

现代催化技术丛书

工业催化剂的 失活与再生

孙锦宜 编著



化学工业出版社

现代催化技术丛书

工业催化剂的失活与再生

孙锦宜 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

工业催化剂的失活与再生/孙锦宜编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5

(现代催化技术丛书)

ISBN 7-5025-7008-X

I. 工… II. 孙… III. ①工业-催化剂中毒②工业-催化剂再生 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 038444 号

现代催化技术丛书
工业催化剂的失活与再生

孙锦宜 编著

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 陈 静

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 25½ 字数 624 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7008-X

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

据统计有 90% 的化学反应离不开催化剂, 到 2005 年全球催化剂市场的销售额达到 113 亿美元。也就是说, 当今的炼油工业、石化工业、化肥工业、精细化工工业、环保工程乃至食品、制药工业等工业工程中许多新反应进程及工艺的开发、新产品的开发与绿色工艺及产品的实施、企业经济效益的优化都与催化技术密切相关。催化技术的核心部分是催化剂的开发, 而催化剂的开发既与其制备技术的进步与创新有关, 也与其采用的催化材料密切相关。

从 1949 年建国以来, 经过 50 多年的发展, 我国工业催化剂技术的发展很快。已从初期的仿制国外催化剂生产技术发展到自主创新阶段, 并开发出一批性能优异的催化剂。到目前为止, 我国生产化肥催化剂已达到 100% 的国产化, 石油化工装置用催化剂已有 90% 以上立足于国内。我国的工业催化剂已有相当数量的品种出口国外, 无论在性能和价格上, 与国外同类催化剂相比都具有竞争优势, 并在国际上占有一定的市场份额。一些新型的催化剂制备工艺如化学气相沉积法、电化学控制技术、贵金属光助法、溶胶-凝胶法等工艺的应用, 加上计算机辅助设计, 催化剂的表征技术的日趋完善……皆赋予现有催化剂以新的功能。与此同时, 国内工业催化剂的使用技术也日趋成熟, 有些工业催化剂的使用水平已达到国际先进水平, 失活的工业催化剂也得到了较好的再生和回收利用。

催化剂从本质上讲, 是一种具有特殊功能的材料。因此, 新催化材料的开发就成为开发新催化剂的一条重要途径。综观国内外催化剂的发展历史可知, 一种新催化材料的开发往往赋予催化剂奇特的催化功能并引发一场工业生产工艺技术的重大革新, 创造出巨大的物质财富。例如分子筛催化材料在炼油工业上的应用便是如此。

随着科技的发展和各学科之间的相互交叉, 新型催化材料发展迅速, 这些新催化材料有: 氮化物、碳化物、离子液体、铌基材料、非晶态合金、纳米催化材料、层柱状分子筛、无机有机复合材料、贵金属催化材料、大孔及介孔分子筛……期待着这些新催化材料的应用将会引发一场相关催化工艺革新的高潮。

随着人们对催化作用认识的加深, 催化剂不仅在物质的转化过程中能起到加速转化反应的作用, 而且在伴随物质转化时的能量变化以及各种形式的能量在相互转化时也能起到催化反应的作用。近年来, 光催化, 电催化, 声催化等一系列多种组合催化技术相继问世, 以往靠单纯化学催化工艺无法实现的工艺有望实现工业化。

酶催化可以在常温、常压下进行, 催化反应专一性好, 效率高, 反应原子的经济性好, 对设备要求低, 在环保和可再生资源等方面十分重要。酶催化的应用和酶工程的实施正越来越引起人们的重视。

21 世纪催化剂的研究和开发将进入一个全新时期。为了实现国民经济可持续发展的方针并促进与催化专业密切相关的各行业的发展, 化学工业出版社组织编写了现代催化技术丛书。相信该套丛书的出版对催化剂的研究与开发、发展具有我国特色和具有世界先进水平的工业催化剂能起到积极的促进作用。

前言

20 世纪 70 年代中期,我国开始引进多流程大型合成氨装置和石油化工装置的同时也引进了与之相匹配的上百种催化剂,也就在那段时期我开始从事催化剂专业的研究工作。不久我的师傅厉杜生高级工程师送给我一本由他主译的《合成氨催化剂手册》,该书是由英国著名的 ICI 公司于 1970 年编著出版的。厉杜生师傅和他的合译者谭维衍、俞康庄等利用业余时间,在该书英文原版出版不到 2 年的时间就全部译出。当时知识分子的工作条件非常艰苦。当我捧着带有淡淡墨香的《合成氨催化剂手册》时,我仿佛触摸到了老一代知识分子不为名利、一心只为事业的那颗敬业之心跳动的脉搏,那一刻我也沉甸甸地感受到师傅对我的殷切期望。

