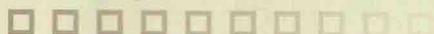


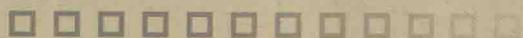


TEACHING MATERIALS
FOR COLLEGE STUDENTS

高等学校教材



能源转化催化原理



Principles of Catalysis with Application in Energy Conversion

吴志杰 编 著



中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS



TEACHING MATERIALS
FOR COLLEGE STUDENTS
高等学校教材

能源转化催化原理

吴志杰 编著



图书在版编目(CIP)数据

能源转化催化原理/吴志杰编著. —东营:中国
石油大学出版社, 2018.5
ISBN 978-7-5636-6016-2

I. ①能… II. ①吴… III. ①能源—转化②能源—催
化 IV. ①TK01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 093320 号

书 名: 能源转化催化原理

作 者: 吴志杰

责任编辑: 岳为超 张 廉(电话 0532—86981532)

封面设计: 赵志勇

出 版 者: 中国石油大学出版社

(地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号 邮编: 266580)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子邮箱: shiyoujiaoyu@126.com

排 版 者: 青岛汇英栋梁文化传媒有限公司

印 刷 者: 山东省东营市新华印刷厂

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86981531, 86983437)

开 本: 185 mm×260 mm

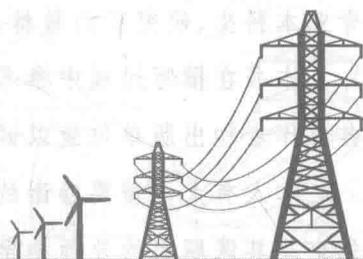
印 张: 17.25

字 数: 409 千

版 印 次: 2018 年 7 月第 1 版 2018 年 7 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5636-6016-2

定 价: 35.00 元



Preface 前言

中国石油大学(北京)于2011年开设能源化学工程专业,并在本科培养计划中规划了一门“能源转化催化原理”课程,相应地需要为该课程配套一部教材,这也是本书撰写的主要初衷。能源化工是催化学科应用研究最活跃,也是最主要的领域。尽管目前已有催化原理、工业催化或催化化学课程的教材涉及催化剂和催化技术在能源化工中的应用,但还没有教材完全符合“能源转化催化原理”课程所涵盖的能源化工的内容以及所倡导的案例教学方式(首先简单介绍催化相关基本概念和原理,然后以典型能源化工反应为例详细讨论催化基本原理的内涵和应用)。本书将在这方面做出创新,希望能够让读者通过能源转化的案例将催化学科的基础知识和基本原理联系起来,提升运用基本知识和基本原理解决实际问题的能力。

本书围绕煤炭、石油、天然气、生物质和非常规油气资源等转化为高附加值的油、气和精细化学品的加工技术,以及太阳能高效利用与燃料电池等能源转化利用新领域,结合催化剂和催化作用的基本概念与基本原理,系统介绍能源资源转化过程中涉及的催化反应过程和催化理论。全书共分7章,包括绪论、催化相关的基本概念、酸碱催化与能源资源转化制燃料和化学品、金属催化与能源资源转化制燃料和化学品、金属氧(硫)化物催化与能源资源转化制燃料和化学品、配位催化与金属-有机骨架材料、酶催化。

本书第1~4、第6、第7章由吴志杰负责撰写;第5章特邀中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院葛少辉专家撰写,她将多年来在清洁汽、柴油生产研究中积累的能源化工领域的新成果深入浅出地介绍给读者,使本书内容更加充实。全书由吴志杰统稿并定稿。本书可作为石油化工、煤化工、天然气化工等能源化工相关



专业本科生、研究生的教材,也可供相关领域的科研人员参考。

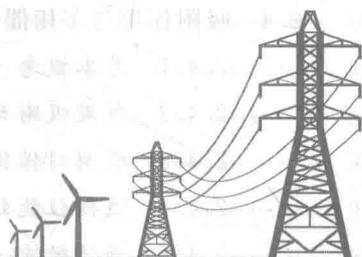
本书在撰写过程中参考和借鉴了大量国内外著作、文献和网络资料,在此特向各位作者和出版单位致以诚挚的谢意。

