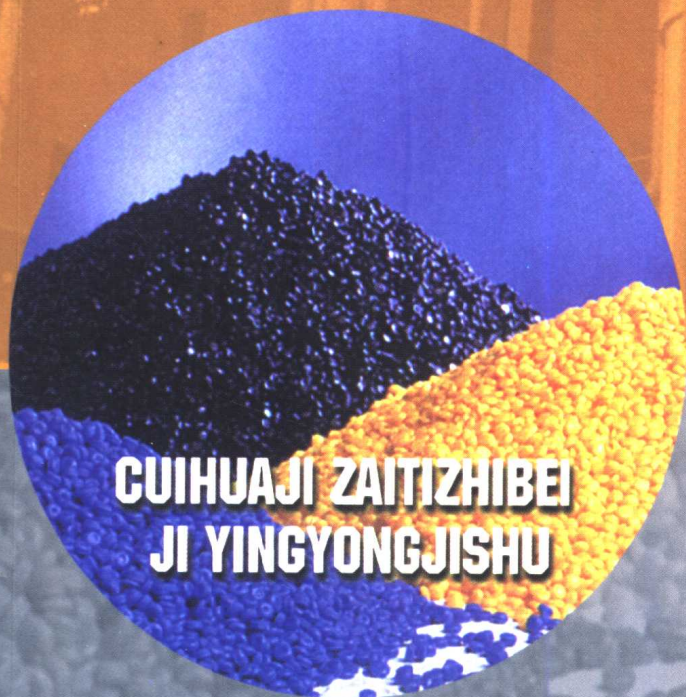


催化剂载体制备 及应用技术

朱洪法 编著



CUIHUAJI ZAITIZHIBEI
JI YINGYONGJISHU

石油工业出版社

催化剂载体制备及应用技术

朱洪法 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了催化剂载体的作用原理、物理化学性质及制备方法。具体内容包括：载体的晶体结构及表面化学、固体酸碱、负载活性组分方法、凝胶及其制备等基础知识，并分别介绍了氧化铝、分子筛、活性炭、硅胶、硅酸铝、硅藻土、膨润土、纳米载体材料、二氧化钛及其他载体材料的结构、制备方法及其在催化领域中的应用。

本书可供从事石油化工、精细化工及生物化工的科研、生产部门的技术人员及高等学校、中等专业学校有关师生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

催化剂载体制备及应用技术/朱洪法编著.

北京:石油工业出版社,2002.5

ISBN 7-5021-3558-8

I. 催…

II. 朱…

III. ①催化剂载体-生产工艺

②催化剂载体-应用

IV. TQ426.65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 077272 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业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 21.375 印张 548 千字 印 1—3000

2002 年 5 月北京第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3558-8/TE.2626

定价: 48.00 元

前 言

在现代石油化工及化学工业中，90%以上的化学反应是通过催化剂实现的。新能源开发、资源综合利用、环境污染整治、新工艺技术的开发都离不开催化剂和催化技术。催化技术与催化科学已成为当代石油化工和化学工业的基石与支柱，催化科学已成为化学学科的前沿领域。

我国催化剂的研制，在解放前还是空白，随着石油化工的发展，经过几十年的努力，催化剂的研制及生产都取得了很大成绩。许多催化剂已基本实现了自给，部分催化剂还出口国外。

催化剂的品种及数量很多，无论是炼油、石油化工或精细化工所使用的固体催化剂，都需要使用载体，载体的性能对催化活性、选择性、传热与传质性能，以及使用寿命和降低生产成本等都有很大影响；而且，载体在整个催化剂的研制开发中，往往又是费时及技术难度较大的一个环节。选择和制备出一种好的载体往往需要有多方面的知识。

国内外关于催化剂载体的制备理论、方法及其应用，往往都散见于有关催化剂制备的文献中，专著甚少。为适应催化技术及催化学科的发展，本书从实用角度出发，较全面而系统地介绍有关催化剂载体的作用原理、物理化学性质、制备方法及国内外有关催化剂载体的生产及应用情况。在介绍基础知识之后，还分别介绍氧化铝、分子筛、活性炭、硅胶、硅酸铝、硅藻土、膨润土、二氧化钛、纳米载体材料和其他载体材料的结构、性质、制备方法，以及在催化领域中的应用，供科研、生产及教育部门从事催化剂研制和生产的同志们参考。

