

工业催化过程导论

高等教育出版社

顾伯铨 吴震霄

511/1
286

工业催化过程导论

顾伯铨 吴震霄

103317

高等教育出版社

内 容 简 介

本书从工业应用及催化化学的角度出发,阐述了有关合成氨工业、炼油工业、石油化学工业以及精细化学品工业四个领域中重要的催化工艺过程。对一些在工业催化发展过程中具有重要影响的过程也扼要地叙述了其催化剂开发的历史。

本书可供从事上述四个工业催化领域的科研、工程技术人员及大专院校本科生和研究生阅读。

工业催化过程导论

顾伯镠 吴震霄

*

高等教育出版社出版

高等教育出版社照排中心照排

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张17.125 插页1 字数420 000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数0001—1 750

ISBN7-04-002330-X/O·793

定价4.80 元

前 言

随着改革开放的进程,我国的炼油工业、石油化学工业、化肥工业以及精细化学品工业正迅速地向前发展。炼油厂生产能力近亿吨、石油化工厂乙烯产量超过百万吨、化肥产量高达八千万吨、各种精细化工产品亦如雨后春笋,展示了蓬勃的生机。

这些近代化工生产中的绝大部分都涉及催化过程,使用着近百个品种的各种类型的催化剂。

例如一个现代化的 30 万吨/年合成氨的生产装置,实际上是由加氢、脱硫、一段转化、二段转化、中变、低变、甲烷化以及合成氨八个催化过程所组成。

又如在现代炼油工业中起主导作用的是催化裂化、重整、烷基化、加氢等催化过程。

而现代 30 万吨/年乙烯的石油化学工业,则更是由聚合、加氢、脱氢、部分氧化、络合催化、择形催化、羰基合成、歧化、异构化等催化过程所组成。

至于精细化工中所采用的加氢、还原、氧化、相转移等催化过程更是举不胜举。

由此可见催化过程在现代化工中有着极其重要的作用。

应当指出:催化过程是比较复杂的,它包括固体及表面结构、热力学、反应机理、传热传质、化学动力学以及化学反应器和工艺流程的设计等各个方面。因此,我们必须对催化过程中的化学及化学工程知识有一个完整的了解。

为了能使读者能够取得催化过程的完整的概念,我们选择了八个具有大型工业装置背景的典型的催化过程,重点叙述其发展历史、反应机理、工艺流程、工程原理,以及催化剂结构、性能。并尽可能地将工程问题与化学问题结合起来加以讨论。通过这八个典型过程举一反三,以使读者能联系到更为广泛的领域

中去。

这八个催化过程分别是：(1)合成氨催化过程，(2)分子筛催化过程，(3)重整催化过程，(4)络合催化过程，(5)选择性催化氧化过程，(6)催化加氢过程，(7)催化脱氢过程以及(8)生物催化过程。这八个过程所占篇幅不一，但是篇幅的大小并不表示其重要性的差异，有些过程的篇幅不大，只是表示其中有些问题已在其它过程中作了叙述（例如脱氢过程也采用铂催化剂，而这类催化剂在重整过程的章节已有详述），或者表示这是一种新的过程正在开发之中。

本书一方面尽量采用最新的资料（书籍、文献、大型会议报告等），例如1984年在西柏林召开的第八届世界催化会议，1986年在比利时召开的催化剂制备会议等材料均有选择地采用了，使读者能够从中取得较新颖、较完整的知识和资料；另一方面，在编写时亦联系到过程的发展历史，以便使读者对过程的来龙去脉有个全盘的了解。

但是，由于编者水平所限，编者的匠心只是体现在对各种观点、概念、数据的选择与编排之中。确实，如果读者对本书有所得则主要归功于这些名家，如果有什么错误则责在编者。在此更希望海内名家不吝赐教，以求在再版时得以更正、补充。

