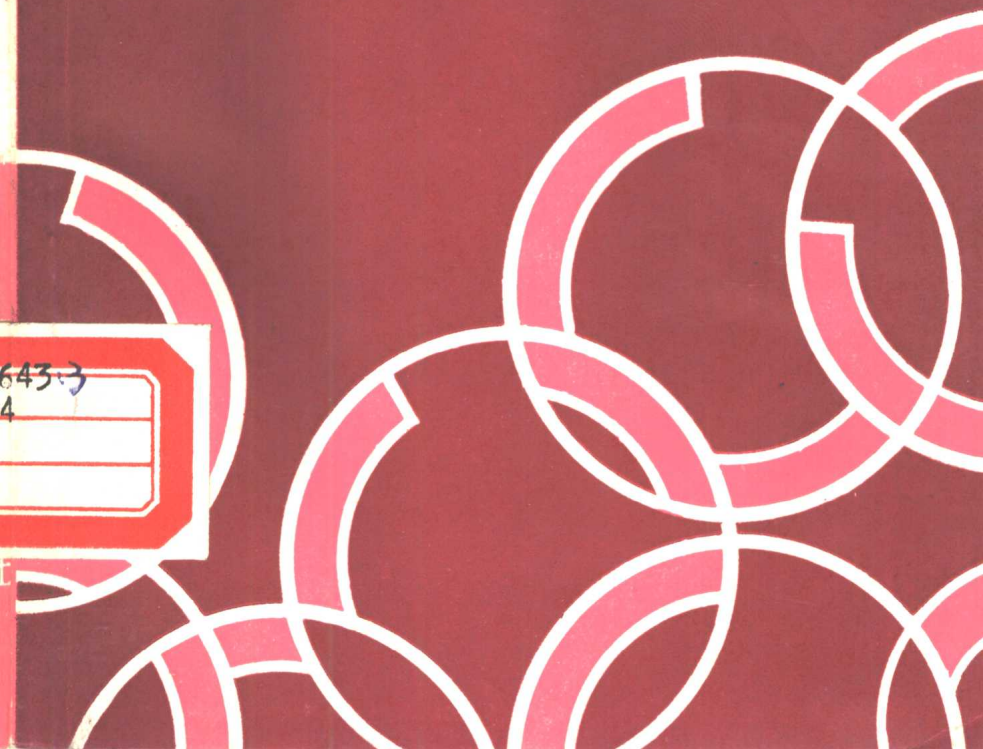


段世清 译

多相催化概论

格·布莱湄尔 著
卡·帕·薇兰德
四川大学出版社

643.3
4



内 容 提 要

本书介绍多相催化各个方面的物理及化学基础(包括表面结构, 吸附, 多相催化反应速度, 动力学方程及扩散), 各种催化剂的性质及理论解释(固体氧化物, 金属及半导体, 合金催化剂等), 并用工业中最重要的催化反应作为例子(C_3 芳烃异构化, 选择性氧化, 氨合成, 双功能催化剂, 重整反应等)。本书还介绍了现代催化剂研究中的最新实验方法(红外、紫外及可见光谱, 顺磁共振, 离子及电子显微镜, 慢电子衍射, 光电子能谱等)。

本书可供大中专学生作为催化课程的教学参考书, 也可供实际催化研究人员、工程师参考。

多 相 催 化 概 论

路·布莱渥尔 著 段世清 译
卡·帕·薇兰德

四川大学出版社出版发行 四川省新华书店经销
华西医科大学印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 6.06 字数119千
1989年7月第一版 1989年7月第一次印刷
印数: 0~1 0 0 0 册

ISBN 7-5614-0216-3/O·38 定价: 2.20 元

俄译者说明

多相催化在许多工业领域中，例如，在化学、石油炼制和石油化学工业，以及医药和食品工业中起着决定性的作用。在这些领域中针对催化作用的理论问题以及个别催化剂的改进问题进行着广泛的研究。因此，有关催化剂和催化反应的资料与日俱增。但不少的书籍只涉及某几个催化反应或某一类催化剂。除这些专著外，还应当出版一些篇幅不大的，入门性的教科书。这些书籍既能帮助那些初步涉及这个学科领域的读者，不致陷在细微末节之中，又能帮助专家对研究催化剂和催化反应的某些新方法的可行性进行评估，并把他熟悉的领域和其它领域作对比。