本人有太多需要感谢的人:感谢引导我进入催化学科的导师陶克毅先生,感谢先生及其课题组的导师和学长的指导与帮助;感谢我曾经工作过的加利福尼亚大学伯克利分校化工系 Enrique Iglesia 教授及其组内同事,通过他们我才能够拓展催化方面的知识。除此之外,还要感谢中国石油大学(北京)的同事在我工作期间对我的各种帮助。

由于作者水平有限,书中难免存在一些不足之处,诚恳希望各位专家和读者不吝指正,以使本书更加完善。

吴志杰

2017年11月



Contents 目录

第 1 章 绪 论	1
1.1 化石资源的催化转化	1
1.1.1 石油利用中的催化转化	1
1.1.2 煤炭和天然气利用中的催化转化	2
1.2 新能源资源利用中的催化转化	3
1.2.1 生物质能源催化转化	3
1.2.2 太阳能利用	4
1.2.3 氢能利用	4
1.3 催化学科的发展历史	5
1.4 催化相关的资料	8
参考文献	9
第 2 章 催化相关的基本概念	10
2.1 催化剂和催化作用的基本概念	10
2.1.1 催化剂和催化作用的定义	10
2.1.2 催化剂和催化作用定义的内涵	11
2.2 催化反应和催化剂的分类	14
2.2.1 催化反应的分类	14
2.2.2 催化剂的组成	15
2.2.3 催化剂的分类	16
2.3 催化剂的性质	17
2.3.1 催化剂的活性	17
2.3.2 工业催化剂活性的表述方法	22
2.3.3 催化剂的稳定性	23
2.3.4 固体催化剂的宏观物性	23



2.4	吸附作用与多相催化	26
2.4.1	基本概念	26
2.4.2	物理吸附与化学吸附的区别	26
2.4.3	吸附对催化作用的影响	29
2.4.4	吸附位能曲线	30
2.4.5	溢流效应	31
2.4.6	Langmuir 吸附等温方程	33
2.4.7	BET 吸附等温方程	36
2.4.8	吸附等温线	37
2.4.9	化学吸附态	39
2.5	气-固多相催化反应动力学基础	42
2.5.1	速率控制步骤	42
2.5.2	理想吸附模型的速率方程	42
2.6	扩散对催化反应的影响	49
2.6.1	外扩散对反应动力学的影响	49
2.6.2	内扩散对反应动力学的影响	50
2.6.3	温度对反应发生区间的影响	52
2.6.4	扩散影响的识别和消除	53
	参考文献	54
第3章	酸碱催化与能源资源转化制燃料和化学品	56
3.1	基本概念	56
3.1.1	酸和碱的定义	56
3.1.2	固体酸和碱的定义	56
3.1.3	固体表面的酸、碱性质	56
3.1.4	B酸和L酸的鉴别	57
3.1.5	固体酸、碱的种类与酸中心结构	58
3.2	酸碱催化作用	67
3.2.1	均相酸碱催化	67
3.2.2	多相酸碱催化	69
3.2.3	沸石分子筛择形催化	73
3.3	甲醇制烃	75
3.3.1	甲醇制烃热力学	75
3.3.2	甲醇制三甲基丁烷	77
3.3.3	甲醇制汽油和甲醇制芳烃	83



3.3.4	甲醇制烯烃和甲醇制丙烯	85
3.4	催化裂化制高辛烷值汽油	88
3.4.1	催化裂化的化学反应	88
3.4.2	催化裂化催化剂	90
3.5	FCC 汽油降烯烃制清洁汽油	91
3.5.1	烯烃与异丁烷烷基化制高辛烷值汽油调和组分	91
3.5.2	FCC 汽油醚化制高辛烷值汽油调和组分	92
3.5.3	FCC 汽油芳构化和异构化降烯烃	93
3.6	生物油脂转酯化制生物柴油	94
3.6.1	均相催化法	96
3.6.2	非均相催化法	96
3.7	生物质资源酸催化转化制燃料中间体和化学品	98
3.7.1	纤维素酸催化降解	98
3.7.2	生物质快速热裂解	99
3.7.3	生物质来源的醛糖异构化制化学品	100
3.7.4	几丁质制化学品	102
3.7.5	2,5-二甲基咪喃酸催化转化制对二甲苯	102
	参考文献	104
第 4 章	金属催化与能源资源转化制燃料和化学品	106
4.1	基本概念	106
4.1.1	金属和金属表面的化学键	106
4.1.2	金属和金属表面的几何结构	110
4.1.3	金属催化剂的热稳定性	113
4.1.4	金属催化活性的经验规则	114
4.1.5	负载型金属催化剂的特点	116
4.1.6	合金催化剂及其催化作用	123
4.2	天然气(页岩气)催化转化制燃料和化学品	124
4.2.1	甲烷的活化	125
4.2.2	天然气重整制氢	127
4.2.3	甲烷部分氧化制合成气	132
4.2.4	甲烷直接催化转化制乙烯和芳烃	136
4.2.5	低碳烷烃脱氢制低碳烯烃	136
4.3	煤催化转化制燃料和化学品	138
4.3.1	煤直接液化制油	138



