

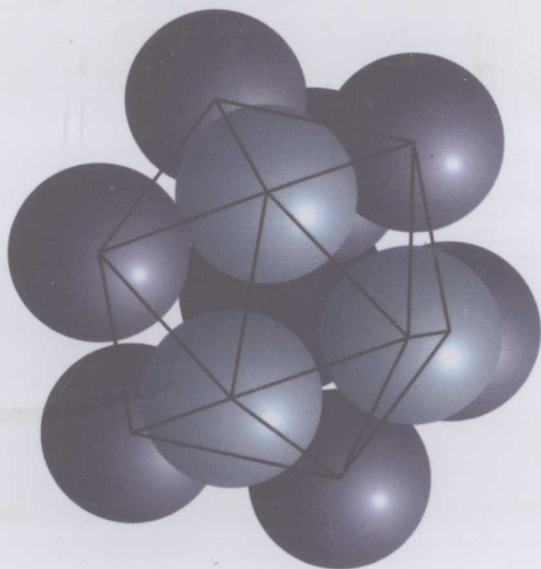
# 工业贵金属催化剂

——实用金属催化剂的反应和实例

[日]室井高城 著

高化学公司组织翻译

高潮 郝新宇 译

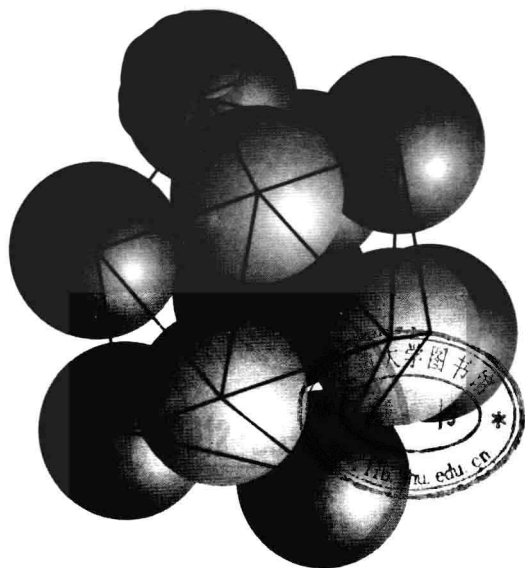


化学工业出版社

# 工业贵金属催化剂

——实用金属催化剂的反应和实例

[日]室井高城 著  
高化学公司组织翻译  
高潮 郝新宇 译



化学工业出版社  
· 北京 ·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

工业贵金属催化剂：实用金属催化剂的反应和实例/[日] 室井高城著；郝新宇译. —北京：化学工业出版社，2012.3

ISBN 978-7-122-12908-6

I. 工… II. ①室…②郝… III. 贵金属催化剂  
IV. TE624.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 245202 号

Copyright ©2003 Takashiro Muroi

Original Japanese edition published by Japan Energy & Technology Intelligence

Chinese simplified character translation rights arranged with Takashiro Muroi

Chinese simplified character translation rights ©2012 by Chemical Industry Press

本书中文简体字版由室井高城授权化学工业出版社独家出版发行。  
未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分，违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2010-4280

---

责任编辑：任惠敏

文字编辑：陈 雨

责任校对：周梦华

装帧设计：杨 北

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京云浩印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$  字数 291 千字

2012 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：49.00 元

版权所有 违者必究

# 推 荐 信

## 有志者，事竟成

室井高城先生是日本著名的工业催化剂开发权威，担任过日本催化学会副会长。在日本 N. E. Chemcat 公司长年从事工业催化剂的开发和放大。这本书是他一生宝贵经验的总结。决不是一些为了单纯发研究论文，冲高端影响因子而弄出来的虚无缥缈的，缺乏再现性的玩意。

我 20 年前来到日本留学时，深感日本工业产品的质量先进，水准很高。我个人认为唯一能与日本产品可以比肩的也就是德国产品。这与日本制造业的职人（职业人士）精神有极大关系，不管是工业还是农业，许多日本企业哪怕是家庭式经营的豆腐作坊、酱油店都是精益求精，令人佩服。当然这也是激烈的，真正的市场竞争带来的大浪淘沙的结果。一般而言日本制造业的职人（职业人士）精神是这些职人们的人生目标，人生纲领和追求，不会轻易随波逐流而朝秦暮楚式的改变。而催化剂开发恰恰就是一个需要长期的、持续的钻研，需要职人们的灵感，甚至是无法用理论预测和解释的技巧的工业。急功近利，搞大跃进和短平快是最不适合工业催化剂开发的。

