

HUAGONG CUIHUAJI  
YU CUIHUA JISHU YANJIU

# 化工催化剂

## 与催化技术研究

李睿 徐晓强 王博 编著



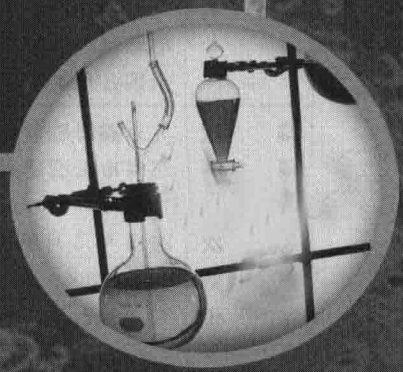
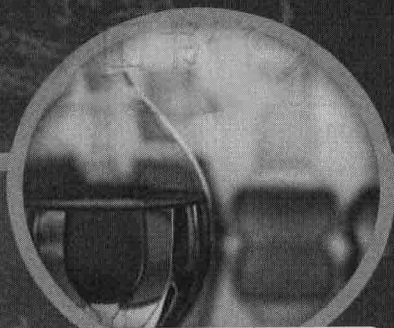
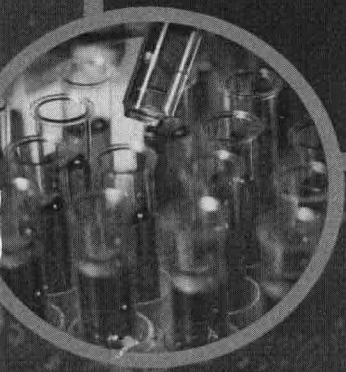
中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

HUAGONG CUIHUAJI

YU CUIHUA JISHU YANJIU

# 化工催化剂 与催化技术研究

李睿 徐晓强 王博 编著



中国水利水电出版社

[www.waterpub.com.cn](http://www.waterpub.com.cn)

## 内 容 提 要

全书共分10章,主要内容包括绪论、催化作用与催化剂、各类催化剂及其催化作用、吸附作用与多相催化、工业催化剂、催化剂性能的评价与测试、生物催化技术、环境催化技术、催化新材料、新型催化技术等。本书撰稿力求内容丰富、概念清晰,深入浅出地介绍了基本理论知识,并辅以大量的工业实例,帮助读者加深理解;为了提高读者对知识的应用能力,激发创新意识,特别介绍了一些最新催化学科的进展。

本书可作为高等院校化学、化工及相关专业的本科生和研究生教程,也可作为科研、工程技术人员的参考用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工催化剂与催化技术研究 / 李睿, 徐晓强, 王博

编著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-5170-1746-2

I. ①化… II. ①李… ②徐… ③王… III. ①化工生产—催化剂 IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 024101 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元斌 封面设计:崔蕾

书 名	化工催化剂与催化技术研究
作 者	李睿 徐晓强 王博 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号10层100005) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 16.5印张 401千字
版 次	2014年6月第1版 2014年6月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	58.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

## 前 言

人类有目的地使用催化剂已有两千余年的历史。20 世纪下半叶,催化技术获得了空前的发展,化学工业产品种类的增多,生产规模的扩大,无不借助于催化剂和催化技术。目前,催化剂的用途可分为三大方面:

其一,汽车排气净化;

其二,矿物燃料加工;

其三,化学品制造。

催化科学具有跨接多种学科的特点,例如,催化剂的合成涉及无机化学、胶体及界面化学、固态化学、金属有机化学、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;催化过程的研究涉及化学动力学、化学动态学、反应工程学等;催化科学正在多种生长点上蓬勃地发展着。催化剂作为现代化学工业的基石,已经渗透到人类生活的各个方面。

