

高 职 高 专 系 列 教 材

HUAGONG CUIHUAJI YINGYONG JISHU

# 化工催化剂 应用技术

主 编：牛治刚

副主编：赵立祥 李 倩

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高职高专系列教材

主要内容

本课程以基础理论为基础，介绍催化剂的基本概念、分类、性质、应用等。第一章介绍催化剂的基本概念，第二章介绍催化剂的分类，第三章介绍催化剂的性质，第四章介绍催化剂的应用。本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

# 化工催化剂应用技术

主 编：牛治刚

副主编：赵立祥 李 倩

本书共分10章。第一章介绍催化剂的基本概念，第二章介绍催化剂的分类，第三章介绍催化剂的性质，第四章介绍催化剂的应用。本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书在编写过程中，力求做到理论与实际相结合，力求做到由浅入深，循序渐进。本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

本书可作为高职高专院校化工类专业及相关专业的教材，也可供从事化工工作的工程技术人员参考。

中国石化出版社

## 内 容 提 要

全书共分两篇10章:第一篇基础理论篇,介绍了催化剂的基本概念、基本原理及基本知识,包括绪论、催化剂与催化作用、催化剂生产技术、催化剂表征及其评价、催化剂使用与保护等内容;第二篇应用技术篇,介绍了有关领域的催化过程,包括石油炼制和石油化工催化过程、煤化工催化过程、精细化工催化过程、无机化工催化过程、环境保护及其他新型催化剂等。为了让学生了解更多催化剂相关知识,每章都设有“知识拓展”,以达到拓展学生素质的目的。

本书可作为高职高专院校化学工程与工艺及相近专业作为教材使用,也可供从事工业催化技术工作的工程技术人员阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工催化剂应用技术/牛治刚,赵立祥,李倩主编.  
—北京:中国石化出版社,2013.7  
高职高专系列教材  
ISBN 978-7-5114-2234-7

I. ①化… II. ①牛… ②赵… ③李… III. ①化工生产—催化剂—高等职业教育—教材 IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 139689 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

## 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 16.25 印张 408 千字

2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

# 前言

人类有目的地使用催化剂已有两千余年的历史。20 世纪下半叶,催化技术获得了空前的发展,化学工业产品种类的增多,生产规模的扩大,无不借助于催化剂和催化技术。目前,催化剂已经渗透在人类生活的各个方面,是现代化学工业的基石。

《化工催化剂应用技术》主要针对化工类高职高专学生,全面介绍了催化剂的定义及组成、催化作用基本理论、催化剂生产技术,催化剂的使用与保护,对常用化学工业催化剂进行了分类介绍,对新型催化剂的研究进展情况以及在工业中的应用情况也作了相应的介绍。重点突出了广泛应用的多相固体催化剂的制造方法和使用技术以及在石油炼制、煤化工、精细化工、无机化工等相关领域的具体应用,列举了一系列在实际应用中具有代表性的典型实例。

全书共分两篇 10 章:第一篇基础理论。本篇通过 5 章内容介绍了催化剂的基本概念、基本原理及基本知识,为不同专业的学生提供催化剂的基本理论及要点,重在强基础。第二篇应用技术。本篇从石油化工、煤化工、无机化工、精细化工等不同领域出发,通过 5 章内容,讨论了常见催化剂的应用技术。同时,根据国内高职高专院校所开设专业的实际情况以及化学工业产业发展方向,介绍了典型催化剂应用实例,旨在重应用。每章都设有“知识拓展”,目的是让学生了解更多催化剂相关知识,达到拓展学生素质的目的。

针对高职高专院校化工类专业工业催化课程内容多和学时少的特点,笔者在成书过程中一方面贯彻以“素质为基础、能力为本位”的教育教学指导思想,满足学生“必须,够用”的原则,另一方面在内容选取上注重了既要广还要有一定深度的要求。内容上力求做到理论与实践紧密结合,深入浅出地介绍基本理论知识,并辅以大量工业实例,帮助学生加深理解。本书可作为高职高专院校化学工程与工艺及相近专业教材使用,也可供从事工业催化技术工作的工程技术人员阅读参考。

本书由兰州石化职业技术学院牛治刚[第一章、第二章、第三章、第四章(第一节、第二节)]、赵立祥[第四章(第三节)、第五章、第六章、第七章(第一节、第二节、第三节)]、李倩[第七章(第四节)、第八章、第九章、第十章]共同完成。全书由牛治刚统稿,由兰州石化职业技术学院王焕梅教授主审。

由于编者水平有限,书中疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

|                     |    |       |
|---------------------|----|-------|
| 第 6 章 石油炼制和石油化工催化过程 | 编者 | (123) |
| 6.1 概述              |    | (125) |
| 6.2 催化裂化            |    | (126) |
| 6.3 催化重整            |    | (133) |
| 6.4 加氢处理            |    | (139) |
| 6.5 加氢氧化            |    | (144) |
| 6.6 乙烯及其初级衍生物催化过程   |    | (147) |

# 目 录

## 第一篇 基础理论

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 第1章 绪论              | (1)   |
| 1.1 催化剂与催化过程发展简史    | (1)   |
| 1.2 催化剂的地位与作用       | (6)   |
| 1.3 催化剂工业的发展方向      | (15)  |
| 第2章 催化剂与催化作用        | (17)  |
| 2.1 催化剂的定义及分类       | (17)  |
| 2.2 催化剂的组成          | (22)  |
| 2.3 催化剂的基本特性与使用性能要求 | (28)  |
| 2.4 催化作用基础          | (32)  |
| 第3章 催化剂生产技术         | (41)  |
| 3.1 固体催化剂的制备方法      | (41)  |
| 3.2 催化剂与载体的成型技术     | (64)  |
| 3.3 典型固体催化剂的制备实例    | (72)  |
| 第4章 催化剂表征及其评价       | (82)  |
| 4.1 催化剂性能评价概述       | (82)  |
| 4.2 催化剂宏观物理性质的测定    | (87)  |
| 4.3 催化剂微观性质的测定      | (96)  |
| 第5章 催化剂使用与保护        | (103) |
| 5.1 催化剂运输与装卸        | (103) |
| 5.2 催化剂活化与钝化        | (109) |
| 5.3 催化剂失活与再生        | (112) |
| 5.4 催化剂寿命与判废        | (121) |

