

多相催化作用

原理及应用



[英]G.C.BOND著

北京大学出版社

多相催化作用

——原理及应用

〔英〕G.C.BOND 著

庞 礼 李 婉 张嘉郁 译

北 京 大 学 出 版 社

多相催化作用

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

1202工厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 5印张 100千字

1982年6月第一版 1982年6月第一次印刷

印数1—15,000册

统一书号: 13209·41 定价: 0.60元

译者前言

本书译自英国 Brunel 大学 G.C. Bond 教授所著 “Heterogeneous catalysis: principles and applications” 一书 (1974年出版), 这本书是 P.W. Atkins, J.S.E. Holker 和 A.K. Holliday 主编的牛津化学丛书 (Oxford Chemistry Series) 中的第18卷。该书用了较短篇幅对多相催化作用原理及应用作了全面概括性的介绍。原作者称此书是按照英国大学及工业大学优等学生的水平写的。

多相催化作用涉及的学科多, 需要的基础知识面广。一百多年来人们从各个角度研究它, 积累下来的材料非常丰富, 但也非常分散, 要用这么短的篇幅作全面概括介绍, 是一件很难的事。Bond 教授从事多相催化作用研究多年, 对催化作用了解很深, 实践经验也丰富, 因此他写的这个综合介绍很流畅, 有机地综合了多方面的资料, 深入浅出, 适合作催化入门读物及大学催化课程教材。

本书非常重视基本概念和基础知识, 例如前四章的原理部分, 一开始先扼要讲述化学热力学、动力学基础, 从这些基本概念引出催化作用定义, 并且用了一定篇幅讲解这个定义的含义, 强调催化作用的化学本质, 强调催化是化学反应, 是以化学原理为指导而进行的。这样去认识, 对于选择催化剂的组成也是很重要的。随后讲吸附、催化剂结构也都着重基本概念, 并且密切联系催化反应, 还介绍了有关催化基础研究所取得的成就。

全书共分11章, 前四章讲基本原理, 第五到第十章讲几

个重要工业中的催化反应。第十一章专门讲了催化在控制大气污染中所起的作用。多数章节后面都有练习题,有概念性的也有计算的,对于加深理解各章内容很有益处。此外,书后还提供了自63年到74年重要催化文献目录和作者对有关文献的评价及历次国际催化会议召开的时期地点,便于读者参考。

本书虽是1974年出版,但是基本原理及所指出的主要研究方向还都是入时的,有益的;有些在当时是刚刚开始,近几年研究较多的方向,书中也作了介绍或指出其重要性,例如关于氧化反应中所用复合氧化物催化剂的表面酸性作用问题,金属组分在载体小球中的不同分布等等。然而自1974年以来,在能源政策方面有了重大改变,石油化工极盛了四分之一世纪后,今天以煤为原料的催化反应又重新受到重视,并开始研究起来。本书后面一些章节中提到应从煤的化学转向为以石油为原料的石油化工方面,所反映的是当时的能源政策,现在须根据今天时代特点重新加以认识。

本书在翻译中力求忠实于原文,但限于我们的水平,难免有错误和不妥之处,欢迎读者指正。

在本书翻译过程中,杨永年同志协助担任了许多插图的描绘工作,译者特在此致谢。

译 者

1981年2月于北京

编辑者前言

当一个热力学上有利的化学反应进行得太慢,以致无实用意义时,巧妙地选用一个催化剂常常可使它在动力学上变为有利。近代化学过程的有效性与精心地选择催化剂有密切关系,然而选择的标准是什么呢?为什么有的催化剂比其它的一些催化剂更有效呢?能否选用一个催化剂来指引反应的进程,使它沿着某一特定的途径生成某一个中间产物,而不生成热力学上更为稳定的产物?一个催化剂如何起作用,应当怎样使用,对于一个有效率的化学工业这些都是至关重要的问题,要解答这些问题需要有广泛的化学和经济原理方面的知识。本书扼要论述多相催化作用这一领域,并且通过突出若干实际的工业过程来说明人们应当如何考虑其中的问题和如何加以解答。

