



高等院校石油天然气类规划教材

石油化工催化概论

林西平 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

石油化工催化概论

林西平 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统论述了催化作用、吸附与催化、多相催化反应动力学、工业催化剂的使用及表征、各类石油化工催化剂的选择和应用,以及催化剂的制备工艺技术等基础理论和工程实践知识。

本书可以作为石油化工类院校相关专业的教材,也可以作为从事工业催化的工程技术人员参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工催化概论/林西平主编.

北京:石油工业出版社,2008.6

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978-7-5021-6390-7

I. 石…

II. 林…

III. 石油炼制—催化—高等学校—教材

IV. TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 191100 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523612 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 中国石油报社印刷厂

2008 年 6 月第 1 版 2008 年 6 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 21.75

字数: 555 千字

定价: 30.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

众所周知,催化剂和催化作用的研究对生产发展和科技进步起着十分重要的作用。半个多世纪以来,在现代石油炼制和石油化工的崛起和发展过程中,众多工业催化剂和催化工艺过程相继开发成功,并应用于工业中。石油炼制和石油化工工艺过程离不开催化剂,可以说,90%以上的石化产品是通过催化反应获得的。目前,石油炼制与石油化工催化剂渗透到资源(包括石油、天然气、油母页岩等化石燃料、煤、盐、粮食和其他能源)的开发及有效利用、石油化工企业的环境保护和三废处理等诸多学科领域。它们具有种类多、用量大,技术复杂的特点。其中相当数量的催化剂伴随着催化科学和技术的进展,不断更新换代。按照应用领域不同,催化剂可分为石油炼制催化剂、石油化工催化剂、化肥催化剂 and 环境保护催化剂四大类。

催化技术中催化剂是灵魂。催化技术作为石油化工工艺过程中调控化学反应速率和方向的核心技术,催化剂的设计开发、制造生产、评价测试和实际应用等,是石油化工行业工程技术人员学习和研究的重要内容。

因此,编写一本专门用于讲授石油化工催化剂和催化作用的教材是有必要的。作为石油化工类院校的专业教材,应尽量满足高等院校石油化工类“化学工程与工艺”专业教学和人才培养的需要。因此,在编写本教材的过程中,选材比较注重以下两个方面:

第一,注重基础理论知识的介绍。催化剂和催化作用是一门多学科交叉的学科领域,涉及的知识面宽,运用的科学术语多。为了提高本书的可读性,本书的前半部分,在介绍催化剂和催化作用的基础知识的同时,适当加入了一些相关基本理论的论述,这样也为进一步学习各类催化剂及其催化作用打下基础。

第二,以基本有机化工和石油化工催化剂及其应用为重点内容。本书以工业催化剂的基本原理和知识为基础,着重介绍典型的石油化工催化过程及工艺、石油化工催化剂的选择和应用,以及催化剂材料的新进展。催化剂制备、性能和使用的理论及实际应用,占据了一定的篇幅,从而便于业内人士及相关工程技术人员参考。

《石油化工催化概论》全书分为六章。前四章为基础理论 and 应用基础知识介绍,包括催化作用的基础知识、吸附与催化、多相催化反应动力学、工业催化剂的使用及表征等内容。第五章介绍了各类石油化工催化剂及催化过程的基本理论和基本概念,以及一些催化剂科学与工程的最新进展。第六章介绍了石油化工催化剂的制备与技术,以及石油化工应用的新型催化材料等内容。

本书的编写具体分工为:第一章由江苏工业学院邬国英编写,第二章由江苏工业学院林西平、西安石油大学宋绍富编写,第三章由江苏工业学院单玉华编写,第四章由大庆石油学院姜涛编写,第五章由姜涛、单玉华、林西平编写,第六章由宋绍富编写。全书由林西平、邬国英统稿和校核。

由于编者水平及知识有限,诸多不妥之处在所难免,敬请读者指教。

编 者

2007年5月 常州

目 录

第一章 催化作用的基础知识.....	1
第一节 石油化工催化剂的发展史.....	1
第二节 石油化工催化过程及催化剂简介.....	6
第三节 催化剂及催化作用的基础知识	18
思考题和习题	43
第二章 吸附与催化	44
第一节 多相催化中的吸附作用	44
第二节 化学键合理论与固体结构	64
第三节 过渡金属及其氧化物化学吸附的基本理论	82
思考题和习题	90
第三章 多相催化反应动力学	92
第一节 多相催化反应动力学概论	92
第二节 多相催化反应系统中的传质过程.....	105
思考题和习题.....	123
第四章 工业催化剂的使用及表征.....	124
第一节 工业催化剂的使用.....	124
第二节 催化剂的宏观结构及其表征.....	142
第三节 近代分析技术在催化剂研究中的应用.....	153
第四节 多相催化反应动力学的实验研究.....	165
思考题和习题.....	187
第五章 石油化工催化剂及催化过程.....	188
第一节 酸碱催化剂及其工业应用.....	188
第二节 过渡金属催化剂及其工业应用.....	222
第三节 过渡金属氧(硫)化物催化剂及其工业应用.....	239
第四节 过渡金属配合物催化剂及其工业应用.....	257
第五节 双功能催化剂及其工业应用.....	269
第六节 环保催化剂及其应用.....	281
思考题和习题.....	303
第六章 催化剂的制备与技术.....	306
第一节 固体催化剂的制备.....	306
第二节 催化剂制备的新技术.....	334
思考题和习题.....	342
参考文献.....	343

