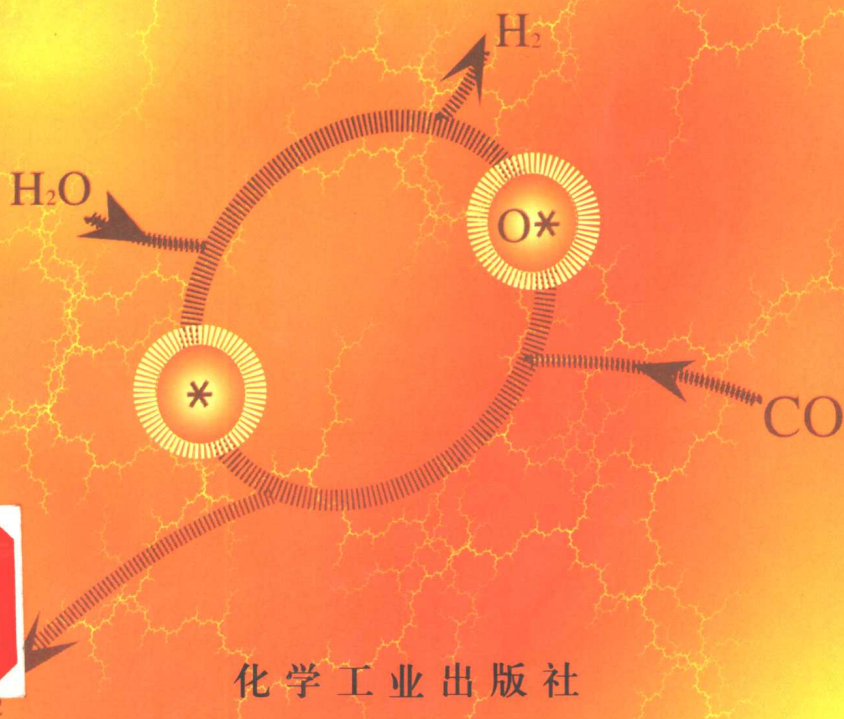




高等学校教学用书

实用催化

高正中 编著



化学工业出版社

高等学校教学用书

实 用 催 化

高正中 编著

化 学 工 业 出 版 社

• 北 京 •

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

实用催化/高正中编著. —北京:化学工业出版社,
1996. 7
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-1624-7

I. 实… II. 高… III. 催化-化学反应工程-高等
学校-教材 N. TQ032

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 05790 号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)
社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

发 行: 新华书店北京发行所
印 刷: 北京市昌平振南印刷厂
装 订: 三河市延风装订厂
版 次: 1996 年 6 月第 1 版
印 次: 1996 年 6 月第 1 次印刷
开 本: 850×1168 1/32
印 张: 11 $\frac{1}{8}$
字 数: 310 千字
印 数: 1—3000
定 价: 14.00 元

序

20 世纪以来,化学工业的品种和规模的巨大增长无不借助催化剂,从世纪初合成氨的工业化、50 年代以后石油化学工业和高分子工业的兴起、乃至 60 年代以后解决环境保护问题都与使用催化剂相关,现代化的化工和石油加工过程约 90%是催化过程。目前,催化剂的用途可分为三大方面:(1)汽车排气净化;(2)矿物燃料加工;(3)化学品制造。催化剂在经济和社会发展中的作用是显而易见的。

催化科学具有跨接多种学科的特点,例如催化剂的合成涉及无机化学、胶体及界面化学、固态化学、金属有机化学、各种化工单元操作等;催化剂的表征涉及结构化学、表面科学、波谱学等;催化过程的研究涉及化学动力学、化学动态学、反应工程学等;催化科学正在多种生长点上蓬勃地发展着。我国自 50 年代开始有催化的系统教学和科研,目前已有 45 所大学和科研单位培养各种学位的催化专门人才,开设催化课程的单位还不止此数。

本书是笔者多年来在大学讲授催化课程的讲义经反复修改而成(听课的有应用化学专业、精细化工专业本科生、物理化学师资班,工业催化专业研究生)。如何在有限的 50 多学时课程内使学生对涉及面甚广的催化科学有一个基本的正确的了解,是笔者在教学实践中努力的目标。

