

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

工业催化

第二版

黄仲涛 耿建铭 编著



化学工业出版社
教材出版中心

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

工业催化

第二版

黄仲涛 耿建铭 编著



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

本书系《工业催化》的第二版。在第一版传统催化理论和技术的基礎上，本书着重概括近十几年来催化科学与技术发展的新领域、新成就，即用于能源、环境、材料、生物等领域的催化技术和取得的成就。全书共12章，介绍了工业催化的发展史；增加了环境催化、能源催化、生物催化和新材料催化等专章；加强了催化科学的基础知识，如表面结构化学、催化剂设计与表征的基础知识及传统催化领域知识内容的更新。

本书可作为化工、煤化工、石油化工、能源化工、环境化工、精细化工等相关专业的高年级本科生、研究生教材，也可供相关领域的科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业催化/黄仲涛，耿建铭编著. —2版. —北京：化学工业出版社，2006.8

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 7-5025-8742-X

I. 工… II. ①黄…②耿… III. 化工过程-催化-高等学校-教材 IV. TQ032

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 072689 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

工业催化

第二版

黄仲涛 耿建铭 编著

责任编辑：何丽

文字编辑：贾婷

责任校对：李军

封面设计：尹琳琳

*

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

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 481 千字

2006年8月第2版 2006年8月北京第13次印刷

ISBN 7-5025-8742-X

定价：29.80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

再版前言

自《工业催化》初版面世以来，已过去了近十五年。此间科技进步日新月异，能源、环保、新材料、生物中催化技术的应用日趋重要，环境友好和可持续性发展战略的实施给催化科学和技术提供了新的发展空间，也提出了更高的要求 and 新的挑战。我国高等院校化工专业的教育也进行了新的调整，原来的无机化工、有机化工、化学工程等专业已经合并成化学工程与工艺专业。《工业催化》课程成为了选修课。本次教材的修订再版，作者对原教材进行了大幅度的增改，试图能较全面地反映催化科学和催化技术近十几年来所取得的进步和最新的发展，以满足高等院校教育改革宽专业、厚基础的要求。修订版扩大了篇幅，从原来的5章增加为12章，介绍了工业催化的发展史；增加了环境催化、能源催化、生物催化和新材料催化等专章；加强了催化科学的基础知识，如表面结构化学、催化剂设计与表征的基础知识及传统催化领域知识内容的更新。

本书新增加的专章主要由黄仲涛执笔，其余增补基础和更新的内容由耿建铭执笔。本书脱稿后，由教指委推荐，经教育部有关专家的评审，被列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，这是对我们工作的肯定。在此，我们要特别感谢化学工业出版社对本书修订工作的支持，感谢为此进行精心策划并付出很多心血的编辑同志。编写过程中潘柱波、黄剑波、吕文毅等同学帮忙了打字排版，也付出了辛勤的劳动，在此一并表示感谢！

限于我们的知识水平，本书在编写过程中必然存在诸多疏漏，敬请读者批评指正。

黄仲涛 耿建铭
2006年7月18日

目 录

第 1 章 绪论	1	2.4 均相催化剂的特征	30
1.1 课程的性质和任务	1	2.4.1 “均相”中的分子分散	30
1.2 课程的主要内容	2	2.4.2 催化基元反应步骤	30
1.3 工业催化发展简史	3	2.4.3 络合均相催化的工业应用案例	30
1.3.1 催化概念的诞生	3	第 3 章 吸附作用与多相催化	33
1.3.2 基础化工催化工艺的开发期	3	3.1 固体催化剂的结构基础	33
1.3.3 炼油和石油化工工业的蓬勃发展 时期	4	3.1.1 点阵结构与对称操作	33
1.3.4 合成高分子材料工业的兴起	4	3.1.2 晶面及其标记	34
1.3.5 择形催化与新一代石油炼制工业	5	3.1.3 填充分数	36
1.3.6 手性催化与制药工业	6	3.1.4 表面层外气-固界层的结构	38
1.4 初版发行以来催化发展的新领域	7	3.1.5 催化剂载体的结构	38
1.4.1 环境保护和环境友好的催化技术	7	3.1.6 体相和表相结构的不完整性	39
1.4.2 新能源开发的催化技术	8	3.2 多相催化的反应步骤	40
1.4.3 新材料合成的催化技术和新型催化 材料	9	3.2.1 外扩散与外扩散系数	41
1.4.4 生物催化技术	12	3.2.2 内扩散与内扩散系数	41
1.4.5 手性催化技术	13	3.2.3 反应物分子的化学吸附	42
1.4.6 组合催化技术和催化剂高通量合成 评选	14	3.2.4 表面反应	43
1.4.7 纳米催化技术	16	3.2.5 产物的脱附	43
1.4.8 微化学反应体系中的催化技术	17	3.3 吸附等温线	43
1.5 工业催化参考文献简介	18	3.3.1 简单的 Langmuir 吸附等温式	44
第 2 章 催化作用与催化剂	20	3.3.2 解离吸附的 Langmuir 等温式	45
2.1 催化作用的定义与特征	20	3.3.3 竞争吸附的 Langmuir 等温式	45
2.1.1 定义	20	3.3.4 非理想的吸附等温式	46
2.1.2 特征	21	3.3.5 Brunauer-Emmett-Teller 吸附等温式 (BET 公式)	46
2.2 催化剂的组成与载体的功能	22	3.4 金属表面上的化学吸附	47
2.2.1 催化剂的组成	22	3.4.1 化学吸附研究用的金属表面	47
2.2.2 载体的功能	24	3.4.2 金属表面上分子的吸附态	47
2.3 对工业催化剂的要求	27	3.4.3 分子在金属上的活化及其吸附 强度	48
2.3.1 活性和选择性指标	27	3.4.4 金属表面上化学吸附的应用	49
2.3.2 稳定性和寿命指标	28	3.5 氧化物表面上的化学吸附	51
2.3.3 环境友好和自然界的相容性	29	3.5.1 半导体氧化物上的化学吸附	51
		3.5.2 绝缘体氧化物上的化学吸附	52
		3.5.3 氧化物表面积测定	52