参加本书编写的还有朱玉霞、张晶同志。

由于催化剂载体品种多、涉及范围广，加之作者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

目 录

第 1 章 载体的作用及种类	(1)
1.1 工业催化剂的分类	(1)
1.2 固体催化剂的组成	(3)
1.3 载体的作用	(6)
1.4 载体与金属活性组分的相互作用.....	(15)
1.5 催化剂载体的种类.....	(18)
1.6 载体性质与催化剂性能的关联.....	(26)
1.7 杂质含量对载体作用的影响.....	(29)
第 2 章 催化剂载体的研制及生产概况	(31)
2.1 各类催化剂载体的使用及销售情况.....	(31)
2.2 国外催化剂及载体的生产公司类型.....	(32)
2.3 国外催化剂载体生产厂.....	(35)
2.4 国内催化剂载体生产厂.....	(41)
第 3 章 粉体颗粒的表征及力化学性质	(45)
3.1 概述.....	(45)
3.2 粒径及粒度分布.....	(47)
3.3 粉体的摩擦特性.....	(54)
3.4 粉体的力化学性质.....	(56)
第 4 章 载体的物理性质及对催化活性的影响	(58)
4.1 密度.....	(58)
4.2 空隙率.....	(62)
4.3 载体的孔结构.....	(63)
4.4 比表面积.....	(69)
4.5 机械强度.....	(72)
4.6 载体孔结构的形成方法.....	(75)

4.7	载体孔结构对催化剂性能的影响	(82)
第5章	载体的晶体结构	(90)
5.1	概述	(90)
5.2	晶系和晶面	(91)
5.3	晶体中的原子堆积	(95)
5.4	晶体的键型及分类	(98)
5.5	晶体制备	(103)
5.6	晶体的不完整性	(106)
第6章	催化表面化学	(112)
6.1	概述	(112)
6.2	固体表面的真实结构	(113)
6.3	固体表面的吸附作用	(119)
第7章	固体酸碱及其催化性质	(134)
7.1	酸碱的定义	(134)
7.2	固体酸碱	(138)
7.3	酸中心类型测定方法	(140)
7.4	酸强度及碱强度	(141)
7.5	酸量和碱量	(146)
7.6	载体的酸碱结构	(148)
7.7	固体超强酸与超强碱	(163)
第8章	胶体及其制备	(169)
8.1	分散体系的分类	(169)
8.2	溶胶	(170)
8.3	单分散溶胶的制备	(172)
8.4	胶体粒子的电荷	(174)
8.5	胶体粒子的结构	(176)
8.6	亲液胶体与疏液胶体	(179)
8.7	溶胶的稳定性	(180)
8.8	胶凝作用与胶溶作用	(183)
8.9	稳定剂	(184)

8.10	凝胶的形成及其性质	(185)
8.11	凝胶的老化	(188)
8.12	凝胶的洗涤	(190)
8.13	凝胶的干燥	(191)
第9章	载体负载活性组分的方法	(195)
9.1	浸渍法	(195)
9.2	共沉淀法	(212)
9.3	离子交换法	(215)
9.4	混合法	(217)
9.5	喷涂法	(217)
9.6	均相催化剂的负载化	(218)
第10章	载体的成型	(233)
10.1	载体颗粒的形状和大小	(233)
10.2	影响载体成型强度的因素	(236)
10.3	成型助剂	(241)
10.4	各种载体成型方法	(247)
第11章	载体的热处理	(248)
11.1	概述	(248)
11.2	干燥	(249)
11.3	焙烧	(255)
第12章	氧化铝	(265)
12.1	概述	(265)
12.2	氢氧化铝的分类及制法	(266)
12.3	氧化铝的分类和晶体结构	(344)
12.4	氧化铝的孔结构	(350)
12.5	氧化铝的表面性质	(364)
12.6	氧化铝的改性	(368)
12.7	氧化铝在催化过程中的应用	(369)
第13章	分子筛	(387)
13.1	概述	(387)

