

催化剂

制备及应用技术

■ 朱洪法 刘丽芝 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

催化剂制备及应用技术

朱洪法 刘丽芝 编著

中国石化出版社

前 言

在催化反应中，少量的催化剂可以显著地提高化学反应速度，而催化剂本身并不消耗。催化剂的应用和发展使化学工业及石油化工持续、快速地发展。目前，炼油、石化、环保及高分子化学工业为提高产品产量、增加产品选择性、减少能源消耗，正在不断加大催化剂开发及应用力度，其中环境保护用催化剂已不仅是指处理废气和废水所用的催化剂，而更要求研制及使用清洁型产品及工艺所需要的新催化剂。催化新工艺及新催化剂的开发及应用也一直是炼油、石化技术创新及产品升级换代的最有效手段。

数十年来，催化剂及催化工艺的研究及应用取得了巨大突破，理论及方法也有很大进展，利用计算机研究催化工艺及有关实验，也为新催化剂的开发提供十分有效的手段。尽管如此，由于催化剂品种繁多，制备工艺各异，所使用单元设备类型很多，生产技术及配方又互相保密，致使催化剂生产存在着生产工艺不连续、产品质量不稳定、金属消耗量多、能源消耗高、对环境有污染等特点。

固体催化剂的制备主要分为载体的制备及金属活性组分负载两大部分，两者密切相关，不可分割。作者从事石油化工催化剂的研究及生产数十年，2004年出版了《催化剂载体制备及应用技术》一书，主要从实用出发，系统介绍了催化剂载体的作用原理及常用载体的性质及制备方法。本书则是从工程角度系统介绍各类固体催化剂的制备方法及所使用的设备，特别对催化剂生产过程中浸渍、沉淀、成型、干燥、焙烧、还原、硫化等单元操作对催化剂性能的影响作了详细介绍，并给出相应的催化剂制备实例。希望本书的出版，能为从事催化剂研究、开发及生产的人员，提供一本有实用价值的参考书。

由于催化剂涉及范围广，限于作者水平，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 催化剂的一般知识	(1)
1-1 概述	(1)
1-2 催化剂的分类	(2)
1-2-1 按催化反应的物相体系分类	(2)
1-2-2 按催化剂的作用机理分类	(4)
1-2-3 按周期表的元素及其化合态分类	(6)
1-2-4 按催化剂工业应用分类	(7)
1-3 催化剂的化学组成	(7)
1-3-1 主催化剂	(8)
1-3-2 助催化剂	(10)
1-3-3 载体	(12)
1-3-4 催化剂组成的表示方法	(15)
1-4 催化剂的宏观性质	(16)
1-4-1 形状和粒度	(16)
1-4-2 密度	(18)
1-4-3 孔结构	(19)
1-4-4 比表面积	(24)
1-5 催化剂的基本性能要求	(27)
1-5-1 活性	(27)
1-5-2 选择性	(30)
1-5-3 稳定性	(31)
1-5-4 使用寿命	(32)
1-5-5 再生性	(34)
第2章 催化剂开发——从实验室至工业规模	(36)
2-1 概述	(36)
2-2 催化剂开发的一般顺序	(36)
2-2-1 开发的准备阶段	(37)
2-2-2 催化剂主要成分——活性组分的选择	(39)
2-2-3 催化剂载体的选择	(47)
2-2-4 催化剂次要组分的选择	(50)
2-2-5 催化剂的实验室制备及活性评价	(51)
2-2-6 催化剂的寿命试验	(62)
2-3 放大制备催化剂	(65)
2-3-1 放大制备及试生产的前期工作	(65)
2-3-2 放大制备的影响因素	(67)

2-3-3	放大制备举例——甲醇气相脱水制二甲醚催化剂的制备	(69)
2-4	中型评价试验	(71)
2-5	工业应用试验	(75)
2-6	技术资料汇集及技术鉴定	(77)
第3章	催化剂制备的一般特点及质量控制	(79)
3-1	催化剂制备的一般特点	(79)
3-2	原料的选择及使用	(81)
3-2-1	原料的采购及科学管理	(81)
3-2-2	化学试剂	(82)
3-2-3	贵金属资源	(83)
3-2-4	稀土元素及其化合物	(85)
3-3	催化剂生产中的质量控制	(87)
3-3-1	化工原料的入厂检验	(88)
3-3-2	化学组成分析	(88)
3-3-3	相组成分析	(89)
3-3-4	物化性质分析	(90)
3-3-5	活性评价	(95)
第4章	固体催化剂的制备方法	(98)
4-1	概述	(98)
4-2	沉淀法制备催化剂	(100)
4-2-1	沉淀法制备催化剂的基本原理	(100)
4-2-2	沉淀剂的选择	(102)
4-2-3	沉淀法制备催化剂的工艺流程	(102)
4-2-4	沉淀条件对催化剂性能的影响	(102)
4-2-5	沉淀的过滤与洗涤	(107)
4-2-6	沉淀物的干燥及焙烧	(119)
4-2-7	沉淀法制备催化剂示例	(119)
4-3	浸渍法制备催化剂	(122)
4-3-1	浸渍法制备催化剂的一般过程	(122)
4-3-2	浸渍法的基本原理	(123)
4-3-3	活性组分的不均匀分布	(125)
4-3-4	浸渍法制备催化剂的影响因素	(126)
4-3-5	浸渍法主要工艺	(135)
4-3-6	浸渍法制备催化剂示例	(141)
4-4	滚涂法及喷涂法制备催化剂	(144)
4-5	溶胶凝胶法制备催化剂	(146)
4-5-1	溶胶的性质	(146)
4-5-2	胶凝作用与胶溶作用	(149)
4-5-3	溶胶-凝胶法的基本原理	(149)
4-5-4	溶胶-凝胶法制备催化材料示例	(157)
4-6	离子交换法制备催化剂	(159)

