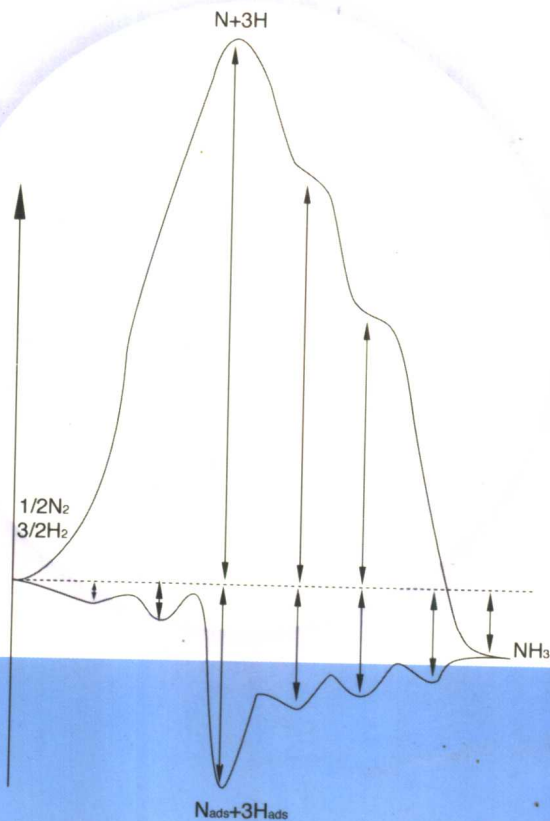


高等学校理工科规划教材

# 催化剂与催化作用

王桂茹 / 主编 王祥生 / 审



大连理工大学出版社 Dalian University of Technology Press

高等学校理工科规划教材

# 催化剂与催化作用

王桂茹 主编

王祥生 审

王安杰 刘 靖

郭新闻 郭洪臣 编著

大连理工大学出版社

丛书策划:刘 杰

图书在版编目(CIP)数据

催化剂与催化作用/王桂茹主编. —大连:大连理工大学出版社,2000.8

ISBN 7-5611-1808-2

I. 催… II. 王… III. ①催化剂 ②催化 IV. O643

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 20123 号

大连理工大学出版社出版发行  
大连市凌水河 邮政编码 116024  
电话:0411-4708842 传真:0411-4708898  
E-mail:dutp@mail.dlptt.ln.cn  
URL:http://www.dutp.com.cn  
大连理工大学印刷厂印刷

---

开本,850×1168 毫米 1/32 字数:290 千字 印张:11.625 插页:1  
印数:1—3000 册

2000 年 8 月第 1 版

2000 年 8 月第 1 次印刷

---

责任编辑:王君仁

责任校对:杨 泳

封面设计:孙宝福

---

定价:18.00 元

# 前 言

大连理工大学化工学院工业催化教研室开设“催化剂与催化作用”课程已有 20 余年。1985 年李书纹和我曾编写出试用教材。通过多年教学实践,几经修订补充,在大连理工大学教务处的支持下出版了这本书。

本书共分七章,各章主要内容为:第一章,催化剂与催化作用基本知识;第二章,催化剂表面吸附和孔内扩散;第三章,酸碱催化剂及其催化作用;第四章,过渡金属催化剂及其催化作用;第五章,过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化作用;第六章:络合物催化剂及其催化作用;第七章,催化剂的选择、制备、使用和再生。此外,还附有习题及附表。

本书各章节分别由下列同志执笔:第一章:王桂茹;第二章:王安杰;第三章和习题:刘靖;第四、六章:郭新闻;第五、七章:郭洪臣;制图:陈永英。我本人主要做了确定本书的编写思想,制定各章节的主要内容以及统一修改与编纂工作。这里特别值得提出的是李书纹副教授为本书编写做出了很大贡献,王晋华和王祥生教授为本书编写给予指导,王祥生教授还为本书撰写了序,这为本书出版增添了光彩。为此,特向他们致以诚挚的谢意。

