

多相催化

〔法〕J. E. 捷尔曼 著

郑绳安 高 滋 译

上海科学技术出版社

多 相 催 化

〔法〕 J. E. 捷尔曼 著

郑绳安 高 兹 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书根据苏联外国书籍出版社出版的俄译本(1961年版)譯出。作者是法国一位著名的学者。书中系統地敘述了各种不同催化剂的催化作用,介紹了各种催化剂的制备方法以及催化反应装置的基本原理。有一章專門討論了化学吸附平衡和化学吸附动力学。特别是关于催化剂的活性与固体結構的問題,催化剂的活化和中毒問題,以及在催化作用中载体及助催化剂的作用等問題,在书中占有重要的地位。

本书对于了解多相催化的現狀是一本比較全面的著作。

本书可作为高等学校化学专业的教师、学生或有关科学工作者的参考书。

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

J. E. Germain

多 相 催 化

郑绳安 高 滋 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印張 6 30/32 排版字数 170,000

1963年7月第1版 1963年7月第1次印刷 印数 1—3,500

統一书号 15119·1734 定价(十二) 0.98 元

俄譯本序

我們現在推薦給蘇聯讀者的這本書是催化方面法國著名學者 J. E. 捷爾曼所寫的。作者是利來(Lille)大學的化學教授。本書對於多相催化學說的現狀作了扼要而相當完整的敘述。書中既涉及到多相催化的基本問題，又討論了大量的實際材料，並且對於催化作用的理論和實際問題都給予同樣的重視。

本書作者是催化作用電子理論國外的創始者之一。他關於吸附界面層理論方面的工作在國外學者的許多理論研究中是首創者。這一系列工作通常總稱為“吸附界面層理論”(“Randschicht-theorie der Adsorption”)。繼捷爾曼之後，該方向曾為 K. 哈互費(Hauffe)及其學派所發展，並取得了顯著的成果。書中關於化學吸附和催化作用的電子概念占有相當大的篇幅。對於金屬和半導體的理論作者同時也作了簡短的描述。然而，作者所提到的那些電子概念還只反映了催化電子理論的初始階段。催化的電子理論目前無論在蘇聯或是在國外都有飛速的發展。

書中對於催化劑的助催化作用和中毒作用也進行了相當多的討論。其中還引用了許多實際的材料。但是却完全沒有討論到催化劑的毒化作用和毒物的助催化作用。通過這些現象的討論可以使助催化和中毒作用得到新的說明。關於雜質的助催化作用和中毒作用的電子機理，作者只作了簡單的介紹。

本書的文体比較簡潔，在翻譯中我們仍保持了這種原有的体裁。並且我們還基本上保持了作者所用的符號，雖然這些符號不是常常被公認的。在俄譯本的翻譯過程中，法文原著中所存在的

相当多的錯誤(常常是意义上的錯誤)已被糾正。对于所有的数值我們都給出了单位,并且对方程式中的符号进行了說明。某些补充的文献就引証在附注中。

为了俄譯本的出版,作者特意为书中的各个部分作了許多补充。

毫无疑问,捷尔曼的这本关于多相催化基本問題方面的书将会引起苏联讀者的兴趣。本书适用于广泛的化学工作者,因为它既带有科学評著的性质,又具有教科书的性质,并且在某种程度上还可作为参考书。

