

34332

794491

— —
4942

催化剂生产原理

赵九生 时其昌 编著
马福善 康慧敏



科学出版社

催化剂生产原理

赵九生 时其昌 编著
马福善 康慧敏

科学出版社

内 容 简 介

这是一本介绍固体催化剂生产原理的书。根据对工业固体催化剂性能的要求,阐述了目前工业固体催化剂生产中各单元操作的基本原理。对影响催化剂性能比较重要的沉淀与胶凝、浸渍、热处理(包括干燥、煅烧和还原)作了较详细的讨论,介绍了目前国外催化剂制备方面的一些新成就。此外还介绍了选择催化剂生产方法的依据,并通过氧化铝的生产介绍了应用现有原理获得不同性质氧化铝的方法。本书可供从事催化工作的科研、生产技术人员阅读,也可作为大专院校催化专业高年级学生的教材或参考书。

催 化 剂 生 产 原 理

赵九生 时其昌 编著
马福善 康慧敏

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年11月第一版 开本: 787×1092 1/32

1986年11月第一次印刷 印张: 9 3/8

印数: 0001—3,500 字数: 211,000

统一书号: 13031·2953

本社书号: 4060·13—4

定价: 2.20元

目 录

第一章 绪 论

1.1 对工业固体催化剂的要求.....	2
1.2 工业固体催化剂的制备方法	5
1.2.1 浸渍法	5
1.2.2 沉淀法	7
1.2.3 混合法	7
1.2.4 热熔法、沥滤法	7
1.3 制备方法对催化剂催化性能的影响.....	10
参考文献	11

第二章 催化剂的物理结构和化学结构

2.1 催化剂的物理结构	13
2.1.1 催化剂的比表面、密度和孔结构	14
2.1.2 孔结构模型及其分类	18
2.1.3 微球模型中孔径与颗粒的关系	19
2.2 催化剂物理结构对催化反应的影响.....	22
2.2.1 孔结构对内表面利用率的影响	23
2.2.2 孔结构对选择性的影响	27
2.2.3 孔结构对催化剂强度的影响	31
2.3 催化剂的化学结构	32
2.3.1 主催化剂、助催化剂与载体	32
2.3.2 催化剂的活性表面	35
2.3.3 催化剂化学结构的测试	37
参考文献	38

第三章 原料的准备

3.1 原料	40
3.1.1 选择原料的要求	40
3.1.2 催化剂的配方计算	41
3.1.3 纯水的制备	44
3.2 溶液的制备	46
3.2.1 溶解度与溶液浓度的表示方法	47
3.2.2 盐类的溶解	48
3.2.3 金属的溶解	49
3.2.4 提高溶解度的措施	51
3.3 溶解速度	53
3.4 溶解设备	55
参考文献	56

第四章 沉淀与胶凝

4.1 沉淀生成的化学原理	57
4.1.1 沉淀剂的选择	57
4.1.2 氢氧化物沉淀析出的 pH 值	59
4.2 沉淀物从溶液中的析出	61
4.2.1 溶液的过饱和度	61
4.2.2 微小晶粒的溶解度	63
4.2.3 晶核生成机理及生成速度	64
4.2.4 影响晶核析出速度的因素	67
4.2.5 晶粒（沉淀粒子）的长大	68
4.2.6 影响晶体长大的因素	70
4.3 胶凝	73
4.3.1 溶胶的生成	73
4.3.2 溶胶的稳定性	76
4.3.3 溶胶的凝结	80
4.3.4 胶凝作用、胶溶作用和触变现象	82

