

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



催化剂制造工

中国石油化工集团公司人事部 编
中国石油天然气集团公司人事服务中心

石化出版社

WWW.SINOPEC-PRESS.COM

石油化工职业技能培训教材

催化剂制造工

中国石油化工集团公司人事部
中国石油天然气集团公司人事服务中心 编

中國石化出版社

内 容 提 要

《催化剂制造工》为《石油化工职业技能培训教材》系列之一, 涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中, 对该工种初级工、中级工、高级工、技师、高级技师五个级别的专业理论知识和操作技能的要求。主要包括: 催化剂概述、相关化学和化工基础知识、相关机电仪基础知识、催化剂生产技术、装置的开停车、装置的正常操作及控制、各类异常现象和事故原因的判断及处理、装置的安全和环保等。

本书是催化剂装置操作人员进行职业技能培训的必备教材, 也是专业技术人员必备的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

催化剂制造工/中国石油化工集团公司人事部, 中国
石油天然气集团公司人事服务中心编. —北京: 中国石化
出版社, 2010
石油化工职业技能培训教材
ISBN 978 - 7 - 5114 - 0620 - 0

I. ①催… II. ①中…②中… III. ①石油化工 - 催化剂 -
技术培训 - 教材 IV. ①TE624. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 207043 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何
方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010)84271850

读者服务部电话: (010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京金明盛印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 17.75 印张 437 千字

2010 年 11 月第 1 版 2010 年 11 月第 1 次印刷

定价: 38.00 元

《石油化工职业技能培训教材》

开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：（按姓氏笔画顺序）

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

编审专家组

（按姓氏笔画顺序）

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：（按姓氏笔画顺序）

王力建	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写、各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《催化剂制造工》为第三层次教材,在编写时采用传统教材模式,不分级别,在编写顺序上遵循由浅到深、先基础理论知识后技能操作的编写原则。教材包

括了石油炼制、聚烯烃、基本有机原料三大类催化剂的相关理论知识和工艺操作知识，经学习或培训后对所从事专业需要的理论和操作水平将有较大的提高。各催化剂工种可根据具体情况选学所需内容。

《催化剂制造工》由催化剂分公司负责组织编写，主编祝平，参加编写的人员有李中柱、陈耿、罗斌、袁永兴、李中富、罗卫东、冉斌、刘靖、高玉霞；本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，审定工作得到了催化剂分公司的大力支持，催化剂分公司领导谈文芳、刘志坚及张凯都对审定工作提出了具体要求；参加审定工作的还有殷喜平、杨世峰、蔡卫、郑建坡、张少钢、蒋绍洋、沈刚、方克勤、姜永基、蔡智军等；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

第 1 章 概 述

1.1 催化剂的发展历史	(1)
1.2 催化剂的定义与分类	(2)
1.2.1 催化剂的定义	(2)
1.2.2 催化剂的分类	(3)
1.3 催化反应及其分类	(5)
1.4 石化工业的发展与催化剂	(5)
1.4.1 催化裂化	(5)
1.4.2 催化重整	(6)
1.4.3 氧化还原反应	(7)
1.4.4 加氢脱硫反应	(7)
1.4.5 烯烃聚合反应	(7)
1.5 煤化工和煤化工催化剂简介	(8)
1.5.1 煤化工简介	(8)
1.5.2 煤化工催化剂简介	(8)

第 2 章 催化剂相关基础知识

2.1 无机化学基础知识	(10)
2.1.1 化学基本概念及计算	(10)
2.1.2 化学反应速率和化学平衡	(16)
2.1.3 物质的相态及其变化	(23)
2.2 有机化学基础知识	(24)
2.2.1 有机化合物概述	(24)
2.2.2 烃	(25)
2.2.3 烃的衍生物	(33)
2.3 高分子化合物	(36)
2.3.1 高分子化合物	(36)
2.3.2 高分子化合物的结构	(37)
2.3.3 高分子化合物的特征	(37)
2.3.4 高分子化合物的分类和命名	(38)
2.3.5 高分子化合物的合成方法	(39)
2.4 化工基础知识	(39)
2.4.1 流体力学	(39)
2.4.2 传热	(45)

