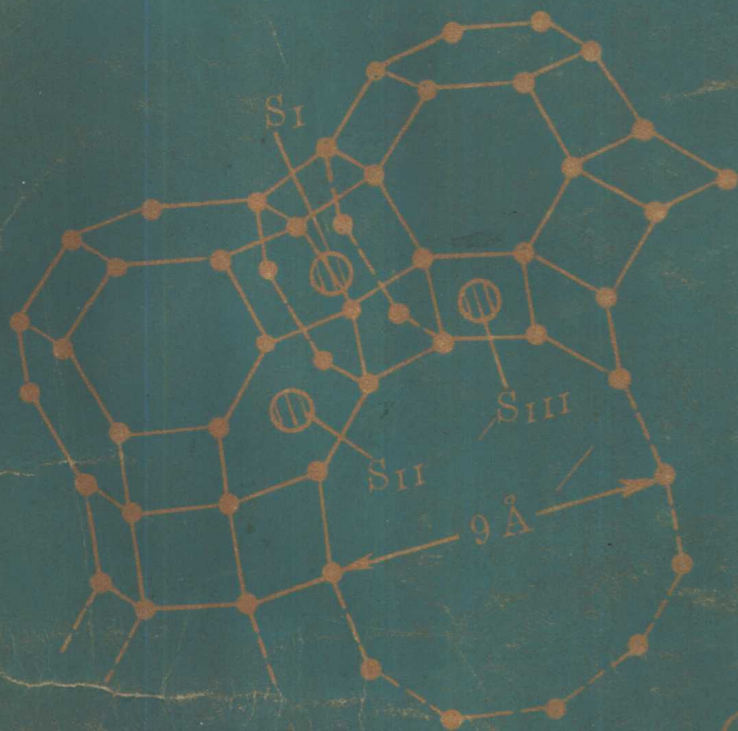




近代化学丛书



有机催化

金松寿等 编著

上海科学技术出版社

近代化学丛书

有机催化

金松寿等 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书介绍一些典型的有机催化反应和近代实用催化剂及其发展,包括加氢、脱氢、氧化、氨氧化、异构化、裂化、重整、羰基合成等等。讨论实用催化剂的组成、结构、制备方法和反应机理、反应条件之间的关系和规律性。以便读者对近代工业催化剂的理解和研制有所助益。

本书可供催化专业研究生、大学生及催化科学工作者参考。

近代化学丛书

有 机 催 化

金 松 寿 等 编著

责任编辑 周贞瑛

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 17.125 字数 454,000

1986 年 12 月第 1 版 1986 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—3,100

统一书号: 13119·1358 定价: 4.20 元

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委 员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生
吴征铠 金松寿 高 鸿 高小霞
刘铸晋 陈念贻

序

化学是自然科学的主要基础学科之一，因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版。

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一。同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正。倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐敖庆

一九八二年十二月于长春

序 言

目前有 80% 以上的有机反应是依靠催化剂的作用来加速反应或提高反应的专一性。利用催化剂生产的有机产品已每年超过十亿吨以上。它涉及到合成纤维、橡胶、塑料、医药药品、染料、油脂、糖类、高级燃料等各种化工原料及产品的生产和制造。随着现代工业的发展，对于资源的合理有效利用更属迫切，新的催化反应，新型催化剂和新的工艺路线不断开发与发展。

《有机催化》探讨有机物质在催化剂存在下进行的化学反应和所应用的催化剂。鉴于这门学科的重要，国内外对它的研究日趋广泛与深入，许多科学研究单位和高等院校成立催化研究组织或开设有机催化课程的日趋众多。但国内有关这方面的系统参考资料或教材甚感缺乏。其原因大致有二：一是有机催化的对象多为实用催化剂和催化反应，而纯粹的催化理论研究成果虽多，但与实用相距甚远。二是工业实用催化剂虽然不断开发与改进，报道虽多，但大多是专利报道，属于秘密，不仅其催化反应的机制和催化剂的作用不太清楚，许多优良催化剂的组成结构和制备过程亦不明白。更不知道催化剂优劣及其原因。原有的一些《有机催化》教材或参考书大都着重工艺流程的描述及一些实用催化剂的使用说明。这当然不能满足近代科学技术发展的要求，亦不符合催化研究工作者的需要。