4.4 沉淀物的老化	85
4.4.1 颗粒长大	85
4.4.2 晶型完善及晶型转变	86
4.4.3 凝胶的脱水收缩	88
4.5 沉淀中杂质的带入	89
4.5.1 因吸附而引起的共沉淀	89
4.5.2 因生成固溶体而产生的共沉淀	91
4.5.3 因包藏或吸留而引起的共沉淀	91
4.6 沉淀条件的选择	92
4.6.1 制取活性表面的条件	92
4.6.2 氢氧化物沉淀生成机理及其影响因素	93
4.6.3 操作条件对沉淀及催化剂性能的影响	96
4.7 均匀沉淀	97
4.8 共沉淀	100
4.8.1 共沉淀产物的均匀性	100
4.8.2 共沉淀产生复盐化合物	103
4.8.3 超均匀共沉淀法	103
4.9 沉淀物的洗涤	105
4.10 沉淀物的过滤	107
4.11 沉淀设备	108
参考文献	109

第五章 浸渍

5.1 载体	112
5.1.1 对载体的要求	112
5.1.2 载体的性质	113
5.1.3 载体的预处理	114
5.1.4 新型的载体	114
5.2 载体的浸渍	116
5.2.1 载体的润湿现象	116

5.2.2 浸渍液的选择	119
5.2.3 活性组分附载量和浸渍液浓度	120
5.2.4 浸渍速度	122
5.2.5 活性组分的晶粒度	125
5.2.6 多组分浸渍	127
5.3 活性组分的浓度分布	128
5.3.1 溶质的吸附	129
5.3.2 溶质在载体微孔内的分布	131
5.3.3 影响活性组分浓度分布的因素	133
5.4 浸渍操作与设备	135
5.4.1 浸没法	135
5.4.2 喷洒法	135
5.4.3 传送带式浸渍	136
5.4.4 流化床浸渍法	136
5.5 吸附法附载活性组分	138
5.5.1 溶质组分和溶液的 pH 值	139
5.5.2 吸附时间	143
5.5.3 竞争吸附	144
5.6 离子交换法附载活性组分	147
5.6.1 在硅胶上的离子交换	147
5.6.2 在硅酸铝上的离子交换	149
5.6.3 在沸石上的离子交换	149
5.6.4 离子交换树脂催化剂	153
5.7 均相络合催化剂的固体化	153
5.7.1 物理吸附法	154
5.7.2 化学键合法	155
参考文献	157

第六章 热处理

6.1 干燥	159
--------------	-----

6.1.1 干凝胶孔结构的形成	160
6.1.2 干燥对催化剂机械强度的影响	162
6.1.3 干燥过程中水溶性溶质的迁移	163
6.1.4 干燥设备	166
6.2 煅烧	169
6.2.1 热分解	169
6.2.2 再结晶	171
6.2.3 热分解再结晶对氧化物比表面和孔结构的 影响	173
6.2.4 氧化物晶型的变化	178
6.2.5 烧结	180
6.2.6 固相反应	186
6.2.7 煅烧条件的选择	190
6.2.8 煅烧设备	192
6.2.9 煅烧过程的热量衡算	193
6.3 还原	196
6.3.1 金属氧化物或氯化物的还原反应	197
6.3.2 还原过程中金属微晶的生成机理	199
6.3.3 还原过程动力学	200
6.3.4 影响还原过程的因素	202
6.3.5 还原过程对金属分散度的影响	205
6.3.6 还原过程对催化剂强度的影响	206
参考文献	208

第七章 成型

7.1 催化剂颗粒的形状与大小	209
7.2 固体粉料的筛分与混合	212
7.2.1 固体粉料的筛分	212
7.2.2 粉料的混合	212
7.3 粉末颗粒的聚集及聚集体的强度	213

7.3.1 粉末颗粒的聚集	213
7.3.2 聚集体的强度	215
7.4 粘合剂和润滑剂的选择	217
7.5 成型方法	219
7.5.1 压缩成型法	219
7.5.2 挤出成型法	223
7.5.3 转动造粒法	225
7.5.4 喷雾成型法	227
7.5.5 油中成型法	229
参考文献	233

