

CATALYST AND CATALYSIS



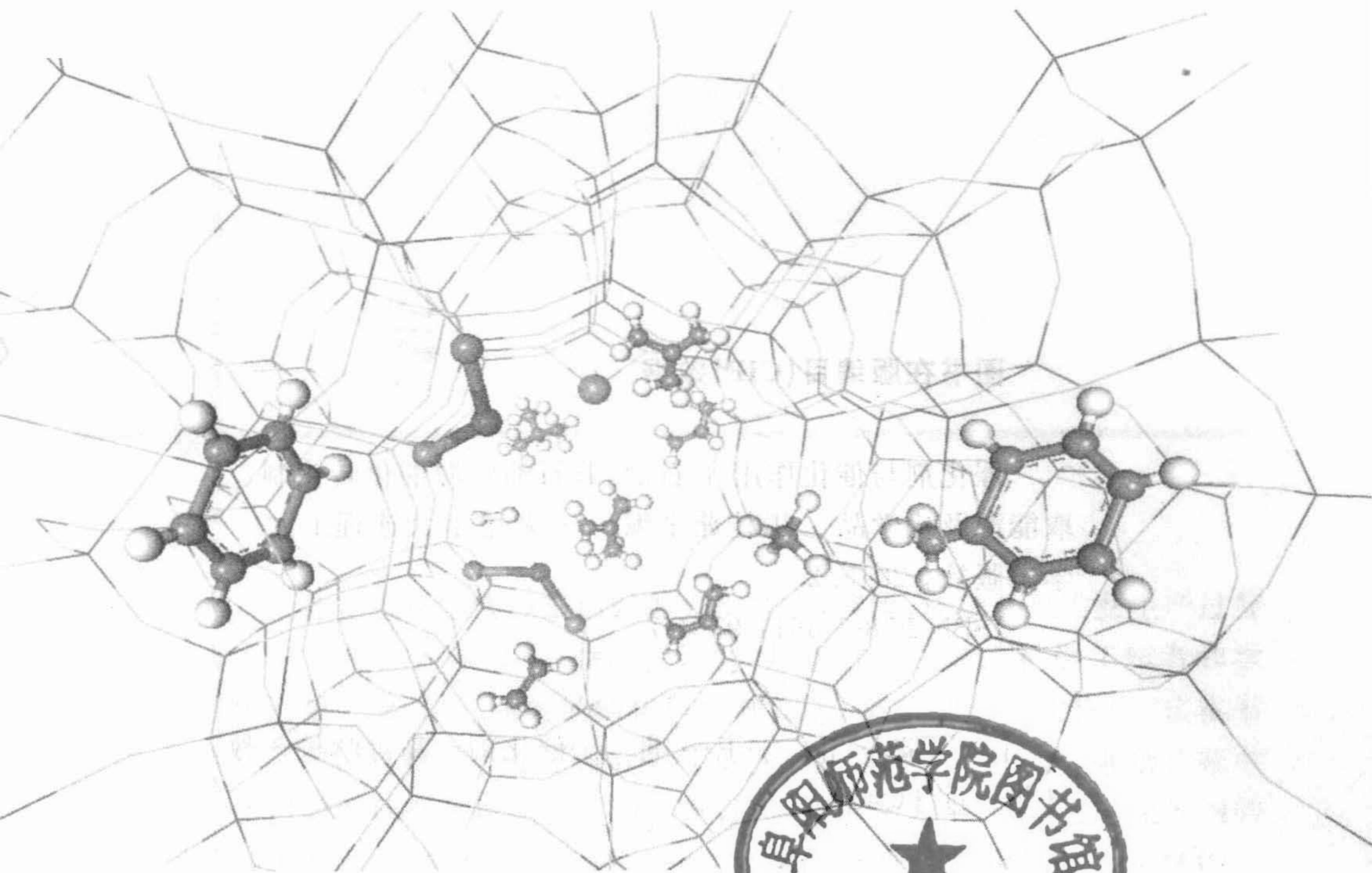
催化剂与催化作用

石油、非石油资源催化转化制取能源及化学品

王桂茹 主编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press



催化剂与催化作用

石油、非石油资源催化转化制取能源及化学品

主编 王桂茹

主审 王祥生

编者 王桂茹 王安杰 刘靖 郭新闻 郭洪臣 李翔



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

催化剂与催化作用：石油、非石油资源催化转化制
取能源及化学品 / 王桂茹主编. — 大连：大连理工大
学出版社，2015.2

ISBN 978-7-5611-9754-7

I. ①催… II. ①王… III. ①催化剂—高等学校—教
材 IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 029336 号

大连理工大学出版社出版

地址：大连市软件园路 80 号 邮政编码：116023

发行：0411-84708842 邮购：0411-84703636 传真：0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连美跃彩色印刷有限公司印刷

大连理工大学出版社发行

幅面尺寸：170mm×240mm 印张：26.5 插页：1 字数：517 千字
2015 年 5 月第 1 版 2015 年 5 月第 1 次印刷

责任编辑：于建辉

责任校对：许 蕾

封面设计：冀贵收

ISBN 978-7-5611-9754-7

定 价：58.00 元

序