13.2	分子筛的命名	(402)
13.3	分子筛的结构	(404)
13.4	分子筛合成机理	(415)
13.5	分子筛合成方法	(422)
13.6	分子筛的吸附特性	(440)
13.7	分子筛的离子交换性能	(444)
13.8	分子筛的催化特征及催化活性中心	(448)
13.9	分子筛作催化剂载体的应用示例	(457)
第 14 章	活性炭	(469)
14.1	概述	(469)
14.2	活性炭的种类	(473)
14.3	活性炭的制备方法及制炭理论	(476)
14.4	炭分子筛的制法	(487)
14.5	活性炭的微晶结构	(490)
14.6	活性炭的细孔结构	(494)
14.7	活性炭的表面化学结构	(497)
14.8	活性炭的吸附性质及吸附机理	(502)
14.9	活性炭作催化剂载体的应用	(506)
14.10	活性炭性能的高功能化	(508)
第 15 章	硅胶	(512)
15.1	概述	(512)
15.2	硅溶胶	(514)
15.3	硅胶的主要种类	(516)
15.4	硅胶作催化剂载体的应用	(520)
15.5	硅胶的制备方法	(523)
15.6	二氧化硅气凝胶的制备	(537)
15.7	硅胶的表面结构及其与催化作用的关系	(540)
第 16 章	硅酸铝	(546)
16.1	硅酸铝的结构	(546)
16.2	硅酸铝作催化剂载体的应用	(547)

16.3	硅酸铝载体的制备方法	(561)
第 17 章	硅藻土	(565)
17.1	概述	(565)
17.2	硅藻土的种类	(568)
17.3	硅藻土的化学组成	(569)
17.4	硅藻土的孔结构	(570)
17.5	硅藻土的相组成	(572)
17.6	硅藻土的表面性质	(573)
17.7	硅藻土的热稳定性	(575)
17.8	以硅藻土作载体的催化剂制备方法	(577)
第 18 章	离子交换树脂	(581)
18.1	概述	(581)
18.2	离子交换树脂的组成	(582)
18.3	离子交换树脂的分类	(582)
18.4	离子交换树脂的合成方法	(584)
18.5	离子交换树脂作催化剂载体的应用	(587)
18.6	酶的树脂法固定比	(591)
第 19 章	纳米载体材料	(596)
19.1	概述	(596)
19.2	纳米材料在催化领域中的应用	(597)
19.3	纳米材料的结构特征	(599)
19.4	纳米材料的理化性质	(602)
19.5	纳米材料的制备方法	(603)
第 20 章	二氧化钛	(614)
20.1	概述	(614)
20.2	二氧化钛用作催化剂载体的前景	(614)
20.3	二氧化钛载体的表面酸性	(617)
20.4	超细 TiO_2 的合成	(619)
20.5	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 复合载体	(624)
第 21 章	膨润土	(627)

21.1	概述	(627)
21.2	钠基和钙基膨润土	(629)
21.3	膨润土的特性及应用	(631)
21.4	有机膨润土	(633)
21.5	膨润土作催化剂载体的应用——杂多酸在膨润土上的负载化	(635)
第 22 章	其他载体材料	(639)
22.1	海泡石	(639)
22.2	纤维材料	(642)
22.3	精细陶瓷材料	(648)
22.4	金属载体材料	(650)
22.5	无机膜材料	(652)
22.6	交联粘土及水滑石类阴离子粘土	(657)
22.7	碳化硅	(661)
	参考文献	(665)

第 1 章 载体的作用及种类

1.1 工业催化剂的分类

石油化学工业的发展在很大程度上是依赖于催化剂的发展，近年来，除石油炼制、石油化工及其他化工过程耗用大量催化剂外，在能源利用、三废治理等方面催化剂也起着越来越重要的作用。催化剂种类很多，用途各异，美国、日本及西欧等国对催化剂有不同的分类方法。根据使用对象不同，我国大致将工业催化剂分成石油炼制、有机化工、无机化工、环境保护和其他催化剂五类。其中有机化工催化剂主要为石油化工催化剂，而无机化工催化剂主要为化肥催化剂。图 1-1 示出了工业催化剂的主要分类及相关的主要催化过程。

