

黄仲涛 曾昭槐 等编著

# 石油化工过程 催化作用

中国石化出版社

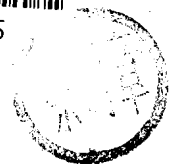
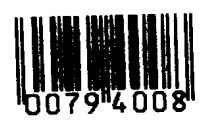
北京)

1.4

登录号	090093
分类号	TE624.4
种次号	016

# 石油化工过程催化作用

黄仲涛 曾昭槐 等编著



中国石化出版社

## 内 容 简 介

本书是石油化工过程催化作用专著，从生产过程出发，论述了反应所需要的催化剂及其催化作用，进而分析了反应动力学和机理，为生产工艺条件优化提供坚实的科学基础。本书又从反应工程的角度分析了宏观传递特性和反应器设计，力图将催化作用、动力学分析和反应工程分析三者有机地结合在一起，以形成本书的特点。

本书可作为从事石油化工催化工作的科研与工程技术人员，以及大专院校的教师、研究生和高年级大学生参考用书。

DPS 5/29

## 石油化工过程催化作用

黄仲涛 曾昭槐 等编著

\*

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)

昌平第一排版厂排版

三河市印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787×1092毫米 16开本 24印张 608千字 印1—2000

1995年10月北京第1版 1995年10月北京第1次印刷

ISBN 7-23043-333-0/TQ·366 定价: 24.00元

# 目 录

第一章 绪论	1
第二章 烃类催化加氢与脱氢	5
第一节 催化加氢与脱氢的反应类型及其应用	5
1.1 催化加氢	5
1.2 催化脱氢和氧化脱氢	6
第二节 烯烃精制中选择加氢脱炔	7
2.1 负载钨催化剂	7
2.2 炔烃选择加氢机理及反应动力学模型	9
2.3 选择性加氢反应的工程分析	15
2.4 前加氢与后加氢工艺的选择	15
第三节 苯加氢制环己烷的催化剂与催化过程	19
3.1 引言	19
3.2 负载镍催化剂	20
3.3 负载铂催化剂	22
3.4 苯加氢反应动力学和反应机理	24
3.5 苯加氢反应工程分析	30
第四节 乙苯脱氢催化剂与催化过程	32
4.1 脱氢催化剂的研制与开发	32
4.2 催化作用机理与催化反应动力学	33
4.3 乙苯脱氢反应工程分析	46
4.4 生产苯乙烯新工艺的开发与展望	48
第五节 丁烯氧化脱氢制丁二烯	50
5.1 丁烯氧化脱氢过程的热力学特征	51
5.2 催化剂与催化作用机理	52
5.3 丁烯氧化脱氢动力学	58
5.4 反应工程分析	61
参考文献	66
第三章 催化氧化	69
第一节 导论	69
第二节 乙烯环氧化	71
2.1 催化剂	71
2.2 氧化反应机理	73
2.3 反应动力学	77
2.4 乙烯氧化反应工艺	78

第三节	丙烯催化氧化	81
3.1	丙烯氧化制丙烯醛	84
3.2	丙烯醛催化氧化制丙烯酸	88
3.3	丙烯氨氧化	91
第四节	异丁烯催化氧化	93
4.1	异丁烯催化氧化制甲基丙烯醛	94
4.2	甲基丙烯醛催化氧化制甲基丙烯酸	95
第五节	正丁烷选择氧化过程	100
第六节	芳烃氧化	105
6.1	苯催化氧化制顺酐	105
6.2	邻二甲苯或萘催化氧化制苯酐	110
第七节	乙烯氧氯化过程	112
第八节	发展趋向	115
	参考文献	117
第四章	催化水合与脱水	123
第一节	烯烃水合制醇	123
1.1	乙烯水合制乙醇	124
1.2	丙烯水合制异丙醇	127
1.3	异丁烯水合制叔丁醇	130
第二节	其它重要水合反应	131
2.1	环氧乙烷水合	131
2.2	丙烯腈水合	132
第三节	烯烃催化水合催化剂	132
3.1	磷酸催化剂	132
3.2	氧化钨催化剂	134
3.3	杂多酸催化剂	134
3.4	离子交换树脂催化剂	135
第四节	烯烃水合反应动力学	135
4.1	乙烯水合动力学方程	135
4.2	丙烯水合动力学方程	139
第五节	烯烃催化水合反应器	141
第六节	催化脱水	143
6.1	乙醇脱水制乙烯	143
6.2	叔丁醇(TBA)脱水制异丁烯	143
	参考文献	144
第五章	烯烃二聚与齐聚	145
第一节	乙烯二聚制1-丁烯	145
1.1	引言	145
1.2	生产工艺概况	145
1.3	反应过程特性和反应机理	146

