

# 催化剂制备 过程技术

张继光 主编



中國石化出版社

# 催化剂制备过程技术

张继光 主编

中国石化出版社

---

## 内 容 提 要

本书从催化剂制备过程技术角度出发,介绍了固体催化剂制备中的沉淀、过滤与洗涤、干燥、成型、浸渍、焙烧、还原与硫化等单元操作,涉及其基本原理与科学基础,操作条件对催化剂性能的影响,工程问题与有关设备。讨论了催化剂制备规律及其工业放大与装置工程设计问题。同时概要介绍了沉淀、浸渍及固体催化剂强度研究中应用数学模型的工作,以及几类新型催化剂。内容丰富,紧密结合生产实际,强调工艺与工程结合,实用性强。

本书可供从事催化剂制造、工业催化剂研究开发及相关工作的工程技术人员、科研人员阅读,也可作为高等学校催化、石油化工、精细化工、有机合成及有关专业师生的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

催化剂制备过程技术/张继光主编.  
—北京:中国石化出版社,2004  
ISBN 7-80164-568-5

I. 催… II. 张… III. 催化剂-制备 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 047334 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

850×1168 毫米 32 开本 16.375 印张 438 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月第 1 次印刷

定价:35.00 元

## 序

石化工业生产过程中的化学反应绝大多数是通过催化反应实现的，因此，催化剂的效能决定了一个生产过程能否实现以及过程的技术经济指标是否先进。当今，是否掌握先进的催化剂生产技术是石化工业有无竞争力的重要标志之一。

从全球来看，进入 21 世纪后催化技术对石化工业的发展和经济效益的提高仍有至关重要的作用。例如，新反应过程的开发、新工艺过程的开发、新产品的开发、清洁生产技术的开发、生产清洁产品技术的开发以及企业经济效益的优化等，都与催化技术的进步和创新密切相关，其中核心部分是催化剂研究和生产技术的进步与创新。

全球催化剂市场需求的变化也反映了这种发展趋势。根据 2002 年 9 月《Oil & Gas Journal》的统计和预测，全球催化剂市场销售额 1997 年为 74 亿美元，1999 年为 90 亿美元，预计到 2005 年增长到 113 亿美元。就炼油催化剂而言，预计到 2005 年加氢处理催化剂的销售额将达到 9.65 亿美元，催化裂化催化剂 8.04 亿美元，加氢裂化催化剂 1.34 亿美元，重整催化剂 1.34 亿美元，其他各种催化剂，如异构化、醚化、制氢、硫黄回收等为

6.43 亿美元。

国内自从大庆油田发现以来，经过 40 多年的努力，我国石化工业所需的各种催化剂已基本实现了自给。其中一些催化剂，如加氢精制、催化裂化、催化裂解、重整等催化剂还有所创新，并因性能优异已经出口国外。当前，国内催化剂研究开发能力和水平大体上与国际相当，就催化剂性能而言，许多催化剂已达到国际先进水平，某些催化剂达到国际领先水平。但是就生产技术而言，我们在许多方面还有差距，例如能耗、物耗、环保控制、生产效率、生产成本等。要迅速提高国产催化剂在国内外市场的竞争力，就必须在催化剂制造技术上下工夫。

迄今，国内外已出版了若干涉及催化剂的专著，但多数偏重于催化原理、催化反应过程的化学、催化剂表征以及催化剂的设计等。有关催化剂生产技术，特别是催化剂制备工程方面的专著则甚少。

本书主要编著者张继光同志在长岭炼化公司催化剂厂工作多年，长期从事各种催化剂工业放大和工业生产的技术管理工作，积累了丰富的实践经验。本书从催化剂制备单元操作入手，将催化剂制备原理与工业生产实践紧密地结合起来，这是本书的一个特色。

闵恩泽院士的专著《工业催化剂的研制与开发》是国内第一部较全面、较系统地论述工业催化剂研制开发经验、体会和方法的专著。本书是继其后的一部很有特色

和实用价值的有关催化剂生产技术和催化剂制备工程技术的专著。本书对于广大科技人员处理好科研与生产相结合的问题，有重要的参考价值。相信本书的出版，对我国石化工业的发展会有所裨益，对石油化工催化剂和催化技术的研究、开发及工业化，特别是对提高我国催化剂在国内外市场上的竞争力会有重要的促进作用。

中国工程院院士

A handwritten signature in black ink, appearing to be '李锐' (Li Rui), written in a cursive style.

