

“研究生教育创新工程” 化工类研究生教学用书

# 工业催化剂 设计与开发

黄仲涛 彭峰 主编



化学工业出版社

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书

# 工业催化剂设计 与开发

黄仲涛 彭 峰 主编  
李雪辉 余 皓 王红娟 编写



化学工业出版社

·北京·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

工业催化剂设计与开发/黄仲涛, 彭峰主编. —北京:  
化学工业出版社, 2009.9  
“研究生教育创新工程” 化工类研究生教学用书  
ISBN 978-7-122-06024-2

I. 工… II. ①黄…②彭… III. 工业-催化剂-设计-  
研究生-教材 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 110553 号

---

责任编辑: 徐雅妮 何 丽  
责任校对: 吴 静

文字编辑: 丁建华  
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 装: 化学工业出版社印刷厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 27 $\frac{1}{4}$  字数 727 千字 2009 年 9 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: 59.00 元

版权所有 违者必究

# “研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书

## 指导委员会

**主任委员** 余国琮院士 (天津大学)

**副主任委员** (按姓氏笔画排序)

杨锦宗院士 (大连理工大学)

时铭显院士 (中国石油大学)

欧阳平凯院士 (南京工业大学)

金涌院士 (清华大学)

胡英院士 (华东理工大学)

袁渭康院士 (华东理工大学)

徐南平院士 (南京工业大学)

**委员** (按姓氏笔画排序)

马振基教授 (新竹清华大学)

王祥生教授 (大连理工大学)

元英进教授 (天津大学)

石碧教授 (四川大学)

曲景平教授 (大连理工大学)

朱家骅教授 (四川大学)

仲崇立教授 (北京化工大学)

刘昌俊教授 (天津大学)

刘洪来教授 (华东理工大学)

孙彦教授 (天津大学)

李永丹教授 (天津大学)

李伯耿教授 (浙江大学)

李笃中教授 (台湾大学)

余宝乐教授 (香港科技大学)

张丰志教授 (新竹交通大学)

陆小华教授 (南京工业大学)

陈建峰教授 (北京化工大学)

段雪教授 (北京化工大学)

姚善泾教授 (浙江大学)

钱宇教授 (华南理工大学)

徐春明教授 (中国石油大学)

谢国煌教授 (台湾大学)

谭天伟教授 (北京化工大学)

## 编审委员会

**主任委员** 王静康院士 (天津大学)

**副主任委员** 费维扬院士 (清华大学)

**委员** (按姓氏笔画排序)

王志教授 (天津大学)

刘晓勤教授 (南京工业大学)

李忠教授 (华南理工大学)

吴乃立教授 (台湾大学)

辛忠教授 (华东理工大学)

张卫东教授 (北京化工大学)

元英进教授 (天津大学)

陈纪忠教授 (浙江大学)

陈国华教授 (香港科技大学)

赵洪教授 (清华大学)

郭绍辉教授 (中国石油大学)

郭新闻教授 (大连理工大学)

梁斌教授 (四川大学)

# 序

“化工类研究生创新人才培养模式、教学内容、教学方法和教学改革的研究”是2005年获得教育部研究生教育创新计划专项立项的研究生教育创新工程项目。该项目由天津大学牵头，清华大学、华东理工大学、浙江大学、大连理工大学、北京化工大学、南京工业大学、中国石油大学、四川大学、华南理工大学、香港科技大学和化学工业出版社等共同承担。编著系列“化工类研究生教学用书”是该项目的重要内容之一。

高质量的教学用书是培养高素质创新人才的重要基础。上述化工学科著名的高等院校发挥各自的优势，共同组织优秀的化工教育教学专家编写了本系列教学用书。我们希望本系列教学用书既有中国特色又展示国际前沿，能够为规范研究生教学、开拓研究生视野、全面提高我国化工类研究生教育水平做出贡献。

中国工程院院士、天津大学教授

王静康

2005年9月

# 前 言

刚刚过去的 20 世纪，催化科学与技术为改善人们的生活质量发挥了巨大的作用。随着催化科技的新发展，预计 21 世纪生物催化、环境催化和纳米催化等在能源、环境、资源优化利用和人类健康等有关领域做出更多贡献。

《工业催化剂设计与开发》是编著者在多年从事工业催化专业研究生教学与研究基础上完成的。本书由黄仲涛教授、彭峰教授主编。黄仲涛教授编写了第 1 至 3 章，第 1 章论述了催化科学和工业催化发展简史，课程的性质和任务，工业催化剂的基本要求等；第 2 章论述了催化作用的基本原则和基本模式，诠释了作用原理和步骤，按金属、合金、复合氧化物、固体酸碱、过渡金属配合物等众多不同类型催化剂论述，最后简介了组合催化新技术；第 3 章论述了工业催化剂设计原理和方法，这是急剧快速发展的新领域，计算机的应用在催化研究中越来越广泛，限于我们的水平此章中主要介绍了一些经验推图和设计思路。第 4 章介绍了催化材料学，由彭峰教授编著，他将自己近年来研究的领域和成果——纳米催化以及国内外研究的新进展编入其中。第 5 章工业催化的过程工程由余皓副教授编写。第 6 章介绍了催化作用和催化过程的计算机模拟，这方面的研究发展较快，已形成独立的分支，专著也很多，此处只作了尝试性的介绍，由李雪辉教授编写。第 7 章论述了离子液体及其在环境催化中的应用，由李雪辉教授与王红娟博士共同编写。催化剂设计与开发的案例分析，由王红娟博士编写，第 8、9、10 章为能源工程中催化技术案例分析；第 11、12、13 章为生物催化技术案例分析；第 14、15 章为环境催化技术案例分析；第 16 章为催化发展展望，由黄仲涛、王红娟编写。

