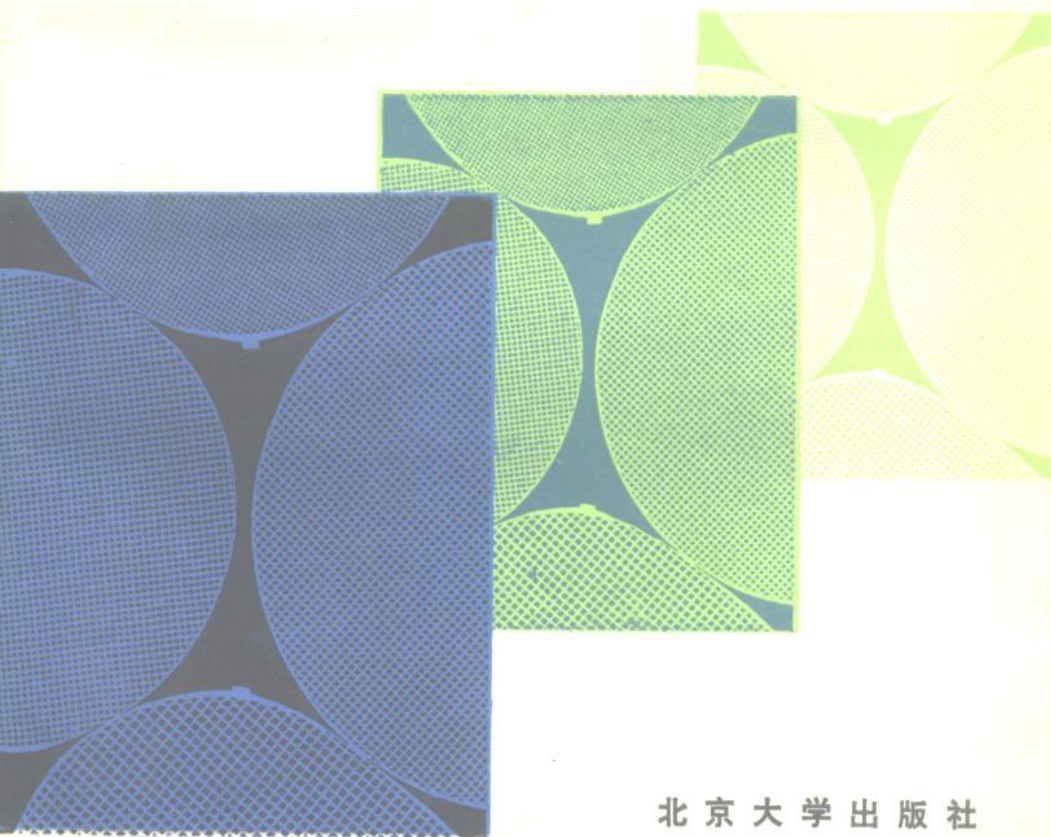


实用多相催化

〔美〕 Charles N. Satterfield 著

庞 礼 等 译 李国英 校



北京大学出版社

实用多相催化

〔美〕 Charles N. Satterfield 著

庞 礼 等译
李国英 校

LG001/19

北京大学出版社

内 容 简 介

本书系 McGraw-Hill 公司出版的化工系列丛书之一,是美国麻省理工学院化工系教授 C.N. Satterfield 积十五年从事催化方面教学研究的经验,为研究生撰写的教材。

全书共分11章。前五章着重对催化中的基本概念及一般性问题作精辟扼要的叙述;后六章分别对各种类型的催化剂、催化反应,从原理到实际生产中的条件、特点及存在问题等方面作了全面的阐述。特别是最后一章,对各种反应器及多相催化中的传质、传热现象的概括叙述,反映了作者本人在此领域的权威性工作。

