

催化剂制造

〔日〕白崎高保 藤堂尚之 编

石油工业出版社

催 化 剂 制 造

[日]白崎高保 藤堂尚之 编

《催化剂制造》翻译组译

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书介绍了前几年各个领域催化剂研究和生产方面的主要成果。它从理论到实际,分别系统地介绍了石油炼制和石油化学工艺过程催化剂的研究和生产状况。该书是目前国内少见的中译本专著。

本书可供从事石油炼制、石油化学工业和催化剂专业的科研、生产、设计方面的技术人员参考。也可供有关院校师生参考。

本书由王家襄、丁中、金本立、海德俨、朱华容、牟宝泉、孙凤山、周晓敏、张启明、阎玉安、姚国欣等同志译校,黄宗颢同志技术审校。

触 媒 调 製

白崎高保 藤堂尚之编

昭和49年11月10日 第1版 第1刷发行

日本東京 講談社株式会社

*

催 化 剂 制 造

〔日〕白崎高保 藤堂尚之编

《催化剂制造》翻译组译

*

石油工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

大厂回族自治县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $12 \frac{3}{4}$ 字数320千字 印数1—3700

1981年8月北京第1版 1981年8月北京第1次印刷

书号15037·2211 定价 1.60 元

序 言

催化剂的活性和选择性是由其化合形态及表面结构决定的，这是催化剂固有的基本物理性质之一。虽有许多论述催化剂反应活性与催化剂组分之间的相互关系的名著，但讲到催化剂的制法与活性之间的关系确实很少。这是由于确定催化剂的活性状态及其表面结构目前还相当困难，故催化剂制法多数是凭经验决定，尚无统一的论据作为基础，这也是原因之一。要形成催化理论的基础必须积累大量的研究数据，但把现有的知识加以整理也会有所帮助，并可能为将来的发展提供一些线索。

按此观点，首先把编写的思想从过去以叙述机械操作为主而改为合成化学方面的论述。这样就以论述对目的反应有效的催化物质的生成条件为中心。其次有必要把涉及到各方面的工业催化剂较全面地加以论述。为此，关于一般性的论述以编者为中心执笔，各专题的论述委托各专业领域中的著名专家分别执笔。

本书由三章构成。第一章从催化剂制造的基本概念及根据目的反应来决定有效组分到工业催化剂的制造过程加以论述。第二章把有关催化剂制造的共同问题——担体和担载方法，列有单独的章节进行叙述。第三章把现在使用的工业催化剂按系统分别进行整理。因为把工艺过程中的反应活性与催化剂制法联系起来作了论述，故认为这是本书的一个特点。

本书执笔是按各专业领域分别分担的，但是为了内容统一，原稿的安排也由主编做了部分改动。

本书的用语均以日本文教省的学术用语集为准。文献和其它表示方法以日本化学学会的规定为准。催化剂制造用语使用习惯用语。这些用语的统一承出版社协助，并承出版社的盛意，在本

书末尾附上了详细的催化剂索引和专业术语索引。这样可以使读者更有效地利用此书。

过去由于各企业之间互相保密，所以本书的出版发行，论述各种带有神秘化色彩的催化剂制造的细节，如能引起催化剂制造业的活跃，则不胜喜悦。希望诸位读者对内容予以指正。

编者

1974年11月

目 录

1 催化剂制造的基本概念

1.1 化学工业与催化剂	(1)
1.2 催化剂	(3)
1.2.1 定义	(3)
1.2.2 催化剂的作用	(3)
1.2.3 催化剂的制法	(4)
1.3 催化剂制造方法的发展	(5)
1.3.1 平衡转化率的讨论	(6)
1.3.2 催化物质的选择	(6)
A. 元素的选择	(6)
B. 催化物质的选择	(8)
C. 表面结构的重要性	(9)
D. 担体的选择	(10)
1.3.3 工业催化剂的制造	(11)
1.3.4 催化剂的活化	(12)
1.3.5 关于再生	(13)