本书是介绍多相催化的物理化学方面，在材料的安排上合乎逻辑的顺序：从基本概念到催化剂表面结构以及吸附质点的研究方法，从这些资料和多相反应动力学到反应机理和催化剂活性中心的概念。所研讨的这些问题主要是以工业上重要的催化反应为例。

本书反映了作者本人的研究成果，其所介绍的材料选择恰当、概念准确，这是由于作者多年来洛伊纳—梅泽在堡（Лейна—Мерзебурге），卡尔·绍尔莱梅（Карлшорлеммер）高等工业学院从事多相催化的教学所积累的经验的结果。作者渊博的学识、简明阐述催化理论的本领以及对教学法的深入研究，使得这本篇幅不大的书能对大学生、研究生、工厂实验室和科学研究所的工作人员都有裨益。

华·格梁日诺夫（В·Грязнов）

俄 文 版 前 言

未必能找到这样的化学家，他在业务活动中不用催化的基本概念。想一想催化方法在苏联教学和科学研究中所起的作用。苏联建立了许多理工科大学，它们在发展化学这个领域作出了重大的贡献。

近年来我们和这些大学的许多学者共事，知道他们研究水平很高，因此我们特别高兴“和平”出版社将我们的书翻译成俄语。祝读者好！

特别感谢翻译的发起人奥·阿·莱乌多夫（О.А.Рейт ов）和哈·马·明纳契夫（Х.М.Миначев）院士，译者华·马·格梁日诺夫（В.М.Грязнов）教授，同时我们还要感谢那些使我们消除德文版某些缺点的人们。

格·布莱湄尔（Г.Бремер）

卡·帕·薇兰德（К.П.Вендландт）

目 录

第一章	绪论	(1)
第二章	表面, 孔度和结构	(10)
2.1	比表面	(10)
2.2	孔度和结构	(16)
2.3	载体上催化剂组分表面积测定	(21)
第三章	吸附作用和化学吸附	(23)
3.1	吸附热	(24)
3.2	吸附等温线	(29)
3.3	化学吸附中的物理和化学过程研究	(30)
3.3.1	红外光谱	(30)
3.3.2	紫外和可见光谱	(32)
3.3.3	电磁共振波谱	(33)
3.3.4	离子和电子显微映像	(33)
3.3.5	热脱附	(34)
3.3.6	慢电子衍射研究法	(35)
3.3.7	光电子能谱	(37)
3.3.8	其它研究方法	(39)
第四章	多相催化反应速度	(41)
4.1	概论和定义	(41)
4.2	表面反应是限制步骤	(44)
4.2.1	单分子反应 $A \rightarrow R$	(44)
4.2.2	双分子反应 $A + B \rightarrow R$	(46)
4.2.3	表面反应活化能	(49)

4.3	霍根 (Хоуген) — 华生 (Уотсон) 动力学方程.....	(51)
4.4	稳定性原理.....	(54)
4.5	指数型动力学方程.....	(55)
4.6	动力学数据的确定.....	(56)
4.6.1	实验室反应器.....	(56)
4.6.2	动力学数据的分析.....	(58)
4.6.3	自由焓的线性关系.....	(63)
4.6.4	催化活性的比较补偿效应.....	(64)
第五章	扩散和反应	(68)
5.1	外扩散.....	(68)
5.1.1	轴向扩散.....	(70)
5.1.2	催化剂填充层流体分布.....	(70)
5.2	内扩散.....	(71)
5.2.1	分子扩散.....	(71)
5.2.2	克努森 (Кнудсен) 扩散.....	(72)
5.2.3	表面 (Фольмеровская) 扩散.....	(73)
5.2.4	孔径与分子直径可相比较时孔内扩散.....	(74)
5.3	扩散对反应速度的影响.....	(75)
5.3.1	扩散对反应级数的影响.....	(76)
5.3.2	扩散对实验确定活化能的影响.....	(77)
5.3.3	扩散对选择性的影响.....	(78)
5.4	估计内扩散影响的判据.....	(80)
5.5	催化剂颗粒内的温度梯度.....	(81)
第六章	具有表面酸性的固体氧化物催化剂	(82)
6.1	氧化物表面的功能基团.....	(82)
6.1.1	SiO_2 上的表面基团.....	(82)
6.1.2	Al_2O_3 上的表面基团.....	(85)

