

碳—化学中的催化作用

蔡启瑞 彭少逸 等编著

化学工业出版社

碳一化学中的催化作用

蔡启瑞 彭少逸 等编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

碳—化学中的催化作用/蔡启瑞,彭少逸等编著. —北京:
化学工业出版社,1995.3

ISBN 7-5025-1490-2

I. 碳… II. ① 蔡… ② 彭… III. 碳—催化—作用—研究
IV. 0613.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 15681 号

责任编辑:何曙霓

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号)

化学工业出版社印刷厂印刷

三河延风装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 850×1168 $1/32$ 印张 17 字数 485 千字

1995 年 4 月 第 1 版 1995 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数 1—3,000

定 价 25.00 元

内 容 介 绍

C_1 化学是指含一个碳原子的化合物,以及含 C_1 物种的金属有机单核、多核化合物和表面金属有机物的化学。 C_1 化学含有极其丰富的反应化学内容,而催化作用机制和催化理论则是 C_1 化学中的关键科学问题。 C_1 化学具有广阔的应用前景。由煤基或天然气基合成气出发,可生产包括甲醇、乙醇、低碳混合醇、醋酸、醋酐、烯烃、芳烃、脂肪胺、腈,以及高辛烷值汽油等重要能源的化工产品。随着世界化石能源(煤、石油、天然气)消费结构势将发生的转变, C_1 化学是人类基础化学品摆脱单纯依赖石油资源的最有希望的新技术途径。在未来的年代, C_1 化学将占有愈来愈重要的地位。

本书由国家自然科学基金“七五”重大项目“ C_1 化学基础研究”主持人蔡启瑞、彭少逸两位中科院院士担任主编,由 30 多位在第一线工作多年、对相关领域动态有较全面而深入的了解的同志,结合自身的研究工作编著而成。全书力求在兼顾全面发展动态的同时,重点反映我国学者近年来在 C_1 化学若干重要领域的研究成果和工作进展。本书内容分属“ C_1 化学中的分子催化”和“ C_1 化学中的应用催化”两个层次,共 22 章,涉及如下领域:1) C_1 化学中小分子活化和催化转化的理论基础;2) 甲烷氧化偶联的分子催化;3) 甲烷选择氧化制甲醛、甲醇;4) 合成气制甲醇、乙醇、低碳混合醇的分子催化;5) 水煤气变换、CO 甲烷化的机理和动力学;6) 合成气制低碳烯烃;7) 费托合成的研究进展;8) C_1 化学的配位络合催化及其复相化;9) C_1 化学制乙二醇、草酸酯、醋酸酯、醋酸、醋酐、异氰酸酯及专用和精细化学品;10) C_1 化学新催化过程和新催化材料的研究开发方向,等。

本书可供从事 C_1 化学研究的科研人员参考,也可作为高等院校化学、化工类各专业师生的参考书。

目 录

引言 C_1 化学中催化科学技术的成就和目标

..... 蔡启瑞 彭少逸(1)

1. 碳一化学中小分子活化与催化转化的能学和量子化学

基础 万惠霖(9)

2. 甲烷氧化偶联的分子催化

..... 刘玉达 张鸿斌 林国栋 蔡启瑞(47)

3. 甲烷选择氧化催化剂性能控制因素 朱起明 张美珍(79)

4. 甲烷选择氧化制甲醇、甲醛 朱起明 张美珍(98)

5. 水煤气中低温变换的分子催化 范以宁 沈俭一 陈懿(127)

6. 催化分离一体化在 C_1 化学中的应用 彭少逸(140)

7. 铜基催化剂上 CO, CO_2 加氢的活性中心本质

..... 李晋鲁 朱起明 胡云行(153)

8. 合成气制乙醇的分子催化 汪海有 刘金波 蔡启瑞(167)

9. MoS_x 基催化剂上低碳混合醇的合成 张鸿斌(187)

10. 合成气制甲醇及低碳混合醇催化过程和催化剂的发展

动态 朱起明 刘崇微 刘金尧 潘卫 李晋鲁(216)

11. $Cu-Co$ 催化剂上低碳醇的合成 戴丽珍(258)