本书内容精审,概念清晰,文笔流畅,文献齐备,习题丰富,繁简得当,兼顾了催化理论和它在工业中的应用,是催化方面一本理想的教材和研究工作参考用书。

C. N. Satterfield
Heterogeneous Catalysis in Practice
McGraw-Hill, Inc., 1980

实用多相催化

[美] C.N. Satterfield 著

庞 礼 等译 李国英 校

责任编辑: 赵学范

*

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

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

*

850×1168 毫米 32 开本 16.5 印张 400 千字

1990 年 2 月第一版 1990 年 2 月第一次印刷

印数: 0001—3,000 册

ISBN 7-301-00909-7/O · 159

定价: 7.65 元

译 序

本书是美国麻省理工学院化工系教授 C. N. Satterfield 积十五年讲授催化作用课程的经验,在原有讲稿的基础上整理出版的。作为教材,本书定义确切,概念清楚,内容先进,叙述清晰扼要;每章都有详尽的文献目录供课后深入阅读;全书末的习题可以帮助加深理解。本书内容丰富而精臻,是一本很有水平的多相催化教材,尤其具有特色的是在兼顾催化作用基本原理的前提下,特别着重阐述重要的工业催化反应及催化剂、它们的研究现状及研究方向、以及从实验室评选催化剂到工业化全部过程所应考虑的问题。

有鉴于催化学科在我国石油、化工、环境保护等各领域的广泛应用,译者深感此书的译出或将对各大专院校有关多相催化方面的教学科研,以及其他从事实际工业催化反应及催化剂研究开发的广大工作者有所裨益。

参加本书翻译工作的有北京大学、北京工业大学及上海石油化学公司的庞礼、李琬、张嘉郁、金韵、杨锡尧、李国英、余励勤、刘兴云、裴站芬、吴仁韬、冯蕴颀。由于时间仓促及译者们的水平有限,疏漏谬误之处尚希广大读者不吝指出。

译 者

1985 年于北京

序 言

近年来,有关固体催化剂及其所催化的反应的研究,在日益增长的各种各样工业应用的推动下得到了发展。重大的贡献来自受过正规大学教育中一门或几门学科训练的小组或个人。这些学科涉及全部化学的领域(包括有机化学、无机化学、物理化学、化学动力学和表面化学),以及固态表面的物理学、陶瓷学,物理冶金学和化学反应工程学。

人们往往感觉多相催化作用是非常辽阔而迷惑不清的一个领域,它充满无数或许是有意义的、但是与有用的理论混在一起的经验事实。这不但是人们最初的一种印象,而且在进一步学习中还可能更为加深。细想一下,多相催化作用实际上是与控制化学反应的速率和方向有关,其基本的反应机理常常只是粗略地了解;而使用的催化剂又是选自元素周期表中一种或几种元素的复杂固体物质,它们都是典型地未经表征过的,因而产生上述的印象是不足为奇的。

在这样的情况下,为了统观全局,必需要认识一些具有方向性的特征。本书是为化学家、化学工程师和其他寻求这种概观的人们写的,特别是为那些一向不太熟悉多相催化作用、但是想对这个主题有一概括了解的人们写的。书名用了“实用”两字在于提醒读者,书的重点主要放在介绍在工业实际的压力、温度和接触时间条件下,大规模操作的重要工业催化剂和催化反应,而且加工的经常是不纯的反应物。现有的理论概念用来解释已很好表征的表面上 H_2 、 CO 、 O_2 和 N_2 等小分子的反应是很成功的。本书对理论未

曾忽视,但是对各种理论概念给予的关注是与其所经受的时间考验,并且在预见有工业意义的反应方面似乎仍有现实的重要性或某些价值相称的。各种关联、假说和理论,如能运用得适当,并了解其局限性,对于有效地运用知识、经验和直观的事实时,可能是一种有用的指导。

本书想要对于在实验室、实验工厂和工业设备方面做固体催化剂工作所需要的各种知识作一全面的概述。对于化学反应工程的工作者,本书将提供给他们以化学的观点。在反应器设计中,除了许多教科书中的数学处理而外,化学方面也必须要考虑。本书可以用作这方面的教材或参考书。