限于我们的经验和水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请专家和读者赐教和纠正。

本书的策划和出版得到了化学工业出版社、华南理工大学研究生院的鼎力帮助，特此致谢！

编著者识

2009 年 6 月于广州石牌

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	<b>第 2 章 催化作用模式及相关基本原则</b> .....	26
1.1 催化科学发展简史 .....	1	2.1 催化作用基础 .....	26
1.1.1 催化概念的诞生 .....	1	2.2 催化作用的前奏——化学吸附 .....	26
1.1.2 从经验走向科学, 创建催化科学的物理化学基础 .....	2	2.2.1 活性部位 .....	26
1.1.3 催化科学发展的第三阶段 (1898~1918) .....	3	2.2.2 表面化学吸附键 .....	27
1.1.4 工业催化和表面物理化学并行发展的时期 .....	3	2.3 多相催化作用模式 .....	29
1.1.5 表面物理化学与技术对催化科学的冲击 .....	4	2.3.1 多相催化体系的剖析 .....	29
1.1.6 经典方法研究多相催化机理发展阶段 .....	5	2.3.2 金属催化剂活性的理论分析 .....	34
1.1.7 固态化学与多相催化剂设计发展时期 .....	6	2.3.3 负载型金属催化剂的活性分析 .....	37
1.1.8 环境催化和手性催化发展的 30 年 .....	7	2.3.4 合金催化剂 .....	38
1.2 工业催化发展简史 .....	8	2.3.5 金属簇状物催化剂 .....	39
1.2.1 基础化工催化工艺开发期 .....	8	2.3.6 半导体催化剂的电子理论 .....	40
1.2.2 催化燃料过程开发时期 (1918~1945) .....	9	2.3.7 复合氧化物催化剂及其催化作用 .....	42
1.2.3 催化科学与技术快速发展时期 (1946~1970) .....	10	2.3.8 固体酸碱催化剂及其催化作用 .....	46
1.2.4 环境催化发展的 20 年 (1970~1990) .....	12	2.3.9 分子筛催化剂及其催化作用 .....	50
1.2.5 新型催化材料的发展 .....	12	2.4 过渡金属络合催化剂及其催化作用 .....	55
1.2.6 手性催化和药物合成工业发展 (1990 至今) .....	14	2.4.1 过渡金属离子的化学键合 .....	55
1.3 催化科学与技术的重要性 .....	15	2.4.2 络合催化中的关键反应步骤 .....	57
1.3.1 工业催化剂在经济上的重要性 .....	15	2.4.3 络合催化循环 .....	59
1.3.2 新能源开发对催化技术的需求 .....	16	2.4.4 配位场的影响 .....	63
1.3.3 催化对环境科学的重要性 .....	16	2.5 聚合催化剂及其作用 .....	64
1.3.4 催化科学与技术对生命科学的重要性 .....	16	2.5.1 茂金属聚合催化剂与新型聚合物材料 .....	64
1.4 催化基本概念和工业催化剂的基本要求 .....	17	2.5.2 非茂后过渡金属烯烃聚合催化剂的研究进展 .....	68
1.4.1 催化定义与特征 .....	17	2.5.3 组合聚合物催化技术 .....	69
1.4.2 对工业催化剂的要求 .....	18	2.5.4 高速组合筛选技术 .....	72
1.5 原料、市场、政策综合对工业催化剂研制生产的影响 .....	22	参考文献 .....	73
1.6 课程的性质与任务 .....	24	<b>第 3 章 工业催化剂的设计</b> .....	75
参考文献 .....	25	3.1 催化科学的分子观 .....	75
		3.1.1 单晶金属表面结构 .....	76
		3.1.2 碳质的沉积 .....	78
		3.1.3 表面原子的氧化状态 .....	78
		3.2 工业催化剂设计方法 .....	79
		3.2.1 引言 .....	79
		3.2.2 催化设计的框图程序 .....	79
		3.2.3 催化剂的类型设计法 .....	85
		3.2.4 催化剂设计的经验程序 .....	102
		3.3 计算机辅助催化剂设计 .....	106
		3.3.1 引言 .....	106
		3.3.2 决定论模型法及案例分析 .....	107

3.3.3	非决定论模型法及案例分析	108	5.2.1	化学吸附过程	208
3.3.4	CAD 催化剂的微动力学分 析法	110	5.2.2	理想表面的催化动力学模型	212
3.4	固体催化剂设计的几种思路	110	5.2.3	真实表面的催化反应动力学 模型	219
3.4.1	借用酶催化原理于非生物物质固体 催化材料合成的设计思路	110	5.2.4	微观反应动力学方法	224
3.4.2	利用组合技术设计和开发 催化剂	112	5.2.5	复杂反应动力学	233
3.4.3	固体催化剂构件组装	114	5.3	多相催化中的传递过程	238
参考文献		116	5.3.1	流体与催化剂外表面间的 传热传质	239
<b>第 4 章 催化材料学</b>		118	5.3.2	气体在多孔介质中的扩散	240
4.1	引言	118	5.3.3	多相催化剂的效率因子	241
4.2	分子筛催化材料	119	5.3.4	传递现象影响下的催化反应动 力学行为	247
4.2.1	分子筛基本结构	119	5.4	固体催化剂的失活与再生	251
4.2.2	分子筛催化材料的特性	120	5.4.1	失活的类型	251
4.2.3	分子筛催化材料制备	121	5.4.2	失活动力学	257
4.2.4	两类新的分子筛催化材料	123	5.4.3	工业催化剂寿命的实验室规模 考察方法	261
4.3	膜材料与膜催化	127	5.4.4	失活催化剂的再生	262
4.3.1	概述	127	5.5	试验研究用反应器	263
4.3.2	无机膜材料与催化	130	5.5.1	理想反应器的基本类型	264
4.4	非晶态合金催化材料与催化	135	5.5.2	微分、积分固定床反应器	266
4.4.1	非晶态合金材料的结构特点	135	5.5.3	无梯度反应器	267
4.4.2	非晶态合金催化剂制备与表征	136	5.5.4	催化剂开发过程中反应器的 选择	268
4.4.3	非晶态合金的催化应用	138	5.5.5	催化剂开发的高通量筛选方法	270
4.5	固体酸催化材料与催化	144	5.5.6	催化动力学模型筛选及参数估算	271
4.5.1	固体酸催化材料类型	144	5.6	工业生产用反应器	273
4.5.2	固体超强酸催化材料	145	5.6.1	釜式反应器	273
4.5.3	杂多酸催化材料	148	5.6.2	固定床反应器	277
4.6	整体式催化材料	151	5.6.3	流化床反应器	285
4.6.1	整体式催化剂结构特点	151	主要符号		292
4.6.2	整体式催化剂载体	152	参考文献		293
4.6.3	整体式催化剂应用	153	<b>第 6 章 多相催化过程模拟</b>		297
4.7	光催化材料与光催化	158	6.1	计算机模拟理论与技术	297
4.7.1	光催化原理	158	6.1.1	量子力学方法	297
4.7.2	光催化材料的发展	161	6.1.2	分子力学方法	298
4.7.3	光催化材料的失活与再生	165	6.1.3	组合方法	299
4.7.4	可见光活性光催化材料的设计	166	6.2	多相催化模拟——策略与模型	299
4.8	纳米材料和纳米催化	174	6.2.1	简介	299
4.8.1	纳米催化材料的特性	174	6.2.2	级间近似方法	300
4.8.2	碳纳米管材料与催化	175	6.2.3	周期性计算	301
4.8.3	纳米金属催化剂	188	6.2.4	簇模型	301
参考文献		195	6.2.5	微动力学模型	303
<b>第 5 章 工业催化的过程工程</b>		203	6.3	催化材料结构模拟	305
5.1	概述	204	6.3.1	能量计算	305
5.1.1	工业催化过程工程的多尺度性	204	6.3.2	整体最小化法	306
5.1.2	工业催化过程工程的方法和 基本概念	205	6.3.3	模拟退火法	306
5.2	多相催化反应动力学	208			



