



精细化工技术系列



工业催化剂制造与应用

GONGYE CUIHUAJI ZHIZAO YU YINGYONG

张云良 李玉龙 编

冷士良 主审



化学工业出版社

精细化工技术系列

工业催化剂制造与应用

张云良 李玉龙 编

冷士良 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要针对化工类高职高专学生,全面介绍了催化剂的基本概念、催化作用的基本理论、工业催化剂的主要制造方法和应用技术,对常用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。重点突出了工业生产中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氧化、加氢、脱氢、芳烃转化、石油炼制、化肥生产、环境保护、聚合反应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。

本书既可作为精细化工专业的专业教材,亦可作为其他化工类专业的选修教材,还可作为化工行业工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工业催化剂制造与应用/张云良,李玉龙编. —北京:
化学工业出版社, 2008. 6
精细化工技术系列
ISBN 978-7-122-03035-1

I. 工… II. ①张…②李… III. ①工业-催化剂-生产工艺-高等学校:技术学院-教材 ②工业-催化剂-应用-高等学校:技术学院-教材 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 076660 号

责任编辑:张双进 窦臻
责任校对:徐贞珍

文字编辑:糜家铃
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张8½ 字数208千字 2008年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:17.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材是在全国化工高职教学指导委员会精细化工专业委员会的指导下,根据教育部有关高职高专教材建设的文件精神,以高职高专精细化工专业学生的培养目标为依据编写的。教材在编写过程中征求了来自企业专家的意见,具有较强的实用性。

精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一,是新材料的重要组成部分。精细化工产品种类多、附加值高、用途广、产业关联度大,直接服务于国民经济的诸多行业和高新技术产业的各个领域。近年来,中国的精细化工发展迅猛,精细化率逐年上升,对于面向精细化工各行业生产、服务、建设和管理一线工作的技术应用型高技能人才的需求也日益增长。

催化剂是典型的精细化学品,它具有产量小、品种多、附加价值率和利润率大、技术密集度高等典型精细化学品的特点。目前,90%的化工生产过程都使用催化剂。因此,把催化剂列为精细化工专业的一个重要的专业方向,以培养相关的精细化工专业的技术应用型人才,是符合客观实际和市场需求的。

按照高职高专技术应用型人才培养的要求,本书在编写过程中注重贯彻“理论教学以应用为目的,以必需、够用为度,以掌握概念、强化应用、培养技能为重点”的原则,着重突出能力的培养,注重生产实际,注重理论与实践的紧密结合。

本书共分六章,依次为工业催化剂概述、催化剂基础、工业催化剂制造方法、工业催化剂的使用技术、常用工业催化剂、新型催化剂的研究与应用。第一章、第五章、第六章由李玉龙编写,第二章、第三章、第四章由张云良编写。全书由冷士良主审。

本教材既可作为精细化工专业的专业教材,亦可作为其他化工类专业的选修教材,还可作为化工行业工程技术人员的参考书;既可作为化工类高职高专教材,也可作为化工类其他层次学生的教材。

由于编者水平有限,编写时间仓促,不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2008 年 4 月

目 录

第一章 工业催化剂概述	1	三、几种常用的催化剂载体	30
第一节 工业催化剂的发展简史	1	思考题	33
第二节 催化剂的定义、分类和命名	2	第三章 工业催化剂制造方法	34
一、催化剂的定义	2	第一节 沉淀法	34
二、催化剂的分类	3	一、沉淀法分类	35
三、催化剂的命名	5	二、沉淀操作原理和技术要点	37
第三节 催化剂在化工生产中的地位和作用	7	第二节 浸渍法	43
第四节 催化剂工业的发展概况和发展方向	11	一、浸渍法基本原理及特点	43
一、催化剂工业的发展概况	11	二、浸渍法分类	44
二、催化剂工业的发展方向	13	第三节 混合法	46
思考题	14	一、固体磷酸催化剂的制备	46
第二章 催化剂基础	15	二、转化吸收型锌锰系脱硫剂的制备	46
第一节 催化剂若干术语和基本概念	15	第四节 热熔融法	47
一、催化剂的基本特征	15	一、合成氨熔铁催化剂的制备	47
二、催化剂的相关术语	15	二、骨架镍催化剂的制备	47
第二节 催化剂的化学组成和物理结构	18	三、粉体骨架钴催化剂的制备	48
一、多相固体催化剂	18	四、骨架铜催化剂的制备	48
二、均相配合物催化剂	21	第五节 离子交换法	48
三、生物催化剂(酶)	23	第六节 催化剂的成型	49
第三节 催化剂的宏观物理性质	23	一、成型与成型工艺概述	49
一、粒度、粒径及粒径分布	24	二、几种重要的成型方法	52
二、比表面积	24	第七节 典型工业催化剂制备实例	56
三、比孔容积、孔径及孔径分布	24	一、B112 高温变换催化剂的制备	56
四、机械强度	25	二、硫酸生产用钒催化剂的制备	59
五、抗毒稳定性	25	第八节 固体催化剂制备方法的新进展	62
六、密度	26	一、纳米材料与催化剂	62
第四节 催化剂催化作用基本原理	27	二、凝胶法与微乳化技术	62
一、催化机理	27	三、气相淀积法	63
二、催化活性与活化能	28	思考题	64
第五节 催化剂载体	29	第四章 工业催化剂使用技术	65
一、载体的分类	29	第一节 催化剂的运输与装卸	65
二、载体的作用	30	第二节 催化剂的活化与钝化	67
		第三节 催化剂的中毒与失活	69
		第四节 催化剂的积炭与烧炭	70

