

# 催化剂生产

——实验室和工业制备

[美] A · B 司梯勒斯 著

顾其威 陈荣富 许志美 译

汪 仁 校订



华东化工学院出版社

# 催 化 剂 生 产

## ——实验室和工业制备

[美] A. B. 司梯勒斯 著

顾其威 陈荣富 许志美 译

汪 仁 校订

华东化工学院出版社

## 内 容 提 要

催化剂制备技术具有保密性质。作者在《催化剂生产——实验室与工业制备》中，根据其长期研究的成果，在本书中全面地介绍了制备技术，实属可贵和难得。

在本书的第一部分，按催化剂的性能要求介绍了具有代表性的5种在实际制备中的不同工艺流程。各工序所用设备、设备材质等及它们对催化剂性能的影响；在第二部分中重点介绍了16大类近50种催化剂制备的具体步骤、工艺条件、所使用设备及制备过程中的关键技术等。本书是掌握催化剂制备技术的重要文献。催化剂制备技术不再是神秘莫测、难于掌握，它可用化学工程的方法去研究、开发及进行新的催化剂制备。

本书适用于广大催化剂研究工作者、化学工程师、工艺设计工程师、生产管理工作者参考，也可作高等学校化学、化工、催化等专业的教学参考书。

责任编辑 沈瑞祥

责任校对 潘 红

江苏省常熟市文化印刷厂印刷

开本 850×1168 1/22 印张 4.75 字数 128 千字

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数 1-3000 册

ISBN 7-5028-0170-9/TQ·261 定价4.35元

## 作者序言

催化剂工业可能是最具有保密性的一种企业，其机密性如特种酿造中所用酵母的催化剂类型已扩展到最复杂的非均相反应。由于大多数生产具有相当秘密的特点，在本书后面所描述的生产步骤和装备，并非普遍适用的，而是那些已被广泛采用、并已知可用以生产满意催化剂的生产步骤和装备。

虽然人们较早提到酵母，这个常见课题不属本书范围，本书不打算包括酶或仅列入少数几个均相反应。这些生化催化剂并不包括在一般类型的催化剂生产内，而是涉及酵母菌株的开发，其过程实质是生物化学合成。

我们的意图是在本书中对一些快速的催化剂制备方法，以及一些较为复杂和要求严格控制的方法展开阐述。快速方法是有用的，它常常被用以进行简单判定或“行/不行”试验。这样，在对催化剂成分的功能进行一种简单观察以后，可以采用更为复杂的制备步骤，或加工成多组分催化剂，这些都将作逐一描述。

本书不仅是为那些对催化剂工业学科熟悉的人写的，而且还可提供经理、工程项目估算者以及计划、设计和投产工程师等外围人员参考。希望本书能对这些人提供足够的工作上所需的知识，使他们可以对操作或研究方案有了更全面的理解后再作出判断。本书也适合于高年级大学生和研究生在研究催化剂生产时作参考。

本书分为两部分。第一部分论述催化剂生产过程中每一步骤所使用的装备类型，而不论是实验室试验、中间试验或工业规模试验；第二部分论述制备给定催化剂的操作步骤，总共对 16 种催化剂“家族”详细地逐步作了叙述。

作者多年来从事催化剂研究及其在工业生产上的应用。催化科学，包括发明、开发和生产催化剂，可能是科技界最感兴趣并且

最能得益的领域之一。也许有不少人认为催化研究无科学性，我断然不同意这种观点，我们对有关固态反应、表面、晶格及晶体缺陷、晶体结构的非一致性、金属间化合物、有关多孔性、微孔结构和扩散系数等方面的了解愈深，便愈接近对催化科学的完全理解。“科学”可以定义为知识的集合，它能用以进一步扩充这方面的知识。催化科学是令人赞叹地符合这个定义的。

这里不可能列出所有我要感谢的人的姓名和他们所提出的见解。我和他们有过无数次讨论，信息、文章、综论和剪辑材料的交流，所有这些都在不同程度上对这门科学作出了贡献，使本书的发表成为可能。

