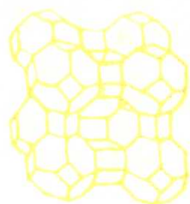


李玉敏



工业催化原理

GONGYECHUI
HUAYUANLI

天津大学出版社

内 容 提 要

本书是适用于工科院校的国内第一部工业催化原理教材。作者从化工角度出发,结合工业催化过程与催化剂,简明扼要地阐述了催化剂的作用及相关物化结构性能,并涉及工业上关心的催化剂设计、制备、表征、使用、失活、再生等基本概念、基础理论和主要方法。

本书可作为高等院校工业催化专业的教材,也可供化工、化学类各专业的本科生、研究生以及从事工业催化工作的科技工作者参考。

(津)新登字012号

工业催化原理

李玉敏

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 9 字数: 202千字

1992年11月第一版 1992年11月第一次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-5618-0382-6

TQ·14

定价: 5.20 元

前 言

化学工业中有90%以上的化学反应需要催化剂。所涉及的催化过程和催化体系情况复杂、种类繁多。人们通常把催化过程按催化剂与反应物、反应产物所处的状态分为多相催化和均相催化。至今在工业上多以多相催化为主，因此本书也以多相催化过程和相应的催化剂为主要讨论对象。把催化剂按其在使用状态下的物质类型分为固体酸（碱）、金属、金属氧化物、金属硫化物和金属络合物五类催化剂。

本书力求做到理论与实践紧密结合，在各章节论述中均与典型的工业催化过程相联系，以阐明其主要催化性能及与其密切相关的结构和物化性质等。作者在编写过程中注意结合生产实际和科研成果进行基本概念，基础理论、制备技术、应用和测试技术的论述，使读者便于理解和记忆。本书是针对内容多学时少的要求进行的一种尝试，也是多年教学实践经验的总结。由于篇幅有限，文中对某些名词、术语未做详细解释，如果需要请另查有关参考文献。本书是适用于工业催化专业的基本教材，也可供化工、化学学科各专业本科生、研究生以及从事催化工程研究与开发工作的科技人员参考。

本书由天津大学张肇教授主审，特此致谢。

水平所限，疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

作者

1991年11月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 催化剂和催化过程在国民经济中的地位	(1)
1.1.1 催化剂和催化过程发展简介	(1)
1.1.2 催化剂和催化过程在化工生产中的效果	(2)
1.2 催化剂与反应平衡和反应速度	(8)
1.2.1 催化剂与反应平衡	(8)
1.2.2 催化剂与反应速度	(4)
1.3 催化剂和催化过程的分类	(8)
1.3.1 催化过程的分类	(8)
1.3.2 催化剂的分类	(9)
1.4 固体催化剂及其应用	(10)
1.4.1 催化剂在工业上的应用与要求	(10)
1.4.2 催化剂的组成	(11)
1.4.3 催化剂的活化	(13)
1.4.4 催化剂的失活	(14)
1.4.5 催化剂的表征	(15)
1.4.6 工业催化过程	(15)
1.5 均相催化剂及其应用	(16)
第二章 多相催化反应过程	(18)
2.1 催化剂的吸附作用	(18)
2.1.1 物理吸附与化学吸附	(18)
2.1.2 吸附势能曲线	(19)
2.1.3 吸附热	(21)

