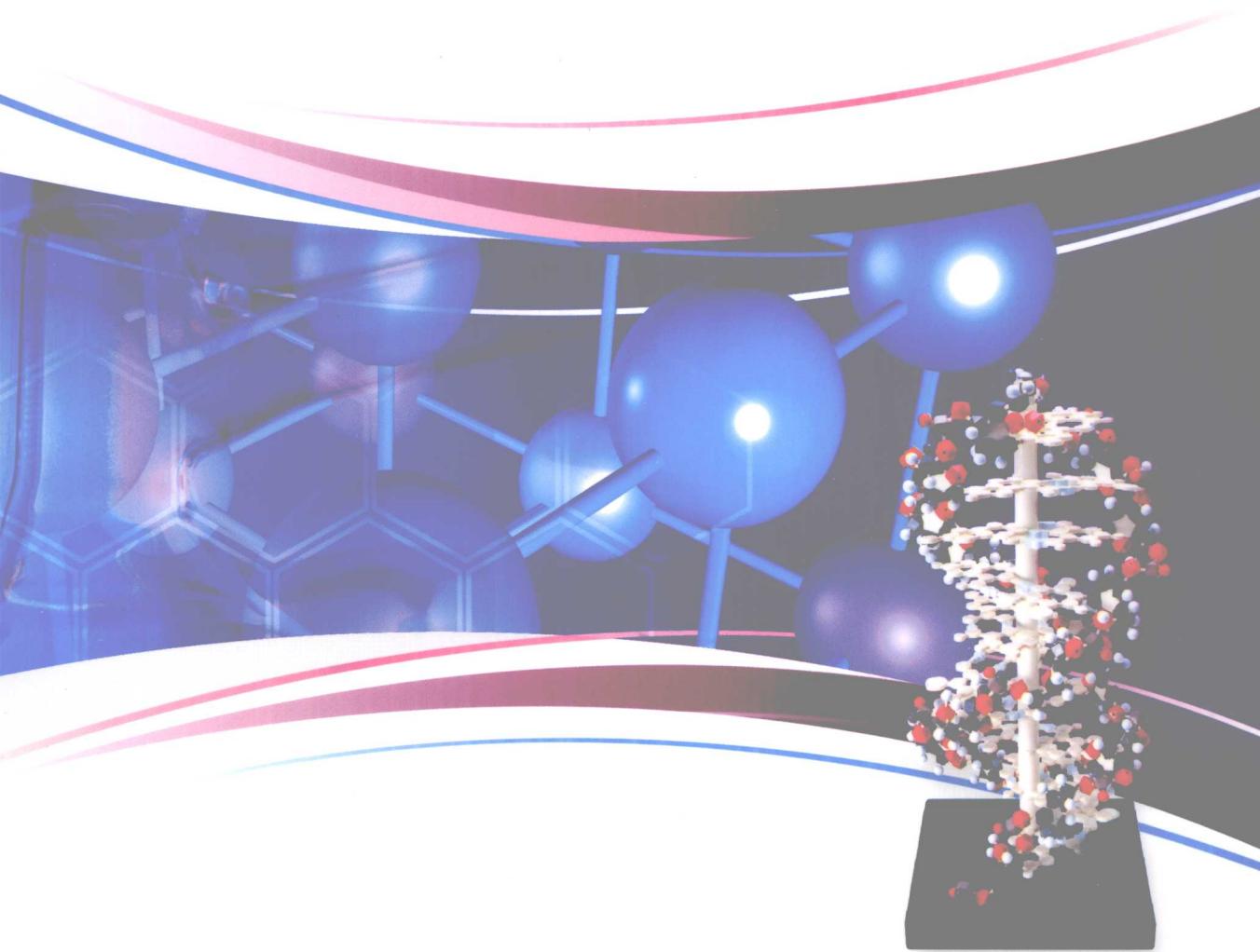


吴越 著

Basis of Applied Catalysis

应用催化基础



化学工业出版社

应用催化基础

吴越 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书内容精练,全面、系统地阐述了催化工艺开发过程中所涉及的基础问题。

全书共分4个部分。前三章为通论部分,即从催化的发展历史、现代催化工业和以化学为基础概括出的共识三个层面,总括了催化的现代成就和水平。第四至九章分类阐述了均相(酸、碱催化,配位催化)催化剂、生物(酶)催化剂、金属(合金)催化剂、酸-碱型氧化物催化剂和氧化-还原型氧化物催化剂等各自的特征和作用本质。第十章根据催化剂的织构、结构和表面性质,扼要介绍了测定这些性质的一些有代表性的表征方法。最后,在催化剂的制备(第十一章)和催化反应工艺(第十二章)中,分别探讨了有望优化实际使用中的催化剂性能的途径。

本书可供科研院所、企业、高等院校中从事与催化有关的研究人员参考,也可作为高等院校本科生、研究生教学之用。

图书在版编目(CIP)数据

应用催化基础/吴越著. —北京:化学工业出版社,
2008.11
ISBN 978-7-122-03729-9

I. 应… II. 吴… III. 催化剂-生产工艺 IV. TQ426.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第141620号

责任编辑:成荣霞

装帧设计:张 辉

责任校对:郑 捷

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:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张32 字数833千字 2009年5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:89.00元