催化是化学领域最活跃的分支之一,能源、环境及化学品生产过程大约 90% 是伴随催化过程进行的。从事这些领域的科学工作者和学生渴望了解、学习相关的催化科学知识。《催化剂与催化作用》这本书试图帮助这些读者走进催化科学的大门。这本书以现代工业催化技术使用的催化剂与催化反应为起点,以多相催化为主,介绍了催化作用的基本概念,对各类催化剂的组成结构及催化作用机理进行了系统的分析和论述,并对各类催化剂中的代表案例进行剖析,使读者掌握催化剂和催化作用基本理论,同时知道如何运用这些基本知识解决实际问题。书中还介绍了催化剂的制备、使用和评价。

这本书在《催化剂与催化作用》(第四版,王桂茹主编,大连理工大学出版社出版)一书的基础上,增加了非石油资源催化转化制取燃料及化学品、新催化材料及催化反应章节,及时为读者提供了新的催化知识。

这本书内容充实、特色鲜明、深入浅出、论述清晰,具有科学性、前瞻性、实用性和可读性。我很高兴向广大读者推荐这本书。相信大家能够从中受益,喜欢这本书。

这本书的主编王桂茹教授从事催化的教学和科研工作几十年,积累了丰富的科研和教学的实践经验,所以这本书理论和实际结合,言之有物。为了使这本书内容更加充实,及时反映催化最新发展前沿,她还多方与相关专家交流、切磋、增补新的内容,力求完善。通过阅读这本书,大家可以从中学习到更多的催化知识。



2015 年夏

前言

近年来,随着催化科学技术的发展与进步,研发出许多新的催化材料、催化反应体系、催化研究手段和表征技术。在此基础上,提出了不少新的催化概念和推论。值得一提的是,原料路线从过去的单一石油资源发展到多种非石油资源合成能源及化学品,促进了可持续发展战略的实施,为催化科学技术提供了新的发展空间。为跟上催化科学技术发展步伐,与时俱进,将最新知识和科技成果介绍给读者,特组织编写了本书。

大连理工大学出版社出版的《催化剂与催化作用》一书,已出版发行了15年,并被多所院校选作本科生或研究生教材,被广大科技工作者选作参考用书。本书在《催化剂与催化作用》(第四版)的基础上,增加了“非石油资源催化转化制取燃料及化学品”(第9章)和“新催化材料及催化反应”(第10章)。

为了能更好地反映相关领域研究的新成果,新增加的两章特邀请各自领域的专家来撰写,他们将多年来在科研中积累的深厚学识、经验和取得的成果深入浅出地介绍给读者,旁征博引,图文并茂,使本书内容更加充实、前瞻、丰富多彩。