2003年12月1日

# 前 言

炼油、石油化工的核心技术是催化，催化技术的灵魂是催化剂。在现代炼油和化学工业中，90%以上的化学反应是通过催化剂实现的。

长期以来催化剂制备工艺处于“技艺”阶段，生产方式带有“作坊式”，缺乏完整的理论指导，催化剂制造水平低，生产成本低。随着催化科学与技术的飞速发展，催化研究工作者对催化剂化学、物理结构有了深入了解，不断提出和总结出催化剂制备理论和规律，而且有关催化剂制备、技术及经验的交流也日益增多。自1974年在比利时召开首次催化剂制备理论基础国际会议以来，至今已有8次。1992年至今我国也已举行催化剂制备技术研讨会4次。同行们共同认识到大力加强催化剂制备理论基础，包括催化剂制备工程的研究很有必要。鉴于催化科学目前还不足以阐明催化剂的奥秘，催化剂品种繁多，加上催化剂生产技术的高度保密，为编写本书增加了一些困难。这次作为初步尝试，力求从催化剂制备单元操作入手，介绍其基本原理，制备条件对催化剂性能的影响，有关设备以及催化剂工业放大中一些工程技术问题，把催化剂制备原理与工业生产实践结合起来，为催化剂制备过程提供基础知识。由于有关催化剂

制备工程技术的研究不多，见诸于文献的就更少，本书反映的制备工程技术方面的内容有限，故名为《催化剂制备过程技术》。但随着催化技术的创新，催化工作者的不断努力，有关催化剂制备工程技术的研究成果和知识会不断丰富与充实。

执笔编写本书的专家有顾其威(第一章)，黄仲涛(第九章第一节)，吴善良(第九章第二节)，陈爱平(第九章第三节)，李贤均(第九章第四节)，宗保宁(第九章第五节)，匡晓辉(第十一章)，张继光(其余各章)。

已故化学家傅鹰教授曾说过：“编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。若此书中偶有可取，主要应归于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。”因此，在本书出版时，承蒙长岭炼化公司催化剂厂、各位专家、老师的鼎力支持，特别是李大东院士、何鸣元院士、谭经品教授的指导与审阅，顾其威教授等参加编写，以及中国石化出版社热情帮助，在此谨表示深切的感谢。

由于本人才疏学浅，书中错误之处在所难免，敬请专家学者与广大读者不吝赐教与指正。

**编 者**



# 目 录

第一章 绪论	( 1 )
1.1 催化剂的开发与制备	( 1 )
1.2 催化剂的构成和制备	( 1 )
1.2.1 催化剂的相态	( 1 )
1.2.2 固体催化剂的材质、性能和制备	( 2 )
1.3 固体催化剂的工程设计和制备	( 4 )
1.4 催化剂的制备工艺和放大研究	( 5 )
1.4.1 催化剂的制备工艺和流程分析	( 5 )
1.4.2 催化剂制备过程的放大技术	( 7 )
1.5 催化剂制备过程的研究前景	( 9 )
1.6 催化剂制备的多尺度关联	( 10 )
1.7 催化剂制备的典型流程	( 11 )
1.7.1 沉淀法	( 11 )
1.7.2 浸渍法	( 11 )
1.7.3 混合法	( 12 )
1.7.4 离子交换法	( 13 )
1.7.5 熔融法	( 14 )
参考文献	( 15 )
第二章 沉淀	( 17 )
2.1 沉淀的生成	( 17 )
2.1.1 晶核生成	( 19 )
2.1.2 晶核生长	( 19 )
2.2 沉淀经典理论	( 20 )
2.2.1 晶核生成热力学	( 20 )
2.2.2 晶核生成动力学	( 22 )