1.4	催化剂体系	147
1.5	乙烯二聚的工艺流程	159
第二节	乙烯齐聚制 $\alpha$ -烯烃	164
2.1	引言	164
2.2	生产工艺概况	164
2.3	反应过程特征和反应动力学	166
2.4	催化剂体系	170
2.5	乙烯齐聚工艺流程	177
第三节	低碳烯烃二聚(共二聚)和齐聚反应	182
3.1	引言	182
3.2	生产工艺概况	182
3.3	低碳烯烃齐聚和共聚反应化学	184
3.4	催化体系	190
3.5	工艺流程	193
	参考文献	197
	专利	202
第六章	烷基化、脱烷基化、歧化及烷基转移	209
第一节	催化烷基化主要反应类型及其产品工艺简介	209
1.1	饱和烃的烷基化	209
1.2	芳烃的烷基化	211
1.3	烷基芳烃的烷基转移	214
1.4	烷基芳烃的侧链烷基化	215
第二节	异丁烷的催化烷基化过程分析	216
2.1	烷基化过程中的次级反应	216
2.2	烷基化反应的催化剂	217
2.3	烷基化反应器与反应过程设计	219
第三节	乙苯、异丙苯和长链烷基苯的催化合成	225
3.1	乙苯合成用催化剂	225
3.2	反应器分析	227
3.3	异丙苯和长链烷基苯的催化合成	231
第四节	甲苯对位乙基化和侧链烷基化	234
4.1	甲苯对位乙基化	234
4.2	对甲基苯乙烯开发的前景	237
4.3	甲苯侧链烷基化用催化剂	239
4.4	侧链烷基化反应开发的前景	242
第五节	甲苯脱烷基、歧化和烷基转移	243
5.1	芳烃脱烷基制苯	243
5.2	甲苯歧化和烷基转移	247
	参考文献	253
第七章	烃类异构化和芳烃化反应	255

第一节 烷烃异构化	255
1.1 引言	255
1.2 催化剂和工艺过程	256
1.3 正丁烷催化异构化	257
1.4 C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub> 烷烃异构化分析	260
1.5 催化剂的改进	269
1.6 环烷烃异构化	272
第二节 烯烃异构化	273
2.1 引言	273
2.2 1-丁烯异构化反应热力学和动力学分析	274
2.3 丁烯在碱催化剂上的异构化	280
2.4 丁烯在工业催化剂Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上的异构化动力学	282
2.5 2-丁烯异构化为1-丁烯的催化剂改性研究	289
2.6 正丁烯异构化为异丁烯	292
第三节 芳烃异构化	295
3.1 概述	295
3.2 C <sub>8</sub> 芳烃异构化反应	296
3.3 C <sub>8</sub> 芳烃异构化催化剂	297
3.4 C <sub>8</sub> 芳烃异构化的主要生产方法	300
3.5 二甲苯异构化的动力学模型和反应机理	306
第四节 低碳烷烃芳构化	310
4.1 引言	310
4.2 M2-forming工艺与低碳烃在HZSM-5上的芳构化反应	311
4.3 Cyclar工艺与低碳烃在改性ZSM-5上的芳构化反应	329
4.4 Aroforming工艺与轻烷烃在改性L沸石上的芳构化反应	347
参考文献	353
第八章 均相催化氢甲酰化、羰化与氧化	358
第一节 均相催化在石油化工中的应用	358
第二节 均相催化与非均相催化比较	359
第三节 固相化的均相催化剂	359
第四节 $\alpha$ -烯烃的氢甲酰化	361
4.1 八羰基钴	362
4.2 膦氢修饰的钴催化剂	362
4.3 膦氢修饰的铑催化剂	362
4.4 控制氢甲酰化催化剂选择的因素	363
4.5 氢甲酰化反应动力学与机理	363
4.6 OXO过程的反应器设计	365
4.7 氢甲酰化催化工艺的展望	367
第五节 甲醛羰化合成醋酸	367
5.1 Monsanto羰化工艺流程简介	367

5.2 反应动力学与机理 .....	367
5.3 产物分布 .....	368
5.4 Texaco的新醋酸工艺 .....	368
第六节 乙烯络合氧化生成乙醛 .....	368
6.1 Wacker-Hoechst流程简介 .....	369
6.2 反应机理与动力学 .....	369
6.3 反应工程与产物分布 .....	370
6.4 乙烯络合氧化工艺的新发展 .....	370
第七节 均相催化的机遇与展望 .....	371
7.1 化学工业面临的主要挑战 .....	371
7.2 负载的水相催化剂与催化技术 .....	372
7.3 工业均相催化中的镍元素 .....	372
参考文献 .....	373



# 第一章 绪 论

## 1.1 本书编写的指导思想

本书根据石油化工生产中的典型催化过程，论述反应所需要的催化剂及其催化作用，进而分析反应的动力学和反应机理，为生产工艺条件的选定提供坚实的科学基础。在化学工业的生产与发展中，催化剂的研究与进展起着决定性的作用。50年代石油化学工业的兴起，与发现了Ziegler-Natta聚合催化剂体系是分不开的。60年代到70年代，是世界石油化学工业发展的全盛时间，其速度之快，经济效益增长之大，为各工业部门之首。这也是催化科学迅猛发展的二十年，各种催化技术交相出现，各类新型催化剂层出不穷。这些足以说明工业催化技术的研究与发展，对于石油化学工业的发展是至关重要的。

如何根据选定的原料、产品和工艺路线科学地设计和开发所需要的催化剂，如何借助催化作用加速反应的进程，控制反应的方向，就需要研究和了解催化作用的原理、特征和作用机制，就需要研究和了解反应过程和反应动力学。论述催化作用原理的著作很多，研究化学反应动力学的专著也不少。但是，读到这些著作时，总感到有某种不足，论述催化原理和催化作用时，与具体的工艺过程不发生联系。本书编写的指导思想之一是力图避免脱离生产工艺过程，抽象地讨论催化原理和催化作用，而是尽可能地使之结合。根据催化作用的特征和机制，选定相应的工艺参数，以便发挥催化作用的最佳效应。根据催化剂的更新换代，变更或修改生产工艺流程或操作参数。

