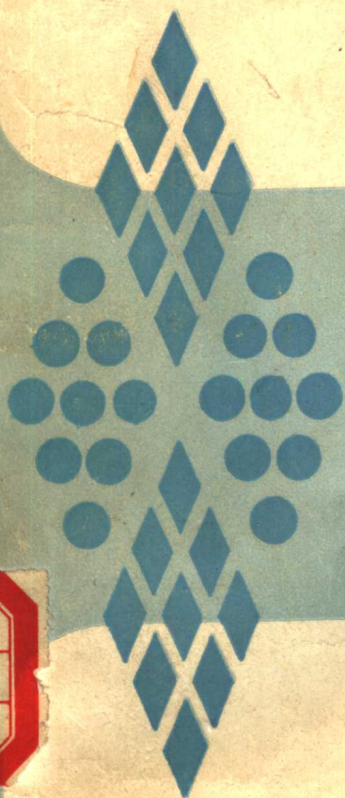


GONGYE CUIHUAJI DE SHEJI

工业催化剂的设计

〔澳〕戴维.L.特里姆 著



化学工业出版社

工业催化剂的设计

〔澳〕戴维·L·特里姆 著

金性勇 曹美藻 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了工业催化剂的全面开发过程。本书共分两部分，第一部分介绍催化剂主要成分和次要成分设计的理论依据和设计方法、载体材料的选择、验证实验以及通用设计资料；第二部分介绍设计实例，主要是阐述分析问题和解决问题的方法。

DAVID L. TRIMM

Design of Industrial Catalysts

ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY

Amsterdam-Oxford-New York 1980

工业催化剂的设计

〔澳〕戴维·L·特里姆 著

金性勇 曹美藻 译

责任编辑：刘敦贵

封面设计：季玉芳

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 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $9^{1/4}$ 字数249千字印数1-4,610

1984年5月北京第1版1984年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3583定价1.15元

译者的话

据报道,关于氨的合成,德国化学家曾研究过二万个催化剂配方,花费了惊人的精力。合成氨的催化剂应用于工业生产至今已有六十多年历史,各国对催化剂的组分、性能、反应机理和动力学做了大量工作,累积了丰富的资料。尽管目前还在进一步提高产量、改进工艺,但在此基础上,人们已尝试设计合成氨的催化剂了。

目前,催化学科正向“分子水平”发展,与此同时,催化工作者在现有理论上,利用文献,通过对新、老催化剂的探索、验证,逐步从“分子水平”来实现新型催化剂的设计,以便尽快地解决环境保护、能源开发和其他新的催化合成迫切需要的催化剂。

本书作者戴维·L·特里姆执教于澳大利亚新南威尔士大学(The University of New South Wales),他认为:虽然目前催化理论未臻完善,但利用现有理论和资料,遵循一定的程序和方法,是可以在较短的时间内开发出较好的催化剂来的。所以作者根据他掌握的知识和经验,大胆地编著了《工业催化剂的设计》一书。

本书第一部分一至七章对一些催化剂的科学设计方法和理论基础所作的讨论,为设计的结果提供了论据,为设计的应用开拓了思路。第二部分八至十六章为设计实例。显然,举例的目的不在于提供所得的结论,主要是阐述分析问题和解决问题的方法。作者强调催化剂设计目前刚开始发展,设计而得的催化剂必须进行验证试验。本书提供的方法也有待改善和精炼。

毕竟“分子水平”的时代尚未到来,现今还没有一个理想的催化理论,本书介绍的设计只能起抛砖引玉的作用。书中有些地方不是论据不足,便是交待不清,必要时可查阅引证的参考文献。有关本书的内容和评价,作者在一、二章中已作了形象的譬喻,译者不

再赘述。

译者曾从事过催化剂研究工作，从事过情报工作。或许由于对催化专业的爱好；或许由于情报人员对新课题的偏爱，我们决意将《工业催化剂的设计》一书介绍给广大读者。就我们的专业知识和外文水平来说，要译好本书确实是难于胜任的。庆幸的是，我们的工作得到天津市环境保护局高级工程师王文兴同志、天津医药工业研究所高级工程师史玉俊同志和南开大学副教授钱廷宝同志的热情鼓励和帮助，并为本书负责校阅。在本书翻译过程中，曾求教过天津化工研究院张婉华工程师。对他们的帮助和关怀在此一并表示恭敬的谢意。

