

CUI HUAJI
SHOU CE

催化剂手册

—按元素分类—

化学工业出版社

54.2855073
267

催 化 剂 手 册

—按元素分类—

东京·工业大学
教授 理学博士

尾崎 萃

东京大学 教授
理 学 博 士

田丸谦二

北海道大学教授
理 学 博 士

田部浩三

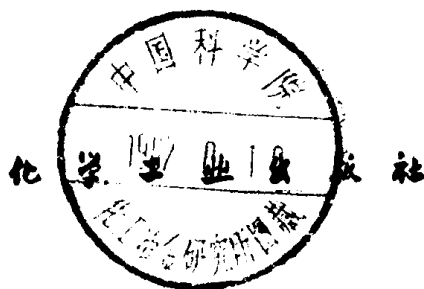
东京农工大学助
教授 理学博士

西村重夫

主 编

《催化剂手册》翻译小组 译

3/105/128



执 笔 人

单 位	姓 名	承担 章节	单 位	姓 名	承担 章节
帝 人 株 式 会 社	山 田 昇	1	旭 北 成 工 業 (株)	小 南 直 也	13
早 稻 田 大 学 工 学 部	森 田 義 郎	2	東 北 大 学 工 学 部	荻 野 義 定	14, 21
名 古 屋 大 学 工 学 部	村 上 雄 一	3	東 京 工 業 大 学 (資 源 研)	正 井 満 夫	} 15.
東 京 工 業 大 学	越 後 谷 悦 郎	4.2.2~4, 4.3~4.5	"	森 川 清	
東 京 工 業 大 学	白 崎 高 保	4.1, 4.2.1	北 海 道 大 学 工 学 部	小 林 晴 夫	} 16.1, 16.2
倉 敷 レイ ヨ ン (株)	満 谷 昭 夫	5	"	柴 田 俊 夫	
武 田 薬 品 工 業 (株)	江 口 良 友	} 6	東 京 農 工 大 学 工 学 部	西 村 重 夫	16.3, 19.1
"	児 玉 佳 彦		東 京 工 業 試 験 所	藤 堂 尚 之	17
旭 硝 子 (株)	月 岡 一 泰	7.1, 7.2, 7.4.1~3	東 洋 レー ヨ ン (株)	平 進 一	18
東 京 工 業 大 学 (資 源 研)	尾 崎 萃	7.3, 7.4.4 ~5	理 化 学 研 究 所	田 矢 一 夫	19.1
東 京 大 学 工 学 部	奥 沢 信 二 郎	} 8	東 京 工 業 大 学 工 学 部	慶 伊 富 長	} 19.2
"	富 田 彰		"	小 野 嘉 夫	
京 都 大 学 工 学 部	清 水 剛 夫	9.1, 9.2.2 ~9.2.3, 9.3.1, 9.4. 2, 9.4.3, 9.5	北 海 道 大 学 (船 機 研)	宮 原 孝 四 郎	19.3
東 京 工 業 大 学 (資 源 研)	舟 木 好 右 衛 門	9.2.1, 9.4. 1, 10.1, 15	東 京 工 業 大 学 工 学 部	安 盛 岩 雄	19.4
京 都 大 学 工 学 部	鍵 谷 勤	10.2, 10.3, 10.4	北 海 道 大 学 工 学 部	大 塚 博	} 20
東 京 工 業 大 学 (資 源 研)	尾 崎 萃	} 11	"	青 村 和 夫	
"	諸 岡 良 彦		富 山 大 学 工 学 部	浅 岡 忠 知	22
京 都 府 立 大 学 教 養 部	山 口 克	12	富 山 大 学 文 理 学 部	竹 内 豊 三 郎	23
			大 阪 大 学 (産 科 研)	萩 原 信 衛	24
			北 海 道 大 学 (船 機 研)	田 部 浩 三	25
			大 阪 市 立 大 学 理 学 部	山 本 武 彦	26
			東 京 大 学 薬 学 部	山 田 俊 一	27
			東 京 工 業 大 学 (資 源 研)	田 中 虔 一	28