第五节 催化剂活性衰退的防治	72
第六节 催化剂的寿命与判废	73
思考题	73
第五章 常用工业催化剂	74
第一节 催化氧化催化剂	74
一、概述	74
二、邻二甲苯气相催化氧化制苯酐	74
第二节 加氢催化剂	78
一、概述	78
二、加氢催化剂制备实例	80
第三节 脱氢催化剂	81
一、概述	81
二、异丁烷催化脱氢制异丁烯	82
第四节 芳烃转化催化剂	83
一、甲苯歧化与烷基转移制二甲苯和苯	83
二、二甲苯临氢异构化	84
第五节 石油炼制催化剂	85
一、概述	85
二、催化裂化催化剂	87
第六节 化肥工业催化剂	88
一、概述	88
二、原料净化催化剂	88
三、烃类蒸汽转化催化剂	90
四、甲烷化催化剂	91
五、CO 变换催化剂	92
六、氨合成催化剂	93
第七节 环境保护催化剂	94
一、概述	94
二、工业有机废气净化催化剂	95
三、发电厂烟道气处理催化剂	95
四、汽车尾气净化催化剂	97
第八节 聚合反应催化剂	99
一、概述	99
二、聚乙烯催化剂	100
三、聚丙烯催化剂	101
思考题	102

第六章 新型催化剂的研究与应用	103
第一节 茂金属催化剂	103
一、茂金属催化剂的结构与类型	103
二、茂金属催化剂的特点	104
三、茂金属催化剂的应用	105
四、茂金属催化聚合的新材料的结构特征	105
第二节 后过渡金属非茂催化剂	106
一、Ni(II) 和 Pd(II) 及其后过渡金属催化剂的结构与活化反应	106
二、后过渡金属催化的聚合反应	107
三、后过渡金属催化剂的特点	107
第三节 均相配合物催化剂	107
一、甲醇羰基化及其催化剂	108
二、烯烃氢甲酰化及其催化剂	109
三、不对称加氢——Monsanto L-多巴过程及其催化剂	110
四、SHOP 法乙烯低聚及其催化剂	111
第四节 非晶态合金催化剂	112
一、非晶态合金的特性	112
二、非晶态合金催化剂的制备	113
三、镍基非晶态合金加氢催化剂与磁稳定床反应器的研究开发	114
第五节 超细颗粒催化剂	115
一、超细颗粒的特性	115
二、超细颗粒的化学性质	116
三、超细颗粒的制备	117
四、超细颗粒催化剂	119
第六节 膜催化剂	121
一、膜催化剂的特点和分类	121
二、膜催化剂的制备	122
三、膜催化反应和膜反应器	125
思考题	126
参考文献	127

第一章 工业催化剂概述

【学习目标】 了解催化剂的发展历史、发展现状和发展趋势，明确催化剂在化工生产中的地位和作用，掌握催化剂的定义、分类和命名。

第一节 工业催化剂的发展简史

人类最早利用酶作催化剂进行酿酒和制醋，距今已有几千年的历史了。但催化剂真正实现工业化生产及应用仅仅只有上百年。工业催化剂的发展历史大致可以分为以下四个阶段。

20 世纪之前，工业催化剂一直处于“萌芽阶段”。1746 年，在制造硫酸时，用 NO_2 作气相催化剂促使 SO_2 氧化成 SO_3 ，实现了第一个现代工业催化过程。1832 年，用铂作 SO_2 转化成 SO_3 的多相催化剂，并实现了工业化。1857 年以 CaCl_2 作催化剂使 HCl 氧化成氯，这是工业催化的一个重要里程碑。此外，科学家们还发现了一些特定的催化剂，例如，使淀粉催化水解的无机酸催化剂，使乙醇脱水的黏土催化剂，使乙烯加氢的铂黑催化剂，以及使烃类缩合的 AlCl_3 催化剂。这一阶段，催化剂在化学工业生产中尚未起到重要作用。

进入 20 世纪后，工业催化剂才有了真正的发展。1900~1935 年，是工业催化剂的“起步阶段”。1902~1903 年，实现了用镍催化剂使脂肪加氢制硬化油的工业化生产，还发现镍催化剂可使乙醛还原为甲醇。1905 年，发现金属钨、铈及碳化铈对氨合成具有较高的活性，但钨易挥发而失活，铈则易被含氧化合物中毒。此后于 1909 年发现了铁催化剂，并于几年后在德国巴斯夫（BASF）公司建厂，用于合成氨生产。1912 年，开发出与制氨相关的水煤气变换催化剂——铁铬催化剂，并一直沿用至今。1913 年，用 CoO 催化剂可使 CO 与氢合成烃类，但十年后才工业化。第一次世界大战期间（1914~1918 年），德国因缺乏铂而又急需硝铵炸药，于是开发出铁铈催化剂代替铂作氨氧化催化剂，曾在巴斯夫公司的工厂建造 50 座氧化炉。1916 年，开发出甲苯氧化制苯甲酸所用的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ 催化剂，而在 1920 年，发现用相同的催化剂可使苯氧化成马来酸酐。1921 年，研制出用 Ni 、 Ag 、 Cu 、 Fe 等催化剂可使 CO 与氢合成甲醇，而在 1923 年，巴斯夫公司采用 $\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3$ 催化剂高压合成甲醇，并投入生产。1927 年，以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoS}_2$ 作催化剂，可使煤高压加氢生产液烃。1930 年，用 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂进行蒸汽转化制合成气。1931 年，开发出由乙炔制乙醛的羰基镍催化剂。1934 年，在德国鲁尔化学公司建成了用 Al_2O_3 负载 CoO 或 NiO 羰基合成制油的第一家工厂。1935 年，实现了用磷酸为催化剂使苯烷基化成甲苯和二甲苯。可以说，这一阶段发现的重要工业催化剂在数量上已超过 20 世纪之前所知催化剂的总和，并为下一发展阶段奠定了基础。