4-6-1	离子交换剂	(159)
4-6-2	离子交换树脂	(162)
4-6-3	离子交换法制造分子筛	(169)
4-7	水热法与溶剂热法制备催化剂	(176)
4-7-1	水热法	(176)
4-7-2	溶剂热法	(178)
4-7-3	水热与溶剂热的特点	(179)
4-7-4	水热与溶剂热合成装置	(179)
4-7-5	水热与溶剂热的合成程序	(180)
4-7-6	水热法合成 A 型分子筛	(180)
4-8	微波法制备催化剂	(183)
4-8-1	微波法的特点	(183)
4-8-2	微波加热机理	(183)
4-8-3	微波合成机理	(184)
4-8-4	微波合成装置	(185)
4-8-5	微波法制备催化剂	(185)
4-9	冷冻干燥法制备催化剂	(187)
4-9-1	冷冻干燥技术特点	(187)
4-9-2	冷冻干燥原理	(188)
4-9-3	冷冻干燥法制备催化剂的主要步骤	(189)
4-10	混合法制备催化剂	(190)
4-10-1	干混法	(191)
4-10-2	湿混法	(191)
4-11	沥滤法制备催化剂	(192)
4-11-1	合金的制备	(192)
4-11-2	合金的粉碎	(193)
4-11-3	合金的溶解	(193)
4-11-4	骨架催化剂制备示例	(194)
4-12	熔融法制备催化剂	(195)
4-13	微乳液法制备催化剂	(196)
4-13-1	微乳液的基本特性	(196)
4-13-2	微乳液形成机理	(197)
4-13-3	微乳液法制备催化剂机理	(198)
4-13-4	微乳液法制备负载型催化剂示例	(199)
第 5 章	催化剂成型	(200)
5-1	成型的目的及对催化剂性能的影响	(200)
5-2	固体催化剂的形状分类	(203)
5-3	粉体的特性	(205)
5-3-1	粉体的形状	(205)
5-3-2	粒度及粒度分布	(207)
5-3-3	粉体的填充特性	(211)

5-3-4	粉体颗粒的堆积结构	(212)
5-3-5	粉体的流动性	(213)
5-3-6	粉体的附着性质	(218)
5-3-7	粉体的润湿	(221)
5-3-8	粉体的力化学性质	(223)
5-3-9	粉体的团聚、分散与偏析	(224)
5-4	固体物料的粉碎	(227)
5-4-1	被粉碎物料的基本物性	(227)
5-4-2	影响粉碎的主要因素	(228)
5-4-3	粉碎工艺及方法	(229)
5-4-4	物料粉碎时的物理及化学性质变化	(229)
5-4-5	粉碎机械的分类及选用	(230)
5-4-6	筛分与筛分设备	(233)
5-5	粉体的混合及捏合	(237)
5-5-1	混合机理	(237)
5-5-2	常用混合设备	(238)
5-5-3	混合的影响因素	(241)
5-5-4	粉体的捏合	(242)
5-6	成型助剂	(244)
5-6-1	成型助剂的选用目的	(244)
5-6-2	成型助剂的类别	(248)
5-7	压缩成型法	(261)
5-7-1	压缩成型机理	(262)
5-7-2	压缩成型机械	(263)
5-7-3	压缩成型的影响因素	(267)
5-7-4	压缩成型对催化剂性能的影响	(269)
5-7-5	压缩成型法制备催化剂示例	(273)
5-8	挤出成型法	(275)
5-8-1	挤出成型过程	(275)
5-8-2	挤条机的组成	(275)
5-8-3	常用挤出成型机	(279)
5-8-4	影响挤出成型的因素	(284)
5-8-5	挤出成型法制备催化剂示例	(287)
5-8-6	条状催化剂切粒机	(295)
5-9	转动成型法	(297)
5-9-1	常用转动成型机械	(297)
5-9-2	转动成型机理	(303)
5-9-3	影响转动成型产品的主要因素	(304)
5-9-4	转盘成型法制备催化剂示例	(308)
5-9-5	球形整粒法	(310)
5-10	喷雾成型法	(313)