原 序

催化剂在化学工业中的重要性是不言而喻的。近年来，由于催化剂研究的进展，其种类显著增加了，与过去一提到催化剂就只想到铂和镍的时代已经截然不同。有鉴于此，即便对某些方面的催化剂专家而言，也常常在其它类型的催化剂面前，完全成了外行。在这种情况下，当然要求出版一些这方面的书籍，以便当需要引入新的催化剂时，能够从中吸取一些与该催化剂有关的简单知识。

本书作为“催化工程讲座”（触媒工学讲座）的一卷，其写作动机即在于此。

因此，本书并不一定需要通读，而是在必要时，作为一本工具书使用。书名虽然标明是“手册”，但与过去一般的手册又有很大区别，它的特点如下。

1. 催化剂按元素分类。这是因为历来的金属催化剂研究者，有时对氧化物催化剂方面就比较陌生，把催化剂按元素分类归纳，便有可能将各元素的特有性质突出出来。

2. 作为对按元素分类介绍的补充，又专列入了卤化物、硫酸盐、络合物催化剂、合金催化剂等章。

3. 各章内容原则上包括：（1）基础化学；（2）催化剂制法；（3）吸附特性；（4）催化反应种类、概述；（5）催化活性和结构的关系以及催化作用机理。但对于某些尚不成熟的领域，也未必按这个体例。

4. 特别值得注意的是书中索引内容的充实。

但是，本书毕竟属于初步尝试。与上述出版目的相比较，编者并不认为已经达到满意程度，希望在今后再版时能够吸取读者们的修正意见，使之逐渐接近预定的目标。

(4)

如果本书能为读者们卓越的研究和开发性的工作提供少许的帮助，将使我们感到莫大欣慰。

最后，对诸位执笔者和始终关心本书出版的编辑部垣内先生表示深切谢意。

尾崎 萃	田丸 谦二
田部 浩三	西村 重夫

译 者 的 话

本手册根据日本《触媒工学讲座》第十卷《元素别触媒便览》译成。全书共二十八章，分别由日本有关催化专家执笔编写。第一章至第二十二章，基本上是按元素周期表分族叙述的。自第二十三章起，各章依次介绍合金、络合物、均相、酶、离子交换等类型的催化剂，以及元素和化合物在催化作用方面重要的物理化学性质，以作为对二十二章以前各章的补充。

手册中收集了大量的数据和资料，包括：元素和化合物的物理化学性质，各种催化剂的制备方法，催化剂的结构、性质与催化活性的关系，吸附作用，催化反应以及各种重要的工业催化剂。在有关章节中，简要地介绍了一些催化学派的理论观点。由此可见，本书既具有一般手册的特点，同时也包括了大量的催化作用的研究结果和工业应用的简要知识。这些内容就决定了本手册具有较广的应用范围。

原书于1967年出版，尽管十多年来催化作用不论在理论研究还是在工业应用方面都有很大的发展，但是，该手册仍不失为一本有参考价值的工具书。鉴于当前我国广大科技工作者的需要，特推荐给有关读者，以期有所裨益。

原书编写体系不一，在不影响原意的情况下，力求统一。对书中明显的或有文献可查证的错误，均予以更正。必要时加了译校注。

本手册涉及到的专业知识比较广泛，限于我们的水平，错误难免，热诚欢迎读者批评指正。

总 目 录

第 一 章	碱金属催化剂·····	1
第 二 章	碱土族催化剂·····	22
第 三 章	土族元素催化剂·····	31
第 四 章	铜、银、金系催化剂·····	81
第 五 章	锌、镉、汞系催化剂·····	107
第 六 章	碳催化剂·····	150
第 七 章	硅系催化剂·····	203
第 八 章	锆、锡、铅系催化剂·····	284
第 九 章	钛催化剂·····	319
第 十 章	锆、铪催化剂·····	338
第 十 一 章	稀土元素催化剂·····	350
第 十 二 章	钒、铌、钽系催化剂·····	363
第 十 三 章	硫、硒、碲和砷、锑、铋催化剂·····	411
第 十 四 章	铬催化剂·····	450
第 十 五 章	钼、钨催化剂·····	477
第 十 六 章	锰、铀、镱催化剂·····	511
第 十 七 章	铁催化剂·····	526
第 十 八 章	镍、钴催化剂·····	576
第 十 九 章	铂系金属催化剂·····	687
第 二 十 章	磷酸和磷酸盐催化剂·····	764
第 二 十 一 章	硫酸盐催化剂·····	775
第 二 十 二 章	卤化物催化剂·····	785