根据催化剂与反应物所处的不同状态，催化作用可分为均相催化及多相催化。均相催化是催化剂与反应物处于相同相的催化作用，又可分为气相、固相和液相三类，而工业上主要是液相催化，如乙烯在硫酸作用下水合为乙醇，环氧氯丙烷在碱催化下水解为甘油等。多相催化是指催化剂和反应物处于不同的相，在催化剂界面上引起的催化反应。在多相催化中最重要的是使用固体催化剂，反应物为液相或气相，催化反应在两相间的界面上反应。在上述五大类催化剂中，极大多数都是固体催化剂。例如催化裂化、重整、裂化、芳烃氧化、氨氧化、乙烯氧氯化、汽车尾气处理等，都是使用固体催化剂的催化过程。



图 1-1 工业催化剂分类

1.2 固体催化剂的组成

固体催化剂一般由活性组分、助催化剂及载体三部分组成，但部分催化剂只有活性组分及载体两部分。选择活性组分是研制催化剂首先要考虑的问题，它对催化剂的活性及选择性起着决定性作用。活性组分确定以后，选择载体则是需要考虑的另一个重要问题。助催化剂与载体的作用有时不太好区分。研究发现，在活性组分中加入少量其他物质（助催化剂）后，催化剂在化学组成、晶体结构、离子价态、酸碱性质、比表面大小、机械强度及孔结构上都可能产生变化，从而大大增加催化剂的活性及选择性，而载体有时候也能起到这种作用。所以一般将催化剂中含量较少（通常低于总量的十分之一）而又是关键性的第二组分称为助催化剂，如果第二组分的含量较大，且它所起的作用主要是改进所制备催化剂的物理性能时，就称为载体。表 1-1 示出了一些催化反应中所用固体催化剂的活性组分、助催化剂及载体。

表 1-1 一些催化反应中所用催化剂的活性组分、助催化剂及载体^[1,2]

反 应	活性组分	助催化剂	载 体
催化重整	Pt、Pd、Ni、Cr ₂ O ₃ 、 MoO ₃ 、V ₂ O ₅ 等		Al ₂ O ₃
加氢精制	Co、Mo、Ni、W	P ₂ O ₅ 、F	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
加氢裂化	W、Ni、Mo	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、沸石
加氢脱硫	Co、Mo、Ni		Al ₂ O ₃ 、BaSO ₄ 、活 性炭
烯烃叠合	P ₂ O ₅		硅藻土
C ₂ 加氢除炔	Pd、Ni、Co、Cr	Cu、Mo	Al ₂ O ₃
烷烃异构化	Pt、Pd		Al ₂ O ₃ 、分子筛
苯加氢	Ni、Pt、Ru、Mo		Al ₂ O ₃

续表

反 应	活性组分	助催化剂	载 体
乙烯氧化制环氧乙烷	Ag	碱金属、Mo、W、Cr	Al ₂ O ₃
乙烯气相法合成乙酸乙烯酯	Pd、Au	K、Ba	活性炭、SiO ₂
丙烯氧化制丙烯酸	Mo、Bi、Co、Ni、Fe、Te	V、K、P、Si、Ti、Cs	Al ₂ O ₃
丙烯氨氧化制丙烯腈	Mo、Bi、P、Fe、Co	Ce、Mn、Fe、Te	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
正丁烷或苯氧化制顺酐	V、Mo、P	B、Mn、W、Bi、Te、Co、Ti	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
邻二甲苯或萘氧化制苯酐	V、Ti	K、Nb、Sb、P、K、Na、Cs、Mo、Rb	SiO ₂ 、陶瓷、SiC、TiO ₂
CO及H ₂ 合成甲醇	Zn、Cr、Al	V、Mg、Ta、Cd	尖晶石
苯及乙烯合成乙苯	AlCl ₃ 、分子筛		分子筛
苯及丙烯合成异丙苯	多磷酸、分子筛		硅藻土
甲苯歧化	丝光沸石、ZSM与分子筛	F、B	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃
乙烯氧氯化	Cu	K、Mg、Ce	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
聚乙烯	Mg、Ti、茂金属	Al(C ₂ H ₅) ₃	SiO ₂
聚丙烯	Ti、Mg、茂金属	有机铝化合物	镁化合物