2.2.3	晶体生长动力学 .....	( 23 )
2.2.4	沉淀新理论 .....	( 25 )
2.3	影响晶型沉淀的因素 .....	( 31 )
2.3.1	浓度 .....	( 31 )
2.3.2	温度 .....	( 32 )
2.3.3	搅拌 .....	( 33 )
2.3.4	pH 值 .....	( 33 )
2.3.5	表面活性剂 .....	( 33 )
2.3.6	杂质 .....	( 34 )
2.3.7	Y 型沸石合成、晶化条件的讨论 .....	( 34 )
2.4	胶态沉淀(无定形沉淀) .....	( 46 )
2.4.1	溶胶 .....	( 47 )
2.4.2	凝胶 .....	( 50 )
2.4.3	胶凝作用与胶溶作用 .....	( 55 )
2.4.4	硅胶、硅铝胶沉淀过程中制备因素讨论 .....	( 56 )
2.5	沉淀物老化 .....	( 65 )
2.5.1	颗粒长大 .....	( 65 )
2.5.2	晶型完善及晶型转变 .....	( 66 )
2.5.3	脱水收缩 .....	( 66 )
2.6	溶胶-凝胶法生成氢氧化物的科学基础 .....	( 67 )
2.6.1	生成氢氧化物机理的探讨 .....	( 67 )
2.6.2	硅胶孔结构的形成 .....	( 70 )
2.6.3	老化在多孔硅胶形成过程中的作用 .....	( 74 )
2.7	沉淀条件对载体和催化剂性能的影响 .....	( 82 )
2.7.1	沉淀条件 .....	( 82 )
2.7.2	制备氢氧化铝沉淀条件的讨论 .....	( 96 )
2.7.3	控制氧化铝孔径的方法 .....	( 106 )
2.8	共沉淀法(共胶法) .....	( 119 )
2.9	沉淀操作中的工程问题 .....	( 123 )
2.9.1	沉淀反应器操作方式的影响 .....	( 123 )

2.9.2	沉淀操作中搅拌的影响	(126)
2.10	沉淀操作单元设备	(129)
2.10.1	成胶罐	(130)
2.10.2	搅拌器	(131)
2.10.3	加热器	(132)
2.10.4	通风设施	(132)
	参考文献	(133)
<b>第三章</b>	<b>过滤与洗涤</b>	<b>(136)</b>
3.1	过滤	(136)
3.1.1	过滤基本原理	(137)
3.1.2	影响过滤的主要因素	(138)
3.1.3	过滤介质的选择	(138)
3.1.4	絮凝剂	(142)
3.1.5	过滤设备	(145)
3.2	洗涤	(153)
3.2.1	洗涤基本原理	(153)
3.2.2	洗涤条件对催化剂性能的影响	(156)
3.2.3	洗涤中值得注意的问题	(162)
3.2.4	洗涤方式	(163)
3.2.5	洗涤设备	(164)
	参考文献	(165)
<b>第四章</b>	<b>干燥</b>	<b>(166)</b>
4.1	干燥基本原理	(166)
4.1.1	毛细管流动模型	(166)
4.1.2	扩散模型	(167)
4.2	干燥条件对催化剂性能的影响	(167)
4.2.1	对干凝胶孔结构的影响	(167)
4.2.2	对载体和催化剂机械强度的影响	(171)
4.2.3	对活性组分分布的影响	(172)
4.3	干燥操作中的工程问题	(173)

4.4	超临界流体干燥技术 .....	(176)
4.4.1	超临界流体 .....	(177)
4.4.2	超临界流体干燥技术原理 .....	(177)
4.4.3	超细氧化铝制备 .....	(178)
4.5	干燥设备 .....	(178)
4.5.1	厢式干燥器 .....	(178)
4.5.2	转筒干燥器 .....	(179)
4.5.3	转鼓干燥器 .....	(179)
4.5.4	卧式桨叶式干燥器 .....	(179)
4.5.5	带式干燥器 .....	(180)
4.5.6	振动流化床干燥器 .....	(181)
4.5.7	喷雾干燥 .....	(182)
4.5.8	气流干燥 .....	(182)
4.5.9	盘式连续干燥器 .....	(182)
4.5.10	组合式干燥器 .....	(183)
	参考文献 .....	(184)
<b>第五章</b>	<b>成型</b> .....	<b>(185)</b>
5.1	成型对催化剂性能的影响 .....	(185)
5.1.1	催化剂形状和尺寸对反应器填充床层压降的影响 .....	(186)
5.1.2	催化剂形状和尺寸对催化剂有效因子的影响 .....	(187)
5.1.3	成型对催化剂颗粒机械强度的影响 .....	(189)
5.2	成型助剂 .....	(191)
5.2.1	粘结剂 .....	(191)
5.2.2	润滑剂 .....	(192)
5.2.3	孔结构改性剂 .....	(192)
5.3	压缩成型 .....	(194)
5.3.1	压缩成型原理 .....	(194)
5.3.2	影响压缩成型的因素 .....	(196)

