

工业催化

王文兴编著

化学工业出版社

工业催化

王文兴 编著

化学工业出版社

本书从实用的观点出发，对工业催化和催化剂知识作了比较全面系统的叙述。全书共分十一章，前五章叙述催化作用的基本原理、催化剂的制备方法、性能测试、工业催化反应器及催化剂的选择；后六章简要介绍催化剂在氮肥、石油化工基础原料、合成纤维、合成橡胶、合成树脂等工业及环境保护中的应用。

本书可供石油化工、轻工等部门从事催化工作的工程技术人员、生产人员及技术管理干部阅读，也可供高等院校有关专业师生参考。

工 业 催 化

王文兴 编著

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168¹/₃₂ 印张17³/₄ 字数470千字 印数1—11,250

1978年12月北京第1版 1978年12月北京第1次印刷

书号15063·3029 定价1.70元

1.75

目 录

绪言	1
第一章 催化作用的基本概念	7
第一节 催化剂	7
第二节 催化剂的活性	8
第三节 催化剂的选择性	9
第四节 助催化剂	10
第五节 载体	16
一、载体的机械作用	17
二、载体的化学作用	18
第六节 催化剂毒物	20
一、催化剂毒物的种类和结构	20
二、可逆中毒与不可逆中毒	22
三、温度对中毒作用的影响	23
四、选择中毒和毒物的利用	23
五、催化剂中毒的预防和再生	24
第七节 吸附与催化	25
第八节 催化作用与反应速度	27
第九节 催化作用与化学平衡	29
第二章 催化剂的制造方法	31
第一节 沉淀法	33
一、沉淀剂和金属盐类的选择	33
二、溶液浓度的影响	33
三、温度的影响	36
四、pH值的影响	36

五、其他因素的影响	37
第二节 浸渍法	40
一、催化活性物质过量	40
二、催化活性物质适量	41
第三节 热分解法	43
一、热分解反应	43
二、热分解条件对分解产物的影响	44
第四节 熔融法	46
一、骨架催化剂	47
二、用于合成氨的铁催化剂	52
第五节 还原法	53
第六节 分子筛催化剂	57
一、分子筛的组成和结构	58
二、分子筛的性能和产生催化活性的机理	63
三、分子筛催化剂的制备	72
第七节 离子交换树脂催化剂	75
一、离子交换树脂的分类	75
二、离子交换催化的基本概念	77
三、离子交换催化的实际应用	79
第八节 均相络合催化剂的“固体化”	80
一、以聚苯乙烯为载体的固体化催化剂	82
二、含SiO ₂ 载体的固体催化剂	83
第九节 载体的分类和使用	83
一、小面积载体	84
二、大面积载体	85
三、其他载体物质	87
第十节 催化剂的成型方法	87
一、用压片机成型的方法	88
二、用挤压机成型的方法	92
三、球状催化剂的成型方法	93
四、微球裂化催化剂的制备	93
第十一节 催化剂的活化与再生	95

第三章 催化剂的研究和测试方法	97
第一节 多相催化宏观动力学的研究和催化剂扩散系数的测定方法	98
一、物质扩散对反应速度的影响	99
二、隔膜法研究宏观动力学和测定有效扩散系数	108
第二节 催化剂活性的测定方法	112
一、催化剂活性的表示方法	112
二、流动法	114
三、流动循环法	126
四、沸腾床催化剂的活性测定	132
五、微量催化色谱法	133
六、静态法	137
第三节 催化剂的比表面和孔结构的测定	139
一、催化剂的比表面和孔结构与催化性能的关系	139
二、催化剂比表面的测定	148
三、复杂催化剂不同表面的分别测定	152
四、催化剂孔结构的测定	156
第四节 X-射线结构分析在催化剂研究中的应用	165
一、物相组成的测定	165
二、晶胞常数的测定	169
三、微晶大小的测定	169
第五节 差热分析在催化剂研究中的应用	170
一、差热分析的基本原理	170
二、差热分析的某些应用	172
第六节 电子显微镜在催化剂研究中的应用	174
一、催化剂微晶大小分布的测定	174
二、催化剂微粒形态和多孔结构的观察	179
第七节 催化剂强度的测定方法	184
一、固定床催化剂强度的测定	184
二、流化床催化剂强度的测定	185
三、在介质和温度作用下催化剂强度的测定	186
第八节 其他近代物理方法	187

