

高职高专院校化工专业教材
炼油催化剂生产技能操作人员等级鉴定培训教材

炼油催化剂

生产技术

主编 李岳君 余立辉
主审 刘志坚

中国石化出版社

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

高 职 高 专 院 校 化 工 专 业 教 材

炼油催化剂生产技能操作人员等级鉴定培训教材

炼油催化剂生产技术

主编 李岳君 余立辉

主审 刘志坚

中国石化出版社

内 容 提 要

《炼油催化剂生产技术》是以《催化剂制造工国家职业标准》为依据,参考国内外出版的有关催化剂制造技术的书籍及中国石油化工集团公司的鉴定题库编写而成。内容包括催化剂与催化作用的基本知识,固体催化剂的单元操作和制备方法,分子筛的结构、性质及制备、典型炼油催化剂的生产原理与工艺,催化剂主要性能指标的评价等。该书既可作为炼油催化剂生产技能操作人员的等级鉴定培训教材,又可作为高职高专院校化工专业学生的学习教材。

图书在版编目(CIP)数据

炼油催化剂生产技术/李岳君,余立辉主编.

—北京:中国石化出版社,2007

高职高专院校化工专业教材. 炼油催化剂生产技能操作人员等级鉴定培训教材

ISBN 978-7-80229-369-4

I. 炼… II. ①李…②余… III. 炼油催化剂-生产工艺-高等学校:技术学校-教材 IV. TQ426.95

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 095489 号

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

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

787×1092 毫米 16 开本 11.25 印张 278 千字

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

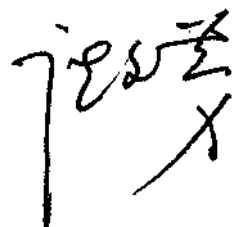
定价:40.00 元

序

本书是以《催化剂制造工国家职业标准》(由国家劳动和社会保障部委托中国石油化工集团公司制定)为依据,参考国内外出版的有关催化剂制造技术的书籍及中国石油化工集团公司的鉴定题库编写而成。教材力求加强基础知识、面向生产实际、引导思维、启发创新、紧密结合鉴定题库、便于教师教学和学员自学的原则,使教材具有科学性、先进性、启发性和实用性。该书既可作为催化剂装置操作人员技能等级鉴定培训教材,又适合高职高专院校学生使用,同时也可供从事催化剂制造业的工程技术人员参考。

本书的主要内容有:催化剂与催化作用的基础知识,固体催化剂的单元操作和制备方法,分子筛的结构、性质及制备,典型炼油催化剂的生产原理与工艺,催化剂主要性能的评价等。

全书注重催化剂工艺知识与理论的提炼及归纳,突出理论联系实际,强调基础知识与工艺原理的应用,深入浅出,通俗易懂。全书重点介绍了催化剂生产基本知识;分析和讨论典型炼油催化剂生产过程的工艺原理,工艺条件的分析与确发,催化剂主要性能的评价方法,并以实例加以分析。各章均有学习指导和复习思考题,便于教与学。

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Zhang' or similar, located in the bottom right corner of the page.

前 言

本教材是在大学高职类无机化学、有机化学、物理化学和化工原理等课程基础上开设的一门专业技术课程。全书重点放在介绍催化剂生产基本知识，分析和讨论典型炼油催化剂生产过程的工艺原理，工艺条件的分析与确定，催化剂主要性能指标的评价方法，并以实例加以分析。学习中要注意理论联系实际，以便加深认识与理解。

教材编写中注意结合生产实际，介绍了国内外近年来工业生产的最新进展。为了突出成熟的生产技术，选用了有可靠数据的传统生产工艺。但在编写过程中发现，对于具体的新工艺，在专著及期刊等报道中常常对关键性的技术做了保护性回避措施。编者限于水平，书中仅介绍了其基本内容，尽量体现炼油催化剂生产技术的新知识、新技术、新工艺和新方法，使学习者对具有应用前景的实用技术有更多了解。教材每章之前有学习指导，每章之末附有复习思考题，以便于学习者自学和理解，并初步掌握炼油催化剂生产所必需的基本知识、基本理论和基本技术，为其从事炼油催化剂生产或参与开发奠定良好的基础。

