

石油化工 催 化 剂 基础知识

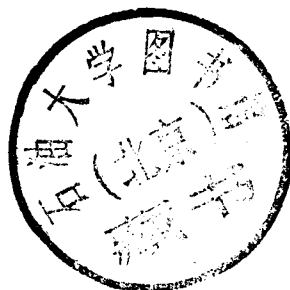
朱 洪 法 编 著

中国石化出版社

102533
TE 65
016

石油化工催化剂基础知识

朱 洪 法 编著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书从工业实用角度出发,较完整地介绍石油化工催化剂的基础知识,包括催化剂的基本概念和生产原理、评价及测试方法、催化剂及载体的选择和设计、催化剂使用和保护、以及催化剂的推广应用和选购等有关知识;同时还重点介绍一些重要石油化工过程催化剂的种类及性能,近年来一些石油化工催化剂的新进展。

本书可供化工、环保和石油化工行业的工程技术人员、生产管理人员、科研单位及高等院校从事催化剂研究与教学工作的人员参考。

0742/02

石油化工催化剂基础知识

朱洪法 编著

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 32开本 14¹/₈印张 328千字 印1—2500

1995年9月北京第1版 1995年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-552-0/TQ·356 定价:14.00元

前 言

石油化学工业经历了六七十年代在发达国家的大发展和七八十年代向发展中国家的大规模转移，现已达到相当的水平 and 极大的生产规模。石油化工的主要产品合成材料已成为现代产业材料的重要组成部分，塑料已成为与钢材同等重要的材料；利用石油化工深加工得到的精细化学品不仅有很高的经济效益，而且对于满足工业和人民生活需要有着越来越重要的意义。

石油化工实际上是以催化剂为中心的一个工业部门，据统计，90%以上的石油化学反应是通过催化剂来实现的。在热力学及化学允许条件下，催化剂提供的各种反应途径大大增加了炼油及石油化学工业中原料物质的利用价值。由于使用催化剂，使反应速率加快、生产可连续进行，同时大大降低了生产成本及操作费用。反应选择性的增加，使副反应减少，简化了下游的分离与提纯工序，降低了三废排放量。因此可以说，没有催化剂的存在和不断改进创新，就不会有目前石油化工如此大规模的蓬勃发展。

催化剂本身是一种高科技产品，也是一种实用性很强的产品。石油化工中使用的催化剂，从单纯的酸、碱催化剂和各种负载型固体催化剂，直到含有近10种元素的多组分催化剂，形形色色，多种多样，即使是生产相同产品，因生产厂不同，使用的催化剂不同，工艺也不相同。新的高效催化剂的出现同时推动新工艺的产生，因此，石油化工的兴衰与优

良催化剂的开拓息息相关。

生产催化剂时，其成本中基本原料所占成本并不太高，但研究开发及生产费用所占比率较高。催化剂生产技术及经验的积累十分重要。对各种以吨为生产单位计算石油化工产品而言，催化剂的使用量并不大，根据生产工艺及产品的不同，催化剂用量大约只占0.5%~1.0%，有的用量甚至更少，但其好坏却直接影响工厂的经济效益。对有些产品，有时转化率只要提高或降低1%，就会造成企业很大的增益或亏损。

对催化剂的研究，除了科研单位、高等院校及催化剂生产厂外，催化剂用户一般也在进行，而且要求对所用的催化剂了解得更具体。目前，世界上大约有20%的催化剂是自产自用的，其余80%左右是从市场上购进的，而且约有50%是特殊订货。催化剂市场的竞争十分激烈，如果某种催化剂经用户长期使用而生产厂不能加速改进以满足用户新的要求时，用户就可能会改用其他较好的催化剂。

目前我国石油化工催化剂的科研及生产均已成熟，不少大规模石油化工引进装置中，已用国产化催化剂替代了进口催化剂，由于催化剂品种繁多，还不能全部自给，每年还需部分进口。国外催化剂更新换代较快，70年代引进的一些石油化工工艺及催化剂与当前世界水平比较又有了一定差距。为此，发展我国的催化剂工业，需要科研单位、高等院校及工厂用户通力合作。

