



面向 21 世纪 课程教材

催化剂工程导论

第二版

王尚弟 孙俊全 编著



化学工业出版社
教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

催化剂工程导论

第二版

王尚弟 孙俊全 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

本书是将工业催化剂的制备生产、评价测试、设计开发、操作使用等重要工程问题的探讨与该学科前沿的研究进展融合编著而成。本书特色在于：催化理论与化工实践并重，体系新颖独特；既有相当的知识广度，又有适中的学术深度；特别注重实际工程案例的分析评述，以期有助于读者提高分析解决催化剂工程问题的能力。

全书共分 9 章：工业催化剂概述，工业催化剂的制造方法，催化剂性能的评价、测试和表征，工业催化剂的开发，工业催化剂的制备设计，工业催化剂的操作设计，工业聚烯烃催化剂，纳米催化材料，若干催化剂的新进展。

本书可作为化学工程与工艺及相近专业的教材或教学参考书，亦可供有关工程技术人员阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

催化剂工程导论/王尚弟，孙俊全编著. —2 版. —北京：化学工业出版社，2006.3
面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-5025-8453-6

I. 催… II. ①王…②孙… III. 催化剂-高等学校-教材 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 025177 号

面向 21 世纪课程教材

催化剂工程导论

第二版

王尚弟 孙俊全 编著

责任编辑：何 丽 徐雅妮

责任校对：王素芹

封面设计：郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22¼ 字数 542 千字

2007 年 4 月第 2 版 2007 年 4 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-8453-6

定 价：38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000年4月于天津

第二版前言

本书自 2001 年 8 月出版以来，先后重印过三次。读者的关注和市场的接纳，感染了我们，并在出版社编辑的要求下，着手修订再版。

有关催化的著述已经相当浩繁。当时之所以还要再写这本书，无非是希望为整合后的“化学工程与工艺”专业，量身定制一本工业催化的入门教科书，并且主要突出工科教材的实用性，以及它的可接受性。

从本书初版后读者的反响看，我们当初的希望没有落空。有几位从事化工生产的民营企业家，买书看过之后，辗转找到我们，为的是面对面地讨论一下本书，以及他们的难题。

一些学生，从学长们那里听到过对催化课题的议论：“研究就是研制，研制就是制备，制备就是全凭经验盲目地筛选配方。”当这些学生自己也进入毕业前的课题研究，再翻翻上课时无暇顾及的这本催化教材时，其中有的人也许就会想到“原来催化剂是可以这样来研究的”。

不错，国内外前沿的催化剂研究方法就是这样地在变化着，发展着。如今，许多工业催化剂配方已经可以在进行必要而精炼的若干“样本试验”之后，借助电脑，预先粗略地设计出来。信息技术与合成化学的完美结合，正改变着 21 世纪的化工，也发展着 21 世纪的工业催化。目前，有关各种“聚合物分子设计”之类的专用软件信息，人们已经不难从期刊、互联网上找到。

本次修订与初版的间隔时间不长，因而，除删节一些过时的内容，订正若干初版的谬误，以及润色部分欠妥的文字之外，篇章结构等主要内容变更不多，仅增写了篇幅有限的“纳米催化材料”一章。近十年来，纳米材料的高新科技异军突起，激活了以往相对较为沉寂的无机精细化工（与有机精细化工和功能高分子相比），这其中也包括了某些固体催化剂。这种新形势发展下去，其影响之所及，我们大家在数年之后就会更加明显地感觉到。

王尚弟

2006 年 3 月

于浙江大学玉泉校区

编者的话

20 世纪特别是下半叶以来,由于催化科学和技术的飞速进步,使得数以百计的工业催化剂开发成功,而数量更多的催化剂,在深刻认识的基础上,得以更新换代。新型催化剂正日益广泛和深入地渗透于石油炼制工业、化学工业、高分子材料工业、生物化学工业、食品工业、医药工业以及环境保护产业的绝大部分工艺过程中,起着举足轻重的作用。