版权所有 违者必究

出版者的话

吴越先生是我国著名的催化化学家，他长期在中国科学院长春应用化学研究所工作，在催化理论和应用方面造诣颇深，他曾经编写过多部催化化学方面的著作，其中《催化化学》（上、下册）已成为催化领域的经典作品，在国内外具有深远的影响。这部《应用催化基础》是吴先生经过多年精心积累和总结推出的又一力作，本书全面、系统地阐述了催化工艺开发过程中所涉及的基础问题，内容精练。书中既有现代催化文献的归纳与综述，又有作者本人实践工作经验、体会和科研成果的概括与总结，充分反映了催化化学的现状和未来发展趋势，对于从事催化研究和应用的科研人员和工程技术人员，以及从事相关专业教学的师生具有极大的参考价值。

吴先生工作勤奋、严谨。为了早日将他的这部著作奉献给读者，他不顾近 80 岁高龄，笔耕不辍，并在出版合同规定时间内按时交出了书稿。吴先生的稿件，字里行间流露出他的智慧与辛苦。然而，正值我们编辑加工完毕，准备与吴先生处理稿件遗留问题之际，吴先生与世长辞的噩耗晴天霹雳般传到了北京。为了让吴先生的大作早日与读者见面，我们在悲痛之际，经过几番周折，找到了了解吴先生、熟悉吴先生，身为吴先生学生的长春应用化学研究所的杨向光教授，请求他的帮忙。为了完成吴先生的遗愿，完成稿件出书前的后续工作，杨教授爽快地答应了我们的请求。他对我们提出的遗留问题一一作了答复，并对书稿进行了多次反复核校和必要的文字润色。现在，这部《应用催化基础》就要问世了，特此告慰吴越先生的在天之灵。在这里，我们要衷心感谢杨向光教授为本书顺利出版所付出的辛勤劳动。

化学工业出版社
2009 年 1 月

前言

“催化”是一个应用范围广、实用性强、基础面宽、精髓的理论与实践兼容并蓄的领域。笔者曾在《催化化学》(上、下册)一书中就其化学内涵做过详细阐述,在《现代催化原理》一书中又对当前这个领域内的一些前沿科学问题做过探讨。据业内人士反映,这两本书不太适合学生参考,尤其是工科学生。因此,化学工业出版社希望笔者能在以往工作的基础上,编写这本实用且应用性较强的催化基础方面的书籍。

笔者认为,作为一个催化工作者,无论是现在还是将来,所应必备的基础知识应该与开发催化工艺过程有关。众所周知,一个催化工艺的开发,即从催化反应、催化剂的研究到实际生产应用,都要经历几个相互衔接的阶段,循序渐进。开发催化工艺的这种连贯性,主要来之于过程中各阶段有一个共同的基础——化学。根据笔者在《现代催化原理》一书中对“催化”这一学科所作分析:催化的基础是化学。催化按其化学内涵分成:a. 催化化学——以开发“新”催化反应(工艺)和“新”催化剂为目标;b. 催化原理——为了阐明过程的化学本质。即使像催化剂已在开发阶段定型将走向工业化的阶段时,还是要以化学(化学工程——传质、传热对化学反应的影响)作为研究基础的。由此可见,催化工艺的开发,实际上只是以解决催化剂实际应用中各阶段的问题为目的。所以,催化工艺的开发过程常常被业内人士界定为应用催化,这是没有错的。《应用催化基础》一书即以此为导向,阐述催化工艺开发过程中所涉及的基础问题。

本书分4部分,共12章。

第一部分,通论。从三个层面:a. 催化(应用和基础)的发展历史(第一章);b. 现代重要催化工业(第二章);c. 在“化学”基础上建立起来的一些共识(第三章)。首先阐明了催化科学和技术的现代水平,通过介绍几个有时代特征的催化剂——合成氨催化剂、F-T合成催化剂、Ziegler-Natta聚合催化剂、分子筛裂解催化剂和汽车尾气净化催化剂等的开发和催化理论的建立过程,揭示了有许多理由可以用来强调催化科学和技术的兴起和发展,并指出一个不可忽略的推动力是化工产品原材料的更迭:天然植物资源→煤→石油(天然气)→天然植物资源。化工原材料的每一次更迭,都会涌现出不少新的催化工艺、新的催化剂和催化理论的发展。这里特别指出了,当前又面临一种新的抉择,即现在将从天然矿产资源(煤、石油、天然气)向绿色天然资源——绿色化工转化,这将又一次地可能给催化工艺的开发带来新的机遇。

催化理论的建立过程更加曲折,现在依然还在求索之中。40多年前,当人们开始用一些现代技术来研究固体催化剂时,人们抱着过分乐观的心态,扬言“多相催化这块荒地、化学工业的基石以及经验主义留下的一个堡垒,终于不得不开始感觉到高技术的强占而让出道路了”。认为通过超高真空技术和单晶的研究,就可以解决催化的理论问题。几十年过去了,虽然获得了相当成功,催化理论获得了显著的进展,例如,确认了Fe(111)晶面是合成氨铁催化剂中最具活性的晶面等。然而,就在最近(1999年),G. Somorjai提醒大家:“别忘了30年前Charles Kemball的警告,单晶方法只是前进中的途径,过于热衷,有可能会把人们自己禁锢在象牙塔的危险中。”他说道:“假如表面科学在催化领域内能够保持它的可信度,那么,现在就是我们离开单晶的舒适世界和转向实际的担载颗粒的时候了。”他相信:“于1998年逝世的Charles Kemball听到这些也会感到高兴的。”尽管如此,建立现代的催化