一种催化剂的性能好坏，除了催化剂本身配方及生产技术以外，也与催化剂的妥善使用有关。因此，石油化工企业的技术管理者应充分了解催化剂的使用条件、催化剂的特性及反应器工艺操作条件，以保持催化剂良好的活性、选择性及

较长的使用寿命。有时在新装置开车时，由于对催化剂的处理没有给予应有的重视而会贻误开车，也会因催化剂原因而被迫停车，进而需要全部或部分更换催化剂。

本书从工业实用角度出发，介绍了与石油化工催化剂有关的基础知识及在某些部门的应用。由于催化剂涉及面广、种类繁多，在叙述中恐有许多不足之处，望请读者批评指正。

全书蒙石油化工科学研究院院长李大东（教授级高工）审阅并提出宝贵意见，在此特表示衷心感谢。

目 录

第一章 催化剂与催化作用	1
1-1 催化剂的发现及应用	1
1-2 催化剂市场概况	6
1-3 催化剂是怎样起催化作用的	11
1-4 催化作用的基本特征	13
1-5 催化反应和催化剂的类型	15
1-6 石化工业的发展与催化剂	18
1-7 石化工业的节能和催化剂	24
1-8 环境保护与催化剂	27
1-9 催化剂原料及其资源限制	29
第二章 石油化工催化剂的特性及评价	33
2-1 催化剂的化学组成	33
2-1-1 主催化剂	33
2-1-2 助催化剂	34
2-1-3 载体	35
2-1-4 催化剂组成的表示方法	38
2-2 催化剂的物理性状	38
2-2-1 形状和粒度	39
2-2-2 密度	39
2-2-3 比表面	41
2-2-4 孔结构	41
2-3 催化剂的基本性能要求	42
2-3-1 活性	42
2-3-2 选择性	43

2-3-3	稳定性	44
2-3-4	机械强度	44
2-3-5	寿命	45
2-4	催化研究的实验室任务及评价技术	46
2-5	催化剂的分析测试技术	55
第三章	催化剂生产原理	57
3-1	催化剂生产的特点和现状	57
3-2	催化剂的主要生产技术	61
3-3	催化剂生产原料的选择和规格的确定	62
3-4	沉淀法生产催化剂	64
3-4-1	沉淀法生产催化剂的基本原理	65
3-4-2	沉淀剂的选择	67
3-4-3	沉淀法制造催化剂的工艺过程	68
3-4-4	沉淀法制造低压合成甲醇催化剂	82
3-5	凝胶法生产催化剂或载体	83
3-6	浸渍法生产催化剂	85
3-6-1	浸渍法的一般工艺过程	85
3-6-2	常用浸渍工艺	87
3-7	混合法生产催化剂	91
3-8	催化剂生产中的质量控制	93
第四章	催化剂的选择和设计	98
4-1	催化剂设计的一般概念	98
4-2	催化剂总体设计顺序	100
4-3	催化剂设计的各个阶段	102
4-3-1	设计最初阶段	102
4-3-2	假设反应机理	104
4-3-3	选择催化剂基本成分及制备方法	108
4-3-4	试制催化剂	126
4-3-5	建立工艺过程	128
4-4	甲基丙烯酸催化剂的应用开发	130

4-4-1	催化剂开发目的	130
4-4-2	催化剂设计及开发经过	131
第五章 催化剂的使用和保护		139
5-1	催化剂实验室成果推向工业生产及催化剂订购	139
5-1-1	从实验室成果推向工业生产	139
5-1-2	订购催化剂	143
5-2	催化剂的装填和使用	144
5-2-1	催化剂的搬运与贮存	144
5-2-2	催化剂的过筛与装填	145
5-2-3	催化剂还原和氮封	147
5-2-4	反应器操作	150
5-3	催化剂失活及防止措施	155
5-3-1	催化剂的活性下降趋势	155
5-3-2	催化剂的中毒现象	157
5-3-3	催化剂失活原因	159
5-3-4	延长催化剂寿命的方法	167
5-4	催化剂再生	172
5-4-1	烧焦的化学反应	173
5-4-2	操作条件对再生效果的影响	174
5-4-3	固定床再生器	175
5-4-4	移动床再生器	176
5-4-5	流化床再生器	178
5-5	催化剂的积炭及其抑制	179
5-5-1	影响催化剂积炭的因素	179
5-5-2	积炭速率的抑制	182
5-6	废催化剂回收	184
第六章 重要石油化工催化剂		188
6-1	催化裂化催化剂	188
6-1-1	催化裂化发展简况	188
6-1-2	催化裂化反应机理	190