本书由李岳君、余立辉主编，刘志坚主审。本书的出版得到了中国石油化工股份有限公司催化剂分公司领导及湖南石油化工职业技术学院领导的高度重视和大力支持，特别是在编写过程中得到了催化剂长岭分公司的大力支持，在此一并表示衷心感谢！

由于编者水平所限，编写时间仓促，书中的错误和疏漏之处，敬请专家和读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 催化剂与催化作用基础	(1)
学习指导	(1)
第一节 催化作用的概念	(2)
第二节 催化剂的主要性质	(7)
一、活性	(7)
二、选择性	(9)
三、稳定性与寿命	(10)
四、比表面和孔结构	(11)
五、颗粒形状与大小	(12)
六、机械性质	(13)
七、实例	(14)
第三节 催化剂的组成	(14)
一、活性组分	(15)
二、助催化剂	(15)
三、载体	(16)
第四节 催化体系的分类	(18)
一、根据催化反应体系的物相分类	(18)
二、根据催化剂的作用机理分类	(19)
三、根据催化反应类别分类	(20)
四、根据固体催化剂的特点分类	(21)
五、炼油催化剂的分类	(21)
第五节 多相催化反应的历程	(22)
一、反应物与生成物的扩散	(23)
二、反应物的吸附	(24)
三、吸附物的转化	(25)
四、生成物的脱附	(25)
第六节 催化剂的失活	(25)
一、结焦	(26)
二、金属污染	(27)
三、毒物吸附	(27)

四、烧结	(29)
五、生成化合物	(30)
六、相转变和相分离	(30)
七、组分挥发	(31)
八、颗粒破裂	(31)
九、结污	(31)
十、催化剂的再生和更换	(32)
复习思考题	(32)
第二章 固体催化剂生产技术	(37)
学习指导	(37)
第一节 催化材料的类别	(38)
第二节 催化剂制备单元操作	(40)
一、沉淀	(40)
二、胶凝	(40)
三、浸渍	(44)
四、机械混合	(44)
五、离子交换	(46)
六、成型	(47)
七、活化	(52)
第三节 催化剂制备方法	(57)
一、沉淀法	(57)
二、浸渍法	(63)
三、离子交换法	(67)
复习思考题	(69)
第三章 分子筛的结构、性质及制备	(73)
学习指导	(73)
第一节 分子筛的组成与结构	(75)
一、概述	(75)
二、分子筛的晶体结构	(75)
第二节 分子筛的性能	(83)
一、吸附性能	(83)
二、离子交换性能	(84)
三、催化性能	(85)
第三节 分子筛的制备	(87)
一、NaY 合成	(87)
二、NaY 改性	(88)

三、产品质量要求	(90)
复习思考题	(91)
第四章 催化裂化催化剂的制备	(94)
学习指导	(94)
第一节 催化裂化	(95)
一、催化裂化的特点	(95)
二、催化裂化的化学反应	(96)
三、正碳离子反应机理	(97)
四、对裂化催化剂使用性能的要求	(99)
第二节 催化裂化催化剂的合成	(100)
一、全合成型	(100)
二、半合成型	(101)
三、全高岭土型	(102)
第三节 催化裂化催化剂的成型及过程处理	(103)
一、成型	(103)
二、催化剂杂质处理	(104)
三、催化剂强度及活性缺陷的补充	(105)
四、气流干燥	(105)
第四节 催化裂化催化剂产品性能要求	(106)
复习思考题	(107)
第五章 重整及加氢催化剂的制备	(110)
学习指导	(110)
第一节 催化重整及催化加氢	(112)
一、催化重整	(112)
二、催化加氢	(116)
第二节 氧化铝载体	(122)
一、氢氧化铝的分类与命名	(122)
二、氧化铝的分类与命名	(123)
三、氢氧化铝的脱水反应	(123)
四、氧化铝载体的制备	(124)
五、干胶粉的制备	(133)
第三节 重整及加氢催化剂的制备	(135)
一、原材料的准备	(135)
二、重整催化剂的制备	(137)
三、加氢催化剂的制备	(138)
复习思考题	(141)

