

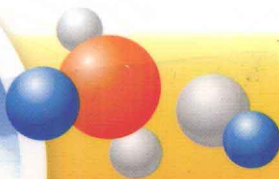
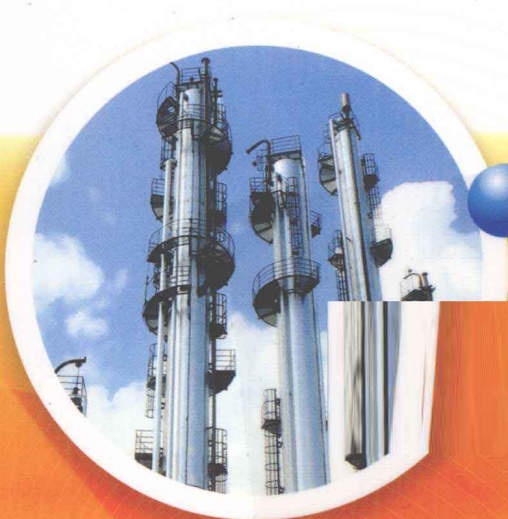
教育部高等学校
化学工程与工艺专业
教学指导分委员会推荐教材



化工资源有效利用
国家重点实验室
出版基金资助

催化剂基础及应用

季生福 张谦温 赵彬侠 编



化学工业出版社

教育部高等学校

化学工程与工艺专业

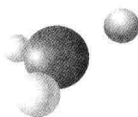
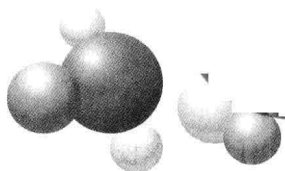
教学指导分委员会推荐教材



化工资源有效利用
国家重点实验室
出版基金资助

催化剂基础及应用

季生福 张谦温 赵彬侠 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面地介绍了催化剂的基础知识及其应用。全书包括 13 章,第 1~3 章分别介绍了催化剂与催化作用的基础知识,吸附作用与多相催化;第 4~10 章分别介绍了酸碱催化剂、金属催化剂、金属氧化物催化剂、均相催化剂及催化作用,环境催化、生物催化、光催化的催化作用基础及应用;第 11 章介绍了催化剂的常用制备方法及其成型;第 12 章介绍了催化剂的性能测定以及结构研究方法;第 13 章介绍了催化剂的设计以及几种新型催化材料。

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材,也可作为科研、工程技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

催化剂基础及应用/季生福,张谦温,赵彬侠编. —北京:
化学工业出版社, 2011.7
教育部高等学校化学工程与工艺专业
教学指导分委员会推荐教材
ISBN 978-7-122-11215-6

I. 催… II. ①季…②张…③赵… III. 催化剂-高等学校-
教材 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 082722 号

责任编辑:徐雅妮 何 丽
责任校对:宋 夏

文字编辑:颜克俭
装帧设计:史利平

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 刷:北京市振南印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{1}{4}$ 字数 382 千字 2011 年 8 月北京第 1 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:29.00 元

版权所有 违者必究

教育部高等学校化学工程与工艺专业 教学指导分委员会推荐教材

编审委员会

主任委员:

王静康 天津大学

副主任委员:

高占先 大连理工大学

张泽廷 北京化工大学

徐南平 南京工业大学

张凤宝 天津大学

委员 (按姓氏笔画排序):

山红红 中国石油大学 (华东)

马沛生 天津大学

马晓迅 西北大学

王存文 武汉工程大学

王延吉 河北工业大学

王源升 海军工程大学

乐清华 华东理工大学

冯 磊 江南大学

冯 霄 西安交通大学

朱秀林 苏州大学

朱家骅 四川大学

刘有智 中北大学

刘晓勤 南京工业大学

孙岳明 东南大学

李伯耿 浙江大学

杨亚江 华中科技大学

杨运泉 湘潭大学

杨祖荣 北京化工大学

吴元欣 武汉大学

旷亚非 湖南大学

余立新 清华大学

宋永吉 北京石油化工学院

张志炳 南京大学

张青山 北京理工大学

陆嘉星 华东师范大学

陈 砾 华南理工大学

胡永琪 河北科技大学

胡仰栋 中国海洋大学

姜兆华 哈尔滨工业大学

姚克俭 浙江工业大学

姚伯元 海南大学

高浩其 宁波工程学院

高维平 吉林化工学院

郭瓦力 沈阳化工学院

唐小真 上海交通大学

崔 鹏 合肥工业大学

傅忠君 山东理工大学

序

在 20 世纪 90 年代以前,我国高等教育是“精英教育”,随着高校的扩招,我国高等教育逐步转变为大众化教育。“十一五”时期,我国高等教育的毛入学率将达到 25% 左右,如果大学的人才培养仍然按照“精英教育”模式进行,其结果:一是有些不擅长于逻辑思维的学生学不到感兴趣的知识而造成教育资源浪费;二是培养了远大于社会需要的众多的研究型人才,导致培养出的人才不能满足社会的需要。要解决这一问题,高等教育模式必须进行改革。社会更需要的是应用型教育,经济建设更需要的是应用型人才。因此,应用型本科教育是高等教育由“精英教育”向“大众化教育”转变的必由之路。

应用型本科教育的特点在于应用,在人才培养过程中传授知识的目的是应用而不是知识本身。这就需要应用型本科教育更加注重实际工作能力的培养,使学生的潜能得到极大发挥,满足职业岗位需要。