4.3.2	合成气制甲醇	139
4.3.3	合成气直接制二甲醚	142
4.3.4	煤制乙二醇	145
4.3.5	煤制天然气	147
4.3.6	煤间接液化(F-T合成)制油	148
4.3.7	F-T合成油加氢精制制润滑油、煤油和柴油	154
4.3.8	合成气制低碳醇	155
4.4	石油催化转化制清洁燃料和化学品	157
4.4.1	催化重整制清洁油品和芳烃	157
4.4.2	二甲苯异构制对二甲苯	162
4.4.3	贵金属和类贵金属加氢脱硫制清洁油品	164
4.5	生物质催化转化制燃料和化学品	168
4.5.1	生物质重整制液体燃料和氢气	168
4.5.2	生物质加氢脱氧制清洁燃料	170
4.5.3	生物质衍生物氧化制高级化学品	172
4.6	金属催化制氢用于燃料电池	174
4.6.1	甲醇重整制氢	174
4.6.2	乙醇重整制氢	176
4.6.3	电解水析氢和析氧催化剂	177
4.6.4	电催化还原二氧化碳	182
4.7	车用尾气催化处理	183
	参考文献	187

第5章 金属氧化物催化与能源资源转化制燃料和化学品

5.1	基本概念	189
5.1.1	半导体氧化物的能带结构及其催化活性	189
5.1.2	金属氧化物的物性与其催化性能的关系	192
5.1.3	复合金属氧化物结构	195
5.2	金属硫化物催化剂在石油化工中的应用	198
5.2.1	金属硫化物的性质及其加氢脱硫性能	198
5.2.2	金属硫化物催化剂在油品加氢处理中的应用	201
5.2.3	金属硫化物催化剂在原料油加氢裂化中的应用	211
5.2.4	金属硫化物催化剂在加氢异构脱蜡反应中的应用	212
5.3	金属氧化物催化剂在天然气(页岩气)化工的应用	213
5.3.1	甲烷氧化偶联制乙烯	213

5.3.2	低碳烷烃氧化脱氢制低碳烯烃	217
5.3.3	甲烷直接氧化燃料电池	222
5.4	金属硫化物催化剂在煤化工中的应用	223
5.5	金属硫化物催化剂在生物油加氢提质中的应用	224
5.6	金属氧(硫)化物催化剂在电催化析氧反应中的应用	225
5.7	金属氧(硫)化物催化剂在光催化反应中的应用	226
5.7.1	光催化定义	226
5.7.2	光催化反应类型	227
5.7.3	半导体光催化剂	227
5.7.4	光催化制氢	229
5.7.5	光催化降解有机物	231
5.8	金属氧化物催化剂在环境催化中的应用	232
5.8.1	金属氧化物催化剂在脱硫和脱硝反应中的应用	232
5.8.2	金属氧化物催化剂在催化燃烧中的应用	235
5.8.3	CO ₂ 的催化治理	236
	参考文献	237
第 6 章	配位催化与金属-有机骨架材料	239
6.1	基本概念	239
6.1.1	配位理论	240
6.1.2	配位催化作用	241
6.2	配位聚合物	243
6.2.1	金属-有机骨架材料的催化性能	244
6.2.2	微孔有机聚合物材料的催化应用	246
6.3	配位催化剂用于烯烃聚合反应	248
6.4	过渡金属原子簇催化剂	249
	参考文献	251
第 7 章	酶催化	253
7.1	酶催化的特点	253
7.1.1	酶的化学本质	254
7.1.2	酶的分类	254
7.1.3	酶的作用机制	256
7.1.4	酶的活性中心	257
7.1.5	影响酶催化作用的因素	259



