

催化工艺开发

刘大壮 孙培勤 编著



化学工业出版社

催 化 工 艺 开 发

刘大壮 孙培勤 编著

化学出版社

内 容 提 要

本书是为化学工艺工作者进行工业催化开发而编写的。内容包括催化剂和催化过程的基本原理, 催化剂失活, 工艺过程总体优化以及相关研究实例。讨论了催化剂自实验室研究成功后放大试验到工业生产中遇到的问题。可供化学、化工、炼油、环保、材料等方面的工作者、工程师参考, 也可作为在校大学生和研究生相关课程的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

催化工艺开发/刘大壮, 孙培勤编著. —北京: 气象出版社, 2002. 5

ISBN7-5029-3354-9

I. 催… II. ①刘…②孙… III. 催化剂-生产工艺 IV. TQ426.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 022318 号

催 化 工 艺 开 发

刘大壮 孙培勤 编著

责任编辑: 苏振生 终审: 周诗健 黄润恒

气象出版社出版

(北京市海淀区中关村南大街 46 号 邮编: 100081)

北京市兴怀印刷厂印刷

新华书店总店北京发行所发行 全国各地新华书店经销

开本: 850×1168 1/32 印张: 8 字数: 197 千字

2002 年 5 月第一版 2002 年 5 月第一次印刷

印数 1-1000

ISBN7-5029-3354-9/TQ·0002

定价: 18.00 元

前 言

催化是化工、炼油、环保方面创造巨大经济效益和社会效益的关键技术之一。目前，90%以上的化工产品借助催化剂生产出来的；“没有催化剂，就没有现代化学工业”。在石油加工过程中催化裂化、催化重整都占有极重要的地位。在环境保护方面，催化剂的应用也显得越来越重要，汽车尾气的处理要耗用大量的催化材料。因此，工业催化剂的研究和开发就成了这些领域新技术开发的核心问题之一。当一种新催化剂在实验室小试研究成功之后，还必须有工艺人员参加，进行大量和艰苦的工作，进行进一步的开发研究，优化设计，放大生产，工艺调优，才能达到稳定生产，发展成为一种成熟的技术。目前，关于催化科学、工业催化的书尽管很多，但大多是以讲催化原理为主，以从小试成功后到放大生产这一段的相关知识和基本原理的书，却出版的很少。这方面知识的不足，必将减慢科技成果转化为生产力的速度。本书正是为填补这个缺陷而编写的。

本书作者自1982年以来至今，长期为化学工艺专业的研究生按工艺人员的需要讲授工业催化课程，对于自小试成功到工业放大的相关知识积累了很多材料，也指导博士生和硕士生作过许多研究，现在整理出来，奉献给读者。

本书的第一部分自第1章到第6章介绍催化剂和催化过程的基本原理。应当强调，由于工业催化剂在反应器中长年累月的运转，对催化活性随时间的变化关系是非常重视的。因此本书对催化剂失活安排了较多的篇幅，插入到这一部分的相关章节中，还将近十年来国际上对催化剂失活研究的新成就也总结在书中。第二部分自第7章到第11章介绍催化剂和催化过程放大的基本原

理，包括催化剂设计、催化剂工程、过程系统优化和参数调优等内容。作为研究实例，在书中也介绍了作者实验室做过的工作，以供读者在进行实际工作时参考。第三部分是工业催化和化学工程百年来发展的回顾和对新世纪发展展望，可以说回顾过去，硕果累累；展望未来，任重道远。新的发展对催化工作者给出了新的机遇，提出了新的挑战。这部分内容放在第 12 章中。