在 21 世纪,作为关系国民经济发展的工程学科之一,化学工程与工艺专业的教育观念也急需根据学科的发展和社会对应用型本科人才的需要进行转变:

1. 从狭窄的专业工程教育观念转向“大工程”教育观念,树立“大工程教育观”(大工程观是指以整合的、系统的、再循环的视角看待大规模复杂系统的思想);
2. 从继承性教育观念转向创新性教育观念,树立“创新性工程教育观”;
3. 从知识传授型教育观念转向素质教育观念,树立“工程素质教育观”;
4. 从注重共性的教育观念转向特色教育观念,树立“多元化工程教育观”;
5. 从本土教育观念转向国际化教育观念,树立“国际化工程教育观”。

教育模式和教育观念的转变和改变,最终都要落实在教学内容的改革上。因此,教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会和化学工业出版社组织编写和出版了这套适合应用型本科教育、突出工程特色的新型教材。希望本套教材的出版能够为培养理论基础扎实、专业口径宽、工程能力强、综合素质高、创新能力强的化工应用型人才提供教学支持。

教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会

2008 年 7 月

前 言

催化剂在现代化学工业中具有重要的作用，从无机化学工业中的合成氨、硝酸和硫酸等的生产；石油化工中的催化裂化、催化重整，精细化学品和三大合成材料等的生产；煤化工中的直接转化和间接转化；环境治理中固定源和移动源污染物的消除；再到目前正在大力开展的节能减排和与化学相关的新能源研究，都与催化剂密切相关。因此，催化剂和催化技术的研究与应用，对国计民生也是至关重要的。

由于催化剂的广泛应用，除了催化专业的教师、学生和科技人员，越来越多的非催化专业人士也需要熟悉和掌握催化剂的相关知识。因此，本书从催化剂的基础知识入手，简要阐述了催化剂及其催化作用的基本原理，然后按催化反应类型，分别介绍了酸碱催化剂、金属催化剂、金属氧化物催化剂、均相催化剂、环境催化剂、生物催化剂和光催化剂的催化作用基础和应用，并且介绍了催化剂的常用制备方法及成型、催化剂的性能测定和结构研究方法，最后简单介绍了催化剂的设计和几种新型催化材料。本书的目的是期望对催化专业的教师、学生和科技人员有所参考，同时对非催化专业的人士有所启发，对全民普及科技专业知识有所帮助。

本书由北京化工大学季生福教授、北京石油化工学院张谦温教授、西北大学赵彬侠教授共同编写。书中第1、5、6、10~12章由季生福教授撰写，第2~4、13章由张谦温教授撰写，第7~9章由赵彬侠教授撰写，全书由季生福教授统稿。

本书力求内容丰富、概念清晰，将催化剂基础知识、催化作用原理和应用实例相结合，以激发读者的兴趣，启发读者的思路。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请同行专家和广大读者批评指正。

编者

2010年6月于北京

目 录

第 1 章 绪论	1	4.1 酸碱催化剂的应用和分类	46
1.1 催化剂及其催化作用	1	4.2 酸碱的定义和酸碱催化活性中心的形成	47
1.2 催化剂的重要应用领域	2	4.3 固体酸的性质	48
1.3 一些常用术语	3	4.4 酸碱催化机理	49
第 2 章 催化剂与催化作用的基础知识	7	4.4.1 酸中心的形成	49
2.1 催化剂的特征	7	4.4.2 酸碱催化作用机理	53
2.2 催化反应和催化剂分类	9	4.5 分子筛催化剂	56
2.2.1 催化作用的化学本质	9	4.5.1 分子筛的概念	56
2.2.2 催化剂分类	10	4.5.2 分子筛的结构特征	56
2.3 固体催化剂的组成和结构	14	4.5.3 几种具有代表性的分子筛	58
2.3.1 催化剂的组成	14	4.5.4 分子筛的催化作用机理	60
2.3.2 催化剂的结构	16	4.6 典型酸碱催化实例分析	61
2.4 催化剂的性能和工业催化剂的基本要求	19	4.6.1 催化裂化工艺简介	62
2.4.1 催化剂性能	19	4.6.2 催化裂化的反应机理	62
2.4.2 工业催化剂的基本要求	20	4.6.3 催化裂化装置的工艺流程	64
2.5 多相催化反应体系分析	21	第 5 章 金属催化剂及催化作用	66
第 3 章 吸附作用与多相催化	24	5.1 金属催化剂的结构	66
3.1 物理吸附与化学吸附	24	5.1.1 金属(合金)的晶体结构	66
3.1.1 物理吸附	24	5.1.2 金属(合金)的电子结构	69
3.1.2 化学吸附	25	5.1.3 金属(合金)的表面结构	71
3.1.3 物理吸附与化学吸附的差别	26	5.2 金属催化剂的特征和催化作用	75
3.1.4 吸附位能曲线	27	5.2.1 金属催化剂的特征	75
3.1.5 吸附热随表面覆盖度的变化	28	5.2.2 金属催化剂的催化作用原理——多位理论	75
3.1.6 化学吸附强弱与催化活性的关系	29	5.2.3 金属催化剂的表面化学吸附态	78
3.2 化学吸附的类型和化学吸附态	30	5.3 负载型金属催化剂	82
3.2.1 化学吸附的类型	30	5.3.1 金属粒径与催化活性的关系	82
3.2.2 化学吸附态	32	5.3.2 多功能催化剂的构建	83
3.3 吸附动力学	34	5.3.3 金属与载体之间的相互作用	83
3.3.1 吸附和脱附速率的基本方程	34	5.3.4 催化活性组分的迁移和烧结	85
3.3.2 吸附等温线的各种模型	35	5.4 金属催化剂的应用及实例分析	85
3.3.3 气固吸附等温线的类型	39	5.4.1 烃类加氢、脱氢反应	86
3.4 催化反应动力学	43	5.4.2 烃类氧化反应	88
3.4.1 反应速率定义	44	5.4.3 氨的合成反应	88
3.4.2 符合 Langmuir 吸附模型的动力学方程	44	5.4.4 费-托合成反应	89
第 4 章 酸碱催化剂及催化作用	46	第 6 章 金属氧化物催化剂及催化作用	92
		6.1 金属氧化物的组成和结构特性	92