本书虽然不专门探讨近代催化理论及其发展，但搜集一些实用催化反应有关机理的近代研究成果，各种现代实用催化剂的已知组成和结构报道，探讨实用优良催化剂之组成、结构、制备方法和反应机理，使用条件间的相互关系和规律性，以便研究工作者可以大致理解许多重要实用有机催化反应和实用催化剂的作用和发

展。亦即对我国今后实用催化剂的研制工作有所启发，对催化教育工作有所助益。

有机催化反应的范围很广，类型很多，限于篇幅，不可能对它们的现况和发展一一加以论述。本书只限于介绍及讨论一些典型的主要有机催化反应及催化剂，其中包括：加氢、脱氢、气相催化氧化、液相催化氧化、氨氧化、氢解、异构化、裂化、重整、羰基合成等等。催化聚合一般属于高分子化学，不列入本书内容。

由于近代有机催化反应和催化剂的改进和发展很快，这里虽只搜集一些较为典型成熟的资料，但必有很多遗漏。上面且已说过由于迄今对于许多实用催化反应和催化剂的结构和作用并没有完全清楚，因此在介绍和讨论之中，虽然尽力以客观科学的态度，运用控制论和系统论的观点与方法，企求较合理的评述，但限于作者的见识与水平，难免有一些不妥或错误之处，尚望专家和读者加以指正，以便在再版时加以校正。

金松寿

一九八五年八月于杭州

目 录

序言

第一章 催化加氢

§1.1 加氢反应及加氢催化剂	1
§1.2 金属的催化活性中心	7
§1.3 H_2 的吸附及活化	9
§1.4 不饱和化合物的吸附及活化	14
§1.5 活性反应分子和活性氢间的作用	21
§1.6 催化剂性能的调整	36
§1.7 炔烃和共轭双烯烃的加氢	57
§1.8 烯烃及其衍生物的加氢	59
§1.9 芳烃的加氢	63
§1.10 含氧化合物的加氢	64
§1.11 含氮化合物的加氢	68
§1.12 在生产上催化加氢中常见的一些问题及解决办法	73
参考文献	79

第二章 催化脱氢

§2.1 催化脱氢在工业上的应用及发展	84
§2.2 温度、压力对脱氢反应的影响	85
§2.3 脱氢反应的一般机理	88
§2.4 脱氢催化剂	93
§2.5 一些重要的催化脱氢反应	103
§2.6 氧化脱氢反应	116
参考文献	121

第三章 气相催化氧化

§3.1 气相催化氧化的一般特性	123
§3.2 邻二甲苯气相氧化制苯酐	128

§3.3 萘氧化制苯酐	147
§3.4 苯氧化制顺酐	154
§3.5 C ₄ 烃的氧化	162
§3.6 丙烯催化氧化	179
§3.7 乙烯气相氧化	194
参考文献	203
第四章 液相催化氧化	
§4.1 游离基链反应机理的催化氧化	208
§4.2 钨系催化剂的有机物氧化反应	220
§4.3 铜系催化剂的液相氧化反应	229
参考文献	231
第五章 氨氧化	
§5.1 丙烯氨氧化制丙烯腈	236
§5.2 间(对)二甲苯氨氧化制苯二甲腈	240
参考文献	254
第六章 含硫、含氮化合物的催化氢解	
§6.1 含硫化合物的氢解作用	258
§6.2 含氮化合物的氢解作用	267
参考文献	280
第七章 环羧酸盐羧基热转移反应	
§7.1 亨格尔反应的典型操作曲线和一般流程	282
§7.2 主要实验事实和一些规律性	284
§7.3 亨格尔反应的机理及所要求的催化剂的结构适应性	289
参考文献	298
第八章 催化重整	
§8.1 重整中各类反应的可能机理	300
§8.2 重整催化剂	311
§8.3 重整催化剂的发展——双金属催化剂和多金属催化剂	322
§8.4 重整催化反应条件的选择	324
参考文献	327
第九章 催化异构化	
§9.1 烯烃异构化	330

§9.2 饱和烃的异构化	340
§9.3 烷基芳烃的异构化	353
参考文献	366
第十章 催化裂化	
§10.1 反应及其机理	370
§10.2 催化裂化催化剂	379
§10.3 反应条件的影响与选择	393
参考文献	397
第十一章 羰基化反应	
§11.1 氢甲酰化反应	398
§11.2 甲醇羰基合成制醋酸	417
§11.3 羰基化反应的催化剂及其固相化	422
参考文献	430
第十二章 催化剂制备	
§12.1 氧化物催化剂的制备	434
§12.2 金属催化剂的制备	452
§12.3 骨架法	463
§12.4 浸渍法	474
§12.5 吸附和吸附法	494
§12.6 离子交换法	498
§12.7 沉淀法	510
§12.8 制备催化剂的控制论原则	524
参考文献	528
结束语	534