对于每一类选定的典型催化作用，讨论分析了它们的作用机理和反应动力学之后，再从反应工程的角度出发，分析过程的宏观动力学模型和反应器设计，力图将催化剂的作用、动力学的分析和反应工程分析三者有机地关联在一起，形成本书的特色，这是编写此书另一个指导思想。这样做难度很大，是相当困难的，因为有的催化过程工程分析资料很缺乏，还有一些新开发的过程尚未达到工程分析的程度。遇到这样的情况，就只好略去或简化处理，敬请读者谅解。

本书作为一本石油化工中的催化作用专著，尝试用上述的指导思想写出特点，富有新意，不求对催化过程的面面俱到，也不求对催化作用前沿领域的研究和发展给予评述。本书只论述石油化工过程，不包括石油炼制；主要集中于基本有机化工原料生产过程中的催化作用，不包括高聚物合成的催化过程，也不编入烃类水蒸气催化转化制合成气和甲醇与氨生产的催化过程。

全书共分八章，除第一章绪论外，共选择了七类典型的催化过程，即催化加氢与脱氢，包括氢解(第二章)；烃类的催化选择性氧化、氨氧化和氧氯化(第三章)；催化水合(第四章)；烯烃的二聚与齐聚(第五章)；催化烷基化与脱烷基，催化歧化与异构化(第六章)；催化芳构化(第七章)；均相催化氢甲酰化、羰化与氧化(第八章)。

本书旨在为从事石油化工催化工作的科研人员，工程技术人员以及大专院校的教师、研究生和高年级大学生提供一本催化作用专著，以补充国内外相应催化著作的不足。

## 1.2 石油化工过程催化发展简史及展望

本世纪30年代中期，美国开始在得州大量开采石油，人们发现石油是比煤炭更好使用的

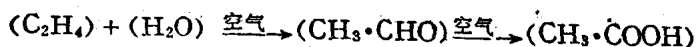
化工原料。利用石油加工厂的炼厂气丙烯，催化水合制异丙醇开创了石油化工的历史。此后不久，正值第二次世界大战的爆发，各种战车、汽车、飞机都需要大量的汽油。石油中的轻油经过催化裂化加工，使之转变为高辛烷值的优质汽油工艺得以蓬勃发展，几年之内几家石油公司先后开发了多种石油催化裂化技术。与此同时，环球油公司（现在的UOP公司）开发了烃类烷基化技术，合成出辛烷值达100的优质燃料。正是依靠了这种燃料，使英国空军在不列颠空战中以少胜多，打败了法西斯德国空军，表达出“催化剂代表胜利”的关键作用。30年代末到40年代初，还开发了烯烃氢甲酰化合成脂肪醇的均相催化，环己烷氧化成环己醇/环己酮的均相催化，这两种催化过程在今天的生产中仍然使用。

50年代初发明了Ziegler-Natta催化过程，它使石油化工走上康庄大道。借助于这种催化体系，使一大批重要的合成材料相继工业化，这些材料包括高密度聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等。正是由于这些合成材料的出现，在国民经济部门形成了一个新型的高分子材料工业。今天，由于该催化过程所使用的催化剂已有了很大的改进，能以很高的选择性和收率生产非常特殊的产品，生产出性能超越的材料。50年代中期另一个重要的催化过程是乙烯的络合催化氧化，是由Wacker公司工业化的。它的突出成就在于：用乙烯化学代替乙炔化学合成化学品，促进了石油化学工业的兴起与发展；用过渡金属-烯烃化学第一个实现了工业催化氧化反应，促进了过渡金属络合催化的研究。

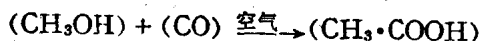
60年代初，美国Sohio公司发明了丙烯氨氧化生产丙烯腈的钼酸盐系催化剂，使丙烯腈的原料路线从煤（ $C_2H_2$ ）转向石油。第一代催化剂为 $Mo_{12}Bi_9(P_2O_5)_2$ ，丙烯腈收率为58.5%；第二代催化剂为 $Sb_{11}U_{10}O_{12}$ ，1966年出现，丙烯腈收率为70.7%。第三代催化剂为代号C-41的七组元 $Mo_{12}Bi_{11}P_{11}Fe_3Co_{11}Ni_{11}K_{11}$ 组成，于1972年出现，丙烯腈收率接近80%。至70年代后期，又出现几种第四代催化剂，其中Sohio公司的代号为C-49，这些新的催化剂在单耗能耗和副产物减少等方面优过前者。60年代初另一个重大的、影响更广更深的催化过程是Mobil公司的择形催化裂化。使用这种含沸石的裂化催化剂，使美国每年节省4亿多桶原油，按每桶20美元计则每年可节省80亿美元。如今世界上每个炼油厂都使用含有Y型的沸石，也有含ZSM-5型沸石催化剂。尽管这种催化过程是炼油工艺，但是含沸石的催化剂后来已广泛地引入石油化工过程。由于沸石规整的结构，可采用近年来发展的表面分析谱仪技术加以探测，提高了学术界和工业界对它研究的兴趣，使沸石催化在催化学科中形成了一个相对独立的分支。