6.1.1 金属氧化物的成键	92	8.1.1 环境催化的应用	129
6.1.2 单一金属氧化物	93	8.1.2 环境催化剂的特点	129
6.1.3 复合金属氧化物	93	8.2 催化脱硫	130
6.1.4 杂多酸复合氧化物	97	8.2.1 SO ₂ 的危害及污染现状	130
6.2 金属氧化物催化剂的催化作用	99	8.2.2 催化脱硫方法	130
6.2.1 金属氧化物催化剂的催化作用 机理	100	8.3 催化净化 NO _x 技术	140
6.2.2 金属氧化物催化剂的表面氧物种 及其作用	100	8.3.1 NO _x 的来源及危害	140
6.2.3 金属氧化物催化剂的酸碱性 与催化性能的关系	102	8.3.2 催化净化 NO _x	141
6.3 金属氧化物催化剂对反应分子的吸附 和活化	104	8.4 汽车尾气的催化净化	144
6.3.1 金属氧化物催化剂对烃分子的 吸附和活化	104	第9章 生物催化基础	147
6.3.2 H ₂ 的吸附和反应性	106	9.1 概述	147
6.3.3 CO 的吸附和反应性	106	9.1.1 生物催化剂的概念	147
6.3.4 NO 的吸附和反应性	107	9.1.2 生物催化与绿色化学	147
6.4 金属氧化物催化剂的工业应用实例	107	9.1.3 生物催化与手性合成	148
6.4.1 丙烯氧化制丙烯醛和丙烯酸	107	9.1.4 生物催化技术的现状	148
6.4.2 丙烯氨氧化制丙烯腈	109	9.2 生物催化剂的特征	149
6.4.3 异丁烯选择性氧化制甲基丙 烯酸	110	9.2.1 生物催化剂的专一性	149
6.4.4 丁烯氧化脱氢制丁二烯	111	9.2.2 生物催化剂的优势	150
6.4.5 正丁烷选择性氧化制顺丁 二酸酐	111	9.2.3 生物催化剂的劣势	150
第7章 均相催化剂及催化作用	114	9.2.4 生物催化剂的形式	151
7.1 均相络合催化剂的应用及其特征	114	9.3 生物催化作用原理	151
7.1.1 均相络合催化剂的应用	114	9.3.1 酶的分子结构	151
7.1.2 均相络合催化剂的特征	115	9.3.2 酶的结构与催化功能	154
7.2 过渡金属络合物的化学成键作用	116	9.3.3 酶的辅助因子	155
7.2.1 过渡金属离子与络合物的配位 键合与络合活化	116	9.3.4 酶的催化作用机制	155
7.2.2 络合催化循环	117	9.3.5 酶催化作用动力学	157
7.3 络合催化机理	118	9.3.6 生物催化剂的制备	158
7.3.1 配位取代或交换反应	118	9.3.7 生物催化剂的固定化	160
7.3.2 氧化加成和还原消除反应	119	9.4 生物催化剂的应用	161
7.3.3 插入反应和消除反应	120	9.4.1 酶及催化反应的类型	161
7.3.4 σ - π 重排	121	9.4.2 水解反应	162
7.4 均相络合催化实例分析	121	9.4.3 还原反应	165
7.4.1 烯烃加氢	121	9.4.4 氧化反应	166
7.4.2 乙烯氧化制乙醛	122	9.4.5 转移反应	167
7.4.3 羰基合成	124	9.4.6 加成反应	167
第8章 环境催化基础	129	9.4.7 异构反应	168
8.1 概述	129	9.5 生物催化发展趋势	168
		9.5.1 生物催化剂筛选	168
		9.5.2 生物催化剂改良	169
		9.5.3 仿生酶的研究	169
		第10章 光催化基础	170
		10.1 光催化的一些基本概念	170
		10.1.1 光催化反应与光催化剂	170
		10.1.2 光催化反应的类型	170
		10.1.3 光化当量定律和量子产率	171