5-10-1	喷雾成型基本原理	(314)
5-10-2	喷雾成型的主要优缺点	(316)
5-10-3	喷雾成型的分类	(316)
5-10-4	雾化器的结构及设计	(318)
5-10-5	喷雾成型塔塔径及塔高的选定	(325)
5-10-6	喷雾成型法制备催化剂示例	(327)
5-11	油中成型法	(332)
5-11-1	烃-氨柱成型法	(332)
5-11-2	油柱成型	(336)
5-11-3	油中成型法制备催化剂及载体	(337)
5-12	喷动成型法	(339)
5-12-1	喷动成型原理	(340)
5-12-2	喷动成型法制备球形钒催化剂	(342)
5-13	熔融喷洒成球法	(344)
5-14	特殊形状催化剂或载体的成型	(346)
5-14-1	蜂窝型催化剂或载体的成型	(346)
5-14-2	纤维催化剂成型	(347)
5-14-3	异形催化剂的成型	(350)
第6章	催化剂干燥技术	(353)
6-1	物料与水分的结合形式	(353)
6-2	干燥过程及原理	(354)
6-2-1	干燥过程的物料衡算	(354)
6-2-2	干燥过程	(355)
6-2-3	干燥原理	(356)
6-3	干燥条件对催化剂或载体性能的影响	(357)
6-3-1	干燥对多孔性物料孔结构的影响	(357)
6-3-2	干燥方式对晶粒形貌的影响	(358)
6-3-3	干燥方式对比表面积及孔容的影响	(359)
6-3-4	干燥方式对活性组分分布的影响	(360)
6-4	干燥方式及常用干燥方法	(361)
6-4-1	干燥方式	(361)
6-4-2	厢式干燥	(362)
6-4-3	带式干燥	(363)
6-4-4	转筒干燥	(364)
6-4-5	流化床干燥	(365)
6-4-6	气流干燥	(366)
6-4-7	喷雾干燥	(367)
6-4-8	微波干燥	(368)
6-4-9	红外线辐射干燥	(369)
6-4-10	冷冻干燥	(370)
6-4-11	超临界流体干燥技术	(370)

第7章 催化剂焙烧	(372)
7-1 焙烧过程	(372)
7-1-1 热分解	(372)
7-1-2 固相反应	(373)
7-1-3 晶相变化	(373)
7-1-4 再结晶	(374)
7-1-5 烧结	(375)
7-1-6 活性组分的再分配	(376)
7-2 焙烧条件对催化剂性能的影响	(376)
7-2-1 焙烧温度的影响	(376)
7-2-2 焙烧时间的影响	(383)
7-2-3 焙烧气氛的影响	(384)
7-3 常用焙烧设备及其特点	(385)
7-3-1 立式焙烧窑	(385)
7-3-2 厢式焙烧窑	(385)
7-3-3 连续回转式焙烧窑	(385)
7-3-4 间接加热式回转窑	(385)
7-3-5 立式管式焙烧炉	(386)
7-3-6 网带窑	(386)
7-3-7 隧道窑	(386)
7-3-8 辊道窑	(387)
7-4 焙烧操作条件的控制	(387)
7-4-1 焙烧温度控制	(388)
7-4-2 焙烧气氛控制	(389)
7-4-3 焙烧时间控制	(390)
第8章 催化剂还原及硫化	(391)
8-1 催化剂还原	(391)
8-1-1 氧化物还原机理	(391)
8-1-2 还原条件对催化剂性能及活性的影响	(394)
8-1-3 还原条件的选择	(399)
8-2 催化剂硫化	(401)
8-2-1 硫化原理	(401)
8-2-2 常用硫化剂及硫化方法	(402)
8-2-3 器内硫化法	(402)
8-2-4 器外硫化法	(405)
参考文献	(409)

第 1 章 催化剂的一般知识

1-1 概 述

石油及石化工业的发展,为人类生活提供了丰富多采的产品,特别是三大合成材料,满足人们在衣、食、住、行各方面的要求,当今,每个家庭或每个人像每天离不开粮食一样,离不开石油及石化产品。从地下开采出来的原油在炼油厂的加工技术,主要分为无需催化剂的热加工和利用催化剂的催化加工两大类。前者主要包括原油常减压蒸馏、热裂化、减黏裂化、延迟焦化、分子筛脱蜡、溶剂精制等后者主要包括催化裂化、催化重整、加氢精制、加氢裂化、轻烃的烷基化、异构化、醚化及叠合等。目前,无论是国内或国外的炼油厂,有超过半数的装置使用各种类型的催化剂,特别是随着轻质油品尤其是清洁燃料消耗量的逐渐增加,催化加工能力也随之增多,各种工艺用的催化剂用量也随之上升。表1-1是1990年~2003年,世界炼油工业在催化裂化、催化重整、加氢裂化、加氢处理等四类主要二次加工装置所用催化剂的增长情况。可以看出,在使用催化剂的四类主要二次加工装置的加工能力已占世界原油加工能力的80%以上。而且无论是哪种二次加工技术,其催化剂用量都在逐渐增大。至于在石化工业,绝大多数工艺过程都离不开催化剂,约有90%以上的石化产品是通过催化反应获得的。

表 1-1 世界炼油工业主要使用催化剂装置的加工比例

年 份	原油加工		热加工 比例/%	催化加工比例/%				
	加工能力/ 10 ⁴ t	加工比例/ %		催化裂化	催化重整	加氢裂化	加氢处理	合计
1990	291634	100	9.6	18.0	15.6	4.7	45.4	83.7
1995	372258	100	9.5	17.1	14.6	4.6	44.7	81.0
2000	406258	100	9.3	16.9	16.9	5.2	45.0	84.0
2003	410270	100	9.7	17.5	17.5	5.6	49.2	89.8

进入 21 世纪以来,催化剂开发日臻成熟,由于新的物理和化学测试手段的开发和计算机辅助设计的进步,以及新的分子水平的催化现象的研究,催化剂制造已从“技艺方式”逐渐发展到科学方式。石油化学工业目前已达到它的全盛时期,而石油化工技术的进步,也是催化剂技术的进步。如何充分利用石油资源,寻找石油代用资源,进一步节约能源、清洁生产,避免或消除环境污染等,都离不开催化技术及新催化材料的发展和进步。特别是随着丰富而价廉的石油时代已告结束,原油价格不断上涨,原料费用及能源费用在产品成本中的比例增大,以及由于环境保护法规的加强,工艺过程中的三废排放受到严格控制等,石油化工工艺技术面临不断降低生产成本的挑战。面对这一挑战,只有开发新催化剂和催化工艺,才能达到节约原料、节省能耗、降低投资及生产成本的目。