由于水平有限,本书难免有错误或不妥之处,欢迎批评指正。

王桂茹  
2000.7

# 序

由现代化工生产过程提供的化学产品中大约有 85% 是借助于催化过程生产的。催化剂是催化技术的核心,对催化工艺发展具有举足轻重的作用。本世纪初多组分熔铁合成氨催化剂的诞生,是化学工业发展的一个划时代的里程碑。合成氨工业的巨大成功推动了化学工业的迅速发展,也带动了一系列的基础理论工作。催化裂化是炼油工业中由重油生产汽油的重要工艺。从 1928 年发现多孔白土可以裂化重油到 50 年代末催化裂化技术,一直是沿着无定形硅铝裂化催化剂渐进式地进步。直到 60 年代美国莫比尔石油公司将沸石新催化材料用做裂化催化剂后,催化裂化技术才出现了突破,有了飞跃的发展。由于稀土沸石分子筛裂化催化剂具有大幅度增产汽油和提高装置能力等优点,在美国只经过短短四五年时间就取代了硅铝催化剂,被誉为“60 年代炼油工业的技术革命”。70 年代,美国莫比尔石油公司合成出一种新型分子筛,称为 ZSM-5。这种分子筛对反应物和产物有按分子直径大小筛分的作用,使过去按分子的化学类别进行催化反应,发展为按分子的形状进行催化反应,称为“择形催化”。利用 ZSM-5 分子筛的这一择形催化特性,开发了一系列石油化工催化新工艺。许多标志 70 年代以来炼油和石油化工领域重大成就的新工艺都是 ZSM-5 分子筛新型催化材料应用的结果。上述事例说明催化剂在催化工艺中的重要作用。新催化剂的创造发明,是新催化工艺诞生的源泉,也是技术飞跃的动力。

催化剂是提高化学反应速度和控制反应方向最有效的办法。

在工业中有用的化学反应,首先是反应能否进行,并能进行到什么程度,其次是反应进行得多快,需多长时间能达到平衡状态。前者属于化学热力学范围,后者则是化学动力学要回答的问题。从实用角度看就是反应的产率和速度。一个工业上有价值的化学反应必须同时具备有利的产率和速度。催化剂的作用就在于增加一个热力学上可行的反应的速度,使催化反应按照一个新的、在能量上更有利的途径进行。因此催化作用总是发生在一个特定的催化体系中,由于反应物分子的不同、所用催化剂种类的差别以及反应条件的差异,使得催化作用可以按照不同的机理和类型进行。这就使催化这门科学无论在实际应用中,还是在理论探讨上,都有很丰富的研究内容,并仍处于不断发展之中。迄今为止,一个实用催化剂的研究与开发,仍然被认为是一种“技艺”,需要通过大量的实验来获得。这是因为要科学地选择催化剂,必须弄清许多基本问题,如活性中心是怎样形成的?它在反应过程中如何变化?解决这些问题需要多学科的知识,在实践的基础上不断发展和完善。

本书作者王桂茹教授和他的同事们从80年代初开始讲授催化剂与催化作用这门课程,当时在工科院校中为石油化工专业开设催化剂课程还很少。因此,经历了长时间的探索,在长期的教学实践中不断总结和完善,从试用教材发展为专用教材。

本书以现代工业催化技术采用的催化剂和催化反应为起点,分析各种影响因素,逐步认识催化剂的作用和反应机理,达到掌握基本知识和基本理论的目的。

非均相催化过程在现有工业催化过程中占有主导地位,也是作者们多年来从事科学研究的领域,是本书重点讲授的内容。除选用了一些国内外最新研究成果外,还总结了自身研究工作的经验,把获得的新知识和新见解吸收到教材之中。通过对有代表性的实例分析,使学生知道如何运用基本知识解决实际问题,熟悉从事催化剂研究的方向,为今后的工作打好基础。

