



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

工业催化原理及应用

马晶 薛娟琴 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

工业催化原理及应用

马 晶 薛娟琴 编著

北 京
冶金工业出版社
2013

内 容 简 介

本书共分12章, 主要内容包括: 催化科学的发展、多相催化、酸催化、电催化、光催化、冶金催化、纳米催化及其催化剂的设计、制备与表征, 基本上覆盖了现代催化领域各个方面的科学基础和最新进展。

本书的宗旨是使读者了解催化科学的全貌和普遍性的基础知识, 熟悉和掌握催化科学的基础知识、催化科学的发展概况以及当今的优先前沿领域和热门研究方向, 为今后从事催化领域的深入研究与开发奠定相关的理论与技术基础。

本书可作为无机化工、煤化工、石油化工、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工作人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业催化原理及应用/马晶, 薛娟琴编著. —北京: 冶金工业出版社, 2013. 4

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6144-7

I. ①工… II. ①马… ②薛… 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 (2013) 第 066207 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbcs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 于昕蕾 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6144-7

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2013 年 4 月第 1 版, 2013 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 18.5 印张; 449 千字; 283 页

39.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

催化是一门基础学科，又是一门应用学科。催化的世界缤纷多彩，相同的催化剂可以催化生成不同的产物，不同的催化剂也可以催化生成相同的产物。催化剂实际参与了化学反应，但却不在化学反应配平式中出现，这就是催化剂及其催化作用的奥妙之处。此外，催化剂在化学工业中的作用是非常重要的，许多熟知的工业反应的发生（如合成氨的制备、尿素的合成以及石油的裂解）都得采用催化剂。那么，催化剂及其催化作用的本质究竟是什么呢？如何才能实现如人所愿的催化剂及其催化过程的理想设计呢？这是值得每个催化工作者认真思索、探究和大胆假设、小心求证的充满挑战性的问题。

催化是多学科的交叉，因此也要求催化工作者具有尽可能多的相关学科的知识基础，例如：表面科学、界面化学、结构化学、配位化学、合成化学、固体化学、量子化学等。当然，不可能面面俱到，但如果能灵活地将所学到的相关学科的基础知识应用到催化研究中，就有可能抓住机遇而做出创新性的贡献。

催化剂在化学工业、石油工业、冶金工业中的作用是不言而喻的。以往单纯依靠对催化剂制备的工业经验性的积累与改进，已远远满足不了现代工业飞速发展对催化剂的需求。因此，如何在明确催化原理的基础上，进一步设计和制备适应工业发展的高效催化剂，是广大化工、冶金工作者普遍关注的问题。

随着科技手段的不断更新和催化实验方法的日益完善，特别是电子计算机应用于催化科学，人们对催化过程的物理化学本质有了更深刻的认识，从而充实了寻找和制备催化剂的准确性及预见性，为建立催化剂的设计基础创造了条件，显著地提高了催化剂开发的速度、质量和效益。近年来，冶金工业日益快速的发展，新型技术的不断涌现，使得冶金工业发展同样离不开催化剂的发展。

国内外已经出版了许多有关催化的专著和教科书，例如，吴越教授的《催化化学》和甄开吉教授的《催化作用基础》等都是非常优秀的催化基础教科书，作者当年亦从这些书中得到不少的教益。本书的宗旨是使读者了解催化科学的全貌和普遍性的基础知识，为今后从事催化领域的深入研究，进行催化某

个方向的深入研究打下基础。希望借此书能激发读者创新性的思维，培养读者灵活思考的能力和独立从事科学研究的素质。因此，也希望通过本书的学习，读者能感觉到催化的魅力和重要性，从而热爱催化和投身催化科学事业。

本书以各类催化剂为主线，详细阐述了各类催化剂以及催化机理，结合研究及工程问题，给出了目前化工工业、冶金工业对于催化剂的需求以及应用，本书着重概述了近几十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、冶金领域的催化技术和取得的成就。全书共分12章，介绍了工业催化发展的历史，并适当加强了催化科学的基础知识，例如表面化学、催化剂设计与表征的基础知识等内容，增加了环境催化、能源催化、冶金工业催化等相关知识。本书还介绍了催化剂的宏观结构、催化性能的评级及测试方法，为从事化工冶金研究工作的科技人员提供了催化剂开发与应用方面的技术参考。