10.2 光催化的基本原理	171	第 12 章 催化剂的研究方法	190
10.2.1 催化剂光活化过程	171	12.1 催化剂的性能测定方法	190
10.2.2 反应物光活化过程	174	12.1.1 催化剂活性的测定	190
10.3 光催化的一些应用实例	175	12.1.2 催化反应动力学的测定	191
10.3.1 光催化分解水	175	12.2 催化剂宏观物理性质的测定	193
10.3.2 有机污染物光催化降解	177	12.2.1 比表面积、孔结构等的测定	193
10.3.3 金属离子的光催化还原	177	12.2.2 颗粒直径、粒径分布的测定	196
第 11 章 催化剂的制备和成型	178	12.2.3 机械强度的测定	198
11.1 沉淀法	178	12.3 催化剂微观性质的测定和表征	199
11.1.1 不同类型的沉淀法	178	12.3.1 X 射线衍射法	199
11.1.2 沉淀法操作的技术要点	181	12.3.2 X 射线光电子能谱法	201
11.2 浸渍法	182	12.3.3 电子显微镜法	205
11.2.1 等体积浸渍法	182	12.3.4 红外和拉曼光谱法	206
11.2.2 过量浸渍法	182	12.3.5 核磁共振法	211
11.2.3 多次浸渍法	183	12.3.6 热分析法	216
11.2.4 浸渍沉淀法	183	12.3.7 程序升温技术	217
11.2.5 流化喷洒浸渍法	183	第 13 章 催化剂设计和催化新材料	220
11.2.6 蒸气相浸渍法	183	13.1 催化剂设计的综合分析	220
11.3 溶胶-凝胶法	184	13.2 主催化剂设计	222
11.3.1 溶胶-凝胶法的基本原理	184	13.3 助催化剂设计	223
11.3.2 溶胶的制备	184	13.4 催化剂载体的选择	224
11.3.3 凝胶过程	184	13.5 催化剂设计实例——汽车尾气净化	
11.4 离子交换法	185	催化剂	225
11.4.1 无机离子交换剂及其催化剂的		13.5.1 问题的提出	225
制备	185	13.5.2 反应机理分析	225
11.4.2 有机离子交换剂及其催化剂的		13.5.3 催化剂的开发	226
制备	185	13.6 催化新材料的应用	229
11.5 热熔融法	186	13.6.1 过渡金属碳化物	229
11.5.1 熔铁催化剂	186	13.6.2 非晶态合金	229
11.5.2 过渡金属骨架催化剂	186	13.6.3 介孔材料(介孔分子筛)	230
11.6 混合法	187	13.6.4 中孔分子筛的合成体系和合成	
11.7 催化剂的成型、干燥、焙烧与活化	187	路线	231
11.7.1 催化剂的成型	187	参考文献	233
11.7.2 催化剂的干燥	189		
11.7.3 催化剂的焙烧与活化	189		

第 1 章

绪 论

1.1 催化剂及其催化作用

何谓催化剂？让我们先看一下实例：通常情况下，将 N_2 分子和 H_2 分子混合在一个惰性容器中，即使在 500°C 下，也几乎检测不到 NH_3 的生成。虽然 N_2 分子和 H_2 分子化合生成 NH_3 是一个热力学允许的可逆放热反应：

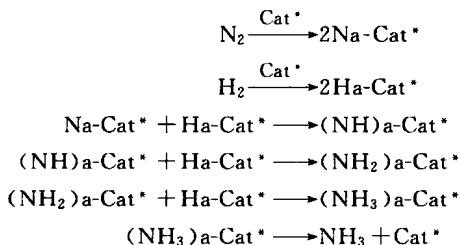


但如果在 N_2 和 H_2 混合气体体系中加入少量的 Fe 会有 NH_3 生成，其中 Fe 称为催化剂，对 NH_3 的生成起着关键的作用。

1981 年，国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）对催化剂有一个明确的定义，即催化剂是一种物质，它能够改变化学反应的速率，而不改变该反应的标准 Gibbs 自由焓变化。这种作用称为催化作用，涉及催化剂的反应称为催化反应。

在合成氨的过程中，如果没有催化剂， N_2 分子和 H_2 分子化合生成 NH_3 是一个均相的化学反应过程。即要经过 N_2 分子的 N—N 键和 H_2 分子的 H—H 键断裂和 N—H 键的形成。由于 N_2 分子和 H_2 分子的键能很大，非常稳定，因此 N_2 分子和 H_2 分子经均相化学反应合成 NH_3 需要很大的能量，即反应的活化能很高。在 500°C 、常压条件下活化能为 334.6kJ/mol ，在这种情况下反应极慢，以致生成氨的量甚微，常规方法难以检测出。

但采用 Fe 作为催化剂时， N_2 分子和 H_2 分子化合生成 NH_3 的途径就发生了变化。现代研究表明， N_2 分子和 H_2 分子首先在 Fe 催化剂表面发生化学吸附，这使得 N_2 分子和 H_2 分子的化学键削弱以至断裂，然后化学吸附的氮（Na）和化学吸附的氢（Ha）在催化剂表面相互作用，经过一系列的表面化学反应，最后生成的 NH_3 分子从催化剂表面脱附，生成产物 NH_3 ，即



并且反应所需的活化能仅为 70.0kJ/mol ，比无催化剂时的均相化学反应的非催化过程要低很多，可见在催化剂作用下，化学反应速率得到很大的提高。实验表明，在 500°C 、常压的反应条件下，催化反应比相同条件下的均相非催化反应的反应速率要高出 13 个数量级，催化反应途径如图 1-1 所示。