1936~1980 年是工业催化剂的“发展阶段”。1936 年，开发出第一代活性白土裂化催化剂。1937 年，开发出低密度聚乙烯的 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。1942 年又开发出了第二代合成硅酸铝催化剂，且活性有了很大的提高。1953~1954 年，研制出 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 高密度聚乙烯用催化剂，并于 1958 年工业化。1955 年，美国科学设计公司开始启用苯固定床氧化制顺酐的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ 催化剂。1962 年，美孚（Mobil）石油公司推出性能更佳的 X 型分子筛催化剂与 Y 型分子筛催化剂，使汽油产率提高 7%~10%。1963 年，研制出乙

烯气相氧化制醋酸乙烯的硅胶载钨与金催化剂。1965年,成功开发出乙烯氧氯化制氯乙烯及丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂,前者用 CuCl_2 为催化剂,后者是 SiO_2 载 $\text{PMo}_{12}\text{Bi}_{19}\text{O}_{52}$ 。1967年,开发出铂铈双金属重整催化剂。1968年,巴斯夫公司成功开发出邻二甲苯气相氧化制苯酐的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ 催化剂。20世纪70年代,开发出以黏结剂和天然白土代替合成硅胶为载体的Y型分子筛催化剂,使轻质油产率增加3%。

这一阶段是环保催化剂的创始时期,人们意识到环境污染的严重性,首先开发出排烟脱硫脱硝催化剂、硝酸尾气中 NO_x 选择性与非选择性还原催化剂、内燃机排气及焚烧炉排气处理催化剂,1970年开发出汽车尾气处理的贵金属催化剂。

1980年以后,工业催化剂步入了“成熟阶段”。目前90%的化工过程都使用催化剂,催化剂也由使用厂商自行开发制造转向由专业公司承担,对催化剂性能要求更高。这一阶段,炼油和化工工艺日趋完善,催化剂工业应用并无重大新发现,但催化剂基础研究和工业催化剂性能却有很大提高,并提出催化剂设计的新概念,运用现有催化剂理论来预测合适的工业催化剂新配方。超强固体酸、择形催化剂、石墨灰层化合物、合成层状硅酸盐、碳化物、氮化物、硼化物、钙钛型结构氧化物和白钨矿型结构氧化物等催化新材料大量涌现,扩展了选择催化剂的范围,现代物理及化学测试手段也帮助人们进一步了解了催化剂组分、控制因素及催化反应的实质,依靠理论指导新催化剂的开发。工业催化剂已成为精细化学品中的一个新的门类。

第二节 催化剂的定义、分类和命名

一、催化剂的定义

1811年,俄国的G. S. C. Kirchhof从科学的意义上最先发现了催化作用:热的淀粉水溶液中添加盐酸等无机酸时促进淀粉水解的同时,生成糖,但无机酸并未发生变化。

1817年,英国的H. Davy发现:铂丝可以促使空气与煤气、酒精等可燃气体发生燃烧反应,在生成水和二氧化碳的同时,放出大量的热而使铂丝产生白炽化现象。

1835年,瑞典化学家J. J. Berzelius认为:“一些单体和化合物、可溶性物质和不溶性物质,都显示出一种性质,就是与其他物质的化学亲和力有显著差异的作用。这种物质可使物质分解成单质,还可使元素重新组合,但该物质本身不发生变化。这一至今鲜为人知的新力与有机物和无机物具有的性质有共同性。这个力与电化能全然不同,我们把它取名为催化力(catalytic force)。参照分析(analysis)一词,把这一力的作用引起的物质变化的现象称为催化作用(catalysis)。”“对由于某些物质的存在而能改变化学反应速率的现象定义为催化作用,称这种物质叫催化剂(catalyst)。其来源于希腊文‘kata’和‘lyo’,‘kata’意即‘完全地’,‘lyo’意即‘解放’,催化作用就是催化剂使反应物键解放,从而大大地改变反应速率。”这是最早的定义。

1894年,德国化学家F. W. Ostwald提出催化剂的定义为:任何物质,它不参加到化学反应的最终产物中去,而只是改变这一反应的速率就称为催化剂。

1903年,法国化学家P. Sabatier发现了以镍为催化剂,把氢气通入液态油脂制取硬化油的方法,用这种方法可从鱼油等原料中制取人造奶油。由于这一项用催化剂进行有机化合物加氢的研究,他荣获了诺贝尔化学奖(1912年)。他在1913年写的《有机化学与催化剂》一书中,作为“催化剂的定义”写到:“氢和氧的混合气于室温下放置时很稳定,但如果加入少许铂黑(铂粉是黑色的),则立即发生爆炸性的反应,并生成水。但反应前后铂黑没有