一本概论书的价值,在某种程度上与其篇幅大小成反比,因此本书甘冒过于简化的危险,尽力把每个主题的内容压缩到无法再少的程度,希望读者对于这一权衡能感到对他们合适和有用的。附录A是对大量文献提供的一个附有说明的指导。聚合反应、光催化作用和电催化作用,因为过于专门,未给予考虑。经验表明,在许多实用催化剂的实验室研究中,常常会因为实验手续不当而告失败,尤其是因为对于可能存在的传质和传热梯度的影响缺乏认识所致。在第十一章里提出一些关于实验设计方面的建议和分析数据时必须注意的殷鉴。

附录B为许多习题,无论是学生、科学家或工程师方面的读者都可试用这些习题来检查他(或她)们对于本书内容掌握的情况。绝大部分习题都是讨论实验数据或引自实际发生的情况。大部分实际问题不太容易编排成适合一本教科书的简练格局,而且有些习题也不是专门针对某一章的内容挑选的。因此,尽管这些习题都是经过审慎考虑收集的,但是其排列顺序与本书章节顺序仅大致对应。对于读者的另外一个难题是,有很少数习题可能并不包括催化作用,因此在解答这些习题时,要求能有较多的一般化学知识。

作者对于无数难以认识和直率地通信的每个读者表示感谢。

本书是由我十五年前为化学化工系的高年级和一年级研究生讲授催化课程时最早写的提纲改编而成的。在增订出版以后,最近又试用作为工业方面集中讲课的教材。从初学者到有经验的实践者曾提出过许多有益的评论和建议,在提出有价值的建议和评论的学者中有:George A. Huff, Jr. William J. Linn, John P. Longwell, William H. Manogue, Michael A. Serio, John H. Sinfelt, Preetinder S. Virk, James Wei 和 James F. Weiher。我还感谢 Craig Abernethy 很细心地为我的手稿打字,特别是感激我妻子 Anne 给予我以多方面的帮助。

Charles N. Satterfield

目 录

序 言.....	xi
第一章 引言和基本概念.....	1
1.1 引言	1
1.2 工业多相催化剂	5
1.3 定义	9
1.3.1 催化剂	9
1.3.2 催化剂的活性	10
1.3.3 催化剂的选择性	10
1.3.4 负催化剂	12
1.3.5 多相均相的催化作用	12
1.3.6 活性部位	13
1.3.7 转化数	14
1.3.8 催化功能	15
1.3.9 催化剂和催化剂结构的命名	15
1.3.10 催化剂的失活	16
1.4 热力学和动力学	18
1.4.1 反应路径	20
1.5 催化剂的分类和选择	22
1.6 均相催化剂	27
第二章 吸附.....	31
2.1 吸附类型的表征	32
2.1.1 热效应	33
2.1.2 吸附速率	34
2.1.3 温度对吸附量的影响	34
2.1.4 吸附限度	35

2.1.5 可逆性	36
2.1.6 选择性	36
2.2 物理吸附等温线	38
2.3 吸附热	41
2.4 吸附等温线的各种模型	43
2.4.1 Langmuir 等温式	43
2.4.2 Freundlich 等温式	43
2.4.3 Temkin (Slygin-Frumkin) 等温式	46
2.5 化学吸附	46
第三章 催化反应的速率与动力学模型	51
3.1 引言	51
3.2 经验关联式	52
3.3 形式动力学模型	54
3.3.1 Langmuir-Hinshelwood 模型	56
3.3.2 表观活化能	61
3.3.3 温度升高时的速率极大值	62
3.3.4 Rideal 模型	63
3.3.5 吸附控制	65
3.3.6 两步动力学模型	65
3.4 动力学模型的某些用途及局限性	66
3.5 反应物的混合物	74
3.6 中毒和诱导期	76
3.7 补偿效应	77
3.7.1 虚假补偿效应	79
第四章 催化剂制备与生产	82
4.1 一般制造方法	84
4.2 沉淀法	86
4.2.1 沉淀	86
4.2.2 成形操作	88
4.2.3 煅烧	90
4.2.4 还原成金属	94
4.3 浸渍	98
4.3.1 颗粒内的分布	99