7.1.6 酶催化剂的应用 259

7.2 酶催化剂在石油化工中的应用 260

7.3 酶催化剂在生物质降解中的应用 261

 7.3.1 酶催化纤维素降解 261

 7.3.2 酶辅助催化木质素降解 263

7.4 酶催化剂在燃料电池中的应用 263

参考文献 266

第 1 章

绪 论

催化是一门典型的跨学科综合交叉科学,涉及化学、材料、物理、生物、数学和工程等多个领域,位于基础研究和应用研究的交叉点。纵观整个现代催化的发展,催化技术和理论的重大突破与资源、能源、环境等的发展密切相关,而这三方面都是能源化工关注的重点。可以说,能源转化在催化学科的应用领域占有举足轻重的地位。

能源资源包括煤炭、石油、天然气和生物质能等能提供含碳能源和化学品的一次能源资源,也包括水能、太阳能、风能、地热能、海洋能和核能等能直接转化成能量的一次能源资源。煤炭、石油、天然气和核能是不可再生资源;水能、太阳能、风能、生物质能、地热能和海洋能是可再生资源。能源转化的过程通常是指一次能源资源通过加工转化成二次能源或化学品,如汽油、煤油、柴油、液化气、焦炭、甲醇、酒精、甲烷、低碳烯烃、芳烃和氢气等。在这些涉及化学反应的过程中,催化剂及其相关技术起关键作用。

催化剂在物质转化(即化学反应)过程中起重要作用,能加速物质的转化。随着新能源资源的不断涌现,在其二次加工过程中,如何设计和筛选合适的催化剂和催化技术等显得尤为重要。例如太阳能和生物质能的利用目前还存在不少问题,要想大规模地使用太阳能和生物质能,就必须研究有效的转化办法等。本书主要研究能源转化中的催化作用问题,这对新能源的开发具有重要的指导意义。

早在“十一五”规划时期我国就明确提出“石油替代工程”,要求按照“发挥资源优势、依靠科技进步、积极稳妥推进”的原则,加快发展煤基、生物质基液体燃料和煤化工技术,统筹规划,有序建设重点示范工程,为“十二五”及更长期石油替代产业发展奠定基础。这一趋势在我国“十三五”规划中也得到体现。基于此,本书主要介绍化石能源和可再生能源转化过程中的催化作用及其相关的关键技术。本书的内容主要体现在以下 2 个方面:① 催化过程的化学本质;② 能源转化中催化技术的基本要求和特征。

1.1 化石资源的催化转化

1.1.1 石油利用中的催化转化

目前,石油仍然是世界范围内燃料和化工原料的最主要来源,全球 90% 的化工原料来自石油,即“油头化尾”。石油炼制中的主要催化过程包括催化裂化、催化异构化、催化重整、催

化烷基化以及催化加氢(加氢处理、加氢裂化和加氢精制等),涉及加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、加氢脱芳和加氢脱金属等反应。图 1.1 给出了石油炼制过程中涉及的主要催化反应和催化剂。

