

催化剂的有效实际应用

CUIHUAJI DE YOUXIAO SHIJI
YINGYONG



〔日〕 山中龙雄 著

化学工业出版社

81.297
111
0.2

催化剂的有效实际应用

[日]山中龙雄 著

周汝忠 孟道 郑菁英 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自“催化剂化学的进展——有效的实际应用方法”一书。

本书作者从事催化剂研究数十年，有很丰富的实际经验。书中系统地阐述了载体对催化剂的影响、工业用催化剂的选择方法、催化剂在有机化学反应中的作用、催化剂中毒的原因及防止活性下降的措施，尤其注重催化剂在治理环境污染中的实际应用。本书的实用性强，有很大的参考价值。

本书可供有机合成、石油化工和环境治理方面的研究人员、技术人员和高等院校的教师、研究生和大学生参考。

参加本书翻译工作的有周汝忠（第一、二、四、六章）、王道（第三、七章）和郑菁英（第五章）。在本书译校过程中，张质贤先生给予了指导。

〔日〕山中龙雄 著

别册化学工業 触媒化学の进步

—有效利用法と实际—

Vol. 26 No. 8 MAY 1982

催化剂的有效实际应用

周汝忠 王道 郑菁英 译

责任编辑：刘敦贵

封面设计：许立

化学工业出版社出版发行

（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经销

开本850×1168¹/₃₂印张18³/₄字数515千字

1988年11月第1版 1988年11月北京第1次印刷

印 数 1—2,800

ISBN 7-5025-0155-X/TQ·117

定 价 7.00元

目 录

第一章 载体对金属催化剂的影响	1
1. 载体的形状	2
1.1 颗粒外形尺寸对液相反应的影响	2
1.2 催化剂的形状对气相反应的影响	2
2. 催化剂物质的负载量	5
2.1 铂族催化剂	5
2.2 非贵金属催化剂	6
2.3 对于不同负载量的研究	9
3. 载体的种类	10
3.1 载体对加氢反应的影响	10
3.2 载体对处理 NO_x 的催化剂的影响	12
3.3 载体对钨催化剂的影响	13
3.4 载体对铂催化剂的影响	18
4. 载体与支撑体的选用	20
4.1 载体与支撑体的不同点	20
4.2 在气相反应中载体与支撑体的选用	21
4.3 在液相反应中载体与支撑体的选用	21
5. 双功能催化剂的例子	22
5.1 相互促进作用	22
5.2 载体作用的机理	22
6. 载体酸度的影响	26
6.1 重整催化剂	26
6.2 二甲苯异构化的催化剂	26
6.3 精制 C_4 烯烃的催化剂	28
7. 氧化铝微孔径的影响	29
7.1 合成醋酸乙烯的催化剂	29
7.2 原油、重油脱硫催化剂	29
7.3 载体对脱氮催化剂寿命的影响	30

第二章 固体催化剂活性的下降及其防止措施	83
1. 有关催化剂的预备知识	35
1.1 催化剂是一种什么样的物质	35
1.2 催化剂不等同于一般化学药品	39
2. 催化活性下降的原因及其防止措施	47
2.1 催化活性下降原因的分类	47
2.2 有毒化作用的非金属元素及其化合物	50
2.3 形成催化剂毒物的金属元素及其化合物	55
2.4 碳化合物引起的失活作用	61
2.5 因中毒引起催化活性下降的状况	63
2.6 由催化剂毒物以外的因素引起的失活现象	80
2.7 反应物质是否适宜的试验及除掉毒物的要领	103
第三章 铂族金属的催化反应	109
1. 氧化	110
1.1 烯烃的液相氧化	110
1.2 烯烃的气相氧化	111
1.3 复杂烯烃的氧化	112
1.4 氧化偶合	113
1.5 乙酰氧基化	115
1.6 烷基芳烃的氧化	116
1.7 醇的氧化	116
1.8 气相氧化	123
2. 钨、钼四氧化物的催化氧化	126
2.1 四氧化钨的催化氧化	126
2.2 四氧化钼的催化氧化	136
3. 脱氢	143
3.1 概要	143
3.2 芳构化	143
3.3 新键的生成	152
3.4 酮脱氢	156
3.5 脱氢和异构化	158
3.6 氢接受体的使用方法	162
3.7 官能团的脱除	165