本书由西安建筑科技大学马晶、薛娟琴编著。书稿由西安建筑科技大学薛娟琴教授主审。本书第1章由西安建筑科技大学马晶、薛娟琴编写；第2、3章由西安科技大学褚佳、西安建筑科技大学马晶编写；第4章由西安科技大学褚佳、西安建筑科技大学于丽花编写；第5章由西安科技大学褚佳编写；第6、10章由西安建筑科技大学于丽花编写；第7章由西安建筑科技大学汤洁莉编写；第8章由西安建筑科技大学马晶编写；第9章由哈尔滨工业大学李季编写；第11章由太原理工大学张鼎、西安建筑科技大学于丽花编写，第12章由西安建筑科技大学汤洁莉、李国平编写。西安建筑科技大学李国平对书稿写作中的资料收集做了大量的工作。全书由马晶统稿。

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。全书中基本知识和基本规律的介绍均与实例相结合，有助于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。由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请读者见谅并提出宝贵意见。

本书的撰写得到了冶金工业出版社的支持，也得到了西安建筑科技大学冶金工程学院、化学工程与工艺专业领导的帮助和支持，书中引用了一些文献资料，在此一并表示衷心的感谢。

作 者

2013年2月

目 录

| | |
|--------------------------|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 催化科学的形成及其特点 | 1 |
| 1.2 工业催化的发展历史 | 2 |
| 1.2.1 工业催化的萌芽期 | 2 |
| 1.2.2 工业催化的发展期 | 3 |
| 1.2.3 工业催化的成熟期 | 4 |
| 1.3 新型催化技术 | 5 |
| 1.3.1 纳米催化技术 | 5 |
| 1.3.2 生物催化技术 | 6 |
| 1.3.3 手性催化技术 | 7 |
| 1.4 催化在冶金工业中的应用 | 8 |
| 1.5 工业催化未来的发展 | 8 |
| 1.6 学习课程的意义及课程内容 | 9 |
| 思考题 | 10 |
| 2 催化反应与催化剂 | 11 |
| 2.1 催化反应的定义与催化剂的特征 | 11 |
| 2.1.1 催化反应的定义 | 11 |
| 2.1.2 催化剂的特征 | 12 |
| 2.2 催化剂的组成与性能要求 | 15 |
| 2.2.1 催化剂的组成 | 15 |
| 2.2.2 载体的功能 | 19 |
| 2.3 工业催化剂的要求 | 20 |
| 2.3.1 活性 | 20 |
| 2.3.2 选择性 | 21 |
| 2.3.3 稳定性或寿命 | 24 |
| 2.4 催化体系的分类 | 25 |
| 2.4.1 按催化反应体系物相分类 | 25 |
| 2.4.2 按催化作用机理分类 | 26 |
| 2.4.3 按催化反应类别分类 | 27 |
| 2.5 催化反应的热力学 | 27 |
| 2.5.1 热力学第一定律 | 27 |