2.1.4	吸附态	(24)
2.2	催化剂表面结构与吸附和催化性能	(25)
2.2.1	近真表面	(25)
2.2.2	低密勒指数的表面	(26)
2.2.3	高密勒指数的表面	(26)
2.2.4	晶体缺陷	(26)
2.3	吸附速度与吸附平衡	(30)
2.3.1	朗格缪尔吸附速度式与平衡式	(30)
2.3.2	耶洛维奇 (Elovich) 吸附速度式和焦姆金吸附 平衡式	(33)
2.3.3	管孝男速度式和弗兰德里希平衡式	(34)
2.3.4	BET 吸附等温式	(35)
2.4	表面动力学	(36)
2.4.1	L-H 模型与 L-R 模型	(37)
2.4.2	焦姆金模型	(41)
2.4.3	两步动力学模型	(46)
2.4.4	表面过程机理的推测	(47)
2.5	多相催化中的传质	(49)
2.5.1	扩散的类型	(49)
2.5.2	反应控制区	(51)
2.5.3	外扩散	(52)
2.5.4	内扩散	(55)
第三章	各类工业催化剂和催化过程	(59)
3.1	固体酸催化剂与催化过程	(59)
3.1.1	固体的酸性及其测量	(59)
3.1.2	Al_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、金属盐类的酸性来源与 酸性调节	(61)
3.1.3	酸性与催化作用	(64)
3.1.4	分子筛的结构、酸性与择形性	(65)

3.1.5	催化裂化过程及硅铝胶和稀土-Y型分子筛催化剂	(70)
3.1.6	分子筛在其它化工过程中的应用举例	(71)
3.2	金属催化剂与催化过程	(72)
3.2.1	过渡金属的能带	(72)
3.2.2	化学吸附与催化性能	(73)
3.2.3	火山型曲线	(76)
3.2.4	合金催化剂及反应的结构敏感性	(78)
3.2.5	金属-载体间的相互作用	(80)
3.2.6	N_2 和 H_2 合成氨用Fe催化剂	(82)
3.2.7	乙烯氧化制环氧乙烷用Ag催化剂	(84)
3.2.8	Pt重整催化过程与双功能催化剂	(86)
3.2.9	典型的工业用金属催化剂	(89)
3.3	金属氧化物催化剂与催化过程	(90)
3.3.1	金属氧化物的半导性与催化性能	(90)
3.3.2	d电子构型、金属-氧键、酸碱性 与金属氧化物的催化性能	(95)
3.3.3	氧化反应的分类	(100)
3.3.4	SO_2 氧化制 SO_3 用 V_2O_5 催化剂	(102)
3.3.5	CO水蒸气变换用 Fe_3O_4 系催化剂	(103)
3.3.6	制取邻苯二甲酸酐用 V_2O_5 系催化剂	(104)
3.3.7	丙烯氧化与氨氧化用 MoO_3 系催化剂	(106)
3.3.8	金属氧化物催化剂的特性	(107)
3.4	金属硫化物催化剂与催化过程	(109)
3.4.1	金属硫化物催化性能	(109)
3.4.2	重油加氢精制用Co(Ni)-Mo(W)/ γ - Al_2O_3 催化剂	(118)
3.4.3	CO-水蒸气变换耐硫催化剂及催化过程	(123)
3.5	金属络合物催化剂与催化过程	(128)
3.5.1	均相络合催化剂、络合中心配体及其键合	(128)

3.5.2	反应物的活化与助剂的调变作用	(131)
3.5.3	基元过程与催化循环	(132)
3.5.4	乙烯氧化制乙醛用PdCl ₂ /CuCl ₂ 催化剂	(134)
3.5.5	烯烃的羧化反应及Co(Rh)络合物催化剂	(136)
3.5.6	其它均相络合催化反应	(137)
3.5.7	金属络合物催化剂的固载化和金属簇催化剂	(140)
3.5.8	均相催化与多相催化比较	(142)
3.5.9	酶催化	(143)
第四章	固体催化剂制备	(144)
4.1	催化剂的制备步骤	(144)
4.2	原料的选择与配料	(144)
4.2.1	原料	(144)
4.2.2	配料	(146)
4.3	母体的制备	(147)
4.3.1	胶凝	(147)
4.3.2	沉淀	(150)
4.3.3	老化、过滤与洗涤	(151)
4.3.4	浸渍	(152)
4.3.5	混碾、喷涂、离子交换	(153)
4.3.6	熔融、沥滤	(156)
4.4	干燥、煅烧和活化	(156)
4.4.1	干燥	(156)
4.4.2	煅烧	(157)
4.4.3	活化	(159)
4.5	催化剂的成型	(161)
第五章	工业催化剂的设计和开发	(163)
5.1	催化剂设计和开发的过程与步骤	(163)
5.1.1	设计与开发框图	(163)
5.1.2	设计的主要内容	(163)