第一章 催化作用的基础知识

第一节 石油化工催化剂的发展史

催化技术是现代化学工业的核心技术之一。催化技术包括催化剂和催化工艺，其核心是催化剂。可以说，现代化学工业的发展主要依赖于催化技术的开发。石油化学工业以石油为资源，包括石油炼制工业、基本有机化工原料工业和有机合成材料工业。在 20 世纪下半叶，地球环境问题备受关注，以消除有害物质为目的的“环保催化”跻身于催化领域，逐渐形成了目前炼油、化工、环保催化剂三足鼎立之势。每一种新型催化材料的发现及新催化工艺的成功应用都会引起相关工艺的重大变革。化学及化工产品约有 90% 是通过催化过程生产的，原油在炼油厂要接触催化剂才能转化为石油产品。现今人类面临的环境污染、能源枯竭等问题的解决，很大程度上还得依赖于催化剂及催化工艺。目前环境污染的各类问题几乎都可以从催化技术中找到解决的方法。

一、石油化工催化剂的诞生

催化作用在人类生产实践中早已被应用，如用生物催化的发酵过程制酒、制醋已有悠久的历史。1740 年，华德 (J. Ward) 奠定了铅室法制硫酸的基础，首次使用了催化剂，这是利用催化技术从事工业生产的开端。1875 年，德国的雅各布 (E. Jakob) 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，制造的铂催化剂是第一个工业催化剂，成为固体工业催化剂的先驱。1913 年，德国巴登苯胺纯碱公司 (Badische Anilin & Soda Fabrik AG, 简称 BASF, 即巴斯夫公司) 开发了用于接触法制备硫酸的负载型钒氧化物催化剂，其寿命可达几年至十年之久。

1897 年，萨巴梯蒂埃 (P. Sabatier) 发现了高分散度镍的有机催化加氢作用，在此基础上于 1907 年建立了油脂加氢生产硬化油的工厂，开启了近代有机工业催化之先河。在同一时期，以煤炭为原料（转化成水煤气）的一些工业催化过程获得成功，催化发展史上相继出现了雷尼 (Raney) 型骨架镍、铁系合成氨等金属催化剂。1904 年左右，内恩斯特 (W. Nernst) 与哈伯 (F. Haber) 开始从事 N_2 与 H_2 之间反应的理论研究，形成专利技术。1913 年，BASF 公司建成合成氨工厂，为近代化肥工业奠定了基础，对于农业生产和火药、炸药生产有十分重要的意义。1915 年，贝吉乌斯 (F. Bergius) 研究成功了将煤和焦炭在高压下转变为液体燃料的过程，1927 年由法本工业公司建厂生产。1926 年，费歇尔 (F. Fischer) 于常压下以钴—铜—氧化钼为催化体系，使合成气 ($CO+H_2$) 变为液态烃，该过程被称为费—托合成过程 (Fischer-Tropsch Process)。1934 年，鲁尔化学公司 (Ruhrchemie Aktiengesellschaft) 建成合成气制烃的工厂。

在 20 世纪 30 年代中期，石油的大量开采和利用，使人们发现石油是比煤炭更好的化工原料。美国新泽西标准油公司（美孚石油公司）采用埃力斯 (C. Ellis) 的研究成果，利用石油化工厂的炼厂气——丙烯催化水合制异丙醇。同一时期，又开发成功了以硫酸为液态催

化剂，从乙烯水合制乙醇的工业过程。20 世纪 30 年代末到 40 年代初出现的烯烃氢甲酰化合成脂肪醇等工艺，至今仍在采用。这些标志性成果开创了石油化学工业的历史，也揭开了石油化工催化剂发展的新纪元。

第二次世界大战前后，德国大规模采用合成气制烃的费—托合成工艺，后又在南非建厂。1936 年，胡德利（E. J. Houdry）在固定床中填充用氢氟酸处理过的膨润土催化剂，催化裂化生产辛烷值为 80 的汽油，是现代石油炼制工业的重大成就。几年后，美国格雷斯公司戴维森化学分部推出了用于流化床的合成硅酸铝微球催化裂化催化剂。第二次世界大战期间，石油炼制工业先后开发成功了烃类烷基化技术（制得辛烷值高达 100 的航空燃料）、临氢重整技术（生产芳烃原料），满足了战争的军工需要。

20 世纪早期开发了以煤为资源经乙炔制化学品所需的多种催化剂，如合成橡胶单体 2-氯-1, 3-丁二烯，就用氯化亚铜催化剂从乙炔生产乙烯基乙炔前体。为了获得聚合物单体，20 世纪 40 年代化学工业越来越多地改用石油原料，先后开发了丁烷脱氢制丁二烯的铬—铝—氧催化剂、乙苯脱氢生产苯乙烯的氧化铁系催化剂、烯烃羰基合成用的钴系配合物催化剂等。在聚酰胺纤维（尼龙-66）的生产过程中，采用了苯加氢制环己烷的固体镍催化剂、环己烷液相氧化制环己酮（醇）的钴系催化剂。还出现了用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶液相合成的锂、铝及过氧化物工业催化剂。石油化工催化剂的品种迅速增加，石油化学工业进入了一个大发展时期。

二、石油化工催化剂的发展

20 世纪 50 年代由于丰富的中东石油资源的开发，石油化学工业迅猛发展。石油化工催化剂为石油化学工业进入大发展时期进行了技术准备，石油化学工业和高分子材料工业的兴起都是由于催化剂和相应工艺的出现。

1953 年，联邦德国齐格勒（K. Ziegler）开发了常压下使乙烯聚合的催化剂 $(C_2H_5)_3Al - TiCl_3$ ，1955 年投入使用；1954 年，意大利纳塔（G. Natta）开发了 $(C_2H_5)_3Al - TiCl_3$ 催化剂体系，用于丙烯等规聚合，1957 年投入使用。20 世纪 50 年代，以齐格勒—纳塔（Ziegler—Natta）催化剂为代表的一批重大技术先后被突破，高密度聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、顺丁橡胶和乙丙橡胶等一大批重要的合成材料相继工业化，形成了高分子材料工业。