第二十三章	合金催化剂.....	796
第二十四章	络合物催化剂.....	821
第二十五章	均相催化剂.....	844
第二十六章	酶催化剂.....	877
第二十七章	离子交换树脂催化剂.....	919
第二十八章	元素及化合物的性质.....	936

目 录

第一章 碱金属催化剂	1
第一节 基础化学	1
一、碱金属	1
二、有机金属化合物	2
三、碱金属醇化物	3
四、无机化合物	4
1. 氢氧化物	4
2. 碳酸盐	4
3. 醋酸盐	4
4. 磷酸盐	4
5. 氰化物	4
6. 氨基化物	4
7. 氢化物	5
第二节 催化剂的制法	5
一、金属钠	5
二、钠分散体	6
三、金属锂、金属钾	7
四、醇钠	7
五、有机碱金属化合物	8
1. 正丁基锂 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	8
2. 戊基钠 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Na}$ 与醇钠烯催化剂	9
六、无机碱金属化合物	9
七、碱金属助催化剂	9
1. 溶液浸渍法	9
2. 熔融混合法	10
第三节 催化反应的种类	10
一、聚合	10
1. 二烯烃的聚合	10

2. 单烯烃的聚合	10
二、缩合	12
三、水解	13
四、酯化	13
五、其它催化反应	14
六、以碱金属为助催化剂的反应	14
1. 氨的合成	14
2. 费歇尔法合成	14
3. 甲醇和高级醇的合成	15
4. 丙烯醛的合成	15
第四节 催化活性与原子结构的关系及作用机理	15
一、聚合反应中的催化作用	15
二、碱催化作用	17
三、助催化作用	18
第二章 碱土族催化剂	22
一、碱土族催化剂的作用	22
二、钙	23
1. 重油的部分氧化	24
2. 燃烧的促进	24
3. 水煤气反应	25
4. 烃类的脱氢	25
5. 其它反应	26
三、镁	26
1. 部分氧化	27
2. 醇类的脱水和脱氢	28
3. 其它反应	28
四、铍、钡、锶	29
第三章 土族元素催化剂	31
第一节 氧化铝催化剂	31
一、氧化铝和水合物的种类	31
1. 水铝氧	34
2. 拜耳石	34
3. 新三水氧化铝	35

4. 一水软铝石	35
5. 一水软铝石凝胶	35
6. 一水硬铝石	36
7. 无定形氧化铝凝胶	36
二、氧化铝的分析	37
1. X射线衍射	37
2. 热天平和差热分析	37
3. 显微镜观察	38
三、氧化铝催化剂的制法	39
1. 由铝盐制备	39
2. 由碱金属铝酸盐制备	42
3. 用拜耳法由水合物制备	43
4. 由金属铝制备	43
5. 用醇铝制备	44
6. 其它	45
四、加热引起的比表面和孔结构的变化	46
五、氧化铝的吸附特性	47
1. 水的吸附	48
2. 氨的吸附	50
3. 醇的吸附	55
4. 烯烃的吸附	56
六、用氧化铝进行的催化反应	56
1. 脱离反应	57
(1) 脱水反应 (57) (2) 其它脱离反应 (58) (3) 烃类反应 (58)	
2. 与氢有关的反应	60
(1) H_2 - D_2 交换反应 (60) (2) 加氢和脱氢反应 (61)	
3. 含氧化铝的复合催化剂进行的反应	61
七、氧化铝的催化作用机理	62
第二节 卤化铝催化剂	66
一、卤化铝的性质	67
二、无水氯化铝的制法	67
三、卤化铝的催化作用	68
第三节 氟化硼 BF_3 催化剂	71