5.2	反应历程的假设与热力学分析	(165)
5.2.1	反应历程的假设	(165)
5.2.2	热力学分析	(166)
5.3	催化剂的组分筛选	(167)
5.3.1	活性组分的选择	(167)
5.3.2	助剂的选择	(168)
5.3.3	载体的选择	(170)
5.4	实验室筛选	(171)
5.4.1	催化剂的制备	(171)
5.4.2	反应器的选择	(172)
5.4.3	活性评价	(172)
5.4.4	数据与结果	(174)
5.5	中试放大	(175)
5.6	催化剂设计举例——汽车尾气净化催化剂	(175)
第六章	催化剂的失活、再生与安全使用	(179)
6.1	催化剂的失活	(179)
6.1.1	相组成的变化	(179)
6.1.2	烧结	(183)
6.1.3	流失	(185)
6.1.4	中毒	(187)
6.1.5	积碳	(190)
6.2	催化剂的寿命	(202)
6.2.1	以时间为坐标的寿命曲线	(202)
6.2.2	以床层高度为坐标的寿命曲线	(204)
6.2.3	寿命预测	(206)
6.3	催化剂的再生	(208)
6.3.1	再生方法	(208)
6.3.2	再生条件	(210)
6.4	催化剂的安全使用	(212)

第七章 催化剂的表征	(214)
7.1 表征的内容与方法	(214)
7.1.1 催化剂的宏观结构与性能	(214)
7.1.2 催化剂的微观结构和性能	(216)
7.2 组成与结构	(220)
7.2.1 本体组成	(220)
7.2.2 物相结构	(221)
7.3 比表面与孔结构	(225)
7.3.1 总表面积	(225)
7.3.2 孔体积与孔分布	(226)
7.4 活性表面、分散度和晶粒度	(228)
7.4.1 活性表面	(228)
7.4.2 分散度与晶粒度	(231)
7.5 表面组成与结构	(234)
7.5.1 H_2-O_2 滴定	(235)
7.5.2 光电子能谱	(235)
7.5.3 低能电子衍射 (LEED)	(239)
7.5.4 俄歇能谱	(241)
7.6 酸碱性	(242)
7.6.1 程序升温脱附	(242)
7.6.2 红外光谱	(245)
7.6.3 热分析	(248)
7.7 氧化还原性	(249)
7.7.1 程序升温还原 (TPR)	(249)
7.7.2 程序升温氧化 (TPO)	(251)
7.7.3 程序升温表面反应 (TPSR)	(252)
参考文献	(255)
附录	(257)

表 1 元素的电负性	(258)
表 2 基的电负性	(259)
表 3 根据光电子发射求得的功函数(V)	(259)
表 4 金属离子的电负性	(260)
表 5 电离势, kJ/克原子	(261)
表 6 共价键半径, nm	(264)
表 7 离子的大小, nm	(266)
表 8 一些沸石的有效孔径	(267)
表 9 氧化物的酸碱性	(268)
表10相对酸度	(269)
表11过渡金属氧化物的一些性质; 氧“活动性” 的计量单位	(270)
表12氧的吸附的不同形式	(271)
表13在还原条件下常见含有硫化物的元素	(272)
表14电子结构与烯类和氧的吸附态	(273)
表15可以采用的载体材料及熔点°C	(274)
表16还原条件下它的氧化物相当稳定的元素	(275)
表17各种载体的比表面和比孔容积	(274)
表18载体的典型性质	(276)