6.3.4	遗传运算法则	307	9.1.1	二甲醚的性质及工业应用	359
6.3.5	拓扑枚举法	309	9.1.2	二甲醚生产工艺概述	359
6.3.6	结构预测	310	9.1.3	甲醇气相脱水制二甲醚 基本原理及热力学	362
6.4	表面及过程模拟	313	9.2	催化剂的开发	362
6.4.1	模拟技术	313	9.3	催化剂的应用	362
6.4.2	骨架材料表面结构及性质	314	9.3.1	工艺流程	362
6.4.3	吸附	315	9.3.2	操作条件	363
6.4.4	扩散	317	9.4	二甲醚的工业生产现状	365
6.4.5	表面与水的反应	318	参考文献		366
6.4.6	催化部分氧化反应	318	<b>第10章 燃料电池及直接甲醇燃料电池催化剂</b>		
6.4.7	多相催化剂模型体系	321	的设计与开发		367
参考文献		323	10.1	燃料电池简介	367
<b>第7章 离子液体与催化</b>		325	10.1.1	燃料电池的工作原理	367
7.1	离子液体简介	325	10.1.2	燃料电池的基本类型	367
7.1.1	离子液体发展简史	325	10.1.3	燃料电池的优点	368
7.1.2	离子液体的组成与结构	326	10.2	直接甲醇燃料电池催化剂的设计 与开发	369
7.1.3	离子液体的特性	326	10.2.1	直接甲醇燃料电池反应机理 及热力学	369
7.1.4	离子液体的合成	326	10.2.2	甲醇电催化氧化机制	370
7.2	离子液体催化剂	327	10.2.3	DMFC 阳极催化剂的设计与 开发	371
7.2.1	酸性离子液体催化剂	328	10.2.4	DMFC 催化剂的应用	372
7.2.2	碱性功能化离子液体催化剂	334	参考文献		375
7.2.3	离子液体负载化	336	<b>第11章 生物催化及己酸乙酯非水相生产</b>		
7.3	离子液体与纳米催化	338	酶催化剂的设计与开发		376
7.4	离子液体与生物催化	339	11.1	生物催化简介	376
7.5	其他离子液体催化剂	339	11.2	酶催化	377
7.5.1	手性离子液体	339	11.2.1	酶催化特点及分类	377
7.5.2	具有配位功能的离子液体	340	11.2.2	酶催化反应的机理	377
参考文献		341	11.2.3	酶催化的应用及发展现状	380
<b>第8章 氢能与制氢技术用催化剂的</b>			11.3	脂肪酶非水相催化生产短链脂肪 酸酯	383
设计与开发		345	11.3.1	短链脂肪酸酯及其特性	383
8.1	化石能源现状	345	11.3.2	短链脂肪酸酯的国内外生产 状况	383
8.2	氢能的优点及应用	345	11.3.3	非水相中脂肪酶催化短链脂肪酸酯 合成	383
8.3	制氢技术概述	347	参考文献		386
8.3.1	化石燃料制氢	347	<b>第12章 酶催化合成手性布洛芬的设计与</b>		
8.3.2	再生氢制备	349	开发		387
8.4	储氢	352	12.1	布洛芬简介	388
8.5	甲醇氧化重整制氢催化剂的 设计及性能评价	353	12.1.1	布洛芬的物性及应用	388
8.5.1	甲醇氧化重整制氢反应分析	353	12.1.2	(S)-布洛芬的常用制备方法	388
8.5.2	催化剂的开发	354	12.2	布洛芬酯的酶选择性水解制备 (S)-布洛芬	389
8.5.3	工艺操作参数的选择	354	12.2.1	布洛芬酯的酶选择性水解反应拆	
8.5.4	催化剂应用	355			
8.5.5	技术经济分析	356			
8.5.6	应用前景	357			
参考文献		358			
<b>第9章 二甲醚生产用催化剂的设计与</b>					
开发		359			
9.1	二甲醚概述	359			