## 第二篇 应用技术

|                   |       |
|-------------------|-------|
| 第6章 石油炼制和石油化工催化过程 | (125) |
| 6.1 概述            | (125) |
| 6.2 催化裂化          | (126) |
| 6.3 催化重整          | (133) |
| 6.4 加氢处理          | (139) |
| 6.5 加氢裂化          | (144) |
| 6.6 乙烯及其初级衍生物催化过程 | (147) |

|      |                     |       |
|------|---------------------|-------|
| 6.7  | 丙烯及其初级衍生物催化过程 ..... | (153) |
| 6.8  | 碳四组分主要催化过程 .....    | (156) |
| 第7章  | 煤化工催化过程 .....       | (165) |
| 7.1  | 概述 .....            | (165) |
| 7.2  | 费-托合成催化剂 .....      | (166) |
| 7.3  | 直接液化催化剂 .....       | (172) |
| 7.4  | 甲醇合成催化剂 .....       | (174) |
| 第8章  | 精细化工催化过程 .....      | (185) |
| 8.1  | 概述 .....            | (185) |
| 8.2  | 氧化反应 .....          | (186) |
| 8.3  | 还原反应 .....          | (188) |
| 8.4  | 酸碱催化反应 .....        | (191) |
| 8.5  | 不对称催化反应 .....       | (198) |
| 第9章  | 无机化工催化过程 .....      | (208) |
| 9.1  | 概述 .....            | (208) |
| 9.2  | 脱硫催化剂 .....         | (208) |
| 9.3  | 烃类转化催化剂 .....       | (214) |
| 9.4  | 一氧化碳变换催化剂 .....     | (221) |
| 9.5  | 甲烷化催化剂 .....        | (226) |
| 9.6  | 氨合成催化剂 .....        | (227) |
| 第10章 | 环境保护及其他新型催化剂 .....  | (233) |
| 10.1 | 环境友好概念的产生 .....     | (233) |
| 10.2 | 空气污染治理的催化技术 .....   | (233) |
| 10.3 | 工业废液的催化净化技术 .....   | (241) |
| 10.4 | 环境友好催化技术实例 .....    | (242) |
| 10.5 | 生物催化技术 .....        | (246) |
| 参考文献 | .....               | (253) |

# 第一篇 基础理论

## 导 读

本章主要介绍了催化剂的发展简史、发展现状、发展方向、国内外著名催化剂专家简况以及催化剂的地位与作用。通过本章的学习,要求学生了解催化剂的发展概况及前景展望;重点掌握催化剂的地位与作用。

## 第 1 章 绪论

### 1.1 催化剂与催化过程发展简史

#### 1.1.1 世界工业催化剂的发展

##### 1.1.1.1 萌芽时期(20 世纪以前)

催化剂工业发展史与工业催化过程的开发及演变密切相关。1740 年英国医生 J. 沃德在伦敦附近建立了一座用硫黄和硝石制造硫酸的工厂,接着,1746 年英国 J. 罗巴克建立了铅室反应器,生产过程中由硝石产生的氧化氮实际上是一种气态的催化剂,这是利用催化技术从事工业规模生产的开端。1831 年 P. 菲利普斯获得二氧化硫在铂催化剂上氧化成三氧化硫的英国专利;19 世纪 60 年代,开发了以氯化铜为催化剂使氯化氢进行氧化以制取氯气的迪肯过程。1875 年德国人 E·雅各布在克罗伊茨纳赫建立了第一座生产发烟硫酸的接触法装置,并制造了所需的铂催化剂,这是固体工业催化剂的先驱。

铂是第一个工业催化剂,现在铂仍然是许多重要工业催化剂中的催化活性组分。19 世纪,工业催化剂的品种少,且都采用手工作坊的方式生产。由于催化剂在化工生产中的重要作用,自工业催化剂问世以来,其制造方法就被视为秘密。

##### 1.1.1.2 奠基时期(20 世纪初)

在这一时期,制成了一系列重要的金属催化剂,催化活性组分也由金属扩大到了氧化物,液体酸催化剂的使用规模扩大。制造者开始利用较为复杂的配方来开发和改善催化剂,并运用高度分散可提高催化活性的原理,设计出有关的制造技术,例如沉淀法、浸渍法、热熔融法、浸取法等,成为现代催化剂工业中的基础技术。催化剂载体的作用及其选择也受到重视,选用的载体包括硅藻土、浮石、硅胶、氧化铝等。为了适应于大型固定床反应器的要求,在生产工艺中出现了成型技术,已有条状和锭状催化剂投入使用。这一时期已有较大的生产规模,但品种较为单一,除自产自用外,某些广泛使用的催化剂已作为商品进入市场。同时,工业生产的进步推动了催化理论的快速发展。1925 年 H. S. 泰勒提出活性中心理论,这对以后催化剂制造技术的发展起了重要作用。

### 1. 金属催化剂

20 世纪初, 在英国和德国建立了以镍为催化剂的油脂加氢制取硬化油的工厂, 1913 年, 德国巴登苯胺纯碱公司用磁铁矿为原料, 经热熔法并加入助剂以生产铁系氨合成催化剂。1923 年 F. 费歇尔以钴为催化剂, 从一氧化碳加氢制烃取得成功。1925 年, 美国 M. 雷尼获得制造骨架镍催化剂的专利并投入生产。这是一种从 Ni-Si 合金用碱浸去硅而得的骨架镍。1926 年, 法本公司用铁、锡、钼等金属为催化剂, 从煤和焦油经高压加氢液化生产液体燃料, 这种方法称柏吉斯法。该阶段奠定了制造金属催化剂的基础技术, 包括过渡金属氧化物、盐类的还原技术和合金的部分萃取技术等, 催化剂的材质也从铂扩大到铁、钴、镍等较便宜的金属。

### 2. 氧化物催化剂

鉴于 19 世纪已开发的二氧化硫氧化用铂催化剂易被原料气中的砷所毒化, 出现了两种催化剂配合使用的工艺。德国曼海姆装置中第一段采用活性较低的氧化铁为催化剂, 剩余的二氧化硫再用铂催化剂进行第二段转化。这一阶段, 开发了抗毒能力高的负载型钒氧化物催化剂, 并于 1913 年在德国巴登苯胺纯碱公司用于新型接触法硫酸厂, 其寿命可达几年至十年之久。20 年代以后, 钒氧化物催化剂迅速取代原有的铂催化剂, 并成为大宗的商品催化剂。制硫酸催化剂的这一变革, 为氧化物催化剂开辟了广阔前景。