本书中所用到的基本热力学和化学动力学是取材于牛津化学丛书斯米思(Smith)著的《基础化学热力学》(卷8)和皮凌(pilling)著的《反应动力学》(卷22)有关专题。关于催化在工业上的应用所遇到的问题,以及化学和经济上的选择,在本丛书的续集(E.S.Stern主编)《工业化学家》中都有叙述,参阅:(1)用于聚合物的精细化学试剂(卷12),(2)人类健康及植物保护(卷17)。固态金属和溶液间电子转移的基本过程,在阿尔伯里(Albery)著的《电极动力学》(卷14)中有详尽介绍。

P. W. 阿特金斯 (Atkins)

A. K. 豪尔利代(Holliday)

序 言

要了解催化现象,须对化学的三个传统学科都有较深的理解。最常用的催化剂是无机物,因此,制备催化剂需要有无机化学的知识。被催化的反应常常是有机反应,所以,了解有机分子的反应性能是有益的。催化反应本身则须用物理化学技术来研究。此外,大规模地实现催化反应,则还需要应用化学工程原理,以及对材料的性质有深入的了解才行。因此,对学生来讲,学习催化是一种在学术上有价值的训练,因为它清楚地表明科学和技术问题的基本一致性。

本书的目的是为英国大学和工业大学获优等成绩奖金的学生介绍有关多相催化概况及其较重要的工业应用。全书共分为两大部分:前四章叙述基本原理,随后较短的七章讲应用。我特别注意到工业上所用的催化剂的物理形状及反应器的类型。这些资料在化学教科书中通常不易找到。我还简短地介绍了催化在控制环境污染方面的应用,这是一个发展很快的应用领域。

我试图着消除学生头脑中经常有的环绕催化作用的一些神秘气氛。我尽力说明为何必须把催化作用看作是一个化学本质的现象,以及它如何在已确立的化学原理范围之内,并且确实是根据这些原理而起作用。在界面上发生的化学现象,其重要性不次于均相中的,而且更能引起人们的兴趣。事实上我曾想过用“二维空间的化学”来作本书的书名,因为这正是催化作用的实质,但是如果这样作了,恐怕会失去我写这本书的主要目的,那就是希望有尽可能多的人来分享我在研究

这一门有用的而且有趣的化学时得到的乐趣。

感谢赫尔(Hull)大学的威尔斯(P.B.Wells)博士,他阅读了前四章并提出宝贵意见;感谢奈美根(Nijmegen)城的天主教大学(Catholic University)的柯南(J.W.E.Coenen)教授,他提供给我关于脂肪硬化的技术资料;感谢我的秘书柳伊斯夫人(G.Lewis),她帮我完美无缺地打印原稿,最后还要感谢我的夫人对我不断的支持。

G.C.鲍恩德(G.C.Bond)

致谢:

感谢拜尔(R.M.Barrer)教授准许我翻印《化学与工业》(1968年)中1206-1207页的图,即本书的图2-13,2-14和2-15。

目 录

第一章 催化作用的基本原理…………… (1)

- 1.工业上有用的化学反应必须具备的条件(1)。2.化学热力学(2)。3.化学动力学(4)。4.催化作用的定义(7)。5.催化作用定义的含意(10)。
- 6.催化体系的分类(13)。

第二章 多相催化作用的化学叙述…………… (15)

- 1.固体催化剂的分类(15)。2.分子在固体表面的吸附(17)。3.分子在金属上的吸附状态(21)。4.吸附的位能曲线(22)。5.金属上化学吸附的化学叙述(25)。
- 6.金属上化学吸附及催化作用:定量方面(27)。
- 7.半导体氧化物上的吸附和催化(34)。8.烃类的选择氧化(38)。9.硅酸铝的催化作用(41)。

第三章 吸附和催化作用的定量特性…………… (45)

- 1.吸附等温式(45)。2.催化反应的动力学:反应级数(50)。3.催化过程的动力学:温度效应(53)。4.扩散限制(55)。

第四章 多相催化剂:制备、结构及用途…………… (59)

- 1.基础研究用的催化剂(59)。2.工业催化剂:一般性考虑(60)。3.催化反应器及催化剂的物理形状(61)。
- 4.催化剂的组成和结构(66)。5.多孔物质的特性(68)。6.载体金属催化剂(71)。7.液相用的无载体金属(75)。

第五章 食品工业中的催化反应:碳-碳重键的加氢和人造奶油的制造…………… (77)

