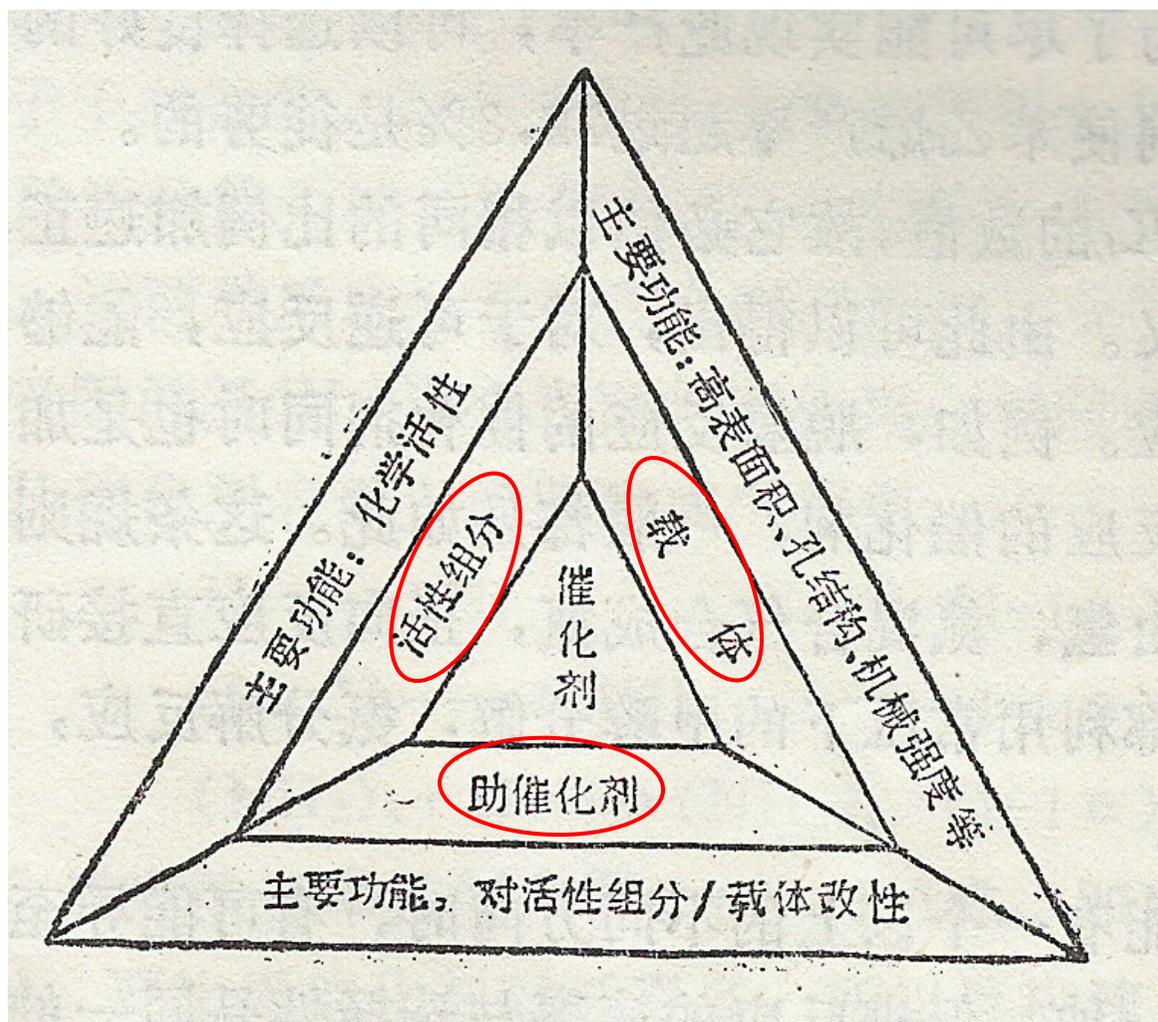
- **共催化剂**(Cocatalysts): 反应中不可或缺的第二组分, 例如: 丙烯氨氧化制丙烯腈所用的磷钼铋系 ($\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$)或铈铁系 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$)催化剂, 两种组分单独使用时催化活性很低, 组成共催化剂后活性显著提高, 所以两者互为共催化剂。

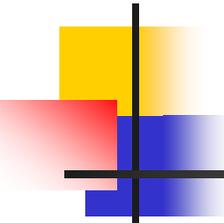


- **助催化剂**(additives):
 - 用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 氨合成催化剂说明助催化剂作用。
- **结构型助催化剂、调变型助催化剂、扩散型助催化剂、毒化型助催化剂** (quiz:各种助催化剂是如何作用的?)
- **载体**(support): 分散作用、稳定化作用、支撑作用、传热和稀释作用、助催化剂作用 (quiz:如何选择催化剂载体?)

催化剂组成与功能的关系

- 活性组分
- 载体
- 助催化剂



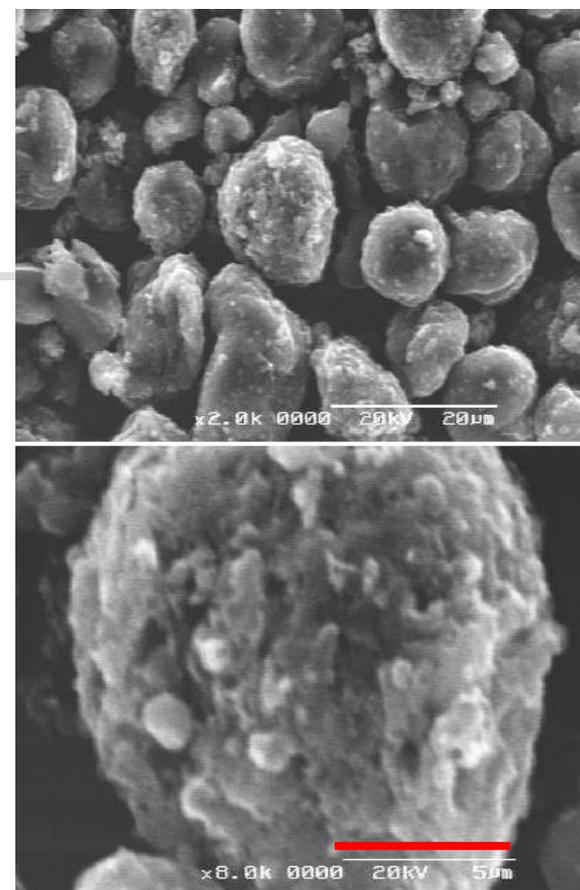
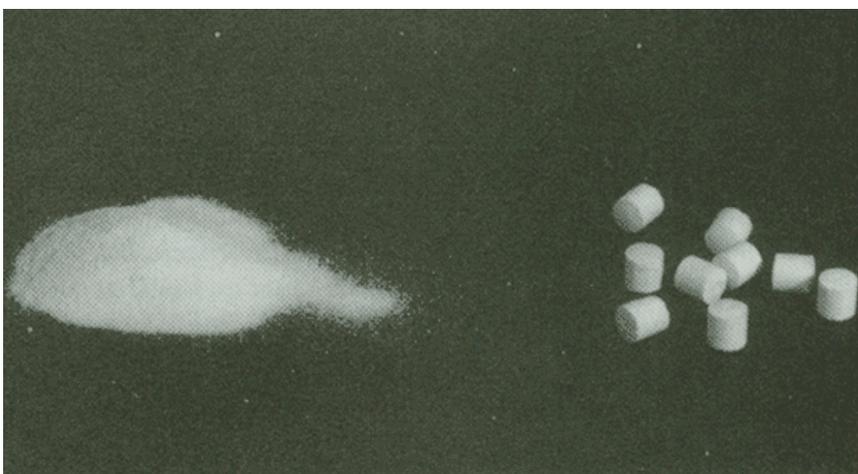


催化剂宏观结构与催化反应的关系

- 为了保证催化剂性能充分发挥,工业催化剂必须具备以下宏观结构特点
 - 有利的表面积、孔容及其孔径分布
 - 适宜的堆积密度
 - 有利于传质的颗粒度和颗粒密度
 - 合理的成型形状
 - 良好的机械性能

