

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

催化剂设计与 制备工艺

许越 主编
夏海涛 刘振琦 副主编
周德瑞 主审

.....

.....

....

....



□□□□ □□□ □□□□□ □ □
□□□□ □□ □□□□□ □ □
□□□□ □□ □□□□□ □



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

催化剂设计与制备工艺

许 越 主 编
夏海涛 刘振琦 副主编
周德瑞 主 审

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

催化剂设计与制备工艺/许越主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4

(精细化学品配方设计与制备工艺丛书)

ISBN 7-5025-4399-6

I. 催… II. 许 III. ①催化剂-设计②催化剂-制备 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 029644 号

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

催化剂设计与制备工艺

许越 主编

夏海涛 刘振琦 副主编

周德瑞 主审

责任编辑: 路金辉

责任校对: 蒋宇

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 19 1/2 字数 474 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4399-6/TQ·1703

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编审委员会

主任：强亮生

副主任：王慎敏 徐崇泉

委员（以姓氏汉语拼音为序）：

郭亚军	郭艳丽	郝素娥	黄玉东
李家和	强亮生	乔英杰	唐冬雁
王慎敏	徐崇泉	许越	杨春晖
赵九蓬	周德瑞		

丛书序言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,精细化学品已深入到科学研究、工农业生产和衣、食、住、行的各个领域,引起了全社会的普遍关注。为了满足全社会对精细化学品的需求,近年来,我国在加速精细化学品研发、生产和推广的同时,出版了大量有关精细化学品的书籍,但大都集中在制备原理、配方和手册方面,很少有将配方设计和制备工艺融为一体的书籍,为此,在化学工业出版社的提议下,我们组织哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、东北林业大学、北京航空航天大学、甘肃农业大学的部分教授和博士,编写了这套《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。考虑到编写的必要性和作者的实际情况,暂编了《新型功能材料设计与制备工艺》、《催化剂设计与制备工艺》、《新型化学建材设计与制备工艺》、《化妆品配方设计与制备工艺》、《洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例》、《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》、《涂料配方设计与制备工艺》、《食品添加剂制备与应用技术》、《饲料添加剂预混料配方设计与加工工艺》9册。

本系列丛书的编写思想是注重基础、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色。以配方设计和制备工艺为主线,适当介绍基本原理、制备方法和发展趋势,并将科学性、实用性、先进性和新颖性融为一体。内容以必须和够用为度,表述注意深入浅出、简明扼要、突出重点,便于多个层次的读者阅读、领会和掌握。为使丛书的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,特成立丛书编审委员会。编审委员会由丛书各分册主编和主审组成。

考虑到丛书各册的篇幅和内容的均衡性,对内容较多的精细化学品门类,只介绍了最主要的品种和制备工艺。在编写过程中参考了许多图书、文献和其他相关资料,均作为参考文献列于各册之后,在此谨向参考文献的作者表示衷心的感谢。另外,虽然本丛书的编写大纲均由编审委员会讨论决定,但其具体内容都是由各分册主编把关,读者若有疑问,请直接与各分册主编或相应内容的作者联系。

尽管丛书编审委员会对编写大纲几经讨论,力求做到内容安排合理、配方数据可靠、图表体例规范、文字表述通畅,但限于编者水平,不足之处一定难免,恳请读者原谅。

《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》

编 审 委 员 会

2003年3月

前 言

催化剂在化学工业中的作用是不言而喻的。许多熟知的工业反应的发生（如氮和氢合成氨，尿素的合成，高分子的聚合及石油的裂解等）都得采用催化剂。因此，设计和制备高效的催化剂是广大化学工作者普遍关注的问题。以往单纯依靠对催化剂制备工艺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。

随着物理手段的不断更新和催化实验方法的日益完善，尤其是电子计算机应用于催化科学，使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，为建立催化剂设计的科学基础奠定了条件，显著提高了催化剂设计开发的速度、质量和效益。

半个多世纪以来，人们从大量的实践经验中总结出催化剂的制备规律，并通过基础研究的配合，逐渐建立起有一定科学依据的催化反应理论，加之有效的检验和评价方法，现在催化剂制备中的盲目性大大地减少了。

本书以催化剂的设计及有关制备问题为主线，概括性地介绍了催化剂分子设计基础，讨论了催化剂设计方法的分类和催化剂设计的具体方法。详尽地叙述了工业催化剂的制备原理，并给出了常用催化剂的制备工艺。为了使读者对催化剂有更全面地认识，本书还介绍了催化剂的宏观结构、催化剂性能的评价及测试方法，总结了各类催化剂的催化作用，并对催化剂制备技术的最新研究进展做了必要的介绍。

本书撰稿力求内容丰富，概念清晰，以满足从事催化剂的基础和应用研究人员的要求。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。由于编者水平有限，书中不妥甚至错误之处在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

