

30157

〔美〕B.E.利奇 主编

工业

应用

催化

烃加工出版社

（第一卷）



830157

TQ032
02240

TQ032
02240K

1

工业应用催化

(第一卷)

〔美〕 Bruce E. 利奇 主编

朱洪法 译

金相铨 刘忠惠校

烃加工出版社

内 容 提 要

《工业应用催化》一书共三卷，本书是第一卷，分为十章。书中详细介绍了目前石油化学工业中最重要的催化过程，叙述这些过程的反应原理、基本工艺路线、操作条件、主反应器形式、工艺经济评价、催化剂制备和选择等。

本书从工业实用角度出发，较完整地介绍了催化工艺过程，如加氢处理、粗汽油催化重整、乙烯聚合、丙烯聚合、环氧乙烷合成、乙烯氧化反应、甲醇羰基化制醋酸等，是一本较为实用的催化参考书。本书可供化工和石油化工行业的工厂技术人员、科研人员及从事催化剂工作的人员参考。

工业应用催化

(第一卷)

[美] Bruce E. 利奇 主编

朱洪法 译

金祖铨 刘忠惠校

·
轻加工出版社出版

同兴印刷厂排版

同兴印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

·
787×1092毫米32开本11 印张 244 千字印1—²¹⁵⁰

1990年3月北京第1版 1990年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-101-0/TQ·085 定价，4.70元

前 言

工业催化对现代经济发展及人类生活起着十分重要作用。出这几卷书的目的是由工业方面的科学家来对催化作用作一实际的描述。虽然在催化理论、动力学及反应机理等方面已有许多优秀的著作可供参考，但由从事生产实践的科学家对工业装置实际操作的评价却很少公开发表。

工业催化不仅受自然科学所影响，而且也受商业、经济、市场及政治所影响。这些影响因素将在本书各章中加以讨论。读者应该认识到，在很多情况下，化学中间体的合成工艺是存在着竞争的。所提供的这些例子虽然体现现时的工业实践水平，但显然并没有泄露专利信息。

这三卷书中的第一卷首先讨论工业催化作用的重要性及其对人类生活与环境所起的影响（第一章由B. E. Leach编写）。由E. F. Sanders及E. J. Schlossmacher写的第二章，讨论如何将实验室催化剂成功地用于工业上而不遇到麻烦。J. M. Bertly写的第三章描述在实验室反应器中评价催化剂的技术。由D. C. McCulloch及M. D. Edgar分别编写的第四和第五章详细讨论了两种重要的炼油技术——加氢处理及重整。第六章及第七章介绍了聚乙烯(J. P. Hogan)及聚丙烯(K. B. Triplett)的具体制造工艺。由J. M. Bertly写的第八章描述了环氧乙烷的合成方法。由J. S. Naworski及E. S. Velez写的第九章主要讨论乙烯氧氯化制二氯乙烷的方法。由R. T. Eby和T. C. Singleton编写的第十章描述甲醇羰

6A D51105

化制醋酸的过程。许多的其他催化作用及具体的工艺过程则将在后二卷的各章中讨论。

编者希望此书对在催化技术领域内从事工作的所有人员是有益的，也希望此书有助于准备从事工业生涯的高年级学生及研究生了解工业催化剂研究及其过程。

目 录

第一章 工业催化——影响人类生活及环境的化学	1
I、工业催化：定义、涉及范围及重要性	1
II、工业催化的发展历史	6
III、对工业及经济的影响	12
IV、工业催化对自然科学的影响	13
V、催化与人类生活的关系	15
VI、催化研究	16
VII、催化对人类生活的影响	24
参考文献	32
第二章 催化剂放大的成败	34
I、前言及定义	34
II、催化剂制造商的作用	35
III、放大过程	35
IV、避免放大失败	38
V、如何增加放大成功机会	40
参考文献	43
第三章 催化研究用的实验室反应器	44
I、实验室反应器的作用	46
II、传递过程及速率控制步骤	50
III、对按比例缩小的实验室反应器的要求	52
IV、流化床反应器	57
V、管式固定床反应器	59
VI、无梯度反应器	66
VII、结语	74

