

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。

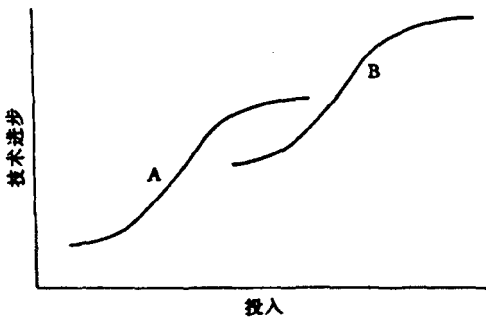


图 1.1 技术进步的 S 型曲线

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 载体是承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

就是表明一种催化剂在促进原料转化过程中，有多少部分转化为目的产品。通常用摩尔分率或质量分率来表示。转化率乘以选择性，得到原料转化为目的物的产率。

3. 形状与大小 根据催化过程所用的反应器不同，催化剂的形状与大小也各不相同。例如磷酸硅藻土叠合催化剂用于固定床反应器，由于这种催化剂容易泥化堵塞反应器，所以采用较大的颗粒，一般为直径 **6-8mm** 的小条。在流化床中，所用催化剂为微球，并有一定筛分组成。对于某些反应来说，催化剂形状还是一个需要特别重视的问题。例如，渣油加氢处理的催化剂，为了延缓金属等沉积引起的固定床反应器压力降升高，研究采用了各种形状和大小的催化剂，包括圆柱形、三叶形、四叶形、三角形、椭圆形等等。

4. 机械强度 对于一个工业催化剂来说，还要求具有良好的机械强度。反应器不同，要求的机械强度也不相同。例如用于固定床反应器的磷酸硅藻土叠合催化剂应具有较高的耐压强度，即能承受反应床层中各种机械压力，包括其上部催化剂本身的重力等。还要求有较好的抗磨损强度，即在装填和反应过程中不至于产生过多的细粉以至使床层阻力增大。对于流化床反应器，由于催化剂在反应过程中相互碰撞对机械强度和磨损都有特定的要求。产生的细粉若排到大气中，还会造成环境污染。

5. 比表面积和孔结构 气固催化反应在固体催化剂的表面上进行，因此，催化剂的表面积和孔结构对反应的选择性和活性必会有重要的影响。例如，微球硅铝裂化催化剂的比表面积和初活性有关，孔体积则与水热稳定性有关；对于铂重整催化剂，其规格中也列入了比表面积的指标，一个较大比表面积、优良孔分布的氧化铝载体是制备铂重整催化剂的基础。

Wheeler 早就对催化剂细孔中的反应速率和选择性从数学上作过详细的解析。一般来说，孔结构选择的原则是^[2]：对于加压

反应一般选用单孔分布的孔结构，其孔径在 $\lambda \sim 10\lambda$ (λ 反应气体分子的平均自由程) 之间选择；常压反应一般选用双孔分布的孔结构，小孔孔径在 $\lambda \sim \lambda/10$ 之间，大孔孔径应选 $\geq 10\lambda$ 对于连串反应，如果中间产物是目的物，宜于选用大孔结构的催化剂，以避免目的物在微孔中扩散的困难继续反应生成不希望的副产物。孔结构影响催化剂的热稳定性，大致上 0~10nm 的微孔在 500℃ 以下是稳定的，10~200nm 的过渡孔在 500~800℃ 范围内是稳定的，而大于 200nm 的大孔在 800℃ 下是稳定的。孔结构对催化剂导热性的影响也应给予注意。

6. 寿命或稳定性 由于中毒、积炭、烧结、活性组分流失等原因，经过一段时间使用后，催化剂的活性或选择性就会降低，直到不能使用。不少失活催化剂可以再生，再生后重新使用。但是，经过多次再生后，活性或选择性不能恢复到应有的水平，最终还要废弃。催化剂从开始使用到最后废弃的使用时间，称为催化剂的寿命。其中也包括再生后使用的累积时间。一般来说，催化剂的寿命长，就是稳定性好；寿命短，就是稳定性差。

1.3.3 催化工艺

当一个按指定原料合成指定产物的新催化剂在实验室研究阶段完成之后，实验室人员就要与工艺人员合作，进行反应器的开发研究，同时确定反应器的类型和工业催化剂的具体规格。下一步就是确定此工业催化剂的工业生产方法和反应装置全套流程。经过中试之后，再放大到工业生产。在工业生产过程中，工艺人员还要进行总体工艺的调优、故障诊断等工作，才能进入稳定生产阶段。可见完成一套新的催化工艺开发，需要工艺人员大量的工作。一套催化工艺包括为预防催化剂中毒而建立的原料清净装置，反应后副产物的分离及未反应物分离回收装置。要使产品的质量高，成本低，工艺人员面临的是工艺总体优化，包括物料优化和能量优化。因此，催化工艺人员除了有相当好的催化知识之

