

催化与材料化学研究生教学丛书

现代催化化学

辛 勤 徐 杰 主编



科学出版社

本书由大连市人民政府资助出版

催化与材料化学研究生教学丛书

现代催化化学

辛 勤 徐 杰 主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书的创作主旨是：能够给读者提供较为详尽、广博的催化专业基础知识。本书首先以催化作用的核心——活性中心的本质、结构、性能及调变规律的认识展开，以期让人们了解关于催化作用在理论上的认识过程。继而讲述催化剂制备科学，试图从最常用的催化剂制备过程阐明其化学原理。最后介绍催化化学的主要应用领域，即氨合成化学、石油炼制化学、三大合成催化（合成纤维、合成橡胶、合成树脂）、合成气化学、石油化工-精细化工、环境催化及生物质催化转化。

本书适合催化化学、材料化学等相关专业的本科高年级学生、硕士研究生、博士研究生、青年教师和研究技术人员阅读学习。

图书在版编目(CIP)数据

现代催化化学/辛勤，徐杰主编. —北京：科学出版社，2016.9

（催化与材料化学研究生教学丛书）

ISBN 978-7-03-049983-7

I. ①现… II. ①辛… ②徐… III. ①催化-研究生-教材
IV. ①0643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 225077 号

责任编辑：李明楠 李丽娇 / 责任校对：彭珍珍 贾娜娜

责任印制：张 伟 / 封面设计：铭轩堂

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 9 月第 一 版 开本：B5（720×1000）

2016 年 9 月第一次印刷 印张：30 1/2

字数：615 000

定价：98.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

催化与材料化学研究生教学丛书

总策划：辛 勤 徐 杰

《现代催化化学》

辛 勤 徐 杰 主 编

《固体催化剂研究方法》

辛 勤 主 编

《现代催化研究方法（第二版）》

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主 编

《催化反应工程》

阎子峰 陈诵英 徐 杰 辛 勤 主 编

《催化史料和中国催化名家》

辛 勤 徐 杰 编 著

“催化与材料化学研究生教学丛书”序

受科学出版社之邀，组织编写一套催化和材料领域研究生教学丛书。与一些同仁讨论、考虑再三，这套研究生教学丛书的定位和作用为何？大家一致认为：应当是在催化和材料领域起“路线图”、“地图”、“标志性建筑”的基本入门知识的作用，强调基础，不求最新。在此基础上启发学生学会利用概念去判断、推理及运用综合分析方法去解决问题，进而培养提高其科学思维 and 创新能力。基于此，规划设计了如下五本教材。

《现代催化化学》，简略给出有关催化的几乎全部主要内容，以期对催化有一大概了解，如催化研究的主要命题、当前科研瓶颈及工业化状况（计划 2016 年出版）。

《固体催化剂研究方法》，介绍近 20 种用于催化和材料方面研究入门的物理化学方法，强调这些方法是如何用于催化和材料研究的（2004 年初版，2016 年第三次印刷）。

《现代催化研究方法（第二版）》，给出催化和材料领域的科研人员必须掌握的基本方法手段，在第一版基础上充实、更新部分内容（计划 2017 年出版）。

《催化反应工程》，给出从实验室研究成果到工业化应用所必需的基础知识，它包含“三传一反”、反应分离等，并通过范例加以说明。这方面内容弥补了目前研究生教育的短板（计划 2017 年出版）。

《催化史料和中国催化名家》，其设计背景为，化学工业占人类社会 GDP 的 15%~20%，而化学工业 80% 产值都是由催化剂和催化过程产生。近百年来中国的催化工业从无到有、从小到大，尤其是改革开放至今中国已发展成 GDP 第二的世界大国，也成长为世界催化大国（当然，要成为催化强国还有很长的路要走）。如此辉煌的业绩同几代催化人的奋发努力分不开，作为后人有必要了解这段历史和有选择地传承。应中国化学会的邀请，我们收集、撰写了 1932~1982 年（张大煜、蔡启瑞、闵恩泽撰写）、1982~2012 年（辛勤、林励吾撰写）逾八十年的中国催化发展史，为便于比较，我们还整理了这一历史时期的世界催化发展史，如

