

929066

应用工业催化

上册

上海石油化工总厂科技协会

应用工业催化

利奇
Bruce E. Leach 编著 (美)

上海石油化工总厂

苏联技术经济研究会译

应用工业催化

Bruce E. Leach 编著 (美)

上海石油化工总厂

苏联技术经济研究会译

下 册

原 序

一、第一卷原序

工业催化对现代经济和我们的日常生活有着重要影响。在这一三卷著作中，工业部门的研究人员描述了催化实践。关于催化理论、反应动力学及机理，已有不少好的手册；但要找到有关分析催化装置运转试验的资料却是很困难的。催化工业的发展为催化科学所推动，同时受经济、行情和政治因素所制约。对这些问题，本书各章作了研讨。读者也知道，为合成同一个化学中间体可以采用几种方法，这些方法往往是相互竞争的。本书引述的例子，仅说明工业实践，它们并不披露公司的经济秘密。

第一卷是以应用催化对日常生活和环保的影响一文开头的，第一章由B.E.利奇(Leach)撰写)。在第二章里，E.F.桑德斯(Sanders)和E.J.施劳斯麦丘(Schlossmacher)指出了以最小的代价来实现催化剂由实验室制备推向工业生产的途径。在实验反应器上进行催化剂试验的方法是J.M.伯蒂(Berty)描述的(第三章)。D.C.麦克科洛奇(McCulloch)和M.D.埃德加(Edgar)分别详述了石油炼制的两个基本过程——加氢处理(第四章)和重整(第五章)。J.P.霍根(Hogan)和K.B.特里普利特(Triplett)分别综述了聚乙烯(第六章)、聚丙烯(第七章)特殊生产过程。J.M.伯蒂和J.S.诺沃尔斯基(Naworski)、E.S.维雷兹(Velez)分别阐述了环氧乙烷合成(第八章)和乙烯氯化制二氯乙烷过

程(第九章)。第十章是甲醇羰基化制醋酸过程,其作者是 R.T.埃比(Eby)和T.C.辛格兰顿(Singletou)。其他一些催化过程将在续卷内讨论。

感谢D.P.希格利(Higley)、R.J.科恩维斯(Convers)和M.L.申诺(Shannon)三位博士帮助审阅了本卷各章,他们的批评和忠告是十分珍贵的。对鼓励我编这辑三卷集的C.M.斯塔克斯(Starks)博士和帮助做了与各章作者联络工作的谢丽·马丁(Sherry Martin)女士表示特别的谢意。我还要感谢我的夫人莎伦(Sharon),她支持我长久伏案工作。

我希望,这部作品将有益于在催化领域工作的所有人员,有助于他们理解工业催化研究的特点,有助于研究生和高年级大学生作好参加实际工作的准备。

二、第二卷原序

在从石油、天然气、煤和农产品制取化学品的生产过程中,催化剂起着主导作用。催化是正在迅速发展着的一个科学领域;在这一领域,科研单位和工业部门的科学家之间的联系正在不断加强。出版该三卷集的目的在于描述最典型的工业催化实例和反映工业催化过程的最重要特点。

第二卷是以A.W.斯莱特(Sleight)和U.乔德里(Chowdhry)的文章开头的,它阐述了催化剂选择这一重要问题。F.S.瓦格纳(wagner)的综述归纳了自1679年至1981年公布的文献中最常提及的四十种催化剂。A.B.斯泰尔兹(Stiles)描述了可用来制取大量化学产品的氢化和脱氢过程的催化剂及反应器。

从一氧化碳和氢来合成烃的过程不久前重新令人注目。M. E. 特雷依 (Dry) 以他丰富的工业实践经验阐述了费萨尔—特劳伯斯反应工艺的历史及其最新进展。

就世界产量而言，从一氧化碳和氢合成得到的甲醇仅次于氨和乙烯，占第三位。F. 马尔施涅尔 (Marschuer) 和 F. W. 苗列尔 (Moeller) 叙述了甲醇合成用催化剂的发展历史。

硫酸是最重要的化工产品之一。J. R. 多诺万 (Donovan), R. D. 斯托克 (Stolk) 和 M. L. 尤伦特 (Uuland) 描述了二氧化硫氧化成三氧化硫的催化剂、该反应的平衡及动力学，还描述了该工业过程的控制参数。

