

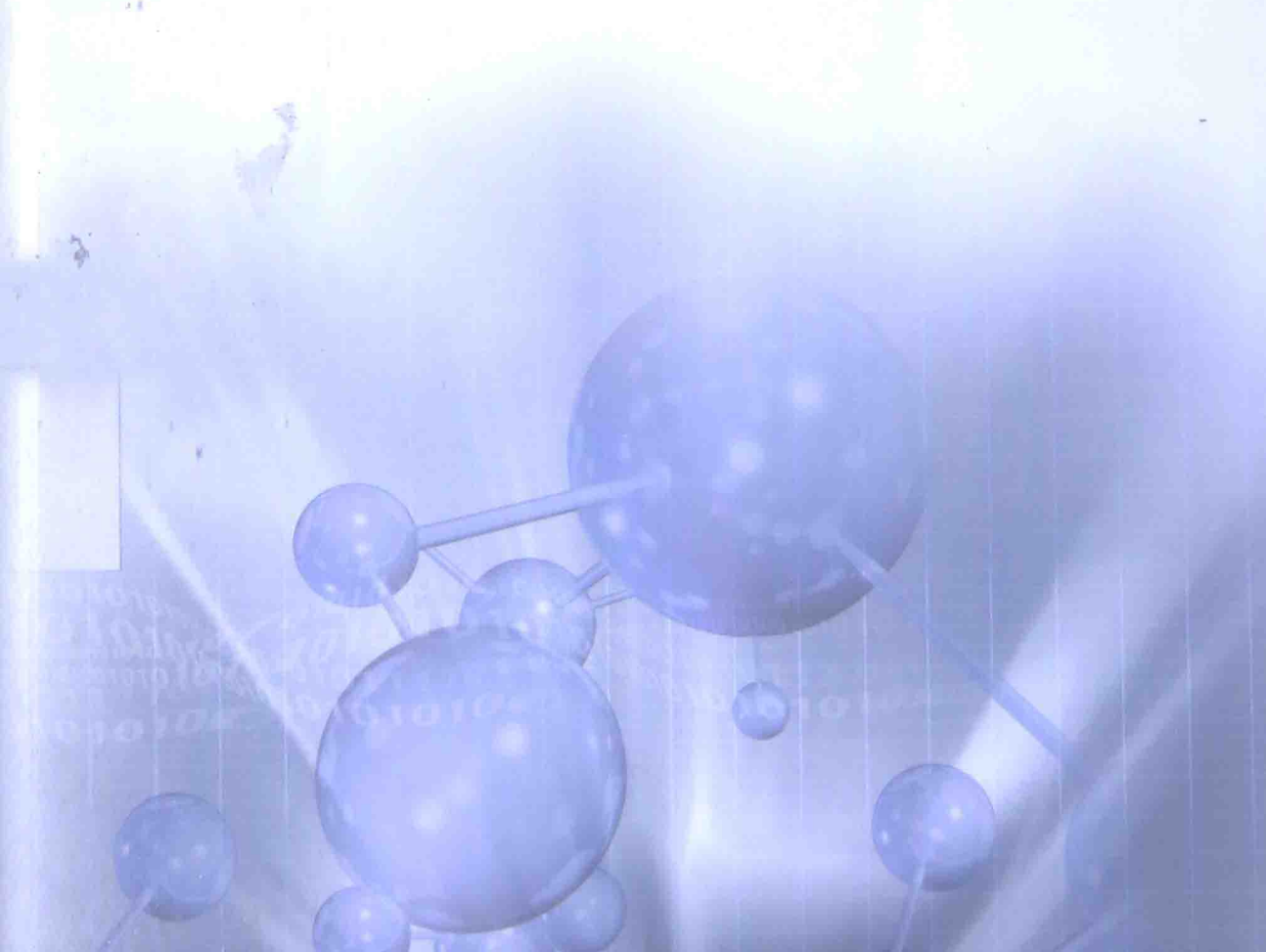
高等教育“十二五”规划教材

工业催化

Gongye Cuihua

何 杰 薛茹君 主编

中国矿业大学出版社



高等教育“十二五”规划教材

工业催化

何杰 薛茹君 主编

TQ032

14

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍工业催化技术的基本原理、应用以及催化剂设计、制备、表征的一般知识和规律。着重讨论在科研和生产中应用得最为广泛的有关催化剂的制备、表征、反应及其作用机理,以及催化剂结构与性质之间的关系。

本书主要包括以下四个部分:第一部分为基础原理,包括第1~3章。第1章概述催化科学及学科的发展。第2章介绍了催化剂的基本原理和特征以及对工业催化剂的基本要求。第3章简单介绍多相催化过程中传质及吸附作用,为多相催化过程的理论分析和研究打下基础。

第二部分包括第4和第5章。第4章详尽地介绍各类催化剂及其催化作用以及工业催化过程,这是本书的重点。第5章简要介绍了生物催化技术和光催化技术及其应用等。

第三部分包括第6和第7章。第6章介绍了催化剂设计的一般性原则和常规方法,着重介绍了关于催化剂的分子设计方法和实例、催化剂常规制备方法、催化剂制备的新方法和新技术。第7章介绍了催化剂宏观物性、机械强度等性质的测定方法,活性、抗毒性等化学性能的测定方法以及催化剂一些近代物理表征方法。

第四部分包括第8和第9章。第8章介绍了催化剂对工艺过程的影响。第9章介绍了各类催化剂在化工生产中的一些应用实例。

本书既可作为化工类相关专业本科生和研究生的教材或教学参考书,也可作为在有关领域从事研究和技术工作人员的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工业催化/何杰,薛茹君主编. —徐州:中国矿业大学出版社, 2014. 7