1. 烯烃的加氢和异构化 (77)。	2. 具重键的不饱和烃的加氢 (83)。	3. 油脂硬化的目的 (85)。	4. 食用油加氢的理论和实践 (87)。
第六章 精细化学品工业中的催化反应 (92)			
1. 引言 (92)。			
2. 催化加氢和有关的反应 (93)。			
3. 三相体系中的扩散限制 (95)。			
第七章 石油工业中的催化反应: 矿物油的裂解和石油的重整 (97)			
1. 工业的目的 (97)。			
2. 催化裂化 (98)。			
3. 催化重整 (99)。			
第八章 石油化学工业中的催化反应 (103)			
1. 工业的目的 (103)。			
2. 烯烃的制造 (104)。			
3. 乙烯的反应 (104)。			
4. 丙烯的反应 (108)。			
5. 丁烯的反应 (110)。			
6. 芳烃的反应 (111)。			
第九章 烃类的水汽重整: “合成气”的制造和用途... (114)			
1. 引言 (114)。			
2. 烃类的水汽重整 (115)。			
3. 合成气的用途 (117)。			
第十章 重无机化学工业中的催化反应 (120)			
1. 引言 (120)。			
2. 氨的合成 (120)。			
3. 氨的氧化 (122)。			
4. 二氧化硫的氧化 (124)。			
第十一章 控制大气污染中的催化反应 (125)			
1. 催化在控制大气污染中所起的作用 (125)。			
2. 工业臭气的消除 (127)。			
3. NO_x 的消除 (129)。			
4. 机动车辆排气的控制 (130)。			
参考书目 (134)			
索引 (142)			
元素周期表 (149)			

第一章 催化作用的基本原理

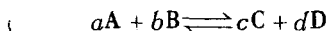
1-1 工业上有用的化学反应必须具备的条件

研究一个化学反应体系时,有两方面考虑很重要:第一是,这个反应能否进行,如果能,将进行到何程度?所有的反应都不会进行到绝对完全,此体系将停止在怎样的平衡位置?这类问题的解答属于化学热力学的范围。第二方面考虑是,反应进行得多快?要多么长时间能达到平衡状态?这类以及有关问题的回答属于化学动力学范围。要设计一个化学过程,这两方面都得考虑到。体系的热力学决定在给定的条件下所能获得的最大产率是多少。不论速度有多快,如果产率低,平衡常数小,这个过程就不能被采用。反之,如果一个体系的平衡常数大,可能获得的产物产率高,但是要达平衡却很慢,这个过程也无价值。几乎对于每一种情况,从经济因素上看需要产率及速度都得有利才行。

化学热力学是一门相当成熟的科学。很多的化学体系都已有现成的资料,可用来估算出该体系的平衡位置与温度、压力、浓度或其它变数间的关系。即使缺少准确的资料,根据热力学知识的综合也可推测出良好的答案,这就是我们的“化学直觉”,而这种近似估计的运用常常是很有价值的。下面我们极为简短扼要地介绍有关的热力学原理。如果需要更多的资料,请参考斯米思(E.B.Smith)的“基础化学热力学”一书(牛津化学丛书卷8)。

1-2 化学热力学

我们来考虑反应体系：



正反应和逆反应的速度相等时的状态叫作此体系的平衡状态。因此如果反应物和生成物都是处于低压或中等压力之下的气体时，我们可以写成下式：

$$r_f = k_f P_A^a P_B^b = r_r = k_r P_C^c P_D^d$$

式中 r_f , k_f 及 r_r , k_r 分别为正反应与逆反应的速度及速度系数。因此，

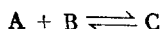
$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_p$$

K_p 即为平衡常数。上述关系常被称作平衡定律或质量作用定律。此定律指出每一个对峙反应 (opposing reaction) 的化学体系，在某一温度下只有一个平衡常数，其数值只取决于反应物和产物的热力学性质。恒压体系中，也即我们常用的反应条件中，最重要的函数是吉布斯 (Gibbs) 自由能 G 。一个反应所伴随的 G 之变化的符号，决定此反应从热力学上看是否可行；能够自发进行的反应，其 ΔG 必须是负值。 $-\Delta G$ 值之大小决定此反应进行的程度： G 变化之负值越大， K_p 之数值越大。这两者间的关系可用**反应等温式** (reaction isotherm) 来定量表示之：

