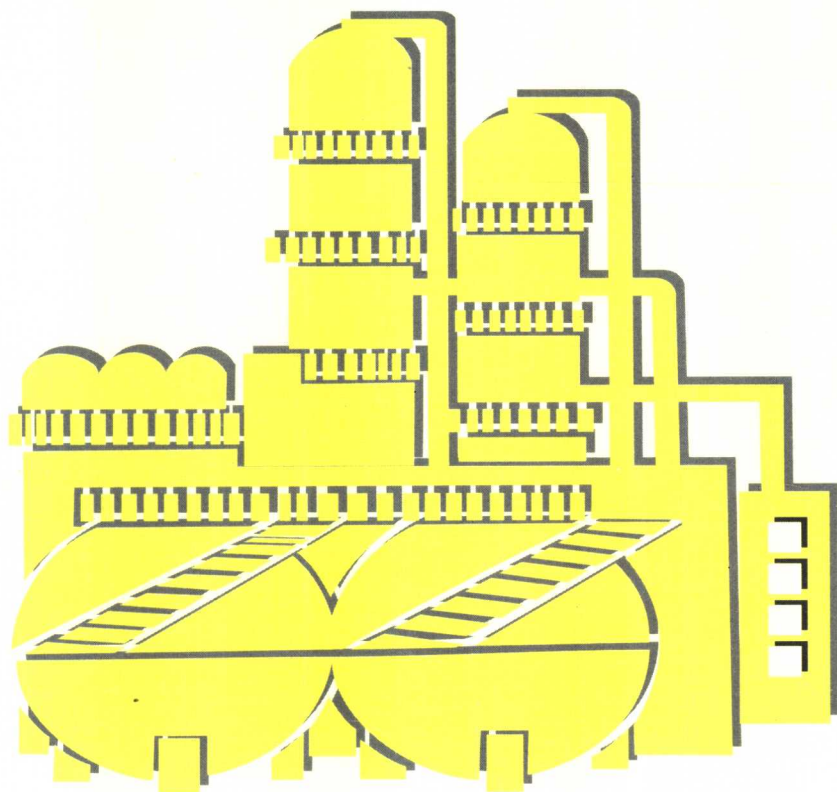


GONGYE YINGYONG CUIHUAJI



工业应用催化剂

金杏妹 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

工业应用催化剂

金杏妹 编著

 华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

工业应用催化剂/金杏妹编著. —上海:华东理工大学出版社,2004.8

ISBN 7-5628-1522-4

I. 工... II. 金... III. 催化剂 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 038991 号

工业应用催化剂

金杏妹 编著

出版	华东理工大学出版社	开本	787×1092 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	14.75
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	356 千字
网址	www.hdllgpress.com.cn	版次	2004 年 8 月第 1 版
发行	新华书店上海发行所	印次	2004 年 8 月第 1 次
印刷	常熟市华顺印刷有限公司	印数	1—4 050 册
ISBN 7-5628-1522-4/O · 102		定价:25.00 元	

内 容 简 介

本书从工业催化剂选择、应用角度出发,介绍了国内外各大催化剂生产厂家的概况,并按反应类型及行业进行了划分。本书对近代实用的催化剂(加氢、脱氢、氧化、歧化、烷基化、羰基合成、石油炼制、化肥工业、环境保护、催化剂)的组成,催化结构,制备方法,催化性能,应用范围,催化剂选择,催化剂活化、再生、回收、保护及使用知识进行了介绍,是工业应用催化方面一本理想的教材和参考用书。

