

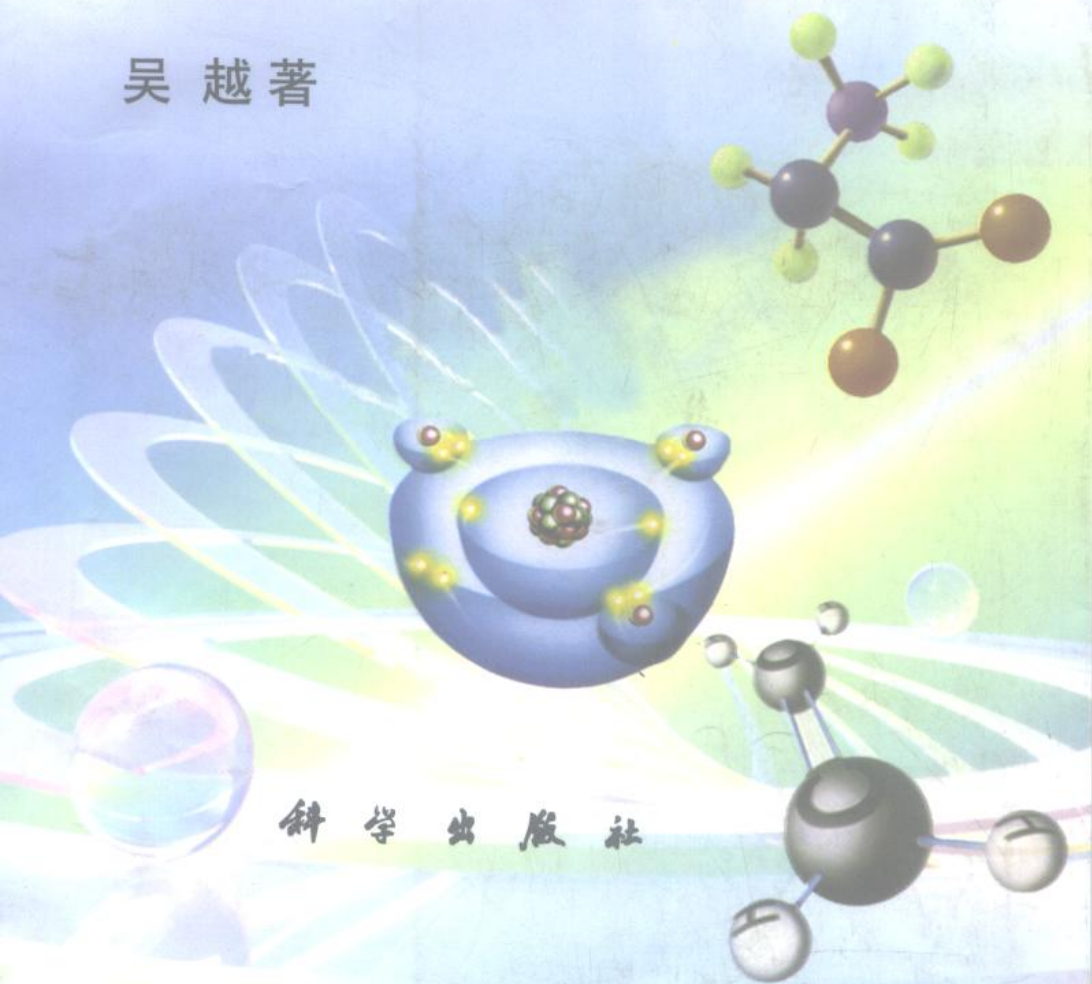
催化化学

(增补重印)

下册

吴越著

科学出版社



0643.3
W98

427753

2

催化化学

(增补重印)

下册

吴越著



00427756



2

科学出版社

1998

DV82/28
内 容 简 介

《催化化学》分上下两册出版,上册介绍催化化学的现状和发展趋势、均相催化及酶催化的内容。本书为下册,内容包括第七至十二章,第七至十章介绍多相催化,从无机固态化学出发,分析金属、金属氧化物和固体酸等各类固体催化剂活性部位的形成和结构,并根据表面分子催化理论阐述各自催化的反应机理;第十一章为光、电催化,涉及催化剂在与物质转化同时发生的能量转化中的作用;第十二章列举一些应用催化剂的新领域。