本书主要讨论工业上应用最广的多相催化,共分五章:第一章介绍一些基本概念;第二章对多相催化中起关键作用的一步——吸附进行了较深入仔细的讨论;催化过程的核心问题——催化剂,关于其制备和表征的方法和原理在第三章和第四章作了全面介绍;第五章讨论了催化剂使用中的失活问题。

本书在阐述一些概念和原理时,有意识地介绍了对它们的认识的螺旋发展过程,旨在培养学生树立唯物辩证法的世界观和方法论。在讲

清讲透基本理论、基本概念的基础上,注重与应用的紧密结合。充分注意了与大学前三年课程的衔接。每章附有适量习题,利于学生加深对内容的理解和掌握,并考核自己综合运用所学知识分析问题、解决问题的能力。

书末附有二个附录,附录 I 汇编了从事催化教学和科研、有学位授予权的大学和科研单位名录,一则反映了现状,二则可供有意深造者参考;附录 II 摘介了一些催化剂生产厂,既可扩大学生知识面,又具实用性。最后有主题索引以方便读者。

北京钢铁研究总院瞿存德高级工程师参加了第四章的编写,北京图书馆高瑞晶女士协助资料收集和索引的编写。

本书的出版得到北京化工大学教材建设委员会的支持;北京工业大学李琬教授,北京化工大学焦书科教授、王作新教授,北京化工研究院李雨芳高级工程师都曾给予关心、帮助和支持,在此表示衷心感谢。

高正中

1996 年 1 月

内 容 介 绍

本书是作者多年来在大学讲授催化课程的讲义经反复修改而写成。共分五章：概论；催化中的吸附作用；催化剂制备；催化剂表征和测试；催化剂失活。书中对多相催化的吸附作用进行了较深入仔细的讨论，以使读者建立正确的基本概念；对催化过程的核心问题——催化剂，关于其制备和表征的方法和原理作了全面介绍，其中涉及新概念的内容讨论较细。在讲清讲透基本概念、基本理论的基础上注重与应用的紧密结合。

本书与大三前的课程有很好的衔接。每章附有适量习题，以考核学生综合运用所学知识分析问题、解决问题的能力。

本书适于理工科大学的应用化学、精细化工、石油化工、化工工艺、工业催化等专业作催化课程教材或参考书，也可作非催化专业化学化工研究生的教材和供有关专业技术人员参考。

目 录

序

第一章 概论	1
1.1 引言	1
1.2 有关催化作用和催化剂的定义、概念	2
1.2.1 催化作用	2
1.2.2 催化剂的活性、选择性和寿命	13
1.2.3 补偿效应	20
1.3 催化剂的组成、成分	21
1.3.1 工业催化剂一般需考虑的问题	21
1.3.2 催化剂成分	26
1.3.3 实例——加氢脱硫催化剂	34
1.4 催化体系的分类	36
第一章习题	41
第二章 催化中的吸附作用	43
2.1 固体的表面结构	44
2.1.1 晶体表面的晶面	45
2.1.2 晶体的不完整性	47
2.1.3 晶体的表面与体相的比较	51
2.1.4 晶体表面能量的不均匀性	56
2.1.5 晶体的不完整性与催化作用	58
2.2 分子在固体表面的吸附	61
2.2.1 物理吸附与化学吸附	62
2.2.2 吸附质的可动性	71
2.2.3 吸附的位能曲线	76
2.2.4 化学吸附的类型和表面中间物的命名	79
2.3 吸附热	83
2.3.1 吸附热的测定及其结果的复验性	83
2.3.2 化学吸附热的计算	88

2.3.3	化学吸附热和反应热	93
2.3.4	化学吸附热随吸附量的变化	96
2.4	晶体的电子结构	102
2.4.1	分子轨道理论和固体能带模型	103
2.4.2	价键理论	117
2.4.3	表面态和表面不饱和	122
2.5	金属上的化学吸附	123
2.5.1	金属的化学吸附活性	123
2.5.2	化学吸附中的几何因素	129
2.5.3	吸附与催化——火山形原理	130
2.5.4	一些气体的化学吸附态	134
2.6	半导体氧化物上的化学吸附	144
2.6.1	非化学计量的氧化物	145
2.6.2	半导体氧化物的能带结构	147
2.6.3	边界层理论	149
2.6.4	半导体氧化物上化学吸附的特点	156
2.6.5	一些气体化学吸附的机理	158
2.7	绝缘体氧化物上的化学吸附	167
	第二章习题	168