70年代初世界出现了第一次能源危机。在这样的背景下，美国Monsanto公司开发成功了甲醇均相羰基合成醋酸新工艺。因为甲醇的生产可以来自石油，也可以来自天然气和煤炭，使醋酸这种化工原料的生产出现了与石油化工路线相竞争的局面。自70年代以来，美国Monsanto公司的新工艺赢得了醋酸新建装置增加的大部分，因为原料价格的变化增加了甲醇羰基化工艺成本的优势。

#### Wacker流程



#### Monsanto流程



在这一工艺的影响下，自1973年以来，以一氧化碳、二氧化碳或甲醇作原料的 $C_1$ 化学过程，曾一度兴起，其研究遍及全世界。由于从煤或天然气出发的生产成本，实在不能够与从石油出发的成本进行有效的竞争，使 $C_1$ 化学兴起的热潮逐渐消退了。但是，进入90年代以来，由

于甲醇和乙烯价格的比率变化，对以甲醇为原料仍有利，故 $C_1$ 化学的工艺路线仍应考虑。这将在下面再讨论。

60年代到70年代的二十年，是世界石油化工发展的全盛时期。就催化技术的发展来说，多相、均相、酶催化等多种催化过程交相出现，络合催化剂、分子筛沸石催化剂、多组分负载型催化剂等层出不穷。这些技术给石油化工开发了一系列新工艺、新产品、新技术，产生了巨大的经济效益，促进了催化科学的高速发展。

进入80年代以来，石油化工的发展，出现了几个新的特点，使之呈现出不同的面貌。在此之前，石油化工催化过程开发，主要围绕乙烯、丙烯和芳烃作文章，涉及碳四烯烃的除聚合外就很少。由于自70年代后络合催化和Ziegler-Natta催化技术日益完善，故对 $C_4$ 烯烃的迭合、异构和齐聚进行了多方位的开发，石油化工进入了丁基时代，这为精细石油化工的发展创造了前提。另一方面，由于经过60年代至70年代近二十年的技术累积，使得石化工业的连续操作大量生产变为可能，因而生产成本大为降低，经济效益增长显著，这标志着石油化工成熟期的到来。到80年代中后期，大量生产的结果也加速了产品利润的成熟，使得产品的附加价值下降，获利能力减少；大量生产也使废弃物快速增加，很快超过了大自然所能忍受的限度，造成环境的污染。企业必须花钱消灭，增加对污染的防治和清除，增添设备，故使生产成本不但不能降低，反而升高。企业用于技术更新的投入减少了，催化技术的发展速度放慢了，石油化工丧失了使其进步的推动力，变得不知去向如何。故有人把这时期的石油化工称为成熟期或夕阳期。

催化技术在应用上虽然没有什么新的发现，但在基础知识方面却大放异彩，除了增加对均相催化机理的了解外，对于固体非均相催化的了解也达到了可以“设计”的阶段，人们可以根据催化理论和基础知识，找出最佳的催化剂配方，远远超过了完全靠实验筛选配方的尝试时代了。

90年代以后，石油化工可否出现“二度春”的新局面？因为石油化学工业在国民经济的发展中占有重要的位置，它的荣枯必与社会的经济发展和文明进步紧密相连。在80年代石油化工是面临了许多问题，进展变得缓慢，但也是一个休整的时间，经过这一段暂时沉寂，有可能再发展，展现它的“二度春”。先就石油资源来说，作为化石资源其储量会逐年减少，但不会马上枯竭。据预测，到2050年以前，世界能源结构和化工原料仍以石油为主。对今后石油化工发展的比较一致看法是：应加强深度加工的研究与开发，不再像过去那样尽力追求产量，而应将过去近半个世纪所累积的技术及经验应用于高性能、精致品的开发。在这个时期的过程催化技术仍将配合石化工业的发展，尤其是固态超强酸、碱催化剂、新型沸石的择形催化剂、旋光选择性催化手性化合物的合成，和将反应与分离结合在一起的膜催化剂的应用，是今后应用的特点，也是能否出现“二度春”的关键所在。

作为90年代以后的新工艺，可能有：

- (1) 丙烯直接催化氧化成环氧丙烷；
- (2) 苯直接一步催化氧化成苯酚；
- (3) 甲烷直接催化转化成烯烃、芳烃和液体燃料；
- (4) 用低分子烷烃（乙烷、丙烷、丁烷）取代烯烃发展新的石化工艺，如丙烷一步制丙烯腈，异丙醇/丙酮异丁烯制甲基叔丁基醚等；
- (5) 甲苯氧化甲基化制乙苯和苯乙烯；
- (6) 以甲醇作原材料的新 $C_1$ 化学合成路线应重新考虑，图1-1显示了在1955年到1998

年之间的甲醇和乙烯价格比率的历史和预测趋势，对甲醇为原料是有利的。例如，甲醇还原羰化制乙醛，用均相铑可以达到接近90%的选择性。如果加入钨作为协同催化剂，可以达到乙醛原位还原制乙醇。又例如甲醇氧化偶联制乙二醇，有可能在90年代实现。除乙醛、乙醇和乙二醇外，其它目前从乙烯、丙烯制造的大宗化学品，有可能在90年代通过C<sub>1</sub>化学来实现。