本书对化工催化剂与催化技术进行了较为系统、全面地研究。全书共分 10 章:第 1 章绪论介绍了催化科学的形成与特点、工业催化发展历史及催化发展的新领域;第 2~10 章分别讨论了催化作用与催化剂、各类催化剂及其催化作用、吸附作用与多相催化、工业催化剂、催化剂性能的评价与测试、生物催化技术、环境催化技术、催化新材料、新型催化技术。

本书撰稿力求内容丰富、概念清晰,深入浅出地介绍了基本理论知识,并辅以大量的工业实例,帮助读者加深理解;为了提高读者对知识的应用能力,激发创新意识,特别介绍了一些最新催化学科的进展。本书的目的是期望能够启发读者的科研思路,以满足从事催化剂的基础和应用研究人员的要求。

全书由李睿、徐晓强、王博撰写,具体分工如下:

第 1 章~第 3 章、第 9 章、第 10 章第 1 节:李睿(大庆师范学院);

第 4 章~第 6 章:徐晓强(盘锦职业技术学院);

第 7 章、第 8 章、第 10 章第 2 节~第 4 节:王博(海南大学)。

本书的顺利完成,得益于众多同行专家的支持和帮助,以及许多宝贵意见,受益匪浅,在此表示衷心地感谢。

由于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请读者见谅并提出意见。本书将不断改进并完善,进一步提高质量,突显特色,从而更好地为读者服务。欢迎同行们和广大读者批评指正。

作 者

2013 年 12 月

# 目 录

<b>第 1 章 绪 论</b> .....	1
1.1 催化科学的形成与特点 .....	1
1.2 工业催化的发展历史 .....	3
1.3 催化发展的新领域 .....	6
<b>第 2 章 催化作用与催化剂</b> .....	12
2.1 催化剂和催化作用的定义与特征.....	12
2.2 催化体系的分类.....	16
2.3 催化剂的组成和性能.....	18
2.4 工业催化剂的要求.....	25
2.5 催化反应的热力学.....	28
2.6 催化反应的动力学.....	31
2.7 均相催化剂.....	34
<b>第 3 章 各类催化剂及其催化作用</b> .....	38
3.1 酸碱催化剂及其催化作用.....	38
3.2 金属催化剂及其催化作用.....	48
3.3 络合催化剂及其催化作用.....	56
3.4 分子筛结构及其催化作用.....	63
3.5 过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化作用.....	70
<b>第 4 章 吸附作用与多相催化</b> .....	75
4.1 催化剂的表面结构.....	75
4.2 物理吸附与化学吸附.....	80
4.3 化学吸附类型和吸附态.....	84
4.4 吸附等温线与等温方程.....	89
<b>第 5 章 工业催化剂</b> .....	96
5.1 工业催化剂的制备方法.....	96
5.2 催化剂的失活与再生 .....	117
5.3 工业催化剂的使用 .....	123
5.4 工业催化剂的设计 .....	127
5.5 工业催化剂的表征 .....	136



<b>第 6 章 催化剂性能的评价与测试</b> .....	139
6.1 催化剂活性测试 .....	139
6.2 催化剂的物性及其测定 .....	143
6.3 催化剂抗毒性能的评价 .....	155
6.4 工业催化剂的寿命考察 .....	155
<b>第 7 章 生物催化技术</b> .....	158
7.1 生物催化剂 .....	158
7.2 生物催化作用原理 .....	164
7.3 生物催化剂的应用 .....	166
7.4 生物催化的发展趋势 .....	176
<b>第 8 章 环境催化技术</b> .....	178
8.1 环境催化概述 .....	178
8.2 空气污染治理的催化技术 .....	183
8.3 工业废液的催化净化技术 .....	191
8.4 大气层保护的催化治理技术 .....	199
8.5 环境友好催化技术的开发 .....	200
<b>第 9 章 催化新材料</b> .....	205
9.1 茂金属聚合催化 .....	205
9.2 过渡金属碳化物 .....	206
9.3 有序的介孔催化材料 .....	210
9.4 非晶态合金催化材料 .....	217
9.5 膜催化材料 .....	224
<b>第 10 章 新型催化技术</b> .....	230
10.1 纳米催化技术.....	230
10.2 手性催化技术.....	234
10.3 光催化技术.....	241
10.4 新能源工业用催化技术.....	244
<b>参考文献</b> .....	257

