

CONCEPTION, PRÉPARATION ET MISE EN ŒUVRE
DES CATALYSEURS INDUSTRIELS

*CATALYSE
DE
CONTACT*

接触催化

工业催化剂原理
制备及其应用

〔法〕 J. F. 勒巴日等著

石油工业出版社

接 触 催 化

工业催化剂原理、制备及其应用

〔法〕J. F. 勒巴日等著

李宣文 黄志渊 译

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书是法国石油研究院 (IFP) 的专家们, 根据他们多年来开发工业催化剂和催化工艺的经验, 是具有独特风格的催化专著, 它对开发、研究以及应用工业催化剂有一定参考价值。

全书共分九章。前三章简明阐述开发工业催化剂的基础理论知识, 并专门论述了开发工业催化剂的途径。中间四章介绍工业催化剂的性能、制备以及为开发工业催化剂所必要的催化性能、物理机械性能和物理化学性能测定。第八章为工业催化剂的运转方式。最后一章给出六个催化工艺开发的实例。

本书内容丰富新盈, 图文并茂。贯穿本书始终的线索是强调理论联系实际。用许多开发催化剂成功的范例, 说明将基础研究与开发工业催化剂的应用研究结合起来, 是开发工业催化剂较好途径。对原书中某些图作了删改。

本书可供石油、化工等方面从事催化工作的研究人员、工程技术人员、生产与技术管理干部阅读。对高等学校师生亦可作为参考教材。

Catalyse de contact.

Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs
industriels

J. F. LE PAGE

Éditions Technip - Paris 1978.

接 触 催 化

工业催化剂原理、制备及其应用

〔法〕J. F. 勒巴日等著

李宣文 黄志渊译

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

化工出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米32开本17³/₄印张462千字印1—5,090

1984年7月北京第1版 1984年7月北京第1次印刷

书号: 15037·2457 定价: 2.20元

序 言

里密道 (J. LIMIDO)

(法国石油研究院 (IFP) 炼制及石油化学主任)

作为惯例，我可以用多相催化和固体催化剂对于今日世界在科学和工业上的重要性为本书作序。

尽管遵循惯例与尊重实际是一致的，但它只能以不完美的方式反映作者们的意图，以及他们在该领域中对科学、技术以及工业进展所作贡献的大小。

毫不夸张地说，这部著作是有独到之处的。以前，还没有一本书像它那样，能以简明、逻辑的方式以及大量插图阐明开发催化剂的方法论。更确切地说，本书是适应工业实践上所提出的多方面要求而写成的。

就我所知，以前可能还没有一个集体，本身具备研究多相催化反应动力学、开发与制备催化剂，将催化剂工业化生产并在工业装置上进行最优化的全部本领，又能将他们在长期劳动中所获得的丰富经验汇集在同一文献中。

事实上，要作到这一点，必须有各种有利情况的特别巧合，但这不是偶然的。

首先，必须有一伟大的目标，它能始终一贯地团结具有各种专长的研究人员和工程师，使他们具有共同的意志去实现：

使他们的国家，特别是它的石油和化学工业，在经过上次世界大战造成的暂时衰退之后，具有高水平的技术手段满足其发展的需要，并恢复其在世界上的地位。

由于催化剂和催化过程所起的重要作用，使其达到最好的性能指标，就是实现这一目标的关键。

其次，必须具有高度的意志和毅力面对这一伟大的任务并经受一切考验。

开始是一个小的具有热情的核心，它在五十年代初期走向科学地发展和改善炼制和化学工艺的道路，并决心甘冒风险地工作下去，直至能够实现用他们自己的劳动成果去设计和建造工业装置。

如果说，相信和依靠基础研究工作以及运用最先进的科学知识，是获得成功的极其重要的条件。而联系实际，也就是说尽量解决工业发展中所提出的问题，是取得成就的另一个决定性因素。

当目标是涉及到与国民经济和工业基础有关的、投资巨大的大规模工业装置时，任何软弱的表现，任何回避困难和思想动摇都是不能容许的。

任务是艰巨的，因为它必须付于同一产品以性质上迥然不同，有时甚至是互相矛盾的多种特性，而且要达到高水平，以便获得最好的运转性能。

这样就不仅需要一个活泼的、高选择性的、在使用的压力和温度条件下稳定的、并对某些杂质不敏感的催化剂，而且需要在污染之后可以再生，机械性能好，也就是说能经受自重的压延以及运转中的磨损。另外它必须引起最小的压降，其价格又要尽可能的低廉。