固体催化剂的表面形貌

- 表面是催化作用的决定性因素
(Surfaces are crucial for catalysis)
- 表观形貌：（颗粒度、形状）典型的工业催化剂颗粒，它由催化剂粉末压制而成，几何面积仅为 1cm^2 左右 （筛分法）
- 微观形貌：颗粒直径与粒径分布

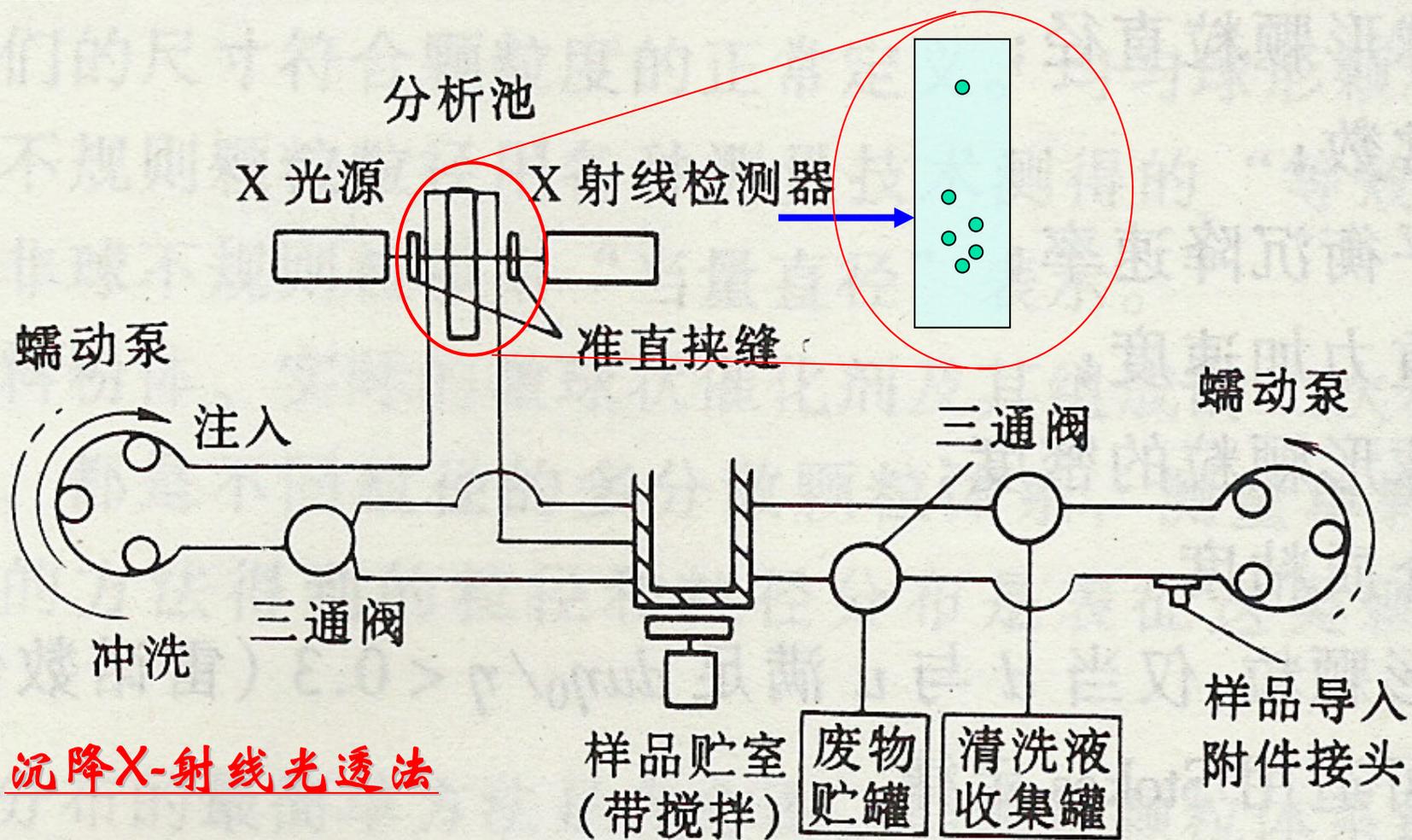


测量方法1：电镜-小型图象仪法
(SEM、CSR98型小型图象仪相结合)