本书在编写过程中得到学部委员朱亚杰教授、石油大学校长杨光华教授的支持和启示。编者在此向他们致以敬意和感谢。没有这些支持和启示则不会有这本书的诞生。

目 录

第一章 导言	(1)
第一节 工业催化过程发展简史	(1)
第二节 催化过程有关文献	(5)
§1. 定期出版的科学文献性刊物	(5)
§2. 专利文献	(6)
§3. 催化方面的重要书籍	(8)
第三节 催化方面常用术语简介	(14)
第二章 合成氨催化过程	(21)
第一节 合成氨工业发展的回顾	(21)
第二节 合成氨工艺流程及操作条件	(25)
第三节 氨合成的催化过程	(28)
§1. 氨合成工艺	(28)
§2. 氨合成化学	(31)
§3. 氨合成的催化剂	(38)
第四节 蒸气转化制氢催化过程	(55)
§1. 引言	(55)
§2. 蒸气转化工艺	(57)
§3. 蒸气转化化学	(60)
§4. 蒸气转化催化剂	(65)
第三章 催化裂化及分子筛催化过程	(77)
第一节 催化裂化过程概述	(77)
§1. 引言	(77)
§2. 工艺过程	(77)
第二节 催化裂化反应机理	(80)
§1. 热裂化的机理	(82)
§2. 酸催化裂化的正碳离子反应机理	(84)
第三节 工业裂化催化剂	(95)

§1. 工业催化裂化催化剂的几个重要性能	(95)
§2. 无定形硅 - 铝催化剂	(98)
§3. 工业分子筛裂化催化剂	(99)
第四节 分子筛的择形催化过程	(119)
§1. 重要分子筛的孔道特征	(120)
§2. 晶粒内部择形催化过程	(122)
§3. 禁阻中间态分子筛的择形催化	(127)
§4. 择形催化的活性中心	(130)
§5. ZSM-5 分子筛的分子择形催化特性	(130)
§6. 芳烃转化的择形过程	(131)
§7. 甲醇转化为汽油 (Methanol to Gasolin 简称 MTG) 工艺 ...	(136)
§8. 择形催化分子筛的积碳	(140)
§9. 裂化与加氢裂化工艺	(141)
§10. 其它	(142)
第三章附录(一)	
分子筛(沸石)	(143)
§1. 分子筛的分类	(143)
§2. 分子筛的结构	(149)
§3. 分子筛的合成	(168)
第三章附录(二)	
大孔酸性分子筛	(180)
§1. HY 型分子筛	(183)
§2. 碱土阳离子交换的 AEY 型分子筛	(185)
§3. REY 型分子筛	(186)
§4. 分子筛的稳定性	(188)
§5. 丝光沸石、L 型分子筛及 Ω 型分子筛	(191)
第四章 重整催化过程	(195)
第一节 引言	(195)
第二节 催化重整反应综述	(199)
§1. 反应机理	(201)
§2. 反应动力学	(202)
第三节 化学吸附	(216)

§1. 固体表面现象	(216)
§2. 固体表面单吸附层的结构	(221)
第四节 表面化学键	(224)
§1. 小分子在固体表面的吸附热	(226)
§2. 固体表面活性位吸附的顺序性	(236)
§3. 表面化学键与温度变化的关系	(239)
§4. 压力对表面化学键断裂的影响	(240)
§5. 表面不均匀性对化学键的影响	(241)
§6. 其它吸附质对吸附气体成键的效应	(242)
§7. 表面化合物	(243)
§8. 表面化学键的“簇式”(Cluster)模型	(245)
第五节 金属铂原子的表面化学	(248)
§1. 干净的铂单晶表面结构	(248)
§2. 烃类转化反应过程中,干净铂表面的结构敏感性失活	(249)
§3. 干净铂晶面上 H—H、C—H 及 C—C 键的结构 敏感性断裂	(251)
§4. 积碳和氧化物对铂金属表面催化性能的效应	(254)
第六节 工业重整催化剂	(261)
§1. 载体氧化铝上具有高分散度的铂的性能	(261)
§2. Al_2O_3 的酸性中心	(263)
§3. 双金属催化剂	(264)
§4. 工业催化剂的演变	(271)
第四章附录	
活性氧化铝	(272)
§1. 活性氧化铝的原料	(273)
§2. 活性氧化铝的分类、形成与晶体结构	(276)
§3. 活性氧化铝的孔结构	(286)
第五章 过渡金属络合催化过程	(290)
第一节 总论	(290)
§1. 过渡金属络合物的催化特性	(292)
§2. 分子的活化	(306)
§3. 活化分子间的反应	(311)