室井高城先生为汽车尾气净化催化剂，脱硫催化剂，加氢裂解，分子筛等许多世界领先的日本催化剂工业技术的成功和市场化做出了关键性贡献。虽然各种催化剂的书多如恒河沙数，但他写的所有的催化剂的书都摆在我的书架上。这本书是集中阐述贵金属催化剂的。随着全球性的经济发展，尤其是以中国为代表的金砖四国等新兴经济体的崛起，资源和环境问题对生活带来的影响越来越大。抛开贵金属本身的资源局限性不论，从石油化工，煤化工到环境催化剂，贵金属催化剂是整个催化行业的主力 and 最终王牌。如何在不损失催化剂性能的前提下减少贵金属的使用量，提高

贵金属催化剂的使用寿命，催化剂的再生以及贵金属的回收都是永远的课题，值得大家一生去追求。高附加值的工业催化剂开发是中国今后发展高端产业的一个方向。

相信本书的读者们投身于催化，把催化作为自己一生的追求目标，大多数人不会仅仅满足于发几篇论文，使自己开发的新型催化剂能够工业化是终极目标。经常与我研究室的中国留学生们闲聊，同是儒教文化熏陶下的东亚三国，韩国、中国何时会像日本一样诺贝尔化学奖层出不穷呢。锲而不舍的追求，不随波逐流的原创是最大的分水岭。有志者，事竟成！

日本国立富山大学工程学院  
环境应用化学系催化能源材料工程讲座教授  
椿范立（范立）

# 前 言

我从昭和 43 年（1968 年）进入公司开始到平成 14 年（2002 年）的 33 年之间恰是日本化学工业急速发展时期。入社当初刚刚开始接触催化剂，鹿岛县和大分县的乙烯装置还在建设之中。当时的贵金属催化剂给人的感觉还是非常昂贵，只是在重整装置上使用的 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂以及瓦克尔氧化（Wacker oxidation）和乙烯精制中使用的 PdCl<sub>2</sub>，Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂等有所应用。在那之后不久，使用贵金属催化的合成路线开始不断实现工业化。在重整装置上使用 Pt-Re 的二元催化剂使催化剂的寿命得到了大幅度改善。现在的石油化学中，己内酰胺合成中的 Pd/C 催化剂，醋酸乙烯合成中的 Pd-Au/SiO<sub>2</sub> 催化剂，聚酯原料的对苯二甲酸精制用的 Pd/C 催化剂等已经在世界范围内得到了广泛应用。

均相反应的辛醇装置、醋酸甲酯装置已经开始使用金属铑催化，手性合成反应中使用手性配体-Ru 络合物等也都成为了现实。为解决已经成为社会问题的环境问题，汽车尾气净化中已经广泛使用贵金属催化剂。在这一系列新技术的开发过程中日本起到了举足轻重的作用。即使与欧美相比日本的贵金属催化剂使用实例也更多，催化剂的关联技术所起到的作用不可忽视。

我至今仍无法忘记，多年前在美国德克萨斯州的化学工厂访问时，我亲眼见证了我所开发出来的催化剂被装填到装置里那一幕。此外，在不知情的情况下，也有过我曾经提出过的催化剂被其他人成功申请专利的体验，这其中既有遗憾但也有喜悦。对一直从事工业催化剂开发的我来说，33 年间确实充满了快乐。对于那些与我共同提出开发催化剂的同事以及那些曾经由于某些原因与我共同探讨过催化剂问题的朋友来说，我都觉得有必要把到目前为止有实用性的贵金属催化剂进行一下略详细的总结。因为对石油化学来说，催化剂不是目的，而是手段。因此，有必要再研究和追求更高的性能以及更好的使用方法。由于本书是以我个人的经验为基础进行的

总结，所以氨氧化等贵金属网催化剂、汽车尾气催化剂以及燃料电池催化剂相关部分，本书中没有涉及。衷心希望本书能够对从事催化剂相关工作的各位朋友起到一些参考作用。最后，向 30 多年来一直给予我从事催化剂相关工作机会的 N. E. Chemcat 公司，各位前辈，Engelhard 公司的友人，以及给予过我帮助和指导的所有朋友致以最真诚的感谢！

