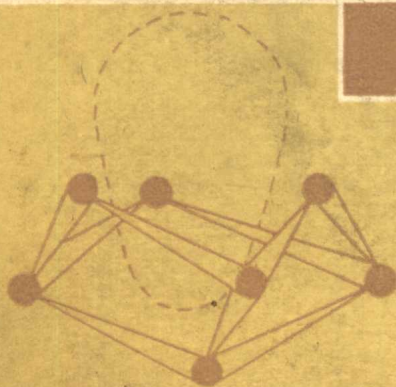
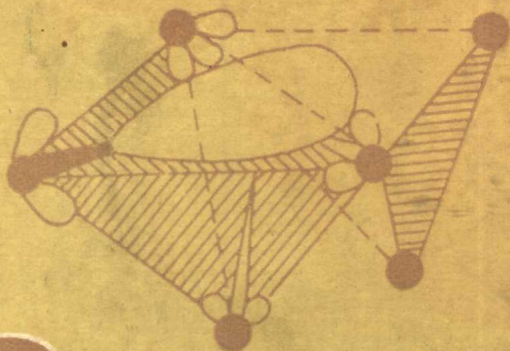
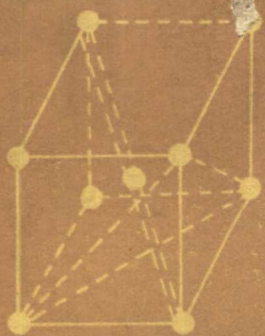


催化原理

黄开辉 万惠霖 著

蔡启瑞 审

科学出版社

催 化 原 理

黄开辉 万惠霖 著

蔡启瑞 审

科 学 出 版 社

1 9 8 3

内 容 简 介

本书以物质结构理论(化学键理论、分子轨道理论、晶体场理论、配位场理论等)、化学热力学、化学动力学理论为基础从微观上阐述各类均相催化与多相催化作用的原理,同时联系各类催化反应实验事实,以专章论述烃类转化、氨合成等与生产密切相关的重要催化反应问题。此外还介绍了催化剂制备的基本原理以及催化理论的发展状况。可供从事催化工作的科研、技术人员以及大专院校催化专业高年级学生阅读。

催 化 原 理

黄开辉 万惠霖 著

蔡启瑞 审

责任编辑 王 丽 云

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 2 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1983 年 2 月第一次印刷 印张: 18

印数: 精 1—4,000 插页: 精 3 平 2

平 1—3,500 字数: 475,000

统一书号: 13031·2126

本社书号: 2905·13—4

布脊精装 4.05 元

定价: 平 装 3.35 元

序

现代化学工业和炼油工业所遇到的关于催化剂的选择、制备、评价和使用等方面的实际问题,多数涉及到催化作用的基本原理,因而一本联系现代工业催化反应和催化剂方面的实际、介绍催化原理的书,应是催化工作者所普遍需要的读物。本书就以此作为努力目标。主要内容是介绍目前工业上重要的催化反应中催化剂的作用原理及其所需的一些基础知识。

由于催化作用力的本质是化学作用力,而这种作用力的表现形式是催化剂对反应中有关化学键断裂和形成的促进作用,特别是络合活化作用,所以在定性地讨论催化作用原理时,原子轨道和分子轨道(特别是前沿轨道)的微观图象、对称性以及它们之间的能量关系图等已成为越来越广泛使用的语言。不仅如此,量子化学方法在催化研究中的应用也越来越多了。而且,要了解作为催化研究重要实验工具的波谱、光谱、能谱等方法的基本原理,也需要一些量子化学知识。晶体场和配位场理论的概念对于理解配位对称性和配位体对催化活性的调变作用亦有用处。所以本书第二章对催化工作者接触较多的原子轨道和分子轨道的由来、意义和简单应用以及晶体场和配位场理论模型,催化研究中较常采用的分子轨道近似方法的梗概等作了初步介绍。考虑的对象是那些尚无这方面基础的从事催化工作的读者,而对于具有一定结构化学和量子化学素养的读者来说,则可在在此基础上进一步钻研。

催化作用机理的阐明可以提供指导催化剂的研制和使用等方面的情报。例如,通过对催化重整反应的深入分析,揭示了重整催化剂具有金属中心和酸中心的双功能(即加氢-脱氢功能和异构化功能)性质。基于这一认识,人们发展了稳定性好的双金属(以至多金属)合金催化剂,并采用浸渍 HF 等方法来控制载体酸度,从而,