第一章 催化加氢

(金松寿)

§ 1.1 加氢反应及加氢催化剂

催化加氢是有机催化反应中最基本而看来又是较简单的一种。不仅在工业生产及科学实验中有广泛的应用,而且亦是催化科学中,研究得最广泛最深入的反应。催化理论的发展历史常和这类反应的研究有着密切联系。催化加氢的逆反应是催化脱氢、在催化加氢的同时,许多有机物还会发生氢解、异构化、聚合等等副反应。因此,在石油的加工、精制中的许多反应都和加氢、脱氢及一些相关的反应相互关联着。对于加氢反应及其催化剂加以较详细的讨论可作为有机催化各章有关部分的基础。在本章中将对炔键、烯键、芳烃、含氧化合物、含氮化合物等催化加氢反应、规律性及催化剂活性、选择性等分别一一阐述。并对生产中常见的问题及解决问题的方法作一些示例。

1. 加氢反应

催化加氢包括的反应很多,应用亦广。但大致可以分为二类:

一类是不饱和化合物的加氢。不饱和键的 π 键或共轭 π 键打开、加氢达到饱和或部分饱和。如苯加氢制环己烷,能脱除环己烷中的微量苯、异辛烯加氢制异辛烷、环戊二烯加氢制聚合级环戊烯、十二碳三烯加氢制十二碳单烯、油脂加氢制硬化油、己二腈加氢制己二胺、葡萄糖加氢制三梨醇、CO加氢制甲醇及羰基合成等等。不饱和键亦可在加氢过程中完全断裂、加氢成饱和物。如氮加氢制氨,硝基苯加氢制苯胺,邻硝基甲苯制邻甲苯胺,邻硝基苯胺制邻二苯胺。此外,还有脂肪酸制取高级醇,顺丁烯二酸酐制四

氢呋喃等等在生产上都很重要。

另一类是饱和化合物的加氢,即用催化加氢的方法,切断某些饱和键如 $C-O$, $C-S$, $C-N$ 及 $C-Cl$, 同时加氢。这样可以消除某些不需要的官能团或原子,或使很大的分子氢解成较小的分子。例如石油产品中的加氢脱硫,萘、蒽加氢分解制环己烷、煤焦油、原油的加氢分解、煤的加氢液化等等。在本章中只讨论第一类中的有机催化加氢反应。而羰基合成也在另章讨论。

不饱和键的加氢反应往往是可逆反应,无论在动力学或热力学上都不能忽视其逆反应——脱氢反应的存在与作用。所以在本章各节用一些方程式描述加氢反应的各步骤时,虽然没有标出逆向反应,而实际上几乎每步骤都是可逆的。亦因为是放热的可逆反应,就必须注意每种加氢反应的平衡趋势及温度限制。例如烯烃加氢的平衡常数就大于羰基化合物,在温度不超过 $400^{\circ}C$ 时,烯烃的平衡转化率可说是 100%,而对于羰基化合物加氢,当温度超过 $200^{\circ}C$ 时,反应就可能不会进行完全。增加氢压力除动力学上的需要外,有时亦是热力学上的必要。同样是羰基化合物,醛加氢的平衡常数一般稍大于酮的加氢。除此以外,有时常需考虑原料或产物的异构化反应之间的平衡,例如苯加氢制环己烷,一般都在温度不超过 $260^{\circ}C$ 下进行。如果超过 $260^{\circ}C$,平衡有利于甲基环戊烷的产生。这是不希望的异构物产物。

加氢反应是放热反应。随着不饱和化合物种类的不同及加氢

表 1-1 一些化合物的氢化热

化 合 物	加氢产物	放热量/每摩尔 ($\times 4.1868$ 千焦)	消耗 1 个 H_2 分子所放的 热量($\times 4.1686$ 千焦)
$CH \equiv CH$	$CH_2=CH_2$	42.3	42.3
$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5NH_2$	100	33
$CH_2=CH_2$	C_2H_6	32.6	32.6
RNO_2 (R 为烷基)	RNH_2	90	30
羰基化合物	醇	~ 20	~ 20
苯	环己烷	49.8	16.6