第八章 催化剂制造方法的选择

8.1 催化剂的制造方法	234
8.2 制造方法对催化剂化学组成和相组成的影响	235
8.3 制造方法对催化剂比表面和晶粒大小的影响	239
8.4 催化剂制造方法的评比	242
参考文献	246

第九章 活性氧化铝

9.1 活性氧化铝的生产	247
9.1.1 生产方法	247
9.1.2 生产工艺计算	252
9.2 氢氧化铝制造	258
9.2.1 铝离子的水解和聚合	259
9.2.2 溶胶的生成和凝聚	261
9.2.3 凝胶的老化和结晶氢氧化铝的生成	263
9.3 氧化铝的分类和生成	269
9.3.1 氧化铝的分类	269

9.3.2 氧化铝的生成	270
9.4 氧化铝的孔结构	271
9.4.1 氧化铝孔体积的形成	271
9.4.2 氧化铝的孔结构	274
9.4.3 添加剂对氧化铝孔结构的影响	279
9.5 氧化铝的表面	282
9.5.1 催化和吸附作用对氧化铝表面的要求	282
9.5.2 氧化铝表面的形成	283
9.5.3 影响表面的因素	284
参考文献	290

第一章 绪 论

化学工业大量使用催化剂开始于本世纪二十年代。随着化学工业的发展，催化剂的产量与品种与日俱增，目前使用催化剂的化工生产占全部化学工业的80%以上，这一比例还在不断增长。但是目前催化剂的生产工艺却仍然非常落后，不能满足化学工业日益增长的需要。

长期以来催化剂生产工艺处于“技艺”阶段，即依靠前人的经验和手工艺的阶段。这一方面是由于科学发展水平还不足以探索催化剂的奥秘，同时也由于从事催化剂生产的工厂对技术保密，影响了催化剂制备理论的发展。六十年代以来，特别是进入七十年代以后，随着科学仪器如X射线衍射仪、电子显微镜、热分析仪、光电子能谱仪等的发展，以及科学家对催化剂化学和物理结构的深入了解，先后提出了一些催化剂的制备理论或规律。同时，催化研究工作者对催化剂的制备理论和经验的交流也日益重视，除了各国内部的交流外，在1974，1978和1982年于比利时先后召开了三次有关催化剂制备理论基础的国际会议。通过会议进一步明确了，想要减少研制工业催化剂所需的工作量，唯一的途径就是开发催化剂生产工艺的理论基础，它应该包括催化剂的制备理论、生产催化剂的单元操作原理及催化剂性能试验的科学方法等方面。

本书主要介绍固体催化剂的制备理论及生产固体催化剂的单元操作原理。目前这些理论的研究还极不充分，有待于催化工作者的发展与充实。

1.1 对工业固体催化剂的要求^[1]

工业固体催化剂除必须具备尽可能高的活性、好的选择性以及长期稳定性外，还必须具备较高的机械强度和良好的传热、传质、流体力学性质。

1. 活性

催化剂的活性是判断催化效能高低的标准。工业生产中常以在给定条件下，单位体积（或重量）催化剂在单位时间内所生成的生成物重量，即所谓空时收率来表示活性。其单位可用公斤/升·时或吨/米³·日。如合成氨催化剂的空时收率约为15吨/米³·日，即在每立方米催化剂上每天可以生成氨15吨。

