

催化剂的历史及其发展趋势

1. 催化剂的历史

催化现象由来已久，早在古代，人们就利用酵素酿酒制醋，中世纪炼金术士用硝石催化剂从事硫磺制作硫酸。十三世纪发现硫酸能使乙醇产生乙醚，十八世纪利用氧化氮之所硫酸，即所谓的铅室法[1]。最早记载“催化现象”的资料可以追溯到十六世纪末（1597年）德国的《炼金术》一书，但是当时“催化作用”还没有被作为一个正式的化学概念提出。一直到十九世纪初期，由于催化现象的不断发现，为了要解释众多的催化现象，开始提出了“催化”这一个名词。最早是在1835年，瑞典化学家 J.J. Berzelius（1779-1848）在其著名的“二元学说”的基础上，把观察到的零星化学变化归结为是由一种“催化力（catalytic force）”所引起的，并引入了“催化作用（cataysis）”一词[2]。从此，对于催化作用的研究才广泛的开展起来。

1.1 萌芽时期（20世纪以前）

催化剂工业发展史与工业催化过程的开发及演变有密切关系。1740年英国医生 J.沃德在伦敦附近建立了一座燃烧硫磺和硝石制硫酸的工厂，接着，1746年英国 J.罗巴克建立了铅室反应器，生产过程中由硝石产生的氧化氮实际上是一种气态的催化剂，这是利用催化技术从事工业规模生产的开端。1831年 P.菲利普斯获得二氧化硫在铂上氧化成三氧化硫的英国专利。19世纪60年代，开发了用氯化铜为催化剂使氯化氢进行氧化以制取氯气的迪肯过程。1875年德国人 E.雅各布在克罗伊茨纳赫建立了第一座生产发烟硫酸的接触法装置，并制造所需的铂催化剂，这是固体工业催化剂的先驱。铂是第一个工业催化剂，现在铂仍然是许多重要工业催化剂中的催化活性组分。19世纪，催化剂工业的产品品种少，都采用手工作坊的生产方式。由于催化剂在化工生产中的重要作用，自工业催化剂问世以来，其制造方法就被视为秘密。

1.2 奠基时期（20世纪初）

在这一时期内，制成了一系列重要的金属催化剂，催化活性成分由金属扩大到氧化物，液体酸催化剂的使用规模扩大。制造者开始利用较为复杂的配方来开发和改善催化剂，并运用高度分散可提高催化活性的原理，设计出有关的制造技术，例如沉淀法、浸渍法、热熔融法、浸取法等，成为现代催化剂工业中的基

础技术。催化剂载体的作用及其选择也受到重视，选用的载体包括硅藻土、浮石、硅胶、氧化铝等。为了适应于大型固定床反应器的要求，在生产工艺中出现了成型技术，已有条状和锭状催化剂投入使用。这一时期已有较大的生产规模，但品种较为单一，除自产自外用，某些广泛使用的催化剂已作为商品进入市场。同时，工业实践的发展推动了催化理论的进展。1925年 H.S.泰勒提出活性中心理论，这对以后制造技术的发展起了重要作用。

1.3 大发展时期（20世纪30~60年代）

此阶段工业催化剂生产规模扩大，品种增多。在第二次世界大战前后，由于对战略物资的需要，燃料工业和化学工业迅速发展而且相互促进，新的催化过程不断出现，相应地催化剂工业也得以迅速发展。首先由于对液体燃料的大量需要，石油炼制工业中催化剂用量很大，促进了催化剂生产规模的扩大和技术进步。移动床和流化床反应器的兴起，促进催化剂工业创立了新的成型方法，包括小球、微球的生产技术。同时，由于生产合成材料及其单体的过程陆续出现，工业催化剂的品种迅速增多。这一时期开始出现生产和销售工业催化剂的大型工厂，有些工厂已开始多品种生产。

1.4 更新换代时期（20世纪70~80年代）

在这一阶段，高效率的络合催化剂相继问世；为了节能而发展了低压作业的催化剂；固体催化剂的造型渐趋多样化；出现了新型分子筛催化剂；开始大规模生产环境保护催化剂；生物催化剂受到重视。各大型催化剂生产企业纷纷加强研究和开发部门的力量，以适应催化剂更新换代周期日益缩短的趋势，力争领先，并加强对用户的指导性服务，出现了经营催化剂的跨国公司。