弹指间近 30 年过去了。我们欣喜地看到当年引进的多流程大型合成氨装置上的催化剂几乎实现了 100% 的国产化;引进的多种石油化工装置上也已有 90% 的催化剂实现了国产化;我国的国产催化剂已取得了长足的进步,许多品种的催化剂其性能甚至已达到了国际领先的水平。不容置疑这里有一代人的努力、有一代人的贡献,有的人甚至为之贡献了自己的健康而过早地离开了我们。然而我们也不得不承认,在工业催化剂的使用和管理水平上,特别是在工业催化剂的应用研究上,我们离国外的先进水平还有一定的距离。

在我国现有的国产催化剂中,我们也不难发现仿制者多而创新者少。有相当一部分催化剂科研人员并不重视催化剂与催化工艺和工程的匹配性研究,他们相信老经验,埋首于催化剂配方的筛选中,从而导致我国工业催化剂总体开发水平不高的局面。本书汇集了 40 多种工业催化剂的失活和再生情况,希望这些催化剂在使用过程中所反映出有关催化剂的共性和个性的问题能拓宽我国催化剂科研工作者的视野,开发出性能更加优异的国产催化剂。同时也希望广大催化剂用户能从中汲取经验教训,在今后催化剂的日常运行中使操作水平更上一层楼,以减少催化剂资源的浪费。

失活催化剂的再生可以延长催化剂的使用寿命,事关催化剂用户的经济效益,也与环境保护工作有关,与我国国民经济实行可持续发展的方针有关。但是失活催化剂的再生是一个复杂的过程,它既与催化剂使用过程的工况条件密切相关,也与催化剂本身的组成、结构及性能有关。由于工业催化剂在实际运行中遭受的具体工况条件的多变性、不可预测性,也往往决定了即使是同一品种的催化剂,在同一种工艺下使用,但失活后的再生工艺条件仍有区别的事实。因此本书中所介绍的一些工业催化剂的再生方法仅供广大催化剂用户在实施催化剂再生时作参考,切忌生搬硬套。在实际催化剂运行时,若催化剂需要再生,必须根据工厂具体操作情况结合催化剂失活的原因及失活的程度和再生的经济性而制定详细的再生措施,必要时还需适当地进行一些试验后方可实施再生。

在从事催化剂专业研究工作的近 30 年间,我曾先后去过几十家大、中、小型合成氨厂及石油化工企业进行催化剂使用情况的调查,并为此撰写过多篇文章;也曾作为催化剂专业的代表出席过中石化公司引进以渣油为原料的年产 30 万吨合成氨装置的论证会;也翻译过大量有关催化剂专业的技术资料;为开发废催化剂回收做过试验;参与编著近十册书籍,这些工作皆为我今天编著本书打下了一定的基础。在我阅读的大量有关催化剂专业的文献中,

我发现厉杜生师傅当年翻译的那本《合成氨催化剂手册》竟是催化界引用文献中出现次数最多的几种书籍之一，为编著本书我又多次翻开师傅留给我的三本译著和著作，“文章改不胜改”，师傅昔日的教诲仿佛又在耳畔响起，老一代知识分子那种精益求精、严谨的治学态度，也一直是编著本书自始至终所遵循的宗旨。师傅若九泉之下有知也一定会感到欣慰的，因为我努力了。但是囿于本人才疏学浅，加上工作实践的范围有限，成书时条件所限，书中自有不足之处，恳请广大读者批评指正。

全书由孙锦宜高级工程师编写。书中 2.2 节由《工业催化》杂志社副主编赵骧高级工程师审核；5.1 节和 5.2 节由昆山迪昆精细化工公司副总工程师肖希平高级工程师审核；4.1 节由川化集团有限责任公司催化剂分厂原总工程师邵锐高级工程师审核；2.1 节初稿由中石化公司石化科学院杨森年教授级高级工程师审核；第 9 章和 7.2 节分别由中石化南化催化剂厂的王植高级工程师和冯杰审核，其余部分由南京昊坤科技发展公司的总工程师刘必武教授级高级工程师审核并提供了一部分资料。齐鲁石化公司科技处郭琤高级工程师及金陵石化公司炼油厂的刘祖兵工程师为本书提供了部分参考资料；中催网巢亚军工程师参与了资料的查阅工作；此外参与资料的查阅、整理、翻译及文字加工工作的还有刘莺、孙包欣、刘焕群、季玉端、刘德润、孙玉峰和李开春等。

在本书的编著过程中还得到中石化公司南化集团研究院的陈文峰、朱伟、洪才兴、刘治雄、徐凤兰等高级工程师的指导，得到该院俞提升、田先国、纪容晰、周莲凤、李姗、洪佳健和吴建红等人的支持。在此一并表示感谢。并借此机会向昔日曾经协助我开展催化剂使用情况调查的《大氮肥》、《中氮肥》两刊编辑部及情报协作组成员单位的领导及相关情报人员表示感谢。感谢扬州大学图书馆所提供的方便。感谢我母校南京工业大学沈树宝教授和材料学院祝社民党总支书记等对本书出版的支持。

