

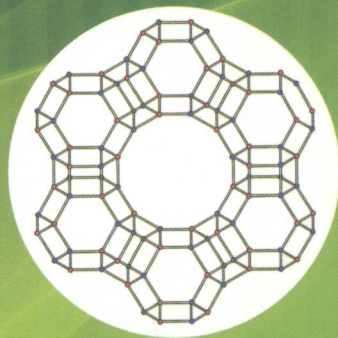
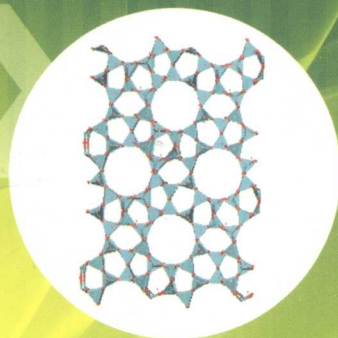
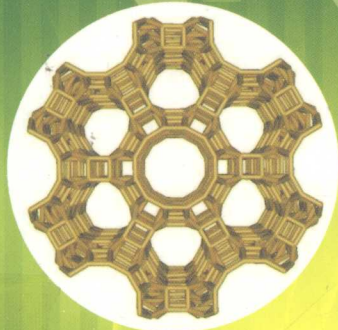


高等学校规划教材 >>>>

Industrial Catalysis

工业催化

唐晓东 王豪 汪芳 编著



2.4



化学工业出版社

TQ032.4
T260

80

高等学校规划教材

工业催化

唐晓东 王豪 汪芳 编著

TQ032.4
T260



化学工业出版社

·北京·

本书从石油天然气化工实用角度出发,以多相催化及各类固体催化剂为主要讨论对象,较系统地介绍了催化作用基本原理,各类固体催化剂,工业催化剂的制备、分析、测试与操作使用方法;介绍了石油炼制催化剂、石油化工催化剂、化肥催化剂、碳一化工催化剂、环境保护催化剂的基本情况和最新研究进展。

本书可作为高等院校化学工程与工艺及相近专业本科生、研究生教材,亦可供从事有关科研、设计、生产的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业催化/唐晓东,王豪,汪芳编著. —北京:
化学工业出版社, 2010.5
高等学校规划教材
ISBN 978-7-122-07845-2

I. 工… II. ①唐…②王…③汪… III. 化工过
程-催化-高等学校-教材 IV. TQ032.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 033364 号

责任编辑:徐雅妮 金杰
责任校对:蒋宇

文字编辑:孙风英
装帧设计:尹琳琳

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张15¼ 字数395千字 2010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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

人类有目的地使用催化剂已经有两千余年的历史，例如釉酶催化剂酿酒制醋。20 世纪下半叶，催化技术获得了空前的发展，化学工业产品种类的增多，生产规模的扩大，无不借助于催化剂和催化技术。目前，催化技术已广泛应用于化学工业、食品加工、医药和环境保护等行业，为人类的生产、生活提供各种产品，在经济和社会发展中起到举足轻重的作用。

作为一门科学，催化科学综合了化学、化学工程、物理、数学等各个学科知识，已发展成为化学工程与技术学科中最具生命力和创造力的一部分，成为学术界研究的焦点。

石油天然气化学工业是化学工业最重要的一个分支，其生产过程绝大多数都要使用催化剂。据统计，石油天然气化工生产过程中 80% 以上的化学反应、60% 以上的化工产品和 90% 以上的新工艺开发，都离不开催化剂，使用的催化剂种类已经超过 2000 余种。因此，石油天然气化工过程中的催化知识，是石油类高校化学工程与工艺专业课程体系的重要组成部分。

本课程的主要任务是介绍催化作用与催化剂的基本知识（主要讨论工业上使用最多的多相催化）以及各类常用的石油天然气化工催化剂及其新进展，使学生理解催化作用的化学本质，熟悉工业催化剂的制备与操作使用技术，了解典型的石油天然气化工催化剂，以便今后从事与催化有关的生产、管理、研究与开发工作。

全书共分四篇十三章：第一篇催化作用基础（第 1 章催化剂概述、第 2 章多相催化作用基础）；第二篇工业催化剂作用原理（第 3 章金属催化剂、第 4 章金属氧化物催化剂、第 5 章固体酸碱催化剂）；第三篇工业催化剂的制备、使用、分析测试与表征（第 6 章工业催化剂的制备技术、第 7 章工业催化剂的使用、第 8 章催化剂性能的评价、测试和表征）；第四篇工业催化剂各论（第 9 章石油炼制催化剂、第 10 章石油化工（基本有机原料）催化剂、第 11 章化肥工业催化剂、第 12 章碳一化学催化剂、第 13 章环境保护和环境友好催化技术）。

针对化工专业本科生工业催化课程内容多和学时少的要求，笔者在成书过程中力求做到理论与实践紧密结合，深入浅出地介绍基本理论知识，并辅以大量工业实例，帮助学生加深理解；为提高学生对知识的应用能力，激发创新意识，特别介绍了一些最新的催化学科进展。本书可作为高等院校化学工程与工艺及相近专业本科生、研究生教材，也可供从事工业催化技术工作的工程技术人员阅读参考。

本书由唐晓东、王豪、汪芳编著。唐晓东统稿并编写第 1、2、3、4、9 章和 11.1 节，王豪编写第 5~8 章，汪芳编写其余章节。本书的出版还得到了西南石油大学教材建设委员会、教务处和化学化工学院领导的大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中疏漏在所难免，敬请读者批评指正。