大大提高了催化重整过程的效率。又如,在对烯烃的 Ziegler 聚合进行深入研究的基础上, Natta 等提出了阴离子配位机理概念,并发现 α -烯烃聚合产物的定向度与催化剂的相结构有关:以片状结晶的 α - TiCl_3 的定向性最好。这一研究成果不仅指导了 α -烯烃定向聚合催化剂(包括高效催化剂)的研制,而且还推广到二烯烃定向聚合等领域中去。因此,我们在本书中试图主要从微观方面去阐述催化作用的基本原理,即以催化反应和催化剂作用机理的讨论为重点内容。

第三章从均相催化入手,以络合催化为重点,开始转入催化作用原理的讨论,而不是按照一般的写法先从吸附和多相催化作用下笔。如上所述,这是因为均相催化体系比较简单,研究结果比较明确,而在催化作用力的本质上又与多相催化、金属酶催化基本上是一致的,对反应分子的活化机理有许多共同之处。因此,这样的安排可能比较符合先易后难、先简后繁、由此及彼、触类旁通的原则。

第四章介绍吸附和多相催化反应动力学。与其它译著有所分工,这里没花太多笔墨去介绍有关吸附的一些经典概念,而是着重介绍化学吸附态及其成因的微观方面的一般性概念,指出了均相络合作用与吸附作用的某些关联,为学习多相催化作用原理打下初步的基础。

从第五章开始,将以生产实际中重要的催化反应及催化剂类型为例,用四章的篇幅介绍多相催化作用原理,即固体酸碱催化、多相络合催化、复氧化物催化和金属催化反应的催化作用原理。注意从特殊到一般,力求从大量的现代实验事实概括出重要催化作用概念,并联系工业实际。有关的催化剂固体结构知识、物理化学性能及必要的固体物理学知识,因限于篇幅,将结合有关章节予以简介,这样叙述可能便于读者将基础理论应用于具体催化实际。

第九章介绍催化剂的制备,重点阐述制备原理而不是制备工艺。

综上所述,本书在写法上是侧重结构、侧重机理,在内容上则

力求反映当前催化化学研究的实验事实以及一些带有倾向性的成果,厚今薄古.因此本书可作为具有大专毕业水平的催化工作者的研究参考用书,也可作为高等院校催化专业的教学参考书.

本书在敬爱的周总理关于加强自然科学基础理论工作的指示鼓舞下,于1973年8月拟定了编写大纲;1974年夏,写出了初稿,并在1974—1975年度的教学中试用.在通过教学实践检验的基础上,我们对大纲及初稿进行了较大幅度的修改,于1975年夏至1976年初完成了第二稿,随即在教学中第二次试用.终于在“神州九亿争飞跃”的科学春天里,完成了第三稿.由于催化学科发展十分迅速,因此,在即将付梓之际,又进行了一番修改、删节和补充,写成目前的第四稿.本书第一至四章由万惠霖编写,其中第一章曾经蔡启瑞教授改写;第五至九章由黄开辉编写.

书中适当反映了厦门大学催化教研室和研究室的科研成果,特别是关于络合催化理论方面的研究成果.因此,从这个意义上来说,本书是全室同志集体智慧的结晶.作者的老师蔡启瑞教授主持了大纲的拟订工作,指导和帮助作者汇集和取舍了部分资料,详细审阅了全稿,并亲自动手改写了个别章节.本书能够出版,是与蔡启瑞教授倾注的心血分不开的.何淡云等同志参加了初稿的部分工作.作者在此谨向以上同志致以诚挚的谢意.

由于作者水平较低,虽经几次修改,但每次落稿时都较仓促,且由于催化进展日新月异,遗漏、错误和不当之处在所难免,衷心希望有关专家和读者批评指正.

黄开辉 万惠霖

1982年2月

目 录

第一章 催化剂和催化作用	1
一、化学反应的速度与活化能概念.....	1
二、催化剂与催化反应的重要性.....	2
三、催化剂和催化反应的类型.....	4
四、催化剂的作用.....	7
五、从氨合成催化剂研究的进展看催化学科的发展.....	8
参考文献	15
第二章 化学反应——化学键的形成与断裂	17
一、化学键的形成与断裂.....	17
二、原子轨道和络合物的晶体场理论模型.....	19
(一) 原子轨道	19
(二) 晶体场理论模型	26
三、LCAO 分子轨道法概要和配位场理论模型.....	34
(一) LCAO 分子轨道法概要.....	34
(二) 络合物的配位场理论	66
(三) 过渡金属络合物中的 $\sigma\pi$ 配键	72
附录(一) CNDO 方法.....	80
附录(二) 自洽场 X_α 多重散射波(SCF- X_α -SW)方法.....	89
参考文献	92
第三章 均相催化作用	94
一、酸、碱催化作用	94
(一) 酸、碱定义和性质	94
(二) 均相酸、碱催化作用	99
二、配位络合催化作用.....	108
(一) 与催化作用有关的过渡金属络合物的一些重要性质 和反应	111

