

<<工业贵金属催化剂>>

图书基本信息

书名：<<工业贵金属催化剂>>

13位ISBN编号：9787122129086

10位ISBN编号：712212908X

出版时间：2012-2

出版时间：化学工业出版社

作者：室井高城

页数：333

字数：291000

译者：郝新宇

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：<http://www.tushu007.com>

## &lt;&lt;工业贵金属催化剂&gt;&gt;

## 前言

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（Wackeroxidation）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僚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NE 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

## <<工业贵金属催化剂>>

### 内容概要

《工业贵金属催化剂:实用金属催化剂的反应和实例》是作者以自己30多年来在N . E . Chemcat公司从事催化剂相关工作的经验基础上进行的总结。

在《工业贵金属催化剂:实用金属催化剂的反应和实例》中作者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。

《工业贵金属催化剂:实用金属催化剂的反应和实例》作者是日本著名的工业催化剂开发权威，对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催化剂工业技术的开发和市场化做出过关键性贡献，《工业贵金属催化剂:实用金属催化剂的反应和实例》是他一生经验的总结。

书中分12章，详细介绍了贵金属催化剂的特征、使用方法、催化剂失活、工业催化剂的开发、反应器的优化设计、非均相催化反应、均相催化反应、特殊反应催化剂、气体相关催化剂、环境催化剂、对催化反应和催化剂的展

<<工业贵金属催化剂>>

作者简介

作者:(日)室井高城

## <<工业贵金属催化剂>>

### 书籍目录

#### 1 贵金属催化剂的特征

- 1.1 反应机理
- 1.2 活性
- 1.3 选择性
- 1.4 协同效应
- 1.5 溶剂
- 1.6 稳定性
- 1.7 耐毒性
- 1.8 作为金属的毒性
- 1.9 催化剂的制备
- 1.10 废催化剂的处理

#### 2 使用方法

- 2.1 选择反应方式
- 2.2 浆态床催化剂
  - 2.2.1 催化剂的使用量
  - 2.2.2 金属浓度
  - 2.2.3 粒度和活性
  - 2.2.4 反应温度和反应速率
  - 2.2.5 粒度和过滤速度
  - 2.2.6 重复使用法
  - 2.2.7 浆态床反应器
  - 2.2.8 浆态床催化剂的充填方法
  - 2.2.9 预还原
  - 2.2.10 过滤方法
  - 2.2.11 滤纸和滤布
  - 2.2.12 过滤助剂
  - 2.2.13 废催化剂的形状
- 2.3 固定床催化剂
  - 2.3.1 固定床反应器
  - 2.3.2 固定床催化剂的填充方法
  - 2.3.3 预还原
  - 2.3.4 操作方法
  - 2.3.5 催化剂的卸出
  - 2.3.6 废催化剂的处理方法
- 2.4 催化剂的保管方法
  - 2.4.1 保存方法
  - 2.4.2 火灾时的灭火方法
- 2.5 事故示例

#### 3 活性劣化

- 3.1 工业催化剂的寿命
- 3.2 活性劣化
  - 3.2.1 初期活性
  - 3.2.2 催化剂表面的变化
  - 3.2.3 工业催化剂的劣化原因
  - 3.2.4 催化剂毒和反应促进剂

## &lt;&lt;工业贵金属催化剂&gt;&gt;

- 3.2.5 活性和选择性赋予物质的脱离
- 3.2.6 催化剂配体的劣化
- 3.3 劣化现象
- 3.4 催化剂毒
  - 3.4.1 一氧化碳
  - 3.4.2 氧气
  - 3.4.3 酸
  - 3.4.4 附着异物
  - 3.4.5 卤素
  - 3.4.6 硫成分
  - 3.4.7 重金属
  - 3.4.8 反应生成物
  - 3.4.9 含有孤对电子的化合物
    - 3.4.10 有机化合物
      - 3.4.11 灰尘类
      - 3.4.12 其他的不明杂质
- 3.5 催化剂自身的变化
  - 3.5.1 烧结
  - 3.5.2 凝集和溶出
  - 3.5.3 载体的变化
  - 3.5.4 价态的变化
- 3.6 物理原因造成的劣化
  - 3.6.1 磨损, 粉化
  - 3.6.2 机械强度的变化
  - 3.6.3 脱离
- 4 劣化原因的调查和劣化对策
  - 4.1 劣化原因的解析
    - 4.1.1 劣化原因的确定
    - 4.1.2 反应速率
  - 4.2 劣化原因的测定方法
    - 4.2.1 粒度分布
    - 4.2.2 比表面积 (孔径分布)
    - 4.2.3 热重分析(TG)
    - 4.2.4 金属表面积 (MSA)
    - 4.2.5 XRF(X射线荧光分析)
    - 4.2.6 AES (俄歇电子分光分析, Augerelectronspectroscopy)
    - 4.2.7 XPS(X-rayphotoelectronspectroscopy)
    - 4.2.8 TEM (透射电镜)
    - 4.2.9 Cl, S, P的化学分析
    - 4.2.10 利用活性劣化反应测定
  - 4.3 劣化原因的解析
    - 4.3.1 解析方法
    - 4.3.2 催化剂的处理方法
    - 4.3.3 根据推测进行解析
    - 4.3.4 通过再生处理进行解析
  - 4.4 劣化对策
    - 4.4.1 针对使用方法的劣化对策