编著者
2010 年 1 月

目 录

第一篇 催化作用基础

第 1 章 催化剂概述	1	2.1 催化剂的吸附作用	16
1.1 催化剂和催化作用	1	2.1.1 吸附概述	16
1.2 催化科学的诞生与发展	1	2.1.2 化学吸附态	19
1.3 催化剂和催化作用的基本特征	4	2.2 多相催化中的扩散	23
1.4 催化体系的分类	7	2.2.1 扩散的类型	23
1.5 催化剂的组成和性能要求	10	2.2.2 扩散对反应动力学的影响	24
1.5.1 催化剂的组成	10	2.2.3 扩散影响的识别和消除	26
1.5.2 工业催化剂的基本性能要求	13	2.3 催化反应系统的分析	27
第 2 章 多相催化作用基础	16		

第二篇 工业催化剂作用原理

第 3 章 金属催化剂	31	4.2.2 施主和受主	43
3.1 金属催化剂的吸附作用	31	4.2.3 费米能级和脱出功	43
3.1.1 金属对气体的化学吸附能力	32	4.3 气体在半导体上的化学吸附	44
3.1.2 化学吸附强度与催化活性	32	4.4 半导体的导电性与催化活性	45
3.2 金属的电子结构理论	33	4.4.1 N_2O 的分解	45
3.2.1 能带理论	33	4.4.2 CO 的分解	46
3.2.2 价键理论	34	4.5 半导体 E_f 和 ϕ 对催化反应选择性的影响	46
3.3 金属表面几何因素与催化活性	35	4.6 d 电子构型、金属-氧键、晶格氧与催化活性	47
3.3.1 原子间距	35	4.6.1 d 电子构型	47
3.3.2 晶面花样	36	4.6.2 金属-氧键	47
3.4 晶格的缺陷与位错	37	4.6.3 晶格氧 (O^{2-})	47
3.4.1 晶格缺陷和位错的主要类型	37	第 5 章 固体酸碱催化剂	49
3.4.2 晶格不规整性与多相催化	37	5.1 酸碱的定义和性质测定	49
3.4.3 金属表面在原子水平上的不均匀性	38	5.1.1 酸碱的定义	49
3.5 金属-载体间的相互作用	38	5.1.2 固体酸碱性质的测定	50
3.6 合金催化剂	39	5.2 固体酸碱性的来源	53
第 4 章 金属氧化物催化剂	40	5.2.1 负载酸	54
4.1 非计量化合物	40	5.2.2 氧化物及复合氧化物	54
4.1.1 非计量化合物的成因	40	5.2.3 金属盐	55
4.1.2 非计量化合物的类型	41	5.3 固体酸碱性与催化作用	56
4.2 半导体的能带理论	42	5.3.1 酸中心类型与催化作用的关系	56
4.2.1 半导体的能带结构	42		

5.3.2 酸强度与催化作用的关系	57	5.4.1 分子筛的结构	58
5.3.3 酸浓度与催化活性的关系	57	5.4.2 分子筛的特性和催化性能	62
5.4 分子筛催化剂	58	5.4.3 分子筛的酸性来源	65

第三篇 工业催化剂的制备、使用、分析测试与表征

第6章 工业催化剂的制备技术	67	7.1.1 催化剂筛分与装填	93
6.1 沉淀法	67	7.1.2 开、停车及钝化	94
6.1.1 沉淀原理	68	7.2 催化剂的活化	94
6.1.2 沉淀法的工艺过程	69	7.2.1 还原活化	94
6.1.3 沉淀法的分类	69	7.2.2 硫化活化	96
6.1.4 金属盐先驱体和沉淀剂的选择	71	7.2.3 氧化活化	97
6.1.5 影响沉淀形成的因素	72	7.3 催化剂的失活	97
6.2 浸渍法	74	7.3.1 中毒	97
6.2.1 载体的选择	75	7.3.2 积炭	99
6.2.2 浸渍液的配制	75	7.3.3 烧结	99
6.2.3 活性组分在载体上的分布与控制	76	7.3.4 活性组分流失	99
6.2.4 常用浸渍工艺	78	7.4 催化剂再生与回收利用	100
6.2.5 浸渍颗粒的热处理过程	79	7.4.1 催化剂再生	100
6.3 混合法	81	7.4.2 催化剂回收利用	101
6.4 离子交换法	81	第8章 催化剂性能的评价、测试和	
6.5 熔融法	82	表征	102
6.6 其他制备技术	82	8.1 催化剂的性能评价	102
6.6.1 微乳液技术	82	8.1.1 实验室反应器	102
6.6.2 溶胶-凝胶法	83	8.1.2 性能评价方法	105
6.6.3 等离子体技术	84	8.2 催化剂的宏观物性测定	107
6.6.4 微波技术	84	8.2.1 颗粒直径及粒径分布	108
6.6.5 超声波技术	84	8.2.2 机械强度测定	108
6.6.6 超临界技术	85	8.2.3 催化剂的抗毒稳定性及其测定	110
6.6.7 膜技术	85	8.2.4 比表面积测定与孔结构表征	110
6.7 催化剂的成型	87	8.3 催化剂微观性质的测定和表征	118
6.7.1 成型工艺概述	87	8.3.1 电子显微镜在催化剂研究中的	
6.7.2 成型对催化剂性能的影响	88	应用	118
6.7.3 成型助剂	89	8.3.2 X-射线结构分析在催化剂研究中的	
6.7.4 几种重要的成型方法	90	应用	120
第7章 工业催化剂的使用	93	8.3.3 热分析技术在催化剂研究中的	
7.1 催化剂的装填	93	应用	122

第四篇 工业催化剂各论

第9章 石油炼制催化剂	126	9.1.3 催化裂化催化剂的制备	128
9.1 催化裂化催化剂	126	9.1.4 催化裂化催化剂的失活与再生	130
9.1.1 催化裂化反应机理和烃类的主要		9.1.5 催化裂化催化剂的进展与展望	131
反应	126	9.2 催化重整催化剂	132
9.1.2 催化裂化催化剂及其发展	127	9.2.1 催化重整反应机理和主要反应	132