本书可供催化化学专业的教师、大学高年级学生、研究生和科研、生产技术人员参考。

催 化 化 学

(增补重印)

下册

吴 越 著

责任编辑 林长青 杨淑兰

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

科地王印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1995年6月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1998年7月第二次印刷 印张:28 3/4

印数:563—2 563 字数:759 000

ISBN 7-03-003592-5/O · 636

定 价: 56.00 元

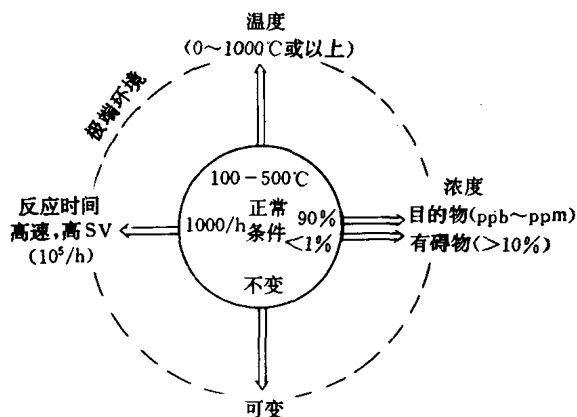
增补重印说明

《催化化学》上、下册，分别于1990，1995年问世。国内催化界同仁对本书的出版，给予了极大支持和鼓励。中国科学院兰州化学物理研究所徐康教授、吉林大学甄开吉教授及催化学报编辑部分别撰文在分子催化 [9 (6), 1995]、应用化学 [13 (3), 1996] 和催化学报 [17 (3), 1996] 等国内出版物上对本书予以介绍，际此本书增补重印之际，特向关心本书出版的同志们表示衷心的感谢。

“化学作为一门自然科学的基本学科，主要是研究物质的组成、结构和性质以及结构和各种性质之间的相互关系；研究物质在各种不同聚集态下在分子与原子水平上的变化和反应规律以及变化和反应过程中的结构变化、能量关系和对各种性质的影响”（卢嘉锡：《化学中的机会》，中译本译序，1986）。本书第一版对催化剂在物质转化（化学反应）过程中的作用作了系统的阐述，但除了谈及热能——唯一的反应驱动力对催化剂的作用之外，没有涉及与物质转化有关的其他能量的问题，包括在催化反应中可以使用的别种形式的能量，如电能、光能等等，以及催化剂在不同形式的能量相互转化中的作用。然而，如上所述，化学反应“除了是物质本身，或者和其他物质相互作用向新物质转变的现象”之外，在物质转化过程中还隐藏着形形色色能量的变化和能量之间的相互转化。已有众多的事实揭示：催化剂不仅在物质的转化过程中能起到加速作用，而且在伴随物质转化时的能量变化以及各种形式的能量相互转化时也都能起到催化作用。从这个意义上说，本书第一版只是单纯阐明了催化剂在物质转化中的催化作用，没有涉及到能量的变化和转化问题，只有“化学催化”的含义，所以，严格地说，完整的“催化化学”这个概念应该同时涵盖催化

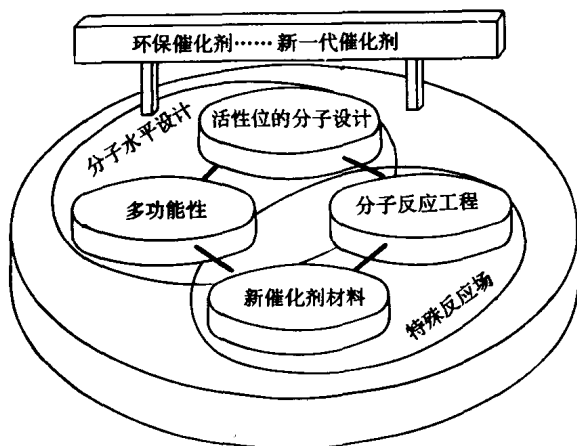
剂在物质和能量转化中的作用。据此，本次在重印时增加了有关光、电催化的新内容，以说明催化剂在不同能量转化中的作用。而且，事实上，这早就是广大催化工作者感兴趣的领域了。