限于译者水平，书中难免有错误或不妥的地方，恳请广大读者批评指正。

译者

于天津

一九八二年十月

目 录

第一章 绪 言	1
----------------------	---

第一部分 设计程序

第二章 催化剂的总体设计	4
I. 引言	4
II. 一种工业催化剂的全面开发	5
III. 设计的科学基础	7
a) 设想	8
b) 初步核实	9
c) 设想描述	9
d) 理论设计, 催化剂的主要组分	15
e) 催化剂减活	25
f) 催化剂的次要组分	26
g) 催化剂最佳型的选择	27
h) 总体设计	33
参考文献	33
第三章 催化剂主要组分的设计	35
I. 化学键合理论	35
II. 键合和吸附理论	49
III. 价键理论和催化作用	55
IV. 价键理论和催化剂设计	58
V. 活性模型和催化剂设计	59
参考文献	64
第四章 催化剂次要组分设计	68
I. 引言	68
II. 通过机理研究作次要组分设计	69
a) 合金催化剂	70

b) 金属簇催化剂	72
c) 金属氧化物固溶体	74
d) 氧化物固溶体催化剂用于设计的特例	77
III. 结语	81
参考文献	81
第五章 载体材料的选择	84
I. 载体的结构和强度	88
II. 相互化学作用	95
III. 减活	99
IV. 结语	105
参考文献	107
第六章 验证试验	109
I. 初试	112
II. 次要组分的效能试验	114
III. 反应动力学测定	115
a) 管式反应器	115
b) “塞状”反应器	117
c) 搅拌式反应器	119
IV. 催化剂长周期试验	121
参考文献	122
第七章 催化剂设计人员通用资料概述	123
I. 引言	123
II. 金属	124
III. 氧化物	126
IV. 硫化物	138
V. 酸-碱特性	140
VI. 载体	142
参考文献	144
 第二部分 催化剂设计实例 	
导言	145
第八章 烯烃转变为芳烃的催化剂设计实例	147
I. 设想描述	147

II. 主要组分设计	148
III. 验证试验	150
IV. 次要组分设计	151
V. 评语	154
参考文献	155
第九章 水蒸汽转化的催化剂设计实例	156
I. 引言	156
II. 主要组分设计	158
III. 评语	161
参考文献	161
第十章 丁烯转变为马来酸酐的催化剂设计实例	162
I. 引言	162
II. 主要组分设计	165
III. 次要组分设计	171
IV. 结语	172
V. 评语	173
参考文献	174
第十一章 苯甲醛转变为苯甲醇	175
I. 设想描述	175
II. 载体和助催化剂设计	185
III. 评语	186
参考文献	186
第十二章 甲酸甲酯制甲醇的催化剂设计实例	187
I. 设想	187
II. 设想描述	187
III. 主要组分设计	195
IV. 结语	206
V. 载体设计	206
VI. 评语	207
参考文献	208
第十三章 含有乙烯的乙炔选择加氢的催化剂设计实例	209
I. 设想	209
II. 设想描述	209

III. 主要组分设计	224
IV. 评语	227
参考文献	228
第十四章 萘烯制备	229
I. 设想	229
II. 设想描述	230
III. 主要组分设计	232
IV. 催化剂设计的依据	239
V. 催化剂其他部分的设计	245
VI. 评语	245
参考文献	246
第十五章 甲烷化催化剂的设计实例	247
A. 甲烷化 (1974)	247
I. 设想描述	247
II. 吸附热和催化剂设计	249
III. 拟用机理	249
IV. 结语	252
V. 化学工程学	253
B. 甲烷化 (1978)	254
I. 主要组分设计	254
a) 吸附热法	255
b) 基于解离吸附机理的设计	256
c) 验证试验	259
d) 脱除产品	262
e) 其他设计方法	262
II. 设计结语	263
III. 次要组分设计	263
IV. 评语	264
参考文献	265
第十六章 氨的氧化物还原为氨的催化剂设计实例	266
I. 设想	266
II. 设想描述	267
III. 配位和几何构型条件与设计	276