本书由北京航空航天大学许越主编，齐齐哈尔大学夏海涛、哈尔滨工业大学刘振琦任副主编。书稿由哈尔滨工业大学周德瑞教授主审。书中第1、5章由北京航空航天大学许越撰写，第2、3、4章分别由齐齐哈尔大学侯近龙、梁敏和夏海涛撰写，第6、7、8章由哈尔滨工业大学刘振琦和北京航空航天大学许越共同撰写。全书由许越统稿。

许 越

2003年3月于北京

内 容 提 要

本书介绍了催化剂的分子设计方法，并通过工业催化剂的制备实例对催化剂的制备方法
及工艺等方面加以系统讨论。为了配合催化剂设计思想的形成和制备工艺的讨论，本书讲述
了各类催化剂的结构特点、催化作用以及催化剂性能的评价和测试方法等，注重理论与实际
相结合，并介绍了工业催化剂在研究和应用方面取得的新成果。

本书可供从事有关催化研究的科研工作者、工程技术人员阅读参考，也可作为化学、化
工及相近专业的教材或教学参考书。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 催化剂	1
1.1.1 定义	1
1.1.2 分类	1
1.1.3 组成	3
1.1.4 基本特性	6
1.1.5 酶催化作用的特点	7
1.2 催化反应	7
1.2.1 催化反应的分类	7
1.2.2 催化反应的热力学与动力学	8
1.2.3 催化反应的催化机理简介	16
1.3 催化剂研究的发展及其在国民经济中的作用	19
1.3.1 催化剂的开发	19
1.3.2 催化剂的应用领域	21
参考文献	24
第 2 章 催化剂的宏观结构	25
2.1 催化剂的表面积	25
2.1.1 表面积的重要性	25
2.1.2 活性组分的单层分散	26
2.2 催化剂的孔结构	30
2.2.1 孔的理论模型	31
2.2.2 孔结构对催化反应的影响	32
2.2.3 孔对反应选择性的影响	34
2.2.4 孔结构与中毒	38
2.2.5 孔结构形成的一般方法	39
2.3 催化剂的有效作用因子	43
2.3.1 各类形状催化剂的有效因子	43
2.3.2 内扩散效应对动力学参数的影响	49
2.3.3 判断内扩散的基本方法	51
参考文献	52
第 3 章 催化剂性能的评价与测试方法	53
3.1 催化剂活性评价及其测定	53
3.1.1 催化剂活性的测定与表示方法	54
3.1.2 催化剂评价的反应器装置	58
3.1.3 催化剂评价的实例介绍	70
3.2 催化剂比表面积的测定	76
3.2.1 BET 公式应用于比表面积测定的原理	77
3.2.2 比表面积的实验测定	87
3.3 催化剂孔结构的测定	98
3.3.1 气体吸附法测定细孔半径及其分布	98
3.3.2 压汞法测定粗孔半径及其分布	103
3.3.3 催化剂比孔体积的测定	105
3.3.4 催化剂密度的测定	107
3.3.5 孔的简化模型求算平均孔半径	109
3.4 催化剂机械强度、抗毒稳定性及其寿命的测定和评价	111
3.4.1 机械强度的测定	111
3.4.2 抗毒稳定性的评价	114
3.4.3 催化剂的寿命	116
3.5 近代分析技术在催化剂研究中的应用	120
3.5.1 X 射线衍射技术在催化剂研究中的应用	121
3.5.2 红外光谱方法在催化剂研究中的应用	123
3.5.3 热分析方法在催化剂研究中的应用	125
3.5.4 气相色谱法在催化剂研究中的应用	129
参考文献	133
第 4 章 各类催化剂的催化作用	135
4.1 酸碱催化剂的催化作用	135
4.1.1 均相酸碱催化	135
4.1.2 多相酸碱催化	142
4.1.3 酸碱催化剂的选择	156
4.2 金属催化剂的催化作用	157
4.2.1 金属催化剂的结构与催化活性的关系	157
4.2.2 几何因素对催化活性的影响	160
4.2.3 催化剂的活性顺序	164
4.2.4 金属催化剂上的反应	164
4.3 配合物催化剂的催化作用	168