第六章 催化剂表征与测试	(143)
学习指导	(143)
第一节 引言	(144)
第二节 表面积	(145)
一、BET 方程	(146)
二、BET 法测算表面积	(148)
三、实验方法要点	(149)
第三节 孔结构(孔隙组织)	(150)
一、比孔容的测量	(150)
二、孔径分布的测算	(151)
第四节 颗粒性质	(155)
一、颗粒大小及其分布	(155)
二、密度	(156)
第五节 机械性质	(157)
第六节 本体性质	(159)
一、组成	(159)
二、相结构	(160)
第七节 活性	(162)
一、概述	(162)
二、活性评价系统	(164)
三、活性评价方法	(166)
复习思考题	(168)
后 记	

第一章 催化剂与催化作用基础

学习指导

一、本章基本要求

1. 掌握催化作用的概念。要求能用所学的知识解释催化剂为什么能加快反应速度。
2. 掌握催化剂活性、选择性、稳定性、比表面、孔结构及机械性质等主要性能。
3. 掌握活性组分、助催化剂及载体等基本概念，并了解三者 in 催化剂中所发挥的作用。
4. 掌握催化反应及催化剂的分类。
5. 了解多相催化反应的历程、扩散过程的影响及产生吸附的原因等。
6. 能正确分析造成催化剂失活的原因。

二、本章重点和难点

本章的重点内容：

1. 催化剂的基本含义；
2. 催化剂的主要性能；
3. 催化剂的主要组成；
4. 催化反应及催化剂的分类。

本章的难点：

1. 催化剂的主要性能；
2. 多相催化反应的历程；
3. 造成催化剂失活的原因。

三、说明

1. 催化剂的基本含义：

- (1) 催化剂参与了化学反应；
- (2) 催化剂参与反应时，与反应物相比是少量的；
- (3) 催化剂参与反应时，主要有两个作用：

加速的作用——指催化剂的活性

定向的作用——指催化剂的选择性

(4) 只有在理论上才认为催化剂参与反应后其本身不发生变化，实际上是所有的催化剂都会老化。

2. 载体的主要作用：

(1) 使活性组分分散在表面积较大的载体上，从而提高催化活性，同时降低了活性组分的用量。

(2) 改善催化剂的导热性,防止催化剂因局部过热而引起的烧结失活现象。

(3) 作为沉积活性组分的骨架,以增进催化剂的机械强度,并使催化剂具有一定的形状。

(4) 减少活性组分对毒物的敏感性。

(5) 有时载体和活性组分之间也可能发生化学作用,从而改善了活性组分的催化活性。

3. 催化剂的主要性能:

(1) 催化剂不能改变一定条件下的化学平衡状态,即不能改变反应达到平衡时各物质的浓度,或不能改变平衡常数的大小。

(2) 催化作用的本质是催化剂参与反应,改变了反应的途径,降低了反应的活化能,使反应沿着一条更为省力的途径进行,因此反应速度也就加快了。

(3) 催化剂的三大特征是指催化剂的活性、选择性及稳定性。

(4) 高的活性或者说能得到快的反应速度,反映在生产率高、反应器体积小以及应用催化剂的量少,或者反映在运转时的操作条件比较缓和,如操作温度较低,此时能得到高的选择性和良好的稳定性。

(5) 高的选择性可通过抑制平行的或串行的副反应得到良好的产品生成率。催化剂的宏观结构(特别是孔体积和孔分布)应当进行最优化选择,以减小内扩散的影响。因为在连续反应的情况下,内扩散的影响常常会引起选择性的急剧下降。

(6) 良好的稳定性意味着催化剂在使用和再生过程中,只有极缓慢的变化过程发生。

(7) 催化剂的良好固体强度表现在良好的耐压强度上,它使催化剂在床层中受到任何预期的或偶然的机械应力时,不会遭到损害。催化剂的强度还表现在良好的颗粒抗磨度上,催化剂相互摩擦时产生的细粉,会导致催化剂床层压降的增加。

第一节 催化作用的概念

在研究一个化学反应体系时,有两个必须考虑的问题,第一个是这个反应能否进行,若能进行,它能进行到什么程度?即反应会停止在什么平衡位置,其平衡组成如何?化学热力学能告诉人们关于这一问题的答案。第二个问题是热力学上可行的反应进行得快慢如何?即需要多久能达到平衡位置。这个问题属于化学动力学的范围。从经济上考虑,一个化学过程要付诸工业实践,必须既有足够好的平衡产率,又有足够快的反应速度。