对那些已在催化学领域工作多年的人们，“我希望你们今后许多年能继续享受在这方面工作的乐趣”；对那些正在进入这个领域的人们，我将说：“你们也许正在进入一个最能享乐、富于挑战、得到报酬、喜悦和充满惊异的科学领域，祝你们愉快地猎取并祝好运。”

Alvin B. Stiles

## 译者序言

催化剂生产的工艺长期以来被认为是靠经验和手艺操作的。由于催化剂生产的复杂性和技术保密，限制了它形成一门系统的、完备的工程科学。近十多年来“催化剂工程”学科正在形成，其基本内容大致可分为：工程设计、制备工程和反应器的工程协调三个主要方面。“催化剂工程”是催化科学、化学工程和化学工艺相互渗透的新学科，研究目的主要是解决适应大规模工业催化反应器所需工业催化剂的选用、制备、改进及设计等有关工程问题。显然，催化剂的工业研究在实验室取得初步成果后，在继续进行催化剂合成技术研究的同时，运用化学工程的基本原理、实验技术和数学模拟方法进行分析、判断其实现大规模工业生产中使用的可行性。从工程角度进行催化剂设计、改进现有催化剂，使其更符合反应器的工程要求，并按工业反应器要求解决相应的催化剂考评技术。重要的是，如果在催化剂的生产中，要求实现大批量、均匀、重复等在技术上不能保证的话，以上种种仍然是徒劳的。

近 20 年来中国在无机化工、炼油及石油化工等方面，结合反应器开发对工业催化剂的研究已取得大量成果。对引进的反应装置及催化剂已经消化、吸收了一批，并转化为中国的生产技术。但是面对这些将从先进逐步转化为落后的生产技术，就需要充分发挥化学工艺、催化科学及化学工程等有关科技力量，跟踪国外正在形成的催化剂工程新学科的发展动向，从而不失时机地提高中国的生产技术水平。

美国国家科技委员会在 1988 年组织编写的“化学工程中的学科前沿”中，在基础研究领域方面推荐了“表面及界面工程”，并认为“表面及界面工程”的进展将推动非均相催化取得显著进展，可帮助化学工程师在合成和改进催化剂、加强催化剂的性能方面，发

挥更大作用”。对化学工程师面临的一个严峻课题是：如何预测催化剂的微观结构及表面结构随制备条件而改变，这对现有催化剂生产及新型催化剂的合成都具有指导意义。这就是更为迫切地要求将催化剂制备技术提高到工程高度的重要思想。

本书是一本前所未有的、非常实用的小册子。对常用的16大类工业催化剂的制备提供了逐步操作的指南，以及保证顺利制备的工艺条件和生产经验。对沉淀、浸渍、干燥、挤条、造粒等指出了操作的准绳，为催化剂制备技术的工程处理提供了一条捷径。出版一本非常实用的小册子，便于化学工程师迅速掌握催化剂制备技术，不再视催化剂制备技术为令人困惑的畏途。翻译本书的目的，希望对从事催化剂工程研究及开发的人们，较快地结合实践，更有效地为中国的四化作出贡献。

译者 1990年10月

# 目 录

## 第一部分 使用的装备

1 范围与目的.....	3
2 沉淀法制备催化剂.....	13
3 溶液与浆料输送.....	18
4 过滤.....	20
5 干燥—箱式—盘式和其他辅助装置.....	29
6 焙烧.....	43
7 再洗涤与离子交换.....	48
8 焙烧与离子交换的催化物料的密实化.....	50
9 粉碎、造粒或挤条成型 .....	57
10 喷雾干燥.....	66
11 用破碎和筛分制备颗粒.....	68
12 涂层(非浸渍).....	71
13 将涂层物料定位到载体上所用的浸渍方法.....	73

## 第二部分 操 作 步 骤

14 汽车尾气催化剂的制备.....	77
15 石油加工催化剂.....	82
16 合成气制备用催化剂.....	90
17 氮合成催化剂 .....	102
18 甲醇合成催化剂 .....	104
19 加氢反应催化剂 .....	107
20 脱氢反应催化剂 .....	112
21 氧化反应催化剂 .....	116
22 氨氧化反应——从氨和丙烯合成丙烯腈 .....	124
23 氧氯化反应或氧氢氯化反应 .....	126
24 从乙烯和醋酸酐合成醋酸乙烯 .....	127

