



高等教育“十三五”规划教材
中国矿业大学“十三五”品牌专业建设工程资助
化学工程与工艺“卓越计划”系列教材

工业催化工程

主编 刘建周

Gongye Cuihua Gongcheng



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

五”规划教材

中国矿业大学“十三五”品牌专业建设工程资助
化学工程与工艺“卓越计划”系列教材

工业催化工程

主 编 刘建周

副主编 褚睿智 苗真勇 王月伦



中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书从催化剂工业应用的角度,介绍了催化作用原理、催化剂制备技术、催化剂测试表征及应用。全书共分8章:概述;固体表面吸附;催化剂及催化作用;催化剂制备方法;催化剂的失活和再生;工业催化剂的评价;工业催化剂宏观物性的测定;现代煤化工催化剂。书中内容的安排体现了基础性与应用性,加强了固体结构及其表面吸附作为多相催化作用的基础,分类介绍了催化剂及其催化作用原理,结合工业应用介绍催化剂的制备技术与评价方法,反映了催化剂在煤化工和煤炭转化中的应用。

本书可作为化工类学生的工业催化教材或教学参考书,也可从事催化剂研发及工业应用的技术人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业催化工程/刘建周主编. —徐州:中国矿业
大学出版社,2018.6

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3733 - 0

I. ①工… II. ①刘… III. ①化工过程—催化 IV.
①TQ032.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 264385 号

书 名 工业催化工程

主 编 刘建周

责任编辑 周 红

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 11.5 字数 287 千字

版次印次 2018 年 6 月第 1 版 2018 年 6 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

化学工程的内涵可概括为“三传一反”，即动量传递、热量传递、质量传递和化学反应，其中化学反应是核心。20 世纪以来，随着化学工业的快速发展，化工产品的品种及其生产规模得到快速的增长，催化剂在其中发挥了不可替代的作用。在现代化工的生产过程中，90% 以上的生产过程需要催化剂。催化剂已广泛应用于化工产品制造、矿物燃料加工与使用、汽车尾气净化、工业尾气治理等诸多产业。催化剂及其催化技术被视为调控化学反应的核心技术。化工生产中的化学反应需要在反应器内完成，装填在反应器内的催化剂的物理和化学性能、宏观和微观结构等对化学反应过程的“三传”均会产生影响，进一步影响到催化反应的结果。由此，催化剂的制备以及催化反应过程中的失活与再生都应成为工业催化工程必须考虑的问题。

工业催化工程涵盖了催化科学的基础理论知识和催化剂工业制造及应用两个方面，具有多学科、多领域知识综合应用的特性。催化剂参与的反应体系和反应过程种类繁多，催化作用的基础涉及物质结构、化学键理论、表面结构与吸附现象等。催化剂的工业制备涉及化学、物理、机械设备、控制以及化工单元操作等。无机化学、胶体化学、界面化学、固态化学等是催化剂制备的基础。催化剂微观结构表征涉及结构化学和现代仪器分析等，宏观反应性能测试涉及化学反应动力学、化工热力学、化学反应工程和实验研究方法等。

本书内容主要以多相催化剂为研究基础，内容涵盖固体酸(碱)、金属、金属氧化物和金属硫化物等多种催化剂类型；以煤炭转化过程中催化剂研发及应用为研究特色，力求理论结合实际，将催化作用基本原理、催化剂制备技术、催化剂性能测试与表征及催化剂的工业应用融合在一起，内容丰富充实，知识体系全面系统。全书可分为概述、固体表面吸附、催化剂及催化作用、催化剂制备方法、催化剂的失活和再生、工业催化剂的评价、工业催化剂宏观物性的测定和现代煤化工催化剂等 8 章。

全书着力拓宽基础理论和应用实践,有较强的通用性;力求概念清晰,层次分明,简洁易懂,力争做到便于学生自学和培养自我获取知识的能力。本书可作为工业催化课程的教材或教学参考书,适用于化学工程与工艺、能源化工和环境化工等专业的本科学生,也可为从事催化剂研发及工业应用的技术人员提供参考。

本书由中国矿业大学刘建周、褚睿智、苗真勇、王月伦共同编写。其中第1章至第3章由刘建周编写,第4章由苗真勇编写,第5、6、7章由褚睿智编写,第8章由王月伦编写。在本书的编写过程中兖矿集团有限公司副总工程师韩梅研究员和山西潞安煤基清洁能源有限责任公司张晓军工程师提供了宝贵的素材,从工业应用的角度对本书的内容提出了宝贵意见。本书被列为高等教育“十三五”规划教材,得到了中国矿业大学“十三五”品牌专业建设工程资助,是化学工程与工艺“卓越计划”系列教材之一。