CSR98型小型图象仪由钢铁研究总
院研制

微观形貌

——颗粒直径与粒径分布测量新技术（1）

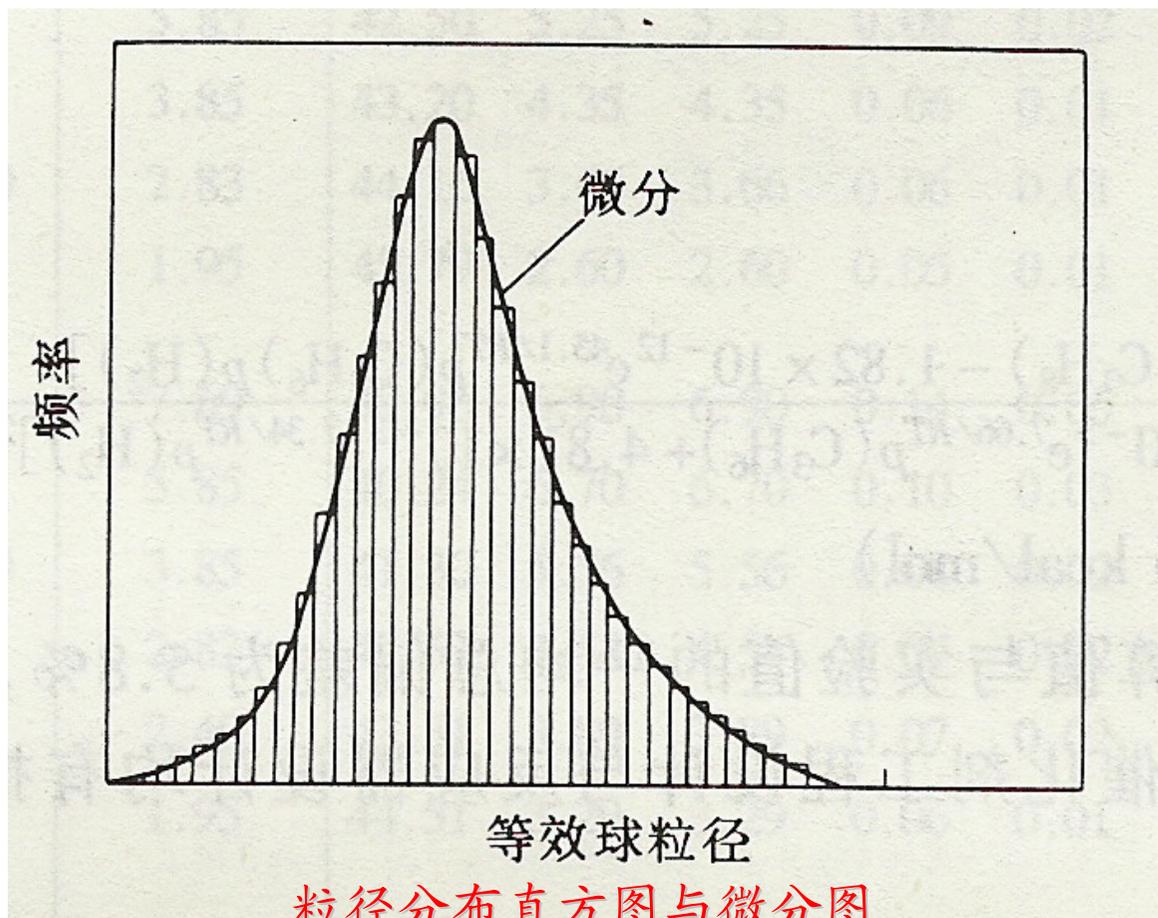


微观形貌

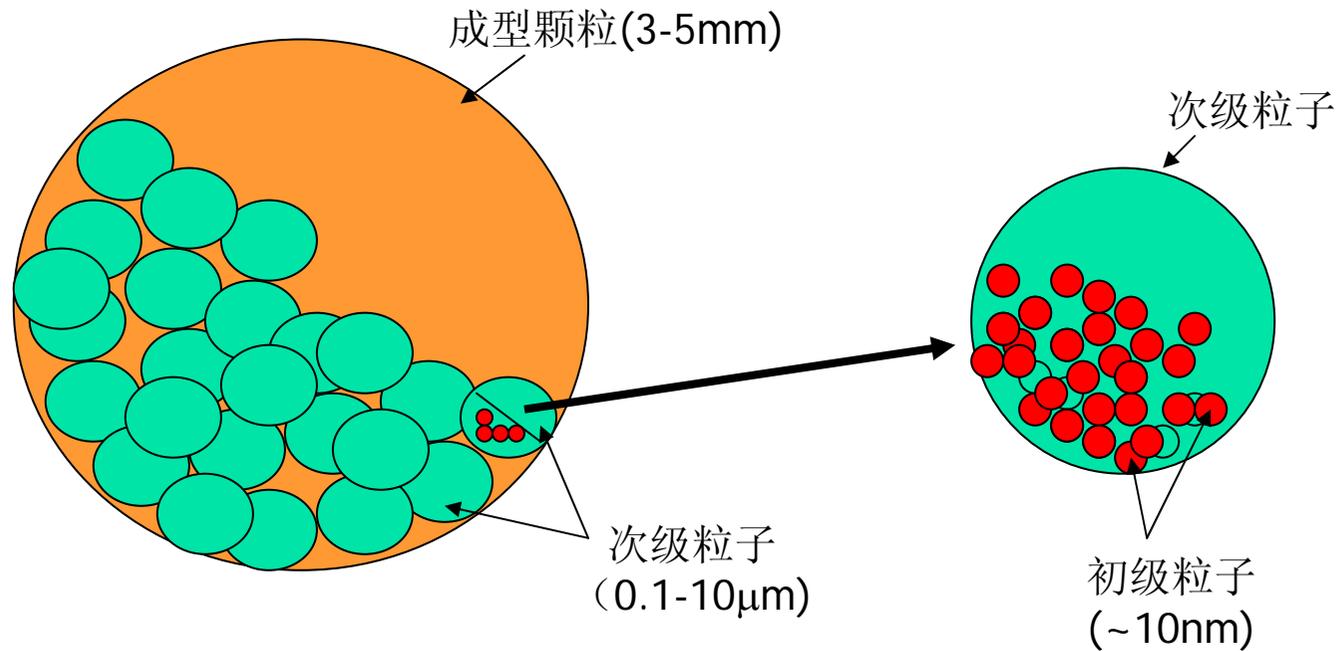
——颗粒直径与粒径分布测量新技术（2）

激光全散射技术

原理：一定波长和光强度（ I ）的单色平行激光束照射到含颗粒数为 N 、粒径为 d 的分散系统时，由于颗粒散射部分入射光，透射光强度 I 减弱。每一颗粒对入射光的散射量可用全散射系数或消光系数 E 表示。通过实验测出不同入射光波长下的消光系数 E ，再反推计算出颗粒体系粒径分布。

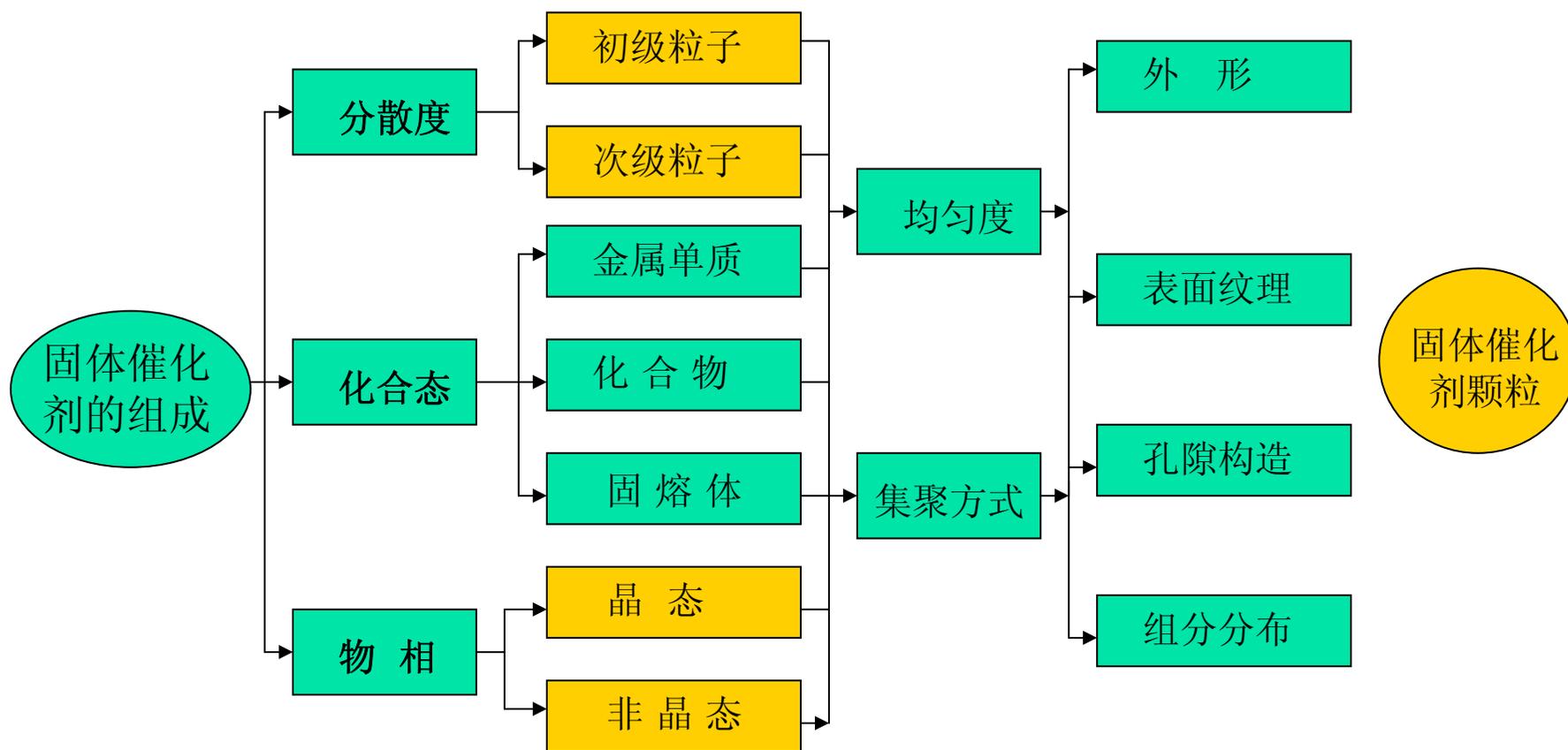


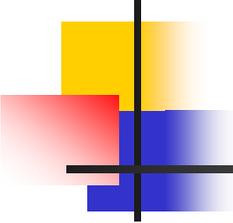
固体催化剂颗粒的构成



分散度：催化剂的孔隙大小和形状取决于这些细小粒子的大小和聚集方式。初级粒子聚集形成细孔，次级粒子聚集形成粗孔。活性组分粒子在催化剂颗粒上的分散状况与分散程度，称为分散度。

固体催化剂颗粒的组成与结构关系





成型催化剂颗粒的存在形式(1)

- **化合状态**

- 化合状态指的是固体催化剂中活性组分（初级粒子）在催化剂中可以不同的化合状态存在，如金属单质、化合物和固熔体。具有不同化合状态的活性组分以不同催化机理加速各种反应的进行。