本书前8章由大连理工大学专家撰写:第1章,王桂茹;第2章,王安杰;第3章,刘靖;第4、6章,郭新闻;第5、7章,郭洪臣;第8章,王安杰和李翔。第9章由中科院大连化学物理研究所专家撰写:9.1节由魏迎旭、刘中民两位研究员撰写;9.2节由王爱琴研究员和张涛院士撰写;9.3节由章福祥研究员撰写;9.4节由辛勤研究员撰写。第10章撰写情况如下:10.1节由大连理工大学陆安慧教授撰写;10.2节由大连理工大学王安杰教授撰写;10.3节由大连理工大学刘颖雅副教授撰写;10.4节由中科院大连化学物理研究所杨维慎研究员撰写。

感谢中科院大连化学物理研究所的刘中民研究团队、杨维慎研究团队、包信和研究团队、张涛研究团队、李灿研究团队和徐龙伢研究团队的大力支持,还要感谢辛勤研究员、申文杰研究员、徐杰研究员、谢素娟研究员和杨启华研究员提供的宝贵资料,并且亲自编写了其中一些章节。感谢李灿院士为本书撰写了序。本书是校所结合的硕果,定会为读者带来更多鲜活的催化科技食粮。

感谢各位作者在百忙中为撰写本书付出的辛勤劳动。感谢郭洪臣教授根据讲授《催化剂与催化作用》教材十多年来积累的教学经验所提出的一些好建议。感谢中国科学院大连化学物理研究所梁观峰博士、大连理工大学工业催化系易颜辉博士和孙蕾博士为修订整理资料所做的大量工作。

本书在写作过程中参考了大量国内外著作和文献,特向各位作者致以诚挚的感谢。

感谢读者的厚爱,并诚恳希望各位专家和读者对疏漏错误之处不吝指出,使本书更加完善可读。

您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

电话 0411-84708947 84707962

邮箱 jcjf@dutp.cn



2015 年

目 录

第 1 章 催化剂与催化作用基本知识	1
1.1 催化作用的特征	1
1.1.1 催化剂和催化作用的定义	1
1.1.2 催化作用不能改变化学平衡	1
1.1.3 催化作用通过改变反应历程而改变反应速度	2
1.1.4 催化剂对加速化学反应具有选择性	3
1.2 催化反应和催化剂分类	4
1.2.1 催化反应分类	4
1.2.2 催化剂分类	7
1.3 固体催化剂的组成与结构	8
1.3.1 固体催化剂的组成	8
1.3.2 固体催化剂的结构	11
1.4 催化剂的反应性能及对工业催化剂的要求	13
1.4.1 催化剂的反应性能	13
1.4.2 对工业催化剂的要求	16
1.5 多相催化反应体系的分析	17
1.5.1 多相催化反应过程的主要步骤	17
1.5.2 多相催化反应中的物理过程	18
1.5.3 多相催化反应中的化学过程	19
1.5.4 多相催化反应过程的控制步骤	22
参考文献	22
第 2 章 催化剂的表面吸附和孔内扩散	24
2.1 催化剂的物理吸附与化学吸附	24
2.1.1 物理吸附与化学吸附	24
2.1.2 吸附位能曲线	25
2.1.3 吸附在多相催化反应中的作用	27
2.2 化学吸附类型和化学吸附态	28
2.2.1 化学吸附类型	28