### 3. 液态催化剂

1919 年美国新泽西标准油公司开发了以硫酸为催化剂从丙烯水合制异丙醇的工业过程, 1920 年建厂, 至 1930 年, 美国联合碳化物公司又建成乙烯水合制乙醇的工厂。这类液态催化剂均为简单的化学品。

#### 1.1.1.3 大发展时期(20 世纪 30~60 年代)

此阶段工业催化剂生产规模扩大, 品种增多。在第二次世界大战前后, 由于对战略物资的需要, 燃料工业和化学工业迅速发展而且相互促进, 新的催化过程不断出现, 相应地催化剂工业也得以迅速发展。首先由于对液体燃料的大量需要, 石油炼制工业中催化剂用量很大, 促进了催化剂生产规模的扩大和技术进步。移动床和流化床反应器的兴起, 使得催化剂工业创立了新的成型方法, 包括小球、微球的生产技术。同时, 由于生产合成材料及其单体方法的陆续出现, 工业催化剂的品种迅速增多。这一时期开始出现生产和销售工业催化剂的大型工厂, 其中有些工厂已开始多品种生产。

#### 1. 工业催化剂生产规模的扩大

这一时期曾对合成燃料和石油工业的发展起了重要作用。继柏吉斯过程之后, 1933 年, 在德国, 鲁尔化学公司利用费歇尔的研究成果, 兴建了以煤为原料从合成气制烃的工厂, 并生产所需的钴负载型催化剂, 以硅藻土为载体。该制烃工业生产过程称费歇尔-托罗普施过程, 简称费-托合成, 第二次世界大战期间在德国大规模采用, 40 年代又在南非建厂。1936 年 E. J. 胡德利开发成功经过酸处理的膨润土催化剂, 用于固定床石油催化裂化过程, 生产辛烷值为 80 的汽油, 这是现代石油炼制工业的重大成就。1942 年, 美国格雷斯公司戴维森化学分部推出用于流化床的微球形合成硅铝裂化催化剂, 不久即成为催化剂工业中产量最大的品种。

#### 2. 工业催化剂品种的增加

首先开发了以煤为资源经乙炔制化学品所需的多种催化剂, 其中制合成橡胶所需的催化剂开发最早。1931~1932 年从乙炔合成橡胶单体 2-氯-1, 3-丁二烯的技术开发中,

用氯化亚铜催化剂由乙炔生产乙烯基乙炔；40年代，以锂、铝及过氧化物为催化剂分别合成丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶的工业技术相继出现，这些反应均为液相反应。为了获得有关的单体，也出现了许多固体催化剂。第二次世界大战期间出现了丁烷脱氢制丁二烯用  $\text{Cr}-\text{Al}-\text{O}$  催化剂，40年代中期投入使用。同一时期开发了乙苯脱氢生产苯乙烯用氧化铁系催化剂。聚酰胺纤维（尼龙66）的生产路线，在30年代后半期建立后，为了获得大量的单体，40年代生产出苯加氢制环己烷用固体镍催化剂，并开发了环己烷液相氧化制环己酮（醇）用钴系催化剂。这一时期还开发了烯烃羰基合成用钴系络合催化剂。

在此阶段固体酸催化剂的生产和使用促进了固体酸催化剂理论的发展。为获得生产TNT炸药的芳烃原料，1939年美国标准油公司开发了临氢重整技术，并生产所需的氧化铂-氧化铝、氧化铬-氧化铝催化剂。1949年美国环球油品公司开发了长周期运转半再生式的固定床作业的铂重整技术，生产含铂和氧化铝的催化剂。在这种催化剂中，氧化铝不仅作为载体，也是作为活性组分之一的固体酸，是第一个重要的双功能催化剂。

50年代由于丰富的中东石油资源的开发，油价低廉，石油化工迅猛发展。与此同时，在催化剂工业中逐渐形成几个重要的产品系列，即石油炼制催化剂、石油化工催化剂和以氨合成为中心的无机化工催化剂。在催化剂生产上配方越来越复杂，这些催化剂包括用金属有机化合物制成的聚合用催化剂，为谋求高选择性而制作的多组元氧化物催化剂，高选择性的加氢催化剂，以及结构规整的分子筛催化剂等。由于化工科学技术的进步，形成工业催化剂品种迅速增多的局面。

### 3. 有机金属催化剂的生产

过去所用的均相催化剂多数为酸、碱或简单的金属盐。1953年德国K. 齐格勒开发了常压下使乙烯聚合的催化剂  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ，于1955年投入使用；1954年意大利G. 纳塔开发了  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_3$  体系用于丙烯等规聚合，1957年在意大利建厂投入使用。自从这一均相催化剂作为商品进入市场后，催化剂工业中开始生产某些有机金属化合物。目前，催化剂工业中，聚合用催化剂已成为重要的生产部门。

### 4. 选择性氧化用混合催化剂的发展

选择性氧化是获得有机化学品的重要方法之一，早已开发的氧化钒和氧化钼催化剂，选择性都不够理想，于是大力开发适于大规模生产用的高选择性氧化催化剂。1960年俄亥俄标准油公司开发的丙烯氨氧化合成丙烯腈工艺技术工业化，使用复杂的铋-钼-磷-氧/二氧化硅催化剂，后来发展成为含铋、钼、磷、铁、钴、镍、钾7种金属组元的氧化物负载在二氧化硅上的催化剂。60年代还开发了用于丁烯氧化制顺丁烯二酸酐的钒-磷-氧催化剂，用于邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐的钒-钛-氧催化剂，乙烯氧氯化用的氯化铜催化剂等，均属负载型固体催化剂。在生产方法上，由于浸渍法的广泛使用，生产各种不同性质的载体也成为该工业的重要内容，包括不同牌号的氧化铝、硅胶及某些低比表面积载体。由于流化床反应技术从石油炼制业移植到化工生产，现代催化剂厂也开始用喷雾干燥技术生产微球形化工催化剂。在均相催化选择性氧化中最重要的成就是1960年乙烯直接氧化制乙醛的大型装置投产，用氯化钼-氧化铜催化剂制乙醛的这一方法称瓦克法。