25	负载型贵金属催化剂 .....	129
26	钯负载在粉状碳上 .....	131
27	聚合反应催化剂 .....	136
28	脱水反应催化剂 .....	138
29	克劳斯法催化剂 .....	141
	参考文献 .....	142

## 第二章 催化剂的制备

本章主要介绍各种催化剂的制备方法。催化剂的制备方法很多，但其基本原理是相同的，即通过一定的方式将活性组分与载体结合，形成具有一定孔隙率、表面积的复合物。载体的选择和活性组分的负载量对催化剂的性能有重要影响。载体的选择应考虑其化学稳定性、热稳定性、机械强度、比表面积等因素；活性组分的负载量应根据需要确定，过少则活性不足，过多则可能引起中毒或堵塞孔道。常用的载体有活性炭、二氧化硅、氧化铝等，活性组分通常为贵金属（如铂、钯）、过渡金属盐（如镍、钴、铜等）或有机化合物（如苯甲酸、乙酸等）。制备方法包括浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法等。

## **第一部分**

### **使用的装备**

卷之三

李陵的回憶

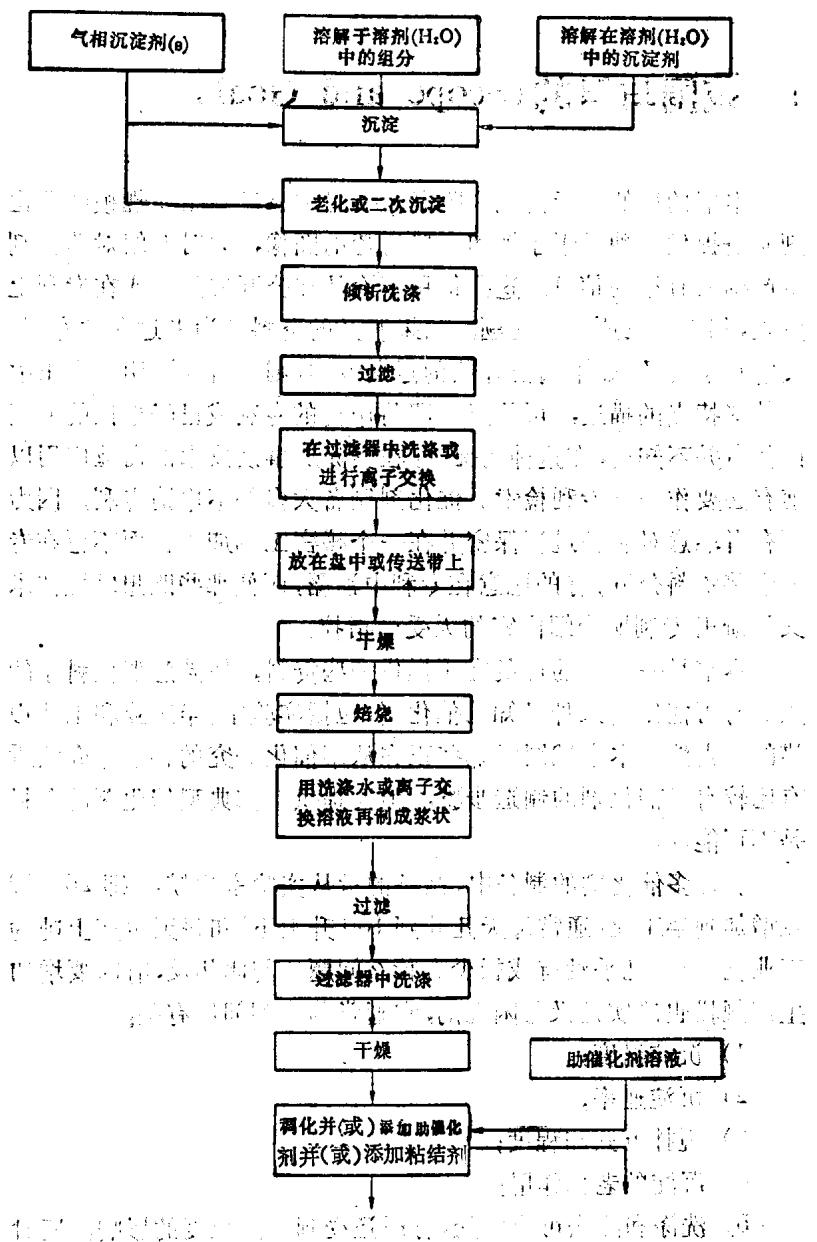
# 1 范围与目的(Scope and Goals)