4. 均相加氢	175
4.1 催化剂	175
4.2 烯烃	175
4.3 硫化物	179
4.4 加标记	179
4.5 消歧化	180
4.6 不对称加氢	180
4.7 其他	181
5. 选择加氢	182
5.1 选择加氢概要	182
5.2 炔类三键	183
5.3 烯类双键	186
5.4 硝基加氢	192
5.5 芳环	199
5.6 腈类	204
5.7 肟类	206
5.8 羰类	208
5.9 碳—氮键	210
5.10 还原性胺化	212
5.11 还原性烷基化	212
5.12 含氧、氮烯丙基化合物的氢解	213
5.13 脱苄	213
5.14 脱卤	216
5.15 羧基、醇等氢解	220
6. 异构化	232
6.1 双键移动	232
6.2 各种异构化	236
7. 齐聚、调聚、缩合	241
7.1 烯烃的齐聚	241
7.2 炔烃的齐聚	243
7.3 烯烃的调聚	243
7.4 烯烃的二烯加成	248
7.5 缩合	249

8. 羰基化和加氢甲酰化	251
8.1 催化剂	251
8.2 炔属化合物	252
8.3 胺类	253
8.4 叠氮化物、醇类、卤化物	254
8.5 烯烃	255
8.6 二烯的羰基化	259
8.7 烯烃化合物的羰基化	261
8.8 硝基化合物	263
第四章 催化剂在污染防治技术中的应用	267
1. 防治污染用的催化剂的基础知识	268
1.1 催化反应的例子	268
1.2 催化剂的定义	271
1.3 催化剂的用量	271
1.4 铂族催化剂的特性	272
1.5 催化剂的组成	273
1.6 按相分类	274
1.7 催化反应的机理	274
2. 完全氧化反应的机理	276
2.1 吸附氧的状态及其反应特性	276
2.2 完全氧化催化剂的顺序	277
2.3 完全氧化催化剂的性能	279
3. 有机化合物的完全氧化催化剂及其作用	282
3.1 催化燃烧的概况	282
3.2 碳氢化合物的完全氧化	283
3.3 净化空气中有害碳氢化物装置的概况及反应实例	290
3.4 催化剂活性下降的原因及防止措施	294
4. 氮氧化物的催化处理	298
4.1 氮氧化物催化处理时的反应	298
4.2 催化剂的种类及其性能的比较	300
4.3 催化活性下降的原因及防止措施	304
4.4 有氧存在时氮氧化物的催化处理	311
4.5 二氧化硫和氮氧化物的催化还原	322

4.6	在氮氧化物的催化还原中氨的生成及其防止	327
5.	工厂和汽车排气净化的实例	355
5.1	从工厂及其它方面排出的有害气体的净化实例	355
5.2	汽车排气净化的实例及防止所用催化剂的活性下降	372
第五章	催化剂在污染防治技术中的应用 (续)	395
1.	有机溶剂、恶臭的催化净化	395
1.1	光化学烟雾的形成与有机溶剂的关系	395
1.2	直接燃烧法的优点和存在的问题	398
1.3	吸附法的优点和存在的问题	404
1.4	其它除臭方法及其优缺点的概述	404
1.5	催化燃烧法的实际应用	405
1.6	实施催化燃烧法的例子	419
2.	氮氧化物催化净化技术的展望及其问题	432
2.1	氮氧化物的发生源	432
2.2	氮氧化物排放的现状	434
2.3	大气中氮氧化物的循环	438
2.4	氮氧化物对人体的影响	439
2.5	脱氮法的种类	440
2.6	目前未广泛采用的脱氮方法的概况	441
2.7	湿式脱氮法的概况	448
2.8	氮氧化物的催化氧化	452
2.9	一氧化碳、氢、碳氢化物对氮氧化物的催化还原	455
2.10	氨对氮氧化物的催化还原	501
2.11	各种氨法脱氮工艺的概况	528
3.	汽车排气净化催化剂的进展	545
3.1	汽车排气净化催化剂的劣化	545
3.2	耐高温催化剂	549
3.3	三元催化剂 (TWC催化剂)	550
3.4	负载于玻璃纤维上的催化剂	553
第六章	催化剂研究的回顾	560
1.	投师于催化化学的研究	560
1.1	Sabatier的故事	560
1.2	Sabatier的实验方法	561