2.4.3	干燥	(49)
2.4.4	蒸发	(53)
2.4.5	液 - 固分离	(55)
2.4.6	蒸馏	(58)
2.5	催化剂基础知识	(59)
2.5.1	催化剂的特性、组成、物性及基本要求	(59)
2.5.2	催化剂生产原理及生产方法	(70)
2.5.3	石油化工催化剂常用载体	(78)
2.6	石油及油品基础知识	(81)
2.6.1	石油的基础知识	(81)
2.6.2	主要石油产品	(83)

第 3 章 机、电、仪基础知识

3.1	计量基础知识	(85)
3.2	化工机械基础	(86)
3.2.1	金属材料	(86)
3.2.2	非金属材料	(89)
3.3	转动设备简介	(90)
3.3.1	泵	(90)
3.3.2	压缩机、风机	(97)
3.3.3	真空设备	(100)
3.3.4	离心机式压缩机、过滤机	(102)
3.3.5	釜	(105)
3.3.6	密封与润滑	(105)
3.4	静止设备简介	(110)
3.4.1	压力容器	(110)
3.4.2	换热器	(111)
3.4.3	干燥设备	(113)
3.4.4	焙烧设备	(121)
3.4.5	除尘器	(122)
3.5	电工知识	(122)
3.5.1	基本电气设备	(122)
3.5.2	安全用电	(123)
3.6	化工仪表及自动化	(125)
3.6.1	压力测量	(125)
3.6.2	流量测量	(126)
3.6.3	物位测量	(127)
3.6.4	温度测量	(127)
3.6.5	自动控制系统	(129)

第4章 催化剂生产技术

4.1 石油炼制催化剂生产技术	(131)
4.1.1 催化裂化催化剂生产技术	(131)
4.1.2 加氢催化剂生产技术	(135)
4.1.3 连续重整催化剂生产技术	(136)
4.2 聚烯烃催化剂生产技术	(140)
4.2.1 聚丙烯催化剂生产技术	(140)
4.2.2 聚乙烯催化剂生产技术	(142)
4.3 基本有机原料催化剂生产技术	(144)
4.3.1 半再生催化重整催化剂生产技术	(144)
4.3.2 二甲苯异构化催化剂生产技术	(146)
4.3.3 干气制乙苯催化剂生产技术	(149)
4.3.4 甲苯歧化催化剂生产技术	(150)
4.3.5 乙苯脱氢催化剂生产技术	(151)
4.3.6 丙烯腈催化剂生产技术	(152)
4.3.7 钨炭催化剂生产技术	(152)
4.3.8 醋酸乙烯催化剂生产技术	(153)
4.3.9 银催化剂生产技术	(154)
4.3.10 苯酐催化剂生产技术	(156)

第5章 装置的开、停车

5.1 装置的开、停车准备	(158)
5.1.1 首次开车准备	(158)
5.1.2 检修后的开车准备	(161)
5.1.3 停车准备	(162)
5.2 石油炼制催化剂装置的开、停车程序	(164)
5.2.1 催化裂化催化剂生产装置开、停车程序	(164)
5.2.2 加氢催化剂生产装置开、停车程序	(166)
5.3 聚烯烃催化剂装置的开、停车程序	(167)
5.3.1 聚丙烯催化剂装置的开、停车程序	(167)
5.3.2 聚乙烯催化剂装置的开、停车程序	(168)
5.4 基本有机原料催化剂装置的开、停车程序	(169)
5.4.1 半再生催化重整催化剂装置的开、停车程序	(169)
5.4.2 二甲苯异构化催化剂装置的开、停车程序	(170)
5.4.3 干气制乙苯催化剂装置的开、停车程序	(170)
5.4.4 乙苯脱氢催化剂装置的开、停车程序	(170)
5.4.5 银催化剂装置的开、停车程序	(171)
5.4.6 苯酐催化剂装置的开、停车程序	(174)