### 5. 加氢精制催化剂的改进

为了发展石油化工，出现了大量用于石油裂解馏分加氢精制的催化剂，其中不少是以前一时期的金属加氢催化剂为基础予以改进而成的。此外，还开发了裂解汽油加氢脱二烯烃用的镍-硫催化剂和钴-钼-硫催化剂，以及烃液相低温加氢脱除炔和二烯烃的钨

催化剂。

## 6. 分子筛催化剂的崛起

50 年代中期,美国联合碳化物公司首先生产 X 型和 Y 型分子筛,它们是具有均一孔径的结晶型硅铝酸盐,其孔径为分子尺寸数量级,可以筛分分子。1960 年用离子交换法制得的分子筛,增强了结构稳定性。1962 年催化裂化用小球分子筛催化剂在移动床中投入使用,1964 年 XZ-15 微球分子筛在流化床中使用,将石油炼制工业技术水平提高到一个新的高度。自分子筛出现后,1964 年联合石油公司与埃索标准油公司推出载金属分子筛裂化催化剂。继 60 年代在炼油工业中取得的成就,70 年代以后在化学工业中开发了许多以分子筛催化剂为基础的重要催化过程。在此时期,石油炼制工业催化剂的另一成就是 1967 年出现的铂-铈/氧化铝双金属重整催化剂。

## 7. 大型合成氨催化剂系列的形成

60 年代起合成氨工业中由烃类制氢的原料由煤转向石脑油和天然气。1962 年美国凯洛格公司与英国卜内门化学工业公司(ICI)分别开发了使用碱或碱土金属的负载型镍催化剂,可在加压条件下作业(3.3MPa)而不致积炭,这样有利于大型合成氨厂的节能。烃类蒸汽转换催化剂、加氢脱硫催化剂、高温变换催化剂、低温变换催化剂、氨合成催化剂、甲烷化催化剂等构成了合成氨系列催化剂。

### 1.1.1.4 更新换代时期(20 世纪 70~80 年代)

在这一阶段,高效率的络合催化剂相继问世;为了节能而发展了低压作业的催化剂;固体催化剂的造型渐趋多样化;出现了新型分子筛催化剂;开始大规模生产环境保护催化剂;生物催化剂受到重视。各大型催化剂生产企业纷纷加强研究和开发部门的力量,以适应催化剂更新换代周期日益缩短的趋势,力争领先,并加强对用户的指导性服务,出现了经营催化剂的跨国公司,其重要特点是:

#### 1. 高效络合催化剂的出现

60 年代,曾用钴络合物为催化剂进行甲醇羰基化制乙酸的研发,但操作压力很高,而且选择性不好。1970 年左右出现了孟山都公司开发的低压法甲醇羰基化工艺,使用选择性很高的铑络合物催化剂。后来又开发了膦配位基改性的铑络合物催化剂,用于丙炔氢甲酰化制丁醛。这种催化剂与原有的钴络合物催化剂比较,具有很高的正构醛选择性,而且操作压力低,1975 年以后美国联合碳化物公司大规模使用。70 年代,开始出现利用铑络合物催化剂,从  $\alpha$ -氨基丙烯酸加氢制备手性氨基酸,这些催化剂均用于均相催化系统。继铂和钯之后,大约经历了一个世纪,铑成为用于催化剂工业的又一贵金属。在碳一化学发展中,铑催化剂将具有重要意义。一氧化碳与氢直接合成乙二醇所用的铑络合物催化剂正在开发。络合催化剂的另一重大进展是 70 年代开发的高效烯烃聚合催化剂,这是由四氯化钛-烷基铝体系负载在氯化镁载体上形成的负载型络合催化剂,其效率极高,1 克钛可生产数十至近百万克聚合物,因此不必从产物中分离催化剂,可降低生产过程的能耗。

#### 2. 固体催化剂的工业应用

1966 年英国卜内门化学工业公司开发了低压合成甲醇催化剂,用铜-锌-铝-氧催化剂代替了以往高压法中使用的锌-铬-铝-氧催化剂,使过程压力从 24~30MPa 降至 5~10MPa,可适应当今烃类蒸汽转化制氢流程的压力范围,达到节能的目的。这种催化剂在 70 年代投入使用。为了达到提高生产负荷、节约能量的目标,70 年代以来固体催化剂形

状日益多样化,出现了诸如加氢精制中用的三叶形、四叶形催化剂,汽车尾气净化用的蜂窝状催化剂,以及合成氨用的球状、轮辐状催化剂。对于催化活性组分在催化剂中的分布也有一些新的设计,例如裂解汽油一段加氢精制用的钨/氧化铝催化剂,使活性组分集中分布在近外表层。

### 3. 分子筛催化剂的工业应用

继石油炼制催化剂之后,分子筛催化剂也成为石油化工催化剂的重要品种。70年代初期,出现了用于二甲苯异构化的分子筛催化剂,代替了以往的铂/氧化铝;开发了甲苯歧化用的丝光沸石(M-分子筛)催化剂。1974年莫比尔石油公司开发了ZSM-5分子筛,用于择形重整,可使正构烷烃裂化而不影响芳烃。70年代末期开发了用于苯烷基化制乙苯的ZSM-5分子筛催化剂,取代了以往的三氯化铝。80年代初,开发了催化甲醇合成汽油的ZSM-5分子筛催化剂。在开发资源、发展碳一化学中,分子筛催化剂将具有重要作用。

### 4. 环境保护催化剂的工业应用

1975年美国杜邦公司生产汽车尾气净化催化剂,采用的是铂催化剂,金属铂用量很大,1979年占美国用铂总量的57%,达23.33t。目前,环保催化剂与化工催化剂(包括合成材料、有机合成和合成氨等生产过程中用的催化剂)和石油炼制催化剂并列为催化剂工业中的三大领域。

### 5. 生物催化剂的工业应用

在化学工业中使用生化方法的过程增多。60年代中期,酶固定化的技术进展迅速。1969年,用于拆分乙酰基-DL-氨基酸的固定化酶投入使用。70年代以后,制成了多种大规模应用的固定化酶。1973年制成生产高果糖糖浆的葡萄糖异构酶,不久即大规模使用。1985年,丙烯腈水解酶投入工业使用。生物催化剂的发展将引起化学工业生产的巨大变化。