任何变化,可反复使用。如上所述,催化剂引起化学反应或加速化学反应,但本身不发生变化。”

化工辞典对催化剂解释为“一类能够改变化学反应速率而本身不进入最终产物分子组成中的物质。催化剂不能改变热力学平衡,只能影响反应过程达到平衡的速度。加速反应速率的催化剂称正催化剂,减慢者称负催化剂”。

所谓工业催化剂,则是特指具有工业生产实际意义的催化剂,它们必须能适用于大规模工业生产过程,可在工厂生产所控制的压力、温度、反应物流体速度、接触时间和原料中含有一定杂质的实际操作条件下长期运转。工业催化剂必须具有能满足工业生产所要求的活性、选择性和耐热波动、耐毒物的稳定性。此外工业催化剂还必须具有能满足反应器所要求的外形与颗粒度大小的阻力、耐磨蚀性、抗冲击强度和抗压碎强度。对强放热反应或吸热反应应用催化剂还要求具有良好的导热性能与热容,以减少催化剂颗粒内的温度梯度与催化剂床层的轴向与径向温差,防止催化剂过热失活。对某些因中毒或炭沉积而部分失活或选择性下降的催化剂可用简单方法得以再生,恢复到原有活性及选择性水平,以保证催化剂具有相当长的使用寿命。

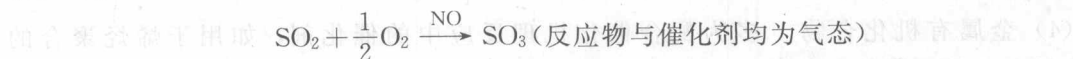
二、催化剂的分类

目前工业上应用的各种催化剂,已达约 2000 余种之多,品种牌号还在不断增加。为了研究、生产和使用的方便,常常从不同角度对催化剂分类。

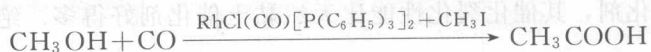
1. 按催化反应体系的物相均一性分类

(1) 多相催化剂 多相催化剂是指反应过程中与反应物分子分散于不同相中的催化剂。它与反应物之间存在相界面,相应的催化反应称为多相催化反应,包括气-液相催化反应、气-固相催化反应、液-固相催化反应和气-液-固相催化反应。多相催化剂通常为多相固体催化剂。本书后面所介绍的工业催化剂的制备及应用,主要是指多相固体催化剂的制备及应用。

(2) 均相催化剂 均相催化剂是指反应过程中与反应物分子分散于同一相中的催化剂。相应的催化反应称为均相催化反应,包括气相均相催化反应和液相均相催化反应。例如:



近年来,均相催化剂通常专指均相配位化合物(简称配合物)催化剂,即为可溶性的有机金属化合物,通过中心金属原子周围的配位体(离子或中性分子)与反应物分子的交换,使得至少有一种反应物分子进入配位状态而被活化,从而促进反应的进行。例如,由甲醇经羰基化反应制醋酸,催化剂是以 Rh 为中心原子的配位化合物,它催化了一个插入反应:



均相催化反应和多相催化反应的划分并不是绝对的。比如反应物先被吸附在催化剂表面形成活性中间体,然后再脱附到气相或液相中继续进行反应,整个反应同时具有多相和均相的特征,故称为多相均相催化反应。

(3) 酶催化剂 酶是胶体大小的蛋白质分子,其催化反应具有均相催化反应和多相催化反应的特点,或者说酶催化是介于均相催化和多相催化之间的。例如,淀粉酶使淀粉水解成糊精时,淀粉酶均匀分散在水溶液中(均相),但反应却是从淀粉在淀粉酶表面上的积聚

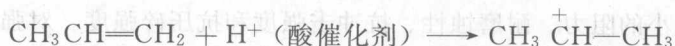
(多相)开始的。

酶催化具有应用广、活性高、选择性好、反应条件温和等特点。通常酶催化反应的速率比对应的非酶催化过程快 $10^9 \sim 10^{12}$ 倍,比如过氧化氢酶分解 H_2O_2 比任何一种无机催化剂快 10^9 倍。

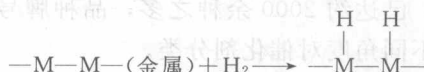
2. 按催化剂的作用机理分类

主要从反应物分子被活化的起因而划分,分为以下三类:

(1) 酸-碱型催化剂 催化作用的起因是由于反应物分子与催化剂之间发生了电子对转移,出现化学键的异裂,形成了高活性中间体(如碳正离子或碳负离子),从而促进反应的进行。该类催化剂常为酸或碱,包括路易斯酸或路易斯碱。如:



(2) 氧化-还原型催化剂 催化作用的起因是由于反应物分子与催化剂之间发生了单个电子转移,出现化学键的均裂,形成了高活性中间体(如自由基),从而促进反应的进行。该类催化剂常为过渡金属及其化合物。如:



(3) 配合型催化剂 催化作用的起因是由于反应物分子与催化剂之间发生了配位作用而使前者活化,从而促进反应的进行。

3. 按催化剂的元素及化合态分类

(1) 金属催化剂 多为过渡元素,如用于催化加氢的 Fe、Ni、Pt、Pd 等催化剂。

(2) 氧化物或硫化物催化剂 如用于催化氧化的 V-O、Mo-O、Cu-O 等催化剂,用于催化脱氢的 Cr-O 等催化剂,用于催化加氢的 Mo-S、Ni-S、W-S 等催化剂。