本书可作为大专院校学生的教材及教学参考书,亦可供化工行业的工程技术人员、生产管理人员、科研单位及高等院校从事催化研究与教学工作的人员参考。

目 录

1 绪言	(1)
1.1 催化剂在国民经济中的地位	(1)
1.2 国内外催化剂制造业概况	(1)
1.3 催化工业发展方向	(4)
1.4 催化剂的分类及命名	(5)
1.4.1 催化体系的分类	(5)
1.4.2 催化剂的命名	(11)
1.5 工业催化剂的商品性状	(15)
1.5.1 化学组成	(15)
1.5.2 催化剂的物理性状	(16)
1.5.3 催化剂的使用性质	(18)
1.5.4 催化剂的基本性能要求	(19)
2 商品催化剂的使用	(22)
2.1 催化剂订购	(22)
2.2 催化剂的装填	(22)
2.2.1 催化剂的搬运与储存	(22)
2.2.2 催化剂的过筛与装填	(23)
2.3 催化剂的活化	(23)
2.3.1 活化方法	(23)
2.3.2 活化条件	(24)
2.4 催化剂的寿命	(27)
2.4.1 以时间为坐标的寿命曲线	(27)
2.4.2 以床层高度为坐标的寿命曲线	(28)
2.4.3 寿命预测	(29)
2.5 催化失活原因及其防止措施	(29)
2.5.1 催化剂中毒	(30)
2.5.2 碳沉积	(33)
2.5.3 因烧结引起催化剂失活	(33)
2.5.4 因化合形态及化学组成变化引起的失活	(34)
2.5.5 因形状结构变化引起的失活	(35)
2.6 防止催化剂失活的措施	(36)

2 工业应用催化剂

2.6.1 除去原料中的有害杂质	(36)
2.6.2 防止发生烧结	(36)
2.6.3 防止催化剂表面碳沉积	(37)
2.6.4 合理使用催化剂	(37)
2.6.5 选用适当的材质	(38)
2.6.6 解决粉尘及润滑油对催化剂的危害	(38)
2.6.7 其他方法	(39)
2.7 催化剂再生	(39)
2.7.1 烧焦的化学反应	(39)
2.7.2 操作条件对再生效果的影响	(40)
2.8 废催化剂回收	(41)

3 催化剂载体	(43)
3.1 概述	(43)
3.1.1 载体的功能	(43)
3.1.2 载体的分类	(46)
3.1.3 载体对金属催化剂的影响	(47)
3.2 氧化铝	(49)
3.2.1 概述	(49)
3.2.2 氧化铝载体的性能调变	(50)
3.2.3 影响氧化铝载体的孔结构的因素	(51)
3.2.4 氧化铝载体在催化剂中的应用	(53)
3.3 硅胶	(55)
3.3.1 概述	(55)
3.3.2 硅胶载体负载活性组分方法	(55)
3.3.3 国内外硅胶载体生产现状	(56)
3.4 硅酸铝载体	(57)
3.4.1 概述	(57)
3.4.2 硅铝胶载体的制备	(58)
3.4.3 国外的硅铝胶载体性能	(58)
3.5 活性炭	(59)
3.5.1 概述	(59)
3.5.2 活性炭载体的负载	(60)
3.6 硅藻土	(61)
3.6.1 概述	(61)
3.6.2 硅藻土的性质	(62)
3.7 沸石分子筛	(64)

3.7.1 概述	(64)
3.7.2 分子筛的催化活性	(65)
3.7.3 分子筛作为催化剂载体	(66)
3.8 整体式载体	(68)
3.8.1 整体式载体的基本构型与物理性质	(69)
3.8.2 整体式载体负载活性组分方法	(69)
3.8.3 整体式载体的特点	(70)
3.8.4 整体式载体的应用	(71)
4 催化氧化催化剂	(72)
4.1 概述	(72)
4.2 萘或邻二甲苯气相氧化制苯酐催化剂	(73)
4.2.1 苯酐的生产方法	(73)
4.2.2 苯酐生产催化剂	(75)
4.2.3 进展与展望	(78)
4.3 顺酐催化剂	(79)
4.3.1 顺酐的生产方法	(79)
4.3.2 苯氧化制顺酐催化剂	(79)
4.3.3 丁烯氧化制顺酐	(81)
4.3.4 丁烷氧化制顺酐	(82)
4.3.5 进展与展望	(83)
4.4 丙烯选择性氧化及氨氧化	(84)
4.4.1 烯丙基型氧化反应及催化剂	(84)
4.4.2 丙烯氨氧化制丙烯腈	(85)
4.4.3 丙烯酸制造催化剂	(87)
4.5 甲醇氧化制甲醛工业催化剂	(94)
4.5.1 “富甲醇”体系(银催化剂)	(94)
4.5.2 贫甲醇体系(钼酸铁催化剂)	(95)
4.5.3 电解银催化剂的制备及再生	(95)
5 加氢催化剂	(97)
5.1 加氢反应及加氢催化剂	(97)
5.1.1 加氢催化剂用的元素	(98)
5.1.2 加氢催化剂的分类	(98)
5.2 (单)烯烃加氢催化剂	(100)
5.2.1 烯烃加氢反应规律及催化剂	(100)
5.3 炔烃及双烯烃选择加氢催化剂	(102)

