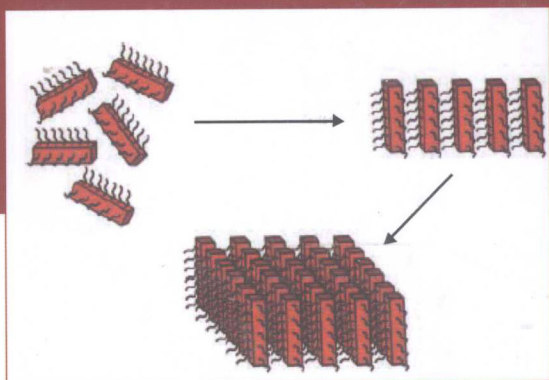
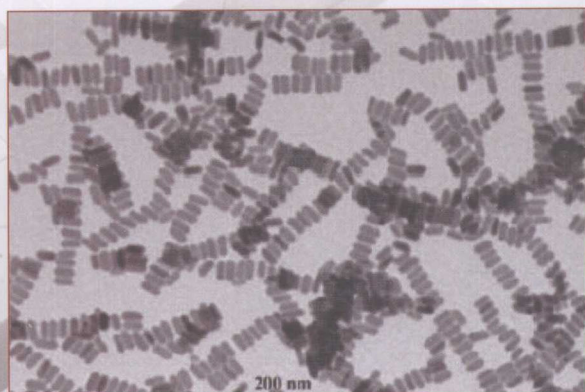


固体催化剂 制备原理与技术



陈诵英 王琴 著

Scientific Fundamentals and
Technologies
for Preparation of Solid Catalysts



化学工业出版社

固体催化剂 制备原理与技术

Scientific Fundamentals and
Technologies
for Preparation of Solid Catalysts

陈诵英 王琴 著



化学工业出版社

· 北京 ·

催化剂是催化过程的核心，而催化剂制备则是获得高效催化剂的关键。本书对固体催化剂制备的科学原理和物理化学基础以及技术进行了梳理和归纳，目的是使催化剂制备能够向科学化、系统化前进一步。对本体催化剂和载体的制备原理以金属离子在水溶剂中的行为以及它们之间不同的相互作用为中心，分别在金属氧化物类、沸石分子筛类和其他类本体催化剂和载体制备章节中系统论述；而对负载催化剂的制备则以活性物种前身物与载体表面的各类相互作用为主线，详细讨论催化活性物种前身物在固体表面的富集、在结构表面的沉积和薄膜催化剂制备。最后讨论固体催化剂制备的一些共同性技术，即制备单元操作，包括基本单元操作、通用单元操作、活化单元操作和成型单元操作。

本书可作为高等学校化学化工、材料能源及相关专业高年级本科生、研究生和教师的重要参考书以及教材，更是从事燃料、化学化工产品生产、新产品及催化剂研发和设计的广大科技人员、工程师和管理人员的重要参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

固体催化剂制备原理与技术/陈涌英, 王琴著. —北京:
化学工业出版社, 2012. 8
ISBN 978-7-122-14716-5

I. ①固… II. ①陈… ②王… III. 固体-催化剂-制备
IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 142726 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 陈 静

文字编辑: 向 东
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 32¼ 字数 804 千字 2012 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 128.00 元

版权所有 违者必究

本书由中国科学院山西煤炭化学研究所
603课题组资助出版

前 言

高效洁净催化过程已经并将继续在国民经济的广泛领域，如能源、环境、化学化工、材料和药物工业中，发挥巨大和关键的作用。而催化过程研发的关键和核心是高效催化剂的研发。因此所有企业都把催化剂制备方法和技术作为核心竞争力以专利形式加以保护，在催化技术发展的一个世纪以来，催化剂制备中的技艺远多于科学。

随着催化科学和工程科学特别是固体材料表征技术的不断发展，催化科学家一直努力把催化剂制备的技艺科学化。为此，自1976年以来每隔四年定期在比利时召开国际催化剂制备会议。由于愈来愈认识到催化剂制备科学和技术发展的重要性，国内的催化专家包括本人曾试图说服比利时催化科学家同意把催化剂制备的国际会议放到中国来召开，但是比利时不愿意打破不到其他国家召开的惯例。于是，本人倡议并筹办了全国催化剂制备科学和技术的研讨会，第一次会议在1992年于太原市召开，至今已经开了七次会议。2012年将由福州大学筹办第八届催化剂制备科学和技术研讨会。虽然这些专题会议与其他催化会议为催化剂制备科学和技术积累了大量的有用信息，但是对催化剂制备技术所依据的科学原理和物理化学基础的叙述仍然缺乏总结和系统化。而这正是本人多年来的愿望。在正式退休后，有时间来阅读有关催化剂制备的物理化学基础方面的文献，结合本人做催化研究40余年积累的大量经验，试图把有用的尚未系统化的信息和素材加以归纳总结，把固体催化剂制备的科学原理初步系统化，这就是本人写这本《固体催化剂制备原理与技术》的初衷。