第一章 绪论

1.1 催化剂和催化过程在国民经济中的地位

1.1.1 催化剂和催化过程发展简介

工业生产中的化学反应应有快的反应速度，才能较快地得到大量的产品。有时，即使反应的平衡转化率很高，如果反应速度很慢，也是无实际意义的。为了提高反应速度虽然可以通过提高温度和反应物的浓度来实现，但经常受到技术上、材料上的限制，有一定的限度。实践证明，加速反应的最有效方法是利用催化剂。

据统计，现今已有90%的化学工业过程含有催化过程。催化剂和催化过程的开发已有二百多年的历史。1746年铅室法生产硫酸，已选用 NO_2 作催化剂将 SO_2 转化为 SO_3 ，成为工业用催化剂开发的开端。以后为提高效率改用Pt，1879年又为提高使用寿命改用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$ /硅藻土催化剂，至今一直沿用此催化体系。1913年采用铁催化剂将氮和氢直接合成氨，同时又利用Pt将氨氧化为氮氧化物制造硝酸，用以生产肥料和炸药，大大促进了工农业的发展。1923年实现了以煤为原料，通过CO加 H_2 的合成反应制得烃类，即所谓费托(F-T)合成。以后又制得了甲醇。1936年利用改性的天然白土作为催化裂化催化剂代替热裂解，生产高辛烷值汽油。40年代初改用合成硅铝胶，60年代又改用稀土分子筛催化剂，既进一步提高了汽油辛烷值，

又极大地提高了产率。20年代以后陆续地利用钒作催化剂由萘成功地氧化为邻二甲苯，将苯氧化为顺丁烯二甲酸酐。又用钨铋催化剂将丁烯脱氢成为丁二烯，将丙烯经氨氧化为丙烯腈。用Ag催化剂制得环氧乙烷。1953年又用 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ 为催化剂合成了低压聚乙烯，由此为人造橡胶、纤维、塑料三大合成材料的生产奠定了基础。为控制大气污染，70年代初又研制成功了用于汽车尾气处的贵金属和非贵金属催化剂。随着石油危机的出现，对煤资源和重油的开发利用又受到了重视，由此对耐硫的硫化物催化剂和使用ZSM-5分子筛催化剂由甲醇生产汽油的催化过程等都引起了人们的兴趣。

1.1.2 催化剂和催化过程在化工生产中的效果

从上节对催化剂和催化过程开发的简略介绍，可以看出催化剂的主要功能在于(1)使原来难以在工业上实现的过程得以实现。如 NH_3 的合成。(2)由常限用一种原料，可以使用多种原料。如邻苯二甲酸。(3)由原来产品质量低，能耗大的，到生产成本明显降低。如催化裂化。(4)原来无法生产的，现则可以实现，如低压聚乙烯。(5)原来需要多步完成的，现可一步完成。如环氧乙烷的合成。(6)原来由于转化率低，副产物多，污染环境，现则可大为改善。如丙烯腈的生产。总之，催化剂与催化过程的引入，可以使用多种原料，尤其是可以使用廉价、粗制原料；使原来复杂的生产过程，得以简化，便于操作和控制，提高生产率，降低能耗，改善环境，减少污染；可开发新产生。

催化剂和催化过程的开发，成功地满足了人类衣、食、住、行的需要，同时也大大推动了工农业、医药卫生、交通、国防等各项事业的发展。目前，新的催化剂与催化过程还在研究中。

例如将水分解为氢和氧，用酶固定大气中的氮， CO_2 的利用等。既可充分利用新能源和新原料，又尽量避免破坏生态平衡，以造福于人类。可以说，没有催化科学和催化工程与技术的开发利用，就不可能全面实现工业现代化。

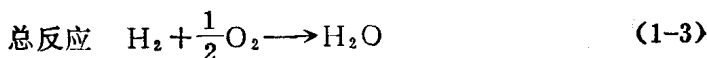
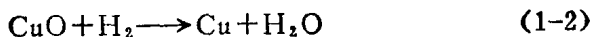
据统计，1984年世界催化剂总销售额为27亿多美元。其中化学工业占43%，石油炼制占35%，环境保护占22%。每年的总销售额将以5%速度增加。可见催化剂和催化过程在国民经济中占有相当重要的地位。