(3) 酸、碱、盐催化剂 如 H_2SO_4 、HCl、HF、 H_3PO_4 , KOH、NaOH, CuSO_4 、 NiSO_4 等。

(4) 金属有机化合物 多为配合催化机理反应中的催化剂,如用于烯烃聚合的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 用于羰基合成的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 等催化剂。

4. 按催化剂的来源分类

(1) 非生物催化剂

a. 天然矿物 如黏土经破碎、酸处理除去某些金属离子后,即可获得具有硅-氧-铝骨架的固体酸催化剂,用于催化裂化。

b. 合成产物 如将水玻璃与铝盐混合得到凝胶,经洗涤、老化、干燥和造型,即可获得微球状的硅-铝催化剂,其催化裂化性能比天然黏土催化剂好得多。绝大多数的工业催化剂均为合成产物。

(2) 生物催化剂 如生物体自身合成的酶。

5. 按催化单元反应分类

按照所催化的单元反应的类型不同,可分为氧化催化剂、加氢催化剂、脱氢催化剂、聚合催化剂等多种类型。

6. 按工业类型分类

(1) 中国催化剂分类

- a. 石油炼制催化剂 包括催化裂化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、烷基化、异构化等催化剂。
- b. 无机化工（化肥工业）催化剂 包括脱硫、转化、变换、甲烷化、硫酸制造、硝酸制造、硫回收、氨分解等催化剂。
- c. 有机化工（石油化工）催化剂 包括加氢、脱氢、氧化、氧氯化、烯烃反应等催化剂。
- d. 环境保护催化剂 包括硝酸尾气处理、内燃机排气处理等催化剂。
- e. 其他催化剂 包括制氮、纯化（脱微量氧、脱微量氢）等催化剂。

（2）美国催化剂分类

- a. 石油炼制催化剂 包括催化裂化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、烷基化等催化剂。
- b. 化学加工催化剂 包括聚合、烷基化、加氢、脱氢、氧化、合成气等催化剂。
- c. 污染控制催化剂 包括汽车尾气处理、工业排放气净化等催化剂。

（3）日本催化剂分类

- a. 石油炼制催化剂 包括催化裂化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、脱硫醇等催化剂。
- b. 重油脱硫催化剂 包括直接加氢脱硫、间接加氢脱硫等催化剂。
- c. 石油化工催化剂 包括加氢、选择加氢、脱氢、氯化、脱卤、烷基化、脱烷基化、氧化、异构化、丙烯氨氧化、甲醇合成等催化剂。
- d. 高分子聚合催化剂 包括加聚、缩聚等催化剂。
- e. 气体制造催化剂 包括城市煤气制造、烃类蒸气转化、CO 变换、甲烷化等催化剂。
- f. 油脂加氢催化剂 包括硬脂油加氢、高级醇加氢等催化剂。
- g. 医药食品催化剂 包括含氧化合物、含氮化合物的加氢等催化剂。
- h. 环境保护催化剂 包括汽车尾气净化、其他工业环保等催化剂。
- i. 无机化学品及保护气制造催化剂 包括氨合成、制硫酸、制硝酸、保护气制造等催化剂。

三、催化剂的命名

1. 一般命名法

对于单组元催化剂，通常指只含有一种金属元素的催化剂。其命名方法为：活性组分名称（剂型）+“催化剂”，如钨（丝）催化剂、铁（粉）催化剂。

对于多组元催化剂，通常指含有两种以上金属元素的催化剂。其命名方法为：多种活性组分名称+载体名称+“催化剂”，如镍铬氧化铝催化剂。

该类命名法虽常被引用，但有时并不准确。如有机硫化物氢解催化剂——钼酸钴，通常为分散在载体上的氧化钼和氧化钴的混合物，而反应过程中实际的活性组分却是钼和钴的硫化物。

2. 标准命名法

（1）国内炼油催化剂的标准命名

命名方法：牌号+类别名称+固定名称。

牌号——根据各类催化剂制定标准的时间先后顺序来确定。

类别名称——根据工艺特点分为催化重整、催化裂化、加氢精制、加氢裂化和叠合五种类别。

固定名称——“催化剂”。

【例】 1号重整催化剂、2号重整催化剂、3号重整催化剂。

(2) 国内化肥催化剂的标准命名

命名方法：类别代号+特性代号+序列代号+基本名称。

类别代号——国内化肥催化剂产品共分为10类，每一类以首字汉语拼音第一字母大写表示类别代号，具体为脱毒(T)、转化(Z)、变换(B)、甲烷化(J)、氨(A)、醇(C)、酸(S)、氮(D)、氧化(Y)和其他(Q)。