第6章 装置的正常操作及控制

6.1 装置的日常生产维护	(176)
6.1.1 设备完好	(176)
6.1.2 设备润滑	(176)
6.1.3 现场管理、泄漏管理	(176)
6.1.4 基础管理	(176)
6.1.5 日常巡检	(176)
6.2 石油炼制催化剂装置的正常操作及控制	(177)
6.2.1 催化裂化催化剂装置的正常操作及控制	(177)
6.2.2 加氢催化剂装置的正常操作及控制	(194)
6.2.3 连续重整催化剂装置的正常操作及控制	(200)
6.3 聚烯烃催化剂装置的正常操作及控制	(202)
6.3.1 聚丙烯催化剂装置的正常操作及控制	(202)
6.3.2 聚乙烯催化剂装置的正常操作及控制	(206)
6.4 基本有机原料催化剂装置的正常操作及控制	(209)
6.4.1 半再生催化重整催化剂装置的正常操作及控制	(209)
6.4.2 二甲苯异构化催化剂装置的正常操作及控制	(213)
6.4.3 干气制乙苯催化剂装置的正常操作及控制	(215)
6.4.4 甲苯歧化催化剂装置正常操作及控制	(216)
6.4.5 乙苯脱氢催化剂装置正常操作及控制	(219)
6.4.6 丙烯腈催化剂装置的正常操作及控制	(221)
6.4.7 钨炭催化剂装置的正常操作及控制	(225)
6.4.8 醋酸乙烯催化剂装置的正常操作及控制	(226)
6.4.9 银催化剂装置的正常操作及控制	(230)
6.4.10 苯酐催化剂装置的正常操作及控制	(241)

第7章 各类异常现象和事故原因的判断及处理

7.1 设备故障	(243)
7.1.1 石油炼制催化剂装置的设备故障	(243)
7.1.2 聚烯烃催化剂装置的设备故障	(244)
7.1.3 基本有机原料催化剂装置的设备故障	(245)
7.2 物料泄漏	(247)
7.2.1 石油炼制催化剂装置的物料泄漏	(247)
7.2.2 聚烯烃催化剂装置的物料泄漏	(248)
7.2.3 基本有机原料催化剂装置的物料泄漏	(249)
7.3 生产过程中异常现象及处理	(250)
7.3.1 石油炼制催化剂生产过程中异常现象及处理	(250)
7.3.2 聚烯烃催化剂生产过程中异常现象及处理	(251)
7.3.3 基本有机原料催化剂生产过程中异常现象及处理	(253)

第8章 装置的安全、环保

8.1 安全生产	(257)
8.1.1 概述	(257)
8.1.2 压缩气体和液化气体火灾扑救	(257)
8.1.3 易燃液体火灾扑救	(258)
8.1.4 易燃固体、自燃物品火灾扑救	(258)
8.1.5 毒害品、腐蚀品火灾扑救	(259)
8.2 现场急救	(259)
8.2.1 触电急救	(259)
8.2.2 机械伤害急救	(260)
8.3 环境保护	(260)
8.3.1 石油化工行业污染物来源	(260)
8.3.2 污染途径	(261)
8.3.3 石油化工行业主要污染物及污染特点	(261)
8.3.4 石油化工行业污染的预防和控制方法	(262)
8.3.5 石油化工行业污染物的治理	(263)
8.3.6 污染事故调查处理和应急救援	(265)
8.4 原料泄漏事故	(266)
8.4.1 硫酸泄漏事故	(266)
8.4.2 液氨危险特性	(269)
8.4.3 甲苯危险特性	(269)
8.4.4 四氯化钛危险特性	(270)
8.4.5 氢气危险特性	(270)
参考文献	(271)

第 1 章 概 述

1.1 催化剂的发展历史

现代化学工业的迅猛发展是同使用催化剂联系在一起的，目前 90% 以上的化工产品都是借助于催化剂生产出来的，没有催化剂，就没有现在的化学工业。众所周知，无机产品中的合成氨、硝酸、硫酸，石油炼制产品中的汽油、柴油，高分子合成产品中的聚烯烃树脂，有机化工原料中的甲醇、乙酸、丙酮、乙二醇等，这些产品的生产无不与催化剂相关。

我国在几千年前就利用发酵法即现今的酶催化法酿酒和制醋了。但直到 1746 年 J. Roebuck 用铅室法制造硫酸时，用 NO 作气相催化剂促进 SO_2 氧化成 SO_3 ，才实现了第一个现代工业催化过程。1832 年 Philips 发现可用铂作为 SO_2 转化成 SO_3 的多相催化剂，并实现工业化。1857 年 Deacon 法以 CaCl_2 作催化剂使 HCl 氧化成氯，这是工业催化的又一个重要里程碑。

