

(美) B. E. 利奇 主编

工业

应用

催化

中国石化出版社

(第二卷)

京)

062221



00559966

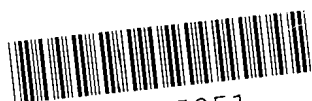
工业应用催化

(第二卷)

〔美〕B.E.利奇 主编

朱洪法 译

金祖铨 校



200425851



中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

《工业应用催化》一书共三卷，本书是第二卷，主要介绍催化剂设计和选择方法，以及加氢、脱氢、合成甲醇、硫酸生产用催化剂的使用情况及反应器类型。

本书可供化工和石油化工行业的技术人员、科研人员及从事催化剂工作的人员参考。

Applied Industrial Catalysis

Volume 2

Bruce E. Leach

Academic Press, 1983

*

工 业 应 用 催 化

(第二卷)

〔美〕B.E.利奇 主编

朱洪法 译

金祖铨 校

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 $10^{1/16}$ 印张 226千字 印1—2000

1992年3月北京第1版 1992年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-212-2/TQ·109 定价: 5.30元

前 言

从石油、天然气、煤及天然原料生产化工中间产品时，催化剂起着主要作用。随着理论科学家与工业科学家合作增强，催化作用成为十分活跃的研究领域。本书目的是叙述工业实际催化作用，并通过具体例子，介绍重要的工业操作状况。

读者应认识到，本书所讨论的工艺过程是现行的工业生产实例，但显然不泄露专利资料。竞争性工艺适用于大部分化工中间产品合成。但叙述重点在于工业实践，而不是有关理论、动力学及反应机理。有关这些重要的催化领域已有一些可供参考的优秀著作。

作者期望本书将有助于了解工业催化作用及工业生产过程，以进一步促进理论科学家及工业科学家之间的科学合作。

目 录

前 言

第一章 催化剂设计及选择	1
I、序言.....	1
II、催化剂设计及选择原理.....	2
III、表面活性中心.....	7
IV、催化剂宏观性能.....	8
V、金属载体相互作用.....	8
VI、其他多相催化剂.....	10
VII、催化剂微观结构.....	11
VIII、催化剂强度.....	26
IX、催化剂寿命.....	27
X、未来催化剂设计及选择.....	28
参考文献.....	29
第二章 典型多相及均相催化剂的用途及性质	30
I、序言.....	30
II、催化剂.....	32
III、催化反应.....	97
参考文献.....	105
第三章 加氢——一般加氢及选择加氢	127
I、序言.....	127
II、催化剂类型.....	130
III、反应器类型.....	133
IV、加氢——一般加氢.....	139
V、加氢——选择加氢.....	143

第四章 脱氢及氧化脱氢	157
I、序言	157
II、反应器特性	162
III、催化剂类型	167
IV、操作安全	168
V、热脱氢	170
VI、催化脱氢	175
VII、氧化脱氢	179
第五章 萨索尔公司的费-托合成法	186
I、序言	186
II、萨索尔公司的简史	187
III、合成气生产	188
IV、费-托反应器	190
V、铁催化剂	196
VI、费-托产品的选择性	205
VII、工艺流程图	216
VIII、费-托法的反应动力学及其机理	226
参考文献	233
第六章 甲醇合成	235
I、序言	235
II、物理性质	237
III、基本工艺原理	242
IV、生产甲醇的原料	250
V、甲醇生产工艺	255
VI、甲醇质量标准	263
VII、甲醇的用途	265
参考文献	266
第七章 用于硫酸生产的氧化催化剂	268
I、硫酸生产过程	268
II、当今硫酸的商情及应用情况	271

III、催化剂一般特点·····	273
IV、反应平衡及动力学·····	277
V、催化剂配方及制备·····	284
VI、催化剂评价·····	291
VII、催化剂性能下降或中毒·····	299
VIII、发展趋向·····	306
参考文献·····	310