孙锦宜于南京大厂镇
2005 年 5 月

目 录

1 工业催化剂概念	1
1.1 工业催化剂及其构成	1
1.1.1 工业催化剂的定义	1
1.1.2 对工业催化剂的基本要求	1
1.1.3 工业催化剂的构成	4
1.2 工业催化剂的发展概况	7
1.2.1 全球工业催化剂发展的沿革	7
1.2.2 中国工业催化剂发展的回顾	10
1.2.3 中国工业催化剂的分类	11
1.3 工业催化剂的失活	12
1.3.1 积炭失活	14
1.3.2 中毒失活	20
1.3.3 催化剂的烧结和热失活	27
1.4 工业催化剂的再生	36
1.4.1 失活催化剂再生的意义	37
1.4.2 工业催化剂的再生方法	38
1.4.3 国内外工业催化剂再生技术发展概况	42
1.5 工业催化剂的合理使用	48
1.5.1 正确地选用催化剂	49
1.5.2 工业催化剂的装填问题	51
1.5.3 选用合适的催化反应器	55
2 贵金属催化剂	57
2.1 铂催化重整催化剂	57
2.1.1 催化重整催化剂概况	57
2.1.2 重整催化剂的失活	60
2.1.3 重整催化剂的再生	69
2.2 氨氧化制硝酸用铂网催化剂	74
2.2.1 铂网催化剂概况	74
2.2.2 铂网催化剂的失活	75
2.2.3 铂网催化剂的再生方法	79
2.2.4 铂网催化剂的报废标准	81
2.3 铂-钯-铑系汽车尾气净化催化剂	81
2.3.1 汽车尾气净化催化剂概况	81
2.3.2 汽车尾气净化催化剂的失活	83

2.3.3 汽车尾气催化剂失活的防止和再生	85
2.4 Pd/C 催化剂	87
2.4.1 对苯二甲酸精制催化剂的失活与再生	87
2.4.2 苯甲酸加氢催化剂的失活与再生	91
2.4.3 双氧水生产用钨催化剂的失活与再生	92
2.4.4 其他用途钨催化剂的失活与再生	94
2.5 VOC 催化燃烧催化剂	95
2.5.1 VOC 催化燃烧催化剂概况	95
2.5.2 VOC 催化燃烧催化剂的失活和再生	96
2.6 二氧化碳脱氢催化剂	98
2.6.1 二氧化碳脱氢催化剂概况	98
2.6.2 二氧化碳脱氢催化剂的失活	98
2.6.3 二氧化碳脱氢催化剂的再生	99
2.7 Pt/Al ₂ O ₃ 催化剂	101
2.7.1 一氧化碳选择性氧化催化剂的失活与再生	101
2.7.2 苯加氢制环己烷催化剂的失活与再生	102
2.8 乙烯氧化制环氧乙烷用银催化剂	104
2.8.1 乙烯氧化制环氧乙烷用银催化剂概况	104
2.8.2 乙烯氧化制环氧乙烷用银催化剂的失活	105
2.8.3 乙烯氧化制环氧乙烷用银催化剂的再生	107
2.9 甲醇氧化制甲醛用银催化剂	107
2.9.1 甲醇氧化制甲醛用银催化剂概况	107
2.9.2 甲醇氧化脱氢制甲醛催化剂的失活	108
2.9.3 甲醇氧化脱氢制甲醛催化剂的再生	109
2.10 羰基合成用铑催化剂	110
2.10.1 甲醇羰基合成醋酸用铑催化剂	110
2.10.2 丙烯羰基合成用铑催化剂	111
2.11 醋酸乙烯气相合成用钨-金催化剂	116
2.11.1 醋酸乙烯气相合成催化剂概况	116
2.11.2 醋酸乙烯合成催化剂失活	116
2.11.3 醋酸乙烯合成催化剂的再生	118
3 含钴催化剂	119
3.1 钴系氨氧化催化剂	119
3.1.1 钴系氨氧化催化剂概况	119
3.1.2 钴系氨氧化催化剂的失活	120
3.1.3 钴系氨氧化催化剂的再生	120
3.2 苯胺加氢制环己胺催化剂	120
3.2.1 钴系苯胺加氢制环己胺催化剂概况	120
3.2.2 苯胺加氢制环己胺用钴催化剂的失活与再生	121
3.3 对二甲苯氧化制对苯二甲酸催化剂	122