本书第 3、4、5、6、12 章由刘大壮编写，第 1、2、7、9、10、11 章由孙培勤编写，第 8 章由刘扬编写。

本书的部分工作是在河南省模具、材料工程及装备重点学科开放实验室的资助下完成的。

限于水平，书中有很多不足之处，也可能有一些错误，敬请同行专家指正。

编 者

2002 年 1 月

目 录

第1章 工业催化概论	1
1.1 催化科学和技术对社会的影响	1
1.2 催化作用和催化剂	3
1.3 工业催化剂及催化工艺	7
1.4 催化反应器开发	11
1.5 反应速率的测定和催化剂表征	14
1.6 失活动力学	17
第2章 吸附与扩散	22
2.1 多相催化反应的步骤	22
2.2 物理吸附与化学吸附	23
2.3 吸附的动力学特征	25
2.4 吸附等温式	27
2.5 表面反应动力学	30
2.6 菲克定律	31
2.7 催化剂颗粒内的粒内扩散	35
2.8 研究扩散对反应速率影响的效率因子法	35
2.9 表观动力学法	38
第3章 固体酸类催化剂	41
3.1 概述	41
3.2 酸的类型	41
3.3 酸强度	44
3.4 超强酸	47
3.5 分子筛的化学组成和酸性	48

3.6	分子筛的结构	49
3.7	分子筛催化的择形性	53
3.8	新型分子筛	54
3.9	固体酸催化剂表面上的积炭	56
第4章	金属催化剂	69
4.1	金属催化剂的一般问题	69
4.2	影响金属催化剂催化活性的一些规则	71
4.3	金属载体催化剂的催化活性	75
4.4	合金催化剂	79
4.5	因中毒引起的催化剂失活	80
4.6	金属载体催化剂的烧结	83
第5章	金属氧化物催化剂	96
5.1	金属氧化物催化剂的应用	96
5.2	过渡金属氧化物的类型和结构	97
5.3	过渡金属氧化物的一些物化性质与催化活性	98
5.4	还原氧化机理	102
5.5	金属氧化物在载体上的单层分散	106
5.6	反应过程中的相变化	110
5.7	活性组分流失	112
第6章	络合催化及酶催化	120
6.1	概述	120
6.2	相关基本知识	121
6.3	反应物的活化	124
6.4	络合催化的基本过程	125
6.5	催化循环	127
6.6	均相络合催化剂的固相化	128
6.7	金属簇催化剂	129

6.8 酶催化的一般特性·····	130
6.9 酶催化反应动力学—米曼方程式·····	131
6.10 酶的固定化·····	133
6.11 微生物反应·····	135
6.12 生化反应工程·····	137
第7章 催化剂设计和催化剂工程·····	139
7.1 工业催化研究开发过程·····	139
7.2 催化剂设计·····	139
7.3 催化剂设计的主要步骤·····	143
7.4 催化剂工程·····	147
第8章 人工神经网络在催化剂设计中的应用·····	152
8.1 人工智能与催化剂设计·····	152
8.2 文献调查·····	154
8.3 输入参数和输出参数的确定·····	158
8.4 输入参数的编码和归一化·····	159
8.5 网络学习结果的检验·····	160
8.6 网络学习结果的预测功能检验·····	165
8.7 催化剂设计与催化剂开发的完成·····	168
第9章 过程系统优化·····	169
9.1 引言·····	169
9.2 过程系统工程·····	169
9.3 连串反应工艺条件最优化·····	172
9.4 换热器网络的合成及换热器的配置·····	179
9.5 化工过程设计·····	188
第10章 操作参数调优与系统模拟·····	191
10.1 概述·····	191
10.2 乙烯催化氧化过程的操作参数调优·····	192

10.3	AlCl_3 催化下异丙苯合成反应系统中的停留 时间分布	193
10.4	RTD 曲线与补加催化剂的最佳周期	200
10.5	过程系统模拟	204
第 11 章	催化裂化再生器中铂助燃剂的活性测定	206
11.1	引言	206
11.2	在新助燃剂上 CO 氧化的反应动力学	207
11.3	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 助燃剂的平衡活性及其实验模拟方法	214
11.4	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 助燃剂的失活动力学	220
第 12 章	催化工艺的进展和展望	227
12.1	历史发展的回顾	227
12.2	催化工艺开发的新动向	230
12.3	环境友好工艺对催化提出的新要求	238
12.4	微型化工技术	240
参考文献		243