第一章 催化剂设计及选择

I、序 言

工业上使用的催化剂，通常必须满足活性、选择性及使用寿命的特定要求。有的场合，如烃类完全氧化生成二氧化碳及水的反应所用的催化剂，对选择性要求就不是太高，但一般却更强调催化剂的选择性。近几年来，为了获得高选择性，甚至宁肯牺牲催化剂的活性及寿命。原料及能源费用的增加以及不需要的副产品处理已是需要考虑的重要因素。

关于催化剂的活性、选择性及寿命往往需要折衷选择。很高活性的催化剂，由于具有很大的表面积，可能有包含寿命甚至选择性在内的内在问题。一般来说，高活性催化剂都是无定形或具有相当多无序结晶很差的物质。另一方面，大多数高选择性催化剂往往是晶体物质，并具有较均匀的活性中心分布。

通常人们能根据活性及选择性要求而迅速筛选大量催化剂，而催化剂寿命评价则是很费时的。许多刊物（包括专利）介绍了催化剂活性及选择性例子，而很少或不介绍催化剂寿命方面的信息。鉴于对每种具有所需活性及选择性的催化剂评价其寿命的困难，所以了解与催化剂寿命有关的催化剂设计及选择就变得更为需要。

II、催化剂设计及选择原理

A. 推荐的反应

在催化剂选择前,人们必须仔细考虑催化剂在反应器中所处的条件。从热力学考虑出发,必须对所需反应物及产物,确定要求的温度、压力范围及进料组成。同时还必须考虑竞争的副反应及产物的分解反应。另外,还需进一步考虑一些实际问题。在氧化反应时,通常要避免形成反应物的爆炸混合物,但也未必都是如此。反应器腐蚀问题会影响反应器条件的选择。

在确定合理的反应条件时要考虑许多经济因素。能源的最佳利用如同原料及反应器本身的费用一样是重要的。常常希望进入反应器的原料中所含最廉价反应物的量应超过化学计算的反应量。另外,各种副产物多少或各种反应产物的分离难度也会影响所需反应条件。

B. 可选用的催化剂

在确定适宜的反应条件后,催化剂选择的下阶段可以考虑哪一类材料在许多苛刻反应条件下有可能长期使用。对于加氢反应,稳定的材料一般是金属或未被氢气还原的氧化物(如 Cr_2O_3),对于氧化反应,稳定的材料一般为氧化物或贵金属。

在涉及适用于各种反应的材料类型的文献中,有许多使人误解。通常,氧化物催化剂在使用时还原成金属或金属氧化物-金属混合物。实际上,有些迹象表明了这一点,即所用材料在预处理或活化步骤中被推荐用作催化剂。氧化物催化剂当用作加氧脱硫催化剂时可变成硫化物,而当用作氟化催化剂时可变成氟化物。事实上,有的场合下,某种氧化物

催化剂能用于几种不同反应。在某些场合下，催化剂实际上变成硫化物，而在另一场合下，它可变成金属及金属氧化物的混合物。如果一个人对按基础化学进行的催化剂合理设计感兴趣，他就必须了解处于实际工作状态下的催化剂性能。在某些场合下，这些催化剂工作状态与制造商提供的催化剂没有什么类似处。

已经知道，许多催化剂含有能显示几种不同氧化态的金属。例如，在含铁氧化物催化剂中可以是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或两者皆有。事实上，有充分的理由使人相信，这些混合的或可变的氧化态会直接影响催化性能。然而，当考虑可变氧化态催化剂时，在给定的一组反应条件下，应判别真实的氧化态。例如，氧化钼在强还原条件下呈现低氧化态（+4 或更低），但当在过量氧存在下用作氧化催化剂时，氧化钼会呈现接近最高氧化态（+6）。虽然对某一特定反应，我们也可比较 MoO_2 与 MoO_3 的催化性能，而在给定的一组反应器条件下，只有其中一种氧化钼能长期存在。

考察催化剂在催化反应器内的稳定性时，其复杂之处在于反应器内的反应条件往往从反应器的一个区域到另一区域有显著变化。一种成功的催化剂必须能经受住这些变化条件。在流化床或提升管式反应器中，催化剂粒子迅速运动通过具有不同反应条件的反应器内各区域。而在固定床反应器中，反应器进口条件一般与出口条件有很大不同。温度会有显著差别，气相组成显然不一样。例如，为避免达到爆炸范围，在缺氧条件下进行的氧化反应中，反应器出口可能不含氧。这种情况下，在床层初始阶段的催化剂会承受很大的氧气压力，而在床层尾部的催化剂基本上不接触氧气。如果催化剂是金属氧化物，则金属氧化态及其催化性能，在床

