

翁玉攀 李庆水 编著
向德辉 张 钺 庄志福

固体催化剂

化学工业出版社

固 体 催 化 剂

向德辉 翁玉攀 李庆水 编著
张 钺 庄志福

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书介绍了多相催化基础理论知识、各类固体催化剂的特性和催化性能、多相催化的化学和物理过程、固体催化剂的设计和制备等知识。

本书内容丰富，文字通俗，着重于工业应用，实用性较强。可供从事催化剂研究、制备的工程技术人员参阅。

固体催化剂

翁玉攀 李庆水 编著
向德辉 张 钺 庄志福

*

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 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $16 \frac{1}{4}$ 字数374千字印数1—5,110

1983年12月北京第1版1983年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3512定价1.65元

前言

3k594/09
南京化学工业公司催化剂厂和厦门大学化学系催化教研室于1976年共同编写了《固体催化剂》讲义，分上、中、下三册，作为原石油化学工业部1977年举办的氨合成催化剂技术学习班的补充教材。

自1976年以来，我国在工业固体催化剂的研制方面取得了很大的进展。例如，从国外引进的十三套以烃类为原料的日产一千吨合成氨的大型装置，共需八种固体催化剂，现在已经全部不必从国外购买，可由国内生产供应。近两年的工业实践表明，国产的八种催化剂不仅能达到国外同类型催化剂的技术经济指标，某些产品（如 B204 型低温变换催化剂等）在工业使用中质量超过了国外水平。其他如用于烃类氧化、加氢、重整等重要工业过程的固体催化剂，都取得很大的成绩。国内许多化工研究院（所）和高等院校都运用电子计算机对多相催化过程的工程动力学和工业反应器开展了研究，基础理论研究工作也相当活跃。

但是，也应看到，在固体催化剂的研究和生产方面，和技术先进的国家相比，不论广度或深度，我们都有差距。必须在固体催化剂的基础理论、测试技术、应用技术、制备技术等方面奋起直追，以适应我国四个现代化的迫切需要，才能使我国的化学工业所需的固体催化剂扎扎实实地建立在自力更生的基础上，从而促进化学工业的发展。

根据我们和许多从事催化剂工作科技人员联系，大家都

37465

感到目前迫切需要有一本理论和实践密切结合的参考书。而1976年春编印的《固体催化剂》讲义，由于某些客观原因，收集国外的资料较少，系统性较差。由1978至1980年，我们努力从各方面收集了国外较新而有实用价值的资料，对讲义进行改写。本书内容着重于工业应用，关于催化理论知识的叙述，只限于书中实用章节的有关内容的范围。

本书参加编写的有厦门大学化学系催化教研室的李庆水（第一章、第二章和第四章）、翁玉攀（第三章，第七章的第一、第二、第四、第五节和第八章），南京化学工业公司催化剂厂的向德辉（第五章和第六章）、庄志福（第七章的第三、第六和第八节）、张钺（第七章的第七节）。全书由向德辉校正和统一整理。

厦门大学副校长蔡启瑞和南京化学工业公司高级工程师吴秉道对本书重点章节进行了审查，特此致谢。

由于我们水平所限，难免有疏漏粗糙之处，敬希读者指正。

编 者

一九八二年四月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 催化剂在国计民生中的重要作用	3
一、广辟自然资源	3
二、促进技术革新	4
三、有利环境保护	6
第二节 催化剂作用的基本特征	7
第三节 催化反应的基本原理	9
一、化学吸附	10
二、能量因素	11
三、极性因素	16
四、空间因素	18
参考文献	19
第二章 多相催化基础理论知识	20
第一节 分子结构和络合催化	22
一、原子轨道与分子轨道	23
二、络合物与络合催化	26
第二节 化学热力学和催化	31
一、反应方向和限度的判断	31
二、利用热力学原理设计催化反应	38
三、为选择催化剂指示方向	39
第三节 晶体结构	40
一、晶系和晶面	40
二、晶体的键型	49
三、同晶现象与同晶取代	53
四、晶体缺陷	54