外，还必须要有相当好的工艺知识，才能胜任工作。

有人对一些有代表性的产品价格和其催化剂费用作了统计，结果如下：

产品	环己烷	乙苯	苯乙烯	对二甲苯
催化剂费用 / 产品价格	1/639	2/515	5/860	3/617
产品	异丙醇	氨	甲醇	甲醛
催化剂费用 / 产品价格	2/468	1/143	1/218	1/165

总的平均值是 16/3625，大约是 0.5%。这就是说，当一个催化工艺建成之后，催化剂费用在产品价格中所占的比例是很小的，不超过 1%。在反应路线确定之后，要降低成本，还需要工艺人员在生产规模、物料优化、能量优化方面作出大量的工作。这些工作，给工艺人员留下了用武之地的宽阔空间。本书正是为催化工艺人员知识结构的需要安排的。与一般的催化专著不同，本书在简略的介绍催化理论之后，还用相当的篇幅介绍催化剂失活和催化工艺过程总体优化方面的知识，其中也包括作者实验室近年的工作。

1.4 催化反应器开发^[3]

1.4.1 催化反应器开发涉及的指标要求

一个化学反应从实验室合成到工业化规模生产的放大过程中，将会遇到以下问题：

1. 放大倍数 把预定的工业反应器生产能力和实验室规模生产能力之比称为放大倍数。例如：工业规模生产能力为 50000 (t/a) 实验室规模为 100 (g/h) 则放大倍数为 60000 倍。

2. 产品质量 大多数情况下，产品质量是用产品组成即允许达到的最低纯度来表示的。

3. 转化率 反应物的转化率 x 是反应过程控制的重要指标。当反应物超过一种时，一般总要选出一种作为关键组分 (A)，以它

为基准计算反应的转化率。它的定义是反应进行到某一时刻 A 组分转化了的摩尔数与其初始摩尔数 n_{A0} 之比：

$$x_A = (n_{A0} - n_A) / n_{A0} = 1 - n_A / n_{A0} \quad (1.1)$$

式中 n_A 是该时刻反应体系中剩余的未反应的 A 组分摩尔数。若反应前后体系的总体积不变，也可用相应的浓度 C_A 来表示：

$$x_A = 1 - C_A / C_{A0} \quad (1.2)$$

4. 选择性和收率 在反应进行时，除了生成希望的目的产物之外，常常还伴随着出现不希望的副产物。为了表明 A 转化为目的产物的量，可用选择性来表示：

$$\text{选择性} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分摩尔数}}{\text{已转化的关键组分摩尔数}}$$

与此相关的还有收率 Y 的概念。它的定义是：

$$\text{收率} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分摩尔数}}{\text{进入反应系统的关键组分摩尔数}}$$

5. 产品成本 除了转化率和选择性之外，产品成本还涉及能耗和管理等费用。产品成本最低，是放大设计综合优化的最终目标。这些问题将在以后相关章节中进行讨论。

1.4.2 催化反应工程的研究方法

一个催化反应从实验室开发成功到工业化生产的放大过程，早期大都是一次放大 10~50 倍，按经验逐次放大到大规模工业生产装置。为此，有时要建立好几级不同规模的中间工厂，耗费的人力和物力相当大，周期很长。化学反应工程学科就是从实质上对放大问题进行剖析，给出一个清晰的图像，按照实验结果建立数学模型，测定相关参数，实现高倍数的规模放大。

自实验测定结果建立数学模型，可以按照如下三个层次依次进行：

1. 最小尺寸的现象 目的在于研究不受质量传递、热量传递、流体流动过程的影响，只考察化学反应的本质规律。从研究对象的尺寸上来说，最小可以在比分子尺寸略大的规模进行。所得到的是包括吸附和脱附影响在内的浓度和反应速度的点值（Point Value）。事实上这样小的规模难以做到，实际操作时装置不能过小，最小装置要满足分析取样测试的规模，即 μl 级规模上进行。

2. 中间尺寸上的现象 目的在于考察传递过程包括质量传递和热量传递过程的规律以及它对化学反应的影响。传递现象出现在包括固体颗粒在内的液滴、气泡、粒内扩散、热传导以及粒子周围的传递过程。研究对象的尺寸在 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{m}$ 数量级亦即是微体积元的尺寸规模。有时连续相中的宏观混合也很重要，也在这个尺度上发生作用，有很大浓度差别的滞流边界层厚度也在 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{m}$ 的级别。