IV. 金属的催化作用	277
V. 结语	279
VI. 评语	280
参考文献	281
主题索引	282

第一章 绪 言

催化虽然是工业上的一个极为重要的课题，但长期以来，广大科技工作者一直把它当作一个极难攻克的堡垒。其原因在于这个课题比较复杂。绝大多数的催化剂都是无机物，但它催化的却是有机反应。它所加速的是那些在热力学上有利的反应。因此，催化剂研究工作者应具备无机、有机和物理化学等方面的知识。此外，由于多数催化剂是多孔性的固体，所以还应熟悉固态化学、化工原理——传质、传热等技术。

在催化剂设计上，这些要求更强烈。在与催化剂专家讨论自己的设想时，也会经常碰到一些不同的看法：比较客气的说法是，认为谈催化剂设计虽很有意义，但实用价值不大；有的认为与其谈设计还不如买个吉普赛人算命用的水晶球，来预卜一下命运为好；极端的看法是，认为设计催化剂象令猴子打字，亿万年后总能打出莎士比亚名著来的。尽管如此，设计方法显然会有一个理论基础，虽然未臻完善，但还是可以在较短的时间内研究开发出较好的催化剂来的。

本书目的是对一些催化剂的科学设计方法和它的理论基础进行讨论。必须强调指出，这些方法目前还在发展中。因此，本书内容仅能看作航标，而远非终点。只有在得出新的和改进了的理论，或者增加这方面的文献报道之后，才能改善和精炼催化剂设计的方法。

催化剂设计从多方面来说，可当作是合理地应用现有资料，为某一反应选择一个适当的催化剂。经过多年的实践，现已有一定的准绳来完成这一目的，这将在本书内详述。可以看到，设计的复杂性要看情况而定。同时也提供了一些可供选用的途径。然而，就单纯设计而言，不涉及新的概念和新的理论。它只需按照业已建立的

概念和现有的实验数据，对提出的问题作出新的看法。应当对文献作不同角度的研究。还应当对催化剂中某些组分的作用方式有所了解。文献资料愈多，设计的成功机会就愈大，当然这也不是绝对的。

遗憾的是，设计方法不可能极为正确地使一种催化剂适用于某一反应。一般来说，设计可预测到几种适当的催化剂，再经验证试验择优。由此可见设计的成败全在于设计是否和验证试验相结合。

在编写书的过程中，体会到催化剂设计的资料确实非常多，设计过程应该是合理编排这些资料的过程。同一资料可用于许多不同的地方，但划分不同的设计阶段更为重要。为此本书共分两个部分：在第一部分中，评述总体设计方法，并提供实践每一设计阶段的合适题材，对某些有参考价值的各别方法也提出了可供参考的设计实例。

由于作者的经验主要是多相催化，故重点集中在固体催化剂的设计上。然而，应当指出，同样的途径也能在匀相催化方面获得进展。当然其中某些基本要点是要有所调整的。但目前已有足够证据（如催化剂活性取决于金属与配位体之间键的强度等）说明，同样能设计出匀相催化剂。以后将会看到设计固态催化剂时的一些论据，确实出于溶液中的金属离子催化剂。

经验表明，最好通过具体实践来检验催化剂的设计。本书第二部分列举了一些世界各地的学生们所完成的设计实例，主要是在皇家大学。对他们我表示衷心感谢。这里面介绍了一些可能是接近理想的设计实例，也介绍了一些经过不同程度的努力才完成的设计例子。我在选择时，有意识地偏重后者，因为我感到奇怪的一点是，有时花费有限的精力就得到了成功，甚至在错误的预测基础上，有时也能成功。因此把具体设计方法记录下来，并分别评述其成功的经验和失败的教训，看来会有很大参考价值。

在写作书的过程中，Dowden, D. A. 教授给予了许多帮助和鼓励，谨此致谢。本书叙述的催化剂设计过程是Dowden教授开创的，而我对这一课题感到兴趣，这也是与他讨论后受到启发的结

果。我对他多年来毫无保留地给我的教诲和建议，再次表示衷心地感谢。

为了响应许多同事的诚意，在此我要拿起我的水晶球，把它放到打字机旁，令它坐下来为我打出莎士比亚名著来。那是“无事生非”还是“仲夏夜之梦”，就只好敬请读者们来评价了。