人们常把化学工艺的核心知识简明概括为“三传一反”,即传热、传质、传动和化学反应。“三传一反”,“反”是核心。工业的化学反应通常在反应器中进行,而这些反应器中,绝大部分都必须装有工业催化剂。事实上,催化技术现已成为调控化学反应速度与方向的核心技术。

经典的催化科学,涵盖面广。然而,应用于化工生产的催化科学,还应当有“化工催化”的限定,而且更适于将其研究领域划分为“工业催化剂”和“催化剂工程”这两个不同层次的子领域。前者偏重于工艺,后者偏重于工程;前者偏重于普及,后者偏重于提高。“化工催化”的教学内容,不应是纯科学的、或者“学院式”的,而应是以重要的化学工艺过程为背景并为之服务的,富有工程特色的。强调这一特色十分必要。众所周知,在 20 世纪中后期,前苏联科学家在催化科学中的成就是卓越的,世界公认的;然而,前苏联的许多重要工业催化剂却又一直颇为落后,在世界上默默无闻。这个矛盾的历史事实是发人深省的。

催化剂工程仍然是一门前沿新学科。关于其研究对象和领域,至今尚未见到明确而权威的界定,并且国内外至今也尚无有关的专著,特别是教材的问世。但据我们理解,催化剂工程是以工业催化剂的制造生产、评价测试、设计开发、操作使用等工程问题为其研究对象的一门科学。它有理由成为 21 世纪化工行业专门人才所必备的基本知识之一。

新学科催化剂工程立足于经典的催化科学和化学动力学、化学反应工程学、计算机应用化学以及表面物理化学等多学科的交界面上,是数理化基础科学互相渗透、互为补充而又有机融合的新产物。

“催化剂工程”与“化学反应工程”既有联系,又有区别。后者以研究工业反应器为主,而前者以研究反应器中运转的催化剂为主。而若将两者有机地结合起来研究,将会产生出更多更好的研究成果来。例如,一旦定型的工业反应器,其结构往往相对稳定,更新较慢。然而其中的催化剂定型生产后,换代开发却相当频繁,目前已缩短至每 3~5 年换一个牌号。世界上催化剂的创新(特别是专利创新)从未停顿过,随之而来的装置扩容、挖潜、节能、增效等成果也就源源而来,日新月异,并以此推动着化学工艺过程更加多快好省地实现。

现代物理手段的介入,以及电子计算机运用于化工催化,已经大大帮助了人们认清催化现象背后的物理化学本质,从而充实了催化理论的准确性及预见性,并且大大提高了工业催化剂设计开发的速度、质量和效益,同时使之由长期以来的盲目定性试探,向精确的定量计算转化,进而由技艺型向科学型转化。在世纪之交的近几年里,已看到化工催化这一革命性转变的前兆。

本教材以与催化剂有关的工程问题为主线,保留了工业催化剂的精粹部分,以期使之具

备作为教科书的广泛可接受性。它既适于本专业本科生学习，也适于某些非化工专业（如石油炼制、环境化工）的学生和科技人员参考，也可作为化学工艺类专业硕士研究生的前修课参考书。由于编者立意于扩大知识覆盖面且便于学生自学，本书篇幅略长。用书教师对教学内容可灵活取舍。例如，本科生可不讲授第七章和第八章，研究生可不讲授第一章和第二章，而分别令其自学，教师答疑和主持讨论。