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 催化科学的形成与特点

在化工生产中,一个热力学上可以进行的化学反应,由于加入某种物质而被加速,在反应结束时该物质并未消耗,那么这种物质就被称作催化剂,它对化学反应施加的作用称为催化作用。催化作用是催化剂活性中心对反应分子的激发与活化,使后者以很高的反应性能进行反应。

催化科学主要研究催化剂为何能使参加反应的分子活化,怎样活化以及活化后的分子性能与行为。在现代化工生产中,50%以上的化工产品与催化剂有关。催化科学通过开发新的催化过程革新化学工业,提高经济效益和产品的竞争力,同时又通过学科之间的相互渗透,发展新型材料,利用新能源等做出贡献。借助催化科学可获得对于反应物活性中心的认识,可以推广到生命分子科学领域,借助催化作用的分子机理作用以及计算机模拟软件,也可为开拓催化科学自身新的应用领域创造条件。

### 1. 催化科学的形成

催化科学的出现可以追溯到公元前。据史书记载,我国的酿酒和酿醋技术就是利用了生物催化剂,并且生物酶催化的方法就其反应基本原理而言,至今仍在使用中。将催化剂应用于化学工业产品的生产始于 18 世纪。1746 年英国人罗巴克采用铅室,以氮氧化物作为催化剂,诞生了铅室法制酸的工艺,这是工业上使用催化剂的开始。18 世纪末到 19 世纪初又出现了许多使用催化剂的化学过程。例如,1782 年瑞典化学家 Scheele 用无机酸作为催化剂应用于乙酸和乙醇的酯化反应。

“催化现象”作为一个化学概念,由瑞典化学家 J. J. Berzelius 在其著名的“二元学说”基础上提出来的。他认为具有催化作用的物质,除了和一般元素和化合物一样与电性向导(正、负)的两部分组成之外,还具有催化力。当时,人们认为化学变化的驱动力来源于化学分子之间的亲和力,尚不知从分子水平去理解反应速率。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”后来经证实是不存在的。1896 年 Sabatie 发展了一些较高加氢活性的催化剂,则标志着凭借化学力的作用实现某种特定的化学反应已经得到认可。1894 年,德国化学家 W. Ostwald 指出:应该把催化作用的物质看成是一种可以改变一个化学反应速率而又不存在于产物中的物质。1906 年, Lewis 和 Von Falkenstein 提出:对于可逆反应,催化剂同时加速正向反应和逆向反应。

催化作用为催化科学的形成奠定了基础,20 世纪陆续出现的化学实验事实以及由此派生的基本概念,如反应中间物种的形成与转化、表面活性中心、吸附现象以及早期出现的许多实验研究方法等,对探索催化作用的本质、改进原有催化剂和研究新的催化过程都起到了一定的推动作用,对催化科学的诞生也十分重要。

### 2. 催化科学的特点

纵观催化科学的发展历程,可以发现催化科学的特点如下:

#### (1) 实用性强

催化科学是一门实用性很强的科学,它与化学工业生产联系十分密切,从生产实践中汲取营养,其研究成果又直接用于化工生产,并显著影响生产效率和经济效益。

#### (2) 综合性强

催化科学是在许多基础学科的基础上发展起来的,包括化学热力学、化学动力学、固体物理、结构化学、化工单元操作等科学。催化科学综合、吸收、应用了这些学科的成果并与这些学科相互渗透,互为补充。