(二) 催化加氢	126
(三) 炔类加合反应	134
(四) 羰基合成	137
(五) 烯类、二烯类聚合和定向聚合	144
(六) 烯类氧化取代反应	156
(七) 烯炔歧化	163
(八) 均相络合催化作用小结	171
三、自由基引发催化作用	180
(一) 自由基的催化引发	181
(二) 催化剂对链增长和链终止反应的影响	183
参考文献	183
第四章 吸附和多相催化反应动力学	185
一、化学吸附	186
(一) 物理吸附、化学吸附及其鉴别	186
(二) 化学吸附态	191
(三) 各种吸附态的可能成因	207
(四) 化学吸附在多相催化反应中的应用	218
二、多相催化反应动力学	225
(一) 吸附等温式	225
(二) 吸附和脱附速度方程	233
(三) 多相催化反应动力学方程的建立	235
(四) 多相催化反应动力学方程的应用	246
附录(一) Freundlich 方程的推导	255
附录(二) Темкин 推广式的推导	256
参考文献	260
第五章 固体酸、碱催化作用	262
一、典型固体酸催化反应及催化剂示例	263
二、烃类的酸催化反应及正碳离子机理	268
(一) 烷烃分子活化的几种方式及烷烃的酸催化裂解	268
(二) 烯烃的酸催化反应	273
(三) 其他烃类的酸催化反应	276
(四) 正碳离子机理小结	280

三、酸中心的检验及其本质	283
(一) 酸中心类型及其检验	283
(二) 表面酸中心强度的测定	290
(三) 酸中心表面密度的测定	292
四、酸中心与催化活性、选择性的关系	293
(一) 酸中心类型与催化剂活性、选择性的关系	293
(二) 酸中心强度与催化剂活性、选择性的关系	296
(三) 酸中心表面密度与催化活性的关系	297
五、分子筛沸石催化剂的催化作用	299
(一) 分子筛沸石的命名	299
(二) 分子筛沸石的结构简介	301
(三) 分子筛催化剂的催化作用特点	309
(四) 分子筛催化剂的酸中心的结构与本质	314
六、固体碱催化反应机理	320
参考文献	323
第六章 过渡金属化合物固体催化剂催化作用(I)配位络合催化作用	327
一、过渡金属化合物固体催化剂配位络合催化反应及催化剂类型示例	327
二、乙烯线型聚合及丙烯等规定向聚合机理	331
(一) 低压聚乙烯 Ziegler 型催化剂	331
(二) 低压聚乙烯高效负载型钛系催化剂	333
(三) 乙烯中压聚合 Phillips 型氧化铬/硅胶催化剂及乙烯气相聚合环戊二烯铬/硅胶催化剂	334
(四) 丙烯的定向聚合及第三组分的作用	339
三、乙烯氧化取代催化作用机理	348
(一) 乙烯气相合成乙酸乙烯酯 Pd-Au-KOAc-SiO ₂ 催化剂催化作用机理	348
(二) 乙烯气相合成乙醛催化剂作用机理	353
四、烯烃歧化或复分解负载型钨钼系催化剂	356
五、乙炔合成苯固体催化剂作用机理	357