4.3.1	配合物催化剂的作用特点	169	6.6	热熔融法	234
4.3.2	配合物催化剂催化作用的一般机理	174	6.6.1	概述	234
4.4	分子筛结构及其催化作用	176	6.6.2	生产工艺	234
4.4.1	分子筛的结构	176	6.6.3	影响因素	236
4.4.2	分子筛的性能	181	6.6.4	氨合成催化剂质量标准及检验方法	238
4.4.3	分子筛催化剂产生催化活性的机理	191	6.7	酶的分离提纯方法	238
4.5	酶的催化作用	193	6.7.1	概述	238
4.5.1	酶的催化作用特点	193	6.7.2	材料的选择和预处理	238
4.5.2	酶催化作用机理	194	6.7.3	细胞的破碎	239
参考文献		196	6.7.4	提取	239
			6.7.5	分离纯化	239
第5章	催化剂的分子设计		6.8	固体催化剂的成型	241
	基础及其方法	197	6.8.1	固体催化剂形状及使用性能	241
5.1	催化剂的分子设计基础	197	6.8.2	催化剂外形成型分类及方法	242
5.1.1	催化剂分子设计的理论与实验	197	6.8.3	常用的胶黏剂和润滑剂	243
5.1.2	催化剂分子设计的特点	198	6.8.4	几种重要的成型方法	244
5.2	催化剂的分子设计方法	200	6.9	干燥与焙烧	248
5.2.1	催化剂设计方法的分类	200	6.9.1	干燥过程	248
5.2.2	催化剂分子设计方法	203	6.9.2	焙烧和活化过程	249
参考文献		208	6.9.3	催化剂生产用干燥设备	249
第6章	工业催化剂的制备原理	209	参考文献		250
6.1	沉淀法	209	第7章	常用催化剂的制备工艺	252
6.1.1	概述	209	7.1	活性氧化铝的制备(沉淀法)	252
6.1.2	典型沉淀法生产工艺	210	7.1.1	酸法沉淀制备工艺过程	252
6.1.3	沉淀物和沉淀剂的选择	211	7.1.2	影响因素	253
6.1.4	影响沉淀的因素	212	7.2	低压合成甲醇催化剂的制备(共沉淀法)	253
6.1.5	沉淀法类型	212	7.2.1	共沉淀法制备过程	254
6.2	浸渍法	214	7.2.2	影响因素	255
6.2.1	概述	214	7.3	新型甲醇铜系催化剂的制备(分步共沉淀法)	256
6.2.2	浸渍法工艺	214	7.4	丙烯氨氧化生产丙烯腈流化床催化剂(沉淀法)	256
6.2.3	浸渍法分类	215	7.5	负载型镍催化剂的制备(浸渍沉淀法)	257
6.3	离子交换法	217	7.5.1	浸渍沉淀法制备过程	257
6.3.1	无机离子交换剂的制备	217	7.5.2	讨论	258
6.3.2	有机离子交换剂(离子交换树脂)制备与应用	220	7.6	催化剂载体用氧化铝的制备(pH值摆动沉淀法)	258
6.4	共混合法	226	7.7	分子筛的合成(导晶沉淀法)	259
6.4.1	生产方法	226	7.8	铂铈重整催化剂的制备(浸渍法)	260
6.4.2	SO ₂ 氧化钒系催化剂的制备(湿混法)	228	7.9	负载型铬系乙烯催化剂的制备(浸渍法)	261
6.4.3	锌锰系脱硫剂的制备(干混法)	229			
6.5	溶胶凝胶法	231			
6.5.1	概述	231			
6.5.2	胶凝法生产工艺	232			

7.10 烯烃聚合用负载型金属茂类化合物-铝氧烷催化剂的制备(微乳液聚合法)	263	8.2.2 稀土在汽车尾气净化催化剂中的应用	282
7.11 丙烯氨氧化催化剂的制备(多次浸渍法)	264	8.3 纳米技术与催化剂	283
7.11.1 催化剂开发过程	264	8.3.1 纳米微粒催化的作用	283
7.11.2 催化剂制备及其影响因素	265	8.3.2 纳米微粒的制备	283
7.12 萘氧化钒系催化剂的制备(多次浸渍法)	267	8.4 超临界技术与催化剂	283
7.12.1 制备工艺流程简述	267	8.4.1 用超临界场对催化剂改性	283
7.12.2 讨论	268	8.4.2 利用超临界流体特性制备催化剂	283
7.13 凝胶法合成硅铝催化材料(凝胶法)	268	8.5 膜技术与催化剂	284
7.14 汽车尾气用催化剂的制备	270	8.5.1 概述	284
7.14.1 汽车尾气用催化剂组成与结构	270	8.5.2 膜催化反应器的组成形式	285
7.14.2 汽车尾气用催化剂的制备方法	271	8.5.3 几种典型膜催化剂	285
7.14.3 汽车尾气用催化剂发展趋势	272	8.6 绿色化学化工与环境友好催化剂	286
7.15 黏土层间金属络合物催化剂的制备(阳离子交换法)	273	8.6.1 概述	286
7.16 骨架镍催化剂的制备(热熔融法)	274	8.6.2 绿色化工用固体酸催化剂	287
7.16.1 骨架镍催化剂制备过程	274	参考文献	287
7.16.2 讨论	275	附录 1 工业催化剂发明大事记	289
7.17 加氢反应催化剂的制备(浸析法)	275	附录 2 常见载体的比表面积和比孔容积	289
7.17.1 浸析法制备金属催化剂	275	附录 3 典型工业固体催化剂的化学组成	290
7.17.2 催化剂选择	276	附录 4 工业催化剂的性能要求及其物理化学性质	290
7.18 钛硅混合氧化物的制备(凝胶法)	276	附录 5 分子筛的化学组成经验式及孔径	291
7.18.1 钛硅混合氧化物的制备	276	附录 6 催化材料的类型	291
7.18.2 影响因素	277	附录 7 固体催化材料的酸性	292
7.19 二茂铁催化剂的制备(电化学法)	278	附录 8 金属的实验催化活性	292
参考文献	279	附录 9 金属的催化活性顺序	293
第 8 章 催化剂制备技术的新进展	280	附录 10 过渡金属氧化物和硫化物的催化活性	293
8.1 微乳化技术与催化剂	280	附录 11 金属的相对催化活性	294
8.1.1 概述	280	附录 12 元素的电负性	294
8.1.2 制备工艺	280	附录 13 涉及分子筛的重要工业过程	295
8.1.3 乳胶粒直径及粒度分布测定	280	附录 14 重要的催化剂载体	295
8.2 稀土元素与催化剂	282	附录 15 常用的载体材料(熔点/℃)	295
8.2.1 稀土在石油裂化催化剂中的应用	282	附录 16 常用载体的若干宏观物理性质	296

