

工业催化剂的生产

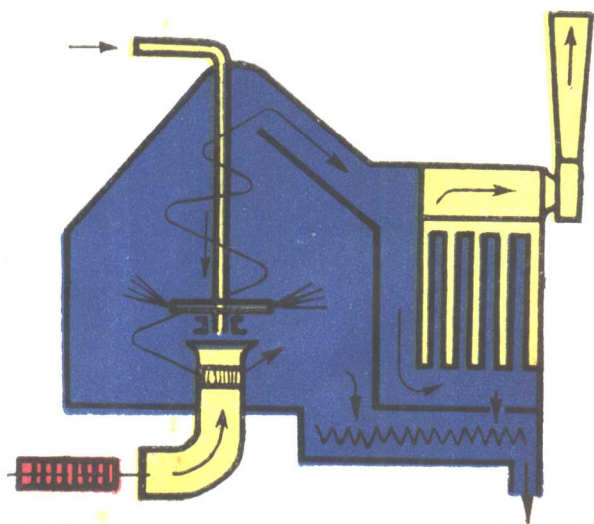
GONG YE

CUI HUA JI

DE SHENG CHAN

张高良 编著

上海科学技术出版社



工业催化剂的生产

张高良 编著

上海科学技术出版社

工业催化剂的生产

张高良 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 祝桥新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 14.75 插页 0 字数 324,000

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

印数: 1—2,900

ISBN 7-5323-0617-8/TQ·5

统一书号: 15119·2543 定价: 3.10元

前 言

近代化学工业,特别是煤和石油化工的飞速发展,数以千计的化学原料和商品生产,都与催化学科的技术成就、工业催化剂的开发密切相关。在我国,催化化学是一门年轻的学科,对催化剂的作用原理及其活性的研究还缺乏完整的理论指导,生产方式还带有作坊式,配方还离不开“炒菜式”,凡此都远远不能满足四个现代化对催化工业的要求。

本书的意图,在于就工业生产催化剂时,如何把靠经验来选取催化剂的组分和落后的生产技艺,进而上升为一门与现代化学工业发展相适应的学科;把开发催化剂的基本原理、应用理论和工业生产实践有机地结合起来,从而加速它的发展。

在全书编著过程中,承蒙吴泾化工厂的领导、技术人员与工人师傅的支持和协助,特别是华东化工学院汪仁教授的指导及审阅,谨此表示深切的感谢。限于作者的水平,书中谬误之处,恳请读者批评指正。

张高良
一九八七年五月

目 录

绪论	1
第一章 催化反应的原理和影响因素	6
第一节 催化反应的种类	6
一、均相催化反应	6
二、多相催化反应	7
第二节 催化反应的原理	8
一、均相催化反应	8
二、多相催化反应	13
第三节 影响催化剂性能的因素	21
一、温度的影响	21
二、分散度的影响	23
第四节 毒物对催化剂性能的影响	25
第五节 助催化剂对催化剂性能的影响	26
一、助催化剂的种类	26
二、助催化剂对催化剂性能的影响	29
第六节 固体催化剂的表面结构对催化剂性能的影响	32
一、平行反应和连串反应	33
二、气-固相催化反应过程	35
三、气-固相催化反应的速度控制步骤	38
四、催化剂表面结构对性能的影响	42

第二章 对工业催化剂的要求	50
第一节 工业催化剂的活性及选择性	51
一、活性	51
二、选择性	52
第二节 工业催化剂的耐热性、抗毒性及寿命	55
一、耐热性	55
二、抗毒性	55
三、寿命	56
第三节 工业催化剂的再生	59
第四节 工业催化剂的物理性状	62
一、机械强度	62
二、比表面、孔容及孔径分布	64
三、形状和粒度	68
四、密度	70
第五节 工业催化剂的原料	71
第六节 使用工业催化剂的注意事项	72
一、升温与还原	72
二、对装填催化剂及开停车的要求	77
三、温度的控制	81
第三章 工业催化剂的生产方法	83
第一节 混合法	84
一、基本原理	84
二、生产方法	84
三、影响因素	86
四、优缺点	89
第二节 浸渍法	90
一、基本原理	90
二、生产方法	90
三、影响因素	95
四、优缺点	98
第三节 沉淀法	99

一、基本原理	99
二、生产方法	102
三、沉淀剂的选择	109
四、影响因素	115
五、优缺点	130
第四节 凝胶法	131
一、基本原理	132
二、生产方法	136
三、影响因素	136
第五节 熔融法	140
一、基本原理	140
二、生产方法	141
三、影响因素	142
四、优缺点	146
第四章 沉淀法生产催化剂的设备	147
第一节 沉淀设备	147
一、沉淀设备的概述	147
二、沉淀设备的组成	149
三、沉淀设备的选用	150
第二节 过滤设备	156
一、过滤的基本概念	156
二、过滤机的种类、结构及选用	162
第三节 干燥及焙烧设备	176
一、干燥设备	176
二、焙烧设备	195
第四节 粉碎及成型设备	202
一、粉碎设备	202
二、成型设备	214
第五章 合成氨及合成甲醇催化剂	225
第一节 加氢脱硫催化剂	225
一、加氢脱硫催化剂的概述	226