5.3.3	压缩成型条件对催化剂性能的影响 .....	(198)
5.3.4	压缩成型设备 .....	(202)
5.4	挤出成型 .....	(203)
5.4.1	挤出成型过程 .....	(203)
5.4.2	挤出成型条件对催化剂性能的影响 .....	(204)
5.4.3	挤出成型设备 .....	(214)
5.5	转动成型 .....	(220)
5.5.1	转动成型原理 .....	(221)
5.5.2	转动成型条件对催化剂性能的影响 .....	(222)
5.5.3	转动成型设备 .....	(224)
5.6	喷雾干燥成型 .....	(227)
5.6.1	喷雾干燥工作原理 .....	(227)
5.6.2	喷雾干燥成型条件对催化剂性能的影响 .....	(230)
5.7	油中成型 .....	(234)
5.7.1	油氨柱成球 .....	(234)
5.7.2	油柱成球 .....	(236)
5.7.3	油中成型条件对催化剂性能的影响 .....	(237)
5.8	其他成型方法 .....	(240)
5.8.1	喷动造粒 .....	(240)
5.8.2	冷却造粒 .....	(241)
5.8.3	纤维状载体成型 .....	(242)
5.8.4	异形载体成型 .....	(243)
5.9	固体催化剂机械强度的基础研究 .....	(248)
5.9.1	固体催化剂床层整体堆积压碎强度模型 .....	(249)
5.9.2	浸渍与干燥过程催化剂强度影响因素分析 .....	(251)
5.9.3	焙烧过程催化剂强度影响因素分析 .....	(253)
5.9.4	硫化过程催化剂强度影响因素分析 .....	(254)
	参考文献 .....	(255)
	<b>第六章 浸渍</b> .....	(258)
6.1	载体 .....	(258)

6.1.1	载体的作用 .....	(258)
6.1.2	载体的选择 .....	(259)
6.1.3	常用工业载体的性质 .....	(260)
6.1.4	氧化铝载体 .....	(266)
6.1.5	非氧化铝载体 .....	(268)
6.2	浸渍 .....	(278)
6.2.1	浸渍基本原理 .....	(279)
6.2.2	浸渍过程影响因素 .....	(280)
6.2.3	浸渍液配制 .....	(288)
6.2.4	竞争吸附的作用 .....	(293)
6.2.5	活性组分浓度分布 .....	(294)
6.2.6	浸渍数学模型 .....	(304)
6.2.7	浸渍条件对催化剂性能的影响 .....	(307)
6.2.8	浸渍操作过程中的工程问题 .....	(324)
6.3	浸渍操作单元设备 .....	(329)
6.3.1	过饱和浸渍 .....	(329)
6.3.2	饱和浸渍 .....	(331)
6.3.3	流化床浸渍 .....	(332)
	参考文献 .....	(333)
<b>第七章</b>	<b>焙烧</b> .....	<b>(337)</b>
7.1	焙烧基本原理 .....	(337)
7.1.1	热分解 .....	(337)
7.1.2	固相反应 .....	(338)
7.1.3	晶型变化 .....	(339)
7.1.4	再结晶 .....	(339)
7.1.5	烧结 .....	(340)
7.2	焙烧条件对催化剂性能的影响 .....	(342)
7.2.1	比表面积和孔结构 .....	(342)
7.2.2	表面酸性 .....	(350)
7.2.3	晶型和微晶大小 .....	(353)