第三章	催化剂制备	170
3.1	催化材料的类别	170
3.2	催化剂的类型	172
3.3	单一活性组分和载体	172
3.3.1	金属盐溶液	173
3.3.2	有控制的沉淀过程	173
3.3.3	凝聚和胶凝过程	175
3.3.4	洗涤和过滤	177
3.3.5	干燥	178
3.3.6	煅烧	179
3.4	二元氧化物	181
3.4.1	$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	182
3.4.2	$\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	182
3.5	活性组分的沉积	183

3.5.1 沉淀	184
3.5.2 吸附	186
3.5.3 离子交换	188
3.5.4 浸渍	189
3.5.5 活化	190
3.6 浸取	193
3.7 特殊类型	194
3.8 催化剂成型	195
3.8.1 压片	195
3.8.2 挤条	195
3.8.3 成球	196
3.8.4 薄片和錠剂	197
3.8.5 粒状	197
3.8.6 粉状	197
3.9 催化剂的工业制造	197
3.9.1 实验室制法的重复和放大	198
3.9.2 连续的单元操作	199
3.9.3 节能和环境控制	199
3.9.4 对多种产品的适应性	200
3.9.5 机密性,秘密和诀窍保护	200
第三章习题	200
第四章 催化剂表征与测试	201
引言	201
4.1 表面积	203
4.1.1 物理吸附等温线	205
4.1.2 BET 方程	208
4.1.3 BET 法测算表面积	210
4.1.4 实验方法要点	215
4.2 孔结构(孔隙组织)	218
4.2.1 比孔容的测量	218
4.2.2 用汞孔率计测定孔结构	220
4.2.3 气体物理吸附法测定孔结构	224
4.2.4 氮吸附法与压汞法测定孔径分布结果的比较	241

4.2.5 微孔体积的测定	243
4.3 颗粒性质	250
4.3.1 颗粒大小及其分布	250
4.3.2 密度	254
4.4 机械性质和热性质	257
4.4.1 机械性质	257
4.4.2 热性质	260
4.5 本体性质	264
4.5.1 组成	264
4.5.2 相结构	266
4.6 表面性质	270
4.6.1 组成	271
4.6.2 形态和结构	275
4.6.3 分散度	280
4.6.4 不均匀性	288
4.7 活性	295
4.7.1 实用的活性测试	295
4.7.2 测试动力学活性需考虑的问题	297
4.7.3 反应器科学中的基本概念	300
4.7.4 常用的实验室催化反应器	306
第四章习题	312
第五章 催化剂的失活	315
前言	315
5.1 结焦	316
5.2 金属污染	317
5.3 毒物吸附	318
5.3.1 金属催化剂的中毒	318
5.3.2 半导体氧化物催化剂的中毒	321
5.3.3 固体酸催化剂的中毒	321
5.3.4 毒物的结构和性质对其毒性的影响	322
5.3.5 不同催化剂的耐毒性比较	323
5.3.6 中毒与反应条件	323
5.3.7 中毒与诱导期	324

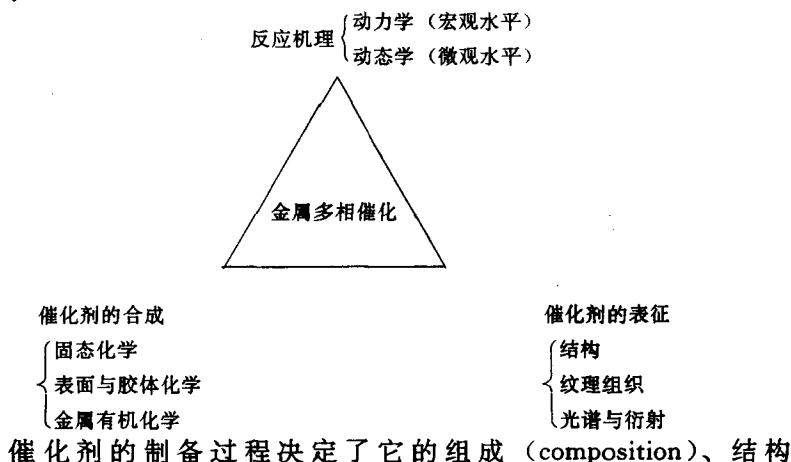
5.3.8 选择中毒	324
5.4 烧结	325
5.5 生成化合物	327
5.6 相转变和相分离	328
5.7 活性组分被包埋	328
5.8 组分挥发	329
5.9 颗粒破裂	330
5.10 结污	330
5.11 催化剂失活研究实例	331
5.12 催化剂的再生和更换	332
第五章习题	333
附录 I 从事催化教学和科研、有学位授予权的大学和科研单位名录	334
附录 II 催化剂生产厂简介	336
主题索引	339