5.4	油脂加氢催化剂	(103)
5.5	芳烃加氢催化剂	(106)
5.6	含氧化合物加氢催化剂	(107)
5.6.1	醛的加氢	(107)
5.6.2	酮的加氢	(108)
5.6.3	酯及酸的加氢	(108)
5.7	含氮化合物加氢催化剂	(109)
5.7.1	腈的加氢	(110)
5.7.2	硝基化合物的加氢	(111)
5.8	加氢催化剂的制备、再生及回收	(114)
5.8.1	加氢催化剂的制备	(114)
5.8.2	加氢催化剂的保存	(115)
5.8.3	加氢催化剂的再生	(115)
6	脱氢催化剂	(117)
6.1	脱氢反应及脱氢催化剂	(117)
6.2	长链烷烃脱氢催化剂	(119)
6.2.1	长链烷烃脱氢催化剂的性能	(119)
6.2.2	长链烷烃脱氢催化剂	(120)
6.3	(链)烷烃脱氢催化剂	(122)
6.4	烯烃脱氢(丁烯脱氢制丁二烯)催化剂	(123)
6.5	乙苯脱氢催化剂	(125)
6.6	含氧化合物脱氢	(127)
6.6.1	乙醇脱氢制乙醛	(127)
6.6.2	异丙醇脱氢制丙酮	(127)
6.7	脱氢环化及二聚反应	(127)
6.8	脱氢领域的新进展——氧化脱氢法	(128)
6.8.1	正丁烷氧化脱氢	(128)
6.8.2	丁烯氧化脱氢	(129)
6.8.3	乙苯氧化脱氢催化剂	(129)
7	芳烃转化催化剂	(131)
7.1	甲苯歧化与烷基转移催化剂	(131)
7.1.1	概述	(131)
7.1.2	甲苯歧化催化剂	(132)
7.2	苯和丙烯合成异丙苯催化剂	(134)
7.2.1	固体磷酸法	(134)

7.2.2 三氯化铝法	(134)
7.2.3 分子筛催化合成异丙苯新技术	(135)
7.3 苯与直链烯烃烷基化催化剂	(135)
7.3.1 概述	(135)
7.3.2 苯与直链烯烃烷基化工业催化剂	(135)
7.3.3 固体酸催化剂研究进展情况	(136)
7.4 二甲苯异构化催化剂	(138)
7.4.1 二甲苯异构化	(138)
7.4.2 异构化催化剂	(138)
7.4.3 进展与展望	(140)
7.5 苯和乙烯合成乙苯催化剂	(140)
8 石油炼制催化剂	(144)
8.1 催化裂化催化剂	(144)
8.1.1 催化裂化发展简况	(144)
8.1.2 催化裂化反应机理	(144)
8.1.3 催化裂化催化剂的发展	(145)
8.1.4 催化裂化催化剂的载体	(151)
8.1.5 配合催化剂用的助剂	(152)
8.2 催化重整催化剂	(152)
8.2.1 催化重整的主要反应	(152)
8.2.2 催化重整装置的类型	(153)
8.2.3 催化重整催化剂发展	(153)
8.2.4 重整催化剂的载体	(156)
8.3 加氢精制催化剂	(157)
8.3.1 加氢脱硫催化剂	(157)
8.3.2 加氢脱氮催化剂	(161)
8.4 加氢裂化催化剂	(164)
8.4.1 加氢裂化过程	(164)
8.4.2 加氢裂化催化剂	(165)
9 化肥工业催化剂	(168)
9.1 概述	(168)
9.2 脱硫催化剂	(168)
9.2.1 烃类加氢脱硫催化剂	(169)
9.2.2 脱硫剂	(171)
9.2.3 硫氧化碳水解催化剂	(173)