理论，虽非指日可待，但应该还是可以期望的。

通过这一部分的介绍，还可以看到，“催化”已有扎实的化学基础，介绍的每种已工业化的催化工艺，都含有基础化学、有关工程方面的叙述、原料供应和产品说明。

第二部分，各类催化剂的特点和作用原理。新催化剂的开发，归根到底，只是为一个反应找出合适的催化剂，以往这种寻找催化剂的工作被视为是一种技艺，无规律可循。现代催化研究已能把催化剂分类，概括出各类催化剂的特点，并逐渐掌握其作用本质。这些规律对开发新催化剂来说，作为基础，在一定程度上可以起到指导作用。本书将所有催化剂，即从最简单的质子酸 H^+ 催化剂，到较复杂的复合氧化物催化剂以及最复杂的生物催化剂（酶），分成：a. 均相催化——酸、碱催化和配位催化（第四章）；b. 生物催化剂及其催化作用（第五章）；c. 金属（合金）催化剂（第七章）；d. 金属氧化物催化剂（一）——酸-碱型（第八章）；e. 金属氧化物催化剂（二）——氧化-还原型（第九章），从催化化学和从催化原理角度分别概括出了各类催化剂的基本特点和作用本质；另外，由于金属（合金）和金属氧化物都是固体催化剂，同为一类“表面功能化的材料”，因此另立一章（第六章），从固体物理和化学的角度总结了这类催化剂的共性。

除此之外，在这一部分中，还对各类催化剂列举了一些正在开发中的、富有应用前景的催化工艺，以扩大读者的视野。

第三部分，催化剂的表征（第十章）。催化工艺的开发，现在已不局限于研究反应条件（温度、压力等）对催化剂性能的影响，催化剂的表征已成为不可或缺的信息。根据第九届国际催化会议（Calgary, Canada, 1988）对报告的统计，在约 250 篇报告中，不少于 78% 的研究结果是以催化剂的表征为基础的，其余的 22% 才主要涉及未经表征的催化剂上的反应。催化剂的表征在应用催化研究中已变得越来越重要。

催化剂的表征方法以往一般都按使用方法分类，本书则按催化剂的测定性质分成如下三类。

① 织构（textural）性质。即催化剂的宏观性质，包括表面积、密度、孔结构、孔径大小和孔分布。

② 结构（structural）性质。催化剂的催化性能取决于表面上原子水平上的化学组成和结构，所以不仅要知道有哪些化学元素，而且还要知道这些化学元素在表面上的确切位置和形成什么样的结构才是最具有活性的。在原子水平上进行表征，就需要确定晶体的结构、空间群、晶胞大小、原子坐标和最后原子周围的密度分布等，包括决定主相的化学计量、均一性和氧化态等。显然，这里经常使用的方法有 X 射线衍射分析（XRD）、电子显微镜（TEM、SEM）、红外光谱（IR）和热分析技术等。

③ 表面（surface）性质。为了了解表面过程，即在表面上发生的化学（催化作用），知道表面分子的表面化学键的形成和断裂是必要的。这就需要获得表面上原子和分子的信息，即它们在表面上的精确吸附部位和表面化学键的键强、键长和键角以及这些对反应性能的影响等。所有这些只能通过表面光谱学的研究才能获得。表面光谱因催化剂对光子、电子、中子以及离子的吸收、发射以及散射而有多种方法，这里只能择要地介绍有限的几种，例如以光子、电子能量交换为基础的 LEED、XPS、UPS、AES、EXAFS 和 HREELS 等，以及以离子能量交换为基础的 SIMS 和 LEIS 等。

第四部分，和催化工艺有关的基础。这里着重讨论了两方面的问题。一方面，催化剂的制备和成型（十一章）。从沉淀法、水热合成法、制陶法的一般原理和机理出发，着重介绍了结构单一的催化剂载体（ SiO_2 、 Al_2O_3 和碳）和复合氧化物催化剂（沸石、钙钛石、尖晶石等）以及载担型催化剂的制备方法；对载担型催化剂还特别关注了制法与表面化学之间的

关系。整个介绍是分子水平的。另一方面，催化剂的工业应用。这里有许多限制，但本质上都是宏观的。本书给出的是催化反应工艺方面的，涉及的也是这种宏观考虑，仅简要介绍了两种模型反应器和工业反应器中的传输和动力学现象。

限于笔者的水平，加上成书的时间又比较匆促，书中有不当之处在所难免，敬请学者、专家及有关读者不吝赐教，予以批评、指正，不胜感激。

本书得以付梓，全仗化学工业出版社的鼓励和帮助，谨志谢忱。

吴 越

2006 年 8 月 6 日

于中国科学院长春应用化学研究所

目 录

第一章 催化科学和技术的发展简史	1
第一节 催化概念的产生和形成 (1800~1900 年)	1
第二节 与工业有关的重要催化过程的开发	3
一、重无机化学工业中的催化过程 (1860~1940 年)	3
二、与石油炼制工业有关的催化过程 (1930~1960 年)	4
三、催化作用的物理化学基础 (1860~1940 年)	7
第三节 表面物理的冲击和新实验方法的诞生 (1945~1965 年)	9
第四节 经典的多相催化反应机理 (1950~1980 年)	12
第五节 表面敏感光谱学及其对催化的冲击 (1970~1999 年)	16
第六节 固态化学和多相催化剂的设计 (1975~1999 年)	21
第七节 开发中的新催化过程 (1975~1999 年)	23
一、多相催化中的手性反应	23
二、环保和能源催化 (1950~1999 年)	24
第八节 与催化有关的诺贝尔化学奖	26
参考文献	27
第二章 工业中的重要催化过程	30
第一节 重无机化学工业中的催化过程	30
一、氨的合成	31
二、硝酸的制造	35
三、硫酸的生产	38
第二节 石油炼制中的催化过程	42
一、流态化催化裂解 (FCC)	44
二、催化重整	48
三、低碳烷烃的异构	50
四、加氢处理过程	53
第三节 石油化工过程中的催化	54
一、同时生产苯乙烯和环氧丙烷 (SMPO 法)	55
二、由丁烷或苯生产顺丁烯二酸酐	57
三、丙烯氨氧化制丙烯腈	59
第四节 合成高分子材料工业	60
一、全同 (立构) 聚丙烯 (聚乙烯)	60
二、合成纤维尼龙-6 原料己内酰胺的生产	62
第五节 以合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 为原料的催化过程	64
一、合成甲醇	65
二、由甲醇羰基化合成乙酸	68
三、低碳烯烃氢甲酰化合成低碳醇	69