2. 催化法制取苯胺的试验	562
2.1 部分中毒的镍催化剂和铜催化剂的关系	562
2.2 ⁷¹ 镍-铜催化剂	563
2.3 催化剂的制备	563
2.4 制备苯胺的中间试验	564
2.5 由失败所想到的	566
2.6 工业催化剂的形状的回顾	566
3. 研究工作中的故事	567
3.1 天然气（主要是甲烷）的利用	567
3.2 原料气的精制	571
4. 铂族催化剂的部分中毒	575
4.1 钨-硅藻土催化剂的部分中毒	575
4.2 部分中毒的回顾	581
第七章 工业催化剂的选择方法	585
1. 工业催化剂的形状	585
2. 市售催化剂的种类	586
3. 催化剂与一般试剂的差异	587
3.1 金属催化剂	588
3.2 氧化铝	588
3.3 脱硫催化剂	588
3.4 Pt/Al ₂ O ₃ 催化剂	588
3.5 Cu—Cr 催化剂	589
4. 选择工业催化剂的要点	589
4.1 工业催化剂应具备的条件	589
4.2 催化剂寿命的表示方法	589
4.3 市售催化剂的选择方法	590
5. 与厂家的往来	590
5.1 订购催化剂的方法	590
5.2 催化剂活性的再生	591
5.3 废催化剂的回收	591
《结束语》	591

第一章 载体对金属催化剂的影响

前 言

在各种催化反应中使用的催化剂，有许多是附有载体的，载体不单单是催化剂的支持体，所以必须选择合适的材料作载体。由于许多载体能参与反应，一般将具有这种作用的催化剂称作双功能催化剂 (dual function catalyst)。除此以外，为了控制副反应，还有把几种功能合在一起，成为具有多功能的催化剂 (multifunction catalyst)。这些催化剂都是由于使用了合适的载体，才使目的反应能有效地进行。由此可见，在实用催化剂中，载体影响催化剂的寿命，其作用之大是出乎意料的。基于这种观点，下面通过实例来考查载体对实用催化剂的影响。

催化反应有均相和多相之分，后者的催化剂通常是固体，这是本书所要讨论的。使用固体催化剂进行反应时，根据催化剂和反应物质的相态，又可以把催化反应分为两类：a) 气-固多相；b) 液-固多相。一般称 a) 为气相反应，称 b) 为液相反应。在 a) 和 b) 中，用相同的催化剂进行同一种反应（例如氧化反应）时，其生成物也各不相同，这种实例很多，仅举两例如下。

乙醇水溶液在Pt-Al₂O₃催化剂上进行液相氧化时，生成乙醛和醋酸；若进行气相氧化时，就生成二氧化碳和水。同样，乙二醇进行液相氧化时，生成乙二醛；若进行气相氧化，就生成二氧化碳和水。由此可知，在讨论催化作用时，必须明确地区分气相和液相。

本书是作者于1976年12月3日在关东地区催化学会召开的“实

用催化剂的制备——如何选择载体”会议上^①所做的报告，后经稍加修改而写成的，当天参加会议的人数约二百余人。

1. 载体的形状

1.1 颗粒外形尺寸对液相反应的影响

催化剂颗粒的外形尺寸对液相反应有很大的影响，颗粒尺寸愈小，愈容易促进反应。以溶解于醋酸中的硝基苯在常温常压下的加氢反应为例进行说明。在用量相同的 Pt-C 催化剂存在下进行反应时，可以看到，筛目数不同的催化剂，加氢反应的速度也不同，如表1-1所示⁽¹⁾。由表1-1可知，用150目以上的催化剂，加氢反应的速度为40~60目催化剂的6倍。

表 1-1 颗粒尺寸对加氢速度的影响^①
(硝基苯在醋酸中加氢)

颗粒大小	Pt的负载量, %	以相同量催化剂为基准的相对加氢速度
40~60目	1.0	1.0
60~80目	1.0	1.6
80~100目	1.02	1.9
100~150目	1.07	2.5
150目以上	1.43	5.9

① 催化剂为 100mgPt/C，室温，大气压。

因此，将催化剂磨细就可以提高催化剂的活性，用研钵或球磨机磨细，可以使活性提高1.5~2.0倍。从实用上来看，这种方法会影响过滤分离，对此，可以采用过筛或者降低活性的办法适当提高颗粒的尺寸。