9.2.4 精脱硫方法的选择	(174)
9.3 烃类蒸气转化催化剂	(174)
9.4 一氧化碳变换催化剂	(176)
9.4.1 一氧化碳变换反应	(176)
9.4.2 一氧化碳变换催化剂	(177)
9.4.3 中变催化剂的制备方法	(181)
9.5 甲烷化催化剂	(182)
9.6 氨合成催化剂	(183)
9.6.1 氨合成催化剂研究进展	(183)
9.6.2 氨合成铁催化剂制备	(186)
9.6.3 预还原催化剂	(186)
9.7 氨氧化制硝酸催化剂	(186)
9.8 二氧化硫氧化制硫酸催化剂	(187)
10 环境保护催化剂	(190)
10.1 概述	(190)
10.2 工业有机废气净化催化剂	(190)
10.2.1 有机废气净化	(190)
10.2.2 国外燃烧催化剂性能及使用	(192)
10.2.3 中国对 VOC 燃烧催化剂的开发与应用	(192)
10.3 发电厂烟道气处理催化剂	(192)
10.3.1 烟道气脱硫	(193)
10.3.2 烟道气脱硝	(194)
10.4 硝酸尾气处理催化剂	(197)
10.4.1 概述	(197)
10.4.2 国外硝酸尾气净化催化剂性能	(197)
10.4.3 中国硝酸尾气净化催化剂概况	(198)
10.5 汽车尾气的污染与限制	(199)
10.5.1 汽车尾气的污染与排放标准	(199)
10.5.2 汽车尾气处理催化剂技术发展过程	(199)
10.5.3 中国汽车尾气处理催化剂技术现状	(203)
10.6 废水氧化处理催化剂	(205)
11 聚合反应催化剂	(207)
11.1 概述	(207)
11.2 乙烯齐聚制 α -烯烃催化剂	(208)
11.2.1 α -烯烃生产工艺概况	(208)

11.2.2 乙烯齐聚反应及催化剂	(208)
11.2.3 催化剂的制备	(210)
11.2.4 进展与展望	(210)
11.3 丙烯齐聚制壬烯催化剂	(211)
11.3.1 丙烯齐聚制壬烯	(211)
11.3.2 丙烯齐聚催化剂	(211)
11.3.3 进展与展望	(212)
11.4 聚乙烯催化剂	(213)
11.4.1 催化剂的制备	(214)
11.4.2 国内外主要催化剂品种、型号及催化性能	(215)
11.5 聚丙烯催化剂	(216)
11.5.1 聚丙烯催化剂进展	(216)
11.5.2 催化剂的制备	(216)
11.5.3 国内外主要催化剂品种、型号及催化性能	(218)
11.6 聚烯烃催化剂的新进展	(218)
 附录 国外主要催化剂制造厂商一览表	 (221)
参考文献	(223)
后记	(224)

1 绪 言

1.1 催化剂在国民经济中的地位

催化化学在国民经济中具有十分重要的意义。实践证明：一个催化剂的改进或性能上的突破，必然会由于转化率、选择性的提高而大幅度提高设备生产能力和产品质量，带来巨大的经济效益。每种新催化剂和新催化工艺的研制成功，都会引起包括化工、石油加工等重大工业在内的生产工艺上的改革，生产成本可以大幅度降低，并为改变人类生活习惯提供一系列新产品和新材料。现在由工业提供的化学产品有 85% 是借助于催化过程生产的，尽管现在已有多种新的活化分子的方法（如辐射化学、等离子体化学、激光化学等），但催化过程在化学工业中的意义仍是越来越重要。1996 年在美国召开的第 11 届国际催化会议上有报告指出，在发达国家中，催化技术对于国民生产总值的直接或间接贡献高达 20%~30%。在我国，催化技术同样是石油炼制、石油化工、化肥和环境保护等国民经济重要产业关键技术的核心。

另外，现代人类面临的许多困难，像能源、自然资源的开发以及污染等问题的解决，也都部分地依赖于催化过程。因此，催化过程受到世界各国政府、产业部门和科研机构的重视，可以把催化过程看作是建立现代化工业和开发高科技技术不可或缺的科学基础。

显然，催化剂制造业的经济作用是十分重大的，但迄今尚未能对它的经济作用进行精确、定量的描述。究其原因，是因为同一种催化剂的使用过程是多种多样的，其催化的反应也是千变万化的。

如以汽车运输业为例，其与化工关系似乎不大，但仔细探究一下，汽车上诸多部件是通过催化过程生产的产品，其中有机物约占总量的 13%，包括各种构件，如拉手、驾驶盘、轮胎、座垫，通常为高分子聚合物、涂料、合成纤维、合成弹性体等；而汽车生产过程中使用的各种溶剂、清洁剂等化学品的生产过程亦与催化过程息息相关；汽车运行所需要的燃料，其原油也须经炼油厂多种大规模的催化过程的炼制；汽车尾气排放的有害气体 CO_x 、 HC 、 NO_x 等须经净化催化剂处理后排放。