第 1 章 概 述

随着化学工业的发展，催化剂的研究和使用已成为广大化学工作者普遍关心的问题。值得指出的是，虽然催化剂这一名词人们并不陌生，但对催化剂的功效、特点、作用机理和合理应用等方面的问题可能并非人所共知，本章简要地介绍催化剂的一般情况。

1.1 催化剂

1.1.1 定义

由于催化科学和技术的飞速发展，在历史的不同阶段人们对催化现象的认识和应用也在不断更新。因而有关催化剂和催化作用的定义也曾有过不同的表述。在 20 世纪初，W. Ostwald 将催化作用定义为“加速反应而不影响化学平衡的作用”。其后，在文献中经常使用如下的定义，“催化剂是一种能改变化学反应速率但本身又不参与最终产物的物质，催化剂的这种作用称为催化作用。”在这种表述中改变二字意味着催化剂两方面作用：加速和抑制，即催化剂有正、负两类之分。

国际纯粹及应用化学协会 (IUPAC) 于 20 世纪 70 年代曾对催化作用公布了一个定义，“催化作用是一种化学作用，是靠用量极少而本身又不被消耗的一种称为催化剂的外加物质来加速化学反应的现象”。进一步又提出解释，催化剂的作用是能使反应按新的途径进行，这种新途径往往包括一系列的基元反应，而催化剂是其中第一步的反应物，也是最后一步的产物。可见催化剂并非不参与反应，只不过经过一条化学循环的途径后又恢复原来的组成。

有关催化剂定义的文字表述尽管还有不同，但就其实质而言，前面已有所介绍。有一点尚需提及，催化剂在反应体系中的含量并非必定是“少量的”。

在国家自然科学基金委员会组织编写的自然科学学科发展调查报告的《物理化学》一书中，对催化剂的定义是：“催化是加速反应速率，控制反应方向或产物构成，而不影响化学平衡的一类作用。起这种作用的物质称为催化剂，它不在主反应的化学计量式中反映出来，即在反应中不被消耗。”

催化剂定义简述如下：在一个反应体系中，若存在某一类物质，可使反应速率明显变化（增加或减少），而其本身的化学性质和数量在反应前后基本保持不变，这种物质称为催化剂。催化剂可以是正催化剂，也可以是负催化剂；一般如不特别说明，都是指正催化剂。

1.1.2 分类

在现代化学工业、石油加工工业、食品工业及制药工业等工业部门中广泛使用催化剂，因此催化剂的种类相当繁多。大体上可将催化剂划分为两类，即生物催化剂和化学催化剂。生物催化剂即通称为酶的一大类物质，它在生物体的新陈代谢、能量转换等生命过程中起着不可替代的重要作用，而且近年来逐渐兴起的固定化酶技术已在多种工业生产过程中获得广泛应用。生物催化剂的催化活性和选择性远比化学催化剂高得多，它是化学催化剂模拟的榜样。

本书所介绍的催化剂设计和制备工艺是侧重于化学催化剂的，因此，以下重点介绍化学

催化剂的分类，对于生物催化剂方面只简单触及。按照化学催化剂的聚集状态，可将其分为气体、液体和固体催化剂。但这种根据形态加以分类的方法显然对探索催化剂的作用机理、寻求各种催化剂的催化作用间的内在联系上并无什么指导意义，因而近年来很多学者提出了如下的分类方法。

(1) 按照化学键的类型分类 催化反应和常见的化学反应一样都是按照一定的化学反应机理进行的，所有形式的化学键都可能在催化反应中出现，因此，可以按照化学键的类型对催化剂进行分类。表 1-1 列举了根据化学键类型对催化剂进行分类的一些实例。

从表 1-1 还可看出，所谓催化剂的多功能性，实质上是指反应中可以同时形成多种化学键，这种情况对催化剂的设计很有参考价值。例如在乙烯直接氧化制乙醛的 Wacker 方法中，催化剂 PdCl_2 在反应中除与 C_2H_4 形成 π 配合物外，还通过氧化还原作用使自身被还原成金属。