分布洛芬的机理 .....	389	设计 .....	401
12.2.2 选择性水解布洛芬酯的脂肪酶 的选择 .....	389	14.3.3 催化剂的应用 .....	402
12.2.3 酶选择性水解拆分布洛芬酯的 技术路线 .....	390	14.3.4 离子液体的再生和回收 .....	402
12.2.4 酶选择性水解拆分布洛芬酯的 工艺流程 .....	390	参考文献 .....	402
参考文献 .....	391	<b>第 15 章 汽车尾气治理用催化剂的设计     与开发</b> .....	403
<b>第 13 章 环己烷氧化制环己酮仿生催化剂的     设计与开发</b> .....	392	15.1 汽车尾气治理概述 .....	403
13.1 环己酮概述 .....	392	15.2 汽车尾气净化催化剂的开发 .....	404
13.1.1 环己酮的工业应用 .....	392	15.2.1 催化剂的设计 .....	404
13.1.2 环己酮生产的工业现状 .....	392	15.2.2 催化剂的制备 .....	405
13.1.3 环己烷仿生催化氧化制 环己酮 .....	393	15.3 催化剂的使用 .....	405
13.1.4 金属卟啉催化氧化的反应 机理 .....	394	15.4 催化剂的发展变化 .....	405
13.2 催化剂的选择 .....	394	参考文献 .....	405
13.3 催化剂的使用 .....	395	<b>第 16 章 21 世纪催化科学与技术面临新机遇、     新挑战和新发展</b> .....	406
13.3.1 工艺流程 .....	395	16.1 能源和化工原料的变化 .....	406
13.3.2 工艺参数选择 .....	395	16.1.1 能源和化工原料的时代变迁 .....	406
13.3.3 环己烷仿生催化制环己酮 优点 .....	396	16.1.2 原材料到化学品和燃料的 转化 .....	406
13.4 工业化现状 .....	396	16.2 可再生生物资源的化工和能源 利用 .....	409
参考文献 .....	397	16.3 基于生物质原料生产液体燃料 (BTL) 的费-托合成催化剂 .....	411
<b>第 14 章 绿色化学与离子液体催化剂的设计     与开发</b> .....	398	16.3.1 费-托催化剂的活性 .....	412
14.1 绿色化学简介 .....	398	16.3.2 费-托催化剂的失活 .....	416
14.2 离子液体的功能化及应用 .....	399	16.3.3 费-托合成的选择性 .....	418
14.2.1 离子液体的功能化 .....	399	16.4 生物质的直接液化 .....	418
14.2.2 离子液体的应用 .....	400	16.5 生物质加工的技术平台 .....	419
14.3 烷氧基苯膦生产用离子液体的设计 与开发 .....	401	16.6 21 世纪催化的现状、挑战与未来 .....	420
14.3.1 烷氧基苯膦生产的问题分析 .....	401	16.6.1 推动者与拉动者: 创新的 R <sup>3</sup> 原则 .....	421
14.3.2 烷氧基苯膦生产用催化剂		16.6.2 21 世纪催化所面临的挑战 .....	421
		16.6.3 21 世纪催化的未来 .....	422
		参考文献 .....	423

# 第 1 章 绪论

## 1.1 催化科学发展简史

### 1.1.1 催化概念的诞生

远在人类文明的上古时期，东方人和西方人就会酿酒、制醋，这是人类受惠于自然界在不知不觉的情况下使用催化技术制造出来的。淀粉发酵变成酒，酒再变成醋。古代中国和埃及都有这样的历史记载。到了中世纪，欧洲人会用硫酸从酒精制成乙醚，1552 年西方历史留下了这种记录。1812 年，俄国的 G. M. Kirchhoff 用稀酸促进了热的淀粉水溶液水解生成糖，观察到酸不受化学反应影响，据说这是从科学意义上最先发现的催化作用。1817 年，英国的 H. Davy 观察到可燃的气体(氢)与氧混合后在着火温度以下接触灼热的铂时会发生爆炸，他认为铂起了点火的作用。次年，别人重复证明了 Davy 的观察。1822 年，J. W. Döbereiner 发现氢、氧在室温下于金属铂表面上混合也可能发生爆炸，这一发现导致发明了氢灯。1825 年，W. Henry 首次研究了金属铂的失活现象，他发现硫化氢和二硫化碳会阻止氢在铂表面上的燃烧，同时还发现甲烷和乙烯在铂表面上的燃烧活性低于氢和一氧化碳，据此开发出分离、分析可燃气体的方法。1831 年，英国的醋制造商 Philips 等发现二氧化硫在空气中氧化时可用金属铂促进，后来成为硫酸制造业的开端。1834 年，M. Faraday 研究了铂促进氢燃烧的性质，发现铂表面的预处理和毒化会对燃烧产生影响，这是典型的催化性能研究，但未为 Berzelius 的催化概念概括。同年，E. Mitscherlich 研究了将乙醇于 140℃ 下倾入稀硫酸，并从中蒸出了乙醚和水。他延伸这种研究观察，指出此过程中分解结合是极频繁的，并引出术语“接触 (contact)”表达这种作用。他还总结了当时由于接触引发的反应，有淀粉的糖化、酒精分解成乙醚和水、乙醇氧化成醋酸、乙醇煤气的接触燃烧、过氧化氢的铂接触分解、二氧化硫在空气中接触氧化成三氧化硫、乙酸乙酯用碱水解、热酸使酒精生成乙烯等。凡此种种，从现象上和实践中早已知道了接触作用或者催化作用。

1835~1836 年，瑞典学者 J. J. Berzelius 在一篇研究论文中第一次提出“催化作用 (catalysis)”概念，还认为与催化作用相伴随的有“催化力”存在。“Catalysis”一词来自希腊文，由两个词组合而成，“cata”意思是“down”，而“lysis”为动词，意思是分裂或者破坏。当时认为：“一种催化剂是破坏阻碍化学反应进行的正常力。”Berzelius 是当时的知名化学家，在化学特别是分析化学方面有众多建树，被称为“定量分析之父”。1810 年他就是瑞典皇家科学院院长。他的研究论文总结且严格评述了欧洲当时的实验观测工作，并结合了自己的研究和发现。其历史贡献在于引入了“催化作用”概念，但存在“催化力”的认识显然是不正确的。

由于此后新催化剂及其作用的研究和发现，1901 年德国物理化学家 W. Ostwald 提出了

催化剂定义，并从平衡论观点预言：“催化剂是可以改变化学反应的速度，但最后不出现在生成物中的物质。” Ostwald 是近代物理化学的创始人之一，他由于对催化作用、化学平衡和反应动力学的基础研究荣获 1909 年诺贝尔化学奖。

1903 年，法国科学家 P. Sabatier 发现了以镍为催化剂，将氢气通入液态油脂制取硬化油方法，借此可将鱼油等原料制成人造奶油。他因这项油脂加氢研究的发明获得 1912 年诺贝尔化学奖。他在 1913 年编写的《有机化学与催化剂》一书中，这样描述并且定义催化剂：“ $H_2$  和  $O_2$  的混合气于室温下放置时很稳定，但若加入少许铂黑（粉状铂呈黑色，故称），立即发生爆炸性反应，生成  $H_2O$ 。但反应前后铂黑没有任何变化，可以反复使用。催化剂能引发化学反应或加速化学反应，但本身不发生变化。”他的催化剂定义现在看来仍是正确的。

现代，美国催化反应工程学家 M. Boudart 提出了一个涵盖更多讯息的定义：“催化剂是一种物质，通过重复不间断的基元反应步骤将反应物转化成产物，催化剂参与其中，在其寿命期内每一个循环的终结以原态再生。”催化循环是催化作用主要原则。催化剂的活性是用单位时间内循环转化次数定义的。就多相催化剂来说，催化物质是指固体表面的活性位或活性中心。这种固体需要先活化处理，例如用作催化剂前先还原。