由于编者水平所限,加之编写时间仓促,本书多有不妥之处,恳请专家学者及读者赐教指正,以利于教学和后续工作水平的提高,在此编者表示衷心感谢。

编 者

2017年9月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 催化剂及其催化作用	1
1.2 催化剂的分类	4
1.3 催化剂的组成及作用	5
1.4 工业催化剂的一般要求	7
第 2 章 固体表面吸附	11
2.1 晶体	12
2.2 物理吸附	21
2.3 化学吸附	27
第 3 章 催化剂及催化作用	30
3.1 固体酸碱催化剂	30
3.2 金属催化剂	40
3.3 金属氧化物催化剂	46
3.4 金属硫化物催化剂	50
3.5 金属络合物催化剂	52
第 4 章 催化剂制备方法	57
4.1 沉淀法	57
4.2 浸渍法	66
4.3 热熔融法	76
4.4 离子交换法	79
4.5 催化剂成型	81
4.6 典型工业催化剂制备方案案例	84
第 5 章 催化剂的失活和再生	88
5.1 中毒	88
5.2 催化剂结焦和堵塞	96
5.3 烧结和热失活	100
5.4 催化剂失活研究实例	106

第 6 章 工业催化剂的评价	110
6.1 催化剂的评价指标	110
6.2 催化剂的评价方法	114
第 7 章 工业催化剂宏观物性的测定	123
7.1 比表面积测定	123
7.2 孔结构的测定	129
7.3 颗粒性质的测定	137
7.4 机械强度的测定	139
7.5 本体性质的测定	142
7.6 表面性质的测量方法	145
第 8 章 现代煤化工催化剂	157
8.1 煤直接液化催化剂	158
8.2 合成气转化制备液体燃料及化学品催化剂	160
8.3 甲醇转化制备化学品催化剂	167
参考文献	173

→ 第1章

概 述

化学工业作为基础工业,其发展必然会影响到其他工业以及社会的可持续发展。现代化学工业的发展和取得的巨大成就与催化剂的应用密切相关。目前百分之九十以上的化工产品是在催化剂的参与下生产出来的。催化剂被广泛应用于现代化学工业、石油化工工业、制药工业及环境保护中。在新能源开发、煤炭转化、煤层气资源化利用中,催化剂得到了越来越多的应用,催化剂的种类也越来越多。

随着化学工业的兴起、发展到成熟的演变,催化剂同步得到了快速发展。工业催化的发展是伴随化学工业而发展的,反过来又为化学工业的提升和转型提供了必要的支撑。现代工业从规模、技术与环境方面对生产过程提出了更高的要求。催化剂的研究、开发和应用已成为化学工业新技术和新工艺的基础与核心问题之一。

随着工业技术的快速发展,新材料的制备技术和测试技术以及测试仪器设备的不断研发与应用,加快了催化剂研发的进程和催化理论的发展。

1.1 催化剂及其催化作用

催化剂在工业上也称为触媒。根据理论化学与应用化学联合会(IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry)于1981年提出的定义:催化剂是一种物质,它能够改变反应的速率而不改变该反应的标准 Gibbs 自由焓变化,这种作用称为催化作用,催化剂参与的反应为催化反应。

理论化学与应用化学联合会(IUPAC)物化分部的胶体和表面化学委员会1976年公布的关于催化作用的定义为:“催化是靠用量较少且本身不消耗的一种叫作催化剂的外加物质来增大化学反应速率的现象。催化剂提供了把反应物和产物联结起来的一系列基元步骤,没有催化剂时,不发生这些过程,这样使反应按新的途径进行从而增大反应速率。催化剂参与反应,经过一个化学循环后再生出来。”

1.1.1 催化作用的特征

同描述一个化学反应过程一样,催化作用作为一个催化剂参与的反应过程,可通过两个方面来描述:一是反应的可行性问题,属热力学范畴;二是反应速率问题,属动力学范畴。

化学反应在催化剂的作用下,通过改变反应路径,使化学反应所需的活化能降低,从而使反应易于进行。催化剂只加速热力学可行的反应,不能改变化学反应的热力学特征。

由化学反应的过渡态理论,反应的活化能表现为反应物初始状态和产物终态的能量差值。化学反应的热效应取决于反应物的基态与产物的基态,是正反应和逆反应活化能的差值。催化反应过程虽有路径的改变,但就一个催化循环中对应的反应物和产物的状态而言,催化反应与非催化反应是一致的,反应的热效应也相同。催化剂参与反应不改变反应的热效应。

化学反应是一个反应物分子化学键断裂,形成新的产物分子化学键的过程。在化学反应过程中伴随着参与反应的分子发生电子云重新排布。化学键的断裂和重新形成均需要一定的能量,即活化能。在催化剂的作用下,通过改变化学反应的路径从而减小了反应的活化能,使反应速率得以加快。通常在较低能量下需要较长时间才能完成的化学反应,在催化剂的作用下只需较少的能量即可快速实现化学反应。