| | | |
|----------|--------------------------|-----------|
| 2.5.2 | 热力学第二定律 | 28 |
| 2.5.3 | 反应物和产物的热力学参数的计算 | 29 |
| 2.6 | 催化反应的动力学 | 30 |
| 2.6.1 | 反应速率的表示法 | 30 |
| 2.6.2 | 单分子反应动力学 | 31 |
| | 思考题 | 33 |
| 3 | 催化剂表面的吸附作用 | 34 |
| 3.1 | 催化剂表面结构 | 34 |
| 3.1.1 | 晶格与晶胞 | 34 |
| 3.1.2 | 晶面及晶面指数 | 34 |
| 3.1.3 | 多相催化的步骤 | 38 |
| 3.2 | 催化剂的物理吸附与化学吸附 | 40 |
| 3.2.1 | 物理吸附与化学吸附 | 41 |
| 3.2.2 | 吸附位能曲线 | 41 |
| 3.2.3 | 吸附在催化中的应用 | 43 |
| 3.3 | 化学吸附类型和化学吸附态 | 44 |
| 3.3.1 | 活化吸附与非活化吸附 | 44 |
| 3.3.2 | 均匀吸附与非均匀吸附 | 45 |
| 3.3.3 | 解离吸附与缔合吸附 | 45 |
| 3.3.4 | 吸附态和吸附化学键 | 45 |
| 3.4 | 吸附平衡与等温方程 | 50 |
| 3.4.1 | 吸附等温线 | 50 |
| 3.4.2 | 吉布斯 (Gibbs) 吸附等温线的分类 | 51 |
| 3.4.3 | 兰缪尔 (Langmuir) 吸附等温方程 | 53 |
| 3.4.4 | 弗伦德利希 (Freundlich) 吸附等温式 | 54 |
| 3.4.5 | 乔姆金 (Тёмкин) 吸附等温式 | 55 |
| 3.4.6 | ВЕТ 吸附等温式 | 55 |
| 3.5 | 催化剂的宏观结构 | 57 |
| 3.5.1 | 催化剂的表面积 | 57 |
| 3.5.2 | 催化剂的密度 | 58 |
| 3.5.3 | 催化剂的平均孔半径 | 59 |
| | 思考题 | 60 |
| 4 | 固体酸碱催化剂及其作用机理 | 61 |
| 4.1 | 固体酸、碱的定义和分类 | 61 |
| 4.1.1 | 酸碱的定义与分类 | 61 |
| 4.1.2 | 固体酸碱的定义 | 62 |
| 4.1.3 | 固体酸碱的分类 | 63 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 4.2 固体酸、碱中心的形成与结构 | 65 |
| 4.2.1 无机酸的酸中心 | 65 |
| 4.2.2 金属盐的酸中心 | 65 |
| 4.2.3 阳离子交换树脂的酸中心 | 66 |
| 4.2.4 金属氧化物的酸碱中心 | 67 |
| 4.2.5 二元混合金属氧化物酸中心的形成 | 67 |
| 4.2.6 杂多酸化合物酸中心的形成 | 68 |
| 4.3 固体表面的酸性质及其测定 | 69 |
| 4.3.1 酸位的类型及其鉴定 | 69 |
| 4.3.2 酸中心的强度 | 70 |
| 4.3.3 酸中心的浓度 | 72 |
| 4.4 超强酸 | 73 |
| 4.4.1 固体超强酸分类 | 74 |
| 4.4.2 M_xO_y 型固体超强酸 | 75 |
| 4.4.3 负载金属氧化物的固体超强酸 | 76 |
| 4.4.4 固体超强酸在石油化工中的应用 | 76 |
| 4.5 酸碱催化作用机理 | 78 |
| 4.5.1 均相酸碱催化 | 78 |
| 4.5.2 多相酸碱催化 | 79 |
| 4.5.3 酸位的性质与催化作用的关系 | 82 |
| 4.5.4 酸中心类型与催化活性、选择性的关系 | 82 |
| 4.5.5 酸中心强度与催化活性、选择性的关系 | 83 |
| 4.5.6 酸浓度与催化活性的关系 | 84 |
| 4.6 固体酸催化剂工业应用 | 84 |
| 4.6.1 石油裂解 | 84 |
| 4.6.2 杂多酸化合物及其催化作用 | 85 |
| 4.6.3 离子交换树脂催化及其催化作用 | 87 |
| 思考题 | 90 |
| 5 金属催化剂及其作用机理 | 91 |
| 5.1 金属催化剂的分类与特征 | 91 |
| 5.2 金属催化剂表面上的化学吸附及其应用 | 93 |
| 5.2.1 金属的电子组态与气体吸附能力间的关系 | 93 |
| 5.2.2 金属催化剂的化学吸附与催化性能的关系 | 95 |
| 5.3 金属催化剂电子结构与催化作用的关系 | 97 |
| 5.3.1 能带理论 | 97 |
| 5.3.2 价键理论 | 100 |
| 5.3.3 配位场理论 | 101 |
| 5.4 金属表面几何因素与催化活性 | 102 |