### 1.1.2 从经验走向科学，创建催化科学的物理化学基础

催化发展的第二阶段是由零星的实验变成系统的研究，从而发现了一些新的催化过程，加强了对化学反应的感知研究，关注催化与反应速率之间的关系。

#### (1) C. M. Guldberg 和 P. Waage 发现质量作用定律

此前（1850 年），L. F. Wilhelmy 研究蔗糖酸水解生成葡萄糖和果糖，证明在任意给定的时间内反应速率与蔗糖的浓度成比例。Berthelot 等研究醇的酯化反应（1862 年），证明该反应为一简单的可逆反应，且酯化的速度与酸的浓度成比例。Guldberg 和 Waage 重复并持续研究了 Berthelot 等人的工作，对实验结果给出了更正确的解释。他们在 1864 年的一篇论文中，首次定量列出质量作用定律：化学反应进行的程度取决于反应物的浓度，且是实验可以测定的常数。此定律初时并不为人们接受，直到 1877 年 Van't Hoff 提出描述反应速率常数与绝对温度关系的方程，并据此导出质量作用定律，指出实验测定的质量作用定律常数就是速率常数，可用以量度化学反应的变化速度之后，才为大家认可。

#### (2) Van't Hoff 反应速率常数的温度方程

J. H. Van't Hoff 是荷兰著名化学家，欧洲物理化学创始的“三剑客”之一，诺贝尔化学奖的第一位获奖人（1901 年）。19 世纪初期，人们一直不能正确判别物质发生化学反应的可能性以及反应速率等问题，只能用含混不清的“化学亲和力”等概念表述和解释。19 世纪中后期，Van't Hoff 集中研究了化学热力学与化学亲和力以及化学动力学等相关问题。1884 年他著作的《化学动力学研究》一书，收集了他早期在物理化学领域中的重要研究成果。书中着重讨论了化学反应速率及其变化规律。他创造性地把反应速率分为单分子反应、双分子反应和多分子反应 3 种不同类型来研究，还讨论了可逆反应问题。他的化学平衡的观点研究两个方向相反的化学反应，倡导用双箭头符号表达化学平衡的动态特征，并以达到平衡时正、逆两个反应速率相等为前提导出了质量作用定律。

Van't Hoff 充分研究了温度对反应速率的影响，提出了著名的 Van't Hoff 规则：温度每升高  $10^\circ C$ ，反应速率常数约增加 2~3 倍。进而找出了更加精确的反应速率常数 ( $k$ ) 和绝对温标 ( $T$ ) 之间的定量关系：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

式中， $A$ 、 $B$  是与温度有关的常数。

Van't Hoff 既重视实验研究, 又善于巧妙运用数学方法整理实验结果, 并注意用模拟等逻辑推理从数学表达式中推导出一些理论上的新结论, 这是他创立物理化学新学科的重要方法。

当时研究温度、压力等过程变量对化学反应速率影响的学者还有 Le Chatelier (1884年)、Gibbs 和 W. Nernst 等。所得出的结论可适用于所有的化学反应, 包括催化反应在内。从热力学得到的结论是: 催化剂可以加速达到化学平衡的速度, 但不能改变化学平衡点(位置)。在可逆反应中, 催化剂既加速正向的反应速度, 也同样加速逆向的反应速度; 换句话说, 用于加氢的催化剂同样也是脱氢的催化剂。

### (3) 动力学中间化合物概念的引入

前面已经提及, 催化作用的主要原则是催化循环。构成催化循环的基元步骤, 其承担物就是反应中间化合物。对于复杂的反应动力学处理, 例如多相反应动力学和链反应动力学的处理, 德国物理化学家 M. Bodenstein 于 1913 年提出中间化合物的稳态近似法, 也称作准静态近似法 (quasi-stationary state approximation), 后来经 J. A. Christiansen (1953 年) 进一步系统化, 在催化反应动力学和链反应动力学处理中得到广泛应用。

中间化合物准静态近似法基本思想认为: 与反应物和产物的浓度相比较, 反应过程中中间化合物的浓度是很小的, 它们各自由前一个基元反应步骤转化生成, 很快就进一步转化为下一个基元步骤的反应物而被消耗掉。在整个催化反应过程中, 它们好似处于准稳定态。这种假定是科学合理的。

Bodenstein 准静态原理之所以重要, 是因为据此可以定义两个更为重要的原理: 一是速度控制步骤; 另一是动力学有意义步骤。此处对它们不做进一步论述, 留待催化动力学中讨论。中间化合物概念在 20 世纪初期为众多催化学者和动力学理论应用。例如, 讨论催化剂活性的“火山”模型(常与 Sabatier 和 Balandin 的名字联系在一起), 就借用了中间化合物稳定性概念。又如, 催化的过渡状态理论创始人 M. Polanyi, 就是借助中间化合物概念创建过渡状态理论的。这一科学的、合理的概念一直沿用至今。

### 1.1.3 催化科学发展的第三阶段 (1898~1918)

这个时期是工业催化过程诞生和基础化学工业的发展时期。详细情况在工业催化发展简史节中一并论述。

### 1.1.4 工业催化和表面物理化学并行发展的时期

从 20 世纪 20 年代开始, 美国因其西海岸发现了石油和油田气, 发展了以石油为基础的能源工业, 创建并且推动了以石油加工和石油化工为标志的催化技术。德国则发展了以煤炭为基础的能源工业, 而且创建了影响深远的水煤气 ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) 合成液体燃料催化技术, 即费托合成催化技术。此外, 既推动催化技术发展也促进能源工业的合成甲醇于 1926 年由美国 Dupont 公司开发工业化, 现代石油工业不可或缺的蒸汽重整制氢于 1930 年由 Standard Oil 公司开发工业化。

从 20 世纪初到 1930 年前后, 表面化学知识以显著速度向前发展。1915 年, I. Langmuir 提出表面化学吸附理论, 并且导出了吸附等温方程。1916~1918 年间, Langmuir 又发展了表面程序升温脱除技术, 为表面动力学研究提供了方法。1927 年, 英国学者 C. Hinshelwood 基于 Langmuir 的理论发表了反应动力学理论, 称为 Langmuir-Hinshelwood 动力学原理, 促使 Langmuir 获得 1932 年诺贝尔化学奖。这种动力学原理后来于 1956 年再经 O. Hougen 和 K. Watson 发展成为现在通用的多相催化反应动力学的 LHHW 模型, 成功地应用于化学工程原理和反应器设计。