催化剂制备及催化剂的失活与再生也是工业催化剂主要组成部分,本书作了专题讲述,目的在于使学生建立起实用的观点,并了解它们在催化反应过程中的重要作用。

21 世纪要求生产技术必须与人类的生存环境协调发展,这样才能保证国民经济的持续发展。目前化学工业正面临着严重的挑战,一批传统的污染环境的化工催化过程必须废弃或改造,而大批对环境友好的新技术、新工艺、新催化剂必将诞生。这不仅说明催化过程有着广阔的发展前景和应用领域,更重要的还在于使学生认识到研究开发新催化剂和新催化过程时,必须考虑到过程应对环境无害,不产生或极少产生废气、废液、废料,创造出新的清洁工艺。

相信这本书的出版,对本门课程教学质量的提高会起到很好的作用。

王行生

2000. 8. 2.

## 内容简介

本书系统地阐述了目前工业生产和科学研究中最常使用的四大类型催化剂,即酸碱催化剂、金属催化剂、金属氧(硫)化物催化剂和络合物催化剂。论述各类催化剂的组成、结构、催化反应、催化机理、催化剂的工业应用及典型实例的剖析。同时也对多相催化作用的基本概念、催化剂的选择、制备、使用和再生做了较详细的讨论。本书可作为化工工艺及工业催化学科的教学用书;对于理工科化学、化工专业高年级学生和研究生也可作为参考书;对于石油化工、精细化学品合成及环境科学等方面的技术人员也有参考价值。



# 目 录

## 前言 序

第一章 催化剂与催化作用基本知识.....	1
第一节 催化作用的特征.....	1
§ 1-1-1 催化剂与催化作用的定义 .....	1
§ 1-1-2 催化作用不能改变化学平衡 .....	1
§ 1-1-3 催化作用通过改变反应历程而改变反应速度 ...	3
§ 1-1-4 催化剂对加速化学反应具有选择性 .....	4
第二节 催化反应和催化剂的分类.....	6
§ 1-2-1 催化反应分类 .....	6
§ 1-2-2 催化剂分类 .....	10
第三节 固体催化剂的组成与结构 .....	11
§ 1-3-1 固体催化剂的组成 .....	11
§ 1-3-2 固体催化剂的结构 .....	15
第四节 催化剂的反应性能及对工业催化剂的要求 .....	19
§ 1-4-1 催化剂的反应性能 .....	19
§ 1-4-2 对工业催化剂的要求 .....	23
第五节 多相催化反应体系的分析 .....	24
§ 1-5-1 多相催化反应过程的主要步骤 .....	24
§ 1-5-2 多相催化中的物理过程 .....	25
§ 1-5-3 多相催化的化学过程 .....	27
§ 1-5-4 多相催化反应中的控制步骤 .....	31
参考文献 .....	32

<b>第二章 催化剂的表面吸附与孔内扩散</b> .....	33
<b>第一节 催化剂的物理吸附与化学吸附</b> .....	33
§ 2-1-1 物理吸附与化学吸附 .....	34
§ 2-1-2 吸附位能曲线 .....	35
§ 2-1-3 吸附在多相催化反应中的作用 .....	38
<b>第二节 化学吸附类型和化学吸附态</b> .....	39
§ 2-2-1 化学吸附的类型 .....	39
§ 2-2-2 化学吸附态 .....	42
<b>第三节 吸附平衡与等温方程</b> .....	48
§ 2-3-1 等温吸附线 .....	48
§ 2-3-2 等温方程 .....	49
<b>第四节 催化剂的表面积及其测量</b> .....	55
§ 2-4-1 BET 法测比表面积 .....	56
§ 2-4-2 色谱测定比表面积 .....	59
<b>第五节 催化剂的孔结构与孔内扩散</b> .....	60
§ 2-5-1 催化剂的孔结构 .....	60
§ 2-5-2 催化剂的孔内扩散 .....	65
<b>参考文献</b> .....	68
<b>第三章 酸、碱催化剂及其催化作用</b> .....	70
<b>第一节 酸碱催化剂的应用及其类型</b> .....	70
§ 3-1-1 酸碱催化剂的应用 <sup>[1]</sup> .....	70
§ 3-1-2 酸、碱催化剂的分类 .....	71
<b>第二节 酸、碱定义及酸碱中心的形成</b> <sup>[2]</sup> .....	72
§ 3-2-1 酸、碱定义 .....	72
§ 3-2-2 酸、碱中心的形成 .....	74
<b>第三节 固体酸碱性质及其测量</b> .....	82
§ 3-3-1 固体酸性性质 .....	82