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_p$$

上标符号表示这是**标准**自由能变化，也就是由单位压力下的反应物转化成为单位压力下的产物所伴随的自由能变化。

观察产物的平衡收率如何随反应物之一的初始压力而变化是很有趣味的。图 1-1 显示在简单的平衡情况下



B和C的终压随A的初压增加而变化的情况。采用适当的单位, B的初压及平衡常数皆取为1。所涉及的计算都很简单, 同学们可以自己试试看当假定不同的 K 值时, 图形如何变化。在接下去的讨论以及其它章节中, 我们还会遇到类似形状的曲线。

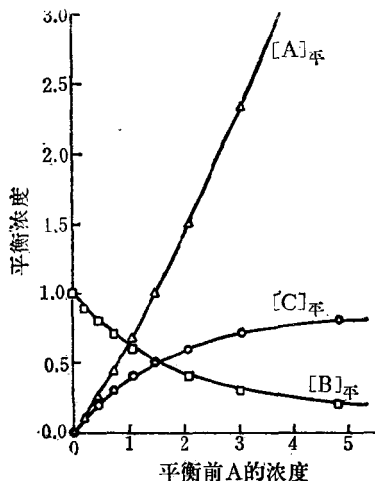


图 1-1 化学等温线: $K = 1$ 时, 平衡浓度随A的初始浓度的变化关系。实际上, 一个气体的浓度是由测定其分压来表示的。

将反应等温式对温度微分, 可得到**反应等容式**(*reaction isochore*):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

式中 ΔH^0 是恒压下标准热焓(或热含量)变化; 此值可由 K_p 对温度的关系很容易地得到。另一个极为重要的热力学性质是熵, 符号是 S 。恒温过程的自由能与熵的变化关系可表示为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

要进一步了解化学体系的热力学,须参看斯米思(Smith,1973)或标准的物理化学教科书。

1-3 化 学 动 力 学

可惜热力学量不能用来预言化学变化的速度。热力学只讨论初态和终态间的能量差别,一个反应的速度取决于反应物在转化为产物的途径中所必须越过的能垒,而此能垒的高度则由反应的机理所决定。我们还必须注意别把上述方程式中的 a, b, c, d 与实验测定的反应级数混为一谈。在许多反应中,从反应物到产物之间有一系列复杂的基元步骤(elementary step),其中之一常比其它步骤慢,而成为控制速度步骤。反应物之压力如何影响过程的速度可表示如下:

$$r = k P_A^m P_B^n$$

式中 m, n 分别为A及B的反应级数, k 是速度系数。当反应物皆在单位压力下, k 在数值上等于速度,但 k 的单位则取决于 $m + n$ 。这一点在皮凌(M. J. Pilling)的**反应动力学**(牛津化学丛书,卷22)一书中,以及所有物理化学教科书中都有进一步的讨论。反应级数在某种程度上表明反应物如何参与速度控制步骤,而平衡速度 r_i 及 r_r 既受快步骤也受慢步骤的影响,故 a, b 等等不等于反应级数。

大多数化学反应的速度系数 k 按阿累尼乌斯(Arrhenius)方程随绝对温度 T 而变化:

$$k = A \exp(-E/RT)$$

式中 A 即所谓幂前因子, E 是活化能,而 R 是气体常数。活化能是反应物分子要超越在它和产物之间的能垒所必须具有的能量。在一个简单的均相气相反应中,指数项和动能的波

兹曼 (Boltzmann) 分布有关, 并且表示动能超过 E 的分子所占的比率。根据碰撞理论, 速度常数应为

$$k = Z_{AB} \exp(-E/RT)$$

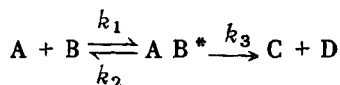
式中 Z_{AB} 是不同分子间的碰撞数; 但即使是简单的双分子反应, 按此式计算出的速度常常比观察值大得多 (偶然也会小于观察值), 因此使人想到除了能量上的要求外, 应当还有一个空间因素。引入一个经验的空间因子 P , 得出下式:

$$k = PZ_{AB} \exp(-E/RT)$$

但此式对于事先计算反应速度并无很大帮助。特别是对于吸附在表面上的分子间的反应, 很难看出应用碰撞理论能有什么意义。

有较大潜在用途的是过渡状态理论或绝对反应速度理论 (参看皮凌之书, 1974)。这个理论集中注意于能垒顶上反应物的状态, 也即所谓的过渡状态或活化络合物, 如果把它看作是与反应物处于平衡状态, 就可以用热力学方法对它进行讨论。下面是这个理论的一个概述。