第一部分 设计程序

第二章 催化剂的总体设计

1. 引言

催化剂设计是应用已经确立的概念为某一反应选择一种催化剂的问题。从某种意义来说，它与一般催化反应正好相反。一般催化反应是用现有的或者新的理论来解释一系列的实验；而催化剂设计却是从业已确定了的理论来预测试验将如何进行。因为目前的知识还未完善，当然不可能预测得十分正确，所以只能依据多种理论。预测结果的准确性也只能用验证试验加以考核。倘若能采用适当的设计方法，则被测试的催化剂的数量将大为减少。

据此，最好把催化剂的设计看作是现有概念的新应用，而不是催化作用的新理论。然而，设计毕竟是一复杂的过程，因为它要根据几种不同的理论途径来预测的。本章的目的是对催化剂设计来一个总体介绍。在这个总体内，不同设计途径都是相互有关连的。特别重要的问题将在第一部分的各章节中详细讨论，而将几个具体研究（实用的例子）放在第二部分中。

为了把设计过程介绍得更为合乎逻辑起见，拟先从催化剂设计在工业催化剂发展中所占地位开始讨论。然后讨论各种不同化学和化工方面的问题。最后再详细叙述一下各个途径中所得的资料。在可能情况下，将列举一些例子，但更详细的具体研究实例放在第二部分详细讨论。

Ⅱ. 一种工业催化剂的全面开发

一种新的工业催化剂的开发, 根据所催化的反应, 现有的知识和设备及所需规模的大小, 可能是既费钱又费时的。这三种主要因素是由市场情况、政府法令和改进现有工厂条件的愿望所决定的。由于新建工厂费用不断增涨, 发展一种新的催化剂很少会另外建一个大的新厂, 而经常是用催化剂更新来改进现有工厂的生产能力。然而, 在考虑催化剂设计时, 也可以不考虑这些经济因素, 其理由是, 弄清了设计的基本原理以后, 就可以把这些原理应用到不同场合中去。

一种新的催化剂的应用有几个不同的阶段, 各个阶段的费用和复杂性也不同。这些已总结在图2.1中。探索阶段虽然花费较少, 但在工业管理中并不都采用, 因为这个阶段基本理论或抽象的东西太多。到了模拟放大而费用较贵的测试阶段, 抽象的因素少了。即使如此, 发现一种催化剂也很少是从头到尾历经全部流程的各个步骤的。

综观整个流程的各个步骤, 其中最难的一步通常是哪一反应应该设计哪一种催化剂。从理论上来说, 可以根据经济规律和政府法令来预测市场的需要, 但这种预测带有很大的盲目性。从实质上说, 可以对某一投资作出最高的测算, 或对现有的和能预见将来出现的问题进行研究。当然以采用后一办法较好。然而在本书中, 我们将集中讨论新反应的新催化剂。其理由是弄通了最复杂的问题后, 就可以将原理推广应用到任何其他场合中去。

一旦弄清了所要催化的反应之后, 就有必要用化学术语来描述这些反应, 以便核实反应在热力学和经济上的可能性。如果一个反应在热力学上是可行的, 但在经济上要求有90%以上的收率才有利可得, 这就必须立即重作新的考虑。在这阶段, 应很细致地核算将来的原料供应、产品销售和可能的竞争对象等。

若上述条件都能符合时, 就可以开始设计、制备和测试催化剂。此时, 主要是根据经验和反复摸索进行工作的, 并且还可根据

逻辑推理来选择要测试的催化剂。这些都将在下文讨论。如果找到了某些较好的催化剂，则应重复制备和测试，并对它重新估价。

下步是广泛地测试催化剂在工业生产条件下的活性，选择性，使用寿命和强度，并确定在现有工业技术条件下所制得的最佳催化剂的性能。催化剂的制备学虽然是受到很大注意的课题⁽¹⁾，但到目前为止仍在很大程度上需要反复摸索才能完成。对整个设计的评价要考虑到各种因素的作用，如原料成分、条件变化、可能的毒物和抑制剂或研磨剂、预热时可能发生的化学变化等等。还有试剂和产品的运输，储存和排放物的处理（包括废催化剂的处理）等等。必须保证催化剂能由专门生产厂供应或自设小型工场制备和供应。