2.2.2	化学吸附态	30
2.3	吸附平衡与等温方程	34
2.3.1	等温吸附线	34
2.3.2	等温方程	36
2.4	催化剂的表面积及其测定	40
2.4.1	BET 法测定比表面积	40
2.4.2	色谱法测定比表面积	42
2.5	催化剂的孔结构与孔内扩散	43
2.5.1	催化剂的孔结构	43
2.5.2	催化剂的孔内扩散	47
	参考文献	49
第3章	酸碱催化剂及其催化作用	50
3.1	酸碱催化剂的应用及其分类	50
3.1.1	酸碱催化剂的应用	50
3.1.2	酸碱催化剂的分类	51
3.2	酸碱定义及酸碱中心的形成	51
3.2.1	酸碱定义	51
3.2.2	酸碱中心的形成	52
3.3	固体酸性质及其测定	58
3.3.1	固体酸性质	58
3.3.2	固体酸表面酸性质的测定	59
3.3.3	超强酸	62
3.4	酸碱催化作用及其催化机理	63
3.4.1	均相酸碱催化	63
3.4.2	多相酸碱催化	67
3.5	沸石分子筛催化剂及其催化作用	72
3.5.1	沸石分子筛的组成与结构	73
3.5.2	沸石分子筛的特性	77
3.5.3	沸石分子筛的酸碱催化性质及其调变	78
3.5.4	沸石分子筛的择形催化作用	82
3.6	典型酸催化剂催化反应剖析	86
3.6.1	石油烃的催化裂化	87
3.6.2	芳烃的异构化、歧化、烷基转移反应	90
3.6.3	低碳烃芳构化制苯、甲苯和二甲苯	93

3.7 固体酸碱催化的新进展	95
3.7.1 微孔沸石分子筛的多样化	96
3.7.2 多级复合孔催化剂及其应用	97
3.7.3 离子液体催化剂及其应用	98
3.7.4 酸性质可调控的阳离子交换树脂类固体酸	99
3.7.5 固体酸催化剂表征及催化反应机理研究的进展	100
参考文献	101
第4章 金属催化剂及其催化作用	104
4.1 金属催化剂的应用及其特性	104
4.1.1 金属催化剂的应用	104
4.1.2 金属催化剂的特性	105
4.2 金属催化剂的化学吸附	106
4.2.1 金属的电子组态与气体吸附能力间的关系	106
4.2.2 金属催化剂的化学吸附与催化性能的关系	108
4.3 金属催化剂电子因素与催化作用的关系	111
4.3.1 能带理论	112
4.3.2 价键理论	114
4.4 金属催化剂晶体结构与催化作用的关系	117
4.4.1 金属催化剂的晶体结构	117
4.4.2 晶体结构对催化作用的影响	118
4.4.3 金属催化剂晶格缺陷和不均一表面对催化剂性能的影响	124
4.5 负载型金属催化剂及其催化作用	126
4.5.1 金属分散度与催化活性的关系	126
4.5.2 金属催化反应的结构敏感行为	128
4.5.3 金属与载体的相互作用	130
4.5.4 负载金属催化剂的氢溢流现象	131
4.6 合金催化剂及其催化作用	132
4.6.1 合金的分类和表面富集	133
4.6.2 合金的电子效应和几何效应与催化作用的关系	134
4.7 典型金属催化剂催化作用剖析	137
4.7.1 合成氨工业催化剂	137
4.7.2 乙烯环氧化工业催化剂	140
4.7.3 催化重整工业催化剂	142

第 6 章 络合催化剂及其催化作用	192
6.1 络合催化剂的应用及化学成键作用	192
6.1.1 络合催化剂的应用	192
6.1.2 过渡金属络合物化学成键作用	193
6.2 络合催化剂的形成与络合物的反应	195
6.2.1 过渡金属 d 电子组态与络合物配位数的关系	195
6.2.2 络合催化剂中常见的配位体及其分类	196
6.2.3 络合物氧化加成与还原消除反应	197
6.2.4 配位体取代反应和对位效应	198
6.2.5 σ - π 型配位体的重排、插入与转移反应	201
6.3 络合空位的形成、反应物的活化和络合催化剂的调变.....	202
6.3.1 络合空位的形成	202
6.3.2 反应物的活化	203
6.3.3 络合催化剂的调变	205
6.4 络合催化机理及络合催化实例分析	207
6.4.1 络合催化的一般机理	207
6.4.2 络合催化剂的催化作用实例分析	208
6.5 络合催化剂的固相化及金属原子簇催化剂	217
6.5.1 均相络合催化剂的优缺点	217
6.5.2 均相络合催化剂的固相化	218
6.5.3 金属原子簇催化剂	219
6.6 络合催化剂研究进展及应用	221
6.6.1 茂金属催化剂	221
6.6.2 非茂后过渡金属催化剂	223
6.6.3 不对称催化合成	224
参考文献.....	225
第 7 章 催化剂的选择、制备、使用与再生	227
7.1 催化剂的选择目的	227
7.1.1 现有催化剂的改进	227
7.1.2 利用廉价原料研制开发化工产品所需催化剂	229
7.1.3 为化工新产品和环境友好工艺的开发而研制催化剂 ...	229
7.2 选择催化剂组分常用方法	231
7.2.1 利用元素周期表进行催化剂活性组分的选择	231
7.2.2 利用催化功能组合构思催化剂	233