12. 吸附态 CO 甲烷化机理与动力学

..... 姜炳南 黄世煜 刘伟成 曹更玉 刘昌其 周全(279)

13. 费-托合成的基础研究进展 林励吾 黄止而(304)

14. 合成气制烃的催化过程和催化剂发展动态 王定珠(328)

15. 合成气在沸石分子筛型催化剂上转化为低碳烯烃

..... 蔡光宇 徐龙伢(354)

16. 合成气或合成气加甲醛制乙二醇的配位催化作用

发展动态 陆世维(375)

17. CO 化学制草酸酯和醋酸、醋酐 张炳楷 陈德安(391)

18. CO 化学制聚氨酯塑料单体或其前驱体的催化过程

- 和催化剂..... 张藩贤 许翩翩(418)
19. 甲醇氧化制甲醛催化剂及催化过程——Fe-Mo 复合氧化物催化剂研究..... 刘崇微 张美珍 李晋鲁 朱起明(439)
20. 碳—化学的均相配位催化及其复相化 高景星 万惠霖 周朝晖(457)
21. 碳—化学在专用和精细化学品中的应用 袁友珠(486)
22. 碳—化学新催化过程和新催化材料的研究开发方向 蔡俊修(514)

引言 C_1 化学中催化科学技术的成就和目标

蔡启瑞(厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

彭少逸(中国科学院 山西煤炭化学研究所,太原 030001)

现代经济建设和社会活动对能源和合成材料的需求不断增大,而世界能源和有机合成工业 85% 左右建立在石油、煤炭、天然气这三种可燃性矿物资源的基础上。虽然近年来核能开发和太阳能利用研究取得了很大的进展,但是,即使根据最乐观的预估,到 2020 年这些新能源连同水能的利用每年还占不到世界一次能源年总消费量的 25%。因此,今后二三十年内如何用好这三种年总产值在 6000 亿美元以上的可燃性矿产资源,这实在是世界经济建设和社会发展中最重要的问题。

世界石油,煤炭,天然气资源利用的沿革反映着经济和科技发展的进程。本世纪在 50 年代以前,世界能源消费还是以煤为主的格局,煤炭既用于直接燃烧和生产电石,又用于造合成气、氢气和一氧化碳,进一步按 C_1 化学路线生产液体燃料,城市煤气、甲醇、合成氨原料气;由氨氧化可制硝酸,战时德国就是从这条 C_1 化学的生产路线获得所需要的液体燃料、气体燃料、氮肥和炸药原料的。此外,50 年代以前德国化学家 W. Reppe 和 O. Roelen 还分别发明了炔、烯、醇的羰基化反应(Reppe 反应),和烯烃的氢甲酰化反应^[1]。

随着第二次世界大战的结束,炼油和石油化学工业迅猛发展,到了 50 年代中期,世界石油年消费量已超过煤炭,能源消费结构进入以石油为主的时期。在相当长的一段时期由于原油价格低廉,而且炼油和石油烃加工技术不断发展,炼油比 Fischer-Tropsch (F-T) 合成汽油生产成本低得多,许多工业化国家竞相发展炼油和石油化学工业,利用原料与产品的巨大差价牟取暴利;直至 1973 年和 1979 年发生两次石油危机,原油涨价十多倍,人们才清醒地认识到,能源和有机合成

工业不能过多地以供应不稳定的、而且资源终归有限的石油为基础,而应该调整原料路线和产品结构,向原料和产品多元化的方向发展,油、煤、气并举,优化利用这三种可燃性矿物资源,既生产液体、气体燃料和大吨位的化工产品,同时也注意发展中、小吨位的、高附加价值的专用及精细有机合成产品,以提高经济效益。