前已述及，历史上有关催化的发现、叙述和概括，都来自对一系列化工、石油化工、石油加工过程的研究，这些与生产紧密联系的领域，无疑，过去、现在和将来都是认识催化这一学科的知识泉源。但是，近一二十年来，催化剂的应用范围不断扩展，有了极大的变化，它已经不再是在个别场合中作为一种技术引用催化剂的问题，而是已在许多方面形成了应用催化剂的一些新领域，有的甚至已经成为一种产业（例如传感器），所以说，截止目前为止，远远不能把催化当作一种已经达到成熟阶段的技术，仍是一种在不断发展并和许多新领域有着密切联系的尖端和边缘学科。这是因为在许多应用催化剂的新领域内，对催化剂有着独特的要求。例如在环保催化这一新的领域内，催化剂的使用条件要比通常用于化学合成的催化剂苛刻得多，例如反应温度宽、空速高、目的化合物在%级有碍物质存在下处于 ppm~ppb 级，而且这些条件随时间而变（下图），所以需要极高的活性、选择性和寿命；把现代催化科学和工艺的成就外推并不能给人们提供所需的催化



环保催化剂的极端反应条件

剂，而是需要如下图所示，遵循特殊反应场中新一代催化剂的催



化化学，建立新的选择催化剂的指导原则，才有可能开发出新一代适用于特殊反应场的催化剂 [御园生诚，触媒，37 (5)，354～357 (1995)]。本书此次重印介绍了一些应用催化剂的新领域，如环保催化、能源催化、化学传感器和家用催化剂等，以扩大催化工作者的视野。

另外，这次重印，对第一版中出现的错误作了全面的订正。

这次本书得以重印，首先应感谢中国科学院长春分院黄长泉院长的鼓励，长春分院和我的在外学习和工作的一些学生：单永奎博士、赵震博士、王连驰博士、胥勃博士、吴争博士等在经济上给予的赞助，以及科学出版社给予的大力支持，作者对他们表示由衷的感谢。

吴 越

1998 年 2 月

前 言

催化化学在国民经济中具有十分重要的意义。每种新催化剂和新催化工艺的研制成功,都会引起包括化工、石油加工等重大工业在内的生产工艺上的改革,生产成本可以大幅度降低,并为改变人类生活习惯提供一系列新产品和新材料。现在由工业提供的化学产品有 85% 是借助于催化过程生产的,尽管现在已有多种新的活化分子的方法(例如辐射化学、等离子体化学、激光化学等),但催化过程在工业中的意义仍是越来越重要,现在借助于催化生产的产品总值,在全世界工业生产产品总值中约占 18%,仅低于机械产品的总值。另外,现代人类面临的许多困难,像能源、自然资源的开发以及污染等问题的解决也都要部分地依赖于催化过程。所以,把催化过程看作是建立现代工业和开发高技术不可缺少的科学基础,无论从哪方面来说,都不算是过分的。

催化化学又是一门综合的科学。它是在漫长的历史发展过程中,从许多别的学科,包括物理学、生物学以及化学各分支学科中吸取了大量成就的基础上发展起来的一门边缘科学。目前它在化学学科中的地位,在美国杰出化学家 G. C. Pimental 的《化学中的机会》(Opportunity in Chemistry)一书中有充分的阐述。它在未来的发展中,将如 M. Boudart 在第八届国际催化会议总结时预言的那样,“不仅可从许多科学领域找到它的灵感,而且完全可和许多新技术,像分子生物学,或生物工程那样,在未来出现令人鼓舞的发现和新的发明”;同时可以预料,催化工作者长期以来梦寐以求的科学地选择催化剂的问题也会逐步得到解决。