| | | |
|----------|--------------------------|------------|
| 5.4.1 | 原子间距 | 102 |
| 5.4.2 | 晶格结构 | 102 |
| 5.4.3 | 金属催化剂催化活性的经验规则 | 104 |
| 5.5 | 负载型金属催化剂的催化活性 | 105 |
| 5.5.1 | 金属分散度与催化活性的关系 | 105 |
| 5.5.2 | 金属分散度的测定 | 106 |
| 5.5.3 | 金属催化反应的结构敏感行为 | 108 |
| 5.5.4 | 金属与载体之间的相互作用 | 109 |
| 5.5.5 | 金属与载体之间的溢流现象 | 110 |
| 5.5.6 | 金属与载体之间的调变 | 111 |
| 5.5.7 | 负载型金属催化剂的应用 | 112 |
| 5.6 | 合金催化剂及其催化作用 | 114 |
| 5.6.1 | 合金的分类 | 114 |
| 5.6.2 | 合金催化剂的类型及其催化特征 | 115 |
| 5.6.3 | 合金的表面富集 | 116 |
| 5.6.4 | 合金的电子效应与催化作用关系 | 116 |
| 5.7 | 合金催化剂的研究进展——非晶态合金 | 118 |
| 5.7.1 | 非晶态合金催化剂的特征 | 118 |
| 5.7.2 | 非晶态合金催化剂的研发热点 | 118 |
| | 思考题 | 119 |
| 6 | 分子筛结构及其催化作用 | 120 |
| 6.1 | 分子筛的结构构型 | 120 |
| 6.1.1 | 分子筛的结构单元 | 121 |
| 6.1.2 | 分子筛的骨架结构 | 124 |
| 6.2 | 分子筛的生成机理 | 126 |
| 6.2.1 | 固相转变机理 | 126 |
| 6.2.2 | 液相转变机理 | 126 |
| 6.2.3 | 双相转变机理 | 127 |
| 6.3 | 分子筛催化剂的择形催化作用 | 128 |
| 6.3.1 | 反应物择形性 | 129 |
| 6.3.2 | 产物择形性 | 129 |
| 6.3.3 | 约束过渡态择形性 | 130 |
| 6.3.4 | 分子穿行控制 | 131 |
| 6.4 | 分子筛催化剂的催化性能调变 | 132 |
| 6.5 | 分子筛催化剂的制备 | 133 |
| 6.5.1 | 分子筛催化剂的合成方法 | 133 |
| 6.5.2 | 常用分子筛的制备 | 136 |
| 6.6 | 介孔分子筛催化剂及其催化应用 | 136 |