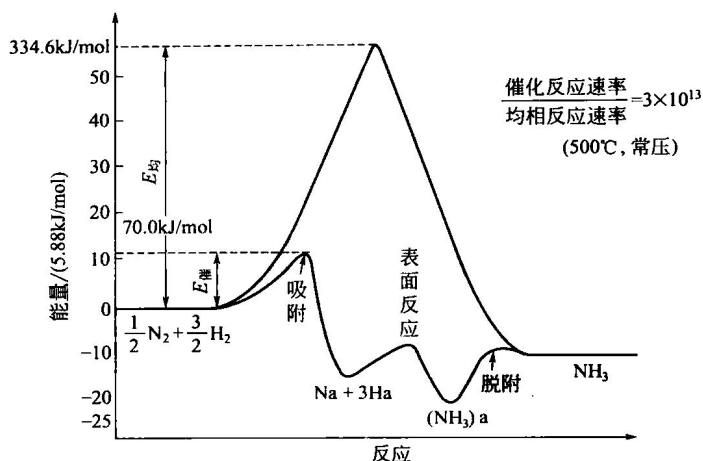


图 1-1 $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$ 的催化反应途径

1.2 催化剂的重要应用领域

在现代化学工业中，绝大多数的化工产品是借助催化剂生产出来的。因此，催化剂的应用非常广泛，一些重要的应用领域如下。

(1) 石油炼制

石油炼制是指对不同沸程的石油馏分经催化转化成各种燃料油、润滑基础油、化工原料的过程。这是催化剂最重要的应用领域。使用催化剂包括各种固体酸、分子筛、负载型金属催化剂等；催化剂反应过程有催化裂化、催化重整、催化加氢处理等；化工反应工艺则有固定床、流化床、提升管催化裂化、铂重整、连续移动床低压铂重整、常压渣油催化裂化等。目前我国石油炼制已拥有现代化的催化技术，能生产各种所需的催化剂。

(2) 石油化工

石油化工是指一切以石油为原料生产各种化工产品的催化过程。包括一些基本有机化工原料合成的催化过程。石油化工涉及的催化剂种类很多。一些重要的催化过程有：催化加氢与脱氢；催化水合与脱水；烃类的异构和芳构；芳烃烷基化、歧化及烷基转移；烯烃二聚及低聚等。

(3) 精细化工

精细化工是指对基本化学工业生产的初级或次级化学品进行深加工，生产具有特定功能、特定用途且附加值高的化工产品的化工过程。精细化工涉及氧化反应、还原反应、碳链增减反应、重排反应、杂环合成反应、不对称合成等。广泛使用酸碱催化剂、超强酸碱催化剂、分子筛择形催化剂、金属化合物和配合物催化剂、手性催化剂、相转移催化剂等。

(4) 合成材料

合成树脂、合成纤维、合成橡胶这三大合成材料的生产过程中，催化剂起着关键的作用。在聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酯等以及高分子单体的生产过程中都要使用多种催化剂；在合成纤维工业中，涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯）纤维的生产需要甲苯歧化、二甲苯异构化、对二甲苯氧化、对苯二甲酸酯化、乙烯氧化制环氧乙烷、对苯二甲酸与乙二醇缩聚等多个过程，其中每一个过程都要使用催化剂；在腈纶（聚丙烯腈）纤维的生产中，要用到丙烯氨氧化等多种催化剂；在维纶（聚乙烯醇）纤维生产中，无论是乙炔合成或由乙烯合成

醋酸乙烯，均是催化剂参与的催化过程；在合成橡胶工业中，丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等主要品种的生产中都要使用催化剂；一些单体的生产，例如丁烯氧化脱氢制丁二烯、苯烷基化制乙苯、乙苯脱氢制苯乙烯、异戊烷制异戊二烯等也都需要催化剂。

(5) 碳一化学

碳一（C1）化学主要研究含一个碳原子的化合物，如甲烷、甲醇、CO、CO₂、HCN 等参与的化学反应。目前已可按 C1 化学的路线，从煤和天然气出发，生产出新型的合成燃料，以及乙烯、丙烯、芳烃等重要的起始化工原料。而这些新工艺的开发，首先要解决催化剂这一关键问题。特别是煤经合成气（CO+H₂）制甲醇；由 F-T 合成制汽油、柴油；甲醇催化转化制乙烯、丙烯等可大大缓解对石油的消耗，对可持续发展有重要的意义。

(6) 基础无机化工

基础无机化工产品如硫酸、硝酸、合成氨等种类虽然不多，但产量相当大。其中硫酸是世界产量最大的合成化学品之一。目前硫酸的生产是用催化剂氧化 SO₂ 制得。硝酸在铂-铑催化剂作用下，用氨的催化氧化法制得。合成氨工业使用的催化剂达 8 种以上，包括加氢脱硫钴-钼基、锌基催化剂；一段转化/二段转化镍基催化剂，中温变换铁基催化剂，低温变换铜基催化剂，甲烷化镍基催化剂，氨合成铁基催化剂等。

(7) 生物催化

生物催化是指在生物催化剂（俗称酶）作用下的反应过程。虽然酶是不同于化学催化剂的另一种类型的催化剂，但现代研究表明，酶催化过程的物理化学规律与化学催化剂是一致的。只不过酶的催化作用是生化反应的核心，化学催化剂是化学反应的关键，并且近年来生物催化与传统的化学催化的关系越来越密切，展现出了广阔的应用前景。

如在医药和农药工业中，以酶作催化剂已经大量生产维生素、抗生素、激素以及多种药物、农药等；在食品工业中，用酶催化的生物化工方法，可以生产发酵食品、调味品、醇类饮料、有机酸、氨基酸、甜味剂以及各种保健食品；在化学工业中，用生物催化剂已能生产许多种化工原料，如甲醇、乙醇、丁二醇、异丙醇、丙二醇、木糖醇、柠檬酸、葡萄糖酸、己二酸、丙酮、甘油等，还可合成许多高分子化合物，如多糖、葡萄糖、可生物降解高聚物聚羟基丁酸等。