6-1-3 催化裂化催化剂	190
6-2 催化重整催化剂	198
6-2-1 催化重整发展简况	198
6-2-2 催化重整装置的类型	199
6-2-3 催化重整的主要反应	202
6-2-4 催化重整催化剂	204
6-3 甲苯歧化和二甲苯异构化催化剂	211
6-3-1 甲苯歧化催化剂	211
6-3-2 二甲苯异构化催化剂	217
6-4 选择加氢除炔烃催化剂	221
6-4-1 裂解气除炔烃的方法	221
6-4-2 前加氢和后加氢	222
6-4-3 乙炔催化加氢中的化学反应	223
6-4-4 加氢除炔烃催化剂	224
6-5 环氧乙烷催化剂	227
6-5-1 发展概况	227
6-5-2 环氧乙烷生产方法	228
6-5-3 环氧乙烷催化剂的基本组成	230
6-5-4 环氧乙烷催化剂的制备方法	232
6-6 醋酸乙烯催化剂	234
6-6-1 醋酸乙烯的生产方法	234
6-6-2 乙烯气相氧化制醋酸乙烯催化剂	237
6-6-3 乙烯气相氧化制醋酸乙烯催化反应机理	239
6-7 苯酐催化剂	241
6-7-1 苯酐的生产方法	241
6-7-2 苯酐催化剂	244
6-8 顺酐催化剂	247
6-8-1 顺酐的生产方法	247
6-8-2 苯氧化制顺酐	248
6-8-3 丁烯氧化制顺酐	252

6-8-4	丁烷氧化制顺酐	255
6-9	乙烯氧氯化制氯乙烯催化剂	259
6-9-1	氯乙烯单体生产方法的演变	259
6-9-2	乙烯氧氯化的工业生产过程	262
6-9-3	乙烯氧氯化制二氯乙烷的催化剂体系	264
6-9-4	乙烯氧氯化制二氯乙烷催化剂的制备过程	268
6-10	1,4-丁二醇催化剂	269
6-10-1	1,4-丁二醇的发展概况	269
6-10-2	1,4-丁二醇主要生产技术及有关催化剂	271
6-11	聚烯烃催化剂	278
6-11-1	烯烃的聚合方法	278
6-11-2	催化剂的制备方法	281
6-11-3	齐格勒催化剂作用机理	287
6-11-4	影响催化剂性能的主要因素	288
6-11-5	聚烯烃催化剂的新进展	290
第七章	石油化工新催化剂的应用与进展	292
7-1	石油化工催化剂生产及研究面临的新形势	292
7-2	择形催化剂	310
7-2-1	择形催化的概念	310
7-2-2	ZSM-5沸石催化剂的结构	312
7-2-3	择形催化剂在石油化工中的应用	313
7-3	第三代分子筛——磷酸铝	318
7-3-1	分子筛的发展现状	318
7-3-2	磷酸铝系分子筛的结构性质	319
7-3-3	磷酸铝系分子筛的合成	319
7-3-4	磷酸铝分子筛在石油化工中的应用	321
7-4	固体超强酸催化剂	325
7-4-1	超强酸的定义	325
7-4-2	固体超强酸的类型	326
7-4-3	固体超强酸的催化活性来源	328

7-4-4	固体超强酸催化剂在石油化工中的应用	329
7-5	均相络合催化剂	331
7-5-1	均相络合催化剂的类型	332
7-5-2	均相络合催化剂在石油化工中的应用	333
7-5-3	金属原子簇催化剂	339
7-6	固相化络合催化剂	343
7-6-1	均相络合催化剂的存在问题	343
7-6-2	均相络合催化剂的固相化	344
7-6-3	固相化络合催化剂的作用本质	348
7-6-4	固相化络合催化剂的催化性能	349
7-6-5	固相化络合催化剂应用存在的问题	351
7-7	金属茂催化剂	352
7-7-1	金属茂的制备方法	352
7-7-2	金属茂催化剂的发现	354
7-7-3	金属茂催化剂的发展	355
7-7-4	金属茂催化剂的应用前景	358
7-8	杂多酸催化剂	362
7-8-1	杂多酸化学	362
7-8-2	杂多酸催化剂的特点	366
7-8-3	杂多酸催化剂在石油化工中的应用	368
7-9	膜催化剂及膜催化技术	371
7-9-1	无机材料膜	372
7-9-2	高分子膜	374
7-9-3	膜催化技术在石油化工中的应用	375
7-10	催化燃烧催化剂	377
7-10-1	催化燃烧的特点	377
7-10-2	催化燃烧用催化剂	380
7-10-3	催化燃烧的应用	384
第八章 石油化工催化剂常用载体		386
8-1	氧化铝	386