以乙酸合成为例,传统的乙酸合成工艺是以乙醛为原料,在乙酸锰、乙酸汞或乙酸铜催

化剂存在下经液相氧化生成乙酸。反应原料一般是通过乙醇氧化法或乙烯氧化法制备，而乙醇、乙烯都是重要的化工原料。如以甲醇取代乙烯，采用甲醇与一氧化碳合成乙酸的路线，除了能降低生产成本外，还有一个重要优点，即它可以从煤或重质油出发实现乙酸生产，切换为廉价原料的生产方法。但甲醇羰基化制备乙酸的路线系采用羰基钴-碘催化剂，是反应温度为 250℃、反应压力为 53MPa 的高压法，以甲醇计的收率为 90%，以后随着铑-碘催化剂体系的开发成功，不仅使反应压力从高压降到低压(2.8~6.8MPa)，而且使反应生成乙酸的选择性提高到 99%，可见由催化剂发展所产生的变革及效益。

目前，我国已是世界上的炼油大国，石油化工及石油精细化工都发展迅猛，以前我国很多炼油及石油化工催化剂需要从国外进口。随着催化技术及催化剂研究开发的进展，技术力量的不断壮大，我国已成为催化剂生产大国，无论在炼油及石油化工生产方面都有自己的品种及牌号，且能满足生产需要并有部分品种出口。但从总体上讲，我国催化技术及催化剂的技术水平，与国外先进国家相比，还存在一定差距，催化剂的生产成本在国际市场上竞争能力还不够强，在催化剂生产自动化、连续化，以及性能重复性等方面还需要有更好的发展。

1-2 催化剂的分类

催化剂曾称触媒，是一类能改变化学反应速度而在反应中自身并不消耗的物质。有机过氧化物受热时，过氧键发生均裂分解成两个自由基，能引发单体进行自由基聚合，但最终进入聚合物分子链中而被消耗，严格地讲，它不是催化剂而是引发剂。催化剂通过若干个基元步骤不间断地重复循环，参加并加速热力学可行反应的速率，不能改变该反应的平衡常数，而在循环的最终步骤恢复为其原始状态。催化剂不仅能加速具有重要经济价值但速率极慢的反应(如由氮及氢直接合成氨)，还能选择加速所希望产物的生成反应(如乙烯氧氯化只生成二氯乙烷)。多数具有重要工业意义的化学转化过程都是在催化剂作用下进行的，生物体内的化学转化(新陈代谢过程)也是利用酶或有机体作为催化剂来实现的。

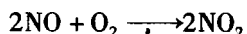
催化是一门科学，也是一门技术或艺术，催化反应的种类和数目与日俱增，同一种催化剂可以催化出不同的反应产物，而不同的催化剂也可催化出相同的反应产物，因此很难对催化剂作出严格分类，而是从不同的研究或应用角度作出大致分类^[1]。

1-2-1 按催化反应的物相体系分类

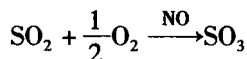
根据催化剂的作用状况，催化作用可分为均相催化及非均相催化(或称多相催化)两类。均相催化是在气相或溶液中进行，催化剂是分子或离子；多相催化则发生在催化剂表面上。以酶为催化剂的酶催化实质上属于均相催化，但习惯上将其单独列为酶催化。

(1) 均相催化剂

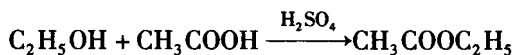
均相反应又称单相反应，是在同一相中进行的化学反应，如气相反应及液相反应。气相反应的特点是反应物分子直接按一定的反应机理进行反应，如：



液相反应的特点是液相的密度比气相大，而且反应分子被溶剂分子隔开，必须通过扩散才能相遇，然后发生反应。通常，液相反应的反应机理远比气相反应复杂。所谓均相催化剂则是催化剂和反应物同处在均匀的气相或液相中所进行的催化作用。如一氧化氮催化二氧化硫氧化成三氧化硫的反应：

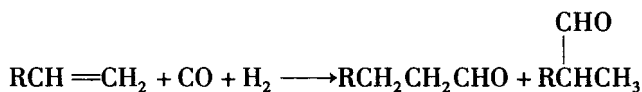


催化剂 NO 与反应物同处于气态。又如硫酸催化乙醇和乙酸酯化成乙酸乙酯的反应：



催化剂硫酸与反应物均处于液相。

上述 NO 是气相均相催化剂， H_2SO_4 是液相均相催化剂。除上述气相催化反应及液相催化反应外，非水溶液的配位催化也是近期发展很快的一类均相催化，如由羰基钴或铑膦配合物催化烯烃和一氧化碳及氢转化成醛的羰基合成反应：



正构 异构

配位催化所使用的催化剂是可溶的有机金属化合物。这类催化剂具有高活性、高选择性、有明确设计的结构、易于研究从始态到终态的反应全过程等特点。

均相催化剂在催化体系中是以独立的分子形态而分散的，其活性中心也是以独立的分子形态存在，因此易于用现代谱仪手段获得原位反应过程中的信息，可对反应机理作出较确切的描述。但均相催化剂与产物难以分离，催化剂回收困难，有些催化剂对设备腐蚀严重，因而均相催化剂的应用不如多相催化剂那样广泛。