程度的不同，所放热量亦相差颇大。今将一些化合物的氢化热示例于表 1-1。

有趣的是：若以消耗 1 摩尔的 H_2 所放的热量来比较，则其次序大致和这些典型物质的加氢活性一致。亦即它们的热力学性质在很大的程度上反映在动力学性质上。又如顺式-2-丁烯加氢活性一般大于反式-2-丁烯，其氢化热亦是这样，前者为 117.26 千焦，而后者为 113.16 千焦。当然，动力学活性是和催化剂种类及反应条件有关，并非恒定不变。

对于放热量大的加氢反应，必需注意反应温度的控制，以免催化剂表面的过热、活性结构的破坏以及副反应的产生。

不饱和化合物的多相催化加氢一般包含如下一些步骤：不饱和化合物和氢分子经过扩散到达催化剂表面，进行物理吸附，遇到催化剂的活性中心，进行活化、吸附。活化、吸附着的不饱和键与吸附氢原子或氢分子作用，而被氢化、经过脱附、扩散而离开催化剂表面。因此在液相加氢中必需注意搅拌，在气相加氢中注意线速度，以加速扩散。

不饱和键在金属催化剂表面形成 π 配位络合物常和吸附及活化有关。乙烯在 VIII 族金属上形成 π 配位的趋势以 Pt、Ir 最大，Pd、Rh、Ni 等较小。不同的不饱和键在不同的催化剂上，吸附的趋势都可以改变。相对于不饱和化合物来说， H_2 的吸附都要弱得多。所以在加氢反应中， H_2 分子和不饱和化合物的竞争吸附常常亦是很重要的方面，不可不加以注意。

2. 加氢催化剂

由于催化加氢反应的特点是催化剂上的活性中心能使不饱和化合物吸附、活化，尤其是使 H_2 分子中牢固的 σ 键松弛、断裂而形成吸附的 H 原子，然后彼此化合、解吸。因此催化剂表面应该有形成 M—H 等吸附键的能力。但这些吸附键又不能过分牢固，而需相当活泼，以保证彼此间的作用。所以加氢反应的催化剂常是过渡金属元素及它们的化合物。它们中以周期表中的 VIII 族、IB 族的 Cu、VIIIB 族的 Re、及 VIB 族的 Mo、W 等最为常用。

表 1-2 加氢催化剂

种 类	催 化 剂	具有相当活性所需的温度及条件
I 金属催化剂	Pt Rh Pd	对乙炔加氢 室温下已可顺利进行 对乙烯加氢 室温已可进行 对苯加氢 150~175℃ 对羰基加氢 室温
	Ru Ir Os	对苯加氢 150~175℃
	Ni	对乙炔加氢 室温 对乙烯加氢 室温(骨架 Ni) 还原 Ni 在 100~130℃ 时才快速进行 对醛加氢 0~160℃ 对酮加氢 180~200℃ 对硝基苯加氢 ~200℃ 对苯加氢 200~220℃
	Co Fe	一般在较高温度及压力下才较活泼
	Cu	对乙炔加氢 150~160℃ 对乙烯加氢 200~240℃ 对醛加氢 180~220℃ 对酮加氢 低于 200℃, 缓慢 高于 200℃, 逆反应显著 对硝基苯加氢 350~400℃
II 硫化物催化剂	MoS ₂ WS ₂ NiS	高温低活性, 在高 H ₂ 压下使用 350~450℃, 15~30 兆帕 (150~300 大气压) 有抗硫中毒的特性
III 氧化物催化剂	CuCrO ₂ CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃	常在较高温度及 H ₂ 压下才显活性, 对 >C=O 的氢化特别活泼而不会氢解亦可氢化酯及酰胺, 但常需 250~300℃, 25~30 兆帕 (250~300 大气压) 在 200℃ 左右可使烯烃加氢亦可用于烯烃中除去少量炔类及双烯烃, 耐毒性强
IV 络合催化剂	RhCl(Pφ ₃) ₃ RuCl(H)(Pφ ₃) ₃ [Co(CN) ₅] ⁻³	常温常压下可使非共轭烯烃选择加氢 可使 α-烯烃选择加氢, 且活性大 可使共轭双烯选择加氢成单烯

催化剂类型大致可分为金属催化剂、氧化物、硫化物催化剂以及均相络合催化剂。今将各类型的催化剂举一些示例列于表 1-2。并指出它们具有相当活性所需的温度及条件。实际上,它们都随催化剂的制备方法和反应物的不同而改变。针对不同的催化加氢反应及具体要求,选择各种适应目的的催化剂,选用适应的反应条件是生产及科研上的主要任务之一。