感谢 D. P. 希格利和 J. B. 温德 (winder) 两位博士帮助审阅了本卷各章。对鼓励我编辑这三卷集的 C. M. 斯塔克斯博士和帮助做了与各章作者联络工作并打印编辑手稿的谢丽·哈德 (Sherry Head) 女士，我表示特别的谢意。

我希望，本书能对工业催化研究事业有所贡献，并能促进研究机关和工业部门科学家之间的进一步合作。

B. E. 利奇

译 序

《应用工业催化》(APPLIED INDUSTRIAL CATALYSIS)各章由美国一些大型石油、化工公司及大学的催化专家分别编写,并由美国康纳科(Conoco Inc)公司的布鲁斯E·利奇编辑成册(1983年出版)。英文原版共分三册。中译本是根据苏联化学科学副博士H·B·奥列赫娃和A·H·卡拉瓦诺夫翻译、苏联科学院通讯院士B·M·格略兹诺夫编辑的一、二两册俄译本,并查证英文原版翻译编定的。

在现代化学工业中,催化剂已被视若化工生产的生命;催化研究受到了理论化学家和化工企业家的普遍重视。本书从工业实践的角度阐述了石油原料加氢处理、催化重整、乙烯、丙烯的聚合、环氧乙烷合成、乙烯氯化、甲醇羰基化制醋酸、甲醇合成等石油炼制和石油化学合成工艺中重要的催化过程,同时还介绍了由煤气化转化成液体燃料和轻质烃的费萨尔—特劳伯斯过程,最后一章反映了当代硫酸生产中氧化催化剂的研究水平。本书特别注意了催化剂实验室制备到中试生产的过渡以及在实验室和中试装置上考核催化剂的方法。

诚然,《应用工业催化》未曾披露有关公司的技术经济秘密,但作者在书中反映的当代工业催化研究成果,作者的理论知识和实践经验对我国在催化领域工作的工程技术人员、科研工作者以及大学教师、研究生和高年级学生无疑是十分有益的。

中译本是在上海石油化工总厂、总厂科协有关领导的关心支持下,由一些科技工作者利用业余时间完成的。它凝聚了全

体译编人员的甚多辛劳和对石化事业的一片诚心。参加本书翻译的同志有张景清（原序、第九、十五、十七章）、史济民（第一章）、王恒清（第二、五章）、唐煜英（第三章）、丁烽（第四、十二章）糜振媛（第六、十一章）、鲍芳林（第七章）、周佩珩（第八、十章）、褚毓桐（第十三章）、汪义尧（第十四、十六章）。全书译文由王恒清、汪义尧初校，张景清总校。

由于我们水平有限，译文谬误在所难免，热诚欢迎读者批评指正。

译者

1990年10月

本书所用名称、符号及计量单位换算表

名称	符号	公制单位	国际单位制单位	转化为国际单位制单位的系数
吸附				
被吸附体积	V	标准(厘米) ³ /克催化剂	米 ³ /公斤	1.000×10^{-3}
单层体积	V _m	标准(厘米) ³ /克催化剂	米 ³ /公斤	1.000×10^{-3}
比表面积	S _v	米 ² / (厘米) ³ 催化剂	米 ² /米 ³ 催化剂	1.000×10^6
		米 ² /克催化剂	米 ² /公斤催化剂	1.000×10^3
活化能	E _a	千卡/摩尔(克)	焦耳/(公斤·摩尔)	4.187×10^6
催化剂性质				
颗粒直径	d _p	厘米	米	1.000×10^{-2}
颗粒体积	V _c	(厘米) ³	米 ³	1.000×10^{-6}
孔容	V _g	(厘米) ³ /克催化剂	米 ³ /公斤催化剂	1.000×10^{-3}
片丸密度	P	(厘米) ³ /克	米 ³ /公斤催化剂	1.000×10^{-3}
片丸外表面积	S _{ext}	米 ² /克催化剂	米 ² /公斤催化剂	1.000×10^3
抗压碎强度	F	磅力/时 ²	牛顿/米 ²	6.895×10^3
		公斤力/(厘米) ²	牛顿/米 ²	9.807×10^4
催化反应器				
反应器长度	L	厘米	米	1.000×10^{-2}
		呎	米	3.048×10^{-1}
反应器直径	D	厘米	米	1.000×10^{-2}
		呎	米	3.048×10^{-1}
反应器容积	V _g	(厘米) ³	米 ³	1.000×10^{-6}