§ 3-3-2 固体酸表面酸性质的测定 .....	83
§ 3-3-3 超强酸 .....	88
第四节 酸碱催化作用及其催化机理 .....	90
§ 3-4-1 均相酸碱催化 <sup>[10]</sup> .....	90
§ 3-4-2 多相酸碱催化 .....	96
第五节 沸石分子筛催化剂及其催化作用 .....	104
§ 3-5-1 沸石分子筛的组成与结构 .....	105
§ 3-5-2 沸石分子筛的特性 .....	112
§ 3-5-3 沸石分子筛的酸碱催化性质及其调变 .....	114
§ 3-5-4 沸石分子筛的择形催化作用 .....	120
第六节 酸催化剂催化反应的典型剖析 .....	126
§ 3-6-1 石油烃的催化裂化 .....	126
§ 3-6-2 芳烃的异构化、歧化、烷基转移反应 .....	132
§ 3-6-3 甲醇、合成气制汽油(MTG)、烯烃(MTO) 和芳烃(MTA) .....	136
参考文献 .....	139
<b>第四章 金属催化剂及其催化作用 .....</b>	<b>141</b>
<b>第一节 金属催化剂的应用及其特性 .....</b>	<b>141</b>
§ 4-1-1 金属催化剂的应用 .....	141
§ 4-1-2 金属催化剂的特性 .....	142
<b>第二节 金属催化剂的化学吸附 .....</b>	<b>144</b>
§ 4-2-1 金属的电子组态与气体吸附能力间的关系 ..	144
§ 4-2-2 金属催化剂的化学吸附与催化性能的关系 ..	146
<b>第三节 金属催化剂电子因素与催化作用的关系 .....</b>	<b>152</b>
§ 4-3-1 能带理论 .....	152
§ 4-3-2 价键理论 .....	156
<b>第四节 金属催化剂晶体结构与催化作用的关系 .....</b>	<b>160</b>
§ 4-4-1 金属催化剂的晶体结构 .....	160

§ 4-4-2	晶体结构对催化作用的影响 .....	163
§ 4-4-3	金属催化剂晶格缺陷和不均一表面 对催化剂的影响 .....	172
第五节	负载型金属催化剂及其催化作用 .....	175
§ 4-5-1	金属分散度与催化活性的关系 .....	175
§ 4-5-2	金属催化反应的结构敏感行为 .....	178
§ 4-5-3	金属与载体之间的相互作用 .....	180
§ 4-5-4	负载金属催化剂的氢溢流现象 .....	183
第六节	金属催化剂及其催化作用 .....	184
§ 4-6-1	合金的分类和表面富集 .....	185
§ 4-6-2	合金的电子效应和几何效应与 催化作用的关系 .....	187
第七节	金属催化剂催化作用的典型剖析 .....	191
§ 4-7-1	合成氨工业催化剂 .....	191
§ 4-7-2	乙烯环氧化工业催化剂 .....	196
§ 4-7-3	催化重整工业催化剂 .....	199
	参考文献 .....	202
<b>第五章</b>	<b>过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化作用 .....</b>	<b>204</b>
<b>第一节</b>	<b>过渡金属氧(硫)化物催化剂的应用     及氧化物的类型 .....</b>	<b>204</b>
§ 5-1-1	过渡金属氧(硫)化物催化剂的 应用及其特点 .....	204
§ 5-1-2	过渡金属氧化物催化剂的结构类型 .....	207
<b>第二节</b>	<b>金属氧化物中的缺陷和半导体性质 .....</b>	<b>211</b>
§ 5-2-1	半导体的能带结构和类型 .....	211
§ 5-2-2	$n$ 型和 $p$ 型半导体的生成 .....	214
§ 5-2-3	杂质对半导体催化剂费米能级 $E_f$ , 逸出功 $\Phi$ 和电导率的影响 .....	216