催化剂是解决反应速度问题的。催化作用属于化学动力学的范畴,它习惯上曾与温度、压力一起写在化学方程式的箭头上。那么,究竟什么是催化作用呢?可以看到,在许多书本中,关于催化作用都有不同的说法。国际理论和应用化学联合会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如下:催化是靠用量较少且本身不消耗的一种叫做催化剂的外加物质来增大反应速度的现象。(使化学反应速度加快的现象被称为正催化作用;而使化学反应速度减缓的现象被称为负催化作用。正催化作用工业上应用最多,负催化作用应用较少。)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,是不发生这些过程的。这样使反应按新的途径进行,从而增大反应速度。催化剂参与反应,经过一个化学循环后再生出来。下面据此定义作进一步的阐明。

1. 催化剂只加速热力学可行的反应,不影响平衡常数

对一个化学反应来讲,例如下列反应:



我们想知道的是：一定条件下该反应能否发生，即 A 能否转变成 B；若反应能发生，B 的最高收率是多少？根据热力学的有关知识：化学反应体系自由能变化 ΔG 是一个化学反应能否发生的标志。对某一化学反应， ΔG 是一个定值，只与反应体系的始态和终态有关，不管催化剂是否存在，只要始态和终态确定，体系自由能的变化 ΔG 都可根据化学方程式，查物理化学手册热力学数据表，再通过计算而得到。

当 $\Delta G < 0$ 时，反应能自发地进行，即 A 能转变成 B。而且 ΔG 的负值越大，A 转变成 B 的可能性也越大。

当 $\Delta G > 0$ 时，反应不能自发进行，即 A 不可能转变成 B。相反，B 可能转变成 A。

当 $\Delta G = 0$ 时，反应达到平衡，反应体系中，反应物的浓度和产物的浓度已不再随时间而变化。也就是说，在该反应条件下，产物的收率最高。其数值大小的计算是根据化学热力学规律， $\Delta G^0 = -RT \ln k$ ， ΔG^0 算出后，可求出化学平衡常数 k ，利用平衡常数

$$k = \frac{[\text{产物浓度}]}{[\text{反应物浓度}]}$$

可计算出反应达到平衡时反应物的转化率或产物的收率。应当指出，要使某个化学反应应用于工业生产，必须具备两个条件：首先， $\Delta G < 0$ ；其次，应有适宜的反应速度。如果该化学反应速度很慢，我们可使用催化剂来加快反应速度。但如果 $\Delta G > 0$ 时，则不必浪费时间去寻找催化剂了。

综上所述，催化剂既不能使那些在热力学上不可能发生的反应发生；又不可能改变反应所能达到的平衡；催化剂只能改变化学反应达到平衡的速度。

这个结论告诉我们：只能对那些不是处在平衡状态，或者离平衡状态还相当远的反应寻找催化剂，以提高反应速度，缩短反应达到平衡的时间。下面以苯加氢生成环己烷的反应为例来加以说明。

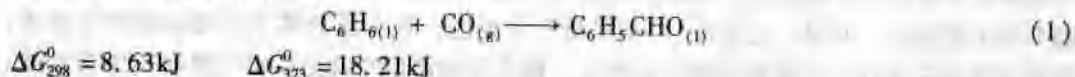
苯加氢生成环己烷的反应在不同条件下达到平衡时，苯的平衡浓度见表 1-1 所示。

表 1-1 苯加氢生成环己烷时苯的平衡浓度

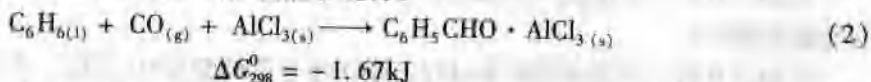
温度/℃	平衡浓度—氢分压/atm				
	1	10	50	100	200
200	0.043	4×10^{-5}	3×10^{-7}	4×10^{-8}	5×10^{-9}
250	6.94	7×10^{-3}	6×10^{-5}	7×10^{-6}	9×10^{-7}
300	85.00	0.56	4×10^{-3}	6×10^{-4}	7×10^{-5}
350	100.00	83.3	3.86	0.50	0.063
400	100.00	98.70	37.8	7.07	0.95
450	100.00	99.61	67.3	20.4	3.1
500	100.00	99.88	86.7	44.8	9.2

