

精细化工品实用生产技术手册

催化剂化学品 生产新技术

汪多仁 主编

 科学技术文献出版社

精细化工品实用生产技术手册

催化剂化学品生产新技术

汪多仁 主编

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

催化剂化学品生产新技术/汪多仁主编.-北京:科学技术文献出版社,2001.5

(精细化工品实用生产技术手册)

ISBN 7-5023-3632-X

I. 催… II. 汪… III. 催化剂-生产工艺 IV. TQ426.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 44451 号

出 版 者:科学技术文献出版社

地 址:北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话:(010)68514027,(010)68537104(传真)

图书发行部电话:(010)68514035(传真),(010)68514009

邮 购 部 电 话:(010)68515544-2953,(010)68515544-2172

网 址:<http://www.stdph.com>

E-mail:stdph@istic.ac.cn;stdph@public.sti.ac.cn

策 划 编 辑:庞美珍

责 任 编 辑:孙江莉

责 任 校 对:赵文珍

责 任 出 版:周永京

发 行 者:科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者:北京国马印刷厂

版 (印) 次:2001 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开 本:850×1168 32 开

字 数:340 千

印 张:13.75

印 数:1~4000 册

定 价:23.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。



科学技术文献出版社方位示意图

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书介绍了多种极具发展前途的化学品,着重介绍了催化剂的生产以及国内外最新工艺制备过程,分析了这些化学品的开发价值及市场前景。内容全面,重点突出,实用性强。是化工、石油化工、农业、医药等行业新产品技术开发人员的工具书和参考书。

我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干

科学技术文献出版社是国家科学技术部所属的综合
性出版机构,主要出版医药卫生、农业、教学辅导,以及科技
政策、科技管理、信息科学、实用技术等各类图书。

前言(代序)

21 世纪是国民经济全速发展的时期,新产品开发在加快。21 世纪化工生产新产品、新技术开发的核心是催化剂,关键是制备工艺。本书从这一要点出发,在介绍这些极具发展的产品的同时,着重选用了最优催化剂,介绍了催化剂的生产和工艺制备的全过程,以推动新产品的开发。可以说,化工生产新技术,在掌握了催化剂这把金钥匙之后,会开启成功的大门。

本书介绍的许多新产品,存在着巨大的潜在市场。为使读者能更多地了解这些产品,本书也介绍了新产品的应用,展望着诱人的开发和发展前景。这些新产品,谨望同仁们能去开拓、发现、挖掘,将其转化为第一生产力,是作者最大的欣慰。

本书可供化学工业、石油化工、农业、医药、纺织、电子、机械、日化、轻工、汽车制造、航空航天等各行业有志于新产品技术开发的各类人员学习和使用,希望本书能对读者起有益的帮助作用。本书作为一本新产品开发的重要参考书和工具书来使用,将具有广泛的实用价值。书中不足之处,热望读者指正。

目 录

甲醇	(1)
甲胺	(5)
直链烷基苯	(8)
过氧化氢	(12)
三甲基苯醌	(18)
酯化催化剂	(23)
维生素 E	(29)
甲酸甲酯	(44)
乙酸	(52)
邻苯二甲酸酐	(58)
辛醇与 2-乙基己醇	(62)
均苯四酸	(66)
丙烯腈	(71)
2,6-萘二甲酸	(74)
环糊精	(79)
β -胡萝卜素	(88)
L-苹果酸	(97)
D-泛酸钙	(108)
L-苯丙氨酸	(117)
月桂氮草酮	(124)
氯乙酰氯	(130)
羟基苯甲醛	(138)
氰胺	(145)