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2387 - 6

I. ①工… II. ①何… ②薛… III. ①化工过程—催化 IV. ①TQ032.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 147672 号

书 名 工业催化

主 编 何 杰 薛茹君

责任编辑 周 红

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 23.75 字数 593 千字

版次印次 2014年7月第1版 2014年7月第1次印刷

定 价 33.80 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

催化剂的研究和开发是现代化学工业的核心问题之一,现代化学工业的巨大成就是与使用催化剂密切相连的。目前,90%以上的化工产品借助催化剂生产出来的。“没有催化剂,就不可能建立现代的化学工业”,例如无机化学工业中的合成氨、硝酸和硫酸等的生产,石油加工工业中的催化裂化、催化重整等二次加工过程,有机化工原料甲醇、乙酸和丙酮等的生产,煤化工中的间接液化与 F-T 合成,三大合成高分子材料的生产等,无不与催化剂有关。由此可见,现代化学工业离不开催化剂。因此,催化剂消耗量代表着一个国家化学工业的发展水平。

单就化工工艺过程来说,催化剂的应用可以具体概括为以下几方面:① 更新原料路线,采用更廉价的原料;② 革新工艺流程,促进新工艺过程的开发;③ 缓和工艺操作条件,达到节能降耗的目的;④ 开发新产品,提高产品的收率和改善产品的质量;⑤ 消除环境污染,或开发从原料到产品的整个化工过程环境友好的“绿色催化工艺”等。进入 21 世纪,“可持续发展”的理念已经进入了各行各业,要求化工生产也实现“环境友好”的清洁化工生产,化工生产的发展趋势是“绿色化工”,这更依赖于新型、高效催化剂及催化过程的研发。

本书在安徽理工大学校级“工业催化”精品课程内容的基础上,根据化学工业生产对催化剂和催化技术的应用需要,向化工类本科生及化学工程与技术学科的研究生介绍工业催化技术的基本原理、应用以及催化剂设计、制备、表征的一般知识和规律。着重讨论在科研和生产中应用得最为广泛的有关催化剂的制备、表征、反应及其作用机理,研究催化剂结构与性质之间的关系,从微观的角度探讨催化剂组成、比例及表面层原子、分子及离子的位置、运动以及构型与催化剂性能的关系。通过本课程的学习使同学们系统地掌握工业催化的基本概念、基本原理、基本方法及技巧,为今后的科研和开发打下良好的基础。

本书主要内容分四个部分:

第一部分为基础原理,包括第 1、第 2 和第 3 章。第 1 章绪论,概述催化科学及学科的发展。第 2 章介绍了催化剂的基本概念,论述催化剂的基本原理和特征,以及对工业催化剂的基本要求,强调催化作用对化学反应的专一性和热力学平衡原理对催化作用的制约。第 3 章简单介绍多相催化过程中传质及吸附作用,为多相催化过程的理论分析和研究打下基础,还简单介绍了化工生产中工业催化剂使用的注意事项。

第二部分包括第 4 和第 5 章。第 4 章详尽地介绍各类催化剂及其催化作用以及工业催化过程,包括酸碱催化剂,分子筛催化剂,金属催化剂,金属氧化物、硫化物和复合氧化物催化剂以及络合物催化剂的作用原理,这是本课程的重点。第 5 章简单介绍了生物催化技术和光催化技术及其应用等。

第三部分包括第 6 和第 7 章。第 6 章介绍催化剂的设计方法及制备方法。在催化剂设计部分,介绍了催化剂设计的一般性原则和常规的方法,着重介绍了关于催化剂的分子设计方法和实例。在催化剂制备方法部分,介绍了常规制备方法,以使用为主,着重介绍了催化

剂制备的新方法和新技术。第7章介绍催化剂的评价与表征。在催化剂的评价部分中,介绍了催化剂宏观物性、机械强度等性质的测定方法,以及活性、抗毒性等化学性能的测定方法,还介绍了催化动力学的研究方法。在表征部分,介绍了一些近代物理表征方法,如X射线衍射、BET吸附、热分析、显微分析方法等在催化剂表征方面的应用,特别是介绍了催化剂的原位表征技术,如紫外激光拉曼原位表征及其应用、核磁共振原位表征及其应用、激光诱导荧光光谱表征及其应用等。

第四部分包括第8和第9章。第8章介绍催化过程的经济情况及实现催化过程的方法,介绍了催化剂的优劣对工艺路线方法及过程经济的影响。第9章介绍催化剂及催化技术的应用,介绍了各类催化剂在化工生产中的一些应用实例。

本教材由安徽理工大学何杰教授与薛茹君教授担任主编。编写分工如下:第1、3、4、9章由何杰编写,第5、6、7、8章由薛茹君编写,第2章由王震编写。

本课程与化学工艺学、化学反应工程、有机合成、环境工程、环境友好化学以及相关的专业实验形成相互依存、衔接的关系,对提高学生的综合素质以及学科发展与交叉十分有益。本书既可作为化工类相关专业本科生和研究生的教材或教学参考书,也可作为在有关领域从事研究和技术工作人员的专业参考书。由于时间仓促,以及编写水平所限,书中难免存在疏漏和错误,恳请广大读者予以指正。