#### (3) 发展迅速

催化科学的广度与深度都在迅速提高。人类在探索、开发新型催化剂的过程中,不断归纳、提出新概念与新理论,而在理论的推动下又更加广泛深入地探索和开发新型催化剂与催化过程。为了解决新的问题,随之又开展了新的研究技术和实验方案,这些技术和方法帮助催化研究逐步从宏观走向微观,进入分子、原子水平。理论研究和技术开发相互促进,优势互补。

### 3. 催化过程和催化作用的本质

至于对催化过程和催化作用的本质研究,可以借助于研究工具和实验方法,从以下四个方面来了解。

#### (1) 反应的化学机理

通过检测反应中生成的中间产物和产物的分布,探讨反应的化学路径。对催化反应化学机理的研究,最早用纯化学方法,在反应进程中从收集的产物中,分离和检测出含某种官能团的产物来推断反应的化学机理。后来发展到利用同位素的方法,近年来这些方法又和色谱-质谱、傅里叶变换红外等多机联用,并采用微机处理数据技术,为测定动力学数据、吸附态的转化以及吸附中间态的结构等提供方法,从而对了解反应物的化学路径提供卓有成效的方法。

#### (2) 反应动力学

通过研究反应动力学,确定反应的基元步骤、几个步骤的速度和能量变化,明确反应机理。在动力学研究方面,除了通用的动态、静态和流动循环等方法外,现在用色谱法、无梯度反应器等研究催化反应动力学已相当普遍。

#### (3) 催化体系的动态分析

在工作条件下追踪反应物和催化剂之间的相互作用,观察催化过程的微观步骤,以及掌握过程中间状态结构上的和化学上的信息。对催化体系的动态分析,一系列分光分析法在固体催化剂的表面研究中获得应用,使对催化剂的表征从初期对体相特征,大踏步地进入了表面对特征的表征,为在动态条件下研究催化作用提供了更有力的工具。

#### (4) 催化剂表征

研究催化剂体系和表面的物理、物理化学和化学性质,确定影响催化剂性能的主要因素。催化剂表征的方法,可谓日新月异。例如,研究固体催化剂物理和物理化学的方法,几乎包括



物理学中所有用于研究固体性能的方法:电性测定、磁性测定、电子显微镜技术、电子探针显微分析等。研究固体催化剂表面物理化学和化学性能的有:吸附法、程序升温吸附、酸眭测定、红外光谱等。

## 1.2 工业催化的发展历史

### 1. 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。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  $N_2$ 、 $H_2$  直接合成  $NH_3$  取得了成功。

① Haber 完成了  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  反应在加压下的热力学数据,1908 年他提出的平衡数据为在 200 atm、 $600^\circ C$  下, $NH_3$  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。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,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 共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。

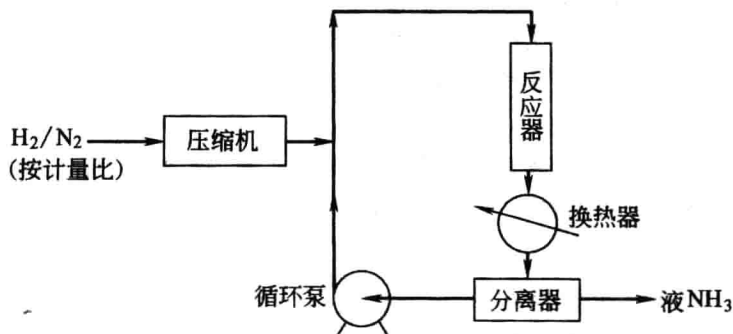


图 1-1 闭路循环合成反应的高压系统

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上三项工作,才使合成氨的研究具备了推向工业化的基础。

$NH_3$  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。

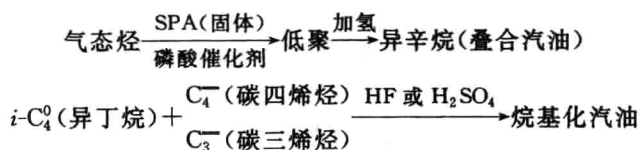
合成氨的工业化带动了合成气的生产,因为需要  $H_2$  原料;促进了催化剂工业生产、压缩机生产以及其他化学工艺发展,对化学工业的现代化起到了很大的促进作用,为 1923 年高压合成甲醇工艺开发的成功奠定了基础。