Ф. 伏肯斯坦

作者序

根据作者的原意，本书应当作为多相催化学科基本问题的入门。本书是为并不专门从事于催化工作的那些化学工作者，以及高等学校中化学和化工系的学生而写的。

必须强调指出，由于近代科学的飞速发展，并且催化理论在目前还是一门非常年轻的学科，因此象本书这种类型的专著是很容易过时的。

读者如果需要这方面的补充资料，我们推荐文献[1~5]，这些专著是专门工作者都很熟悉的。

读者不难发现，本书对于催化活性的电子理论给予了特别的重视，甚至影响到其他理论的讨论，但是对于这些其他方面的理论，我们也并不低估它们的重要性。

最后，依靠书后催化剂索引的帮助，实际工作者还可从书中找到最重要的工业催化剂（如氨的合成、费歇-特洛普许合成、甲醇的合成、热裂等方面的催化剂）的基本特性。

目 录

俄譯本序

作者序

第一章 催化作用是动力学的分支	1
第一节 催化发展史中的一些知識	1
第二节 催化剂的定义	2
第三节 催化作用与化学平衡	2
第四节 催化作用与反应速度	3
第五节 催化作用的一般机理	5
第二章 某些概念及实验	7
第一节 定义	7
第二节 催化剂的活性	8
第三节 催化剂的选择性	8
第四节 催化剂概述	9
第五节 比表面	10
第六节 固体催化剂的孔隙	21
第七节 催化剂的制备	25
I. 沉淀法	26
II. 热分解或固相反应	27
III. 金属催化剂制备的某些常用方法	28
第八节 催化剂的去活化作用	29
第九节 应用技术	32
I. 非連續过程	32
II. 連續过程	35
第三章 催化与吸附	40
第一节 概論	40

第二节 吸附与催化	41
第三节 化学吸附定律	42
第四节 吸附热	50
第五节 吸附动力学	53
第六节 吸附是多相反应的一个阶段	59
第七节 吸附粒子的迁移	61
第四章 催化活性与固体结构	63
第一节 催化剂的分类	63
第二节 金属催化剂的活性与结构	65
I. 金属的电子结构	66
II. 金属上的化学吸附作用	73
III. 与化学吸附有关的物理效应	77
IV. 吸附层的直接研究	79
V. 金属的电子结构与催化活性	82
VI. 几何或空间因素	86
第三节 半导体的结构与活性	92
I. 半导体的电子结构	92
II. 半导体上的化学吸附	100
III. 半导体的催化活性	107
IV. 几何因素	119
第四节 绝缘体的活性与结构	123
第五章 混合催化剂及非均一性问题	131
第一节 概論	131
第二节 载体的作用	132
I. 载体的机械利用	132
II. 载体影响的几个例子	135
III. 载体影响的磁性研究	137
IV. 活性相与载体形成化合物的可能性	139
V. 极度稀釋的情况	140
第三节 助催化剂的作用	142
I. 结构性助催化剂	143
II. 調变性助催化剂	145
第四节 催化剂表面的非均一性问题	153
第五节 中毒現象与非均一性	161

第六章 多相催化反应动力学	166
第一节 概論.....	166
第二节 經典动力学及其应用范围.....	167
I. 分解反应 $A \longrightarrow$	168
II. 反应 $A+B \longrightarrow$	176
第三节 多相催化中动力学研究的某些困难.....	190
第四节 催化作用中絕對反应速度理論的基础.....	193
I. 吸附时不解离的气体的解吸.....	194
II. 吸附时不解离的气体的吸附.....	195
III. A_2 型气体的解离吸附	197
IV. 不受产物阻抑的分解反应.....	198
V. 合成反应.....	199
第七章 某些有关問題	201
第一节 吸附和吸着.....	201
第二节 化学吸附和固体上的化学作用.....	202
第三节 催化作用和器壁上的現象.....	203
第四节 催化剂和固相反应.....	204
参考文献	205
催化剂索引	213

第一章

催化作用是动力学的分支

第一节 催化发展史中的一些知識

虽然“催化”这个名称在1835年才由别尔齐利烏斯(Berzelius)引用到科学中来，但是在此以前催化現象早已被发现了。例如在硫酸作用下淀粉先水解成糊精而后生成葡萄糖的过程，即是早就引起很多化学家(派尔門契耶 Parmentier, 1781; 基尔赫郭夫 Кирхгоф, 1812)注意的第一个催化反应。