高吸水性树脂·····	(160)
固体聚合硫酸铁·····	(172)
大豆磷脂·····	(186)
吐纳麝香·····	(197)
聚乙醇酸·····	(209)
烷醇酰胺·····	(219)
β -紫罗兰酮·····	(237)
聚乙烯基吡咯烷酮·····	(244)
赖氨酸·····	(256)
维生素 B ₂ ·····	(262)
L-胱氨酸·····	(269)
聚酰胺 66·····	(275)
聚丙烯·····	(289)
蔗糖脂肪酸酯·····	(309)
α -脂肪酸甲酯磺酸钠·····	(321)
正构二辛基癸二酸酯·····	(335)
对氨基苯酚·····	(350)
双乙烯酮·····	(358)
哌嗪·····	(364)
多聚甲醛·····	(369)
对氨基苯酚·····	(381)
尿囊素·····	(388)
蛋氨酸·····	(395)
乙醛酸·····	(402)
甘露醇·····	(410)
甲壳素、壳聚糖·····	(416)

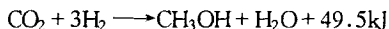
甲 醇

甲醇是种重要的化工产品和原料,也是一种耐污染,辛烷值高的汽、柴油掺烧或代用燃料和大功率燃料电池的燃料,特别是用于燃料的甲醇具有广阔发展远景。

甲醇生产的快速发展促进了甲醇合成催化剂的开发,国内外都已经研制出第四代催化剂,并在向高活性、高寿命的方向发展。开发高压联醇催化剂、液相催化剂、三相床催化剂、用于超大型装置的催化剂将会促进甲醇生产的发展。

1 国内开发现状

甲醇大多数都是以天然气为原料,采用低压合成装置,其原料气主要有天然气、渣油及石油与煤的汽化气。由二氧化碳和一氧化碳加氢合成甲醇的反应如下:



反应过程放热,CO 和 CO₂ 的转化率随转化压力的提高而增加,但提高温度对 CO 转化率是负效果,对 CO₂ 的转化率有正效果。

国内现开发的催化剂有 CNJ502、CNJ206 和 CNJ96 型,由西南化工研究院开发出来。其中 CNJ502 具有优良的活性和突出的热稳定性,在 270℃ 以下活性超过 ICI51-3,在 210~220℃ 活性比 ICI51-3 高 40%~50%,在 380℃ 下过热 7h 后在 230℃ 下活性比 ICI51-3 高 40%~50%,可用于中低压和低压装置、联醇工艺和

“双甲流程”合成甲醇。南化(集团)公司开发的 NC306 催化剂有较为合适的外形,外观为有光泽的两端成球面的圆柱体。这种催化剂耐磨损,堆密度高,具有足够的机械强度,装填后的催化床层在自由空间、气体阻力和气流分布上较为理想。NC306 在低温下催化活性高,耐热,在 250℃ 下催化活性为 96.5%,相对活性 100%,且具有低温和宽温区的特点,在同等工况条件下,粗醇平均时空产率可提高 10%~30%,适用于 10 万吨级的大型管式、壳式装置,国内甲醇合成催化剂产能为 1kt/a。

厦门大学开发的 XC502 催化剂,采用高速碰撞共沉淀法制成。催化剂具有分散度高、比表面积大、CO 转化率高、活性高的特点。催化剂活性组分为 Cu-Zn-Al-Mn,含 Cu 37.1%,ZnO 30.0%, Al_2O_3 2.1%,比表面积 $127.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,分散度 9.2%。在原料气组成为:13.3% CO + 7.0% CO_2 + 0.6% N_2 + 11.6% CH_4 + 67.5% H_2 ,催化剂用量 2ml,于 230℃ 下反应,CO 转化率为 57.6%, CO_2 转化率为 15.5%,在 245℃ 下反应,CO 转化率为 66.1%, CO_2 转化率为 19.6%。

新催化剂在工业化应用之前,必须对它在大规模生产中的应用效益进行评估。目前国内已开发的几种催化剂预期能达到最佳的合成率。

2 国外发展状况

甲醇合成催化剂失活的重要原因是 Cu 和 ZnO 的再结晶作用,由于 Cu 的再结晶,显著地减少了催化剂的表面活性,使催化剂母体物料不稳定,孔隙受到破坏。由此,必须控制催化床层温度的稳定。