当今,催化研究的主要动向之一是通过均相、酶、多相三个不同催化体系的研究,概括出它们在反应机理、催化剂结构和反应性能之间的关系等方面的共同特点,以求达到在分子水平上了解

催化作用本质的目的。大量事实已经证明，在三个不同催化体系中的催化反应本身有着许多共同之处。这里，均相催化是了解这些共性的基础，酶和固体催化剂在结构上的特殊性和复杂性则是决定这两类催化剂性能有别于均相催化剂的主要因素。众所周知，质子 (H^+) 已成为概括这三个不同催化体系中酸催化反应的根据。而过渡金属离子的催化作用则有可能成为概括在这三个催化体系中氧化还原反应的共同基础。为了阐述这一观点，本书按催化剂来分类。这里，一方面特别注意总结和分析均相催化反应的特点，包括基元反应、反应机理、催化剂结构和性能之间的关系；另一方面则着重阐述酶和固体催化剂在催化作用上与均相催化剂的内在联系，和在结构上的特殊性，希望通过这些阐述，能就催化作用的化学本质在现代“化学概念”，具体地说，在量子化学理论和配合物化学基础之上作出一个扼要的概括。为了达到这个目的，配合物化学和有机金属化学的成就在本书中将受到特别的重视。

本书是由作者几年来为研究生开设的专业课程的讲稿改编而成的。由于研究生在学习本门课程之前，已学习过诸如量子化学、配位场理论、统计热力学等基础课程，所以本书即使对一些基本概念也没有采用繁复的数学推导进行表述，另外由于本书目的在于阐明催化作用的化学本质，故内容基本上是定性的和描述性的。这不仅符合这门学科发展的现状，而且也是作者经过审慎考虑后决定的。所以本书对于那些准备从事这一专业活动的初学者来说，作为入门，肯定会有所得益，同时，对于那些在这方面已有经验的科学和教育工作者来说，作为参考也是不无裨益的。

本书分上、下二册出版，上册内容主要包括：

第一，总论：由第一至三章（还有下册的第七章）组成，介绍这一学科的现状和发展趋势；指出目前存在的主要问题；探讨以现代化学理论作为关联均相、酶和多相三种催化作用共同理论基础的可能性；阐述有待解决的问题。

第二，均相催化：包括第四至五章，以现代配位化学理论为指

导,详细阐述均相酸碱催化、配位催化的作用机理,概括出可以作为探讨均相、酶和多相催化作用共同基础的基元反应,催化反应机理等。

下册主要涉及:

第三,酶催化:第六章,除介绍酶催化的一些基本特点外,通过对典型酶催化反应的分析 and 与均相配位催化反应的类比,着重指出二者在化学上的一致性,和酶之所以具有较高活性和选择性,在于酶结构上的独特性;在此基础上对模拟酶的可能途径作了详细分析。

第四,多相催化:从第七至第十章,介绍以表面配位化学为基础建立起来的表面分子催化理论的基本内容。根据这一理论,对金属、金属氧化物、固体酸等多相催化剂的作用作了分析,指出多相催化和均相配位催化、酶催化具有共同的化学本质,结构上的复杂性是影响这类催化剂催化性能的主要因素。

在本书成稿过程中,作者工作单位包括研究生在内的许多同志,参与了对本书内容有益的讨论和提出了不少宝贵意见;作者的爱人严素珍同志为整理文稿,付出了大量劳动,谨此表示衷心的感谢。由于本学科的综合性和复杂性,作者在这方面知识的局限性,文中难免有不当、甚至错误之处,欢迎读者指正。