## <<工业贵金属催化剂>>

- 4.4.2 替代催化剂
- 4.4.3 劣化催化剂的利用
- 4.4.4 低活性催化剂的使用
- 4.4.5 体系内添加物防止劣化作用
- 4.4.6 对反应条件的研究
- 4.5 再生法
- 4.6 劣化原因的解析实例
  - 4.6.1 还原烷基化催化剂
  - 4.6.2 乙烯裂解副产物油的加氢催化剂
  - 4.6.3 马来酸氢化催化剂
  - 4.6.4 去除空气中一氧化碳的催化剂
- 4.7 寿命试验
  - 4.7.1 浆态床
  - 4.7.2 固定床
  - 4.7.3 实际的反应试验
  - 4.7.4 快速寿命试验
- 5 工业催化剂的开发
  - 5.1 催化剂的制备
    - 5.1.1 通过制备方法实现高活性
    - 5.1.2 通过制备方法实现高选择性
    - 5.1.3 通过制备方法实现催化剂长寿命
  - 5.2 合金化催化剂
    - 5.2.1 通过合金化实现高活性
    - 5.2.2 通过合金化实现高选择性
    - 5.2.3 通过合金化延长催化剂寿命
  - 5.3 与载体的相互作用
    - 5.3.1 通过载体实现高活性化
    - 5.3.2 通过载体实现高选择性
    - 5.3.3 通过载体实现多功能化
    - 5.3.4 通过载体实现长寿命化
  - 5.4 催化剂的修饰
    - 5.4.1 通过修饰实现高活性化
    - 5.4.2 通过修饰实现高选择性
    - 5.4.3 通过修饰实现多功能化
  - 5.5 混合催化剂
  - 5.6 其他
- 6 反应器的优化设计
  - 6.1 沟流效应(multidistribution)
  - 6.2 多管式反应器(multitubularreactor)
  - 6.3 多段反应器
  - 6.4 下向流
  - 6.5 长寿命催化剂的开发流程
- 7 非均相催化反应
  - 7.1 氢化反应
    - 7.1.1 炔的氢化
    - 7.1.2 烯烃的氢化
    - 7.1.3 芳香族硝化物的氢化

## &lt;&lt;工业贵金属催化剂&gt;&gt;

- 7.1.4 卤代硝基化合物的氢化
- 7.1.5 Bamberger重排反应
- 7.1.6 亚硝基化合物的氢化
- 7.1.7 肟的氢化
- 7.1.8 叠氮化物的还原
- 7.1.9 羰基的氢化
- 7.1.10 腈的氢化
- 7.1.11 环氧基的氢化
- 7.1.12 羧酸的还原
- 7.1.13 芳香化合物的氢化
- 7.1.14 苯酚类的氢化
- 7.1.15 芳香胺的氢化
- 7.1.16 多元环的氢化
- 7.1.17 杂环的氢化
- 7.1.18 过氧化物的氢化
- 7.2 氢化脱卤
- 7.3 氢化分解
- 7.4 酯的氢化分解
- 7.5 还原烷基化
- 7.6 还原胺化
- 7.7 二聚化
- 7.8 异构化
- 7.9 歧化
- 7.10 复分解反应
- 7.11 羰基化
- 7.12 脱氢
  - 7.12.1 烷烃脱氢
  - 7.12.2 环烷烃脱氢
  - 7.12.3 醇脱氢
- 7.13 氧化反应
  - 7.13.1 烯烃的氧化
  - 7.13.2 醇的氧化
  - 7.13.3 羰基的氧化
  - 7.13.4 加水氧化
  - 7.13.5 氧化酯化
  - 7.13.6 乙酰氧基化
  - 7.13.7 其他氧化反应
- 7.14 分解
- 8 均相催化反应
  - 8.1 羰基化
    - 8.1.1 醋酸
    - 8.1.2 无水醋酸
    - 8.1.3 苯丙酸
    - 8.1.4 乙烯的甲氧甲酰化
    - 8.1.5 丙炔的甲氧甲酰化
    - 8.1.6 Heck羰基化
    - 8.1.7 碳酸酯的引入