为了抑制铜晶长大的速度,使铜晶分散更好,提高铜基质的强度,改善因 CO_2 引起的催化剂老化,自从在总压为 7MPa 和 250℃ 反应条件下发现甲醇合成催化剂失活后,三菱瓦斯公司采用 CO_2

气在高温下进行的加速老化试验筛选出更新的催化剂,通过控制铜以外的元素分散情况,找出最优催化剂。这种催化剂每单位重量的铜有 30% 以上的铜表面积暴露在外面。

ZrO_2 及 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的制备方法是将 $\text{ZrOCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在恒定流速和恒定 pH 值下制成 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 沉淀,用去离子水洗至无 Cl^- 、 NH_4^+ ,再经烘干、焙烧得 ZrO_2 粉末。

将 Cu、Zn 硝酸盐混合溶液与碳酸钠溶液按上述相同的方法制成 Cu、Zn 的混合沉淀,再将制好的 ZrO_2 粉末加至沉淀中,搅拌 30~45min,经充分洗涤,反复打浆,抽滤,烘干,焙烧成型、磨碎至 20~40 目使用。美国推出的合成催化剂包括用碱金属或碱土金属化合物促进的 $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂。其主要工艺流程是将烃类原料气送入管式炉进行蒸汽转化,然后从生成气中脱除所有的 CO_2 和 H_2O ,调整 H/CO 配比为 2~2.5:1。然后进入甲醇合成塔,在催化剂作用下合成甲醇气,经冷却、分离,从气态产品中回收纯度大于 99.95% 的 CH_3OH ^[1]。此法的特点是从烃类转化炉到合成塔之间不需设置压缩机,可实现等压合成。

日本使用 LiAlCH_4 在 HTF(四氢呋喃)溶液中还原 Cu 和 Zn 的乙酰丙酮化合物中制成超细颗粒催化剂,在其悬浮液中合成甲醇,反应条件为温度 250℃,压力 3MPa, H/CO=2,接触时间 W/F 为 8-10g cat/mol CO,悬浮液是由 16~35 个碳原子组成的烃类混合物,产率为 15.6mol/(kg cat·h),无副产物产生。

国内西南化工研究所开发的低压甲醇合成催化剂还原最高温度 230℃,催化剂组分为 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\Phi 5 \times 5$ 片状颗粒,准密度 1.46kg/L,测压破碎强度 >1.0MPa,空速 ~1 000h⁻¹,压力降 ~0.5MPa。

美国和独联体采用的铜基催化剂,粒度为 0.1~25 μm ,较好的催化剂为 BASF S₃-85 和 BASF S₃-86 铜锌基合成催化剂,用于合成气一步液相法工艺,当催化剂的孔隙率为 40%,合成气在反

应器中的滞留比为 20%, 悬浮液中催化剂的浓度为 25% ~ 35%。在 250℃, 0.45MPa, 气体线速度 30cm/s 下, 生产能力为 11mol/(L 催化剂·h)。悬浮剂为轻质矿物油。

日本工业科技学会利用不同组成的合金, 在含 O₂ 的双原子惰性气体中, 经电弧熔融制成超细的金属氧化物粉末。这种超细粉末填料可用于合成 CH₃OH 的催化剂, 催化剂活性高且不需使用其他载体, 例如, 将组成 76% Cu、14% Zn 和 10% (wt) Cr 的合金置于含 O₂ 10% 的 N₂ 气中, 经电弧熔融, 制成 CuO/ZnO/Cr₂O₃ 的超细粉末, 用这种粉末制成催化剂, 在 250℃, 50atm 的操作条件下合成甲醇的催化剂活性为 702g MeOH/kg·h。

国外公布的另一种用合成气为原料的制备甲醇的方法是使用一种具有长寿命和能在低温下操作的催化剂, 向高压釜中投入 50ml 的二甘醇二甲醚, 10mmol 的无水甲酸钠和 20mmol H₂O 混合, 加热至 45℃, 反应 0.5h, 滴加溶解在 50ml 二甘醇二甲醚中的 60mol KOBu-tert, 在 CO 分压 15psig, H 分压 30psig 下将反应器加热至 80℃, 反应 2h, 于 100℃ 反应 3h, 使反应压控制在 30~60bar, 通入 1:3 的 CO-H 混合气, 生成 6.1g MeOH 和 1.8g HCO₂Me^[2]。