| | | |
|----------|--------------------------|------------|
| 6.6.1 | 介孔分子筛的合成 | 136 |
| 6.6.2 | 介孔分子筛的合成机理研究 | 138 |
| 6.6.3 | 介孔分子筛的改性 | 141 |
| 6.6.4 | 介孔分子筛的催化应用 | 142 |
| | 思考题 | 144 |
| 7 | 燃料工业催化技术与环境友好催化技术 | 145 |
| 7.1 | 当前能源的结构及存在的问题 | 145 |
| 7.2 | 资源和环境对能源开发的制约 | 146 |
| 7.3 | 氢能与“氢经济” | 147 |
| 7.3.1 | 氢的性质及特点 | 147 |
| 7.3.2 | 氢的生产、储存和运输 | 148 |
| 7.3.3 | 粉末半导体对水的光催化分解制氢 | 150 |
| 7.4 | 燃料电池 | 151 |
| 7.4.1 | 燃料电池的工作原理 | 151 |
| 7.4.2 | 燃料电池的类型 | 153 |
| 7.4.3 | 燃料电池的应用前景 | 154 |
| 7.4.4 | 燃料电池使用的催化剂 | 155 |
| 7.5 | 环境友好的催化技术 | 156 |
| 7.5.1 | 环保催化 | 156 |
| 7.5.2 | 化学传感器 | 160 |
| 7.5.3 | 家电用催化剂 | 162 |
| | 思考题 | 164 |
| 8 | 工业催化中的冶金技术及其应用 | 165 |
| 8.1 | 尾气净化催化装置中铂族金属的回收 | 165 |
| 8.1.1 | 火法过程 | 165 |
| 8.1.2 | 湿法过程 | 167 |
| 8.1.3 | 加压高温氰化 | 168 |
| 8.2 | 硝酸催化氧化氯化物浸出黄铜矿 | 169 |
| 8.2.1 | 浸出过程化学反应原理 | 169 |
| 8.2.2 | 氧化反应动力学原理 | 169 |
| 8.3 | 金铜精矿中性催化加压浸出预处理工艺 | 170 |
| 8.3.1 | 中性催化加压浸出原理 | 170 |
| 8.3.2 | 金铜精矿催化加压浸出机理 | 170 |
| 8.3.3 | 催化条件对加压浸出的影响 | 170 |
| 8.4 | 新催化技术在冶金工业的应用 | 174 |
| 8.4.1 | 利用粉体纳米晶化促进低温冶金反应 | 174 |
| 8.4.2 | 湿法冶锌新浸取技术及其进展 | 175 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 8.4.3 冶金工业废水、废气处理中的催化技术 | 176 |
| 8.5 生物催化浸出技术在铜工业中的应用 | 178 |
| 8.5.1 生物催化浸出铜技术发展概况 | 178 |
| 8.5.2 生物催化浸出过程中的细菌 | 178 |
| 8.5.3 生物催化浸出过程中作用机理 | 179 |
| 思考题 | 180 |
| 9 工业催化剂的制备 | 181 |
| 9.1 沉淀法 | 181 |
| 9.1.1 沉淀法类型 | 181 |
| 9.1.2 典型沉淀法生产工艺 | 182 |
| 9.1.3 沉淀物和沉淀剂的选择 | 182 |
| 9.1.4 影响沉淀的因素 | 184 |
| 9.1.5 沉淀法类型 | 186 |
| 9.1.6 沉淀的后处理过程 | 188 |
| 9.2 浸渍法 | 189 |
| 9.2.1 浸渍法工艺 | 190 |
| 9.2.2 浸渍法分类 | 191 |
| 9.2.3 影响浸渍法的因素 | 192 |
| 9.3 共混合法 | 193 |
| 9.4 熔融法 | 194 |
| 9.5 溶胶-凝胶法 | 195 |
| 9.5.1 溶胶-凝胶法的优缺点 | 195 |
| 9.5.2 基本原理 | 196 |
| 9.5.3 溶胶-凝胶法的过程 | 196 |
| 9.6 催化剂制备新技术 | 199 |
| 9.6.1 微乳液技术 | 199 |
| 9.6.2 超临界技术 | 204 |
| 9.6.3 等离子技术 | 205 |
| 9.6.4 微波技术 | 206 |
| 思考题 | 208 |
| 10 工业催化剂的设计 | 209 |
| 10.1 催化剂设计的程序和总体考虑 | 209 |
| 10.2 催化剂主要组分的设计 | 211 |
| 10.2.1 基于催化反应经验规则的主组分设计 | 212 |
| 10.2.2 基于反应物分子活化模式的主组分设计 | 213 |
| 10.3 助催化剂的选择与设计 | 215 |
| 10.3.1 助催化剂的种类与功能 | 215 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 10.3.2 助催化剂的设计 | 216 |
| 10.4 催化剂载体的选择与设计 | 218 |
| 10.4.1 催化剂载体的作用和种类 | 218 |
| 10.4.2 选择载体的原则和依据 | 221 |
| 10.5 工业催化剂宏观结构的设计与控制 | 222 |
| 10.5.1 催化剂颗粒的形状和大小的设计与控制 | 223 |
| 10.5.2 催化剂的比表面和孔结构的设计 | 225 |
| 10.5.3 催化剂机械强度的设计 | 227 |
| 10.5.4 催化剂活性组分分散度的设计 | 227 |
| 10.6 计算机辅助催化剂设计 | 228 |
| 10.6.1 计算机辅助催化剂分子设计的判据 | 228 |
| 10.6.2 计算机辅助催化剂分子设计的程序 | 229 |
| 10.6.3 计算机辅助催化剂分子设计举例 | 232 |
| 思考题 | 234 |
| 11 催化剂性能的评价、测试 | 235 |
| 11.1 催化剂活性测试的基本概念 | 235 |
| 11.1.1 活性测试的目标 | 235 |
| 11.1.2 实验室活性测试反应器的类型及应用 | 236 |
| 11.1.3 催化剂活性测定评价方法 | 240 |
| 11.2 催化剂宏观物性的测定 | 242 |
| 11.2.1 颗粒直径及粒径分布 | 243 |
| 11.2.2 机械强度测定 | 244 |
| 11.2.3 催化剂的热性质 | 244 |
| 11.2.4 催化剂比表面积和孔结构的测定 | 245 |
| 11.3 催化剂抗毒性能的评价 | 250 |
| 11.4 工业催化剂的失活 | 251 |
| 11.4.1 影响催化剂寿命的因素 | 251 |
| 11.4.2 催化剂寿命的测试 | 252 |
| 11.4.3 催化剂的中毒与烧结 | 252 |
| 11.4.4 催化剂失活的控制 | 254 |
| 11.5 工业催化剂的再生 | 256 |
| 11.6 工业催化剂的使用 | 258 |
| 11.6.1 催化剂的运输和装填 | 258 |
| 11.6.2 开、停车及钝化 | 259 |
| 思考题 | 260 |
| 12 工业催化剂的表征 | 261 |
| 12.1 X射线衍射技术 | 261 |