第一章 概 论

1.1 引言

在研究一个化学反应体系时，有两个必须考虑的问题，第一个是这个反应能否进行，若能进行，它能进行到什么程度？即反应会停止在什么平衡位置，其平衡组成如何？化学热力学能告诉人们关于这一问题的答案。第二个问题是热力学上可行的反应进行得快慢如何？也需要多久能达到平衡位置。这个问题和有关的问题属于化学动力学的范围。从经济上考虑，一个化学过程要付诸工业实践，必须既有足够好的平衡产率，又有足够快的反应速度。

催化剂是解决速度问题的。催化作用属于化学动力学的范畴，它习惯上曾与温度、压力一起写在化学方程式的箭头上。然而，催化科学的发展表明，它所涉及的远不止是化学动力学和化学动态学中的部分内容，以金属多相催化为例，它与其它学科的关系示于下面的三角图中：



(structure) 和纹理组织 (texture)^① 今天, 借助于溶液理论、胶体化学、固态化学以及金属有机化学的知识可以比以前更合理地来合成各种新型的金属催化剂。新型的物理仪器 (光谱、衍射) 除了对固体催化剂的表征有帮助外, 对检测参与基元步骤的反应中间体也大有作为, 而正是这些基元步骤构成了催化循环。

为了详细阐明催化机理, 必不可少的事是对固体—流体界面上分子真实反应性能的测量必须正确无误, 且数据重复。这类测量工作对化学动力学家来说是一种颇为困难的技艺。

如果动力学数据是正确无误的, 且催化剂的表征工作也是充分的, 那么这些有用的信息就能使催化在从技艺向科学过渡的进程中大大地前进一步。

由金属多相催化的例子可见一般, 要了解催化作用需要较广的理论基础, 要研究催化, 需要多学科间的协作。

1.2 有关催化作用和催化剂的定义、概念

1.2.1 催化作用

催化科学的发展可以追溯到公元前, 中国很早就利用发酵方法酿酒和制醋, 这是生物催化剂 (biocatalyst) 在古代最重要的应用, 生物酶催化的方法就其基本原理而言至今还在应用。

非生物催化的历史始于 18 世纪。1740 年英国医生 Ward, J. 用硫磺和硝石 (硝酸钾) 一起燃烧制造硫酸, 1746 年, Roebuck, J. 用铅室代替玻璃容器, 对 Ward 的方法作了改进, 这是工业上采用催化剂 (一氧化氮) 的开始。1806 年法国的 Clement, N. 和 Desormes, C. B. 阐明了在氧化氮作用下, 二氧化硫氧化成三氧化硫的机理。

1781 年, 法国 Parmentier, A. A. 在研究马铃薯的营养成分和化学成分时用硫酸使淀粉转化为糖。

① 催化剂的结构 (Structure) 定义为催化剂物料部分中原子或离子在空间的分布, 尤其是原子或离子在表面的分布。催化剂的纹理组织 (texture) 定义为催化剂颗粒中空隙空间的详细几何结构。

1782 年,瑞典著名化学家 Scheele, C. W. 用无机酸促使乙酸和乙醇发生酯化作用,生成乙酸乙酯。

1816 年,英国著名化学家 Davy, H. 继发明矿用安全灯后发现铂能促进甲烷和醇蒸汽在空气中的氧化。此一现象后来应用于铂怀炉。

1820 年,德国的 Döbereiner, J. W. 发现铂粉可促使氢和氧的化合(氢和氧的混合气可以长期贮存在玻璃瓶中,不发生任何化学反应。然而一旦向其中投入一个大表面积的铂丝网,生成水的反应立即进行。直至今今天,这还常常作为化学课程的演示实验)。