第1章 工业催化概论

1.1 催化科学和技术对社会的影响

从科学上说,催化是化学中的一个分支基础科学。从工业上看,催化是化工、炼油、环保方面创造巨大经济效益和社会效益的关键技术之一。“没有催化剂就没有现代化学工业”这句很有分量的话,可以从下面的历史上这样几个统计数字看出来。1930年到1980年有63种产品、34种工艺革新是化学工业带来的。其中60%的产品和90%的过程是基于催化作用。1984年的经济分析指出,在美国,石油和化工产品销售额为2590亿美元,这些销售的产品绝大多数是催化过程,而催化剂费用总值为13.3亿美元, $2590/13.3=195$,由此说,每消耗1美元催化剂,就生产出价值为195美元的产品。从这些数字可以看出,催化对工业发展具有的巨大作用。

当今催化剂市场可以说是三分天下,按照1984年的统计,催化剂的按亿美元为单位的消耗情况如下:

化学加工		石油炼制		排污控制	
聚合	23.5	催化裂化	25.5	汽车	44.5
有机合成	8.5	加氢处理	7.5	其它	0.5
氧化、氨氧化等	8.0	加氢裂化	4.0		
合成氨、甲醇等	5.0	催化重整	2.0		
加氢、脱氢	4.0				

总计化学加工共49.0亿美元;石油炼制共39.0亿美元;排污控制45.0美元。其中化学加工占总额的36.8%;石油炼制占

29.4%；排污控制占 33.0%。这些数字虽然是近 20 年前统计出来的，但至今仍有很大参考价值。

和其它行业一样，催化工艺也是在不断的推陈出新，旧的工艺被新的工艺所淘汰。因此，催化工艺的创新就是一个至关重要的问题^[1]。1991 年，J. F. Roth 在“工业催化：寻求新一代的重大发明”中指出：一般来说，技术进步要经历一个 S 型曲线的发展周期。在开发一个新工艺的初期，投入人力、物力后，技术进步比较缓慢，这是 S 型曲线下段平缓部分。直到发现了一个有意义的开端，科研工作迅速进展，取得较快的技术进步，工作就进入了 S 型曲线的陡峭上升部分。之后，技术逐渐成熟，技术进步又变得缓慢甚至非常缓慢，这是 S 型曲线上段的平缓部分。

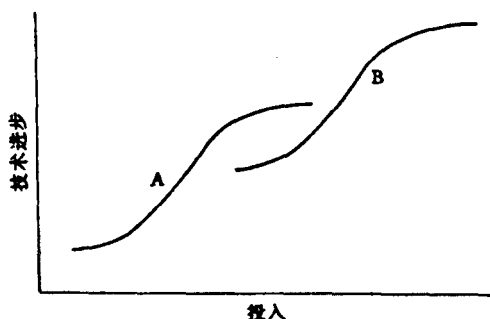


图 1.1 技术进步的 S 型曲线

但是，往往在第一个 S 型曲线（A）尚未完成的时候，起点更高的新 S 型曲线（B）又开始了。当 B 曲线代表的新技术开发成功后，这个产品的成本大大降低，质量又有提高。第一个 S 型曲线 A 本身是连续的，但它和第二条 S 型曲线 B 是不连续的。这种“技术非连续性”进步，是在完全不同的知识基础上获得的。催化技术的历史发展充分证明了这个规律。现在，国内外都十分重视寻找催化工艺的非连续性技术进步，以取得技术上新的突破。这就要求催化工作者十分注意新技术的开发研究，不断学习和补