9.2.2	催化重整催化剂的组成和种类	133	催化剂	177
9.2.3	催化重整催化剂的制备	134	11.3.2	铜锌系低温变换
9.2.4	催化重整催化剂的失活与再生	135	催化剂	179
9.2.5	催化重整催化剂的新进展	136	11.3.3	一氧化碳宽温(耐硫)变换
9.3	加氢处理催化剂	136	催化剂	180
9.3.1	催化加氢反应机理和主要反应	136	11.4	甲烷化催化剂
9.3.2	加氢处理催化剂	137	11.5	氨合成催化剂
9.3.3	加氢处理催化剂的制备	139	11.5.1	氨合成催化剂研究
9.3.4	加氢处理催化剂的失活与再生	139	进展	183
9.3.5	加氢处理催化剂的进展与展望	140	11.5.2	氨合成铁催化剂的
9.4	加氢裂化催化剂	140	制备	185
9.4.1	加氢裂化反应机理	141	11.5.3	预还原催化剂
9.4.2	加氢裂化催化剂	142	11.6	制硝酸和制硫酸催化剂
9.4.3	加氢裂化催化剂的制备	142	11.6.1	氨氧化制硝酸催化剂
9.4.4	加氢裂化催化剂的进展与展望	143	11.6.2	二氧化硫氧化制硫酸
9.5	其他炼油催化剂	143	催化剂	187
9.5.1	醚化催化剂	143	第12章 碳—化学催化剂	188
9.5.2	异构化催化剂	144	12.1	甲醇及低碳醇合成催化剂
9.5.3	烷基化催化剂	145	12.1.1	甲醇合成催化剂
9.5.4	烯烃叠合催化剂	146	12.1.2	低碳混合醇合成催化剂
9.5.5	柴油氧化脱硫催化剂	146	12.2	甲醇氧化制甲醛催化剂
第10章 石油化工(基本有机原料)催	化剂	148	12.2.1	反应机理
10.1	概述	148	12.2.2	银催化剂
10.1.1	石油化工(基本有机原料)生产	148	12.2.3	铁-钼氧化物催化剂
技术概述			12.2.4	其他催化剂
10.1.2	石油化工生产中的主要催化剂	148	12.3	羰基合成催化剂
简介			12.3.1	氢甲酰化反应催化剂
10.2	乙烯及其初级衍生物生产用催化剂	149	12.3.2	炔烃羰基化催化剂
10.2.1	碳二馏分选择性加氢除炔	149	12.3.3	烯烃的羰基化催化剂
10.2.2	乙烯部分氧化制环氧乙烷	151	12.3.4	甲醇羰基化制醋酸催化剂
10.2.3	乙烯和苯合成乙苯	155	12.3.5	醋酸甲酯羰基化制醋酐催化剂
10.3	甲醇及其初级衍生物生成用催化剂	157	12.3.6	氧化羰基化合成碳酸酯催化剂
10.3.1	一氧化碳和氢气合成甲醇	157	12.3.7	硝基化合物的还原羰基化催
10.3.2	甲醇羰基合成或乙醛氧化制	159	化剂	202
醋酸			12.4	费-托合成催化剂
第11章 化肥工业催化剂		163	12.4.1	费-托合成催化剂类型
11.1	脱硫催化剂	163	12.4.2	费-托合成催化剂的制备
11.1.1	烃类加氢脱硫催化剂	163	12.5	碳—化学中的催化新工艺
11.1.2	硫磺回收催化剂	165	12.5.1	天然气的直接转化
11.1.3	脱硫剂	172	12.5.2	天然气间接转化利用
11.1.4	硫氧化碳水解催化剂	175	12.5.3	膜技术在碳—化学中的应用
11.2	烃类转化催化剂	175	12.5.4	二氧化碳的利用
11.3	一氧化碳变换催化剂	176	第13章 环境保护和环境友好催化	214
11.3.1	铁铬系高温变换	177	技术	
			13.1	环境经济的提出和环境友好概念的

产生	214	的催化技术	224
13.2 空气污染治理的催化技术	214	13.5 环境友好的催化技术	224
13.2.1 动态源的净化处理和三效 催化剂	215	13.5.1 零排放与绿色化学	224
13.2.2 静态源的净化处理催化技术	218	13.5.2 E 因子原子经济与绿色化工 生产	227
13.3 工业废液的催化净化技术 (CWAO)	220	13.5.3 环境友好催化技术的发展趋势	227
13.3.1 工业废液的来源及主要污染物	220	13.6 光催化在环境科学中的应用和光催化 环保功能材料	231
13.3.2 工业废液的处理方法	221	13.6.1 光催化原理	231
13.3.3 WAO 和 CWAO	221	13.6.2 光催化在环境科学中的应用	232
13.4 大气层保护与催化技术	223	13.6.3 光催化环保功能材料	232
13.4.1 保护臭氧层的催化技术	223	参考文献	233
13.4.2 控制温室效应气体排放			

第一篇 催化作用基础

第 1 章 催化剂概述

1.1 催化剂和催化作用

在研究一个化学反应体系时，有两个必须考虑的问题，第一个问题是这个反应能否进行，若能进行，它能进行到什么程度？即反应会停止在什么平衡位置，其平衡组成如何？化学热力学能解决这个问题。第二个问题是热力学上可行的反应进行得快慢如何？即需要多久能达到平衡位置。这个问题需要化学动力学来解决。从经济上考虑，一个化学过程要付诸工业实践，必须既有足够好的平衡产率，又有足够快的反应速率。

一个热力学上可以进行的化学反应，由于加入某种物质而被加速，在反应结束时该物质并不消耗，则此种物质被称作催化剂，它对反应施加的作用称为催化作用。因此，催化剂是解决化学反应速率问题的，催化作用属于化学动力学的范畴。具体来说，催化作用是催化剂活性中心对反应分子的激发与活化，使后者以很高的反应性能进行反应。