第六节 生物催化技术	70
一、亮氨酸的制备	72
二、除虫菊的制备	73
三、6-氨基青霉烷酸 (6-APA) 的生产	74
第七节 环保催化	75
一、控制机动车排放尾气的净化催化剂	75
二、水质净化中的光催化作用	77
第八节 与开发新能源有关的催化技术	78
一、燃料电池	78
二、水光解制氢	80
第九节 展望：绿色催化	85
参考文献	86
第三章 催化作用的化学基础	90
第一节 催化反应和催化剂	90
一、催化反应和催化剂的分类	90
二、催化剂在化学反应中的作用	94
第二节 催化剂作用的化学本质	100
一、反应分子 (底物) 的活化	100
二、催化剂的失活和再生	102
三、化学反应的电子概念	107
四、基元化学反应机理	108
五、晶体场和配位场理论简介	110
第三节 催化中的物理化学	120
一、催化反应热力学	121
二、催化反应动力学	128
三、催化剂结构对催化性能的影响	139
参考文献	152
第四章 均相催化：酸、碱催化及配位催化	155
第一节 酸、碱催化剂及其作用机理	155
一、酸、碱的定义	155
二、一般酸、碱催化反应	156
三、特殊酸、碱催化反应	157
四、一般酸、碱和特殊酸、碱催化反应的区别	158
五、酸、碱协同催化反应	159
六、Brønsted 法则	160
七、Lewis 酸、碱催化反应	163
第二节 配合物催化剂及其作用机理	164
一、配合物催化剂	165
二、配合物催化剂的作用特点	166
三、配位催化中的基元反应	177
第三节 有代表性的重要均相催化剂	184

一、 α -烯烃聚合均相配合物催化剂	184
二、水溶液金属有机化学：双相催化	189
参考文献	196
第五章 生物催化剂（酶）及其催化作用	200
第一节 酶的组成、结构和功能简介	200
一、酶的分类和命名	201
二、酶的催化功能与特点	202
三、酶的化学组成	203
四、酶的结构	211
第二节 酶反应——典型的配位催化作用	215
第三节 由酶的催化作用获得的启迪	223
一、活性部位的组成和构型	224
二、催化作用力——互补原理	226
三、催化作用机理	228
四、催化剂活性的调节和控制——变构效应	234
第四节 生物催化剂（酶）的工业应用	237
一、采用生物催化工艺的依据	238
二、生物催化剂的应用领域	240
三、结论和展望	243
参考文献	244
第六章 多相催化剂（固体）：表面功能化的材料	246
第一节 表面结构	246
一、洁净表面的结构	246
二、再构表面和吸附质的结构	249
三、固体的能带结构	253
四、固体的振动	260
第二节 物理吸附、化学吸附和吸附动态学	261
一、相互作用的类型	262
二、键合部位的扩散	263
三、物理吸附	265
四、非解离化学吸附	266
五、解离化学吸附（ H_2 在简单的金属上）	269
六、决定金属反应性的因素	270
七、吸附/脱附中的微观可逆性	272
第三节 过渡金属氧化物催化剂的分子描述	275
一、体相过渡金属氧化物和含氧盐	276
二、不同表面氧物种的催化作用	280
三、在氧化物载体上淀积的过渡金属离子	281
参考文献	283
第七章 金属（合金）催化剂	287
第一节 金属催化剂的特征	287

第二节 过渡金属的催化作用	289
一、过渡金属催化作用中的几何因素	289
二、过渡金属催化作用中的能量因素	291
第三节 合金的催化作用：集团效应和配体效应	293
第四节 载担型金属催化剂	295
一、晶粒大小及其分布	295
二、金属和载体之间的相互作用	300
三、金属帮助的酸催化：酸和金属催化在反应机理上的共性	303
第五节 金属催化剂上的反应	305
一、和氢转移有关的烃类转化反应	305
二、氨的合成	311
三、氧化反应	314
四、 $\text{CO} + \text{H}_2$ 转化 (F-T 合成)	317
参考文献	327
第八章 金属氧化物催化剂 (一)——酸-碱型	332
第一节 固体酸和固体碱	333
一、简单固体酸和固体碱	333
二、混合氧化物固体酸和固体碱	335
三、复合氧化物固体酸和固体碱	336
第二节 有重要实际意义的固体酸、碱催化反应	345
一、石油裂解	346
二、择形催化	350
三、由甲醇制烃 (MTG)	354
四、以沸石为基础的开发中的催化剂	362
参考文献	364
第九章 金属氧化物催化剂 (二)——氧化-还原型	369
第一节 氧化-还原型氧化物催化剂的特点	369
第二节 氧化-还原型氧化物的协合效果	375
一、固溶体及其催化作用	377
二、复合氧化物及其催化作用	381
第三节 重要氧化-还原型工业催化剂举例——多种活性组分的协合作用	397
一、烯烃氧化的催化过程及工业催化剂	399
二、催化剂的作用机理	400
三、不同组分的功能	401
四、单相还是多相	404
参考文献	405
第十章 催化剂的表征	408
第一节 催化剂织构的表征	409
一、固体催化剂的形态——孔、孔分布、表面积和密度	409
二、测定固体催化剂形态特征的技术和方法	410
三、担载金属——金属的表面积、分散度和晶粒大小	417