继合成氨工业化后至 1930 年,从煤出发经费一托(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。

### 2. 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。

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,后来与他的学生 Pines 共同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<sub>2</sub>O 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。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,Chevnon 公司于是开发了 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,为石油化学工业和高分子化工创造了发展空间。

### 3. 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 作为自由基聚合的引发剂。1953 年,K. Ziegler 突然发现反应釜中(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。

Ziegler 的发明在两个方面改变了世界:

- ① 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。
- ② 发现了聚烯烃工业合成的新方法。

这种催化聚合的方法很快就从实验室推向工业化,于是诞生了聚合物高分子工业。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。

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 100 kg PE,达到了完全免除 PE 脱灰的目的。

1980 年 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  $T_{Me}$  具有三明治结构的有机金属化合物。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,简称为 SSC,如图 1-2 所示。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。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。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。

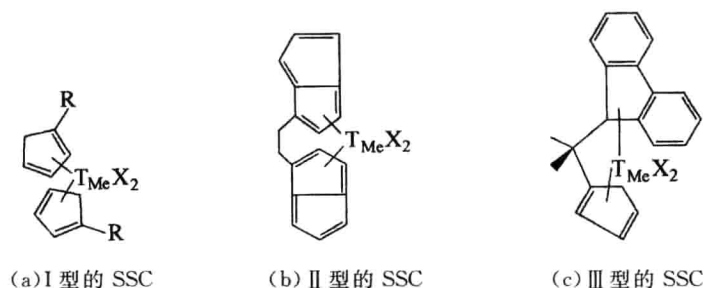


图 1-2 单中心催化剂的结构图

#### 4. 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 年代初, P. B. Wietz 等人发现八面沸石具有催化活性,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。

#### 5. 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。均相手性催化合成的 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。

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。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的相互作用。具有对映选择性的催化剂一般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。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。

### 6. 工业催化的发展趋势

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。化学工业对催化剂的需求可概括为两个主要方向: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。

未来的催化发展主要有以下几个趋势:

- ①针对现有工业催化反应,不断提高原有催化剂的催化效率和性能。
- ②实际的工业催化反应千差万别,市场需求及原料差异等变化,根据催化反应的特点和要求来设计催化剂材料,考虑催化剂的结构与大小、材料组成、酸强度及其分布等能否做到可控甚至精细可控等问题。
- ③寻找与合成具有更高催化性能的材料,革新原有工艺。这一点对创新能力的要求很高,难度也很大,其中包括合成稳定性高的特殊催化剂、手性结构的催化剂等。
- ④寻找新颖结构催化剂的新用途,如在精细化工、环境保护、新能源制备等方面。

## 1.3 催化发展的新领域

### 1.3.1 新材料合成的催化技术

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,逐渐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。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,出现了茂金属催化剂,它是单活性中心部位,可溶于烃,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。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,从而使得高聚物材料出现了一次新的飞跃。

催化剂的研究开发是聚烯烃升级换代的核心,今后的发展仍要围绕主催化剂的结构、配位体结构及其取代基的优化、桥链的变换与修饰、助催化剂的选配等进行深入的开发研究,以能使扩大聚合单体的种类,获得一些新型高聚物。另外,乙烯与环烯烃的共聚物具有良好的光学透明性、低吸水性、高玻璃化转变温度,是一种潜在的光学材料,开发新型性能优异或独特的聚合物材料是今后研究的方向之一。