1.2 催化剂的形状对气相反应的影响

① 报告会上有以下报告人及题目：

1. Introductory Talk (茨城大) 网崎 进
2. 担持金属と担体との相互作用 (东工大资源研) 尾崎 萃
3. 金属触媒反応にすける担体の影响 笔者
4. 反应の选择性に対する触媒担体の影响 (三菱化成) 网野 毅

在气相反应中，为了节省能量，希望降低催化剂床层的阻力，处理的气体量越大，这种影响就越大。颗粒直径太小，内部阻力就要增大，因此要把颗粒的直径增大到允许的限度。

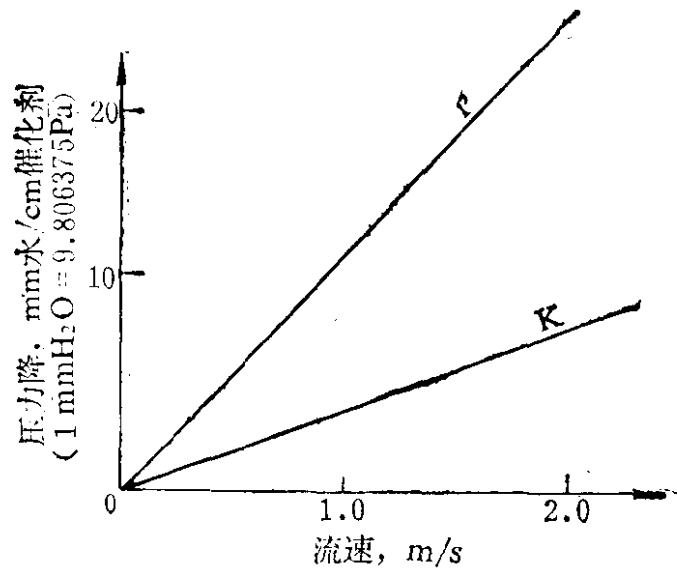


图 1-1 颗粒形和球形催化剂的压降

P—颗粒形

K—球形

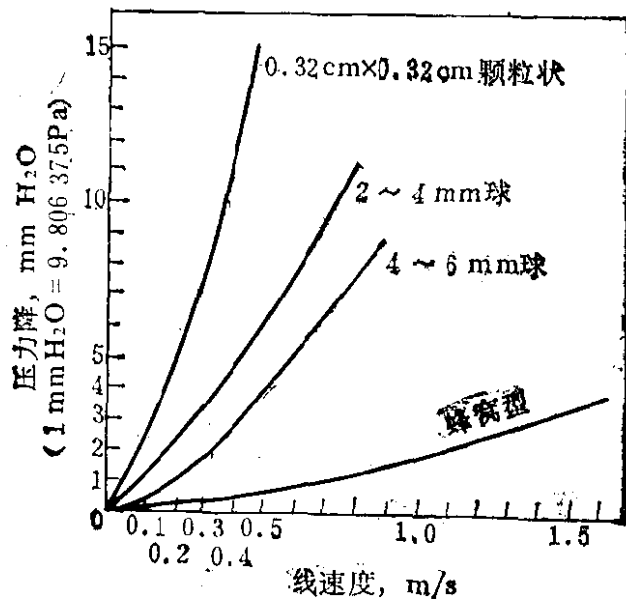


图 1-2 催化剂的形状和压降的关系

催化剂床层高度: 40mm;

流体: N_2 ;

温度: 常温;

压力: 大气压

对于流动阻力，即使颗粒的直径相同，由于形状（颗粒形和球形）不同，其阻力也有差别。从图1-1中的压力降 ΔP 可以看出这种差别是明显的。图1-2是三种形状催化剂的压降比较，压降最小的是蜂窝形，表1-2^[2]是进一步比较球形和蜂窝形的压降。