§4. 催化循环的形成	(316)
§5. 络合催化反应动力学	(319)
§6. 络合催化活性位、活化与去活化	(327)
第二节 羰基合成(Carbonylation) 过程	(328)
§1. 加氢甲酰化过程 (HF)	(330)
§2. 甲醇羰基化制醋酸的过程	(345)
第三节 过渡金属络合催化氧化过程	(350)
§1. 瓦克工艺过程	(350)
§2. 醋酸乙烯过程	(360)
第四节 聚合及齐聚反应过程	(363)
§1. 聚丙烯过程	(364)
§2. 乙烯齐聚过程	(379)
第五节 烯烃的歧化	(387)
§1. 歧化反应机理	(389)
§2. 歧化催化剂	(393)
第六节 非均相过渡金属络合催化的进展	(394)
§1. 以有机高聚物为载体	(399)
§2. 以无机物为载体	(400)
§3. 分子筛封装过渡金属络合物催化剂	(402)
§4. 非均一金属络合物	(403)
第六章 烃类的催化氧化过程	(404)
第一节 总论	(404)
第二节 烃类的催化氧化	(408)
§1. 低温催化氧化	(408)
§2. 高温催化氧化	(414)
第三节 过渡金属氧化物催化剂	(414)
§1. 表面与体相组成	(415)
§2. 表面几何形态的重要性	(418)
§3. 分散度的影响	(421)
§4. 亲电子及亲质子氧化	(424)
§5. 氧分子的活化	(427)
§6. 有机物分子的活化	(432)

§7. 氧分子插入烃分子的机理	(436)
§8. 催化剂表面的运动学	(439)
第四节 丙烯的选择性氧化及氨氧化过程	(442)
§1. 烯丙基的氧化	(443)
§2. 丙烯的选择性氧化及氨氧化	(445)
§3. 选择性氨氧化催化剂的开发	(446)
§4. 铋钼催化剂	(450)
§5. 烯丙基选择性氧化及氨氧化机理	(457)
§6. 丙烯氨氧化工艺	(462)
第五节 丙烯环氧化过程	(463)
§1. 氯化法 (chlorhydrin route)	(463)
§2. 过氧化法 (Peroxidation)	(464)
第六节 乙烯环氧化过程	(469)
§1. 乙烯氧化动力学	(471)
§2. 银表面吸附氧的状态	(473)
§3. 乙烯环氧化工业催化剂	(479)
§4. 乙烯环氧化工艺	(481)
第七章 加氢与脱氢催化过程	(484)
第一节 乙炔加氢过程	(486)
§1. 乙炔的化学吸附	(486)
§2. 乙炔的加氢反应	(486)
§3. 乙炔加氢的动力学及机理	(487)
§4. 乙炔加氢过程中的聚合反应	(488)
第二节 不饱和油脂的加氢硬化过程	(489)
§1. 大豆油的选择性加氢	(492)
§2. 加氢催化剂	(492)
第三节 芳烃及芳烃官能团的加氢过程	(494)
§1. 苯的加氢过程	(494)
§2. 硝基苯的加氢过程	(495)
第四节 糖的加氢过程	(495)
第五节 石油馏分的加氢脱硫(HDS)过程	(500)
第六节 石油馏分的加氢脱氮(HDN)过程	(507)
...	

§1. 加氢脱氮的化学过程	(508)
§2. 催化剂与工艺过程	(510)
第七节 催化脱氢过程	(512)
§1. 丁烷、丁烯脱氢制取丁二烯的过程	(512)
§2. 低碳烷烃脱氢制取相应烯烃的过程	(513)
§3. 乙基苯催化脱氢制取苯乙烯	(516)
第八章 生物酶催化过程	(517)
第一节 引言	(517)
第二节 酶的种类及用途	(520)
第三节 细胞或酶的固定化	(523)
§1. 细胞或酶的固定化的定义	(523)
§2. 固定化的技术方法	(524)
第四节 工业应用的反应器型式	(528)
§1. 塔式反应器	(528)
§2. 酶膜式反应器	(528)
第五节 工业应用示例	(529)
§1. 应用固定生物催化剂连续法生产酒精	(529)
§2. 氨基酸的 DL 旋光体的分离	(531)
§3. 葡萄糖异构化	(533)

第一章 导 言

第一节 工业催化过程发展简史

经过近百年的发展，石油、化工以及七十年代以来进展迅速的精细化工已经形成了巨大的生产力，在世界各国的国民经济上起着不可估量的重要作用。例如1979年美国的石油炼制工业有2亿吨油料经过分子筛催化裂化装置；6千万吨油料经过铂催化重整装置；7千万吨油料经过加氢精制装置。同年，美国的石油化学工业及化肥工业各项产品的产量和产值如下表所示：