此外,还发展了用于能源工业的催化剂,例如燃料电池中用铂负载于碳或镍上作催化剂,以促进氢与氧的化合。

## 1.1.2 中国催化剂工业的发展

我国第一个催化剂生产车间是南京永利宁厂触媒部(1959年改名为南京化学工业公司催化剂厂),于1950年开始生产AI型合成氨催化剂、C-2型一氧化碳高温变换催化剂和用于二氧化硫氧化的VI型钒催化剂,以后逐步完成了合成氨工业所需各种催化剂的生产。80年代中国开始生产天然气及轻油蒸汽转化用负载型镍催化剂。至1984年已有40多家单位生产硫酸、硝酸、合成氨工业用催化剂。

为发展燃料化工,50年代初期我国开始生产页岩油加氢用硫化钨-白土、硫化钨-活性炭、硫化钨-白土及纯硫化钨、硫化钨催化剂、费托合成用钴系催化剂,1960年起生产叠合用磷酸-硅藻土催化剂。60年代初期,我国开始石油炼制催化剂的工业生产。当时,石油裂化催化剂最先在兰州炼油厂生产,1964年小球硅铝裂化催化剂厂建成投产。70年代开始生产稀土-X型分子筛和稀土-Y型分子筛。70年代末在长岭炼油厂催化剂厂,开始生产共胶法硅铝载体稀土-Y型分子筛,以后在齐鲁石化公司催化剂厂开始生产高堆比、耐磨半合成稀土-Y型分子筛。60年代起我国即开始发展重整催化剂,开始生产铂催化剂,70年代先后生产出双金属铂-铈催化剂及多金属重整催化剂。在加氢精制方面,开始生产钨-钴及钨-镍重整预加氢催化剂,70年代开始生产钨-钴-镍低压预加氢催化剂,80年

代开始生产三叶形加氢精制催化剂。

为了发展有机化学工业,50年代末至60年代初开始制造乙苯脱氢用铁系催化剂,乙炔与氯化氢加成制氯乙烯的氯化汞/活性炭催化剂,流化床萘氧化制苯酐用氧化钒催化剂,以及骨架镍加氢催化剂等。60年代中期为适应中国石油化工发展的需要,新生产的催化剂品种迅速增多,至80年代已生产多种精制烯烃的选择性加氢催化剂,并开始生产丙烯氨化氧化用微球型氧化物催化剂,乙烯与乙酸氧化制乙酸乙烯酯的负载型金属催化剂,高效烯烃聚合催化剂以及治理工业废气的蜂窝状催化剂等。

## 1.2 催化剂的地位与作用

催化剂是影响化学反应的重要媒介物,是开发和生产诸多化工产品的关键。在现代化学工业和石化工业、食品工业及其他一些工业部门中,广泛使用催化剂。据估计,现代石化工业和化学工业生产,80%以上采用催化过程。新开发的产品中,采用催化的比例高于传统产品,有机产品生产中的比例又高于无机产品。

工业催化剂是小产量、高附加产值的特殊精细化学品。再者,许多重要的石油化工过程,不用催化剂时,其化学反应速率非常缓慢,或者根本无法进行工业生产。采用催化方法可以加速化学反应,广辟自然资源,促进技术革新,大幅度地降低产品成本,提高产品质量,并且合成用其他方法不能得到的产品。因此,催化剂在工业中对提高其间接经济效益的作用更大。

随着世界工业的发展,保护人类赖以生存的大气、水源和土壤,防止环境污染是一项刻不容缓的任务。这就要求尽快地改造引起环境污染的现有工艺,并研发无污染物排出的新工艺,以及大力开发有效治理废渣、废水和废气污染的化工过程和催化剂。在这方面,催化剂也起着越来越重要的作用,具有极大的社会效益,并且还将对人类社会的可持续发展做出重大的贡献。

总之,可以说没有催化剂就没有近代的化学工业,催化剂是化学工业的基石。以下几方面的典型实例,可说明催化剂对化学工业乃至整个国计民生的重要作用。

### 1.2.1 合成氨及合成甲醇催化剂

合成氨工业,对于世界农业生产的发展,乃至对于整个人类物质文明的进步,都是具有重大历史意义的事件。氨是世界上最大的工业合成化学品之一,主要用作肥料。中国是第一大氮肥生产和消费国。

正是合成氨铁系催化剂的发现和应用,才实现了用工业的方法从空气中获得氮,进而廉价地制得了氨。此后各种催化剂的研发与合成氨工艺过程的完善化相辅相成。到今天,现代化大型合成氨厂中几乎所有工序都采用催化剂。图1-1是典型的现代化合成氨厂工艺流程示意图。表1-1列举了现代化合成氨厂所用催化剂。

工业氨由氮气和氢气合成。氮气从空气中获取,氢气从含氢的水或烃(天然气、石脑油、重油等)中获取。各种工业合成氨工艺路线的不同,本质在于其制氢路线的区别。其中,由水电解法、水煤气法或重油部分氧化法制氢是非催化过程。世界上现代化的大型合成氨厂,多数采用技术先进、经济合理的烃类水蒸气转化法,按下列反应制得氢,进而制氨。