8-1-1	氧化铝的分类	387
8-1-2	氢氧化铝的制备方法	387
8-1-3	氢氧化铝的热转化	391
8-1-4	氧化铝的表面化学性质	391
8-1-5	氧化铝在石油化工催化过程中的应用	393
8-2	硅胶	395
8-2-1	硅胶的制备方法	396
8-2-2	硅胶的主要品种	397
8-2-3	硅胶的结构和性质	400
8-2-4	硅胶在石油化工催化过程中的应用	401
8-3	活性炭	404
8-3-1	活性炭的种类	404
8-3-2	活性炭的结构和性质	405
8-3-3	活性炭的吸附性质	408
8-3-4	活性炭的生产方法	410
8-3-5	活性炭在催化领域中的应用	413
主要参考文献		415
附录		417
附表一	美国主要催化剂生产厂	417
附表二	西欧主要催化剂生产厂	419
附表三	日本主要催化剂生产厂	420
附表四	国外主要石油化工催化剂牌号及性质	421

第一章 催化剂与催化作用

1-1 催化剂的发现及应用

提起催化剂，人们并不陌生，早在古代，我们的祖先就知道用麴酿酒制醋，麴就是一种酶催化剂。在中世纪的炼金术中，人们以硫磺作原料，用硝石作催化剂制造硫酸。19世纪的产业革命，更推动了大量催化现象的不断发现。例如，人们发现加酸可以使淀粉转化成葡萄糖，铂能促使氢、氧自动燃烧。到了20世纪初期，化学家们用催化剂创造出了将空气中的氮气和氢合成氨的奇迹，且实现了合成氨的工业化。到了20世纪20年代，工业上又实现了氢气和一氧化碳合成人造液体燃料，以后又相继用催化反应合成出甲醛、橡胶、染料、高分子化合物等。人们利用各种各样的催化剂把煤变成汽油，把天然气变成五光十色的塑料，把石油化学原料变成鲜艳夺目的“的确良”、人造毛线等，把汽车排出的有毒废气变成了无害的气体。

德国化学家奥斯瓦尔德对催化剂和催化现象下了这样的定义：“任何物质，它不参加到化学反应的最终产物中去，而只是改变这个反应的速率的就称为催化剂”。这就是说，催化剂是一种能改变化学反应速度的物质，在反应终了时，可以将它基本上按原形式和原数量加以回收。而“催化现象”就是指这种相对少量的物质能提高化学反应速率而自身

并不消耗的现象。

加速化学反应速度的催化剂，称作正催化剂；反之，减慢化学反应速度的就叫负催化剂。负催化剂有其重要的特殊用途，如抑制金属氧化的缓蚀剂，减慢塑料和橡胶老化的防老剂等，都属于这一类。正催化剂一般简称为催化剂，在石油化工中，具有很重要的意义和价值，因此得到了广泛的研究和应用。

今天，动力燃料工业，有机合成和化肥工业，无机化学工业以及医药、环保、国防等许多生产过程，乃至我们日常生活中的衣、食、住、行等方面都离不开催化剂。

从化学工业的发展历史来看，催化剂的开发及应用，大致经历以下几个阶段。

(1) 萌芽阶段 1935年以前属于这一阶段。在1935年前，化学工业的重点在天然物质的直接利用，例如从海水提取食盐，由樟木提炼樟脑油等。当时所利用的原理主要是物理变化，如制糖、炼油、焦油分馏等，所采用的工艺只是将有效成分分离出来，而未产生新的物种。然而，也已有利用简单化学反应来制取新物种的工艺产生，例如酸碱制造、由酒精精制取乙醛、氨的合成等。