这个时期的表面化学研究还应特别提到 I. Tamm 和 J. Barden 等人的研究工作, 他们分别研究了金属表面的电子态和电子结构, 对后来发展的催化电子理论起到了先导作用。

1950 年对催化科学史无疑是最重要的年份之一。该年英国 Faraday 学会组织举办了一届国际多相催化会议。会上, D. A. Dowden 等报告了金属合金催化中的电子效应, M. W. Tamele 报告了表面化学与  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的催化活性, D. D. Elay 报告了金属上  $\text{H}_2$  的吸附热, G. M. Schwab 报告了用于脱氢的合金催化剂, W. Selwood 与 L. Lyon 报告了磁化率与催化剂结构, J. Tunkevich 等人报告了电子显微镜和小角 X 射线散射。当时欧美各国顶级催化学者在会上交流了表面化学, 金属、合金等催化剂的电子结构、电子效应和加氢活性等, 并且提出了研究这类催化剂的现代物理方法, 包括电镜、X 射线衍射和磁化率等。

1951 年, A. Wheeler 发现并提出扩散对催化体系的活性和选择性具有重要意义, 这有助于工业催化剂的设计与开发。1954 年, 对催化科学发展有意义的是 R. P. Eischen 研究小组首先开发了用红外谱仪技术表征金属和金属氧化物表面吸附活性中心以及区分 B 酸位和 L 酸位中心的方法。1956 年, 在美国费城 (Philadelphia) 举行了第一届国际催化会议 (1ICC), 来自世界各国的 500 多位催化学者参加, 盛况空前。1962 年也是催化发展史上有重要意义的一年, 第一个专业性的国际催化学术刊物 “J. of Catalysis” 诞生了。此间, 3 个有重要意义的工业催化过程商业化, 即 Wacker 过程 (乙烯均相催化氧化成乙醛)、Hydrar 过程 (苯加氢成环己烯) 和 Sohio 过程 (丙烯氨氧化成丙烯腈)。两年以后, 即 1964 年, 第二届国际催化会议 (2 ICC) 在法国巴黎召开, 会上美国 Mobil 石油公司报告了他们开发的稀土金属稳定化的沸石型 (X 型、Y 型) 裂化催化剂, 它们是结晶型的催化材料, 与传统的炼油催化材料 (无定形材料) 完全不同, 使得炼油工业和催化材料科学发生了一次深刻的革命。此外, S. Bank 发明了烯烃催化歧化反应。1965 年, 英国科学家 G. Wilkinson 发明了均相络合催化剂, 即 Wilkinson 型催化剂, 开创了催化的新领域, 对制药和精细化学品生产有重要意义, Wilkinson 因此获得 1973 年诺贝尔化学奖。以 60 年代末作为该时期的终结。也可以将此期划分为 1918 年到二战前、战后到 20 世纪 60 年代两个发展时期。

### 1.1.5 表面物理化学与技术对催化科学的冲击

催化科学的发展需要更直接掌握且操作表面物种的技术和手段, 这促进了表面物理科学和技术用于催化研究。英国一批表面物理学家开始用功函研究表面的物理吸附和化学吸附。最大的突破是 20 世纪 50 年代 Eischens 小组 (美国) 和 Terenen (前苏联) 采用振动红外光谱研究金属表面对 CO 的吸附。稍后, 早在 1927 年发现的电子衍射技术后来发展成为低能电子衍射技术 (low energy electron diffraction, LEED), 成为研究表面结构最有效的方法。早在 Faraday 时代, 就知道了催化剂表面中毒现象和需要 “清洁表面”。第一位小心控制清洁金属表面化学吸附研究的学者是英国剑桥的 J. K. Roberts, 他选择研究钨丝化学吸附氢、氧和氮与惰性气体氩的能量交换, 并且测定了各自的吸附热。发现氢快速吸附且每个表面钨原子吸附一个氢原子, 这与他早期用钨粉研究的结果不一致, 说明了清洁的金属铂表面与粉状钨催化剂之间的差异。这促使另一位英国学者 Otto Beeck 采用精制的蒸发金属膜进行化学吸附研究, 从而发展了表面过程研究的闪脱技术, 后来由美国通用电器公司的研究人员进一步发展成广泛采用的程序升温脱附 (temperature-programmed desorption) 技术, 简称 TPD 技术。

20 世纪 50 年代, 半导体科学与工业兴起, 带动了表面物理学的研究和快速发展。Otta Beeck 在 Rev. Modern Phys. 杂志上发表文章指出: “催化是对物理学的一种挑战, ……确信多相催化的基本问题, 没有固态物理学的密切关注是得不到解决的, 特别是涉及到表面的结构、能态和熵。”

表面物理学的发展, 需要开发超高真空技术 (ultra high vacuum techniques, UHVT), 用以制备结构完好的洁净金属表面, 并且能够表征它们。20 世纪 50 年代中期分别在美国和英国举行的两次大型半导体表面物理学会议反映了当时的研究概况。德国两位老一辈的催化

学者 K. Hauffe 和 G. M. Schwab 分析讨论了半导体表面上催化的理论和实验方面。由于固体物理量子力学理论的成功发展和超速计算机的出现, 半导体催化的电子理论逐渐走向消亡, 为现行的密度函数法 (DF) 催化理论取代。60 年代中期, Faraday 学会在英国利物浦大学 (Uni. of Liverpool) 举行了一次“多相催化中吸附态的作用”学术研讨会, 会上广泛讨论了场电子和离子发射技术, C. Hinshewood 指出光电子逸出的深度不超过  $10^{-9}$  m ( $10\text{\AA}$ ), 这种低能电子用于表面研究有几个优点: ①能提供表面层信息; ②其波长与原子间距具有同一数量级, 用作 LEED 可表征表面结构; ③非弹性散射借 Auger 过程可用于表面化学分析。借此技术后来发展的光电子能谱技术广泛用于研究金属表面的化学吸附与催化过程。与此同时, 另一项对催化研究发展有重要影响的技术是分析气相产物的质谱仪 (mass spectrometer)。Kemball 和 Taylor 首先用这种技术研究了乙烷和乙烷/ $\text{H}_2$  混合物在 15% Ni 负载于硅藻土上的催化分解。后来, 色谱仪和质谱仪联合研究 (简称色-质联用) 成为其后 20 多年中催化研究最重要的工具。