1824 年,意大利的 Bellani, A. 识别了氢饱和的铂绵的催化作用,认为是“吸附”使物质的质点相互接近,因而它们之间容易反应。

1831 年,英国的 Phillips, P. 等发现 SO_2 在空气中氧化时可使用铂为催化剂,这是接触法生产硫酸的开始。

1834 年,德国的 Mitscherlich, E. (1794~1863) 从乙醇和稀硫酸混合物蒸得醚和水,他把这个反应和金属上的气体反应一起称之为接触反应,即有些化学反应只有在某些其它物质存在下才能发生。他还用这个概念来解释发酵, Mitscherlich 的理论是 Berzelius 催化剂理论的直接的先导。

1835 年,瑞典的 Berzelius, J. J. (1779~1848) 首次提出“催化作用”这个词来描述许多各种各样的关于痕量物质对反应速度所起的作用的观察结果。他收集了大量例子,这些例子表明,只有当某些第三种物质存在时,反应才发生,而这第三种物质在整个反应过程中看来没有变化。因此,他认为这里必定存在着一种新的力,他对这种新的力的本质还不清楚,称之为催化力。他写道:“我将称它为物质的催化力,……,催化力实际上意味着物质仅仅由于它们的存在而不是它们自身的亲合力,能够唤醒在这个温度睡着的亲合力”。

英文 Catalysis 来自两个希腊字,词首 $\kappa\alpha\tau\alpha$ —是完全的意思,动词 $\lambda\upsilon\eta$ (lyein) 是分裂或破裂削弱的意思。古希腊用这个词来说明社会的或道德的约束力的失效,例如我们现在称之为放纵、骚动,那时希腊人就称之为 $\kappa\alpha\tau\alpha\lambda\upsilon\eta$ (现在的希腊文是 $\kappa\alpha\tau\alpha\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$)。Berzelius 大概是用“catalysis”表示阻碍分子间的反应的正常力的削弱。

现在,“催化”这个词已经出现在各种各样的文章中,通常的含意是“促进”。汉字“触媒”曾被用作“催化剂”的同义词,现在在有些国家(例如日本)和地区仍然袭用。

Berzelius 将催化作用作为化学现象中的特殊一类划分出来,吸引了更多科学家对它的注意。不少科学家根据自己的研究心得相继提出关于催化剂和催化作用的定义,1895年 Ostwald, F. W. 提出:“催化现象的本质在于某些物质具有特别强烈的加速那些没有它们参加时进行得很慢的反应过程的性能。”“任何物质,它不参加到反应的最终产物中去,只是改变这个反应的速度的即称为催化剂。”1902年他又提出更明确的定义:“催化剂能加快化学反应的速度,但它本身并不因化学反应的结果而消耗,它亦不会改变反应的最终热力学平衡位置。”在各种教科书中可以看到关于催化作用的不同说法。国际理论化学和应用化学联合会物化分部的胶体和表面化学委员会 1976 年公布的关于催化作用的定义如下:“催化是靠用量较少且本身不消耗的一种叫做催化剂的外加物质来增大化学反应速度的现象。催化剂提供了把反应物和产物联结起来的一系列基元步骤,没有催化剂时,是不发生这些过程的。这样使反应按新的途径进行从而增大反应速度。催化剂参与反应,经过一个化学循环后再生出来”。下面据此定义作进一步的阐明。

只加速热力学可行的反应

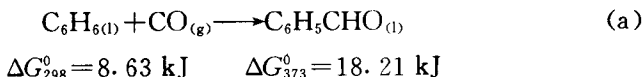
催化剂只能加速一个或几个热力学可行的反应,而不能实现热力学不可能的反应。在寻找某一反应的催化剂时,首先要尽可能根据热力学的原则,估算一下某反应在该条件下是否可能发生。例如 Haber 在从事由 N_2 和 H_2 直接合成 NH_3 时,首先进行了计算,算出在 20MPa 600℃ 可得 8% NH_3 。所以也有人将催化剂定义为“能增加化学反应达到平衡的速度,而在过程中不被消耗的物质”。

催化剂不影响平衡常数

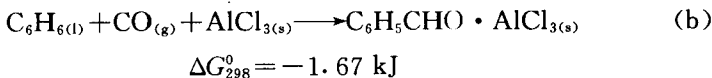
既然在反应终了时催化剂的化学性质没有改变,它显然不会影响反应体系的标准自由能变化 ΔG° , 因而也不会影响平衡常数 K_a