2 担体, 担载催化剂的设计方法

2.1 催化剂担体	(15)
2.1.1 概论	(15)
2.1.2 担体的组成和物理性质	(17)
A. 担体性质和催化剂性质	(19)
B. 酸度和酸强度	(21)
C. 孔结构和强度	(22)
D. 孔结构和耐热性	(24)
2.1.3 孔隙的产生机理	(25)

A. 脱除结晶水产生的孔隙	(26)
B. 粒子间空隙产生的孔隙	(26)
2.1.4 担体的制备方法	(29)
A. 担体制备中的各种现象	(29)
B. 担体制备举例	(38)
2.1.5 作为担体原材料的硅溶胶和铝溶胶	(42)
2.2 担载催化剂	(46)
2.2.1 概论	(46)
2.2.2 担载催化剂的制备方法	(47)
A. 制备方法的分类和特性	(47)
B. 担体的选择	(50)
2.2.3 孔结构与活性、选择性、寿命	(53)
A. 孔隙内部扩散与活性、选择性、寿命	(53)
B. 比表面与活性	(56)
C. 孔结构与活性	(56)
2.2.4 活性组分的担载状态	(57)
A. 担载贵金属催化剂	(57)
B. 担载金属催化剂	(59)
C. 担载金属氧化物催化剂	(61)
D. 担载组分的宏观分散状态	(62)
2.2.5 蜂窝型担体	(64)
A. 制法	(64)
B. 活性担体的衬覆与活性组分的担载	(65)

3 各种过程的催化剂

3.1 加氢催化剂	(69)
3.1.1 加氢反应概论	(69)
A. 碳-碳双键	(69)
B. 碳-碳三键	(70)
C. 苯核	(71)
D. 吡啶	(75)
E. 蒗基	(75)

F. 硝基	(76)
G. 腈	(78)
H. 脂肪酸, 酯和酸酐	(80)
3.1.2 加氢反应催化剂	(81)
A. 镍	(81)
B. 钴	(89)
C. 铜	(89)
D. 铂	(90)
E. 钯	(91)
F. 钨和钼	(92)
G. 铈	(92)
3.2 脱氢催化剂	(95)
3.2.1 概论	(95)
A. 烷烃脱氢	(96)
B. 烯烃脱氢	(96)
C. 烷基芳烃脱氢	(99)
D. 环烷烃脱氢	(100)
E. 醇的脱氢	(101)
3.2.2 烃类脱氢催化剂	(103)
A. 氧化铬-氧化铝催化剂	(103)
B. 氧化铁催化剂	(107)
C. 氧化钙-氧化镍催化剂	(110)
D. 氧化锌催化剂	(112)
3.2.3 醇脱氢催化剂	(112)
A. 合金催化剂	(113)
B. 氧化锌催化剂	(114)
C. 氧化铜和还原铜催化剂	(116)
D. 骨架催化剂	(119)
3.3 氧化催化剂	(123)
3.3.1 概论	(123)
A. 丙烯基型氧化反应	(124)
B. 加氧反应	(129)

C. 芳烃的氧化反应	(132)
D. 氧化阴离子化	(136)
3.3.2 化学结构、物理结构与催化剂	(139)
A. 热力学数据与催化剂活性	(139)
B. 部分氧化催化剂的特性	(143)
C. 多元氧化物催化剂	(146)
D. 担体和表面积	(152)
3.3.3 工业催化剂的制备方法	(153)
A. 气相氧化催化剂	(153)
B. 氧化钒催化剂	(156)
C. 氧化钨催化剂	(166)
D. 氧化铈催化剂	(175)
E. 氧化锑催化剂	(177)
3.4 聚合催化剂	(188)
3.4.1 概论	(189)
A. 低聚合反应催化剂	(189)
B. 高聚合反应催化剂	(190)
3.4.2 催化剂的组成和催化性能	(193)
A. 低聚合反应催化剂	(193)
B. 高聚合反应催化剂	(200)
3.4.3 催化剂的制备方法	(213)
A. 低聚合反应催化剂	(213)
B. 高聚合反应催化剂	(219)
3.5 重整催化剂	(228)
3.5.1 催化重整过程	(228)
A. 催化重整	(228)
B. 铂重整过程	(230)
C. 重整反应和催化剂	(232)
3.5.2 反应机理和催化物质	(233)
A. 环烷烃的芳构化反应	(233)
B. 烷烃的芳构化反应	(235)
C. 异构化反应	(236)