表 1-1 催化剂按照化学键类型的分类

化学键类型	催化剂实例	反应类别
金属键	过渡金属、活性炭	自由基反应
等极键	燃烧过程中形成的自由基	氧化还原反应
离子键	MnO_2 ，醋酸锰，尖晶石	氧化还原、酸碱反应（配合物形成反应）
配位键	BF_3 ， AlCl_3 ， H_2SO_4 ， H_3PO_4	酸碱反应（配合物形成反应）
配位键	Ziegler-Natta, Wacker 法	金属键反应
金属键	Ni, Pt, 活性炭	金属键反应

(2) 按照元素周期表分类 元素周期表将元素分为主族和过渡元素。主族元素的单质由于反应活性较大，其本身很少用作催化剂，它们的化合物几乎不具备氧化还原的催化性质，相反却具有酸-碱催化作用。过渡元素具有易转移的电子（d 或 f 电子），很容易发生电子的传递过程。所以这类元素的单质（金属）以及离子（氧化物、硫化物、卤化物及其配合物）都具有较好的氧化还原的催化性能，并且它们的离子有时还具有对酸-碱的催化性能。有关这类催化剂的实例列于表 1-2 中。

表 1-2 催化剂按周期律的分类

元素	存在状态	催化剂	反应类型
主族元素	单质	强阳性: Na 强阴性: I_2, Cl_2 中性: 活性炭	供电子体(D) 受电子体(A) 电子供受体(D-A)
	化合物 含氧酸	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlCl}_3, \text{BF}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$	酸碱反应 酸碱反应
过渡元素	单质	Ni, Pt, ……	氧化还原反应
	离子	$\text{Ni}^{2+}, \text{V}^{5+}, \dots\dots$	氧化还原反应 酸碱反应

(3) 按照催化剂成分及其使用功能分类 这是根据实验事实归纳整理的一些结果，虽然它们之间并无内在的联系或理论依据，但可作为催化剂设计专家的系统参考。这种分类法的一些简单实例列于表 1-3 中。

(4) 按照工艺与工程特点分类 对现在应用最广泛的催化剂，根据其组成、结构、性能差异和工程工艺特点，可分为多相固体催化剂、均相配合物催化剂和酶催化剂三大类，以利于进行“催化剂工程”的研究。

表 1-3 催化剂按照成分及功能分类

类别	功能	实例	类别	功能	实例
金属	加氢 脱氢 加氢裂解 (氧化)	Fe、Ni、Pd、Pt、Ag	绝缘性氧化物	脱水	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、MgO
			酸	聚合	H ₃ PO ₄ 、H ₂ SO ₄ 、 SiO ₂ ·Al ₂ O ₃
异构化					
裂化					
半导体氧化物和硫化物	氧化 脱氢 脱硫 (加氢)	NiO、ZnO、MnO ₂ 、 Cr ₂ O ₃ 、Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ WS ₂		烷基化	

(5) 酶的分类 根据国际酶学委员会 (EC) 的规定, 用“EC”和四个数字组成的号码代表一种酶的特殊编号。编号中的每一个数字都具有一定的含义, 第一个数字表示这个酶所属的类别, 可以将酶分为以下六类。

- ① 氧化还原酶 如乳酸脱氢酶、过氧化氢酶等;
- ② 转移酶 如转甲基酶、转氨酶、磷酸化酶等;
- ③ 水解酶 如淀粉酶、胃蛋白酶、脂肪酶等;
- ④ 裂解酶 如碳酸酐酶、醛缩酶类等;
- ⑤ 异构酶 如磷酸葡萄糖异构酶、消旋酶等;
- ⑥ 生合酶 如谷氨酰胺合成酶、谷胱甘肽合成酶等。

由此可以从酶的编号中的第一个数字知道该酶所催化的反应类型。第二个数字表示类以下的大组, 例如对于氧化还原酶类, 第二个数字表示氧化反应供体基团的类型; 转移酶类表示被转移的基团的性质; 水解酶表示被水解键的类型; 裂解酶表示被裂解键的类型; 异构酶表示异构作用的类型; 生合酶表示生成键的类型。第三个数字表示大组下面的小组, 各个数字在不同类别、不同大组中各有不同的含义。第四个数字是小组中各种酶的流水编号。更详尽的说明请参阅有关专著。

1.1.3 组成

1.1.3.1 催化剂的组成

工业上用的催化剂往往不是单一的物质, 而是由多种单质或化合物组成的混合体, 因此常把催化剂分成主体和载体两部分, 主体由主催化剂、共催化剂和助催化剂构成。下面分别介绍它们在催化剂中的作用。

(1) 主催化剂 主催化剂是起催化作用的根本性物质, 没有它就不存在催化作用。例如合成氨的催化剂是由金属铁、Al₂O₃ 和 K₂O 组合而成的多组分混合体, 其中, 无论有无 Al₂O₃ 和 K₂O, 金属铁总是有催化活性的, 只是催化活性的大小和寿命的长短不同而已。但是, 如果催化剂中没有铁, 则根本没有催化活性。因此, 铁在合成氨催化剂中是主催化剂。