催化剂能同时加速正反应和逆反应过程。催化剂对正、逆反应速率常数增加的倍数相同,反应的平衡常数不变。对于正反应速率和逆反应速率来说,它们不仅与速率常数有关还与浓度有关。在远离平衡的状态下催化剂对正反应和逆反应速率的增加程度不同。由于正反应和逆反应速率的增加,在反应的进程中催化剂可使到达反应平衡的时间缩短。当反应达到平衡状态时,正反应和逆反应速率相等,催化剂参与反应不改变反应的平衡状态。

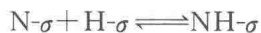
根据化学反应微观可逆性原理,正反应与逆反应总是沿着相同的反应路径进行。依据催化作用的这些特性,在评价催化剂性能时可通过研究逆反应来进行。如通过研究 CH_3OH 分解为 CO 和 H_2 的反应,来筛选和评价 CO 和 H_2 合成 CH_3OH 的催化剂。

以 N_2 和 H_2 反应合成 NH_3 为例说明催化作用的特征。 N_2 分子的解离能为 942 kJ/mol , H_2 分子的解离能为 431 kJ/mol ,生成 NH 键的能量为 386 kJ/mol 。 N_2 的解离活化是关键,动力学研究表明 N_2 的吸附活化是反应的控制步骤。若 N_2 和 H_2 解离形成活化态的 N 和 3H ,则需要克服 1118 kJ/mol 的能量。以此计算,如形成 NH 和 2H 需要 732 kJ/mol ,形成 NH_2 和 H 需要 346 kJ/mol ,生成产物 NH_3 可释放总的能量为 40 kJ/mol 。

$1/2 \text{ N}_2$ 和 $3/2 \text{ H}_2$ 反应生成 1 mol NH_3 的总键能为 40 kJ/mol ,实测反应热为 46 kJ/mol ($-\Delta H_{298}$)。反应自由能的变化约为 -33.5 kJ/mol 。从反应热力学判定该反应在常温常压下可以自发地进行。计算得出在 20 MPa 压力和 600°C 温度下可得 $8\% \text{ NH}_3$ 。

在没有催化剂参与的情况下, NH_3 合成过程中克服如此高的活化能使反应物分子活化几乎是不可能的。实际上,如将 N_2 和 H_2 按化学计量比混合,常温常压下长时间放置几乎不生成氨。反应活化能是一个客观存在。较大的反应活化能使得具有自发反应倾向的热力学可行的反应体系,虽然远离平衡状态,具有较大反应推动力,但其反应速率依然非常缓慢。

N_2 和 H_2 在 Fe 催化剂上合成 NH_3 的反应历程描述如下,其中 σ 为催化剂表面的吸附位。



在 Fe 催化剂的作用下反应路径发生改变,其中 N_2 的吸附活化仍然是控制步骤,但该步骤所需的活化能只需要 50.2 kJ/mol。500 °C 下,催化剂参与反应使反应的速率增加 3×10^{13} 倍。由此可见,活化能的降低使合成 NH_3 的反应得以顺利进行。

1.1.2 催化循环

化学反应在催化剂的作用下,反应物种在催化剂的活性位或活性中心上发生弱的化学吸附,促使反应物分子间化学键断裂,形成产物分子新的化学键。在完成化学反应后催化剂又回到了初始的状态,即完成一个“催化循环”。能否形成催化循环可以作为一个反应过程是否是催化反应的依据。催化剂参与反应,在经历一个催化循环后催化剂可恢复到初始的状态。

以水煤气变换反应为例说明催化循环(图 1-1)。水煤气变换(WGS)为合成氨的反应提供 H_2 源,为煤制油合成反应、合成甲醇反应等提供适宜 H/C 比的合成气。水煤气变换反应如下:

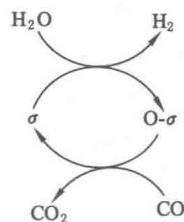


图 1-1 水煤气变换反应催化循环



在催化剂作用下,水煤气变换反应历程为:



如在 Pt 催化剂作用下乙烯氧化制环氧乙烷,反应式表示为 $2C_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2C_2H_4O$ 。催化反应经历反应物 C_2H_4 和 O_2 的吸附(1)和(2)、表面反应(3)和产物脱附(4)四个步骤完成催化循环。催化反应过程表示为:



催化反应可认为是在催化剂表面活性位上进行的。催化剂的活性位具有某种特定的结构,可以是某种原子、离子、原子簇或配位络合物等。在催化剂表面活性位上反应物种能够产生一定强度的化学吸附。一般地,作为活性位的原子和离子具有配位不饱和的构型,易于与被吸附物种形成一定强度的化学键。活性位随催化剂及其所催化的化学反应而异,同一催化剂上可存在多种功能活性位。如酸碱催化剂上的 B 酸中心和 L 酸中心均可作为催化反应的活性位,重整催化剂 Pt/ Al_2O_3 具有金属催化和酸碱催化双功能活性位。活性位的浓度与活性组分的比表面积呈正向比例,但又不等同于活性组分的比表面积。具有相同比面积的催化剂上的活性位的浓度不一定相同,活性位的产生与催化剂的制备紧密相关。