层的各个区域可能会有很大差别。

C. 设定的催化剂

假若已确定那类材料在反应条件下可能是稳定的，然后人们必须决定这些材料中那些实际上是所期望反应的催化剂。首先，可参考类似反应的以往经验。例如，对各种各样的选择氧化反应，钼酸盐及钒酸盐是很好的催化剂候选者，而对各种加氢反应，钨是十分有效的催化剂。

人们还应从已知的化学加以研究：溶液化学、非催化反应化学、可用于模拟多相体系的均相催化作用。以及表面化学。例如，人们对酸催化反应感兴趣时，文献中论述的是高酸性固体化合物。另外还应考虑到，在反应条件下这些候选催化剂是否稳定。然后确定候选催化剂，并在实验室反应器中加以筛选。

分子筛由于具有独特的选择能力，因而在催化剂正确设计及选择上占有特殊地位。分子筛的孔结构已明确并具有分子尺寸大小。因此，能根据产物、反应物或过渡态中间体的大小来设计催化剂的选择性。除此以外，分子筛的酸度能加以控制达到很高的水平。

选择设定的催化剂候选时，还必须考虑被各种不同催化剂所促进的不需要的副反应。同时还应分析产物的已知化学。在候选催化剂存在下，产物能否承受反应条件，某些催化剂对一些反应不起催化作用比对一些反应起催化作用更给人深刻的印象。例如，选择性好的氧化催化剂，对所需要的产物有很高的转化率，可是即使在过量氧存在下，也很少有生成二氧化碳及水的过氧化反应。

在催化剂设计及选择时，应考虑催化剂是否需要载体。如果因活性组分分散或强度原因而需用载体时，应小心地选

择载体。首先必须从稳定性这点考虑候选的载体。例如因氧化铝溶于酸，所以它不能用作在低pH值下操作的油浆床反应器中的催化剂载体。同样，因 SiF_4 是挥发性的，二氧化硅不能用作氟化反应的载体。选择合适载体的另一因素是载体本身的催化活性。一般认为，二氧化硅比氧化铝更具有惰性。然而，氧化铝的催化活性有时（如在重整反应中）是有利的。

催化剂的物理要求也应加以考虑，如物理强度的要求是多少，假如所用催化剂是片粒状的，则抗碎强度有可能是重要的。假如催化剂用于流化床或油浆床反应器，则耐磨性就显得重要。在实验室反应器中所用催化剂的物理形状，至少在评价的后期阶段，应接近于预期用于工业上的形状。

D. 催化剂筛选

倘若已选定要获得或要制得的催化剂类型，应如何评价其催化性能呢？有两种不同方法可以实施。一种方法是设计一种与预期工业反应器十分相似的实验室反应器。可是，这种反应器实质上并不能取得特性速率及动力学数据。通常最好从设计实验室微型反应器开始，所设计的这种微型反应器并不模拟工业反应器，而是来取得本征动力学及反应机理的信息。这样在筛选各种催化剂的同时，就有可能较好的了解反应。

通常，在催化剂筛选时，各种催化剂都在极少的条件下进行考核，并且所得的唯一数据是反应物的转化率及在此转化率下的选择性。采用这些方法会有下述问题。一是因适合于某种良好催化剂的条件可能未被采用，因而那种良好的催化剂被轻易地漏掉。另一问题是没有获得什么对下步催化剂设计及选择所需的有用信息。只是表明某些催化剂是好的，而

另一些是不好的,但人们却不明白为什么某些催化剂是好的,而另一些是不好的。提高用于催化剂筛选的实验室反应器的自动化程度,就有可能在许多条件下对每种催化剂进行考察。当然,在采用最佳反应条件下对其催化剂评价以前,重要的是所用条件的模式,不会因采用不适当的条件而对催化剂产生有害影响。例如,在一组操作试验条件中,温度一般是逐渐增高而不是降低。在核查反应器中催化剂所发生的变化时,最终反应器的操作条件应与先前相对应的反应器条件相同。