煤炭和天然气转化利用的主要途径是先转化为水煤气、合成气,或CO和氢气,再转化为目标产物。凡含一个碳原子的化合物,如甲烷、CO、CO₂、HCN、甲醇等,参与的反应化学,都可定义为C₁化学(按这定义,石油化学也有一小部分C₁化学的内容;如炼厂气的转化利用,丙烯氢甲酰化制丁、辛醇,长链 α -烯烃氢甲酰化制直链醛、醇和羧酸,丁二烯双端氢氰化制己二腈等)。燃化工业上的C₁化学过程基本上都使用催化剂;石油化学过程大约85%也要用到催化剂。催化科学技术的发展可为油、煤、气资源的优化利用和环境污染的减少,开辟新途径;例如,1960年Wacker乙烯氧化制乙醛催化过程的发明,很快地就淘汰了使用剧毒的硫酸汞-硫酸催化剂的乙炔水合制乙醛过程,并使乙醛、醋酸和醋酐的生产成本大幅度降低。70年代,Monsanto公司甲醇羰基化制醋酸催化过程的发明,使醋酸生产成本进一步降低50%,又很快地淘汰醋酸经乙烯-乙醛的生产路线;这是C₁化学路线生产一种二碳产品,在技术经济上胜过乙烯路线的一个突出成就。在此基础上,80年代Eastman-Kodak公司由水煤浆造气出发,经甲醇羰基化生产醋酸,醋酐和醋酸纤维素等,取得了很好的经济效益。这进一步说明,如能开发出上下游产品配套生产增值的催化技术,即使是以煤炭为基础的C₁化学路线也未始不能与石油化学路线相抗衡;如以天然气为基础,那就更有竞争能力,因为天然气造合成气比煤炭造气成本低。

70年代后期C₁化学重新得到重视,1980年以来几乎每年都有C₁化学方面的国际性学术会议。日本于1980年制订为期七年的C₁化学发展纲要,以研究合成气制乙醇、醋酸、乙二醇和乙烯等四种二碳的目标产品为其主要内容,经过七年的实施,取得了重要的进展,有的研究成果已接近工业化水平。这再一次表明,由C₁化学制二碳产品的研究、开发还有不少潜力可挖。

80 年代中期以来, 甲烷氧化偶联制乙烯、乙烷成为 C_1 化学制二碳产品的又一个热门的研究课题。甲烷氧化偶联被认为是催化剂表面活性物种引发的多相—均相自由基反应; 这是一种新的催化反应类型, 出现了一些崭新的催化剂体系, 和热烈争论着的学术问题, 如关于表面活性氧本质的问题。甲烷部分氧化制甲醇, 甲醛的多相催化也引起一定的兴趣; 在一般情形, 这主要是一种动力学控制的反应, 要兼顾转化率和选择性比甲烷氧化偶联更困难得多。但自然界的甲烷氧化单加氧酶和最近文献报导的使用硫酸汞-硫酸的均相催化剂, 却能以高选择性使甲烷转化为甲醇; 不过这种均相催化剂活性显得太低。近年来甲烷部分氧化制合成气 ($CO/2H_2$) 新催化剂的研究取得令人注目的重要进展, 此法与甲烷高温水蒸气重整法相比较, 既有较大的节能效益, 又能减少二氧化碳的排放量; 将来如获得成功, 必能大大降低天然气造合成气的生产成本。

甲醇转化的 C_1 化学也有较大的发展。甲醇除了用于生产醋酸、醋酐、醋酸甲酯、甲基叔丁醚、甲基叔戊醚和甲酸甲酯外, 还有 Mobil 公司使用改性的 ZSM-5 分子筛为催化剂开拓的甲醇制汽油 (MTG), 甲醇制低碳烯烃 (MTO), 和甲醇制芳烃 (MTA), 以及甲醇与甲苯反应制对二甲苯等过程, 其中 MTG 过程已在新西兰实现工业化。甲醇制乙烯为主的其它分子筛催化剂近年来也有重要的发展。诚如 W. Keim^[1] 指出的, 今天的有机化学品 90% 以上可以追溯到是以“三烯”、“三苯”为其上游原料的 (其中以乙烯为其上游原料的约占 40%) 产品, 只要甲醇作为化工原料价格能充分降低, 就可以大量补充石油化工上游产品产量之不足。

日本催化学会 1984 年发布的“ C_1 化学—创造未来的化学”一书^[2] 对 C_1 化学的发展, 作了很乐观的展望; 该书还提到了多种新催化剂材料的探索, 如超微粒子金属、非晶态合金、柱层粘土、改性和新型分子筛催化剂等。