后过渡金属烯烃聚合催化剂的研究,是指后过渡金属 Ni、Pd、Fe、Co 等的配合物催化剂。它们能使乙烯、 $\alpha$ -烯烃聚合,生成具有独特微结构的高聚物。另外,后过渡金属有较强的 B-H 消除倾向,故而这类催化剂较适用于烯烃二聚或低聚。研究发现,后过渡金属配合物催化剂同样具有“单活性中心”特点,最突出的特点是可以剪裁聚合物的支化度、与有极性官能团的单体共聚。最后一点是 Ziegler-Natta 型催化剂、茂金属催化剂所不具备的。因此,利用手性配体

就能使  $\alpha$ -烯烃具有立构选择性,与烯烃乃至具有官能团的极性单体共聚,开发出一大批新型聚合物,为配位催化聚合开辟一个新方向。

除聚合物材料以外,新型的性能特异的催化材料也是近些年来突飞猛进的一个领域。首先是沸石分子筛,如 Linde 公司发明的 50 多种 P-Al 和 Si-Al-P 分子筛催化材料,这些新型沸石材料的骨架结构已拓展到含有 Ti、Ga、B 和 Fe 等元素。到目前为止已测定包括 3 氧环(ZSM-18),4 氧环,5 氧环(ZSM-5),6,7 氧环(ZSM-18),8,9 氧环(VPI-7),10 氧环(ZSM-5),12 氧环,14 氧环(A1P04-8),18 氧环(VPI-5)和 20 氧环等结构都属于沸石。沸石属于微型多孔材料,沸石催化已经成为多相催化中一个最重要的分支领域。

分子筛有两个特别引人注目的性质:

①它们的孔径大小与许多分子尺寸十分接近,所以常与独立的分子相互作用或在同一时间内最多只与少数几个分子作用,这样的作用空间阻碍了更大聚集体的形成。

②孔径系统内允许空间存在有序分子。

这样对反应混合物起间隔划分的作用,使其与天然高分子结构完全相类似。据此可解释超分子沸石科学与生物拟态化学之间的持续相互渗透。

分子筛基主-客体体系的超分子组装可以有以下几种方式,例如:

①通过客体吸附进入主体外表面显示不同于溶液中的行为。

②分子筛主体围绕客体的合成。

③在分子筛主体内客体原位合成,以新共价键或配位键形成超分子。

④客体在主体表面通过共价键嫁接。

依赖于分子筛孔径大小,也取决于客体在主体中的溶解度和电荷大小,客体化合物或直接交换或吸附是有可能进入分子筛内的。客体化合物也可以直接加入到分子筛溶胶合成的系统中。这两种方式如图 1-3 所示。图左侧为一客体在分子筛内以“瓶中造船”的方式合成,右侧为分子筛围绕进入客体化合物的原位合成。

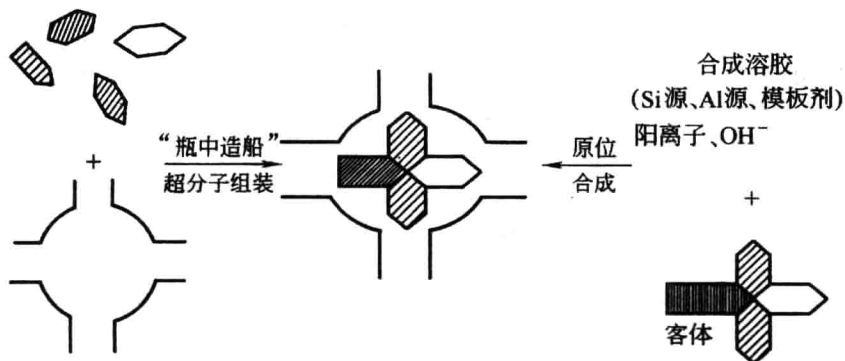


图 1-3 主-客体超分子组装示意图

主-客体催化或超分子催化是在 1987 年分别由美国的 D. J. Cram 教授和法国的 J. M. Lehn 教授提出的。

Cram 的主-客体催化的基本思想是:具有显著识别能力的冠醚可作为主体,有选择性地



与某些底物(客体)进行配位结合。这种相互作用类似于生物酶与底物间的作用,就像一把钥匙打开一把锁一样,催化剂是一把钥匙,将识别的反应物(底物)——锁打开,形成产物。