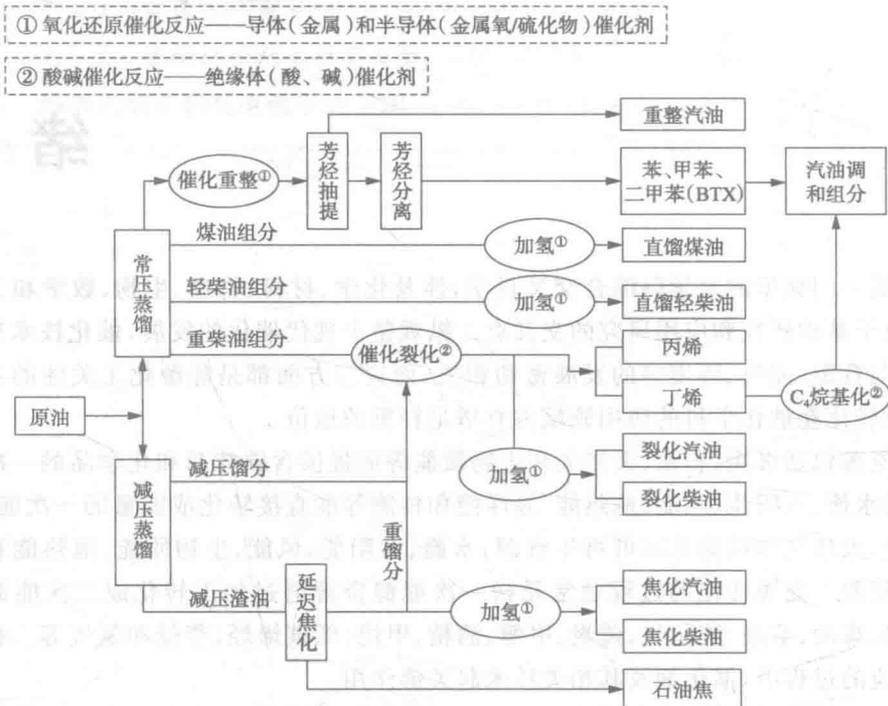


图 1.1 石油炼制过程中涉及的主要催化反应

目前,石油化工中的催化过程面临着原料劣质化(原油重质化和高硫化)和生产过程及其产品环保要求严苛所带来的巨大挑战。催化技术是解决这些问题的关键,是绿色石油化工的核心技术。

1.1.2 煤炭和天然气利用中的催化转化

目前,煤炭是我国的主要能源,特别是在发电能源方面,76%靠煤炭。在煤炭的高效和清洁化利用过程中,涉及的催化技术主要有煤炭燃烧,煤炭发电排放的 CO_x , SO_x 和 NO_x 的有效脱除和净化,以及煤炭的液化方法,包括煤炭的干馏(焦化)、直接液化、间接液化及煤制合成气经化学合成(F-T 合成,费托合成)转化为液体燃料和化工原料等过程。“十一五”以来,我国大力发展新型煤化工技术。新型煤化工是以煤炭为基本原料(燃料),以 C_1 化工技术为基础,以国家经济发展和市场急需的产品为方向,采用高新技术,优化工艺路线,充分注重环境友好和具有良好经济效益的新兴产业,包括煤炭液化(直接和间接)、煤炭气化、煤焦化、煤制合成氨、煤制甲醇和煤制烯烃等技术以及集煤转化、发电、冶金和建材等工艺为一体的煤化工联产和洁净煤技术。其中,以煤制合成气经 F-T 合成燃料和化工原料的 C_1 化工技术是近年来研究的热点,以此为纽带,可以实现煤炭、天然气甚至是生物质的利用(图 1.2)。