D. 加氢裂化反应	(236)
E. 催化物质和反应活性	(238)
3.5.3 催化剂制备	(242)
A. 担体	(242)
B. 加氯	(243)
C. 铂的分散	(245)
D. 双金属催化剂的制法	(247)
3.6 水蒸汽转化催化剂	(251)
3.6.1 概论	(251)
3.6.2 催化剂的化学组成与活性	(254)
A. 主催化剂组分	(254)
B. 担体	(256)
C. 助催化剂	(258)
D. 积炭	(260)
E. 催化剂毒物	(263)
3.6.3 制造条件对物化性质和活性的影响	(264)
A. 焙烧温度与强度和活性	(264)
B. 表面积和活性	(264)
C. 热处理	(265)
3.6.4 工业催化剂的制造方法	(267)
A. 工业催化剂的条件	(267)
B. 烃类-水蒸汽反应用催化剂	(268)
C. 制造方法	(269)
3.7 流化催化剂	(273)
3.7.1 概论	(273)
3.7.2 化学组成, 物理结构和催化剂性能	(274)
A. 流化特性和催化剂物理性质	(274)
B. 催化剂的物理性质和催化剂性能	(276)
3.7.3 化学组成, 物理结构及制造方法	(282)
A. 成球法	(282)
B. 催化剂的物理性状和制法	(289)
3.7.4 工业催化剂的制法	(295)

A.	流化催化裂化催化剂	(295)
B.	临氢重整催化剂	(297)
C.	氨氧化催化剂	(297)
D.	氧氯化催化剂	(300)
E.	制造苯酐和马来酸酐的催化剂	(300)
F.	聚乙烯聚合催化剂	(302)
3.8	沸石催化剂	(305)
3.8.1	概论	(305)
A.	做催化剂用的沸石	(306)
B.	沸石催化剂的应用	(307)
3.8.2	沸石催化剂的化学结构、物理结构和催化活性的关系	(311)
A.	沸石的种类和结构	(311)
B.	产生固体酸的机理	(317)
C.	金属或金属阳离子的催化作用	(327)
D.	对分子形状的选择性	(332)
3.8.3	沸石催化剂的制造方法	(339)
A.	离子交换法	(340)
B.	其它方法	(343)
3.8.4	沸石系列工业催化剂的制法	(346)
A.	沸石的形状	(346)
B.	沸石的热稳定性	(347)
C.	沸石的催化活性	(348)
3.9	氧化硅-氧化铝催化剂	(355)
3.9.1	概论	(355)
3.9.2	催化剂的化学结构、物理结构和催化性能	(356)
A.	化学结构	(356)
B.	物理结构	(360)
3.9.3	催化剂的化学结构、物理结构和制备方法	(361)
A.	粗氧化硅-氧化铝水凝胶的制备过程	(363)
B.	粗氧化硅-氧化铝凝胶的精制过程	(371)
C.	精制凝胶的焙烧	(372)

D. 透气的氧化硅-氧化铝成型催化剂	(373)
3.9.4 工业催化剂的制法	(378)
A. 氧化硅-氧化铝催化剂	(378)
B. 氧化硅-氧化镁催化剂	(379)

1. 催化剂制造的基本概念

1.1 化学工业与催化剂

日本化学工业的生产规模已占世界第二、三位。其中以石油为原料的石油化学工业从1955年后半期起到1974年每年以30%的惊人速度在发展，在全部化学工业中所占的比例已上升到38%。

石油化学工业所以获得如此惊人的发展，是由于经济上需要发展和技术上发达的结果。而技术上的原因之一是由于化学工业采用了计算机控制，使生产工艺稳定，装置可以大型化。然而最