6.2	氧化物催化剂的酸性中心	(87)
6.2.1	氧化铝	(87)
6.2.2	伦琴无定形硅铝胶	(88)
6.2.3	沸石	(91)
6.3	功能团和催化作用	(96)
第七章	金属和半导体催化的电子理论	(104)
7.1	金属价键理论	(104)
7.2	金属能带模型	(106)
7.2.1	利用能带模型说明金属的状态	(106)
7.2.2	岛津 (DaygeH) 理论	(109)
7.3	半导体能带模型	(110)
7.4	现代化学键理论在吸附和催化作用问题的应用	(117)
7.5	合金催化剂	(120)
第八章	多相催化中的几何和能量因素	(123)
8.1	几何因素	(123)
8.2	能量因素	(130)
第九章	一些催化反应	(135)
9.1	C ₈ 芳烃的异构化	(135)
9.2	选择性氧化。邻二甲苯的氧化	(140)
9.3	氨合成	(146)
9.4	乙炔与氯化氢反应	(153)
9.5	双功能催化剂	(157)
9.5.1	双功能催化剂的作用本质	(157)
9.5.2	重整反应	(159)
文献		(169)
一般文献		(180)
补充文献		(183)
符号		(185)

第一章 绪 论

化学家在最初系统地科学地研究时，就已碰上值得注意的、开始时觉得奇怪的现象——某些物质对一系列反应有影响，但本身好像没有参加反应。属于这样的反应有：稀酸参加下淀粉转化为糖（帕尔明蒂（Парментье）1781）和乙酸乙酯的皂化反应（舍莱（Шееле）1797）。在粘土上醇脱水（普里斯特林（Пристли）1783，戴赫曼（Дейхманн）1797），一氧化氮对二氧化硫氧化的影响（德索里（Дезори），克列曼（Клеман）1806）。在不同固体影响下过氧化氢和氨的分解（泰纳尔（Тенар）1813—1818）。室温时铂存在下，烃氧化为CO和H₂（德维（Дэви）1817，多贝赖涅尔（Доберейнер）1821）。

米特捷里赫（Митчерих）首先发现了所有这些现象的共同特点，综合这些特点提出了“接触作用”的概念。几乎同时，1835年别尔车里乌斯（Берцелиус）在自己的经典著作中研究了当时已知的有关催化反应的零星事实，提出存在来自某些物质——催化剂的某种“催化力”^{*}的观点。

本世纪初曾经从反应动力学的观点解释了催化过程。奥斯特瓦尔特（Оствальд）和鲍登史坦（Боденштейн）的动力学研究，以及范特（Вант）—荷富（Гофф）的著作起

^{*} 别尔车里乌斯（Берцелиус）利用此概念只是为了说明现象，而不是为了从本质上解释它。

了特殊作用。按照奥斯特瓦尔特 (Освальд) 的定义, 催化剂是这样的物质: 不会成为化学反应的最终产物, 而只是改变了化学反应速度。催化剂只加速热力学允许进行的化学反应, 任何增加正反应速度常数也增加逆反应速度常数。因此, 在催化剂的作用下, 不破坏热力学平衡。某些反应均可以参与不同的反应, 生成不同的产物。选择相应的催化剂可以有利于几个可能反应途径中的一种途径, 保证所希望的反应选择性。

与化学反应分为均相和多相的相似, 催化反应也分为均相催化和多相催化。多相催化是催化剂和反应物处于不同的相, 而且反应发生于这些相的界面, 今后主要集中注意在气体或液体与固体催化剂相互作用过程, 它具有重大的实际意义。