在素材选择方面，本书更重视最常见而且最典型的工业催化剂，尤其是国内业已广泛应用的催化剂，举一反三并能学以致用。除常见的多相、无机材质的催化剂而外，还新增了有机金属配合物催化剂、工业酶催化剂等内容，同时又强化了工业催化剂开发设计的成功案例分析。所选催化剂的案例力求具有典型性、重要性和新颖性，突出我国相关的科技成果，尤其是专利创新成果。这是因为工程科学研究的目的，主要并不在于发现，而是发明；主要并不在于沿袭，而是创新。当前，国内外各学科的科技创新成果多集中记载于专利文献中，而公开发表并被承认和推广。化工催化领域是发达国家的专利高产区之一。透过这一领域可以看到，在目前世界经济一体化的大环境下，科学技术商品化、产业化、国际化的发展总趋势。本书还用较大篇幅增加了与工业催化剂操作和使用有关问题的讨论，并列为重点之一。这是由于工业催化剂本身与其他任何化工产品一样，也应该从其制备、性能和使用这三个侧面及其结合上来研究开发和设计等问题，才是全面的、恰当的。更何况，绝大多数工科学生，今天在大学里学习和研究催化剂，并不只是专门为了日后生产、制造催化剂，而主要是为了更好地使用好各种催化剂。

本书的编著出版是当前高校教学改革的一项成果，得到教改项目组和相关院校的大力支持，尤其是浙江大学化工学院及联合化学反应工程研究所，对编者给予了许多关心指导和经费资助。对此一并表示诚挚的谢意。

执笔编写本书的是浙大联合化学反应工程研究所孙俊全（第七章）和王尚弟（其余各章）。本书由华东理工大学化工学院徐佩若、四川大学化工学院党洁修和梁斌主审。

由于编者水平有限，加之编著时间仓促，本书错误在所难免，敬请专家学者及其他读者不吝指教，我们将甚感荣幸。

编 者

2001 年 4 月

于浙江大学求是村

目 录

第1章 工业催化剂概述	1
1.1 催化剂在国计民生中的作用	1
1.1.1 催化剂——化学工业的基石	1
1.1.2 合成氨及合成甲醇催化剂	2
1.1.3 催化剂与石油炼制及合成燃料工业	4
1.1.4 基础无机化学工业用催化剂	6
1.1.5 基本有机合成工业用催化剂	6
1.1.6 三大合成材料工业用催化剂	6
1.1.7 精细化工及专用化学品中的催化	8
1.1.8 催化剂在生物化工中的应用	9
1.1.9 催化剂在环境化工中的应用	10
1.2 催化术语和基本概念	12
1.2.1 催化剂和催化作用	12
1.2.2 催化剂的基本特性	13
1.2.3 催化剂的分类	15
1.2.4 催化剂的化学组成和物理结构	17
1.2.5 多相、均相和酶催化剂的功能特点	24
1.2.6 多相、均相和酶催化剂的同一性	25
1.2.7 新型催化剂展望	27
参考文献	28
第2章 工业催化剂的制造方法	30
2.1 沉淀法	30
2.1.1 沉淀法的分类	31
2.1.2 沉淀操作的原理和技术要点	33
2.1.3 沉淀法催化剂制备实例	39
2.2 浸渍法	40
2.2.1 各类浸渍法的原理及操作	42
2.2.2 浸渍法催化剂制备实例	43
2.3 混合法	45
2.3.1 固体磷酸催化剂的制备(湿混法)	45
2.3.2 转化吸收型锌锰系脱硫剂的制备(干混法)	46
2.4 热熔融法	46
2.4.1 用于合成氨的熔铁催化剂	46
2.4.2 骨架镍催化剂	47
2.4.3 粉体骨架钴催化剂	47