特别是在能源工业中，采用生物催化剂可以从纤维素、淀粉、有机废弃物等可再生资源中大量生产甲烷、甲酸、乙酸等。这对于减少化石资源的消耗和 CO₂ 气体的排放，充分利用可再生资源、生物质资源有重要的意义和应用前景。

(8) 环境催化

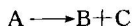
环境催化是指利用催化剂控制环境不能接收的化合物排放的化学过程。也就是说，应用催化剂可以将排放出的污染物转化成无害物质或者回收加以重新利用，可以在生产过程中尽可能地减少污染物的排放量，以及达到无污染排放；并且用新的催化剂工艺制备化学品取代对环境有害的物质，从根本上解决环境污染问题，在这些方面催化剂起着关键的作用。如 SO₂ 和 NO_x 的催化消除，机动车尾气的催化净化，工业有机废气的催化治理，室内空气污染物的催化净化，水中有机污染物的催化治理，CO₂ 的回收、固定和再利用，固体废弃物的资源化和综合利用等。

1.3 一些常用术语

(1) 催化剂活性

广义地讲，催化剂活性是指催化剂转化反应物的能力，但在不同情况下，其表达方式是

不同的。通常情况下，人们常以给定条件下反应物的转化率来表示，如反应：



若 A 的初始量为 N_{A0} (mol)，反应后剩余的量为 N_A (mol)，则反应物 A 的转化率 (X_A) 为：

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \times 100\%$$

假设反应温度、反应压力、原料浓度、接触时间等都相同，转化率越高，表明催化剂的活性也越高。这种表达方式比较直观，但不能反映出反应速率，因此在催化反应动力学的研究中，常用比活性来表达催化剂活性。

对于固体催化剂，在消除温度梯度、浓度梯度的情况下，催化剂单位表面上的活性称为本征比活性 (a)，可表示为：

$$a = k/S$$

式中， k 为本征速率常数； S 为催化剂的表面积。

没有消除温度梯度和浓度梯度的比活性称为表观活性 (a')，可表示为：

$$a' = k'/S = \eta k/S = \eta a$$

式中， k' 为表观速率常数； η 为效率因子。

用速率常数表达催化剂的活性时物理意义比较明确，并且催化剂的比活性只取决于它的化学组成和结构，与其表面积大小无关，因此也常常用来筛选催化剂。但速率常数一般与速率方程有关，并且同一个催化反应可能存在几种不同形式的速率表达式，使用时应加以注意。

(2) 选择性

催化剂的选择性是指给定反应物中某产物的生成量与已转化的原料量的比。如上述反应中产物 B 的选择性 (S_B) 可表达为：

$$S_B = \frac{N_B}{N_{A0} - N_A} \times 100\%$$

式中， N_B 为目标产物 B 的生成量，mol。

在计算选择性时应注意，当原料和（或）产物含有几个组分时，必须要说明选择性的基准。

(3) 收率

收率是指给定反应产物的生成量和原料中某一组分加入量之比。如上述反应中产物 B 的收率 (Y) 可表示为：

$$Y = \frac{N_B}{N_{A0}} \times 100\%$$

此式表明收率是转化率和选择性的乘积。一种催化剂只有同时具有高转化率和高选择性，才具有高的活性。

另外，工业催化剂常以给定条件下（温度、压力、进料组成、进料空速均一定）单位时间内、单位体积或单位质量催化剂所得产物的量，即时空收率来表示。因为时空收率乘以反应器填装的催化剂体积或质量，就能直接给出单位时间内生成的产物的量，或直接给出完成一定的生产任务所需催化剂的体积或质量，所以时空收率在生产和设计中使用起来很方便。

(4) 空速

空速是指单位时间内通过单位体积（或质量）催化剂的物料的体积（或质量）。当通过催化剂的物料是气体时，常用 GHSV（气体空速）表示，单位为 mL（气体物料体积）/mL（催化剂体积）· h（时间）或 g（气体物料质量）/g（催化剂质量）· h（时间），可简写为 h^{-1} 。当通过催

化剂的物料是液体时,常用 WHSV(液体空速)表示,单位为 $\text{mL}(\text{液体物料体积})/\text{mL}(\text{催化剂体积}) \cdot \text{h}(\text{时间})$ 或 $\text{g}(\text{液体物料质量})/\text{g}(\text{催化剂质量}) \cdot \text{h}(\text{时间})$,也可简写为 h^{-1} 。

(5) 接触时间

接触时间是指单位(体积或质量)反应物料在反应中通过单位(体积或质量)催化剂所用的时间。通常接触时间有两种计算方法:

① 空速的倒数;

② 催化剂床层高度除以反应物料的线速度。

(6) 活性位

活性位是指催化剂中真正起催化作用的那些部位,通常也称为活性中心。催化剂的活性位在不同的催化剂中是不一样的,它可以是一个质子、固体表面的不饱和原子、表面原子簇(cluster)、配位络合物、蛋白质上的胶束囊(supermolecular pocket)等。在催化反应中,反应物或中间物能吸附在活性位上。