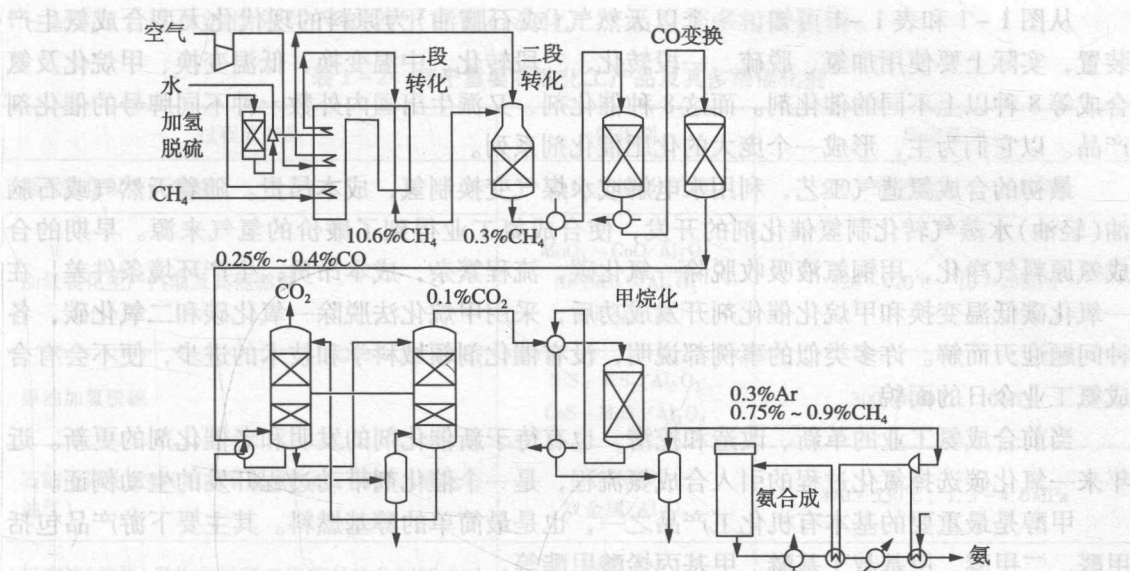
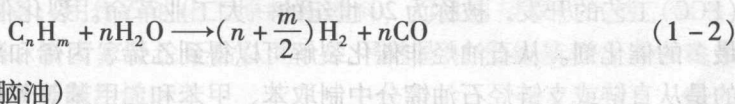


图 1-1 以天然气为原料生产合成氨的工艺流程示意图<sup>[10]</sup>

表 1-1 天然气或石脑油水蒸气转化制氢所用催化剂

| 催化反应器名称              | 加氢反应炉            | 脱硫塔    |           | 一段转化炉     | 二段转化炉      | 一氧化碳变换炉                        |                 |           | 甲烷化炉      | 氨合成塔                           |
|----------------------|------------------|--------|-----------|-----------|------------|--------------------------------|-----------------|-----------|-----------|--------------------------------|
| 催化剂名称                | 钨酸钴催化剂           | 钨酸钴催化剂 | 氧化锌脱硫剂    | 一段转化催化剂   | 二段转化催化剂    | 中变催化剂                          | 低变防护剂           | 低变催化剂     | 甲烷化催化剂    | 氨合成催化剂                         |
| 使用前活性组分              | MoO <sub>3</sub> |        | ZnO       | NiO       | NiO        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO 或 CuO - ZnO | CuO       | NiO       | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 使用后活性组分              | MoS <sub>2</sub> |        | ZnO       | Ni        | Ni         | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | ZnO 或 CuO - ZnO | Cu        | Ni        | Fe                             |
| 操作温度/℃               | 350 ~ 430        |        | 350 ~ 430 | 500 ~ 800 | 800 ~ 1000 | 300 ~ 500                      | 200 ~ 280       | 200 ~ 280 | 250 ~ 400 | 400 ~ 500                      |
| 操作压力/MPa             | 3                |        | 3         | 3         | 3          | 3                              | 3               | 3         | 3         | 20 ~ 30                        |
| 催化剂装量/m <sup>3</sup> | 10 ~ 50          |        | 26 ~ 60   | 16 ~ 26   | 25 ~ 30    | 50 ~ 75                        | 5 ~ 10          | 60 ~ 65   | 20 ~ 30   | 30 ~ 50                        |
| 预期寿命/a               | 3 ~ 4            |        | 取决于进气硫含量  | 3 ~ 4     |            | 3 ~ 4                          |                 | 2 ~ 3     | 3 ~ 5     | 4 ~ 5                          |
| 保证寿命/a               | 1                |        | 1 ~ 2     | 1         | 1 ~ 2      | 1                              |                 | 1         | 1 ~ 2     | 1 ~ 3                          |



从图 1-1 和表 1-1 可知,一个以天然气(或石脑油)为原料的现代化大型合成氨生产装置,实际上要使用加氢、脱硫、一段转化、二段转化、中温变换、低温变换、甲烷化及氨合成等 8 种以上不同的催化剂。而这 8 种催化剂,又派生出国内外数十种不同牌号的催化剂产品。以它们为主,形成一个庞大的化肥催化剂系列。

最初的合成氨造气工艺,利用水电解或水煤气变换制氢,成本昂贵。随着天然气或石脑油(轻油)水蒸气转化制氢催化剂的开发,使合成氨工业得到了廉价的氢气来源。早期的合成氨原料气净化,用铜氨液吸收脱除一氧化碳,流程繁杂,成本昂贵,生产环境条件差,在一氧化碳低温变换和甲烷化催化剂开发成功后,采用甲烷化法脱除一氧化碳和二氧化碳,各种问题迎刃而解。许多类似的事例都说明,没有催化剂领域科学和技术的进步,便不会有合成氨工业今日的面貌。

当前合成氨工业的革新、改造和挖潜,也有待于新催化剂的发明和老催化剂的更新。近年来一氧化碳选择氧化过程的引入合成氨流程,是一个催化剂带动过程开发的生动例证。

甲醇是最重要的基本有机化工产品之一,也是最简单的醇基燃料。其主要下游产品包括甲醛、二甲醚、甲基叔丁基醚、甲基丙烯酸甲酯等。

合成甲醇是合成氨的姊妹工业,因为两者的原料路线和工艺流程都极为相似。例如,按式(1-1)或式(1-2)反应,调节两反应条件,并且进行式(1-3)的变换反应,则烃类水蒸气转化反应最终可得一氧化碳和氢气为主的甲醇合成气,进而可以由它们合成甲醇。该反应与合成氨有相近的高压条件,但却有各不相同的合成催化剂。合成甲醇,同样也是一个需要多种催化剂的生产过程。而且同样地,合成甲醇所用的降低操作温度与压力的多种节能催化剂的开发,也是层出不穷,数十年来一直不断地进行着换代开发。目前,国内外采用的甲醇合成催化剂,主要有 Cu-Zn-Al 催化剂(中、低压法)和 Cu-Zn-Cr 催化剂(高压法)等。

### 1.2.2 催化剂与石油炼制及合成燃料工业

石油是当代工业的血液。石油工业的蓬勃兴起,是第二次世界大战后世界经济繁荣的主要支柱之一。

早期的石油炼制工业,从原油中分离出较轻的液态烃(汽油、煤油、柴油)和气态烃类作为工业和交通的能源。早期主要用蒸馏等物理方法,以非化学、非催化过程为主。

近代的石油炼制工业,为了扩大轻馏分燃料的收率并提高油品的质量,普遍发展了催化裂化、烷基化、加氢精制、加氢脱硫等新工艺。在这些新工艺的开发中,无一不伴有新催化剂的成功开发。