20 世纪 60 年代起，合成氨工业中制氢原料由煤转向石脑油和天然气，以氨合成为中心的无机化工催化剂与石油和天然气化工结缘。1962 年，美国凯洛格公司（Kellogg，现 KBR 公司）与英国帝国化学工业公司（ICI）分别开发了用碱或碱土金属助催化的负载型镍催化剂，可在加压条件（3.3MPa）下作业而不致结炭，这样有利于大型合成氨厂的节能。烃类蒸气转换催化剂、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大型合成氨催化剂系列。

选择性氧化是获得有机化学品的重要方法之一。1960 年，用氯化钼—氧化铜—水为催化体系使乙烯直接氧化制乙醛的大型装置投产，该工艺即著名的均相选择催化氧化制乙醛的瓦克（Wacker）法。配位催化氧化使乙烯化学代替了乙炔化学，促进了石油化学工业的发展。在选择性氧化中的另一重要成就是，1960 年，俄亥俄标准油公司开发的石油丙烯氨氧化合成丙烯腈的工业过程，使用钼—铋多组分催化剂，后来发展成为含铋、钼、磷、铁、钴、镍、钾 7 种金属组分的氧化物负载在二氧化硅上的催化剂。20 世纪 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—钨—氧催化剂和乙烯氧氯化用的氯化铜催化剂等，这些都属于负载型固体催化剂。

为了发展石油化学工业，在前期的金属加氢催化剂的基础上，出现了大量用于石油裂化馏分加氢精制的催化剂。此外，还开发了裂化汽油加氢脱二烯烃用的硫化镍型催化剂和钴—钼硫化型催化剂，以及烃液相低温加氢脱除炔和二烯烃的钨催化剂。

20 世纪 50 年代中期，美国联合碳化物公司首先生产了 X 型和 Y 型沸石分子筛，它们是具有均一孔径的结晶性硅铝酸盐，其孔径为分子尺寸数量级，可以筛分分子。1962 年，石油裂化用的小球分子筛催化剂在移动床中投入使用，1964 年微球分子筛在流化床中投入使用。沸石分子筛的应用将石油炼制工业提高到一个新的水平。利用沸石分子筛的择形选择性，20 世纪 70 年代以后在石油化学工业中开发了许多以沸石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。

以石油为资源的化学工业体系逐渐完备，形成了石油炼制工业、基本有机化工原料工业和有机合成材料工业等门类，统称为石油化学工业。伴随着催化剂工业的发展，逐渐形成了石油炼制催化剂、石油化工催化剂（包括合成材料、有机合成等生产过程中用的催化剂）和以氨合成为中心的无机化工催化剂等几个重要的产品系列。

三、石油化工催化剂的更新换代

从 20 世纪 60 年代初到 70 年代末的 20 年，是世界石油化学工业发展的全盛时期。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。就催化技术的发展来说，多相、均相、酶催化等多种催化过程先后出现，配合物催化剂、沸石分子筛催化剂、多组分负载型催化剂和新型催化材料等层出不穷，环境保护催化剂和生物催化剂受到重视。这相继涌现出的一系列新工艺、新产品、新技术，促进了催化技术的高速发展。

1970 年，孟山都公司（Monsanto）开发的低压法甲醇羰基化过程，使用选择性很高的铑配合物催化剂；后来又开发了膦配位基改性的铑配合物催化剂，用于从丙烯甲酰胺化制丁醛。这种催化剂与原有的钴配合物催化剂比较，具有很高的正构醛选择性，而且操作压力低，1975 年以后被美国联合碳化物公司大规模使用。20 世纪 70 年代，出现了在均相催化系统中利用铑配合物催化剂从 α -氨基丙烯酸加氢制手性氨基酸的过程。这使铑继铂和钯之后，大约经历了一个世纪，成为用于催化剂工业的又一贵金属元素。配合物催化剂的另一重大进展是 20 世纪 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配合物催化剂，其效率极高，每克催化剂金属组分能够得到几百万克聚合物，因不必从产物中分离催化剂，可降低能耗。1966 年，英国帝国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，可适应当代烃类蒸气转化制氢流程的压力范围，达到节能的目的。这种催化剂在 20 世纪 70 年代投入使用。

继石油炼制催化剂之后，沸石分子筛催化剂也成为石油化工催化剂的重要品种。20 世纪 70 年代初期，出现了用于二甲苯异构化的沸石分子筛催化剂，代替了以往的铂/氧化铝催化剂；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 型分子筛催化剂，用于择形重整，可使正烷烃裂化而不影响芳烃。20 世纪 70 年

代末期开发了用于苯烷基化制乙苯的 ZSM-5 型分子筛催化剂，取代以往的三氯化铝催化剂。80 年代初，开发了从甲醇合成汽油的 ZSM-5 型分子筛催化剂。在开发资源、发展 C₁ 化学中，沸石分子筛催化剂有重要的工业应用。

1975 年，美国杜邦公司采用铂催化剂生产汽车尾气净化催化剂，环境保护催化剂开始工业应用。1969 年，用于拆分乙酰基-DL-氨基酸的固定化酶投入使用。20 世纪 70 年代以后，研制了多种大规模应用的固定化酶。1973 年研制成功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，还开发了用于能源工业的催化剂，例如燃料电池中用铂负载在碳或镍上作催化剂，以促进氢与氧的化合。

为了达到提高生产负荷、节约能量的目标，20 世纪 70 年代以来固体催化剂造型日益多样化，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，例如裂化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。

石油化工催化剂的用途包括三大方面：矿物燃料（石油、煤和天然气）加工、化学品制造、汽车尾气净化和废气治理。在发达国家中，催化技术对国民生产总值的直接或间接贡献约 20%~30%。因此，催化剂对国民经济和社会发展的重要作用是显而易见的。