固体催化剂可以按多种方法分类。但对催化剂制备科学原理和物理化学基础的叙述和系统化而言，把催化剂分为本体催化剂及负载催化剂两大类是比较理想的。因为本体催化剂和载体的制备绝大多数都是从溶液物种转化为固体也就是产生新的固体催化材料，因此是一个三维化学或三维物理化学过程，主要是金属离子的溶液化学；而负载催化剂一般是把催化活性物种前身物黏附或沉积到载体的表面上，因此是一个二维化学或二维物理化学过程，主要是溶液表面或界面化学。显然这两者依据的科学原理是不同的。

基于上述思路，本书结构是这样安排的：除第1章绪论外，全书分为三大部分。第Ⅰ部分本体催化剂和载体制备科学原理，共有三章：金属氧化物类，沸石分子筛类和其他类包括活性炭、本体金属和合金、结构载体等；第Ⅱ部分负载催化剂制备的物理化学基础，也分为三章：催化活性物种在表面的富集，催化活性物种在结构表面的沉积和薄膜催化剂；第Ⅲ部分则叙述固体催化剂制备单元操作，共分四章：基本单元操作、通用单元操作、活化操作和成型操作。

第2章主要介绍制备氧化物类催化剂和载体的物理化学基础：金属离子在水溶液中形成水合金属阳离子的行为，包括它的水解、缩合、多阳离子和多阴离子的产生、络合、缩聚、胶化和凝聚到沉淀的产生；同时也介绍产生固体更基础的知识如溶度积、部分电荷平衡原理和沉淀结晶的经典动力学；以及不同的沉淀技术如酸碱、络合和胶体沉淀等；最后介绍在无机体系中加入有机物质制备纳米金属氧化物粒子、控制其粒子大小和形貌方法、合成更高阶有序构造物质的技术和基础。

在第3章中，除了有关沸石分子筛催化剂的一般介绍外，从传统沸石分子筛（低硅铝

比)合成中各原料组分的作用特别是无机阳离子物种在形成规整孔道结晶沸石分子筛中的作用开始,到高硅铝比微孔沸石的制备及有机模板剂在结晶过程中的关键作用,再到传统沸石分子筛构架中元素的替代而发展新合成技术和得到新品种包括非水溶剂合成、干合成、固态转化以及种子晶体的使用以及磷铝、大单晶和杂原子分子筛。而后讨论沸石分子筛的二次合成包括离子交换、脱铝补硅等制备技术,以及沸石分子筛的合成机理、过程模型化。接着再介绍表面活性剂溶液的性质以及用它合成各类介孔分子筛,最后介绍介孔分子筛的合成机理,重点是表面活性剂在介孔材料装配中的关键作用,也就是结晶自装配原理。

第4章介绍其他类型的本体催化剂和催化剂载体。主要有:活性炭制备的物理化学原理也就是含碳原料的热解和活化;不同类型的结构催化剂和载体,重点是陶瓷和金属独居石的和纤维催化剂制备技术;本体金属和合金催化剂的制备技术,包括Raney金属、非晶态合金催化剂、高温熔铁催化剂的制备;以及用其他制备技术如固态反应、程序升温 and 聚合等制备混合物金属氧化物催化剂、树脂类催化剂等。

第5章中讨论催化剂载体选择需要考虑的因素和标准,氧化物载体表面与催化活性物种前身物溶液物种的性质和它们间的相互作用及其对活性物种富集的影响;载体表面上催化活性组分的富集的物理化学基础,包括静电、吸附和离子交换等,以及浸渍、均相沉积沉淀和沉积沉淀、均相催化剂非均相化、酶生物催化剂的固载化等表面富集的制备方法。

第6章首先介绍结构金属载体表面的预处理技术包括阳极氧化、热氧化和化学氧化技术及在结构陶瓷和金属表面的液相涂渍技术包括悬浮、溶胶-凝胶以及组合涂渍、电泳、电化学沉积和化学镀等多种涂渍技术。再简要介绍从微电子技术中借用过来的化学气相沉积、物理气相沉积、阴极喷溅涂覆、电子束蒸发、脉冲激光沉积、火焰辅助气相沉积(FAVD)、火焰喷洒沉积(FSD)和粉体等离子喷洒等沉积技术,然后对不同技术做比较客观的比较。

第7章讨论在不同性质的结构载体表面包括碳蜂窝、金属蜂窝和蜂窝陶瓷上用不同技术沉积沸石分子筛特别是在线原位结晶生长方法,最后讨论不同纤维上用沉积方法制备的纤维催化剂以及应用。首先介绍薄膜催化剂的优越扩散性能、分类和传输机理,再介绍制备薄膜的一般通用技术以及液相低温致密薄膜制备技术,包括化学间歇式沉积、选择性离子吸附和反应、液相沉积、电镀沉积及其主要技术变种,微孔薄膜特别是微孔沸石膜和溶胶-凝胶氧化物膜的制备技术,最后介绍薄膜的应用特别是催化应用。

在第8章中,利用附录列举的代表性催化剂制备步骤方框图总结出有共通性的单元操作。这些单元操作它可以分为四类。这一章讨论基本单元操作,包括沉淀、共沉淀、沉积沉淀和浸渍等,重点是这类操作的要点和可控制操作参数以及实验室和工业使用的典型设备。

第9章讨论通用单元操作包括倾析、过滤、洗涤、干燥、混炼、混合、破碎、粉碎、筛分和浆液输送的操作,重点介绍这些操作所使用设备的结构性能特点及适用场合和优缺点,最后介绍说明制备超细纳米催化剂粒子的超临界干燥原理和技术。