这种看起来似乎无法达到的目标，不仅是可以实现，而且本书的作者们要告诉我们达到这样目标的途径。

要使催化剂具有各种各样的性能，就要涉及到若干学科和许多方法：

- (1) 载体的选择及其性质、结构以及宏观结构；
- (2) 活性组分的选择，为形成所需形态使用的前驱物；
- (3) 选择各种功能的助催化剂和稳定剂；活性组分的性质及其在所处状态的稳定性，载体对温度的稳定性等；
- (4) 沉淀、老化、浸渍、干燥、焙烧等条件，相应的若干

决定性的控制步骤，这些都是必须精心控制的，

(5) 使用过程的条件及其注意事项。

显然，取得成就之路在于组成一个集体，它同时具有各个学科的专家紧密合作，如固体物理化学家，无机化学制备者，多相催化动力学家，化学工程方面的工程师等。

只有这样的结合才能找到将催化性能、固体性质、制备条件关联起来的规律并进一步完善它。这种关联性的规则是催化剂最优化以及使用过程中最适宜的指南。

至于工业性试验，以及由工业试验所得到的那些限制性条件、不可预见的结果和只能照办的信息，其重要性无论怎么强调都将不会过分的。

负责工业装置开工的工程师们呼唤求援的电话不知响过多少次。这是在脱硫不完全时打来的，那是当汽油重整反应器出现飞温时打来的，还有当加氢精制烯烃装置中出现不正常的成分或意外产物时打来的。

这些情况表明，催化剂从它开始使用到其寿命结束所涉及的一切，都与应用它的工艺过程以及使用它的规程分不开的。

然而，一切都有自然的规律，就像活的细胞在其遗传编码中包含着决定其发展和性能的程序一样。催化剂的颗粒应是这样构成的，其每一组成部分都能起到它所应起的功能，并且能够适应偏离正常使用条件的各种可能情况。

可以设想，每一种预见要求意识到可能发生的一切。

人们也可以理解，开始的那个小小的核心变成坚强的完整的集体，并能经受住激烈的竞争。

这才是取得成功的最重要的条件。

面对着高度的国际竞争，为了占据和保持一定的地位，必须有多学科性高等学校尽快地参加工作，以便提高科学技术水平以及设备的质量。

今天，已经得到了证明。一方面，世界上有三百多个工业装置使用着由此得到的催化剂和催化工艺。另一方面，自1959年由

法国石油研究院和罗纳-布兰公司共同创建普浩嘎达里 兹 (Pro-catalyse) 公司所进行的开发工作, 保证了两个公司实验室的 催化剂和工业化。

前 言

尽管固体催化剂和相应的催化工艺在工业上是非常重要的，但令人奇怪的是，最近二十年来有关工业催化剂和工业催化的著作却非常少。只要了解下述情况，这个问题是不难理解的。催化剂是催化工艺的灵魂，催化剂常常在很大程度上决定着催化工艺的水平及其创新程度。因此，工业研究人员及催化工艺的所有者，很少愿意以明确的方式说出，他们催化剂的独到之处来源何在，在开发和应用催化剂中曾经遇到过和不得不解决哪些问题。由于法国石油研究院（IFP）在负责发展催化工艺的同时，还承担着为工业界培养工程师的任务。因而我们认为，当一般地涉及到催化剂的设计、制备和应用时，不要过多地公开人们使用着的催化剂配方和催化工艺所特有的技术秘密是合理的。

本书是阐明法国石油研究院开发固体催化剂的方法论的一部著作，是说明由实验室研究结果直到工业化过程如何进行固体催化剂的开发工作的。这一工作的范围是非常广的，它一方面涉及到各种工业过程，如石油炼制、石油化学、精细化学、化肥、煤化学加工以及防止环境污染等。另一方面，在研制过程中，为了表征这些物质以及为了解释观察到的各种现象，它又涉及到各种技术并依赖多种学科，如无机化学、有机化学、固体物理化学、化学动力学、化学工程学、胶体力学等等。

由于这样的复杂性，就必须拟定一个工作方法，以便使问题系统化，并使解决问题的程序合理化。另一方面，必须时刻依靠各个学科已经建立的基础知识，灵活运用催化理论，同时在各种学派中选择那些对所研究课题最有启发性的，有时甚至是不完善的或不成熟的。在人们对催化剂的性能要求愈来愈高，催化剂的组成变得愈来愈复杂的时代，这就是在解决与固体催化剂有关的