本书的目的在于向从实验室、中间试验厂到工业规模的催化剂制备提供一种易于了解和准确清楚的图像，同时介绍对催化剂生产确实有用的信息。这些信息不论是在公开文献上或在专利上发表，都不违反所有权问题。如果涉及的资料是尚未过期的专利，文中将予提及；如果属公开性的过期专利，则不再作说明。本书中对某些特点的描述，可能属于即将申请的专利或已经申请的专利而作者并不知道，在这种情况下，在实际从事该技术的商业应用以前有必要作一下专利检索。催化剂制备大多并不申请专利，因为拥有者愿意对制备过程保密并在一个秘密工场加工、而不愿在专利中将资料公开；有的愿意在专利中泄露，而使那些既想掌握技术又想避开专利所介绍内容的人受到指控。

本书另一方面目的在于提供一些资料，使熟悉催化科学的人们有可能制备某种已知的催化剂，包括实验室、半工业和工业规模的。当然，本书试图对那些正在从事催化研究的科学家介绍所有比较有名催化剂的制造步骤，但要提供全部典型催化剂的资料是不可能的。

在许多催化剂的制备中，制备的量从实验室规模，即25~50克增加到半工业（通常每天几升到100升上下）和每天生产上吨的工业化工厂，几乎没有或极少有什么问题。与此相反，有时要增加生产规模也确实是极其困难的，它通常与下列问题有关：

- 1) 沉淀温度；
- 2) 沉淀速率；
- 3) 搅拌方式和程度；
- 4) 沉淀的老化作用；
- 5) 洗涤和除去可溶性盐，有时还受到沉淀粒度的影响，同时



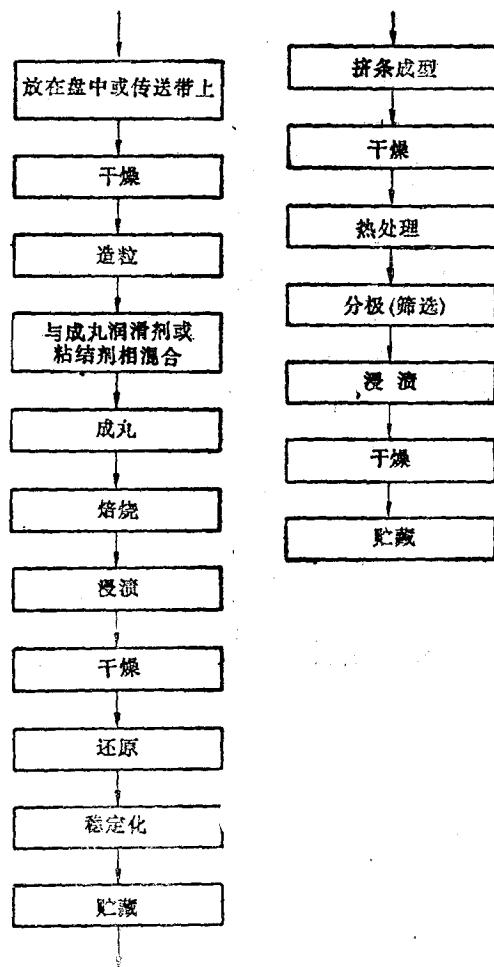


图1 沉淀法制备催化剂流程图

相应地受到前述各种因素的作用；

6) 干燥速率和焙烧条件的均匀性。

另外一个因素是，在小规模生产时，若要求与工业生产相对应的条件，采取成球或挤条的方式制备催化剂，几乎是不可能或非常困难的。前已指出并将在后面一再强调的是，成丸、滚球、造粒和