象物质的相互作用可能性有多种形式一样, 固体和吸附在它上面的分子相互作用也有多种形式。因此现在没有, 显然将来也不会有尽善尽美的催化理论。而现在进行的研究有助于加深某些催化反应机理的认识。如果说过去寻找个别催化剂是纯粹靠经验, 哈保 (Габер) 在寻找合成氨第一个工业催化剂时, 研究了近两万种不同的物质, 那么近代催化反应的知识给出了选择催化剂的科学准则并指出建立有效的催化体系的方法。

有巨大工业价值的第一批应用催化剂的反应在上世纪就已制定: 硫酸镁上氯化氢氧化制氯(迪孔 (Дикон) 反应), 二氧化硫在铂上氧化。在后一种反应中贵金属铂很快被氧化铁所代替。从二十年代开始至今使用的是负载催化剂 V_2O_5 — K_2SO_4 。在德意志民主共和国最近将用氧化钒为基的更

活泼的催化剂来替代。1913年，在柳维格斯哈芬（Людвигсхафен），1916年，在梅尔泽堡（Мерзебург）的莱茵（Лейн）工厂，用哈保（Габер）—保施（Бош）法，以铁催化剂建成第一个合成氨装置，同时生产硝酸钾所必须的一氧化氮已经在铂网上由氮的氧化制得。在二十年代制定了获得高质量的发动机燃料、润滑材料和石油化学产品的合成的催化反应。从1940年古德累（Гудрь）的研究使催化裂解代替了热裂解。

1950年石油化工以更大的规模引入重整、加氢精制和加氢裂解。按照玻累斯柯夫（Боресков）的估计，当前近70%的化学产品都是通过催化的方法得到，而在现代化的工厂，用这种方法生产的产品数量已接近90%。

表1列出一些对化学工业有意义的多相催化反应。

由表1资料可以作出共同的结论，半导体性质的氧化物和金属可催化氧化—还原反应。具有酸性（碱性）表面基团的固体对那些按酸碱机理进行的反应有催化活性。多相催化反应可能的机理及固体催化剂上相互作用方式将在6—8章讨论。

为了了解多相催化反应是如何进行的，必须研究一系列的因素。一般说来，固体催化剂上的反应速度可用下列方程来描述：

$$\gamma = \gamma_s S = A e^{-E_A/RT} F(c) \quad (1.1)$$

此处 γ —反应速度； γ_s —单位表面积上的反应速度； S —催化剂表面积； A —体现反应物与催化剂相互作用几率的指数前因子； $F(c)$ —代表浓度对反应速度影响的函数； E_A —

表 1 多相催化反应

反 应	催化剂	反应温度, K
酸性和碱性氧化物上的反应		
烃的裂解	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MgO/SiO_2	700—830
甲醇或二甲醚使甲苯烷基化为二甲苯	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	520—620
烯烃水合制醇 (例如, 甲醇和异丙醇)	SiO_2 或活性炭上负载 H_3PO_4	570
烯烃的低聚	SiO_2 上载 H_3PO_4	470
烯烃使芳香烃烷基化 (例如四丙烯烷基化苯)	SiO_2 上载 H_3PO_4	470
丁二醇脱水制丁二烯	$(\text{NaPO}_3)_x$	540
脂肪酸与氨反应生成腈 (例如, 己二腈) 以及醇与氨反应生成胺	Al_2O_3	570—670
氧硫化碳的转化	Al_2O_3	420
甲酸使酚烷基化为邻甲苯酚和2, 6—二甲苯酚	MgO	570—670
乙醇制丁二烯 (列别捷夫 (Лебедев) 法)	MgO/SiO_2	670
氧化反应		
苯或正丁烯氧化成顺丁烯二酸酐	载体上负载 V_2O_5	670—720
邻二甲苯或萘氧化成邻苯二甲酸酐	载体上负载 V_2O_5	670—720
二氧化硫氧化成三氧化硫	载体上负载 V_2O_5	670—720
氨氧化成氧化氮	Pt/R_h	1000—1200

