



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

工业催化

第三版

黄仲涛 耿建铭 编著

GONGYE CUIHUA



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

工业催化

第三版

黄仲涛 耿建铭 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《工业催化》第三版。全书共 12 章,包括:绪论,固体催化剂的结构基础,吸附、催化作用与多相催化,络合催化与聚合催化,环保催化与环境友好催化技术,新能源和燃料工业用催化技术,生物催化技术,精细有机合成和药物、调制剂生产的催化策略技术,微动力学分析法与工业催化剂设计,工业催化剂的制备与使用,工业催化剂的评价与宏观物性测试,催化剂表征技术简介等。

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. —3 版. —北京:化学工业出版社,2014.6

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-20100-3

I. ①工… II. ①黄…②耿… III. ①化工过程-催化-高等学校-教材 IV. ①TQ032.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 051497 号

责任编辑:何丽

文字编辑:焦欣渝

责任校对:徐贞珍

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 495 千字 2014 年 9 月北京第 3 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书自第二版问世以来，已经历了七年。此间正值国际、国内催化科学技术从传统向新领域转型时期。原书有些内容显得有些不够完整，特别是精细有机合成、弱键引发的催化技术完全空缺，未能完全反映当前催化研究的新进展。

为适应催化技术的发展，第三版首章概述了其发展变化。由于在工业生产中，传统催化剂及催化过程还是大量存在且正常运作，故仍保留原有的一些基础内容以便教学。表面科学是催化学科建立发展的基础，第2章论述了固体催化剂的结构基础，相比于上一版，对其内容作了适当的调整，简要地引入了一些分子轨道概念和能带结构概念，以便叙述纳米催化。第3章以后以分子活化的不同方式，分别介绍了酸催化、络合催化、聚合催化等，在保持原书的特点上加以增减。增加了精细有机合成及药物、调制剂生产的策略技术内容（第8章），以适应精细有机合成的迅速发展。第9章则在原工业催化剂设计的基础上增加了催化剂微动力学研究应用的内容。在催化剂表征技术中对新发展的“原位”表征技术做了简要增补，介绍了在真实工作状态下催化剂性能表征技术的新进展。

第三版编写中，传统催化内容由两位编者共同商定，第8章由黄仲涛拟定，催化剂表征技术由耿建铭增补。

在编写过程中，参考了国内外众多学者和专家的观点及新近的研究成果，本书的出版得到了化工出版社支持，编辑人员也付出了艰辛的劳动，在此一并致以诚挚的谢意。

第三版修改时间仓促，又限于编者的学识水平，不妥之处在所难免，敬请指正。

黄仲涛 耿建铭
于华南理工大学
2014年3月

第二版前言

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。第二版扩大了篇幅，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和不妥，敬请读者批评指正。