催化剂活性位的微观几何结构,如晶格及晶面,被吸附物种的分子构象,活性位与被吸附物种间成键能力的差别等因素会影响反应物种的吸附。正由于这些因素的作用,催化剂在参与反应的过程中具有定向改变反应路径的专一特性,即具有选择性地促进某个化学反应的选择性。

活性位是反映催化能力的重要概念。在一定的温度、压力和反应物料组成条件下,单位时间内单位活性位上发生催化反应过程的次数或称转换频率可用于表征催化剂的催化活

性。工业上常用一定条件下的转化率来表征和评价催化剂的活性。显然转化率的大小与操作条件和所选择的反应器型式有关,如当增大反应空速时,反应物料在反应器内的停留时间缩短,造成转化率下降,但这不表明活性位的催化活性下降。

催化剂经历一个催化循环后催化剂恢复到初始的状态,也就是说催化剂的微观结构、纹理组织和化学组成均恢复到初始的状态。实际上,催化剂在参与反应的过程中会发生微小的变化,如活性组分的表面组成与本体组成发生迁移,晶格结构发生变化,表面被污染而变得粗糙,活性位被污染物所覆盖以及与毒物分子生成稳定的化学键等。这些变化与催化剂的稳定性和反应条件有关,严重时催化剂由于发生这些变化而失去活性。工业上利用催化剂在反应过程中活性位变化的特性,可在反应初期将活性高而不稳定的活性位消除,以达到催化剂稳定反应的目的。

严格来说,只有具有催化循环特征的物质才称之为催化剂。虽然有些物质在反应中起到加速反应的作用,但本身不参与反应或在反应后不能恢复到初始的状态,这些物质不能称之为催化剂。如链式反应的引发剂和加速煤炭燃烧过程的微量金属盐类物质不应属于催化剂。一般情况下,催化剂改变反应速率均指加速反应。使化学反应加快的为正催化剂,使化学反应减慢的为负催化剂,也称缓化剂或抑制剂。

1.1.3 催化作用的增强

温度、光照、微波、电磁波等外加的能量可以提供化学反应所需的活化能。提高温度是克服化学反应活化能常见的形式。提高温度可使参与反应的分子获得足够的能量,以满足反应所需的活化能,使反应的分子成为活化分子而参与反应。当反应的温度较低时反应进行得缓慢,而当反应温度升高时反应加快。一般以反应速率表征反应进行得快慢,其中反应速率常数表征了温度对反应速率的影响。反应速率常数、活化能和温度的关系用 Arrhenius 经验式(1-1)表示,当温度升高时,反应速率常数增加,说明反应速率加快。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1-1)$$

在实际的化工生产过程中,温度和压力是常见的操作条件。一般情况下,为了提高反应速率,往往通过提高反应温度的方法来解决。提高反应温度虽然可以提高反应速率,但也会产生一些不利的影响。如对于可逆放热反应,正反应的活化能小于逆反应的活化能,提高温度可使逆反应速率加快更多,这不利于化学平衡状态向生成产物方向移动。受平衡转化率的限制,反应难以得到更大的转化率,产物的收率会降低。当反应体系总的化学计量数变小时,增加反应体系的压力有利于反应的平衡状态向生成产物的方向移动。压力的增加会弥补反应温度对平衡带来的不利影响。

如 N_2 和 H_2 反应合成 NH_3 的反应,由反应物到产物总的化学计量系数减小,增加压力有利于平衡状态向产物偏移。当提高反应温度不利于平衡状态向产物偏移时,可采取增加压力的措施来弥补反应温度带来的不利影响。

1.2 催化剂的分类

催化反应体系一般可分为多相催化、均相催化和生物酶催化,所对应的催化剂为多相催化剂、均相催化剂和生物催化剂。

多相催化是指反应物料所处的相态与催化剂不同。如气固催化、液固催化和气液固三

相催化体系,其中催化剂多为固相。工业应用的固相催化剂按其作用原理分为四种类型:固体酸碱催化剂、金属催化剂、负载型过渡金属催化剂、过渡金属氧化物和硫化物催化剂。多相催化体系容易实现反应体系中催化剂的分离,工业生产中多采用固相催化剂。均相催化体系也有多相化的倾向。