催化科学是研究催化作用的原理，而催化技术则是催化作用原理的具体应用。催化科学研究催化剂为何能使参加反应的分子活化，怎样活化以及活化后的分子的性能与行为，其重要性可以由催化技术的广泛应用来说明。

催化技术是现代化学工业的支柱，90%以上的化工过程、60%以上的化工产品与催化技术有关，可以说，催化剂是现代化学工业的心脏。催化科学通过开发新的催化过程革新化学工业，提高经济效益和产品的竞争力，同时通过学科渗透为发展新型材料（敏感材料、光电转换材料、储氢材料），利用新能源（太阳能、生物能）等做出贡献。不仅如此，催化科学还由于它的跨学科性，对生命科学具有更重要的潜在意义。借助催化科学获得的对于活性中心的认识可以推广到分子科学的其他领域，借助催化作用的分子机理内涵并同分子科学的某些领域分子作用机理的对比，也可为开拓催化科学自身新的应用领域创造条件。

1.2 催化科学的诞生与发展

催化科学的发展可以追溯到公元前，我国很早就利用发酵方法酿酒和制醋，这是生物催化剂（bio-catalyst）在古代最重要的应用，生物酶催化的方法就其基本原理而言至今还在应用。

将催化剂用于化工产品的生产始于 18 世纪。1746 年诞生了铅室法制硫酸的过程，以氮氧化物作为催化剂，这是工业上使用催化剂的开始。18 世纪末到 19 世纪初期又出现了许多使用催化剂的化学过程。如 1782 年瑞典化学家 Scheele 用无机酸作为催化剂用于乙醇和乙酸的酯化反应。1820 年，德国的 Döbereiner 发现铂粉可促使氢和氧的化合，氢和氧的混合气可以长期储存在玻璃瓶中，不发生任何化学反应。然而一旦向其中投入一个大面积的铂丝网，生成

水的反应立即进行。1831年,英国的 Phillips 等发现 SO_2 在空气中氧化时可使用铂为催化剂,这是接触法生产硫酸的开始。

1836年, Berzelius 根据所出现的诸多催化现象,提出了除了人们早已知道的亲和力 (affinity) 之外尚有所谓“催化力 (catalysis)”一词,此词源于希腊文,意思是“下来”或“减少” (down) 和“松开” (loosen)。那时,人们只知道亲和力是化学变化的驱动力,尚不知道从分子水平去理解反应速率。在“催化力”概念出现之后,借助催化手段进行的反应过程不断大量出现。1838年 Kuhlmann 实现反应 $\text{NO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$, 1863年 Debus 实现硝基乙烷在铂黑存在时氢解生成乙醇和 NH_3 , 1874年 Dewilde 提出不饱和烃类催化加氢反应, 1896年 Sabatie 总结了更多有催化物质参加的化学反应,标志着凭借化学力的作用实现特定的化学反应已经相当普遍了。

1895年德国化学家 Ostwald 指出:应该把起催化作用的物质(催化剂)看成是可以改变化学反应速率,而又不存在于产物中的物质。1906年 Lewis 和 Von Falkenstein 指出:对于可逆反应,催化剂同时加速正向反应和逆向反应。

至于催化作用成为一门科学则是近百年的事,特别是化学热力学及化学动力学的理论,为催化科学的形成奠定了基础。作为一门科学,需有其基本原理和理论基础以及有力的研究手段。20世纪陆续出现的许多化学实验事实以及由此派生的一些基本概念,如反应中间物种的形成与转化、晶格缺陷、表面活性中心、吸附现象以及早期出现的许多实验研究方法等,对于探索催化作用的本质、改进原有催化剂和研究新的催化过程都起到了一定的推动作用,对催化科学的诞生也十分重要。

从化学工业的发展历史来看,催化过程和催化剂的开发应用,经历了3个阶段。

(1) 萌芽阶段(1935年以前)

在1935年以前,化学工业的重点在天然物质的直接利用,催化剂的工业应用尚未受到普遍重视,表1-1列举了此阶段有关催化研究的重要发现。不难看出,从1746年铅室法生产硫酸到20世纪初期,催化剂的发展相当缓慢,其工业应用也较少。而在1903~1935年这30余年时间内所发现的重要工业催化剂,在数量上已超过20世纪以前所知催化剂的总和。

表 1-1 1935 年以前发现的重要工业催化剂

年份	发明者	化学反应	催化剂
1746	Roebuch	铅室法制硫酸	NO_2
1781	Parmentier	淀粉糖化	无机酸
1785	Diemaun	乙醇脱水	黏土($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)
1818	Thenard	H_2O_2 分解	Pt
1831	Philips	$\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$	Pt
1838		$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Pt
1844	Earaday	乙烯氢化	铂黑
1857	Deacon	$2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	CuSO_4
1877	Friedel-Crafts	烃类缩合	AlCl_3
1879		$\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$ /硅藻土
1882	Tollens 和 Loew	$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCHO}$	Pt
1903	Sabatier	$\text{RCHO} \longrightarrow \text{ROH}$	Ni

续表

年份	发明者	化学反应	催化剂
1908	Haber 等	$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$	Fe, Os
1909	Bosch 和 Mittasch	$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$	$Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$
1913	Schneider	$CO + H_2 \longrightarrow$ 碳氢化合物	CoO
1913	McAfee	石油裂解	$AlCl_3$
1915	Wimmer	萘氢化	Ni
1916	Wohl	甲苯 \longrightarrow 苯甲酸	V_2O_5, MoO_3
1920	Weiss 和 Dows	苯 \longrightarrow 马来酸酐	V_2O_5, MoO_3
1923	Fischer-Tropsch	$CO + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$	$NiO/Al_2O_3, CoO/Al_2O_3$
1923	BASF	$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$	$ZnO \cdot CrO_3$
1930	Exxon	$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow 4H_2 + CO_2$	NiO/Al_2O_3
1931	Reppe	$C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$	$Ni(CO)_4, FeH_2(CO)_4$
1935	Ipatieff	苯烷基化	H_3PO_4