著 者

# 目 录

<b>1 贵金属催化剂的特征</b> .....	1
1.1 反应机理 .....	2
1.2 活性 .....	2
1.3 选择性 .....	4
1.4 协同效应 .....	5
1.5 溶剂 .....	5
1.6 稳定性 .....	6
1.7 耐毒性 .....	6
1.8 作为金属的毒性 .....	6
1.9 催化剂的制备 .....	6
1.10 废催化剂的处理 .....	7
<b>2 使用方法</b> .....	8
2.1 选择反应方式 .....	8
2.2 浆态床催化剂 .....	9
2.2.1 催化剂的使用量 .....	9
2.2.2 金属浓度 .....	10
2.2.3 粒度和活性 .....	11
2.2.4 反应温度和反应速率 .....	11
2.2.5 粒度和过滤速度 .....	11
2.2.6 重复使用法 .....	12
2.2.7 浆态床反应器 .....	14
2.2.8 浆态床催化剂的充填方法 .....	14
2.2.9 预还原 .....	14
2.2.10 过滤方法 .....	14
2.2.11 滤纸和滤布 .....	16
2.2.12 过滤助剂 .....	16
2.2.13 废催化剂的形状 .....	17



2.3	固定床催化剂	17
2.3.1	固定床反应器	17
2.3.2	固定床催化剂的填充方法	18
2.3.3	预还原	21
2.3.4	操作方法	21
2.3.5	催化剂的卸出	23
2.3.6	废催化剂的处理方法	24
2.4	催化剂的保管方法	24
2.4.1	保存方法	24
2.4.2	火灾时的灭火方法	25
2.5	事故示例	25
<b>3</b>	<b>活性劣化</b>	<b>26</b>
3.1	工业催化剂的寿命	26
3.2	活性劣化	27
3.2.1	初期活性	27
3.2.2	催化剂表面的变化	28
3.2.3	工业催化剂的劣化原因	29
3.2.4	催化剂毒和反应促进剂	29
3.2.5	活性和选择性赋予物质的脱离	30
3.2.6	催化剂配体的劣化	31
3.3	劣化现象	31
3.4	催化剂毒	33
3.4.1	一氧化碳	34
3.4.2	氧气	35
3.4.3	酸	35
3.4.4	附着异物	37
3.4.5	卤素	38
3.4.6	硫成分	38
3.4.7	重金属	39
3.4.8	反应生成物	40

3.4.9	含有孤对电子的化合物	41
3.4.10	有机化合物	41
3.4.11	灰尘类	42
3.4.12	其他的不明杂质	42
3.5	催化剂自身的变化	42
3.5.1	烧结	42
3.5.2	凝集和溶出	43
3.5.3	载体的变化	44
3.5.4	价态的变化	44
3.6	物理原因造成的劣化	44
3.6.1	磨损, 粉化	44
3.6.2	机械强度的变化	45
3.6.3	脱离	45
<b>4</b>	<b>劣化原因的调查和劣化对策</b>	<b>46</b>
4.1	劣化原因的解析	46
4.1.1	劣化原因的确定	46
4.1.2	反应速率	46
4.2	劣化原因的测定方法	47
4.2.1	粒度分布	47
4.2.2	比表面积 (孔径分布)	48
4.2.3	热重分析 (TG)	49
4.2.4	金属表面积 (MSA)	49
4.2.5	XRF (X 射线荧光分析)	52
4.2.6	AES (俄歇电子分光分析, Auger electron spectroscopy)	52
4.2.7	XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	52
4.2.8	TEM (透射电镜)	53
4.2.9	Cl, S, P 的化学分析	53
4.2.10	利用活性劣化反应测定	54
4.3	劣化原因的解析	56

4.3.1	解析方法	56
4.3.2	催化剂的处理方法	57
4.3.3	根据推测进行解析	57
4.3.4	通过再生处理进行解析	59
4.4	劣化对策	60
4.4.1	针对使用方法的劣化对策	60
4.4.2	替代催化剂	60
4.4.3	劣化催化剂的利用	61
4.4.4	低活性催化剂的使用	62
4.4.5	体系内添加物防止劣化作用	62
4.4.6	对反应条件的研究	64
4.5	再生法	64
4.6	劣化原因的解析实例	65
4.6.1	还原烷基化催化剂	65
4.6.2	乙烯裂解副产物油的加氢催化剂	68
4.6.3	马来酸氢化催化剂	69
4.6.4	去除空气中一氧化碳的催化剂	69
4.7	寿命试验	70
4.7.1	浆态床	70
4.7.2	固定床	70
4.7.3	实际的反应试验	71
4.7.4	快速寿命试验	72
<b>5</b>	<b>工业催化剂的开发</b>	<b>73</b>
5.1	催化剂的制备	73
5.1.1	通过制备方法实现高活性	73
5.1.2	通过制备方法实现高选择性	78
5.1.3	通过制备方法实现催化剂长寿命	79
5.2	合金化催化剂	80
5.2.1	通过合金化实现高活性	80
5.2.2	通过合金化实现高选择性	83