四、固体催化剂的表面酸性和碱性	422
五、程序升温技术 (TPR、TPD、TPO 和 TPRS)	425
第二节 催化剂结构的表征	428
一、粉末 (多晶) X 射线衍射	428
二、电子显微镜	431
三、红外光谱	433
四、热分析技术	436
五、紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 光谱	439
第三节 表面光谱技术	441
一、电子光 (能) 谱	443
二、离子光 (能) 谱	451
三、结论和展望	453
参考文献	454
第十一章 催化剂的制备	457
第一节 结构单一的催化剂和载体	457
一、简单氧化物和单质	457
二、复合氧化物催化剂及载体	464
第二节 担载型催化剂的制备化学	471
第三节 固体催化材料的成型	475
参考文献	479
第十二章 催化反应工艺	481
第一节 工业催化反应器概述	481
一、间隙式反应器	481
二、用于气-液反应的连续流动反应器 (均相催化)	482
三、用于固体催化反应的连续流动反应器	483
第二节 理想的反应器: 数学描述	486
一、间歇式反应器	487
二、活塞流反应器 (PFR)	488
三、连续流搅拌槽反应器 (CSTR)	489
四、PFR 和 CSTR 的比较	490
第三节 和传输结合的反应	491
一、催化过程中物质的传输和传递	492
二、催化剂颗粒外部扩散 (外扩散区) 的限制	493
三、催化剂颗粒内部扩散 (内扩散区) 的限制	494
四、强孔性阻力区域内的反应行为	494
五、催化反应控制步骤的确定	495
参考文献	496
编后语	497

第一章 催化科学和技术的发展简史^[1]

最早记载有“催化现象”的资料，可以追溯到 1597 年由德国炼金术士 Libavius 著的“Alchymia”一书。而“催化作用”作为一个化学概念，则在这之后数百年，即 1836 年才由瑞典化学家 Berzelius 在他著名的“三元论”基础之上提出来。他认为具有催化作用的物质，除了与一般化合物一样，由电性相异（正、负）的两部分组成（二元）之外，还具有一种称之为催化力（katalytische kraft）的作用力，以和一般的化合物相区别。1894 年，德国化学家 Ostwald 认为催化剂是一种可以改变化学反应速度，而自己又不存在于产物之中的物质。一个世纪以来“催化”作为一门科学，无论在实际上，还是在理论上，都已有了极为丰富的内容，而且还处于不断发展之中，为了能对这门科学的现状，特别是对今后发展绘出一个大概的轮廓，回顾一下催化科学发展的历史不是没有益处的。古人说得好，“要了解科学，就必须知道它的历史（to understand science it is necessary to know it's history——Augusta Comte）”。

第一节 催化概念的产生和形成（1800~1900 年）^[2]

催化作用发展成为一个化学概念，首先应该归功于 Berzelius。他将 19 世纪初许多孤立进行的研究概括在一个称之为“催化力”的名词之中，并将“催化力”定义为“物质内在的一种潜在的能把特定温度下还沉睡着的‘亲和力’唤醒的能力”。这样的概念在当时被用来解释淀粉糖在酸的作用下转化成糖，过氧化氢在金属上的分解以及分散在酒精中的铂可使乙醇转化成醋酸等。另外，早在 1813 年 Prestley 等人发现红热瓷管中有铁、铜、银、金或铂时才能分解通过的氨。Dobereiner（三元论的创始人）有幸从 Weimar 处获得了一些白金，并把酒精氧化成醋酸^[3]，1823 年他把 H_2-O_2 混合气体通过铂时，铂变得很热，几天之后，他把氢通过放在空气中的铂，发现形成了火焰，这一直被认为是第一个点火机，但很快就被安全火柴取代了。

但是，Humphry 是第一个发现金属表面上两种气体间可以发生化学反应的，1817 年他在伦敦皇家学会的报告中，把这一发现描述成“一个新而奇怪的现象”，并将它开发成矿工安全灯。在安全灯中，把细铂丝固定在煤气焰上，当有更多的煤气被导入时，火焰就变得十分明显。Humphry 认为煤气和空气（氧）与热铂丝接触时，就能够无焰地结合，而使铂丝保持热的状态。只有铂丝和钨丝才有效，而铜、银、金和铁的都是无效的。显然，这是催化中关于选择性的最早报道。

在上述实验中，Humphry 得到了 Faraday 的帮助，但他们之间的相对贡献就不清楚了。另外，Edward 在 1820 年制成过具有极高活性的分散铂，甚至可以在室温下作为催化剂。

1932 年 Taylor 于 Faraday 年会上讨论气体在固体上的吸附时强调了 Faraday 对吸附问题的贡献。Faraday 这段时期对吸附工作的推动和他在其它领域内的发现一样，都是非常杰出的^[4]。Faraday 基于氢和氧在铂表面反应的研究认为，（吸附）现象与气体和固体内在的吸引力相结合的程度有关。他还研究了对吸附过程的阻碍作用，结论如下：在通常的情况

下，铂可使氢和氧结合释放出巨大能量，但外来物质在铂表面上凝缩使之污染并通过阻止氧和氢与铂接触来阻止氧和氢的反应。显然，这是他在吸附和表面中毒领域内早期做出的贡献。