中国科学院长春应用化学研究所

吴 越

目 录

目录	i
增补说明	vi
前言	ix
第七章 固体催化剂的固态化学基础.....	656
一、固体催化剂的晶体结构	659
1. 金属(合金)的晶体结构	659
2. 氧化物的晶体结构	667
二、固体(态)和配位化学	673
1. 简单氧化物的固态化学	674
2. 复合氧化物的固态化学	683
三、非化学计量化合物和固体中的缺陷	705
1. 固体中的缺陷类型及其表示方法	707
2. 点缺陷	709
3. 电子缺陷	716
4. 扩展缺陷	718
5. 线缺陷、面缺陷	723
6. 氧化物中的缺陷结构	725
四、固体的电子结构	760
1. 金属(合金)的电子结构	760
2. 半导体、绝缘体的电子结构	776
五、固体的表面	788
1. 洁净表面	791
2. 表面的几何结构	793
3. 气体和表面的相互作用	807
4. 表面的化学组成	823
5. 表面的电子结构	844
六、无机固态反应	861
1. 固态反应和相图	862
2. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体间的固态反应	864

3. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体内的固态反应	868
4. 固态反应的推动力和支配反应速度的过程	877
选读参考书	887
参考文献	887
第八章 金属催化剂	899
一、金属催化剂的特征	900
二、过渡金属表面上的表面“配合物”	904
1. 过渡金属表面上的表面“配合物”——金属催化作用的几何因素	904
2. 金属表面上吸附物种的能级——金属催化作用的能量因素	912
三、载担金属催化剂	920
1. 晶粒大小及其分布	921
2. 金属和载体之间的相互作用	932
四、金属表面上的化学键的本质	940
1. 金属—碳(M—C)键	940
2. 金属—氢(M—H)键	952
3. M—CO 键	957
4. 氧的吸附态	967
5. 氮分子的吸附	975
五、金属催化剂上的反应	979
1. 和氢转移有关的烃类转化反应	979
2. 氨的合成	995
3. 氧化反应	999
4. CO+H ₂ 转化(F-T 合成)	1005
选读参考书	1023
参考文献	1023
第九章 金属氧化物催化剂(一)酸-碱型	1034
一、固体酸和固体碱	1036
1. 简单固体酸和固体碱	1036
2. 混合氧化物固体酸和固体碱	1045
3. 复合氧化物固体酸和固体碱	1054
二、固体酸(碱)的酸型、酸(碱)强度和酸(碱)度	1072
1. 酸型及其测定法	1073
2. 酸(碱)强度	1076
3. 酸(碱)度和酸(碱)强度的测定	1077

三、均相、多相酸-碱催化反应的同一性	1083
1. 酸、碱催化的反应机理	1083
2. 固体酸、碱催化反应中的 LFER 规则	1100
四、有重要实际意义的固体酸、碱催化反应	1103
1. 石油裂解	1103
2. 择形催化	1110
3. 由甲醇制烃(MTG)	1118
选读参考书	1131
参考文献	1131
第十章 金属氧化物催化剂(二)氧化-还原型	1138
一、氧化-还原型氧化物催化剂的特点	1138
二、氧化-还原型氧化物催化剂的热力学性质	1151
1. 简单氧化反应与简单氧化物热力学性质之间的关系	1151
2. 氧化-还原反应中的 LFER	1160
三、氧化-还原型金属氧化物催化作用中的配位化学	1165
1. 问题的提出——均相、多相氧化-还原反应在机理上的同一性	1165
2. 理论基础及模型	1169
3. 氧化物催化剂上的配位催化机理	1174
4. 反应分子的配位和反应性	1179
四、氧化-还原型氧化物的复合效果	1191
1. 二元氧化物的热力学性质	1193
2. 固溶体及其催化作用	1198
3. 复合氧化物及其催化作用	1217
五、氧化-还原型氧化物氧化-还原性能的表达法	1244
1. 表面过剩氧	1245
2. 还原性	1247
3. 平衡氧压	1252
4. 同位素交换	1255
六、重要氧化-还原型工业催化剂举例——多种活性组分的协合作用	1257
1. 烯烃氧化的催化过程及工业催化剂	1261
2. 催化剂的作用机理	1262
3. 不同组分的功能	1263
4. 单相还是多相	1269