工业问题时，我们所遵循的指导路线。

本书的内容由两部分组成。

第一部分在简要叙述催化作用的各个步骤以及控制这些步骤的动力学之后，分析了由催化剂设计直至在工业装置中应用所依次经过的各个过程，如活性组分的选择，在开发催化剂的各个阶段的催化剂配制，测定各阶段配方的催化性能、机械性能和物理化学性能，最优化催化剂的应用，其中包括操作条件的选择以及反应器和工艺流程的设计。此外还依次介绍各种测试方法以及对催化性能、机械性能和物理化学性能的研究。当同时使用几种方法时，还尽量分析它们的优缺点。本书特别强调科学关联研究的重要性。在催化性能、固体物理化学性能以及控制催化剂配制各阶段的若干参数之间总存在着这样的关联。应用这种关联是阐明催化作用机理的途径之一。在实用方面应用它，可以加速工业催化剂及其应用条件的最优化。

本书的第二部分介绍了六个实例，其中五个是法国石油研究院 (IFP) 开发的，另一个是由法国石油研究院和法国煤炭公司 (Charbonnages) 共同开发的。有关的催化剂，是在 IFP 和罗纳-布兰 (Rhône-Poulenc) 的实验室以及在它们共同的子公司普浩嘎达里兹 (Procatalyse) 范围内，进行研究和开发的结果。选择这些例子不仅为了便于阐明第一部分所介绍的工作方法，而且是因为我们掌握着从实验室催化剂设计到工业化过程进行全分析所必需的资料。

总而言之，撰写此书的目的是为了向读者介绍法国石油研究院在开发固体催化剂以及石油炼制与石油化学工艺中所获得的经验。本书的重点不在于传授最新的基础理论知识，也不是介绍接触催化领域中提出的最新理论，而是向有关的读者介绍固体催化剂的研究以及工艺过程的开发与管理。在这方面，本书可以起到下面的作用：

(1) 大学里的研究人员了解到应满足哪些条件、解决哪些问题才能使他们的思想变为工业上的成就；

(2) 没有开发催化剂经历和专长的工业研究人员，当他们肩负着选择催化剂的任务时，从本书中可以学到，从可使用的工业催化剂中选择哪些更符合他们工业上的需要；

(3) 负责管理工业装置的工程师和干部，可能从本书中找到他们所遇到的某些问题的初步答案；

(4) 负责培养工程师和研究人员的教师，可以从本书中找到一些例子丰富他们的教学内容；

(5) 有益于希望在石油炼制、石油化学、化肥生产、环境保护以及固体燃料加工等方面进行应用研究和工业管理的大学生。

最后必须说明，这本书是集体劳动的产物。法国石油研究院多相催化组的大部分工程师直接参加了这一工作。署名的作者不过是更多的参加过或者仍在参加催化剂和催化工艺开发者的代言人。这里我们应当感谢所有那些参与这项工作而未署名的合作者，其中有：

(1) 因有其它任务离开催化组的同事们，其中有戴黑炎(M. DERRIEN)，杜奥(P. DUHAUT)以及纳法(P. NAFFA)等先生；

(2) 物理化学分析组的工程师和技术员，特别是沈奈布(M. T. CHENEBAUX)夫人，参加了我们催化剂的大部分性能测定。所有引用我们的结果说明他们的方法和技术的书刊，都应感谢他们；

(3) 所有多相催化组的技术员、工作人员和秘书们，十多年来一直为法国石油研究院的名誉，进行着默默无闻而卓有成效的工作。应当说，三百多个打着IFP标志的工业装置在世界各地运转着就有他们的一份功劳；

(4) 外国与法国的大学生和进修生，用他们更有说服力的研究结果丰富了我们的著作，并在进行比较理论性或实用性的研究过程中，帮助我们解决了一定的问题；

(5) 我们的罗纳-布兰(Rhône-Poulenc)的同事们，无

论在实验室里，在中试装置上，还是在生产过程中，对于本书所涉及到的普浩嘎达里兹公司工业化的催化剂在开发过程中都起了重要的作用。

另外，我们十分感谢法国石油研究院行政委员会名誉主席纳瓦赫 (René NAVARRE) 先生，他曾是法国石油研究院的主席以及普浩嘎达里兹的主任。他曾鼓动编写此书，在编写的过程中又不断给予鼓励。这本书是他所倡议建立的《研究与证实》专辑中的一个组成部分。