载体用于催化剂的制备上，原先的目的是为了节约贵重材料（如Pd、Pt、Au等）的消耗，即将贵重金属分散负载在体积松大的物体上，以替代整块金属材料使用。另一个目的是使用强度较大的载体可以提高催化剂的耐磨及抗冲击强度。所以，初始的载体是碎砖、浮石及木炭等，只从物理、机械性质及价格低等方面加以考虑，而后在应用过程中发现，不同材料的载体会使催化剂的性能产生很大差异，才开始重视对载体的选择并进行深入的研究。

用作催化剂载体的物质可分为天然物及合成物质两类，天然

物质（如浮石、白土、硅藻土、铁矾土及石英等）由于其来源不同在性质上有很大差异，而且它们所具有的比表面积及细孔结构都有限，加上还夹带一些杂质。所以，目前工业催化剂所用载体大部分采用人工合成的物质，有时为了降低成本或某种性能的需要，也在合成物质中混入一定量的天然物质。

目前，用合成物质制备的催化剂载体（如 Al_2O_3 、 SiO_2 、分子筛等）种类已很多，而且用于不同催化剂上有相应的不同制备方法。一般来说，用作催化剂的载体应具备以下条件：

(1) 具有能适合反应过程的形状；

(2) 有足够的机械强度，以经受反应过程的机械或热的冲击；有足够的抗拉强度，以抵抗催化剂使用过程中逐渐沉积在细孔里的污浊物的破裂作用；对流化床用催化剂载体还需有足够的耐磨强度；

(3) 有足够的比表面积及细孔结构，以便能在其表面能均匀支载活性组分，为催化反应提供场所；

(4) 有足够的稳定性，以抵抗活性组分、反应物及反应产物的化学侵蚀，并能经受催化剂的再生处理；

(5) 不会有任何可以使催化剂中毒的杂质；

(6) 导热系数、堆积密度适宜；

(7) 制备方便、原料易得，制备时三废排放少。

而在选择及使用载体时，应该首先考虑到以下问题：

(1) 你所选择的载体是否具有催化活性；

(2) 载体是否可能与活性组分发生化学作用。如有作用，这种作用是要求的还是不需要的，产生的影响如何；

(3) 活性组分采用什么方式负载在载体上；

(4) 需要的孔结构、机械强度、导热性、形状及堆积密度等有关指标的范围。

有些催化剂载体制备过程是十分复杂的，技术难度也较大。因此有些用户往往是向一些专业生产厂订购某种载体。有时由于保密或其他某种原因不能明确提出使用目的，或者难以提出所要

求的性能指标时，载体生产厂只能提供多种产品的样品，由使用者多次使用，这样做既费时，收效也不太大。如果使用者能对所选用载体性能要求有基本了解，能更详细的提出所需载体的形状，孔结构、强度等有关数据，生产厂就有可能提供更适用的产品，或者按照用户要求进行试制，见效也就更快。

1.3 载体的作用

载体的机械功能是作为活性组分的骨架，起着分散活性组分并增加催化剂强度的作用。而实验表明，载体除了这种纯粹的机械功能以外，更重要的是它会对催化剂的活性及选择性产生很大影响。例如，在乙烯气相氧化制乙酸乙烯酯的反应中，组成不同的载体及不同焙烧温度进行热处理时，对反应产物收率的影响如表 1-2 所示。从表中看出，当催化剂的载体组成相同。但焙烧温度不同时，1200℃下焙烧的催化剂其乙酸乙烯酯的产率要比 900℃下焙烧时高两倍；此外，组成不同的载体都在 900℃下焙烧时，其产率也相差两倍。可见，载体对催化剂的性能影响是很大的。

表 1-2 载体不同组成及焙烧温度对反应活性的影响

催化剂活性组分	载体组成, %	焙烧温度, °C	乙酸乙烯酯产率 mol / (g·h) × 10 ³
Pd	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ = 99:1	900	1.77
Pd	Al ₂ O ₃ SiO ₂ = 90:10	900	0.61
Pd	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ = 90:10	1200	1.74

同一种催化反应，使用相同活性组分，但选用的载体不同时，所得催化剂活性及产物组成也会有很大差异，表 1-3 示出了不同载体制得的催化剂对肉桂醛加氢反应速度的影响。又如用羰基铑化合物[Rh₄(CO)₁₂]进行 CO-H₂反应制合成醇的反应，当所采用的金属氧化物载体种类不同时，对反应选择性会产生很大影响，其结果如表 1-4 所示。