续表

反 应	催化 剂	反应温度, K
乙烯氧化成氧化乙烯	Ag	470—520
甲醇氧化成甲醛	Ag	870
丙烯氧化成丙烯醛	载体上负载Cu	620
氯化氢氧化成氯〔奇岗 (Дикон)法〕	载体上负载CuCl ₂	670—720
乙烯或乙烷氧化氯化成1,2- 二氯乙烷	载体上负载CuCl ₂	570
正丁烯化成醋酸	V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	210—570
甲苯氧化氨解成苯甲腈	V ₂ O ₅ /MoO ₃	670—720
丙烯氧化氨解为丙烯腈和异 丁烯氧化氨解为甲基丙烯腈	Bi ₂ O ₃ /MoO ₃ /P ₂ O ₅	670—720
甲烷氧化氨解为氢氰酸〔安 德罗索夫(Андрусов) 法〕	Pt/Rn	1000—1300
加氢和脱氢反应		
炔烃选择加氢成烯烃	Al ₂ O ₃ 上负载Pd	270—320
苯酚加氢成环己醇	Al ₂ O ₃ 上负载Ni	450—520
腈还原成胺(例如, 己二腈 还原成己二胺)	Al ₂ O ₃ 上负载Co或Ni	370—470
丁炔二醇1,4加氢成丁二醇 1,4	Ni/Cu/Cr ₂ O ₃	570
醛成酮加氢成醇(例如, 三 羟基丁醛加氢成丁二醇1,3)	SiO ₂ 上负载Ni	370—420
氢的净化	NiS/WS ₂ /Al ₂ O ₃ CoS/MoS ₂ /Al ₂ O ₃	570—670

续表

反 应	催化 剂	反应温度, K
萘加氢成四氢化萘	Ni	460
油脂的固化 (不饱和脂肪酸的加氢)	Ni	420—470
脂肪酸丁基醚破坏性加氢成脂肪醇	CuO/ZnO	470
菲 茜 尔 (Фишер) - 特罗普斯 (Тропп) 合成 (C ₁₀ -C ₆₀ 烷烃)	Co/ThO ₂ /MgO	470
低压下合成甲醇 (60大气压)	CuO/Cr ₂ O ₃	520—580
高压下合成甲醇 (200—300 大气压)	ZnO/Cr ₂ O ₃	620—670
一氧化碳在高温下变换	Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	620
一氧化碳在低温下变换	Zn/Cu\Cr ₂ O ₃	520
一氧化碳甲烷化	Ni/Cr ₂ O ₃	420
天然气或气油与水蒸汽的重整	CaCO ₃ 上负载Ni	1000—1200
氨的合成	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (+K ₂ O)	700—800
使用分子间氢离子转移法从丙烯醛和异丙醇制丙烯醇	MgO/ZnO	670
醇的脱氢 (异丙醇脱氢制丙酮, 丁醇-2脱氢制甲乙酮, 环己醇氢制环己酮)	ZnO	620—700
乙基苯脱氢制苯乙烯	Fe ₃ O ₄	750—900
烷烃脱氢制烯烃	载体上负载Pt或Pd	650—750
丁烷脱氢制丁二烯	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	820—920

续表

反 应	催化剂	反应温度, K
双功能催化剂上的反应		
重油重整	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 (+\text{F})$	700—840
煤油加氢裂化	$\text{Pd}(\text{Pt}, \text{Ni}, \text{Mo})$ $/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	650—800
正戊烷和正己烷的异构化	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	650—750
正己烷脱氢环化制苯及正庚烷脱氢环化制甲苯	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$)	700—850
间二甲苯和乙苯的异构化	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	700—820
甲苯脱烷基	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	800—900
甲苯歧化为苯和二甲苯	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	700—820
其它多相催化反应		
1) 使用盐做催化剂的反应		
乙炔与氯化氢合成氯乙烯	活性炭上负载 HgCl_2	400—450
乙炔与乙酸合成乙烯基乙炔	活性炭上负载 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	450—500
甲醇与氯化氢制氯甲烷	活性炭上负载 ZnCl_2	520
四氯乙烯脱氯氢处理制三氯乙烯	BaCl_2	500—600
乙炔与甲醛合成丙炔醇的中间产物丁炔醇 _{1,4}	Cu_2C_2	400
2) 络合催化反应(相似于对应的均相反应)		
烯烃的歧化(例如, 丙烯歧化为乙烯和丁烯)	WO_3/SiO_2 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	350—480