表 1-1 列出了 20 世纪石油化学工业中若干重要的催化发明，反映了资源利用的新方法、新产品的合成工艺和石油化学工业催化过程的更新换代。

表 1-1 20 世纪石油化学工业催化发明大事记

时 间	过 程	催 化 剂
1900—1910	油脂加氢制硬化油 合成气制甲烷	Ni Ni
1911—1920	合成氨——Haber-Bosch 过程 煤加氢合成液态烃——Bergius 过程	Fe Fe
20 世纪 20 年代	从合成气制甲醇——BASF 高压法 水煤气变换制合成气 (CO+H ₂) 从合成气制烃——Fischer-Tropsch 过程	Zn-Cr-O Cu 等 Co 或 Fe 与助催化剂
20 世纪 30 年代	固定床催化裂化——Houdry 过程 制环氧乙烷 制聚氯乙烯 制聚乙烯——ICI 高压法	硅酸铝盐 Ag 过氧化物 过氧化物
20 世纪 40 年代	烯烃经氢甲酰化制醛及醇 石脑油催化重整生产汽油与芳烃 环己烷氧化生产环己醇、环己酮（尼龙-66 的中间体） 苯加氢制环己烷 烷基化制高辛烷值汽油 合成橡胶：丁苯橡胶（苯乙烯-丁二烯） 丁腈橡胶（丁二烯-丙烯腈） 丁基橡胶（异丁烯）	Co（均相） Pt Co（均相） Ni 或 Pt 酸催化剂 Li 或过氧化物 过氧化物 Al

续表

时 间	过 程	催 化 剂
20 世纪 50 年代	聚乙烯 (高密度) 聚丙烯 聚丁二烯弹性体 催化加氢脱硫 乙烯氧化制乙醛——Höchst - Wacker 法 对二甲苯氧化制苯二甲酸 乙烯齐聚制 α -烯烃 加氢裂化	Ziegler - Natta 及 Phillips 催化剂)、 Ti 或 Cr、 $\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$ Ziegler - Natta 催化剂、 $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ Ziegler - Natta 催化剂、 $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ Co - Mo 硫化物 Pd - Cu (均相) Co - Mn (均相) 磷酸/粘土 Pt/酸性载体
20 世纪 60 年代	丁烯氧化制顺丁烯二酸酐 丙烯氨氧化制丙烯腈——Sohio 法 丙烯氧化制丙烯醛或丙烯酸 二甲苯混合物临氢异构化 丙烯歧化制乙烯及 2-丁烯 丁二烯氢氰化制己二腈 多金属重整催化剂 分子筛裂化催化剂 甲醇羰基化生产醛或酸 乙烯氧氯化法生产氯乙烯 乙烯氧化制乙酸乙烯——改良的 Höchst - Wacker 法 邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐 丙烯用过氧化氢氧化制环氧丙烷	V - P 氧化物 Mo - Bi 多元催化剂 Mo - Bi 氧化物 Pt W Ni (均相) Pt - Re Y 型分子筛 Co (均相) Cu Pd - Cu V - Ti 氧化物 Mo (均相)
20 世纪 70 年代	从合成气制甲醇——ICI 低压法 甲醇羰基化制乙酸——Monsanto 法 乙烯- α -烯烃共聚生产聚乙烯 (低密度) 改良的混合二甲苯异构化催化剂 改良的聚丙烯催化剂 乙烯经齐聚、歧化过程生产 α -烯烃 壳牌高级烯烃工艺 改良的氢甲酰化催化剂 联合碳化 Johnson Matthey 工艺 从 α -氨基丙烯酸制手性氨基酸 NO_x 加氢还原	Cu - Zn - Cr - O Rh (均相) Ti - Cr ZSM - 5 型沸石分子筛 改良的 $\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$ Ni、Mo、W (均相) Ru (均相) Rh (均相) 贵金属
20 世纪 80 年代	从甲醇制汽油——Mobil 法 从合成气生产乙酐 (经乙酸甲酯的羰化) 叔丁醇氧化制甲基丙烯酸甲酯 改进的煤液化过程 改进的煤气化过程 药物特种立构合成 NO_x 加氢还原	沸石分子筛 Rh (均相) Mo 氧化物 Co、Mo 硫化物 Fe 立构合成催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$
20 世纪 90 年代	多种石油化工产品 催化燃烧 茂金属催化聚合制新型聚烯烃 生物化工合成长链脂肪酸, 1, 3-丙二醇	介孔沸石分子筛、纳米催化材料 Pd、Pt、Rh/ SiO_2 茂、氧化锆-甲基铝氧烷 微生物或酶

从 20 世纪 50 年代开始,我国进行了几种急需的石油炼制催化剂的研制和开发,如磷酸硅藻土叠合催化剂、硅铝裂化催化剂、微球裂化催化剂和铂重整固体催化剂。到了 20 世纪 60 年代,这些催化剂大多都可以立足于国内。进入 20 世纪 70 年代,我国的石油化工催化剂开始进入迅速发展的新时期,以追赶国际催化剂工业的发展水平。沸石分子筛催化剂、双金属催化剂等品种在国内相继问世。进入 20 世纪 80 年代,我国石油化工催化剂的发展开始进入创新阶段。至今,一些石油炼制和石油化工催化剂的水平已能接近或超过世界的先进水平。如丙烯氨氧化制丙烯腈催化剂、用于环氧乙烷合成的银催化剂、二甲苯异构化催化剂、甲苯歧化和烷基转移催化剂等,已完全可以替代进口,其中有的催化剂的性能可超过进口的同类产品。