(2) 共催化剂 如果在某一反应的催化剂中, 含有两种单独存在时都具有催化活性的物质, 但各自的催化活性大小不同, 则活性大的为主催化剂, 活性小的为共催化剂, 并且由于二者的组合使用导致催化活性大大提高。例如, 在脱氢催化剂 Cr₂O₃-Al₂O₃ 中, 单独使用的 Cr₂O₃ 就有较好的活性, 而单独的 Al₂O₃ 活性则很小, 如将二者复合使用时其催化活性明显高于单一催化剂, 因此, Al₂O₃ 可称为共催化剂。有时也有两种物质单独存在时各自的催化活性都很小, 难分主次的情形, 但二者组合起来却可制出活性很高的催化剂, 此时则彼此互为共催化剂, 例如, 在 MoO₃ 和 γ-Al₂O₃ 型脱氢催化剂中, MoO₃ 和 γ-Al₂O₃ 就彼此互为共

催化剂。

(3) 助催化剂 助催化剂是提高主催化剂的活性、选择性以及改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能的组分。助催化剂本身并无催化活性，但只要在催化剂中添加少量的助催化剂，即可显著改进催化剂的性能。根据助催化剂的作用不同，可分为以下几种类型。

① 结构助催化剂 具有能使催化活性物质粒度变小，表面积增大，能防止或延缓因烧结过程而降低活性等作用的助催化剂。

② 电子助催化剂 由于合金化使空 d 轨道发生变化，通过改变主催化剂的电子结构来提高活性和选择性的助催化剂。例如，在双助合成氨催化剂 ($\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) 中的 K_2O ，它能使 Fe 的费米能级发生变化，从而改变主催化剂的电子结构得以提高活性和选择性。

③ 晶格缺陷助催化剂 这是使活性物质晶面的原子排列无序化，通过增大晶格缺陷浓度以提高活性的助催化剂。

④ 扩散助催化剂 用于工业生产的固定床催化剂，通常都加工成球状或柱状。这样，催化剂的有效利用率将显著下降。为了增大催化剂的表面积，往往将催化剂制成多孔型的球或柱状。为了防止孔径过细，而使在细孔内的扩散过程成为速率控制步骤，在焙烧时常加入一些可以分解的有机物或硝酸盐，使催化剂保持一定的孔隙率，这类可分解的有机物称为扩散助催化剂。

助催化剂是多种多样的，同一种助催化剂在不同反应中所起的作用不一定相同，而同一种反应也可以使用不同的助催化剂。表 1-4 中列出某些重要工业催化剂中的助催化剂及其作用。

表 1-4 助催化剂的类型及其作用

反应过程	催化剂	助催化剂	作用类型
氨合成 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_3$ K_2O	Al_2O_3 K_2O	Al_2O_3 结构性助催化剂 K_2O 电子助催化剂
CO 中温变换 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr_2O_3	结构性助催化剂
萘氧化 萘 + 氧 \rightarrow 邻苯二甲酸酐	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{SO}_4$	K_2SO_4	结构性助催化剂
合成甲醇 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$	ZnO	结构性助催化剂

(4) 载体 载体是固体催化剂特有的组分。载体主要是作为沉积催化剂的骨架。很多物质虽然具有明显的催化活性，但难以制成高分散的状态，或者即使能制成细分散的微粒，但在高温条件下也难以保持大的比表面积，因而仍不能满足工业催化剂的基本要求。人们最初使用载体的目的是为了增加催化活性物质的比表面积。但是后来发现载体的作用是复杂的，它并非惰性物质。概括起来，载体的主要功能如下。

a. 载体的作用

① 改善催化剂的机械强度，保证催化剂具有一定的形状。

② 改善催化剂的导热性和热稳定性。载体一般具有较大的热容和表面积，这有利于反应热的散发，因而可避免因局部过热而引起催化剂的熔结失活现象。

③ 可增大活性表面，提供适宜的孔结构。

- ④ 可提供活性中心。
- ⑤ 减少催化剂用量。
- ⑥ 有时由于载体和催化剂之间发生化学反应，可导致催化活性的改善。

b. 载体的表面积和孔体积

将催化剂的活性组分附载于载体后，可以使催化剂得到大的活性表面和适宜的孔结构。催化剂的活性表面和孔结构对催化剂的活性和选择性有很大影响。常用载体可分为低表面积和高表面积两种。载体表面积和孔体积用比表面积和比孔体积表示。

比表面积是指每克载体所具有的表面积值。比孔体积是指每克载体中孔的体积值。

① 低表面积载体 低表面积载体如碳化硅、钢铝石等具有无孔结构，其比表面积在 $1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。它们的特点是硬度高、导热性好和耐热性强，常用于放热量较大的反应，可避免深度氧化和反应产生的热过于集中等缺点。低表面积载体中的浮石、耐火砖和硅藻土等具有有孔结构，其平均孔径在 10nm 以上，属粗孔结构，其比表面低于 $30\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。它们的特点是在高温下有稳定的结构，故常用于高温反应。