第三节	半导体催化剂的化学吸附与半导体	
	电子催化理论·····	218
	§ 5-3-1 半导体催化剂上的化学吸附·····	218
	§ 5-3-2 氧化物催化剂的半导体机理·····	221
第四节	过渡金属氧化物催化剂的氧化-还原机理·····	225
	§ 5-4-1 过渡金属氧化物催化剂的金属-氧键强度 对催化反应的影响·····	225
	§ 5-4-2 金属氧化物催化剂氧化还原(Redox)机理·····	230
第五节	过渡金属氧化物中晶体场的影响·····	234
	§ 5-5-1 过渡金属氧化物晶体场稳定化能·····	236
	§ 5-5-2 晶体场稳定能对催化作用的影响·····	240
第六节	过渡金属氧化物催化剂典型催化过程的分析·····	243
	§ 5-6-1 钼钨系复氧化物催化剂的丙烯 氨氧化制丙烯腈·····	243
	§ 5-6-2 钒系复氧化物催化剂催化 $C_4$ 烃选择氧化制顺酐·····	248
	§ 5-6-3 尖晶石型复氧化物催化剂催化乙 苯脱氢制苯乙烯·····	252
	§ 5-6-4 氧化钴(镍)—氧化钨(钨)临氢脱硫 催化剂催化作用·····	254
	参考文献·····	259
第六章	络合催化剂及其催化作用·····	260
第一节	络合催化剂的应用及化学成键作用·····	260
	§ 6-1-1 络合催化剂的应用·····	260
	§ 6-1-2 过渡金属络合物化学成键作用·····	261
第二节	络合物催化剂的形成与络合物的反应·····	264
	§ 6-2-1 过渡金属 $d$ 电子组态与络合物配 位数的关系·····	264

§ 6-2-2	络合物催化剂中常见的配位体及其分类	266
§ 6-2-3	络合物氧化加成与还原消除反应	267
§ 6-2-4	配位体取代反应和对位效应	269
<b>第三节</b>	<b>络合空位的形成、反应物的活化和</b>	
	<b>络合催化剂的调变</b>	275
§ 6-3-1	络合空位的形成	275
§ 6-3-2	反应物的活化	276
§ 6-3-3	络合物催化剂的调变	280
<b>第四节</b>	<b>络合催化机理及络合催化实例的分析</b>	282
§ 6-4-1	络合催化的一般机理	282
§ 6-4-2	络合物催化剂的催化作用实例分析	283
<b>第五节</b>	<b>络合催化剂的固相化及金属原子簇催化剂</b>	297
§ 6-5-1	均相络合催化剂的优缺点	297
§ 6-5-2	均相络合催化剂的固相化	298
§ 6-5-3	金属原子簇催化剂	299
	参考文献	303
<b>第七章</b>	<b>催化剂的选择、制备、使用与再生</b>	304
<b>第一节</b>	<b>催化剂的选择分类<sup>[1]</sup></b>	304
§ 7-1-1	现有催化剂的改进	304
§ 7-1-2	利用廉价原料研制开发化工产品 所需催化剂	307
§ 7-1-3	为化工新产品和环境友好工艺的开发而 研制催化剂	308
<b>第二节</b>	<b>选择催化剂常用方法</b>	310
§ 7-2-1	利用元素周期表进行催化剂 活性组分的选择	310
§ 7-2-2	由催化功能组合构思催化剂	314
<b>第三节</b>	<b>催化剂的制备与催化剂的预处理</b>	316