从表中可知，当温度或氢分压不同时，苯的平衡浓度是不相同的，例如，氢分压为 1atm (1.01MPa)、温度为 350℃ 时，苯的平衡浓度为 100.00%，说明在这一条件下，反应达平衡时，其转化率等于零，苯已不能进行加氢反应。这时，我们就不必白费时间和精力去找什么催化剂了。只有当反应物的初始浓度离平衡浓度相差甚远，例如，在氢分压为 10atm、温度为 250℃ 时，苯的平衡浓度只有 $7 \times 10^{-3}\%$ ，这时这个平衡浓度离初始浓度还很远，使用铂催化剂就可以大大提高苯加氢的反应速度。

又如碘化氢离解为碘和氢的反应，在 350℃、没有催化剂时的平衡离解度是 0.19，用铂催化剂时也是 0.19。与此相关的，若一种物质加入反应体系后使标准自由能变化有了改变，则就不能被看作是催化剂。例：



在室温和高于室温的情况下， $\Delta G^0 > 0$ ，故此反应不能进行。但若加入三氯化铝，苯甲醛能与它形成络合物，使 $\Delta G^0 < 0$ ，则反应能够进行。



AlCl_3 的加入使反应得以实现，但它改变了反应体系的标准自由能变化，因而它不能被看作是催化剂。反应(2)应被看作是与反应(1)不同的新的反应。

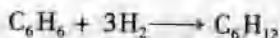
而在苯的烷基化反应中， AlCl_3 起的则是催化剂的作用。



烷基化反应原本就是自由能下降的过程，加入 AlCl_3 后，反应加速了，且催化剂能自动再生。

2. 催化剂使正反应速率常数($k_{\text{正}}$)和逆反应速率常数($k_{\text{逆}}$)以相同倍数增加

既然催化剂的作用是加速反应达到平衡，而不改变平衡常数，则可逆反应的正逆反应速率常数之比 $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$ 必定不变，即催化剂在提高正反应速率常数的同时，也必然以相同的倍数提高逆反应的速率常数，所以，正方向反应有效的催化剂也应该对其逆方向反应同样有效。例：



若采用 Pt、Pd 或 Ni 做催化剂，200 ~ 240℃ 时苯几乎完全加氢生成环己烷，而在 260 ~ 300℃，环己烷则脱氢生成苯。

应该指出，上面讨论的催化剂对平衡体系的影响是指对一平衡体系或接近平衡的体系，催化剂以同样倍数提高正逆方向反应速率常数。在离平衡很远时，催化剂对正逆方向反应速率的影响当然是不同的。

利用上述原则有时可以帮助人们减少研究的困难和工作量，例如实验室评价合成氨的催化剂，须用高压设备，但如研究它的逆反应—氨的分解，则可在常压下进行。因此，至今仍不断有关于氨的分解的研究报道，其目的在于改进它的逆过程—氨的合成。在研究用 CO 和 H_2 为原料合成 CH_3OH 时，也曾用常压的甲醇分解反应来初步筛选催化剂。对甲醇分解有效的催化剂对合成甲醇也是有效的。不过，在利用这一原理时，还需要考虑其他因素，例如，加氢反应主要用金属做催化剂，而脱氢反应在高温下进行有利，但此时容易裂解成炭质物而使金属失活，所以脱氢反应往往不是用金属而是用氧化物做催化剂。

3. 催化剂能改变反应历程，降低反应的活化能，使反应速度加快

化学反应从本质上来讲，是指在原子核组成不变的情况下生成新物质的变化。发生化学反应的首要条件是反应物分子要互相碰撞。但不是每一次碰撞都能导致发生化学反应，在千百万次碰撞中只有少数几次才能发生反应，这些能发生反应的碰撞叫做有效碰撞。只有在有效碰撞时反应物分子由于获得了足够大的能量，受到了活化，才能破坏原有物质的化学键从而形成新的物质，即转化为产物分子。能发生有效碰撞的分子能量必须超过普通分子的平均能量，该超过的能量称为该反应的活化能。没有这一份活化能，物质的改组是无法进行的。