均相催化剂和所催化的反应物料处于同一种相态——固态、液态或气态。均相催化剂主要包括 Lewis 酸、碱在内的酸碱催化剂和可溶性过渡金属化合物(或络合物)两大类,也有少数非金属分子作为均相催化剂,如 I_2 和 NO 等。均相催化剂在反应体系中以分子或离子的形式起催化作用。与多相催化剂相比,均相催化剂活性中心及其性质相对均一。如有机化合物的酸碱催化反应是通过正碳离子机理进行的。过渡金属化合物催化剂是通过络合作用使反应分子的基团活化,促进反应的进行。活性中心通过极化作用或形成络合着的自由基,使反应分子在配位上进行反应,即络合催化或配位催化。催化剂也可通过引发自由基产生而促进反应的进行。

生物催化是通过生物酶的作用,在生物体内实现新陈代谢和能量转换。酶可在细胞内或细胞外起到催化作用。由此,酶经过培养和生成后可作为催化剂应用于特定的反应过程。生物酶催化剂的催化活性和选择性远高于化学催化剂。酶催化速率慢,针对特定反应过程的酶的培养和筛选,酶的生存环境等制约了酶的更大范围、更广领域的应用。生物催化剂所表现出来的良好性能,应对化学催化剂的研发起到启发和示范作用。近年来固定化酶催化技术受到研究者的重视,在工业生产过程中逐渐得到广泛的应用。

1.3 催化剂的组成及作用

工业应用的固相催化剂一般由主催化剂、助催化剂或共催化剂和载体三部分组成。

1.3.1 主催化剂

主催化剂是指催化剂的活性组分,也称主剂。活性组分是起催化作用的主要组分。例如合成氨催化剂的组分有 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Al_2O_3 和 K_2O ,其中对合成氨反应起到催化作用的活性组分是 $\alpha\text{-Fe}$,是主催化剂。又如费托合成催化剂中的 Fe 、 SO_2 氧化成 SO_3 催化剂中的 V_2O_5 等都是主要组分。也有催化剂具有双活性中心,如 Pt 重整催化剂中 Pt 和载体 Al_2O_3 均起到催化作用。

1.3.2 助催化剂

助催化剂简称助剂,也称促进剂。助催化剂可以有效地改善主催化剂的耐热性、耐水性、抗毒性及强度等物理和化学性能,从而提高催化剂的活性、选择性、稳定性和使用寿命。根据助催化剂组分的物理化学性质及其作用,助催化剂可分为结构性助剂和电子调变性助剂。

结构性助剂一般具有较高的熔点,耐热性和耐水性能较好,有助于分散和隔离催化剂活性组分,增大催化剂活性组分的比表面积,在反应过程中能防止或延缓活性组分的集聚和烧结,对催化剂活性组分起到稳定微晶晶粒的作用。

电子调变性助剂有碱金属、碱土金属和稀土金属及其氧化物。调变性助剂通过改变主催化剂组分的电子结构,从而提高催化剂的活性和选择性等性能。一般情况下,通过控制制

备条件使助剂与主催化剂组分形成合金化,从而使主催化剂的电子结构的次外层 d 轨道电子的充填发生变化,有利于主催化剂组分与反应分子之间的吸附或成键作用,从而提高主催化剂的催化性能。

助催化剂的加入可使主催化剂活性组分晶面的原子排列无序化,增大其晶格缺陷的现象,从而有利于催化活性的提高。助催化剂可以通过改变催化剂的孔道结构、孔径及其分布,改善反应分子在催化剂内部的扩散,以改善催化剂的反应性能。

助催化剂有一适宜的加入量,加入量过小对催化剂性能的提高不显著,但加入量过大,反而会降低催化剂的性能,如催化反应活性。助催化剂的加入对催化剂的性能起到的促进作用受到研究者的重视,成为提高催化剂性能研究的热点。助催化剂多种多样,其作用机理也有待研究。

有时助催化剂不能与主催化剂形成合金化结构,通过与主催化剂的协同作用表现为较好的助催化性能。如富氢气氛中选择性氧化 CO 的 CuO 催化剂,单独使用 CuO 时,易被还原成还原态 Cu 而失去催化活性。当加入助剂 CeO_2 时,催化剂表现出较好的稳定性和使用寿命。

例如,在合成氨催化剂 Fe 中加入少量 Al_2O_3 和 K_2O 可以大大提高催化剂的活性和寿命。 Al_2O_3 是具有高熔点氧化物,在高温条件下结构稳定,是一种结构性助剂。 Al_2O_3 的加入对 $\alpha\text{-Fe}$ 微晶起到了隔离分散的作用,一方面提高了 $\alpha\text{-Fe}$ 的比表面积,同时可以延缓 $\alpha\text{-Fe}$ 微晶的长大,从而延长催化剂的寿命。 K_2O 具有易给出外层电子的特点,可以调变 $\alpha\text{-Fe}$ 的电子结构。在 Al_2O_3 的作用基础上, K_2O 进一步提高了 $\alpha\text{-Fe}$ 的催化反应活性。 K_2O 改变了 $\alpha\text{-Fe}$ 活性组分的化学性质,使 $\alpha\text{-Fe}$ 的费米能级发生变化,也称之为调变助剂。