(2) 发展阶段 (1936~1980 年)

由于石油的大量开采,人们发现石油是比煤更好的化工原料。尤其是第二次世界大战期间对汽油的大量需求,使得把石油中的重油转变为高辛烷值汽油的催化裂化工艺获得了空前的发展,石油炼制的一些重要催化加工过程都是在这一期间发展起来的。表 1-2 列出了这一期间发现的重要催化剂,其中有些催化剂至今仍为工业生产所使用。

表 1-2 1936~1980 年之间发现的重要工业催化剂

年份	发明者	化学反应	催化剂
1936	Houdry	石油裂化	$SiO_2 \cdot Al_2O_3$
1937		低密度聚乙烯	$CrO_3/SiO_2 \cdot Al_2O_3$
1938		加氢甲酰化	$HCo(CO)_4$
1940	Carter-Johnson	$C_2H_2 \longrightarrow C=C-C=C$	$CuCl + NH_4Cl$
1934~1942	Exxon-Murphree	FCC	SiO_2/Al_2O_3
1948	Hall	异丙苯 \longrightarrow 苯酚	Na, Li, Cu, Ba 盐
1949		汽油重整	Pt/Al_2O_3
1953	Ziegler	高密度聚乙烯	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$
1954	Natta	高密度聚丙烯	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$
1956	Smidt	$C_2H_4 + HCl + O_2 \longrightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2-CuCl_2$
1957~1959	Grasselli-Gallahan	$C_3H_6 + O_2 + NH_3 \longrightarrow C=C-CN$	$Bi_2O_3-MoO_3/SiO_2$
1962	Mobil Oil Co.	石油裂解	沸石
1964		加氢脱硫反应	$CoO-MoO_3/Al_2O_3$
1964		$C=C + O_2 + HCl \longrightarrow Cl-C-C-Cl$	$CuCl_2/Al_2O_3$
1970		汽车废气净化	$Pd, Pt, Rh/SiO_2$
1978	Wilkinson	$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$	Rh 配合物
1980	Mobil Oil Co.	$CH_3OH \longrightarrow$ 芳烃	ZSM-5

(3) 成熟阶段 (1980 年以后)

20 世纪 80 年代以来, 催化剂的工业应用没有太大的新发现, 只是在催化剂的基础研究及某些工艺用的催化剂上有较大进展, 催化剂的开发仍将配合化学工业的发展, 但研究开发更着重于各种高价值及特殊用途的产品及工艺过程。例如, 在特殊化学品 (精细化工产品) 及合成材料技术中已使用新型的催化剂, 如固体超强酸 (碱) 催化剂、合成沸石催化剂、相转移催化剂、高分子催化剂等, 并将它们用于绿色化学工艺过程; 在原料利用上, 除了石油、煤炭以外, 天然气的利用已引人注目, 催化剂在 C_1 化学中已起到极为重要的作用。催化剂在未来的发展中, 其本身也将设计成各种不同的产品, 应用于各种不同的用途上。

纵观催化科学从诞生到成熟的百余年发展历程, 可以发现催化科学的特点如下。

① 发展迅速 在现阶段, 催化科学的广度与深度都在迅速提高。人类在探索、开发新型催化剂的过程中, 不断归纳、提出新概念与新理论, 而在理论的推动下又更加广泛深入地探索和开发新型催化剂与催化过程, 为了解决新的问题, 随之又发展了新的研究技术和实验方法, 这些技术和方法帮助催化研究逐步从宏观走向微观, 进入分子、原子水平。理论研究和技术开发相互促进, 优势互补。

② 综合性强 催化科学是在许多基础学科的基础上发展起来的。这些学科包括: 化学热力学、化学动力学、固体物理、表面化学、结构化学、量子化学、化工单元操作、化工设备等。催化科学综合、吸收、应用了这些学科的成果并与这些学科相互渗透, 互为补充。

③ 实用性强 催化科学是一门实用性很强的科学, 它与化学工业生产联系十分密切, 从生产实践中汲取营养, 其研究成果又直接用于化工生产, 并显著影响生产效率和经济效益。

1.3 催化剂和催化作用的基本特征

根据国际纯粹和应用化学协会 (IUPAC) 1981 年提出的定义: 催化剂是一种物质, 它能够改变化学反应的速率, 而不改变该反应的标准 Gibbs 自由焓变化。因此, 催化剂和催化作用具有以下五个基本特征。

(1) 催化剂能够改变化学反应速率

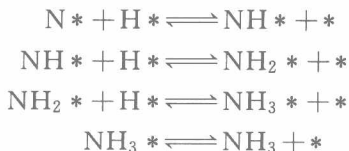
各类化学反应速率之间差异很大, 快反应在 10^{-12} s 内便完成。例如, HCl 和 NaOH 这类酸碱中和反应, 就是“一触即发”的快速反应。而慢反应, 则要经历上万年或亿年的时间才能察觉到。例如, 将 H_2 和 O_2 的混合气在 $9^\circ C$ 时生成 0.15% 的水要长达 1060 亿年的时间; 如果在这种混合气体中加入少量的铂黑催化剂, 反应即以爆炸的方式进行, 瞬间完成。某些酶催化剂比普通的催化剂具有更高的效率, 例如乙烯水合反应, 富马酸酶的催化效率为一般酸碱催化剂的 2000 亿倍。显然, 催化剂的主要作用是改变化学反应速率, 其原因是催化剂的加入能够改变反应历程, 使反应沿着需要活化能更低的路径进行。

以 N_2 和 H_2 合成氨的反应为例, 不加催化剂时, 反应速率极慢, 因为要断开氮分子和氢分子中的键形成活泼的物种需要很大的能量, 活化能为 238.6 kJ/mol , 这些裂解生成的物种聚在一起的概率很小, 在通常条件下, 自发生成氨是极其微小的。