黄仲涛 耿建铭
于华南理工大学
2006年7月18日

目 录

第 1 章 绪论	1	3.1.1 催化作用的定义和特征	28
1.1 课程的性质和任务	1	3.1.2 催化剂的组成与载体的功能	30
1.2 课程的主要内容	2	3.1.3 对工业催化剂的要求	35
1.3 工业催化的发展简史	2	3.2 三个重要催化概念	38
1.3.1 催化概念的诞生	3	3.3 分子的化学吸附	38
1.3.2 基础化工催化工艺的开发期	3	3.3.1 吸附等温式	38
1.3.3 炼油和石油化学工业的蓬勃发展 时期	4	3.3.2 金属表面上的化学吸附	42
1.3.4 合成高分子材料工业的兴起	4	3.3.3 氧化物表面上的化学吸附	45
1.3.5 择形催化与新一代石油炼制工业	5	3.4 多相催化的反应步骤	47
1.3.6 手性催化与制药工业	6	3.4.1 外扩散与外扩散系数	48
1.4 21 世纪催化科学技术面临的新挑战	7	3.4.2 内扩散与内扩散系数	48
1.4.1 纳米时代的催化研究：实验方法和 理论方法	7	3.4.3 反应物分子的化学吸附	49
1.4.2 过程工业开发采用的催化技术： 手性催化、生物催化等	9	3.4.4 表面反应	49
1.4.3 催化反应追求的目标	11	3.4.5 产物的脱附	50
1.4.4 催化反应的激活手段	11	3.5 酸碱催化剂及其催化作用	50
第 2 章 固体催化剂的结构基础	12	3.5.1 固体酸、碱的定义和分类	50
2.1 固体中键合结构类型	12	3.5.2 固体表面的酸碱性质及其测定	51
2.2 晶体结构	13	3.5.3 酸、碱中心的形成与结构	54
2.2.1 晶格、晶面及其标记	13	3.5.4 固体酸、碱的催化作用	57
2.2.2 填充分数	14	3.5.5 超强酸及其催化作用	59
2.2.3 表面层外气-固界层的结构	15	3.5.6 超强碱及其催化作用	61
2.2.4 催化剂载体的结构	16	3.5.7 杂多化合物及其催化作用	62
2.2.5 体相和表相结构的不完整性	17	3.5.8 离子交换树脂催化剂及其催化 作用	65
2.3 分子表面化学	18	3.6 非纳米分子筛催化剂及其催化作用	67
2.3.1 洁净固体表面的集合结构特征	19	3.6.1 分子筛的结构构型	68
2.3.2 洁净固体表面的弛豫和重构	20	3.6.2 分子筛催化剂的催化性能与调变	72
2.3.3 吸附单分子层的有序化、分子有序 化膜的自组装及应用	21	3.6.3 中孔分子筛催化剂及其催化作用	76
2.4 固体能带结构简介	23	3.7 金属催化剂及其催化作用	77
2.5 纳米材料结构	26	3.7.1 金属和金属表面的化学键	78
第 3 章 吸附、催化作用与催化剂	28	3.7.2 金属催化剂催化活性的经验规则	80
3.1 催化作用与催化剂	28	3.7.3 负载型金属催化剂的催化活性	82
		3.7.4 金属簇状物催化剂	84
		3.7.5 合金催化剂及其催化作用	84
		3.7.6 非晶态合金催化剂及其催化作用	85

3.7.7 金属膜催化剂及其催化作用	87	4.8.3 茂金属聚合催化剂	119
3.8 金属氧化物催化剂及其催化作用	89	4.8.4 非茂后过渡金属聚合催化剂	120
3.8.1 半导体的能带结构及其催化活性	90	第5章 环保催化与环境友好催化	
3.8.2 氧化物表面的 M=O 性质与催化剂活性、选择性的关联	91	技术	122
3.8.3 复合金属氧化物催化剂的结构化学	93	5.1 环境经济的提出和环境友好概念的产生	122
3.9 金属硫化物催化剂及其催化作用	98	5.2 空气污染治理的催化技术	122
3.9.1 加氢脱硫及其相关过程的作用机理	98	5.2.1 动态源的净化处理和三效催化剂	123
3.9.2 重油的催化加氢精制	99	5.2.2 静态源的净化处理催化技术	126
3.10 纳米催化	100	5.3 工业废液的催化净化技术	128
第4章 络合催化与聚合催化	102	5.3.1 废水对环境的影响及处理原则	128
4.1 概论	102	5.3.2 WAO 和 CWAO	129
4.2 过渡金属离子的化学键合	103	5.4 大气层保护与催化技术	131
4.2.1 络合催化中重要的过渡金属离子与络合物	103	5.4.1 保护臭氧层的催化技术	131
4.2.2 配位键合与络合活化	103	5.4.2 控制温室效应气体排放的催化技术	132
4.3 络合催化中的关键反应步骤	104	5.5 环境友好的催化技术	132
4.3.1 配位不饱和与氧化加成	104	5.5.1 “零排放”与绿色化学	132
4.3.2 穿插反应	105	5.5.2 “原子经济”、“E 因子”与绿色化工生产	134
4.3.3 β -氢转移	106	5.5.3 环境友好催化技术的案例分析	135
4.3.4 配位体解离和配位体的交换	106	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
4.4 络合催化循环	107	5.6.1 环境光催化——光催化裂解过程	137
4.4.1 络合催化加氢	107	5.6.2 光催化环保功能材料	138
4.4.2 络合催化氧化	108	第6章 新能源和燃料工业用催化	
4.4.3 络合异构化	108	技术	139
4.4.4 羰基合成与氢甲酰化	109	6.1 当前能源的结构及存在的问题	139
4.4.5 甲醇络合碳化合成乙酸	110	6.2 能源、能源载体和转换路线	139
4.5 配位场的影响	110	6.3 资源和环境对能源开发的制约	139
4.5.1 空位概念和模板效应	110	6.4 经洁净技术处理的清洁能源	141
4.5.2 反式效应	111	6.5 天然气能源	143
4.6 均相络合催化剂的固相化技术	111	6.6 氢能与“氢经济”	144
4.6.1 一般的固载方式	111	6.6.1 氢的生产、贮存和运输	144
4.6.2 载体的类型	112	6.6.2 “氢经济”	146
4.6.3 锚定络合物核的多重性	113	6.7 燃料电池	146
4.7 无金属的均相催化——有机小分子催化	115	6.7.1 燃料电池的工作原理	146
4.8 聚合催化	117	6.7.2 电极反应	147
4.8.1 Ziegler-Natta 催化剂	118	6.7.3 燃料电池的类型	148
4.8.2 Phillips 型催化剂	119		