一、电子顺磁共振(ESR或EPR)	187
二、核磁共振(NMR)	188
三、莫斯鲍波谱	189
四、欧歇电子光谱(AES)	190
五、电子探针	191
第四章 工业催化剂和工业催化反应器	192
第一节 对工业催化剂的性能要求	192
第二节 工业催化过程的机理	194
第三节 对工业反应器的基本要求	197
第四节 固定床催化反应器	198
一、单层绝热反应器	199
二、多段绝热反应器	200
三、列管式反应器	205
四、本身热交换型反应器	208
五、径向反应器	210
六、薄层催化剂反应器	212
第五节 流化床反应器	214
一、固体流态化基本原理	215
二、催化剂流化床的基本工艺特点	218
三、流化床反应器的型式	224
第五章 工业催化剂的选择问题	231
第一节 催化剂选择的前提	231
一、现有催化剂的改进	231
二、利用现有原料研制催化剂	232
三、为制备具有指定性能的产品而研制催化剂	233
四、催化反应的热力学考察	234
五、催化反应的分类	237
第二节 催化剂的选择	238
一、氧化-还原催化反应	239
二、酸-碱催化反应	248
第三节 今后的发展动向	252

第六章 氮肥工业催化剂	253
第一节 烃类加氢脱硫催化剂	253
一、有机硫化物催化氢解反应	257
二、有机硫化物氢解催化剂——钨酸钴	259
三、氧化锌脱硫剂	263
第二节 烃类蒸汽转化催化剂	266
一、烃类蒸汽催化转化反应	266
二、转化催化剂	269
三、转化催化剂的中毒和再生	276
第三节 一氧化碳变换催化剂	278
一、一氧化碳变换反应	278
二、中温变换催化剂	280
三、低温变换催化剂	283
第四节 甲烷化催化剂	287
一、甲烷化反应	287
二、甲烷化催化剂	289
三、甲烷化催化剂的活性降低和中毒	290
第五节 氨合成催化剂	290
一、氨合成的化学反应	291
二、氨合成催化剂	292
三、铁催化剂的中毒	295
四、催化剂的还原	296
第六节 氨氧化制硝酸催化剂	297
一、氨催化氧化的化学反应	297
二、铂系催化剂和非铂系催化剂	300
第七章 石油化工基础原料生产用的催化剂	313
第一节 裂解气选择催化加氢脱炔烃	313
一、除炔过程中的化学反应	313
二、乙炔加氢用催化剂的选择和制备	317
三、工业催化加氢用的催化剂	319
第二节 裂解汽油催化加氢	321

一、裂解汽油的加氢反应	322
二、催化加氢的工艺	322
第三节 催化重整法生成芳烃	323
一、催化重整过程中的化学反应	324
二、重整催化剂	326
三、铂重整工艺	333
四、铂重整的催化毒物	334
五、铂-氧化铝重整催化剂的再生	335
六、重整原料的加氢处理	337
第八章 合成纤维工业用催化剂	341
第一节 聚酯纤维用催化剂	341
一、生产对二甲苯用催化剂	343
二、由对二甲苯氧化制对苯二甲酸和苯二甲酸二甲酯	361
三、亨格尔法制对苯二甲酸	369
四、由对苯二甲酸制苯二甲酸二甲酯	373
五、缩聚	379
第二节 聚酰胺纤维用催化剂	383
一、己内酰胺的生产	383
二、己二酸的生产	391
三、己二胺的生产	392
第三节 丙烯腈生产用的催化剂	395
一、钼酸铋系统催化剂	399
二、钼酸盐系统催化剂	401
三、杂多酸盐系统催化剂	402
四、含铈催化剂系统	404
第四节 聚乙烯醇纤维用催化剂	407
一、用乙炔为原料合成醋酸乙烯	408
二、用乙烯为原料合成醋酸乙烯	408
第九章 合成橡胶工业用催化剂	414
第一节 合成丁苯橡胶用催化剂	415
一、丁二烯合成用催化剂	415