参考文献

1. US 5 059,267(1991)
2. CS 257,367(1988)

甲 胺

1 引言

甲胺是重要的脂肪胺,是有机合成的重要原料,广泛用于农药、表面活性剂的合成,在炸药、溶剂、饲料添加剂等方面应用广泛。

甲胺的合成,可以副产二甲胺和三甲胺,这两种产品用途很少。国内生产甲胺使用的催化剂,由于活性和催化剂选择性低,副产物增加,使生产不稳定,成本上升,因此,生产上迫切需求更新的高效催化剂以降低成本。

2 合成工艺

2.1 腈醇法

此法使用 MeCN 和 MeOH 为原料合成。例如,用 MeCN 32.85g、MeOH 33.31g 和 H_2O 在 14.4g 在 $350\sim 359^{\circ}C$ 下反应,生成 0.4MeNH₄, 10.5% Me₂NH, 0.5% AcOMe, 21.7% AcNMe, 13.9% AcOH, 40% AcNHMe 和 17.6% AcNH₄。

显而易见,此法不易于生产甲胺。

2.2 甲醇氨化法

此法两种原料易得,关键是选用最新催化剂。

2.2.1 催化剂

(1) 丝光沸石

国产丝光沸石用 NH_4NO_3 处理, 添加 $(\text{EtO})_4\text{Si}$ 溶于乙醇的溶液成型, 含 0.13% 的 Na-型沸石。

(2) 催化剂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 堆密度 0.54kg/L 、 Al_2O_3 含量 76.2%, 孔径体积 $0.79\text{cm}^3/\text{g}$ 。

2.2.2 试验条件

催化剂(1)

使甲醇和氨在 310°C , 压力 20kg/cm^2 下反应 30h。

反应器为固定床不锈钢管, $\phi_{\text{外}}$ 为 10mm, $\phi_{\text{内}}$ 为 7mm, 长 240mm。管式电炉加热, 控制反应温度为恒温。

反应前先将催化剂通氨气活化, 再将氨和甲醇调至所需的流量。反应 30h 后再收集样品, 进行检测, 甲醇转化率 91.5%^[1], 生成 MeNH_2 35.6%, Me_2NH 60.5%^[2]。

将此催化剂于 600°C 下空气活化 6h 后, 用于上述反应, 甲醇转化率 91.0%, MeNH_2 生成率 35.4%, Me_2NH 生成率 60.6%。

催化剂(2)

①用微反装置, 内径 4mm 不锈钢反应管。

②单管反应装置, 内径 20mm 不锈钢反应器, 试验条件为: 进料气 MeOH 26.74%, MeNH_2 5.95%, Me_2NH 1.44%, Me_3N 19.86%, NH_3 41.83%, H_2O 4.17%。控制反应温度 425°C , 压力 16MPa。

生成产物: MeOH 0.21%, MeNH_2 9.0%, Me_2NH 13.52%, Et_3N 23.8%, NH_3 33.35% 和 H_2O 20.1%。

催化转化率为 $59.4\text{mol 甲醇}/(\text{kg 催化剂}\cdot\text{h})$ ^[3]。

2.2.3 分析方法

用气相气谱法分析, CDMC 型色谱数据处理机直接打印各组分重量百分含量。

3 结语

使用丝光沸石,经改性后制成 NHZSM-5 分子筛,具有对甲胺的高选择性,可以用于制备甲胺的新型催化剂。

用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 催化剂,在加压条件下催化甲醇和氨的反应,在混合液体积空速 5.0h^{-1} ,催化剂在加压单管试验中充填量为 20ml 的条件下,于 425°C 下反应,具有同样的结果。