第10章讨论活化操作,包括焙烧、还原和硫化。介绍对用湿式法制得的催化剂和载体前身物进行焙烧活化的要点和注意的事情。高温处理会导致固相反应晶相转化和部分烧结,还原和硫化也即把前身物转化为活性金属和硫化物的热力学和动力学。对活化操作辅以重要的实例。同时介绍活化操作所使用设备的结构性能特点及适用场合和优缺点。

第11章成型操作,虽然在实验室一般不考虑,但对工业催化剂所必需的。首先介绍固体催化剂颗粒的大小、形状、分类及其对反应和反应器性能的影响。接着讨论催化剂成型助剂,然后讨论成型不同大小颗粒的技术和所使用的设备结构性能特点及适用场合和优缺点,

包括喷雾干燥成型、压片挤压成型和混球成型，以及蜂窝陶瓷载体的挤压成型。

本人为煤转化国家重点实验室的创建人之一，担任了第一任实验室主任。本书中的一些重要内容都来自于煤转化国家重点实验室的研究工作成果和知识经验积累。在书稿的撰写过程中，中国科学院山西煤炭化学研究所、煤转化国家重点实验室在各方面都给予了大力的支持和资助，使本书得以顺利出版，对此本人表示衷心的感谢。同时也感谢孩子们对写作的理解和支持。

由于本人的水平所限和经验的欠缺，书中肯定会存在不少不尽如人意的地方，问题和不足在所难免，敬请同行专家学者和广大读者批评指正，不胜感谢。

陈诵英

2012年5月于中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室

目 录

第 1 章 绪论	1	1.3 催化剂和催化过程	8
1.1 催化剂催化过程与国民经济	1	1.3.1 催化剂和催化过程的发展	8
1.2 催化与化学化工过程的绿色和低 碳化	3	1.3.2 固体催化剂的一些重要性质	11
1.2.1 持续发展与绿色化学	3	1.4 固体催化剂的分类	12
1.2.2 精细化学品合成的绿色化	5	1.5 催化剂制备中的主要操作	14
1.2.3 催化与低碳化	7	1.6 催化材料与工业应用的催化剂	16
1.2.4 催化与环境	8	1.7 本书的思路	16
		参考文献	19

第 I 部分 本体催化剂和载体制备科学原理

第 2 章 金属氧化物类	22	2.5.1 络合作用和化学混合	60
2.1 引言	22	2.5.2 阳离子前身物的络合作用	61
2.1.1 溶度积	24	2.5.3 Zr(IV) 前身物的络合和 缩聚	62
2.1.2 部分电荷模型	25	2.6 胶化和凝聚	63
2.2 水溶液中金属阳离子	26	2.6.1 胶化	65
2.2.1 金属盐在水中的溶解	26	2.6.2 硅胶制备中的胶化过程	67
2.2.2 金属阳离子的水解	28	2.7 超高纯金属氧化物载体的制备	69
2.2.3 Si(IV) 的水解	29	2.7.1 氧化铝	69
2.2.4 Al(III) 的水解	30	2.7.2 熔融铝的浸煮	71
2.2.5 V(V)、Mo(VI)、W(VI) 的 水解	30	2.7.3 用铝和氯化铝制造氧化铝	71
2.3 金属离子的沉淀和共沉淀	31	2.7.4 挥发性盐类的热分解	72
2.3.1 引言	31	2.8 经典的结晶理论	73
2.3.2 沉淀	32	2.8.1 经典成核理论	73
2.3.3 共沉淀	40	2.8.2 成核研究的结果	75
2.3.4 沉积-沉淀	41	2.9 无机纳米晶体的大小和形状的 控制	77
2.4 水解产物-羟基化前身物的缩聚	43	2.9.1 引言	77
2.4.1 羟聚作用	44	2.9.2 表面活性剂自装配胶体溶液的 结构和使用	79
2.4.2 氧桥合作用	44	2.9.3 纳米晶体大小的控制	80
2.4.3 Al(III) 的缩聚	44	2.9.4 影响纳米晶体形状控制的 因素	81
2.4.4 Si(IV) 的缩聚	47	2.10 更高阶构造的自组装和杂化纳米结构的 转化	84
2.4.5 V(V) 的缩聚	54	2.10.1 引言	84
2.4.6 钼酸盐的制备化学	55		
2.4.7 V/P/O 混合氧化物的制备 化学	58		
2.5 络合和化学控制缩聚	59		