进入 20 世纪后，工业催化剂开始了真正的发展。在无机化工方面，1902 年 Normann 实现了用镍催化剂使脂肪加氢制硬化油的工业化生产。1905 年 Haber 发现金属钨、铀及碳化铀对氮合成具较高催化活性，但钨易挥发而失活，铀则易被含氧化合物中毒。1909 年 C. Bosch 选用铁为催化剂，经 A. Mittasch 改进后，1913 年在德国 Oppau 的 BASF 公司建厂，由氮与氢合成氨。与制氨相关的水煤气变换催化剂是 C. Bosch 与 W. Wild 于 1912 年开发出的铁铬催化剂，一直沿用至今。Ostwald 以螺旋状铂箔为催化剂使氨氧化成 NO，再制取硝酸是 1905 年。第一次世界大战期间，德国因缺乏铂而又急需硝酸炸药，由 A. Mittasch 开发出铁铈催化剂代替铂作氨氧化催化剂，曾在 BASF 工厂建造 50 座氧化炉。

在有机化工方面，1903 年 Sabatier 用镍催化剂使乙醛还原为甲醇。1913 年 Schneider 用 CoO 催化剂使 CO 与氢合成烃类。1921 年 Patart 研制的 Ni、Ag、Cu、Fe 等催化剂可使 CO 与氢合成甲醇，而 1923 年 BASF 公司采用 $\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3$ 催化剂，高压下 CO 与氢合成甲醇实现工业化。甲苯氧化制苯甲酸用 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ 催化剂是 Wohl 于 1916 年开发的，而 Weiss - Dows 用相同催化剂使苯氧化成马来酸酐则在 1920 年。BASF 用 CO 与氨制氢氰酸是 1924 年，法本公司以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoS}_2$ 为催化剂，由煤高压加氢制液烃工业化生产则在 1927 年。1930 年 Exxon 公司用 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂制合成气，Reppe 法乙炔制乙醛的羰基镍催化剂是 1931 年开发成功的，1935 年 Ipatieff 发明用磷酸为催化剂使苯烷基化成甲苯和二甲苯。

1900 ~ 1935 年是工业催化剂的起步阶段，发现的重要工业催化剂在数量上已超过 20 世纪之前所知催化剂的总和，并为下一发展阶段奠定了基础。在此期间，对催化理论也进行了一些基础工作，认识到催化剂表面反应物吸附是催化反应的一个重要步骤，相继提出 Langmuir - Hinshelwood 和 Rideal - Eley 吸附机理，H. S. Taylor 提出活性中心的概念。

1936 ~ 1980 年是工业催化剂的飞速发展阶段。在石油炼制催化剂方面，1936 年 Houdry

公司开发出第一代活性白土裂化催化剂, 1934 ~ 1942 年间 Exxon - Murphree 公司推出第二代合成硅酸铝催化剂, 使活性提高 2 ~ 3 倍。1962 年 Mobil 石油公司推出性能更佳的含 X 型与 Y 型分子筛组分的催化剂, 使汽油产率提高 7% ~ 10%, 焦产率下降 40%。70 年代以黏结剂和天然白土代替合成硅铝胶为载体的含 Y 型分子筛组分的催化剂又使轻质油产率增加 3%, 抗磨强度提高近 3 倍。1947 ~ 1949 年开发出铂重整催化剂可使低辛烷值石脑油转化成高辛烷值汽油, 1967 年 Chevron 公司开发出铂铈双金属重整催化剂, 使活性、稳定性显著提高。

这一时期石油化工催化剂同样得到飞速发展, 1937 年开发出低密度聚乙烯的 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 1953 和 1954 年 Ziegler 和 Natta 分别研制出 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 高密度聚乙烯和 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 聚丙烯用催化剂, 并于 1958 年工业化。乙烯氧氯化制氯乙烯及丙烯氨氧化制丙烯腈都是 1965 年开发成功的, 前者用 CuCl_2 为催化剂, 后者是 SiO_2 载 $\text{PMo}_{12}\text{Bi}_{19}\text{O}_{52}$ 。邻二甲苯气相氧化制苯酐 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ 催化剂是 BASF 公司 1968 年开发成功的, 而苯固定床氧化制顺酐的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ 催化剂是美国科学设计公司于 1955 年开始启用的。Bayer 公司于 1963 年研制出乙烯气相氧化制醋酸乙烯的硅胶载钨与金催化剂。