表 1-2 蜂窝形和颗粒形催化剂载体的性能比较

	蜂窝形		颗粒形	
	70.p.i	4 ¹ / ₂ e.p.i	1/8英寸 (0.8cm)	1/4英寸 (0.6cm)
表面积(m ² /L)				
外表面积	1.98	1.17	1.11	0.48
催化剂表面积	4×10 ⁵	4×10 ⁵	1.28×10 ⁵	3.44×10 ⁵
填充床的空隙度(%)	65~70	82		
线速度为20ft/sec(6.1m/s)				
压力为100lb/in ² (表压)(6.89×10 ⁻¹ Pa)				
温度为500℃时，				
每英尺深度的压降 (lb/in ²)	0.6(4.1×10 ⁻³ Pa)	0.3(2.1×10 ⁻³ Pa)	16.5(113.7×10 ⁻³ Pa)	10.1(69.6×10 ⁻³ Pa)
压降为1(6.89×10 ⁻³ Pa)	1.25	1.0	4.0	3.25
时的容径比				
操作条件:				
蜂窝形 空速 100,000				
颗粒形 空速 60,000				
以4 ¹ / ₂ e.p.i蜂窝形的值为1)				
工业上可能使用的空速 (标准每小时立方英尺/ 立方英尺)	90,000~ 140,000	90,000~ 140,000	20,000~ 60,000	20,000~ 60,000
床层定向限制	没有限制，可以水平也可以 垂直安装		一般来说，催化剂必须呈垂 直柱体，气体向下流动	

● 沿每英寸长度的孔数。

由图1-2和表1-2可知，蜂窝形支撑体的外观表面积比球形的大，所以它的压降小。

蜂窝形催化剂在实用化方面的进展，主要是用在有机溶剂、恶臭的催化氧化处理和汽车排气的净化。在这些方面，也可以使用球形催化剂。用于汽车的球形 Al_2O_3 载体，除了需要热容量小能迅速升高温度以外，还需要提高它的耐磨性。

2. 催化剂物质的负载量

2.1 铂族催化剂

2.1.1 粉状催化剂

粉状催化剂可供液相反应使用。从粉状催化剂的负载量来看，可用负载率为1~10%（重量）的铂族金属，实际上常用的是2~5%，而负载率为5%的用途特别广。负载10%以上的，只用于特殊用途，如催化剂容易中毒的场合。表1-3为钯含量为1~3%的Pd—C催化剂对硝基苯加氢反应速度的影响。

表 1-3 在醋酸中硝基苯的加氢作用①

催 化 剂	催化剂用量 (mg)	Pd用量 (mg)	相对速度
Pd含量			
1%	500	5	7.6
3%	166	5	3.5
5%	100	5	1.8
10%	50	5	1.2
30%	16.6	5	1.0

① 每个实验都是在室温和大气压下完成，表中的催化剂载体均是500毫克活性炭。正如表中所示，所有反应速度的变化并不像表中金属百分率的变化那么大。数值改变的大小取决于作用物的性质。

由表1-3可知，Pd的用量虽然都是5毫克，但是反应速度的比率相差近7倍。这可做如下解释：随着Pd浓度的增加，晶体长大。可以认为，将Pd负载得越薄，反应效率越高。催化剂用量过多时，

实际上反而不理想，所以需要通过试验求出最佳浓度。对于 Pd 来说，其含量若减少到 0.5% 以下，效率会迅速下降，实际上可用 1% 以上的 Pd。

以粉状 Al_2O_3 、硅藻土、 BaSO_4 、 CaCO_3 等为载体的催化剂，用途不多，大部分是负载于炭上。人造刚玉型催化剂^①多数情况下不用载体，可直接用于反应。

2.1.2 固体催化剂

负载铂族金属的固体催化剂，其形状有 5 种类型：（1）颗粒形；（2）球形；（3）碎块（无定形）；（4）挤压成型；（5）蜂窝形（见图 1-3-a）。（1）、（2）、（3）只在表面上负载金属，从重量百分比来看，一般为 0.1~1%，但是在表面上的金属浓度是它的 10 倍左右。实际应用的大多为含 0.1~0.5% 的金属，主要用于气相反应。

（4）是把含有 0.2~1.0% 金属的粉状催化剂做成直径为 2~5 毫米的圆柱体，此时金属的浓度在圆柱体内外都相同。它可用于石油的重整和二甲苯的异构化等 300℃ 以上的气相反应。

图 1-3-b 表示在蜂窝形支撑体表面上负载薄层金属的催化剂，每一升蜂窝体负载 0.5~1.0 克的金属。这种支撑体能耐高温，但耐高温的程度不同，在 700℃ 以上使用时，要选择耐高温性好的支撑体。