| | | |
|--------|----------------|-----|
| 12.1.1 | 基本原理 | 261 |
| 12.1.2 | XRD 的物相分析 | 262 |
| 12.1.3 | XRD 在催化剂研究中的应用 | 262 |
| 12.2 | 分子光谱技术 | 263 |
| 12.2.1 | 红外光谱技术 | 263 |
| 12.2.2 | 拉曼光谱技术 | 265 |
| 12.3 | 热分析技术 | 267 |
| 12.3.1 | 热重分析法 | 267 |
| 12.3.2 | 差热分析法 | 268 |
| 12.3.3 | 差示扫描量热法 | 268 |
| 12.3.4 | 热分析法在催化剂研究中的应用 | 269 |
| 12.4 | 电子能谱技术 | 269 |
| 12.4.1 | X 射线光电子能谱 | 270 |
| 12.4.2 | 紫外光电子能谱 | 271 |
| 12.4.3 | 俄歇电子能谱 | 272 |
| 12.5 | 共振谱技术 | 273 |
| 12.5.1 | 核磁共振技术 | 273 |
| 12.5.2 | 电子顺磁共振技术 | 276 |
| 12.6 | 电子显微技术 | 277 |
| 12.6.1 | 扫描电子显微镜 | 277 |
| 12.6.2 | 透射电子显微镜 | 278 |
| 12.6.3 | 扫描隧道显微镜 | 279 |
| 12.6.4 | 原子力显微镜 | 280 |
| 12.7 | 原位技术 | 281 |
| | 思考题 | 282 |
| | 参考文献 | 283 |

1 绪 论

1.1 催化科学的形成及其特点

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。因此，在化工领域，催化剂解决化学反应速率问题，催化作用属于动力学的范畴。具体来说，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。

催化科学是研究催化作用原理的一门科学，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，可以讲，催化剂是现代化学工业的“心脏”。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（如光敏材料、上转换材料），利用新能源（如太阳能、生物能）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。

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。而最早记载有“催化现象”的资料，可以追溯到四百多年前，1597年由德国炼金术士 A. Libavius 著的《Alchymia》一书。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 世纪初期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。1820 年，德国的 Döbereiner 发现铂粉可促进氢和氧的结合。1831 年，英国的 Philips 等发现 SO_2 在空气中氧化可使用铂为催化剂，这就是接触法生产硫酸的开始。