例如：过渡金属单质：Pt, Ni, Pd, Co,

过渡金属氧化物和硫化物：V₂O₅, MoO₃, Cr₂O₃, ZnO, CoS,

过渡金属固熔体：Pt-Ru, Ni-Cu, Pd-Ag alloy

催化剂中组分的化合状态与催化剂的制备方法密切相关。

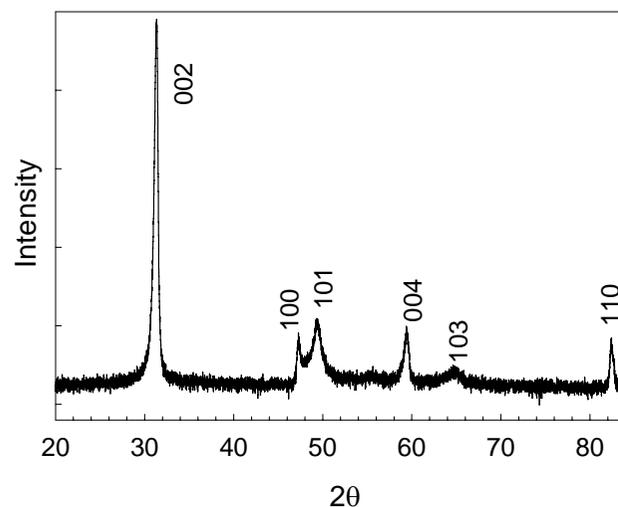
（Quiz: 如何制备金属单质负载型催化剂？）

- **均匀度**

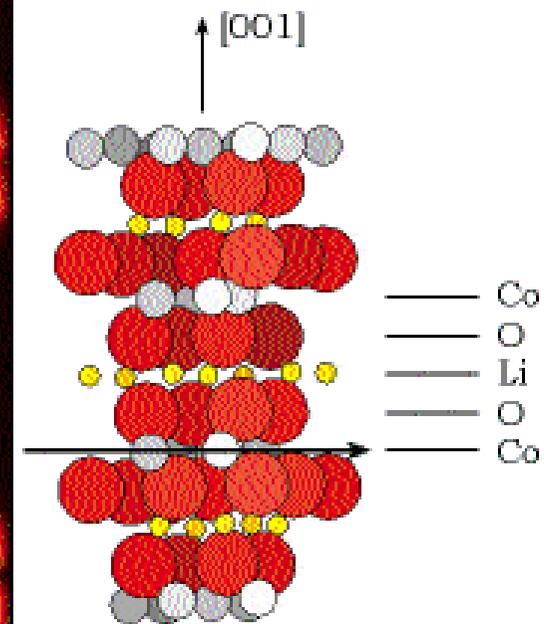
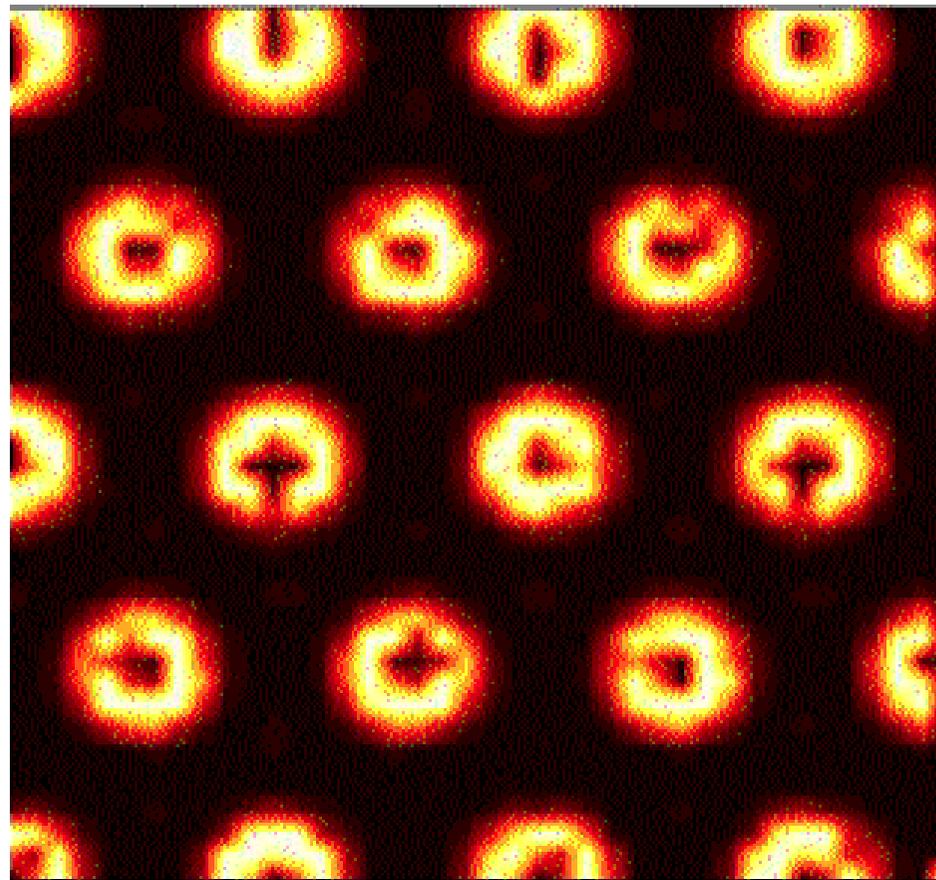
- 在研究多组分催化剂体系时必须考虑组分的均匀度，包括化学组成和物相组成的均匀度。但在实际催化剂制备，往往会出现组分不均一现象。但不均一存在有时是我们所希望的，如Pd/Al₂O₃催化剂，为了提高Pd利用率，需要采取特殊制备方法使活性组分Pd分布在催化剂颗粒的表面薄层中。

成型催化剂颗粒的存在形式(2)

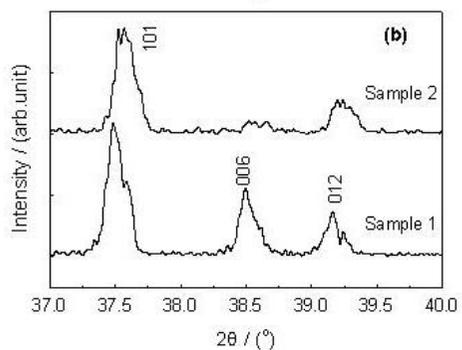
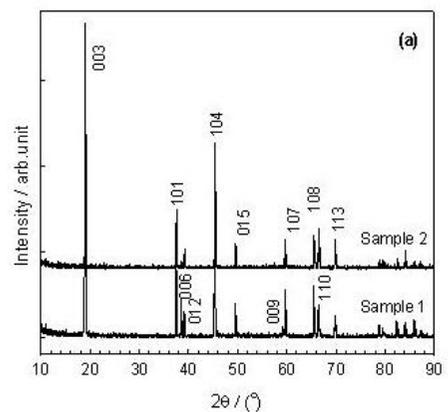
- **物相**
- 物相指的是组成物质的原子（或离子、分子）在空间按照一定的方式周期性排列的结构。通常固体催化剂的物相可分为晶相结构和非晶相结构（无定形相），晶相结构又可以分成立方晶相等不同晶系。固体催化剂各组分的物相对催化作用十分重要。同一物质处于不同的物相时，其物化性质不同，导致其催化性质也不同，催化反应过程中催化剂的物相会发生一定的变化。
- 例如： Al_2O_3 存在 α ， γ ， η ， θ ， ρ ， σ ， χ ， κ 等物相。当氧化铝处于 α 相时比表面积很小，对多数反应是无活性的。当变成 γ - Al_2O_3 时，比表面积较大，对许多反应有催化活性。