20 世纪 50 年代就已发明的场离子显微技术 (field ion microscope, FIM), 可提供了解各个表面吸附原子扩散行为的手段, 从而获得不同晶面阻止扩散的位垒。后来这种技术为扫描隧道电镜 (scanning tunnelling microscope, STM) 取代。从上述情况可看到表面物理学的实验技术发展应用对多相催化发展推动是多么巨大。

### 1.1.6 经典方法研究多相催化机理发展阶段

20 世纪 50 年代研究催化的重要途径是物理吸附和化学吸附。前者发展了两种显著用途: 一种用于细粉状催化剂的表面积测量; 另一种是确定催化材料的孔径分布。表面积测量是基于 BET 理论, 而确定孔径分布是基于 Wheeler 的研究工作。Wheeler 证明催化材料的毛细管内吸附质气体形成多层吸附, 同时还发生毛细管凝聚, 据此可以求出毛细管的孔径分布。他进而发展了一种理论, 以解释催化剂面对不同反应物的行为, 特别是证明了孔径分布能够影响催化反应的表观级数、温度系数以及催化剂暴露于各种不同毒物中的行为。总之, 他指出: 特别的制备催化剂的方法会制出特定的孔径分布, 以便对某种特定反应显最佳的催化活性。

化学吸附也用于两种研究方法: 其一是测量催化表面中催化活性组分占据的份额 (相较于仅起载体作用或助催化剂作用份额); 其二是了解化学吸附物种如何实际参与催化反应。1951 年 P. H. Emmett 及其同事用容量吸附法估算出裂化催化剂中化学吸附烃覆盖的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  表面份额仅小于 0.1%。很快用放射性示踪技术证明, 像化学吸附异丁烷类烃分子, 仅占总表面积的 0.01%。

在研究  $\text{N}_2$  的化学吸附方面, 日本北海道大学催化研究所的 Horiuti 提出催化反应中速度控制步骤概念和各反应步骤计量系数概念, 并且认为铁催化剂上  $\text{NH}_3$  合成的控制步骤是  $\text{N}_2$  的化学吸附。这个问题一直争论了 40 多年, 既有支持的也有反对的实验数据。

英国的一批学者, 包括 Otto Beeck、C. Kemball 和 Trapnell 等, 用蒸发的金属膜研究  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{O}_2$  等气体分别在 20 多种不同金属表面上的化学吸附, 发现有吸附活性的多系部分填充 d 带的过渡金属, 对  $\text{O}_2$  的活性最高。他们认为涉及气态物质的催化反应中金属的 d 带结构具有重要意义, 这些反应包括乙烯加氢、 $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$  交换反应、 $\text{NH}_3$  合成和费-托催化合成等, 而且与 Dowden 提出的催化 d 带理论相一致。

Kemball 在剑桥、Trapnell 在牛津、Taylor 在普林斯登, 采用化学吸附和示踪交换反应技术研究了化学吸附态、交换反应动力学 (活化能与频率因子) 与金属催化剂的电子因子或几何因子间的关联以及简单交换和多步交换反应机理等, 并且据此区分了烃分子与  $\text{D}_2$  交换反应的机理归属于 Langmuir-Hinshelwood 机理 (所有的反应物种都是化学吸附态) 抑或 Eley-Rideal 机理 (反应物种之一为气相或者物理吸附)。

在氧化物催化剂表面上研究示踪交换反应相对而言比较少,但 Burwell 小组用此技术研究了正己烷和  $D_2$  之间的交换反应,测试出氧化铬胶的催化活性以及较高重氢交换的正己烯生成。再结合烃分子在  $SiO_2/Al_2O_3$  上催化裂化用电子自旋共振谱 (ESR) 的了解,对氧化物表面催化反应的分子细节研究有重要意义。

1954 年 Mars-Van Krevelen 提出了烃分子催化氧化反应机理,其基本思路是:吸附的烃分子先被格子  $O^{2-}$  离子氧化,被还原的氧离子由气相  $O_2$  再氧化衍生出活性的氧物种,直接承担催化氧化任务。至 1965 年, Sachtler 和 De-Boer 认为:一个  $O^{2-}$  离子给出其氧的趋势是决定该催化剂是否属选择性氧化催化剂的关键。若  $O^{2-}$  离子很易还原,则氧易给予来自气相的分子,该催化剂应为非选择性氧化的活性体;反之,若为难以还原的氧离子(金属-氧键合强),则为低活性催化剂。很多学者分别在不同时期(20 世纪 50~90 年代)用 ESR 谱研究表明,涉及氧物种的电子传递有一分步过程,衍生出多种氧态物种,即  $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$ 、 $O_2^- + e^- \longrightarrow O_2^{2-}$ 、 $O_2^{2-} \longrightarrow 2O^-$ 、 $O^- + e^- \longrightarrow O^{2-}$  等。

比利时学者 B. Delmon 等对于催化选择性氧化的机理进行研究时曾提出溢流 (spill over) 概念,特别是涉及  $H_2$  参与时的溢流机理。该机理有清楚的一面,也有对  $H_2$  的迁移不清楚的一面。Burwell 就持批评的态度。后来 Delmon 又提出“相协作和除去控制效应”的补充意见,以使解释更加合理与完善。波兰学者 J. Haber 也特别关注烃选择性氧化的机理研究,他领导的小组指出,氧原子进攻烃分子可以是亲电子的进攻,也可能是亲核进攻,这关联到烃分子内的电荷分布。他们提出了基于量化计算的分子机理,并由其他学者用标记示踪技术实验验证过,已为众人接受。