§ 7-3-1 催化剂制备的主要方法 .....	316
§ 7-3-2 催化剂的预处理(活化) .....	324
<b>第四节 催化剂的失活与再生</b> .....	<b>329</b>
§ 7-4-1 催化剂的中毒 .....	329
§ 7-4-2 催化剂的烧结 .....	334
§ 7-4-3 催化剂的积炭 .....	336
<b>参考文献</b> .....	<b>339</b>
<b>习题</b> .....	<b>341</b>

# 第一章 催化剂与催化作用基本知识

## 第一节 催化作用的特征

### § 1-1-1 催化剂和催化作用的定义

最早定义催化剂是德国化学家 W. Ostwald(1853—1932),他认为“催化剂是一种可以改变一个化学反应速度,而不存在于产物中的物质”。通常用化学反应方程式表示化学反应时催化剂也不出现在方程式中,这似乎表明催化剂是不参与反应的物质。而事实并非如此,根据近代实验技术检测的结果表明,许多催化反应的活性中间物种都是有催化剂参与反应,即在催化反应过程中催化剂与反应物不断地相互作用,使之转化为产物。同时催化剂又不断被再生循环使用。催化剂在使用过程中变化很小,又非常缓慢。因此,现代对催化剂的定义是:催化剂是一种能够改变一个化学反应的速度,却不改变化学反应热力学平衡位置,本身在化学反应中不很明显地消耗的化学物质<sup>[1]</sup>。催化作用是指催化剂对化学反应所产生的效应。

### § 1-1-2 催化作用不能改变化学平衡

在定义催化剂时曾指出,催化剂不能改变化学反应的热力学平衡位置。这是因为对于一个可逆化学反应,反应进行到什么程



度,即它的化学平衡位置是由热力学所决定的。物理化学告诉我们  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ , 化学平衡  $K_p$  的大小取决于产物与反应物的标准自由能之差  $\Delta G^\circ$  和反应温度  $T$ 。 $\Delta G^\circ$  是状态函数,它决定于过程的始态和终态,而与过程无关。当反应体系确定,反应物和产物的种类、状态和反应温度一定时,反应的化学平衡位置即被确定,催化剂存在与否则不影响  $\Delta G^\circ$  的数值,即  $\Delta G^\circ_{\text{催}}$  与  $\Delta G^\circ_{\text{非催}}$  相等。因此,催化作用只能加速一个热力学上允许的化学反应达到化学平衡状态。表 1-1 给出一个催化剂不改变化学平衡的实例。

表 1-1 在不同催化剂存在下三聚乙醛解聚的平衡浓度

催化剂	催化剂在反应体系中含量	达到平衡时的体积增量
SO <sub>2</sub>	0.02	8.19
SO <sub>2</sub>	0.063	8.34
SO <sub>2</sub>	0.079	8.20
ZnSO <sub>4</sub>	2.7	8.13
HCl	0.15	8.15
草酸	0.52	8.27
磷酸	0.54	8.10
		平均 8.19

由表 1-1 结果可以看出,对三聚乙醛解聚反应不管使用什么催化剂,产物的平衡浓度都是相同的。

因此,在判定某个反应是否需要采用催化剂时,首先要解决这个反应在热力学上是否允许,如果是可逆反应,就要解决反应进行的方向和深度,确定反应平衡常数的数值以及它与外界条件的关系<sup>[2]</sup>。只有热力学允许,平衡常数较大的反应加入适当催化剂才是有意义的。

根据微观可逆原理,假如一个催化反应是按单一步骤进行,则