
探索催化剂的奥秘

〔日〕 大西孝治 著



化学工业出版社

81.297
109

探索催化剂的奥秘

〔日〕 大西孝治 著

蔡天锡 宋志玉 李 灿 译
李荣森 校

242867

化学工业出版社

(京)新登字039号

著 者 大西孝治
新化学ライブラリー/触媒-その秘密を探る
昭和62年5月25日 初版第1刷発行

編 者 社団 日本化学会
法人

発行者 佐久間裕三
発行所 大日本図書株式会社

探索催化剂的奥秘
蔡天锡 宋志玉 李 灿 译
李荣森 校

责任编辑: 王 琳 何曙霓
封面设计: 郑小红

化学工业出版社出版发行

〈北京和平里七区十六号楼〉

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $6\frac{3}{4}$ 字数148千字
1992年3月第1版 1992年3月北京第1次印刷
印 数 1—2,000
ISBN 7-5025-0925-9/TQ·540
定 价4.80元

内 容 提 要

本书是日本化学会编“新化学丛书”之一，介绍有关催化剂的知识。从催化剂的发现入手，以固体催化剂为主，系统地介绍了催化剂在工厂及日常生活中的作用、催化化学、催化反应、催化剂的研究等方面，内容通俗易懂，深入浅出。可供大专、本科生和有关专业的研究生、高中教师及与催化剂有关行业的工作人员参考。

本书由大连理工大学化工学院蔡天锡（前言、1~3章）、宋志玉（4~5章）和中国科学院大连化学物理研究所李灿（6~8章）翻译，大连化学物理研究所李荣森校。

中 译 本 序

对催化化学与表面科学有兴趣的中国读者能把此书作为入门书来阅读，这使我非常高兴。

此书译成中文有劳于大连理工大学化工学院化学系蔡天锡教授、宋志玉讲师及中国科学院大连化学物理研究所李灿博士。蔡教授曾在我们的研究所做过研究工作，他在催化化学上的研究很出色，而且日语水平也很高。李博士曾在我的研究室一起工作一年，他是非常优秀的年轻的研究工作者。对两位博士和宋先生为此书的翻译工作所付出的辛勤劳动表示由衷的谢意。

此书若能对中国的催化科学的发展有点用处，那将是一件幸慰的事。

东京工业大学资源化学研究所所长、教授

大西孝治

1990年7月

42521

前 言

如人们所云：新催化剂的发现产生新的化学工业，从本世纪初开始，随着催化剂的发现，大规模的化学工业相继发展起来，60年代诞生了生产我们生活中不可缺少的纤维和塑料的大型石油化学工业。随着这类化学工业的发展，一是产生了环境污染，二是由于石油等的大量消耗而使资源发生枯竭，这些能源问题都已成为世人瞩目的话题。解决环境污染与资源和能源问题，能起重要作用的仍是催化剂。

长期以来，催化剂主要是装填于化工厂的反应塔内，在人们看不到的地方起着重要作用。但是，自从汽车尾气造成大气污染成为社会问题、采用催化剂净化尾气开始，“催化剂”一词才广为世人所知。可是知其实情的人还是极少的。

本书是根据日本化学会的计划，委托作者撰写一本“通俗易懂的催化剂”书，作为新化学丛书之一出版的。但是即使“催化剂”一个词就包含有固体催化剂、络合催化剂、生物催化剂（酵母）等多种多样的内容，若把它整理和叙述得通俗易懂，实在使作者望洋兴叹。于是，作者把范围限制于本身的专业领域，即固体催化剂的范畴中，以催化剂是怎样发现的、用在什么地方、如何研究催化剂的作用、现在已了解到何等程度等问题为中心，用典型的例子，力求叙述得通俗易懂，写成此书。本书可供大专、大学本科和部分研究生院的学生，高中教师和从事与催化剂有关专业的工作人员参考。

第1~3章，从催化剂的发明史话，直到催化剂在工厂和家

庭中得到应用及在解决环境污染和资源能源的问题上如何起作用等，都概要地作了叙述；第4章，概要地浅近说明了催化化学的总概貌；第5~8章，阐述了催化反应是怎样进行的，在催化作用的研究中如何利用了最近迅速发展起来的新测定技术。当今催化剂研究是依赖于新测定技术的发展而发展的，从这个观点出发，对测定方法也作了比较详细的叙述。前几年，在美国有一份报告谈及，从现在起直至21世纪，在化学领域中不得不进行某些方面的研究，其中首先提到的是，化学反应和催化化学的发展今后将成为越来越重要的领域。可以说催化化学是今后变化无穷的学术领域。