一、氟化硼的性质	71
二、氟化硼的制法	72
三、氟化硼的催化作用	73
第四节 氧化硼催化剂	75
第四章 铜、银、金系催化剂	81
第一节 基础化学	81
一、催化剂的化学形态	81
二、性质	81
1. 单质和氧化物	81
2. 络合物	82
第二节 催化剂制法	84
一、概说	84
1. 原料	84
2. 载体催化剂的制法概述	84
二、铜催化剂	89
1. 铜催化剂的实验室制法	89
2. 载体铜催化剂的制法	89
3. 混合催化剂	90
4. 合成炔醇用铜催化剂	90
三、银催化剂	91
1. 银催化剂的实验室制法	91
(1) 用氧化银的制法 (91) (2) 用硝酸银的制法 (91) (3) 银钙合金 催化剂 (92)	
2. 银催化剂的工业制法	92
3. 载体银催化剂的制法	93
4. 添加助催化剂的银催化剂	93
四、金催化剂	93
第三节 吸附特性	94
一、氢的吸附	94
二、氧的吸附	95
三、一氧化碳的吸附	96
四、烃类气体的吸附	98
五、其它	98

第四节 催化反应种类概述	99
一、概论	99
二、铜催化剂	99
1. 金属铜催化剂	99
2. 氧化铜催化剂	101
3. 氯化铜催化剂	101
三、银催化剂和金催化剂	102
第五节 催化活性与结构的关系及其作用机理	103
一、铜催化剂	103
二、银催化剂	104
第五章 锌、镉、汞系催化剂	107
第一节 基础化学	107
一、电子结构	107
二、溶解	108
三、沉淀	109
四、焙烧	110
五、氧化和还原	110
六、电导率	111
第二节 催化剂的制法	112
一、采用无水盐的场合	112
二、在载体上载持的场合	113
三、氧化物催化剂	114
1. 氧化锌	114
2. 氧化锌-氧化铬催化剂	114
3. 氧化锌-氧化铬-氧化铜催化剂	114
4. 其它氧化物混合催化剂	115
四、金属有机化合物催化剂	115
1. 二乙基锌	115
2. 二乙基镉	116
3. 正丁基汞	116
4. 与过渡金属化合物组成的二元系催化剂	116
五、其它催化剂的制法	116
第三节 吸附特性	117

一、氧化锌的化学吸附	117
1. 氢的吸附	117
2. 一氧化碳的吸附	119
3. 氧的吸附	120
4. 二氧化碳的吸附	121
5. 水蒸汽的吸附	122
6. 乙炔的吸附	123
7. 关于对氧化锌的化学吸附的解释	123
二、醋酸锌-活性炭的吸附	124
1. 乙炔的吸附	124
2. 醋酸蒸汽的吸附	125
三、氯化汞-活性炭的吸附	126
1. 乙炔的吸附	126
2. 氯化氢的吸附	126
第四节 催化反应概述	126
一、酸碱催化反应	127
二、氧化、氢化、脱氢反应	128
三、光敏化催化反应	130
四、乙炔的加成反应	130
五、金属有机化合物的催化反应	131
六、其它反应	132
第五节 催化活性及其原理	132
一、酸碱催化作用	132
1. 作为非质子(Lewis)酸的作用	132
2. 作为质子酸(Brönsted)的作用	133
3. 作为碱催化剂的作用	135
二、氧化、氢化、脱氢的催化作用	135
三、光敏化催化反应	138
四、乙炔的加成反应	140
五、金属有机化合物的催化作用	142
六、其它催化作用	144
七、补遗	144
第六章 碳催化剂	150