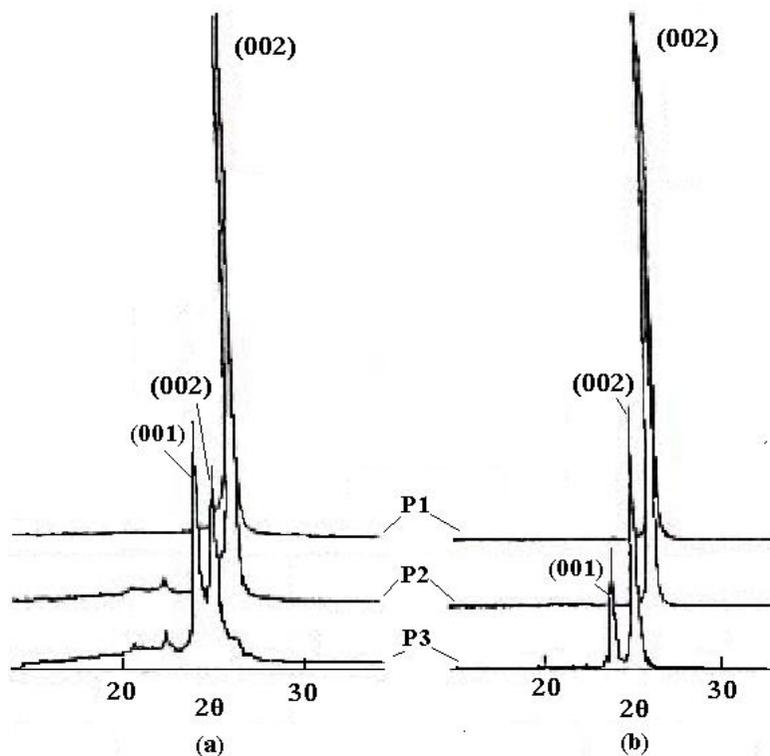
层状结构电极材料



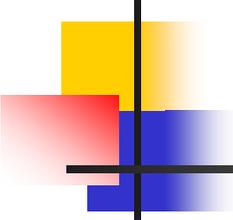
几种电极催化剂的晶相结构变化



LiCoO₂电极催化剂



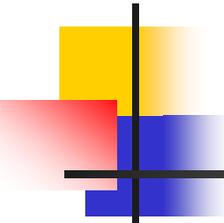
中间相碳微球在充放电前后相变过程



固体催化剂表面是高效催化的关键

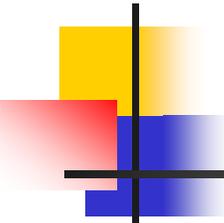
从前述可知，对于有效的催化反应，不仅需要有足够的表面积，还需要详尽的组成和结构信息。利用场离子显微分析（FIM）技术，可以了解单个原子表面信息。图1.3为001取向的铈物种的场离子显微图，从图上可以看出有不同的微观形态显现出来：有的原子呈平面状，有些呈梯级状，也有的甚至是看不见的原子。所有这些原子在催化剂表面均有不同的协同作用，并影响他们与气态分子的键合作用和反应。

这些很低的协同作用正是催化作用的本质，也是催化作用的驱动力。因此，催化作用的驱动力就是这些催化剂表面的自由键合状态，用热力学的概念表示“催化能”时可用表面自由能， G_s ，表达。



表面微观形貌与微结构基本参数

- 固体催化剂微观形貌：在细小的催化剂颗粒中，实际上包含大量的更小的粒子组成，并形成大量的微孔和微通道网络结构，通常用以下几个参数描述
- **表面积**
- **孔结构**
- **颗粒性质**



表面积 (Specific surface area, SA)

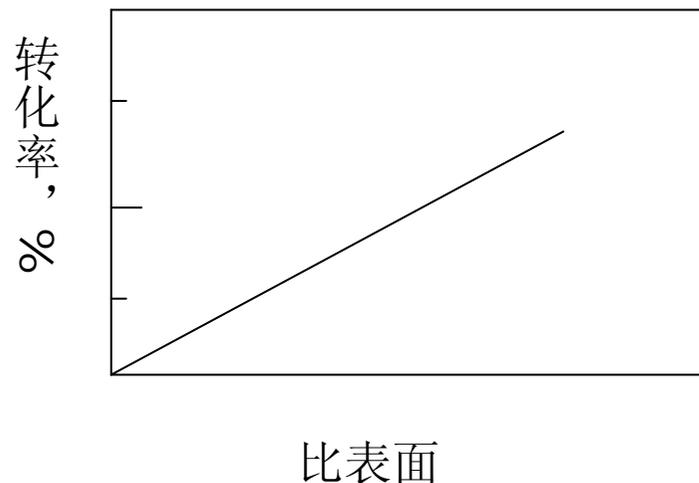
- 总表面积有几种表达方式
- 总表面积测量原理：在气体或液体中，使特定的由分子组成的物质（如 N_2 ）吸附到多孔固体表面上。如果选择好一定的条件，在该条件下，固体表面完全被吸附物质所覆盖，而且厚层为一分子厚，假如知道每个分子所遮盖的面积，则由吸附量就可以直接求出固体样品的总表面积，即

$$S_g = V_m \cdot N \cdot a_m / V_{mol} \quad (2-1)$$

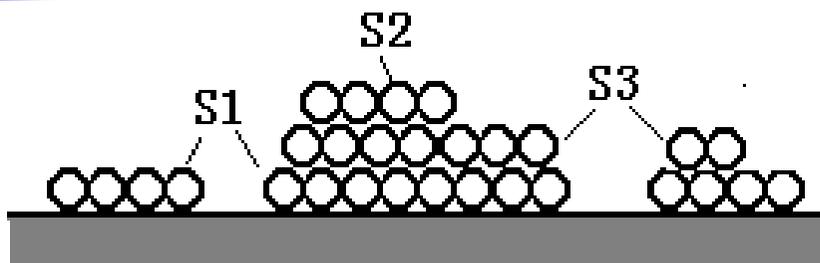
这里， S_g 是每克固体催化剂的总表面积； V_m 是为整个固体表面铺满单分子层时所需吸附体积； V_{mol} 是为吸附质的摩尔体积； N 是Avogadro常数； a_m 是为每一个被吸附分子在催化剂表面上所占有的面积；

表面积与活性

- 催化剂表面是提供催化反应中心的场所。表面积愈大，催化剂活性愈高，所以常把催化剂做成粉末或分散在表面积大的载体上，以获得高的活性。在有的情况下，甚至发生催化活性与表面积成直线关系。



BET法测定比表面



多分子层吸附模型

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

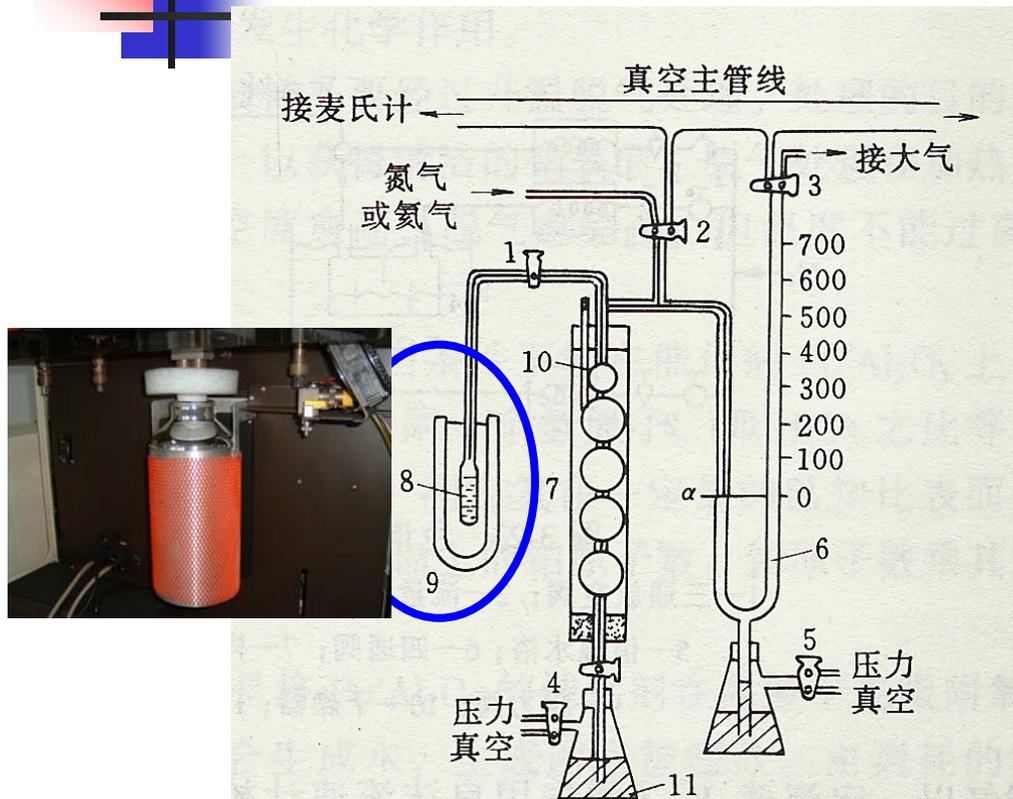
- 式中V 为吸附量， p为吸附时的平衡压力，
- p_0 为吸附气体在给顶温度下的饱和蒸气压，
- V_m 为表面形成单分子层所需要的气体体积
- c为与吸附热有关的常数