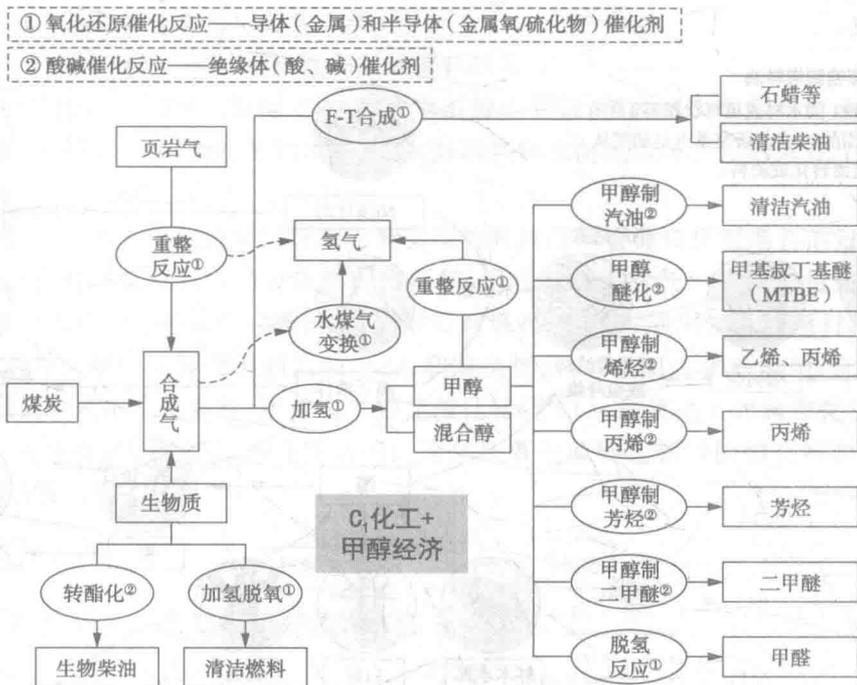


图 1.2 煤炭和天然气(页岩气)利用过程中涉及的催化反应

煤制清洁燃料关键技术包括煤制油(煤液化, coal to liquids, CTL)、煤制烯烃(甲醇制烯烃, methanol to olefins, MTO; 甲醇制丙烯, methanol to propylene, MTP)、煤制天然气(合成气制天然气, syngas to natural gas, SNG)、煤制二甲醚和煤制乙二醇等, 其中煤制油、煤制烯烃和煤制天然气是最重要的三大方向。目前, 我国已经成为世界范围内煤制油和煤制烯烃应用最成功的国家。

1.2 新能源资源利用中的催化转化

新能源技术是 21 世纪世界经济发展中具有决定性影响的技术领域。新能源包括太阳能和生物质能等一次能源以及二次能源中的氢能等。

1.2.1 生物质能源催化转化

在太阳能的驱动下, 生物提供了地球生态中最大量的可再生资源——生物质, 使地球成为一个循环的可持续发展的生态系统。全球每年光合作用产生的生物质可达 960×10^8 t 有机碳, 远远高于目前全世界化石资源的年消耗量。生物质是地球上唯一的可再生含碳资源, 具备替代化石资源的潜力。从转化利用方式上看, 生物质资源和化石资源具有很大的兼容性, 完全可以利用现有的工业体系实现从石油基和煤基经济向生物基经济的转变, 从而将目前源于化石资源的商品生产及服务转向源于生物类原材料。因此, 世界各国在调整本国能源发展战略时, 都把高效利用生物质资源中不可食用的资源(图 1.3)摆在高技术研究及开发