“催化现象”作为一个化学概念，则是在这之后数百年，于 1836 年才由瑞典化学家 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（二元）之外，还提出了“催化力（Catalysis）”一词，此词源于希腊文，“Cata”的意思是下降，而动词“lysis”的意思是分裂或破裂。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。在“催化力”概念出现后，借助催化手段进行的反应过程不断大量出现。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。

1838 年 Kuhlmann 实现反应 $\text{NO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$, 1863 年 Debus 实现硝基乙烷在铂黑存在时氢解生成乙醇和 NH_3 , 1874 年 Dewilde 提出在催化剂条件下, 不饱和烃类的加氢反应, 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(催化剂)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。

至于催化作用称为一门科学则是近百年的事情, 特别是化学热力学和化学动力学理论的发展, 为催化科学的形成奠定了基础。作为一门科学, 需要其基本原理和理论基础以及有利的研究手段。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。

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) 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。

(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。这些学科包括: 化学热力学、化学动力学、固体物理、表面化学、结构化学、量子化学、化工单元操作、化工设备等。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) 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。

1.2 工业催化的发展历史

古人曰: “要理解科学, 必先了解科学的历史”。从化学工业的发展历史来看, 催化过程和催化剂的开发应用, 经历了 3 个阶段。

1.2.1 工业催化的萌芽期

在 19 世纪后半叶至 20 世纪的前 20 年, 工业催化进入了工艺开发的萌芽时期。当时, 通过对反应动力学和吸附作用的研究, 对活性中心作了概念性的了解; 初萌的催化理论本质上是“化学的”。期间, 仍不缺少一些影响深远的研究成果, 例如: 1857 年发明了氯化铜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 SO_2 氧化制硫酸的催化工艺, 该工业奠定了硫酸工业的基础; 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, 这种 Ni 催化剂后来发展成著名的 Raney Ni

催化剂。1902年 Ostwald 开发了 NH_3 氧化为 NO 的工艺，为硝酸生产工艺的发展奠定了基础；同年 Sabatier 开发了催化加氢工艺，为油脂加氢工艺奠定了基础。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。1910年德国 Karlsruhe 大学 F. Haber 及其同事在 BASF 公司的赞助和支持下筛选出高活性、高稳定性和长寿命的熔铁催化剂（主要为 Fe-Al-K 多组元组分），成功地应用于 N_2 、 H_2 直接合成 NH_3 。该催化剂的开发为将来合成氨的工业化奠定了基础。表 1-1 列举了此阶段有关工业催化研究的重要发展。不难看出，这个阶段催化剂的发展相当缓慢，其工业应用也较少，而到了 1903~1935 年这个阶段，其催化剂的发展比较迅速。

表 1-1 1935 年以前发展的重要工业催化剂

| 年份 | 发明者 | 化学反应 | 催化剂 |
|------|------------------|--|--|
| 1785 | Deacon | 乙醇脱水 | 黏土 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) |
| 1818 | Thenard | H_2O_2 分解 | Pt |
| 1831 | Philips | $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ | Pt |
| 1838 | | $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | Pt |
| 1844 | Faraday | 乙烯氢化 | 铂黑 |
| 1857 | Deacon | $2\text{HCl} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | CuSO_4 |
| 1877 | Friedel-Crafts | 烃类缩合 | AlCl_3 |
| 1879 | | $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ | $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4/\text{硅藻土}$ |
| 1882 | Tollens 和 Loew | $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO}$ | Pt |
| 1903 | Sabatier | $\text{RCHO} \rightarrow \text{HCHO}$ | Ni |
| 1908 | Haber 等 | $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ | Fe、Os |
| 1909 | Bosch 和 Mittasch | $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ |
| 1913 | Schneider | $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{碳氢化合物}$ | CoO |
| | Mc, Afee | 石油裂解 | AlCl_3 |
| 1915 | Wimmer | 萘氢化 | Ni |
| 1916 | Wohl | 甲苯 \rightarrow 苯甲酸 | V_2O_5 、 MoO_3 |
| 1920 | Weiss 和 Dows | 苯 \rightarrow 马来酸酐 | V_2O_5 、 MoO_3 |
| 1923 | Fischer-Tropsch | $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ | $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| | BASF | $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CHOH}$ | $\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3$ |