我们也十分感谢法国石油研究院 (IFP) 科学委员会主席荣日艾赫 (JUNGERS) 教授所给予的建议和鼓励，他是编辑《研究与证实》专辑的领导者。

最后要感谢法国石油研究院 (IFP) 石油炼制及石油化学主任里密道 (M. G. LIMIDO) 先生。他在法国石油研究院创建了三相催化小组并进行了工艺开发活动。他也是本书所表达的那些思想的创始人之一，而且又欣然为本书作序。所有这些，我们都表示诚恳地感谢。

目 录

I. 概论	1
I.1. 多相催化的定义和重要性	1
I.2. 催化作用的定性描述	4
I.2.1. 反应物与生成物的扩散	4
I.2.2. 反应物的吸附	7
I.2.3. 吸附物的转化	14
I.2.4. 生成物的脱附	16
I.3. 催化反应的定量描述	16
I.4. 催化剂与催化过程	17
参考文献	19
II. 多相催化反应动力学	20
II.1. 吸附作用	20
II.1.1. 吸附等温线	21
II.1.2. 温度对吸附的影响	23
II.1.3. 吸附作用-整个过程的限制步骤	24
II.2. 多相催化中的化学动力学	25
II.2.1. 简单反应	25
II.2.2. 复杂反应	28
II.2.3. 上述动力学表达式的局限性	35
II.3. 化学动力学与物理动力学共同作用, 颗粒级的传质现象	37
II.3.1. 颗粒内扩散的限制作用	38
II.3.2. 颗粒外扩散的限制作用	43
II.4. 催化过程中限制步骤的测定	46
II.4.1. 外扩散(外部传质)	47
II.4.2. 内扩散	48
II.5. 结论	52
参考文献	54

Ⅱ. 催化活性组分的选择	55
Ⅲ.1. 选择的标准	55
Ⅲ.2. 反应分析	56
Ⅲ.3. 催化活性组分的选择	58
Ⅲ.3.1. 经验分类	58
Ⅲ.3.2. 科学的关联以及催化作用的一般规则	61
Ⅲ.3.3. 详尽的文献调查	69
Ⅲ.3.4. 探索性实验	71
Ⅲ.3.5. 实际应用举例	73
Ⅲ.4. 结论	74
参考文献	75
综合文献	75
Ⅳ. 工业催化剂的研制、目的和方法	76
Ⅳ.1. 工业催化剂的性质和特点	76
Ⅳ.1.1. 活性	76
Ⅳ.1.2. 选择性	76
Ⅳ.1.3. 稳定性	76
Ⅳ.1.4. 形态	77
Ⅳ.1.5. 机械强度	78
Ⅳ.1.6. 热性能	78
Ⅳ.1.7. 再生性能	78
Ⅳ.1.8. 重复性	78
Ⅳ.1.9. 首创性	79
Ⅳ.1.10. 成本	79
Ⅳ.2. 理想催化剂与最优化催化剂	79
Ⅳ.3. 催化剂研制的工作方法	80
Ⅳ.3.1. 催化剂初始配方的确定	81
Ⅳ.3.2. 催化剂初始配方的最优化	83
参考文献	84
Ⅴ. 催化剂的制备	85
Ⅴ.1. 概论	85
Ⅴ.2. 无载体催化剂的制备 单元操作和生产线	89

V.2.1. 沉淀	89
V.2.2. 水热转化	95
V.2.3. 倾析、过滤、离心分离	98
V.2.4. 洗涤	99
V.2.5. 干燥	99
V.2.6. 焙烧	102
V.2.7. 成形	109
V.2.8. 单元操作的布局	117
V.3. 浸渍在预制载体上的催化剂	119
V.3.1. 无相互作用的浸渍技术	120
V.3.2. 具有相互作用的浸渍技术	126
V.4. 结论	138
参考文献	139
VI. 催化性能及物理-机械性能的测定	140
VI.1. 催化性能的测定	141
VI.1.1. 各种类型催化实验反应器	142
VI.1.2. 实验条件的选择	158
VI.2. 形态特征的测定	171
VI.2.1. 颗粒形状	171
VI.2.2. 粒度分布	171
VI.2.3. 内部形态特征	180
VI.2.4. 催化床的形态特征	183
VI.3. 催化剂的物理-机械性能	185
VI.3.1. 问题的实用价值	185
VI.3.2. 问题的基础意义	188
VI.3.3. 若干磨损和压碎实验简介	193
VI.3.4. 各种试验法测定机械强度间的关联	198
VI.4. 工业实验	201
参考文献	202
VII. 固体催化剂物理-化学性质的研究	204
VII.1. 催化剂的元素组成	206
VII.2. 催化剂中化合物的结构及其性质	211