由此可见，催化技术与各种生产技术互相交织，形成复杂的依赖关系，很难单独进行定量描述。

据统计，20 世纪 80 年代中期全世界催化剂的销售额仅为 25 亿美元，但 1991 年为 66 亿美元，1995 年达到 103 亿美元。可见催化剂制造业已成为世界上发展速度极快的精细化工行业之一。

1.2 国内外催化剂制造业概况

通观目前国外催化剂制造业的情况，可见催化剂制造已成为国际性的工业产业。如美国 Dow Chem. Co. 自己不生产丁二烯，但却开发了一种脱除丁二烯中炔烃的催化剂。这种催化剂在美国研制，在欧洲测试，而首次出售是卖给加拿大的企业。催化剂工业国

际化的主要原因是由催化剂生产的特殊性 & 化学工业的发展决定的, 主要可归结为以下两方面:

(1) 随着化学工业的发展, 化工和炼油企业已经遍布世界各地, 包括许多发展中国家, 这些国家的石油资源比较丰富, 而他们的催化剂制造技术还比较落后, 这就给生产催化剂的厂商提供了广阔的市场。

(2) 催化剂的开发工作需要高成本, 这也为催化剂工业的国际化带来了动力。由于开发费用很高, 就意味着制造厂商必须要尽可能在更多的国家销售自己的产品, 才能收回投资, 并有利可图。

国外化学工业中与催化剂发生联系的企业大致可分为三种类型:

- (1) 需要一般催化剂的企业;
- (2) 工程研究开发公司;
- (3) 生产催化剂的厂商。

其中第三种类型的厂商按生产性质又可分为如下三种类型:

从事工艺开发的工程公司。如美国的环球油品公司 (UOP), 氰胺公司 (American Cyanamide Co.), 空气产品与化学品公司 (Air Products), 杜邦公司 (E. I. Du Pont Co.), 荷兰的阿克苏公司 (AKZO), 丹麦的哈尔杜·托普索公司 (Haldor Topsøe A/S) 等。他们开发的新工艺同时往往需要新型催化剂配套。

供应催化剂原料 (主要是贵金属) 的公司。如美国的 Engelhard Co., 一家就生产大约 2 000 种不同的化工催化剂, 其他如日本的田中贵金属、石福金属实业、翰庄贵金属化工、大原钨、日本电子金属、三菱金属矿业、三井金属矿业、法国里昂阿尔蒙卢约特公司 (CLAL), 西德 Heraeus Co. (W. C. Heraeus G. m. b. H.) 等, 这些公司的业务范围往往从贵金属采购一直到废催化剂的处理无所不包。

原来自己开发催化剂自己使用的公司。这些公司现在也开始出售催化剂产品, 如壳牌化学公司 (Shell Chemical Co.), 德国的 BASF Co. 及奥地利林茨化学公司 (Chemie Linz AG)。

美国生产催化剂的厂家约有 100 多家, 其中大部分公司都只专门生产一二个催化剂品种, 即使像 Engelhard 这么大的企业也不能包揽所有的催化剂生产, 这是由催化剂制造技术的专一性决定的。例如, Sohio 公司主要是生产丙烯氨氧化制丙烯腈的细颗粒催化剂, 而 Mobil 公司主要生产包括 ZSM-5 在内的沸石催化剂。但是 Davison、Engelhard 和 Harshaw-Filtro 这三家公司的生产能力最大, 提供了美国 90% 流化床催化裂化装置所需用的催化剂, 其产值占美国催化剂总产值的 1/3。

西欧的催化剂制造业仅次于美国。其中德国是世界上最早的工业催化剂生产国, 德国的催化剂产量约为西欧总量的 1/8。

西欧催化剂生产企业约六十多家, 但主要厂商有 25 家。西德 Degussa 公司是生产贵金属催化剂的主要厂商, 其次是 Johnson Matthey 公司, 英国的 Engelhard 公司, 德国的 Hercules 公司及 Doduco AG 公司。这五家厂商生产的贵金属催化剂占西欧催化剂市场的 90% 之多。

德国 Süd Chemie 公司及其分公司 "Catalyst and Chemical Europe S" 是西欧生产非贵金属催化剂的主要厂商。这两家公司和 United Catalysts Inc 在西欧的分公司, 其催化剂销

售额超过 1.2 亿美元。其次是德国的 BASF, 英国的 ICI, 荷兰的 AKZO 和丹麦的 Haldor Topsøe A/S 以及法国的 Procatalyse SA 公司。