六、均相络合物催化剂的固相化.....	360
参考文献	361
第七章 过渡金属化合物固体催化剂催化作用(II) 复氧化物	
物催化剂配位络合电子迁移催化作用.....	363
一、过渡金属复氧化物催化剂类型及催化反应示例.....	363
二、钒系复氧化物催化剂及其在各类反应中的作用机理	
.....	373
(一) V_2O_5 , $V_2O_{4.5}$ 的结构.....	373
(二) 二氧化硫氧化作用机理	376
(三) 芳烃、 C_4 烃选择氧化制顺酐、苯酐.....	379
(四) 烃类选择氧化反应钒系催化剂中助催化剂的作用问题 ...	386
三、钼铈系复氧化物催化剂及其在各类反应中的	
作用机理.....	390
(一) 氧化钼-氧化铈系催化剂的结构简介	390
(二) 丙烯氧化合成丙烯醛	392
(三) 丙烯氨氧化合成丙烯腈	396
(四) 丁烷、丁烯的氧化脱氢	402
(五) 钼铈系七组分催化剂助催化剂的作用问题	406
四、氧化钴-氧化钼临氢脱硫催化剂作用原理	408
五、尖晶石型复氧化物催化剂作用原理.....	412
(一) 乙基苯脱氢制苯乙烯铁铬系催化剂作用原理	412
(二) 一氧化碳变换反应及氧化铁系复氧化物催化剂	
作用原理	414
六、半导体催化剂催化作用电子理论.....	418
七、复氧化物催化剂中的电子迁移与催化活性.....	425
八、氧化物表面 $M=O$ 键能与催化剂活性、选择性.....	429
参考文献	434
第八章 金属催化剂催化作用.....	437
一、金属催化剂重要类型及重要催化反应示例.....	437
二、乙烯环氧化催化作用.....	441

(一) 乙烯环氧化工业催化剂	441
(二) 乙烯环氧化反应机理	445
(三) 乙烯环氧化中助催化剂、促进剂的作用及新型催化剂	447
三、氨合成催化剂催化作用	451
(一) 合成氨催化剂简况	451
(二) 熔铁催化剂的结构	452
(三) 各种助剂的作用及含量的最佳值范围	456
(四) 氨合成铁催化剂活性中心模型及其作用机理	461
四、烃类催化重整催化剂作用原理	467
(一) 催化重整反应及重整催化剂	467
(二) 烃类(烷、烯、环烷、芳烃)在过渡金属上的吸附态 及烃类脱氢	473
(三) 催化重整作用机理	478
五、其他重要类型金属催化剂简介	483
(一) 镍系催化剂	483
(二) 裂解气中炔烃选择加氢催化剂	486
六、金属催化剂的电子迁移、 d 空穴与催化活性	489
七、多位理论的几何因素与能量因素	493
八、对多位理论及电子理论的评价	503
参考文献	508
第九章 催化剂制备基本原理	511
一、催化剂制备一般方法及其孔结构形成的特点	512
二、孔结构、表面积与催化剂性能的关系	516
三、晶状沉淀过程及晶粒大小的控制	518
四、胶状沉淀过程分析及胶粒大小的控制	523
五、影响相结构的若干因素	530
六、均匀沉淀法与超均匀沉淀法	537
七、负载型催化剂的制备	539
八、沉淀的洗涤、过滤与干燥	546
九、催化剂的成型	551

十、催化剂的煅烧与活化.....	554
十一、热熔融法简介.....	558
十二、均相催化剂的多相化——化学交联法.....	559
参考文献	564

第一章

催化剂和催化作用

一、化学反应的速度与活化能概念

化学是物质在分子、亚分子水平进行变化的科学。在化学变化的微观过程中,起反应的分子发生电子云的重新排布,实现化学键的形成和(或)断裂,而转化为反应产物。在化学键的破旧立新过程中,往往需要一定的活化能(E_a)。如果活化能比较大,而反应温度又比较低,则根据 Boltzmann 分布,仅有很少数的一部分反应分子能获得足够的能量(即活化能),成为活化分子而参与反应。按 Arrhenius 经验方程

$$k_r = Ae^{-E_a/RT} \quad (1-1)$$

这时反应一般是非常缓慢的。

采用过渡状态理论的说法,每个反应体系总是沿着它所能选择的最省力的一条反应途径进行反应。这条反应途径相应于反应体系位能面上的一条狭谷。但在这条反应途径上,一般还得爬过一个(或主要的一个)位能高坡,即狭谷中位能最高的地方。处在这个位能高坡顶峰的反应体系,称为该体系的过渡状态,或过渡状态活化络合物。根据微观可逆性原理,正向反应和逆向反应总是沿着相同的一条反应途径,按相反的方向进行的,中间经过相同的过渡状态。设想在绝对温标的零度进行能量高低的比较,这时除了零点振动以及导致过渡状态活化络合物反应的那一维振动而外,分子的其他振动、转动、平动已被冻结,过渡状态与始态、终态的能量差,分别就是正向、逆向反应的活化能。按过渡状态理论,如果知道过渡状态以及始态、终态的结构,原则上是可以运用量子力学和量子统计力学原理,估算出正向反应和逆向反应的速度常数的:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (1-2)$$