2.10.2	成核和晶体生长的动力学控制	85	合成	129	
2.10.3	晶体生长的聚集媒介路径	87	3.4.3	有机阳离子替换无机阳离子——高硅和全硅沸石的合成	130
2.10.4	介观尺度上纳米粒子链的自装配	90	3.4.4	F ⁻ 替代羟基离子 OH ⁻ (非氢氧化物矿物化试剂)	130
2.10.5	介观尺度转换和突变纳米结构	91	3.4.5	硅和/或铝的部分替代——杂原子分子筛的合成	131
2.10.6	生物矿化中的介观尺度转化和母体-媒介成核	96	3.4.6	无水合成——分子筛的“干”合成或气相合成	131
2.10.7	总结和展望	98	3.4.7	水溶剂被替代——非水溶剂合成	133
	参考文献	98	3.4.8	沸石晶体间的转化——沸石转晶合成	133
第3章	沸石分子筛类	101	3.4.9	种子晶体的使用	136
3.1	引言	101	3.5	沸石分子筛的二次合成	137
3.1.1	沸石分子筛的一般介绍	103	3.5.1	引言	137
3.1.2	沸石分子筛的分类	104	3.5.2	沸石的阳离子交换改性	138
3.1.3	微孔沸石分子筛的一般孔道结构	106	3.5.3	沸石的脱铝改性	139
3.1.4	沸石分子筛合成的简要发展历史	108	3.5.4	化学法脱铝补硅	140
3.1.5	沸石分子筛的物理化学性质	108	3.5.5	沸石骨架杂原子的同晶置换	140
3.1.6	沸石分子筛的应用	109	3.5.6	沸石分子筛的表面修饰	141
3.2	常规沸石的合成和无机阳离子	114	3.6	沸石分子筛合成机理介绍	141
3.2.1	常规沸石分子筛的水热合成	114	3.6.1	沸石合成机理简介	141
3.2.2	A型沸石分子筛的合成	117	3.6.2	沸石体系中的成核机理	145
3.2.3	X型沸石分子筛的合成	117	3.6.3	晶体生长机理	147
3.2.4	Y型沸石分子筛的合成	117	3.7	沸石合成过程模型化进展	149
3.2.5	制备合成条件控制	118	3.7.1	合成反应的数学模型	149
3.2.6	沸石分子筛合成有关问题的详细讨论	118	3.7.2	分子模拟	151
3.3	有机阳离子和高硅沸石分子筛的水热合成	122	3.7.3	分子力学计算基础	152
3.3.1	有机模板剂(结构导向剂)	122	3.7.4	Monte Carlo 拓扑的应用	152
3.3.2	ZSM-5 沸石分子筛	123	3.7.5	密度函数理论	153
3.3.3	ZSM-5 的纯无机合成	126	3.7.6	模拟计算中的一些问题	154
3.3.4	沸石 β 合成	126	3.7.7	量子力学方法	154
3.3.5	有机结构导向剂的作用	127	3.7.8	沸石结晶动力学介绍	155
3.4	沸石分子筛构架元素的替换	128	3.8	表面活性剂水溶液	162
3.4.1	引言	128	3.8.1	引言	162
3.4.2	替换硅元素——磷铝类分子筛的合成	129	3.8.2	表面活性剂-水体系	162
			3.8.3	表面活性剂囊泡体系的相转变	166
			3.8.4	高分子表面活性剂的溶液性能	168

3.9 介孔材料(分子筛)水热合成	169	4.4.4 低比表面积陶瓷独居石载体	201
3.9.1 引言	169	4.4.5 高比表面积陶瓷独居石载体	203
3.9.2 介孔结构材料合成方法	169	4.4.6 整体独居石催化剂	205
3.9.3 介孔氧化硅和硅铝酸盐的 合成	170	4.4.7 结构金属载体	206
3.9.4 介孔金属硅酸盐的合成	172	4.5 纤维催化剂及载体	210
3.9.5 介孔结构金属氧化物的合成	173	4.5.1 引言	210
3.9.6 介孔材料制备的发展趋势	173	4.5.2 纤维材料和纤维催化材料 制备	212
3.10 有序介孔材料形成机理	173	4.5.3 纤维结构的几何性质	216
3.10.1 介孔硅材料的合成机理	173	4.5.4 纤维和布催化剂的应用	217
3.10.2 非硅基材料合成机理	177	4.6 Raney型金属催化剂	220
参考文献	179	4.6.1 引言	220
第4章 其他类	181	4.6.2 Raney型金属的制备	220
4.1 生产活性炭载体的原料	181	4.6.3 Raney镍催化剂种类	222
4.2 含碳原料的碳化(热解)和活化	184	4.6.4 不同Raney镍催化剂的 比较	223
4.2.1 热加工工艺	184	4.7 熔铁催化剂的制备	224
4.2.2 化学活化工艺	188	4.7.1 制备化学	224
4.2.3 氯化锌工艺	190	4.7.2 凝固和冷却速率的影响	225
4.2.4 磷酸工艺	190	4.7.3 氨合成熔铁催化剂的预还原	225
4.2.5 硫化钾工艺	190	4.8 非晶态合金催化剂制备	226
4.2.6 工艺参数对活性炭性质的 影响	191	4.8.1 引言	226
4.3 结构型活性炭的制备	192	4.8.2 快速冷却法	227
4.3.1 碳蜂窝独居石	192	4.8.3 化学还原法	228
4.3.2 集成或整体碳蜂窝独居石的 制备	193	4.8.4 浸渍还原法	230
4.3.3 活性炭纤维载体的制备	196	4.8.5 化学还原法的改进	231
4.3.4 环境催化应用	196	4.8.6 胶态金属的制备	232
4.4 结构陶瓷和结构金属载体的制备	197	4.9 制备本体催化剂和载体的其他方法	232
4.4.1 引言	197	4.9.1 高温陶瓷法	232
4.4.2 结构陶瓷-独居石	197	4.9.2 氮化物和碳化物的制备	233
4.4.3 陶瓷独居石载体的制备	199	4.9.3 高分子离子交换树脂	234
		参考文献	237