Lehn 的超分子催化的基本思想(见图 1-4)是:首先合成具有特定结构的分子作为接受体,它应具有选择性络合离子和分子形式的能力,然后与底物借助分子内作用与接受体结合,最后形成超分子。这种超分子兼有分子识别、分子催化和选择性的功能。



图 1-4 超分子催化的基本思想

而超分子催化是反应物先面向一弱的分子相互作用场,如同分子间的作用力,较共价键要弱。以冠醚作为催化剂,对反应物分子具有选择性识别能力,然后进行反应,将大且复杂的分子转变成小的目的产物,具有极高的化学选择性、区域选择性和手性选择性。催化转化的必要条件是,催化剂具有识别反应物分子的功能,且能提供与该分子相互作用形成超分子的相互作用力。

新型催化材料还包括碳化物、氮化物和无机膜材料等。最后还需特别提到目前一种最具突破性的、环境友好的氧化催化剂体系—— $H_2O_2 + TS-1$ (钛硅分子筛)。图 1-5 所示为一系列烃分子被( $H_2O_2 + TS-1$ )活性氧化的实例。这种催化材料具有广泛的应用前景,备受科技界和工业界的关注。

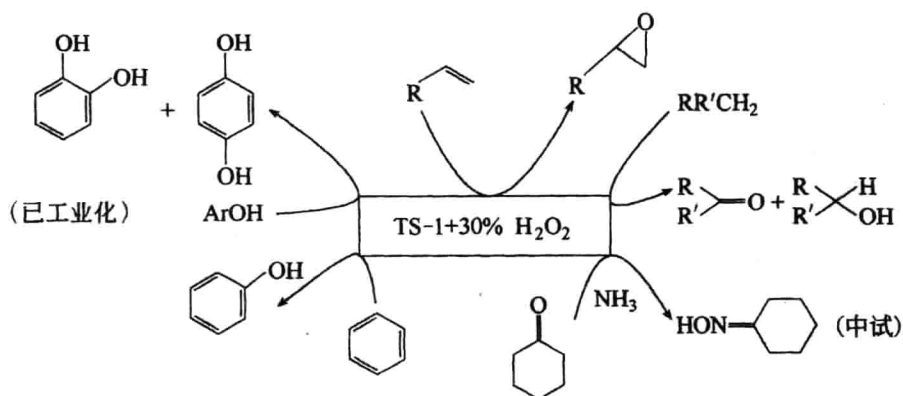


图 1-5  $H_2O_2 + TS-1$  催化体系上烃分子活性氧化的实例

### 1.3.2 纳米催化技术

长久以来,催化科技工作者一直使用着纳米技术,被认为是 21 世纪人类最有前景的技术。大量研究结果表明,纳米粒子是一类具有独特结构—反应性能关系的新型催化剂材料,素有“第四代催化剂”之称,可以得到传统的催化剂制备方法无法获得的独特结构及反应性能。

从纳米概念出发,催化剂又可分为纳米尺度催化剂和纳米结构催化剂两大类。纳米尺度

催化剂是指活性组分以纳米尺寸的粒子分散在高比表面积载体上的催化剂,包括超细金属催化剂、超细分子筛催化剂、纳米膜催化剂等。

纳米结构催化剂具体是指催化剂粒子尺寸在1~50 nm之间。随着纳米微粒粒径的减小,表面积逐渐增大,吸附能力和催化性能也随之增强。这些独特效应使纳米催化剂不仅可以控制反应速率,大大提高反应效率,甚至可以使原来不能进行的反应得以进行。例如,以粒径小于0.3 nm的Ni和Cu-Zn合金的超细微粒为主要成分制成的催化剂,可使有机物加氢的效率比传统镍催化剂提高10倍。