又如脱氢反应催化剂 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在 Cr_2O_3 中加入 Al_2O_3 , Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的复合将使得 Cr_2O_3 的催化活性得到极大的提高。 Al_2O_3 可称为共催化剂。

再如脱氢反应催化剂 $\text{MoO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 当两者单独存在时催化活性均较小,两者共存时表现出较好的催化活性。 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中彼此互为共催化剂。

1.3.3 催化剂载体

可作为催化剂载体的一般是具有适宜孔结构和表面性能的高熔点金属氧化物。载体可赋予催化剂具有基本的物理结构,如催化剂的孔结构、比表面积、外观形貌、机械强度等。催化剂的载体多用于负载型催化剂。载体为主催化剂和助催化剂组分提供了可负载的表面,为催化剂组分的高度分散提供了条件。载体对主剂和助剂起到分散和微晶稳定的作用,可减少主剂的使用量,尤其是贵金属催化剂。载体可分为惰性载体和活性载体。一般来说,包括载体在内催化剂中的组分都不是惰性的。如果载体与主催化剂和助剂之间有相互的作用,则对催化性能有影响。当催化剂载体不同时,对于同一反应所表现出来的催化剂性能也不同。

载体的作用与助剂的作用有类似之处。载体的表面性能对主剂和助剂能起到作用,如载体表面的酸碱性、电负性等,对载体与主剂和助剂之间的结合力以及主剂的电子结构产生影响,从而影响其催化性能。适宜的载体有助于提高催化剂的活性、稳定性和选择性。与催化剂活性组分和助剂的优选一样,载体成分的选择、载体孔结构的调制、多组分掺杂对载体微观结构的改变以及表面性能的修饰等方面,在高效催化剂的研发中都显得非常重要。

常用的催化剂载体物质有以下几种:

① 碳化硅、钢铝石等,其熔点高达 2 000 °C 以上。这类载体结构致密,具有无孔结构。这类载体的比表面积小,约为 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其特点是硬度高、导热性好、耐热性强,常用于强放热反应,可避免反应放热过度集中和避免深度氧化反应的产生。

② 浮石、耐火砖和硅藻土等载体,其熔点达 1 500 °C 以上。其平均孔径在 10 nm 以上,属于大孔结构的载体,比表面积低于 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这类载体高温下表现出良好的耐热性能,结构稳定,可用于高温反应的场所。

③ 分子筛、氧化铝、氧化镁等载体,具有较大的比表面积、适宜的孔径分布和表面性能。其平均孔径一般小于 10 nm,比表面积可达 $300 \text{ m}^2/\text{g}$,表面具有酸性或碱性。可选择制备方法和控制制备条件,调控其孔径分布和表面性能。这类载体应用领域更为宽泛。

④ 活性炭载体,其微孔结构发达,比表面积可达 $1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

1.3.4 催化剂的表示方法

催化剂的表示方法一般有:① 以催化剂组分表示的方法。如合成氨催化剂 $\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$,合成甲醇催化剂 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$,这种表示方法表示催化剂中各组分处于混合状态。合成氨催化剂采用熔融法制备,如合成甲醇催化剂采用共沉淀制备。加氢脱硫催化剂 $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,表示 Co-Mo 为主剂和助剂, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体。这种表示方法表示浸渍法制备的负载型催化剂,主剂和助剂负载于载体上。② 以各组分及其含量表示的方法,可以质量分数或质量比表示,也可以原子分数或原子比表示。如合成甲醇催化剂以原子质量比表示为 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}=2:1:15$ 。如甲烷燃烧催化剂表示为 $2\%\text{Pd}-1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,表示以 Al_2O_3 的质量为基准,含 Pd 和 Pt 原子质量分数分别为 2% 和 1%。 $2\%\text{PdO}-1\%\text{PtO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示以 Al_2O_3 的质量为基准,含 PdO 和 PtO 质量分数分别为 2% 和 1%。有时也以整个催化剂的质量为基准。

催化剂组分和组成的这些表示方法,不表示催化剂在使用条件下的形态和量,只表示催化剂上存在的组分或元素及其含量的相对值。可依据催化剂各组分含量的值计算催化剂制备时所用原料的量及浓度的配制。如应用等体积浸渍法将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 PdCl_2 的溶液浸渍到载体 Al_2O_3 上制备 $2\%\text{PdO}-1\%\text{PtO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。可依据 Al_2O_3 的吸水率和 Al_2O_3 上以氧化态 PdO 和 PtO 计的负载量,分别计算出 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 PdCl_2 溶液的浓度。经浸渍法制备后,可使其符合催化剂上各组分含量的相对值。由于浸渍过程中存在竞争吸附和制备过程中浸渍时间以及物质迁移等因素的影响,需要结合一定的含量测试,修正初步计算的原料浓度后,将制备条件确定下来。