3.6 分子表面化学	52	4.5.1 概述	108
3.6.1 单分子研究的方法与设备	53	4.5.2 过渡金属离子的化学键合	109
3.6.2 洁净固体表面的集合结构特征 (TSK——台阶-梯步-拐折模型)	53	4.5.3 络合催化中的关键反应步骤	109
3.6.3 洁净固体表面的弛豫和重构	54	4.5.4 络合催化循环	112
3.6.4 吸附单分子层的有序化、分子有序 化膜的自组装及应用	55	4.5.5 配位场的影响	116
第4章 各类催化剂及其催化作用	58	4.5.6 均相络合催化剂的固相化技术	117
4.1 酸碱催化剂及其催化作用	58	第5章 环境保护催化与环境友好催化 技术	121
4.1.1 固体酸、碱的定义和分类	58	5.1 环境经济的提出和环境友好概念的 产生	121
4.1.2 固体表面的酸碱性质及其测定	59	5.2 空气污染治理的催化技术	122
4.1.3 酸、碱中心的形成与结构	62	5.2.1 动态源的净化处理和三效 催化剂	122
4.1.4 固体酸、碱的催化作用	65	5.2.2 静态源的净化处理催化技术	125
4.1.5 超强酸及其催化作用	67	5.3 工业废液的催化净化技术 (CWAO)	127
4.1.6 超强碱及其催化作用	69	5.3.1 废水对环境的冲击	127
4.1.7 杂多化合物及其催化作用	70	5.3.2 催化处理趋于废弃物最少	128
4.1.8 离子交换树脂催化剂及其催化 作用	73	5.3.3 WAO 和 CWAO	128
4.2 非纳米分子筛催化剂及其催化作用	75	5.4 大气层保护与催化技术	130
4.2.1 分子筛的结构构型	75	5.4.1 保护臭氧层的催化技术	130
4.2.2 分子筛催化剂的催化性能与调变	79	5.4.2 控制温室效应气体排放的催化 技术	131
4.2.3 中孔分子筛催化剂及其催化作用	83	5.5 环境友好的催化技术	132
4.3 金属催化剂及其催化作用	85	5.5.1 “零排放”与绿色化学	132
4.3.1 金属和金属表面的化学键	85	5.5.2 “原子经济”、“E 因子”与绿色 化工生产	134
4.3.2 金属催化剂催化活性的经验规则	89	5.5.3 环境友好催化技术的案例分析	135
4.3.3 负载型金属催化剂的催化活性	90	5.6 光催化在环境科学中的应用和光催化 环保功能材料	137
4.3.4 金属簇状物催化剂	92	5.6.1 环境光催化——光催化裂解 过程	137
4.3.5 合金催化剂及其催化作用	92	5.6.2 光催化环保功能材料	138
4.3.6 非晶态合金催化剂及其催化作用	93	第6章 未来能源和燃料工业用催化 技术	139
4.3.7 金属膜催化剂及其催化作用	95	6.1 当前能源的结构及存在的问题	139
4.4 金属氧化物和硫化物催化剂及其催化 作用	97	6.2 能源、能源载体和转换路线	139
4.4.1 概述	97	6.3 资源和环境对能源开发的制约	140
4.4.2 半导体的能带结构及其催化活性	98	6.4 经洁净技术处理的清洁能源	141
4.4.3 氧化物表面的 M—O 性质与催 化剂活性、选择性的关联	100	6.5 天然气能源	143
4.4.4 复合金属氧化物催化剂的结构 化学	102	6.6 氢能与“氢经济”	145
4.4.5 金属硫化物催化剂及其催化 作用	105		
4.5 络合催化剂及其催化作用	108		

6.6.1	氢的生产、贮存和运输	145	第9章 工业催化剂的制备与使用	173
6.6.2	“氢经济”	147	9.1 工业催化剂的制备	173
6.7	燃料电池	147	9.1.1 沉淀法	174
6.7.1	燃料电池的工作原理	147	9.1.2 浸渍法	183
6.7.2	电极反应	148	9.1.3 混合法	190
6.7.3	燃料电池的类型	149	9.1.4 离子交换法	191
6.7.4	燃料电池的应用前景	151	9.1.5 熔融法	191
6.8	煤的新作用	151	9.2 催化剂制备技术的新进展	192
6.8.1	中国的煤基醇、醚燃料路线	152	9.2.1 微乳液技术	192
6.8.2	美国“Vision 21”化石能源计划	152	9.2.2 溶胶-凝胶技术	196
6.8.3	丹麦 Topsoc 公司的强制合成与 IGCC 组合能源方案	153	9.2.3 超临界技术	202
6.9	生物质能源	154	9.2.4 膜技术	203
第7章 新材料合成用催化技术和具有			9.3 工业催化剂的使用	206
 特异催化性能的新材料		156	9.3.1 运输、贮存与填装	206
7.1 茂金属聚合催化剂与新型聚合物材料		156	9.3.2 升温与还原	208
7.1.1 茂金属催化剂的类型与结构		156	9.3.3 开、停车及钝化	208
7.1.2 茂金属催化剂的特征		158	9.3.4 催化剂的使用、失活与再生	209
7.1.3 茂金属催化剂的使用情况		158	第10章 工业催化剂的设计	214
7.1.4 聚合新材料的结构特征		158	10.1 工业催化剂的设计方法	214
7.2 非茂后过渡金属烯烃聚合催化剂的研究进展		160	10.1.1 催化剂设计的框图程序	215
7.2.1 阳离子型双亚胺后过渡金属催化剂		160	10.1.2 催化剂主要组分的设计	217
7.3 有序的介孔催化材料		161	10.1.3 催化剂次要组分的设计	219
7.4 非晶态合金催化材料		163	10.2 催化剂的类型设计法	220
7.5 膜催化材料		163	10.2.1 块状金属催化剂	220
第8章 生物催化技术		164	10.2.2 负载金属催化剂	222
8.1 生物催化剂的类别		164	10.3 计算机辅助催化剂设计简介	229
8.2 生物催化反应的特征		164	10.4 固体催化剂设计的新思路	230
8.3 酶的系统分类和系统命名		165	10.4.1 借用酶催化原理于非生物物质固体催化材料合成的设计思路	230
8.4 酶的功能与反应动力学		166	10.4.2 利用组合技术设计和开发催化剂	231
8.5 影响酶催化反应的多种因素		168	10.4.3 固体催化剂的构件组装	233
8.6 生物催化技术的应用与意义		168	第11章 工业催化剂的评价与宏观物性的测试	235
8.6.1 生物催化剂在手性技术中的应用		169	11.1 催化剂活性测试的基本概念	235
8.6.2 酶催化在能源和环保中的应用		170	11.1.1 活性测试的目标	235
8.7 生物催化的发展趋势		171	11.1.2 实验室活性测试反应器的类型及应用	236
			11.2 催化剂活性的测定	248
			11.2.1 影响催化剂活性测定的因素	248