1.2 催化剂与反应平衡和反应速度

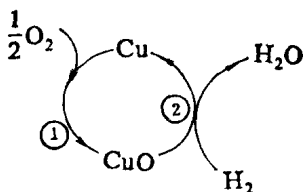
1.2.1 催化剂与反应平衡

化学反应中应用催化剂只能改变反应速度，不能改变反应平衡。应用催化剂可加速到达平衡状态。化学平衡是热力学概念，是状态函数，由状态所决定。反应速度是动力学概念，由反应途径所决定。反应走捷径，沿最低能量途径进行反应，就能很快达到平衡。应用催化剂不能把原来热力学上不可能进行的反应变为可能进行，为这类反应寻求催化剂是徒劳的。因此，在设计新的催化过程时，首先需要做热力学计算。由于催化剂不影响反应平衡，虽然参与了反应过程，但在整个反应过程中是不被消耗的。从理论上说，催化剂的寿命是无限的。在反应过程中，催化剂的形态、结构等可能有变化，但经一个催化循环后，又能恢复原态。

H_2 和 O_2 可生成 H_2O ，但当 H_2 和 O_2 于 200°C 下混合时，并没有 H_2O 生成，而在同样条件下混入少量铜则有 H_2O 生成。少量铜的存在明显加速了反应，原因是反应按如下过程进行。



催化循环过程为：



由于Cu的参与，原来H₂与O₂生成H₂O的一步反应分为两步反应。每一步反应都因Cu的存在使其更容易进行，得到了加速，因而加速了总的反应速度。经过二步反应，Cu恢复了原态。这是Cu起了催化加速作用，Cu作为催化剂，参与了反应过程，形成了有催化剂参加的多步中间反应过程。催化剂是一种实体物质，能改变反应途径，加速反应速度，但不改变反应平衡，它经历一个反应循环后，恢复原状。这与通过光、热等外力加速反应的方法完全不同。通常把加速反应的催化过程称为正催化，反之为负催化。在不加说明时，均指正催化。

1.2.2 催化剂与反应速度

1) 反应速度与活化能

对任一反应，如A + B → C，或如H₂ + O₂ → H₂O的反应，其反应速度r可表示为r = K(H₂)(O₂)。这里K为反应速度常数，(H₂)和(O₂)分别为H₂与O₂的浓度。反应速度与反应速度常数K成正比。

根据阿累尼乌斯方程，反应速度常数 K 可表示为

$$k = A e^{-E/RT} \quad \text{或} \quad \ln k = -\frac{E}{kK} + \ln A \quad (1-4)$$

可以看出，除提高温度 T 外，增大指前因子 A ，降低活化能 E ，都可增大 K 值，而以降低 E 值更为有效，因其处于指数项。对工业上常用的固体催化剂来说，降低 E 更为重要。应用固体催化剂时，反应是在其表面上进行的。由于反应物分子与固体表面碰撞的几率远较无催化剂时反应物之间的碰撞几率小，二者之比约为 10^{-12} 。因此，为使固体催化剂显示其加速作用，可估算出在室温下无催化剂与有固体催化剂二者活化能之差， $\Delta E = E_{\text{非催}} - E_{\text{非催}}$ ，至少等于 -67 kJ/mol 。若温度 $T = 500^\circ \text{C}$ 则 ΔE 降低至 -115.5 kJ/mol 。

表1-1示出了某些反应的活化能之差值。可以看出，应用

表 1-1 非催化和催化反应的活化能【KJ/mol】

	$E_{\text{非催}}$	$E_{\text{催}}$	ΔE	催化剂
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	59	-125	Pt
		105	-79	Au
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	245	134	-111	Pt
		121	-124	Au
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	251	59	-19.2	Pt
		110.8	-140.2	NO_2
		83.6	-167.4	V_2O_5
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	335	197	-138	Os
		134—176	-201—-159	Mo
		163		W
		159—176	-176—-159	Fe
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	244	136	-108	Pt
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	335	230	-105	Pt

