

催化与材料化学研究生教学丛书

催化史料

李仙題

辛 勤 徐 杰 主 编



科学出版社

催化与材料化学研究生教学丛书

催 化 史 料

辛 勤 徐 杰 主 编



科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

近百年来中国的催化工业从无到有、从小到大,尤其是近几十年中国已发展成为催化大国,但要成为催化强国还有很长的路要走。本书收集了逾八十年的中国催化发展史,为便于比较,还翻译了同一历史时期世界催化发展简史资料及法国、日本、俄罗斯(含苏联)等的催化发展历史。至此,催化界同仁在催化从艺术走向科学的过程中,可以进行纵向和横向的分析比较,品味其奥妙,从中找到自己需要的东西。这可以加深催化界青年学子对催化科学及其变化、延伸的深刻理解,掌握催化科学技术发展的脉络,为实现催化强国梦助力!

本书适用于催化与材料领域相关专业本科、研究生学生阅读,以及催化学界所有研究人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

催化史料/辛勤,徐杰主编.—北京:科学出版社,2017.9

(催化与材料化学研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-054477-3

I. ①催… II. ①辛…②徐… III. ①催化-化学工业-工业史-史料-中国 IV. ①F426.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第223285号

责任编辑:李明楠 李丽娇/责任校对:王 瑞 樊雅琼

责任印制:肖 兴/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年9月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017年9月第一次印刷 印张:29 1/2

字数:570 000

定价:138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

大 连 市 人 民 政 府
本书由 中国科学院大连化学物理研究所生物能源研究部 资助出版
中 触 媒 集 团 有 限 公 司

催化与材料化学研究生教学丛书

总策划：辛 勤 徐 杰

《现代催化化学》

辛 勤 徐 杰 主编

《固体催化剂研究方法》

辛 勤 主编

《现代催化研究方法（新编）》

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主编

《催化反应工程（上、下册）》

阎子峰 陈诵英 徐 杰 辛 勤 主编

《催化史料》

辛 勤 徐 杰 主编

《中国催化名家（上、下册）》

辛 勤 徐 杰 主编

丛 书 序

受科学出版社之邀，组织编写一套催化和材料领域研究生教学丛书。与一些同仁讨论、考虑再三，这套研究生教学丛书的定位和作用为何？大家一致认为：应当是在催化和材料领域起“路线图”、“地图”、“标志性建筑”的基本入门知识的作用，强调基础，不求最新。在此基础上启发学生学会利用概念去判断、推理及运用综合分析方法去解决问题，进而培养及提高其科学思维 and 创新能力。基于此，规划设计了如下教材。

《现代催化化学》，简略给出有关催化的几乎全部主要内容，以期对催化有一大概了解，如催化研究的主要命题、当前科研瓶颈及工业化状况（2016年出版）。

《固体催化剂研究方法》，介绍近 20 种用于催化和材料方面研究入门的物理化学方法，强调这些方法是如何用于催化和材料研究的（2004 年初版，2016 年第三次印刷）。

《现代催化研究方法（新编）》，给出催化和材料领域的科研人员必须掌握的基本方法手段，在第一版基础上充实、更新部分内容（2018 年出版）。

《催化反应工程（上、下册）》，给出从实验室研究成果到工业化应用所必需的基础知识，它包含“三传一反”、反应分离等，并通过范例加以说明。这方面内容弥补了目前研究生教育的短板（2017 年出版）。

《催化史料》和《中国催化名家（上、下册）》，其设计背景为，化学工业占人类社会 GDP 的 15%~20%，而化学工业 80% 产值都是由催化剂和催化过程产生。近百年来中国的催化工业从无到有、从小到大，尤其是改革开放至今中国已发展成 GDP 第二的世界大国，也成长为世界催化大国（当然，要成为催化强国还有很长的路要走）。如此辉煌的业绩同几代催化人的奋发努力分不开，作为后人有必要了解这段历史和有选择地传承。应中国化学会的邀请，我们收集、撰写了 1932~1982 年（吴学周主编，张大煜、蔡启瑞、闵恩泽等撰写）、1982~2012 年（辛勤、林励吾撰写）逾八十年的中国催化发展史，为便于比较，我们还整理了这一历史

时期的世界催化发展史，以及法国、日本、俄罗斯（含苏联）等国的催化发展史等。与此同时，我们还用逾十年的时间汇集、收集、撰写了百余位催化名家介绍。在做这些介绍时尽可能做到表达准确、客观、全面，不做评议、修改，允许有歧义，只想将这些“砖头”、“瓦块”收集起来留做他人后用（2017年出版）。