二、合成苯乙烯用催化剂	423
三、丁苯橡胶聚合用催化剂体系	426
第二节 合成异戊橡胶用催化剂	430
一、合成异戊二烯用催化剂	431
二、异戊二烯聚合用催化剂体系	442
第三节 合成聚丁二烯橡胶用催化剂体系	448
第四节 合成乙丙橡胶用催化剂	455
第十章 合成树脂工业用催化剂	462
第一节 聚乙烯	462
一、聚乙烯概况	462
二、聚乙烯高效催化剂的研究和使用	464
第二节 聚丙烯	471
一、聚丙烯生产技术现状	471
二、聚丙烯催化剂的改进和发展	473
第三节 聚氯乙烯	499
一、工业上制取氯乙烯用的催化剂	499
二、用于氯乙烯聚合的引发(催化)剂	506
第四节 聚苯乙烯	516
第十一章 环境保护用催化剂	517
第一节 重油脱硫催化剂	518
一、残油催化加氢脱硫工艺	520
二、加氢脱硫催化剂	522
第二节 排烟脱硫催化剂	524
一、催化脱硫工艺	524
二、排烟脱硫催化剂	526
第三节 固定发生源烃类净化催化剂	527
一、光化学反应	527
二、烃类净化催化工艺	530
三、烃类完全氧化催化剂	533
第四节 排气中氮氧化物净化催化剂	534
一、催化还原净化工艺	535

二、氧化氮净化催化剂	541
第五节 恶臭物质净化催化剂	544
一、催化燃烧脱臭工艺	545
二、处理臭气的催化剂	545
第六节 汽车排气净化催化剂	546
一、汽车尾气净化催化剂应当具有的性能	546
二、汽车排气净化转化器	547
三、汽车排气净化催化剂	548
第七节 废水中微量耗氧物质的催化氧化处理	551
一、无机COD物质的去除	553
二、有机污染物的氧化去除	555

绪 言

现代化学工业、石油加工工业、食品工业以及其他一些工业部门广泛地使用催化剂。而在化学工业中，催化过程占全部化学过程的80%以上。

采用催化方法可以大幅度降低产品成本，提高产品质量，并且合成用其他方法不能制得的产品。

许多重要的化工过程，如氨的合成和接触法生产硫酸，不用催化剂时，反应速度非常慢，根本不能进行工业生产。在基本有机合成工业中，常常由给定的同一原料，用不同的催化剂可以制得不同的产品。如用乙烯和氧为原料，采用银催化剂时制得环氧乙烷；当采用钯催化剂时可生产乙醛。在分子合成工业中，利用催化剂的特殊作用，还可以制得分子结构不同，因而具有不同性能的高分子合成材料。如在丙烯聚合时，用三氯化钛和烷基铝为催化剂，可得到等规结构的聚丙烯。因此，毫不夸张的说，没有现代催化科学的发展和催化剂的广泛应用，就没有现代的化学工业。

随着世界工业的迅速发展，保护人类赖以生存的大气、水和土壤，防止污染是一个刻不容缓的任务。要求尽快地解决造成污染环境的现有工艺和研究无污染排出的新工艺，在这方面，催化剂也越来越起到重要作用。

其实，就是人类本身的机体代谢过程（生物化学过程）也是借助于选择性极高的催化剂来进行的。这种催化剂在生物化学中称为酶。患病时这些代谢过程就发生失调、紊乱，这时在人体血液中会发现某种酶的缺少或过剩。利用测定血液中转氨酶浓度的升高来确定急性肝炎就是一个例子。

大概催化剂在有生物时就开始了它的作用。

我国很早以前利用发酵方法酿酒和制醋，是催化剂在古代最重要的应用。而这些方法就其基本原理，现在还在沿用。

催化研究的历史大致可分为三个阶段。四十年代以前是一个阶段，这是催化工业发展的初期。下边按年代顺序列出这个时期内一些厂商发明的重要的工业催化过程：

1875年	沃·克莱门特等	以铂为催化剂接触法制硫酸工业化
1889年	默尔金-洛塞泽考姆工厂	由甲醇生产甲醛
1907年	格罗斯菲尔德和桑斯	油脂加氢生产硬化油建厂
1910年	格林施泰因	从乙炔开始生产乙醛
1913年	巴登苯胺纯碱公司	合成氨建厂
1916年	施劳特等	四氢化萘建厂
1917年	隆斯发电厂	从乙炔合成醇建厂
1923年	巴登苯胺纯碱公司	合成甲醇工业化
1924年	巴登苯胺纯碱公司	由一氧化碳和氨开始生产氰氢酸
1927年	法本工业公司	由煤和焦高压加氢建厂
1934年	鲁尔化学公司	费歇法合成石油建厂