但是, 油、煤、气的消费结构与资源结构至今仍存在着较大的矛盾。世界石油、天然气、煤炭, 按石油当量计, 可采储量分别约为 1200 亿吨、1000 亿吨和 2 万亿吨左右, 而这三种化石能源 1990 年消费量分

别约为 32 亿吨、16 亿吨和 23 亿吨。石油在有机合成中是用途最广的优质原料；但真正用于有机合成的却不到 10%，而 90% 以上用于炼油，作为燃料烧掉。近年来人们环保意识不断提高，汽、柴油车尾气排放受到环保标准的严格限制。由于环保和资源原因，美、日、西欧都在探讨汽、柴油代用燃料和掺烧燃料。美国 1992 年发布的联邦能源政策法还要求发展使用非石油基燃料的车队。根据多年的试车结果，甲醇被确认为是一种尾气污染少，辛烷值高的优质代用燃料。甲醇车尾气中芳烃、臭氧、 NO_x 、 CO 、 CO_2 和含碳烟尘都较少^[3]，其尾气中的有机物用非铈催化剂燃烧转化器就能消除；甲醇是水溶性燃料，消防比较容易；用聚烯烃塑料贮槽不会溶胀；甲醇又可作为燃料电池的燃料，这是国外正在大力研究的一种最有希望的大功率燃料电池；将来如研究开发成功，就可利用与甲醇车同一套的燃料添加站网络。甲醇的衍生物甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚 (MTBE, MTAME) 是两种优良的掺烧燃料，如果能以煤炭、天然气以及炼厂气为原料，通过 C_1 化学生产甲醇作为的车用燃料和生产掺烧燃料，尽可能少烧多碳烃（汽、柴油等），使炼厂增加馏份油和重质油催化裂化的深度，为石油化工厂多增产石油化工上游产品丙烯、丁烯和“三苯”，而乙烯及其它二碳的化学品，则可发展 C_1 化学的催化过程来生产；这就能大大减轻有机化学工业对投资很大的常规石油化工（如石脑油裂解）制乙烯的依赖，而取得较大的经济效益。这是符合资源优化利用的大方向的；以煤炭和天然气为基础的 C_1 化学与石油化学在资源优化利用方面实际上是相互配套、相辅相成的。

甲醇虽可作为车用优质燃料，甲醇车的定型生产成本虽不会高于汽油车，但在炼油工业、汽车工业和汽、柴油加油站网络已经发展到顶点，汽车已经进入千家万户的发达国家，要大量推广甲醇燃料和甲醇车，并非易事。何况按行驶相同的里程计甲醇燃料价格现在仍略高于汽油！但在汽车工业和炼油工业比较后进的大多数发展中国家或地区，尚可不失机遇地及时发展甲醇燃料和甲醇车。