续表

反 应	催化 剂	反应温度, K
烯烃的低聚	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	480—600
中等压力下在车列尔 (Ци гдеР) —拉特 (Натт)	$\alpha\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	300
催化剂上乙烯的聚合		

反应活化能。

反应物和催化剂相互作用几率正比于固体表面的大小。因此, 为了比较不同催化剂活性应利用单位面积上的反应速度或者速度常数, 因而必须测定表面积。测定表面积的方法将在第二章介绍。浓度对反应速度的影响将在“动力学”一节(第四章)和“扩散”一节讨论(第五章)。

催化作用最重要的表现是在催化剂的作用下减小活化能。图1是无催化剂的均相反应(曲线1)和存在多相催化剂(曲线2)时反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 能量图。

多相催化反应的第一阶段是分子A吸附于催化剂上同时放出吸附热 q_{ads}, A , 然后发生表面反应, 反应活化能等于 $E_{\text{A, het}}$, 最后反应物B再解吸。参与表面反应的吸附络合物 A_{ads} 的性质(参看第三章)有特殊意义。

由催化反应的能量图(参看图1)可看出, 由于贡献出很大的吸附热, 催化剂表面上分子的吸附非常牢固, 可能提高表面反应活化能 $E_{\text{A, het}}$, 在极端的情况下会阻止反应发生。然而, 吸附是分子活化和进行催化反应所必须步骤, 因而, 高活化的催化体系应该具有最佳的一不是太强或太弱的吸附性能(参看8.2节)。

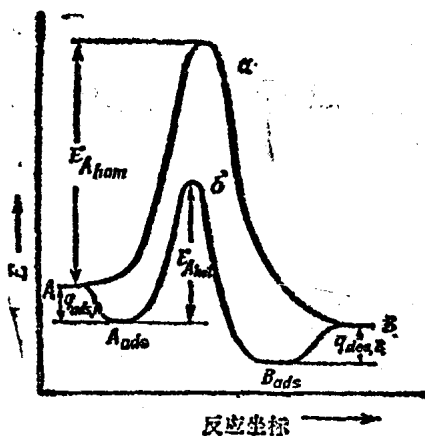


图1 等温均相非催化反应 (a) 和多相催化反应 (b) $A \rightarrow B$ 的简单能量图

$E_{A,hom}$ —非催化反应活化能

$E_{A,het}$ —催化剂表面反应活化能

Q_{ads} , A—物质A的吸附热

Q_{des} , B—物质B的脱附热

假如吸附或者脱附阶段也要求活化，催化反应的能量模式将很复杂的，相应的能垒可能接近表面反应活化能甚至超过它。那时这些阶段将或与表面反应同时决定整个反应的速度（参看4.2，4.8和8.2节）。

第九章将讨论某些工业上重要的催化反应。需要指出的是，研究催化体系应该注意综合各章节中指出的各种因素。

第二章 表面、孔度和结构

2.1 比表面

固体催化剂对反应起作用的是催化剂表面。因此在估计它的活性时，最好用它面积的大小来度量。因而有必要实验测定比表面，即是单位质量催化剂的表面积。在研究催化剂时，一般力求保证单位质量的高活性，其办法是提高单位表面的催化活性以及比表面。固体的多孔结构保证了大的比表面。催化剂颗粒深处孔壁表面形成所谓内表面，在多孔催化剂中内表面是总表面的主要部分。

自然，催化反应过程中只是那些反应物能达到的孔才能被利用，也就是孔径比反应分子有效直径更大的孔。假如孔中分子的扩散比孔壁表面分子反应慢，则催化反应速度减小，对复杂反应可能会改变选择性。因此，有目的地研究催化剂时，必须分析催化剂结构对其性质的影响。

表2列出一些催化剂和催化剂载体的比表面。不同固体表面积可以从每克几十平方米变到几百平方米（米²/克）。比表面决定于许多因素，并且可用添加剂增加比表面，例如将氧化铝加入铁催化剂。不同的晶型具有不同的比表面（ α -Al₂O₃和 η -Al₂O₃），加热处理时因再结晶而减小表面积。

为了确定比表面S的大小，一般测量固体表面形成单分