第四节 固体能带及其导电性	57
一、半导体及其导电性	59
二、活性中心概念的深化	66
第五节 固体酸碱	68
一、酸碱定义的发展	68
二、酸碱的性质	70
三、酸碱中心	72
参考文献	80
第三章 固体催化剂的特性	81
第一节 固体催化剂的性能	81
一、活性	81
二、选择性	83
三、稳定性	87
四、气体流通性	93
第二节 催化剂的化学组成	93
一、主催化剂和添加剂	95
二、主催化剂、助催化剂和载体的作用	97
第三节 固体催化剂的物理结构	106
一、晶体结构	106
二、表面结构	108
三、孔隙结构	111
参考文献	116
第四章 各类催化剂的催化作用	117
第一节 过渡金属催化剂	117
一、概要	117
二、金属熔铁催化剂	129
三、金属镍催化剂	138
第二节 过渡金属氧(硫)化物催化剂	148
一、概要	148

二、五氧化二钒催化剂	156
三、 $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫催化剂	169
第三节 过渡金属络合催化剂	173
一、概要	173
二、乙烯氧化、取代用钨盐催化剂	175
三、乙烯、丙烯聚合催化剂	181
第四节 固体酸碱催化剂	187
一、概要	187
二、催化裂化催化剂	188
三、歧化反应分子筛催化剂	191
第五节 多功能催化剂	193
一、概要	193
二、催化重整多功能催化剂	196
三、酸-碱多功能催化剂	199
参考文献	201
第五章 多相催化的化学和物理过程	203
第一节 工业多相催化过程的特点	203
第二节 催化反应动力学	209
一、朗格缪尔吸附等温方程	210
二、对数方程和指数方程	219
三、经验动力学方程	224
第三节 外扩散过程	232
一、质量传递	232
二、热量传递	235
第四节 内扩散过程	238
一、单组分一级不可逆反应	238
二、单组分 m 级不可逆反应	244
三、非等温催化反应	248
四、多组分不可逆反应	251

五、可逆反应	253
六、用实验方法求取内表面利用率 η	261
七、内扩散对选择性的影响	264
八、内扩散区的一些基本规律	269
第五节 表面扩散过程	272
一、扩散模型和基础方程	273
二、平行反应	277
三、串联反应	282
参考文献	286
第六章 固体催化剂的设计	288
第一节 设计基础分析	291
一、化学热力学的分析	291
二、工艺和经济利益初步剖析	297
三、多品种催化剂的可能性	301
第二节 主催化剂的选择	302
一、活性样本	302
二、从吸附热推断	303
三、从几何对应性推断	308
四、化学吸附复合物的性质	311
五、晶体场、配位场理论	312
第三节 助催化剂的选择	316
一、调变性助催化剂	316
二、结构性助催化剂	319
第四节 载体的选择	323
一、化学因素	323
二、物理因素	326
第五节 总体设计	328
第六节 催化剂制备工艺的选择	331
一、固有活性与晶体结构	332

二、表观活性、选择性与宏观结构	335
三、热稳定性与坦曼规则	338
四、催化剂制备原料的选用	338
参考文献	339
第七章 催化剂制备单元操作	341
第一节 沉淀	342
一、沉淀剂的选择	342
二、沉淀过程	343
三、沉淀物的洗涤	346
第二节 胶凝	350
一、硅溶胶	351
二、硅凝胶	352
第三节 浸渍	354
一、载体的选择	354
二、影响浸渍效果的因素	357
第四节 机械混和	364
第五节 离子交换	368
第六节 热熔融	372
第七节 成型	374
一、成型方法及其对催化剂性能的影响	374
二、压片成型	379
三、挤条成型	387
四、油柱成型	391
五、喷雾成型	391
六、喷动成型	393
七、转动成型	394
第八节 活化	396
一、煅烧	396
二、还原	414