E. 反应机理

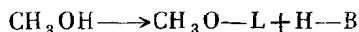
一旦对给定反应找到良好的催化剂时,就需要获取某些反应机理的信息。这些信息不仅在优化催化剂时很有用,而且也会影响反应器操作条件的优化。甚至通过采用半经验筛选手段找到适用于某一装置的催化剂,并进一步最佳化看来不值得做的情况下,我们确信最终会在工厂反应器中出现问题。人们越清楚反应机理,也就越能迅速解决问题。

在传热及传质受到控制的不同条件下,由各种温度及反应混合物取得的速率数据,就能简单地进行反应机理研究。另外还可采用同位素示踪及动力学同位素实验。从这种研究中能显示某些关键步骤的较可靠图象。这样速率控制步骤就会变得更明确。当我们试图提高一种有选择性而活性相对不太高的催化剂的活性时,知道限制反应速率的因素是什么则是十分有用的。在多相催化剂上,要了解其全部反应机理是很难做到的。然而,近年来随着测试仪器的发展,与10年前相比,今天已对反应机理了解更清楚。将采用先进技术的反应器研究与催化剂特性鉴定、化学吸附测定、程序升温脱附(TPD)以及考察催化剂表面和催化剂表面上反应中间体的表面光谱研究相结合,就能从实质上搞清反应机理的某些方面。

III、表面活性中心

表面活性中心，显然在设计及选择催化剂时是头等重要的。通常焦点往往只落在催化剂方面，但这一看法未必全面。然而，过分强调这种要求也是困难的，即一种有选择性的催化剂必须恰好有适当类型的活性中心，而不可能有过多不适宜的活性部位。

催化剂表面的酸碱活性中心对许多反应都是重要的。它们可以是布朗斯台德 (Brønsted) 或路易斯 (Lewis) 型酸碱。一般来说，离解化学吸附需要成对的酸碱活性中心。例如，甲醇在氧化物表面上离解吸附形成甲氧基及羟基是发生在与路易斯酸 (L) 活性中心相邻的布朗斯台德碱活性中心 (B) 上。



有许多不同方法可以测定表面的酸碱性质^[1]，但这些方法会取得略有差别的结果并不奇怪。

习惯上，表面活性中心类型是由种种化学吸附实验确定的。再加上程序升温脱附或化学吸附物解吸技术，这种方法就变得更为有效。如果化学吸附物可用红外光谱之类技术直接观察时，还可对表面活性中心的性质加以评价。

人们希望对研究中的实际反应物及反应产物进行化学吸附测定，有时（也不尽是）这样做是可能的。如果反应时速率控制步骤严格限制在催化剂表面，那么通过反应物的化学吸附测定可以很好地获得活性中心的数目。然而，如果反应中的速率控制步骤是化学吸附本身，而且这也是经常发生的情况，那么对这种反应物有意义的化学吸附的测定是不可能的。在这种情况下，测定其他分子的化学吸附，对考察表

面活性中心可能是有用的,并可以最终给出活性中心的数目。

对氧化物催化剂表面,测定化学吸附最普通的方法是直接估测表面的酸碱性质。而对金属催化剂表面,测定化学吸附最普通的方法是测量CO及氢的化学吸附。在许多情况下,由离解氢的化学吸附量与非离解CO的化学吸附量,往往能获得金属分散在载体上的正确图象。如果这种方法再结合TPD之类其他技术,这些化学吸附数据就能可靠地表示给定反应的活性中心数目。

IV、催化剂宏观性能

催化剂的宏观性能因其重要性不如表面性质那么明了,所以会被忽视。的确可能在许多情况下,催化剂的宏观性质对反应不起重要作用。可是,对反应速度很快及放热量很大的反应,整体的导热性会是重要的。如果表面处于热激发态的时间过长,就会发生不需要的其他反应。