(2) 多相催化剂

多相反应又称非均相反应，是在多相物系的各相间进行的化学反应。反应一般在两相间的界面上进行，按相界面不同可分为气-固、液-固、气-液、液-液及固-固相反应。多相催化是指催化剂和反应物处在不同相的催化作用，相间组合方式多为催化剂为固体，反应物为气体、液体或气体加液体，或催化剂为液体，反应物为气体，而其他组合方式在催化反应中很少出现。

多相催化中应用最广的是固体催化剂体系，即催化剂是固体，反应物是气体或液体，反应物分子必须从反应物相转移到固体催化剂的表面上才能发生催化作用。从反应物到产物一般经历如图 1-1 所述五个串联步骤：①反应物分子从气(或液)相扩散到催化剂表面及孔道中；②反应物分子(至少一种)化学吸附在催化剂孔道内表面上；③吸附的反应物分子发生表面化学反应，包括吸附分子之间的反应，吸附分子的分解或吸附分子与气相分子发生反应；④反应产物从催化剂内表面解吸或脱附；⑤解吸的反应产物分子从孔内

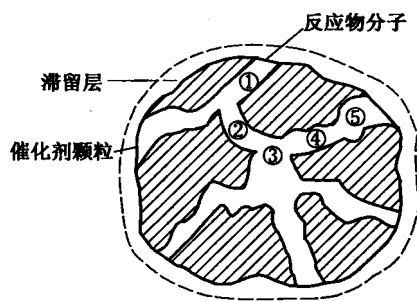


图 1-1 多相催化反应各步骤示意图

扩散至气(或液)相。其中①、⑤为物理过程，②~④为表面进行的化学过程，与反应工艺条件及催化剂表面结构及组成等因素有关。其中吸附是多相催化的基本步骤，而起主要作用的是化学吸附，它能使被吸附分子的化学键和电子分布发生变化，有利于进一步在表面上发生化学反应。但化学吸附强度也须适中，吸附太强会使催化剂中毒，吸附太弱反应物分子不能被活化，催化活性也就不高。吸附强度通常可用吸附热来度量。

多相催化剂由于使用寿命长,容易活化、再生,便于工业应用,产品质量高,所以,大多数重要的工业催化过程都使用这类催化剂。

(3) 酶

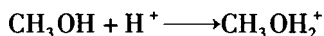
酶是由生物细胞产生的,具有催化化学反应功能的生物催化剂。生物体内存在两类生物催化剂,一类是以蛋白质为主要成分的生物催化剂称为酶,另一类是以核糖核酸为主要成分的生物催化剂称为核酶。酶主要催化生物体内糖、蛋白质、核酸和酯类等物质的合成与分解代谢;核酶则主要催化核糖核酸的剪接反应。生物体内发生的化学变化主要是在酶的作用下进行。通常酶是以亲液胶体形式存在,酶分子大小约为3~100nm,酶催化可归属为介于均相与多相之间的微多相催化。根据酶所催化的反应类型,将酶分为六大类:氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂合酶、异构酶、连接酶。迄今为止,人们已发现和鉴定出2000多种酶,其中有200多种已得到了结晶。

酶既有一般催化剂的共性,又有催化效率高、高度专一性、活性受多种因素调节控制、作用条件温和及不稳定等特点。与其他催化剂一样,酶也只能催化和加速热力学上可能进行的反应,不影响反应的热力学平衡常数。但酶催化的反应速度比非酶催化的反应速度要快 $10^6 \sim 10^{12}$ 倍。如人体消化道中如没有酶,消化一餐食物要花费50年的时间。酶可在温和条件下进行催化反应,反应温度为20~40℃,一般为30℃左右,反应pH值为5~8,一般为7左右。在这样的反应条件下,可减少许多不必要的副反应发生,而传统的化学催化反应,常会发生某些副反应。此外,酶催化剂的用量很少,一般化学催化剂的用量是0.1%~1%(摩尔),而酶催化反应中酶的用量为 $10^{-3}\% \sim 10^{-4}\%$ (摩尔)。显然,酶促反应是节省资源又无公害的理想反应,但酶由于结构复杂,目前还难于人工制备,而酶的研究及模拟对于阐明生命现象本质及工农业生产都有重大意义。

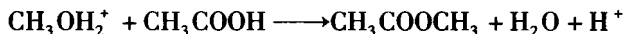
1-2-2 按催化剂的作用机理分类

(1) 酸-碱型催化剂

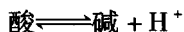
酸碱催化是在酸或碱为催化剂作用下涉及电子(对)或质子转移的反应过程。如水合、酯的水解、聚合、醇醛缩合、烷基化等反应,都需要用酸性或碱性的催化剂。这些催化剂都是离子型的。如甲醇和乙酸作用生成酯的反应,即在酸(H^+)的催化作用下发生,其反应为



$CH_3OH_2^+$ 是活泼的反应中间体,很易与乙酸作用生成酯并又释出催化剂 H^+ ,即



上述反应还可用给出质子(H^+)的物质(也称为质子给体或电子对受体)为催化剂,这类物质统称为广义酸;而把能接受质子(H^+)的物质(也称质子受体或电子对给体)称为广义碱,酸和碱的关系可表示为:



也即酸和碱具有共轭关系,酸给出质子变成其共轭碱,而碱得到质子变成其相应的共轭酸。酸碱催化所用的催化剂常为酸、碱,而反应物分子则可视作共轭酸-碱,故这类反应称为酸碱型机理的反应。酸可从有机分子中夺取带有电子对的氢负离子(H^-)或向它提供质子,使它变成活泼正碳离子(含一个三配位或五配位的带有一个正电荷的碳离子);碱可使有机分子脱掉一个质子生成活泼负碳离子,正碳离子或负碳离子是涉及质子或电子对转移的有机反应中间体。