纳米结晶物质可以增加催化剂的活性部位,主要应用于结构敏感性反应的典型例子是作为光催化反应的催化剂。例如,负载在TiO<sub>2</sub>上的纳米Au粒子,已发现在温和条件下CO氧化成CO<sub>2</sub>的反应活性很高,加入内墙涂料配料中孔容用于建筑物中降低CO污染的水平,证明Au粒子的活性对其尺寸是极其敏感的,只有尺寸在2~3 nm范围内才具有活性。

目前,发展最快的纳米催化剂是纳米类微孔分子筛和介孔分子筛材料。

### 1.3.3 环保催化技术

20世纪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。

环境催化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<sub>2</sub>O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。

近年来,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。

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;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,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。

“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。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开发的热点。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。

### 1.3.4 生物催化技术

生物技术是当今世界三大前沿科学技术之一。20 世纪 70 年代以来,微生物、生物化学、分子生物学记忆现代实验技术和计算机技术的发展和运用,使生物技术得到了极大的发展。21 世纪无疑是生物技术的时代。生物催化是利用生物催化剂(主要是酶或微生物)来改变(通常是加速)化学反应的速率。确切地说是利用微生物代谢过程中某个酶或一组酶对底物进行催化反应。生物体内产生的化学反应均借助于酶催化。

酶催化的特性包括:

- ①专一性:一种酶只能催化一种或一类底物,如蛋白酶只能催化蛋白质水解成多肽。
- ②温和性:是指酶所催化的化学反应一般是在较温和的条件下进行的。
- ③高效性:酶的催化效率比无机催化剂更高,使得反应速率更快。
- ④多样性:酶的种类很多,有 4000 多种。
- ⑤活性可调节性:包括抑制剂和激活剂调节、反馈抑制调节、共价修饰调节和变构调节等。

与常用的化工催化剂相比,酶的催化效率极高。酶催化条件温和、选择性高,反应剩余物与自然界相容。酶催化的条件较温和,可在常温、常压、温和的酸碱度下进行。生物酶催化的另一个特点是它具有高度的专一性。一种酶只能催化一种底物进行一种反应,如底物有多种异构体,酶只能催化其中一种异构体。

酶被用于化工等各类需要高度特异性催化情况的用途。但是,酶通常能够催化的反应数量有限,而且它们在无机溶液中和高温情况下缺乏稳定性。为了提高酶的应用性,利用蛋白质工程通过合理设计或体外进化来造出具有新特点的酶已经成为一个活跃的研究领域。

### 1.3.5 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。

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:

- ①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。
- ②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。
- ③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:

- ①能由多变的原料生产出达到质量要求的燃料。
- ②能按多变的需求调变不同的燃料。

③能高选择性地生产高附加值的产品。

催化剂的更新换代可以使面临困境的工艺产生了巨大的经济效益。

复合半导体利用光可以催化分解水制氢。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-TiO<sub>2</sub> 体系。当它在受到 350 nm 的激光脉冲后,在 550~760 nm 范围内产生一个很宽的吸收带。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 600 nm 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。

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。传统的光电催化体系由 Pt/TiO<sub>2</sub> 电极对、光解水模式演变而成。将 Pt/TiO<sub>2</sub> 表面覆盖 NaOH 在水蒸气中进行光辐照得到 H<sub>2</sub>。电中性且相互分立的金属和半导体具有不同的 Fermi 能级,常常是金属的功函高于半导体的功函。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一空穴再结合,有利于光催化反应的进行。由 Pt/TiO<sub>2</sub> 电导过程发生 H<sub>2</sub>O 还原作用释放出 H<sub>2</sub> 所证实。继 TiO<sub>2</sub> 之后,具有钙钛矿型结构的 SrTiO<sub>3</sub> 也被广泛地研究,如 Rh/SrTiO<sub>3</sub> 就具有较高的光催化效率等。