欧洲、法国、日本的催化发展史等。与此同时，我们还花了逾十年的时间汇集、收集、撰写了近百位催化名家介绍。在做这些介绍时尽可能做到表达准确、客观、全面，不做评议、修改，允许有歧义，只想将这些“砖头”、“瓦块”收集起来留做他人后用（计划 2017 年出版）。

上述是我们关于这套丛书的基本想法，能否实现，待观后效！由于知识面和水平受限必有不到之处，敬请斧正！

辛 勤

2016 年 8 月于大连

前 言

催化科学和技术遍及人们生活的各个领域，从衣、食、住、行到环境、健康、生命及国防安全。当前中国的石油炼制能力已经超过 5 亿吨/年，炼钢产能超过亿吨/年，化肥生产量居世界首位，亦已成为世界最大的三大合成材料（合成纤维、合成橡胶、合成树脂）生产国和需求国。据统计，化学工业的 80% 产值是经催化作用取得，占国民经济 GDP 约 20%，可见其重要性。了解和掌握由成千个反应和上万种催化剂构成的庞大知识领域，对催化和材料专业研究生教育至关重要。本书《现代催化化学》和它的姊妹篇《现代催化研究方法》（将于 2017 年由科学出版社出版第二版）能够给其一个广博和扎实的专业基础。根据目前中国的国情，对催化科学和技术的需求是大量的、多方面的。各高等院校、企事业研究单位和科研院所从事催化、材料相关研究的队伍相当庞大，尽快普及和提高这方面的专业知识有重要意义和广阔的前景。

近年来，国内催化化学的书有几本，多是从反应种类（反应别）来阐述或是按催化剂材料种类（元素别）来撰写的，有的则是两者的混合，这些写法可以方便于深刻阐述其作用原理、反应机理、科学分类等。但是，由于催化化学的领域庞大且繁多，例如，在石油炼制领域就有上千种催化剂和上百个反应，学生在走向工作岗位时或实际应用时往往很难“对接”。为了便于实用，本书采取按领域分类，进一步吸取按催化材料分类和按反应分类的优势重点介绍其关键命题的原理作为本书的经纬。另外，本书兼顾“路线图”、“网络性”和“科学性”三个方面的作用，试图有利于读者同实际“对接”。

为此，本书第一章以催化作用的核心——活性中心的本质、结构、性能及调变规律的认识展开，以期给人们理论上的认识。继而在第二章讲述催化剂制备科学，试图从最常用的催化剂制备过程阐明其化学原理，达到举一反三的作用。其后各章，相继介绍催化化学的主要应用领域：氨合成化学、石油炼制化学、三大合成、合成气化学、石油化工—精细化工、环境催化和生物质催化转化。