为了方便起见，常用在一定反应条件下（温度、反应物浓度、空速等都固定）反应物转化的百分率（简称为转化率）来表示活性的大小。对于反应



设反应物 A 的原始摩尔数为 N_{A0} ，反应后剩余的摩尔数为 N_A ，则反应物 A 的转化率

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (1-2)$$

转化率愈大，则催化活性愈高。这种表示活性的方法不够严谨，但很直观，为工业上所常用。

2. 选择性

当化学反应在理论上可能有几个反应方向时，通常希望一种催化剂在一定条件下只对其中的一个反应方向起加速

作用，这种专门对某一个化学反应起加速作用的性能，称为催化剂的选择性。工业上常用下面的式子来表示选择性：

$$\text{选择性} = \frac{\text{消耗于预期生成物的原料量}}{\text{原料总的转化量}} \quad (1-3)$$

如反应物除按反应 (1-1) 生成 $B + C$ 外，还进行如下反应



而我们需要产物是 B ，其生成量为 N_B 摩尔，则选择性

$$S_B = \frac{N_B}{N_{A0} - N_A} \quad (1-5)$$

3. 耐热和抗毒稳定性

耐热性：由于工业生产中操作条件不可能控制得十分精确，例如开工、停工时，操作温度会有变动，同时催化剂长期处于较高温下，活性组分晶粒会因烧结而变大，使催化活性降低。因此工业催化剂需要有较宽温度范围的耐热性。

抗毒性：和实验室研究所用催化剂不同，工业催化剂所处理的原料往往含有较多的杂质，彻底清除这些杂质常常是不可能或是不经济的，因此工业催化剂需要较高的抗毒性，为此有时甚至还要牺牲一些活性。

4. 机械强度

工业固体催化剂的颗粒应有足够的强度来承受以下几种应力而不致破碎。首先，它必须能经得起在搬运时包装桶的滚动及坠落而引起的磨损和撞击；其次，当催化剂往反应器中装填时，能承受从一定高度抛下所受的冲击和碰撞；第三，能经受使用时由于反应介质的作用所发生的化学变化；第四，催化剂必须承受催化剂层的自身重量以及气流冲击

等。

固定床催化剂的强度，常以催化剂能承受的最大压力来表示，超过这个压力（纵向的或侧向的），催化剂颗粒即破碎。在高温和反应介质中，固体催化剂所存在的内应力会降低催化剂的强度。目前已有在高温和反应介质中测定强度的装置[2,3]。

流化床催化剂的强度则是测定其耐磨性。在流化的条件下测定其磨损率。

当前在催化剂的研究和生产中，催化剂的强度问题是个薄弱环节，常因强度不够给使用带来很大麻烦，近年来催化剂的机械强度已引起一定的注意。

5. 催化剂颗粒大小与分布、形状和重度

合理地选择使用催化剂的物理性质，有利于流体力学、传质和传热过程，减少生产过程的能量消耗。

6. 寿命

寿命是衡量工业催化剂优劣的重要标志。实际上寿命是个综合指标。催化剂在实际使用过程中其活性和选择性都会变化，固体的结构状态也会发生变化，甚至遭到一定程度的破坏，以致最后催化剂不能再继续使用而必须更换。

催化剂的寿命，是指催化剂在反应条件下，其活性与选择性不变的情况下持续使用的时间，或活性下降后经再生而活性又恢复的累计使用时间。

工业催化剂的活性变化，可分为三个阶段：

（1）成熟期（或诱导期）：在这段时间内活性逐渐增加而达到极大值。

（2）稳定期：催化剂的活性达到最大值后，继续使

用时，活性常会略有下降，然后趋于稳定，以后可以在相当长的时间内（几周，数月乃至几年）保持不变。这个稳定期的长短一般就代表催化剂的寿命。寿命既决定于催化剂本身的特性，如抗毒性、耐热性等因素，也决定于使用者的操作水平，要求使用者在运转操作中遵守最适宜的操作条件。

（3）衰老期：随着使用时间的增长，催化剂的活性迅速下降，而往往在偶然的外部原因——如永久性中毒或过热的诱导下，使催化剂的结构发生变化，以致活性完全消失，称为“失活”。这时催化剂不能再继续使用，需要再生或更换。