二、制造工艺	233
三、加氢脱硫催化剂的寿命及发展方向	237
第二节 脱硫剂	239
一、脱硫剂概述	240
二、脱硫反应与氧化锌脱硫剂的表面结构	251
三、氧化锌脱硫剂的制造工艺	253
四、国内外氧化锌脱硫剂概况	255
第三节 烃类蒸汽转化催化剂	256
一、烃类蒸汽转化催化剂概述	257
二、烃类蒸汽转化催化剂的结炭机理	258
三、烃类蒸汽转化催化剂载体的选择	260
四、粘结型催化剂与烧结型催化剂的制造工艺	265
五、烃类蒸汽转化反应过程的控制步骤与催化剂的表面结构	272
第四节 一氧化碳中温变换催化剂	273
一、中温变换催化剂概述	273
二、中温变换反应与催化剂结构	282
三、中温变换催化剂的制造工艺	284
四、中温变换催化剂的使用要求	287
第五节 一氧化碳低温变换催化剂	291
一、低温变换催化剂概述	293
二、低温变换铜基催化剂的性能	297
三、低温变换反应动力学和催化剂表面结构	303
四、低温变换催化剂的制造工艺	306
第六节 甲烷化催化剂	308
一、甲烷化催化剂概述	309
二、甲烷化反应与催化剂的表面结构	314
三、甲烷化催化剂的制造工艺	318
四、甲烷化催化剂的使用要求	321
第七节 氨合成催化剂	325
一、氨合成催化剂概述	326

二、氨合成反应与催化剂的表面结构	335
三、氨合成催化剂的制造工艺	337
四、氨合成催化剂的使用要求	340
第八节 甲醇合成催化剂	346
一、甲醇合成催化剂概述	347
二、甲醇合成反应与催化剂的表面结构	358
三、甲醇合成催化剂的制造工艺	362
四、甲醇合成催化剂的使用要求	366
第六章 工业催化剂载体	370
第一节 载体与催化剂性能的关系	370
一、载体的作用	370
二、载体的物理性质	372
三、载体的种类	373
四、选择载体时必须考虑的因素	375
第二节 载体和催化剂活性组分的组合	376
一、混合法	376
二、浸渍法	377
三、离子交换法	377
四、沉淀法	377
五、共沉淀法	378
六、喷雾法	378
第三节 几种常用载体的生产方法	378
一、分子筛	378
二、硅胶——多孔性 SiO_2	389
三、氧化铝	397
第七章 催化剂与载体的测试方法	409
第一节 催化剂表面结构测试	409
一、比表面测定方法	409
二、孔容积测定方法	415
三、孔径分布测定方法	415
第二节 合成氨与合成甲醇催化剂的活性测定	417

一、加氢脱硫催化剂的活性测试	418
二、脱硫剂的效能测试	420
三、轻油蒸汽转化催化剂的活性测试	422
四、中、低温一氧化碳变换催化剂的活性测试	425
五、甲烷化催化剂的活性测试	428
六、氨合成催化剂的活性测试	430
七、甲醇合成催化剂的活性测试	431
主要参考文献	436
附录	438
附表 1 某些脱硫反应的平衡常数	438
附表 2 甲烷-蒸汽反应的气相平衡常数	442
附表 3 烃类蒸汽反应的平衡常数	443
附表 4 水煤气变换反应的气相平衡常数	445
附表 5 甲烷化反应的气相平衡常数	448
附表 6 氢氮混合气体中的平衡氨含量	449
附表 7 甲醇合成反应的平衡常数	451
附表 8 某些有机硫加氢反应的热效应及热分解温度	452
附表 9 甲烷分解和转化反应的热效应	452
附表 10 石脑油转化反应的热效应	455
附表 11 氨合成反应的热效应	456
附表 12 甲醇合成反应的热效应	456
附表 13 反应 1~8 的热效应	457
附表 14 反应 1~8 的平衡常数	458
附表 15 纯净气体的定压比热容	459
附表 16 有关物质的生成热和生成自由能	459
附表 17 某些物质的定压比热容和温度的关系	461
附表 18 化学元素周期表	