11.2.2 测定活性的试验方法	250	12.2.4 热分析在催化研究中的应用	275
11.2.3 活性测试的实例	251	12.3 X射线衍射分析法	275
11.3 催化剂的宏观物性及其测定	253	12.4 光谱法	276
11.3.1 催化剂的表面积及其测定	254	12.4.1 红外吸收光谱法	277
11.3.2 催化剂的孔结构及其测定	257	12.4.2 拉曼光谱法	277
11.3.3 催化剂机械强度的测定	263	12.5 显微分析法	278
11.4 催化剂抗毒性能的评价	266	12.5.1 扫描电镜法	278
11.5 工业催化剂寿命的考察	266	12.5.2 透射电镜法	279
11.5.1 影响催化剂寿命的因素	266	12.5.3 扫描隧道显微镜法	279
11.5.2 催化剂寿命的测试	267	12.5.4 原子力显微镜	280
第12章 催化剂表征的现代物理方法		12.5.5 显微技术在催化剂研究中的 应用	281
简介	270	12.6 能谱法	281
12.1 气相色谱技术	270	12.6.1 俄歇电子能谱法	281
12.1.1 程序升温脱附法	270	12.6.2 X射线光电子能谱法	281
12.1.2 程序升温还原法	272	12.6.3 紫外光电子能谱法	282
12.1.3 氢氧滴定脉冲色谱法	272	12.7 核磁共振法	283
12.2 热分析法	273	12.8 穆斯堡尔谱	284
12.2.1 差热分析法	273	参考文献	285
12.2.2 热重分析法	274		
12.2.3 差示扫描量热法	274		

第 1 章

绪 论

1.1 课程的性质和任务

《工业催化》课程，是根据全国化工工艺类专业教学指导委员会建议而设立的，可作为化工类无机化工专业、有机化工专业（以上两个专业目前已经调整为化学工程与工艺专业）和能源工程专业的选修课。其主要任务是：使学生掌握催化作用的基本规律，了解催化过程的化学本质和熟悉工业催化技术的基本要求和特征，为培养化工工艺类专业工程师提供坚实的理论基础。

众所周知，催化剂的研究和开发是现代化学工业的核心问题之一，现代化学工业的巨大成就是同使用催化剂联系在一起的。目前 90% 以上的化工产品，是借助催化剂生产出来的。“没有催化剂，就不可能建立现代的化学工业”的说法，并非言过其实。无机化学工业中的合成氨、硝酸和硫酸等的生产，石油加工工业中的催化裂化、催化重整等二次加工过程，有机化工原料中的甲醇、丁辛醇、乙酸和丙酮等的生产，煤化工中的催化液化与气化，高分子化工中的三大合成材料的生产等，无不与催化剂有关。

翻开化学工业的发展史可以清楚地看到催化剂的应用与化学工业的演变之间密不可分的关系。化学工业的生产包括：原料的制造、原料转变成材料和材料的加工等工业过程。20 世纪 30 年代以前，属于当时尖端科技的化学工业，主要是天然物质的直接利用，如从海水中提炼食盐、从樟木中提炼樟脑等。这类过程主要是物理过程，如制糖、制盐、炼焦、植物油的分馏；很少一部分用到化学反应，如酸碱的制造、乙醇氧化制乙醛、发酵生产乙酸、油脂加氢、氨的合成。故催化剂的应用尚未受到普遍关注。这一时期所使用的化工原料大多属于复杂的天然物质，产物的控制与选择性都很低，催化剂应用的成熟度不高，人们对它的了解也很有限。30~80 年代，化学工业进入了发展的黄金时代，炼油工业和石油化工的兴起，化工原料路线发生了根本性变化，化学反应的应用也受到重视。由于石油较之煤和天然植物组成比较单纯，官能团较少，催化剂的应用比较容易，故化学工业突显特色。加之当时处于第二次世界大战期间，多种战车、飞机、汽车需要大量的汽油、柴油，故开发了多种炼油和石化过程工艺，催化技术有了多种用途。在此期间沸石催化化学、配位络合催化化学、聚合催化化学等相继出现，加深了人们对催化基础和应用的了解。80~90 年代，化学工业进入成熟期或所谓的夕阳工业期，大宗化学品的附加值降低，工业废弃物快速增长，造成环境污染，化学工业丧失了前进的驱动力，工业用催化剂的发展也缓慢下来。由于化工是基础工业，它们的荣枯必然影响到社会的发展。经过一段时间的沉寂，化学工业从“重视产量”转向“重视功能化”发展，将过去大宗化学品生产过程中累积的技术与经验转向应用和高性能的精细化工方向发展，很快使化学工业出

现了转机。这个时期的催化技术配合化学工业又出现了“择形催化”、“手性催化”、环境友好的“固体酸催化”等，以及用于具有监控能力的“传感器催化技术”、防治汽车污染的“三效催化技术”等。

从以上看出，工业催化发展是紧随化学工业的演变而发展的。化学工业的未来将会走向原料路线多元化，催化技术也会由仅用于合成向元件、组装、产品方向过渡。

催化剂和催化技术的研究与应用，对国民经济的许多重要部门是至关重要的。单就化工工艺过程来说，催化剂的应用可以具体概括为以下几方面：更新原料路线，采用更廉价的原料；革新工艺流程，促进新工艺过程的开发；缓和工艺操作条件，达到节能降耗的目的；开发新产品，提高产品的收率，改善产品的质量；消除环境污染或开发从原料到产品的整个化工过程，对资源的有效利用以及污染控制的环境友好的“绿色催化工艺”等。这些方面的具体内容，在相关的工艺学课程中将会找到许多例证。