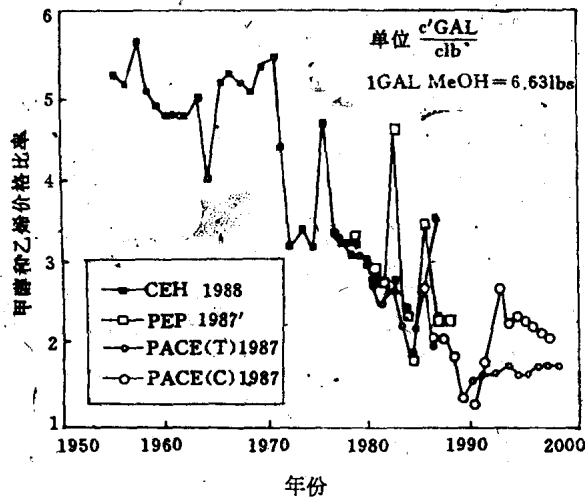


图 1-1 1955年到1998年间甲醇和乙烯价格比率的历史和预测趋势

CEH—化学经济手册；PEP—Stanford所PEP年鉴；

PACE—性能成本估算年报

(7) 90年代无疑将是“手征性的十年”。在这一爆炸似的发展领域中，许多机遇和挑战来自不对称催化的药制合成。

(8) 配方汽油立法后带来的过程催化工艺的更新，将是90年代另一个重要的挑战领域。根据环保的要求，配方汽油应满足几方面的要求：①为了控制臭氧的生成和降低汽油的蒸气压，应减少汽油烃组分向大气中的挥发量，主要是C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>烃的挥发。②为了减少致癌物质和臭氧的生成，应减少芳及芳烃的含量。③为了消除汽油的不完全燃烧而产生CO，应大幅度增加含氧组分，如甲基叔丁基醚等。故石油加工流程将面临产品结构与生产工艺的大调整，将在90年代逐步实施。

(9) 在环保方面对脱硫、脱硝和控制CO<sub>2</sub>的发射方面将会提出更高的要求。

(黄仲涛编著)

## 第二章 烃类催化加氢与脱氢

### 第一节 催化加氢与脱氢的反应类型及其应用

#### 1.1 催化加氢

催化加氢是上世纪末发现的。在该领域的研究与开发中，无论是产业部门或是专门研究机构 and 高等院校，都经久不衰，其原因是借助这种催化技术可以获得多种多样的产品，满足多种需要。因此，在各个不同时期，均有名家专著，总结其发展供读者和需要部门参考<sup>[1~5]</sup>。

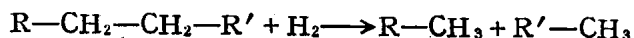
催化加氢与脱氢反应，在石油炼制和石油化学工业中有许多重要的应用。从反应的类型来说，在加氢反应中，有不饱和烃的加氢。这种反应一般并不用于合成烷烃，而是在某些石油馏分中，利用加氢以饱和所存在的不饱和化合物；然而，在选择性加氢反应中，将烯烃和炔烃共存的物系中，使炔烃选择性加氢而停止在烯烃阶段，达到烯烃精制除炔烃的目的。在早期的乙炔合成化学工艺中，也有利用加氢反应于合成目的。例如，用乙炔与甲醛制取1,4-丁二醇的工艺路线中，就曾利用骨架镍催化剂，在373K和30MPa条件下，将中间物加氢饱和成最终产品。

在芳烃的加氢中，用于石油化工生产工艺最典型的例证是苯加氢制环己烷。在含有杂原子化合物的加氢反应中，重要的有醛和羧酸的加氢还原成伯醇，酮加氢还原成仲醇。烯烃的氢醛化反应（OXO反应）生成醛，进一步加氢成相应的醇就是最明显的例证。另外，硝基苯加氢制苯胺，它用经铅活化的NiS催化剂，使苯环不受影响而使硝基选择性加氢还原成苯胺。苯胺是重要的有机碱，是染料合成的重要原料。

在石油炼制工业中，催化加氢脱硫、脱氮、加氢裂化和临氢异构化与临氢脱烷基制苯等，都是极为重要的催化加氢工艺过程。石油馏分中，有时含有大量的硫和氮的化合物，如果不加处理就直接应用这些产品，不仅会造成对设备和容器的腐蚀，而且还会污染环境；同时硫和氮的化合物，会使石油加工中所用的催化剂中毒，所以将这些馏分的油品经加氢处理脱除硫和氮，使之降到可以允许的程度，是十分必要和极为重要的工业过程。当然，加氢处理还有另外的作用，前面曾指出过，它可以使油品中的不饱和物变为饱和，因为这些不饱和物的存在，使得油品性能不稳定，甚至在加工处理用的催化剂表面积炭。

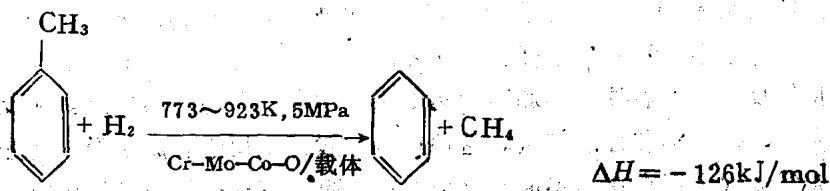
加氢脱硫与加氢脱氮的过程，是一种加氢分解过程，它将含硫或者含氮的有机化合物，通过加氢使S—C键或者N—C键分解，生成烃类和硫化氢或者氨。后两种产物分别从相应的油品中挥发除去，所以这类加氢过程又称之为氢解。氢解过程不只限于上述的反应，还有因加氢导致碳碳键或者碳氧键的分解反应等。