编者

2014年2月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 催化科学和技术的发展阶段	1
1.2 催化技术的新应用	6
第 2 章 催化剂的基本概念	13
2.1 催化剂的定义及其特征	13
2.2 对工业催化剂的要求	15
2.3 催化剂的组成与功能	19
2.4 催化反应和催化剂的分类	23
2.5 固体催化剂的结构	28
思考题	30
第 3 章 多相催化中的传质与吸附	31
3.1 多相催化反应	31
3.2 吸附等温线	37
3.3 多相催化反应动力学方程	40
3.4 金属表面上的化学吸附	43
3.5 氧化物表面上的化学吸附	47
3.6 工业催化剂的使用	49
思考题	51
第 4 章 各类催化剂及其催化作用	52
4.1 酸碱催化剂及其催化作用	52
4.2 分子筛的催化作用	64
4.3 金属催化剂及其催化作用	72
4.4 半导体金属氧化物和硫化物催化剂及其催化作用	82
4.5 络合催化剂的催化作用	95
思考题	105
第 5 章 生物催化与光催化作用及其应用	107
5.1 生物催化剂的类别	109
5.2 生物催化反应的特征	110
5.3 生物酶催化反应的影响因素	111

5.4	酶的固定化	113
5.5	生物催化技术的应用与意义	114
5.6	生物催化的发展趋势	117
5.7	光催化原理	118
5.8	光催化作用的类型与光催化技术特征	119
5.9	光催化技术的应用	121
	思考题	125
第6章	固体催化剂的设计与制备	126
6.1	催化剂设计的程序与方法	127
6.2	工业催化剂的设计方法	131
6.3	催化剂的分子设计方法	140
6.4	固体催化剂设计的新思路	160
6.5	工业催化剂的制备	166
6.6	催化剂制备技术的新进展	188
6.7	新结构多孔催化材料的合成方法研究	193
	思考题	211
第7章	工业催化剂的性能测试与表征技术	212
7.1	催化剂的活性测试	213
7.2	催化剂比表面积和孔结构的测定	221
7.3	催化剂机械强度的测定	232
7.4	催化反应动力学实验方法	234
7.5	催化剂的抗毒性能的考察	240
7.6	气相色谱技术在催化剂表征中的应用	243
7.7	热分析技术在催化剂表征中的应用	246
7.8	X射线衍射分析法	250
7.9	光谱法	252
7.10	显微分析法	254
7.11	能谱法	258
7.12	核磁共振法	260
7.13	穆斯堡尔谱	260
7.14	催化材料的原位动态谱学表征	261
	思考题	273
第8章	催化剂对工艺过程的影响	274
8.1	催化剂的进展对过程操作和设计的影响	274
8.2	综合系统中的催化过程	276
8.3	改善催化剂性能对工艺过程和经济情况的影响	282

8.4	催化反应器的选择和设计	287
8.5	操作温度和压力改变对整个设计的影响	292
8.6	新催化过程的前景	294
	思考题	296
第9章	催化剂及催化技术的应用	297
9.1	金属催化剂的应用	297
9.2	金属氧化物催化剂的应用	317
9.3	典型酸催化反应的剖析	331
9.4	酶在不对称催化中的应用——酶催化工业应用实例	339
9.5	催化技术在煤炭加工过程中的应用	344
	思考题	361
	参考文献	363

第 1 章 绪 论

催化技术是化学工业的核心技术,是化学研究中永久的主题。大多数工业合成和几乎所有生物反应都需要催化剂。生物体内借助于酶催化产生化学反应,使得生物催化定向而精确地进行。非均相催化剂广泛应用于化学、炼油和污染控制过程中,目前,大约 90% 的化学品与材料是借助催化作用生产出来的,世界范围内催化剂的年销售额约为 100 亿美元,并以每年约 3% 的速率增长。这些数字十分惊人,但更惊人的还是由它产生的经济效益,因为每消耗 1 美元催化剂可以生产 200~1 000 美元的产品,在发达国家由催化技术直接和间接的贡献达到 GDP 的 20%~30%。而且有许多污染控制设备(如汽车尾气催化转化器等)也大量使用催化剂。因此,非均相催化剂在人类经济生活和环境保护方面扮演着非常重要的角色。进入 21 世纪,“可持续发展”的理念已经进入了各行各业,要求化工生产也实现“环境友好”的清洁化工生产,其发展趋势是“绿色化工”,这更依赖于新型、高效催化剂及催化过程的研究。

催化剂是一种加速化学反应而在反应过程中自身不被消耗掉的物质,它可使化学反应速度增大几个到十几个数量级。只要有化学反应,就有如何加快反应速度的问题,就会有催化剂的研究。在化工生产(如石油化工、天然气化工、煤化工等)、能源、农业(光合作用等)、生命科学、医药等领域均有催化剂的作用和贡献。如果没有催化作用,我们的生活将与现在的实际生活截然不同。

在 20 世纪,尽管化学家们研制成功了许许多多催化剂,并应用于工业生产,但对催化剂的奥妙所在,即催化作用原理和反应机理还是没有完全搞清楚。因此科学家们还不能完全随心所欲地设计某一特定反应的高效催化剂,而要靠实验工作去探索,以比较多种催化剂的性能,筛选出较好的催化剂。所以研究催化剂及其催化过程的科学,还将进一步深入和发展。用组合化学法快速筛选催化剂将是 21 世纪的重要研究课题。

1.1 催化科学和技术的发展阶段

1.1.1 催化学科的产生与发展历程

最早记载有“催化现象”的资料可以追溯到四百多年前。1597 年,德国炼金术士 A. Libavius 著的“*Alchymia*”一书描述了“催化现象”,而“催化作用”作为一个化学概念,则是在数百年之后(1836 年)由瑞典化学家 J. J. Berzelius 提出。Berzelius 认为具有催化作用的物质,具有一种所谓的催化力(catalytische craft),并引入 catalysis 一词,在这之后,催化研究获得了广泛开展。1894 年,德国化学家 W. Ostwald 认为催化剂是一种可以改变一个化学反应速度而又不存在于产物中的物质。催化学科的发展历程可以划分为以下几个阶段:

- 萌芽时期: 20 世纪以前。
- 初期: 20 世纪 30 年代以前。此间一些厂商发明了一些重要的工业催化过程。

• 第二阶段:20世纪30年代至60年代末。建立了吸附-反应理论和动力学,奠定了基础;催化反应和催化剂范围扩大;实验方法和技术有新的发展。

1925年H. S. Taylor提出活性中心理论,这对以后制造技术的发展起了重要作用。在这期间,典型的例子是1923年F. Fischer和H. Tropsch实现了以煤为原料,以钴为催化剂,通过 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成反应制得烃类,即F-T合成。

20世纪30年代到60年代,工业催化剂生产规模扩大,品种增多。20世纪三四十年代Houdry催化裂化、Ipatieff(伊帕季耶夫)高辛烷值汽油、杜邦尼龙、合成橡胶、Haensel(UOP)铂重整、UCC(美国联合碳化物公司)合成分子筛。在第二次世界大战前后,燃料工业和化学工业迅速发展而且相互促进,新的催化过程不断出现,相应的催化剂工业也得以迅速发展。这时,Ⅷ族元素的铂、钨、钴、镍和钽对烯烃、二烯烃的活化起着重要的作用。例如,50年代Ziegler-Natta催化剂、Sasol(南非沙索)工业化F-T过程、Exxon $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢处理。70年代初期,由于能源危机的关系,化学工业又转向以煤为原料的 C_1 化学,这里CO通过Ⅷ族元素的铑、钌等的活化作用引起了普遍的注意。同时,移动床和流化床反应器的兴起,促进催化剂工业创立了新的成型方法,包括小球、微球的生产技术。1964年XZ-15微球分子筛在流化床中使用,将石油炼制工业提高到一个新的水平。

• 第三阶段:20世纪70年代以来。工业催化剂高速发展,新型高效催化剂层出不穷,突破原有催化学科的格局而取得了一些重要进展。

20世纪70年代到80年代,高效率的络合催化剂相继问世,为了节能而发展了低压作业的催化剂,固体催化剂的造型渐趋多样化,新型分子筛催化剂不断开发与使用,环境保护催化剂开始大规模生产,生物催化剂受到重视等。各大型催化剂生产企业纷纷加强研究和开发部门的力量,以适应催化剂更新换代周期日益缩短的趋势,力争领先,并加强对用户的指导性服务,出现了经营催化剂的跨国公司。这期间代表性的事件有:1974年UOP(Universal Oil Products)公司发明汽车尾气催化剂,Roland和Molina发现氯对臭氧层的催化破坏作用;1975年环保领域催化剂应用开始发展;1980年SCR(Selective catalytic reduction)过程应用于脱硝;1983年TS-1烯烃 H_2O_2 环氧化;1990年组合化学应用于催化剂开发。20世纪90年代,大宗化学品、能源领域萎缩。大宗化学品的附加值降低,工业废弃物快速增长,造成环境污染,化学工业丧失了前进的驱动力,工业催化剂的发展也缓慢下来。这期间发生的一些重大事件有:ICI(Imperial Chemical Industries,帝国化学工业)公司和DuPont(杜邦)公司转型;Exxon-Mobil(埃克森-美孚)、BP-Amoco(阿莫科)、Chevron(雪佛龙)-Texaco(德士古)、Total(道达尔)-Elf(法国埃尔夫公司)等合并。

自20世纪90年代以来,手性催化领域发展迅速,这反映出社会对手性化合物的需求量极大,特别是医药、农药和精细化学品。手性催化包括均相手性催化和多相手性催化两大体系。均相手性催化氢化、手性催化环氧化、手性催化甲酰化等反应取得了重大突破。闻名世界的均相手性催化合成L-dopa(左旋多巴),是一种用于帕金森病的药物,左旋体有效,右旋体为毒物。在Mansanco公司从事研究的三位科学家,先后采用不对称膦配体的Ru络合物催化剂,手性加氢合成左旋体大于95%的产物,并由该公司推向工业化。这项成果获得了2001年的诺贝尔化学奖。