到此阶段，生产过程中的成本问题就提到议事日程上来了。较大规模的实验室试验可能需要用容纳 100ml 左右的催化剂的高压设备，其成本可能达探索阶段的五倍。但这仍比模拟厂的成本低得多。模拟厂规模是一个有前途的催化剂必经阶段。在模拟厂阶段中，需由生产工人长期连续生产而反映出其成本。如果原来就有这种模拟厂，当然费用会少些，若要新建或改建，费用当然大了。

筹建和管理这样一个全面的工厂，一定要考虑到具体细节。厂子一旦建成交付使用，除非发生重大故障，工厂经理往往不太愿意再请研究或开发组的任何人员回厂，所以在开工时，对某些问题只能从厂内的记录和交付使用时的测试记录来查找答案。因此，一定要对产品和催化剂进行详尽无漏的测试，不管是新制的或是用后失效的和中毒的催化剂都要测试，然后再建厂。另外，应对实验室中的催化剂，并对反应器中正在反应的催化剂尽可能都进行检查。若能在开始时，对可能出现的故障密切注意，则在工厂的整个生产寿命中将能节省很多资金。

总的说来，要开发一种新的工业催化剂将是很昂贵的。越是接近成功，费用越大。但是倘若在一开始就仔细、准确地进行，则有可能将费用减至最低限度。具体的做法就是本书将要讨论的基本内容。我们将从讨论催化剂设计结构作为开始。

Ⅲ. 设计的科学基础

近年来催化研究的一大特点是给许多随意开发出来的催化过程提供一个合乎逻辑的科学的基础。例如，目前在催化剂的制备领域内^[1]，已花费了相当大的代价，并获得了一些新的催化剂。同样，对某一个别反应，在选择催化剂时，特别是对催化剂的初选下了力量，目的是想确定一个合乎逻辑的程序^[2~6]。不同研究者对催化剂

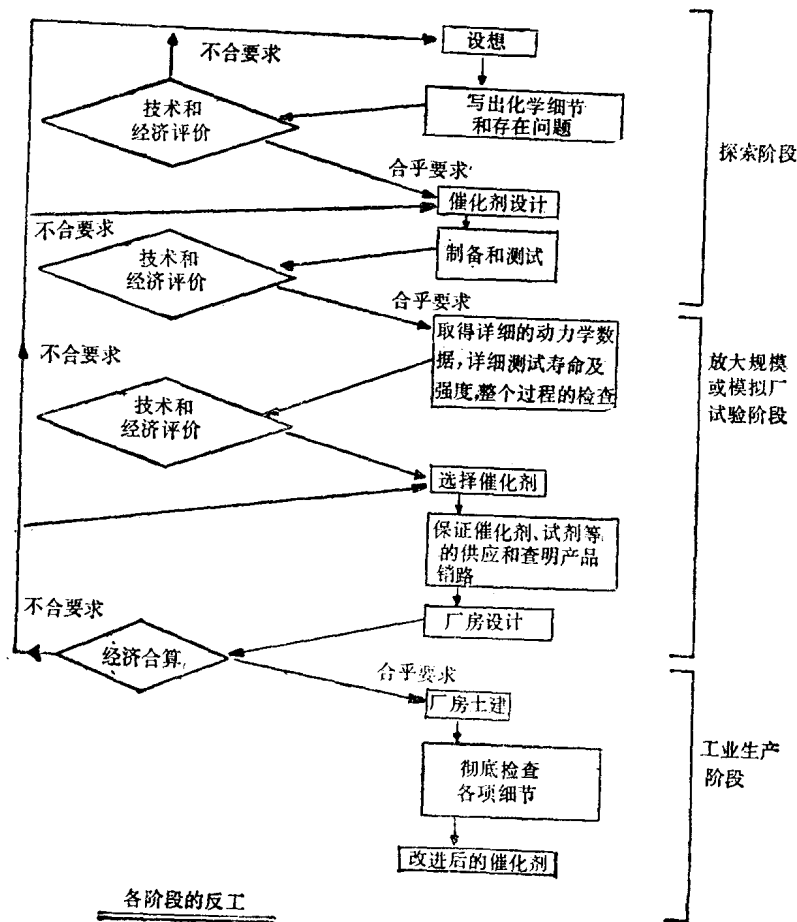


图 2.1 一个工业催化反应的开发过程