2. 催化剂的定义及分类

2.1 催化剂定义

催化剂 (catalyst) 会诱导化学反应发生改变，而使化学反应变快或减慢或者在较低的温度环境下进行化学反应。催化剂在工业上也称为触媒。

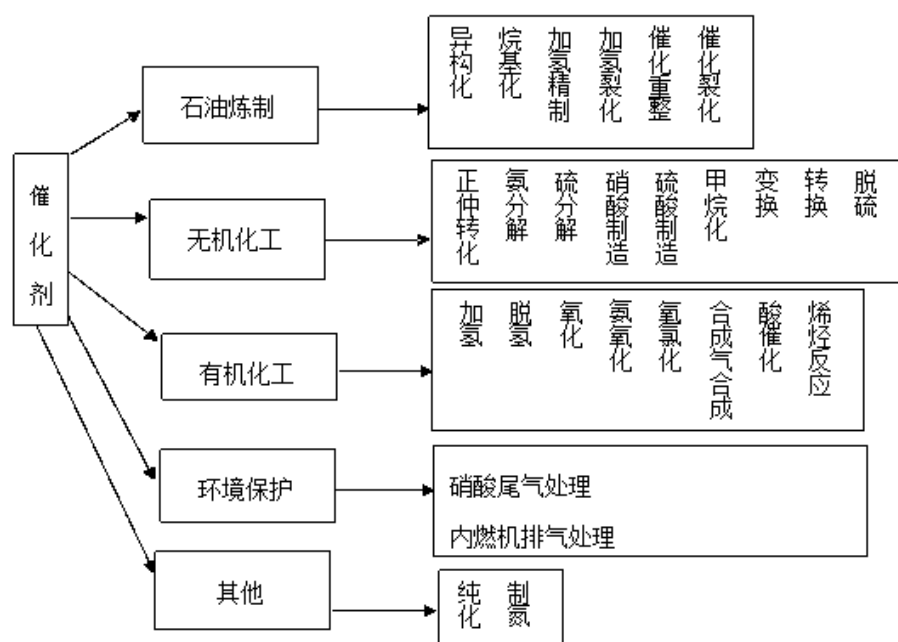
催化剂自身的组成、化学性质和质量在反应前后不发生变化；它和反应体系的关系就像锁与钥匙的关系一样，具有高度的选择性（或专一性）。一种催化剂并非对所有的化学反应都有催化作用，例如二氧化锰在氯酸钾受热分解中起催化作用，加快化学反应速率，但对其他的化学反应就不一定有催化作用。某些化学

反应并非只有唯一的催化剂，例如氯酸钾受热分解中能起催化作用的还有氧化镁、氧化铁和氧化铜等等。

2.2 催化剂的分类

催化剂的分类方式^[2]有很多种：按聚集状态分类、按化学键分类、按催化剂组成及使用功能分类以及按催化剂工艺和工程特点分类。

目前国内外均以功能划分为主，兼顾市场类型及应用产业。我国尚无统一的工业催化剂分类法，参考一些大型书目和国外分类方法可将工业催化剂分成：石油炼制、无机化工、有机化工、环境保护和其他催化剂 5 大类。细分情况见图 1-1。



3. 催化剂各论

现在催化剂种类繁多，发展速度迅猛。各种新型催化剂层出不穷，本文重点介绍石油炼制中几种常用类型催化剂的发展情况。

3.1 催化裂化催化剂

催化裂化是最重要的重质油轻质化过程之一，在汽油和柴油等轻质油品的生产中占有很重要的地位。

传统的催化裂化原料是重质馏分，主要是直馏减压馏分油（VGO），也包括焦化重馏分油（CGO，通常需加氢精制）。由于对轻质油品的需求不断增长及技术进步，近 20 年来，更重的油料也作为催化裂化的原料，例如减压渣油、脱沥青的减压渣油、加氢处理重油等。当减压馏分油中掺入更重质的原料时则通称重

油催化裂化^[3]。这就对催化裂化催化剂提出了更高更新的要求。

在催化剂发展的初期，主要是利用天然的活性白土作催化剂。40年代起广泛采用人工合成的硅酸铝催化剂。60年代出现了分子筛催化剂，由于它具有活性高、选择性和稳定性好等特点，很快就被广泛采用，并且促进了再生技术的发展^[4]。80年代 USY 分子筛的工业应用和 ZSM-5 分子筛的引入极大地增强了汽油辛烷值以及轻烯烃收率。90年代，根据炼油厂的具体情况和产品要求，由复合分子筛组成的裂化催化剂使“量体裁衣”的裂化催化剂制备技术更加丰富和多样化^[5]。

3.2 催化重整催化剂

3.2.1 国内催化重整催化剂发展情况

80年代以来，我国开发成功了半再生重整系列 CB-5、CB-5B、CB-6、CB-7、CB-8 等催化剂，并广泛应用于国内半再生式重整装置。连续重整 3861、CB-10 催化剂也已在国内连续重整装置上使用^[6]。