20世纪工业催化一些里程碑事件由表1-1显示。

表 1-1 20 世纪工业多相催化里程碑意义的事件

年代	过程	催化剂(主要成分)
1900	合成气(CO+H ₂)制甲烷,脂肪加氢	Ni
1910	煤的液化	Fe
	N ₂ +H ₂ 合成氨	Fe/K
	氨氧化制硝酸	Pt
1920	合成气 CO+H ₂ 高压法合成甲醇	(Zn,Cr)氧化物
	CO+H ₂ F-T 合成	Co,Fe
	SO ₂ 氧化至 SO ₃	V ₂ O ₅
1930	石油催化裂解(Houdry 固定床催化裂解过程)	蒙脱石黏土
	乙烯环氧化	Ag
	苯氧化制马来酸酐	V
1940	碳氢化合物(汽油)催化重整	Pt/Al ₂ O ₃
	苯加氢制环己烷	Ni,Pt
	蔗糖转化	固定化酶
1950	乙烯聚合	
	Ziegler-Natta 催化剂,聚丙烯和聚丁二烯的生产	Ti
	加氢脱硫(HDS)	(Co,Mo)硫化物
	石脑油加氢	Co-Mo/Al ₂ O ₃
	萘氧化制邻苯二甲酸酐	(V,Mo)氧化物
1960	丁烯氧化制马来酸酐	(V,P)氧化物
	丙烯氧化制丙烯醛,丙烯氨氧化制丙烯腈	(Bi,Mo)氧化物
	烃类重整技术改进	Pt-Ir/Al ₂ O ₃ ;Pt-Re/Al ₂ O ₃
	烷烃裂解改进方法	分子筛(八面沸石基)
	由乙烯生产醋酸乙烯酯	Pd/Cu
	乙烯氯化到氯乙烯	氯化铜
	三烯烃工艺	Mo(CO) ₆ 或 W(CO) ₆ 在 Al ₂ O ₃ 上
	邻二甲苯生产邻苯二甲酸酐	V ₂ O ₅ /TiO ₂
	氢化裂解	Ni-W/Al ₂ O ₃
	高温水煤气变换反应	Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ /MgO
低温水煤气变化反应	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	
1970	二甲苯异构化,甲苯歧化至苯和对二甲苯,催化脱蜡	H-ZSM-5
	CO+H ₂ 合成甲醇	Cu-Zn/Al ₂ O ₃
	汽车尾气催化剂	Pt,Ru,Pt/氧化物载体
	青霉素转化至 6-氨基青霉烷酸(半合成青霉素)	固定化酶(青霉素酰胺酶)
	葡萄糖异构化至果糖	葡萄糖异构酶
	加氢异构化	Pt/分子筛
	NH ₃ 选择性还原 NO	V ₂ O ₅ /TiO ₂

年代	过程	催化剂(主要成分)
1970	由甲醇和 2-甲基丙烯合成 MTBE(甲基叔丁基醚)	酸性离子交换树脂
	棉籽糖水解	固定化细胞
1980	乙烯和苯转化为苯乙烯, 甲醇制汽油(MTG)	H-ZSM-5
	乙烯与醋酸制醋酸乙烯	Pt
	叔丁醇氧化制甲基丙烯酸甲酯	Mo 氧化物
	煤液化技术改进	(Co, Ni) 硫化物
	合成气制柴油	Co
	烃类加氢处理	Pt 或 Ni/分子筛 H ⁺ 镁碱沸石
	催化蒸馏	酸性离子交换树脂
	维生素 K ₁ 生产	Pt 膜催化剂
	烷烃脱氢环化/低碳烷烃转化至芳烃	Ga-ZSM-5
	2-甲基丙烯醛氧化/异丁烯加氢	Mo-V-P(杂多酸)
	四氢呋喃聚合	相转移催化剂
	1990	丙酮生产二甲基碳酸酯
苯酚转化为对苯二酚和邻苯二酚		钛硅分子筛
1-丁烯异构化为 2-甲基丙烯		H ⁺ 镁碱沸石/H ⁺ -theta-1 沸石
环己酮肟异构化制 ε-己内酰胺		硅铝磷酸盐分子筛(SAPO-11)
使用 H ₂ O ₂ 环己酮肟氧化制环己酮肟		钛硅分子筛
丙烯腈制丙烯酰胺		固定化脲水合酶
天然气催化燃烧(ca. 1 300 °C)		贵金属/氧化物
天然气选择性氧化 H ₂ S 脱硫		混合氧化物
苯氧化制苯酚		分子筛
甲醇生产轻质烯烃		硅铝磷酸盐分子筛
烯烃齐聚		分子筛
富马酸铵生产 L-天冬氨酸和 L-苯胺		固载化微生物
甲苯转化至甲苯顺式二醇		恶臭假单胞菌
以丙烯为烷化剂生产 2,6-二异丙基萘		酸性分子筛(丝光沸石)
次氯酸盐分解		NiO
醇脱水		杂多酸盐

通过总结百年来工业催化发展简史可以清楚地看到,催化是化学工业和影响人类未来的关键技术。未来催化学科将如何发展?我们可以把化学工业对催化的需求概括为两个主要目标:一是加速催化剂的开发工艺;二是发展选择性接近 100%的催化工艺。因此可以肯定,它将与能源、生物、生命、环保、生活等密切相关。

1.1.2 中国催化剂工业的发展历程

与世界催化工业发展相比,中国催化剂工业的发展相对要晚得多。中国第一个催化剂

生产车间是永利铔厂触媒部,1959年改名南京化学工业公司催化剂厂。图1-1是永利铔厂厂区图。南化公司曾于1951年研制成功硫酸生产用钒催化剂,并以此为起点,逐步建成了能生产多品种、多系列产品的中国第一个催化剂厂。1956年成功地试制出中国第一台高压容器和第一台大型硫铁矿沸腾焙烧炉,并首创用白煤代替焦炭制合成氨原料气。60年代,建成了中国第一个尿素中间试验车间,磷酸铵、硝酸磷肥也先后中试成功,为发展高效复合肥料奠定了技术基础。70年代以来,取得了较大的开发成果,如喷浆沸腾成球工艺制球型钒催化剂等荣获国家发明奖,低镍甲烷催化剂等填补了国家空白,1983年成功制造了直径2.8 m的尿素合成塔。