对催化氧化做出显著贡献的还有 Henry(Henry 定律的提出人)，但 Dobereiner 是描述使用担载型铂的第一人，在中国黏土制成的球和海绵状铂催化剂上，乙烯可以阻碍氢和一氧化碳混合物的氧化，这就确认了表面中毒的概念。

在 Berzelius 引入催化概念之前，最后一个有明显贡献的是由 Micherlich 于 1833 年作出的，他把通过“接触”物质产生反应进行了概括，其中有醚的形成，醇氧化至乙酸，糖发酵和由醇加热生成乙烯。Berzelius 本人并未参与过催化的研究，和他曾在异构化概念中所作的贡献一样，只是把这一化学领域的实验结果作了概括。通过催化这个名词，描述了别人观察到的现象而已，但却做出了有效的贡献。Liebig 是通过和 Berzelius 通信后，提出了催化剂的功能就在于能克服阻碍不稳定物质进行化学变化和加速自身进行得很慢的过程的（惰性）。Liebig 也是 Berzelius 的批评者，他指出通过催化这个名词创造出一个新的力，这不仅没有说明什么，而且还是有害的，它会阻碍将来的研究。而且，看来，“催化”这个名词 Berzelius 早就是已知的了，其意义取自“分解”。这可以在 1597 年出版的由 Andreas Libavias 著的《炼丹术》“Alchemia”一书中找到。

在讨论 Berzelius 的成就时，Hartley 说过：“化学的确很幸运，它正在一年一年地变成独立的科学，同时，知识流的增长如此之快，使它已具备百科全书的意向，这些都是 Berzelius 敏锐的判断所引导的。”

关于催化应用的第一个报告应归功于 Philips，他于 1831 年取得了一项英国专利 (No. 6069)，名为制造通常称之为矾 (vitriol) 油的硫酸的改进工艺。另外还有 Kuhlman 于 1838 年在法国 Lille 科学委员会上报告的氨在铂上催化氧化制硝酸的结果。

在催化发展进程中，催化剂和反应速度之间的关系在当时引起过争论，Wilhelmy 通过蔗糖（酸）水解成右旋糖（葡萄糖）和左旋糖（果糖）的反应，使这一概念变得更加明确。他指出，在给定的时间内，反应速度和当时蔗糖的浓度成正比的 ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_{12} + C_6H_{12}O_6$)。所以，Ostwald(1909 年 Nobel 奖获得者) 声言，根据他的考虑，要引入反应速率 (velocity) 作为催化过程的判据。因为 1888 年，把催化剂看作在接触下的正在进行的反应的加速剂（或者抑制剂），是和当时催化剂能引发一个反应的观点不相容的。1895 年，他对催化作用给出了更加明确的定义^[5]：催化剂是可以改变一个反应的速率，但并不是能调整反应能量因素的物质。

联系到催化和可逆过程之间关系的一个最早的例子是 Lemoine 关于氢碘酸分解 ($2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ ，一个多相反应) 的研究以及 Bertholet 关于在酯化反应中（均相反应）达到平衡的研究。Lemoine(1877 年) 演示了在有铂石棉时，氢碘酸 350℃ 的分解可立即能达到 19%（极限值），但在没有催化剂时，在相同温度和 1atm(1atm=101325Pa) 压力下，超过 300h 极限值才达到 18.6%（极限值）。这种平衡关系确立之后，关于催化反应的研究得到了明显推动，并成为现代物理化学发展的主要组成部分。发现反应体系因催化剂作用达到平衡所需的时间要比体系中无催化剂时少得多，但是催化剂并不能移动平衡，因为平衡是和催化剂无关的。这正像 Lewis 和 Falkanstein 分别于 1906 年和 1907 年研究 Deacon 法制氯过程中清晰观察到的那样，随着这种平衡和催化讨论的深入，认为在可逆过程中，催化剂必须同时对正向和反向反应都应加速。例如一个加氢催化剂应该在反向的脱氢反应中也有同等的效果。

第二节 与工业有关的重要催化过程的开发

一、重无机化学工业中的催化过程（1860~1940 年）

合成氨的工业化生产被认为是催化历史上的第一次革命。Rideal 和 Taylor 于 1926 年曾对氢和氮的催化结合认为是现代物理和工程化学的一次最伟大的胜利。在他们所著的《理论和实践中的催化》一书中提供了一份详细的报告。他们认为在 1910 年于 Karlsruhe 会议上报告 Haber-Bosch 过程以前，关于合成氨的研究还有一些重要的进展。更详细的可从 Jenning 编写的（1991 年）《合成氨：基础和实践》一书中 Kenzi Tamaru 的报告中找到^[6]。

1865 年 Deville 观察氨在放电分解时从未发现过程的可逆性。Matignon 在工业化学会的开幕会议上总结专利文献时指出，Dufresne 在 1871 年的一个有关生产氧的专利中说过：“在这一操作中有大量的氮生成，为了利用这种气体，我把它通过热的铁，当再通过氢时，它吸收了氮，但放出的却是氨。”这就是 Matignon 所建议的降低氨生产价格的一种方法。

在 Haber 从事合成氨研究之前已有很多关于合成氨的专利，Haber 是 1904 年才从研究氢和氮之间的热力学平衡开始他合成氨工作的，并于 1905 年发表了与此相关的一项报告。尽管 Le Chatelier 早已报道了利用高压来合成氨，但由于偶然爆炸事件，炸死了一名助手，因此不得不中断这一试验。在合成氨成功地实现工业化生产中，Haber 的主要贡献在于他和 Le Rosaigno 共同完成了一批实验数据以及和 Van Oordt 共同确定了平衡数据。他得出结论，只要发现合适的催化剂，在室温下合成氨是可能的。