参考文献	74
第四章 石油炼制中的催化加氢处理	77
I、前言	77
II、化学反应	80
III、一般工艺说明	86
IV、具体应用过程	93
V、催化剂	103
VI、操作运转评价及故障排除	123
VII、经济性	132
VIII、未来展望	134
参考文献	135
第五章 石油炼制中的石脑油催化重整	137
I、前言	137
II、原料组成及反应	138
III、工艺说明	143
IV、催化剂	151
V、操作变数	160
VI、重整技术的未来发展前景	163
参考文献	164
第六章 菲利普石油公司聚乙烯过程的催化作用	165
I、发现与开发	165
II、催化剂体系	167
III、聚合	170
IV、聚合物性质	177
V、生产装置	181
VI、聚合物结构及聚合机理	182
参考文献	196
第七章 丙烯聚合用齐格勒-纳塔催化剂的进展	201
I、前言	201

II、聚丙烯市场及性质	202
III、实验室规模评价方法	204
IV、聚合变量的影响	209
V、聚合方法的进展	213
VI、工业催化剂进展	216
VII、未来展望	232
参考文献	232
第八章 环氧乙烷的合成	234
I、环氧乙烷	234
II、合成	240
III、乙烯氧化	241
IV、生产过程	258
参考文献	267
第九章 乙烯氧氯化	274
I、前言	274
II、乙烯氧氯化反应的化学过程	281
III、乙烯氧氯化过程的一般说明——流化床	284
IV、过程详细描述——斯托弗固定床乙烯氧氯化法	288
V、发展趋向	312
参考文献	313
第十章 甲醇羰基化制乙酸	316
I、乙酸制取过程的历史	316
II、过程说明	317
III、颁发许可证活动	319
IV、化学过程	319
参考文献	337
附录: 催化剂常用术语及单位	340

第一章 工业催化——影响人类生活及环境的化学

I、工业催化：定义、涉及范围及重要性

在工业研究，工艺路线选择，工厂设计及装置开工中，催化作用是很重要的考虑因素。化学工业的发展主要依赖于催化工艺的开发。历史表明，新催化剂的发现及应用导致化学工艺的重大创新。而随着时间推移，受市场、贸易及政治诸因素的共同影响，又要求和促进进一步改进催化工艺。

工业与学术研究的区别就在于前者有贸易、市场、经济及政治同化学的相互影响。化学原理及热力学定律依然适用，催化剂的定义相同——它是一种能改变反应速度但自身又不消耗的物质。催化剂不影响平衡位置，也不能使热力学定律所阻止的反应得以进行。催化剂的作用使反应具有较低活化能，减少净自由能值。在热力学及化学允许条件下，催化剂提供的其他反应途径，可增加炼油及化学加工工业中原料物质的使用价值。

在许多有关催化作用的著作中，经常涉及到活性部位吸附的基本问题。从事催化研究的科学家应具有吸附、动力学实验及其研究结果等有关知识。例如，在反应 $A \rightarrow B$ (图1-1) 中，可考虑一系列催化反应步骤：(1) 外扩散， $K_{\text{ext-diff}} = K_s S_{\text{ext}}$ ；(2) 内扩散， $K_{\text{int-diff}} = K_s S_{\text{int}} \eta$ ；(3) 吸附， K_{ad} ；(4) 表面反应， K_s ；(5) B解吸，(6) B内扩散；

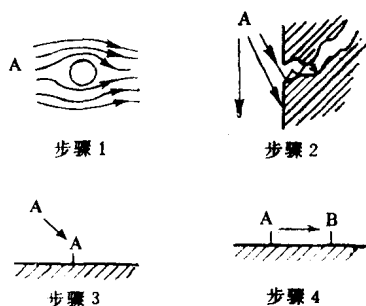
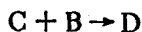
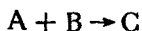


图 1-1 催化反应步骤

(7) B 外扩散。

在外扩散时，影响沟流数量、流动型式、反混程度及停留时间的因素是催化剂颗粒的尺寸及形状，反应器的容积/直径比，以及空间速度。第三章中要介绍用实验室反应器评价催化剂的准则。