6.7.4	燃料电池的应用前景	150	9.4	催化剂的类型设计法	180
6.8	煤的新应用	150	9.4.1	块状金属催化剂	180
6.8.1	中国的煤基醇、醚燃料路线	150	9.4.2	负载金属催化剂	183
6.8.2	美国“Vision 21”化石能源计划	151	9.5	计算机辅助催化剂设计简介	189
6.8.3	丹麦 Topsoc 公司的强制合成与 IGCC 组合能源方案	152	9.6	固体催化剂设计的新思路	190
6.9	生物质能源	152	9.6.1	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	190
第 7 章	生物催化技术	155	9.6.2	利用组合技术设计和开发催化剂	191
7.1	生物催化剂的类别	155	9.6.3	固体催化剂的构件组装	193
7.2	生物催化反应的特征	155	第 10 章	工业催化剂的制备与使用	195
7.3	酶的系统分类和系统命名	156	10.1	工业催化剂的制备	195
7.4	酶的功能与反应动力学	157	10.1.1	沉淀法	196
7.5	影响酶催化反应的因素	159	10.1.2	浸渍法	205
7.6	生物催化技术的应用	159	10.1.3	混合法	212
7.6.1	生物催化剂在手性合成技术中的应用	160	10.1.4	离子交换法	213
7.6.2	酶催化在能源和环保中的应用	161	10.1.5	熔融法	213
7.7	生物催化的发展趋势	162	10.2	催化剂制备技术新进展	214
第 8 章	精细有机合成和药物、调制剂生产的催化策略技术	164	10.2.1	微乳液技术	214
8.1	概述	164	10.2.2	溶胶-凝胶技术	218
8.2	环境友好的 C—H 键氧化	165	10.2.3	超临界流体技术	224
8.2.1	机理分析	166	10.2.4	膜技术	225
8.2.2	生物激发的 C—H 氧化催化剂	166	10.3	工业催化剂的使用	228
8.3	作为活化手段的氢键	168	10.3.1	运输、贮存与填装	228
第 9 章	微动力学分析法与工业催化剂设计	170	10.3.2	升温与还原	229
9.1	微动力学分析法概述	170	10.3.3	开、停车及催化剂钝化	230
9.2	微动力学分析法案例分析	170	10.3.4	催化剂的使用、失活与再生	231
9.2.1	合成 NH ₃ 铁催化剂分析	170	第 11 章	工业催化剂的评价与宏观物性测试	235
9.2.2	汽车尾气用三效催化剂分析	171	11.1	催化剂活性测试的基本概念	235
9.2.3	甲烷部分氧化用分子筛催化剂分析	173	11.1.1	活性测试的目标	235
9.3	工业催化剂的设计	174	11.1.2	实验室活性测试反应器的类型及应用	236
9.3.1	工业催化剂的设计方法	174	11.2	催化剂活性的测定	248
9.3.2	催化剂设计的框图程序	175	11.2.1	影响催化剂活性测定的因素	248
9.3.3	催化剂主要组分的设计	176	11.2.2	测定活性的试验方法	250
9.3.4	催化剂次要组分的设计	179	11.2.3	活性测试的实例	251
			11.3	催化剂的宏观物性及其测定	253
			11.3.1	催化剂的表面积及其测定	254
			11.3.2	催化剂的孔结构及其测定	257
			11.3.3	催化剂机械强度的测定	263