参考资料:

1 S.J.格雷格,K.S.辛著,《吸附、比表面与孔隙率》(化学工业出版社,1989)

2 Paul A. Webb and Clyde Orr,《Analytical Methods in Fine Particle Technology》, Micromeritics Ins. Corp.1997

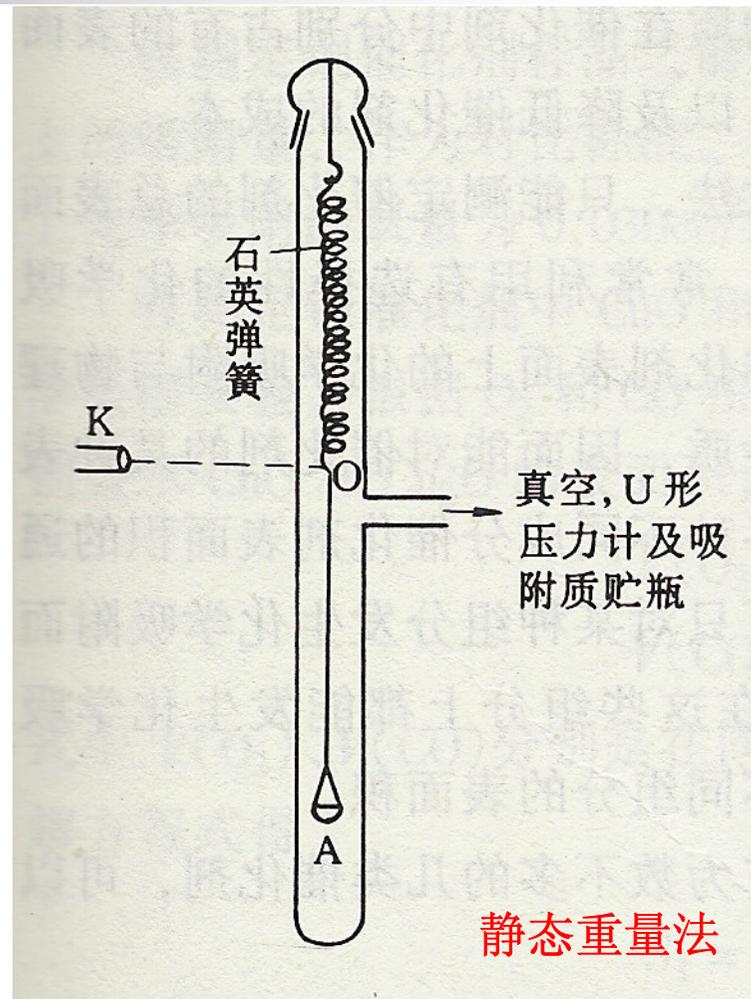
气体吸附量 V_m 的测定方法



容量法

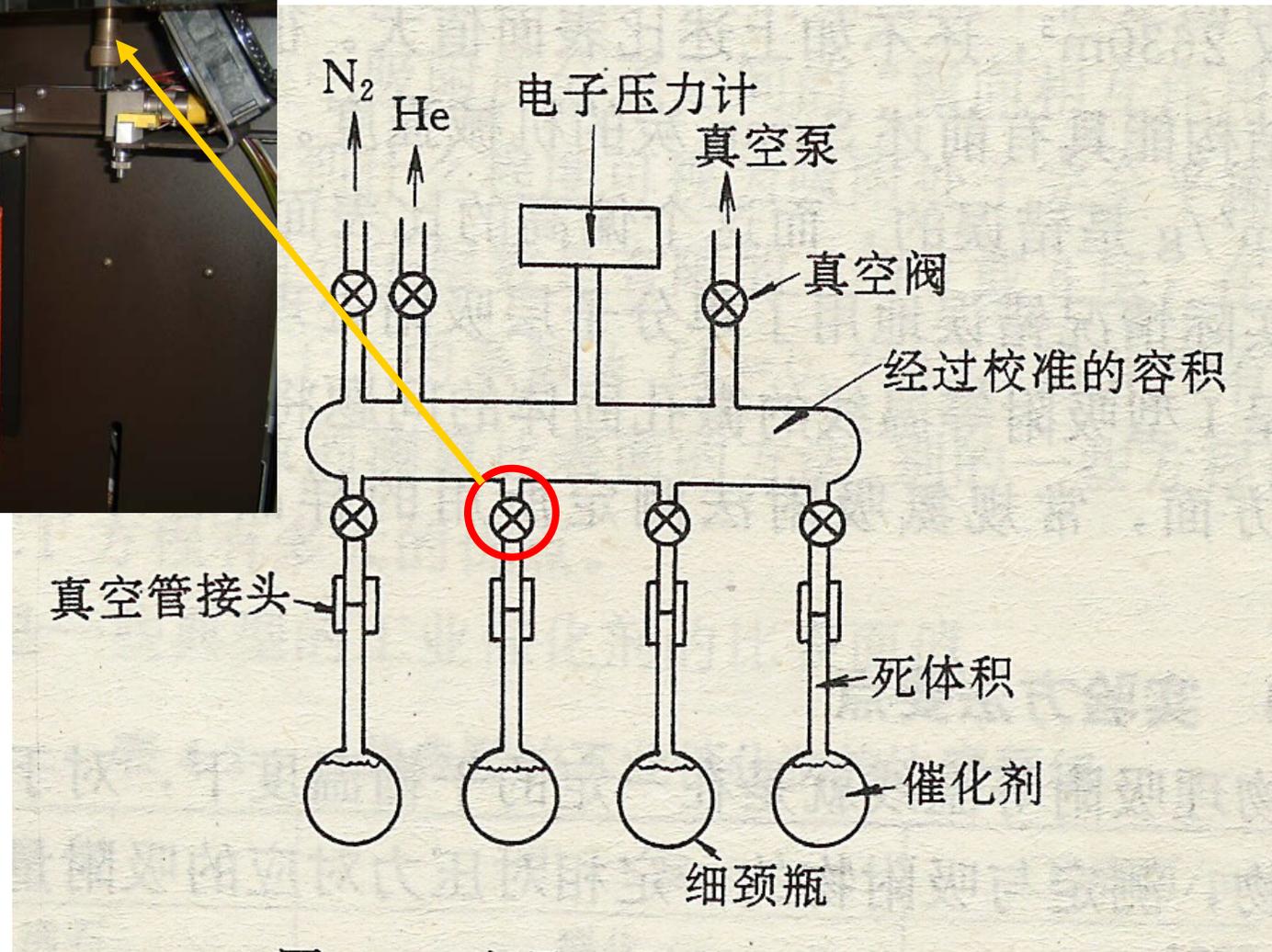
图 3-21 经典容量吸附装置

1~5—真空旋塞；6—U形管压差计；7—量气管；
8—样品球；9—冷阱；10—温度计；11—汞封液



静态重量法

容量法测定气体吸附量——多通道体系

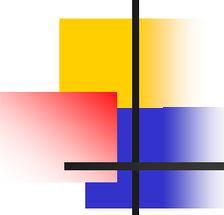


ASAP2010 型全自动吸附仪

Micromeritics Ins. Corp.