四十年代到五十年代末是第二个阶段。在这个阶段中，作为化学领域的一个新分支，多相催化剂的研究引起普遍重视，发展了吸附-反应理论和动力学，奠定了催化学科的基础。正如在合成氨的例子中所叙述的那样，这些理论和当时的重要催化过程的联系是较为密切的。多相催化理论成为化学领域的一个“热门”。催化反应和催化剂范围的不断扩大，力求归纳出一个元素或化合物的“催化周期表”，以便发现规律性。实验方法和技术不断有新的发展，各种近代物理方法的应用使催化研究取得了较大进展。在多

相催化的各个方面（催化剂、催化反应、吸附、动力学以及扩散作用等）各种观点的理论和学派相继出现。催化实践和理论的迅速发展又进一步揭示了多相催化的生命力，同时也使人们意识到催化作用的复杂性。六十年代以来是第三个阶段，随着石油炼制和石油化工的发展，有机化工和合成材料工业的原料基础由煤转向石油和天然气，促进了工业催化剂的高速发展。新型高效催化剂层出不穷，生产工艺因催化剂的改进而步步更新，并通过不同领域的渗透，突破原有催化学科的格局的工作取得了一些重要进展：酶催化的固载化和工业化，络合固定氮的进展，均相多相化、乙烯酮银、分子筛、多金属催化剂等等的出现，使人们在催化实践中愈来愈认识到催化剂是发展化学工业的主要环节。

但是催化理论的发展还落后于它的工业实践，至今还没有普遍性的催化理论。目前要找到一种能在工业上应用的新的催化剂，主要靠实践经验和局部理论规律。

工业生产的迅速发展，要求解释在生产中遇到的许多现象和问题，以及科学的选择催化剂，这就推动了催化理论的发展。很早就有人试图在理论上解释催化现象。但是开始系统的理论研究，大约只有50年的历史。

1925年，泰勒根据气体在催化剂表面上的吸附和毒物的作用提出了活性中心理论。这个理论认为，并不是催化剂的全部表面都有活性，而只有某些部位，如催化剂晶体的边、角、晶面以及晶体结构中的缺陷等才具有活性。

活性中心理论在巴兰金的多位理论中得到进一步发展。1929年巴兰金提出几何对应原理。这个原理认为，催化剂晶体的结晶格子是催化活性中心，结晶格子的结构和几何尺寸与反应分子的几何尺寸必须相对应才能发生催化现象。到1955年巴兰金又补充提出了能量对应原理，即反应分子与催化剂除几何结构的对应外，还必须具有结合的能量条件。因为催化反应的发生取决于反应物分子与催化剂表面上原子结合的强弱。这个理论曾预言某种物质对某种反应具有催化活性，并得到了实验验证。

在活性中心理论的基础上，柯巴捷夫1939年提出了活性集团理论。这个理论认为催化剂的活性中心是由催化剂表面上未形成结晶的几个原子形成的。这个理论假设的物理模型在数学计算的基础上用实验进行了验证。显然活性集团理论和多位理论的原则基础是不同的；一个是结晶相，另一个是非晶相。但是关于活性中心的结构都是价态不饱和的原子集团这个问题则是一致的。

由豪费、道顿、沃肯斯坦、施瓦布、布达特等人倡导的催化作用的电子理论，近二十五年来有了很大的发展。因为多相催化作用所引起的反应分子的变形是靠价电子的移动而实现的。就是说反应分子的化学吸附、进行表面反应和生成物的脱附是依靠催化剂的电子参加而实现的。因此试图将固体的催化性质与其电子结构联系起来就是很自然的了。例如将金属的d-电子特征、固体的电导率、电子逸出功与催化性质联系起来，已进行了大量的工作。

近十年来，一些物理学工作者相继提出了各种新的理论观点，这些理论观点都有待于进一步的发展和实验验证。有关多相催化的理论现状，可参看有关专著。

在从固体物理理论出发开展多相催化理论研究的同时，应当注意到催化过程的化学本质。这方面鲍列斯柯夫等一直认为：固体的催化性质主要决定于它的化学组成，而与其制备方法无关。他们用一系列纯化的金属进行实验，测得的催化剂的比活性（催化剂单位表面上呈现的活性）基本上是一致的。