内扩散决定于催化剂的孔结构。根据孔径大小可人为地将孔分成三种尺寸范围。微孔： $<15\text{ \AA}$ ，中孔： $15\sim150\text{ \AA}$ ；大孔： $>150\text{ \AA}$ 。孔径影响内扩散。许多催化剂的表面积主要指内表面，所以分子间的相互作用及碰撞多数发生在内表面上。孔有各种形式的结构，在方程式中有一个有效因子，来表示反应物向内或向外扩散难易的内扩散速率。一般说来，知道内扩散的K值并不非常重要，关键的是要知道反应主要是发生在催化剂的外表面还是催化剂的孔隙之中，从而判明其结局。例如，在连串反应中：



式中，C是所要求的产物，D要求减少到最小，要达到所需结果有两种可采纳的方法。一种方法是将孔尺寸制得小到使反应主要发生在催化剂颗粒表面。例如，大多数烃氧化催化剂由于减少了催化剂表面积（内表面）而使反应速度减小，从而可获得所要求的产品选择性。具体例子将在第八章中介

绍。

另一种方法是选择大孔催化剂，以有利于C与B在进一步反应以前，就扩散到孔体系之外。鉴于在孔很小的情况下，内表面是不能利用的，这种方法也就减少了内表面积。

重质原油加氢脱硫反应是孔尺寸重要性的另一例子。发现催化剂迅速失活与特定的孔尺寸有关。解决失活的方法是采用小孔^[1]或者大孔^[2]的催化剂载体。

理论往往来自发现以后。理想的目标是根据基本原理设计试制出一种催化剂。但在催化科学的能力之内，这种目标尚还实现不了。另外，在工业背景中，还必须考虑到复杂的经济因素。

提高原料使用价值最佳化需要有化学、经济学以及它们之间相互作用的知识。这也是对从事工业催化科学家或工程师的一个特殊要求。催化科学及经济学都随时间而变化。这就保证新的改进型催化剂得以不断开发。这些催化剂将用于重要的化学过程及新的原料加工。新催化剂、新工艺及原料变化而引起经济上的变化，连同政治上及环境的制约等可变因素，促进工业上许多使人兴奋而又突出的技术进步。

在工业上，催化作用所涉及范围是从催化活性理论预测直至催化剂成型技术。这里包括两方面的工作，即催化科学前沿领域的工作，以及适合特殊用户提出的原料要求及反应器设计标准而慎重推荐特殊性能的工业催化剂。它包括催化剂再生、测试、质量管理及催化剂选择等工作。发现并除去存在于原料中占百万分之一或甚至十亿分之一量的毒物，则是分析及化学所面临的课题。

过去几十年中，催化技术的主要变化集中于分析技术应用于催化剂测试上。表I给出了许多分析技术及它们在催化

表 I 用于催化研究的常用分析技术

特 性	技 术
主体分析	表面积分析 孔体积分析 X 射线 扫描电子显微镜 电子显微镜 红外光谱 元素分析 表面酸度 灼烧损失 热重分析 密度 颗粒抗碎强度 粒度分析 核磁共振 (NMR) 电子自旋共振 (ESR)
表面分析	X 射线散射 激光拉曼光谱 延续 X 射线吸收光谱精细结构显微法 (EXAFS) X 射线光电子光谱 (ESCA) 扫描电子显微镜 (SEM) 俄歇电子能谱 (AES) 离子散射能谱 (ISS) 次级离子质谱法 (SIMS) 磁化率 选择表面积 选择吸附 程序变温脱附

中的应用。

工业催化提供了与许多学科进行技术交流的机会。新型

催化剂的开发必须依靠各种专门技术知识及实验手段相结合。在预测及开发催化剂时，化学工程、有机化学、无机化学、配位化学、分析化学及表面科学都是不可缺少的（图 1-2）。