充新的知识。

1.2 催化作用和催化剂

1.2.1 催化作用的基本特征

对于一个给定的体系，催化剂的存在，只加快反应速度，不改变平衡位置，这是催化作用的第一个基本特征。例如，从热力学角度看，氢与氧发生反应的趋势是很大的，但在 200°C 下，氢与氧混合并不发生反应。如果用铜作为催化剂，反应就会很快进行。其反应机理是：铜与氧先发生反应，生成氧化铜，氧化铜再与氢反应，生成铜和水。在反应过程中，铜和氧化铜反复循环，并不消耗，净结果是氢与氧反应生成水。铜的作用是加速氢与氧的反应速率而自身并不消耗的催化剂的作用。热力学结果只与始态和终态有关，与过程机理无关，铜与氧化铜的作用只是改变了反应机理并没有改变反应的反应物和产物，因而不会改变氢和氧反应生成水的平衡位置。因此，在开发新工艺时，只有对在给定条件下热力学上可以进行的反应，才进行催化剂的筛选；如果一个反应在热力学上是不可能进行的，就没有必要进行催化剂的筛选。

催化作用的第二个基本特征是其选择性。从热力学上看，同一组反应物可能有许多反应方向。如果催化剂选择适当，只加快其中的一个反应方向，这种现象称为催化剂的选择性。例如乙烯与氧反应，直接燃烧可以生成水和二氧化碳；但在银催化下可以生成环氧乙烷；在钯催化下可以生成乙醛。正是催化剂对反应方向具有选择性这个特点，才为催化工艺开发提供了广阔的空间。

1.2.2 催化作用和催化剂的分类

催化作用的分类有不同的方法：如按相态分类，催化过程可分为均相和多相两类。催化剂和反应物同处于一个相态中的过程称为均相催化过程，例如在硫酸催化下醋酸和乙醇反应生成醋酸

乙酯和水，反应物和催化剂都处在液相中，就是均相催化过程。若反应物和催化剂处在不同的相态，例如在固态的铁催化剂上气态的氮与氢反应合成氨就是多相催化过程。如按催化反应的类型分，可分为氧化还原反应与酸碱反应。氧化、加氢、脱氢等属于氧化还原反应，异构化、环化、歧化、脱水、水合等反应属于酸碱反应。

催化剂分类一般是按催化材料的成分分类的。例如过渡金属催化剂，金属氧化物催化剂，硫化物催化剂，固体酸催化剂，过渡金属络合物催化剂等等。不同类型的催化剂，催化不同的反应，固体酸催化剂多用于酸碱反应，过渡金属催化剂、金属氧化物催化剂则大多用于氧化还原反应。

由于气固催化反应在工业催化过程中占有重要地位，本书的内容是以气固催化为主线安排的。

1.2.3 固体催化剂的组成

一般来说，固体催化剂主要有主催化剂、助催化剂和载体三个部分组成。

1. 主催化剂 主催化剂是催化剂中起催化作用的主要成分，如合成氨催化剂中的铁，二氧化硫氧化催化剂中的五氧化二钒，乙烯氧化制环氧乙烷催化剂中的银。没有这些组分，催化反应就不能按既定的方向进行反应。因此主催化剂的筛选在催化剂开发中是非常重要的问题，尽管目前提出了很多理论、总结了很多经验规律，但还远没有达到热力学计算预测一个化学反应是否可以进行的水平。主催化剂的筛选，主要还是靠经验推测，用大量的实验来筛选的。

主催化剂可以是单组分也可以是多组分，Cu-Ni 催化剂就是双组分的主催化剂。

2. 助催化剂 助催化剂是主催化剂的辅助组分，单独使用一般并没有催化活性，但加入了这个组分，催化剂的活性可以提高

或是使用寿命可以延长。因此，在催化剂开发研究中也是很重要的。以合成氨反应为例，氮的吸附和活化是控制步骤， $\alpha\text{-Fe}$ 可以起到这个作用，但寿命很短，几个小时就会失活；如果加入 0.1% 的 K_2O 、3%~6% 的 Al_2O_3 作为助催化剂，使用寿命就可以延长到几年。因为 Al_2O_3 对 $\alpha\text{-Fe}$ 微晶起隔离分散作用，能提高 $\alpha\text{-Fe}$ 的比表面活性，并延缓其微晶长大，因而延长其使用寿命，称为结构性助催化剂。 K_2O 的作用是在加有 Al_2O_3 的前提下，进一步提高其催化剂的活性，改变了催化剂的化学性能，称为调变性助催化剂。