催化技术具有跨接多种学科的特点,例如,催化剂的合成与制备涉及无机化学、胶体与界面化学、固态化学、金属有机化学、化工原理和各种化工单元操作等;催化剂的表征涉及结构化学、表面科学、波谱学等;催化过程的研究要应用化学热力学、化学动力学、化工动力学、化学反应工程与工艺的知识 and 理论。目前的热点课题有纳米材料、金属氮化物和碳化物、有机无机复合材料和离子液体等新型催化材料的研究与开发,大力发展的催化技术有相转移、立体催化合成、光催化、电催化合成技术、生物催化、膜催化技术等。21 世纪,催化技术将进入环保催化技术研究发展的时期,这也说明催化技术正在众多领域和多种生长点上蓬勃地发展着。

第二节 石油化工催化过程及催化剂简介

一、石油炼制催化

石油炼制催化是指将不同沸程的石油馏分催化加工成各类燃料油、润滑油基础油和各类化工原料的过程,见表 1-2。

表 1-2 若干重要的石油炼制催化过程

催化过程	催化剂	工艺特点
催化裂化	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、RE-Y、 USY、H-ZSM-5	减压馏分油、蜡油或掺炼部分渣油,在常压、450~510℃条件下催化裂化得到裂化气、汽油、煤油、轻柴油等产品
加氢裂化	$\text{MoO}_3 - \text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Pd/沸石分子筛	重质原料油在 320~440℃、10~20MPa 条件下,使用双功能催化剂,生产优质中间馏分油、清洁燃料、润滑油基础油等
催化重整	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$ 、Pt-Re、 Pt-Ir、Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$	含 $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ 烃类的直馏汽油在 500~550℃、3MPa 条件下,催化重整得到高辛烷值汽油和苯类产品,副产氢气
加氢处理	VⅧ族(Ni、Co)硫化物为助 催化剂的 VIB 族金属(Mo、W) 硫化物	在升温临氢(300~400℃、4.0~10.0MPa)条件下,加工从汽油到渣油的各种馏分,包括对原油进行处理,脱除 S、N 和重金属等杂质,使烯烃和芳烃饱和,以改善馏分油的品质,得到产品或下游加工用的精制原料
石油气烷基化	H_2SO_4 法、HF 法	异丁烷和各种丁烯(异丁烯、1-丁烯、2-丁烯)通过加成得到烷基化油,主要成分为工业异辛烷
催化叠合	H_3PO_4 、沸石分子筛	在 80~130℃、4MPa 条件下将丙烯、丁烯叠合成高辛烷值汽油

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，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，广泛采用催化裂化、加氢裂化、催化重整、烷基化、加氢精制等催化工艺，其中以催化裂化、加氢裂化、催化重整为催化技术和催化剂中最重要的应用领域，见图 1-1。

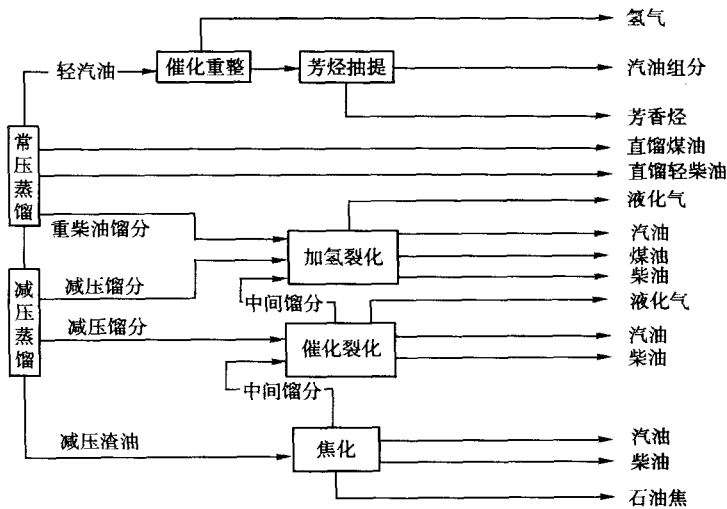


图 1-1 典型的石油炼制催化工艺流程

二、基本有机化工催化

从广义说，石油化工包含一切以石油烃为原料的化工过程，这里着重强调一些属于基本有机化工原料合成的催化过程。有机合成和三大合成材料（橡胶、纤维、树脂）的基础原料如乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯和萘过去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。从石油烃非催化裂化可以得到乙烯、丙烯和部分丁二烯；苯、甲苯和二甲苯等芳烃则是用 60~145℃ 的直馏汽油馏分为原料，通过催化重整工艺制的。用这些原料发展起来的基本有机合成工业，采用了品种繁多的催化剂，主要的催化过程有：

- (1) 催化加氢与脱氢。
- (2) 选择性催化氧化、氨氧化和氯氧化。
- (3) 催化水合与脱水。
- (4) 烯烃聚合与齐聚。
- (5) 芳烃烷基化、脱烷基、歧化及烷基转移反应。
- (6) 异构与芳构化反应。
- (7) 羰基合成。

通过这些工艺可制取有机合成、精细化工和高分子化工的中间体，如乙醇、环氧丙烷、丁醇、辛醇、乙酸、苯酐、苯酚、丙酮、顺丁烯二酸酐、环氧乙烷、甲醛、乙醛、环氧氯丙烷以及 1,4-丁二醇等。生产有机化学品的多相催化过程见表 1-3。