本书中阐述的内容是以作者的主观和不够全面的知识和实验事实为基础撰写的，由于作者能力有限，在说明和表达等方面恐怕多有不足之处，请读者指正。本书如果有助于那些对化学的趣味性、催化剂的重要性持有哪怕是少许的关心和想要迈入这一领域从事工作的人们增加勇气的话，那将是对作者的莫大幸慰。

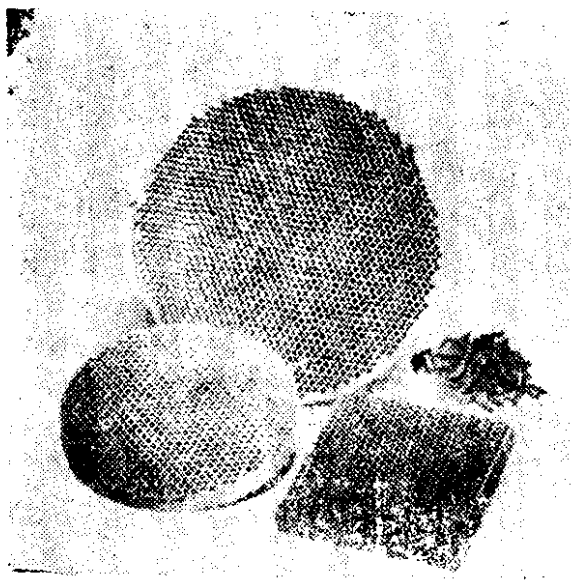
目 录

1. 催化剂与我们生活的关系	1
1.1 家庭用催化剂	3
2. 催化剂的发现产生出化学工业	11
2.1 催化作用发现史话	12
2.2 催化作用与人类的关系	15
2.3 合成氨催化剂的开发	16
2.4 齐格勒·纳塔催化剂	25
2.5 石油化学工业中催化剂的作用	30
3. 与环境保护、资源、能源有关的催化剂	38
3.1 净化尾气的催化剂	39
3.2 与资源、能源有关的催化剂	45
3.3 甲醇的合成	56
3.4 由甲醇合成燃料	57
3.5 燃料电池（直流发电机）	61
3.6 太阳光与光催化剂	63
4. 化学反应与催化反应	71
4.1 化学反应与化学热力学	72
4.2 化学平衡	75
4.3 反应速度	77
4.4 反应速度与温度的关系	78
4.5 无催化剂反应与催化反应的活化能	80
4.6 反应机理及反应速度的控制步骤	81
4.7 催化剂与催化反应	82

4.8	固体催化剂的制备	88
4.9	定向聚合催化剂	90
5.	催化作用的研究	98
5.1	催化剂与黑箱	100
5.2	催化剂表面与吸附	101
5.3	吸附与催化剂活性	105
5.4	吸附与选择性	107
5.5	观察吸附在催化剂表面上的分子	108
5.6	化学反应与催化作用机理	121
5.7	观察反应进行中的催化剂表面	125
5.8	在氧化物催化剂上甲酸的分解反应研究	126
5.9	水煤气变换反应	130
6.	催化剂的表面研究	133
6.1	俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 的概况	136
6.2	可以了解固体表面深度的信息	140
6.3	用AES研究金属表面	141
6.4	用AES研究合金表面	143
6.5	合金催化剂的表面组成与催化反应	146
6.6	实用催化剂的表面分析	147
6.7	ESCA的概况	149
6.8	铁催化剂表面的ESCA考察	152
6.9	负载金属催化剂表面的考察	155
6.10	电子能谱法与催化剂表面的研究	156
7.	清洁固体表面上的催化反应	158
7.1	单晶表面的结构	159
7.2	用LEED考察单晶表面	161
7.3	超高真空和表面洁净度	163
7.4	用EELS研究表面吸附物种	165
7.5	Pt(111)单晶上吸附的CO	166