液体流速	U	呎 ³ 厘米/秒 呎/秒	米 ³ 米/秒 米/秒	2.832×10^{-2} 1.000×10^{-2} 3.048×10^{-1}
质量流速	G	克/(秒·厘米 ²)	公斤/(秒·米 ²)	1.000×10^1
液体比热	C _p	卡/(克·摩尔·K)	焦耳/(公斤·摩尔·K)	4.187×10^3
反应器单位容积内的片丸外表面积	a	英国热量单位/磅·摩尔·R (厘米) ² (片丸)/ (厘米) ³ (反应器)	焦耳/(公斤·摩尔·K) 米 ⁻¹	4.187×10^3 1.000×10^2
动力学总压力浓度	P _t	大气压	牛顿/米 ²	1.013×10^5
催化剂	C _a	克-摩尔/升 磅-摩尔/呎 ³	公斤-摩尔/米 ³ 公斤-摩尔/米 ³	1.000 1.602×10^1
体积流速	W	克 磅	公斤 公斤	1.000×10^{-3} 4.536×10^{-1}
接触时间	Fo	升(在反应条件下) /小时 美加仑/小时 呎 ³ (在反应条件下) /小时	米 ³ /秒 米 ³ /秒 米 ³ /秒	2.778×10^{-7} 1.051×10^{-6} 7.8658×10^{-5}
空速	S	秒 秒 ⁻¹	秒 秒 ⁻¹	1.000 1.000
每小时内的气体空速	V _g V _o ⁻¹ /hr	(厘米) ³ (气体)/ (厘米) ³ (催化剂) ·小时	米 ³ /(米 ³ ·秒)	2.778×10^{-4}
每小时内液体空速	LHSV	(厘米) ³ (液体)/ (厘米) ³ (催化剂) ·小时	米 ³ /(米 ³ ·秒)	2.778×10^{-4}
反应速度	-r	克-摩尔/(厘米) ³ (催化剂)·秒	公斤-摩尔/(米 ³ ·秒)	1.000×10^3
石油炼制桶(42美加仑,即158公升)	Bbl	桶	米 ³	1.590×10^{-1}
生产率(单程)	MMBD	百万桶/天	米 ³ /秒	1.840
	MMCFD	百万呎 ³ /天	米 ³ /秒	3.278×10^{-1}
其他量	T/D	吨/天	公斤/天	1.050×10^{-2}
转变数	N	分子数/(活性中心·秒)	分子数/(活性中心·秒)	1.00

活化能	E	千卡/克-摩尔	焦耳/公斤-摩尔	4.187×10^6
物质A的吸附系数	K_A	大气压 ⁻¹	牛顿/米 ²	9.869×10^{-6}
传热系数	h	卡/(秒·厘米 ² ·C)	焦耳/(秒·米 ² ·K)	4.187×10^{-4}
气体常数	R	1.982卡/(克-摩尔·K)	8314.4焦耳/(公斤-摩尔·K)	

目 录

原序	(1)
译序	(1)
第一章 工业催化及应用	(1)
一、工业催化的定义、应用范围及意义	(1)
二、工业催化的历史	(6)
三、工业催化对工业和经济的推动作用	(12)
四、工业催化对科学的推动作用	(13)
五、催化对人类日常生活的影响	(14)
六、催化研究	(15)
七、催化与人类日常生活的关系	(21)
第二章 催化剂放大过程的成功与失误	(32)
一、引言与定义	(32)
二、催化剂专业生产厂的作用	(33)
三、催化剂放大过程	(33)
四、应避免的失误或困难	(37)
五、如何提高取得成功的机遇?	(39)
第三章 催化研究用的实验室反应器	(43)
符号说明	(43)
引言	(44)
一、用实验室反应器完成的任务	(45)
二、传递过程和速度限制阶段	(49)
三、对实验室反应器的要求	(51)