7.3	催化剂的制备与催化剂的预处理	235
7.3.1	催化剂制备的主要方法	235
7.3.2	催化剂的预处理(活化)	239
7.4	催化剂失活与再生	243
7.4.1	催化剂中毒	243
7.4.2	催化剂烧结	246
7.4.3	催化剂积炭	248
7.4.4	催化剂再生	249
	参考文献	250
第8章	环境催化	251
8.1	环境催化的特点和研究内容	251
8.1.1	环境催化的特点	251
8.1.2	环境催化对催化剂的要求	252
8.1.3	环境催化的研究内容	252
8.2	机动车尾气净化催化技术	253
8.2.1	汽油机汽车尾气净化催化技术	254
8.2.2	柴油机汽车尾气净化催化技术	257
8.3	排烟脱硫、脱氮技术	259
8.3.1	催化脱除 NO_x	259
8.3.2	催化脱除 SO_x	261
8.3.3	同时催化脱除 SO_x 和 NO_x	263
8.4	催化燃烧	264
8.5	氯氟烃的催化治理	265
8.6	水污染治理	266
8.6.1	反应机理	266
8.6.2	半导体光催化剂	267
8.6.3	光催化反应器	268
8.7	清洁燃料的生产和环境友好催化技术的开发	269
8.7.1	清洁汽油和柴油的生产	269
8.7.2	生物柴油	275
8.7.3	环境友好催化剂及催化技术的开发	277
8.8	废弃资源的利用	282
8.8.1	CO_2 的催化利用	282
8.8.2	催化降解废旧塑料制汽油和柴油	283
	参考文献	284

第 9 章 非石油资源催化转化制取燃料及化学品	287
9.1 分子筛催化的 C ₁ 化学新反应	287
9.1.1 甲醇制烯烃	287
9.1.2 甲醇制芳烃	298
9.1.3 二甲醚羰基化制备乙酸甲酯	302
9.2 生物质催化转化	305
9.2.1 生物质催化转化制生物质燃料	306
9.2.2 生物质催化转化制化学品	309
9.2.3 生物质催化转化绿色反应工艺实例剖析	313
9.2.4 展 望	315
9.3 能源光催化	315
9.3.1 开展能源光催化的意义	315
9.3.2 能源光催化分解水的基本原理	316
9.3.3 光催化分解水制氢催化剂的组成与结构特点	319
9.3.4 光催化分解水制氢微观机制与反应动力学	322
9.3.5 光催化分解水制氢的国内外现状与发展趋势	324
9.4 燃料电池中的催化	326
9.4.1 燃料电池及其发展历史	326
9.4.2 燃料电池电极催化剂、电解质及常用燃料	329
9.4.3 不同燃料电池工作原理及应用现状	331
9.4.4 我国燃料电池的发展概况	338
参考文献	339
第 10 章 新催化材料及催化反应	345
10.1 碳基催化材料及催化反应	345
10.1.1 炭材料概述及物化性能表征	345
10.1.2 多孔炭材料的设计合成及在催化中的应用	349
10.1.3 晶态碳催化材料及应用	355
10.1.4 碳化物催化剂及催化反应	360
10.1.5 碳基催化材料的发展与展望	365
10.2 介孔材料及催化反应	365
10.2.1 概 述	365
10.2.2 M41S 系列硅基介孔材料	367
10.2.3 SBA-n 系列硅基介孔材料	373
10.2.4 介-微孔复合材料	375
10.2.5 非硅基介孔材料	379