上述是我们关于这套丛书的基本想法，能否实现，待观后效！由于知识面和水平受限必有不到之处，敬请斧正！

辛 勤

2016年8月于大连

序 一

自 1835 年人们发现催化现象以来,“催化作用被认为是在化学反应中能够加速反应速率而反应后本身不发生变化的现象”。为阐明和利用这一现象,几代科学家经过刻苦努力、执着追求,在认识这一自然规律的基础上,发展和开拓了催化科学与技术,创造了空前规模的财富,延长了人类寿命并提高了生活质量。追溯催化科学的发展历史,目的是从这个科学领域的发展历程中获得启发和借鉴,激励从事科学研究的人员和学生继续努力,不断探究这奥妙无穷的催化作用。

人类在日益发展的社会中要满足衣、食、住、行、健康及生存环境等基本需求,而催化科学与技术的应用帮助人类逐渐解决这些问题。例如,合成氨及化肥的生产和使用解决了 60 亿人“吃”的问题、齐格勒-纳塔催化剂及三大合成解决了人类“穿”和“用”的问题、石油炼制技术解决了人类“行”的问题、三效催化剂等解决了人类生存环境的问题、不对称合成/医药的生产大大展延了人类的寿命……

由中国科学院大连化学物理研究所辛勤研究员等花费十多年心血编撰的《催化史料》和《中国催化名家(上、下册)》专著,可以让催化界同仁对从艺术走向科学过程中的“催化”进行纵向和横向的分析比较,品味其奥妙;也可以帮助催化界青年学子加深对催化科学及其变化、延伸的深刻理解,掌握催化科学技术发展的脉络。

中国催化科学和技术从无到有、从弱到强,今天,中国已成为世界上名副其实的催化大国!取得如此辉煌的成就,是几代中国催化界科研人员不懈努力、拼搏奋进的结果。这几部专著可以让大家了解不同历史时期催化界科研人员是如何围绕国家的重大需求,完成一个个历史任务的。

《催化史料》和《中国催化名家(上、下册)》将“学科”的历史发展综述同人物传记相结合,图文并茂,在国内尚属首例。这也是一项大工程,编撰过程实属不易,相信出版后定会激励中国青年薪火相传,为中国乃至世界的催化事业发展做出更大的贡献。



中国科学院院长

2017 年 5 月

序 二

自 1835 年瑞典化学家 J. J. Berzélius 等发现催化现象 (catalysis) 以来, 人们对该领域的探索不断深入: 1901 年德国物理化学家 W. Ostwald 提出催化剂的定义——可以改变化学反应速率, 但最后不出现在生成物中的物质; 1925 年 H. S. Taylor 提出催化活性中心概念——催化作用“部位”并不是催化剂的整个表面, 而是催化剂的某些特定“部位”, 即活性中心/活性相。经过近两个世纪的发展, 催化科学与技术对整个人类社会起到了无与伦比的推动作用。合成氨及化肥的生产技术满足了人类因人口增长对粮食的需求; 齐格勒-纳塔催化剂及三大合成满足了人类日益提高的对日常生活的新需求; 石油炼制催化技术解决了人类快速便捷出行的问题; 汽车尾气三效催化剂的应用解决了经济快速发展下人类生存环境的问题; 不对称催化合成医药的技术为人类健康生活提供了保障……这些工作在解决人类基本生存需求的同时, 极大地提高了人们的生活质量, 成为催化科学与技术对人类社会贡献的里程碑。

我国的催化科学与技术发展始于 20 世纪初, 经过一代又一代科学家的奋发努力, 经历了从无到有、从小到大的发展历程。“文化大革命”时期, 中国的催化事业一度处于发展停滞状态, 失去了十多年的宝贵的发展时机。20 世纪 80 年代后, 来自中国科学院、高校和化工行业的研究人员迅速组建起队伍, 深入催化研究, 使这一领域进入了快速发展时期。基础研究方面, 以新催化材料、新催化表征方法和新催化反应为主要研究方向, 表面科学和纳米科学研究的兴起大大促进和深化了催化机理探索; 应用催化研究方面, 我国的催化学家以国家重大需求为己任, 在能源转化利用、先进材料、环境科学和人类健康等领域做出了重大贡献。回顾历史, 一代又一代的中国催化界同仁前赴后继、刻苦攻坚, 使我国逐步发展成为世界催化大国。