活化能的存在,使许多远离化学平衡而又具有自发进行变化倾向的反应体系,反应得非常缓慢,有的甚至处于介稳状态。从某种意义上说,对于这个丰富多彩的有机物质世界,包括我们这些血肉之躯在内,如果没有活化能的存在,在大气中氧的作用下,则早已“灰飞烟灭”了。

但在利用化学反应进行工业生产时,由于存在着活化能,常常需要提高化学反应速度。而单一地提高反应温度会引起一些副作用。其一,如果正向反应是个放热反应,则逆向反应的活化能大于正向反应的活化能,反应温度的提高比较地更有利于逆向反应速度的提高。这就使得正向反应可能达到的程度为不利的化学平衡位置所限制;其二,如果反应体系有几个可能的反应方向,提高温度时,则主、副反应速度都加快了,有的副反应甚至可能加快得更甚,造成主要产物收率的降低和分离提纯的困难。

而催化剂的使用则是提高反应速度和控制反应方向最有效的办法。事实上,催化剂是借化学作用力参与反应过程而起催化作用的。不过,在完成促进每一次的反应之后,它又恢复到原来的化学状态,因而能循环不断地起催化作用。

例如,在四价铈离子氧化一价铊离子的反应中,二价锰离子就起了催化作用。没有 Mn^{2+} 时:

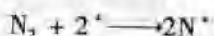


这个反应的平衡明显地向右,但反应速度很慢,主要原因是此反应的发生必须三个带同号电荷的离子相撞,而这样的机会很少。若加入锰离子,由于它可以以二价、三价、四价等不同价态的形式存在,就可使上述反应分阶段进行:



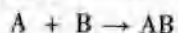
上面每个步骤都是双分子碰撞,它比三分子碰撞的机会要大得多(一般前者为后者的 $10^{18} \sim 10^{22}$ 倍)。这样就使反应速度加快,而 Mn^{2+} 本身在反应终了时没有变化。

又如, N_2 和 H_2 合成 NH_3 的反应:

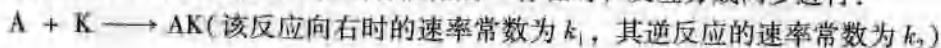


式中,“*”表示化学吸附部位,带“*”号的物种表示处于吸附态。上述各步中,速率决定步骤是 N_2 的吸附,它需要的活化能只有 50.2 kJ/mol ,所以在 500°C 时,比没有催化剂时的速率增大 3×10^{13} 倍。

上述二个例子说明,加入催化剂改变了反应历程,使反应沿着一条更容易进行的途径进行。这可以用下述的一般式来说明。反应:



无催化剂时的活化能为 E ,当有催化剂 K 存在时,反应分成两步进行:



$AK + B \longrightarrow AB + K$ (反应速率常数为 k_3)