## &lt;&lt;工业贵金属催化剂&gt;&gt;

- 8.2 氢甲酰化
  - 8.2.1 乙基己醇 (辛醇)
    - 8.2.2 1, 4-戊二醇
  - 8.2.3 乙烯的氢甲酰化
  - 8.2.4 3-甲基戊二醇
  - 8.2.5 布洛芬
- 8.3 丁二烯的水合二聚
- 8.4 氢化
  - 8.4.1 烯烃的氢化
  - 8.4.2 硝基化合物的氢化
  - 8.4.3 羰基的氢化
  - 8.4.4 羧酸的还原
  - 8.4.5 聚合物的氢化
- 8.5 氨基化
- 8.6 硅氢化
- 8.7 异构化
- 8.8 液相氧化反应
  - 8.8.1 瓦克尔氧化 (Wackeroxidation)
  - 8.8.2 RuO<sub>2</sub>催化氧化
  - 8.8.3 OsO<sub>4</sub>催化氧化
- 8.9 二聚
  - 8.9.1 氧化二聚
  - 8.9.2 Suzuki反应
- 8.1 0环化反应
  - 8.1.1 脱氨
    - 8.1.2 均相固定催化剂
      - 8.1.2.1 液相氧化
      - 8.1.2.2 羰基的氢化
    - 8.1.3 不对称合成
      - 8.1.3.1 烯烃的氢化
      - 8.1.3.2 羰基的氢化
      - 8.1.3.3 异构化
- 9 特殊反应催化剂
  - 9.1 氢化精制
    - 9.1.1 乙烯的精制
    - 9.1.2 氯乙烯制造过程中乙炔的氢化
    - 9.1.3 丙烯的精制
    - 9.1.4 丁二烯中含有的乙烯基乙炔的氢化
    - 9.1.5 丁烯的精制
    - 9.1.6 苯乙烯的精制
    - 9.1.7 回收C<sub>4</sub>, C
    - 9.1.8 高纯度对苯二甲酸
    - 9.1.9 高纯度间苯二甲酸
      - 9.1.10 己内酰胺的精制
        - 9.1.11 丁醇的精制
        - 9.1.12 其他的氢化精制
  - 9.2 分解汽油的氢化

## <<工业贵金属催化剂>>

- 9.3 醋酸乙烯
- 9.4 乙酸烯丙酯
- 9.5 汽油的重整
- 9.6 p?二甲苯
- 9.7 聚合物的氢化
  - 9.7.1 聚丁烯
  - 9.7.2 羟基聚丁二烯
  - 9.7.3 丙烯腈?丁二烯共聚物
  - 9.7.4 苯乙烯?丁二烯共聚物
  - 9.7.5 ABS ( 丙烯腈?丁二烯?苯乙烯 ) 树脂
  - 9.7.6 聚苯乙烯
  - 9.7.7 聚苯胺
  - 9.7.8 降冰片烯系树脂
  - 9.7.9 乙烯?CO共聚物
  - 9.7.10 C5以及DCPD ( 环戊二烯 ) 系石油树脂
  - 9.7.11 C9石油树脂
  - 9.7.12 固定床催化剂的设计
  - 9.7.13 均相催化剂
- 9.8 苯酚工艺
- 9.9 氨合成
- 9.10 过氧化氢
- 9.11 尼龙
  - 9.12 MIBK ( 从丙酮直接合成 )
  - 9.13 山梨醇
- 10 气体相关催化剂
  - 10.1 气体精制
    - 10.1.1 脱氧气反应
    - 10.1.2 氫气的精制
    - 10.1.3 再结合装置
    - 10.1.4 甲烷化
    - 10.1.5 CO的选择性氧化
    - 10.1.6 二氧化碳的精制
    - 10.1.7 尿素装置中去除CO<sub>2</sub>中含有的H
    - 10.1.8 高纯度氮气
    - 10.1.9 COG气体 ( 焦炉煤气 ) 的精制
  - 10.2 气体制造
    - 10.2.1 水蒸气重整
    - 10.2.2 甲烷的空气重整
    - 10.2.3 氮气的分解
    - 10.2.4 NO<sub>2</sub>的还原
    - 10.2.5 退火炉气体的制造
  - 10.3 炉内清洗
- 11 环境催化剂
  - 11.1 VOC去除催化剂
    - 11.1.1 完全氧化反应
    - 11.1.2 脱臭原理
    - 11.1.3 设计条件