若在体系中加入催化剂, 则催化剂可以通过化学吸附帮助氮分子和氢分子的离解, 并通过一系列表面反应, 使它们容易结合。其过程如下:





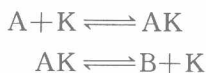
式中，“*”表示化学吸附部位，带“*”号的物种表示处于吸附态。上述各步中决定反应速率的步骤是 N₂ 的吸附，它需要的活化能只有 50.2kJ/mol，根据 Arrhenius 方程，活化能 E 的降低能够提高反应速率常数 k 值，加快反应速率。例如，在 500℃ 时，与没有催化剂时相比，上述合成氨反应加入催化剂后反应速率增大 3000 倍。

$$k = A \exp(-E/RT)$$

可见，在催化剂的作用下，反应沿着更容易进行的途径发生。新的反应途径通常由一系列基元反应构成，如上所示。对于简单反应，可以用下式表示：



无催化剂反应活化能为 E，当有催化剂 K 存在时，反应历程变为两步：



第一步催化反应的活化能为 E₁（即分子 A 在催化剂表面上化学吸附的活化能），第二步的活化能为 E₂（即表面吸附物种 AK 转变成产物 B 和催化剂 K 的活化能）。E₁ 和 E₂ 都小于 E，且 E₁ + E₂ 通常也小于 E，见图 1-1。

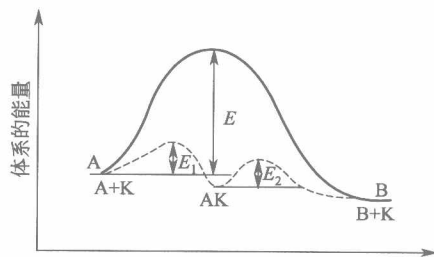


图 1-1 催化作用的活化能
(—表示非催化反应；---表示催化反应)

碰撞理论或过渡状态理论分析表明，催化反应的活化能都比非催化同一反应的要低。表 1-3 列举了一些催化反应和非催化反应的活化能。根据 Arrhenius 方程，催化剂的作用或是在给定温度下提高速率，或是降低达到给定速率所需的温度。

表 1-3 非催化和催化反应的活化能 单位：kJ/mol

反 应	E(非催化)	E(催化)	催化剂
2HI → H ₂ + I ₂	184	—	—
	—	105	Au
	—	59	Pt
2N ₂ O → 2N ₂ + O ₂	245	—	—
	—	121	Au
	—	134	Pt
(C ₂ H ₅) ₂ O 的热解	224	—	—
	—	144	I ₂ 蒸气

(2) 催化剂不改变化学平衡

根据热力学理论，化学反应的自由焓变化 ΔG[⊖] 与平衡常数 K_a 间存在下列关系。

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_a$$

既然催化剂在反应始态和终态相同，则催化反应与非催化反应的自由焓变化值应相同，所以 K_a 值相同，即催化剂不能改变化学平衡。例如，N₂ 和 H₂ (H₂ : N₂ = 3 : 1) 在 400℃、30.39MPa 下，热力学计算表明它们能够发生反应生成 NH₃，且 NH₃ 的最终平衡浓度为 35.87% (体积分数)，这是理论上在该反应条件下，NH₃ 浓度所能达到的最高值，为了尽可

能实现这个理论产率，可以设法采用高性能催化剂使反应加速，但实验结果表明，任何优良的催化剂都只能缩短达到平衡的时间，而绝不能改变平衡位置。由此可以得出：催化剂只能在化学热力学允许的条件下，在动力学上对反应施加影响，提高其达到平衡状态的速度。这个结论的重要性在于，指出不要为那些在热力学上不可能实现的反应白白浪费人力、物力去寻找高效催化剂；应根据热力学计算，在一定条件下某一工业过程离平衡还有多大的潜力；如何选择更有利的反应条件去寻找适宜的催化剂。

根据 $K_a = K_{\text{正}}/K_{\text{逆}}$ ，既然催化剂不能改变平衡常数 K_a 的数值，故其必然以相同的比例加速正、逆反应的速率常数。因此，对正方向反应有效的催化剂，对逆方向反应同样有效。

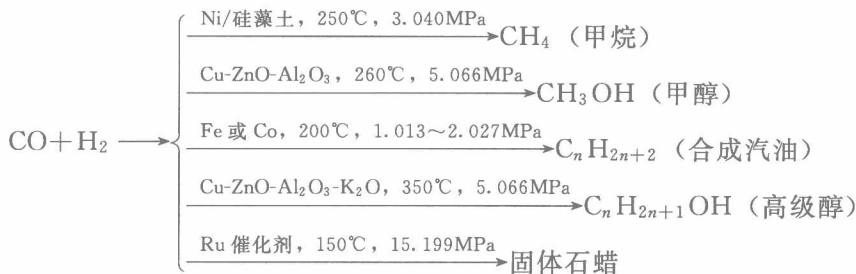
当采用 Pt 或 Ni 作催化剂，200~240℃ 时苯几乎完全加氢生成环己烷，而在 260~300℃ 时，环己烷则脱氢生成苯。

应该指出，上面讨论的催化剂对平衡体系的影响是指对一平衡体系或接近平衡的体系，催化剂以同样倍数提高正、逆方向反应速率常数。在离平衡很远时，催化剂对正、逆方向反应速率的影响当然是不同的。

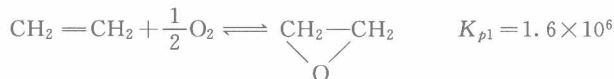
利用上述原则有时可以帮助人们减少研究的困难和工作量。例如，实验室评价合成氨的催化剂，须用高压设备，但如研究它的逆反应——氨的分解，则可在常压进行。因此，至今仍不断有关于氨的分解的研究报道，其目的在于改进它的逆过程——氨的合成。在研究以 CO 和 H₂ 为原料合成 CH₃OH 时，也曾用常压的甲醇分解反应来初步筛选催化剂，对甲醇分解有效的催化剂对合成甲醇也是有效的。