10.2.6	展 望	381
10.3	金属有机框架材料及应用	382
10.3.1	概 述	382
10.3.2	MOFs 材料的制备、组成及结构	382
10.3.3	MOFs 催化剂的催化作用	387
10.3.4	MOFs 材料催化反应	390
10.3.5	前景与展望	395
10.4	膜催化反应器及膜催化	396
10.4.1	膜催化的意义	396
10.4.2	膜催化反应器的特点	396
10.4.3	膜催化反应器的种类	397
10.4.4	膜催化典型应用实例	398
10.4.5	膜催化反应器的应用展望	403
	参考文献	404

附表

第1章 催化剂与催化作用基本知识

1.1 催化作用的特征

1.1.1 催化剂和催化作用的定义

最早定义催化剂的是德国化学家 W. Ostwald(1853~1932),他认为“催化剂是一种可以改变化学反应速度,而不存在于产物中的物质”。通常用化学反应方程式表示化学反应时催化剂也不出现在方程式中,这似乎表明催化剂是不参与化学反应的物质,而事实并非如此。近代实验技术检测的结果表明,许多催化反应的活性中间物种都有催化剂参与形成,即在催化反应过程中催化剂与反应物不断地相互作用,使反应物转化为产物,同时催化剂又不断被再生循环使用。催化剂在使用过程中变化很小,又非常缓慢。因此,现代对催化剂的定义是:催化剂是一种能够改变一个化学反应的反应速度,却不改变化学反应热力学平衡位置,本身在化学反应中不被明显地消耗的化学物质^[1]。催化作用是指催化剂对化学反应所产生的效应。

1.1.2 催化作用不能改变化学平衡

在定义催化剂时曾指出,催化剂不能改变化学反应的热力学平衡位置。这是因为对于一个可逆化学反应,反应进行到什么程度,即它的化学平衡位置,是由热力学决定的。物理化学告诉我们 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p$,化学平衡常数 K_p 的大小取决于产物与反应物的标准自由能之差 ΔG^\ominus 和反应温度 T 。 ΔG^\ominus 是状态函数,它取决于过程的始态和终态,而与过程无关。当反应体系确定,反应物和产物的种类、状态和反应温度一定时,反应的化学平衡位置即被确定,催化剂存在与否不影响 ΔG^\ominus 的数值,即 $\Delta G_{\text{催}}^\ominus$ 与 $\Delta G_{\text{非催}}^\ominus$ 相等。因此,催化作用只能加速一个热力学上允许的化学反应达到化学平衡状态。表 1-1 给出一些催化剂不改变化学平衡的实例。

表 1-1 在不同催化剂存在下三聚乙醛解聚的平衡浓度

催化剂	催化剂在反应体系中的含量	达到平衡时的体积增量	催化剂	催化剂在反应体系中的含量	达到平衡时的体积增量
SO ₂	0.02	8.19	HCl	0.15	8.15
SO ₂	0.063	8.34	草酸	0.52	8.27
SO ₂	0.079	8.20	磷酸	0.54	8.10
ZnSO ₄	2.7	8.13	平均		8.19

由表 1-1 可以看出,对三聚乙醛解聚反应不管使用什么催化剂,产物的平衡浓度都是相同的。

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,就要了解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^[2]。只有热力学允许、平衡常数较大的反应加入适当催化剂才是有意义的。