加氢裂化就是典型的氢解反应之一，它也是催化裂化的一种工艺流程，是在临氢的条件下进行的。其目的是将高沸点馏分物和残渣，转化成低沸点组分，如石脑油和喷气发动机燃料等。加氢裂化特别适用于处理低值的残存油，它含有较高的重金属、硫化物和氮化物，不适合于一般的催化裂化工艺。加氢裂化的主要反应是长链化合物的断裂和裂化产物的加氢，可以简单表示于下：



一般来说，分子量大的化合物比小的容易裂化，而复杂的芳烃最难裂化，因为芳环有特殊的稳定性。伴随加氢裂化反应的还有加氢异构化、加氢脱烷基和加氢脱硫等。所以，加氢裂化过程所采用的催化剂都是双功能型的，它既提供裂化的活性中心，也提供加氢、脱氢的活性中心。这种催化剂在使用之前都经过预硫化处理，以提高其抗中毒能力，目前生产上使用的多系多种金属负载于分子筛上的催化剂。这些有关的内容属于石油炼制的范畴，本书不再论述。

临氢脱烷基是烷基苯与氢分子之间的反应，该反应可以是纯热化学过程，也可以采用催化反应进行，其结果是苯环与烷基之间的C—C键断裂，生成一个烃分子与苯。因为苯是较之甲苯为更重要的石油化工原料，所以采用下述催化过程以增加苯的产量。



产物甲烷可以经水蒸气转化，以提供脱烷基所需要的氢气。

## 1.2 催化脱氢和氧化脱氢

以上是石油化工生产中催化加氢类型的概貌，下面再讨论脱氢。脱氢主要有两大类，一类是催化脱氢，另一类是催化氧化脱氢。从总的来说，加氢是消耗氢，适宜在高氢压下进行；而脱氢是产生氢，适宜在低氢压下进行。加氢是放热反应，脱氢是吸热反应，前者宜于在较低的温度下进行，但也不宜于在常温，因为反应速度会太慢；后者宜于在较高温度下进行，有利于平衡的转化。石油化工中的催化脱氢（含氧化脱氢）之主要应用有以下几个方面：

(1) 丁二烯的生产 1,3-丁二烯是合成橡胶的重要单体，它可以均聚和共聚，合成顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶，也是重要的工程塑料之一的ABS组分之一。丁二烯的来源虽然可以作为轻烃水蒸气裂解制乙烯的副产物，但主要来源于丁烷或者C<sub>4</sub>烯烃混合物的催化脱氢。如果原料是丁烯，则反应在0.1MPa和923K下进行，烯烃的转化率不超过50%，丁二烯选择性约为90%左右，催化剂为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载于磷酸钙-镍盐；如果进料为丁烷，则需要比丁烯更高的脱氢温度（约为1173K）。如若改用氧化脱氢，则反应温度可大为降低（753~873K），丁二烯的收率也大为提高。

(2) 异戊二烯的生产 这也是一种重要的合成橡胶的单体，其立规选择性的顺式聚异戊二烯的结构和性能与天然橡胶十分相近。轻烃水蒸气裂解制乙烯时也可以副产异戊二烯，可以用萃取或者精馏方法从裂解C<sub>5</sub>馏分中抽出。目前，壳牌公司开发的一种方法是用混合C<sub>5</sub>烯烃脱氢制取，所用的催化剂与丁二烯生产的基本相似。

(3) 长链单烯烃的生产 目前有四种不同的方法，即正构烷烃的脱氢、乙烯的齐聚、氯化烷烃脱除氯化氢和石蜡裂解。第一种方法就是用C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>的正构烷烃，在固定床脱氢催化剂上进行，反应温度为673~873K，常压，空速要有一个合理的范围。空速高，转化率就低，要得到较好的转化率就要提高反应温度，其结果是副反应增加，会降低对单烯烃的选择性；低空速，停留时间长，允许竞争的反应发生，也会降低对单烯烃的选择性。C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub>范围内的线型单烯烃多用于合成烷基苯，是合成洗涤剂等行业的重要原料。

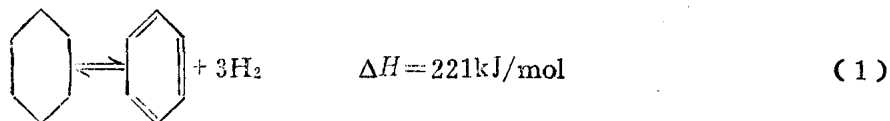
(4) 乙苯催化脱氢生产苯乙烯 苯乙烯是聚苯乙烯的重要单体，也是生产丁苯橡胶和

ABS塑料的共聚单体之一。聚苯乙烯是位于聚乙烯和聚氯乙烯之后的第三大热塑性塑料。生产苯乙烯的主要路线是乙苯气相催化脱氢，该反应为吸热反应，需要在873~973K高温下进行，反应所需的热量，也可用脱除的氢燃烧供给。催化剂为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O体系，乙苯的转化率在70%左右，苯乙烯的选择性在90%以上。产物经与未转化的乙苯和副产物甲苯、焦油分离后，用作聚合用的原料。