其他如鉛粉存在下过氧化氢的分解(杰那尔 Thénard, 1812), 酒精的氧化成醋酸(台維 Davy, 1820)和氢的激烈燃燒(段柏萊納 Döbereiner, 1822), 都是在金属上催化反应的最先的一些例子。

但对这些現象的系統研究工作还只是在上世紀末由沙巴契耶(Sabatier, 1897)^[1]和依拔契耶夫(Ipatieff, 1910)^[2]开始的。

催化作用在工业規模上的最初应用也同样是在这段时间内开始的(如三氧化硫的合成, 柯尔門 Кульман, 1838; 氨的合成; 迦別尔 Табер, 1910)。

現在催化学說已經成为化学动力学的一个分支; 均相催化学說只是化学反应分几步进行的一般理論的簡單例子; 但关于多相催化学說, 則由于它和固体理論有着密切的联系, 至今尚有很多問題还未搞清。这一情况使我們要来專門研究多相催化的問題。

第二节 催化剂的定义

虽然催化剂这一概念的本质很明确，并且这一概念也已广泛的被运用，但要对催化剂下一个精确而普遍的定义却并不容易。

按照奥斯特瓦尔德 (Ostwald, 1902) 的定义：“催化剂是能够改变化学反应速度而并不参加到反应终产物中去的任何物质”。

但对此定义必须作如下的几点说明。

(1) 催化剂可以由一种物质，也可以是由几种物质组成的一个体系，有时甚至是一个非常复杂的体系。

(2) 催化剂在使原来的化学体系发生变化的过程中常常有二个方面的作用——加速作用和使反应定向的作用。定向作用出现在原来的反应，在一定的反应条件下可以按照热力学上几个可能发生的方向进行时。

(3) 催化剂的使用寿命是有限的，这是由于发生了派生的反应(通常是比較慢的)的缘故，因为这些反应使得催化剂发生了变化，从而失去了它的活性和选择性。在大多数情况下，催化剂在其使用寿命期内所能制得的反应产物量，总要比催化剂本身的重量超出好几倍。而在这些产物的量与失去活性的催化剂的量之间并不存在任何的化合量关系。可以认为，催化剂在足够短的时间间隔内是不变的。这一点对于理论研究很重要。

第三节 催化作用与化学平衡

对于任何一个化学平衡



在某一定温度 T 时，不论它是否有催化剂参与，我们都同样可以研究。

反应的平衡常数 K 。与自由能变化 ΔG^0 间的联系可用下面的热力学关系式来表示

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (2)$$

若在反应过程中, 催化剂的状态不发生变化, 则它的存在将毫不影响 ΔG^0 的数值, 而因此也不会影响平衡常数 K_{eq} .

由此得出结论, 催化剂不能改变体系最后所能达到的平衡。

特别是当 ΔG^0 为较大的负值时, 在任何情况下反应总按 $A \rightarrow B$ 的方向进行; 而若 ΔG^0 为一较大的正值时, 则不论所用催化剂的活性如何, 按 $A \rightarrow B$ 的方向进行的反应总是不可能实现的。

即催化剂不可能促使在某一条件下热力学上不可能发生的化学反应发生。

这一重要的原则使我们有可能区别那些“假催化”的情况。

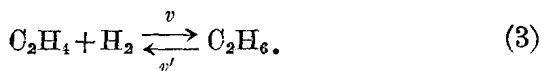
严格讲来, 上述讨论只适用于多相催化的情况, 即催化剂是处于另外单独的一个相, 例如为固体, 因为在此情况下, 反应过程中催化剂的活度显然不会发生变化。但若催化剂和反应物质溶解在同一个相内, 则催化剂的热力学活度, 也与所有其他组分一样, 在反应过程中将随着相内组成的变化而发生变化。不过当所指的溶液是非常稀(有大量溶剂)或催化剂浓度很小时, 反应的 ΔG^0 的变化仍可忽略不计。