(3) 催化剂对反应具有选择性

当化学反应在理论上（热力学上）可能有几个反应方向时，通常一种催化剂在一定条件下，只对其中的一个反应方向起加速作用，这种专门对某一个化学反应起加速作用的性能，称为催化剂的选择性。例如，以合成气（CO+H₂）为原料，使用不同催化剂可得不同产物：



利用催化剂的选择性，可以促进有利反应，抑制不利反应，在工业上具有特别重要的意义，使人们能够采用较少的原料合成各种各样所需要的产品。尤其是对反应平衡常数较小、热力学上不很有利的反应，需要选择合适的催化剂，才能获得所需产物。例如，C₂H₄ 在 250℃ 下有三个氧化反应：



从热力学上看，反应 3 的平衡常数最大，发生的可能性最大，但其结果是宝贵的乙烯原料被氧化成经济价值极低的 CO₂ 和 H₂O；反应 2 发生的可能性也比较大，反应 1 则最难发生。利用催化剂的选择性，在工业上，使用 Ag 催化剂可选择性地加速反应 1，得到环氧乙烷；若用 Pd

催化剂则可选择性地加速反应 2, 得到乙醛。可见, 使用不同的催化剂可以从同一反应物得到不同产物。例如, 乙醇的转化, 在不同催化剂的作用下, 得到不同产物, 如表 1-4 所示。

表 1-4 在不同催化剂上乙醇的反应

催 化 剂	温 度/℃	反 应
Cu	200~250	$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$
Al_2O_3	350~380	$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$
Al_2O_3	250	$2C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$
$MgO-SiO_2$	360~370	$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$

(4) 催化剂在反应中不消耗

催化剂参与反应, 但经历几个反应组成的一个循环过程后, 催化剂又恢复到始态, 而反应物则变成产物, 此循环过程称为催化循环。

以水煤气变换反应为例, 在催化剂参与下, 它的反应历程如下:



其中, * 代表催化剂, 两步反应相加可得 $H_2O + CO \xrightarrow{*} H_2 + CO_2$, 可见, 催化剂参与了反应, 但是在反应结束后又恢复到始态。

因为催化剂在反应过程中并不消耗, 很少的量就能使大量物质变化。例如, 在 108L 溶液中只要有 1mol 的胶态铂, 就能催化过氧化氢的分解反应。

催化剂参加反应, 但不影响总的化学计量方程式, 它的用量和反应产物的量之间也没有化学计量关系。

催化剂是参加反应的, 有些物质虽然能加速反应, 但本身不参加反应, 就不能视之为催化剂。例如, 离子之间的反应常常因加入盐而加速, 因为盐改变了介质的离子强度, 但盐本身并未参加反应, 故不能视之为催化剂。同样, 当溶液中的反应因改变溶剂而加速时 (例如, 水把两种固体溶解, 使它们之间容易发生反应), 这种溶剂效应也不能说成是催化作用。

能够加速反应的物质并不一定都是催化剂。引发剂引发链反应, 例如苯乙烯聚合中所用的引发剂——二叔丁基过氧化物, 它在聚合过程中完全消耗了, 所以不能称作催化剂。

(5) 催化剂具有一定寿命

催化剂在完成催化反应后, 能够恢复到原来的状态, 从而不断循环使用。原则上催化剂不因参与反应而导致改变, 但实际上, 参与反应后催化剂的组成、结构和纹理组织是会发生变化的。例如, 金属催化剂使用后表面常常变粗糙了, 晶格结构也变化了; 氧化物催化剂使用后氧和金属的原子比常常发生变化; 在长期受热和化学作用的使用条件下, 催化剂会经受一些不可逆的物理变化和化学变化, 如晶相变化、晶粒分散度变化、易挥发组分流失、易熔物熔融等, 这些都会导致催化剂活性下降, 造成在实际反应过程中, 催化剂有一定的寿命, 不能无限期使用。通常, 催化剂从开始使用至它的活性下降到在生产中不能再用的程度称为催化剂的寿命。工业催化剂都有一定的使用寿命, 这由催化剂的性质、使用条件、技术经济指标等决定。例如, 合成氨 Fe 催化剂的寿命为 5~10 年, 合成甲醇 Cu 基催化剂为 2~8 年。

1.4 催化体系的分类

催化剂和催化反应多种多样, 催化过程又很复杂, 为了便于研究, 需要对其分类。目前常

用的有以下几种分类。

(1) 按催化反应体系物相的均一性分类

根据催化剂与反应物所处状态不同,催化反应分为均相催化反应和多相催化反应两大类。

反应物和催化剂均处于同一个物相中,就称为均相催化(homogeneous catalysis),如 SO_2 在NO催化下的氧化反应,硫酸催化下的酸醇酯化反应。近年来,均相催化多指溶液中有有机金属化合物催化剂的配位催化作用,这种催化剂是可溶性的,活性中心是有机金属分子,通过金属原子周围的配位体与反应物分子的交换、反应物分子的重排和与自由配位体分子的反交换,使得至少有一种反应分子进入配位状态而被活化,从而促进反应的进行。例如,由甲醇经羰基化反应制醋酸,催化剂是以Rh为中心原子的配位化合物。

反应物与催化剂处于不同的物相中,催化剂和反应物间有相界面,称为多相催化(heterogeneous catalysis)。化学工业中使用最多的就是多相催化,而其中最常见的是固体催化剂体系。例如,分子筛催化剂作用下的重油催化裂化反应、过渡金属硫化物催化剂作用下的馏分油加氢精制反应。