第Ⅱ部分 负载催化剂制备的物理化学基础

第5章 催化活性物种在表面的富集	242	5.2 载体的选择	252
5.1 引言	242	5.3 弱相互作用的富集及其转化	254
5.1.1 载体在浸渍液中的行为	245	5.3.1 等体积浸渍法	254
5.1.2 活性组分前身物在水溶液中的 行为	250	5.3.2 气相前身物在载体表面的沉积和 富集	255
5.1.3 溶液中活性组分前身物种与 载体表面的相互作用	252	5.3.3 吸附或沉积前身物在载体表面的 再分散	256

5.3.4	催化活性物种的富集或沉积	257	6.7.4	在金属表面的沉积	297
5.3.5	浸渍	259	6.7.5	环境应用	297
5.3.6	均匀富集或沉积	260	6.8	陶瓷蜂窝独居石载体上的沉积	299
5.4	界面静电相互作用	263	6.8.1	引言	299
5.4.1	静电相互作用	263	6.8.2	独居石结构	300
5.4.2	分子工程制备方法	265	6.8.3	独居石催化剂的制备	301
5.5	离子交换	266	6.9	金属蜂窝独居石载体上的沉积	307
5.6	接枝作用-化学键合	268	6.9.1	金属基质	308
5.6.1	水溶液中的配体取代: 通过 羟基相互作用接枝	268	6.9.2	表面处理和催化涂层	309
5.6.2	有机介质中的配体取代	270	6.9.3	独居石金属基质上涂层的黏 结性	310
5.7	均相催化剂固载化技术	270	6.9.4	阳极氧化制备技术	311
5.7.1	有机金属化合物的固载化	271	参考文献		312
5.7.2	手性合成催化剂的固载化	272	第7章 薄膜催化剂		315
5.7.3	生物催化剂的固载技术	273	7.1	概述	315
参考文献		274	7.1.1	“简单”吸着-扩散膜	315
第6章 催化活性物种在结构表面的 沉积		277	7.1.2	“复合”吸着-扩散膜	317
6.1	概述	277	7.1.3	离子传导膜	317
6.2	结构表面的预处理技术	281	7.2	金属氧化物和陶瓷薄膜制备技术一般 介绍	318
6.2.1	阳极氧化	282	7.3	金属氧化物薄膜的液相低温制备 技术	324
6.2.2	热氧化	282	7.3.1	引言	324
6.2.3	化学处理	283	7.3.2	主要技术	325
6.3	液相涂层技术	283	7.3.3	主要的改进技术	328
6.3.1	悬浮涂渍	283	7.4	微孔薄膜的制备	330
6.3.2	溶胶-凝胶沉积	284	7.4.1	引言	330
6.3.3	悬浮和溶胶-凝胶组合技术	284	7.4.2	微孔无机膜	330
6.3.4	悬浮、溶胶-凝胶和组合技术 比较	285	7.5	沸石膜的制备	334
6.3.5	电泳沉积	286	7.5.1	引言	334
6.3.6	电化学沉积和化学镀	286	7.5.2	沸石膜制备概念	334
6.3.7	浸渍	287	7.5.3	评价膜质量的单一-组分渗透和 混合物分离	336
6.4	在结构表面沉积的其他技术	287	7.5.4	MFI沸石膜层的性能	338
6.4.1	化学气相沉积	287	7.6	在结构表面沉积沸石膜	339
6.4.2	物理气相沉积 (PVD)	288	7.6.1	在含沸石浆液中浸泡涂层陶瓷 独居石	339
6.5	不同技术获得结果的比较	289	7.6.2	在陶瓷独居石上原位合成	341
6.6	在不同基质上沸石的合成	290	7.7	致密透氧膜和透氢膜	342
6.7	碳载体在结构表面的沉积	293	7.7.1	离子传输膜	342
6.7.1	引言	293	7.7.2	致密合金膜	348
6.7.2	碳涂层蜂窝独居石	293			
6.7.3	在陶瓷表面的沉积	296			

7.8 微孔无机膜中的渗透	353	7.8.3 产业化的障碍和困难	356
7.8.1 沸石膜中气体的分离	353	参考文献	357
7.8.2 微孔无机膜的应用	356		