如上面所述，甲醇既是重要的化工原料，又是潜在的车用燃料和燃料电池的燃料，因此甲醇合成催化机理的研究和新催化剂及新催化

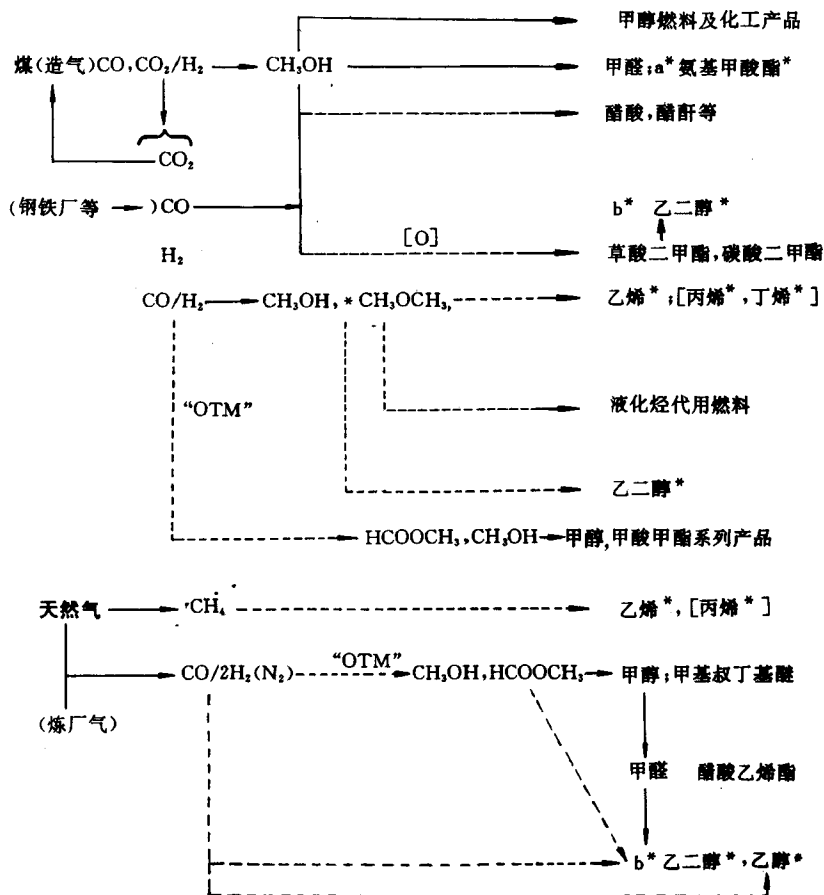
过程的探索在国际上一直受到重视。最近一期催化评论 (Catal. Rev. **36**, 557—613) 评论, 使用稍加改进的铜基催化剂, 主要改进反应器及其它工艺条件, 如采用三相淤浆床或滴流床, 可大大提高散热效率和单程转化率 (达到 16% 左右); 因而可较大地降低投资和生产成本; 该工艺过程已接近工业化。依靠现代催化科学技术的发展, 甲醇的生产方法还在酝酿更大的突破; 现在煤造气和天然气造气技术都在改进。低温、低压、高转化率, 一次通过的甲醇合成 (“OTM”) 的研究动态尤其值得注意。美国布鲁哈门国家实验室在研究开发有机金属均相催化剂, 还有一些实验室在研究甲醇羰化与甲酸甲酯氢解两步串联催化—器化生产无水甲醇的方法, 已取得一些进展, “OTM” 催化过程将来如获得成功, 也会间接降低合成气的造气成本, 因为它不要求氮和甲烷等惰性气体含量很低的高纯氧气。

为利用资源和减少污染, 钢铁厂、黄磷厂等工厂废气中大量的 CO 可回收利用, 转炉每炼十万吨钢, 从转炉气约可回收 1 万吨 CO。二氧化碳的转化利用近年来也受到关注; 但这需要大量的氢源或还原剂, 在未能大量利用核能或太阳能以获得廉价的氢源之前, 看来最有效的大量利用二氧化碳途径还是将其引入造气炉, 与甲烷, 或煤, 或焦炭反应, 造富 CO 的合成气。

综上所述, C₁ 化学的催化基础研究的应用背景和研究目标已相当明确, 首要目标应该是: 为改进和革新代用燃料龙头产品甲醇和有机化工龙头产品乙烯的现有生产方法提供催化基础, 以与我国石油科学院研究开发成功的炼油厂催化裂化深度加工增产丙烯, 丁烯和“三苯”的技术相配套; 第二个重要目标是改进和革新二碳含氧化合物及低碳混合醇生产过程的催化技术; 第三个重要目标是找出 F-T 合成产物链长分布的调控方法和原理。这三个目标如能达到, 对于燃料、化工生产和催化学科发展都有十分重要的意义。此外还有石油化工中的一碳化学, 如羰基合成和氢甲酰化反应, 产品中有大吨位的, 也有小吨位、高附加价值的; 多数使用均相催化, 其反应机理一般了解得比多相催化清楚, 主要研究目标是均相催化多相化和新配体与新催化体系的设计, 尤其是用于制药的不对称合成 (如不对称氢甲酰化) 的新

催化剂的设计和研制。下图为煤炭、天然气（炼厂气）为基础的 C_1 化学工业主线及研究目标，其中有工业化前景但未实现工业化的路线和相应的产品分别用虚线箭号和（*）号标志。

中国有关 C_1 化学的研究始于 30 年代合成氨和纯碱（侯德榜制碱



煤炭、天然气（炼厂气）为基础的一碳化学工业主线及研究目标

- a* 苯氨基甲酸酯*可由硝基苯与 CO 和乙醇试制，取代光气法制 MDI ；
 b* 乙二醇*可由甲醛、或二甲醚、或甲酸甲酯试制，原料可能比草酸酯便宜。
 有工业化前景但未实现工业化的路线和相应产品分别用虚线箭号和 * 号标志