本书以从事催化化学、材料化学等相关专业的本科高年级学生、硕士研究生、

博士研究生、青年教师和研技人员为读者群。本书的出版得到大连市人民政府资助，在此深表谢意！

由于编者知识面有限，疏漏和不足之处在所难免，敬请各位专家、学者斧正。

辛 勤 徐 杰

2016年8月

目 录

“催化与材料化学研究生教学丛书”序

前言

第 1 章 催化活性中心/活性相概念的认知	1
1.1 引言	1
1.2 经典的催化基础研究 (1900~1960 年)	3
1.2.1 在金属催化剂表面的化学吸附	3
1.2.2 化学吸附的分子轨道描述	4
1.2.3 化学吸附的主要研究方法	5
1.2.4 金属催化剂的 d 电子理论	10
1.2.5 在金属氧化物催化剂表面的化学吸附	13
1.2.6 表面键的研究	16
1.3 表面科学对催化研究的推动	19
1.3.1 活性相/活性中心的识别	21
1.3.2 氨合成活性相研究	21
1.3.3 探针分子的红外光谱	23
1.3.4 参与反应的活性相/活性中心的识别	25
1.4 纳米科学与技术对催化科学的冲击	28
1.4.1 催化剂活性中心/活性相粒子大小、分布、组成、结构的控制合成和表征	28
1.4.2 催化剂活性中心/活性相的形貌控制	32
1.4.3 在多孔材料孔中活性相的调控和表征	33
1.4.4 纳米反应器的设计合成	34
1.4.5 全紫外-可见区激光共振拉曼光谱	36
1.4.6 多孔催化材料合成原位表征	37
1.4.7 催化中的限域效应	40
1.5 展望	42
参考文献	43
第 2 章 固体催化剂制备技术原理	46
2.1 引言	46
2.2 本体催化剂	47

2.2.1 沉淀/共沉淀法	47
2.2.2 溶胶-凝胶法	56
2.3 负载催化剂	61
2.3.1 金属离子在载体表面的吸附	61
2.3.2 浸渍法	66
2.3.3 沉积沉淀法	70
2.4 固体催化剂制备技术进展	78
2.4.1 微波和等离子体技术	78
2.4.2 原子层沉积法	81
2.4.3 微/纳乳液法	83
2.5 结语和展望	87
参考文献	88
第3章 氨合成化学	98
3.1 引言	98
3.2 工业合成氨过程	99
3.2.1 原料气制取	99
3.2.2 原料气净化	100
3.2.3 氨合成及其热力学	101
3.3 氨合成催化剂	102
3.3.1 催化剂的化学组成	102
3.3.2 熔铁催化剂的制备过程与化学反应	104
3.3.3 氨合成催化剂的还原	106
3.3.4 熔铁催化剂的结构	109
3.4 氨合成催化反应机理	113
3.4.1 氢气和氮气的活化	113
3.4.2 氮化物的形成	115
3.4.3 基元步骤	116
3.4.4 氨合成反应机理	119
3.4.5 氨分解反应机理	121
3.4.6 结构敏感与结构非敏感反应	122
3.5 氨合成总包反应动力学	124
3.5.1 Temkin 方程式	124
3.5.2 Temkin-Pyzhev 氨合成反应速率方程	126
3.5.3 氨合成反应宏观动力学	127

3.5.4 氨合成反应器	130
3.6 新型氨合成催化剂和技术	132
3.6.1 新型氨合成催化剂	132
3.6.2 新型氨合成技术	134
参考文献	138
第4章 石油炼制催化作用	143
4.1 引言	143
4.2 石油的性质及化学组成	144
4.3 催化裂化及加氢裂化中的催化作用	144
4.3.1 催化裂化反应	145
4.3.2 催化裂化催化剂	148
4.3.3 催化裂化工艺流程	154
4.3.4 加氢裂化反应	154
4.3.5 加氢裂化催化剂	158
4.3.6 加氢裂化工艺流程	161
4.4 加氢精制中的催化作用	165
4.4.1 加氢精制中的化学反应	165
4.4.2 加氢精制催化剂	172
4.5 催化重整中的催化作用	176
4.5.1 催化重整中的化学反应	177
4.5.2 催化重整催化剂	179
4.5.3 催化重整原料的选择和预处理	183
4.5.4 催化重整工艺流程	184
参考文献	186
第5章 三大合成催化	189
5.1 引言	189
5.1.1 合成高分子的历史发展	189
5.1.2 合成高分子材料的重要价值	190
5.1.3 合成高分子材料分类	191
5.2 高分子材料合成中典型催化问题	195
5.2.1 聚烯烃材料及其催化剂	195
5.2.2 合成橡胶材料及其催化聚合	207
5.2.3 合成聚酯材料及其催化聚合	209
5.3 展望	211