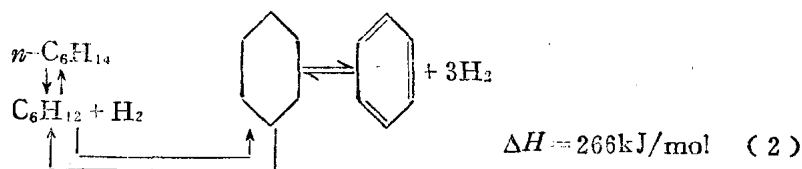
(5) 醇催化或者催化氧化脱氢制醛酮 众所周知，醇脱氢或者氧化成相应的醛、酮是有机化学中最基本的反应，伯醇脱氢生成醛，而仲醇脱氢生成酮。一般来说，仲醇较之伯醇脱氢更容易。伯醇催化脱氢就选择性来说比用氧化脱氢为好，因为脱氢产物醛在有氧存在下会进一步氧化成酸。但是，从平衡转化来说，有氧参与反应时会促使平衡的转化。醇脱氢的催化剂是银、铜、氧化锌和铜锌合金等。在醇脱氢制醛、酮的工业生产装置中，最重要、最具代表性的是甲醇氧化脱氢生产甲醛，异丙醇脱氢生产丙酮。目前，丙酮更重要的生产方法是异丙苯法。这些在后面还会专题论述。

(6) 石脑油催化重整生产芳烃 这个生产流程本质上是一个催化脱氢过程，然而伴随有其它的重要反应，如异构化、加氢裂化、加氢脱烷基反应等。石脑油重整起初主要是为提高汽油的辛烷值，为热化学过程，后来改为催化过程，所用的催化剂也几经变迁，现在多用双金属和多金属型的，因为其稳定性和活性都更好。所有这些催化剂都含有金属铂，故称之为铂重整；用Pt/Re催化剂的重整称为铂铼重整。目前，重整加工的目的，一是提高生产汽油的辛烷值，二是生产用作化工原料的芳烃(BTX)。

芳烃的生成，主要来自两种反应。一是环烷烃的脱氢，如环己烷脱氢生成苯：



二是烷烃的脱氢芳构化，如*n*-己烷生成苯：



无论从(1)式或(2)式看，都是强吸热反应，都产生大量的氢。所以，重整过程一般都是在较高的温度(773~803K)和较低的氢分压(1.4~2.5MPa)下进行，这有利于反应的进行。

## 第二节 烯烃精制中选择加氢脱炔

为了从石油裂解气中分离出高纯度的烯烃，常用选择加氢脱炔的方法脱除其中的微量杂质炔烃。所谓选择加氢脱炔，就是只使原料气中的炔烃进行加氢，而目的产物烯烃则不被加氢而损失。因此，要求此反应的催化剂不但具有高的活性(反应后炔烃含量低于5ppm)，而且还需要具有高选择性，使反应后烯烃不损失，或损失尽可能小(小于1%)。

### 2.1 负载钨催化剂

选择加氢脱炔催化剂的研究工作在文献中已有大量报道。加氢脱炔催化剂有钨系和非钨

系两大类。据报道<sup>[6]</sup>，加氢脱炔催化剂的活性顺序为：Pd>Pt>Ni, Rh>Co>Fe>Cu, Ag, Au。其中，研究较多的是Pd、Pt、Rh催化剂，尤其是钯催化剂。这三种催化剂对炔烃的选择性顺序为Pd>Pt>Rh<sup>[7]</sup>。催化剂载体大都采用 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在此，仅就普遍使用的钯催化剂作进一步阐述。

### 2.1.1 钯的含量

催化剂中钯的含量一般为0.01~0.1%(重)，最适宜的钯含量是0.01~0.05%。随着钯含量的增加，活性增高，但选择性下降，加速周期寿命却变化不大。钯含量为0.035%的催化剂已有足够的加氢活性和良好的选择性。已用于工业生产的ICI-38-1催化剂的钯含量为0.04%(重)，其物理性质列于表2-1<sup>[8]</sup>。中国科学院大连化物所研制的不同钯含量的催化剂，其主要性质可见表2-2<sup>[9]</sup>。

表 2-1 ICI38-1催化剂的物理性质

催化剂载体	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	催化剂载体	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
钯含量, %(重)	0.04	孔容积, ml/g	0.304
表面积, m <sup>2</sup> /g	18	平均孔容积, nm	16.9
氢密度, g/ml	2.86	堆积密度, kg/l	1.05
汞密度, g/ml	1.53		

表 2-2 不同钯含量催化剂的比较

催 化 剂		合格温度	温 度 弹 性 范 围	加速周期
编 号	钯含量, %	K	K	小时/20
523-1	0.1	327	17	500
523-2	0.05	335	20	490
523-3	0.025	344	20	500
522-1	0.1	327	15	—