助催化剂和主催化剂一样，也是通过反复试验才获得的。

3. 载体 载体是担载主和助催化剂组分的组分。例如，乙烯氧化制环氧乙烷催化剂中的银就是负载在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的。这里， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 称为载体。载体还常分为惰性载体和活性载体，所谓惰性载体指的是载体与活性组分没有相互作用，只起到惰性支撑的作用；所谓活性载体指的是载体与活性组分有一定的相互作用，对催化活性或选择性有一定的影响。实际上，严格的说，载体都不是惰性的，只不过活性载体的作用更为明显而已。在这种意义上说，载体与助催化剂没有明确的界限，区别在于载体的用量大，作用缓和；助催化剂的用量小，作用显著。由于载体的用量大，可赋予催化剂以基本的物理结构和性能，如孔结构、比表面、宏观外形、机械强度等。对于贵金属既可减少用量，又可提高活性、降低催化剂的成本。

通常，催化剂中各组分含量的表示法是用“-”将催化剂中各组分分开。例如，合成氨催化剂用 $\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 表示，加氢脱硫用的催化剂用 $\text{Co-Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表示。

1.2.4 固体催化剂孔结构、密度和比表面

1. 催化剂的制备和孔的形成 催化剂的制备是多种多样的，每一种催化剂各有自己特定的制备方法。大体上说，可以分为干法、湿法等几类，在相关书上有详细的介绍。常用的金属催化剂，

一般是自一种金属盐开始，溶入水中，加碱后以金属氢氧化物的形式沉淀出来，再经过洗涤除去多余的离子，成型，干燥，煅烧脱水制成金属氧化物，再还原为金属催化剂。

在沉淀反应时，形成初级粒子，很小，在 10nm 数量级。初级粒子以较弱的附着力集聚形成次级粒子，大小在 μm 级；挤压成型的催化剂粒子一般为 mm 级。

初级粒子聚集为次级粒子形成细孔，孔径在 0~10nm 左右。次级粒子制成颗粒时，形成过渡孔或大孔，其大小分别为 10~200nm 或大于 200nm。由于孔结构对反应有重要影响，所以确定最佳制备工艺条件，并能保持重复，是很重要的。

2. 固体催化剂的体积 由于固体催化剂粒内有孔隙，粒间有空隙，因此堆积在量筒中的体积 $V_{\text{堆}}$ 就由三部分组成，第一是颗粒间空隙占据的体积 $V_{\text{空}}$ ；第二是颗粒内孔隙占据的体积 $V_{\text{孔}}$ ；第三是颗粒本身骨架所占据的体积 $V_{\text{骨}}$ 。

$$V_{\text{堆}} = V_{\text{空}} + V_{\text{孔}} + V_{\text{骨}}$$

$V_{\text{空}}$ 的测量方法：在常压下，汞只能填充在颗粒间的空隙而不能进入内孔。抽真空后往瓶内注汞，汞占据的体积就是 $V_{\text{空}}$ 。

$V_{\text{孔}}$ 的测量方法：苯能占据除骨架外所有的空间，包括 $V_{\text{空}}$ 和 $V_{\text{孔}}$ 。用与汞置换相同的方法改用苯置换，得到 $V_{\text{空}} + V_{\text{孔}}$ 的总体积。再减去 $V_{\text{空}}$ ，就得到 $V_{\text{孔}}$ 的体积。用 $V_{\text{堆}}$ 减去 $V_{\text{空}} + V_{\text{孔}}$ ，得到 $V_{\text{骨}}$ 的值。严格的说，苯并不能占据所有的孔隙体积，只能进入比极细孔稍大一点的孔，但结果基本正确。若欲准确测量，可用氦代替苯进行置换。