5.2.3	通过合金化延长催化剂寿命	84
5.3	与载体的相互作用	88
5.3.1	通过载体实现高活性化	88
5.3.2	通过载体实现高选择性	89
5.3.3	通过载体实现多功能化	93
5.3.4	通过载体实现长寿命化	94
5.4	催化剂的修饰	97
5.4.1	通过修饰实现高活性化	97
5.4.2	通过修饰实现高选择性	98
5.4.3	通过修饰实现多功能化	101
5.5	混合催化剂	101
5.6	其他	102
<b>6</b>	<b>反应器的优化设计</b>	<b>105</b>
6.1	沟流效应 (mull-distribution)	105
6.2	多管式反应器 (multi-tubular reactor)	106
6.3	多段反应器	107
6.4	下向流	107
6.5	长寿命催化剂的开发流程	109
<b>7</b>	<b>非均相催化反应</b>	<b>110</b>
7.1	氢化反应	110
7.1.1	炔的氢化	110
7.1.2	烯烃的氢化	111
7.1.3	芳香族硝化物的氢化	118
7.1.4	卤代硝基化合物的氢化	123
7.1.5	Bamberger 重排反应	126
7.1.6	亚硝基化合物的氢化	127
7.1.7	肟的氢化	127
7.1.8	叠氮化物的还原	128
7.1.9	羰基的氢化	128
7.1.10	腈的氢化	139

7.1.11	环氧基的氢化	142
7.1.12	羧酸的还原	142
7.1.13	芳香化合物的氢化	145
7.1.14	苯酚类的氢化	149
7.1.15	芳香胺的氢化	154
7.1.16	多元环的氢化	157
7.1.17	杂环的氢化	159
7.1.18	过氧化物的氢化	162
7.2	氢化脱卤	162
7.3	氢化分解	168
7.4	酯的氢化分解	170
7.5	还原烷基化	171
7.6	还原胺化	174
7.7	二聚化	178
7.8	异构化	180
7.9	歧化	181
7.10	复分解反应	182
7.11	羰基化	183
7.12	脱氢	188
7.12.1	烷烃脱氢	188
7.12.2	环烷烃脱氢	189
7.12.3	醇脱氢	193
7.13	氧化反应	194
7.13.1	烯烃的氧化	194
7.13.2	醇的氧化	194
7.13.3	羰基的氧化	198
7.13.4	加水氧化	200
7.13.5	氧化酯化	201
7.13.6	乙酰氧化	202
7.13.7	其他氧化反应	203

7.14	分解	205
<b>8</b>	<b>均相催化反应</b>	<b>214</b>
8.1	羰基化	214
8.1.1	醋酸	214
8.1.2	无水醋酸	216
8.1.3	$\alpha$ -苯丙酸	217
8.1.4	乙烯的甲氧甲酰化	217
8.1.5	丙炔的甲氧甲酰化	218
8.1.6	Heck 羰基化	219
8.1.7	碳酸酯的引入	219
8.2	氢甲酰化	220
8.2.1	2-乙基己醇 (辛醇)	220
8.2.2	1,4-戊二醇	221
8.2.3	乙烯的氢甲酰化	222
8.2.4	3-甲基戊二醇	222
8.2.5	布洛芬	223
8.3	丁二烯的水合二聚	223
8.4	氢化	224
8.4.1	烯烃的氢化	224
8.4.2	硝基化合物的氢化	225
8.4.3	羰基的氢化	226
8.4.4	羧酸的还原	227
8.4.5	聚合物的氢化	227
8.5	氨基化	228
8.6	硅氢化	228
8.7	异构化	229
8.8	液相氧化反应	230
8.8.1	瓦克尔氧化 (Wacker oxidation)	230
8.8.2	$\text{RuO}_2$ 催化氧化	231
8.8.3	$\text{OsO}_4$ 催化氧化	232