为了传承历史, 使中国催化界的青年学者们对中国催化事业有全面和深刻的了解, 《催化史料》和《中国催化名家 (上、下册)》收集和整理了中国近百年来催化科学和技术的发展史料, 并将同一时期国外的文献资料翻译编写在一起, 以期帮助大家加深对催化科学发展历程的理解, 掌握催化科学技术发展的脉络; 同时, 还收集和记载了自 20 世纪以来, 为我国催化科学发展做出了重大贡献的科学家的传记资料, 展现他们的催化人生和我国催化科学发展、我国催化工业创建的艰苦历程。他们之中既有学识渊博、造诣精深、蜚声中外的老专家, 也有一批成

绩卓著、为我国科学技术发展做出了重大贡献的“中生代”学者，他们是我国科技界的中坚力量。

希望《催化史料》和《中国催化名家（上、下册）》能够激励更多的青年人投身我国催化事业，使我国在可持续发展的催化化学研究领域占据世界领先地位，早日使我国由催化大国发展成为催化强国。



2017年5月

前 言

在人类社会，从衣、食、住、行、医疗、环境到国防安全……都离不开催化过程和催化剂。近百年来中国的催化工业从无到有、从小到大，尤其是改革开放至今中国已发展成为催化大国。之所以有如此辉煌的业绩，同当今一代和前几代人的奋发努力分不开，作为后人有必要了解这段历史和有选择地传承，为成为催化强国而不懈努力。有感于中国催化几十年的巨大进步，联想到让中国催化界的后人对中国催化事业能有更多、更全面和更深刻的了解，激励人们有更多的创造活力和空间，我们首先收集、整理了记录中国催化发展的珍贵资料，主要包括中国化学会组织编写的《中国化学五十年（1932—1982）》中“第三章五十年来的中国物理化学（吴学周主编）”部分小节（简称“中国催化五十年”）和辛勤、林励吾于 2013 年撰写的《中国催化三十年进展：理论和技术的创新（1982—2012）》这逾八十年的中国催化发展史。

为了比较，我们继而翻译了同一历史时期的三篇世界催化发展简史和法国、日本、俄罗斯（含苏联）的催化发展历史资料，汇集在一起。“催化发展简史”由辛勤、李文震、梁长海等译成中文；“世界催化发展简史（1949—1999）”、“工业催化简史”、“法国催化史-英文版”由杨雪晶、郑剑、邹世辉、何林等译成中文。“日本催化史——日本触媒五十年”由李灿院士主持翻译，由陈惠麟、陆世维等译成中文；对俄罗斯（含苏联）催化发展史资料曾查询许久一直未找到合适的介绍材料，最近中国科学院大连化学物理研究所图书馆馆长王琪先生终于帮助我们找到三篇有关它们催化发展史的文章，由贾国卿、张彦杰、陈涛译成中文。至此，催化界同仁可以在催化从艺术走向科学的过程中，进行纵向的和横向的分析比较，品味其奥妙，从中找到自己需要的东西！这可以帮助催化界青年学子加深对催化科学及其变化、延伸的深刻理解，掌握催化科学技术发展的脉络。

在本书出版之际，中国科学院院长白春礼先生和中国化学会催化委员会主任包信和先生分别为其写序，特此感谢！

在中国催化科学和技术发展的历史长河中，作为后辈对前辈所做贡献的景仰，李灿院士为本书撰写了书名。

同时，本书的出版获得大连市人民政府重点资助！本书的出版还获得中国科学院大连化学物理研究所生物能源研究部、中触媒集团有限公司的支持与资助！在此一并致谢！

辛 勤 徐 杰

2017年8月

目 录

丛书序

序一	白春礼
序二	包信和
前言	辛勤 徐杰

中国催化发展史

中国催化三十年 (1982—2012)	3
1 前言	3
2 催化基础研究	5
2.1 催化理论的探讨	5
2.2 催化剂表征新方法的建立和应用	6
2.3 开发的新催化反应	8
2.4 催化新材料的应用和开发	9
3 三十年来工业化重大成果	12
3.1 炼油催化技术	12
3.2 石油化工和精细化工	18
3.3 合成氨催化剂	23
3.4 环境净化催化	24
3.5 煤基合成气化学	26
4 结论与展望	28
参考文献	29
中国催化五十年 (1932—1982)	34
1 前言	34
2 热化学、热力学及溶液理论	35
2.1 热化学的研究	35
参考文献	39
2.2 化学热力学的发展	40
参考文献	44
2.3 溶液理论研究的进展	45