3.2.2 国外催化重整催化剂发展情况

UOP 在 R130 系列催化剂的基础上，开发出 R230 系列催化剂^[7]，与 R130 系列催化剂相比，除 C5+液收和氢气产率有明显的提高外，还有一个最突出的特点，即催化剂上的积炭量可以较大幅度降低。

UOP 认为催化剂上的积炭与催化剂载体的比表面积有关，比表面越大积炭的倾向越强，因此 R230 系列催化剂采用了较 R130 系列催化剂稍低的比表面积，即由 200m²/g 降到 180 m²/g，然而催化剂上积炭的形成并不只与载体的比表面积有关，UOP 在降低催化剂比表面积的同时又对载体进行了改性，一方面有利于催化剂的金属功能和酸性功能更好地匹配，另一方面加强了新催化剂降低积炭的性能。虽然与 R130 系列催化剂相比，R230 系列催化剂的比表面积有一定程度的降低，但其比表面积稳定性有了较大的提高，因此新催化剂的寿命与 R130 系列催化剂相当^[8-9]。

3.3 加氢裂化催化剂

加氢裂化是在较高压力下，烃分子与氢气在催化剂表面进行裂解和加氢反应生成较小分子的转化过程。加氢裂化催化剂石油金属加氢组分和酸性担体组成的双功能催化剂。这种催化剂不但具有加氢活性而且具有裂解活性及异构化活性

[10]。

未来加氢裂化技术的发展趋势是：将以处理高含硫原料、多产中间馏分油、生产清洁燃料为重点^[11]。在催化剂方面，近期主要是开发更新一代催化剂，进一步提高催化剂的灵活性、活性(降低反应温度)、选择性和稳定性，降低氢气消耗和催化剂生产成本；远期是开发降低操作压力同时也能达到高压加氢裂化技术的产品质量的新型加氢裂化催化剂。在加氢裂化工艺技术方面，高压加氢裂化的工艺流程不断翻新以进一步降低装置的投资、同时提高目的产品选择性和产品质量，实现炼油企业对加氢裂化装置的投资和经济效益的最大化。

3.4 加氢精制

加氢精制是指在催化剂和氢气存在下将石油馏分中所含硫、氮、氧的化合物和有机金属化合物分子加以脱除，并将烯烃和芳烃分子进行不同程度的加氢饱和^[12]。加氢精制的原料范围及其广泛，其中主要应用于工业过程的有轻质烷烃、汽油、煤油、柴油、石油蜡类、润滑油、减压轻柴油及常减压渣油等。加氢精制技术已称为炼油和石油化工的重要加工手段之一。

4. 催化剂发展展望

当今，由于油品市场变化，环境要求日益严格，以及原价价格上升等影响，对世界各国石油化工催化剂提出了更高的要求。一个发展方向是进行有目的的石油产品深度加工研究，为用户提供清洁燃料。

(1) 用 C₃、C₄、C₅ 混合物进行烷基化，取代被淘汰的 MTBE 燃油添加剂，烷基化之后辛烷值可以提高。

(2) 在现有催化剂基础上，提高催化剂脱硫、脱氮、防止结炭、加氢脱蜡等性能。

(3) 其他准备研究开发的新方向是使用固体酸进行烷基化；研究生物技术进行加氢脱硫的可能性；油田伴生气的有效利用等。

总体看来，催化剂工业今后研究开发的方向是加强技术研究，开发符合环保法律规定的催化剂以及适应石油工业深加工，综合利用油、气资源，生产下游石化产品、润滑油脂等需要的催化剂。

参考文献

- [1].上海科学技术情报研究所.国外催化剂发展概况（1）综述[M].上海:上海科学技术情报研究所,1974.
- [2]. 赵骧.催化剂[M].北京:中国物资出版社,2001.
- [3].林世雄.石油炼制工程[M].北京:石油工业出版社,2000.
- [4].左丽华.我国催化裂化技术发展现状及前景[J].石油化工技术经济,2000:16-20.
- [5].田辉平.催化裂化催化剂及助剂的现状和发展[J].炼油技术与工程, 2006:6-11.
- [6].丁传训等.催化重整装置催化剂的选择[J].炼油, 1996, 1(4) :56-63.
- [7]. NPRA ANNUAL MEETING,AM-00-59.
- [8]. NPRA,AM-01-48.
- [9]. Hydrocarbon Engineering,2000,5(11) :11-13.
- [10].侯芙生.迈向 21 世纪的炼油技术[J].中国工程科学,1999,1 (3) :24-28.
- [11]. Weiss H J,Pargel J F ,Jacobson MSATCON.A novel process for refinery residue conversion [C] . Forum6,16th,WPC,Calgary,Canada ,2000.
- [12].王家寰,方维平.加氢精制系列催化剂的开发及工业应用[J].工业催化,1996:30-34