的重要地位。

从植物到燃料油

大多数废弃植物（如木材或稻草状材料）含有的糖是难以利用的。当前研究重点是如何从中提取出糖，进而转化成燃料。

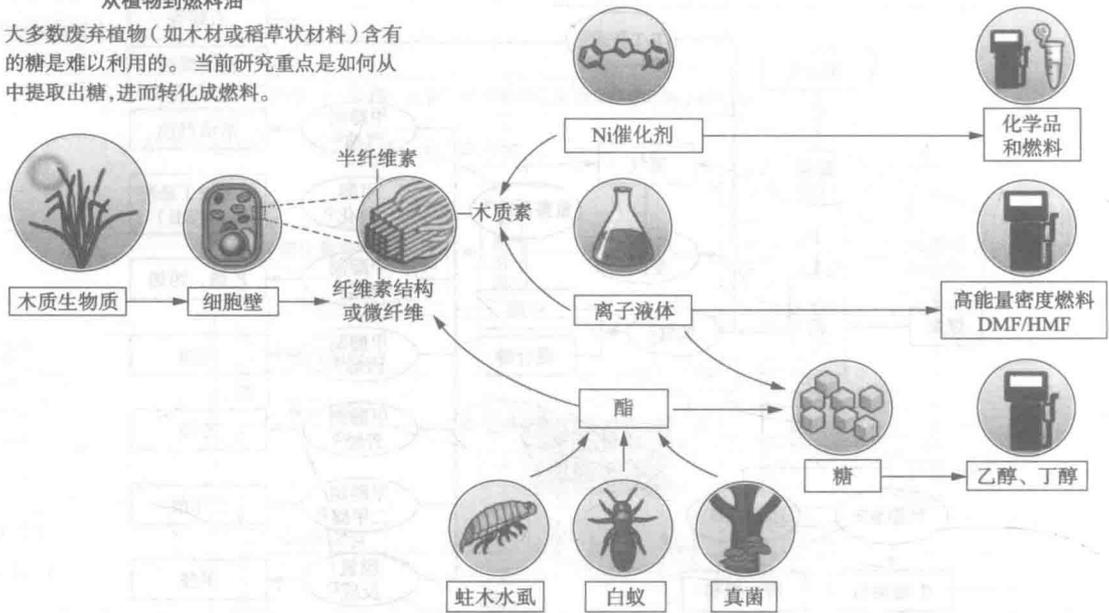


图 1.3 催化转化生物秸秆废弃物制备清洁油品的路径

DMF 为二羟甲基咪唑；

HMF 为羟甲基糠醛

在生物质炼制过程中真正地利用可再生材料还需要许多方面的提高，特别是催化技术的突破，如生物质中含量最高的纤维素的催化降解技术、生物质原材料或中间体中多余氧的催化脱除技术等。降低生产成本（如生物柴油生产过程的副产物甘油的利用、纤维素的高效降解）、开发下游处理工艺（低成本回收和精制工艺）和闭路循环可持续系统等都是生物质利用面临的重要挑战。

1.2.2 太阳能利用

太阳能由于其取之不竭、洁净无污染、可再生等优点，必将在未来的新能源开发中占据举足轻重的地位。利用太阳能制氢的可能途径包括太阳能发电与电解水制氢、太阳能高温集热分解水制氢、太阳能催化生物质重整制氢、光生物制氢及光催化分解水制氢等。其中，利用太阳能光催化分解水制氢被称为“21 世纪梦的技术”，受到国内外科学家的高度关注。

1.2.3 氢能利用

氢能在 21 世纪的世界能源舞台上可能成为举足轻重的二次能源。国家能源发展“十一五”规划中提出“加强能源前沿技术研究”，其中“重点发展的前沿技术”包括氢能及燃料电池等。氢能利用形式多样，可以是气态、液态和固态，适应储存、运输和不同环境的要求，能与现有的能源系统匹配和兼容，能方便地转换成电能、热能和机械功，且能源转化效率较高，将来由水制氢有可能实现不依赖化石资源的可持续循环。



氢能来源及其制备技术可以分为2类:

(1) 化石资源制氢——煤、天然气和重油催化制氢。

(2) 可再生能源制氢——核电、风电和水电电解水制氢,但利用太阳能分解水制氢被认为是高效制氢的基本途径,包括太阳能热解、电解和光解水制氢以及太阳能催化生物质重整制氢。

图 1.4 描述了未来催化技术发展后可能实现的高效能源资源转化制燃料的过程。人们可通过生物质资源气化得到生物合成气提供氢气,也可通过天然气(页岩气)重整制氢得到氢气,作为整个炼油化工的氢气来源;除传统的石油炼制外,还可利用生物质原材料、海藻等可再生能源进行生物催化转化得到汽油、柴油和航空燃料,或经过生物质炼制(加氢脱氧和加氢转化)得到柴油或航空燃料;可通过太阳能催化转化 CO_2 加氢得到燃料和化工产品,最终实现 CO_2 的零排放以及能源的最佳利用。这是从事能源转化领域的催化科学家规划的能源生产远景图。