其中 $\Delta S^\ddagger$ 和 $\Delta H^\ddagger$ 分别为反应的活化熵和活化焓, $\Delta H^\ddagger$ 与 E_a 相近。到达化学平衡位置时, 正向反应与逆向反应速率相等; 化学平衡常数为两个速度常数之比(对基元反应):

$$K = \bar{k}/\tilde{k} \quad (1-3)$$

二、催化剂与催化反应的重要性

活化能这道“能障”的存在, 使许多远离平衡位置、因而具有自发进行变化倾向的反应体系, 反应得非常缓慢, 有的甚至处于介稳状态。从某种意义来说, 幸好是这样, 否则这个丰富多彩的有机物质世界, 包括我们这些血肉之躯在内, 在大气中氧的作用下, 早已“灰飞烟灭”了。

但在利用化学反应进行生产时, 由于存在着活化能, 常常需要解决化学反应速度的提高问题。而这往往不是单靠提高反应温度所能解决的。这是因为: 1) 如果正向反应是个放热反应, 则逆向反应的活化能大于正向反应的活化能, 反应温度的提高比较地更有利于逆向反应速度的提高, 这就使得正向反应可能达到的程度为不利的化学平衡位置所限制; 2) 如果反应体系有几个可能的反应方向, 提高温度则主、副反应速度都加快了, 有的副反应甚至可能加快得更厉害, 造成主要产物得率的降低和分离提纯的困难。

催化剂的使用是提高反应速度和控制反应方向最有效的办法。催化剂能大幅度地提高化学反应的速度, 而本身不在主反应的化学计量式中反映出来。事实上, 催化剂是借化学作用力参与反应而起催化作用的; 不过, 在完成促进每一次的反应之后, 它又恢复到原来的化学状态, 因而能循环不断地起催化作用。催化剂的暂时介入反应, 使反应体系始态与终态之间由于增加了化学因素而改变了位能面的结构和位能狭谷的地形地貌, 因而有可能选择一条更为省力的新的反应途径进行变化。一般反应步骤和狭谷中

位能高坡数目增多了,但是其中主要的,即最高的一个位能高坡,比未加催化剂前狭谷的位能高坡还来得低,因而反应能够省力地快速进行(图 1-1)。逆向反应也按同样的比例加快进行, $K = \bar{k}/\bar{k}$

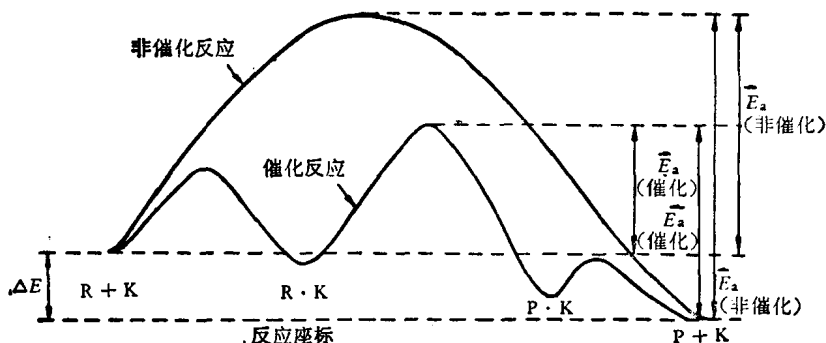


图 1-1 催化反应与非催化反应的活化能

R, P, K 分别代表反应物,反应产物和催化剂;纵坐标为体系能量坐标。

维持不变;这是因为催化剂既恢复到原来的状态,就不能对体系的 ΔE 和标准自由能变化 ΔZ° 产生影响,即催化剂不能影响化学平衡的位置。如果催化剂对于副反应的活化能不产生影响或影响不大,则这种催化剂的催化作用具有专一性,或较高的选择性,并因此能有效地控制反应的方向。

例如,高沸点的石油馏分含有大分子烃类以及硫、氮化合物等杂质,使用各种奇妙的炼油催化剂,如分子筛、硅酸铝裂化催化剂,钴-钼、镍-钨系氧化物、硫化物加氢脱硫、脱氮精制催化剂,多金属重整催化剂等,就能对原料进行裁接和净化,按需要多快好省地生产出各种优质油品,如高辛烷值的优质汽油,航空煤油,动力柴油,或苯、甲苯、二甲苯等。又如,一氧化碳与氢气混合,原有自发加氢的倾向,但由于活化能比较大,虽加热到几百度,加压到几十、几百大气压,反应仍然非常缓慢。但如果使用铜-锌-铝氧化物催化剂,铁-碱催化剂,铑系络合物催化剂,镍系催化剂,钴系、铁系催化剂,氧化钨系催化剂,或钨系催化剂,就可分别制得甲醇、高级醇类、乙