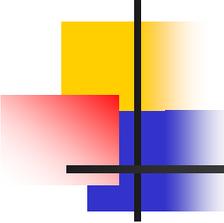


利用BET原理
测定固体催化
剂的孔结构、
比表面积和金
属分散度。



固体催化剂孔结构测量

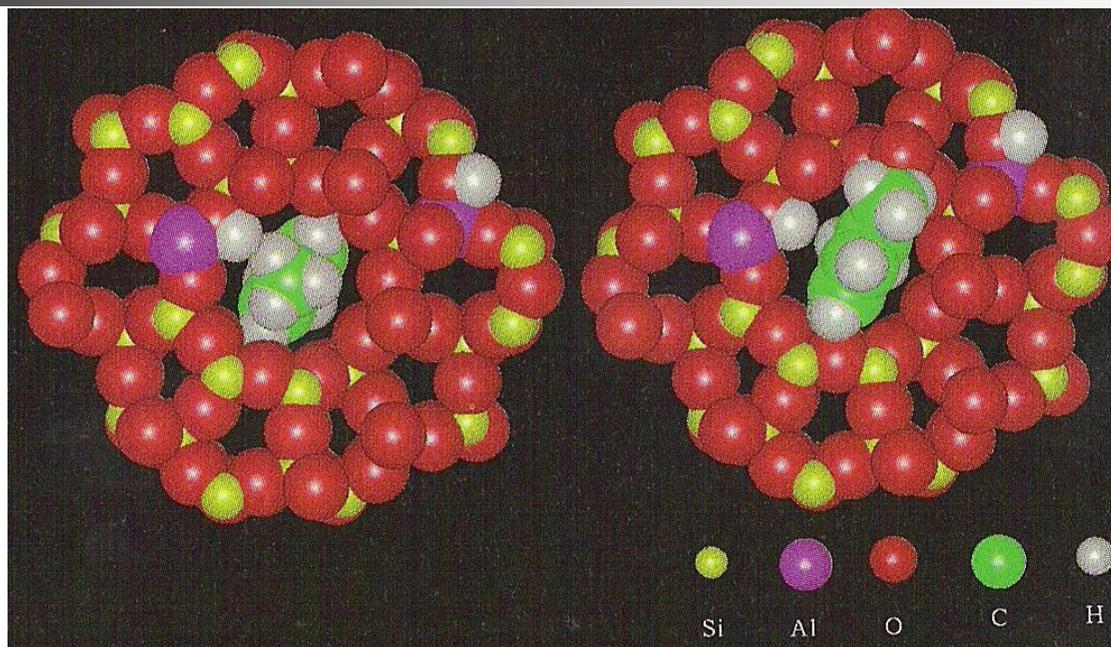
- 固体催化剂（包括其他固体颗粒材料）孔结构特征包括孔体积与孔隙率
- 每克催化剂的内孔体积定义为孔体积，或孔容。测定孔体积的方法有两类：吸附量测定、蒸汽置换法与密度法
- 孔隙率：催化剂内每克催化剂内孔体积与颗粒片的总体积比



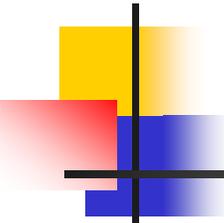
孔结构对催化活性与选择性影响

- 当催化反应在动力学区进行时，催化剂的活性和选择性与孔结构无关。但是，当反应分子由颗粒外部向内表面扩散或当反应产物由内表面向颗粒外表面扩散受到阻碍时，催化剂的活性与选择性就与孔结构有关。大多数工业催化过程都处于这种条件下。
- 事例：
 - 燃料油脱硫催化剂的活性与催化剂孔结构关系密切，有人曾获得两者之间的关系式（见“工业催化”P134）
 - 中压法乙烯催化聚合反应。催化剂孔直径在16nm时，聚乙烯的生成量最大。
 - 孔结构对选择性的影响是催化研究最复杂问题之一。

固体催化剂表面形貌与功能关系



p-二甲苯可以稳定地固定在在ZSM-5分子筛催化剂中的孔道上并缓慢迁移，而m-二甲苯因其尺寸与形状原因不能固定在在ZSM-5分子筛催化剂内的孔道上，也不能沿孔道扩散。——**择形催化**

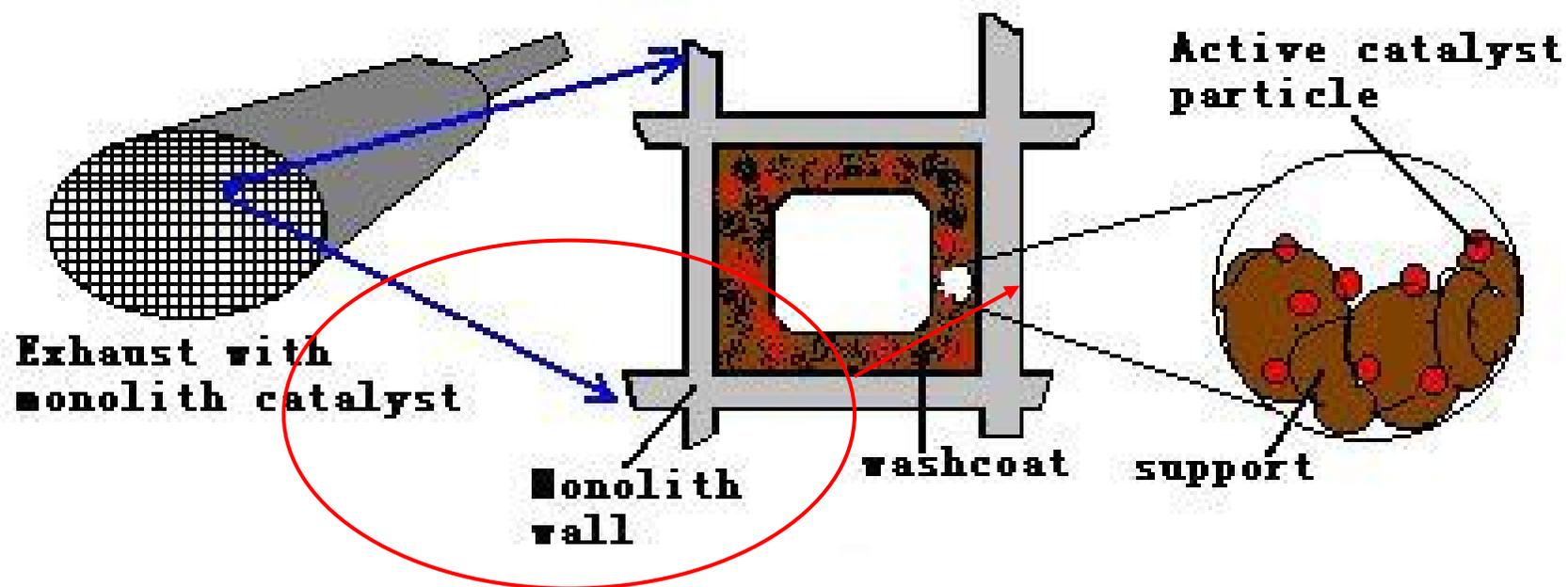


催化剂密度测定

- 固体催化剂的密度分松装密度、堆积密度（振实密度）、颗粒密度、骨架密度和视密度等类型，可以用真密度计、实比重计、自动堆积密度分析仪等先进仪器测定

参考资料：刘希尧等编，《工业催化剂分析测试表征》，中国石化出版社，1993

固体催化剂的热/机械稳定性



对于固体催化剂，其热稳定性与机械稳定性是十分重要的。汽车尾气净化催化剂更是如此，其催化剂Pt-Ru负载于 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 后，再分散在叠层结构、具有良好热稳定性的合成堇青石（ $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ）上。

催化剂活性评价

- 催化剂的活性是表示催化剂加快化学（生物化学）反应速率程度的一种度量
- 由于反应速度还与催化剂的体积、质量或表面积有关，所以有必要引入比速率的概念

反应速率

$$\text{体积比速率 (volumic rate)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \text{ 单位为 } \underline{\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})}$$

$$\text{质量比速率 (specific rate)} = \frac{1}{m} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \text{ 单位为 } \underline{\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})}$$

$$\text{面积比速率 (areal rate)} = \frac{1}{S} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \text{ 单位为 } \underline{\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}$$

催化剂活性表达方式

转化率(conversion)