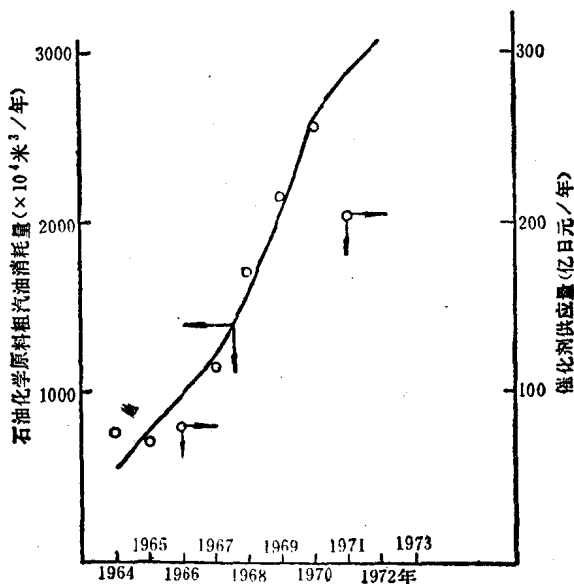


图1.1—1 粗汽油消费量与催化剂供应量的增长

重要的是由于和所需要的新产品有关的新方法，即由于新催化剂非常迅速发展的结果。

为了了解此间的情况，将石油化学工业原料粗汽油（即石脑油）的需要量与催化剂供应量之间的关系示于图1.1—1。

由此图可见粗汽油消耗量⁽¹⁾与催化剂供应量⁽²⁾增加的趋势是一致的。这表明石油化学工业的发展与催化剂供应量的增加有密切的关系。此催化剂中进口的比例从1964年的50%略微降到1971年的43%，几乎没有变化⁽²⁾。从催化剂供应方面来看，日本石油化学工业的发展是依赖于其它国家的技术。

日本在催化剂基础理论方面的研究虽然提出了不少报告，其内容也达到了国际水平，但这些研究还未能应用到工业催化剂的改进与发展上去。如上所述，日本采用的工艺方法大部分依赖于其它国家的技术，所用催化剂的大部分是靠进口供给。催化剂的发展是在积累各领域技术的基础上进行的，研究成果变为各企业的秘密，互相不进行交流这也是一个原因。在这种情况下，催化剂的生产多在发明工艺方法的企业内部进行，然而近年来由于装置大型化也促进了催化剂生产设备的大型化，从而设备开工率也就成了问题；这就促使靠专门企业来生产催化剂。

表1.1—1为日本催化剂制造业的实际情况⁽²⁾。由表可见，

表1.1—1 催化剂制造业概要⁽²⁾

(1) 催化剂制造业的分类及厂家数

分 类	内 容	厂 家 数
1. 催化剂制造专业	仅进行催化剂的生产与销售	8
2. 兼生产催化剂企业	兼生产其他产品，生产与销售催化剂（本厂自己不消费）	18
3. 生产自用催化剂并销售	生产自用催化剂亦外销	18
4. 生产自用催化剂	生产自用催化剂不外销	35
合 计		79

(2) 催化剂制造企业的概况 (单位:100万日元,人)

催化剂制造企业数 8 家

项 目	资 金	企业人数	销售金额	研究人员	研 究 费
最 大	830	331	2630	53	88.7
最 小	22	20	140	2	0.6
平 均	327	156	1529	21	31.1
备 注	8 家平均	8 家平均	7 家平均 (一家不明)	8 家平均	7 家平均 (一家不明)

尽管没有大型的催化剂制造企业,但发明与制造分开,很明显,对工业催化剂制造技术的发展是有利的,可望今后得到发展。

1.2 催 化 剂

1.2.1 定义

“其自身不发生变化而仅改变化学反应速度的物质”叫做催化剂。

从定义看出,虽然应该把改变化学反应速度的物质称为催化剂,但实际上把在表面保持有这种功能的物质(即按定义所说的催化剂)的物体包括在内亦常常叫作催化剂。本书主要内容是涉及固体催化剂领域。一般所说的催化剂是指具有催化作用的表面并保持其固体形状而言,而决不是显示催化作用物质的本身。如将显示催化作用的物质称作催化剂时,则把含有催化物质的物体称作催化剂物体(触媒体)以示区别。但是,一般将这种情况的催化剂物体叫做催化剂,而将显示催化作用的物质叫做催化物质。严格讲应该采用催化剂——催化剂物体的组合,但是本书一般采用催化物质——催化剂的组合叫法。