第一节 基础化学	150
一、碳的形态	150
二、活性炭的一般特性	151
三、活性炭的形状	151
1. 成形炭	151
2. 破碎炭	152
3. 粉末炭	152
四、活性炭的化学组成	152
五、活性炭的微晶结构	154
六、活性炭的表面结构	155
1. 微孔结构	155
2. 表面络合物	156
第二节 活性炭和活性炭载体催化剂的制法	162
一、活性炭的制法	162
1. 原料	162
2. 活化方法	162
(1) 药品活化法 (163) (2) 气体活化法 (163)	
3. 制造工艺	163
(1) 氯化锌法 (163) (2) 水蒸汽活化法 (164)	
4. 实验室制法	165
(1) 氯化锌法 (166) (2) 气体活化法 (166) (3) 聚氯乙烯树脂活性炭 (萨蓝炭) (166)	
二、活性炭载体催化剂的制法	166
1. 催化剂溶液的组成	167
2. 活性炭的脱气	168
3. 与溶液的接触时间	168
4. 干燥	168
第三节 活性炭的吸附特性	169
一、气体或蒸汽的吸附	170
1. 氢的化学吸附	171
2. 氧的化学吸附	173
二、溶液中的吸附	174
第四节 应用活性炭的催化反应	177

一、概述·····	177
二、用活性炭作催化剂的反应·····	177
1. 正-仲氢转化·····	177
2. 光气的制造·····	192
3. 三聚氰酰氯的气相合成·····	193
4. 二氯乙烷脱氯化氢制氯乙烯·····	194
第五节 活性炭的催化活性和结构·····	195
第七章 硅系催化剂 ·····	203
第一节 氧化硅系催化剂的制法和性质·····	203
一、水玻璃·····	203
1. 水玻璃的制法和一般性质·····	203
2. 水玻璃的分子结构·····	204
3. 与各种金属盐类的反应·····	205
二、硅胶·····	206
1. 由水玻璃与酸反应制造硅胶·····	206
2. 影响硅溶胶凝结的各种因素·····	207
3. 硅酸离子的行为·····	207
4. 杂质的影响·····	209
5. 硅胶的制法和凝胶微观结构的调节·····	209
(1) 碎粒状硅胶的制法 (209) (2) 球状(微球)硅胶的制法 (210) (3)	
硅凝胶微观结构的调节 (210) (4) 其它硅胶的制法 (213)	
6. 硅胶的受热变化·····	214
三、硅溶胶·····	216
1. 硅溶胶的制法·····	217
2. 硅溶胶的稳定性·····	218
3. 用硅溶胶为催化剂的实例·····	219
四、氧化硅-氧化铝催化剂·····	220
1. 纯合成的硅铝催化剂的制法·····	220
2. 硅-铝凝胶的性质·····	221
3. 硅-铝凝胶微观结构的调节·····	225
4. 硅-铝催化剂的受热变化·····	227
五、氧化硅-氧化镁催化剂·····	229
1. 硅-镁催化剂的制法·····	229

2. 硅-镁催化剂的性质.....	232
六、氧化硅-氧化铝-氧化镁催化剂.....	233
七、半合成催化剂.....	234
第二节 氧化硅系催化剂的吸附.....	235
一、烃类的吸附.....	235
二、氮化合物和氨的吸附.....	241
三、有机酸的吸附.....	245
四、示踪物质的交换吸附.....	245
五、水的吸附和 OH 的行为.....	248
六、硅胶和铝胶吸附性质的差异.....	249
第三节 用氧化硅系催化剂的反应.....	251
一、氧化硅的催化作用.....	251
1. 异构化	251
2. 脱水反应	252
3. 氯化	252
4. 其它反应	252
二、氧化硅-氧化铝	254
1. 概述	254
2. 酸强度	254
3. 酸的种类(Brönsted 酸和 Lewis 酸)	256
(1) 测定 B 酸量和 L 酸量, 研究它们与催化活性的关系, 以确定有效酸种类的方法 (256) (2) 水蒸汽或链烯烃的作用 (256) (3) 示踪原子法 (258) (4) 吸附质的吸收光谱分析法 (259)	
4. 不同制法引起的差异	260
5. 活性点的结构	260
6. 与硅酸盐矿物结构的对应	263
三、在氧化硅-氧化铝中加入金属或金属氧化物的催化剂	266
四、氧化硅-氧化镍系催化剂	266
五、氧化硅-氧化镁	267
六、氧化硅-氧化铬	268
第四节 分子筛.....	268
一、天然沸石.....	269
二、合成沸石.....	269