7.6	H ₂ 及CO在钨单晶表面上的吸附	169
7.7	吸附在Cu(100)面上的甲酸离子	170
7.8	洁净固体表面上反应的研究	172
7.9	Fe单晶上N ₂ 的吸附与合成氨	173
7.10	洁净单晶模型催化剂	176
7.11	单晶模型催化剂上的反应	177
7.12	单晶模型催化剂与实用催化剂	181
8.	直接观察反应中的催化剂表面	185
8.1	EXAFS的概况	186
8.2	在负载催化剂上的应用	189
参考书目		193

1. 催化剂与我们生活的关系



排除油烟和臭味的住宅环保用催化剂

“催化剂”(catalyst)一词，从19世纪初叶起使用，但世上的人们从报纸上经常见到它还是最近的事情，大致是从大气污染等成了问题的70年代开始的。在那以前，它是在我们视察不到的化工厂的深处，悄悄地，然而数十年如一日持续不断地起着很重要的作用。

由于环境污染和化工厂的爆炸事故连续发生，每天报上把化工厂说成是祸害之源的时期有过这样一件事。在一次会上，某团体的女士发言说：“把危险、恶臭、散布污染的化工厂的产品从我们的生活中驱逐出去。”于是，在场的一位化学家说：

“那样的话，你将变成赤裸裸的人。你身上的东西，无论是穿

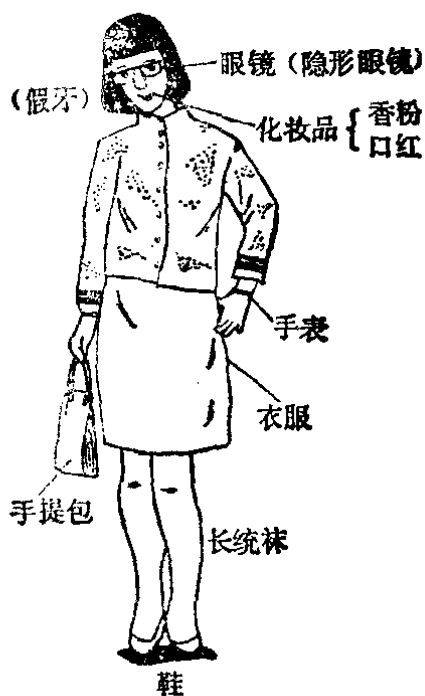


图 1.1 身边的物品中由“化学”做成的东西

的外衣、内衣、袜子，还是化妆品、眼镜、假牙、手表、鞋、伞、手提包……等等，你知道它们是用什么做的吗？它们多是用化工厂生产的原料做成的”（图1.1）。

并不是这位妇女对化学特别无知，很多人对化学的知识一般就是这个程度。用化工厂生产的原料制成的物品不仅仅是身上穿的，还有医疗用的药品，人造奶油及调味品等食品系列，水泥、涂料、建筑材料等住宅系列，电器产品，汽车、电车、飞机等运输系列……以上虽然是随想随列

出来的，但不管怎样，我们的生活中很难找到与化工厂没有关系的日用品。这样，日常所见的几乎所有东西都是在化工厂制造的。所以，不了解它的好处，只注意坏处，这是非常遗憾的事情。

由此看来，很多人只具有对化工厂制造的平常看得见的产品的知识，那么对于在工厂中为制造这些产品连外观都不让见到的、在热的反应管中工作的催化剂，即使无人知道，那也没有办法。

我们的生活和化学工业密切相关，化学工业的庞大支柱就是“催化剂”。如后所述，曾经有过这样的时代，随着新催化剂的发现，大型化学工业得到了发展。成为近代化学工业发展基础的合成氨工业的铁催化剂的发现，以及成为石油化学工业与高分子合成工业开端的钛系列催化剂的发现等就是其典型的例子。

叙述在工厂中使用的催化剂之前，先从读者身边能看到、听到的与家庭用品有关的催化剂（民用催化剂）开始说起。

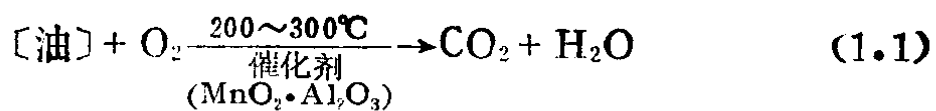
1.1 家庭用催化剂

10年前，一提到催化剂，想到的只是化工厂中用的东西。不过，出现汽车尾气问题以来，人们也开始感觉到“催化剂”这一物质，但是，总不会没有人想到在自家的器具上采用催化剂吧？