11.4	催化剂抗毒性能的评价	266	12.5.2	透射电镜法	278
11.5	工业催化剂寿命的考察	266	12.5.3	扫描隧道显微镜法	279
11.5.1	影响催化剂寿命的因素	266	12.5.4	原子力显微镜	280
11.5.2	催化剂寿命的测试	267	12.5.5	显微技术在催化剂研究中的 应用	280
第12章 催化剂表征技术简介		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	271	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	282
12.2	热分析法	273	12.8	穆斯堡尔谱	283
12.2.1	差热分析法	273	12.9	工作状态下的催化剂表征技术	284
12.2.2	热重分析法	274	12.9.1	高分辨率透射电子显微镜技术	284
12.2.3	差示扫描量热法	274	12.9.2	扫描隧道显微镜技术	284
12.2.4	热分析在催化研究中的应用	275	12.9.3	光致发光光谱技术	284
12.3	X射线衍射分析法	275	12.9.4	红外光谱技术	284
12.4	光谱法	276	12.9.5	拉曼光谱技术	284
12.4.1	红外吸收光谱法	276	12.9.6	X射线光电子能谱技术	285
12.4.2	拉曼光谱法	277	12.9.7	X射线衍射技术	285
12.5	显微分析法	278	参考文献		286
12.5.1	扫描电镜法	278			

第 1 章 绪 论

1.1 课程的性质和任务

“工业催化”课程是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，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催化剂的应用联系在一起的。目前 90% 以上的化工产品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，随着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脚步也缓慢下来。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”和“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”、防治汽车尾气污染的“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，提高产品收率，改善产品质量；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“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》(第三版)的主要内容，拟组合成12章，分五个部分：①工业催化剂的发展简史；②固体催化剂的结构基础；③吸附、催化作用的基本原理，各类催化剂及其催化作用，络合催化剂、聚合催化剂；④催化技术在环境、能源、生物领域的应用以及精细有机合成的催化策略技术介绍；⑤微动力学及催化剂的设计、制备、使用及其性能评价与表征。

第一部分为第1章，主要介绍了工业催化剂的发展简史。对于刚刚涉足催化领域的学子而言，可藉此了解催化发展的历史，领略先贤们的学术思想、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。

第二部分为第2章，介绍固体催化剂的结构基础知识，为后续催化作用及催化剂的理解和探讨作先期准备。

第三部分包括第3章和第4章两章，是本书的重点，所占的篇幅和比重最大。第3章将传统热吸附活化催化的内容集中起来，论述了催化作用的基本原理和特征，对工业催化剂的基本要求；介绍了吸附等温式、金属和金属氧化物表面上的化学吸附，吸附作用对于多相催化重要性；详尽地介绍各类催化剂及其催化作用，内容包括各种酸碱催化剂，分子筛催化剂，金属、合金、金属氧化物、硫化物催化剂以及新兴纳米催化等。第4章则将与配位活化为基础的络合催化、聚合催化集为一章，论述均相络合催化原理、反应步骤以及涉及的各种反应和均相催化剂的固相化技术，此外，对聚合催化剂及其在聚合物生产过程中的作用作了介绍。

第四部分包括第5~8章，着重介绍了催化技术在能源、环保、生物方面的新应用以及精细合成的策略技术。包括对静态污染源、动态污染源、废水处理，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，生物酶催化技术，精细有机合成和药物、调制剂生产的策略技术等。

第五部分包括第9~12章。介绍了催化剂微动力学的分析法、工业催化剂的设计、制备、使用、评价及表征。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，更主要靠实验课和生产实习解决。由于近年来催化剂的设计方面的研究取得了相当的进展，所以也对这方面的知识进行一定的介绍。有关催化剂的表征，内容比较专业，涉及的范围也很广，限于篇幅，《工业催化》(第三版)只对常用的催化剂表征手段、方法及基本原理和在催化剂研究中的应用作一简要地介绍，此外还简要增补了在工作状态下的催化剂表征技术，以反映近年来催化表征技术的进步。