参考文献

1. US 5,103,055(1992)
2. DD 266,096(1989)
3. JPOB,157,428(1996)

直链烷基苯

1 前言

苯与直链烯烃($C_{10} \sim C_{14}$)进行烷基化的产物是直链烷基苯(LAB)。LAB是制造可生物降解的重要洗涤剂的单体。早在20世纪40年代,人们已经发现十二烷基苯磺酸盐具有比肥皂更好的表面活性,且价格便宜,毒性低,加工性能好,磺化物色泽好,溶解性好,非烷基苯含量低和线性度高,用它替代支链烷基苯磺酸盐,可解决环境污染问题,需求一直在快速增加。

2 LAS的生产发展

LAS(直链烷基苯)的生产方法有:氯化法、石蜡裂解法、 α -烯烃法、脱氯化氢法和脱氢法。自20世纪60年代,开始由直链烷烃脱氢制备直链烯烃,采用HF催化剂与苯烷基化工艺生产LAS。美国UOP公司于1966年开发了脱氢法。此工艺包括两部分,即正构烷烃的分离、脱氢和烷基化。生产烷基苯的原料来自炼厂宽馏分煤油。煤油经分馏可得 $C_{10} \sim C_{12}$ 馏分,经加氢提纯脱除硫、氮化物等杂质后,再经分子筛脱蜡分出正构烷烃。日本日产科诺科公司采用氯化法氯化正构烷烃,意大利液体化学公司和日本石油洗涤剂公司采用正构烷烃催化脱氢生成烯烃使苯烷基化,都采用的是美国UOP工艺获取正构烷烃。

自1990年开始,世界上已有许多装置采用Pacol催化脱氢工艺。Pacol催化脱氢工艺是将正构烷烃催化生产正构烯烃,再使正

构烯烃与苯在 HF 催化剂作用下制取 LAB。在 Pacol 工艺中生产烯烃时,由于伴随着少部分双烯烃副产物,1984 年,UOP 公司开发了 Define 工艺,又将双烯烃选择性加氢转化为单烯烃。

在 Pacol 装置中,由炼厂直馏煤油馏分中经预分馏后切割成需用的碳数馏分,经加氢精制后直链煤油进入分子筛脱蜡装置抽提正构烷烃。正构烷烃在选择性脱氢催化剂中,在氢气作用下脱氢生成烯烃。在氢气分离器中将氢气与轻组分分离后返回脱氢反应器。在分离器中的液体产物有直链烯烃和未转化的正构烷烃,进入 Define 反应器中,在那里将双烯烃选择性地转化成单烯烃。从 Define 的馏出物进入汽提塔脱除溶解的轻组分烃,从塔底获得的单烯烃和未转化的正构烷烃混合物进入烷基化装置,苯被单烯烃烷基化生成 LAB。在烷基化反应器馏出物中分出苯和正构烷烃,分别送往烷基化和 Pacol 反应器内,最后一个塔从重烷基苯中分出 LAB 产品。UOP 工艺在经改进后,收率提高,且投资省,由于产品的线性度增加,更易于生物降解。

国内金陵石化公司烷基苯厂采用 UOP 公司的技术,目前装置产能为 9.3 万 t/a。

3 苯和 $C_{10} \sim C_{14}$ 直链烯烃烷基化催化剂

苯与直链烯烃进行烷基化反应适用的催化剂为改性 Y 型分子筛,可使烯烃转化率达 98%。

Y 型沸石分子筛具有很强的表面酸性和规整的孔道结构,对烃类分子反应具有很高的催化活性。在沸石晶内的主要孔道是微孔,为提高沸石的热稳定性,常可将沸石进行改性,在保持 Y 型基本结构的前提下,脱去沸石框架中的部分铝以提高硅铝比。经改性后的 Y 型沸石,晶内出现空穴或缺陷,进一步导致骨架部分塌陷,相邻的两个或两个以上的八面沸石相应贯通形成较大的空穴。Y 型沸石相对结晶度在改性后下降的结果,使微孔减少,次级孔增