② 高表面积载体 它们的比表面积可达 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上，平均孔径小于 10nm ，其孔结构因制法而异。高表面积载体如分子筛、氧化铝、活性炭和氧化镁等常具有酸性或碱性，因而会影响催化剂的性能，甚至其自身可提供反应的活性中心。

(5) 其他 化学催化剂除上述几种主要组成外，有时还要添加抑制剂、稳定剂等组分。如果在主催化剂中添加少量的某种物质，能使主催化剂的催化活性适当降低，甚至大幅度下降，则所加的这种少量物质称为抑制剂。抑制剂的作用与助催化剂的作用正好相反。

在有些催化剂配方中加入抑制剂是为了使催化剂的各种性能达到均衡，以实现整体优化。例如过高的活性会导致副反应加剧，选择性下降。

稳定剂的作用与载体相似，也是某些催化剂中的常见组分，不过稳定剂的用量要比载体少得多。氧化铝、氧化镁等难还原的耐火氧化物，常作为易烧结催化组分的细分散态的稳定剂。

1.1.3.2 酶的组成

在生物体内起催化作用的催化剂是一类蛋白质（包括复合蛋白质）。这种由生物体产生的具有催化作用的蛋白质叫做酶。酶是活细胞的成分，由活细胞产生，但它们能在细胞内和细胞外起同样的催化作用，也就是说，虽然酶是细胞的产物，但并非必须在细胞内才能起作用。正是由于酶的这种独特的催化功能，导致它在工业、农业和医药等领域有着重要的作用。

酶可根据其化学组成为单纯酶和结合酶两类。单纯酶的催化活性仅由它们的蛋白质结构所决定，例如胰蛋白酶、胰脂肪酶等。而结合酶的催化活性，则除蛋白质部分（即酶蛋白）外，还需要辅助因子——非蛋白质物质。辅助因子可以是金属离子，也可以是一种有机化合物，这两者对酶的活性有时都是需要的。通常将后者称为辅酶。完整的“酶-辅助因子”复合物称为全酶。当全酶除去辅助因子后剩余的部分称为酶蛋白。辅助因子一般对热稳定，而酶蛋白则对热不稳定。在多数情况下，辅酶与酶蛋白的结合很疏松，易于脱落，例如通过透析即可将两者分离。但也有些辅酶与酶蛋白结合得很牢固，习惯上称它们为辅基。酶蛋白与辅助因子单独存在时均无活性，只有两者结合在一起构成全酶后才具有催化活性。表 1-5 列举某些以金属离子作为辅助因子的酶类。

表 1-5 某些需要金属离子作为辅助因子的酶类

金属离子	酶类	金属离子	酶类
Zn ²⁺	醇脱氢酶, 碳酸酐酶, 羧基肽酶	Fe ²⁺ 或 Fe ³⁺	细胞色素酶类, 过氧化物酶, 过氧化氢酶, 铁氧化还原酶
Mg ²⁺	磷酸水解酶类, 磷酸转移酶类	Cu ²⁺ (Cu ⁺)	酪氨酸酶, 细胞色素氧化酶
Mn ²⁺	精氨酸酶, 磷酸转移酶类	K ⁺	丙酮酸磷酸激酶(也需 Mg ²⁺)
Mo ⁶⁺	黄嘌呤氧化酶	Na ⁺	质膜的 ATP 酶(也需 K ⁺ 和 Mg ²⁺)

金属离子在这些酶中可能有以下几种作用:

- ① 作为酶活性中心的组成成分;
- ② 起桥梁基团的作用, 将作用物与酶螯合成配合物;
- ③ 稳定酶蛋白催化活性所必需的分子构象等。

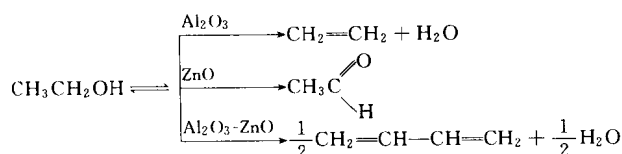
体内酶的种类很多, 但辅酶的种类却较少。通常一种酶蛋白只能与一种辅酶结合, 成为一种特异性的酶。但一种辅酶往往能与不同的酶蛋白结合构成许多种特异性的酶。例如: 辅酶 I (尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸, NAD⁺) 和辅酶 II (尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸, NADP⁺) 可与许多种酶蛋白结合构成特异性很强的脱氢酶类。可见, 决定酶的特异性的是酶蛋白部分, 而辅酶在总的酶催化反应中可传递氢原子、电子及特殊基团 (如酰基、氨基、甲基、亚甲基等)。

1.1.4 基本特性

根据前人多年来对催化剂的研究和实际应用成果, 可概括出催化剂的基本特性 (针对正催化剂而言) 如下。

(1) 催化剂能够改变反应途径, 降低反应的活化能, 加快反应的速率, 这是一切催化剂的共性。催化剂在参加化学反应的中间过程后, 又恢复到原来的化学状态而被循环使用, 所以仅用一定量的催化剂就可以促进大量反应物起反应, 生成大量的产物。例如合成氨用熔铁催化剂, 1t 催化剂能催化产出约 3 万吨氨的反应。