($\Delta G^0 = -RT \ln K_a$)。

这已为许多实验所证实。例如碘化氢离解为碘和氢的反应，在 350℃，没有催化剂时的平衡离解度是 0.19，用铂催化剂时也是 0.19。与此相关的，若一种物质加入反应体系后使标准自由能变化有了改变，则就不能被看作是催化剂。例：

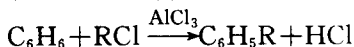


在室温和高于室温的情况下， ΔG^0 为正值，故此反应不能进行。但若加入三氯化铝，苯甲醛能与它形成络合物， ΔG^0 变为负值，使反应能够进行。



AlCl_3 的加入使反应得以实现，但它改变了反应体系的标准自由能变化，因而它不能被看作是催化剂。反应 (b) 应被看作是与反应 (a) 不同的新的反应。

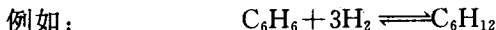
但在苯的烷基化反应中， AlCl_3 则起的是催化剂的作用。



烷基化反应原本就是自由能下降的过程，加入 AlCl_3 后，反应加速了，且催化剂能自动再生。

$k_{\text{正}}$ 与 $k_{\text{逆}}$ 有相同倍数增加

既然催化剂的作用是加速反应达到平衡，而不改变平衡常数，则可逆反应的正逆反应速率常数之比 $k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$ 必不变，即催化剂在提高正反应速率常数的同时，也必然以相同的倍数提高逆反应的速率常数，所以对正方向反应有效的催化剂也应该对逆方向反应同样有效。



当采用 Pt, Pd 或 Ni 做催化剂，(200~240)℃ 时苯几乎完全加氢生成环己烷，而在 (260~300)℃ 时，环己烷则脱氢生成苯。

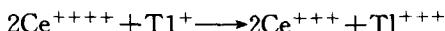
应该指出，上面讨论的催化剂对平衡体系的影响是指对一平衡体

系或接近平衡的体系, 催化剂以同样倍数提高正逆方向反应速率常数。在离平衡很远时, 催化剂对正逆方向反应速率的影响当然是不同的。

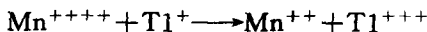
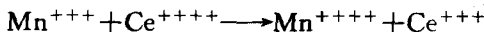
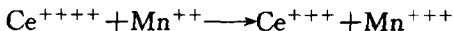
利用上述原则有时可以帮助人们减少研究的困难和工作量, 例如实验室评价合成氨的催化剂, 须用高压设备, 但如研究它的逆反应——氨的分解——则可在常压进行。因此, 至今仍不断有关于氨的分解的研究报道, 其目的在于改进它的逆过程——氨的合成。在研究用 CO 和 H_2 为原料合成 CH_3OH 时, 也曾用常压的甲醇分解反应来初步筛选催化剂。对甲醇分解有效的催化剂对合成甲醇也是有效的。但在利用这一原理时, 还需要考虑其他因素, 例如, 加氢主要用金属为催化剂, 而脱氢反应在高温下进行有利, 但此时烃易裂解成炭质物而使金属失活, 所以脱氢反应往往不是用金属而是用氧化物为催化剂。

改变反应历程

在四价铈离子氧化一价铊离子的反应中, 二价锰离子就起了催化作用。没有 Mn^{++} 时,

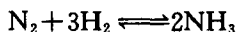


这个反应的平衡明显地向右, 但反应速度很慢, 主要原因是此反应的发生必须三个带同号电荷的离子相撞, 而这样的机会很少。若加入锰离子, 由于它可以以二价、三价、四价等不同价态的形式存在, 就可使上述反应分阶段进行:



上面每个步骤都是双分子碰撞, 它比三分子碰撞的机会要大得多 (一般前者为后者的 $10^{18} \sim 10^{22}$ 倍)。这样就使反应速度加快, 而 Mn^{++} 本身在反应终了时没有变化。

又如, N_2 和 H_2 合成 NH_3 的反应



不加催化剂时, 反应速率极慢, 因为要断开氮分子和氢分子中的键形成活泼的物种需要大的能量, 活化能为 238.6 kJ/mol , 这些裂解生成的