这些传递现象的效应，只与粒子的尺寸有关而与设备的尺寸大小无关。实际测定时要按照一定条件要求在一定尺寸的反应器上进行测定，反应器的尺寸最小要有几个 ml 的规模。

化学动力学和物理传递效应可以分别测定也可以综合测定。所得结果可以描述各种综合效应，包括化学反应，吸附或脱附、扩散、热传导、质量传递和热量传递。

3. 最大尺度上的现象 工业反应器是化学反应在工业规模上进行的场所，每个反应器中都有和反应器尺寸相关的流体流型，如轴向混合、径向混合、宏观混合和内部循环。在连续流动反应器中，会引起一定的停留时间分布。这样的流动混合将会对化学反应的速率，选择性等产生重要的影响。在反应器尺度上的这些现象引起的浓度差异的特征尺寸是 $10^2\sim 10\text{m}$ 所得结果。在工业反应器尺度的规模上进行研究，必须考虑反应器中的宏观流动效应，它强烈的依赖于设备内部结构和尺寸。对于宏观流动模型的研究可以在没有化学反应的情况下在大尺寸反应器上进行冷模（cold

models) 试验测定。

在进行化学反应器放大开发研究时，相应的化学现象和物理现象必须在以上三个尺度上依次进行研究。显然，最小尺寸和中间尺寸规模的研究是反应器模型的基础，在反应器开发研究中居于相当重要的位置。在工业反应装置测定流体流动和返混的情况，涉及停留时间分布的测定，由于在反应工程课中已经讲过，这方面的原理本书就不再重复了。

1.5 反应速率的测定和催化剂表征

1.5.1 实验室中气固催化反应速率的测定方法

在实验室中在给定条件下测定催化反应速率，是催化工作者经常遇到的问题。在催化剂筛选的探索阶段需要用它评定催化剂的活性，在为工业催化剂建立数学模型、设计反应器或工艺操作条件优化时也要用它，在工业催化剂使用一段时间后考察催化剂失活情况时也要用它。因此有必要在这里作一简单介绍。

介绍的第一种反应器是无梯度反应器，将一定量的固体催化剂装入一个篮筐内，这个篮筐可以高速旋转，由于它的高速旋转，使反应器内的反应气体达到完全混合，器内没有温度梯度也没有浓度梯度。反应器出口气体的浓度就等于器内气体的浓度，整个反应器就是一个计算的微元。以反应物 A 为基准，其进口的摩尔流率为 F_{A0} ，经过反应器后 A 的转化率为 x_A ，则在反应器中单位时间 A 转化的摩尔量为 $F_{A0}x_A$ 。若装入反应器内催化剂的质量为 W (g)，并定义单位时间单位质量催化剂上 A 组分反应的摩尔量为反应速率 r_A ，则单位时间在反应器中 A 转化等摩尔量为 $r_A W$ 。按照物料平衡：

$$r_A W = F_{A0} x_A \quad (1.3)$$

或写为：

$$r_A = F_{A0} x_A / W \quad (1.4)$$

这就是无梯度反应器中反应速率求取计算的基本方程式。这是一个代数式，计算比较方便。这种反应器的优点一是计算简单，

二是由于气体高速流动排除了外扩散的影响。主要缺点是由于气体和催化剂的比值很大，如果有非催化的均相反应，将会有一定的干扰。

第二种反应器是微型固定床管式反应器，这种反应器的管径很细，如果认为沿管子的径向没有温度和浓度梯度，沿管长没有温度梯度，但沿管长的浓度梯度是不可避免要出现的。因为反应物随着管长增大转化率也不断增大，A组分的浓度沿管长必然不断减少。这样，就不能把整个反应器作为物料平衡计算的一个单元，只能在管中切取一个微元作为衡算的单位，在这个微元中，A的转化率为 dx_A ，催化剂的量为 dW ，相应的物料衡算式就要改写为：

$$r_A dW = F_{A0} dx_A \quad (1.5)$$

$$r_A = F_{A0} dx_A / dW$$

或

$$\int_0^W dW / F_{A0} = \int_0^{x_A} dx_A / r_A$$

即

$$W / F_{A0} = \int_0^{x_A} dx_A / r_A \quad (1.6)$$

然后按照动力学方程式，将 r_A 写成 x_A 的函数，进行积分，可以得到最后结果。

值得注意的是， W 的因次是质量， F_{A0} 的因次是摩尔/时间，因此， W / F_{A0} 的单位是与时间成比例的时间单位，比例常数与摩尔质量有关。因此， W / F_{A0} 可以看作是表观时间。在其他条件相同时，常常用来代替接触时间，使用时比较方便。