参考文献	212
第6章 合成气化学	215
6.1 引言	215
6.2 合成气中枢	216
6.2.1 合成气中枢的概念	216
6.2.2 合成气中枢的催化技术	217
6.3 合成气制造	218
6.3.1 煤气化制合成气	219
6.3.2 天然气(含煤层气、页岩气等)制合成气	219
6.3.3 生物质气化制合成气	225
6.4 合成气转化利用	229
6.4.1 合成气转化利用概述	229
6.4.2 合成气转化制含氧化合物	229
6.4.3 合成气转化制烃燃料	236
6.4.4 合成气转化制低碳烯烃	239
6.5 结论和展望	243
参考文献	243
第7章 石油化工-精细化工	249
7.1 引言	249
7.2 催化加氢	251
7.2.1 加氢催化剂	252
7.2.2 苯加氢制环己烯	253
7.2.3 硝基化合物加氢制芳香胺	254
7.2.4 脂肪酸及其酯加氢	255
7.2.5 生物质来源化合物加氢制化学品	256
7.3 烃类催化氧化	258
7.3.1 烃类氧化催化剂	260
7.3.2 环己烷氧化制环己酮和己二酸	268
7.3.3 对二甲苯氧化制对苯二甲酸	270
7.3.4 甲苯和乙苯氧化	273
7.3.5 苯氧化制苯酚	274
7.3.6 环己烯氧化制己二酸	277
7.3.7 丙烯环氧化制环氧丙烷	278
7.4 醇催化氧化制醛(酮)	279

7.4.1 贵金属催化体系	279
7.4.2 非贵金属体系	282
7.4.3 有机催化体系	284
7.5 氨氧化	286
7.5.1 丙烯氨氧化	286
7.5.2 丙烷氨氧化	287
7.5.3 甲苯及取代甲苯氨氧化	287
7.5.4 结语	288
7.6 羰基化	288
7.6.1 烯烃氢甲酰化	289
7.6.2 烯烃氢羧基化	290
7.6.3 甲醇羰基化	291
7.6.4 卤代烷与 CO 的羰基化反应	292
7.6.5 胺与 CO 的羰基化反应	292
7.7 酯化	292
7.7.1 酯化反应的类型	292
7.7.2 酯化反应历程与热力学	293
7.7.3 酯化反应的催化剂	294
7.7.4 酯化工艺	295
7.8 展望	295
参考文献	296
第 8 章 环境催化	306
8.1 环境催化及其特殊性	306
8.1.1 环境催化的定义、研究对象和任务	307
8.1.2 环境催化的特殊性	309
8.2 移动源燃烧排放的催化净化	310
8.2.1 汽油车尾气催化净化	311
8.2.2 柴油机和稀燃汽油机尾气催化净化	316
8.2.3 清洁燃料车尾气催化净化	322
8.3 固定源燃烧排放的催化净化	324
8.3.1 烟气选择性催化还原脱硝原理和技术	325
8.3.2 烟气催化脱硫	330
8.3.3 同时催化脱硫脱硝技术	333
8.4 室内空气催化净化	335

8.4.1 室内空气光催化净化	336
8.4.2 室内空气常温催化净化	337
8.4.3 低温等离子体协同催化技术	339
8.5 水处理过程中的多相催化	342
8.5.1 光催化水处理技术	342
8.5.2 绿化催化新工艺——芬顿技术的发展及应用	344
8.5.3 臭氧催化氧化水处理技术	346
8.5.4 湿式催化氧化技术	347
8.5.5 双金属催化剂催化去除水中硝酸盐	350
8.6 温室效应和臭氧层消耗物质的催化转化	352
8.6.1 甲烷二氧化碳催化重整	352
8.6.2 氧化亚氮的催化消除	353
8.6.3 氯氟烃的无害化	357
8.6.4 羰基硫的催化水解和氧化	358
参考文献	360
第9章 生物质催化转化	368
9.1 生物质简介	368
9.1.1 生物质的定义	368
9.1.2 生物质的分类	369
9.1.3 生物质的主要组分	369
9.1.4 生物质的转化利用	371
9.2 纤维素转化	371
9.2.1 组成结构	371
9.2.2 理化性质	373
9.2.3 纤维素的催化转化	374
9.3 半纤维素转化	384
9.3.1 组成	385
9.3.2 理化性质	387
9.3.3 半纤维素的催化转化	387
9.4 木质素	393
9.4.1 组成结构	393
9.4.2 木质素的性质	394
9.4.3 木质素的催化转化	395
9.5 糖及其衍生物的转化	409