早期的酸碱催化剂主要是一些无机酸，如硫酸、盐酸、磷酸、三氯化铝及氢氧化钠等。如水溶液中硫酸催化的乙烯水合成乙醇，由氢氧化钠催化的羟醛缩合等，它们是均相操作且腐蚀严重。以后逐渐出现了固体酸及固体碱催化剂，并在炼油及石油化工中获得广泛应用。固体酸催化剂如负载型硫酸、氧化铝、硅酸铝、沸石等；固体碱催化剂如负载型氢氧化钠、硅酸镁、氧化镁等。

(2) 氧化-还原型催化剂

氧化还原反应是涉及电子转移的化学反应，失去电子是氧化，得到电子是还原。过渡金属氧化物中的过渡金属离子容易改变原子价态，即容易氧化还原，对于氧具有化学吸附的亲合力，适于用作各种氧化反应的催化剂。如苯、甲苯等芳烃在氧化钒催化剂上的氧化反应是按图 1-2 的反应机理

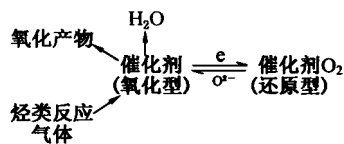


图 1-2 氧化-还原型机理

进行的。按这种氧化-还原型机理，反应产物中的氧并非直接来自气相；而是来自金属氧化物催化剂，气相中的氧只是用来补充催化剂在反应过程中所消耗的氧。

氧化-还原型氧化物催化剂是目前工业上应用最广的一类催化剂，其主要活性组分常为过渡金属及其化合物。由两种以上的氧化物可以组合成无数种具有催化性能和工业应用价值的催化剂，如用于催化氧化的 Mo-O、V-O、Cu-O 等催化剂，用于催化脱氢的 Cr-O 催化剂等。此外，一些过渡金属硫化物催化剂如 Mo-S、Ni-S、W-S 等也是常用的催化加氢催化剂。

(3) 配合物催化剂

配位催化又称络合催化，其特征是在反应过程中催化剂活性中心与反应体系始终保持着化学结合(配位)，并通过在配位空间内的空间效应和电子效应以及其他因素对反应过程、速率及产物等起选择性调变作用，配合物催化剂含有一个或一个以上过渡金属原子以及若干个有机或无机配位体，根据配位体性质，金属原子可能是零价、正价或负价。通常催化剂和反应物共溶于溶剂故属均相催化。在 20 世纪 70 年代以前，石化工业采用的均相配位催化过程为数并不多，在此以后，一些可溶性过渡金属配合物为催化剂的工艺技术，如用于由乙烯氧化合成乙醛的钯配合物，甲醇羰基化合成乙酸的铑配合物，烯烃二聚、低聚及高聚的可溶性齐格勒催化剂等相继问世，从而引起对均相配位催化的广泛重视。配位催化过程可在低压低温下操作，配合物催化剂具有活性高、选择性好等特点，已在烯烃聚合、羰基合成、加氢、异构化、歧化及烯烃氧化等反应中广泛应用。在均相催化中，最经常而又困难的问题是有机产品及配合物催化剂的分离，解决这一难题的一种方法是将催化剂负载于载体表面即所谓均相催化剂的多相化。

(4) 双功能催化剂

所谓双功能催化剂是指含有两种具有不同催化性能的活性组分的催化剂。一种活性组分催化反应的某些步骤，而另一种活性组分则催化反应的另一一些步骤。如催化重整催化剂，既含金属组分又含酸性组分，前者提供脱氢功能，后者提供异构化功能。重整催化剂两种功能的调配是保证催化活性的重要环节。金属功能过强，易产生深度脱氢，加速结焦生成积炭的速率，使催化剂稳定性下降，易造成催化剂失活；但如酸性功能过强，则会加剧加氢裂化反应，使烷烃及环烷烃的裂化反应增多，使烷烃及环烷烃转化为芳烃的选择性下降，同时也会促使催化剂结焦，造成催化剂的活性及稳定性下降。

除催化重整以外，加氢裂化过程也是在一定温度及氢压下，借助双功能催化剂使重质油通过裂化、加氢、异构化等反应转化为轻质油品。也即加氢裂化催化剂既有能使烃分子发生

裂化、异构化的酸性功能，又有加氢及脱氢功能。

1-2-3 按周期表的元素及其化合态分类

元素周期表是根据元素周期律将已知的元素按原子序数增加的次序排成的表。元素的电离焓、电子亲合焓、原子半径、电负性、金属性、单质的熔点、沸点、密度、氧化物及其水合的酸碱性等性质，随着原子序数递增都呈现周期性的规律变化。元素周期表将元素分为主族、副族及过渡元素等。在 100 多种元素中，金属约占 80%，在已知的催化反应中，70% 以上涉及某种形式的金属组分。图 1-3 示出了各种可用作催化剂的元素的使用频度^[2]。长方框中斜线越多表示其用作催化剂的频度越高，其中左上角斜线表示单质用作催化剂的频度，右下角斜线表示其氧化物及卤化物用作催化剂的频度。非过渡元素的碱金属(Li、Na、K 等)及碱土金属(Be、Mg、Ca 等)的能带结构是由 s、p 能带重叠而成，填入 s 电子，无 d 电子及 d 空穴，逸出功较小(为 2eV 左右)，易给出电子而不易接受电子。由于易于吸附外来物种，形成牢固的结合，反应性较大，因此很少用作催化剂的活性组分。它们的化合物几乎不具备氧化还原的催化性质，但却具有酸碱催化性能。而排列在过渡元素以后的一些元素，如 In、Sn、Pb 等，也是只有 s、p 能带，化学吸附能力小，也很少用作催化剂的活性组分。