下面是一个双分子反应:



式中 AB^* 代表过渡状态, 并假定它分解为产物的速率相当慢, 不会显著干扰它与反应物间的平衡。于是可写作

$$\frac{k_1}{k_2} = K_P^* = \frac{P_{AB^*}}{P_A P_B} \quad \text{或} \quad P_{AB^*} = K_P^* P_A P_B$$

则正方向速度为

$$r_f = k_3 P_{AB^*}$$

这个络合物从振动型变为平动型时就会飞散开, 因为平动是

一种不可逆的振动。这种分解的频率 ν 为

$$\nu = \varepsilon/h$$

式中 h 为普朗克(Planck)常数, ε 是相应的平均振动能。如果这是在温度 T 下的一个完全激发型,则

$$\varepsilon = kT \quad \text{且} \quad \nu = kT/h$$

于是 $r_t = k P_A P_{\cdot} = K_p^* P_A P_{\cdot} kT/h$

而 $k = K_p^* kT/h$

kT/h 项的单位与频率单位相同,在300K其值为 $6 \times 10^{12} \text{秒}^{-1}$

现在可以用前面叙述的热力学关系来讨论平衡常数 K_p^* 以及一些有关的热力学量。活化自由能表示为

$$-\Delta G^* = RT \ln K_p^*$$

且 $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$

式中 ΔH^* 及 ΔS^* 分别代表标准活化焓和标准活化熵。因此

$$\begin{aligned} k &= \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^* / RT) \\ &= \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^* / R) \exp(-\Delta H^* / RT) \end{aligned}$$

将此式与阿累尼乌斯式比较,可以看出 $-\Delta H^*$ 代替了活化能 E ,且

$$A = \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^* / R)$$

事实上,如果反应中分子数不变,则 E 等于 $-\Delta H^*$ 。后面我们还要不断运用此式,有兴趣的读者可参阅皮凌之《反应动力学》(牛津化学丛书,卷22),或参考书目中所列的其它书,其中有对此理论的深入讨论。

1-4 催化作用的定义

为了能用正确的观点来讨论催化作用原理,我们在前面简略地介绍了化学体系的热力学和化学反应动力学。现在我们开始进入正题。我们早已知道许多化学反应的速度会受痕量外来物质的影响,这种物质或是偶然存在于体系中,或是有意加进去的。“外来”两字的意思是,所指的物质不出现在反应的计量方程式中。这种物质叫作催化剂,其定义是:能够增加化学反应达到平衡的速度,而在过程中不被消耗的物质。由于催化剂的作用而发生的现象叫作催化作用。在科学纪元中,是伯泽利乌斯(Berzelius)于1836年最先用催化作用一词来描述有关痕量物质能够影响反应速度的各种各样的观察结果。当时引用的例子是淀粉受酸催化水解为葡萄糖,金属离子对过氧化氢分解的影响,以及铂在氢气和氧气反应中的作用等。法拉第(M. Faraday)研究过这后一反应。催化一词(catalysis)是由两个希腊字拼成,字首cata-表示下降(down),动词lysein意思是分裂或破碎。这个词和分析(analysis)一词关系密切,分析指的是把一物质或混合物分解以便估测其组成。伯泽利乌斯可能是用“catalysis”一词来表示把阻碍分子反应的正常的力破除掉。这个词在古希腊也曾被用来表示社会或道德规范的衰败。例如,我们讲的骚动(riot),在当时就被叫作catalysis。现在新闻界也常用“catalysis”这一词,但所表示的意思是“把什么汇集到一起”,这与原意相差很远了。在这个意义上,用中文字“触媒”表示催化剂(catalyst),这两个字还有“婚姻介绍人”的意思,这或许更准确反映外行人对催化作用的看法吧。

从上述催化作用的定义可以看出,催化剂对一化学反 应