4.4 特殊制法	100
4.4.1 整体金属催化剂	101
4.4.2 加热熔化	101
4.4.3 浸析过程	102
4.5 催化剂载体	103
4.5.1 氧化铝	104
4.5.2 二氧化硅	110
4.5.3 活性炭	112
4.5.4 其他载体	113
4.6 助剂	115
4.6.1 织构助剂	115
4.6.2 结构助剂	116
第五章 物理表征及考察	119
5.1 表面积测定	120
5.1.1 物理吸附等温线	120
5.1.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法	122
5.1.3 选择性化学吸附测定表面积	127
5.2 孔体积	128
5.3 孔径分布	130
5.3.1 氮吸附	131
5.3.2 水银压入法	136
5.3.3 孔径分布举例	138
5.4 机械性质	140
5.4.1 耐压试验	141
5.4.2 粒径分布	142
5.5 仪器方法选述	143
5.5.1 显微镜	143
5.5.2 电子能谱用于化学分析 (ESCA)	147
5.5.3 俄歇电子能谱 (AES)	148
5.5.4 电子探针	148
5.5.5 X 射线衍射结晶学	149
5.5.6 量热法	152
5.5.7 重量法	152
第六章 负载型金属催化剂	155

6.1 金属的活性	155
6.2 金属的分散度(暴露百分率)	157
6.3 合金催化剂	159
6.3.1 表面组成	159
6.3.2 合金上的反应	161
6.3.3 活性部位数的条件(几何效应)	161
6.4 烧结和迁移性	164
6.5 炭的生成	170
6.6 金属催化剂的中毒	173
6.7 加氢反应	175
6.7.1 食用油	176
6.7.2 炔烃的选择加氢	177
6.7.3 环己烷	179
6.8 硫化物催化剂	179
第七章 酸和沸石催化剂	183
7.1 酸性的来源	183
7.2 酸强度	186
7.3 酸量	188
7.4 一些有代表性的固体的酸性质	189
7.5 酸性和催化活性之间的关联	193
7.6 催化裂化机理	196
7.7 沸石	199
7.7.1 孔结构	200
7.7.2 合成	204
7.7.3 有效孔径	205
7.7.4 沸石中的扩散	206
7.7.5 择形催化	209
7.7.6 用沸石进行的催化裂化反应	211
7.7.7 有关沸石的文献	214
7.8 其他固体酸	215
第八章 催化氧化	219
8.1 氧化-还原机理	221
8.2 丙烯的氧化和氨氧化	227

8.2.1 丙烯腈	227
8.2.2 丙烯醛和丙烯酸	233
8.2.3 其他氮氧化过程	234
8.3 乙烯转化为环氧乙烷	235
8.4 甲醇转化为甲醛	239
8.4.1 富甲醇体系(银催化剂)	239
8.4.2 贫甲醇体系(钼酸铁催化剂)	241
8.5 氧化脱氢制丁二烯	243
8.6 苯酐和顺丁烯二酸酐	244
8.6.1 芳烃氧化	245
8.6.2 烷烃和烯烃的氧化	249
8.7 醋酸乙烯酯	250
8.8 氧氯化反应	253
8.9 硫酸	255
8.10 氨的氧化	263
8.11 氰化氢的合成	270
8.12 汽车发动机排气的净化	274
8.12.1 消除 NO_x 的催化剂	279
8.13 催化燃烧	280
8.14 文献	283
第九章 石油及烃类加工	288
9.1 石油的组成	289
9.2 分馏	291
9.3 汽油	293
9.4 催化裂化	299
9.5 催化重整	304
9.6 异构化反应	315
9.6.1 烷烃异构化	315
9.6.2 二甲苯异构化	317
9.7 加氢裂化反应	318
9.8 加氢脱硫 (HDS)	320
9.9 加氢脱氮 (HDN)	327
9.10 加氢处理(加氢操作)	330