3. 固体催化剂的密度 若一定量的催化剂质量为 m ，则与体积相对应，有三种表示密度的方法：

$$\text{堆积密度} = m / V_{\text{堆}}$$

$$\text{颗粒密度} = m / (V_{\text{孔}} + V_{\text{骨}})$$

$$\text{骨架密度 (真密度)} = m / V_{\text{骨}}$$

4. 空隙率和孔隙率 空隙率或孔隙率是颗粒间空间或颗粒内孔隙所占据体积的分率：

$$\text{空隙率} = V_{\text{空}}/V_{\text{堆}}$$

$$\text{孔隙率} = V_{\text{孔}}/(V_{\text{孔}}+V_{\text{骨}})$$

比孔体积有时也简称为孔体积，它指的是 1 克质量的催化剂中孔体积的总和。用 V_g 表示。

$$V_g = V_{\text{孔}}/m$$

5. 固体催化剂的孔径和孔径分布 在催化剂制备时形成的孔，形状很不规则，大小不一，因此，真正测出孔的直径是做不到的。只能假定孔形状是相同的圆筒，算出平均孔径和（或）出孔径分布。这些数值，在专门的仪器上测定后可以由计算机直接给出，不必去作繁琐的计算。

6. 固体催化剂的比表面 既然固体催化剂的内孔很发达，每个孔又具有相应的表面积，因此，催化剂的内表面积很大很大，相比之下外表面积几乎可以忽略。催化剂的表面积很大，每克可以达到几平方米甚至上千平方米。通常是用专门的仪器测定的，按照多层吸附的 B.E.T 公式进行计算得到。由于涉及催化的书中几乎都有介绍，这里不再重复。

1.3 工业催化剂及催化工艺

1.3.1 工业催化的反应器

工业催化的催化过程是在反应器中实现的。反应器的类型很多，但从总的来看，可以分为固定床和流化床两类。

在固定床反应器中装入一定形状、一定粒度的催化剂。气体常常由上向下通入反应器床层，流体类型多属活塞流型。这种反应器的优点是，反应物进出口浓度差大，转化率高且后处理简单，常常在工业催化过程中使用。它的缺点是，流体通过床层的阻力比较大，传热效率较差，对小颗粒、形状不规则的催化剂颗粒更

是如此。在强放热反应进行时，反应器中常有热点出现，控制不好易造成飞温。在固定床反应器中催化剂常采用小表面积、大孔、导热率良好的载体。由于催化剂颗粒不可能太小，反应速率常受内扩散的影响。

在流化床反应器中，催化剂以微球或细粉状悬浮在气流中，流体的流型属于全混型。它的优点是，传热、传质效率较高，床层内温度比较均匀，常用于强放热反应和吸热反应。它的缺点是，因床中物料反混严重，平均转化率低，后处理复杂，催化剂粒子易磨损等。

由于不同反应器对催化剂有不同要求，因此，在催化剂开发时，要与实现该反应的反应器相互配合进行研究。

1.3.2 对工业催化剂的要求^[1]

1. 活性 根据需要，催化剂的活性有多种多样的表示方法。一般来说，最常用的是在给定条件下反应物的转化率来表示。也有用在其它条件相同下，比较达到给定转化率的反应温度来比较相对活性的方法。在石油加工中，每种催化剂各有特定的活性指标，例如，磷酸硅藻土叠合催化剂的活性以烯烃叠合的转化率来表示；小球硅铝裂化催化剂和微球硅铝催化剂的活性分别以活性指数和初活性来表示，它是催化剂对轻油或重油裂化能力的反映；催化重整催化剂的活性以直流石脑油催化重整后的芳烃得率来表示。总之，活性是反映一个工业催化剂在实验室模拟工业条件下促进原料转化的能力。

此外，工业上也常用时空产率表示催化剂的活性。所谓时空产率是指一定条件（包括温度、压力、进料组成和进料空速）下单位时间内，单位体积或单位质量催化剂所得产物的量。将时空产率乘上反应器中装填催化剂的体积或质量，直接给出单位时间生产的产物数量，在设计上使用也很方便。

2. 选择性 催化剂对反应有选择性，是催化反应的重要特征，但在实际开发过程中，常常很难避免副反应的出现。选择性