日本催化剂制造业的特点是既引进国外技术, 又重视国内催化剂的开发。因此, 有些公司已能向美国、韩国等国家出口自己的催化剂。日本催化剂制造业基础较落后, 在 20 世纪 70 年代其基本没有出口, 进口所占的比例较大, 只是环保催化剂还比较先进。当时, 日本为了摆脱这种落后的状态, 加强国际间的竞争能力, 对催化剂“国有化”的呼声很高, 要求减少催化剂进口, 呼吁政府给予具体的支持措施, 例如要求政府支持技术开发经费; 在保证企业之间的保密性条件下设立国家的催化剂测试机构; 加强国立研究机关和企业研究机构之间的联系, 协调理论、应用、生产者之间的联系; 建立完备的催化剂技术开发体制, 在保证技术保密条件下, 进行情报交流和技术上的讨论, 以及提高技术水平等。如日本旭化成公司的丙烯腈装置, 早在 70 年代初就不用美国 Sohio 公司的 C-41 催化剂, 而是用自己开发的 A-112 催化剂, 尽管 A-112 催化剂的水平并不如 C-41 催化剂。经研制改进, 80 年代初, 日本化学工业公司就使用比 C-49 催化剂性能稍好的 NS-73B 催化剂。如果当时日本完全用世界一流的引进催化剂, 那么日本的催化剂制造业也难以达到目前的水平。

我国催化剂制造业基础很差。1950 年仅南京永利宁厂(现南京化学工业公司前身)生产氨合成用工业催化剂。1956 年, 国家在制订第一个科技发展规划时, 把催化剂研究作为重要内容之一。60 年代, 为配合从苏联引进石油化工装置, 在兰州化工公司建立了第一个石油化工催化剂车间, 生产酒精制乙烯、酒精制丁二烯以及乙苯脱氢制苯乙烯的催化剂。60 年代中期, 兰州化工公司石油化工厂为配合德国的引进装置, 又建立了石油裂解产物加氢精制催化剂和丙烯氨氧化制丙烯腈的固定床催化剂车间。不久, 上海高桥化工厂用自己技术兴建了生产烯烃聚合用烷基铅等催化剂的车间。这些技术和装备基本属作坊式生产。

20 世纪 70 年代, 我国引进多套石油化工生产装置, 催化剂牌号多达九十多个, 一次装填总量约六千余吨, 其中大部分为固体催化剂。为使这些催化剂尽快立足于国内生产, 国家决定加强研制开发工作。到 80 年代大约有 36 个牌号的催化剂实现了国产化, 约占引进装置用催化剂总数的 23%。引进装置上运转的国产催化剂水平大部分与国外 70 年代初水平相当, 有些催化剂已经达到甚至超过国外同类产品的水平, 如二甲苯临氢异构化催化剂、乙烯气相氧化制醋酸乙烯催化剂等; 有些催化剂已同国外厂商合作, 申请专利, 进而推向国际市场。我国目前石油炼制及化肥工业催化剂基本国产化, 有些已达到国际先进生产水平并推向国际市场。但石油化工等大宗催化剂的生产基本未形成一个完整的体系, 现有生产规模与需求量远不适应, 催化剂载体尚未系列化, 这些都阻碍了我国催化剂制造业的发展。

近年国家不断加大科研开发的投入力度, 国家的科研政策也鼓励科研人员创新。我国对外开放政策在国际上产生的重大影响和政策的具体化, 加上国际催化剂制造业的“国际化”, 在给外商带来商机的同时, 也使我国科研人员抓住良机, 通过合作途径来获得技术和资金, 从而进一步加快我国催化剂制造业的发展。表 1-1 列出了催化剂市场的地域分布。

表 1-1 催化剂市场的地域分布

年份	报道年份	销 售 额(亿美元)				构 成(%)			
		北美	欧洲	日本	其他	北美	欧洲	日本	其他
1975	1976	4.40	1.826	0.901	1.065	53.7	22.3	11.0	13.0
1980	1976		2.868				24.1		
1984	1985	14.85	4.59	7.95		54.2	16.8	29.0	
1985	1986	12.64	5.94	9.15	1.35	50.4	23.7	20.5	5.4
1989	1985	17.94	7.31	10.15		50.6	20.7	28.7	
1990	1986					45.3	20.8	11.9	22.0
	1986	14.65	9.70	4.75	1.79	47.4	31.4	15.4	5.8
	1992	21.10	15.78	8.37	14.59	35.2	26.4	14.0	24.4
1995	1992	25.00	25.71	10.42	11.11	34.6	35.6	14.4	15.4
1995	1992	25.00	25.71	10.42	17.75	31.7	32.6	13.2	22.5