1.2 课程的主要内容

《工业催化》课程的主要内容，拟组合成12章，分5个部分：工业催化剂的发展简史；催化作用的基本原理；各类催化剂及其催化作用；催化技术在能源环境方面的应用以及新型催化材料和新的催化技术；催化剂的设计、制备、使用及其活性评价与表征。

第1部分为第1章的绪论，主要介绍工业催化剂的发展简史。这对于刚刚涉足催化领域的学子而言，可借此了解催化发展的历史，领略先贤们的学术思想、所取得的辉煌成就以及催化过程对人类历史的巨大影响和推动作用，以培养对催化领域的兴趣。

第2部分为基础原理，包括第2章和第3章。第2章论述催化作用的基本原理和特征，以及对工业催化剂的基本要求。强调指出催化作用对化学反应的专一性和热力学平衡原理对催化作用的制约。分析指出，一种良好的工业催化剂，应该具有三方面的基本要求，即活性、选择性和稳定性，另外还强调了可持续性发展和环境友好的“绿色”新要求。由于非均相催化较之均相催化在工业应用中要普遍得多，而非均相催化又是以吸附作用为前提的，故第3章介绍了固体催化剂的结构基础，以及吸附作用对于多相催化的重要性，补充了分子表面化学知识，为多相催化过程的理论分析和研究打下基础。

第3部分，即第4章的内容，详尽地介绍了各类催化剂及其催化作用，这是本课程的重点，所占的篇幅和比重较大。内容包括酸碱催化，分子筛催化，络合催化，金属氧化物、硫化物和复合氧化物催化等。

第4部分包括第5~8章，着重介绍了催化技术在能源、环保、材料和生物方面的新应用。包括对静态污染源、动态污染源、废水的处理，环境友好催化技术，催化技术在传统矿物能源（石油、煤、天然气）、氢能、燃料电池方面的应用，以及近年来涌现的新型功能催化材料、酶催化技术等。

第5部分包括第9~12章，介绍了催化剂的设计、制备方法、使用、评价和表征方法。工业催化剂的组成调配是十分讲究的，尤其是对载体和各种功能的助催化组分，筛选的技巧很强，往往是保密的。课程中只能介绍一般性的原则和常规的制备方法，以使用为主。催化剂的使用和实验研究，要通过实践来把握和强化，除了课堂讲授之外，主要依靠实验课和生产实习解决。由于近年来催化剂设计方面的研究取得了相当大的进展，所以也对这方面的知识进行了一定的介绍。有关催化剂的表征，内容比较专业，涉及的范围很广，限于篇幅，本书只对催化剂表征所采用的现代物理方法的基本原理及其在催化研究中的应用做一简要介绍。

1.3 工业催化发展简史

先哲云：“要理解科学，必须了解科学的历史”。在讲述“工业催化”之前，先简要介绍其发展过程，目的就在于此。

1.3.1 催化概念的诞生

19世纪前30年，许多研究者独立地观察到众多的化学现象，如淀粉在酸存在下转化成葡萄糖；金属Pt粉浸在酒精中使后者一部分变为乙酸；将H₂通过置于空气中的Pt丝时伴随有火焰发生，这是第一个人造点火器的工作原理，不久后即与安全火柴所取代。基于这些观察的事实，J. J. Berzelius于1836年提出“催化作用”(catalysis)概念，并且认为与催化作用相伴的还有“催化力”存在。“catalysis”一词来自于希腊：“cata”的意思是下降；而动词“lysis”的意思是分裂或破裂。当时认为“催化剂破坏阻碍分子反应的正常力”。后来的事实证明，Berzelius的历史贡献在于引入了“催化作用”的概念，而所谓的“催化力”是不存在的。

1.3.2 基础化工催化工艺的开发期

19世纪后半叶至20世纪的前20年，工业催化进入了基础化学工业催化工艺开发的高峰时期。1860年发明了氯化铜催化的氯化氢氧化制氯气的Deacon工艺过程，该工艺一直沿用至今；1875年发明了Pt催化SO₂氧化制硫酸的催化工艺，该工艺奠定了硫酸工业的基础，也是化学工业的奠基工艺，由BASF公司将其推向工业化；其后不久，又发明了甲烷-水蒸气在Ni催化剂作用下催化转化制合成气，该Ni催化剂后来发展成著名的Raney Ni催化剂。1902年Ostwald开发了NH₃氧化为NO的工艺，此系硝酸生产工艺；同年Sabatier开发了催化加氢工艺，为油脂加氢工业奠定了基础，Sabatier因此获得1912年的诺贝尔化学奖。1905年Ipatieff以白土作催化剂，进行了烃类的转化，包括脱氢、异构化、叠合等，为后来的石油加工工业奠定了基础。

此间最伟大、影响最深远的催化工艺开发是合成氨的工业化。1910年德国Karlsruhe大学宣布，由N₂、H₂直接合成NH₃取得了成功。当时F. Haber及其同事在BASF公司的赞助和支持下成功地完成了以下三项工作，才使合成氨的研究具备了推向工业化的基础。

① Haber完成了 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 反应在加压下的热力学数据，1908年他提出的平衡数据为在200atm[●]、600℃下，NH₃的平衡浓度为8%，从热力学原理上肯定了合成氨反应的可行性。

② 筛选出具有工业价值的熔铁催化剂。Karlsruhe大学当时宣布的催化剂为钨(Os)和铀(U)，既昂贵又不好操作。Haber的同事Mittasch经过2500多种配方、6500多个实验筛选出高活性、高稳定性和长寿命的合成氨用熔铁催化剂(主要为Fe-Al-K多组元成分)，为后来的合成氨工业化奠定了基础。