2.4.4 骨架铜催化剂	48
2.5 离子交换法	48
2.5.1 由无机离子交换剂制备催化剂	48
2.5.2 由离子交换树脂制备催化剂	52
2.6 催化剂的成型	54
2.6.1 成型与成型工艺概述	54
2.6.2 几种重要的成型方法	57
2.7 典型工业催化剂制备方法实例	61
例 2-1 工业合成氨铁系催化剂的制备	61
例 2-2 国产 SO_2 氧化钒系催化剂的工业制备	63
例 2-3 新型合成甲醇铜系催化剂及其制备方法	64
例 2-4 一种作催化剂载体用氧化铝的制备方法	65
例 2-5 丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂	66
例 2-6 ZSM-5 分子筛的新合成工艺	66
例 2-7 铂铈重整催化剂的制备方法	67
参考文献	68
第3章 催化剂性能的评价、测试和表征	70
3.1 概述	70
3.2 活性评价和动力学研究	71
3.2.1 活性的测定与表示方法	71
3.2.2 动力学研究的意义和作用	73
3.2.3 实验室反应器	74
3.2.4 评价与动力学试验的流程和方法	80
3.2.5 催化剂评价和动力学研究典型实例	83
例 3-1 SO_2 氧化用钒催化剂的评价和动力学	83
例 3-2 净化汽车尾气用蜂窝状催化剂活性评价	84
例 3-3 在 $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丙烷脱氢反应动力学	84
3.3 催化剂的宏观物理性质测定	88
3.3.1 颗粒直径及粒径分布	88
3.3.2 机械强度测定	91
3.3.3 催化剂的抗毒稳定性及其测定	92
3.3.4 比表面积测定与孔结构表征	93
3.4 催化剂微观(本体)性质的测定和表征	101
3.4.1 电子显微镜在催化剂研究中的应用	101
3.4.2 X 射线结构分析在催化剂研究中的应用	103
3.4.3 热分析技术在催化剂研究中的应用	106
3.5 若干近代物理方法在催化剂表征中的应用	109
3.5.1 电子探针分析	110
3.5.2 X 射线光电子能谱(XPS)	110
3.5.3 俄歇(Auger)电子能谱(AES)	110

3.5.4	穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱	110
3.5.5	磁性分析及顺磁共振	111
3.5.6	红外光谱	111
3.5.7	各种近代物理手段与微型催化色 (质) 谱技术的联用	111
3.5.8	中试装置-表面分析系统的联用	112
	参考文献	113
第4章	工业催化剂的开发	114
4.1	概述	114
4.2	实验室工作	116
4.2.1	资料准备	116
4.2.2	催化剂参考样品的剖析	116
	例 4-1 ICI 46-1/46-4 催化剂的剖析	117
4.2.3	配方筛选	123
4.2.4	催化剂开发典型小试实例	124
	例 4-2 国产轻油水蒸气转化镍系催化剂小试结果	124
	例 4-3 国产新型耐硫 CO 变换催化剂的稳定性试验	127
	例 4-4 丙烯氧化制丙酮四元催化剂的工艺条件试验	129
	例 4-5 丁烯氧化脱氢制丁二烯七组分催化剂的非正常操作条件试验	131
4.3	扩大试验	131
4.3.1	中型制备试验	131
4.3.2	中型评价试验	133
	例 4-6 英国 ICI 公司的石脑油转化催化剂中型试验	134
	例 4-7 国产茂金属催化剂 APE-1 气相法聚乙烯中试研究	136
	例 4-8 国产轻油水蒸气转化催化剂中型试验	139
	例 4-9 CO 选择氧化催化剂侧流试验	141
4.4	新型催化剂的工业生产、试用和换代开发	142
	例 4-10 轻油水蒸气转化催化剂装管试验	143
	例 4-11 国产耐硫变换催化剂的工业试用和换代开发	144
	例 4-12 国产环氧乙烷生产用 YS 系列银催化剂的应用和换代开发	146
	参考文献	147
第5章	工业催化剂的制备设计	149
5.1	催化剂及其设计的理论概观	150
5.2	催化剂设计的一般程序	152
5.2.1	程序框图	152
5.2.2	设计范例	154
	例 5-1 甲烷部分氧化制甲醛 (一步法) 多相催化剂设计程序	154
5.3	组分设计与验证性筛选	157
	例 5-2 加氢催化剂的筛选	157
5.4	热力学分析与反应通道的设计	158
	例 5-3 丙烷氨氧化制丙烯腈化学平衡常数 K_p 的计算	159