图 1-1 永利铔厂厂区全景图

为发展燃料化工,20世纪50年代初期,抚顺石油三厂开始生产页岩油加氢用硫化钨-白土、硫化钨-活性炭、硫化钨-白土及纯硫化钨、硫化钨催化剂。锦州石油六厂开始生产费托合成用的钴系催化剂,1960年起生产叠合用的磷酸-硅藻土催化剂。60年代初期,中国开发了丰富的石油资源,开始发展石油炼制催化剂的工业生产。石油裂化催化剂最先在兰州炼油厂生产,1964年小球硅铝催化剂厂建成投产。70年代中国开始生产稀土-X型分子筛和稀土-Y型分子筛。70年代末在中石化岳阳长岭炼油厂催化剂厂开始生产共胶法硅铝载体稀土-Y型分子筛,此后在齐鲁石化公司催化剂厂开始生产高堆比、耐磨半合成稀土-Y型分子筛。在加氢精制方面,60年代石油三厂开始生产钨-钴及钨-镍重整预加氢催化剂,70年代开始生产钨-钴-镍低压预加氢催化剂,80年代开始生产三叶形的加氢精制催化剂。国家最高科技奖获得者闵恩泽院士——被业内同行誉为我国炼油催化应用科学的奠基人、石油化工技术自主创新的先行者和绿色化学的开拓者。在老一辈的催化专家中,蔡启瑞院士在催化理论、酶催化与非酶催化固氮成氨、碳一化学以及轻质烷烃转化等领域开发了卓有成效的研究。彭少逸院士作为燃料化学家、催化剂专家,长期从事石油化学、催化等研究,是我国最早从事色谱理论研究的人员之一。郭燮贤院士主要发展天然气及含烯混合气的蒸气重整催化剂,完成了多金属重整及担载金属等催化剂的研制任务。

为发展有机化学工业,50年代末至60年代初开始制造乙苯脱氢用的铁系催化剂,乙炔加氯化氢制氯乙烯的氯化汞/活性炭催化剂,流化床中萘氧化制苯酐用的氧化钒催化剂,以及加氢用的骨架镍催化剂等。60年代中期为适应中国石油化工发展的需要,新生产的催化剂品种迅速增多,至80年代已生产多种精制烯烃的选择性加氢催化剂,并开始生产丙烯氨氧化用的微球型氧化物催化剂、乙烯与醋酸氧化制醋酸乙烯酯的负载型金属催化剂、高效烯烃聚合催化剂以及治理工业废气的蜂窝状催化剂等。

进入21世纪以来,我国在催化基础研究、催化剂表征新方法的建立和应用、新催化反应

的开发和应用以及催化新材料的开发和应用等方面紧随世界催化科学和技术的发展步伐。同时,我国催化界同国际上主要催化大国、强国建立了实质性的合作关系;在几乎所有催化国际主流杂志都有中国催化学者任编委和国际顾问;亚太催化委员会的秘书处常设在中国;2004年李灿当选国际催化理事会副主席、2008年升任主席,这是中国催化学者第一次当选国际催化理事会主席,表明中国催化受到国际催化界的重视。

1.2 催化技术的新应用

20世纪化学工业在对人类寿命的延长、生活质量的提高起到关键作用的同时,其许多生产过程及产品也导致了环境日益恶化,严重威胁人类的生存与发展。自20世纪90年代后期,人们开始意识到最根本的消除污染环境的方法是要从源头进行绿色化工生产,于是提出了化工生产工艺要“环境友好”的新理念,即无污染的工艺,其对催化剂的要求更高:即要求活性极高,基本上不失活;选择性接近100%;不使用 H_2O 以外的溶剂等。绿色催化技术在化工过程开发和技术进步方面的作用是巨大的,主要表现在以下几方面:①采用新型催化剂改进原有催化过程,提高转化率和选择性;②简化工艺过程,减少反应步骤;③缓和操作条件,降低反应压力和温度;④改变原料路线,采用多样化及廉价原料。

要实现化工生产“环境友好”必须从生产原料、产品设计、工艺技术、反应路线、生产设备、能源消耗等各个环节,实行全流程监控,生产出环境友好的新产品,实现反应过程的“零排放”。这就要求利用原料中所有的组分,创造出高附加值的新产品,获得高利润。“原子经济”或“原子节约反应”在一些大宗化工产品的生产中得到了较好的应用,但对精细有机合成尚未全面推广。例如,Wittig反应在精细合成中是非常有用的反应,广泛用于合成带有烯键的天然有机物,因而获得1979年的诺贝尔化学奖。该反应的产率可达80%以上,而它的“原子经济”却仅为4%。因此,探索既有高产率又有100%“原子经济”的合成方法仍是今后研究开发的热点。这就要求从原料、合成路径、催化剂、反应器设计等方面不断创新,努力实现化学合成过程的绿色化。

催化技术的新应用主要表现在以下几个方面:

1.2.1 环境保护和环境友好的催化技术

例如,碳酸二甲酯(DMC)是近年来颇受关注的一种用途广泛的绿色有机合成原料,可取代光气、硫酸二甲酯和氯甲烷等有毒、有害物质,实现清洁羰基化、甲氧羰基化和甲基化等反应过程。而DMC是在以Ⅷ、I B、II B金属化合物为主剂(铜系、钯系、硒系),碱金属、碱土金属、含氧有机化合物等为助剂的催化剂作用下,由 CH_3OH 氧化羰基化合成的。

(1) DMC取代光气用于化工合成

① 碳酸二丙酯(DPC)的生产:碳酸二丙酯传统的生产方法是光气路线,现在采用 $KOH/Na\beta$ 为催化剂,改用DMC液相酯交换路线来合成DPC。

② DMC胺解合成1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯(HDU):HDU传统的生产方法是光气合成,现在可用碱类催化剂(碱金属及碱土金属醇盐)、L酸催化剂、金属或非金属卤化物催化剂、金属氧化物催化剂,以DMC为原料来合成。该反应原料无毒,过程较温和,副产物 CH_3OH 可重新用于合成DMC,可实现“零排放”,符合绿色化工的清洁生产的发展趋势。

* HDU是一种重要的化工中间体,主要用于合成1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)