催化是一门综合性的边缘科学,它涉及化学、物理等多方面的知识。催化剂在广泛开辟资源、促进新技术的应用和解决环境保护等方面,以及对化学工业的发展,都起着重要作用。

早在几千年以前,我国劳动人民就用酵素制取酒和醋。在中世纪,炼金术士用硝石作催化剂从硫磺中制取硫酸。到了十八世纪,人们发现硫酸能使乙醇变成乙醚;用一氧化氮为催化剂可将二氧化硫氧化成三氧化硫制取硫酸。从1781年帕芒太(Parmentier)用酸使淀粉发生糖化作用,到1835年贝齐里乌斯(Berzelius)引用“催化作用”这一名词,这是催化科学发展的第一时期。在这期间,许多著名的科学家,象泰纳尔德(Thenard),戴维(Davy),德贝赖内尔(Dobereiner),法拉第(Faraday)和贝齐里乌斯(Berzelius)等,都从事催化方面的研究,发现的催化过程已达数十种。

从1835年到十九世纪九十年代,是催化科学发展的第二个时期。在这时期,积累了大量实践资料和发展了一系列重要催化过程,并在工业上得以实现。如1839年库耳曼

(Kurman)进行了氮在铂上的氧化;1844年法拉第(Faraday)进行了催化加氢方面的研究工作,使乙烯通过铂后成为乙烷;1871年查依采夫(Ohaycheve)实现了在钨和铂的存在下,用氢来还原一系列的物质等。伴随十九世纪西欧的产业革命,科学技术迅速发展,人口日益增长,迫切要求增产粮食,促使人们设想在大气中固定氮,于是就开始了合成氨的开发和研究。前后经历了半个世纪,终于在1913年,于德国奥柏建成了第一个日产30吨的合成氨工厂。当时所用催化剂为含有少量 K_2O 和 Al_2O_3 的熔铁催化剂。由于合成氨在工业上的实现,大大地鼓舞了人们对催化剂广泛深入地研究,满足社会上生产不断增长的需要。经过数年的发展,德国巴登苯胺苏打碱厂继合成氨催化剂研制成功之后,用 CO_2 和 H_2 合成甲醇的催化剂问世。接着用银系催化剂将甲醇氧化制得甲醛。以后人造液体燃料、油脂氧化加氢、聚合物、乙炔水合成乙醛等一系列催化过程,在工业生产上也得到了运用和发展。因此,在二十世纪初到二十世纪四十年代中期,是以在工业中日益广泛地应用催化过程作为特征,这是催化科学发展的第三个时期。

二次世界大战后,化学工业基础原料从煤焦转向了石油。由于催化剂在石油化学工业中的广泛应用,为石油化工的迅速发展,提供了广阔的途径,使人们生活(包括衣、食、住、行)和轻重工业技术获得许多产品和原料装备,这是催化科学发展的第四个时期。

随着工业催化过程的蓬勃发展,催化理论,特别是多相催化理论方面的研究工作,也迅速地得到了发展。

1927年,泰勒(Taylor)提出活性中心理论,尽管还缺乏根据,但它是催化剂理论的开端。1929年巴兰金(Баландин)创

立了多位学说,发展了泰勒的活性中心理论。1939年卡巴捷夫(Кобозев)发展的活性集团理论,这个理论虽有严格的数学推导,但已为现代理论所摒弃。1941年罗琼斯(С. З. Роднень)创立的过饱和理论,把催化剂的形成过程,亦即制备催化剂的方法和条件提到首要地位,为获得多相催化作用中的理想固体催化剂,指出了方向。

近年来,催化作用中的电子理论,得到了飞速地发展。美国布达特(Bodart)、魏次(Weisz)、法国捷尔曼(Germain)以及德国的豪费(Hauffe)等,对这个理论的发展作出了卓越的贡献。

催化理论的发展,不但能够解释催化剂作用的历程及催化活性的原因,而且能够阐明催化活性中心的性质与结构。特别是催化作用中电子理论的发展,对多相催化的微观机理指出了方向。催化理论的建立,为我们选择与制造出合适的催化剂,起着指导作用,进而促使化学工业更迅速地发展。

在现代化学工业中,催化过程具有主导的意义。目前很难找出哪一种化学工业不采用催化方法。合成氨催化剂的发现,实现了从大气中固定氮的愿望;硝酸生产催化过程的建立,使人们摆脱了对天然资源——硝石的束缚;基本有机原料甲醇、乙醇、丁醇等的直接催化合成,减少了工业用粮及对天然物质的依赖;合成纤维、合成塑料、合成橡胶等,不仅解决人们穿着问题,而且为其它工业部门提供了技术装备及轻工市场的生活用品。