例 5-4	甲烷水蒸气转化制氢主副反应的热力学分析	160
例 5-5	萘氧化的热力学通道分析	162
例 5-6	用多种方法改变反应通道的可能性	163
5.5	化学反应的机理研究与催化剂设计	164
5.5.1	概述	164
5.5.2	化学反应机理研究实例	166
例 5-7	由合成气合成醇的原位红外光谱研究	166
例 5-8	甲烷氧化偶联制乙烯反应中间氧化物种的原位拉曼光谱研究	167
例 5-9	丙烷氨氧化制丙烯腈催化剂的原位红外研究	169
5.6	催化剂原材料的选择	175
5.6.1	可供选择的催化剂材料	175
5.6.2	主催化剂的选择	176
5.6.3	助催化剂的选择	183
5.6.4	载体的选择	186
5.7	电子计算机辅助催化剂制备设计	192
5.7.1	数据库	193
5.7.2	专家系统	193
5.7.3	人工神经网络技术	195
例 5-10	电子计算机辅助丙烷氨氧化制丙烯腈催化剂设计	197
参考文献		198
第 6 章	工业催化剂的操作设计	200
6.1	操作设计概念	200
6.2	一般操作经验	201
6.2.1	催化剂的运输和装卸	201
例 6-1	天然气一段蒸汽转化催化剂的装填	203
6.2.2	催化剂的活化、钝化和其他预处理	203
例 6-2	国产铁-铬系 CO 中温变换催化剂的活化	205
6.2.3	催化剂的失活与中毒	206
例 6-3	国产甲烷化催化剂硫中毒试验	208
例 6-4	天然气水蒸气转化催化剂的中毒及再生	208
6.2.4	积碳与烧碳	209
6.2.5	催化剂的寿命和判废	211
6.2.6	催化剂衰退的一般对策	212
6.3	使用技术中的若干选择与优化问题	213
6.3.1	催化剂类型和牌号的选择	213
6.3.2	催化剂形状尺寸的选择和优化	214
6.3.3	催化剂组合装填与串联反应器	218
6.3.4	催化反应器的人为非定态操作	220
6.4	电子计算机辅助催化剂操作设计	222
6.4.1	物理化学基础	222

6.4.2	数学模型与数学模拟方法	225
6.4.3	新近催化剂操作设计案例	227
例 6-5	乙烯环氧化制环氧乙烷催化反应模拟	227
例 6-6	乙苯脱氢反应器的人工神经网络模型及其工况模拟与优化	229
例 6-7	国产 CTV-III 型乙烯氧乙酰化催化剂的操作设计	231
6.4.4	操作设计案例简评与展望	236
	参考文献	237
第 7 章	工业聚烯烃催化剂	238
7.1	引言	238
7.2	配位聚合机理及其催化剂制备	240
7.2.1	概述	240
7.2.2	极性单体的配位聚合	241
例 7-1	正丁基锂催化剂的制备	242
7.2.3	π -烯丙基化合物引发聚合	242
例 7-2	双(π -烯丙基)镍 ($C_6H_{10}Ni$) 催化剂的制备	243
例 7-3	双- μ -溴二(烯丙基)二镍 ($C_6H_{10}NiBr_2$) 催化剂的制备	244
7.3	Ziegler-Natta 催化剂	244
7.3.1	Ziegler 催化剂和 Natta 催化剂概述	244
7.3.2	Ziegler-Natta 催化剂的主要化学组分	245
7.3.3	$TiCl_3-AlEt_3$ 催化丙烯聚合速率方程	253
7.3.4	丙烯配位聚合反应机理	254
7.3.5	高效催化剂	256
7.3.6	聚合物的立构规整性	259
7.4	铬系催化剂	261
7.4.1	催化反应原理	262
7.4.2	聚合实例	264
7.5	茂金属催化剂	265
7.5.1	茂金属及其特点	265
7.5.2	甲基铝氧烷 (MAO)	266
7.5.3	茂金属催化剂的分类及特点	266
7.6	后过渡金属非茂催化剂	277
7.6.1	$Ni(II)$ 和 $Pd(II)$ 及其后过渡金属催化剂的结构与活化反应	277
7.6.2	后过渡金属催化的烯烃聚合反应	278
7.6.3	后过渡金属催化乙烯与 CO 共聚反应	279
7.6.4	后过渡金属催化剂的特点	280
7.7	聚烯烃催化剂的开发	281
例 7-4	负载型铬系聚乙烯催化剂	281
例 7-5	改进的 Ziegler-Natta 型聚丙烯催化剂	283
例 7-6	适于烯烃聚合用的负载型金属茂类化合物/铝氧烷催化剂的制备	284
例 7-7	合成间规聚苯乙烯的催化剂体系及其制法	286