根据微观可逆原理,假如一个催化反应是按单一步骤进行的,则一个加速正反应速率的催化剂也应加速逆反应速率,以保持 $K_{\text{平}}$ 不变 ($K_{\text{平}} = k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$)。对于多步骤反应,其中一步是速率控制步骤时,其他步骤相互处于平衡,同样一个能加速正反应速率控制步骤的催化剂也应该能加速逆反应速率。我们在理解这一概念时应注意两个问题:第一,对某一催化反应进行正反应和进行逆反应的操作条件(温度、压力、进料组成)往往会有很大差别,这对催化剂可能会产生一些影响。比如,反应温度高易引起金属催化剂晶粒变大,导致活性随反应时间延长而迅速下降;反应压力高会引起催化剂表面吸附物种数量增加,导致催化剂活性和选择性发生变化。第二,对正反应或逆反应在进行中所引起的副反应也是值得注意的,因为这些副反应会引起催化剂性能变化。比如,有机化合物在加氢-脱氢反应中,镍催化剂对加氢反应是非常活泼的,但对脱氢反应效果较差,这是因为脱氢反应中伴随的有机物积炭副反应会使催化剂迅速失活。

此外,这一概念用于催化剂的初步筛选也是很有用的。比如初步筛选合成甲醇催化剂,由 CO 和 H₂ 合成甲醇,正反应需在高压下进行反应,而逆反应甲醇分解在常压下即可进行。初选催化剂用甲醇分解反应进行评价会更方便一些。

1.1.3 催化作用通过改变反应历程而改变反应速度

在化学反应中加入适宜的催化剂通常可使反应速度加快,催化剂加速化学反应是通过改变化学反应历程,降低反应活化能得以实现的。图 1-1 给出 N₂ 和 H₂ 反应生成 NH₃ 的催化反应和非催化反应的能垒变化图。

由图可见^[3],在非催化过程中欲使 N₂ 和 H₂ 解离生成 N+3H 活化态,需要克服 1 129 kJ·mol⁻¹ 的活化能垒(其中 N₂ 的解离需要 942 kJ·mol⁻¹),如此高的活

化能使反应物分子难以具有足够的能量克服反应能垒而发生反应,因此在没有催化剂参与的情况下,反应是难以进行的。当在反应体系中加入熔铁催化剂时,吸附在催化剂表面的 N_2 只需克服约 $31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的活化能垒,就可以解离为原子态 N,形成 $N+3H$ 活化吸附态所需能垒只有 $276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据反应速率与活化能的指数关系式估算,由于催化反应活化能降低,其反应速率比非催化反应速率高约 10^{60} 倍,因此使合成氨实现工业生产。

然而,也有少数反应不是通过改变反应活化能加速化学反应的,而是通过改变指前因子加速化学反应。例如甲酸分解反应,用玻璃和铑两种催化剂的反应活化能分别为 $102.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $104.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,二者极其接近,然而铑为催化剂的分解速率是玻璃的 1 万倍。