这一时期是环保催化剂的创始时期, 人们意识到环境污染导致的严重性, 首先开发出了排烟脱硫脱硝催化剂、硝酸尾气中 NO_x 选择性与非选择性还原催化剂、内燃机排气及焚烧炉排气处理催化剂等, 1970 年开发出汽车尾气处理的贵金属催化剂。

1980 年以后, 工业催化剂步入成熟稳定阶段, 目前 90% 的化工过程都使用催化剂, 催化剂也由使用厂商自行开发制造转向由专业公司承担, 用户对催化剂性能要求更高。催化剂生产公司间竞争日趋激烈, 相互兼并之事时有发生。按不同的催化剂应用领域, 少数大型催化剂生产公司控制了大部分世界催化剂市场份额。

这一阶段炼油和化工工艺日趋完善, 催化剂工业应用并无重大新发现, 但催化剂基础研究和工业催化剂性能却有很大提高, 并提出催化剂设计的新概念, 运用现有催化理论来预测合适的工业催化剂新配方。超强固体酸、择形分子筛、石墨灰层化合物、合成层状硅酸盐、碳化物、氮化物、硼化物、钙钛型和白钨矿型结构氧化物等催化新材料大量涌现, 扩展了选择催化剂的范围。现代物理及化学测试手段也帮助人们进一步了解催化剂组分、控制因素及催化反应的实质, 依靠理论指导新催化剂的开发。工业催化剂已成为精细化学品中的一个新的门类。

1.2 催化剂的定义与分类

1.2.1 催化剂的定义

国际纯粹及应用化学协会 (IUPAC) 于 20 世纪 70 年代曾对催化作用公布了一个定义, “催化作用是一种化学作用, 是靠用量极少而本身又不被消耗的一种称为催化剂的外加物质来加速化学反应的现象”。进一步又提出解释, 催化剂的作用是能使反应按新的途径进行, 这种新途径往往包括一系列的基元反应, 而催化剂是其中第一步的反应物, 也是最后一步的产物。可见催化剂并非不参与反应, 只不过经过一条化学循环的途径后又恢复原来的组成。

有关催化剂定义的文字表述尽管还有不同, 但就其实质而言, 有一点尚需提及, 催化剂

在反应体系中的含量并非必定是“少量的”。

在国家自然科学基金委员会组织编写的自然科学学科发展调查报告的《物理化学》一书中，对催化剂的定义是：“催化是加速反应速率，控制反应方向或产物构成，而不影响化学平衡的一类作用。起这种作用的物质称为催化剂，它不在主反应的化学计量式中反映出来，即在反应中不被消耗。”

催化剂定义简述如下：在一个反应体系中，若存在某一类物质，可使反应速率明显变化(增加或减少)，而其本身的化学性质和数量在反应前后基本保持不变，这种物质称为催化剂。催化剂可以是正催化剂，也可以是负催化剂；一般如不特别说明，都是指正催化剂。

通常人们把能加快反应速率的催化剂叫做正催化剂；而把减缓反应速率的催化剂叫做负催化剂。

所谓工业催化剂则是特指具有工业生产实际意义的催化剂，它们必须能适用于大规模工业生产过程，可在工厂生产所控制的压力、温度、反应物流体速度、接触时间和原料中含有一定杂质的实际操作条件下长期运转。工业催化剂必须具有能满足工业生产所要求的活性(activity)、选择性(selectivity)和耐热波动、毒物的稳定性(stability)。此外工业催化剂还必须具有能满足反应器所要求的外形与颗粒度大小，以及较好的耐磨蚀性、抗冲击和抗压碎强度。对强放热或吸热反应应用催化剂还要求具有良好的导热性能与比热容，以减少催化剂颗粒内的温度梯度与催化剂床层的轴向与径向温差，防止催化剂过热失活。对某些因中毒、活性位覆盖而部分失活或选择性下降的催化剂可用简单方法得以再生，恢复到原有活性及选择性水平，以保证催化剂具有相当长的使用寿命。