一般说来,金属催化剂活性较大,在较温和的条件(较低温度,不高压力)下的加氢反应,为最通用。金属硫化物及金属氧化物催化剂的加氢活性比金属催化剂温和得多,主要由于它们带有一些离子性质(M^{+*})所致。金属离子与碳、与氢的吸附键强度远低于金属原子。所以它们使氢分子及不饱和化合物活化的能力较差,故需用于较高温度及较高压力。温和的活化能力有时亦很有益,以便加氢容易控制,不患过剧。吸附键不强,则在较强化的条件下,亦不致引起反应物或产物的破坏。在金属催化剂中, W、Mo、Cr 金属很少单独用作加氢催化剂,主要原因是由于它们的吸附键已过强了(这可从它对 H_2 , 乙烯等的吸附热看出), 不太合适。有趣的是在通常使用的硫化物、氧化物催化剂中常含有它们成分。它们离子(当然有 S^{2-} , O^{2-} 等的配位)的吸附键强度正好被调整到比较合适的程度,可用于加氢,并具有耐毒的性质。关于络合催化剂,则将另章讨论。

3. 催化加氢的近代发展

研究、制造性能更好的加氢催化剂,能在很温和的条件下,具有高活性及高选择性,以适应各种需要,始终是催化加氢发展的主要方面。近年开发了铑系、钌系金属有机络合物催化剂,如 $RhCl(P\phi_3)_3$ 和 $RuCl_2(CO)_2(P\phi_3)_2$ 等,实现了烯、炔类、环多烯以及醛类的低压高活性、高选择性的均相催化加氢。使用了含不对称磷配位体的 Rh 系络合物均相催化剂,实现了高选择性的“不对称合成”,旋光异构体选择性可达 90%。这方法已用在左旋多巴类固醇和前列腺素等药物的合成^[1]。应用均相络合催化,可使环戊二烯的加氢转化率达到 99.99%,选择性达到 97%^[2]。亦可使芳烃

等实现高效加氢^[3,4]。

均相络合加氢催化剂,近年研究颇多,发展也快。现在且沿二个方向深入,一方面使均相络合多相化,把过渡金属络合物负载在沸石型分子筛晶胞里,或结合在合成高分子或硅胶载体上,制成各种负载型络合催化剂,以便提高效率、方便使用。另一方面是研究多核原子簇络合物催化剂。如 $\text{Ni}_4(\text{CNR})_7 \cdot [\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{-2}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ^[5]固氮酶的模拟。关于后者我国卢嘉锡、蔡启瑞等都作了深入的研究。多核原子簇络合催化剂的研究一方面有利于生物酶的模拟,另一方面可帮助金属催化剂的了解。

目前在工业上进行的催化加氢反应,多数还是采用固体催化剂,而多相催化亦有它自己的特性与规律。近年这方面亦有很大发展,例如,低压合成甲醇的 Cu-Zn-Al 系氧化物催化剂的研制成功。亦确定了 W 在一定条件下,具有使 CO 氢化成甲烷的很高活性^[6],碳化钨亦有较好的活化 H_2 的能力,且不易被 CO、烯、炔烃所抑制^[7]。

X 光光电子能谱(XPS)、紫外光光电子能谱(UPS)、俄歇能谱(AES)、低能电子衍射(LEED)、二次离子发射质谱(SIMS)等现代物理实验方法对催化剂表面结构的研究提供了有力工具。可以知道合金的表面组成与体相组成相差很大,少量 Cu 的加入,使 Ni 催化剂大部表面被 Cu 占据,且从 X 光衍射和外延 X 光吸收谱精细结构(EXAFS)实验结果可以看出 Cu 在表面是高度分散的。这样对 Ni-Cu 催化剂表面上的集团结构及其催化效应比较清楚了。并且也暴露了以往用单纯能带理论来理解金属和合金催化作用之不足。

以往多相催化理论认为晶体的角、棱、边等处是产生催化剂活性中心的场所。Somorjai^[150]用 LEED, AES, UPS 方法,发现 Pt(111)晶面与其晶面所形成的晶阶和晶阶弯曲处是使 H—H 键 C—H 键断裂的主要活性中心集团。并且他们曾观察到乙炔或乙烯

在 Pt(111)面能进行脱氢再自加氢反应,而生成的 >C—CH_3 吸附