1.3 工业催化的发展简史

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,不久后即被安全火柴所取代。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的历史性贡献在于引入了“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分析,1908年他提出的平衡数据为在200atm^①、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锇(Os)和铀(U),既昂贵又不好操作。Haber的同事Mittasch经过6500多个实验(2500多种配方)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。Haber因此获得1919年的诺贝尔化学奖,Bosch获得1931年的诺贝尔化学奖。

合成氨的工业化带动了合成气的生产,因为需要H₂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,是此期间

① 1atm=101325Pa,全书同。

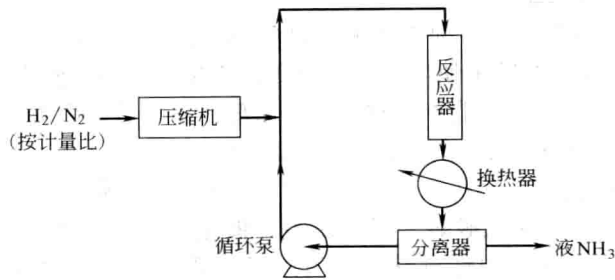


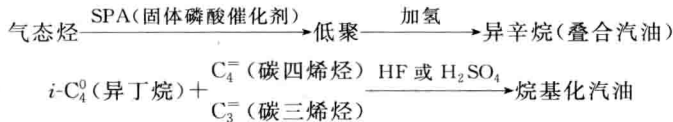
图 1-1 闭路循环合成反应的高压系统

另一项具有深远影响的催化工艺。

1.3.3 炼油和石油化学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、异构化、加氢、叠合等，后来他移居美国，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%，取得了很大的进展。

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。

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，这项工艺早已被放弃了，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，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 -烯烃的聚合列为当务之急。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所做的杰出贡献。

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；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，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（ $T_{Me} = Ti, Zr, Hf$ ）构成的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

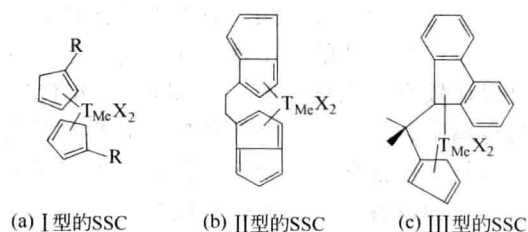


图 1-2 单中心催化剂的结构图

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 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革命的真正标志。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.，计算式为

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

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。手性催化剂与一般催化剂的不同在于，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 作了《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 1atm 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-可见光合频波产生振动光谱(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 21世纪催化科学技术面临的新挑战

随着人们对人类生存环境保护的日益重视、对国民经济可持续发展的日益关注,与能源、环境、农业以及医药卫生密切相关的化学工业正在经历着一场重大的革新。作为主导和起关键作用的催化科技,也必将面临众多新挑战和重大科技革命。兴起于20世纪末的纳米技术,是一个高科技领域,可以在单个原子、分子层面上对物质存在的种类、数量和结构形态进行精确的观测、识别与控制研究应用,它面向21世纪的信息技术、生命科学、分子生物学、新材料等科学具有重大意义,科学家预测它必将引起一场产业革命,可与18世纪的工业革命相媲美。

纳米技术可引导设计和生产催化剂,强化催化剂的活性和选择性,降低催化剂的消耗,将给化学工业和精细化学品等制造工业带来巨大的冲击。

1.4.1 纳米时代的催化研究:实验方法和理论方法

在多相催化剂的制造方面,利用纳米技术开发大的表面积/体积比和纳米粒子(1~100nm)活性结合位,构成了纳米粒子催化剂的基础研究和实际应用的主要推动力。20世纪90年代中后期,人们惊奇地发现,纳米Au粒对烃类的氧化或者还原具有极高的催化活性。传统科学一直认为,作为一种实用的催化剂,金(Au)是催化惰性的。但是,当它的粒径降到几纳米时,这种惰性完全改变了。因此,现在设计、制造、生产、操作、表征纳米粒子,从1nm到100nm成为催化和纳米技术的中心。目的是:①开发设计策略以正确可控粒径、形貌、表面和空间构造性能为目标生产制造纳米粒子催化剂;②采用纳观(nano)