在这段时期，催化剂的工业应用尚未受到普遍重视。因为反应活化能的降低对大多数所应用的物理变化没有太大的帮助；另一方面，由于化学反应的原料大多是天然物，它们具有复杂的分子结构，因而反应产物很复杂，催化剂的选择性很低。除了合成氨反应以外，催化剂在这段时期的应用成熟度较低。表1-1列举了1935年前有关催化研究的重要发现。不难看出，自1781年Parmentier发现无机酸可以催化淀粉的水解后到20世纪初期之间，催化剂的发展是相当缓慢的；人

表 1-1 1935以前发现的重要工业催化剂

年代	发 明 者	化 学 反 应	催 化 剂
1781	Parmentier	淀粉糖化	无机酸
1785	Diemann 等	乙醇脱水	粘土 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)
1817	Davy	甲烷燃烧	铂丝
1831	Philips	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	Pt
1838		$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Pt
1844	Faraday	乙烯氢化	铂 黑
1856	Bechamp	木材糖化	发烟硫酸
1857	Deacon	$\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	CuSO_4
1877	Friedel-Crafts	烃类缩合	AlCl_3
1877		氢化反应	Ni
1903	Sabatier	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Ni
1908	Ipatieff	高压加氢反应	NiO
1909	Haber	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Fe
1913	Griesheim	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	HgCl_2
1913	Schneider	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{碳氢化合物}$	CoO
1913	McAfee	石油裂解	AlCl_3
1915	Wimmer	萘氢化	Ni
1916	Wohl	甲苯 $\rightarrow$ 苯甲酸	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$
1920	Weiss-Dows	苯 $\rightarrow$ 马来酸酐	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$
1921	Patart	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Ni, Ag, Cu, Fe
1923	Fischer-Tropsch	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
1924		$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$
1927	Otto	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{润滑油}$	BF_3
1930	Exxon	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
1931	Reppe	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{FeH}_2(\text{CO})_4$
1935	Ipatieff	苯烷基化	H_3PO_4

们对催化剂的了解还相当有限，催化剂的工业应用也较少。而在1903至1935年这30年左右的时间所发现的重要工业催化剂，在数量上要超过20世纪以前所知催化剂的总和。这段时间的发展与研究，也为下一发展阶段打下了基础。

(2) 发展阶段 1936年至1980年是化学工业的黄金时期, 尤其是石油大量开采后, 发现石油比煤炭是更好的化工原料。特别在二次世界大战期间, 各种汽车、军用车、飞机都需用大量汽油, 经过催化裂化把石油中的重油转变为高辛烷值汽油的工艺获得蓬勃发展, 石油炼制的一些主要催化加工过程都是在这期间发展出来的。

表1-2示出了这一期间发明的重要催化剂, 其中有些仍

表 1-2 1936~1980年之间发现的重要工业催化剂

年代	发明者	化学反应	催化剂
1936	Houdry	石油裂化	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
1937		低密度聚乙烯	CrO_2
1938		加氢甲酰化	$\text{HCo}(\text{CO})_4$
1940	Carter-Johnson	$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	$\text{CuCl}+\text{NH}_4\text{Cl}$
1940	Loder	$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	CO的有机盐类
1934~	Exxon-Murphree	FCC	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1942			
1945	Norton-bates	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
1948	Hall	异丙苯→苯酚	Na, Li, Cu, Ba 盐
1949		汽油重整	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
1951	Barrick	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{CHO}$	Co
1953	Ziegler	高密度聚乙烯	$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
1954	Natt	高密度聚丙烯	$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
1956	Smidt	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$
1957~	Grasselli-Callahan	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{CN}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$
1959			
1962	Mobil Oil Co.	石油裂解	沸石
1964	Banks Calderon	$2\text{C}=\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{C}=\text{C}+\text{C}-\text{C}=\text{C}$	Mo, W, Re
		$\text{C}-\text{C}$ 加氢脱硫反应	$\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
1964		$\text{C}=\text{C} + \text{O}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}-\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{Cl}$	$\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1970		汽车废气净化	$\text{Pd, Pt, Rh}/\text{SiO}_2$
		$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	