各种催化剂的使用寿命很不一样。有长达数年的，也有只能使用几十天的。

催化剂的寿命愈长，它的使用价值就愈大。但是对催化剂寿命的要求不是绝对的，从经济观点来看，与其长时期在低活性下操作，不如在短时间内有极高的活性，而这种失活的催化剂又是很容易再生或是回收制成新催化剂的。例如用于长直链烷烃脱氢的铂催化剂寿命仅40天，但其活性极高，有的厂家因为掌握了旧催化剂中铂的高回收率和重新制作新催化剂的技术，可以低价更新催化剂，因此这种铂催化剂不仅投入生产使用，并作为商品进入了国际市场。

1.2 工业固体催化剂的制备方法

工业固体催化剂的制备方法很多，最常见的有如表1-1所示的几种。

1.2.1 浸渍法

浸渍法是将一种或几种活性组分载于载体上，通常是将

表1-1 固体催化剂的制备方法

方 法	举 例
浸渍法	金属盐载在氧化铝等载体上
沉淀法	水合氧化物如氢氧化铝等
混合法	氧化铁-氧化铬CO变换催化剂
热熔融法	合成氨铁催化剂
沥滤法	骨架镍催化剂
喷涂法	萘氧化制苯酐用钒催化剂

载体与金属盐类的水溶液接触，使金属盐类溶液吸附或贮存在载体毛细管中，除去过剩的溶液，再经干燥、煅烧和活化，即可制得催化剂。

目前常用的浸渍方式有：

(1) 过量金属盐水溶液的浸泡：即在超过载体最大吸附量的金属盐水溶液中浸泡载体，经过一段时间后，将过剩的溶液经过滤分离后再行使用。

(2) 等体积吸附：测定载体的最大吸附量后，以与吸附量同容积的水，溶解所需要的金属盐，将此溶液吸附在载体上，由于没有残余的溶液，可以减少生产设备和操作步骤，但活性组分可能分布不均。

为了避免活性组分吸附在载体的全部表面上，常常加入竞争吸附剂，使其占据载体的部分表面，即通过所谓竞争吸附现象使活性组分能比较均匀地吸附在整个载体上。

在干燥和煅烧时，活性组分盐类可能发生爬移，也会造成分布不匀。使催化活性组分在载体上均匀分布是浸渍法的关键问题。

浸渍催化剂的物理性能很大程度上决定于载体的物理性质，载体甚至还影响到催化剂的化学活性。因此正确地选择载体和对载体进行必要的预处理亦是制备催化剂的重要步骤

之一。

1.2.2 沉淀法

沉淀法是最常用的催化剂制备方法，广泛应用于制备多组分催化剂。用这种方法可以生成凝胶或共沉淀，也可以与其它方法结合使用制造多组分催化剂。

沉淀法一般是将金属盐水溶液和沉淀剂分别地加入不断搅拌着的沉淀槽中，生成固体沉淀。生成的沉淀经洗涤、过滤、干燥、煅烧活化而制得成品。常常用金属的硝酸盐及铵盐作为原料，在沉淀时所得的副产物硝酸铵易于洗去，并能在煅烧时分解成挥发物而除去，因而可以简化洗涤操作。在工业生产条件下，由于经济上的原因若需用氯化物或硫酸盐为原料时，则需要将在沉淀时带入的有害杂质用洗涤法充分洗去。近年来也有用离子交换法除去杂质的。

用沉淀法制备多组分催化剂时，总是希望尽可能获得最大的均匀度，这就需要控制适宜的操作条件。金属盐水溶液的浓度、温度、加料方式、搅拌强度及沉淀的老化条件等，对于制得催化剂的活性都有显著的影响。

1.2.3 混合法

两种或两种以上的固体组分经湿法或干法在球磨机或碾子上混合，然后送往挤条机或压片机成型。例如由沉淀法制得的 Fe_2O_3 与铬酐 CrO_3 及其它一些助剂在碾子上混合后经挤条或压片机制成一氧化碳中温变换催化剂。其生产流程示意图见图1-1。浸渍法制铂重整催化剂的示意流程见图1-2。

1.2.4 热熔法、沥滤法

这些方法应用不太普遍，但对某些催化剂而言还是很重