### 2.1.2 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体

石油裂解气加氢催化剂，除要求它具有良好的加氢活泼性和选择性外，作为工业催化剂，还要有良好的机械强度和热稳定性，能经受反复多次再生，使用寿命长。为满足以上要求，催化剂要具备适当的比表面和孔结构，表面酸性尽可能低，这些性质与载体有密切关系。加氢催化剂大都采用氧化铝载体。由于氧化铝可采用不同的制备方法和热处理条件，能得到多种的物性结构，而且它的导热性好。氧化铝表面酸性弱，且可通过焙烧控制孔径和比表面。图2-1示出不同焙烧温度下氧化铝载体催化剂性能<sup>[10]</sup>。

氧化铝多采用球形。因为球形载体对活性物质集中在载体表面有利，且具有耐磨性能好，在反应器中填充均匀，制备工艺简单等优点。球形氧化铝物性可以通过焙烧温度加以控制，图2-2显示出北京化工研究院开发的77 B 01氧化铝在不同温度下焙烧的物性。随着焙烧温度的升高，比表面下降。石油裂解气选择加氢脱炔催化剂的比表面为50~80m<sup>2</sup>/g，平均孔径为15~20nm为宜。试验证明载体焙烧温度为1353~1373K。三氧化二铝载体随焙烧温度的变化而发生相变，最终变成热稳定的 $\alpha$ -体，用作载体<sup>[11]</sup>。



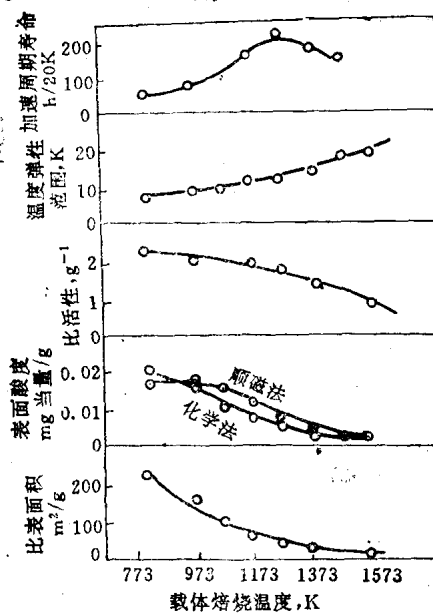


图 2-1 不同焙烧温度下氧化铝载体催化剂性能

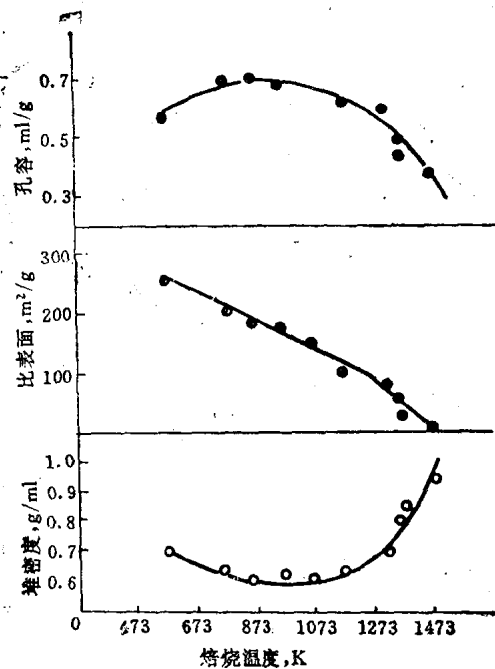
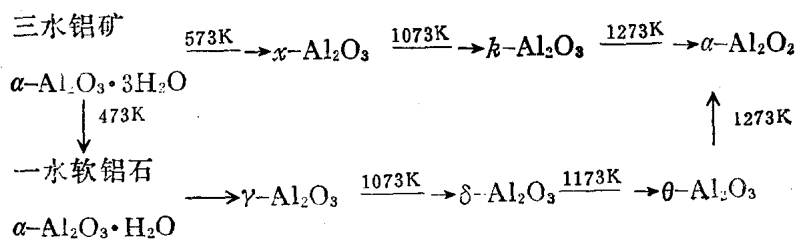


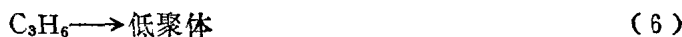
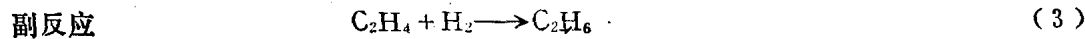
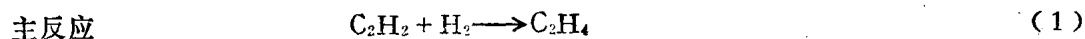
图 2-2 不同焙烧温度的物性



## 2.2 炔烃选择加氢机理及反应动力学模型

### 2.2.1 多组分的竞争吸附

在烯烃精制中进行选择加氢脱炔时，假设加氢原料中包括氢、乙烯、乙炔、丙烯、丙炔等，则可能发生下列反应：



以上这些反应均为放热反应。从热力学观点来看，炔烃比烯烃易于加氢，根据化学平衡分析，乙炔、丙炔进一步加氢生成烷烃比只加氢生成烯烃的可能性大得多。

根据G·C·Bond的研究，从反应速度来考虑，乙烯加氢速度要比乙炔快10~100倍，表示乙烯的消失比生成更迅速。因此，在烯烃精制脱炔时，有可能使乙烯有不同程度的损失。但从吸附与脱附能力方面考虑，有利于主反应的进行，因为在钨催化剂上吸附能力顺序为：炔烃 > 二烯烃 > 单烯烃 > 烷烃。