美国催化剂制造业比较先进。他们的催化剂品种较多、较齐全,如仅 Engelhard 一家,其环保催化剂就有 300 多种,炼油催化剂就有 1 000 多种,总共有 2 000 多种催化剂;另一方面,他们在催化剂研究方面比较先进,产品更新较快,几乎每年都有新更替。有些大的企业,如 Engelhard、UOP、Air Product Co 等,常年有大批推销人员在国外向各大化工企业推销他们的新品种催化剂。因此,美国的催化剂商品大部分是出口的。国外最大的催化剂市场在美国。从 20 世纪 70 年代到 80 年代末,美国的催化剂销售额占全世界的一半。西欧约占 20% 以上,日本所占的比例不到 15%。近年来西欧催化剂销售额增长很快,使得美国催化剂销售额在总销售额中所占的比例下降为 35%~40%,西欧则增长 25%~30%,日本略有下降,其他地区所占的比例出入较大。西欧国家的化工催化剂比较先进,有大量出口,但环保催化剂有少量进口。日本催化剂制造业基本上是没有出口的,进口所占比例较大,只是环保催化剂还比较先进。

1.3 催化工业发展方向

世界催化剂业面临的总形势是:催化剂的总销售量继续增长,但原材料价格上涨和竞争的加剧,开始出现产品与原料的价格倒挂的情况,因此,竞争非常激烈。为应付如此激烈的竞争局面,催化剂制造业出现如下变化方向。

(1) 催化剂业界的当前热点是企业间的大合作。为人瞩目的兼并包括:

Engelhard Co. 以 2 亿美元兼并了 Harshow/Filtrol 公司。此举使 Engelhard Co. 在原有的贵金属催化剂系列之外又增添了碱金属催化剂系列,并进入加氢和烷基化使用的镍系催化剂领域。

1988 年 8 月,美国联碳公司的催化剂、吸收剂和工艺系统等装置与 Allied-Signal 公司所属 UOP 公司合并为 UOP 催化剂公司,从而将联碳的分子筛技术与 UOP 的催化剂技术相结合,加强了向炼油、化工与石化企业的供应能力,预计其销售额将以两位数增长。

欧洲 Royal Dutch/Shell 公司催化剂部与美国氰胺公司合资创建了 Criterion 催化剂公司。

迪高沙公司在 1989 年 2 月从 Air Products 买进了肯塔基州的 Calvert 汽车催化剂厂并

加以扩建。

(2) 催化剂作为商品,它的显著特点之一是生命周期很短。据估计大约有 15%~20% 的品种一年以后就要被新品种取代。催化业界的催化剂制造商只有不断地进行研究,不断地开发新产品,才能保持竞争能力并有利可图。

(3) 除不断开发新产品外,保持竞争能力的另一种手段是提供各种服务,如现在越来越常见的一种服务项目是贵金属回收。回收的好处之一是解决废催化剂的污染问题,另外有些废催化剂的贵金属本身的价值也值得回收。甚至有些催化剂从国外很远的地方装船运到回收装置的所在地,在经济上也仍然划得来。

由于催化剂原料价格上涨,特别是金属价格上涨,因而使催化剂回收与再生业务兴盛。UOP 致力于此项业务已历经 45 年,它向炼厂售出的含铂催化剂均尽力回收铂。镍价上扬使镍系催化剂的回收成为热门,例如,从废催化剂中萃取镍用于制钢。

过去,废催化剂处置多是填埋,但费用日益上升,且污染环境。美国已立法禁止废催化剂填埋。此举更促进了废催化剂回收处理业务兴盛。炼油厂也迫切要求供应商回收废催化剂,有些炼油厂已将这项业务列入购货合同。欧洲基本采取化学处理,例如将废催化剂与水泥混配等办法。

另一个服务项目是再生,例如从加氢脱硫催化剂上清焦。其中炼油业对催化剂再生的需要量很大。今后国外催化剂制造业发展的一个重要方向是催化剂制造产值在整个公司中所占比例将越来越少。这是由于随着催化剂研究及制造技术的日益提高以及工艺设备及过程不断进步,催化剂的寿命愈来愈长,原来化工催化剂的寿命通常为一年,现在已可达到三四年,甚至五年或更长的时间。在炼油方面,除了催化剂品种不断更新外,由于计算机技术的发展,自动化程度的不断提高,炼油设备愈来愈先进,如瞬间再生反应器的出现,它能在几十分之一秒的时间内,进行催化剂的再生、反应,由于工艺条件的改善,使同一催化剂的寿命大为延长,因此,催化剂出售的量将愈来愈少。