特性代号——对同一大类产品的不同特性加以区别，如脱毒类催化剂按其特性分为活性炭脱硫剂(T1)、加氢转化脱硫剂(T2)等。

序列代号——按产品命名的先后顺序确定。

基本名称——沿用习惯名称，如活性炭脱硫剂、氨合成催化剂、硫酸生产用钒催化剂。

国内化肥催化剂产品类别、代号和基本名称如表1-1所示。

表 1-1 国内化肥催化剂产品类别、代号和基本名称

类 别 名 称	类别代号	特性代号	基 本 名 称
脱毒(脱除气体中的微量毒物)	T	T1	活性炭脱硫剂
		T2	加氢转化脱硫催化剂
		T3	氧化锌脱硫剂
		T4	脱氯剂
		T5	转化吸附脱硫剂
		T6	脱氧剂
		T7	脱砷剂
转化(烃类蒸气转化制氢)	Z	Z1	天然气一段转化催化剂
		Z2	天然气二段转化催化剂
		Z3	炼厂气转化催化剂
		Z4	轻油转化催化剂
		Z5	重油转化催化剂
变换(CO 转化成 CO ₂)	B	B1	中温变换催化剂
		B2	低温变换催化剂
甲烷化(CO、CO ₂ 甲烷化)	J	J1	甲烷化催化剂
		J2	煤气甲烷化催化剂
氨(氨合成)	A	A1	氨合成催化剂
		A2	低温氨合成催化剂
醇(甲醇的合成)	C	C1	高压甲醇催化剂
		C2	联醇催化剂
		C3	低压甲醇催化剂
		C4	中压甲醇催化剂
		C5	燃料甲醇催化剂
		C6	低碳醇催化剂
		C7	高碳醇催化剂
酸(硫酸、硝酸的生产)	S	S1	硫酸生产用钒催化剂
		S2	硝酸生产用铂网催化剂
		S3	硝酸生产用钴催化剂
氮(制氮)	D	D1	一段制氮催化剂
		D2	二段制氮催化剂
		D3	硝酸尾气净化催化剂
氧化(CO 选择性氧化)	Y	Y	一氧化碳选择性氧化催化剂
其他	Q	Q	

另外,对于某些催化剂的命名要求更为具体,需要进行“复杂命名”。“复杂命名”的方法为:类别代号+(被引进号)+特性代号+序列代号+形代号+还原+基本名称。

被引进号——指利用国外引进的生产线生产的产品,被引进号以被引进公司名称的第一个大写字母表示。

形代号——催化剂产品的外形代号,如常用的“球形”用“Q”表示,“环形”用“H”表示;而非常用的齿轮形、梅花形等,通称为“异形”,用“Y”表示。

还原——指预还原催化剂产品,用“-H”表示。

【例】辽河化肥厂引进丹麦托普索公司的PK型甲烷化催化剂生产线,该催化剂产品命名为:J(T)103型甲烷化催化剂。又如B(T)203Q-H型低温变换催化剂。

(3) 国外催化剂产品的命名 国外催化剂生产企业对各自产品的型号命名具有一定的规律。大部分公司常常根据催化剂的性能,将每个单词的词首字母联合起来再加上阿拉伯数字为序列号进行命名。

如催化剂“HC-11”,HC为Hydrogen Crack(加氢裂化)的缩写,11为序列号,该种催化剂的组成为5%Pd-Mg/HY分子筛(80%)+Pd/Al₂O₃(20%)片剂。催化剂“HC-18”,组成与“HC-11”相同,只是制备方法不同,但性能更好。

由于制造厂商众多,为避免混淆,有些公司常在自己产品前冠以本公司名称的缩写。如催化剂“AERO HDS-2”是American Cyanamide Co.的石脑油加氢脱硫催化剂。

第三节 催化剂在化工生产中的地位和作用

催化剂是影响化学反应的重要媒介物,是开发许多化工产品生产的关键。据新近统计,化学物质的种类正呈指数倍增加,现已达到一千万种左右,其中大部分是近20年发现和合成的。在现代化学工业和石油加工工业、食品工业及其他一些工业部门中,广泛地使用催化剂。新开发的产品中,采用催化剂的比例高于传统产品,有机产品生产中的比例高于无机产品。

目前世界生产催化剂的主要大型企业,大部分分布在欧美国家。无论就催化剂的产量和与其相关产出的数量相比,还是就催化剂的产值和与其相关产出的产值相比,催化剂所占的比例都很小,因此,工业催化剂是小产量而高附加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。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,并研究无污染物排出的新工艺,以及大力开发有效治理废渣、废水和废气污染的过程和催化剂。在这方面,催化剂也越来越起着重要的作用,并且还将对人类社会的可持续发展做出重大的贡献。

总之,可以不夸张地说,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。通过下面的典型实例,可以看到催化剂对化学工业乃至整个国计民生的重要作用。

(1) 合成氨及合成甲醇催化剂 合成氨工业是世界农业生产乃至整个人类物质文明的进步。氨是世界上最大的工业合成化学品之一,主要用作肥料——氮肥,中国是第一大氮肥生产国和消费国。

正是合成氨铁系催化剂的发现和使用,才实现了用工业的方法从空气中固定氮,进而廉价地制得了氨。此后各种催化剂的研究和发展与合成氨工艺过程的完善相辅相成。到今天,现代化大型氨厂中几乎所有工序都采用催化剂。

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。合成甲醇是合成氨的“姊妹”工业,因为二者的原料和工艺流程都极为相似。合成甲醇同样也是一个需要多种催化剂的生产过程。而且,合成甲醇用的降低操作温度与压力的多种节能催化剂的开发,也层出不穷,数十年来一直不停地进行换代开发。目前,国内外采用甲醇催化剂,主要有 Cu-Zn-Al 催化剂(中低压法)和 Cu-Zn-Cr 催化剂(高压法)等。