参考文献	50
3 胶体化学和表面化学	51
3.1 表面张力和溶液表面吸附	51
3.2 固液界面的吸附	52
3.3 气体(蒸气)吸附	54
3.4 表面活性剂的物理化学	56
3.5 胶凝作用	57
3.6 胶体的稳定性	58
3.7 分散体系的流变学	59
3.8 其他方面的研究	60
3.9 结语	61
参考文献	62
4 催化作用和化学动力学	67
4.1 概况	67
4.2 催化化学基础研究	71
4.3 化学动力学	77
参考文献	80
5 分子光谱及波谱学	90
5.1 分子光谱	90
参考文献	96

世界催化简史(I)

催化发展简史	105
前言	105
序 I	106
序 II	106
1 催化概念的诞生(1800—1900)	107
参考文献	111
2 催化与之相关工业的发展及其物理化学基础(1860—1940)	111
参考文献	119
3 催化与石油化学工业(1930—1960)	120
参考文献	124
4 表面物理学的冲击和新实验方法的兴起(1945—1965)	125
参考文献	131

5 多相催化剂的机理研究: 经典的方法 (1950—1980)	132
参考文献	140
6 表面敏感波谱及其对催化的推动作用 (1970—1999)	141
参考文献	153
7 固态化学与多相催化剂设计 (1950—1999)	154
参考文献	160
8 多相催化中的手性反应 (1975—1999)	161
参考文献	163
9 工业发展 (1950—1999)	164
参考文献	169

世界催化简史 (II)

世界催化发展简史 (1949—1999)	173
1 第一个十年 (1949—1958)	173
2 第二个十年 (1959—1968)	179
3 第三个十年 (1969—1978)	185
4 第四个十年 (1979—1988)	188
5 第五个十年 (1989—1999)	192

世界工业催化发展简史

工业催化简史	199
译序	199
代作者简介	201
参考文献	203
1 引言	204
2 催化裂化及酸催化	207
3 沸石催化	211
4 双功能催化剂	216
4.1 石脑油重整	216
4.2 异构化	218
4.3 加氢裂化	219
5 加氢与制氢	220
5.1 加氢脱硫与加氢脱氮	220
5.2 选择性加氢	221

5.3 变换制氢	221
5.4 氨合成	222
5.5 甲醇合成	222
6 催化脱氢	223
7 去烷基化(傅克反应)	223
8 煤液化与煤气化	223
8.1 煤液化	223
8.2 煤气化	225
8.3 甲烷化	225
9 多相催化氧化、氨氧化、氯化 and 氧氯化	225
9.1 催化氧化	225
9.2 氨氧化	226
9.3 氢卤化和氧氯化	226
9.4 氢氰酸的生产	227
10 烯烃催化歧化	227
11 工业均相催化	227
12 聚合催化	230
13 机动车尾气催化处理	231
14 燃料电池催化	233
15 催化协会的兴起与发展	234
参考文献	236

法国催化史

催化在法国	241
1 不对称催化	259
1.1 不对称氢化	259
1.2 转移氢化	262
1.3 不对称硅氢化	263
1.4 均相催化中的 PN 和 PO 配体	263
1.5 二茂铁类手性配体	264
1.6 η^3 烯丙基 Pd 络合物	264
1.7 Michael 加成	265
1.8 对映选择性催化中的烯醇	266
1.9 对映选择性去质子化	266

1.10	不对称氧化反应	267
1.11	不对称催化中的催化剂回收	267
1.12	不对称 C—C 键构筑	268
1.13	总结	269
	参考文献	269
2	催化聚合	273
2.1	催化聚合的发展历程	273
3	多相选择性氧化	275
	参考文献	279
4	水处理	282
4.1	催化氧化法用于废水处理	282
	参考文献	282
5	酸碱催化	283
5.1	酸基催化剂与分子筛合成	283
5.2	酸基催化剂	284
5.3	碱催化剂的合成与分析	285
5.4	碱催化反应	285
	参考文献	286
6	金属催化	287
6.1	金属催化剂的制备	287
6.2	金属催化剂和吸附物种的表征	287
6.3	模型金属表面的结构和活性	288
6.4	理论化学对金属催化的贡献	288
6.5	金属表面催化加氢	289
6.6	氢解反应和异构反应	290
6.7	C ₁ 化合物在金属上的转换	290
6.8	脱氢和氧化反应	290
	参考文献	291
7	机动车尾气催化	293
7.1	引言和目标	293
7.2	三效催化	293
7.3	三效催化剂的合成及贵金属的氧化状态	293
7.4	储氧能力 (OSC)	294
7.5	三效催化反应和 N ₂ O 催化还原的动力学研究进展	294