第Ⅲ部分 固体催化剂制备单元操作

第8章 基本单元操作	362	9.4 混炼、混合、破碎、粉碎、筛分和浆液 输送	409
8.1 概述	362	9.4.1 混炼	409
8.2 沉淀	363	9.4.2 混合	409
8.2.1 影响沉淀的主要参数或操作 变量	364	9.4.3 破碎、粉碎和筛分	410
8.2.2 沉淀设备	365	9.4.4 溶液和浆液的输送	412
8.2.3 胶体沉淀	366	9.5 超临界干燥	414
8.3 共沉淀和络合沉淀	368	9.5.1 引言	414
8.3.1 共沉淀	368	9.5.2 超临界制备原理	414
8.3.2 络合沉淀	369	9.5.3 超临界干燥设备	415
8.4 沉积或吸附-沉淀	370	9.5.4 影响超临界干燥的主要因素	415
8.4.1 沉积沉淀	370	9.5.5 超细粒子催化剂的应用	425
8.4.2 吸附沉淀	371	参考文献	429
8.4.3 再洗涤和离子交换	371	第10章 活化操作	432
8.5 浸渍	372	10.1 概述	432
8.5.1 引言	372	10.2 焙烧或煅烧活化	432
8.5.2 载体的选择	373	10.2.1 热分解反应	433
8.5.3 浸渍操作和设备	374	10.2.2 焙烧导致的固相反应	433
8.6 涂渍	379	10.2.3 晶型转化	434
8.6.1 沉淀沉积	379	10.2.4 V/Ti/O 混合氧化物的化学 制备	435
8.6.2 锚定涂层或洗涤涂层	380	10.2.5 V/P/O 混合氧化物催化剂的 焙烧活化脱水	439
8.6.3 涂渍设备	380	10.2.6 V/P/O 混合氧化物活化/老化 程序	439
8.7 水热结晶操作	381	10.2.7 烧结	440
8.7.1 沸石分子筛的晶化合成	382	10.3 焙烧用设备	441
8.7.2 水热晶化操作的设备	383	10.3.1 实验室焙烧用设备	441
8.7.3 水热合成的例子: ZSM-5 沸石 催化剂的制备	383	10.3.2 工业用焙烧设备	442
参考文献	384	10.4 焙烧实例	446
第9章 通用单元操作	387	10.4.1 铝凝胶的焙烧	446
9.1 倾析、过滤和洗涤	387	10.4.2 沸石分子筛的焙烧	447
9.2 倾析、过滤和洗涤设备	388	10.5 碳化料的高温活化制活性炭	450
9.2.1 实验室设备	389	10.5.1 活化操作	450
9.2.2 工业过滤设备	389	10.5.2 碳活化的设备	450
9.3 干燥	398	10.5.3 活性炭制备的其他操作	455
9.3.1 干燥设备和装置	400		
9.3.2 工厂制备用干燥设备	401		

10.6 还原和硫化	456	11.4.3 挤压技术生产陶瓷蜂窝独 居石	491
10.6.1 引言	456	11.4.4 低比表面积独居石的制造 ...	491
10.6.2 本体金属(或多金属)催化 剂的还原过程	457	11.4.5 高比表面积独居石制造	493
10.6.3 氨合成催化剂的还原	459	11.4.6 整体碳蜂窝独居石	494
10.6.4 合成气加氢催化剂的还原 ...	461	参考文献	495
10.6.5 负载加氢催化剂的还原	467	附录 若干固体催化剂制备单元 操作框图	497
10.6.6 硫化	468	图 F-1 载体和催化剂制备单元操作框图 ...	498
参考文献	469	图 F-2 催化剂和载体溶胶-凝胶制 备单元操作框图	499
第 11 章 成型操作	473	图 F-3 负载催化剂制备(浸渍)单 元操作框图	500
11.1 概述	473	图 F-4 分子筛催化剂制备单元操作 框图	501
11.1.1 固体催化剂颗粒的大小和形状 分类	475	图 F-5 粉状金属催化剂制备单元操 作框图	502
11.1.2 成型助剂	476	图 F-6 多组分氧化催化剂制备单元 操作框图	502
11.2 成型成微小颗粒	477	图 F-7 贵金属加氢催化剂(湿的) 制备单元操作框图	503
11.2.1 粉碎研磨法	477	图 F-8 甲醇氧化制甲醛催化剂制备 单元操作框图	503
11.2.2 喷雾干燥成型	478	图 F-9 高温水蒸气变换催化剂制备 单元操作框图	503
11.2.3 液滴凝结成型或油中成型 ...	479		
11.3 成型成较大颗粒	480		
11.3.1 压片	480		
11.3.2 模压产品	483		
11.3.3 挤条和湿压成型	483		
11.3.4 滚球(圆盘造粒)	487		
11.4 挤压成型整体蜂窝独居石载体 ...	488		
11.4.1 引言	488		
11.4.2 蜂窝独居石适用作载体的 要求	490		

第 1 章 绪 论

1.1 催化剂催化过程与国民经济

催化反应是使用催化剂的化学反应，在化学反应中占了一大类，也是最重要和很特殊的化学反应。它的特点是为了加快反应速率而使用催化剂。这类反应由于催化剂的存在虽然使化学反应的速率有极大改变，但并不改变化学反应的热力学平衡。例如，由 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 合成 NH_3 在热力学上是非常有利的，但是没有催化剂存在时其反应速率是非常非常慢的或根本不发生反应，一旦有催化剂存在则其合成氨的速率大大加快，这是第一个实现大规模工业化的催化反应。又如，由氢气和氧气生成水的反应，在热力学上看是非常有利的，但是其速率极慢几乎无法感知，有了催化剂后就可以很快发生反应生成水。在自然界中广泛地存在催化反应和催化过程，例如，藻类和植物利用太阳光把二氧化碳和水转化为有机物，正是由于叶绿素的催化作用。而各类生物体，包括植物和动物，低至细菌高到人类，其有机体内都存在着多种多样的催化反应过程，起催化作用的物质是各种各样的酶，生物体内的酶是非常高效的催化剂，只有它们的存在，各类生物反应才得以进行，各类生物包括人类才能生存和繁衍后代。因此，催化反应不仅是工业上可利用的非常重要的一大类反应，而且广泛地存在于整个自然生物世界。