近年来虽然大家对某些理论工作有不同的见解和评价，但较普遍地认为需要注意催化理论研究脱离工业实际的倾向。理论工作中受到较多称赞的不是系统性、概括性的理论，而是那些从催化剂和催化反应的细致考察中发现新现象和提出新观点的基础研究和实验技术。

目前看来，在催化剂、催化作用和催化动力学三方面相互关联的配合研究下，将某些已建立的局部规律进一步统一起来是可能的，以便将来从目前大量经验式的试探逐步过渡到根据反应的

特点设计催化剂类别和组成；从催化剂性能的要求设计制备方法；从实验室的结果设计放大试验工作。探索过程中，解决问题的关键是取决于对具体矛盾的科学分析和判断，并通过实验技术的改进来揭示矛盾所在，在深入实际的基础上随着实践的进展而不断发展催化科学，方是今后工作的正确方向。

由于物质化学性质变化规律的基础是元素周期律，所以本书关于催化剂的选择规律这一章，就是将元素及其化合物的催化性质与其在周期表上的位置相联系编写的。因为化学工作者都熟悉元素周期律，这样就便于理解和在实际工作中运用。

目前，实现一个工业催化过程，在一般情况下包括下列三个步骤：（1）催化剂的选择；（2）催化过程条件的选择；（3）催化反应器类型的选择和设计。这三个问题是彼此相关联的。

通常催化剂的选择工作量最大，特别是对一个多相催化过程首次工业化。一种催化剂的筛选包括主要活性物质、助催化剂、载体和制备方法的选择。对一个工业催化剂来说，具体的制备程序尤其重要。故在本书中专列一章讲述催化剂的典型制法。由于工业催化剂必须满足工业化的许多基本条件：活性、选择性、强度、耐毒物性能、颗粒形状和大小、耐热性以及反应器中的流体力学特性等等。其中有些性能还互有矛盾，所以对于一个新型催化剂，由实验室开始研制到投入工业生产，往往需要许多年的时间才能完成。即使更新一个工业催化剂，通常也要3~5年的时间。例如丙烯氨氧化法生产丙烯腈的催化剂，美国索亥俄公司1950年开始研制，1959年磷钼铋催化剂才投入工业生产，1966年开发了牌号为C-21的铈锶催化剂，1972年又为牌号C-41的催化剂所更新。

为了研制性能优良的催化剂，必须进行催化剂物理和化学性质测定和研究。例如催化剂的孔结构、表面状态、体相结构以及电学和磁学性质等等。所采用的工具有经典的和近代的物理化学仪器。

关于反应最适条件的选择是化学动力学的任务。首先在实验

室里进行催化反应机理的研究，导出动力学方程式。根据催化反应的动力学规律，决定过程进行的最适条件和充分发挥催化剂潜在化学能力的结构。同时也应考虑到与多相催化过程紧密相联的物质扩散和热传递过程。所有这些，在多相催化中称为宏观动力学。很明显，有关化学动力学和宏观动力学规律的知识，不仅在决定反应最适条件时是必需的，而且在筛选工业催化剂时也是需要的。

催化反应器类型的选择和设计，在实现一个工业催化过程中是很重要的一步，这一步与过程进行的条件有密切地联系。因为不仅反应条件决定着反应器的结构，而且反应器结构本身也对进行反应的条件提出一定的要求和限制。工业催化反应器有各种各样的类型和结构。要正确而有根据地选择最佳的催化反应器，一方面要凭经验，另一方面也需要在催化反应器里进行的流体动力学和热物理过程等有关的知识。这是工业催化科研中的一个重要课题，近几年来发展很快，形成“催化反应工程”的新型学科。本书第四章仅从工业催化剂各种使用条件出发，简要叙述工业上应用较广的反应器的类型和结构。

根据以上所述，确定了本书的内容和层次。第一章介绍有关多相催化作用的基本概念。第二章叙述工业催化剂常用的制备方法。第三章讲述催化剂的主要测试方法及其应用。第四章综述各种工业催化反应器的类型和结构。第五章从化学观点用元素周期律来阐明催化剂选择的某些规律。从第六章至第十一章综述现代化学工业和环境保护中采用的催化剂的现状。