1.1.1 无烟烤鱼器和无臭煤油炉

烤油脂丰富的鲭鱼和秋刀鱼时冒出大量的烟。若是宽敞的独门独户的房子，烟和味也许能引起食欲，可是在狭小的密室厨房内，烟和味让人受不了。

烤鱼时渗出油，由于油的不完全燃烧才冒烟。若想消除烟，只要让油完全燃烧就可以了。油的主要成分是由碳、氢和氧组成的羧酸类，例如硬脂酸（ $C_{17}H_{35}COOH$ ）和油酸（ $C_{17}H_{33}COOH$ ）及其酯，但这种酸难以完全燃烧。所以，使用助氧化催化剂促进油脂与氧反应，使之完全燃烧变成二氧化碳（ CO_2 ）和水蒸汽（ H_2O ）即可，即



H₂O和CO₂也都无味无害，烟就没有了（参看图1.2）。

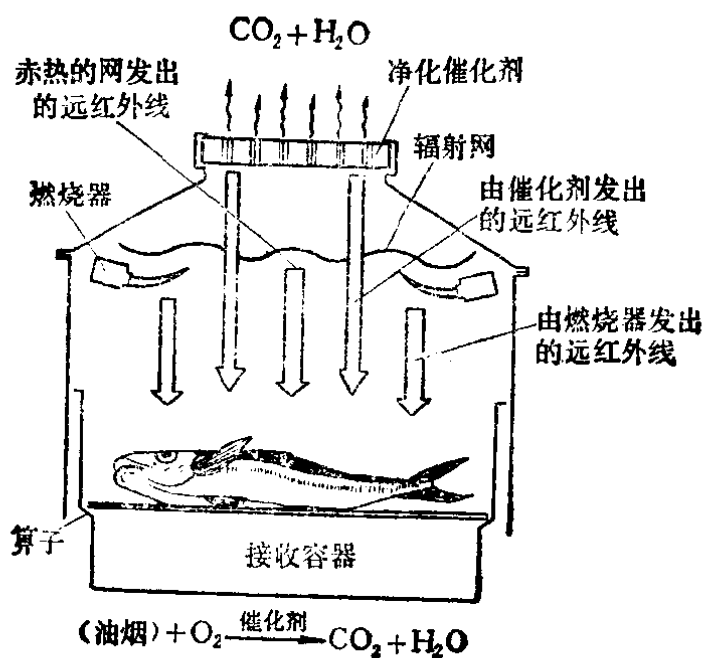
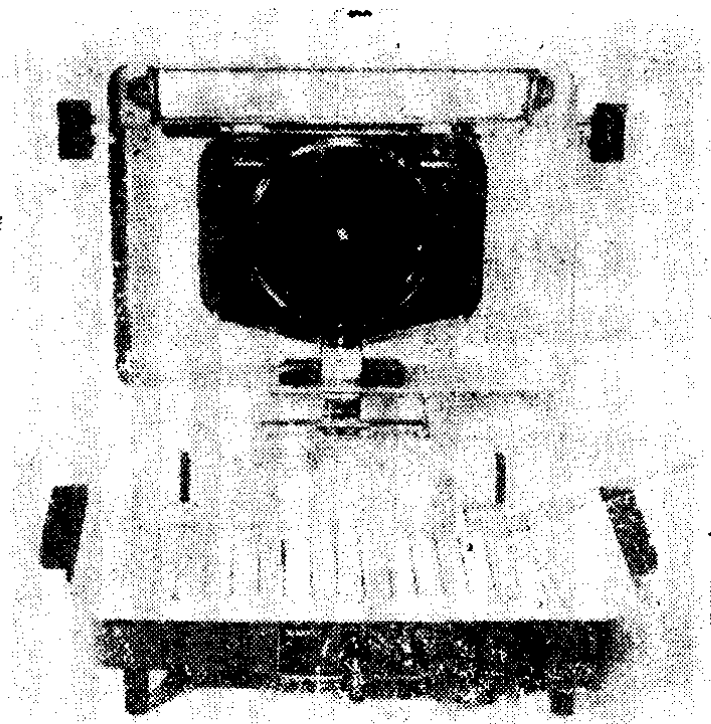