(2) 石油炼制及合成燃料工业催化剂 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,无一没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,许多重要化工产品的原料由煤转向石油和天然气。乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯和萘等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这些基础原料时,广泛采用的方法有石油烃的催化裂化和石油炼制过程中的催化重整。特别是流化床催化裂化工艺的开发,被称为是 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。

在经历了半个世纪左右高消耗量的开发使用后,作为石油炼制及化学工业原料支柱的石油资源,如今已日益枯竭。据有关资料估计,按世界各地平均计算,石油大约还有 50 年左右的可开采期。而天然气和煤已探明的储量和可开采期,要大得多和长得多,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 C_1 化学应运而生。

C_1 化学主要研究含一个碳原子的化合物(如甲烷、甲醇、CO、 CO_2 、HCN 等)参与的化学反应。目前已可按 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。由两分子甲醇催化脱水,或由合成气($CO+H_2$)一步催化合成,均可得二甲醚。二甲醚的燃烧和液化性能均与目前大量使用的液化石油气相近。它不仅可以取代后者,用作石油化工的原料和燃料,而且可望取代汽油、柴油,作为污染少得多的“环境友好”型燃料。美国有专家认为,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实现工业化大生产,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(如苯、甲苯、二甲苯)。

(3) 基础无机化学工业用催化剂 以“三酸二碱”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,它是一个国家化工强弱的重要标志。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 SO_2 制取的。其设备庞大、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,使硫酸生产质量提高、产量增加、成本大幅度下降。

早期的硝酸生产,主要以智利硝石为原料,用浓硫酸分解硝石制取的。其生产能力小、成本高。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,但能耗大。1913 年,在铂-铑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。

(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,寻找高活性和高选择性的催化剂,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、环氧乙烷、环氧丙烷、丁醇、辛醇、1,4-丁二醇、醋酸、苯酚、苯胺、丙酮、顺丁烯二酸酐、甲醛、乙醛、环氧氯丙烷等生产中,无一不用到催化剂。在加工下游高分子化工产品和精细化工产品中,基本有机合成工业,是基础原料。故在近半个世纪以来,增长很快。

(5) 三大合成材料工业用催化剂 在合成树脂及塑料工业中,聚乙烯、聚丙烯等的生产以及高分子单体氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯酯等的生产,都要使用多种催化剂。

1953 年,齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型催化剂问世,这是化学工业中具有里程碑意义的伟大事件,由此给聚合物的生产带来一次历史性的飞跃。利用这种催化剂,首先使乙烯在接近常压下聚合成高分子量聚合物。而在过去,这个反应是要在 $100\sim 300\text{MPa}$ 下才能聚合。继而又发展到丙烯的聚合,并成功地确立了“有规立构聚合物”的概念。在此基础上,关于聚丁二烯、聚异戊二烯等有规立构聚合物也相继被发现。于是,一个以聚烯烃为主体的合成材料的新时代便开始了。

到 20 世纪 90 年代前后,又出现了全新一代的茂金属催化剂等新型聚烯烃催化剂,如 Kaminsky-Sinn 催化剂等。新一代聚烯烃催化剂将具有更高的活性和选择性,能制备出质量更高、品种更多的全新聚合物,如高透明度、高纯度的间规聚丙烯;高熔点、高硬度的间规聚苯乙烯;分子量分布极均匀或“双峰分布”的聚烯烃;含有共聚的高支链烃单体或极性单体的聚烯烃;力学性能优异且更耐老化的聚烯烃弹性体等。总之,在新世纪开始后的不长时期内,以茂金属为代表的全新聚合催化剂,将把人类带进一个聚烯烃以及其他塑料的新时代,聚合物生产的第二次大飞跃已经到来。

在合成橡胶工业中,几个主要的品种如丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶等的生产中都要采用催化剂。

在合成纤维工业中,四大合成纤维品种的生产,无一不包含催化过程。涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)纤维的生产需要甲苯歧化、对二甲苯氧化、对苯二甲酸酯化、乙烯氧化制环氧乙烷、对苯二甲酸与乙二醇缩聚等多个过程,几乎每一步过程都有催化剂参与;在腈纶(聚丙烯腈)纤维的生产中,在丙烯氨氧化等多个过程中都使用到不同的催化剂;在维纶(聚乙烯醇)纤维生产中,无论是由乙炔合成或由乙烯合成醋酸乙烯酯,均系催化过程;特别是在聚酰胺纤维的生产中,还有可能用到苯加氢制环己烷和苯酚加氢制环己醇等所需的各种催化剂。

(6) 精细化工及专用化学品中的催化 近20年来,精细及专用化学品工业发展很快。它们属技术密集、产量小而附加值高的化工产品。其中,专用化学品一般指专用性较强,能满足用户对产品性能要求、采用较高技术和中小型规模生产的高附加值化学品或合成材料(如某些功能高分子产品);而精细化学品,一般指专用性不甚强的高附加值化学品。这两类化学品,有时难以严格区分。精细及专用化学品的用途,几乎遍及国民经济和国防建设各个部门,其中也包括整个石油化工部门本身。

由于多品种的特点,在精细及专用化学品生产中往往要涉及多种反应,如加氢、氧化、酯化、环化、重排等,且往往一种产品要涉及多步反应。因此,在这个工业部门中,催化剂使用量虽不大,但一种产品也许要涉及多个催化剂品种,有相当的普遍性。