(7) 转换频率

转换频率(turnover frequency, TOF)是指在给定温度、压力、反应物比率以及一定的反应程度下,单位时间内、单位活性位上发生反应的次数。可见,TOF能准确地反映催化剂的活性。但由于测定催化剂活性位的数目比较困难,这就使得难以准确获得TOF。例如,对于负载金属催化剂,通常能够做到的是测量计算出暴露在表面上的金属原子数,然而一个活性位聚集的表面原子数究竟是几个?表面上又有多少个这种活性位呢?这些都是较难确定的。因此,TOF多用于基础研究方面。

(8) 稳定性

催化剂的稳定性是指催化剂在反应条件下维持活性和选择性的时间长短的性能,通常用寿命表示。催化剂维持一定活性和选择性水平的时间称为单程寿命;催化剂每次性能下降后,经再生又恢复到允许的活性和选择性水平的累计时间称为总寿命。催化剂稳定性包括热稳定性、抗毒稳定性、机械稳定性三个方面。

① 热稳定性 一种良好的催化剂应能在高温苛刻的反应条件下长期具有一定水平的活性。然而大多数催化剂都有有效使用温度,超过一定的温度范围活性就会降低甚至完全丧失,影响使用寿命。温度对催化剂的影响是多方面的,它能使活性组分挥发、流失,负载活性组分烧结或微晶粒长大等,结果使得比表面积、活性晶面或活性位点减少而导致失活。温度对催化剂的影响大致有以下规律:当温度为 $0.3T_m$ (T_m 即 Tammann 温度,是熔点的绝对温度)时,开始发生晶格表面质点的迁移;当温度为 $0.5T_m$ 时,开始发生晶格体相内的质点迁移。

测量催化剂的耐热稳定性是从使用温度开始逐渐升温,看它能够忍受多高的温度和维持多长的时间而活性不变,耐热温度越高,时间越长,则催化剂的寿命越长。

② 抗毒稳定性 由于有毒杂质(常称为毒物)对催化剂的毒化作用,使催化剂活性、选择性和稳定性降低的现象,称为催化剂中毒。催化剂对有毒杂质毒化的抵抗能力称为催化剂的抗毒稳定性。催化剂的毒物通常是一些含硫、磷、砷的化合物以及卤素化合物、重金属化合物等,这些毒物比较容易吸附在催化剂的活性中心上,并且不容易脱附出来。中毒可分为暂时性可逆中毒和永久性不可逆中毒两种,可逆中毒可以通过再生处理而恢复活性,不可逆中毒则无法恢复活性。衡量催化剂的抗毒稳定性有以下几种方法:

a. 在反应气中加入一定量的有关毒物,让催化剂中毒,然后再用原料气进行性能测试,视其活性和选择性能否恢复;

b. 在反应气中逐渐加入有关毒物，至活性和选择性维持在给定的水平，测定毒物的最高允许浓度；

c. 将中毒的催化剂通过再生处理，视其活性和选择性恢复的程度。

③ 机械稳定性 固体催化剂颗粒抵抗摩擦、冲击、重力以及温度、相变应力作用的能力，统称为机械稳定性或机械强度。机械稳定性高的催化剂能够经受住颗粒与颗粒之间、颗粒与流体之间、颗粒与器壁之间的摩擦，催化剂运输、装填期间的冲击，反应器中催化剂本身的重量负荷，以及活化或还原过程中突然发生的温度或相变产生的应力，而不明显粉化或破坏。尤其是流化床和移动床反应器所使用的催化剂，由于不断的循环，对耐磨性能要求特别高，只有这样，才能减少磨损量，保证应有的使用寿命。即使是固定床中的催化剂颗粒，也要尽量避免由于物理或化学的演变而引起的结构或机械性质的变化。催化剂颗粒破裂或粉化，将使气体流性不良，床层压降升高。

对固体催化剂机械强度的要求随反应器类型、使用条件、颗粒外形和颗粒尺寸不同而不同，因此强度的测定方法和标准也不一样。另外，由于结焦积炭引起的催化剂失活也属于稳定性的范畴。不过催化剂的结焦积炭失活与催化剂中毒失活的机理不同，前者主要是由于积炭覆盖了催化剂的活性中心而引起的，在一定条件下消炭后催化剂的活性便可恢复。

第 2 章

催化剂与催化作用的基础知识

催化作用是现代化学工业极其重要的过程，大部分化工、炼油和污染控制的工艺过程中都存在催化剂，目前大约 90% 的化学药品与材料是借助催化作用通过分步反应生产出来的。催化作用是现代化学工业的基石，对于国民经济、环境和公众健康起着基础性的作用。21 世纪催化技术仍然将是推动化学工业、石油炼制工业技术进步的核心技术，其在新材料、生物技术、环境保护等高新技术领域也面临着重大的发展机遇。催化过程是许多化学过程的核心和技术密集点，催化剂及催化过程的开发是化工、炼油等诸多行业的重要推动力量。一般认为每 1 元的催化剂可以生产 200~1000 元的产品，另外催化剂的重要性还体现在工艺技术和产品创新、能源综合利用和环境保护所带来的巨大经济效益和社会效益。那么催化剂都具有哪些特征呢？下面做一些详细的分析。