与各速率常数 k_1 、 k_2 、 k_3 相应的活化能为 E_1 、 E_2 、 E_3 。

若第一步很快建立平衡，而第二步是速率控制步骤，则总的反应速率：

$$r = r_3 = k_3 \cdot C_{AK} \cdot C_B \quad (1)$$

而由第一步的平衡关系可得：

$$C_{AK} = (k_1/k_2) \cdot C_A \cdot C_K \quad (2)$$

将(2)代入(1)，可得：

$$r = (k_1 \cdot k_3/k_2) \cdot C_K \cdot C_A \cdot C_B \quad (3)$$

所以总的反应速率常数：

$$k = (k_1 \cdot k_3/k_2) \cdot C_K \quad (4)$$

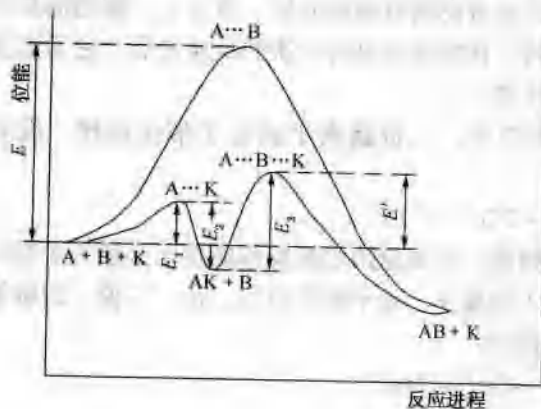


图 1-1 活化能与反应途径的关系

将各速率常数以 Arrhenius 方程表示：

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

并代入(4)式，则得：

$$k = (A_1 \cdot A_3/A_2) \cdot C_K \cdot e^{-(E_1+E_3-E_2)/RT} \quad (5)$$

故催化反应总的活化能(表观活化能)：

$$E' = E_1 + E_3 - E_2 \quad (6)$$

一般， E_1 、 E_3 都比 E 小得多，所以 $E' < E$ 。故催化反应降低了活化能，提高了反应速度。图 1-1 说明了这一情况。

许多实验数据也可以证明催化反应的活化能确实都小于相同的非催化反应的活化能。表 1-2 列出了一些催化反应和非催化反应的活化能的数值。

表 1-2 几种反应的活化能

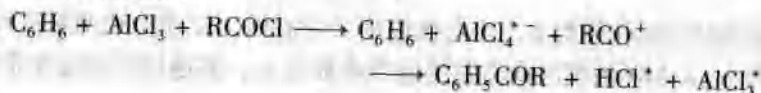
反应式	活化能/(kJ/mol)		催化剂
	非催化反应	催化反应	
$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$	335	163	W
$O_2 + 2N_2 \longrightarrow 2N_2O$	245	121	Pt

4. 催化剂用量少且不消耗，参加反应后催化剂会有变化，但变化很微小

因为催化剂在反应过程中并不消耗，很少的量就能使大量物质变化。有的催化剂对某种反应特别有效：例如，在 10^9 L 溶液中，只要含有 1mol Cu^{2+} ，就能显著加速氧对亚硫酸钠的氧化；又如，在 10^8 L 溶液中，只要含有 1mol 胶态铂，即可催化过氧化氢分解。

原则上催化剂不因参与反应而导致改变，但实际上，参与反应后催化剂的组成、结构等是会发生变化的，纯金属催化剂使用后常常表面变粗糙了，晶格结构也变化了。氧化物催化剂使用后氧和金属的原子比常常发生变化。

例如，用放射性 Cl^* 标记 $AlCl_3$ ，将它用于下面的酰化反应，发现在酰基氯($RCOCl$)和催化剂 $AlCl_3$ 之间存在着离子交换。



反应终了时, AlCl_3^* 中部分放射性 Cl^* 转移到产物 HCl 中。也就是说, 催化剂在反应终了时发生了变化。尽管如此, 催化剂在反应过程中所发生的些微化学变化, 比之反应物所发生的巨大变化是很微小的; 而且催化剂的变化与整个反应的化学计量式之间没有化学计量关系; 催化剂的量比之反应物的量又要小得多; 因而催化剂的变化对反应体系的自由能变化的影响甚微, 可以忽略不计。也就是说, 可以认为催化剂的这些微变化一般不会使平衡常数发生可觉察的变化。

实际上, 催化剂的使用寿命是有限的, 这是由于发生了派生反应(通常较慢)的缘故, 因为这些反应使得催化剂发生了变化, 从而逐渐失去活性。但这并不妨碍认为催化剂在一定的时间间隔内是不变的。

5. 化学方程式与催化剂量无关, 反应速度与催化剂量成正比

催化剂参加反应, 但不影响总的化学方程式计量, 它的用量和反应产物的量之间也没有化学计量关系。当催化剂用量不大时, 在相同的反应条件下, 反应速度与催化剂的量成正比, 在均相反应中, 则与催化剂的浓度成正比, 正如前面(3)式和(4)式所示。对气-固相催化反应, 这样的说法在某种程度上也是正确的, 此时反应速度与催化剂表面的有效表面有关。

6. 催化剂是物体形式的物质

催化剂可以是一种物质, 也可以是几种物质组成的结构非常复杂的体系。催化剂存在的状态可以是气态, 也可以是液态或固态。例如氧气是高压聚乙烯的催化剂, 硫酸是异丁烷和丁烯烷基化生成异辛烷的催化剂, 铁是合成氨的催化剂。其中固体催化剂在工业上应用最广泛、最重要。

例如, 金属、氧化物、气体、配位化合物、酶等, 它们所起的作用是化学性质的。由于能量转移过程而造成反应速度加快不能说成是催化作用。例如, 热能使温度升高, 反应物受光辐射, 被带电粒子或高能粒子轰击, 放电等都能加速反应, 但这不是催化作用。