催化剂的确可使活化能大大降低。虽然这些都是有效的催化剂，但对相同反应，应用不同催化剂时，其活化能也不同，这说明不同催化剂的催化效果不同。

有无催化剂存在时活化能的变化可用势能图表示。现以 $A+B \rightarrow C$ 反应为例。图1-1中所示 E' 为非催化反应的活化能。当有催化剂 S 时，可认为反应通过下列中间过程完成：

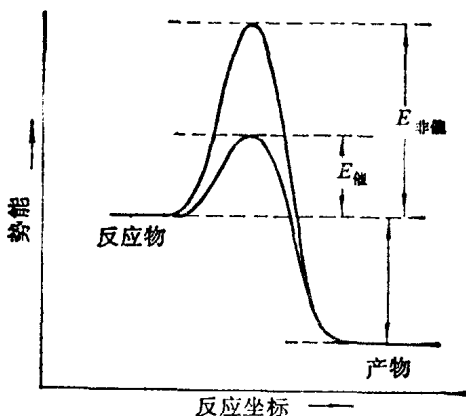


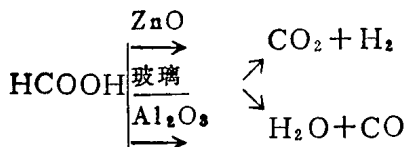
图 1-1 放热反应的势能图



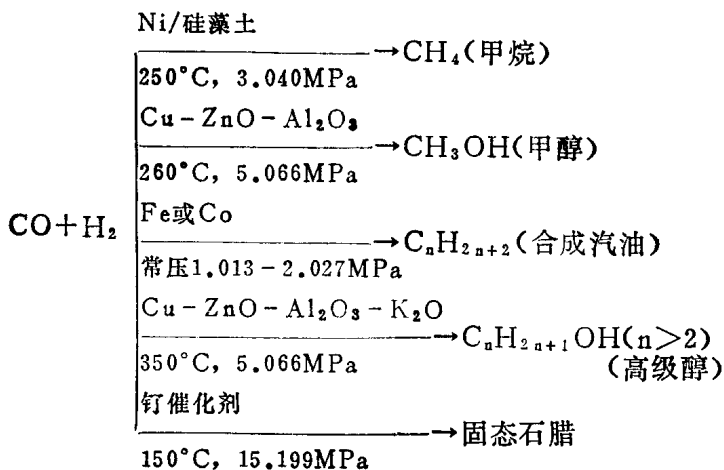
其活化能为 E ，明显低于 E' 。

2) 催化剂与反应的选择性

某一反应根据热力学计算可能生成不只一种产物时，应用催化剂可加速某一目的产物的反应，即称为催化剂对该反应的选择性。例如，甲酸的分解反应在 ZnO 上生成 CO_2 和 H_2 ，在 Al_2O_3 上生成 H_2O 和 CO ，而在玻璃上两种产品皆有。

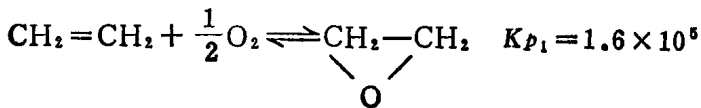


又如，对CO加H₂的反应，用不同催化剂可得不同产物。在Ni上得甲烷，在Fe、Co上得烃类，在Cu-ZnO-Al₂O₃上得甲醇，在Cu-ZnO-Al₂O₃-K₂O上可得高级醇：



工业上就是利用催化剂具有很好选择性，使原料转化为所需要的产品。尤其是对反应平衡常数比较小的、热力学上不很有利的反应，更需选择合适催化剂，才能有效获得所需产物。

例如，C₂H₄在250°C下可有三个氧化反应：



(1-5)