3.3.1	对二甲苯氧化制对苯二甲酸催化剂概况	122
3.3.2	对二甲苯氧化制对苯二甲酸催化剂的再生	123
3.3.3	制对苯二甲酸二甲酯用催化剂的再生	124
3.4	羰基合成用钴催化剂	126
3.4.1	羰基合成用钴催化剂概况	126
3.4.2	羰基合成钴催化剂的失活与再生	128
4	镍催化剂	130
4.1	烃类蒸气转化催化剂	131
4.1.1	烃类蒸气转化催化剂概况	131
4.1.2	蒸气转化催化剂的失活	135
4.1.3	烃类蒸气转化催化剂的再生	144
4.2	甲烷化催化剂	148
4.2.1	甲烷化催化剂概况	149
4.2.2	甲烷化催化剂的失活	149
4.2.3	甲烷化催化剂的再生	153
4.3	苯加氢催化剂等	153
4.3.1	苯加氢催化剂概况	153
4.3.2	苯加氢催化剂的失活和再生	155
4.3.3	骨架镍加氢催化剂的再生	157
4.3.4	镍钙铬磷酸盐脱氢催化剂的再生	158
4.4	加氢脱砷剂	158
4.4.1	加氢脱砷剂概况	158
4.4.2	加氢脱砷剂的失活和再生	159
5	钼、钨系催化剂	160
5.1	钴钼耐硫变换催化剂	160
5.1.1	钴钼耐硫变换催化剂概况	160
5.1.2	耐硫变换催化剂的失活	163
5.1.3	耐硫变换催化剂的再生	173
5.1.4	再生复活耐硫变换催化剂的应用	175
5.2	有机硫加氢转化催化剂	177
5.2.1	有机硫加氢转化催化剂概况	177
5.2.2	有机硫加氢转化催化剂的失活	179
5.2.3	有机硫加氢转化催化剂的再生	180
5.3	加氢精制(处理)催化剂	180
5.3.1	加氢精制催化剂概况	180
5.3.2	加氢精制催化剂失活机理	188
5.3.3	加氢精制催化剂的结炭失活及再生	189
5.3.4	加氢精制催化剂的金属沉积失活和再生	197
5.4	加氢裂化催化剂	199
5.4.1	加氢裂化催化剂概况	200

5.4.2	加氢裂化催化剂的失活	202
5.4.3	加氢裂化催化剂的再生	211
5.5	甲醛合成用催化剂	218
5.5.1	甲醛合成用催化剂概况	218
5.5.2	甲醛合成催化剂的失活与再生	218
5.6	钼-铋系丙烯氨氧化催化剂	220
5.6.1	钼铋系丙烯氨氧化催化剂概况	220
5.6.2	钼铋系丙烯氨氧化催化剂的失活	220
5.6.3	钼铋系丙烯氨氧化催化剂的再生	221
6	铜系催化剂	223
6.1	甲醇合成催化剂	223
6.1.1	甲醇合成催化剂概况	223
6.1.2	甲醇催化剂失活	225
6.1.3	甲醇催化剂的再生	234
6.2	铜系 CO 低变催化剂	235
6.2.1	铜系低变催化剂概况	235
6.2.2	铜系低变催化剂的失活	236
6.2.3	铜系 CO 低变催化剂的再生	247
6.3	硝基苯加氢制苯胺用 Cu/SiO ₂ 催化剂	248
6.3.1	硝基苯加氢制苯胺用 Cu/SiO ₂ 催化剂概况	248
6.3.2	硝基苯加氢制苯胺用 Cu/SiO ₂ 催化剂的失活	249
6.3.3	硝基苯加氢制苯胺用 Cu/SiO ₂ 催化剂的再生	249
6.4	铜系脱毒剂	250
6.4.1	铜系脱砷剂	250
6.4.2	铜系脱硫剂	253
6.4.3	铜系脱氯剂	256
6.5	顺酐加氢用铜催化剂	257
6.5.1	顺酐加氢用铜催化剂概况	257
6.5.2	顺酐加氢用铜催化剂的失活	258
6.5.3	顺酐加氢用铜催化剂的再生方法	258
6.6	废水湿式氧化催化剂	259
6.6.1	铜系废水湿式氧化催化剂概况	259
6.6.2	铜系湿式氧化催化剂氧化机理	260
6.6.3	铜系湿式氧化催化剂的失活和再生	260
7	铁系催化剂	262
7.1	氨合成催化剂	262
7.1.1	氨合成催化剂概况	262
7.1.2	氨合成催化剂的失活	263
7.1.3	氨合成催化剂的再生	271
7.2	CO 中 (高) 温变换催化剂	272