第二次世界大战后,随着新兴的石油化学工业的发展,许多重要的化工产品的起始原料由煤转向石油和天然气。乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯是有机合成和三大合成材料(塑料、橡胶、纤维)的基础原料。过去这些原料主要来源于煤和农副产品,产量非常有限,现在则大量地来自石油和天然气。当以石油和天然气生产石油化工基础原料时,广泛采用的方法有石油烃的热裂解和石油炼制过程中的催化重整,特别是流化床催化裂化(FCC)工艺的开发,被称为 20 世纪的一大工业革命。裂化催化剂是世界上应用最广、产量最多的催化剂。从石油烃非催化裂解可以得到乙烯、丙烯和部分丁二烯。催化重整的根本目的是从直链或支链烃石油馏分中制取苯、甲苯和二甲苯等芳烃。在上述这些生产过程中,裂解气选择加氢脱炔烃催化剂、催化重整催化剂的开发和不断进步,起着决定性的作用。表

1-2列出了从石油出发生产的若干重要石油化工产品及其多相催化剂。

表 1-2 若干重要石油化工产品及其多相催化剂

| 过程或产品                     | 催化剂                                                                                                                             | 反应条件                     |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 催化裂化以生产汽油                 | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 分子筛                                                                                        | 500 ~ 550℃, 0.1 ~ 2.0MPa |
| 加氢裂化生产汽油及其他燃料             | $\text{MoO}_3 - \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{Ni}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{Pd}/\text{分子筛}$ | 320 ~ 420℃, 10 ~ 20MPa   |
| 原油加氢脱硫                    | $\text{NiS} - \text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{CoS} - \text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$                           | 300 ~ 450℃, 10MPa        |
| 石脑油催化重整(制高辛烷值汽油、芳烃、液化石油气) | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>双金属/ $\text{Al}_2\text{O}_3$                                                               | 470 ~ 530℃, 1.3 ~ 4.0MPa |
| 轻汽油(烷烃)异构化或间二甲苯异构化制邻或对二甲苯 | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$<br>$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$                                           | 400 ~ 500℃, 2 ~ 4MPa     |
| 甲苯脱甲基化制苯                  | $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$                                                                                            | 500 ~ 600℃, 2 ~ 4MPa     |
| 甲苯歧化制苯和二甲苯                | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$                                                                                | 420 ~ 550℃, 0.5 ~ 3.0MPa |
| 烯烃低聚生产汽油                  | $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{硅藻土}$<br>$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{活性炭}$                                                        | 200 ~ 240℃, 2 ~ 6MPa     |

在经历了约半个世纪高消耗量的开发使用后, 石油资源如今已面临日渐枯竭的前景。据预测, 石油大约还有 50 年的可开采期, 而天然气和煤则要长得多。加之, 当前世界煤、石油、天然气的消费结构与资源结构间比例失衡, 价廉而方便的石油消费过度。因此, 在未来“石油以后”的时代里, 如何获取新的产品取代石油, 以生产未来人类所必须的能源和化工原料, 已成为一系列重大而紧迫的研究课题。于是  $\text{C}_1$  化学应运而生。

$\text{C}_1$  化学主要研究含 1 个碳原子的化合物(甲烷、甲醇、一氧化碳、二氧化碳、氢氰酸等)参与的化学反应。目前已可按  $\text{C}_1$  化学的路线, 从煤和天然气出发, 生产出新型的合成燃料, 以及三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)、三苯(苯、甲苯、二甲苯)等重要的起始化工原料。这些新工艺的开发, 几乎毫无例外地需要首先解决催化剂这一关键问题。有关催化剂的开发, 目前已有程度不同的进展。

新型的合成燃料, 包括甲醇等醇基燃料、甲基叔丁基醚、二甲醚等醚基燃料以及合成汽油等烃基燃料。

由异丁烯与甲醇经催化反应而制得的甲基叔丁基醚(MTBE)是一种醚基燃料, 兼作汽油的新型抗爆添加剂, 取代污染空气的四乙基铅。由 2 分子甲醇催化脱水, 或由合成气( $\text{CO} + \text{H}_2$ )一步催化合成, 均可得二甲醚。二甲醚的燃烧性能和液化性能均与目前大量使用的液化石油气相近。它不仅可取代后者, 用作石油化工原料和燃料, 而且可望取代汽油、柴油, 作为污染较少的“环境友好”燃料。有专家经论证后认为, 二甲醚是 21 世纪新型合成燃料中之首选品种。二甲醚再催化脱水还可制乙烯。

由天然气催化合成汽油已在新西兰成功工业化, 使这个贫油而富产天然气的国家实现了

汽油的部分自给。

由甲醇经催化合成制乙烯、丙烯等低级烯烃，由甲烷催化氧化偶联制乙烯，都是目前正在大力开发并有初步成果的新工艺。由乙烯、丙烯在催化剂的作用下，通过低聚等反应可制取丁烯，进而制取丁二烯，以及其他更高级的烯烃。由低级烯烃等还可催化合成苯类化合物（苯、甲苯、二甲苯）。

### 1.2.3 基础无机化学工业用催化剂

以“三酸两碱”为核心的基础无机化工产品，品种不多，但产量巨大。硫酸是最基本的化工原料，曾被称为化学工业之母，是一个国家化学工业强弱的重要标志。硝酸为“炸药工业之母”，有重大的工业和国防价值。

早期的硫酸生产是以二氧化氮为催化剂在铅室塔内氧化二氧化硫制硫酸，设备庞大、硫酸浓度低。1918 年开发成功钒催化剂，其活性高、抗毒性好、价格低廉，使硫酸产品质量提高、产量增加、成本大幅度下降。

早期硝酸生产在原料上依赖于硝石，用浓硫酸分解硝石制取，成本高，生产能力小。之后发展的高温电弧法，使氮和氧直接化合为氮氧化物进而生产硝酸，能耗大。1913 年，在铂－钨催化剂的存在下实现了氨的催化氧化，在此基础上奠定了硝酸的现代生产方法，从而完全淘汰了历史上的硝石法和高温电弧法。生产工业原料气及主要无机化学品使用的多相催化剂见表 1-3。