选读参考书	1280
参考文献	1280
第十一章 电催化和光(电)催化	1290
一、电催化	1291
1. 电催化剂和电催化反应	1291
2. 电催化的特征	1296
3. n-型半导体上的电催化过程	1297
4. 电极表面结构和吸附、催化性能的关系	1301
5. 与催化化学密切相关的一些电催化过程	1320
二、光催化	1324
1. 光催化反应和光催化剂	1325
2. 光催化反应的类型	1330
3. 光催化中的光诱发电子	1332
4. 光催化研究的新动向	1353
三、半导体的光电极(催化)反应	1365
1. 半导体电极的光(催化)反应	1367
2. 太阳能转换为电能,再生式光电化学电池	1387
3. 太阳能转换为化学能——用于光电解水的电池	1400
选读参考书	1418
参考文献	1419
第十二章 催化剂的新应用领域	1428
一、环保催化	1429
1. 地球环境问题	1429
2. 环保催化	1437
二、能源催化	1452
1. 能源问题和解决的途径	1452
2. 燃料电池	1455
3. 化学品-能量同产(CCG)工艺	1470
4. 粉末半导体对水的完全分解	1482
三、化学传感器	1492
1. 化学传感器中的催化化学	1493
2. 固体传感器的特点	1498
四、家(电)用催化剂	1510
1. 家(电)用环保催化剂	1513

2. 烹调器用自净化催化剂	1515
3. 多功能发热体	1516
4. 催化燃烧炉	1519
选读参考书	1520
参考文献	1520
英文缩写词汇	1528
事物索引	1534
人名索引	1549
《催化化学》撰写要旨——代结束语	1557

第七章 固体催化剂的固态化学基础

在前几章已经谈到的催化剂中，除高分子催化剂以及载担型原子簇催化剂外，所有催化剂都被用于均相，即催化剂和反应介质形成单一相的催化体系之中；这是区别用于气相、液相反应中的固体催化剂的多相催化体系的唯一特征。这二种催化体系，由于长时期地在相互无关的情况下发展着，所以，从表面上看，它们无论是外观、实验技术、理论基础，还是实际工业应用，都有明显的不同之处；对它们之间在行为上的类似点也都被忽略了。这显然是因为它们在很不同的条件下进行研究和应用造成的。近年来，多方面研究证明：发生在气相或液相中的均相反应和多相反应的催化机理，可以在一般的化学原理的基础上统一起来；它们的基本化学步骤是相同的，不管反应在可溶性金属配合物的配位界内进行，还是在含吸附过程的固体表面上进行。如果仔细研究一下这两类反应中基元步骤的化学本质，那么，就可以看出有不少类似之处：例如，在多相催化中通常称之为“化学吸附”的过程，现在可以通过均相催化中的“配位”概念来理解^[1]。均相催化研究中发展起来的软、硬催化剂的定义，也已能等同地应用于多种多相催化剂。软表面可举过渡金属及其合金以及那些具有金属型导带的金属氧化物为代表，而硬表面的代表则有大多数过渡金属氧化物。在第一种情况下，化学吸附可以很好地与低价氧化态金属配合物的配位相对比，而高价氧化态金属配合物的配位作用则属于硬催化剂^[2]。许多均相和多相催化剂都有相同的催化机理，例如，在氧化反应中，金属中心和烃类反应物、分子氧以及中间过氧化物之间的相互作用都有均裂和异裂之分。在均相和多相氧化反应中，都可以很好地用电子以及配体转移、配位活化、氧化加成等许多共同概念来说明各自的反应机理^[3]。多相催化剂的活性和选择性常常

可以通过变更载体来改变,这是一种和在均相催化剂中变更配体有相似的效应^[6]等等。目前,国际上就这一问题主要研究动向,是在多相催化研究中引入均相催化研究中已确立的一些概念,把固体催化剂表面上的活性部位当作局部的分子结构,而不是像以往那样,把催化作用和催化剂的宏观性质,例如一些物理状态表观地进行关联,也就是说,把固体催化剂表面的构成原子(以及离子),和通常的气体、液体反应分子一样看作是反应的积极参与者,力图把均相、多相二个不同催化体系的作用本质,在化学的基础上统一起来^[7]。