表 1-1-1 1979年美国石油化工及化肥工业主要产品的产值和产量

产 品	年产量 / 百万吨	年产值 / 百万美元
合成氨	15	1500
甲 醇	4.1	693
水蒸气转化制氢	5.2×10^8 米 ³	535
环氧乙烷(直接氧化法)	2.5	1600
邻苯二甲酸酐	3.5	2870
丙烯腈(氨氧化法)	1.0	560
苯乙烯(脱氢法)	3.8	2660
环己烷(苯加氢法)	1.2	600
氯乙烯(氯氧化法)	3.5	1050
醋酸乙烯(氧化法)	0.9	522
丁二烯	1.7	884

关于精细化学品工业，据不完全统计，1985年在美国、日本、西德的精细化学品工业的产值已占化学工业总产值的50%以上。

在上述这些过程中，无论是石油工业、石油化学工业还是精细化学品工业，其发展进程中起着十分重要作用的是催化过程。

一个新的催化过程、新的催化剂的出现往往从根本上改变了某一化学加工过程的状况，创造出大量的财富，有力地推动着工业生产的发展。例如70年代分子筛催化剂的出现使美国每年在生产相等数量的汽油时节省了二亿美元。1984年世界催化剂销售额如表1-1-2所示。

表1-1-2 1984年世界催化剂销售额(百万美元)

用途	美国	西欧	日本及其它国家	合计
石油化工及精细化学品工业	490	321	370	1181
石油炼制	545	105	295	945
环境保护	450	33	130	613
总计	1485	459	795	2739

由上表可知，1984年世界催化剂销售总额为27亿美元，估计此销售额将以每年5%的速率增长，到1989年将达到35亿美元。

表1-1-3将示出1900年以来各发展时期重要的工业催化过程，这些过程对80年代的生产仍有较大的影响。

表1-1-3 1900年以来工业催化过程的发展

时期	序号	催化工艺过程	使用的催化剂
1900年	1	氨氧化生产硝酸	Pt
	2	油脂加氢制取人造黄油	Ni
1910年	3	煤加氢制取液态烃	Fe
	*4	合成氨催化工艺	Fe
1920年	5	CO-H ₂ 合成甲醇	Zn、Cr的氧化物
	6	费-托(Fisher-Tropsch)法合成烃类	Fe或Co
1930年	7	胡得利(Houdry)固定床催化裂化	Si-Al

续表

时期	序号	催化工艺过程	使用的催化剂	
1940年	8	乙烯直接氧化制环氧乙烷	Ag	
	9	制取聚氯乙烯 (PVC)	过氧化物	
	10	制取低密度 (LD) 聚乙烯	过氧化物	
	11	羰基合成 (OXO) 法用烯烃和 CO、 H ₂ 合成醛类	均相 Co 催化剂	
	12	单铂重整	Pt	
	13	环己烷氧化制取环己醇及环 己酮	均相 Co	
	14	烷基化 ($i-C_4^0 + C_3^{2-}$ 或 C_4^{2-})	HF 或 H ₂ SO ₄	
	15	苯加氢制环己烷	Ni 或 Pt	
	16	合成橡胶： 丁苯橡胶 (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) 丁腈橡胶 (Nitrile-Butadiene Rubber, NBR) 丁基橡胶 (butyl Rubber, BR)	Li 或过氧化物 过氧化物 Al	
	1950年	*17	齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 法制取： 高密度 (HD) 聚乙烯 聚丙烯 顺丁橡胶	Ti 或 Cr Ti Ti, Co, Ni
		18	加氢脱硫 (HDS)	Co, Mo 的硫化物
		19	霍赫斯特-瓦克法 (Höchst- Wacker Process) 乙烯液相氧 化制乙醛	均相 Pd/Cu
		20	对二甲苯氧化制取对苯二甲 酸	均相 Co/Mn
		21	乙烯齐聚制取 α - 烯烃	均相 Al (Et) ₃ , Pt
		22	加氢裂化 (Hydrocracking)	Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 或分 子筛
		1960年	23	丁烯氧化制顺丁烯二酸酐
24	俄亥俄美孚石油公司 (Sohio) 丙烯氨氧化制取丙烯腈		Bi-Mo 氧化物	