例 7-8 用于烯烃聚合过程的新型高效催化剂	286
参考文献	288
第 8 章 纳米催化材料	290
8.1 概述	290
8.2 纳米催化材料的制备方法	292
8.2.1 化学气相淀积法 CVD	293
8.2.2 溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法	295
8.2.3 水热合成法	296
8.2.4 微乳液法	296
8.2.5 介孔膜催化材料的制法	298
8.2.6 碳纳米管的性能和制法	299
8.2.7 其他	300
8.3 测试表征要点	301
8.4 研发案例述评	303
例 8-1 TiCl_4 水解制纳米氧化钛粉体	303
例 8-2 用四氯化钛醇解法制备 TiO_2 纳米粉体	303
例 8-3 纳米 TiO_2 微球的制备及光催化性能研究	304
例 8-4 纳米 TiO_2 薄膜光催化降解苯胺	304
例 8-5 均相沉淀法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶	306
例 8-6 含纳米粉体的乙苯脱氢制苯乙烯催化剂	307
例 8-7 胶体沉淀法制备纳米 Fe_2O_3	308
例 8-8 粒径和紫外吸收波长可控的氧化锌纳米晶制法	309
例 8-9 纳米尺寸丝光沸石的合成方法	310
参考文献	311
第 9 章 若干催化剂的新进展	313
9.1 均相配合物催化剂的应用	313
9.1.1 羰基化反应及其催化剂	314
例 9-1 以丙烯为原料的 OXO 合成	315
例 9-2 甲醇羰基合成制醋酸	316
例 9-3 Wacker 法乙烯选择氧化制乙醛	317
9.1.2 不对称加氢: Monsanto L-多巴过程	318
9.1.3 SHOP 法乙烯齐聚	319
9.2 新型分子筛催化材料的应用	320
9.2.1 ZSM-5 和择形分子筛	320
9.2.2 分子筛的酸性	324
9.2.3 分子筛的同形替代材料	325
9.2.4 金属掺杂分子筛	326
9.2.5 分子筛催化剂的应用	328
9.3 环境保护用催化剂	329
9.4 前沿的催化过程和催化剂开发趋向	334

9.4.1 均相催化 334

9.4.2 多相催化 335

9.4.3 相转移催化 337

9.4.4 酶催化在化工中的应用 338

参考文献..... 340

第 1 章

工业催化剂概述

1.1 催化剂在国计民生中的作用

1.1.1 催化剂——化学工业的基石

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。以生产化工产品为目的的化学工业，是一个高技术、多品种的复杂产业。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^[T13]。近几年，全世界化工产品的年销售额约为 1.5 万亿美元。与能源、材料和信息相关的产业，是当代社会最大和最基本的三大支柱产业。石油化学工业与其中能源和材料产业密切相关，与一个国家综合国力的强弱以及人民生活水平的高低关系甚大。

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，广泛地使用着催化剂。据估计，现代燃料工业和化学工业的生产，80%以上采用催化过程。新开发的产品中，采用催化方法的比例高于传统产品，而有机产品生产中的比例又高于无机产品。

据估计，20 世纪 70 年代末，全球催化剂销售额仅约 10 亿美元，而到 1990 年，已达 60 亿美元。表 1-1 和表 1-2 是相关的统计数据。据 Hydrocarbon Processing, 2004 (12) 的新近数据，今后几年全球催化剂市场需求将以年均 5.1% 的速度增长。到 2008 年，全球催化剂市场份额将达到 113 亿美元。