VII.2.1. 结晶态化合物	211
VII.2.2. 无定形或低结晶度的化合物	215
VII.2.3. 各种方法的结合	218
VII.3. 催化剂的宏观结构	218
VII.3.1. 催化剂的总包比表面	219
VII.3.2. 活性组分的分散状态	222
VII.3.3. 孔分布	235
VII.4. 活性表面的性质	239
VII.4.1. 活性表面的不均匀性	239
VII.4.2. 与化学吸附有关的方法	242
VII.5. 电子性质	249
VII.5.1. 概论	249
VII.5.2. 与固体电导有关的性质	249
VII.5.3. 半导体上的化学吸附	254
VII.5.4. 氧化反应	254
VII.6. 结论	256
参考文献	259
VII. 催化剂的应用	261
VII.1. 操作条件	261
VII.2. 反应器的设计	262
VII.2.1. 反应器中总的流动类型的选择	264
VII.2.2. 与反应热性能有关的问题	282
VII.2.3. 催化床中的传质和传热问题	289
VII.2.4. 流体动力学问题	305
VII.2.5. 反应器的选择	309
VII.3. 装置流程图	311
VII.3.1. 催化剂的性质对工艺流程的影响	311
VII.3.2. 热力学性质和操作条件对工艺流程的影响	313
VII.4. 结论	314
IX. 实例	316
例1. 苯加氢	320
例1.1. 问题分析	320

例1.1.1. 反应的工业意义	320
例1.1.2. 反应的热力学分析	322
例1.1.3. 活性组分的选择	323
例1.1.4. 使用方式的选择	324
例1.2. 催化剂的研制	325
例1.2.1. 反应的动力学研究	325
例1.2.2. 催化剂必要的质量分析	328
例1.2.3. 骨架镍	330
例1.3. 催化剂的应用	332
例1.3.1. 操作条件的选择	332
例1.3.2. 反应器的选择及其性能	334
例1.3.3. 热学问题	336
例1.3.4. 装置流程图	337
参考文献	339
例2. 甲醇完全氧化成甲醛	339
例2.1. 问题分析	339
例2.1.1. 反应的工业意义	339
例2.1.2. 化学反应分析	342
例2.1.3. 催化剂活性组分的选择	342
例2.2. 催化剂的研制	342
例2.2.1. 反应动力学及机理	343
例2.2.2. 催化剂的组成	345
例2.2.3. 催化剂的制备	347
例2.3. 催化剂的应用	351
例2.3.1. 操作条件	353
例2.3.2. 反应管和反应器的尺寸	353
例2.3.3. 工艺流程	354
参考文献	358
例3. 裂解汽油的选择加氢	359
例3.1. 反应过程的分析	360
例3.1.1. 课题的意义	360
例3.1.2. 反应过程的热力学和动力学分析	363
例3.2. 活性组分的选择	365

例3.3. 双烯烃加氢的动力学	366
例3.3.1. 反应速度表达式	366
例3.4. 催化剂的研制	375
例3.4.1. 载体的选择	376
例3.4.2. 催化剂制备的最优化	378
例3.4.3. 载体上氧化镍的还原	378
例3.4.4. 催化剂的稳定性和再生	379
例3.5. 催化剂配方的多样性	381
例3.6. 催化剂的应用	382
例3.6.1. 操作条件	382
例3.6.2. 反应器的设计	383
例3.6.3. 工艺流程	384
参考文献	386
例4. 加氢精制催化剂	387
例4.1. 加氢精制的若干问题	387
例4.2. 活性组分的选择	390
例4.2.1. 模型分子试验	391
例4.2.2. 工业原料试验	395
例4.3. 加氢精制的热力学和动力学	397
例4.3.1. 芳烃加氢	397
例4.3.2. 烯烃加氢	407
例4.3.3. 加氢脱硫	412
例4.3.4. 氮化物的氢解反应(HDN)	424
例4.3.5. 氧化物的氢解反应	431
例4.3.6. 金属及非金属化合物的氢解反应	433
例4.3.7. 加氢精制中的扩散问题	436
例4.4. 活性相的特征化	438
例4.4.1. Co-Mo体系	440
例4.4.2. 镍-钨体系	447
例4.4.3. 结果归纳	449
例4.4.4. 硫化物分压的作用	452
例4.5. 催化剂的制备	452
例4.5.1. 原料的选择	453