③ 解决了合成过程的高压工程化问题，Haber的另一位同事C. Bosch和Haber一同设计并加工了一套闭路循环合成反应的高压系统，如图1-1所示。

NH₃的催化合成是催化科学与技术中最为重要的发明，是在适应了当时社会“固氮”的发展需要而顺势完成的。它不仅表现在工业生产上，还表现在催化基础研究方面。因为多

● 1atm=1.013×10⁵Pa，全书同。

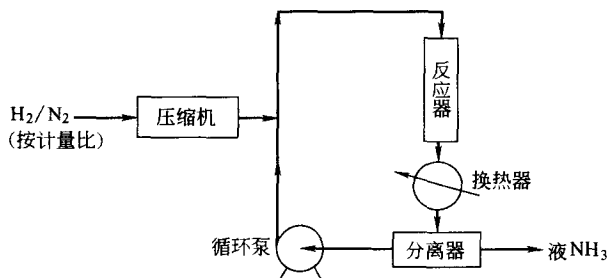


图 1-1 闭路循环合成反应的高压系统

相催化中的许多新概念、新研究方法和工具都是从该反应开始提出的。如高压气相反应平衡概念、活性吸附概念、BET 法测定比表面积、非均匀表面概念、反应计量数概念等。Haber 因此获得 1919 年的诺贝尔化学奖，Bosch 获得 1931 年的诺贝尔化学工程、高压设备奖。

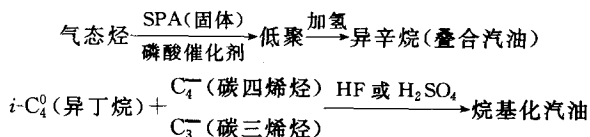
合成氨的工业化带动了合成气的生产，因为需要 H_2 原料；促进了催化剂工业生产、压缩机生产以及其他化学工艺发展，对化学工业的现代化起到了很大的促进作用，为 1923 年高压合成甲醇工艺开发的成功奠定了基础。

继合成氨工业化后至 1930 年，从煤出发经费-托 (F-T) 合成得到液体燃料，是此间另一项具有深远影响的催化工艺。

1.3.3 炼油和石油化工工业的蓬勃发展时期

20 世纪 30~70 年代属于催化科学与技术快速发展时期。1936 年美国西海岸发现了石油、天然气，石油经催化加工可以得到动力燃料成品油。流化床催化裂化工艺 (FCC) 是一个最重要的石油炼制工艺，1929 年由法国 E. J. Houdry 开发，此人后加入美国太阳油公司，将催化裂化工艺推向工业化，使炼油工业迅速发展起来。与此同时，中东地区的沙特阿拉伯发现世界级大油田，一个以石油为基础的经济时代出现了。

前面已经提到，Ipatieff 用白土作催化剂对烃类的转化做了许多开创性研究，如烃的脱氢、异构、加氢、叠合等，十月革命后他移居美国，与他的学生 Pines 在 UOP 公司的资助下发明了高辛烷值的叠合汽油和烷基化汽油。



美国自 20 世纪 30 年代发现石油、天然气开始，就有人将丙烯与 H_2O 在酸性催化剂作用下水合得到异丙醇，开始了石油化学工业。

1937 年 Ipatieff 的另一位学生 Haensel 从美国西北大学加盟到他的研究室，主要从事催化重整研究，从而创建了催化重整工艺。催化裂化工艺和催化重整工艺的创建，大大加速了炼油工业的发展。20 世纪 40 年代初正值第二次世界大战的关键时期，高辛烷值航空汽油是大战中战机性能的决定性因素。“大不列颠的海空战，催化剂代表胜利”（芝加哥论坛报标题）。尽管 Pt 重整催化剂在科学和技术上都获得了成功，但使用 3% 的 Pt 作催化剂花费过大，后来 Chevron 公司开发了 Pt-Re 双金属重整催化剂，Pt 用量仅为 0.2%~0.7%，获得了很大的进展。

炼油工艺的 FCC 和催化重整等加工过程，提供了大量的三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）和三苯（苯、甲苯、二甲苯）等优质化工原料，再加上催化低聚和聚合技术的发明，为石油化学工业和分子化工创造了发展空间。

1.3.4 合成高分子材料工业的兴起

早在 20 世纪 30 年代末，英国化学家在研究高压、高温下的气体行为时，发现乙烯在

O_2 的作用下变成了具有弹性的白色固体，并证明具有优良的绝缘性能。实际上这就是后来被普遍认可的高压聚乙烯过程， O_2 作为自由基聚合的引发剂。在第二次世界大战中将这种固体物质涂敷在雷达和电子武器上，绝缘良好，需求量很大。如果不是由于这种需要，这项过程早已被放弃了，因为生产过程中经常发生爆炸，很危险。高压法虽然得到了聚乙烯 (PE)，但并未因此形成高分子工业。第二次世界大战时期的德国，因受到盟军的封锁断绝了原油供应，因此应急研究合成燃料和润滑油。K. Ziegler 是该研究计划的主要化学家之一。1953 年的一天，他惊奇地发现反应釜中（釜壁）粘满了白色固体 PE。该过程没有高压、高温条件。经研究发现了金属 Ni 的催化作用，这种 PE 与高压法得到的 PE 不同，前者为线型高密度聚乙烯 (HDPE)，属结晶型。

早在 20 世纪 50 年代初，K. Ziegler 与 G. Natta 之间就建立了合作协议，由意大利蒙泰开尼公司出资 (G. Natta 是该公司的董事长)，Natta 派人到德国 Ziegler 研究所进修合作研究，派来的人将一些关键技术带回了米兰。Ziegler 的注意力仍放在聚合催化剂体系上，而 Natta 则把高级 α -烯烃的聚合列入当务之急。他对合成橡胶更感兴趣，认为聚乙烯为塑料，而聚丙烯可能有更好的弹性。Natta 后来集中了大批有才华的科学家研制等规结晶型聚丙烯，形成了 Natta 学派。1963 年诺贝尔化学奖授予 K. Ziegler 和 G. Natta 两人，表彰他们对聚合催化做出的杰出贡献。