### 1.1.7 固态化学与多相催化剂设计发展时期

20 世纪前 50 年,催化科学的发展主要通过化学热力学和化学动力学的论述。随着表面敏感分析谱仪的快速出现,固体结构中对催化起关键作用的结构元件得以正确认识,固态化学中更多微妙面貌显露出来,如点阵缺陷、配位不饱和、相界面等,激发出结构面貌与催化活性间的某种关联。化学工业中很多催化剂是氧化物基型的,故 G. A. Somorjai、J. M. Thomas 和 F. S. Stone 等催化科学家首先关注新型的固体无机催化剂的研究,包括新型合成分子筛,如 MCM-41 系列中孔硅酸盐(孔径为 2.5~10nm)、二维层状结构的白土类硅铝酸盐、层状磷酸盐等,研究实验室合成这类化合物的方法,原位表征这类催化剂,特别是操作条件下催化活性位的本质,从而发展了 XRD (X 射线衍射) 与 XAS (X 射线吸收光谱法) 相结合等一系列表征方法。这类物质除具有催化功能外还可以吸附流体,还具有可进行离子交换的性质,故发展了这类物质的设计、改性、修饰的分子工程学。于是提出了研究多相催化在分子水平上的模型催化剂方法。首先采用的是单晶金属表面模型催化剂,它们具有均匀的表面结构和组成,研究动力学参数和产物分布对表面结构变化的敏感性分析、催化剂中毒的起因以及多种添加剂对催化活性的修饰等。接着可研究较高 Miller 指数单晶表面的台阶、棱等浓度变化对活性的影响。再接着可研究薄膜型模型催化剂。

催化反应过程在分子水平上可研究基元反应步骤、中间产物的生成以及表面反应机理等。研究的表征方法发展了扫描透射电镜 (STM) 和红外可见谱仪的总频发生 (SFG)。后一种表征方法对研究表面反应中间产物的生成和面貌可在很宽的温度、压力范围内有效。

模型催化剂研究进一步发展用“模型负载的催化剂”,即特制粒径 (1~100nm) 的金属粒子,用于研究催化活性对粒子大小和粒子间距的依赖关系。纳米尺度的金属催化剂具有均匀尺寸的形貌和粒子间距,能够采用电子束线刻印技术制作。这种技术可参考相关专著。荷兰年轻一代著名的催化学者 R. A. Van Santen 著文专门论述了“纳米簇状物趋于分子多相催化剂”的研究,他认为:多相催化活性位的模型应基于簇状物,而不应基于整个表面化学。因为催化反应的发生关联到延伸的晶格结构或微孔结构,它们又不为簇状模型表达,需要考



虑二维或者三维几何构型。表面再构和孤岛的形成属于这种类型。在分子筛中，微孔腔的形成和大小有可能阻碍反应的进行，因为过渡态太大无法形成。故要区分反应所依赖的局部性质，哪些是簇状模型可以处理的，哪些是该模型不能处理的。文中作者分析了过渡金属催化和分子筛催化两类案例。从簇状模型计算基元反应步骤得到的信息可用于预告催化反应的总包速率，与实验测得的结果相一致。过渡金属催化以 C—H 活化为例，采用密度函数理论 (DFT) 计算，簇状物模型为  $\text{PCl}_6\text{—H}$  或  $\text{PCl}_5\text{—H}$  质子化簇状物。分子筛催化以甲醇活化为例，模型簇状物为三 T 原子 (3 个正四面体) 小簇状物，以质子化为终端，代表丝光沸石或 ZSM-5 沸石催化剂。

利用簇状物模型，采用 DFT 计算方法，在分子水平上研究多相催化活性位的设计、模拟，基元步骤的分析、探讨，反应机理和动力学参数的估算，最后与设计的实验测试数据对比，是催化科学发展的前沿领域之一。前述的几位催化大师，领导着各自的研究小组，分别在美国、英国和西欧进行开创性研究。这也是表面科学提供金属表面和氧化物表面性质了解的长期目标之一。如果这种了解能够建立，就有可能预示给定表面的化学活性，包括表面效应、合金化效应、共吸附物种效应等。这就可能根据特定的催化性能要求设计所需要的表面。

### 1.1.8 环境催化和手性催化发展的 30 年

20 世纪 70 年代左右，催化科学与技术的发展要借助环境保护的推动力，于是出现了环境催化领域。它的发展目标十分明确，就是为了维护自然环境，包括大气、水源、人类社会和生态环境。首先要解决的是消除工业生产中排放出的污染大气环境的污染物，主要是  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )、 $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ )、 $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) 以及卤代烃等。排放的源头主要有两个：一是发电厂和各类化工厂排放的废气，称为静态源；另一是各种机动车排放的尾气，称为动态源。欧美工业发达国家城市汽车多，故城市污染较严重。首先发明了消除汽车尾气的催化净化技术，包括三效催化剂及尾气净化处理整套装置，置于汽车尾部，全世界都使用。至于解决静态源污染的技术，各相关工厂、各行业五花八门，就不一一论述了。环境催化第二方面的核心内容是绿色化学的发展和“原子经济”概念的提出，相关内容留待催化工业发展史一并阐述，此处从略。第三个需要提出的是消除各类静态污染源中的  $\text{NO}_x$  用 SCR (选择性催化还原) 技术，它是日本科学家开创的针对性强、适用性好、已工业化应用的环保催化技术，在日本、德国等获得了广泛应用。

手性催化对医药、农药、香精和调味品特别重要，是继石油、能源和环保工业之后快速发展的新兴工业领域，也是催化科学的前沿领域之一。由于对手性药物的致死性缺乏认识，欧洲曾有血的教训。手性化合物的合成要求在催化剂表面上预先有手性环境，通常采用两种途径满足：一是将催化活性组分预先负载于手性载体上；另一是将手性修饰物吸附于相应的催化活性相上或嫁接手性催化络合物于固体表面，类似于均相催化剂固载化。

能提供手性化合物的手段包括：功能基团 C=O、C=C 和 C=N 等的还原；C=C 系氧化 (环氧化、脱氢)；各种 C—C 键的生成，如 Aldal 反应、Diels-Alder 反应、碳烯加成和氢甲酰化等。也有很多具有好的选择性的均相催化剂，但是其活性和稳定性都太低。从技术经济层面上看还是多相催化剂好，操作、分离等过程工程较有利。已采用多种策略开发多相手性催化剂，研究得最为广泛是：酒石酸修饰的镍加氢催化剂，用于  $\beta$  酮酯和  $\alpha$ -烷基酮的加氢；喹哪生物碱修饰的钨加氢催化剂，用于  $\alpha$  酮酯加氢。这两类手性催化剂的对映体选择性高达 90%~95%。此外，手性膦配合物催化剂有新的发展。1993 年在比利时首都布鲁塞尔举行了第一次手性多相催化国际会议，各国的领导小组有瑞士的 Blaser 和 Baiker，日本的 Nitta、Osawa、Harada，美国的 Sachtler、Augustine，英国的 Webb、Wells、Thomas、Hutchings、Whyman，荷兰的 Sheldon 等。新世纪以来，国内也有几本手性催化的专著问世。