7.2.1	CO 中(高)温变换催化剂概况	272
7.2.2	CO 中(高)温变换催化剂的失活	273
7.2.3	CO 中(高)温变换催化剂的再生	283
7.3	铁系脱硫剂	284
7.3.1	铁系脱硫剂概况	284
7.3.2	常温型氧化铁脱硫剂脱硫原理及再生方法	286
7.3.3	中温型氧化铁脱硫剂的脱硫机理及再生法	288
7.3.4	铁系高温脱硫剂的脱硫机理及再生法	289
7.3.5	湿式催化脱硫机理及再生方法	291
7.4	乙苯脱氢制苯乙烯催化剂	291
7.4.1	铁系乙苯脱氢催化剂概况	291
7.4.2	铁系乙苯脱氢催化剂的失活	293
7.4.3	铁系乙苯脱氢催化剂的再生	295
7.5	丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂	296
7.5.1	铁系丁烯氧化脱氢催化剂	296
7.5.2	铁系丁烯氧化脱氢催化剂的失活	298
7.5.3	铁系丁烯氧化脱氢催化剂积炭的再生	299
8	含钒催化剂	302
8.1	SO ₂ 氧化用钒催化剂	302
8.1.1	SO ₂ 氧化用催化剂概况	302
8.1.2	SO ₂ 氧化用催化剂的失活	303
8.1.3	SO ₂ 氧化用催化剂的再生	307
8.2	萘氧化制苯酐催化剂	308
8.2.1	萘氧化制苯酐催化剂概况	308
8.2.2	萘氧化催化剂的失活	309
8.2.3	萘氧化催化剂的再生	309
8.3	正丁烷氧化制顺酐催化剂	310
8.3.1	正丁烷氧化制顺酐催化剂概况	310
8.3.2	正丁烷氧化制顺酐催化剂的失活与再生	311
8.4	苯酚与甲醇烷基化催化剂	312
8.4.1	苯酚与甲醇烷基化催化剂概况	312
8.4.2	苯酚与甲醇烷基化催化剂的失活	313
8.4.3	苯酚烷基化催化剂的烧炭再生	313
8.5	选择性还原 NO _x 催化剂	315
8.5.1	选择性还原 NO _x 催化剂概况	315
8.5.2	选择性还原 NO _x 催化剂的失活	316
8.5.3	选择性催化还原 NO _x 催化剂的再生	318
9	氧化铝和氧化硅系催化剂	319
9.1	硫黄回收催化剂	324
9.1.1	克劳斯反应机理	324

9.1.2	硫黄回收催化剂概况	324
9.1.3	硫黄回收催化剂的失活	325
9.1.4	中毒催化剂的再生	326
9.2	羰基硫水解催化剂	327
9.2.1	羰基硫水解催化剂概况	327
9.2.2	羰基硫水解催化剂的失活	329
9.2.3	羰基硫水解催化剂的再生	331
9.2.4	防止羰基硫水解催化剂失活的措施	332
9.3	乙醇脱水制乙烯用催化剂	332
9.3.1	乙醇脱水制乙烯催化剂概况	332
9.3.2	乙醇脱水反应	333
9.3.3	乙醇脱水催化剂的失活与再生	334
9.4	甲苯歧化与烷基转移催化剂	335
9.4.1	甲苯歧化工艺与烷基转移及催化剂概况	335
9.4.2	甲苯歧化催化剂的失活	336
9.4.3	甲苯歧化催化剂的再生	338
9.5	催化裂化催化剂	341
9.5.1	催化裂化催化剂概况	341
9.5.2	催化裂化反应机理	342
9.5.3	催化裂化催化剂的失活与再生	343
9.5.4	FCC 催化剂脱金属再生工艺	351
9.5.5	平衡剂的磁分离再生回用技术	354
9.6	烃类芳构化及脱烷基制苯催化剂	356
9.6.1	烃类芳构化催化剂概况	356
9.6.2	烃类芳构化催化剂的失活	358
9.6.3	烃类芳构化催化剂的再生	359
9.6.4	脱烷基制苯催化剂的失活与再生	361
9.7	二甲苯异构化催化剂	362
9.7.1	二甲苯异构化催化剂概况	362
9.7.2	二甲苯异构化催化剂的失活	363
9.7.3	二甲苯异构化催化剂的再生	364
9.8	异丙苯合成催化剂	365
9.8.1	异丙苯合成催化剂概况	365
9.8.2	异丙苯合成催化剂的结焦失活与再生	366
9.9	乙苯合成用催化剂	369
9.9.1	乙苯合成催化剂概况	369
9.9.2	合成乙苯催化剂的结焦失活和再生	370
9.9.3	FX-02 型催化剂的硫中毒及再生	371
9.10	对二乙苯合成用催化剂	373
9.10.1	对二乙苯合成用催化剂概况	373