表 1-3 生产有机化学品的多相催化过程

过程或产品	催 化 剂	反 应 条 件
加氢工艺： 甲醇合成 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 油脂硬化 苯制环己烷 醛和酮制醇 酯制醇 腈制胺	$\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ Ni, Cu $\text{Raney} - \text{Ni}$ 、贵金属 $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$ CuCr_2O_4 Co 或 Ni (负载于 Al_2O_3 上)	$250 \sim 400^\circ\text{C}$ 、 $20 \sim 30\text{MPa}$ $230 \sim 280^\circ\text{C}$ 、 6MPa $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 1.5\text{MPa}$ 液相 $180 \sim 225^\circ\text{C}$ 、 5MPa ; 气相 $180 \sim 240^\circ\text{C}$ 、 $2.5 \sim 3\text{MPa}$ $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 3MPa $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $25 \sim 50\text{MPa}$ $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $20 \sim 40\text{MPa}$
脱氢工艺： 乙苯制苯乙烯 丁烷制丁二烯	Fe_3O_4 (Cr 、 K 的氧化物) $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$500 \sim 600^\circ\text{C}$ 、 0.12MPa $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 、 0.1MPa
氧化工艺： 乙烯制环氧乙烷 甲醇制甲醛 苯或丁烷制顺丁烯二酸酐 邻二甲苯或萘制苯二甲酸酐 丙烯制丙烯醛	Ag /载体 Ag 晶体 V_2O_5 /载体 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 / \text{SiO}_2$ $\text{Bi} - \text{Mo}$ 氧化物	$200 \sim 250^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 2.2\text{MPa}$ 约 600°C $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \sim 0.2\text{MPa}$ $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、 0.12MPa $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 、 0.15MPa
氨氧化工艺： 丙烯制丙烯腈 甲烷制 HCN 乙烯和盐酸或氧气制氯乙炔	铂酸铋 (U 、 Sb 氧化物) Pt 、 Rh 网 $\text{CuCl}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3\text{MPa}$ $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、 0.1MPa $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 、 $0.2 \sim 0.5\text{MPa}$
羰基化工艺： 甲醇羰基合成乙酸	Rh 配合物 (均相)	$15 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $3.3 \sim 6.5\text{MPa}$
烷基化工艺： 甲苯和丙烯制异丙基苯 甲苯和乙烯制乙苯	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2$	300°C 、 $4 \sim 6\text{MPa}$ 300°C 、 $4 \sim 6\text{MPa}$
烯炔反应： 乙烯聚合制聚乙烯	$\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$	$50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $2 \sim 8\text{MPa}$

三、聚合催化

烯炔聚合催化剂主要有三大类：

(1) 三烷基铝类 Ziegler 型催化剂。

(2) 烷基铝结合钛、锆和镍等过渡金属化合物的 Ziegler - Natta 型催化剂。在钛的衍生物中，最经常使用的是与烷基铝 (如三乙基铝， Et_3Al) 相结合的 TiCl_3 。

(3) 金属 (常用金属镍) 配位化合物的单组分催化剂。利用这类催化剂可以在接近常压的条件下制取聚烯烃，非催化聚合要在 $100 \sim 300\text{MPa}$ 的超高压条件下才能发生。

据报道， Et_3AlCl_2 和 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 相结合的 Ziegler - Natta 型催化剂，具有很强的乙烯选

择性齐聚活性，所得产物是高纯直链 α -烯烃混合物。最近相继合成出的聚丙烯、聚丁二烯和聚异戊二烯等有规立构聚合物，开创了合成树脂的新时代。

20 世纪 80 年代开始进行茂金属及其聚合物的研究与开发，90 年代得到了工业应用。茂金属催化剂具有单活性中心，生成的聚合物相对分子质量分布窄，能得到几乎是“分子纯”的聚合物。茂金属催化剂生产成本较高，在大规模聚烯烃工艺中的适应性、聚合产物的易加工性等问题也有待于进一步解决。后过渡金属催化剂如铁、钴、镍催化剂，是近年来受到关注的又一新型烯烃聚合催化剂，具有易于制备、价格便宜、高活性、性能稳定、产物相对分子质量分布可控、对官能团容忍性好等优点，有人称其为继茂金属之后聚烯烃技术的又一次革命，这类催化剂尚处于探索阶段。

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都要采用催化剂，如丁烯氧化脱氢制丁二烯、苯炔化制乙苯、乙苯脱氢制苯乙烯、异戊烷制异戊二烯等用于单体生产的催化剂，以及用于单体聚合的多种催化剂体系等。

在合成纤维工业中，四大合成纤维品种（涤纶、腈纶、维纶、聚酰胺纤维）的生产，无一不包括催化过程。涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯）纤维的生产需要经过甲苯歧化、二甲苯异构化、对二甲苯氧化、对二甲苯酯化、乙烯氧化制环氧乙烷、对二甲苯与乙二醇缩聚等多个过程，几乎每一过程都有催化剂参与；在腈纶（聚丙烯腈）纤维的生产中，要用到丙烯氨氧化的多种催化剂；在维纶（聚乙烯醇）纤维的生产中，无论是由乙炔还是由乙烯合成乙醇，均是催化过程；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氧化制环己醇的各种催化剂。

下面以苯加氢制备聚酰胺纤维的单体己内酰胺的过程为例加以说明（图 1-2）。

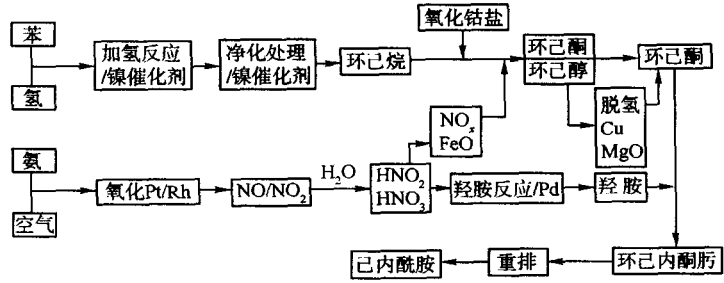


图 1-2 己内酰胺的制备路线

以上过程包括：

加氢反应——使用骨架镍或活性氧化铝作载体的钯（Pd/Al₂O₃）催化剂由苯加氢得环己烷。

氧化反应——用乙酸钴或硼酸作催化剂，环己烷氧化生成环己酮和环己醇。

脱氢反应——环己醇脱氢生成环己酮。

早期使用锌—铁催化剂，反应温度 400℃；以后改为铜—镁催化剂，反应温度降到 260℃；近来采用铜—锌催化剂后，在同样操作条件下，催化剂寿命大大延长。

四、精细化工催化

精细化工产品（fine chemicals）一般指具有专门功能，研究开发、制造及应用技术密集度高，配方技术左右产品性能，附加价值收益大，小批量、多品种的化学品。因此精细化工产品又被称为专用化学品。