1.4 工业催化剂的一般要求

工业应用中,催化剂的反应性能主要包括催化剂的活性、选择性、稳定性和寿命等;物理性能主要包括催化剂形状、尺寸、强度、孔径及分布、比表面积、孔容、堆密度、颗粒密度等。

1.4.1 催化剂的活性

催化剂的活性也称催化活性,理论上是指催化剂对反应加速的能力。催化活性越高时相应的催化反应速率越快。催化活性与催化反应的活化能有关,若催化剂使反应的活化能降低,则相应的催化活性越高。高的催化活性可以使单位生产时间内得到更多的产物,高活

性的催化剂是催化反应的基础。

工业应用中,催化活性常以转化率表征,以转化率反映催化剂对反应物的转化能力。转化率即在一定的温度、压力和反应物流速或空速条件下,反应物经过催化反应器所能达到的转化程度。一般情况下,转化率以反应体系中某一关键反应物组分经历反应器后物质的量变化的相对值来表示。

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1-2)$$

其中, x_A 表示 A 组分的转化率; n_{A0} 和 n_A 分别表示 A 组分进出反应器的物质的量,以摩尔数计。

对于循环反应器,转化率有单程转化率和全程转化率之分,表征催化反应活性的转化率多以单程转化率计算。

1.4.2 催化剂的选择性

对于复合反应体系同时存在若干个反应时,催化剂应有选择性地加速能够生成目的或目标产物的反应,抑制副反应的进行。这种有选择性地加速复合反应体系中的某一个反应的性能,即催化剂的选择性。由于复合反应体系往往有副反应发生,由关键组分转化为目标产物只是其中的一部分,因此说,选择性总是小于 100%。

工业应用中,选择性可表示为生成目的产物所消耗的关键组分的量与关键组分的转化量之比,如式(1-3)所列。产率表示为生成目的产物所消耗的关键组分量与关键组分初始量之比。依据转化率、产率和选择性的关系,也可以表示为目标产物的产率与关键组分的转化率之比,如式(1-4)所列。为了表达反应过程中选择性随反应进程的变化,可用反应速率来表达瞬时选择性,从而得出反应过程中温度和浓度对选择性的影响,如式(1-5)所列。

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的转化量}} \quad (1-3)$$

$$S = \frac{Y}{x} \quad (1-4)$$

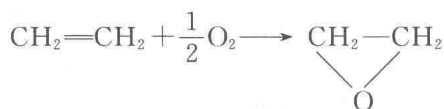
$$S_P = \left| \mu_{PA} \right| \frac{R_P}{\left| R_A \right|} \quad (1-5)$$

式中, S 、 Y 、 x 分别表示选择性、产率或收率、转化率; R_P 、 R_A 分别表示目的产物 P 的生成速率和关键组分 A 的转化速率; μ_{PA} 表示生成 1 mol P 所消耗的 A 的物质的量数。

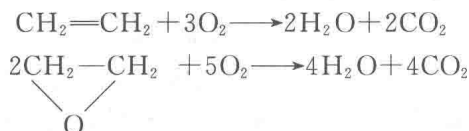
瞬时选择性也称点选择性或微分选择性。依此可以分析反应器操作条件,如温度和浓度对选择性的影响。如温度一定时,反应物浓度对瞬时选择性的影响与主副反应的反应级数有关。一般地,当主反应的反应级数大于副反应反应级数时,增大反应物浓度有利于提高瞬时选择性;当主副反应的反应级数相等时,浓度的改变对瞬时选择性无影响。温度对瞬时选择性的影响取决于主副反应的活化能。当主反应的活化能大于副反应的活化能时,提高反应温度有利于提高瞬时选择性;当主副反应活化能相等时,反应温度的变化对瞬时选择性无影响。

催化反应中选择性与催化剂及催化反应历程有关,也与催化反应条件和反应器的选择有关。后者涉及反应动力学和反应工程的问题,如乙烯部分氧化制备环氧乙烷。工业上采用乙烯气相直接氧化法生产环氧乙烷,所用催化剂为负载 Ag 催化剂。乙烯的环氧化反应

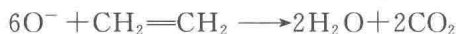
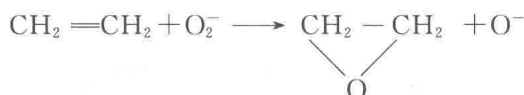
是一放热反应。主要反应式如下：