图 1.2 无烟烤鱼器

不仅是鱼烹调时产生的油与烟，还有从煤油炉冒出的油味与烟，也完全一样，可使用催化剂使之完全燃烧变成水蒸汽和二氧化碳，这样就无臭无毒了。最近市售的烹调器中安装的催化剂是氧化锰($\gamma\text{-MnO}_2$)和氧化铝(Al_2O_3)、氧化铁混合成型的产品。这样，在烤鱼器、微波炉、煤油炉等住房环境的改善当中，家庭用催化剂活跃起来了(图1.3)。

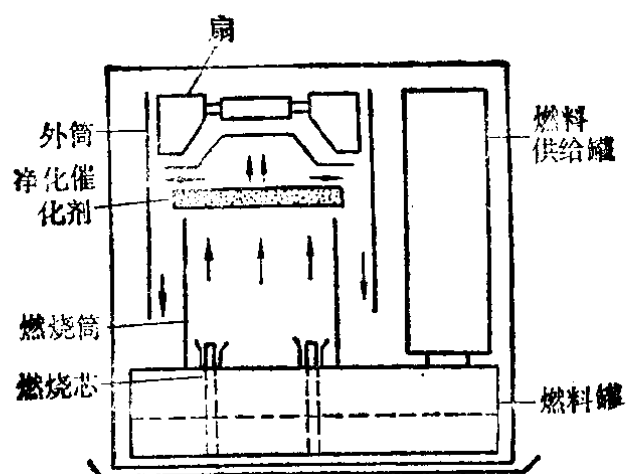
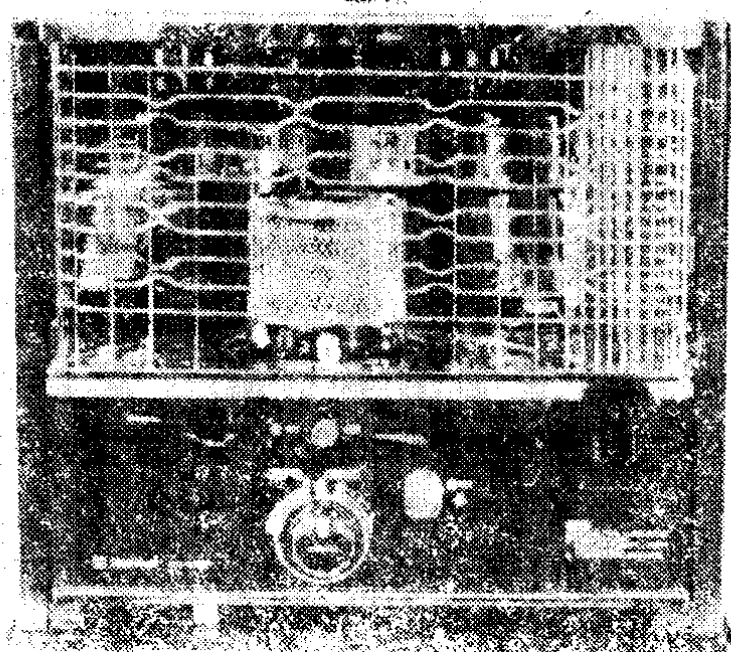
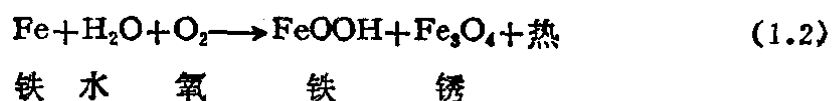


图 1.3 装有催化剂的手提式煤油炉

1.1.2 一次性怀炉

一次性怀炉上市虽然仅有几年，但迅速得到普及，已成为从寒冷冬季的日常生活到滑雪、滑冰、登山等在寒冷地方的取暖方面不可缺少的物品。手提加热器(handy heater)出口美国和加拿大。据说，美国里根总统说这是“日本本世纪最伟大的发明”。

原理说起来很简单，用催化剂促进铁氧化（生锈）时的放热效应，利用它产生的热。



我们熟悉这样一个现象，在陆地上铁生锈的速度不那么快，但在海滨附近很快生锈。也就是食盐充当了铁生锈时的催化剂。把铁生锈时放出的热通过改变催化剂的成分和量加以调节，使之长时间保持在适当温度，精心设计制成的取暖装置就是一次性怀炉。