催化反应和催化过程在许多不同的工业领域中有着非常广泛的应用。例如，规模巨大的能源工业如石油炼制工业和整个化学工业都是建立在催化反应基础之上的。催化加工工艺在燃料特别是石油炼制、基本化学品、精细和特殊化学品以及药品制造中有着极其广泛的应用。催化工艺在环境污染物的处理，例如汽车尾气处理、 NO_x 的还原和 VOC 的除去中发挥着同样重要的作用。在食品和饲料的生产中多使用酶和生物催化过程。80%以上的化学品和 90%以上的液体燃料与多相催化反应密切相关，我们日常生活用品也多数是与催化过程直接和间接相关的。据报道，2001 年世界催化剂的市场交易总额达到 101.6 亿美元，除市场交易外，世界各大炼油、石油化学公司厂家自产自用的催化剂的市场价值也达到数十亿美元之巨。1992~2005 年石油炼制催化剂的总市场额的粗略统计列于表 1-1 中。在我国，据了解仅中国石油化工股份有限公司 2004 年催化剂生产的内部销售额就达 40 亿元。应该特别提到的还有，由于催化剂工业是典型的技术驱动型工业，因此与催化剂相关的专利使用费、技术转让费和特许费等 在 2000 年也达到了 30 亿美元。2000 年，市场交易、自产自用和与专利相关的软费用三项总额达到 100 多亿美元。催化剂工业是快速发展的工业之一，按 5% 的年增长率，2009 年这三项总计已经超过 200 多亿美元（不包括中国）。虽然催化剂工业本身的市场总额并不是很大，但是其创造的价值是非常大的。例如 2000 年 100 多亿美元的投入，创造的产品价值达 3 万多亿美元，也就是说投入产出比在 200~300 之间。不过，应该指出的是，环境催化剂一般不会产生直接的经济效益，产生的是巨大的环境和社会效益，例如汽车尾气净化器对城市特别是大城市空气的洁净有着巨大的贡献，现在已经不可想象如果所有汽车都不安装催化转化器，城市的空气将会污染到何种程度。

表 1-1 世界炼制催化剂市场粗略统计

单位：亿美元

年份	1992	1997	2001	2005
分类				
总催化剂市场		74	101.6	
总炼制催化剂市场	22	20.7	23.2	26.8
部门				
加氢处理、脱硫	2.65	7.23	7.89	9.65
催化裂化	9.00	9.44	6.96	8.04
石脑油重整	0.9	1.24	1.39	1.34
加氢裂解	2.00	1.55	1.16	1.34
其他	7.4	1.25	5.80	6.43
地区				
北美			40%	38%
西欧			20%	19%
亚洲、太平洋			19%	20%
其余地区			21%	23%

催化反应不仅是石油和化学工业的支柱和基础，而且在精细化学工业包括专用化学品、药品、农药和除草剂等制造中也愈来愈重要，因为可以为精细化学品生产节能降耗、大幅度减少污染物的排放，同时在能源和环境工业中也愈来愈离不开催化剂的支持和帮助，特别是全球能源问题和环境问题非常突出的 21 世纪的今天。与人类生存息息相关的三大合成工业：合成橡胶、合成塑料和合成纤维都依赖于催化反应；同样环境保护工业如汽车尾气的净化，废气、废液和固体废物的治理也有赖于催化过程。

以上的简述充分说明，催化反应及过程的普遍存在和它们的极端重要性。以催化剂和催化过程作为关键技术的化学和油品加工工业在国民经济中占有相当大的比重，为我国的国民生产总值（GDP）的贡献是有相当大分量的。我国自“六五”计划以来，一直把催化作为重点发展学科和重点的关键技术加以扶植和支持。自进入 21 世纪以来，我国原油加工工业和石油化学工业有很大的发展。2008 年原油的加工能力接近 4 亿吨。而作为石油化工发展标志的乙烯生产量在我国得到更加高速的发展，按国家的统计 2009 年已经超过 1000 万吨。而近几年还将在一些重要的省份扩大原有的石化企业或新建大型的石油化工企业，如上海、浙江、福建、山东等，很快我国的乙烯年产量会达到世界第一。

除了基础的石油化工和石油炼制工业使用数量大、品种多的炼制催化剂、石油化工催化剂以及相应的催化过程外，在非常重要的基础化学工业，例如三酸（硫酸、硝酸和盐酸）和农药化肥（特别是氮肥的氨合成工业）的生产都是极大地依赖于固体催化剂和催化过程。

随着现代文明的发展和普及，消耗的能源资料愈来愈多，污染物的排放也愈来愈多，对环境的影响愈来愈大，环境问题愈来愈严重。环境问题日益引起人们的关注。为更加有效地解决环境污染问题，在 20 世纪 90 年代提出了“绿色化学”也就是“可持续发展化学”概念，并很快得到普遍赞同。绿色化学的“十二原则”中最关键的是原子经济性和催化技术。催化是达成绿色化学目标的关键技术，也是达成社会和经济目标的必不可少和极端重要的工具。最近提出的“低碳经济”是绿色经济和“可持续发展”的进一步深化和具体化。催化也是“低碳经济”目标达成的不可或缺的重要工具和关键技术之一。