(2) 催化剂具有较强的选择性, 许多反应物往往因选择不同的催化剂而促发不同的反应。可以用不同的催化剂, 使反应有选择性地朝某一个所需要的方向进行。催化剂具有选择性包含两个含义, 其一是不同的反应选择不同的催化剂; 其二是同样的反应选择不同的催化剂, 可获得不同的产物。例如可用不同的催化剂自乙醇制备出不同的产物:

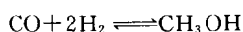


这是因为催化剂在反应过程中是参与作用的, 对某个或某种类反应有效的催化剂对另一个或另一种类反应并不一定有效, 这就是催化剂有选择性的原因。

(3) 催化剂只能加速热力学上可能进行的化学反应, 而不能加速热力学上不能进行的反应。所以一般在寻找某一反应的催化剂之前, 要先了解或研究该反应本身在规定的条件下是否为热力学上可能发生的反应。为一个热力学所不允许的反应寻求催化剂是徒劳的。例如在常温、常压、无外界因素影响的条件下, 水不能变成氢和氧, 因而也不存在任何能加快这一反应的催化剂。

(4) 催化剂只能改变化学反应的速度, 却不能改变化学平衡的状态, 即不能改变平衡常数。在一定外界条件下, 某化学反应产物的最高平衡浓度是受热力学变量所控制。也就是说催化剂只能改变达到这一极限值所需的时间, 而不能改变这一极限值的大小。

(5) 催化剂既不改变化学平衡。这就表明对于任一可逆反应，催化剂既能加速正反应，也能同样程度地加速逆反应，只有这样才能维持平衡常数不变。这一原则，可以帮助人们寻找有效的新催化剂。例如以 CO 和 H₂ 为原料合成甲醇是一个效益很高、很有价值的方法：



但这一反应是在加压下进行的，并且包含两种气体，要找到合适催化剂进行直接实验是比较困难的。然而合成甲醇的上述反应的逆反应即甲醇的分解反应却是在常压下进行的。在常压下试验一些物质对甲醇分解反应的催化作用是很方便的。而对甲醇分解为优良的催化剂，也往往就是合成甲醇的优良的催化剂。有关这一反应的催化剂列于表 1-4 中。

(6) 大多数催化剂对于少量杂质十分敏感。有的杂质可以使其催化作用大大加强（助催化剂），有的却能使其大大减弱（毒物）。

此外，化学组成相同的催化剂由于制备方法上的差异，可导致其物理性质或状态的不同，如晶体结构的不同、晶粒大小的不同等，都会使其催化效率发生很大变化。

1.1.5 酶催化作用的特点

作为生物催化剂的酶除具有上述催化剂的基本特性之外，与非酶催化剂相比还有其独特的特点。

(1) 酶具有很高的催化效率 在相同的条件下，由于酶的存在使催化效率大为提高，要比非酶催化剂高 $10^3 \sim 10^{14}$ 倍。例如尿素的水解反应是一级反应，其非酶催化反应在 20.8℃ 时的一级反应速度常数为 $3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ 。而尿素被脲酶催化水解的反应，在 20.8℃，pH = 8.0 时，一级反应的速度常数为 $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。可见，尿素水解的酶催化反应比非酶催化反应要快 10^{14} 倍。

(2) 酶具有高度专一性 酶的专一性一般可分为两类：一类是对于被作用的反应物是专一的，另一类是对被催化的反应是专一的。被酶作用的反应物通常称为底物。

不同的酶其专一的程度很不相同。有的酶只作用于一种底物，这称为底物专一性。例如脲酶就只能催化尿素水解。这种专一性，在某种情况下，甚至可以把两种立体异构（如 D-或 L-乳酸）区别开。例如 L-乳酸脱氢酶只能催化 L-型乳酸脱氢，而不能催化 D-型乳酸脱氢。

还有一些酶，它能作用于某种类型的反应或某种化学键，即对被催化的反应是专一的，称为反应专一性。例如：脂肪酶不仅能水解脂肪，还能水解简单的酯类。蔗糖酶不仅能水解蔗糖分子中果糖与葡萄糖的结合键，而且也能水解棉子糖（一种三糖）中的这一结合键。磷酸酶则对一般磷酸酯都有作用，不论是甘油的、醇的或酚的磷酸酯，都能被磷酸酶水解。

(3) 酶催化反应要在温和条件下进行 由于酶的本质是蛋白质，它极易受外界条件的影响而变性失活，所以它只能在常温、常压、接近中性的 pH 值条件下发挥作用。高温、高压、强酸、强碱、重金属盐及紫外光等因素，都能使酶失活，丧失其催化功能。

(4) 酶的活性可自动调节控制 酶的活性在生物体内受到多方面的调节与控制。酶的调节控制方式主要有酶浓度的调节、生理调节、酶原的活化、抑制剂的调节等。

1.2 催化反应

1.2.1 催化反应的分类

有催化剂参加的反应称为催化反应，通常根据反应体系中催化剂和反应物的存在的物相