1.2.2 工业催化的发展期

20 世纪 30~70 年代属于催化科学与技术快速发展时期。由于石油的大量开采，需要将石油中的重油转变为高辛烷值汽油的催化裂化工艺，石油炼制的一些重要催化加工过程都是在这一时期发展起来的。同时，对于催化理论的探讨也开始有所进展，多相催化剂原本的理论是以固体能带概念为基础的催化电子理论，这个理论采用固体能带模型，认为催化剂的性质是由能带效应控制的；这种模型主要考虑分子相互之间的“长程”作用，忽略了反应物和表面之间的“定域”作用；既没有考虑表面几何学，如暴露的晶面、表面原子的“边/面比”等；也没有考虑表面原子的化学性质。纯粹是一个“物理模型”，有

相当的局限性。因此，这个理论就逐渐为催化工作者所摒弃。

前面已经提到，Ipatieff 用白土作催化剂对烃类的转化作了许多开创性研究，如烃的脱氢、异构、加氢、叠合等。俄国十月革命后，Ipatieff 移居美国，并在 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。

1929 年法国 E. J. Houdry 开发了流化床催化裂化工艺 (FCC)。1937 年 Ipatieff 的学生 Haensel 创建了催化重整工艺，这是石油炼制的重大工艺，使全球炼油工业得以迅速发展起来。表 1-2 列举了此阶段发现的重要催化剂。

表 1-2 1930 ~ 1970 年之间发展的重要工业催化剂

| 年 份 | 发明者 | 化学反应 | 催化剂 |
|-------------|--------------------|--|--|
| 1930 | Exxon | $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ | $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 1931 | Reppe | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ |
| 1935 | Ipatieff | 苯烷基化 | H_3PO_4 |
| 1936 | Houdry | 石油裂化 | |
| 1937 | | 低密度聚乙烯 | |
| 1938 | | 加氢甲酰化 | |
| 1940 | Carter-Johnson | $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$ | $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| 1934 ~ 1942 | Exxon-Murphree | FCC | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 1948 | Hall | 异丙苯 \rightarrow 苯酚 | Na、Li、Cu、Ba 盐 |
| 1949 | | 汽油重整 | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 1953 | Ziegler | 高密度聚乙烯 | $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ |
| 1954 | Natta | 高密度聚丙烯 | $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ |
| 1956 | Smidt | $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{HCl} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2$ |
| 1957 ~ 1959 | Grasselli-Gallahan | $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C} \equiv \text{C} - \text{CN}$ | $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 1962 | Mobil Oil Co. | 石油裂解 | 沸石 |
| 1964 | | 加氢脱硫反应 | $\text{CoO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| | | $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$ | $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 1970 | | 汽车废气净化 | Pd 、 Pt 、 Rh/SiO_2 |

1.2.3 工业催化的成熟期

20 世纪 80 年代以来，催化理论获得了新的发展。尤其是对均相配合物催化的研究有了新的进展，由于该催化剂是比较简单的配合物分子，有一定的化学组成和几何构型；它在反应中和反应物形成的活化中间配合物又能被分离出来加以鉴定，因此，催化工作者能在配合物化学和金属有机化学的研究基础之上来探讨催化剂活性中心和催化反应机理等一系列催化的基本问题。这个阶段主要开发在特殊化学品及合成材料技术中已使用的新型催化剂，如固体超强酸（碱）催化剂、合成沸石催化剂、相转移催化剂、高分子催化剂等，并将它们应用于绿色化学工艺过程。

1980 年德国汉堡大学的 Kaminsky 和 Sinn 发明了烯烃聚合的茂金属催化剂，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