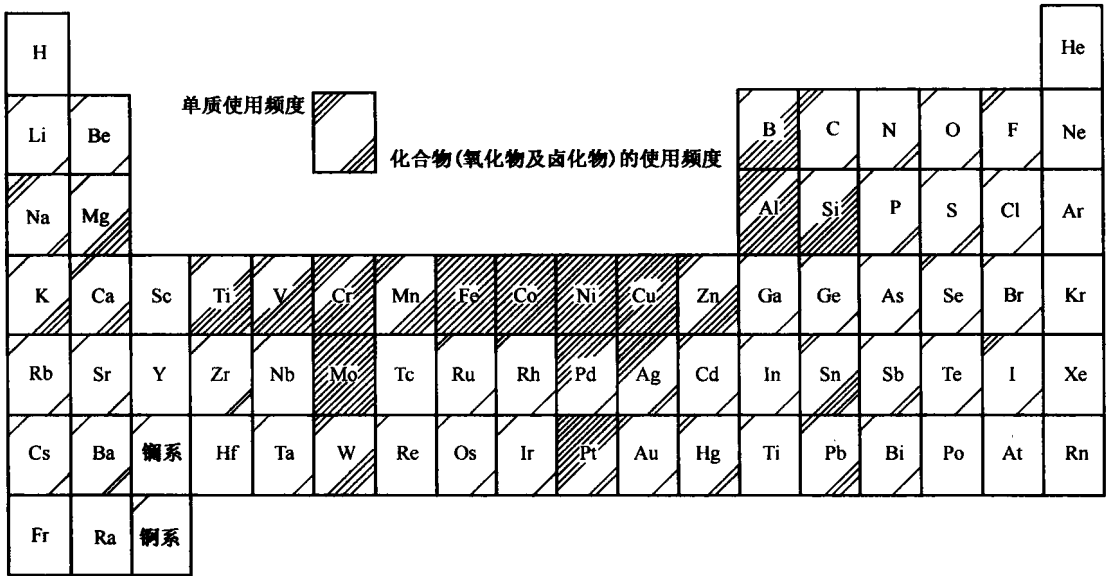


图 1-3 元素及其化合物用作催化剂的使用频度

过渡元素通常指长周期表 4、5、6 周期中 III B ~ VIII 族元素。它们都是金属，具有密度大、熔点高、蒸气压低等特点。过渡元素具有易转移的 d 电子(或 f 电子)，容易发生电子的传递过程。这类元素的单质及离子(氧化物、卤化物、硫化物及其配合物等)都具有较好的氧化还原催化性能，而它们的离子有时还具有酸碱催化性能。

过渡金属的催化活性源自其半充满的 d 能带结构，d 能带上有半充满的空穴，具有从外部接受电子和被吸附分子成键的倾向，因而 d 空穴的多少会影响吸附性能及催化性能。根据价键理论，可以用 d 百分数($d\%$)来定量描述过渡金属的 d 电子状态。 $d\%$ 是指 d 电子参加形成金属键的分数，或成键轨道中 d 轨道的成分。表 1-2 示出了过渡元素的金属键中的 $d\%$ 数值。金属键的 $d\%$ 越大，表示 d 能带中的 d 电子越多，空穴越少。对一些催化反应进

表 1-2 过渡元素的金属键中的 $d\%$ 数值

ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	←	ⅧA	→	ⅠB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
20	27	35	39	40.1	39.5	34.7	40	36
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
19	31	39	43	46	50	50	46	36
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
19	29	39	43	46	49	49	44	—

行考察表明,金属催化剂的活性要求 $d\%$ 在一定范围内, $d\%$ 大,表示 d 轨道未充满程度大,吸附能力强,会导致不可逆吸附,不利于反应产物生成。如金属加氢催化剂的 $d\%$ 处于 40% ~ 50% 时,其催化活性最好。

根据电子理论,常用的固体催化剂可分为导体催化剂(多数为金属催化剂,如 Fe、Ni、Pd、Pt 等),半导体催化剂(多数为过渡金属氧化物及硫化物,如 NiO、ZnO、Cr₂O₃、MnO₂、WS₂ 等)和绝缘体催化剂(多数为金属氧化物,如 Al₂O₃、SiO₂、MgO 等)。

属于绝缘体的氧化物,同氧的相互作用少,一般不作为氧化催化剂使用,但它们与水的相互作用较大,对脱水反应有催化活性。

1-2-4 按催化剂工业应用分类

催化剂按工业应用领域分类,目前并无严格的分类方法,按我国工业催化过程的发展,大致可分为石油炼制、石油化工(基本有机原料)、高分子合成、精细化工、化肥(无机化工)及环境保护及其他催化剂等类别。而每一工业类型的催化剂又可按所催化的单元反应(如氧化、加氢、水合等)分成若干个分类。图 1-4 示出了工业催化剂的分类情况。