9.10.2	对二乙苯合成催化剂的失活·····	373
9.10.3	合成对二乙苯催化剂的再生·····	374
9.11	柴油临氢降凝用催化剂·····	376
9.11.1	柴油临氢降凝用催化剂及催化剂概况·····	376
9.11.2	柴油临氢降凝催化剂的失活·····	377
9.11.3	失活柴油临氢降凝催化剂的活化和再生·····	378
9.12	馏分油非临氢降凝·····	380
9.12.1	馏分油非临氢降凝催化剂概况·····	380
9.12.2	馏分油非临氢降凝催化剂的失活·····	381
9.12.3	馏分油非临氢降凝催化剂的再生·····	381
9.13	烯烃叠合催化剂·····	384
9.13.1	烯烃叠合催化剂概况·····	384
9.13.2	烯烃叠合催化剂的失活与再生·····	385
参考文献	·····	386

1 工业催化剂概念

1.1 工业催化剂及其构成

1.1.1 工业催化剂的定义

催化剂是一类能够改变化学反应速度而本身不进入最终产物分子组成中的物质。能加速反应速度的催化剂称为正催化剂，而减慢反应速度的催化剂则称为负催化剂。

催化剂不改变化学平衡，意味着对正方向反应有效的催化剂，对反方向的反应同样也是有效的。

工业催化剂是指具有工业生产实际意义的催化剂。一种性能优良的工业催化剂必须能适用于工业生产规模的过程，可在工厂生产所控制的压力、温度、反应物浓度、流速及接触时间等条件下能够长期在工业规模的设备中正常运转，并能持续地、稳定地保持良好的催化活性和选择性以满足工艺设计指标的要求。此外一种性能优良的工业催化剂还必须具有良好的耐热、耐毒稳定性，在整个使用期内必须保持良好的抗压碎强度，能耐磨蚀、抗气流冲刷而不易粉化，不至于引起压力降的强烈波动。催化剂的外形与颗粒度大小能满足工业用催化反应器的要求。如果由于种种原因导致催化剂上积炭、积硫等，或由于某些毒物的影响而使催化活性衰退，可用较为简便的方法在反应器内或反应器外使之再生，恢复活性，至少恢复部分活性以维持一定的催化剂使用寿命。此外还应有工厂能够接受的相对便宜的价格。

1.1.2 对工业催化剂的基本要求

1.1.2.1 催化剂的活性

催化剂的活性表示催化剂影响反应速率程度的一个数值。催化剂的本征活性又叫催化剂的固有活性，是指在消除传质过程和毒物影响的条件下测定的催化活性，用该催化剂的本征动力学方程求出的反应速率用常数表示。工业上用某种主要反应物在给定反应条件下，转化为目的产物的百分率来表示该催化剂的活性。若 A 为主要反应物，B 为目的产物，X 表示催化剂的转化率，则

$$X_A = \frac{N_A}{N_A^0} \times 100\%$$

式中 X_A ——为反应物 A 的转化率，%；

N_A^0 ——为进料中 A 的物质的量，mol；

N_A ——反应后已转化为 B 的 A 的物质的量，mol。

用转化率表示催化剂的活性，虽然意义上不够确切，但因计算简单方便，又比较直观，故在工业生产上经常使用。为了更直观方便，也常用给定条件下主要生成物出口浓度或反应

物出口残余量来表示活性。

催化剂的活性在工业上也常用时空收率（或称为催化剂利用系数）来表示，即用单位时间内单位体积催化剂上所能得到目的产物的物质的量 N_B 来表示

$$Y = \frac{N_B}{Vt}$$

式中 Y ——催化剂的时空收率， $t/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 或 $\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{h})$ ；

N_B ——目的产物的物质的量， mol ；

t ——单位时间， d 或 h ；

V ——单位体积催化剂， m^3 或 ml 。

催化剂的活性若用反应速率来衡量从理论上讲更为确切些。对于反应物 A 转化为产物 B 的反应而言，若以 V 、 S 和 W 分别代表固体催化剂的体积、表面积和质量，则反应速率为：

$$r_v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad [\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{h})]$$

$$r_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad [\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})]$$

$$r_w = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{W} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad [\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})]$$

三种反应速率间的关系是： $r_v = \rho S_g$ ； $r_s = \rho r_w$ ，其中 ρ 为催化剂的堆密度， S_g 为催化剂的比表面积。三种反应速率表示方法中以 r_s 最为合适，它将反应速率即活性与催化剂的比表面相关联，代表的是比催化活性。

此外催化剂的活性还可利用平衡温距来表示。例如对某种组成的反应物 A 通过催化反应达到平衡状态的转化温度为 $T_{\text{平}}$ ，而达到任意转化率的温度为 T ，两种温度之差 $\Delta T = T - T_{\text{平}}$ 即为平衡温距。如若 $\Delta T = 0$ ，则这种催化剂就是最为理想的催化剂。通常 $\Delta T > 0$ ，其值越大，催化剂活性也就越差；其值越小则活性越好。

催化剂的活性还可用在给定温度下欲达到某一指定转化率（如 $X_A = 80\%$ ）时所需的空速来表示，对于能在给定温度下达到指定转化率的空速越高，则其活性也越佳。