主要的副反应是强放热的深度氧化反应：



Ag 催化剂表面上氧的吸附态有 O_2^- 、 O^- 和 O^{2-} ，而乙烯不吸附。反应的控制步骤为：



由主反应产生的 O^- 不可避免地导致副反应的发生。由催化作用机理得到的环氧乙烷的最大选择性为 6/7，即 85.7%。

由于乙烯环氧化反应过程中存在着平行的和连串的副反应，且主反应和副反应的反应级数、活化能以及反应速率不同，因此反应过程中的瞬时选择性必然会受到反应温度、反应物浓度以及反应器类型和反应器操作方式的影响。通过对瞬时选择性影响因素的分析，可以提供优化反应条件及反应器操作条件的基础。

一般情况下，复合反应中的主反应的反应级数小于副反应的反应级数时，较低的反应物浓度有利于选择性的提高，生成目的产物的比例更大，不利的一面是浓度降低会使反应速率减小，一定的空速条件下其转化率降低。反之，当主反应级数大于副反应级数时，增大反应物浓度则有利。反应物浓度的控制除了改变原料浓度外，催化剂的孔结构以及孔内扩散也是影响反应物浓度的一个方面。由于受到孔内扩散阻力的作用，反应物在内孔的扩散会降低进入内孔的反应物浓度。催化剂的适宜的孔结构有助于催化反应选择性的提高。

从反应温度的角度看，当主反应的活化能小于副反应的活化能时，降低反应温度对复合反应的选择性有利，但会降低反应速率。反之，当主反应的活化能大于副反应的活化能时，提高温度则有利。另一方面，对于可逆放热反应，过高的反应温度对反应的平衡状态产生不利影响。

显然，在转化率相同时，选择性能越好的催化剂可以得到更多的目的产物，生产的效益更高。同时，也有利于减小产物后续的分离负荷以及有利于环保的处理。但影响选择性的因素是多方面的，需要依据具体的情况而定。

1.4.3 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是指催化剂在使用过程中催化剂稳定参与反应的性能。如果催化剂在参与反应的过程中其微观结构和宏观的性质发生了变化，那么在后续的反应中其活性及选择性会发生变化，催化剂的这种性能称为催化剂的稳定性。

催化剂的稳定性与其微观结构、化学性质、物理性质及宏观性质有关。催化剂在使用过程中，其活性组分的化学组成、化合价态、微晶或晶粒的分散度、催化剂宏观颗粒的完整性和微孔结构的变化等均对催化剂的反应性能产生影响。

一般情况下,催化反应过程在高温、高压和高湿的条件下进行,催化剂活性组分的化学组成及其化合状态随着反应的进行会发生变化;催化助剂也会产生“流失”现象;活性组分的微晶产生聚集或烧结现象;反应物中往往含有杂质,某些杂质分子与活性中心有强烈的结合作用使催化剂中毒;某些杂质分子会覆盖活性中心;催化反应中的积碳也会沉积在催化剂表面覆盖活性中心;催化剂受摩擦、冲击、床层的重压等作用会产生破裂或粉化,不仅使床层阻力增大,而且使催化剂颗粒微孔堵塞。以上这些都可能使催化剂反应性能发生变化,降低催化剂的稳定性。催化剂稳定性降低的直接反映是催化反应活性的降低。

工业应用中,催化剂的稳定性以一定的温度、压力和空速条件下,反应的转化率随时间的变化来表征。当反应的转化率随时间稳定时,表示催化剂及催化反应具有较好的稳定性。

1.4.4 催化剂的寿命

催化剂的寿命是指在一定的反应条件下维持催化剂的反应活性和选择性的使用时间。催化剂的寿命与催化剂的稳定性密切相关。一般来说,良好的催化剂稳定性也具有较长的催化剂寿命。工业上将催化剂自投入运行至更换所经历的时间称为催化剂的寿命。在使用过程中,以催化剂的转化率衡量催化剂的反应活性,当催化剂的活性降低至起始值的一半时所经历的时间,确定为催化剂的寿命。

影响催化剂稳定性的因素均影响到催化剂的寿命。影响催化剂活性的诸因素可以分为两种类型,一类是催化剂活性的降低是不可逆的,即不能通过催化剂的再生而恢复活性,这时催化剂的活性随着反应的时间逐渐降低。另一类是催化剂的活性可以通过再生处理而得以恢复。如催化剂在反应过程中的积碳,可以通过燃烧的处理方法将积碳的全部或部分消除,使催化剂恢复活性。再生后的催化剂的稳定性虽然受到影响,但催化剂的寿命可以延长。从这个意义上说,催化剂的寿命可分为单程寿命和全程寿命。

催化剂的寿命除受催化剂的结构和性质影响外,还受到反应物的净化、反应温度和压力的控制、反应气氛的调控等因素的影响。催化反应过程中反应条件的优化和控制是延长催化剂寿命的重要方面。在催化反应的运行中,尽可能地保持催化反应的稳定性和延长催化剂的寿命对保证大型化生产过程的稳定性和稳定产品的质量显得尤为重要。催化剂的成本往往占主要部分,高稳定性和长寿命的催化剂有益于降低运行和维修成本。