催化剂高效益的产生非常依赖于催化过程的发展，催化过程的核心是高效催化剂的研发和催化反应器的设计与优化。

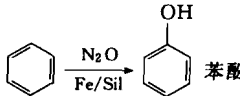
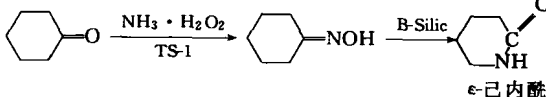
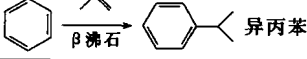
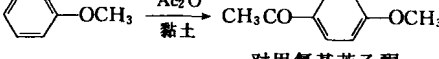
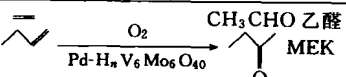
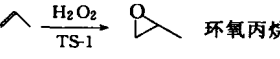
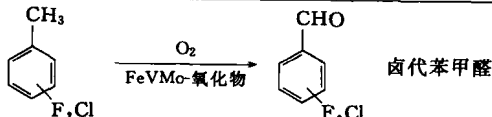
1.2 催化与化学化工过程的绿色和低碳化

随着人们环境意识的逐渐提高以及对环境要求的日益严格,绿色化学将成为 21 世纪化学发展的主流,因为这是可持续发展战略的要求。因此催化也涉及一些整个社会非常关心的问题。

1.2.1 持续发展与绿色化学

可持续发展(绿色)化学概念是在 20 世纪 90 年代在科学界内引进的,很快被媒体界所采用,作为一种新的化学过程以改变在工业界普遍和一直采用的先污染、然后再对污染清洁处理的模式。“绿色化学”定义是由美国环境保护署(EPA, Environmental Protection Agency)给出的:使用化学技术和方法去设计研制防止污染和比较环境友好的化学产品及其工艺。“可持续发展化学”的概念有时与“绿色化学”概念相悖或相混淆,在定义上有一个关键的差别:可持续发展化学概念通过成本/利益分析与生态-效率、经济增长和生活质量相联系,而绿色化学强调没有危险和污染的化学生产过程的可能存在。可持续发展化学处理强调持续危险的概念,也就是不存在一个与“不干净化学”相对的“绿色化学”,而是认为每一个化学过程都有与生产相关的危险。化学家和工程师的作用是要最小化这个危险和将对环境的影响降低到一个通过环境可持续的水平,确保好的生活质量。如果人们注意到化学工业在过去二十年中已经发生的变化,能够认识到所有引进的新过程是被减低环境影响或有害危险和达到资源的更好使用的需求推动的。但是,如果没有较好的过程经济性包括在价格评价中的环境和社会因素,就没有可能有变化。对环境是生态有效替代过程的某些例子与用生态兼容性评价的过程的关键领域一起列举于表 1-2 中。

表 1-2 新生态友好催化过程的一些例子

过 程	关键特征
 <p>苯酚</p>	溶液过程 降低温室气体 N_2O 排放 通过循环使用降低温室气体 N_2O 的排放
 <p>ϵ-己内酰胺</p>	Enichem 工艺 降低硫酸铵废物排放 避免使用毒物羟胺
 <p>异丙苯</p>	Enichem 工艺 降低羧酸废物
 <p>对甲氧基苯乙酮</p>	Enichem 工艺 避免使用有毒催化剂 $AlCl_3 \cdot BF_3$ 减少废物生成
 <p>乙醛</p>	催化工艺 降低氟酸盐的生成
 <p>环氧丙烷</p>	Enichem 工艺 避免氟酸盐有机废物 (相对于氯仿工艺)
 <p>卤代苯甲醛</p>	Aventis 工艺 减少废物生成 减轻腐蚀为题

催化是达到成就社会和经济目标的必需和重要的工具。表 1-3 给出了“绿色化学原理”和“工业催化目标”的比较，同时也给出了具体例子。Trost 引进的原子经济性作为绿色化学第一原理，是衡量合成效率的一个参数。Sheldon 提出的 E 因子（环境因子）的概念可能更为理想：把除希望产品外都定义为废物，E 因子是副产品对希望产品之比 (kg/kg)。典型的值是：石油炼制工业约 0.1，大宗化学品在 1~5 范围，而药物高达 100。E 因子和环境商 (Q) 的乘积与废物的性质有关，可以作为一个权重因子，并作为要被分类的化学产品“绿色化学”含量的一个量度。这个概念在绿色化学界是很流行的，虽然不是非常精确。

表 1-3 “绿色化学原理”和“工业催化目标”的比较

绿色化学原理	工业催化目标	例子
原子经济性	避免副反应 (最大化选择性) 烃类选择使用	
简单安全工艺	把复杂多步反应 在单一步骤完成 降低工艺复杂性和 中间物的生成	
无废物	减少或避免废物 生成	
避免使用毒的化学品或溶剂	避免溶剂使用非 均相催化	
可再生资源使用	化学品生产使用 天然资源	

从一开始的工业过程已经向比较有效利用资源和改进选择性方向发展，因为这两个方面对应于过程经济性的提高。这种过程的一个例子是马来酸酐的合成。在 20 多年前从苯开始的催化过程就被使用丁烷作原料的催化过程取代，原因如下：

- ① 能够避免两个碳原子的损失；