与此相关的是， F_{A0} / W 的因次是与时间倒数有关的数值。为了方便，工业上把单位反应体积所能处理的反应混合物的体积流率称为空间速度，简称空速。在催化反应过程中，反应体积指的就是催化剂体积。空速的因次是时间的倒数，通常用 h^{-1} 。它也是比较催化剂转化能力的一个指标。

1.5.2 催化剂表征

工业催化剂的活性、选择性、寿命不仅仅是由催化剂的组成

决定，还与催化剂的结构、物化状态等多种因素有关。所以，要对一个催化过程进行深入了解，达到掌握、控制和预测的目的，就不能停留在对活性、选择性、寿命的一般了解，还要对催化剂进行多方面的表征，使我们对催化机理、活性或选择性变化的原因加深认识，找到证据。催化剂表征包括其宏观结构和微观结构两个方面。宏观结构与性能的测定涉及催化剂的颗粒形状和尺寸、比表面、密度、孔容和孔隙率、孔径分布等，在前面已经讲过了；微观结构与性能测定涉及组成与结构、活性表面、分散度和晶粒度、酸碱性、氧化还原性等许多方面，下面作一简要介绍。

1. 本体组成和表面组成 非曲直本体组成靠化学分析来测定，例如 X 荧光分析 (XRF)、电子探针分析 (EPMA)、原子吸收光谱 (AAS) 等等。因为表面组成常常与本体组成有差别，所以还要利用化学吸附、X 光电子能谱 (XPS)、紫外光电子能谱 (UPS)、低能电子衍射 (LEED)、俄歇能谱 (AES) 等测定表面组成。

2. 物相结构 用 X 光衍射 (XRD) 测定催化剂的晶体结构，根据晶相变化时的热效应利用热分析的方法，如差热分析 (DTA)、热重分析 (TGA)、微分扫描量热 (DSC) 等测定物相组成随温度的变化。

3. 酸碱性 利用碱性气体被催化剂表面上的酸中心吸附后随温度升高而脱附的情况测定酸中心的类型数目的方法称为程序升温脱附 (TPD)，利用红外光谱 (IR) 测定碱性气体被酸中心吸附后特征峰的位置测定酸中心的类型。

4. 氧化还原性 用程序升温条件下分别通入氢气、氧气或反应气的方法测定催化剂的还原、氧化或反应的特性。依次称为 TPR、TPO 和 TPSR。

催化剂表征的方法很多，这里并没有介绍全面。它们的共同特点是，常常使用大型仪器，进行精密的测定，测定时涉及到多方面相关的理论。由于我们常常难以具有如此全面地知识，就需

要与相关专业人员相配合进行工作。

1.6 失活动力学

1.6.1 引言

工业催化剂要在反应器中长期运转，尽管从反应式看，催化剂并不消耗，但在长期运转过程中总会有这样那样的原因使催化剂活性降低达不到预定的转化率或选择性。最主要的原因有反应气流中的杂质与活性中心作用引起的中毒；催化剂表面积炭遮盖了活性中心使其不能发挥作用；在反应的高温下小的金属离子烧结减小了活性表面积以及在反应过程中活性组分因流失而减少了应有的数量等。这种现象称为催化剂失活。由于催化剂失活使得它的活性不是一个稳定的数值而是随时间变化。这样，在实验室中测定的活性常常只是初活性，描述工业过程中的活性只有反应动力学一个方程式是不够的，还必须再有一个描述活性随时间变化的失活动力学方程式与之联立才能得到催化剂在使用一段时间后某一时刻的活性。作为催化工艺工作者，应当非常重视催化剂的失活，只有这样，才能理解或安排工艺流程，制定合理的操作规程。所以我们在本书第一章中就要安排催化剂失活的内容，并且在以后相关章节中还要作进一步的讨论。

1.6.2 失活动力学数据的获取

催化剂失活数据，常常要在很长时间内才能测得。因此应在小型或中型装置上按照所需条件，运转 1000h 或更长的时间，测定活性或选择性随时间变化的数据。为了在相对较短时间内观察到失活规律，人们也常常采用“催速”的方法进行实验。比如对中毒失活，把毒物浓度提高 10~100 倍，烧结失活采用提高反应温度的方法。由于工业催化剂的失活常常是数种失活因素同时作用的结果，还要确认加速的方法是否抓住了主要矛盾。所得结论要与工业生产实践中失活情况相对照。最好能够采集到正常工业生