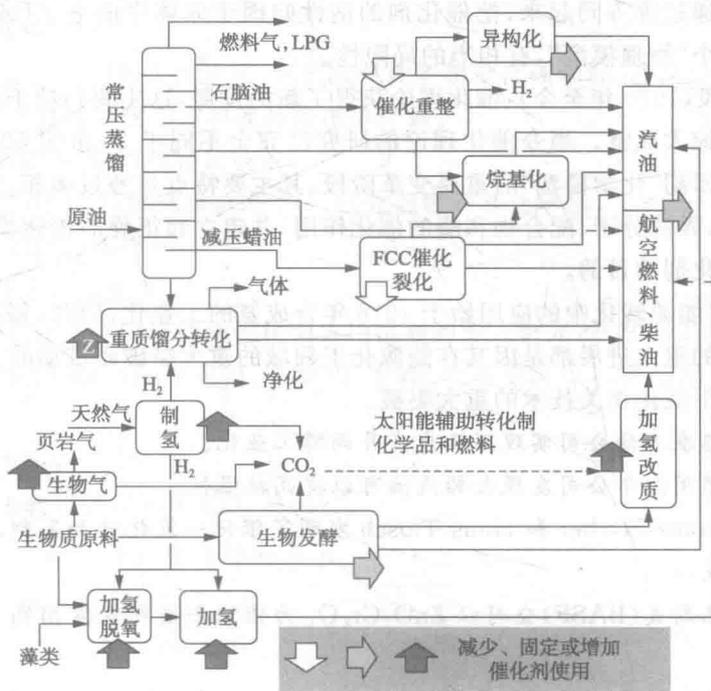


图 1.4 可持续性燃料生产示意图

1.3 催化学科的发展历史

最早记载有“催化现象”的资料可以追溯到 400 多年前德国炼金术士 A. Libavius(1540—1616 年)所著的 *Alchymia* 一书,而“催化作用”作为一个化学概念则是在这之后数百年,于 1835 年才由瑞典化学家 J. J. Berzelius(1779—1848 年)在其著名的“二元学说”基础上提出。他认为具有催化作用的物质除与一般元素和化合物一样,结构上由具有电性向导(正、负)的两部



分(二元)组成之外,还具有一种所谓的“催化力”(catalytische craft)。由此,他引入“分解”(catalysis)一词,以与一般化学反应相区别。在这之后,催化研究获得了广泛发展。1894年,德国化学家 W. Ostwald(1853—1932年)认为催化剂是一种可以改变化学反应速率而又不存在于产物中的物质。

现代催化理论发展于1925年由 H. S. Taylor 提出的活性中心学说。90多年来,现代催化理论大致经历了3个发展阶段。

(1) 第一阶段(1925—1950年):根据均相反应发展起来的中间化合物理论,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;初生的催化理论本质上是“化学的”。

(2) 第二阶段(1950—1970年):20世纪50年代开始,催化理论探讨的主要对象是固体催化剂,当时占统治地位的多相催化剂理论是以固体能带概念为基础的催化电子理论。该理论采用固体能带模型,把化学反应中分子之间的作用——电子交换过程和决定半导体电学性质的电子传递过程等同起来;把催化剂的活性归因于固体中的电子(或空穴)浓度。这种模型纯粹是一个“物理模型”,有相当的局限性。

(3) 第三阶段(1970年至今):催化理论获得了新的发展,这主要归功于均相催化和酶催化研究所取得的惊人成就。当今催化理论的研究已完全不同不同于20世纪50年代,正处于由“物理模型”重新回到“化学模型”的重要变革阶段,其主要特点是通过多相、均相和生物酶催化三者相互渗透,弄清分子、配合物和酶的催化作用,并建立起正确的催化模型(化学模型),达到科学选择催化剂的目的。

另外,催化在能源转化中的应用始于1918年合成氨的工业化,同时,每次催化剂与催化相关理论和技术的重大进展都是因其在能源化工领域的重大突破而带动的。以下是自1918年以来能源转化中催化相关技术的重大突破。

- 1920年,标准石油公司实现石油生产异丙醇工业化。
- 1921年,通用汽车公司发现含铅汽油可以提高抗爆性。
- 1922年, Franz Fischer 和 Hans Tiosch 发明了催化一氧化碳加氢制液态烃(汽油)的方法,即 F-T 合成。
- 1923年,巴斯夫(BASF)公司以 $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ 为催化剂成功开发用高压法由合成气生产甲醇的工艺。
- 1926年,杜邦公司实现 CO 加氢制甲醇工业化。
- 1930年,标准石油公司实现重整制氢工业化。
- 1936年, Eugene Houdry 发展了固定床催化裂化制无铅汽油工艺。
- 1941年, Lewis 和 Gilliland 发展了流化床催化裂化制无铅汽油(FCC)工艺。
- 1953年, Karl Ziegler 和 Giulio Natta 开发了低压条件下烯烃聚合生成聚合物的方法。
- 1970年, ICI(Imperial Chemical Industry)公司成功开发以 $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 为催化剂用低压法由合成气生产甲醇的新工艺。
- 1974年,通用汽车公司和福特公司开发出控制汽车尾气中一氧化碳和碳氢化合物的“两效”催化剂。