参考文献	418
第八章 催化剂制备方法	420
第一节 沉淀法	420
一、沉淀方法类型	421
二、活性氧化铝的制备	425
三、低压合成甲醇催化剂的制备	430
四、负载型镍催化剂的制备	435
五、分子筛的合成	439
第二节 胶凝法	442
一、胶凝法生产过程	443
二、讨论	443
第三节 浸渍法	451
一、浸渍方法分类	452
二、羰氧化钒系催化剂的制备	453
三、丙烯氨氧化催化剂的制备	456
第四节 混和法	461
一、SO ₂ 氧化钒系催化剂的制备	462
二、转化吸收型锌锰系脱硫剂的制备	466
第五节 离子交换法	469
一、沸石分子筛催化剂的制备	470
二、其它离子交换法催化剂	477
第六节 热熔融法	484
一、氨合成催化剂的制备	484
二、骨架镍催化剂的制备	497
第七节 其它新方法	500
一、化学键合法	500
二、纤维化法	505
三、模板法	506
参考文献	508

第一章 绪 论

早在公元前，我国劳动人民就开始利用天然生物酶（催化剂）发酵方法酿酒和制醋。在非生物催化过程方面，十八世纪末就知道了在瓷管上由乙醇脱水生成乙烯的事实，并证实瓷管中起催化作用的活性成分是氧化铝。十九世纪初，催化剂的研究工作开始活跃，为硫酸、硝酸、合成氨等工业生产奠定了基础。特别是在本世纪内，新兴的石油化学工业以及精细化学工业的蓬勃发展，推动了催化作用基础理论的研究，大大地深化了对催化剂和催化本质的认识。

催化剂的重大贡献就是通过化学作用大大加快化学反应速度，使成千上万个速度缓慢的化学反应加快速度以便实现工业化。

根据催化剂与反应物所处的不同状态，催化作用可分为均相催化和多相催化。这里的“相”指的是物质内部的任何均匀部分，如固体与气体接触时，固体这一边称为固相，气体那一边称为气相。固体催化剂对气态或液态反应物所起的催化作用就是属于多相催化作用。由于这种催化作用是反应物在催化剂的接触表面上发生的，因此又称为接触催化作用，催化剂又称为触媒。

在生物体内发生的复杂生物化学过程，是由选择性极高的催化剂——酶来加速完成的，这种催化作用通称为酶催化。

多相催化，均相催化和酶催化三者之间既有区别^[1]又有内在联系^[1,2]。

催化剂按其物理状态可分为气体催化剂（如二氧化硫氧化制硫酸用的 NO_2 ），液体催化剂〔如氢羰基化反应用的 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ 〕和固体催化剂。

目前，在工业上被最广泛地利用并取得巨大经济效益的，是反应物为气相、催化剂为固相的气-固多相催化过程。它之所以能越来越普遍地应用到各个方面，主要有如下两方面的原因。

第一，从化学工程的观点来看，固体催化剂具有寿命长（如 SO_2 氧化用钒催化剂可以使用10~20年），容易活化、再生、回收（这使我们能用一些贵金属铂、金、铑等作催化剂），容易与产物分离（产物较纯净）以及便于化工生产连续化操作等优点。最后这一个优点可以使化工过程更容易采用自控操作。例如，近代以烃类为原料的大型合成氨装置，从原料到氨的合成，使用八种固体催化剂，有八个连续的气-固多相催化过程，只需一个操作人员，大大提高了劳动生产率。

第二，从近代催化反应理论和化学热力学的观点来看，对于许多复杂反应，要想从液体或气体催化剂出发去设计催化过程和催化剂，是非常复杂、困难，甚至是不可能的。而从气-固多相催化过程出发去寻找可能的催化剂，则困难小得多，相对于均相催化过程也要简单些。目前已工业化的多相催化过程如重整和丙烯氨氧化等，便可以看出这一点。

由于上述原因，近年来出现了均相催化剂“固体化”的趋势。例如，将液体催化剂“负载”（粘附）在固体载体上。

酶催化过程具有两个重大的优点：第一，在常温、常压（即所谓温和条件）下即有可观的反应速度；第二，选择性极为专一，其选择性之高，目前任何工业固体催化剂都不能与之相比。这引起许多研究者的兴趣。但是，各种各样的酶的结构