精细化学品的化学结构一般比较复杂,产品纯度要求高、合成工序多、流程长。在实际生产工艺中多采用新的技术,以缩短工艺流程、提高效率、确保质量并节约能耗。目前,精细化学品的新技术主要是指催化技术、合成技术、分离提纯技术、测试技术等。这其中催化技术是开发精细化学品的首要关键。因此,重视精细化工发展就必须重视催化技术。

(7) 催化剂在生物化学工业中的应用 与典型的化学工程不同,生物化学工程所研究的是以活体细胞为催化剂,或者是以由细胞提取的酶为催化剂的生物化学反应过程。生化工程是化学工程的一个分支。生物催化剂俗称酶,它是不同于化学催化剂的另一种类型。酶的催化作用是生化反应的核心,正如化学催化剂是化学反应的关键一样。

用发酵的方法酿酒和制醋,这可以视为最古老的生物化学过程。其起催化作用的是一种能使糖转化为酒精和二氧化碳的微生物——酵母。在传统产业与化工技术相结合的基础上,近年已发展了庞大的生物化工行业,同时也伴随着生物催化剂(酶)的广泛研究和应用。

在医药和农药工业中,以种种酶作催化剂,现已能大量生产激素、抗生素、胰岛素、干扰素、维生素以及多种高效的药物、农药和细菌肥料等。

在食品工业中,用酶催化可以生产发酵食品、调味品、醇类饮料、有机酸、氨基酸、甜味剂、鲜味剂以及各种保健功能食品。

在能源工业中,用纤维素、淀粉或有机废弃物发酵的方法,已可大量生产甲烷、甲醇、乙醇用作能源。

在传统化工和冶金行业中,生物化工及酶催化剂的应用将会越来越具有竞争力。从长远的观点看,石油、煤和天然气等能源的枯竭已是不可避免的。因此,尽快寻求可再生资源,例如以淀粉和纤维素等作为化工原料已是当务之急。

(8) 催化剂在环境化学工业中的应用 20世纪,催化剂的应用对发展工业和农业,提高人民生活水平,甚至决定战争胜负,都起过巨大的作用。在21世纪中,催化剂将在解决当前国际上普遍关注的地球环境问题方面,起到同等甚至是更大的作用。催化剂研究的重点,将逐渐由过去以获取有用物质为目的的“石油化工催化”,逐渐转向以消灭有害物质为目的的新的“环保催化”。

目前,治理环境污染的紧迫性已成为当代人类的共识,也由于催化方法对环境保护的有效性,所以在近年来发展很快的环境保护工程中,催化脱硫催化剂、烃类氧化催化剂、氮氧化物净化催化剂、汽车尾气净化三效催化剂以及用于净化污水的酶催化剂等的应用也日益广泛。目前这种保护环境、防止公害的催化剂的产量增长最快。

从以上 8 类中的化工过程与催化剂关系的简明叙述中,对于两者间关系的现状已有了大致了解。在数以万计的无机化工产品及数以十万计的有机化工产品的生产中,类似的实例数不胜数。由此可见催化剂推动石油化工进展的重要作用。

第四节 催化剂工业的发展概况和发展方向

一、催化剂工业的发展概况

1. 全球催化剂工业的发展概况

20 世纪 70 年代后期,全球催化剂销售额仅 10 亿美元,1985 年为 25 亿美元,1990 年为 60 亿美元,1995 年为 85 亿美元。到 2001 年,全球催化剂市场价值突破了 100 亿美元。表 1-2 列出了 2001~2007 年全球各类催化剂市场的销售额。

表 1-2 2001~2007 年全球各类催化剂市场的销售额 单位:亿美元

类 别	2001 年	2004 年	2007 年	2001~2007 年均增长率/%
炼油	22.18	23.23	24.73	1.9
石油化学品	20.69	21.50	20.69	0.0
聚合物	22.68	26.46	30.42	5.7
精细化学品和中间体等	11.00	13.64	16.28	8.0
环保	25.02	28.62	37.13	8.1
合计	101.57	113.45	129.25	4.5

可以看出,近年来除石油化学品所用催化剂的市场价值保持基本稳定以外,其他各领域的催化剂市场都有不同程度的上升,其中以汽车尾气净化催化剂为主的环保催化剂发展迅速,构成比例逐年上升,目前的销售额约占 40% 左右。

由于不同国家与地区在炼油工业和化学工业方面发展水平不同,其催化剂工业的发展速度和消费水平存在很大的差异。从地域分布来看,美国、西欧和日本占据了全球主要的催化剂市场。

美国是全球最大的催化剂市场。据弗里多尼亚集团公司(Freedonia Group)分析,美国对炼油化工催化剂需求的年增长率为 4.5%,2007 年为 35 亿美元左右;消费量年增长率为 2.1%,2007 年产量为 367.74 万吨左右,美国炼油化工催化剂需求情况如表 1-3 所示。增长的主要驱动力来自先进的新一代催化剂销售额的持续增长。

表 1-3 美国炼油化工催化剂需求情况

催 化 剂 类 别	催化剂需求/亿美元			年均增长率/%	
	1997 年	2002 年	2007 年	1997~2002 年	2002~2007 年
石油炼制	8.90	10.30	12.10	3.0	3.3
化学加工	8.08	9.25	11.70	2.7	4.8
聚合物生产	6.23	8.15	10.75	5.5	5.7
催化剂总需求	23.21	27.70	34.55	3.6	4.5