近十年来,由于“均相催化剂的多相化”,出现了一系列新的所谓“均、多相催化剂”、“高分子负载型均相催化剂”或“高分子锚定催化剂”、“杂化催化剂”以及“固载化酶”等等。这些新型催化剂,尽管都是固体和不溶的,但它们的活性中心和均相催化剂(天然酶)的完全相同,仅是通过不同途径和载体(高分子或无机物)表面结合在一起而已。另外,以往一直认为均相催化剂的催化活性部位总是均匀的,现在证明,表观上的均匀并不能保证活性部分都是均匀的,也就是说,并非均相催化剂中的所有离子都能参加反应。在实际条件下,只有有限部分才有活性,具有催化剂的功能。这些一系列新的发现和进展,正在使过去两种主要催化体系之间存在的隔阂逐渐消失,使多相催化理论开始引用一系列属于无机化学范畴的名称和概念来加以描述。

作者在本书一开始就强调指出:多相催化作用决非化学反应机理之外的问题,固体催化剂的活性应该首先能从化学的角度加以分析。从以上对均相、酶催化的讨论中,可以看到,这些催化剂的活性是由专门的催化剂物质决定的,而且,如果把该种物质以固体状态的形式使用时,又大都可以保持其活性,这就自然会提出这样的问题,固体催化剂和均相催化剂,它们作为催化剂的共同条件显然是起主导作用的物质本身。下面是一些固体作为反应物参与反应的实例^[6]。

(1) 某些固体催化剂能催化某些固体反应。例如,固体催化

剂 MnO_2 和 KClO_3 那样的固体反应物质之间,必定在它们的表面之间发生某些固体反应时才能释放出氧来。

(2) 外界反应物质和固体催化剂之间可以发生物质交换。同位素交换反应证明,例如,尖晶石型氧化物在和 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进行交换反应时,在含重氧的水蒸气和重氢与固体催化剂之间发生大量的重氧交换作用,同时,这和重氧和重氢的交换反应速度之间有很好的平行关系^[7]。又如,在用放射性同位素 ^{18}F 研究氟化碱金属与氟化烯烃之间的氟的交换反应时也发现,在常温至 300°C 的条件下,交换反应可深入至氟化碱金属表层以下 10 至数百层^[8]。再如,在研究 NaCl^* 和 Cl_2 以及 HCl 之间的交换反应时,发现在室温下, HCl 可深入 NaCl^* 表面数层,而 Cl_2 在 $260\text{--}380^\circ\text{C}$ 之间的交换反应速度服从抛物线规则,表明交换速度受晶体内部 Cl^- 离子的扩散所支配^[9];在 MnO_2 和 KClO_3 反应中以 $^{18}\text{O}_2$ 为示踪原子时,还发现生成气体中含有相当量的由 MnO_2 提供的氧^[1] 等等。

(3) 催化剂的表面结构随反应时间而变。J. B. Wagner^[11] 等以及 R. F. Cunningham^[12] 等在铜单晶上研究 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反应时发现,在 400°C 附近,在铜表面以下数十 Å 处有氧化层形成,同时出现 0.01mm 大小的铜粉末、铜粉末的量和气相中的氧含量和氧化层厚度成正比。他们认为,这种铜末是因铜表面氧化后立刻由 H_2 还原,而刚还原的铜又在别的核上生长而成的。又如, P. L. Walker^[13] 等在铁催化剂上用 H_2 还原 CO 制成炭的反应中发现,在低温时可以得到很好的石墨,认为这和生成碳化铁的机理有密切关系。另外,众所周知,以 Al_2O_3 为助催化剂的合成氨催化剂,在使用过程中表面积是不断增大的,氨氧化反应中的铂网在使用中也逐渐变粗等等,这都可以解释为这些催化剂在反应中参与了反应,由于发生再结晶,表面再构等过程而产生上述现象的。

(4) 有活性表面层的存在。在固体催化剂的作用状态下,在表面上形成三维活性反应层的证据很多。例如,由 ZnO 和 Fe_2O_3