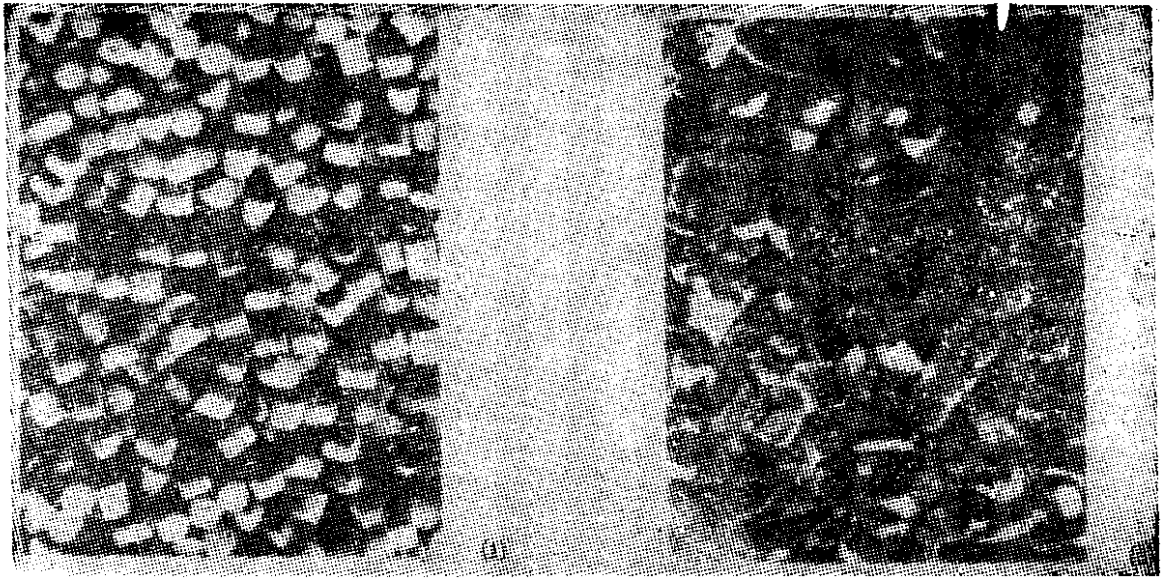
2.2 非贵金属催化剂

2.2.1 粉状催化剂

负载型非贵金属催化剂中，被广泛大量应用的是 Ni-硅藻土，它含 30~50%（重量）的 Ni。这种催化剂是将负载于硅藻土上的碱式碳酸镍 $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3]$ 加热分解后，用氢气还原而制成的。市场上出售的催化剂，也有在氢气还原后，用低浓度的氧气氧化使其稳定化，然后再用氢还原，便可供反应使用。

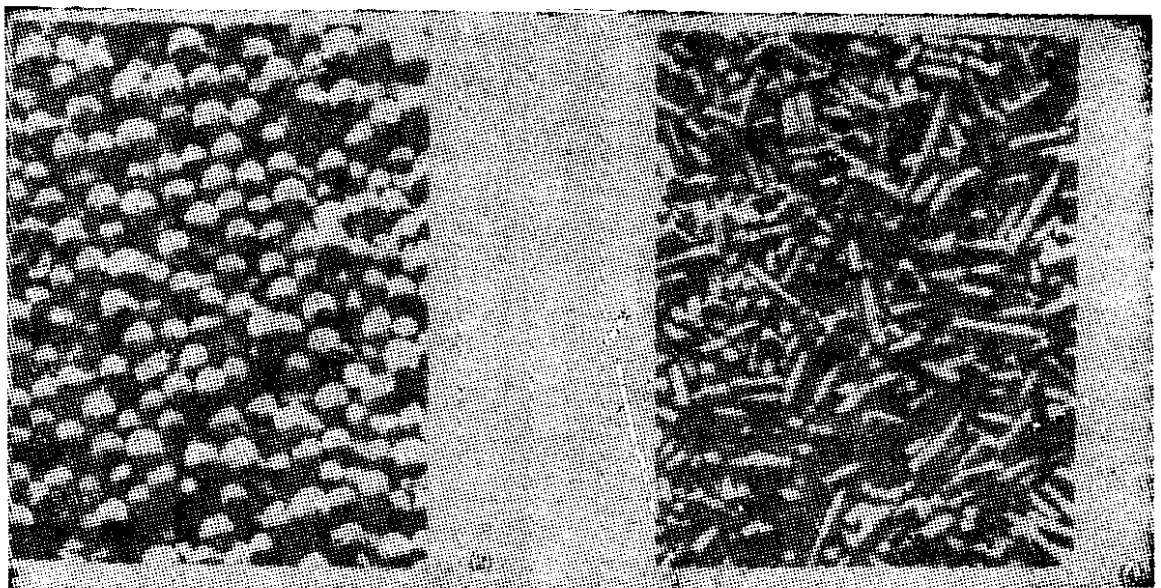
除了 Ni 以外，Co、Fe、Cu 也是以 Al_2O_3 和硅藻土作载体的催化