挤条都会对催化剂活性产生显著的影响。当然，催化剂必须制成为一定的物体形状，以便在气相、液相或浆态下使用。为此，有必要将分散得很细的粉末转变成某种颗粒、球形或圆柱形。这种操作必须在影响催化剂性能偏离最小情况下完成。这里应该指出的是，当某种催化剂在小规模下制备和使用时，催化剂不经过压实或颗粒成型操作与经过颗粒成型操作的相比，其性能可能完全不同。这或许会使人感到迷惑，以为工厂制备中应该将催化剂成丸，而随后粉碎、过筛并以不规则状使用。因为压实或颗粒成型操作所造成催化剂性能的某些偏离，可通过粉碎和过筛予以消除。因此，在试验数据中应常常注意到所用的催化剂成丸后，经过粉碎和过筛操作，性能将进一步改善。

前面所讨论的为一般性影响，对其进一步的研究可以采用粉末催化剂予以粗略地定量化，例如载镍于硅藻土上而不予成粒，当然不会像颗粒成型工艺那样使性能退化。然而，如果在制备用于丙烯腈合成的催化剂中，将最后制成的混合物进行喷雾干燥，这种情况虽使催化剂性能的偏离相对小一些，但还是值得注意的。

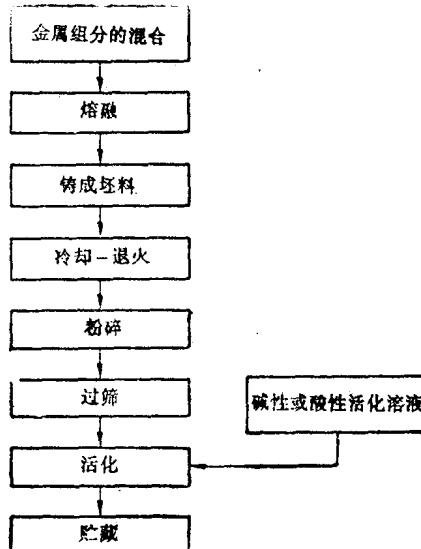


图 2 熔融合金催化剂

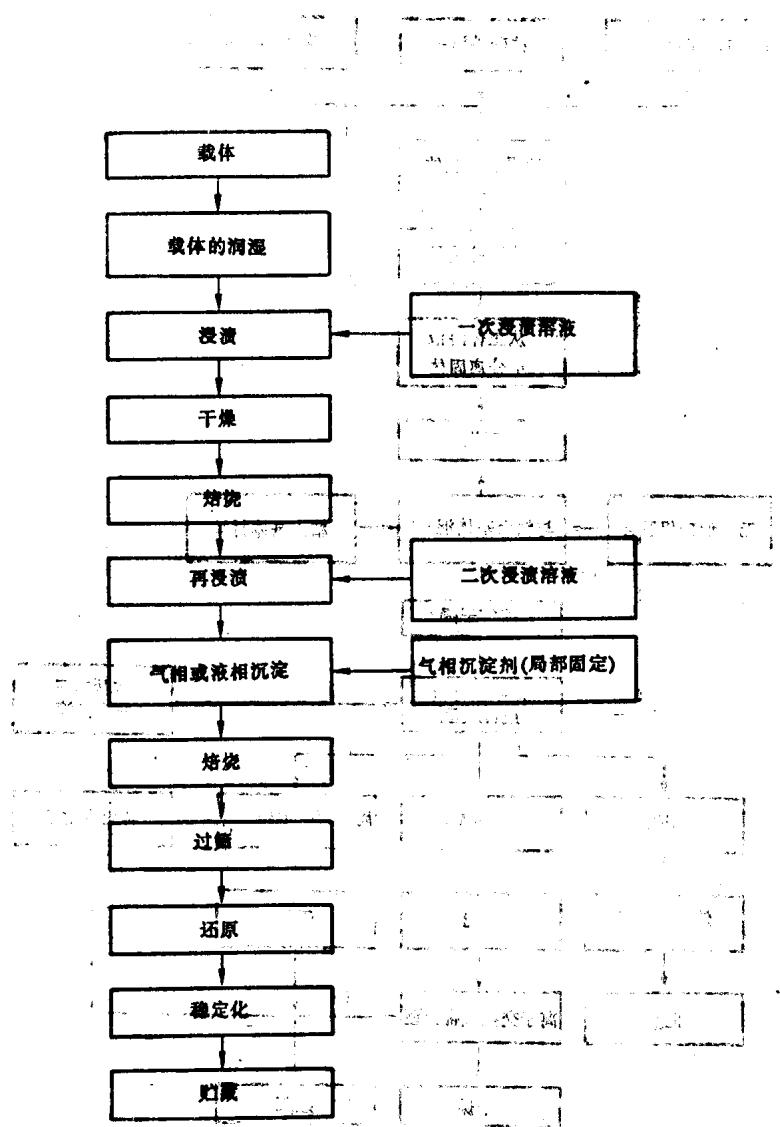


图3 浸渍型催化剂

3.3.3.2.2. 气相法(局部固定)制备方法

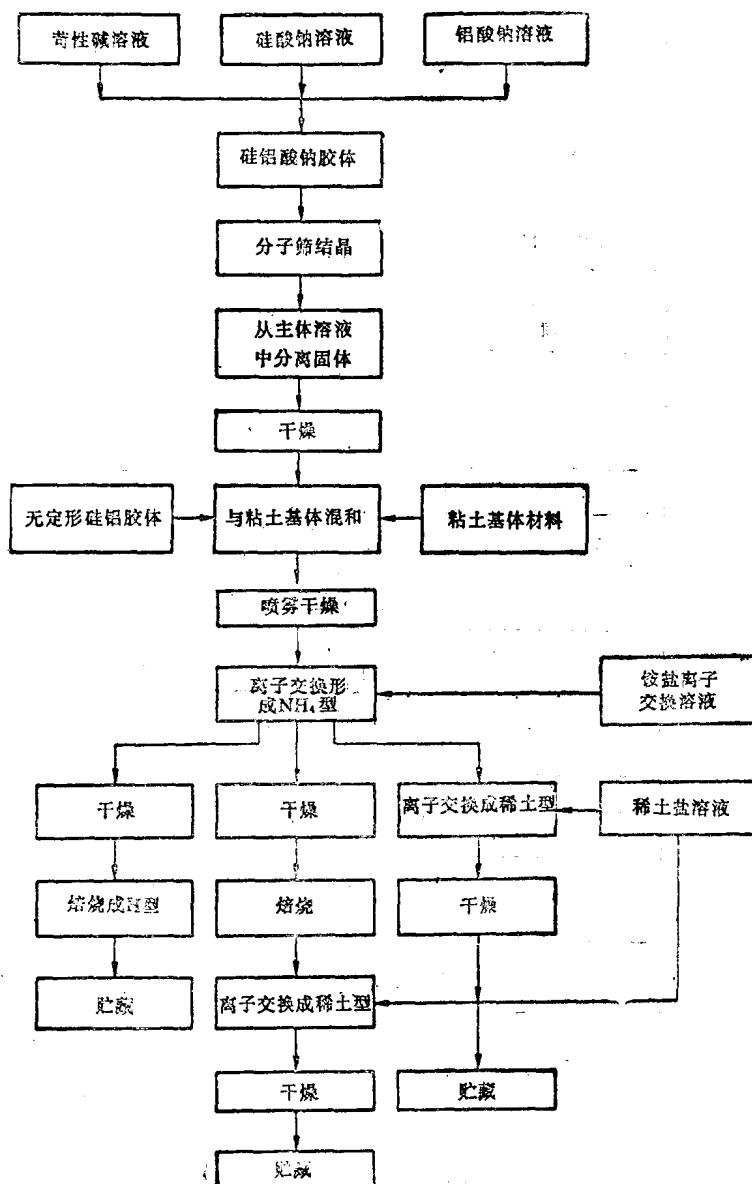


图 4 分子筛(流化床裂化)催化剂