国外催化剂制造企业基本上都是依附某些大的公司,因此,今后国外催化剂制造企业的催化剂产值在整个公司的总产值中所占的比例会越来越少。

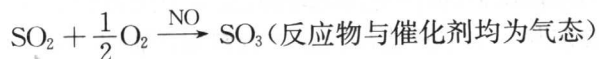
1.4 催化剂的分类及命名

1.4.1 催化体系的分类

催化反应的种类和数目与日俱增,如何依据市场内部的主要矛盾,对它们做分类学上的研究是十分必要的,因为这将促进人们认识的深化,研究不同事物的共性和差异,掌握事物运动的客观规律。目前从不同的角度,大致有以下几种分类法:

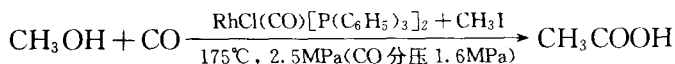
1.4.1.1 按催化反应系统物相的均一性分类

(1) 均相催化(homogeneous catalysis)。指反应物和催化剂分子居于同一相中的反应,如



近年来,均相催化这个词专指配位催化作用,它所用的催化剂是可溶的有机金属化合

物,活性中心是有机金属分子,通过金属原子周围的配位体与反应物分子的交换,反应物分子的重排和与自由配位体分子的反交换,使得至少有一种反应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(insertion reaction)。

(2) 多相催化(heterogeneous catalysis)。催化剂与反应物处于不同的相,催化剂和反应物有相界面将其隔开。这样就可能有各种组合,如表 1-2 所示。

表 1-2 多相催化的相组合

催 化 剂	反 应 物	例
液体	气体	磷酸催化的烯烃聚合
固体	液体	金催化的过氧化氢分解
固体	气体	铁催化的胺合成
固体	液体加气体	钨催化的硝基苯加氢制苯胺

有的体系,在固体表面上形成中间化合物,然后它脱附到气相中进行反应,这样的中间化合物可以在气相引起一个链反应,即链的引发和终止发生在固体表面,链的传递发生在气相。这样的过程被称为多相均相催化(heterohomogeneous catalysis)。低压下氢气和氧气的反应就是这种情况。

(3) 酶催化(enzyme catalysis)。兼有均相催化和多相催化的一些特性。酶是胶体大小的蛋白质分子,这个催化剂小到足以与所有反应物分子一起分散在一个相中,但又大到足以涉及它表面上的许多活泼部位。所以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。

按照催化反应体系物相的均一性来分类,对于反应体系中宏观动力学因素的考虑及工艺流程的组织方法是有意义的。在均相催化中,反应物与催化剂是分子-分子(或分子-离子)间接触,一般情况下,质量传递过程在动力学上不占重要地位。但在多相催化中,涉及反应物从气相(或液相)向固体催化剂表面的传递过程,在许多场合,都要考虑传质过程阻力对动力学的影响,因此在催化剂结构和反应器设计中就具有其自身的特点。

从科学研究的角度来看,上述三类体系也各有特点。均相配位催化反应机理涉及的是容易鉴别的物种,借助于金属有机化学的技术在实验室容易研究这类反应,但是实现工业化有较多的困难。液相反应对温度和压力有限制,所以设备复杂、催化剂分离回收也较困难。

多相催化有一单独的催化剂物相,界面现象成为重要的因素,扩散、吸收、吸附对速率都有决定性的作用,这些步骤难以与表面化学区分开,这就使机理复杂化,因此多相体系在实验室研究困难较多。尽管多相体系中反应物的消失和产物的出现容易跟踪,但一些重要的特征诸如吸附的速率和动力学(energetics)、活性表面的结构、反应中间物的本质,要求用不断更新的技术手段对之做个别的试验。常常只能从积累的资料对表面各步骤的序列作推断,带有很多不确定性。在多相催化的每一个重要的应用中,对其化学的确切的细节有许多的争论。例如合成氨工业化已有 80 年的历史,但关于其催化剂表面的本质仍有争议。由于多相催化剂便于工业应用,易控制管理,产品质量高,所以大多数工业催化过程采用这个方法。