2.1 催化剂的特征

在研究一个化学反应体系时，有两个问题必须考虑。第一个是这个反应能否进行？若能够进行，它能够进行到什么程度？即反应会停止在什么平衡位置，其平衡组成任何？化工热力学能告诉我们第一个问题的答案。第二个问题是热力学上可行的反应进行快慢如何？即需要多久能够达到平衡位置。这个问题属于化学动力学的范畴。从经济学角度考虑，一个化学过程要付诸工业应用必须既有足够高的平衡产率，又要有足够快的反应速率。催化剂的作用是改变反应速率，改变反应体系达到平衡的时间。

催化剂具有四个基本特征：

- ① 催化剂能加速热力学上可以进行的反应，而不加速热力学上无法进行的反应；
- ② 催化剂只能加速反应趋于平衡，而不能改变平衡的位置（平衡常数）；
- ③ 催化剂对反应具有选择性；
- ④ 催化剂具有一定的寿命。

催化剂只能加速热力学上可以进行的反应，不能加速热力学上无法进行的反应。因此，在判定某个反应是否需要采用催化剂时，首先要了解这个反应在热力学上是否允许。如果是可逆反应，就要解决反应进行的方向和深度，确定反应平衡常数的数值以及它与外界条件的关系。只有热力学允许且平衡常数较大的反应加入适当催化剂才是有意义的。例如在常温、常压、无外界因素影响的条件下，水不能生成氢和氧，因而也不存在任何能加快这一反应的催化剂。

热力学给出我们判断某一反应能否进行的方法，即反应的自由焓 $\Delta G < 0$ ，反应条件下的自由焓由下列公式计算：

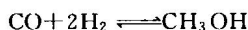
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{298}^{\ominus} - T\Delta S_{298}^{\ominus} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

根据上式得到的反应自由焓, 通过公式 $\Delta G = -RT \ln K_p$ 计算平衡常数 K_p , 可以得到反应的平衡转化率和产率。

催化剂只能缩短反应趋于平衡的时间, 而不能改变热力学平衡的位置(平衡常数)。催化剂能够改变反应途径, 降低反应的活化能, 加快反应的速率, 这是一切催化剂的共性。催化剂在参加化学反应的中间过程后, 又恢复到原来的化学状态而被循环使用, 所以仅用少量的催化剂就可以促进大量反应物起反应, 生成大量的产物。

催化剂只能改变化学反应的速度, 却不能改变化学平衡的状态, 即不能改变平衡常数。在一定外界条件下, 某化学反应产物的最高平衡浓度是受热力学变量控制的。也就是说催化剂只能改变达到这一极限值所需的时间, 而不能改变这一极限值的大小。根据热力学第二定律, 任何一个非平衡体系可以自发地趋于平衡状态, 其间反应放出的能量在热力学上称为反应的自由能变化, 当反应达到平衡时自由能等于零。反应的自由能与反应物和产物所处的能级相关, 而与催化剂无关。进一步说, 如果反应物和产物间的能级差一定, 则反应平衡常数一定, 催化剂不会改变反应平衡。

催化剂不会改变化学平衡, 也就是说, 对于任一可逆反应, 催化剂既能加速正反应, 也能加速逆反应, 只有这样才能维持平衡常数不变。这是一个相当有用的推论, 利用此推论, 我们可以想到, 如果一个催化剂对于加氢反应有良好效果, 可以推断其对脱氢反应也有效果, 这就给科学研究带来了极大的便利。当然这都是理论上的, 在实际应用中, 要实现反方向上的反应所采用的不同催化剂配方和热力学条件都需经过长时间的摸索研究才能最终确定。例如以 CO 和 H_2 为原料合成甲醇是一个效益很高和很有价值的方法:



但这一反应是在加压下进行的, 并且包含两种气体, 要找到合适催化剂进行直接实验是比较困难的。然而上述反应的逆反应即甲醇的分解反应却是在常压下进行的, 因而可以很方便地在常压下试验一些物质对甲醇分解反应的催化作用。对甲醇分解为优良的催化剂, 也往往是合成甲醇的优良的催化剂。

当反应有一个以上的不同方向时, 催化剂有可能仅加速其中的一个方向, 因此提高了目的产物的选择性, 所以促进反应的速率与选择性是同一目的。催化剂具有较强的选择性, 许多反应物往往因选择不同的催化剂而促发不同的反应。可以用不同的催化剂, 使反应有选择性地朝某一个所需要的方向进行。催化剂具有选择性包括两个含义: 一是不同的反应物应该选择不同的催化剂; 二是同样的反应物选择不同的催化剂, 可获得不同的产物。例如, 以合成气 ($CO + H_2$) 为原料在热力学上可以沿着几个途径进行反应, 但由于使用不同的催化剂, 就得到了不同产物, 见表 2-1。

表 2-1 催化剂对 $CO + H_2$ 的选择性催化作用

反应物	催化剂及反应条件	产 物
$CO + H_2$	Rh/Pt/ SiO_2 , 573K, 7MPa	乙醇
	Cu-Zn-O, 523K, 5~10MPa 或 Zn-Cr-O, 623K, 10~20MPa	甲醇
	Rh 络合物, 473~563K, 5~30MPa	乙二醇
	Cu-Zn-O/ Al_2O_3 , 553K, 2~5MPa	二甲醚
	Ni, 573~625K, 0.1~1MPa	甲烷
	Co, Fe, 473~523K, 2MPa	合成汽油和柴油

不同催化剂之所以能促使某一反应向特定产物方向进行, 是因为这种催化剂在多个可能同时进行的反应中, 使生成特定产物的反应活化能降低程度远远大于其他反应活化能的变