第四节 催化作用与反应速度

大家知道, 化学平衡是一个动的平衡, 在此概念的基础上, 我们若使平衡时的正向反应速度和逆向反应速度相等, 即可推得质量作用定律的表式。在复杂反应的情况下, 这些速度的表式与将古尔德别尔格和瓦格定律(Guldberg 和 Waage 定律^①)直接应用于总的反应所得到的简单表式可以十分不同。

例如对于催化反应^[6]

① 即反应速度的质量作用定律——中译者注



假定反应在气相中进行,并且其压力足够低,以致我们在应用质量作用定律时可以用浓度来表示,则在平衡时

$$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]}, \quad (4)$$

而由正向反应和逆向反应的动力学研究,我们得到下列的速度表式:

$$v = k[\text{C}_2\text{H}_4]^{1-p}[\text{H}_2]^{1+q}, \quad (5)$$

$$v' = k'[\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{H}_4]^{-p}[\text{H}_2]^q, \quad (6)$$

这里的 p 和 q 的数值决定于所用催化剂的种类。现令方程式 (5) 和 (6) 的右面部分相等,我们即得到质量作用定律表式 (4) 的结果,并且容易看出,此时

$$K = \frac{k}{k'}, \quad (7)$$

即正向反应与逆向反应的速度常数之比和所用的催化剂无关。因此催化剂对于正向反应和逆向反应的速度常数有同样程度的影响。这一普遍结论具有很大的实际意义。因为由此可知,任何一个加氢反应的催化剂必然也是一个脱氢反应的催化剂,以及其他等等。

因此若要求得催化剂对某一反应的活性,而当该反应的逆向反应倒是比较容易进行研究时,则我们可以测量催化剂对逆向反应的活性。但此时必须让逆向反应也在同一条件下进行(如温度、压力等);否则要将测得的结果即作为正向反应的结果是不许可的。

例如,对于甲醇合成反应的催化剂活性,在一大气压下测量甲醇的催化分解所得的催化活性与在高压下由甲醇合成反应直接测得的活性,结果是不相同的。

其原因也容易理解,假如我們注意到,催化剂对 v 及 v' 的作用并不归结为只是改变常数 k 及 k' , 同时也表现在对速度表式中参加反应物质的反应级数的影响上的話。在一般情况下, v 及 v' 的表式可写成如下的形式

$$v = k \cdot [A] \cdot f(\text{濃度}),$$

$$v' = k' \cdot [B] \cdot f'(\text{濃度}).$$

其中 $f(\text{濃度})$ 及 $f'(\text{濃度})$ 均为濃度的函数^①, 而它們只有在平衡的情况下才滿足

$$f = f'.$$

的条件。因此,若比較二个催化剂对正向反应 $A \longrightarrow B$ 的活性大小,应当归结为比較相应的二个乘积 $k \cdot f(\text{濃度})$ 的数值大小。沒有任何理由可以肯定这二个乘积彼此間的关系就一定与其逆向反应的二个乘积 $k' \cdot f'(\text{濃度})$ 一样,特别是当第一个乘积和第二个乘积是在不同濃度及反应尙离平衡很远的条件下测量时。

第五节 催化作用的一般机理

均相催化与多相催化有显著的不同。在前者的情况下,催化剂与反应物质是在同一个相內的,而后者則催化剂处于另外独立的一个相,它通常为固体,而反应在这一独立相的界面上进行。

其实在原則上总可认为催化反应属于某种复杂反应的体系(这种体系的例子在动力学中是大家所熟知的),催化剂至少是总过程中二个步骤的参与者,在这二步中它先是参加到反应中去,然后再重生出来。但是均相催化中的中間物要比多相催化反应中的表面化合物容易研究得多。

在所有情况下,总发现催化剂的存在使反应按照新的途径进行,而这一新的反应途径是由几个基本反应組成的,并且它們的活化能要比沒有催化剂存在时的为小。这可用图 1 的能量图来表明