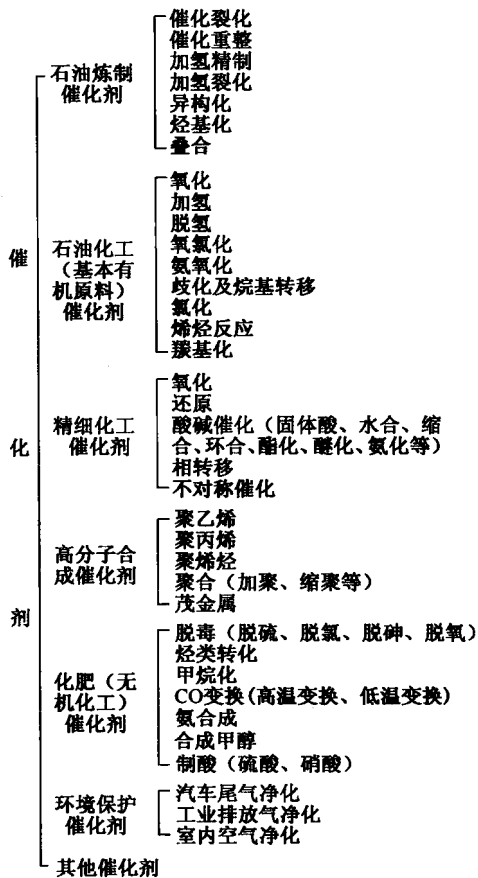


图 1-4 工业催化剂分类

1-3 催化剂的化学组成

催化剂可以有固态、液态及气态等形式,既可由单一组分构成,又可由多种组分构成。由单一组分构成的单组分催化剂可以是单质(如金属铂),也可以是化合物(如硫酸、三氯化硼等)。工业上使用最多的催化剂是多相固体催化剂,其中包括气-固相及液-固相催化剂,而尤以气-固相催化剂应用更广。这类催化剂一般不是单一物质,而是由多种单质或化合物组成的混合物,其中各组分根据其在催化剂中的作用可分为主催化剂、助催化剂及载体三大类。

1-3-1 主催化剂

通常把对加速化学反应起主要作用的成分称为主催化剂。它是催化剂中最主要的活性组分，没有活性组分，催化剂就显示不出催化活性或难以进行所需要的催化反应。如乙烯氧化制环氧乙烷反应中，将银负载于 Al_2O_3 上制得的催化剂是最有效的催化剂。没有银，只有氧化铝，乙烯氧化为环氧乙烷的反应并不进行，因此银是活性组分。

有时，一种催化剂需要将两种或两种以上活性组分共存时才显示较好的催化活性，如烃类脱氢用 $\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，单独的 MoO_3 及 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 都只有很少的催化活性，只有两者组合使用时，催化脱氢活性才很高， MoO_3 及 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 则称为共催化剂。值得注意的是，催化剂在使用前和使用时，主催化剂的形态不一定相同，如氨合成催化剂的主催化剂在使用前为没有活性的 Fe_3O_4 及 FeAl_2O_4 ，使用时转化为活性态的 $\alpha - \text{Fe}$ 。

活性组分是催化剂的核心，因此选择催化剂的活性组分也是研制催化剂的首要环节。催化技术的发展以往主要是实验技术应用的结果，目前完全靠理论进行活性组分的选择还不是十分有效的，但理论也开始起着越来越重要的作用。影响多相催化作用的三大主要因素是电子效应、结构效应及能量效应，其理论基础是化学键理论、晶体场理论、分子轨道理论及配位场理论等。电子效应一般系指催化反应时由催化剂活性组分之间及其与反应物组分之间的电子传递和轨道相互作用引起的催化活性变化的作用，如上述过渡元素的金属键中的 $d\%$ 数值，就可作为选择加氢或脱氢催化剂组分的定性参考；结构效应又称几何效应，是指催化剂的表面几何结构与参加反应的物种的几何结构之间的相互匹配性对催化作用的影响。几何结构的主要参数包括原子、分子或离子的几何形状与大小、晶格参数(如晶格类型、位错、晶格缺陷等)、对称性种类以及活性组分的分散度、活性中心裸露数目等，对于分子筛还包括通道孔径等。结构效应不仅影响化学吸附热，也会对电子效应及能量效应产生影响；能量效应主要从催化剂活性组分与反应物相互作用对该催化反应所需能量的影响程度大小来考察催化剂的催化作用。那些配位不饱和的具有较高能量的催化剂表面部位(如晶格点、位错、棱角、缺陷等)都有可能成为催化活性中心。所以，在研发新催化剂和选择活性组分时，利用已经积累的知识和理论提供的指导可显著缩短催化剂开发时间，作为参考，表 1-3 示出了一些用作主催化剂的物质及其催化反应^[2]。

表 1-3 一些用作主催化剂的物质及其催化反应^①

催化剂	催化反应示例	催化剂	催化反应示例
Li	聚合△	MgCl_2	硫化△
其他锂化合物	聚合○	Ca	氧化△
Na	聚合△	CaO	Fischer 反应△
NaCl	聚合△	CaCl_2	合成△
其他钠化合物	聚合○，酯基转移作用○	其他钙化合物	合成△，聚合△
K_2O	脱氢○	Ba	氧化△
其他钾化合物	聚合○，氧化△	BaO	氧化△
Be	裂化△	BaCl_2	分解△
BeO	催化重整△，脱氢△	其他钡化合物	合成△，分解△
BeCl_2	苯甲酰化△	B_2Cl_3	裂化△，催化重整△
Mg	合成○	BCl_3	聚合◎
MgO	裂化○，合成○，加氢○	其他硼化合物	聚合○