表 1-1 世界催化剂年销售额实例^[T5]

年 份	销售额/亿美元	年 份	销售额/亿美元	年 份	销售额/亿美元
1975	8.192	1985	25.08	1990	59.84
1980	11.9	1987	40~45	1991	>56
1982	23.4	1988	约 50	1992	49~56
1984	27.39	1989	约 50	1995	70~78(预计)

表 1-2 世界催化剂估计耗用量^{①[T5]}

年 份	耗用量/($\times 10^4$ t/a)		
	炼 油	化 工	小 计
1983	29.66	8.4	38.06
1985	29.5	23.4	52.9
1988	39.36	>7.9	>47.3
1990	37.7	30.6	68.3

① 未包括烷基化催化剂、硫酸及氢氟酸在内。

目前，世界生产催化剂的主要大型企业约 100 余家，主要分布在欧美发达国家。无论就催化剂的产量和与其相关产出品的数量相比，或者就催化剂的产值和与其相关产出品的产值

相比，催化剂本身的比例都很小。因此，工业催化剂是小产量而高附加值的特殊精细化学品。据 1984 年的统计数据，美国当年石油炼制和石油化工两大类催化剂的销售总额为 13.3 亿美元，而对应的两大类石油化工产品（绝大多数是通过催化过程生产的），其销售总额为 2590 亿美元。换言之，相当于用 1 美元催化剂能产出价值 195 美元的产品，可见催化剂有可观的直接经济效益。

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绿色化工新工艺，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，具有极大的社会效益，并且还将对人类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。

1.1.2 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。1990 年，世界氮肥的消耗量为 $8.03 \times 10^7 \text{ t}$ （以氮计），而世界合成氨装置的生产能力已达 $1.2 \times 10^8 \text{ t}$ ，同年，世界主要氮肥尿素的产量为 $8.98 \times 10^7 \text{ t}$ [T26]。同年，世界合成氨生产能力 35.4% 集中在亚洲，居各洲之首。其中，中国是第一大氮肥生产和消费国。据《中国化学工业年鉴》的统计，在 1999~2000 的一年间，世界氮肥的总产量已达 $9.08 \times 10^7 \text{ t}$ （以氮计），我国排名第一为 $2.34 \times 10^7 \text{ t}$ （以氮计）。

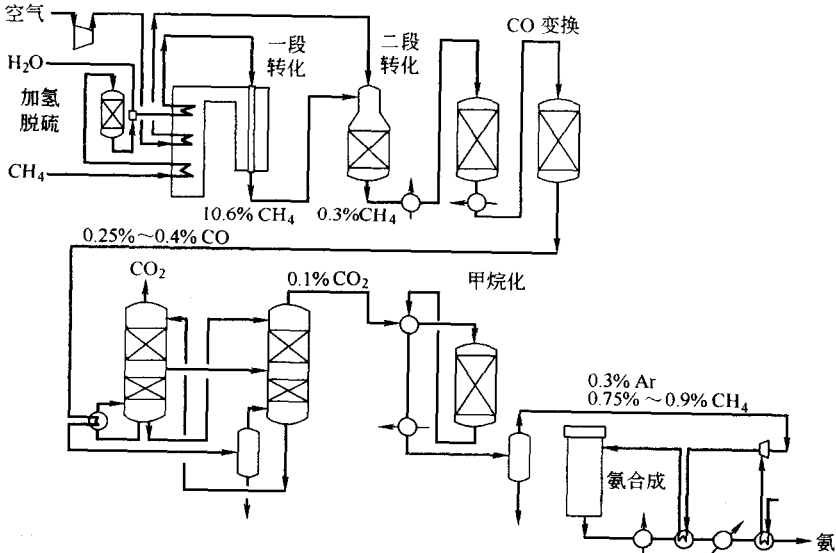


图 1-1 以天然气为原料生产合成氨的工艺流程简图 [T10]