二醇、甲烷、人造汽油、异构烃汽油，或高分子量的石蜡。在控制反应方向和产物结构方面，也有不少非常突出的例子。例如，使用 Ziegler-Natta 型催化剂，使异戊二烯定向聚合为人工合成天然橡胶，顺式结构可达到 98%；使用铈-磷系旋光性络合物加氢催化剂以生产左旋多巴，左旋异构体选择性可达到 90%。

催化可划分为生物催化与非生物催化两大领域，后者可简称为化学催化。但这并不意味着生物催化主要不是化学作用。生物体内有千百种生物催化剂——酶，在司理着生物的新陈代谢、营养和能量转换等许多催化过程，它们具有比一般化学催化剂高得多的催化活性和选择性。生物催化的高效性是亿万年进化的结果，是化学催化模拟的榜样。

化学催化发展是人类生产斗争和科学实验的结果。现代炼油工业和化学工业的生产，百分之八十以上使用催化过程。化学能源的开发和工业三废污染的消除，也都离不开催化剂。先进的工业国用催化过程生产出来的产品产值，达到国民经济总产值百分之十以上，随着合成材料的迅速发展，这个比重还在增加。由此可以看出催化剂和催化过程的重要性。

三、催化剂和催化反应的类型

化学催化又可分为均相催化和多相催化两大类型。如催化反应在某一均匀的物相(如气相或液相)之内进行，其催化体系称为均相催化体系；若催化剂和反应物属不同物相，且催化反应在其相界面上进行，这样的催化体系是多相催化体系。多相催化中最重要的是使用固体催化剂的体系，如上面提到的炼油催化剂和水煤气合成催化剂，大多数是固体催化剂。

催化剂的发现，过去基本上都是通过大量的配方试验摸索出来的，现在也还是需要配方试验，还得“炒炒菜”。不过，现在已经有了比较科学的“菜谱”了，这“菜谱”就是通过大量实践经验总结出来的催化剂制备规律，以及有一定的机理依据的催化剂与催化

反应分类。因而，催化剂的研制工作盲目性已经大大减少了；对于某些类型的反应，正在建立催化剂分子设计的科学基础。

均相催化体系的催化剂，可分为包括 Lewis 酸、碱在内的酸、碱催化剂和可溶性过渡金属化合物（盐类和络合物）催化剂两大类；此外还有一些零散的催化剂，如 I_2 、NO 之类的少数非金属分子催化剂。均相催化剂是以分子或离子水平独立起作用的，活性中心性质比较均一，与反应物的暂时结合比较容易用光谱、波谱以及同位素示踪方法，进行检测和跟踪；催化反应动力学方程一般也比较不复杂，因而相当多的均相催化反应的动力学及机理已经研究得比较清楚了。大量实验事实表明，有机化合物的酸催化反应一般是通过正碳离子机理进行的；而过渡金属化合物催化剂在均相催化反应中所起的作用，多数情形是通过络合，使反应分子（或反应分子之一）中要起反应的基团变得比较活泼（络合活化），例如产生极化作用或形成络合着的自由基，使其能在配位上进行反应而转化为产物；这就是所谓的络合催化或配位催化。还有少数情况，其中催化剂是通过引发自由基型的反应并不断再生而起催化作用的。

工业上重要的固体催化剂可粗分为四大类型：即 1) 固体酸、碱，绝缘体氧化物；2) 负载在适当的载体上的过渡金属盐类、络合物；3) 半导体型过渡金属氧化物，硫化物；4) 过渡金属和 IB 族金属催化剂。第一大类中的酸催化剂和绝缘体氧化物对有机反应所起的作用，多数情形与均相酸催化一样，即促进正碳离子机理的反应。第二大类催化剂与均相络合催化剂也有明显的对应关系，有的本来就是均相络合催化剂加上载体而实现多相化的。对第三大类催化剂来说，当反应不需要电子传递（非氧化还原型的反应，或当两种反应物电负性相差不大），不依赖于氧化物、硫化物催化剂的半导性时，则这时过渡金属氧化物、硫化物催化剂所起的作用与第二大类，即过渡金属盐类或络合物所起的作用应该没有太大差别。例如，在烯烃、炔烃的聚合、歧化和某些加成反应中所起的作用。但在氧化还原催化反应中的电子传递和氧离子迁移，以及在