Ziegler 的发明在两个方面改变了世界：一是引发了很多科学家利用金属有机化合物作催化剂的研究领域；二是发现了聚烯烃工业合成的新方法。这种催化聚合的方法打开了生产 HDPE 的大门，几个月后就从实验室推向工业化。一个新的工业部门——聚合物高分子工业诞生了。最初的催化剂活性很低，生产能力也很低，PE 成为商品之前必须除去残存的催化剂组分，而且花费很大，故开发高活性、高生产能力的催化剂体系，以免除 PE 产品脱灰成为了最关键的问题。与此同时采用共聚改性、氢调产品密度和分子量分布以及其他聚合工艺成为了 20 世纪 60~70 年代的主要课题。通过聚合机理研究开发的负载在 $MgCl_2$ 上的钛催化剂具有很高的活性，达到每克催化剂能够生产 100kg PE，达到了完全免除 PE 脱灰的目的。

聚烯烃工业最激动人心的变革是 1980 年德国汉堡大学的两位科学家 Kaminsky 和 Sinn 发明了烯烃聚合的茂金属催化剂，它们是由两个环戊二烯 (CP)、中间夹一过渡金属 T_{Me} ($=Ti, Zr, Hf$) 具有三明治结构的有机金属化合物 ($CP_2 T_{Me} X_2$)。与传统的 Ziegler-Natta 型催化剂的不同之处是活性中心单一，所以又称为单中心催化剂 (single site catalyst)，简称为 SSC (见图 1-2)。

其最具价值的特点是通过设计催化剂结构即可控制聚合物产品的结构。例如 I 型的 SSC，只能制得无规的聚丙烯 (PP)；II 型的 SSC，可以制得等规的 PP；而 III 型的 SSC，可以制得间规的 PP。SSC 催化剂是可溶的，通过甲基铝氧烷 (MAO) 活化，聚合产物的组成分子量分布窄，可使任何乙烯基不饱和单体 (如环状烯烃、高级烯烃、极性烯烃) 聚合，不像 Ziegler-Natta 型催化剂那样只能使乙烯、丙烯、1-丁烯等少数几种简单烯烃聚合。采用 SSC 聚合，可以获得新型聚合物，引起了全世界的极大兴趣。

1.3.5 择形催化与新一代石油炼制工业

20 世纪 50 年代炼油工业使用的催化剂为白土或无定形硅铝酸盐，没有涉及结晶物。60

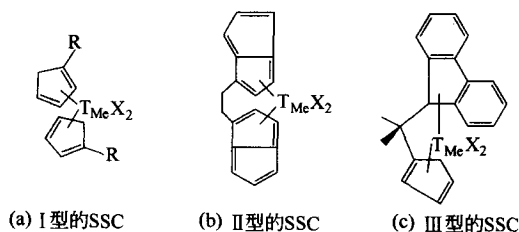


图 1-2 单中心催化剂的结构图

年代初,在巴黎举行的第2届国际催化会议(ICC)上,Mobil公司的P. B. Wietz在会上报告了他们发现八面沸石(主要是X型分子筛、Y型分子筛)具有催化活性,并且成功用于FCC工艺中。由于FCC是最重要的石油炼制过程,世界生产能力约为5亿吨/年。与传统的无定形催化剂相比,沸石催化剂的活性要高得多,促进了过程工程的改良;更重要的是过程目标产物(汽油)的产率显著增加,由此带来的经济效益每年在100亿美元以上。故人们常将FCC中的沸石催化剂作为石油工业真正革命的标志。沸石具有规则的孔道和孔笼结构,宽敞的通道(孔容为0.1~0.35mL/g)和孔道口(0.8~3.3nm)可限制及区分进出的分子,使其具有形状及大小选择性,故称这种催化为择形催化。

1.3.6 手性催化与制药工业

自20世纪90年代以来的15年中,手性催化领域发展迅速,这反映出社会对手性化合物的需求量极大,特别是医药、农药和精细化学品。手性催化包括均相手性催化和多相手性催化两大体系。均相手性催化氢化、手性催化环氧化、手性催化甲酰化等反应取得了重大突破。闻名世界的均相手性催化合成L-dopa(左旋多巴),是一种用于帕金森病的药物,左旋体有效,右旋体为毒物。在Mansanto公司从事研究的三位科学家,先后采用不对称膦配体的Ru络合物催化剂,手性加氢合成左旋体大于95%的产物,并由该公司推向工业化。这项成果获得了2001年的诺贝尔化学奖。

从工艺上讲,多相手性催化优于均相手性催化。多相手性催化可利用固体表面的不对称性和纳米孔道的立体选择性以提高对映选择性,从而拓展手性催化的研究思路和领域。

不对称催化反应的指标之一是对映体过量(enantiomeric excess),简记为e. e.,定义为

$$e. e. = OY(\%) = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中,OY为光学收率;R、S分别表示互为镜像的右旋、左旋两种对映异构体。对映选择性是一种动力学现象。在没有手性中心的环境中,分子结构互为镜像的两种对映异构体形成的可能性是相同的;在有手性中心的环境中,二者空间构型不同的过渡态,其活化能不同,导致某种对映异构体优先选择形成。活化能不同的过渡态来源于手性试剂和底物(反应物)的相互作用。具有对映选择性的催化剂,应该具有控制不同底物的活化能力和控制反应产物的功能。手性催化剂不同于一般催化剂在于前者除要保证较高的收率外,还要保证较高的光学纯度。20世纪70年代以前,酶几乎是唯一的不对称催化剂,现今不对称的金属配合物、生物碱等都属于此类。目前影响最大、应用最广的是手性膦配体催化剂。

多相手性催化是一个多学科交叉的新领域,涉及材料科学、有机化学、配位化学、物理化学等,通过各学科的融合和集整,以开展多相手性催化的深入研究。

通过总结20世纪百年来工业催化发展简史可以清楚地看到:催化是化学工业和影响人类未来的关键技术。化学工业对催化的需求可概括为两个主要目标:一是加速催化剂的开发工艺;二是发展选择性接近100%的催化工艺。至于未来的催化发展,工业界和科技界有如下的想法。