续 表

时 期	序 号	催 化 工 艺 过 程	使用的 催 化 剂	
1970年	25	丙烯氧化制丙烯酸	Bi-Mo 氧化物	
	26	二甲苯临氢异构化	Pt	
	27	丙烯歧化制乙烯、丁烯	W	
	28	丁二烯加氢氰化制己二腈	均相 Ni	
	29	双金属重整过程	Pt-Re 等	
	30	分子筛催化裂化过程	稀土金属交换的 X、Y 分子筛	
	31	甲醇羰基化制醋酸	均相 Co	
	32	乙烯氯氧化制氯乙烯	Cu	
	33	乙烯氧化制醋酸乙烯	Pd/Cu	
	34	邻二甲苯氧化制苯酐	V、Ti 氧化物	
	35	丙烯加过氧化物制取环氧丙烷	均相 Mo、	
	36	(英)帝国化学公司(ICI)低压合成 甲醇	Cu、Zn、Al 氧化物	
	37	(美)孟山都(Monsanto)低压法甲 醇羰基化制醋酸	均相 Rh	
	38	择形二甲苯异构化过程	分子筛(ZSM 型)	
	39	(美)联合碳化物公司(Union Carbide) 由乙烯- α 烯共聚制低密度聚乙烯	Ti/Cr	
	40	莫比尔(Mobil)气相异构化过程(简称 MVPI)	分子筛	
	41	齐聚和歧化——SHOP (Shell Higher Olefins Process)法制取高级 α 烯过程	均相 Ni 及 Mo/W	
	42	联碳-约翰逊马休(Union Carbide- Johnson Matthey)过程的改良羰基化 催化剂	均相 Rh	
	43	α -氨基丙烯酸加氢制不对称氨基酸	均相 Rh	
	44	汽车废气净化催化剂	pt、Pd	
	1980年	45	莫比尔(Mobil)工艺由甲醇制汽油	分子筛
		46	醋酸甲酯羰基化制取醋酸酐	均相 Rh
		47	叔丁醇氧化制丙烯酸甲酯	Mo 氧化物
		48	煤液化	Co、Mo 硫化物
	49	煤气化	金属盐	

续 表

时 期	序 号	催 化 工 艺 过 程	使 用 的 催 化 剂
1990 年 预 测	50	醋酸甲酯羰基化制醋酸乙烯	均相 Rh
	51	合成气制乙二醇	均相 Rh
	52	环氧丙烷的生物催化合成	固定化生物催化剂
	53	苯生物催化氧化制苯酚	固定化生物催化剂
	54	生物催化制取新型塑料	

* 示诺贝尔奖金获得项目

第二节 催化过程有关文献

涉及催化过程方面的文献浩如烟海，本节只是列举一些重要的文献以帮助读者掌握催化方面的主要动向。所列文献目录不仅限于学科本身，也涉及到工程技术和专利。在催化剂制备方面，大量的化学技术蕴藏在专利之中，我们必须经常注视这个重要领域的进展。

§1. 定期出版的科学文献性刊物

一、评论性期刊：

1. *Advances in Catalysis*, Academic Press
2. *Catalysis Reviews in Science and Engineering*, Dekker
3. *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press
4. *Catalysis* – Chemical Society (London), Specialist Periodical Reports
5. *Aspects of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel
6. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press

二、重要学科性期刊：

1. *Journal of Catalysis*
2. *Applied Catalysis*

3. *Journal of Molecular Catalysis*
4. *Kinetikai Katalitika* (Academy of Sciences, USSR) English translation, *Kinetics and Catalysis*, Consultants Bureau, New York
5. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*
6. *Journal of Organometallic Chemistry*
7. *Journal of the American Chemical Society*
8. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactional*
9. *Surface Science*

三、重要技术工程期刊：

1. *Chemtech*
2. *Chemical and Engineering News*
3. *Chemical Engineering*
4. *Chemical Engineer*
5. *Chemical Engineering Progress*
6. *Hydrocarbon Processing*
7. *Oil and Gas Journal*

§2. 专利文献

国家对发明者的知识产权通过专利予以保护。它可以保护首先申请和获得专利权的发明人，使其对这种技术产权不受竞争者的侵犯。这是政府给予专利申请人的权利。反过来，政府要求申请人履行的义务是在政府批准公布的专利说明书中，申请人必须要把技术秘密予以公开，并且要给出必定能够重复出来的实例（当然不一定就是工厂生产的实际过程）。如果第三者要在生产上使用这种技术，则必须得到专利权所有者的同意（通过技术协议、技术转让等方式）才能实施。否则，则以侵犯专利权论处。但是，在任何一个实验室中则可以无条件的使用任何专利中