催化剂中毒指的是反应原料中含有的微量杂质使催化剂的活性、选择性明显下降或丧失的现象。中毒现象的本质是微量杂质和催化剂活性中心的某种化学作用，形成没有活性的物种。

1.2.2 催化剂的分类

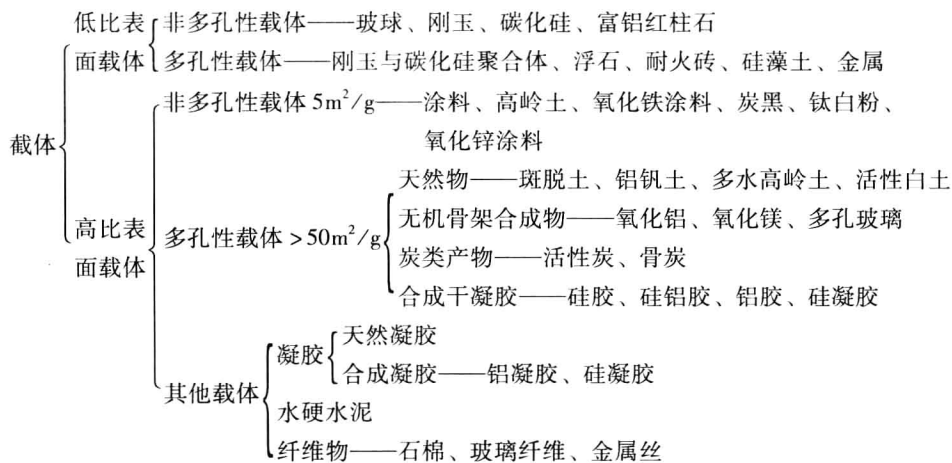
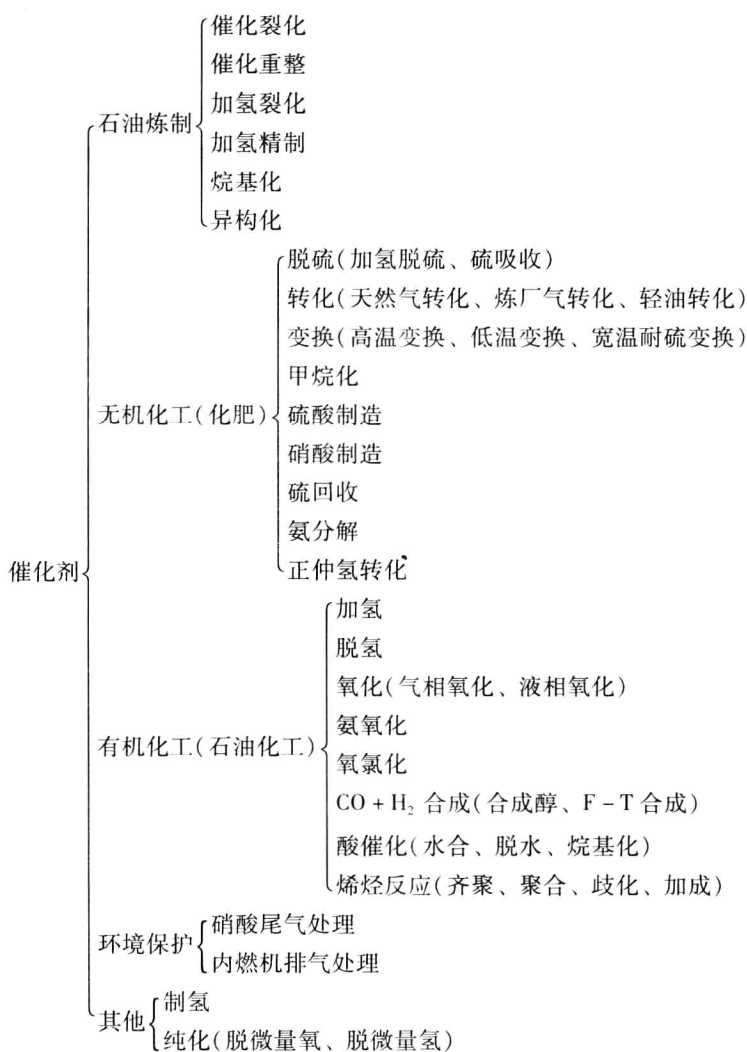
在现代化学工业、石油加工工业、食品工业及制药工业等工业部门中广泛使用催化剂，因此催化剂的种类繁多。大体上，催化剂可划分为两类，即生物催化剂和化学催化剂。化学催化剂有如下分类方法，按照化学键的类型分类、按照元素周期表分类、按照催化剂成分及其使用功能分类、按照工艺与工程特点分类。