① 结合科学实验、机理研究以及计算化学和分子模拟,尽可能地在分子水平上设计出催化剂。在第12届国际催化会议上,国际知名的催化学者M. E. Davis做了“多相催化剂的分子设计”报告,列举了蛋白质基(酶、抗体)催化剂的凸显面貌,并用之创导出两种新型固体催化剂材料,即有机功能化的分子筛和无定形刻印的有机硅。

② 发展高速测试和合成催化剂的方法。现今组合化学中所采用的高通量筛选法可能是一条途径,它用于药物合成筛选很成功。但也有人怀疑,因为组合化学高通量筛选对催化未

能提供更进一步的了解。

③ 改进原位催化剂表征技术。过去 90 年中已经出现了大量的表面分析技术，借助于这些技术对固体表面几个原子层厚的结构面貌有了一定程度的了解。但应指出，绝大多数的表面探针是在极低的压力下，即小于 1 atm 的 1 万亿 (10^{12}) 分之一的条件下完成的，与通常的催化反应发生的条件极不相同。对于这类超高真空 (UHV) 表征方法，它能否精确表征真实反应条件下的表面性质？现今表征技术的发展能够回答这种“压力断层”问题，采用远红外-可见光加和频率发生 (Sum Frequency Generation, SFG)、扫描透射显微镜 (STM) 以及紫外拉曼光谱，研究实际反应条件下的表面化学反应。Somorjai 认为：“在 UHV 下的表征信息是很重要的，它提供了表面参考态，即标准态”。再结合 SFG 和 STM 等手段，可以在跨越 13 个数量级的压力范围内探针试样，可在反应前、中、后进行。SFG 是一种特征界面的振动信息，有助于分析反应中间物和分子对表面反应的参加与否。Somorjai 还认为：“任何表面反应中，吸附诱导的表面重构是第一步，对这种重构过程细节的了解对改善催化剂操作性能具有关键作用”。重构促进并稳定了对催化剂的修饰；反之，重构起破坏作用，就要设法抑制它。传统的催化剂制备是经验性配方，这种分子水平的表面科学分析有助于制备更好的催化剂。Weiss 已发现 STM 能监测不同反应条件下的表面重构。Stair 用 UV 激发代替可见光拉曼散射，提供强的诊断谱，帮助表面重构科学信息从 UHV 和模型催化剂移向实际的催化剂和实际的反应条件。

为了解决“材料断层”问题，正在研究一种模型催化剂，即负载于金属氧化物薄片上的金属纳米簇状物。其复杂性类似于工业催化剂，但仍适合于表面科学分析技术研究。这种二维的模型催化剂由金属簇状物蒸发沉积在薄片金属氧化物上构成。簇状物的大小采用 TEM 表征，簇状物的形貌采用 IRAS 研究，电子结构采用扫描透射谱仪 (STS) 表征，由此可获得局部的电子结构信息。借助于“压力断层”和“材料断层”的表征研究，为工业催化剂的原位反应行为描绘出完整的信息，据此为改善和塑造出新型实用的催化剂提供了科学依据。

④ 开发具有特殊活性位结构的催化剂的制备方法。未来需要提高催化技术以获取最大效益的领域包括选择性氧化、烷烃低温活化以及副产物、废弃物最少的催化工艺等。下面还会分节展开论述。

1.4 初版发行以来催化发展的新领域

1.4.1 环境保护和环境友好的催化技术

20 世纪化学工业的发展对人类寿命的延长、生活质量的提高起到了关键作用。同时，化学工业的许多生产过程及产品也导致环境日益恶化，严重威胁人类的生存与发展。面对如此局面，先是由政府制定法规，强制管理污染环境的产品与工艺。这种立法监控措施起到了良好的作用，但是花费巨大。70 年代以前，新产品、新工艺的开发，其主要推动力是市场和过程经济；提高环保监控以后，观念有所改变，推动力除市场和过程经济之外，更重要的是要考虑环境经济，于是就出现了环境催化。它是指运用催化剂控制或消除环境不能接受的化学物质的排放，包括运用催化剂生产少污染或无污染、废弃物最少的有价值的新产品工艺。催化技术对控制环境污染发挥了重要作用，是一种有效的方法。但 90 年代后期，人们开始思考这种先污染后治理的方案是被动的、不可取的，而最根本的是从源头堵死污染环境的产品和工艺的产生，于是就提出了环境友好的新概念。环境友好工艺是无污染的工艺，对催化剂的要求更高：活性极高，基本上不失活；接近 100% 的选择性；不使用 H_2O 以外的

溶剂等。紧随其后新概念、新技术路线，如绿色化学、清洁化工生产、维持生态平衡、环境友好、持续协调发展战略、循环经济等相继出台。

在短短 10 年左右的时间里，绿色化学与环境友好的化工生产工艺取得了令世人瞩目的成就，证明化学家和化学工程师是有能力维护好地球环境，同时造福人类的，将化学推向更高层次成为更成熟的化学；化工技术成为清洁的生产技术，能从生产原料、产品设计、工艺技术、反应路线、生产设备、能源消耗等各个环节，实行全流程监控，生产出环境友好的新产品，实现反应过程的“零排放”。绿色化学和清洁化工生产不仅追求环境友好，也追求“经济”优化。因为它利用了原料中所有的组分，创造出高附加值的新产品，获得高利润。

绿色化学和清洁化工是利用一系列原理来降低或消除在化工产品的设计、生产及应用中有害物质的使用和产生；绿色化学和清洁化工是从最基本的分子科学出发提供解决环境污染的根本办法，而不是以“绷带和补丁”的方式来降低危害，它们是通过改变某物质的内在性能以降低或消除该物质可能带来的危害。为达到此目的，绿色化学划定了 12 条原理和应采用的手段。其中最核心的内容之一是“原子经济”概念，是在 1991 年由美国斯坦福大学 B. M. Trost 教授提出的。传统的反应过程在米制体系中用“产率”来衡量它的效率。“原子经济”与产率是两个不同的概念，前者是从原子水平上看化学反应，后者则是从宏观量上看化学反应。某一化学反应尽管反应的产率很高，但如果反应分子中的原子很少进入最终目的产品中，即该反应的“原子经济”很差，就意味着该反应将会排放出大量的废弃物。要消除废弃物的排放，只有实现原料分子中的原子百分之百地转变成目的产物，才能达到不产生副产物或废弃物，实现废弃物“零排放”的要求，才能实现更“绿色化”、更有效的化学合成反应。