以后的问题是 Nerst 和 Haber 之间，在什么是正确的平衡浓度，特别是在高压下（30atm）存在着分歧。虽然在 1atm 压力铁和锰催化剂上获得了与平衡数据十分一致的结果，但这一过程是否是在商业上具有生命力依然有待确定，因为在 600℃ 和 200atm 压力下 NH_3 的浓度只有 8%。

BASF 是因该公司的 2 个工程师（Bosch 和 Mittasch）于 1909 年开始和 Haber 合作而对合成氨感兴趣的。1910 年在 Karlsruhe 会议上报告了使用 Os 为催化剂，在 175atm 下合成氨的成功结果。接着 BASF 就开始规划工业化生产氨，但需克服一系列困难，尤其值得提到的是工业规模的高温高压反应器。至于催化剂的制备，Mittasch 通过添加几种助剂使铁催化剂具有更好的性能成为实用催化剂。不过在此之前，已在 6000 个实验中选用了 2000 多种催化剂。

Haber 因成功地合成氨和 Bosch 对工业化学高压技术的贡献分别于 1918 年和 1931 年获得了 Nobel 奖。这里我们不能忘掉 Ostwald，他由于对氮的固定在基础物理化学方面的贡献，也获得了 1909 年的 Nobel 奖。

了解曾经是有机化学家的 Haber 是怎样和在物理化学方面已做出过特殊贡献的 Van't Hoff（1901 年 Nobel 奖获得者）以及 Arrhenius（1903 年 Nobel 奖获得者）和 Ostwald 等人相结合而且迅速发展了新的物理化学领域是很重要的。BASF 由于合成的靛蓝（indigo）在有机化学工业占据主要地位，而 Haber 和 Bosch（还有 Bergius，1931 年 Nobel 奖获得者）却在多相催化方面创造了一个新的地平线。这一发现完全和第一次世界大战期间欧洲处在一个转变时间相适应。第一个合成氨工厂 1915 年建在 Oppau，是通过水煤气在氧化铁上的催化转化（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）生成氢，是用空气和焦炭生成氮，每天可生产 20t 氨。

尽管 20 世纪在合成氨生产方面主要依赖于铁基催化剂，但是数十年以前 Tennison 等人在 BP 实验室发现了碱金属修饰的担载钨催化剂，较传统的铁催化剂具有更明显的优点。

氧化反应在早期发展的化学工业中占有重要地位，这是和 Dobereiner，Faraday 和

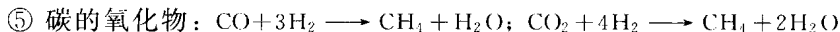
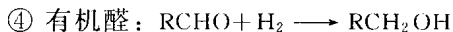
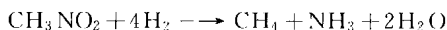
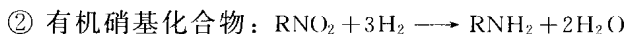
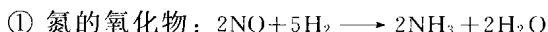
Grove 等人的贡献有关的。1812 年 Dobereiner 曾指出,氮的氧化物在二氧化硫氧化中的作用,并建议使用铂石棉作为催化剂。在 1831 年 Philips 可能是在工业规模上最早接受这一建议的。在 1875 年, Squire 和 Mesel 成功地用这一工艺生产出发烟硫酸 (oleum) 后,该方法才得到了迅速发展。在 19 世纪末变成了制造硫酸的方法,称之为“接触法”。Kneitsch 和 Kraus 受到平衡和动力学概念的影响,在 SO_2 氧化的研究中,他们测定了催化剂对反应速度的影响,理论推动他们用 PtO 和 PtO_2 这样一些起作用的中间化合物,去解释“接触法”的反应机理。

尽管法国化学家 Kuhlmann 在 1837 年已对氨氧化的研究取得了显著进展,直到 1903 年 Ostwald 和 Bauer 发表他们的实验结果后,氨氧化在技术上才得到迅速进展。1920 年,所有氨氧化的工厂都使用了铂作为催化剂。正如 Kuhlmann 于 1839 年第一个注意到的,存在铂对氨中杂质的敏感性问题,这里硫化氢和乙炔被认为是有毒的。1914~1920 年,开始了对非铂催化剂的研究,因为铂在战争期间变成了不易获得的资源。在“氧载体”概念的指导下,将那些具有确定结构的几种二元、三元混(复)合氧化物用于氨的氧化。不同的氧化态或者显著的氧化-还原性质乃是一种有效催化剂的重要参数。

二、与石油炼制工业有关的催化过程^[45] (1930~1960 年)

催化工业和有机化合物的加氢有着密切的渊源。第一个有关加氢的报告是在 19 世纪末由 Sabatier (获 1912 年 Nobel 奖) 提出来的,其中 Senderens 担当着极其重要的角色。此前已有一些关于加氢的研究。例如,由氧化氮催化还原合成氨,是由 Kuhlmann 在 1838 年报告的。1836 年, Debas 报告了在氢的存在下铂黑可以把亚硝基乙酯转化成乙醇和氨。Wilde 于 1874 年指出,不饱和烃是可以被氢化的。

从 1879 年开始, Sabatier 通过在巴黎科学院 Comptes Rendus 上发表一系列论文,企图确认催化加氢,即使用金属作为潜在的加氢催化剂将是一种应用广泛的过程。氢来自水电解过程,催化剂则有在低温下还原的活性铜,还有通过氧化物还原的镍、铁和钴,由于需要在较高温度下才能还原,而很易被烧结。此外,还有铂石棉。这些催化剂可以有效催化以下几个反应是:



这些研究成了 Sabatier 日后开发油脂加氢硬化工艺过程的基础。

20 世纪 30 年代是催化开始实现技术应用的时期,特别是 Ipatieff 在石油炼制和以石油为原料的化学品工业中的贡献是巨大的。在 Ipatieff 之前,使用的催化剂主要是Ⅷ族元素的金属,但是他在催化宝库中引入了氧化物,如氧化铝。1930 年,他由俄罗斯移民到美国,同时受雇于西北大学化学系和通用油产品公司 (UOP),那时他已 60 岁,但依然有着巨大的创造力,开发出了一种可用于丙烯迭合的固体磷酸催化剂,用以生产加入汽油中的添加剂和生产去污剂。在第二次世界大战期间,这个催化剂还被用来生产高品位的轰炸机燃料的重要组分异丙苯。另外,他还发现了烃类的烷基化和异构化反应,以制备高辛烷值的航空汽油,这些成果都是他在通用油产品公司和 Herman Pine 一起完成的。

在西北大学和 Ipatieff 一起工作的 Haensel 在催化重整方面做了大量工作,他是使用镍-

硅胶-氧化铝催化剂进行煤油加氢的第一人，从而产生了将整个汽油馏分在铂催化剂上去硫的概念。由氟化铝制得的氧化铝特别适合于制取高辛烷值汽油，而且不会因碳化严重而失活。1949年 UOP 在一次会议上用“铂重整”(platforming)命名了这一创新过程。1950年在美国大约只有 2% 汽油池是来自催化重整的，而在 20 世纪 50 年代后期就增加到了 30%。催化剂中铂含量只含有 3%，尽管在科学和技术上都已相当成功，但却很昂贵。在后期开发的催化剂中，铂的浓度已降低到了 0.2%~0.7%。这一进展主要是由 Chevron 开发出双金属 (Pt-Re) 催化剂做出的。

Bergius(1931 年获 Nobe 奖)在 Bertholet、Sabatier 和 Ipatieff 等人的工作基础上开发了煤的直接加氢过程。1943 年，德国已有 12 个工厂每年生产达 4 万吨的煤炼油，所用催化剂类似于油精制工业的催化剂。后者是 60 年前由 UOP 公司开发的，其中包括 Ipatieff、Pines 等人的贡献，也可以生产高辛烷值汽油，这种汽油在第二次世界大战中明显地提高了战斗机的作战能力。

高沸点石油的催化裂化可能是对材料加工和催化剂需求最大的工业催化过程。法国化学家 Houdry 在 1924~1928 年开发出一种固定床过程，这里催化剂是活化黏土，并使用了可循环操作的平行反应器。这种固定床过程后来被移动床过程和沸腾床过程所取代。从反应产物的商业价值看，催化裂解的优点远超过热裂解^[7]。对催化裂解，Whitemore 第一个提出了正碳离子，就是现在的烷基烯碳正离子机理。

Sun Oil 公司的 Thomas 于 1949 年根据 4 价硅和 3 价铝二者都和氧原子成四面体配位，对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的酸性质作出了解释：为了结构完整（电中性原则），需要补充一个额外的正离子。通过适当的制法，这个正离子可以是氢离子，在这样的情况下，催化剂才是活性的。使用 Hammett 指示剂可以证明 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有大于 90% 硫酸的酸强度，发现其酸性和催化活性之间存在着很好的对应关系。

1944 年 Wagner 等人在 JACS 上发表的论文指出，当异丁烷和 D_2SO_4 反应时， $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 中的 9 个氢原子很容易和 D 进行交换，但第十个氢，即活性最高的一个氢却不能。据此他们认为，烯碳正离子是活性物种，它的 9 个氢很容易交换，但是需要从另一个 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 分子转移一个负氢离子（即最后一个氢）才能完成反应链。这个概念和铂重整、异构反应中固体酸催化剂上的反应机理有关。

1942 年，Plank 在 Mobil 公司从事催化裂解的研究时，提出的课题是改进 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 凝胶催化剂，这是 Houdry 改进过的酸处理黏土。这种催化剂比较稳定，活性较强，但选择性不佳。根据 Plank 的意见，如果汽油能在消耗同等的气体 and 焦炭情况下增加 1%，那么对 Mobil 来说，每年就可增值百万美元。Rosinsky 和 Plank 开始选择了两种材料进行研究，即分子筛沸石和硅铝胶，但是他们的研究立刻将精力集中到沸石的研究上。Weisz 和 Friette 在 Mobil 考察了商品 NaX 和 CaX 对癸烷的裂解，发现两种催化剂都很活性，不过选择性不同。他们于 1960 年在 JPC 杂志上发表了一个报告，最主要观点是，即使在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂结焦失活的情况下，分子筛仍可连续起着催化作用。1964 年 Mobil 对许多种分子筛获得了扩展的专利权。

能反映出 Csicsery^[8]择形催化概念的大多数催化剂是沸石型的分子筛，其理由是很明显的：a. 它们都有一个或多个大小不连续的孔径；b. 这些孔径和有机分子的大小相类似；c. 它们有可交换的阳离子，允许通过引入不同的阳离子以改变其催化性能；d. 如果这些阳离子用 H^+ 交换，就可以获得强的酸性。a 和 b 说明可以筛选分子，而性质 c 和 d 则可说明催化的活性。

催化剂的择形性在大多数工艺应用中有利于生成更多希望的异构体，把不需要的分子裂