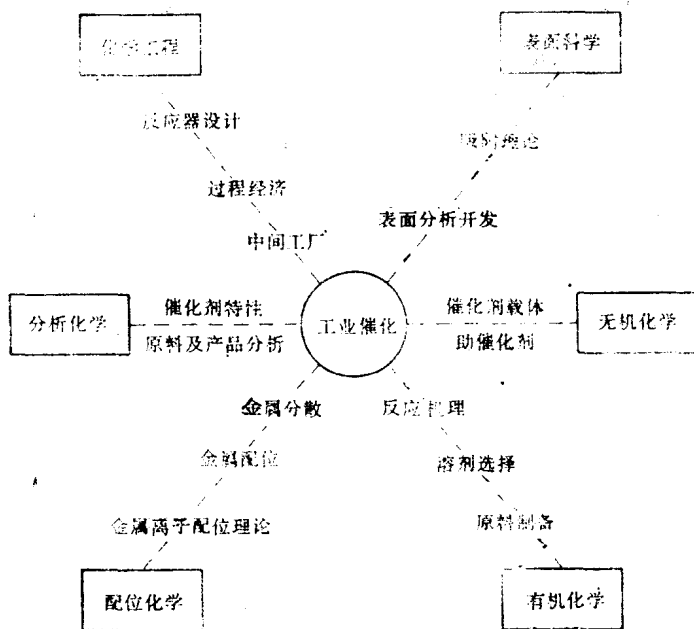


图 1-2 工业催化与其它学科的关联

同时，所用单位正在向国际单位制变换，但旧单位仍广泛使用，所以存在着互换问题。而本书涉及的上述问题要持续许多年，为此，在本卷附录中给出常用术语及单位表。虽然读者读温度时可能会被在同一章中所出现的摄氏、华氏及

绝对温度而弄糊涂，但这是工业上所面临的实际情况。

在化学工业中，催化剂所涉及的范围是如此广泛，以至几乎任何研究课题用催化方法都可能重新立题。尽管研究课题题目及目的要求可由贸易及经济语言来阐明，但对达到设计目标所需要的一整套科学的分类研究法，往往包括催化科学的实践结果。在过去25年中，石油化学工业的主要发展，就包括催化研究的突破。在大多数工业研究课题中，催化剂选择或开发往往是实现目标要求的关键所在。在探索及应用研究中，都能看到它们对催化作用的深刻依赖作用。

因催化剂问题导致化工厂停产是一种很严重的情况。在本章较后部分将谈到这一主题。只要催化科学家具有充分经验及专门知识确认问题所在，并提出补救措施，及时加以补救还是可能的。为了评价催化剂，原料及操作条件的变化(包括不正常操作条件)，以及它们对催化剂寿命、选择性及产率的影响，工业上已作了许多努力。大型化工厂停产所造成的损失每天可达几十万美元。由于利害关系重大，所以对此开展大量研究工作显得十分重要。不仅在装置建造之前，而且在装置开始运转以后，生产部门常常保持很多中间试验设备，以保证大型工艺设备的停产时间减到最少。有关操作设备中，催化剂问题的迅速解决方法已取得专利并得到科学团体认可，而不可能予以发表。但也有个人成就的含义，并获得催化剂销售经营者、化工厂管理者及研究指导者的认可。显然，工业催化的进一步发展及研究对现有化工厂是有利可图的。

I、工业催化的发展历史

1746年，J. Roebuck在铅室法制造硫酸时，首次在工业

上使用催化剂。当时, Berzelius 还未引入“催化”这一词。1836年才出现“催化”这一概念。十九世纪在制造二氧化碳、三氧化硫及氯气等无机工业化学过程中, 取得了催化技术的早期发展。P. Sabatier 及 R. Senderen 在1897年发现镍是一种优良的加氢催化剂。十九世纪初期, P. Sabatier^[3] 在他的著作“Catalysis in Organic Chemistry”中, 明确地阐述了催化作用的概念。当时要解释关于过渡态、吸附及催化机理等方面的问题还是困难的, 可是, Sabatier 提出了正确的判断分析。他提出的在催化作用中存在着短时不稳定中间化合物的概念是正确的。他感到许多学科的发展是不能令人满意的, 而在1900~1920年, 在许多领域仍看到了一些进展, 这正是 Ostwald、Gibbs、Bosch、Ipatief、Einstein、Planck、Bohr 及 Rutherford 等科学家涌现的时期。而 E. Fischer、Kekule、Claisen、Fittig、Sandmeyer、Faworsky、Deacon、Dewar、Friedel 及 Crafts 等科学家早在1900年前就对有机化学的发展作出贡献。