“原子经济”在一些大宗化工产品的生产中得到了较好的应用，但对精细有机合成尚未全面推广。例如，Wittig 反应在精细合成中是非常有用的反应，广泛用于合成带有烯键的天然有机物，因而获得 1979 年的诺贝尔化学奖。该反应的产率可达 80% 以上，而“原子经济”却仅为 4%。因此，探索既有高产率又有 100% “原子经济”的合成方法仍是今后研究的热点。这就要求从原料、合成路径、催化剂、反应器设计等方面不断创新，努力实现化学合成过程的绿色化。

80% 以上的合成反应是通过催化反应实现的，新型催化材料是创造发明新型催化剂、新型催化反应的源泉，也是开发新型化工技术使之绿色化的重要基础。从 1990 年开始实施环境保护到提出环境友好的 15 年中催化技术所起的作用十分显著，作用面也是多方面的，详情另有专章论述。

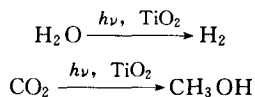
1.4.2 新能源开发的催化技术

在煤基能源工业特别是石油基能源工业的发展过程中，其生产和作为燃料利用，多相催化科学技术发挥了关键性作用。石油炼制工业主要是由美国发展起来的，现在世界范围内的炼油工艺主要采用美国的技术，给美国带来了巨大的经济效益。能源工业中多相催化的作用是多方面的，其意义是深远的。以石油基能源来说，它能够使难以转化的烃变为易转化的，且能以高选择性导向反应向所希望的方向进行；它能够利用有限的原料转化生产出能源工业所需的动力燃料；加工工程师利用催化化学惊人的可调变性可使不同的原料生产出高质量且经济上又是公众可接受的燃料。

催化技术可以在很宽的温度、压力范围内起作用，其技术经济意义在于：能由多变的原料生产出达到质量要求的燃料；能按多变的需求调变不同的燃料；能高选择性地生产高附加

产值的产品。催化剂的更新换代使面临困境的工艺产生了巨大的经济效益。

由于石油资源的日益枯竭，化石能源的开采利用造成环境日益恶化，近年来世界各国政府和学者热切关注太阳能的利用，以此生产高效燃料。有希望的反应是



传统的光电催化体系由 Pt/TiO₂ 电极对、光解水模式演变而成。将 Pt/TiO₂ 表面覆盖 NaOH 在水蒸气中进行光辐照得到 H₂。电中性且相互分立的金属和半导体（如 n 型 TiO₂）具有不同的 Fermi 能级，常常是金属的功函（φ_m）高于半导体的功函（φ_s）。当二者接触后，电子就不断地从半导体迁移到金属中，直至二者的 Fermi 能级相等为止。当二者电接触之后形成空间电荷层，金属表面将获得多余的负电荷，而半导体表面则有多余的正电荷，在二者界面处形成能垒，有效地阻止半导体上的电子-空穴再结合，有利于光催化反应的进行。由 Pt/TiO₂ 电导过程发生 H₂O 还原作用释放出 H₂ 所证实。继 TiO₂ 之后，具有钙钛矿型结构的 SrTiO₃ 也被广泛地研究，如 Rh/SrTiO₃ 就具有较高的光催化效率等。

复合半导体光催化分解水制氢也是有效的手段。通过半导体复合可以提高体系的电荷分离效果，同时可扩展光激发能量的范围。研究最多的是 CdS-TiO₂ 体系。当它在受到 350nm (3.2eV) 的激光脉冲后，在 550~760nm 范围内产生一个很宽的吸收带。接下来的问题是如何延伸光催化材料的激发波长，这成为重要的研究内容，研究发现通过染料的光敏化可有效地扩展半导体光催化剂在可见区的光谱响应。这种延伸是极有意义的，因为原来体系的吸收区位于紫外区，尚不及照射到地面上的太阳光谱的 10%，限制了太阳能的利用；寻找新的染料光敏化体系，使其吸收范围扩展到大于 600nm 的近红外区，以尽可能地利用太阳能，采用多元有机染料分子组合是一种有效的途径。随着科学技术的进展，越来越多的人加盟到研究光催化分解水制氢的队伍中，如采用纳米半导体光催化技术、半导体光生物催化技术等。

生物质能的开发利用也要依靠催化技术。后面有专门章节论述能源转化、新能源开发和清洁能源的催化技术问题。

1.4.3 新材料合成的催化技术和新型催化材料

催化技术一直是促使化工生产技术不断进步的主要动力。20 世纪 50 年代，由于有了 Ziegler-Natta 型催化剂及聚合技术才导致形成了高聚物材料工业。随后的 20 年间，涌现出多种聚烯烃使用的性能较好的催化剂，使聚合物材料工业的品种不断扩大，性能日趋改善。基于聚合过程机理的研究、对活性中心性能的了解、共聚单体的引入以及聚合物分子量分布的氢调手段等，使聚合方法多样化，以使产品性能满足不同用户的要求。后来还开发出超高活性的催化剂体系，每克催化剂可产数百千克的聚合物。90 年代初，高聚物材料又出现了一次新飞跃，由于出现了茂金属催化剂，它是单活性中心部位，可溶于烃，其化学结构易于调变，选择性和生产能力极高。更重要的是利用茂金属催化剂，可精确控制所生产的聚烯烃的链长、支化度、立构规整度，可以严格控制聚合物的分子结构，故聚合物的物理性能和加工性能可以随意调节。这种新型的聚烯烃产品，不仅具有高强度、高弹性，而且还具有特殊的柔韧性。这种高聚物易于加工，有优异的粘接性和耐久性，可与多种聚合物相容。自投产问世以来，它们还可以与传统的尼龙、聚碳酸酯和聚酯等聚合物材料相竞争。

催化剂的研究开发是聚烯烃升级换代的核心。茂金属催化剂的设计、合成和应用，促进了烯烃聚合物合成的革命性变化。今后的发展仍要围绕主催化剂的结构、配位体结构及其取