和酶催化反应机理都十分复杂，可以参看有关文献^[1~3]。从目前研究进展情况看来，要使酶催化较普遍地用于有关工业领域，还要经过相当长的一段时间^[2]。

本书主要介绍固体催化剂和气-固多相催化过程，因为在当前，并可预计在今后相当长的时间内，在各类催化剂中，固体催化剂在工业催化过程领域内无疑是最重要的角色。

第一节 催化剂在国计民生中的 重要作用^[1~7]

六十年代以来，世界各国都把化学工业作为国民经济发展的重点。催化剂是多快好省实现化工生产的化学物质，因此催化剂的开发和应用是现代化学工业的核心问题之一，现代化学工业的巨大成就与催化剂的使用是分不开的，据报道^[5]，目前80%以上的化学工业产品都是借助于催化剂参与的催化过程而实现生产的，所以说：“没有催化剂就没有近代的化学工业”，并不言过其实。

催化剂的应用为人类的生产活动提供了广阔的天地。利用它可以为化学工业广辟资源，促进化工生产的技术革新，为人类的正常生活消除三废和公害。

一、广辟自然资源

催化剂的应用使化学工业资源从粮食、煤炭、石油以至海洋、大气等不断变化，使自然资源的利用更加合理。例如合成氨铁催化剂的发现和应用，实现了从空气中固定氮，廉价地制得了氨；随后又利用了铂催化剂建立了由氨氧化制硝酸的催化过程，使人类摆脱了对天然资源——智利硝石的束缚。采用催化方法，相继建立了煤炭-乙炔化学和石油化学并直接合成了甲醇、乙醇、丙酮、丁醇等基本有机原料，改变了原来用粮食

进行生产的路线，减少了工业用粮。目前人们已经能够利用催化过程生产大量的合成纤维、合成塑料、合成橡胶、医药等物质，解决人们对衣食住行各方面的需求，减少了对天然资源的依赖。

二、促进技术革新

催化剂的开发和应用，促进了技术革新，改造了老工业的面貌。例如，早期合成氨工业采用由水电解氢或利用水煤气变换制氢。随着天然气或轻油蒸汽催化转化制氢催化剂和低变、甲烷化等净化催化剂（见表1-1）的研究成功，采用了新的工艺流程（见图1-1），割除了复杂的铜洗工艺，既减少了生产费用，又改善了生产的卫生条件，生产幅度大大增加，现在已发展到单系列装置每天生产一千多吨 NH_3 ，产品成本大幅度降低。

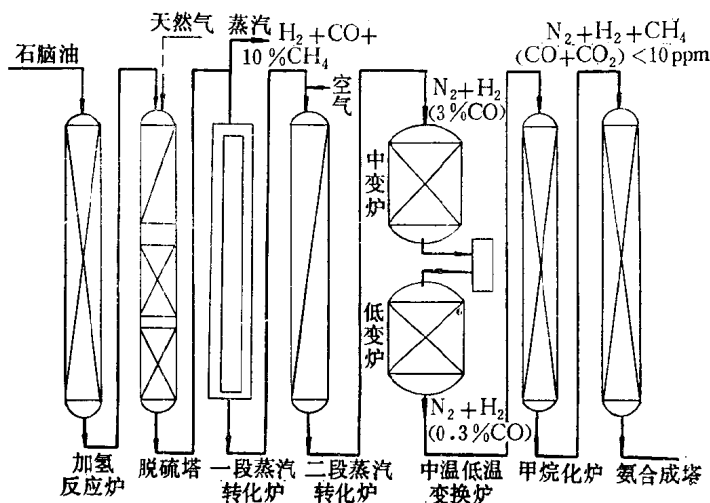


图 1-1 天然气或石脑油蒸汽转化法制氨多相催化过程示意图

表 1-1 天然气或石脑油蒸汽转化制氨所用的催化剂

(1000吨 NH_3 /日)