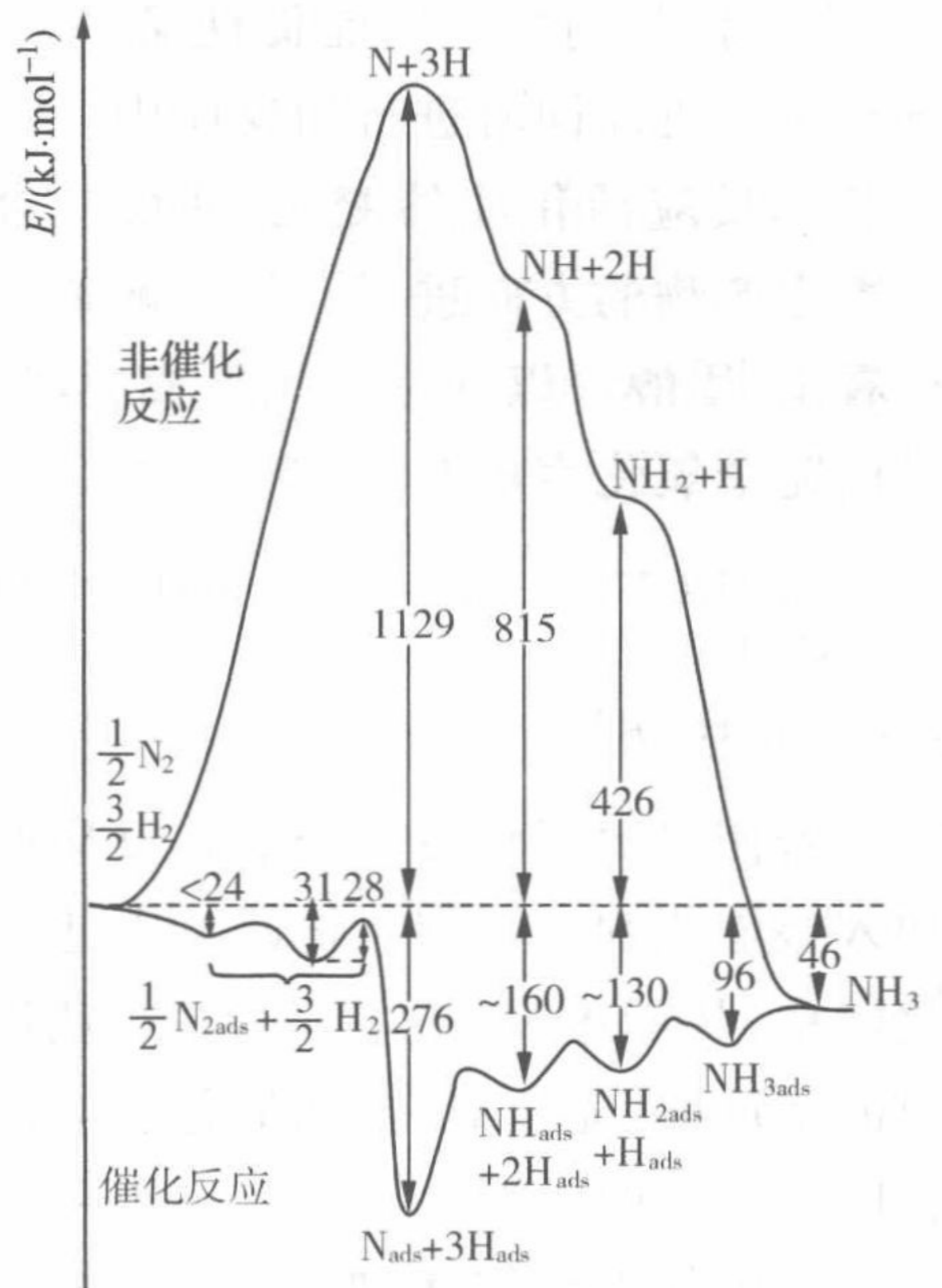


图 1-1 合成氨过程非催化和催化反应能垒变化示意图

1.1.4 催化剂对加速化学反应具有选择性

催化剂并不是对热力学上允许的所有化学反应都能起催化作用,而是特别有效地加速平行反应或串联反应中的某一个反应,这种特定催化剂只能催化加速特定反应的性能,称为催化剂的选择性。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,但由于使用不同催化剂进行反应,就得到表 1-2 给出的不同产物。

表 1-2 催化剂对可能进行的特定反应的选择催化作用

反应物	催化剂及反应条件	产物
CO+H ₂	Rh/Pt/SiO ₂ , 573 K, 7×10 ⁶ Pa	乙醇
	Cu-Zn-O, Zn-Cr-O, 573 K, 1.013 3×10 ⁷ ~2.026 6×10 ⁷ Pa	甲醇
	Rh 络合物, 473~563 K, 5.066 5×10 ⁷ ~3.039 9×10 ⁸ Pa	乙二醇
	Cu, Zn, 493 K, 3×10 ⁶ Pa	二甲醚
	Ni, 473~573 K, 1.013 3×10 ⁵ Pa	甲烷
	Co, Ni, 473 K, 1.013 3×10 ⁵ Pa	合成汽油