1.2.2.1 中国工业催化剂的分类法

中国目前尚无统一的工业催化剂分类法，但一些大型参考书的分类方法大致与美国分类法相对应，即将工业催化剂分成石油炼制、无机化工、有机化工、环境保护和其他催化剂5大类。其中无机化工催化剂实际上相当于化肥催化剂，有机化工催化剂相当于石油化工催化剂，合在一起相当于美国分类法的化学加工催化剂。化肥催化剂的范围是指制氢、制氨、制无机酸和制甲醇所用的各种催化剂。中国工业催化剂的分类情况见图1-1。

1.2.2.2 催化剂载体分类法

催化剂载体可增加催化反应的有效表面并提供合适的孔结构，改善催化剂抗磨蚀、冲击和受压的机械强度，提高热稳定性和抗毒能力，提供活性中心或与活性组分形成活性更高的新化合物，同时，载体还可减少活性组分用量以降低催化剂成本。载体可按比表面大小分类(图1-2)，低比表面载体一般平均直径大于20nm，高比表面载体一般直径小于20nm，比表面积大于5m²/g。



1.3 催化反应及其分类

有催化剂参加的反应称为催化反应，通常根据反应体系中催化剂和反应物存在的物相来分类，可分为均相催化和多相催化两大类型。

(1) 均相催化反应及其催化剂：在某种均匀的物相(气相或液相)中进行的催化反应，称为均相催化反应，例如： NO_2 催化 SO_2 氧化成 SO_3 的气相反应，酸和碱催化酯水解的液相反应都是均相催化反应。

均相催化反应的催化剂可分为包括 Lewis 酸、碱在内的酸、碱催化剂；可溶性过渡金属化合物(盐类和配合物)催化剂；以及如 I_2 、 NO 之类的少数非金属分子催化剂等几种类型。均相催化剂是以分子或离子水平独立起作用的。

(2) 多相催化反应及其催化剂：催化体系中催化剂和反应物属于不同的物相，其催化反应是在相界面上进行的，这类催化反应称为多相(或复相)催化反应。多相催化反应中最重要的是使用固体催化剂的体系。

酶催化反应：它是以酶为催化剂，酶本身成胶体，均匀分散在水溶液中，但酶催化反应的反应物却是从在酶表面上积聚开始反应的(多相)，因此酶催化反应同时具有均相和多相的性质。

由固体催化剂催化的多相催化反应和均相催化反应与酶催化反应相比，具有一定的特殊性，这主要是由于反应是在固体表面上进行的缘故，导致固体催化剂的催化作用较为复杂。化工生产中的催化剂多属固体催化剂。

1.4 石化工业的发展与催化剂

自 1859 年美国人在宾夕法尼亚州以钻井方式开采石油成功以后，炼油工业开始萌芽并逐步发展。至 1910 年，美国各大石油公司又相继从石油出发成功地制得了一些化学产品，从而成为石油化工的前兆。两次世界大战，尤其是第二次世界大战，促进了石油化学工业的兴起和逐步发展。

石油化工作为化学工业的一部分，其特点是以使用碳氢化合物(包括石油及天然气)为原料，生产化学工业所需的各种中间体及相应产品，同时为改善人们的衣、食、住等生活条件做出贡献。以后，随着高分子化工的开发及应用，更促进了石油化工的蓬勃发展，形成了与传统化工截然有别、且规模与投资均十分庞大的专门产业。图 1-3 表示原油与石油化学产品间的关系，也大致勾划出整个石油化工从原料至产品的轮廓。从图中看出，整个石油化工涉及各种形式的化学反应，如裂解、重整、氧化、脱氢、烷基化、聚合等，没有催化剂，这些反应都无法进行。催化剂起着降低反应温度及压力，或改变反应选择性的作用。

随着催化剂的不断改进和创新，石油化工新工艺及新产品不断涌现，更进一步推动了石油化工的发展。下面以一些石油化工主要工艺为例，说明催化剂对石油化工工艺革新所起的作用。