有些反应因受热力学平衡限制，平衡转化率不高，为了充分利用原料，需将反应产物分离，然后补充新鲜原料再循环使用，对一次通过催化剂的转化率称为单程转化率。

因为化学反应过程是一个同时伴随物质转变与能量转变的过程，如果单纯追求高转化率而能量得不到及时的传递，将导致反应床层温度条件的破坏。为此工业上所使用的催化剂应具有一个适宜的活性，而不是惟一追求最高活性。

应该指出的是催化剂的活性不但与反应物和催化剂接触的表面积大小有关，还与活性组分的分散程度以及是否处于可接触的表面上、与催化剂晶格缺陷（空穴、隙缝、位错、晶粒边棱）与催化剂表面的化学物种及其电子结构、与配位数及局部对称性等诸多因素有关。

最低活性温度通常是指在实验室中，催化剂在此温度下具有可观察到的催化反应发生，即用普通的分析方法可以鉴定出较稳定的转化率的最低温度。工业催化剂的起燃温度又叫起活温度、燃起温度，是指能使催化剂在某种原料组成的工业催化反应器内，不再增加外热仅靠反应热（放热反应）来维持催化剂活性所需的最低温度。或是反应能在低负荷上操作的最低温度，该温度与催化剂的性质、反应气组分以及反应热效应有关，也与反应器结构及换热方式有关。这个温度是催化剂的特性温度。不同催化剂的起燃温度是不一样的。起燃温度总是低于正常的操作温度而远高于催化剂的最低活性温度。

在实际工业催化反应器中, 催化剂床层的活性和选择性并不只取决于催化剂的本征活性和选择性, 还取决于催化反应床层的结构和操作条件。

1.1.2.2 选择性

在实际化学反应过程中, 可能并存着热力学上允许的几种反应或一连串反应。但对某一种特定的催化剂而言, 只能在一定的反应条件下, 特别有效地加速其中的一个反应。催化剂对此类多方向反应有选择性地催化反应的性能称为催化剂的选择性。例如以一氧化碳和氢为原料, 在热力学上可允许的反应是多向的, 可以生成甲醇、甲烷、合成汽油、固体石蜡等不同的产物, 如果利用相应的催化剂就可以使反应有选择性地朝某一个所需要的反应方向进行, 生产所需的产品。其反应示于图 1-1。

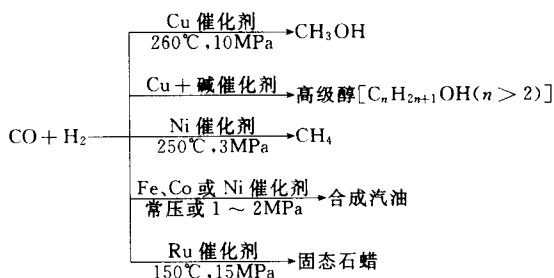


图 1-1 催化剂对 $\text{CO} + \text{H}_2$ 选择性的影响

通常对工业催化剂的要求是使其只生成所希望的目的产物, 并尽量接近于达到该温

度和压力下的平衡转化率, 最好不生成或尽量少生成其他副产物。但只要存在并列反应, 完全不生成其他副产物是不现实的; 通常催化剂的选择性 S 用生成目的产物的百分率来表示。

$$S = \frac{\text{原料生成目的产物物质的量}(\text{mol})}{\text{已转化的原料物质的量}(\text{mol})} \times 100\%$$

对于工业催化剂而言, 当存在许多并列反应时, 往往对选择性的要求更甚于对活性的要求。

影响催化剂选择性的因素, 除活性组分外, 还受活性组分在催化剂表面上的定位与分布、微晶的粒度大小以及与催化剂或载体的孔容、孔径分布等因素有关。对串联反应而言, 降低内扩散阻力是提高选择性的关键; 而有中间产物生成时, 传质与扩散将影响选择性的变化。催化剂选择性的好坏, 影响原料的单耗和反应物的后处理。有些反应的副产物放热量大或易生成聚合物, 若反应的选择性差, 将恶化操作条件。

理想的催化剂应具有高的活性和选择性, 但是实际上既要催化剂的活性高又要选择性好往往难以两全其美, 因此应根据生产过程的具体情况来加以权衡, 如果生产原料昂贵或产物与副产物分离很困难, 则应选用高选择性的催化剂, 反之若原料价廉且原料与产物分离并不困难时, 则应选用高活性的催化剂。

1.1.2.3 稳定性

催化剂的稳定性包括对高温热效应的耐热稳定性, 对摩擦、冲击、重力作用的机械稳定性, 对毒物毒化作用的抗毒稳定性和对反应气氛等的化学稳定性。

大多数工业用催化剂都有极限使用温度, 超过一定的范围, 活性就会降低甚至完全损失。耐热稳定性好的催化剂, 应能在高温苛刻的反应条件下长期具有一定水平的活性。催化剂耐热的温度越高, 时间越长, 则表示该催化剂的耐热稳定性越好。