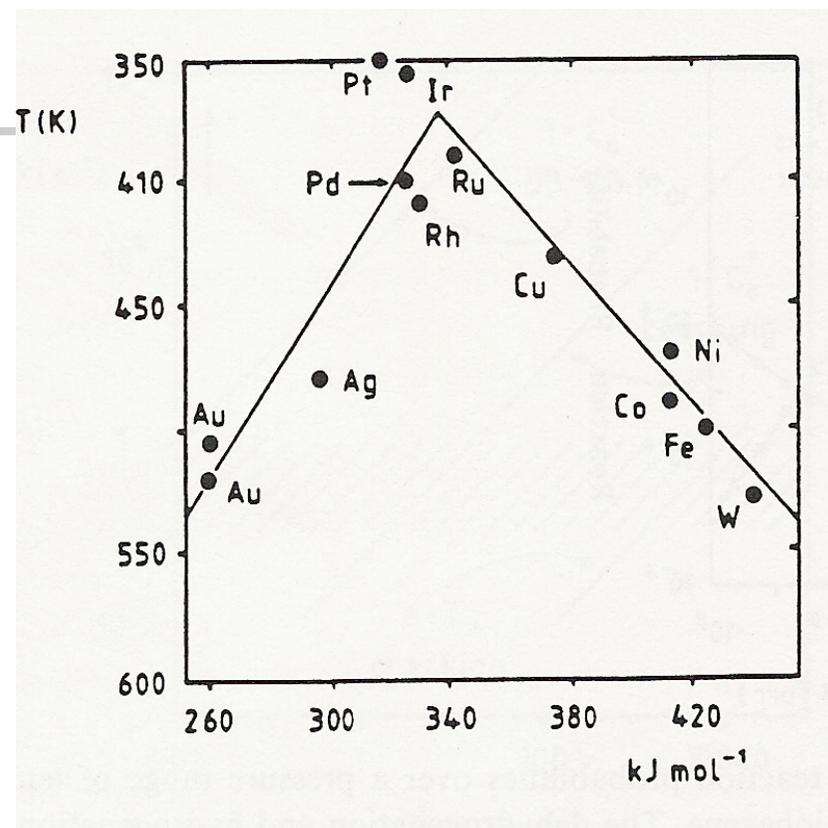
选择性(selectivity)

收率(yield)

单程收率(one way yield)

时空得率(space time yield)

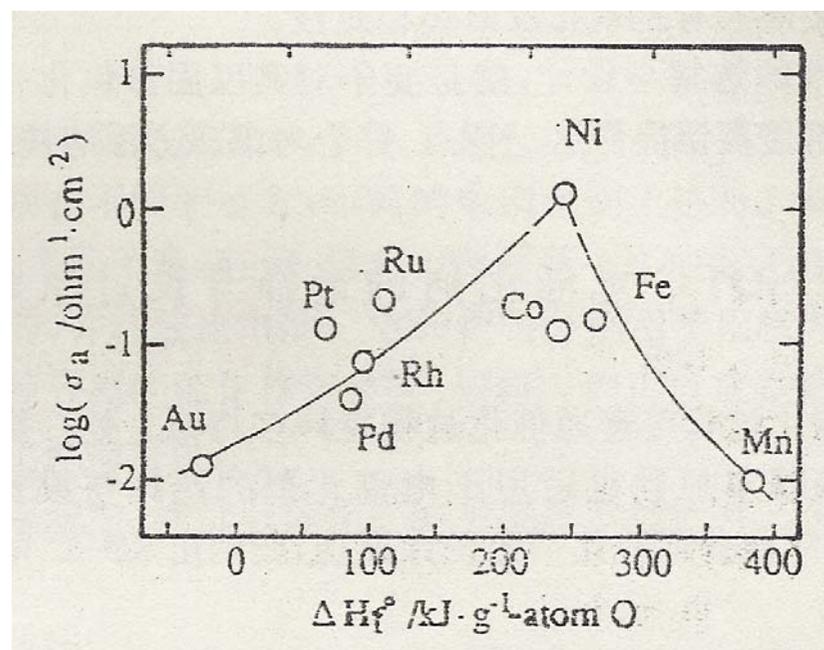
空速(space velocity)



Volcano Plots : 催化剂活性的常用表达方式之一 (特定转化率下的工作温度与活性金属催化剂生成自由焓的关系)

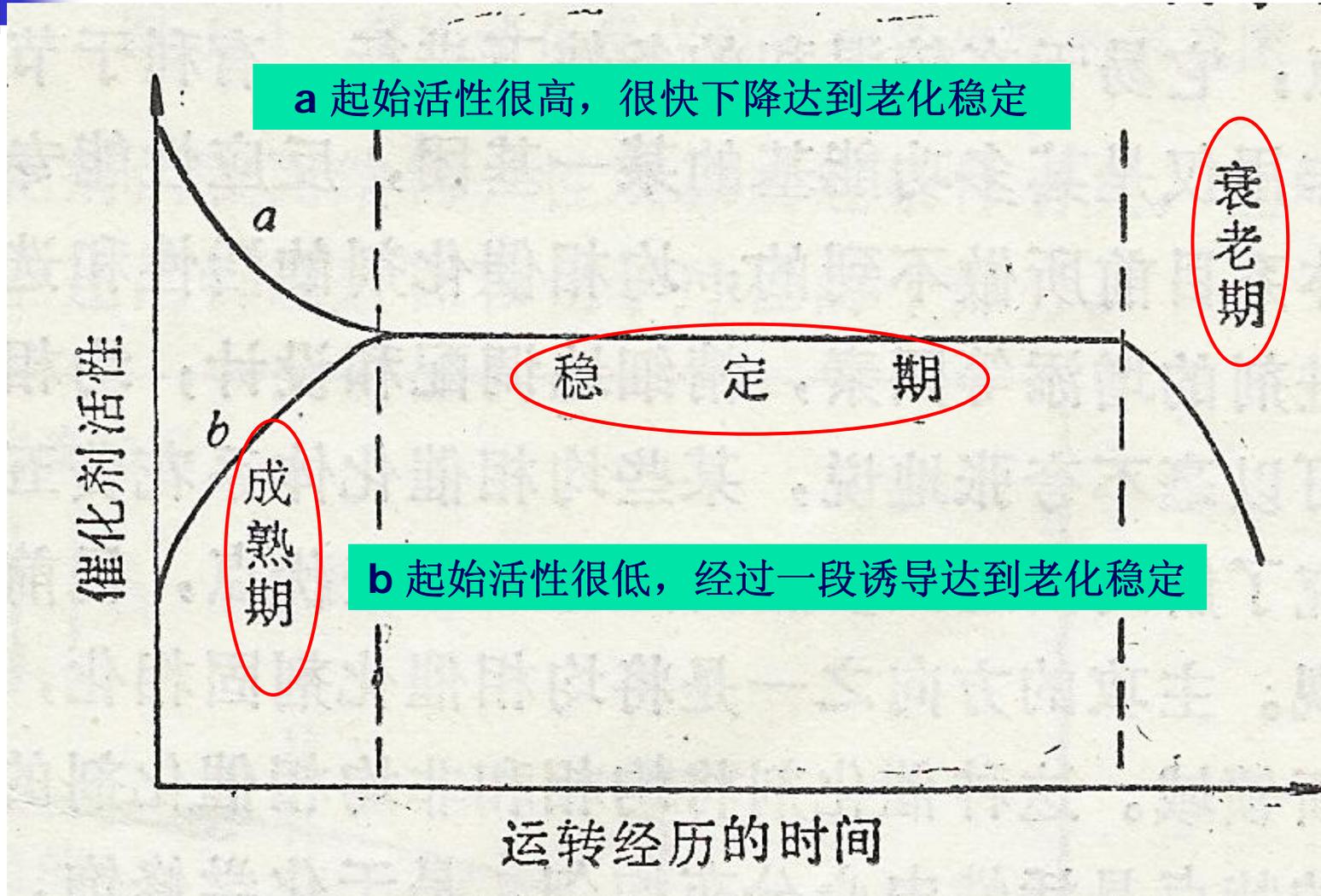
火山形效应 (Volcano Plots)

反应物分子在催化剂表面上形成的吸附键强度（催化剂与反应物分子的生成自由焓）必须位于一适宜的范围，吸附键太强或太弱都是不适宜的。当中间态粒子具有适中的能量，适中的吸附键强度时往往可以获得最高的催化反应活性。



天然气转化催化剂的选择

固体催化剂稳定性与寿命指标



固体催化剂再生与寿命关系