早期使用的催化剂大多数是较纯的化合物。巴斯夫公司 (BASF) 在1900年后对多组分催化剂进行了研究。Haber 发现, 使用铁或铀作催化剂在高压下可以合成氨。Bosch 和 BASF 的同事们利用氧化铝及碱的助催化作用, 开发了磁铁矿的应用。这些研究结果已由 A. Mittasch^[4] 详细叙述。

合成氨工业是建立在加有助催化剂的铁催化剂基础上的。为了通过水煤气变换反应补给氢气, BASF 研究小组开发了新的催化剂。

Bosch (BASF 公司) 进一步设法在高压下用氢气还原一氧化碳来制造醇类及高级烃类。这些工作导致在1923年出现了使用由碱作助催化剂的氧化锌加氧化铬催化剂合成甲醇。

Fischer及Tropsch在1927年成功地由合成气合成烃类。

在1900~1920年期间，首次认识到反应物吸附在催化剂表面上是催化反应重要步骤。并提出了Langmuir-Hinshelwood及Rideal-Eley机理。气体吸附在固体上，特别是氢的吸附有许多现象还未被人们所认识清楚。例如，为什么吸附的氢量是不同的，而像钨之类的物质实际上却能吸附如此多的氢，这些都是没有搞清楚的。

20世纪20年代主要进展是H.S.Taylor区分了活化吸附、化学吸附及物理吸附间的差别。同时他还发展了活性中心的概念。

20世纪30年代，在吸附研究基础上又获得许多进展：

(1) 1933年发现了同位素在吸附研究中的应用。

(2) Brunauer及Emmett发明了如何利用物理吸附测定催化剂表面积及孔结构。

(3) Beeck将金属蒸发膜用于催化基础研究上。

(4) Roberts制成钨丝——因钨丝能加热到红热而足以净化金属表面，所以，首次获得可供研究的“洁净”表面。

(5) Rideal制成了其它金属丝及金属膜。

在一个时期，吸附研究支配了催化科学的发展，同时一些新技术获得应用。20世纪50年代，注意力转移到活性中心与被吸附物间相互作用的性质上，而在今天，光谱方法已不断揭示催化剂中有关成键的信息。

图1-3给出了催化研究进展概貌。过去六十年中，许多人为开发新的催化过程而积极努力，由哈尔康(Halcon)国际公司汇编的最新工艺过程^[5]列于表I中。其它重要的催化剂开发，包括莫比尔(Mobil)石油公司发明的ZSM沸石

1750	1800	1850	1900	1925	1950	1975	1990	1990
未用	SO ₃	CO ₂ SO ₃	Cl ₂	HNO ₃ NH ₃	H ₂ H ₂ O ₂			
	NO	Pt	Pt CuCl ₂	Pt Fe	Ni Pd			
未用				脂肪 + H ₂ CH ₃ CH ₃	CH ₃ CHO CO 插入			
				Ni ZnO - Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ PdCl ₂ CH ₃ COOH	(丙酮) 固定化酶			
未用				邻苯二甲酸 酯	Bi-Mo-PO ₄			
				Pt (催化合成过程)	由加氢脱烷基化得到芳烃			
				聚合	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 金属络合物			
				Na 过氧化物 AlR ₃ Li	第三代催化剂			
				TiCl ₃ 催化剂	齐格勒-纳塔催化剂			
未用				烃基化	加氢裂解			
				H ₂ SO ₄ HF	裂解	ZSM		
				煤 + H ₂ CO + H ₂ → 液体烃类	分子筛			
				→ 液体烃类	Co-ThO ₂ -SiO ₂			
				Fe ₂ O ₃ MnO ₂ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	裂解	重整		
				聚合	多金属	催化消音器		
				H ₃ PO ₄ 临氢重整	燃料电池			
				MoO ₃ -Al ₂ O ₃ Pt-Al ₂ O ₃				合成燃料

图 1-3 催化研究进展概貌

① 根据“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”
(Third Edition) 改编。