原料为铁粉，加上水、木屑（最近使用吸水性好的聚合物）、食盐及活性炭混合而成，所有的原料全是价廉和无害的。如果捅破怀炉的外袋，氧气通过带有通气孔的中袋进入内部，很快发生铁的氧化，开始放热。作为怀炉，温度过高或过低都

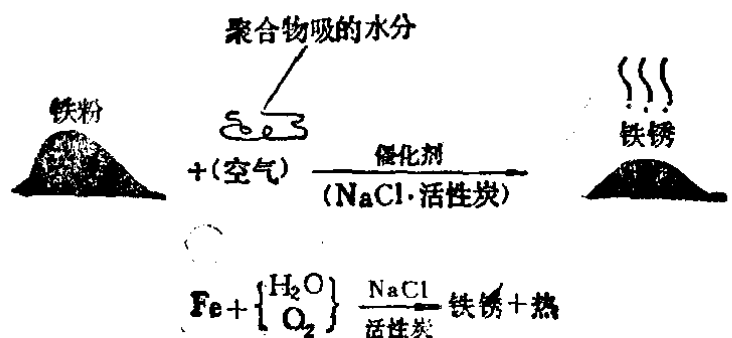


图 1.4 一次性怀炉

不合用，为长时间保持合适的温度，要适当调节原料比和与空气的接触等。通常，锈是我们生活之敌，但利用催化剂把它积极利用，使之成为对我们的生活直接有用之物的这项发明，或许可称为本世纪理想的发明（图1.4）。

1.1.3 不需要补充水的电池

对开汽车的人来说，可能很熟悉汽车尾气净化的催化剂。这个催化剂将留到后面介绍，这里想说的是使用催化剂而不需要补充水的电池。通常的铅电池在使用时，电池内由于水电解产生的氧和氢逸出到外面而水量逐渐减少，但使用Pd和Pt催化剂可使氧和氢又复原成水，使水量总是保持不变。

通常若把氧和氢的混合气体室温下就那么放置的话，到何时也不会发生反应。倘若把Pt或Pd粉作为催化剂加进上述气体中，则即使在室温下也发生爆炸性反应，生成水。这作为表明催化剂效能的一例，是人们所熟悉的。

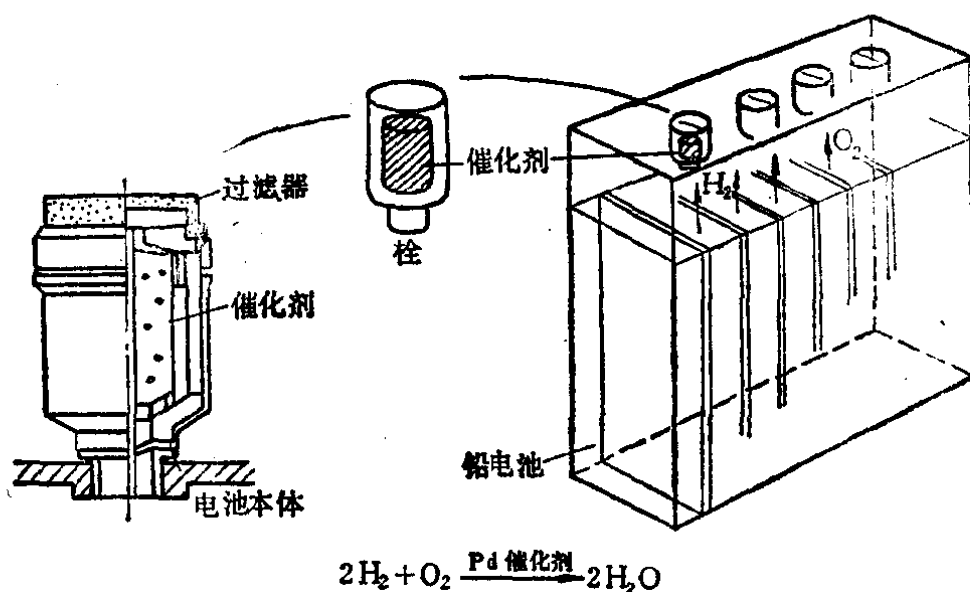
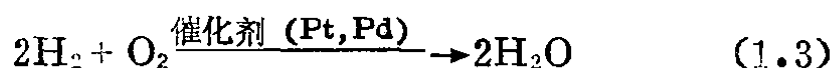


图 1.5 不需要补充水的密闭型铅电池