催化剂对有害杂质毒化的抵制能力称为催化剂的抗毒稳定性。各种催化剂对不同的杂质具有不同的抗毒性, 即使是同一种催化剂对同一种杂质在不同的反应条件下其抗毒能力也有差异。然而工业催化剂的耐毒稳定性是相对的, 耐毒稳定性再好的催化剂也无法抵抗高浓度、多种毒物长期的毒害。催化剂可逆性中毒的长期积累可能变成永久性中毒。对可逆性中毒来说, 活性降到一定容许水平时, 用此时反应气体中毒物浓度的数值来表示催化剂抗毒

性。此时毒物浓度越高，则催化剂抗毒性越好。对不可逆中毒来说，当活性降到一定容许水平，用此时催化剂吸收的毒物量数值来表示抗毒性。吸收的数量越多，催化剂抗毒性能越好。在工业条件下，催化剂抗毒性不仅与催化剂本征性能有关，还与反应器结构有关，只有在相同反应器结构条件下去比较不同催化剂的抗毒性，才有实际意义。

固体催化剂颗粒抵抗气流产生的冲击力、摩擦力，耐受上层催化剂的质量负荷作用、温度变化作用及相变应力的作用能力统称为机械稳定性或机械强度，催化剂机械稳定性常用压碎强度和磨损率来表示。由于催化剂外形不同，受力点各有所异，表示抗压碎强度的方式也有所不同。片剂可用轴向抗压碎强度（MPa）或径向抗压碎强度（N/cm）来表示，前者为面接触，后者为线接触。条状、环形、轮辐形催化剂等均用径向抗压碎强度来表示，而球形催化剂是点接触，用点压碎强度（N/颗）来表示。

化学稳定性即指催化剂能保持稳定的化学组成和化合状态的性能。通常催化剂的使用寿命可以表示其稳定的程度。工业催化剂的使用寿命，是指在给定的设计操作条件下，催化剂能满足工艺设计指标的活性持续时间（单程寿命），或者每次活性下降后再经再生而又恢复到许可活性水平的累计时间（总寿命）。常用年、月、日或小时、分、秒来计量。

催化剂在使用中，用户往往根据本厂生产具体的技术经济条件来中止催化剂的使用寿命，因此不考虑工厂实际情况仅凭催化剂使用寿命长短来评论催化剂性能的好坏是不足取的。也就是说只有在相同的操作条件和质量指标的条件下，去比较催化剂的使用寿命，才有实际意义。因此工业上常用单位催化剂（每吨、每千克或每立方米）生产出多少吨（kg）产品；或是用其倒数，即单位产品消耗多少数量的催化剂来表示催化剂的寿命。

此外，催化剂还可失活速率来表示其稳定程度。工业催化剂在运行过程中其活性将逐渐下降，为了维持相同的转化率以满足生产要求，工业上常采用提高反应温度来达到此目的。通常以一稳定运转时间内温度的增加，即提温速率来表示失活率，常用 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，或 $^{\circ}\text{C}/\text{d}$ 或 $^{\circ}\text{C}/(\text{t原料} \cdot \text{kg催化剂})$ 来计量。

由于实际工业催化反应条件的苛刻度不一样，故工业催化剂的寿命长短不一。长者可达10年甚至十几年，如大型合成氨厂使用的熔铁氨合成催化剂和镍系甲烷化催化剂；短者催化剂的使用寿命往往只有几秒钟，如催化裂化催化剂。但一般工业催化剂的寿命可达1~2年，或3~5年。

1.1.2.4 再生性

催化剂的性能降低甚至失活后又能再一次（或多次）得以部分乃至完全恢复的特性叫催化剂的再生性。而催化剂再生周期的长短与可再生次数的多寡是催化剂再生性能的重要标志。催化剂的再生周期可用下式表示：

$$\text{催化剂再生周期(h)} = \frac{\text{末期温度}(^{\circ}\text{C}) - \text{初期温度}(^{\circ}\text{C})}{\text{催化剂失活速率}(^{\circ}\text{C}/\text{h})}$$

国外普遍认为催化剂两次再生间隔的时间越短，则催化剂的可再生性能就越加重要。

催化剂的可再生性既与催化剂原有的组分构成元素及配比、结构、比表面积等有关，也与催化剂的操作工况及实际失活程度有关。有些催化剂不具备再生性一次性应用后就弃之。如锌钙系脱氯剂等。

1.1.3 工业催化剂的构成

工业催化剂既可由单一组分构成，也可由多组分构成。由单一组分所构成的单组分催化