四、沸腾床(流化床)反应器	(56)
五、管式固定床反应器	(59)
六、无梯度反应器	(67)
七、结语	(71)
第四章 石油炼制中的催化加氢处理	(77)
一、引言	(77)
二、化学反应	(80)
三、反应过程概述	(85)
四、过程的特殊应用	(92)
五、催化剂	(102)
六、操作性能评估和无事故运转指南	(120)
七、过程经济	(128)
八、加氢处理展望	(129)
第五章 石脑油催化重整	(133)
一、引言	(133)
二、原料组份和反应	(134)
三、过程描述	(139)
四、催化剂	(146)
五、重整过程工作参数	(154)
六、重整前景	(157)
第六章 菲利普斯石油公司聚乙烯生产工艺中的催化问题	
J.P.霍根	(159)
一、开发简史	(159)
二、催化剂体系	(161)
三、聚合	(164)
四、聚合物性质	(170)
五、按《菲利普斯》法生产聚乙烯的工厂	(174)

六、聚合物结构与聚合机理·····	(175)
第七章 丙烯聚合齐格勒—纳塔催化剂的研究·····	(193)
一、引言·····	(193)
二、聚丙烯的性能和应用·····	(194)
三、实验室研究方法·····	(196)
四、聚合工艺参数的影响·····	(202)
五、聚合过程研究·····	(205)
六、工业催化剂的开发·····	(208)
七、发展前景·····	(222)
第八章 环氧乙烷合成·····	(226)
一、环氧乙烷·····	(226)
二、合成·····	(231)
三、乙烯氧化·····	(232)
四、生产过程·····	(249)
第九章 乙烯氯氧化·····	(264)
一、引言·····	(264)
二、乙烯氯氧化过程的化学机理·····	(271)
三、在催化剂沸腾床(流化床)进行的乙烯氯氧化 过程·····	(273)
四、斯坦福公司在催化剂固定床进行的乙烯氯氧化 过程·····	(278)
五、乙烯氯氧化前景·····	(300)
第十章 甲醇羰基化制醋酸·····	(304)
一、醋酸生产的历史·····	(304)
二、工艺过程描述·····	(305)

三、许可证交易·····	(307)
四、工艺过程的化学机理·····	(307)
第十一章 催化剂的开发与选择·····	(328)
一、引言·····	(328)
二、催化剂开发与选择的原则·····	(329)
三、活性中心·····	(333)
四、体积性质·····	(334)
五、金属与载体的相互作用·····	(335)
六、其他多相催化剂·····	(337)
七、催化剂的微结构·····	(338)
八、催化剂强度·····	(353)
九、催化剂的使用寿命·····	(354)
十、催化剂开发与选择的前景·····	(355)
第十二章 某些多相与均相催化剂的性质及应用·····	(356)
一、引言·····	(356)
二、催化剂·····	(358)
三、催化反应·····	(425)
第十三章 全加氢和选择加氢·····	(436)
一、引言·····	(436)
二、催化剂类型·····	(439)
三、反应器类型·····	(442)
四、全加氢·····	(448)
五、选择加氢·····	(452)
第十四章 脱氢和氧化脱氢·····	(464)
一、引言·····	(464)
二、反应器特征·····	(469)

三、催化剂类型	(474)
四、安全措施	(475)
五、热脱氢	(476)
六、催化脱氢	(481)
七、氧化脱氢	(485)
第十五章 《沙塞尔》公司的费萨尔—特劳伯斯过程	(492)
一、引言	(492)
二、《沙塞尔》公司简史	(493)
三、合成气生产	(494)
四、费萨尔—特劳伯斯过程的反应器	(496)
五、铁基催化剂	(503)
六、费萨尔—特劳伯斯过程的选择性	(513)
七、工艺流程	(523)
八、费萨尔—特劳伯斯过程的动力学与机理	(535)
第十六章 甲醇的合成	(545)
一、引言	(545)
二、物理性质	(547)
三、甲醇合成过程的基本理论	(547)
四、甲醇生产的原料	(558)
五、甲醇生产过程	(563)
六、甲醇的质量规格	(570)
七、甲醇的应用	(572)
第十七章 硫酸生产的氧化催化剂	(576)
一、引言	(577)
二、硫酸生产与应用的当前经济形势	(580)
三、催化剂的一般特性	(582)

四、反应平衡与动力学·····	(586)
五、催化剂的组成及制备方法·····	(591)
六、催化剂试验·····	(598)
七、催化剂的老化或中毒·····	(605)
八、附录·····	(614)