① 用硝酸钠处理氯铂酸得到的 PtO_2 经水洗后，可用于反应，其它金属也可以应用。



(1) 颗粒状

(3) 碎炭



(2) 球状

(4) 挤压成型

图 1-3-a 催化剂的形状

剂，但是这些催化剂的用途比Ni要窄一些。而且，这些催化剂中的金属含量大都在30%以上，这与下面要讲的固体催化剂是相同的。这些催化剂中，金属的含量在50%左右时才表现出较高的活性，在实用中才有效。

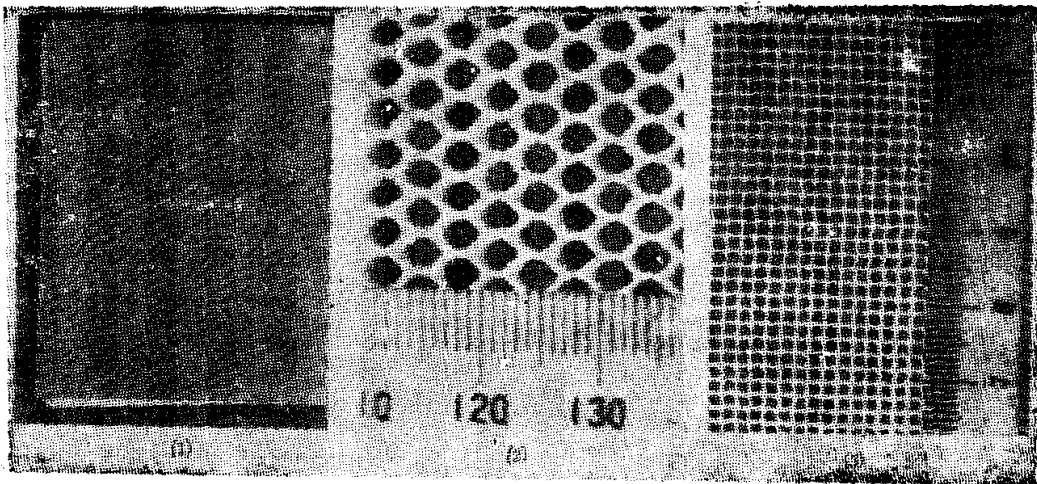


图 1-3-b 蜂窝型支撑体
(2) 是 (1) 的放大图

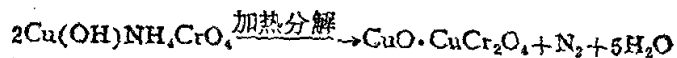
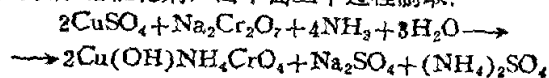
$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 催化剂^① 如骨架型催化剂^② 一般不用载体, 可以直接使用。这些催化剂在实用中占有重要的位置。

2.2.2 固体催化剂

固体非贵金属催化剂, 例如 Ni-硅藻土催化剂, 在市场上出售的有如前述的粉状碳酸镍-硅藻土经过加工成型的催化剂, 或者成型后用氢气还原后, 又经过稳定化的产品。前一种主要是高和直径都为 15~20 毫米的空心圆柱体, 将其填充在反应器中, 经过氢气还原后, 就可以使用。后一种是高和直径都为 5~6 毫米的颗粒形, 在工业上已被广泛使用。这二种催化剂都主要用于气相反应。

这种催化剂和铂族催化剂不同, 固体内部和外部的组成都相同, 大都是将球形或颗粒形 Al_2O_3 浸渍在金属盐溶液中, 使其渗入, 干燥后进行分解, 再用氢气还原后就可以使用。除此以外, 也有的

① $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 称为铜-铬催化剂, 由下面二个过程制取:



② 将 Ni 和 Al 的合金粉末用氢氧化钠处理, 把 Al 溶解出来后, 再用水洗之。