① 在上例中 $f(\text{濃度}) = [\text{C}_2\text{H}_4]^{-p}[\text{H}_2]^q$

(纵坐标为体系的能量,横坐标为表征反应过程的反应坐标)。

对于每一个别的反应,我们的基本任务是要揭露其反应机理。

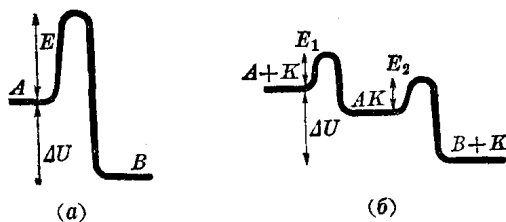


图1 催化作用的能量图

α —无催化剂存在时的反应； β —有催化剂 K 存在时的反应

第二章

某些概念及实验

第一节 定 义

按照定义,在多相催化中,催化剂能影响化学变化的速度,但其本身始终并不溶解,而形成独立的一个相,且通常为固相。

在大多数情况下,反应发生在固~气(或者固~液)接触的界面上,而并不发生在反应物的相中。反应物的相只是为了贮藏参加催化反应所需的反应分子以及反应后所生成的产物分子。

我们不准讨论当气相或液相与催化剂相接触,但是反应却不在接触表面上进行而在空间进行的那类情况。上述情况恰巧处于多相催化和器壁影响这二种现象之间的交界点上。后者在链反应的引发及断链过程中则是十分典型的。

经典的多相催化学说局限于研究由固体的力场对反应分子作用而引起的反应。这种力场的作用范围显然只达到距离固体表面几个原子大小这样的数量级,也就是说,只有几个埃($\text{\AA}$)这样远。在此基础上,似乎可以认为只有固体表面的原子才有催化作用,而晶体本身的结构是并不直接起作用的。但实际上我们知道,只有那些原子间具有较大键能的固体才有催化作用,即大多数催化剂的特征都是具有较大结合能的离子或金属的晶体结构。几乎没有一种多相催化剂是分子晶体,尤其是液体。

这就说明了为什么大多数的催化剂是金属,或是二元的金属

化合物(氧化物、硫化物),或是盐类(硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐)。

第二节 催化剂的活性

假如某反应在沒有催化剂存在的情况下实际上并不进行,則催化剂对该反应的活性就很容易确定了。

在此情况下,催化剂的活性可用在某指定条件下(压力、温度)一定量催化剂上的反应速度来衡量。当然,这里所指的只是如何确定活性的經驗度量,以此可使我們对不同的催化剂进行相互比較。以后我們还将討論催化剂活性的更严格的定义。

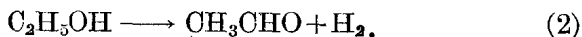
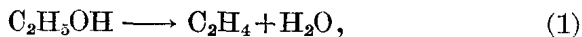
当我们研究催化剂的活性时,总是需要在有催化剂存在及无催化剂存在的情况下反复进行测量,因为这样才能使我們深信确实无均相反应及其他派生的效应存在。

碳氢化合物热裂催化剂(硅酸鋁)的活性是在十六烷的分解反应^[7]中相互比較的,而双键 $C=C$ 加氢的催化剂的活性是以环己烯^①的加氢反应^[8]为标准的。

第三节 催化剂的选择性

当我们討論催化剂的选择性时,是指所研究的化学变化在某一定条件下可以按热力学上可能的几个方向进行的。催化剂有时可使这些变化方向中的某一个发生强烈的加速,因此选择适当的催化剂可使化学变化轉向我們所需要的方向。

用来说明这一催化剂特性的典型例子是乙醇的分解反应。当在常压及温度約为 $400^{\circ}C$ 的条件下,乙醇可以进行脱水也可以脱氢:



第一个反应为氧化鋁所催化,而第二个反应則为銅所催化。

① 俄譯本誤为环己烷——中譯者注