(DMC 与有机胺反应得氨基甲酸酯,再热裂解生成异氰酸酯),HDI 是目前需求量最大的脂肪族异氰酸酯,其衍生物聚氨酯具有密度小、强度高、无毒、无害和保色耐热等特点,在航空、纺织、塑料、涂料和橡胶工业等领域应用广泛。

③ 由 DMC 制备聚碳酸酯:聚碳酸酯是一种重要的工程塑料,常用工艺是用双酚 A、光气为原料,二氯甲烷为溶剂制备。采用 DMC 与酚进行酯交换反应首先生成碳酸二丙酯(DPC),其再与双酚 A 反应,即生成聚碳酸酯,副产物苯酚可在第一步反应中重复使用。

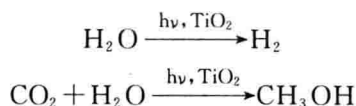
(2) DMC 替代硫酸二甲酯和卤代甲烷

硫酸二甲酯和卤代甲烷是传统甲基化反应中剧毒和致癌的物质,以 DMC 替代是对传统化工过程绿色化改造的必然。DMC 的引入可以大大降低对环境的危害,提高反应的原子经济性。应用范围有:苯酚的氧甲基化、苯胺的氮甲基化、苯乙腈的甲基化。

1.2.2 新能源开发中的催化技术

在能源工业中多相催化的作用是多方面的,其意义是深远的。众所周知,催化技术在石油基能源工业的发展过程中发挥了关键性作用。催化裂化——将不能做轻质燃料的常、减压馏分油加工成辛烷值较高的汽油;同时副产干气(C_2 以下)和液化石油气($C_3 \sim C_4$)。催化重整——使轻油馏分加工为富含芳烃的高辛烷值汽油;从重整汽油中提取芳烃(苯、甲苯、二甲苯)。加氢裂化——将重质馏分油加氢裂解得优质气、煤、柴油。加氢精制——脱除各馏分中的硫、氮、重金属等,获得高质量产品。通过催化裂化、催化重整、加氢精制、加氢裂化等催化反应,可以从石油增产优质燃料油、润滑油和 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、 C_2H_2 、 C_4H_6 等小分子化工原料。 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_6 、 C_2H_2 、苯、甲苯、二甲苯、萘等是有机合成和三大合成材料的基础原料。在新型煤基能源工业(生产燃料和作为原料利用),多相催化科学技术也将发挥关键性作用。新型的煤化工,即以煤为基础生产基本化工原料和燃料的化工路线为:首先将煤转化为合成气和煤的初级液体形式(气化和液化),其次将合成气转化为烃类(Fischer-Tropsch 合成)。当天然气不足时需要提供人造的高能量的、可供管道输送的燃料气体(合成天然气 SNG),其中包括由合成气转化为甲烷的过程(甲烷化)。第三步就是将甲醇转化为烃类的 Mobil 过程。

由于石油资源的日益枯竭、化石燃料的开采利用造成环境日益恶化,近年来世界各国政府和学者热切关注太阳能的利用,特别关注一些蓄能反应,以此生产高效燃料。有希望的蓄能反应是:



传统的光催化体系由 Pt/TiO₂ 电极对、光解水模式演变而成。将 Pt/TiO₂ 表面覆盖 NaOH 在水蒸气中进行辐照得到 H₂。电中性且相互分立的金属和半导体(如 n 型 TiO₂)具有不同的 Fermi 能级,常常是金属的功函(φ_m)高于半导体的功函(φ_s)。当两者接触后,电子就不断地从半导体迁移到金属中,直至两者的 Fermi 能级相等为止。当两者电接触之后形成空间电荷层,金属表面将获得多余的负电荷,而半导体表面则有多余的正电荷,在两者界面处形成能垒,有效地阻止半导体上的电子-空穴再结合,有利于光催化反应的进行。

生物质能的开发利用也要依靠催化技术,如生物质催化裂解、生物质油改良精制等。

1.2.3 新材料合成的催化技术和新型催化材料

催化技术一直是促使化工生产技术不断进步的主要动力。20 世纪 50 年代,由于有了

Ziegler-Natta 型催化剂及聚合技术才导致形成了高聚物材料工业。随后的 20 年间,涌现出多种烯烃聚合使用的性能较好的催化剂,使聚合物材料工业的品种不断扩大,性能日趋改善。

催化剂的研究开发是聚烯烃升级换代的核心。茂金属催化剂的设计、合成和应用,促进了烯烃聚合物合成的革命性变化。今后的发展仍要围绕主催化剂的结构、配位体结构及其取代基的优化、桥链的变换与修饰、助催化剂的选配等进行深入的开发研究,以能使扩大聚合单体的种类,获得新的高聚物。

除聚合物材料以外,新型性能特异催化材料也是近些年来突飞猛进的一个领域。首先是沸石分子筛。除前面提及的 Mobil 公司开发的、用于炼油工业的择形催化裂化材料外, Linde 公司在 20 世纪 80 年代也发明了 50 多种 P-Al 和 Si-Al-P 分子筛催化材料。1992 年 Mobil 公司首先报道了一种以硅铝酸盐为基质、孔径在 1.6~10.0 nm 之间的新型介孔沸石族材料 M-41S。介孔分子筛催化材料的出现,为精细有机合成提供了良好的空间。在精细化工中更为重要的是较大和较复杂分子的合成,包括碳—碳键的加成和 Aldol 加成等,由于 MCM-41 类催化剂独特的构造和表面特性,为其作为精细有机合成催化剂的应用打开了新天地,不仅表现在催化中心而且还在于反应环境易于设计和工程化,成功的案例有加氢、氧化、烷基化、异构化和聚合等。