从 20 世纪中叶开始,近代化学工业转向以石油为主要原料,新的合成技术不断涌现。为满足各行各业的需要,陆续开发的新产品逐渐形成了新的门类。在原来以农药、染料(含颜料)、医药、涂料等为主体的精细化工行业基础上,产生了如表面活性剂、油田化学品、油品添加剂、水处理剂、特种化学试剂、胶粘剂、香料、食品与饲料添加剂、高分子材料加工和使用助剂等许多新的精细化工行业。20 世纪 80 年代,以电子工业为代表的新兴产业蓬勃发展,促进了如信息记录材料、电子器件用材料等新型精细化工产品的开发。新行业、新产品层出不穷,传统行业的产品不断更新换代,形成了新的精细化工产品,确立了它们在化工行业中的重要作用。

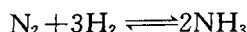
精细化工产品的特点之一是化学结构比较复杂。合成一个产品,往往要采用还原反应、氧化反应、碳链增长反应、重排反应、不对称合成反应等,也涉及其他如硝化、磺化、水解、环化、酯化、烷基化、酰化等化学过程。按化学反应规律选择原料,将上述反应按需要组合,以适当的顺序完成才能达到目的。这些过程大多是催化过程,尽管催化剂用量小,但品种多,技术含量高。

精细化工催化广泛采用酸碱、金属及金属化合物、配位化合物等催化剂。不断开发的精细化工催化剂有超强酸碱催化剂、稀土配合物催化剂、择形催化剂、手性催化剂等;发展的新型催化技术有相转移催化技术、立体催化合成技术、电催化合成技术、固定化酶催化技术、膜催化技术等。

五、化肥工业催化

20 世纪 50 年代以前,煤作为主要能源,既用于直接燃烧和生产电石,又用于制造合成气、氢气和一氧化碳,按 C_1 路线可得到液体燃料、气体燃料、甲醇和合成氨原料气。第二次世界大战期间,德国用这条路线获得燃料、氮肥(NH_3 与 CO_2 合成尿素)、炸药原料(氨氧化合成硝酸)等,这时期还发明了炔、烯、醇的羰基化反应(Reppe 法合成丁炔二醇等),以及烯烃的氢甲酰化反应。这些工艺的开发,都和催化剂的研究和开发分不开。

氨的合成反应



是一个可逆过程,也是一个强放热反应,在 30.4MPa、400℃下的热效应 $\Delta H = -56.8 \text{ kJ/mol}$ 。工业上,氨合成的反应温度在 400℃以上,反应压力为 8~20MPa。合成氨的生产过程主要包括三个步骤:原料气的制备、净化、氨的催化合成。合成氨用的氮一般是通过空气的液化分离得到的;原料氢的获得就是前述的以煤、天然气、轻质油馏分为原料,经高温水蒸气转化得到合成气,再用一氧化碳变换反应除去其中的一氧化碳,得到氢含量较高的合成气,即所谓的“造气”过程。粗气需经过除尘、水洗、脱硫脱碳(即脱除 H_2S , CO_2 等)净化工序,才能最终制得只含氢和氮,其比例为 3:1 的合成原料气。以石脑油为原料合成氨,要用加氢、脱硫、一段转化、二段转化、中温变换、低温变换、甲烷化、氨合成等八类数十种催化剂,形成一个庞大的化肥催化剂家族,如图 1-3 和表 1-4 所示。

合成氨工业的节能降耗,离不开低碳水比的新型水蒸气转化催化剂的开发;开发低温、低压、高活性的合成氨催化剂也是化肥催化剂的重大而紧迫的课题。合成甲醇与合成氨的原料路线和工艺十分相似,两者可谓是姐妹工业。烃类经高温水蒸气转化同样可得到用于甲醇合成的一氧化碳和氢气混合气。早期使用的合成甲醇催化剂是氧化锌—氧化铬混合物,该催化剂活性比较低,反应需在 380~400℃条件下进行,为提高平衡转化率,所需反应压力约

为 34MPa，故称为高压法。20 世纪 60 年代中期以后，开发了铜系催化剂（CuO - ZnO - Al₂O₃），出现了分别以英国帝国化学工业公司（ICI）和德国鲁奇（Lurgi）为代表的两种工艺，两者均为低压法。低压法反应条件缓和，并且由于体系中一氧化碳分压低，不会形成羰基铁，所以可用碳钢作结构材料，装置投资少。低压法的操作费用低，甲醇纯度高。其工艺关键是铜系催化剂对硫和氯特别敏感，因此要求原料气中基本不含硫和氯。

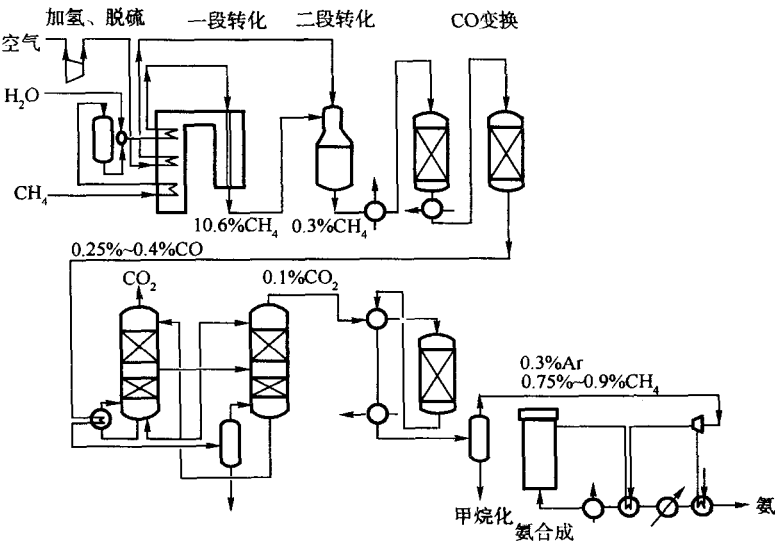


图 1-3 合成氨的工艺流程图

表 1-4 合成氨所用的催化剂

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	钼酸钴催化剂	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 ₃	ZnO	NiO	NiO	Fe ₂ O ₃	ZnO 或 CuO - ZnO	CuO	NiO	Fe ₃ O ₄
使用后活性组分	MoS ₂	ZnO	NiO	NiO	Fe ₃ O ₄	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
预期寿命, a	3~4	*	3~4	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