由于新的催化剂不断出现,往往冲击了原有的生产方法,开发了新的化学过程。比如合成氨工艺过程的改革就是一例。早期用电解氢、深冷制氮时,整个氨制造过程仅用一种氮合成

催化剂。改为煤焦气化制原料气后，整个制氨过程应用了两种催化剂（即除了氨合成催化剂外，还增加了 CO 中温变换催化剂）。以后以烃类为原料的大系列化合成氨工艺（通常称为催化法），应用了八种催化剂（即加氢脱硫催化剂及脱硫剂；一、二段烃类蒸气转化催化剂；中、低温 CO 变换催化剂；清除少量 CO 和 CO₂ 的甲烷化催化剂；氨合成催化剂）。催化法与老法相比，以一个日产 2000 吨的氨厂计，投资费用为 1:19，生产费用为 1:16 以下。催化法占地面积小，操作人员也可大量削减。

随着工业的发展，公害也日趋严重，威胁着人们正常的生活。各国已对环境保护采取了一些措施，其中很重要的一项就是应用催化剂。例如回收工厂废气中的 SO₂，使其转变成硫酸或元素硫；硝酸厂中放出的 NO₂ 尾气，可用催化剂将其净化；汽车或其它发动机排出物质对空气的污染，可用催化剂消除等等。

综上所述，催化剂在现代化学工业中，不但促进了工业生产中的技术革新和技术革命，并为人类的生产活动提供了广阔的天地，为人类的生活资料提供了新的来源。

解放前，我国催化剂工业非常落后，仅有的一些无机化工中所用的催化剂，如 SO₂ 氧化制硫酸的钒催化剂、氨氧化制硝酸的铂网催化剂，CO 中温变换催化剂和氨合成催化剂，不仅产量极少，生产方式极端落后，而且生产工艺和技术资料，全部操纵在外国资本家手里。解放后，随着化学工业的发展，催化剂工业在产量和品种上都得到了迅速地发展。例如，无机化工中大系列化的合成氨与合成甲醇中所用的近十种催化剂都能成批生产；石油化工中从原油催化裂化到三大合成所用的全部催化剂，基本上都能解决；其它化学工业中所用的催

化剂品种,也日趋增多。但是,目前我国催化剂工业的发展,同世界上先进工业国家相比还相差一段距离。为了发展我国催化剂的品种和质量,需要建立起一支催化剂理论研究队伍和一批完整的催化剂生产基地,使催化剂工业的发展,真正成为化学工业发展的先驱。

第 一 章

催化反应的原理和影响因素

第一节 催化反应的种类

催化反应通常可分为均相和多相两种。

一、均相催化反应

在均相催化中,反应是在均一相中进行。均相催化分气相均相催化(催化剂是气体)和液相均相催化(催化剂是溶质)。有些反应如催化剂在液相中而原料虽然为气体,但是溶入液相中才发生催化反应,故亦属均相催化。近年来发展的络合催化,就有很多这样的例子。

(一)气相均相催化

常以 NO、碘蒸气、水蒸气等为催化剂,铅室法制造硫酸以 NO 为催化剂,NO 又可催化 CO 和 O₂ 的化合作用。碘蒸气是许多气相热分解反应的有效催化剂,例如乙醛、乙醚、甲醇、甲醛等的气相热分解可由碘蒸气促进。有少量水蒸气存在会使反应速度发生很大影响,例如 $\text{CO} + \text{O}_2$ 、 $\text{CO} + \text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 等反应,均可用少量水蒸气促进。

(二)液相均相催化

常用的催化剂是酸和碱及盐类溶液。包括酯化、皂化、转化、旋光化、烯醇化和很多氧化还原反应。

(三) 络合催化

是指在反应过程中由催化剂与反应物间的配位作用而形成的催化反应，所以又称配位催化。络合催化的催化剂可以是络合物，如羰基合成中所用的羰基钴和羰基铁催化剂；也可以是简单的盐类，如在许多氧化反应中所用的氯化钨催化剂。

络合催化在近代化学工业中应用的典型例子有：

1. 烃类均相催化氧化 如乙烯直接氧化制乙醛、丙烯直接氧化制环氧丙烷、以丙烯与乙烯为原料制造环氧丙烷与苯乙烯、丙烯与异丁烷为原料制造环氧丙烷与异烯或丁醇。

2. 加氢与脱氢 用在加氢中有环戊二烯转化成环戊烯、丁二烯加氢成丁烯等；用在脱氢中的有甲苯脱氢、氢转移反应——歧化反应以及醇脱氢、偶联反应等。

3. 羰基合成 以羰基钴、羰基镍以及贵金属中的铑和钌为催化剂，不饱和烃类化合物与一氧化碳、氢、水、醇等作用，生成碳数增加的含氧化合物。

4. 碳架改变的反应 包括加成、异构、环化、歧化、高聚、低聚等不同类型的反应。

二、多相催化反应

多相催化反应是指催化剂和反应物处于不同相的催化反应。目前工业上采用的多数是固体催化剂，而反应物为气体或液体。多相催化在工业上的应用范围，远超过均相催化。工业上普遍采用的有气-固相多相催化及气-液-固多相催化。

(一) 气-固多相催化