8.9	二聚	232
8.9.1	氧化二聚	232
8.9.2	Suzuki 反应	234
8.10	环化反应	236
8.11	脱氨	236
8.12	均相固定催化剂	236
8.12.1	液相氧化	236
8.12.2	羰基的氢化	237
8.13	不对称合成	239
8.13.1	烯烃的氢化	239
8.13.2	羰基的氢化	242
8.13.3	异构化	244
9	特殊反应催化剂	248
9.1	氢化精制	248
9.1.1	乙烯的精制	248
9.1.2	氯乙烯制造过程中乙炔的氢化	249
9.1.3	丙烯的精制	249
9.1.4	丁二烯中含有的乙烯基乙炔的氢化	250
9.1.5	丁烯的精制	251
9.1.6	苯乙烯的精制	253
9.1.7	回收 C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub>	254
9.1.8	高纯度对苯二甲酸	254
9.1.9	高纯度间苯二甲酸	256
9.1.10	$\epsilon$ -己内酰胺的精制	257
9.1.11	丁醇的精制	257
9.1.12	其他的氢化精制	257
9.2	分解汽油的氢化	258
9.3	醋酸乙烯	260
9.4	乙酸烯丙酯	261
9.5	汽油的重整	262

9.6	<i>p</i> -二甲苯 .....	264
9.7	聚合物的氢化 .....	265
9.7.1	聚丁烯 .....	266
9.7.2	羟基聚丁二烯 .....	267
9.7.3	丙烯腈-丁二烯共聚物 .....	268
9.7.4	苯乙烯-丁二烯共聚物 .....	270
9.7.5	ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯) 树脂 .....	270
9.7.6	聚苯乙烯 .....	271
9.7.7	聚苯胺 .....	271
9.7.8	降冰片烯系树脂 .....	272
9.7.9	乙烯-CO 共聚物 .....	272
9.7.10	C <sub>5</sub> 以及 DCPD (环戊二烯) 系石油树脂 .....	273
9.7.11	C <sub>9</sub> 石油树脂 .....	274
9.7.12	固定床催化剂的设计 .....	275
9.7.13	均相催化剂 .....	276
9.8	苯酚工艺 .....	276
9.9	氨合成 .....	277
9.10	过氧化氢 .....	278
9.11	尼龙 .....	280
9.12	MIBK (从丙酮直接合成) .....	281
9.13	山梨醇 .....	282
<b>10</b>	<b>气体相关催化剂 .....</b>	<b>287</b>
10.1	气体精制 .....	287
10.1.1	脱氧气反应 .....	287
10.1.2	氩气的精制 .....	289
10.1.3	再结合装置 .....	289
10.1.4	甲烷化 .....	290
10.1.5	CO 的选择性氧化 .....	291
10.1.6	二氧化碳的精制 .....	291
10.1.7	尿素装置中去除 CO <sub>2</sub> 中含有的 H <sub>2</sub> .....	292



10.1.8	高纯度氮气	292
10.1.9	COG 气体（焦炉煤气）的精制	293
10.2	气体制造	294
10.2.1	水蒸气重整	294
10.2.2	甲烷的空气重整	295
10.2.3	氨气的分解	295
10.2.4	NO <sub>2</sub> 的还原	295
10.2.5	退火炉气体的制造	296
10.3	炉内清洗	296
<b>11</b>	<b>环境催化剂</b>	<b>298</b>
11.1	VOC 去除催化剂	298
11.1.1	完全氧化反应	298
11.1.2	脱臭原理	299
11.1.3	设计条件	299
11.1.4	催化剂寿命	299
11.1.5	去除性能 <sup>[1]</sup>	301
11.1.6	VOC 去除催化剂的长寿命对策	302
11.1.7	使用示例	302
11.1.8	利用工厂废气的热回收和动力回收	304
11.1.9	运转方法	305
11.2	有害气体净化催化剂	306
11.2.1	一氧化氮的分解	306
11.2.2	除 CO 催化剂	306
11.2.3	DeNO <sub>x</sub> 催化剂	307
11.3	催化剂燃烧	308
11.3.1	催化剂燃烧器	308
11.3.2	烧结炉废气	308
11.4	废水处理	308
11.4.1	气体清洗液的处理	308
11.4.2	化学装置的废液处理	309