表 1-3 生产工业原料气及主要无机化学品使用的多相催化剂

| 过程或产品                                                                                     | 催化剂(主要成分)                                                          | 反应条件                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 甲烷水蒸气转化 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$            | $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$                                  | $750 \sim 950^\circ\text{C}$ , $3.0 \sim 3.5\text{MPa}$      |
| CO 变换                                                                                     | $\text{Fe}/\text{氧化铬}$<br>$\text{Cu}/\text{ZnO}$                   | $350 \sim 450^\circ\text{C}$<br>$140 \sim 260^\circ\text{C}$ |
| 甲烷化(合成天然气)                                                                                | $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$                                  | $500 \sim 700^\circ\text{C}$ , $2 \sim 4\text{MPa}$          |
| 氨合成                                                                                       | $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ | $450 \sim 500^\circ\text{C}$ , $25 \sim 40\text{MPa}$        |
| $\text{SO}_2$ 氧化为 $\text{SO}_3$                                                           | $\text{V}_2\text{O}_5/\text{载体}$                                   | $400 \sim 500^\circ\text{C}$                                 |
| $\text{NH}_3$ 氧化为 $\text{NO}_2$ (制硝酸)                                                     | $\text{Pt}-\text{Rh}$ 网                                            | 约 $900^\circ\text{C}$                                        |
| Claus 法制硫 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 铝钒土, $\text{Al}_2\text{O}_3$                                       | $300 \sim 350^\circ\text{C}$                                 |

### 1.2.4 基本有机合成工业用催化剂

基本有机化学工业，在化学上是基于低分子有机化合物的合成反应。有机物反应有反应速率慢及副产物多的普遍规律。在这类反应中，寻找高活性和选择性的催化剂，往往成为其工业化的首要关键。故基本有机化学工业中催化反应的比例更高。在乙醇、环氧丙烷、丁醇、辛醇、1,4-丁二醇、乙酸、苯酐、苯酚、丙酮、顺丁烯二酸酐、环氧乙烷、甲醛、乙醛、环氧氯丙烷等生产中，无一不用到催化剂，分类举例如表 1-4。基本有机合成化学品，在加工其下游高分子化工和精细化工产品中，是关键的基础原料，故在近半个世纪以来，其产量有高速的增长。

表 1-4 生产基本有机合成化学品的多相催化过程

| 过程或产品                                                           | 催化剂                                                                                                                 | 反应条件                                         |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 加氢                                                              |                                                                                                                     |                                              |
| 甲醇合成 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$<br>$\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$                           | 250 ~ 400℃, 20 ~ 30MPa<br>230 ~ 280℃, 6MPa   |
| 油脂硬化                                                            | Ni/Cu                                                                                                               | 150 ~ 200℃, 0.5 ~ 1.5MPa                     |
| 苯制环己烷                                                           | 骨架镍贵金属                                                                                                              | 液相 200 ~ 225℃, 5MPa<br>气相 400℃, 2.5 ~ 3.0MPa |
| 醛和酮制醇                                                           | Ni, Cu, Pt                                                                                                          | 100 ~ 150℃, 3MPa                             |
| 酯制醇                                                             | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$                                                                                           | 250 ~ 300℃, 25 ~ 50MPa                       |
| 腈制胺                                                             | Co 或 Ni<br>(负载于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上)                                                                          | 100 ~ 200℃, 20 ~ 40MPa                       |
| 脱氢                                                              |                                                                                                                     |                                              |
| 乙苯制苯乙烯                                                          | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cr、K 的氧化物)                                                                                 | 500 ~ 600℃, 0.12MPa                          |
| 丁烷制丁二烯                                                          | $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$                                                                       | 500 ~ 600℃, 0.1MPa                           |
| 氧化                                                              |                                                                                                                     |                                              |
| 乙烯制环氧乙烷                                                         | Ag/载体                                                                                                               | 200 ~ 250℃, 1.0 ~ 2.2MPa                     |
| 甲醇制甲醛                                                           | Ag 晶体                                                                                                               | 约 600℃                                       |
| 苯或丁烷制顺丁烯二酸酐                                                     | $\text{V}_2\text{O}_5$ /载体                                                                                          | 400 ~ 450℃, 0.1 ~ 0.2MPa                     |
| 邻二甲苯或萘制苯二甲酸酐                                                    | $\text{V}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$<br>$\text{V}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$         | 400 ~ 450℃, 0.12MPa                          |
| 丙烯制丙烯醛                                                          | Bi/Mo 氧化物                                                                                                           | 350 ~ 450℃, 0.15MPa                          |
| 氨氧化                                                             |                                                                                                                     |                                              |
| 丙烯制丙烯腈                                                          | 钼酸铋 (U、Sb 氧化物)                                                                                                      | 400 ~ 450℃, 1 ~ 3MPa                         |
| 甲烷制氢氰酸                                                          | Pt/Rh 网                                                                                                             | 800 ~ 1400℃, 0.1MPa                          |
| 乙烯 + 氯化氢/氧制氯乙烯                                                  | $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$                                                                               | 200 ~ 240℃, 0.2 ~ 0.5MPa                     |
| 羰基化                                                             |                                                                                                                     |                                              |
| 甲醇羰基化合成乙酸                                                       | Rh 配合物(均相)                                                                                                          | 150 ~ 200℃, 3.3 ~ 6.5MPa                     |
| 烷基化                                                             |                                                                                                                     |                                              |
| 甲苯和丙烯制异丙基苯<br>甲苯和乙烯制乙苯                                          | $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ | 300℃, 4 ~ 6MPa<br>300℃, 4 ~ 6MPa             |
| 烯烃反应                                                            |                                                                                                                     |                                              |
| 乙烯聚合制聚乙烯                                                        | $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$                                         | 50 ~ 150℃, 2 ~ 8MPa                          |

### 1.2.5 三大合成材料工业用催化剂

合成树脂与塑料、合成橡胶以及合成纤维三大合成材料是石油化工最重要的三大下游产品，有广泛的用途和巨大的经济价值。

近年世界塑料年产量已超过  $10^2\text{Mt}$  (以体积计)，已与钢铁持平。产量最大的通用塑料聚