探针表征或操作纳观结构催化剂；③获取对纳观尺度催化中纳观化学的基础了解。

开发纳米尺寸粒子催化剂会遇到两种相关的挑战：一是制备可控的纳观维度；另一是防止纳观尺度材料聚集的本性。纳米粒子的聚集会导致实际应用中纳观催化活性完全丧失。文献中记载了基于传统制备方法将裸露金属纳米粒子催化剂负载于载体材料上用于不同的催化反应。现在，篷盖以单层、聚合体或者蔓支体物的纳米粒子快速裸露，平行类似于负载纳米粒子的催化活性。这类催化包括在篷壳中利用功能基的催化和在纳观晶体上暴露表面活性位的催化等。核-壳（CS）纳米粒子被作为催化材料的模型构建板块，以利用各种不同属性的优点，包括：粒径单分散性，可过程加工性，可溶度性，稳定度性，可调变性，能自组装性，可调控的光、电、磁和化学/生物性等。能够适用于核-壳策略的众多类型纳米粒子中，可广泛定义组成为核和壳不同物态的紧密相互作用体，包括无机/有机、无机/无机、有机/有机或者无机/生物的组合体。例如，单层功能化的 Pd 纳米粒子与 SiO_2 粒子，通过“瓶中造船”技术和热处理自组装成高活性、可循环使用的加氢和碳-碳键生成的多相催化剂。

传统的多相催化技术开发是经验科学。一种成功的商业催化剂配方，需要经历大量的试验筛选，涉及金属、化合物、促进剂、功能载体等等，开发过程既费时又耗财。公司获得的专利“Know-How”是绝对保密的，不公开交流，不利于科技发展。21 世纪以来，现代表面科学得到了快速发展，为多相催化在分子水平上的研究提供了方向。在北美和西欧，G. A. Somojai、G. Ertl 等众多科学家，据此完成了一定数目的催化反应机理研究。比如 NH_3 合成、CO 氧化、加氢脱硫、NO 的催化还原等，较清晰地了解了气固界面处的表面化学，促进了新型催化剂的开发。

很多工业催化剂是极小的金属粒子，粒径常在 1~100nm 范围内，沉积在多孔的高表面积（约 $300\text{m}^2/\text{g}$ ）载体上，其制备常用浸渍和共沉淀等化学方法在溶液中完成。这些传统的制备技术仅仅能控制粒径、形貌以及粒子间距，无法了解催化过程的细节，常为催化剂表面组成和结构的复杂性所覆盖。为了促进在分子水平上的研究，人们提出制备“模型催化剂”。第一组是单晶金属表面型，其优点是单晶表面有均匀的表面结构和组成，例如环己烯加氢，分别采用“模型催化剂”Pt (223) 晶面和工业催化剂 Pt/ SiO_2 研究该反应的动力学参数和产物的分布，得到的结果非常一致。由于该催化反应属于催化剂表面结构不敏感型的，因此这种“模型催化剂”还可用于研究催化剂中毒、助催化剂对催化活性的修饰等。

在“模型催化剂”研究思路的启示下，荷兰的催化理论科学家 R. A. Van Santen 提出用“簇状物”（Cluster）模型来进行分子多相催化的研究，他认为：发生在固体表面的多相催化反应，其基础是表面化学，簇状物模型是不能表述表面化学的。但是，全面考虑二维和三维几何构型，表面再构和孤岛的形成是属于簇状物范畴的。在沸石催化剂中，微孔的大小和形状可以阻碍特定的反应步骤，由于过渡态太大而无法形成，所以，可以用“簇状物模型”分析基元反应步骤的过渡态，藉以预测某一催化反应的总反应速率。R. A. Van Santen 用理论计算分析了 CO 氧化速率的震荡发生。“簇状物模型”还可用于分析表面化学键的定域性和边界效应。量子化学计算法特别是密度函数理论（DFT）用于研究簇状物很成熟、方便，也开发了多种计算机程序，可用于用 Eyring 的过渡态理论预测反应速率常数，此处以 CH_4 在 Ni_{13} 簇状物上解离吸附过程的动力学参数，对比计算值与实验值以说明之。 Ni_{13} 簇状物正八面体代表了 (111) 面的化学活性，如图 1-3 所示。过渡态产生吸附的 H 和 CH_3 基团。表 1-1 列出了 M_{13} （Co、Ni）相关过程的动力学参数。反应速率常数的指前因子和活化能是用 Eyring 速度理论计算的，以资对比。