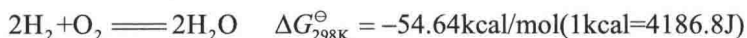
9.5.1 糖的基本知识	410
9.5.2 单糖、寡糖和多糖	411
9.5.3 单糖的催化转化	415
9.6 多元醇的转化	426
9.6.1 多元醇性质和来源	426
9.6.2 多元醇的转化利用	428
9.7 油脂和藻类生物质	438
9.7.1 油脂的分类与组成	438
9.7.2 油脂的利用	439
9.7.3 微藻的利用	446
9.7.4 微藻的催化转化利用	448
参考文献	449
作者简介	463

第 1 章 催化活性中心/活性相概念的认知

1.1 引言

自从 1835 年瑞典化学家 J. J. Berzelius 发现催化现象 (catalysis) 以来, 催化作用被认为是在化学反应中能够加快反应速率而反应后本身不发生变化的现象。然而催化概念的诞生从 1835 年到 1900 年历经了几十年的时间, Berzelius、Faraday、Davy、Dobereiner、Dulong、Thenard、Philips、Ostwald、Henry、Wilhelmy、Kuhlmann 等在不同反应中都发现了这一现象。1901 年德国物理化学家 W. Ostwald 提出了催化剂的定义, 即“催化剂是可以改变化学反应速率, 但最后不出现在生成物中的物质”^[1]。

日本东京大学田丸教授在《动态多相催化》一书的引言中采用如下例子说明催化剂的作用^[2]: 把氢气和氧气两种气体在室温下混合, 尽管这种混合物在热力学上很不稳定, 但它们并不发生反应; 当把 NO 与 O₂ 混合时, 虽然这个反应的自由能降低远不及氢气和氧气反应的大, 但却能立刻反应生成 NO₂。



这个例子说明, 不应把那些处于平衡条件下, 用来确定反应进行得“多远”的热力学量与那些用来确定反应发生的“多快”的动力学参数混为一谈。

催化科学与技术对整个人类社会所产生的推动作用是无与伦比的。例如, 催化合成氨及化肥的生产技术解决了 60 亿人吃的问题; 齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂 (Z-N 催化剂) 及三大合成解决了人类穿和用的需求问题; 石油炼制催化技术解决了人类行的需要问题; 三效催化剂等环境治理解决了人类生存环境的要求问题; 而不对称催化合成医药的技术保证了人类健康生活和延长人类的寿命问题; 等等。上述工作在解决人类生存需求的同时, 也极大地提高了人类的生活质量, 是催化科学与技术对人类社会贡献的里程碑^[3]。正是由于这些技术对科学和社会的巨大贡献, 其中的部分科学家们曾获得诺贝尔化学奖。