* 取决于进气硫含量。

甲醇是一种重要的有机化工原料，应用广泛，可以用来生产甲醛、合成橡胶、甲胺、对苯二甲酸二甲酯、甲基丙烯酸甲酯、氯甲烷、乙酸、甲基叔丁基醚等一系列有机化工产品，而且还可以加入汽油掺烧或代替汽油作为动力燃料以及用来合成甲醇蛋白。甲醇制烯烃的 MTO 工艺和甲醇制丙烯的 MTP 工艺是目前重要的 C₁ 化工技术，它们以煤基或天然气基合成的甲醇为原料，是生产低碳烯烃的化工工艺技术，也是以煤替代石油生产乙烯、丙烯等产品的核心技术。

六、能源化工催化

在 21 世纪,从科技发展、经济转型、生态平衡和可持续发展的角度分析,石油工业的发展将更多地受制于原油供应的不足,石油消费在世界能源消费中所占的比例将逐步下降。为应对石油能源紧张、短缺带来的矛盾,开发新型能源,实现能源多元化,寻找燃料和化工原料的替代品,成为催化领域重大而紧迫的课题。以下从天然气、煤炭、油页岩、替代能源等几个方面进行概括。

(一) 气转液 (GTL) 技术——将天然气转化为液体燃料

21 世纪是天然气的世纪,天然气是优质的燃料和化工原料。作为燃料,它燃烧完全,单位发热量大,燃烧后产物对环境的影响小;作为化工原料,它洁净、质优、成本低,可用于生产多种精细化工产品和高附加值产品,天然气的以上特性是它深受用户青睐的原因。全球天然气可采储量现在已达 $1.45 \times 10^{14} \text{ m}^3$,目前年产量约为 $2.2 \times 10^{12} \sim 2.3 \times 10^{12} \text{ m}^3$,储采比高达 65。天然气在世界能源结构中所占的比例不断上升,据统计 1970 年为 17.7%,1980 年为 18.8%,1990 年为 21.5%,2000 年为 22.3%,预计 2010 年为 24.3%。

历经近数十年催化剂及工艺的开发,将天然气转化为液体燃料才取得成功。南非萨罗 (SALOL) 公司 1995 年建成的 $1 \times 10^5 \text{ t/a}$ 的中间馏分油的浆态床工业装置和壳牌 (Shell) 公司的 SMDS 合成油技术在马来西亚建成的 $5 \times 10^5 \text{ t/a}$ 的中间馏分油的列管式固定床装置,在国际上处于领先地位。前者使用铁催化剂,后者使用钴催化剂,这也是目前已实现工业应用的仅有的两类催化剂。F-T 合成油天然气单耗较大,每吨合成油的天然气单耗约 2000 m^3 ,建设一个年产 $2.5 \times 10^6 \text{ t}$ 的 F-T 合成油厂需用天然气约 $5 \times 10^9 \text{ m}^3$,需要具有可采储量 $1.5 \times 10^{11} \sim 2 \times 10^{11} \text{ m}^3$ 的大气田供应才有保证。

(二) 煤液化技术——煤的直接液化和间接液化

(1) F-T 合成工艺的煤间接液化,包括煤气化及煤气净化、变换和脱碳, F-T 合成反应,油品加工等 3 个纯“串联”步骤。

煤的气化装置产出的粗煤气经除尘、冷却得到净煤气,净煤气经 CO 高温变换和脱除酸性气体 (包括 H_2S 和 CO_2 等),得到成分合格的合成气。合成气进入合成反应器,在反应温度低于 350°C ,反应压力为 $2.0 \sim 3.0 \text{ MPa}$ 及催化剂作用下,转化为直链烃类、水以及少量的含氧有机化合物。生成物经三相分离,水相可提取醇、酮、醛等化学品;油相采用常规石油炼制手段 (如常、减压蒸馏),根据需要切割出产品馏分,经进一步加工 (如加氢精制、临氢降凝、催化重整、加氢裂化等工艺) 得到合格的油品或中间产品;气相经冷冻分离及烯烃转化处理得到 LPG、聚合级丙烯、聚合级乙烯及中热值燃料气。

(2) 加氢液化工艺的煤直接液化,包括氢气制备、煤糊相 (油煤浆) 制备、加氢液化反应、油品加工“先并后串”4 个步骤。

氢气制备是加氢液化的重要环节,大规模制氢通常采用煤气液化及天然气转化。液化过程中,将煤、催化剂和循环油制成的煤浆与制得的氢气混合送入反应器。在液化反应器内,煤首先发生热解反应,生成自由基“碎片”,不稳定的自由基“碎片”再与氢在催化剂存在条件下结合,形成相对分子质量比煤低得多的初级加氢产物。出反应器的产物构成十分复杂,包括气、液、固三相。气相的主要成分是氢气,分离后循环返回反应器重新参加反应;固相为未反应的煤、矿物质及催化剂;液相则为轻油 (粗汽油)、中馏分油及重油。液相馏