1.2.2 催化剂的作用

催化剂表面产生催化反应的机理是一部分反应物吸附在催化

物质的特定位置——称此位置为活性中心，已了解当吸附分子与存在于气相中的分子之间发生反应（称之为里德尔“Rideal”机理）以及吸附的分子相互间发生反应〔称为兰格谬尔-欣谢尔伍德（Langmuir-Hinshelwood）机理〕两种情况。无论哪种反应机理，向催化剂表面吸附都占有重要位置。因此作为催化物质，虽然化学种类尽管是相同的，但催化剂表面产生的活性并不一定相同，其表面状态对催化活性的形成也是一个重要影响因素。

催化作用是作为形成这种活性中心物质（催化物质）的一种物理性质而发现的，作为催化物质的化学物质的特征及其表面特征二者互相促进结果的特殊性能，就发挥出反应的选择性等作用。

1.2.3 催化剂的制法

一般在论述催化剂的制法时，通常是指以完成所谓催化剂成型产品为对象，但是在此阶段表面上生成的催化物质却很少。即在表面上是以尚未生成催化物质的母体物质形式存在的，把它装填到反应系统，经活化操作后始能生成真正的催化物质。因此，作为催化剂的制法，如果不包括原料的调配、成型、焙烧和活化等各阶段，则不能说是完整的，所以要从把催化剂装填到实际的装置里开始，到使用时发挥出正常活性之前的所有过程作一叙述，则是比较理想的。

作为工业催化剂的制法，举例如下⁽³⁾。

将1.72克含9个结晶水的硝酸铁〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕溶解于水，缓慢地加入123克三氧化锑。将生成物进行干燥，边搅拌边加热，直到成为细粉，再将该物质在马福炉中400℃焙烧，到停止释放硝酸蒸汽为止，然后再把它移入球磨机内，加入三氧化锑34.1克，三氧化二铁9.4克及石墨4克。将此混合物混合数小时使之均匀，再压成直径为3毫米的颗粒，在空气中在500℃焙烧4小时，650℃24小时，850℃24小时，缓慢地进行热处理。然后将其粉碎。取其10.2克放到110毫升溶有7.06克仲钼酸铵的水

溶液及30毫升溶有2.34克偏钒酸铵的水溶液中浸渍。将浸渍物在100℃蒸发干固，在空气中450℃焙烧16小时，制成直径1~16毫米颗粒。

此催化剂是引自饱和脂肪族醛氧化制取不饱和脂肪酸所采用的气相氧化催化剂制法专利中的实例^[3]。这个例子虽然还算不上特别复杂，但也详细规定了相当繁琐的工序，并且这些仅有的记载是否充分，往往也弄不清楚。其原因是发明一个催化剂所经历的过程常常是采用多次试验获得的结果，难以进行科学的解释；而在一个企业内部研究催化剂。不愿意对催化物质进行说明，也是理由之一。总之，在实质都不清楚的情况下，虽然原原本本地加以叙述，但仅仅是叙述物理条件，所以必须充分规定出详细的条件。

如上所述，催化剂的制法并不意味着仅仅是所谓构成催化剂物体本身的制法，而必须在制造该物体的同时使表面生成催化物质。总之，必须规定催化物质的合成方法。而且作为制法仅提出合成方法尚不充分。因为催化作用除了决定于化学物质的化学特性以外，还决定于物质表面的结构。在许多情况下表面结构不仅由处理方法所决定，而且还取决于经历的中间化合物。所以作为催化剂的制造方法必须规定出可以提供理想表面结构的方法。

总之，作为催化剂的制法，寄希望于从列举实例中的物理操作条件而变为叙述化学物质的合成方法。这样不断的努力积累经验，将使所谓的催化剂调制术^[4]变为科学的催化剂研制方法。

1.3 催化剂制造方法的发展

尚未听说对任何反应系统地选择出最佳催化物质的一般方法。催化物质的选择是以所谓“相似的催化剂可以促进相似的反应”的经验规则为基础的，必须根据研究者的经验来发现，最后还不得不靠多次试验的方法，这就是现状。