酶催化(enzyme catalysis)兼有均相催化和多相催化的一些特性。酶是胶体大小的蛋白质分子,这种催化剂小到足以与所有反应物分子一起分散在一个相中,但又大到足以论及其表面上的许多活泼部位。所以酶催化是介于均相催化和多相催化之间的。例如,淀粉酶使淀粉水解成糊精。在生物体内发生的复杂生化过程是由酶催化剂完成的,酶催化的最大特点是惊人的效率和专一的选择性。例如,过氧化氢酶分解 H_2O_2 比任何一种无机催化剂都快 10^9 倍。因此,开发酶催化的工业应用很有意义。

催化反应按物相均一性分类结果见表1-5。

表 1-5 催化反应的分类

反 应	催化剂	反应物	示 例
均相催化反应	气相	气相	用 NO_2 催化 SO_2 氧化
	液相	液相	酸和碱催化葡萄糖的变旋光作用
	固相	固相	MnO_2 催化 KClO_3 分解
多相催化反应	液相	气相	用 H_3PO_4 进行烯烃聚合
	固相	液相	Au使 H_2O_2 分解
	固相	气相	用Fe催化合成 NH_3
	固相	液相+气相	Pd催化硝基苯加氢成苯胺
酶催化	酶	基质	H_2O_2 分解酶催化 H_2O_2 分解

按照催化反应体系物相的均一性来分类,对研究催化反应体系中宏观动力学因素的影响以及工业生产中工艺流程的组织方法有指导意义。在均相催化中,反应物与催化剂是分子-分子或分子-离子间接触,一般情况下,传质过程在动力学上不占重要地位。但在多相催化中,涉及反应物从气相(或液相)向固体催化剂表面的传质过程,通常要考虑传质过程阻力对动力学的影响,因此在催化剂结构和反应器设计中就具有与均相催化体系不同的特点。

从科学研究的角度来看,均相和多相催化体系各有特点。均相配位催化反应机理涉及的是容易鉴别的物种,借助于金属有机化学技术在实验室容易研究这类反应。多相催化有单独的催化剂物相,界面现象尤为重要,扩散、吸附对反应速率都有决定性的作用,这些步骤难以与表面化学区分开,这使得机理复杂化。因此多相体系在实验室研究困难较多,虽然反应物的消失

和产物的出现容易跟踪,但一些重要的特征,诸如吸附的速率和动力学、活性表面的结构、反应中间物的本质,要求用不断更新的表征手段对之进行分析测试。在多相催化的每一个重要的应用中,对其确切的化学细节有许多的争论。例如合成氨工业化已有80年的历史,但关于其催化剂表面的本质仍有争议。由于多相催化剂便于生产,容易与反应物和产物分离,易控制管理,产品质量高,所以大多数工业催化过程采用这个方法。

从化工生产的角度来看,均相和多相催化体系具有不同的应用程度。均相催化过程实现工业化有较多的困难,由于液相对温度和压力有限制,反应设备复杂;而催化剂和反应物或产物难分离,造成催化剂回收困难;另外,从液体或气体催化剂出发去设计催化过程和催化剂,往往非常复杂和困难。目前,工业上应用最广泛并取得巨大经济效益的是反应物为气相或液相、催化剂为固相的气(液)-固多相催化过程。这是因为,固体催化剂容易与产物分离,使用寿命长,便于连续生产,可实现自动控制,操作安全性高;而且从气-固多相催化体系来设计催化剂则要容易得多。本书主要讨论的是多相催化反应。

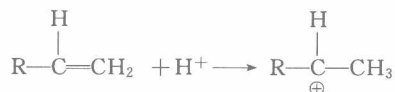
(2) 按催化作用机理分类

按催化反应中催化剂的作用机理可将催化体系分为氧化还原催化反应、酸碱催化反应和配位催化反应。

氧化还原催化反应是指,催化剂使反应物分子中的键均裂出现不成对电子,并在催化剂的电子参与下与催化剂形成均裂键。这类反应的重要步骤是催化剂和反应物之间的单电子交换。例如,加氢反应中, H_2 在金属催化剂表面均裂为化学吸附的活泼的氢原子。对这类反应具有催化活性的固体有接受和给出电子的能力,包括过渡金属及其化合物,在这类化合物中阳离子能容易地改变它的价态;还包括非化学计量的过渡金属化合物,如氧化物和硫化物。以氧化还原机理进行的催化反应包括加氢、脱氢、氧化、脱硫等。



酸碱催化反应是指,通过催化剂和反应物的自由电子对或在反应过程中由反应物分子的键均裂形成的自由电子对,使反应物与催化剂形成非均裂键。例如,催化异构化反应中,反应物烯烃与催化剂的酸性中心作用,生成活泼的正碳离子中间化合物。这类反应属于离子型机理,可从广义的酸、碱概念来理解催化剂的作用,它的催化剂有主族元素的简单氧化物或它们的复合物以及有酸-碱性质的盐。这类催化反应包括水合、脱水、裂化、烷基化、异构化、歧化、聚合等。



配位催化反应是指,催化剂与反应物分子发生配位作用而使后者活化。所用的催化剂是有机过渡金属化合物。这类催化反应有烯烃氧化、烯烃氢甲酰化、烯烃聚合、烯烃加成、甲醇羰基化、烷烃氧化、芳烃氧化、酯交换等。

有的催化过程包含了两种或两种以上具有不同反应机理的反应,它所用的催化剂也有不同类型的活性位,称为双功能(或多功能)催化剂。例如,用于催化重整的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, Pt 是氧化还原反应机理类型的催化剂, Al_2O_3 是酸碱催化反应机理类型的催化剂。

(3) 按催化反应类别分类

这种分类方法是根据化学反应的类别,将催化反应分为加氢、脱氢、氧化、羰基化、水合、聚合、卤化、裂解、烷基化和异构化等反应。由于同类型反应常存在着某些共性,这就有