9.11 脱氢	331
9.11.1 从丁烷和丁烯制丁二烯	331
9.11.2 由乙苯制苯乙烯	335
9.12 加氢脱烷基反应	336
9.13 结焦催化剂的燃烧再生	337
9.13.1 本征动力学: 焦炭沉积物的本性	339
9.13.2 碳氧化的动力学	340
9.13.3 中毒	343
第十章 合成气及有关过程	347
10.1 水蒸汽重整	348
10.1.1 碳的生成和反应	349
10.1.2 水汽重整的应用	351
10.1.3 重整催化剂	354
10.1.4 重整过程	358
10.2 Fischer-Tropsch 合成	359
10.3 水煤气变换反应	362
10.3.1 高温变换催化剂	362
10.3.2 低温变换催化剂	364
10.4 甲醇的合成	366
10.4.1 高压过程	367
10.4.2 低压过程	369
10.4.3 动力学	370
10.5 氨的合成	371
10.5.1 反应器	376
10.5.2 动力学	378
10.6 甲烷化反应	380
10.6.1 速率表达式	382
第十一章 试验方法	386
11.1 工业反应器	387
11.1.1 绝热反应器	388
11.1.2 带热交换的列管反应器	390
11.1.3 流化床反应器	391
11.1.4 浆液反应器	392

11.1.5 接触时间	392
11.2 反应区域	393
11.2.1 实验方法	397
11.3 理论判据	404
11.3.1 颗粒内部	407
11.3.2 相间传递	408
11.3.3 反应器梯度	409
11.3.4 轴向分散	410
11.4 有效扩散系数	411
11.4.1 体相扩散	412
11.4.2 多孔催化剂中的体相扩散	412
11.4.3 努森(Knudsen) 扩散	414
11.4.4 过渡区域	416
11.4.5 推荐的方法	421
11.5 多孔催化剂的导热系数	423
11.6 体相质量传递	428
11.6.1 热量传递	431
11.6.2 固体和流体之间的温度差	431
11.7 判据应用的实例	433
11.8 试验用的实验室反应器	437
11.8.1 探索性实验室反应器	437
11.8.2 催化剂最佳化反应器	440
11.8.3 原型反应器	441
11.8.4 无梯度反应器	442
11.9 反应器模拟: 一例	446
附录 A 文献	455
附录 B 习题	467
附录 C 符号和单位换算因子	496
索引	499

第一章 引言和基本概念

1.1 引言

1835 年 Berzelius 把观察到的一些零散的化学变化归结起来,解释为是由于一种“催化力 (catalytic force)”所引起的,并且创造了**催化作用** (catalysis) 一词来专指由这种催化力所引起的“物体的分解”。约在同一时期, Mitscherlich 把类似的现象称之为**接触作用** (contact action)。从此,催化作用——作为控制化学反应的速率和方向的一种方法这个概念始终吸引着科学家和技术工作者的注意。由于催化剂在工业应用上巨大的重要性,例如近代石油炼制和化学工业的特征就表现在应用了多种多样的催化过程,关于催化剂是由什么构成的和催化活性的机理等概念也在不断地改进。同时,大部分的过程都包括用固体催化剂,因此,对于化学家和化学工程师来讲,既从理论上、又从实践的观点来理解催化作用是很必要的。

在实践上,催化作用首先是一种工艺,它立足于许多门学科,如有机化学、表面化学、化学动力学、热力学、固态物理学、陶瓷学和物理冶金学。现在还没有一个统一的催化理论。对于一些已知的事实,经常同时存在几种互不相同、但并不一定彼此矛盾的理论“解释”。