综上所述, 对催化剂我们可以理解为: 是一种参与了反应过程, 并能改变化学反应达到平衡的速度, 但又不参与化学方程式计量, 本身在化学反应终了时, 基本能恢复原来的状态, 而被循环使用的物质。

第二节 催化剂的主要性质

在估量一个催化剂的价值时, 通常认为有四个最重要的因素, 它们是:

- (1) 活性;
- (2) 选择性;
- (3) 寿命;
- (4) 价格。

在实验室作评价测试时, 主要涉及前三个因素。

一、活性

催化剂的活性是判断其性能好坏的重要标志, 也是催化剂效能大小的衡量标准, 或者说是催化剂加快反应速度的量度。根据催化反应以及所用催化剂的不同, 活性的表示方法也不一样, 一般可分为两类: 一类是实验室里用来筛选催化剂及进行理论研究用的; 另一类是工

业上用来衡量催化剂有效能力大小的。

在实验室里，通常采用所谓催化剂的比活性的概念。比活性是催化剂单位面积上所呈现的催化活性。催化活性的大小常用反应速率常数 k (单位浓度反应物的反应速度) 来表示。若 1g 催化剂的表面积为 S_0 ， k 为反应速率常数，则比活性 $A_{比}$ 为：

$$A_{比} = \frac{k}{S_0}$$

我们知道，催化剂的活性不仅取决于催化剂的化学本性，而且取决于催化剂的孔结构 (如表面积、孔体积、孔径大小及分布) 及制备方法等，而比活性在一定的条件下则只取决于催化剂的化学本性。所以，比活性在催化剂的研究和评选中，排除了催化剂孔结构的影响。

表 1-3 列出了不同制法的各种铂催化剂对二氧化硫催化氧化的活性。

从表 1-3 所列数值可见，不同制法的同一物质的催化剂，按单位质量计算的活性可以相差很大，按单位面积计算的活性则很接近。

表 1-3 铂催化剂的活性

催化剂样品	比表面 $S_g / (\text{cm}^2/\text{g})$	速率常数 (k)	
		k/g	k/cm^2
铂黑	1.7×10^3	3.9	0.23×10^{-2}
铂丝	22.6	0.054	$0.24/10^{-2}$
铂箔	6.9	0.12	$1.74/10^{-2}$

但催化剂中真正起作用的是活性位，而不是其全部表面。催化剂的活性位随不同的催化剂而异，它可以是一个质子、配位络合物、表面原子簇、蛋白质上的胶束囊。一般以“*”表示。对固体催化剂而言，它是固体表面的配位不饱和的原子或由这样的原子组成的簇，在一系列的反应步骤中，反应物或中间物能吸附在它上面。两个催化剂可能有相同的比表面，但活性位浓度并不相同，因而用在给定温度、压力、反应物比率以及一定的反应程度下，单位时间内单位活性位上发生的过程 (基元步骤、反应) 次数来表征活性似乎更为可取，这个数值称为转换频率。但是活性位的结构常常不完全了解或不了解，也不能确知活性位的数目，这就使得难以正确测定转换频率。例如，对于负载金属催化剂，所能做到的是测量计算出暴露在表面上的金属原子数；然而，一个活性位聚集的表面原子数究竟是几个？表面上又有多少个这样的活性位？这些都是比较困难的问题。但引用转换频率这个概念可以认为是催化科学深入发展的一个标志。

工业上表示催化剂的活性一般有以下两种方法：

(1) 在规定的反应条件 (温度、压力、空速) 下，用某一特定反应的反应物 A 的转化率来表示。

反应物 A 的转化率 X_A 为：

$$X_A = \frac{\text{已转化反应物 A 的量}}{\text{起始反应物 A 的量}} \times 100\%$$

由上式可以看出，转化率只与反应物有关，至于转化成什么东西，转化率并没有表示出来，因此说转化率着眼于反应物。一般而言，转化率高，活性高。

(2) 用一特定反应的反应物达到规定的转化率所需要的反应条件来表示。所需要反应条件越温和，催化剂活性越高。即达到同样转化率时，反应温度及压力越接近常温常压，空速