7.2.4	催化剂机械强度 .....	(354)
7.2.5	催化剂活性、稳定性 .....	(357)
7.3	焙烧操作中的工程问题 .....	(360)
7.3.1	载体和催化剂焙烧中发生飞温现象 .....	(360)
7.3.2	重整催化剂焙烧中出现灰球 .....	(361)
7.4	焙烧设备 .....	(361)
7.4.1	厢式焙烧炉 .....	(362)
7.4.2	回转式焙烧炉 .....	(363)
7.4.3	网带式焙烧炉 .....	(363)
7.4.4	隧道窑 .....	(363)
7.4.5	立式管式炉 .....	(364)
	参考文献 .....	(365)
<b>第八章</b>	<b>还原与硫化</b> .....	<b>(367)</b>
8.1	还原与硫化过程 .....	(367)
8.1.1	还原与硫化过程中的化学反应 .....	(368)
8.1.2	还原过程中的动力学 .....	(369)
8.2	还原与硫化条件对还原过程的影响 .....	(371)
8.2.1	重整催化剂 A .....	(371)
8.2.2	重整催化剂 B .....	(375)
8.2.3	合成氨催化剂 .....	(380)
8.2.4	B302Q 一氧化碳宽温(耐硫)变换催化剂 .....	(383)
8.3	还原过程对金属分散度的影响 .....	(385)
	参考文献 .....	(388)
<b>第九章</b>	<b>几类新型催化剂</b> .....	<b>(389)</b>
9.1	膜催化剂 .....	(389)
9.1.1	膜催化剂的制备 .....	(391)
9.1.2	膜催化剂的表征 .....	(396)
9.1.3	膜催化反应和膜反应器 .....	(404)
9.2	车用催化剂 .....	(406)
9.2.1	车用催化剂的特性 .....	(407)

9.2.2	车用催化剂载体 .....	(410)
9.2.3	车用催化剂 .....	(414)
9.3	超细颗粒催化剂 .....	(421)
9.3.1	超细颗粒的特性 .....	(421)
9.3.2	超细颗粒的化学性质 .....	(422)
9.3.3	超细颗粒的制备 .....	(423)
9.3.4	超细颗粒催化剂 .....	(429)
9.4	均相络合催化剂 .....	(432)
9.4.1	甲醇羰基化合成乙酸 .....	(432)
9.4.2	烯烃氢甲酰化反应 .....	(434)
9.4.3	不饱和烃加氢反应 .....	(440)
9.4.4	烃类氧化反应 .....	(448)
9.5	非晶态合金催化剂 .....	(458)
9.5.1	非晶态合金的特性 .....	(459)
9.5.2	非晶态合金的制备 .....	(460)
9.5.3	镍基非晶态合金加氢催化剂与磁稳定床反应器 研究开发 .....	(462)
	参考文献 .....	(465)
<b>第十章</b>	<b>催化剂工业放大</b> .....	<b>(468)</b>
10.1	工业放大的基本概念 .....	(468)
10.2	催化剂的工业放大过程 .....	(470)
10.2.1	技术交底 .....	(470)
10.2.2	准备工作 .....	(470)
10.2.3	工业放大实施中应注意的问题 .....	(472)
10.2.4	技术总结 .....	(472)
10.3	催化剂工业放大研究 .....	(472)
10.3.1	溶胶-凝胶法制备硅铝催化剂工业放大 .....	(472)
10.3.2	催化剂单元操作研究 .....	(478)
10.4	催化剂工业放大中技术因素的考察 .....	(481)
10.4.1	必控指标的选择和确定 .....	(481)



10.4.2	过饱和溶液浸渍法负载金属组分含量的调整 .....	(481)
10.4.3	选用贵金属组分的问题 .....	(483)
10.4.4	催化剂形状和粒度 .....	(484)
10.4.5	强度 .....	(484)
	参考文献 .....	(484)
<b>第十一章</b>	<b>催化剂装置工程设计 .....</b>	<b>(486)</b>
11.1	催化剂装置工程设计的基本原则 .....	(486)
11.2	催化剂装置工艺流程设计原则 .....	(488)
11.3	催化剂装置工程设备的工艺设计原则 .....	(490)
11.4	催化剂装置布置设计原则 .....	(497)
	参考文献 .....	(505)