1.4.1 催化裂化

裂化的目的是将廉价的重质油在高温下裂解成分子较小的碳氢化合物(如汽油)，并同

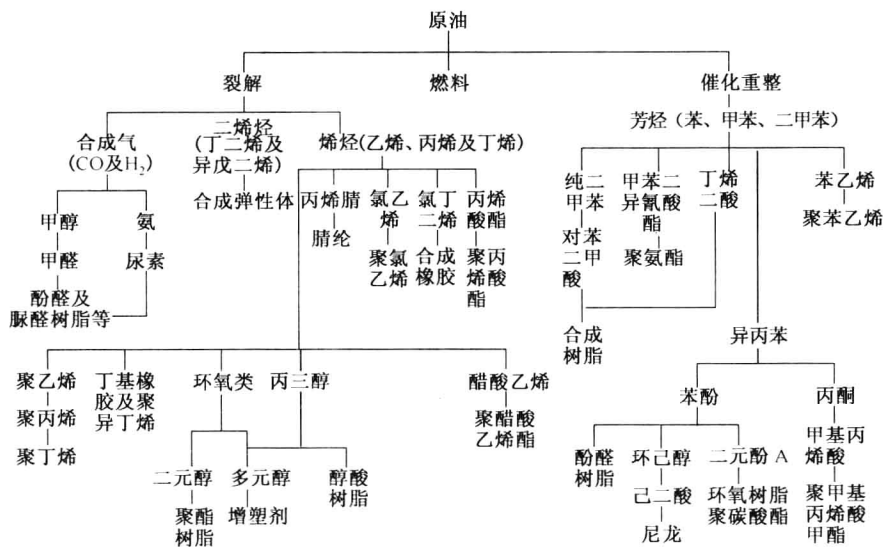


图 1-3 原油与石油化学产品间的关系

时获得烯烃及芳烃等化工原料。裂化反应在不使用催化剂的高温高压（高于 650°C ， $1.5 \sim 2.0\text{MPa}$ ）下进行，一般称为热裂化；也可在较低温度及压力（ $415 \sim 525^{\circ}\text{C}$ ， $0.07 \sim 0.13\text{MPa}$ ）下进行，此即为催化裂化。催化裂化由于使用催化剂，比热裂化具有更多优点，如催化裂化所产汽油辛烷值高，安定性也好，适于作高压压缩比汽油发动机的燃料，不易发生爆震现象。热裂化的汽油、柴油产率一般只有 $65\% \sim 70\%$ ，而催化裂化可达 80% 左右。热裂化装置在生产中由于会发生生焦现象，炉管会不断结焦。结焦达到一定程度就必须停工烧焦。而催化裂化则不受这种限制，只要采取适当措施减少设备腐蚀及磨损，就可延长开工周期。所以，自 1930 年催化裂化工艺开发成功以来，已成为裂化的主要工艺。

催化裂化催化剂早期使用天然白土，其主要成分是硅酸铝，由于质量差，以后为合成硅铝催化剂所替代。自 1960 年开始，又开发出性能更好的分子筛催化剂。分子筛的种类很多，工业上常用的有 A 型、X 型、Y 型沸石及丝光沸石等，而用作催化裂化剂的主要是 Y 型。使用分子筛的优点是：裂化时汽油产率增加、辛烷值提高。

1.4.2 催化重整

催化重整是现代炼油和石油化工的主要加工方法之一，目的是利用催化剂的作用将直馏汽油中的烃分子重新排列，以提高汽油的辛烷值，同时生产出具有宝贵用途的芳烃。

所谓“催化重整”就是烃类的分子结构重新排列成新的结构的意思。在有催化剂存在的条件下，对汽油馏分进行重整就叫做催化重整。催化重整的主要目的是制取苯、甲苯和二甲苯等芳烃，或生产高辛烷值汽油。汽油在热作用下进行的重整过程称为热重整，它需在 $530 \sim 580^{\circ}\text{C}$ 的高温， $3 \sim 7\text{MPa}$ 的压力下进行。在这种条件下，汽油辛烷值也可以提高，但过程的收率低、产品质量不好。

催化重整反应十分复杂，仅就链烷烃芳构化过程而言，中间要经过好几个步骤，它们都需在催化剂存在下才能发生，这就要求催化剂必须具备多种功能。一种是酸性功能促进异构化作用发生；另一种是脱氢功能。

最初的催化重整是使用铬、钼、钴等金属氧化物为活性组分的催化剂，在固定床反应器