氧化反应往往是按氧化还原反应机理进行,因此,在一组表面活性中心上烃类分子将催化剂连续还原,而在另一组表面活性中心上,则是分子氧将催化剂连续再氧化。要使这一过程顺利地进行,两个活性中心之间必须能很好地交换。电子必须从一种活性中心流向另一活性中心——因此整体电子结构是相关的。此外,当氧通过反应而变得贫乏时,在整体及在表面上氧的迁移性对表面活性中心上氧的复位是重要的。因此,对一种典型的选择氧化催化剂,必须考虑有适宜的成对表面活性中心、整体电子性能以及整体氧迁移性。

V、金属-载体相互作用

一般认为,催化剂载体是简单地起着分散催化剂活性组

分作用的惰性物质。实际上，载体常常能显著地改变催化剂的选择性。因此，在催化剂及其载体之间，存在着许多不同型式的相互作用。这种相互作用对催化作用的影响往往还未彻底清楚。

✓金属的还原能力取决于所使用的载体，最说明问题的例子是铁。虽然铁在氧化硅及活性炭载体上容易完全还原成金属，当它载在氧化铝上时，氢处理一般不能将所有铁都还原，而只能停留在2价状态。因此，如果需要金属铁发生催化作用，最好避免使用氧化铝载体。另一方面，如果在强还原条件下对用两价铁催化感兴趣，氧化铝或许是最好的载体。对其他金属，如Rh，也观察到类似的金属-载体相互作用。✓

金属及其载体之间的其他形式的化学作用，已在用氢进行高温还原下以氧化铝为载体的铂催化剂上观察到。某些氧化铝与铂形成固溶体。目前还不清楚这些作用效应有多大普遍性及重要性。有些人认为，载体中的杂质（如氧化铝中的铁）将与负载金属形成合金，这种合金对催化性质会有极大影响。

金属粒子的大小、形状及分布也随所用载体而有相应变化。一个关键因素是一些金属能润湿某些载体而不能润湿另一些载体。例如，如果金属能润湿载体，那些能形成立方或八面体结构的金属粒子就能形成互熔体。金属粒子的大小既取决于载体的孔结构，也与很小的金属粒子在载体表面上的迁移性有关。金属粒子在载体表面上的实际纹理结构也受载体的表面及孔结构所支配。

特别当金属粒子很细小时，金属与负载载体间的电子相互作用会很显著。从功函数考察，人们认为，负载在氧化物

上的金属来说，一般会有一种从金属流向氧化物的净电子流。例如，当金属负载在氧化硅之类氧化物上时，金属粒子趋向于带少量正电荷。而对 TiO_{2-x} 之类还原性金属氧化物，因为载体的功函数小于金属的功函数，因而出现相反的电子流动^[2]。虽然电子流的方向已被各种实验所证实，但金属上的电荷大小却还未能确定。估计金属电荷的大小与金属粒子大小及所用特殊金属及载体有关。实质上大多数化学家称作是路易斯酸（或碱）活性中心的表面电子状态，能向（或从）细小金属粒子转移电子电荷。载体整体及其表面电子结构对负载金属电子状态的相对影响还待进一步研究。

“溢出”是金属-载体相互作用的另一种型式。最普通而又被确认的例子是氢的“溢出”。在金属粒子上吸附氢并离解氢，然后又“溢出”至载体表面而与此处吸附的其他分子发生反应。

也可能在金属及其载体间的界面存在特殊的催化环境。例如，分子有可能化学吸附在紧靠金属的载体上而与该金属直接发生相互作用。这类金属-载体相互作用只对高分散性金属是重要的。

载体的孔结构也对金属的催化作用有相当大的影响。当金属负载在分子筛结构细孔中时，就会产生引人注目的作用。无定形载体的多孔结构也会影响催化性能^[3]。

VI、其他多相催化剂

许多不负载金属的催化剂均为多相体系。例如，选择氧化催化剂常含有形成若干相的10种或更多元素，这些相有些是结晶而另一些是非结晶的^[4]。要了解各种相在这些催化剂中的作用是相当困难的。一般是通过大量经验方法来考察