催化反应 器名称	加氢 反应炉	脱硫塔	一段二段 转化炉		一氧化碳变换炉			甲烷 化炉	氨合成塔	
催化剂 名称	钼酸 钴催 化剂	钼酸 钴催 化剂	氧化 铁硫 磺剂	一段 转化 剂	二段 转化 剂	中 变 化 剂	低 变 防 护 剂	低 变 化 剂	甲烷 化 剂	氨合成 催化剂
使用前 活性组分	MoO ₃	ZnO	NiO	NiO	Fe ₂ O ₃	ZnO 或 CuO- ZnO	CaO	NiO	Fe ₃ O ₄	
使用后 活性组分	MoS ₂	ZnO	Ni	Ni	Fe ₃ O ₄	ZnO 或 CuO- ZnO	Cu	Ni	Fe	
操作温度 (℃)	350~430	350~ 430	500~1000		300~500	2040	280	250~ 400	400~500	
操作压力 (公斤/厘米 ²)			20~40						150~300	
催化剂装 量(米 ³)	10~50	26~60	16~26	25~30	50~75	5~10	60~65	20~30	30~50	
预期寿命 (年)	3~4	取决于 进气硫 含量	3~4		3~4			2~3	3~5	4~5
保证寿命 (年)	1	1~2	1	1~2	1			1	1~2	1~3

又如人造羊毛——丙烯腈纤维的生产，几十年前采用乙炔氢氰酸法，不仅生产流程长，而且又使用了剧毒的氢氰酸，到了六十年代发现了丙烯氨氧化法的磷钼催化剂，便使生产直捷、安全，生产成本剧烈下降。

硫酸工业的面貌一新，也是新催化剂开发应用的结果。众所周知，二氧化硫催化氧化制硫酸，早期是以 NO_2 为催化剂在铅室塔内进行生产。这种铅室法所制的硫酸不仅浓度低，杂质多，而且产量也不高。铂催化剂的新开发应用，使硫酸浓度提

高到98%以上,可制得发烟硫酸。1913年开发了钒催化剂,其活性高、抗毒性好、价格低廉,使硫酸产品质量提高,产品大大增加,成本价格大幅度下降,满足了工农业各方面对硫酸的需要。

再如,石油炼制工业中催化裂化过程,采用结晶形分子筛催化剂代替原来习用的无定形硅铝胶催化剂后,使催化裂化进入了一个新阶段。分子筛晶胞的“窗口效应”,改变了裂化产物的分布,实现了“分子形状选择性”的催化作用;催化效率的提高,又收到了工业生产的良好经济效益。诸如此例,不胜枚举。

三、有利环境保护

催化剂的开发与应用,在消除“三废”和保护环境方面起着越来越重要的作用。利用催化剂,不仅可以改变生产过程,使不产生或少产生“三废”,而且可以用来治理“三废”,消除污染。

由于工业的发展,在一些化工厂和其他以煤或重油为燃料的厂矿,将排出不同含量的含硫废气;某些鱼类加工厂、石油加工厂,也可能排出含硫化合物、含氮化合物、烃类、醛类等恶臭物质;汽车也排出了CO和NO_x等有害物质。

治理“三废”,一般可以采用物理吸附法、化学吸收法或化学转化法和催化转化法。但是吸附法和吸收法要处理大量的固体废弃物和废液,而催化转化法没有此弊病,相反,它还可以回收一些有用的物质,如回收SO₂气体,每年可得大量的元素硫或硫酸。又如要消除微量恶臭物质,用一般处理方法是难以达到所需净化的程度(ppm或ppb限值),而催化燃烧法却显示出其优点。实践证明,催化法在治理“三废”中是很有成效的。

由上述可见,应用催化剂的部门已普及到无机工业、有机工业和环境保护,催化过程所生产的化工产品,已关系到国防、交通、人民生活等各个方面。因此,催化剂的应用和新型催化剂的开发,对于我国建设成为社会主义的现代化强国具有