新型催化材料还包括碳化物、氮化物和无机膜材料等。目前一种最具突破性的、环境友好的氧化催化剂体系是 $H_2O_2 + TS-1$ (钛硅分子筛)。这种催化材料具有广泛的应用前景,备受科技界和工业界的关注。

1.2.4 生物催化技术

生物技术是当今世界三大前沿科学技术之一。早期生物技术主要是生物资源加工和发酵,20 世纪 70 年代以来,生物技术得到了极大的发展。生物催化技术是以微生物或酶为催化剂进行物质转化,大规模生产人类所需的化学品、医药、能源和材料等,是解决人类目前面临的资源、能源及环境危机的有效手段。工业生物催化的兴起与以下的两个关键技术因素有密切的关系:① 蛋白质定向进化技术的出现;② 基因组学和蛋白质组学的发展。生物催化技术与化学催化技术相比,具有以下特点:① 催化效率高;② 专一性强;③ 原子经济性好;④ 环境友好;⑤ 生物催化反应条件温和,一般在常温常压下进行,能耗和水耗低。生物催化是人类从石油文明向“低碳经济”过渡的最佳途径,生物催化技术是绿色化学与绿色化工发展的重要趋势之一。

在药物分子的制造过程中常采用酶作为催化剂。然而,要将自然界普遍存在的生物催化过程转化为高效的工业生产过程,不仅取决于技术上能否发现与目标分子(多数为人工合成的非天然化合物)有效结合并发生催化作用的酶,而且取决于经济上生物催化过程相对于其他工艺路线(例如化学合成或微生物发酵)的竞争优势。因此,相对而言生产规模较小、纯度要求较高的药物生产便自然而然地成为生物催化技术产业化应用的首选目标。

生物催化技术为医药生物技术提供下游支撑,为农业生物技术提供后加工手段。以蛋白质酶的工程应用为核心的工业生物催化技术,被认为是生物技术继生物医药和转基因植物之后的第三次浪潮。它的发展与应用将对人类的工业化学过程带来根本的变革。生物催化与生物转化已经作为新一代工业生物技术的主体,写入国家的中长期科技规划(2006~2020)。

1.2.5 手性催化技术

手性物质的获得,除了来自天然以外,人工合成是主要的途径。外消旋体拆分、底物诱导的手性合成和手性催化合成是获得手性物质的三种方法,其中,手性催化是最有效的方法。手性催化能够实现手性增殖,一个高效的手性催化剂分子可以诱导产生成千上万乃至上百万个手性产物分子,达到甚至超过了酶催化的水平。2001年三位化学家 William S. Knowles(美国)、Ryoji Noyori(日本)和 K. Barry Sharpless(美国)分别发明了手性合成催化剂,开创了高效合成手性药物的催化技术。随后十多年中,手性技术、不对称催化合成、手性药物工业迅速发展,成为国际上广泛关注的高新技术领域之一。手性催化技术既能提供医药、农药、精细化学品所需的关键中间体,还能开发出环境友好的绿色合成方法。

手性催化是目前化学学科最为活跃的研究领域之一。近年来,包括我国研究人员在内的科学家又在制备新型手性催化剂、发展新的高效的手性催化反应以及在相关新概念和新方法等研究方面取得了新的重要进展。但总体而言,实用和高效的手性催化合成方法依然处于发展的初期阶段,真正在手性工业合成中得到应用的技术还十分有限。2001年诺贝尔奖获得者 Noyori 教授指出:“未来的合成化学必须是经济的、安全的、环境友好的以及节省资源和能源的化学,化学家需要为实现‘完美的反应化学’而努力,即以 100%的选择性和 100%的收率只生成需要的产物而没有废物产生”。手性催化合成作为实现“完美合成化学”的重要途径之一,目前还有许多科学问题有待解决:

① 手性催化剂的立体选择性及催化效率问题;

② 手性催化剂结构的创新性问题,也就是具有自主知识产权的、新型高效的手性催化剂的创制问题;

③ 受限环境中手性诱导的规律性问题;

④ 手性诱导过程中多因素控制的复杂性问题等。

实现催化剂的高效率、高选择性是手性催化反应工业应用的关键,在未来的研究中,有更多的手性催化技术得到真正应用,才能使得学科发展更具有活力。进一步加强学术界与企业界的合作,无疑将会进一步促进学术界更深入的研究工作。因此,从基础和应用两个方面考虑,手性催化研究领域应该重视的发展方向包括以下几个非常具有挑战性的中心研究课题:

① 新型配体与手性催化剂体系设计:发展骨架的新型手性配体和催化剂,研究配体和催化剂的刚性、电性和立体效应对催化反应影响的规律性,发展高效的手性催化合成方法;

② 金属络合物手性催化:利用手性活化、分子识别与组装原理,采用组合方法,发展手性双功能金属络合物以及多组分配体金属络合物催化剂新体系;

③ 生物酶手性催化:利用细胞催化系统,建立和发展新型生物催化反应,揭示反应的机理;研究组合生物催化、生物催化与金属催化的结合,发展化学和生物催化相结合的方法;

④ 有机小分子手性催化:研究有机小分子催化反应机制,通过揭示有机小分子手性催化过程中手性传递、诱导和放大的本质,提高催化效率和拓展新的催化反应类型;

⑤ 微、纳米尺度多相手性催化:研究受限环境中手性诱导的规律性,发展包括手性光化学反应在内的高效手性催化反应,为均相手性催化剂的负载和实用化提供新的途径;

⑥ 手性催化中的新概念、新方法:运用分子识别与组装以及模拟酶催化的原理,综合考虑催化过程中的多中心活化、多手征因素控制以及微环境效应,进行新型手性催化剂的