追溯催化科学的历史发展, 其目的不仅要再现这个科学领域的历史进程, 而且还要激励那些从事研究的学子们继续传承和探究奥妙无穷的催化世界。

图 1.1 和图 1.2 是目前各式各样的石油化工装置和催化剂, 核心是反应器中填装的催化剂, 即我们研究的对象。

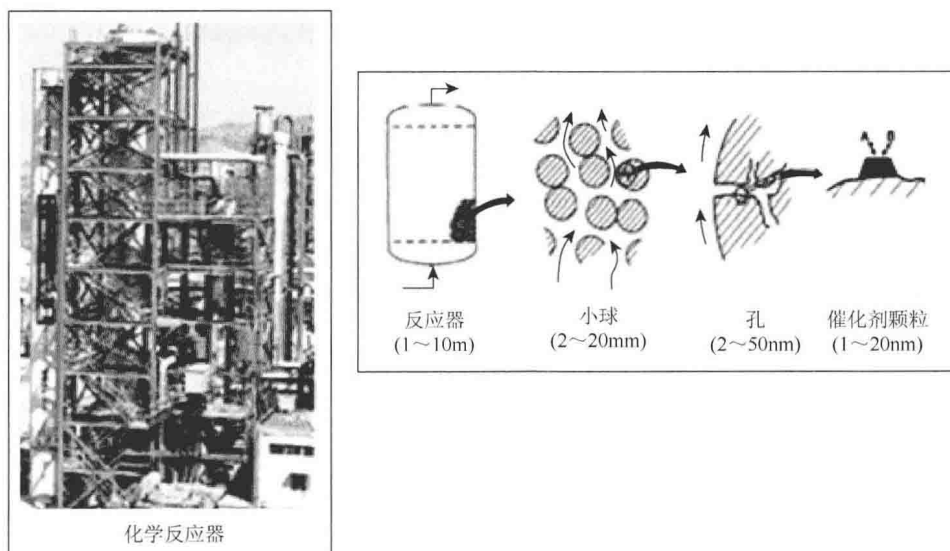


图 1.1 催化反应的空间

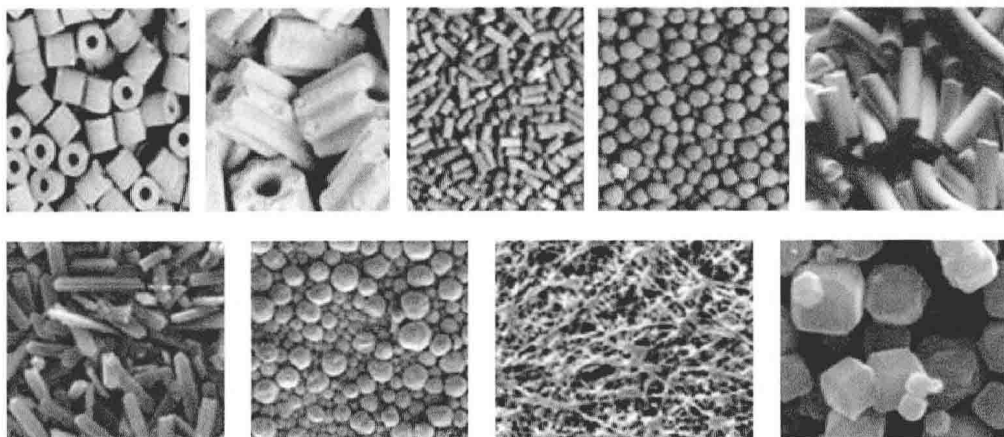


图 1.2 催化剂和催化材料

目前, 催化界同仁普遍认为: 一个催化过程是反应物从气相扩散到催化剂颗粒间 (外扩散), 再扩散到催化剂孔内 (内扩散), 吸附到表面, 活化/反应, 然后产物脱附, 扩散到孔外, 再扩散到尾气气流中完成催化反应的历程。这样反应要经扩散、吸附、活化反应、脱附、扩散五步过程。对于气-固反应而言, 从形式动力学出发, 催化剂表面上反应物浓度可以由各种等温方程获得, 如 Langmuir 等温方程、Freundlich 等温方程和 Temkin 等温方程。根据理想吸附模型的表面速率方程, 如表面反应为双分子反应过程时, 经常碰到的两种著名的机理是 Langmuir-Hinshelwood