## &lt;&lt;工业贵金属催化剂&gt;&gt;

- 11.1.4 催化剂寿命
- 11.1.5 去除性能 [ 1 ]
- 11.1.6 VOC去除催化剂的长寿命对策
- 11.1.7 使用示例
- 11.1.8 利用工厂废气的热回收和动力回收
- 11.1.9 运转方法
- 11.2 有害气体净化催化剂
  - 11.2.1 一氧化二氮的分解
  - 11.2.2 除CO催化剂
  - 11.2.3 DeNOx催化剂
- 11.3 催化剂燃烧
  - 11.3.1 催化剂燃烧器
  - 11.3.2 烧结炉废气
- 11.4 废水处理
  - 11.4.1 气体清洗液的处理
  - 11.4.2 化学装置的废液处理
  - 11.4.3 硫化物处理
  - 11.4.4 氨去除
  - 11.4.5 利用NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>分解的脱氮法
  - 11.4.6 通过水合肼还原硝酸离子
  - 11.4.7 有机酸废液处理
  - 11.4.8 氯化铵废液处理
  - 11.4.9 还原气氛下的废液处理
  - 11.4.10 地下水的处理
- 12 期望的催化反应和催化剂
  - 12.1 过氧化氢
  - 12.2 甲醇
  - 12.3 乙烯
  - 12.4 醋酸
    - 12.4.1 固定床催化剂催化的醋酸制造
    - 12.4.2 甲酸甲酯的异构化
    - 12.4.3 乙烷的氧化制造醋酸
  - 12.5 醋酸乙酯
  - 12.6 醋酸制醋酸乙烯
  - 12.7 丙烯酸
  - 12.8 MMA
  - 12.9 丁醛
  - 12.10 己二酸
    - 12.10.1 丁二烯合成己二酸
      - 12.10.2 1, 4-二乙酰氧基丁烯的羰基化
    - 12.11, 6-己二醇
      - 12.11.1 己二酸的直接还原
      - 12.11.2 丁二烯制1, 6-己二醇
    - 12.12 己二腈
    - 12.13 十二烯
    - 12.14 苯二甲醇
    - 12.15 CHDM

<<工业贵金属催化剂>>

12.1 6高级醇

12.1 7苯酚

12.1 8碳酸二苯酯 ( DPC )

12.1 9聚氨酯

12.1 9.1 N , N二苯脲

12.1 9.2 TDI

12.1 9.3 MDI

12.2 0脱硫催化剂

本书参考书目

附录

## &lt;&lt;工业贵金属催化剂&gt;&gt;

## 章节摘录

版权页：插图：1 贵金属催化剂的特征 贵金属催化剂指负载有铂族金属Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os的催化剂，黑色金属超微粒子，氧化物，氯化物和络合物等。

Au也可作为催化剂，但是应用极少。

由于这些金属的原子最外层d电子很容易与氢原子或氧原子形成共价键，所以对还原反应，氧化反应等很多反应表现出很高的活性。

因此，反应可在温和条件下进行并表现出高选择性，高收率和副产物少等特点。

温和的反应条件又直接促进能源的节约。

另一方面，作为资源，有产量少并且不易氧化的特点，因此有很高的制造装饰品和装饰金属的价值，也被作为投资对象，价格甚至达到其他金属的100倍以上。

工业上金属的有效利用十分重要，催化剂的高活性化 and 长寿命化利用技术也得到了不断的发展。

从活性和耐毒性方面考虑，贵金属催化剂多作为负载催化剂使用。

浆态床大多使用活性炭，金属铝等粉末，而固定床则多使用金属铝及硅等成型品（图1—1）。

固体催化剂的情况下，因为反应底物从外部扩散接触催化剂进而在催化剂表面上反应，因此催化反应为表面反应。

可以通过Eley—Rideal机理和Langumuir—Hinshelwood机理两种方法对反应进行解释。

根据反应底物和催化剂的不同来决定具体采用哪种机理进行说明。

Eley—Rideal机理可用如下的模型给予解释：例如载体表面的Pt粒子上首先吸附解离的氧，一氧化碳分子接近并在催化剂表面与氧结合形成二氧化碳再扩散到外部。

而Langumuir—Hinshelwood机理可用如下的模型给予解释：Pt表面吸附解离氧的同时也一并吸附一氧化碳，氧和一氧化碳在催化剂表面碰撞形成二氧化碳进而从催化剂表面向外扩散。

1.2活性 贵金属在金属特性上与Ni等普通金属催化剂比较，在很多反应中表现出极高的反应活性。

大多反应在压力1.0MPa以下，温度150 以下进行。

普通金属催化剂中金属浓度通常为20%~50%（质量分数），而贵金属负载催化剂只有0.5%~5%（质量分数）。

在催化剂的使用量上，浆态床的情况下也只有Ni等普通金属催化剂的1/10以下用量。

更值得一提的是重复利用的可能性要远远大于普通金属催化剂。

在选择催化剂的时候，因为活性都很高，所以具体选Pd还是选Pt有时很难判断。

## <<工业贵金属催化剂>>

### 编辑推荐

《工业贵金属催化剂:实用金属催化剂的反应和实例》的作者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。

《工业贵金属催化剂:实用金属催化剂的反应和实例》这本书是他一生宝贵经验的总结。

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，资源和环境问题对人们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。

<<工业贵金属催化剂>>

版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问:<http://www.tushu007.com>