一个基本的概念是:一个催化反应包括一种或几种反应物在催化剂表面上短暂的吸附(几乎总是化学吸附),发生键的重排和

产物脱附。由此导致三类不同的催化理论。

1. 几何理论 它强调催化剂表面活性原子的几何构型必须要与反应分子吸附在催化剂上那一部分原子的排布相对应,反应分子的这部分原子有时称为**指示基**。从某种意义上讲,这一理论有其局限性;因为人们难以做到改变催化剂表面原子的几何排布而不引起其它的变化。在研究一个金属的不同晶面上的反应速率时表明,反应速率确实是随几何排布的不同而变化。如果将金属片冷轧、研磨或受辐射,使其产生缺陷以后,只要反应温度足够低,不致因迅速退火或转变为较稳定的结构而使缺陷消失,也会发现反应速率有相当大的变化。

几何理论很有用的一个方面,是观察到各个竞争反应所要求的活性部位原子的数目和排布对反应的选择性有显著的影响,从而导出催化剂表面特定的原子组合或“原子集团”的重要性,以及受颗粒大小、合金化和其它变化因素影响的**结构敏感性**等概念(见第六章)。

2. 电子理论 它是根据化学吸附可引起电子云变形或移位这一事实提出来的。电子理论试图把催化活性与催化剂的电学性质关联起来,或者是与固体整体的电子结构相关联,或者是与围绕每个原子的电子轨道相关联。

催化作用中的电荷传递理论(见 Volkenstein, 1963)假定,反应速率是由催化剂内部可利用的荷电体——电子或空穴——所控制。这些荷电体被看作是非定域化的,亦即看作是一个电子或空穴的海洋。后来又把化学吸附与催化剂的电学性质,例如由晶格取出或加入一个电子的难易相互关联,这种难易性可以根据金属或半导体的能带理论来预言。

电子理论在 50 年代曾吸引了人们很大的兴趣,现在看来是过于泛泛了,而且不适合、也不能应用于大多数的情况下。最近人们的注意力放在各个原子作为一个实体的性质上,以及由固体内最邻近的原子,而不是由整个固体所产生的电学效应上。在许多情

况下,很难把几何效应与定域化的电子效应区分开来。两种效应相对的重要性因情况不同可能有很大的差别。

3. 上述两种理论基本上代表一种从物理方面探讨的方法,二者都认为催化剂本质上是个静止状态的物体,它具有将原料转化为产物的性质。另一方面,从化学方面来探讨,则认为催化剂是一种化学中间体,它可与反应物形成不稳定的,表面上短暂存在的络合物,这种络合物可分解为产物,并使催化剂恢复到初始的状态。这些过程的速率以及所形成的各种物种的结构皆服从化学的原理。如果不稳定中间络合物的生成能不高,则催化剂与反应物的亲合力较弱,总的反应速率将由这个中间络合物的形成所控制。如果其生成能高,则中间络合物很稳定,其分解的速率将成为反应的控制步骤。

由此可以导出这样一个概念,即当吸附络合物与催化剂表面之间的键既不太强、也不太弱时,反应速率最快。这是个有用的概念,但有其局限性,因为这个能态学,一般是未知的,中间络合物常常在一种以上,而且人们更普遍关心的是选择性,而不是活性。

上述每一种理论都随着时间在发展,而且每种理论相对的重要性也不断在变化。Sabatier 首创性的研究,总结在他 1918 年所著的“有机化学中的催化作用”一书中,他所强调的是化学理论。其后几十年内,在 Balandin 多位学说 (Balandin, 1969) 的影响下,几何因素受到很大重视,但是显而易见,单从几何因素并不能解释催化活性的各种差异。50 年代,由于固态电子元件,如晶体管的迅速发展,以及掺有可控痕量已知添加物的超纯材料已制备出来,催化剂的固态性质受到注意,然而用电子理论来解释催化效应往往显得意义不够明确。近年来已经看到,随着对化学吸附物种的性质和转化、以及成键情况有了较深入的理解,又重新强调化学的观点,特别是基于迅速发展的各种仪器分析方法的化学探讨。

物理和化学的观点皆有助于深入的理解,都能够把催化活性和催化剂表面的某些特性关联起来,这是人们所希望的;但是要理