法)工业过程的研究,40年代,50年代大连石油研究所(即中国科学院大连化学物理所前身)重点进行了F-T合成汽油的研究。80年代初西南化工研究院和复旦大学分别开展了甲醇羰化制醋酸和甲醇脱氢制甲醛的研究。“六五”(1981~1986)期间大连化学物理所开展了甲醇制低碳烯烃的研究,还有一些科研单位和高等院校进行了水煤气变换、CO甲烷化、F-T合成和合成气转化为甲醇、乙醇、低碳混合醇及烃类的基础研究及应用基础研究。

“七五”期间在国家自然科学基金委的支持下,建立了多单位分工协作的C₁化学的催化基础研究项目。该项目的研究意图和主要目标系根据上面总结出的C₁化学发展动态和我国经济建设需要,与石油、煤炭、天然气资源开发的发展趋势而制订的;即C₁化学的催化与石油化学的催化相结合,为优化利用油、煤、气资源,建设能满足经济发展和人民需要,并有竞争能力的燃料化学工业体系开路,并带动催化学科的发展,考虑到我国煤炭资源储量比石油和天然气储量大两个数量级,煤炭年产量比石油和天然气年产量分别约大一个和二数量级,一次能源消费结构中煤炭约占76%左右,因此,除了发展以天然气及炼厂气为基础的C₁化学,生产甲醇和乙烯等而外,还必须发展以煤炭为基础的C₁化学,采取车用燃料—城市民用燃料(如合成天然气,或二甲醚—甲醇代液化烃燃料)—化工产品(如甲酸甲酯、醋酸、醋酐、醋酸乙烯酯、乙二醇、乙烯、甲醛等)—发电厂燃料等“三联供”方案^[4],联产当前我国缺口较大的液、气体燃料和乙烯,或某些含氧有机化学品,及发电。煤炭造气成本较高,而且H₂/CO比值较低(一般低于2,但可通过水煤气变换来调高),联产一些含氧有机化学品,有利于取得足够的经济效益。该项目的主要内容就是对上述大吨位产品生产所涉及的一些重要的,或有潜在重要性的C₁化学反应进行比较深入的催化机理研究,为催化剂的改进和新催化剂的探索提供依据和一些线索,并为进一步开展催化机理导向的催化剂设计,积累科学基础。

本书是在该研究项目总结后,按计划组织编著的,是由多位在第一线工作多年,对相关领域动态有较全面的了解的研究工作者,结合自身的研究工作写成的。全书力求兼顾介绍发展动态和反映我国学者在C₁

化学若干重要领域的研究成果和工作进展。本书内容分属“C₁ 化学中的分子催化”和“C₁ 化学中的应用催化”两个层次,共 22 章,涉及如下领域:1)C₁ 化学中小分子活化和催化转化的理论基础;2)甲烷氧化偶联的分子催化;3)甲烷选择氧化制甲醛、甲醇;3)水煤气变换;4)合成气制甲醇、乙醇、低碳混合醇的分子催化;5)CO 甲烷化的机理和动力学;6)F-T 合成的研究进展;7)合成气制低碳烯烃;8)C₁ 化学的配位催化及复相化;9)C₁ 化学制乙二醇、草酸酯、醋酸酯、醋酸、醋酐、异氰酸酯及专用和精细化学品;10)C₁ 化学新催化过程和新催化材料的研究开发动向等。本书侧重多相催化;因限于篇幅,均相催化仅 4 章。本书某些领域的研究工作,反映了我国催化工作者自己的思路,研究方法和见解,形成一定特色,但是限于作者学术水平和工作深度,对某些问题的见解和论述难免带有偏颇或作者的倾向性,诚望读者批评指正,为促进这一十分重要又异常活跃的学科领域的发展而共同努力。

本书的编著和出版得到国家自然科学基金的支持,在编著全过程中,厦门大学张鸿斌老师,清华大学朱起明、刘金尧老师,除承担一定的撰稿工作外,还作了许多组织和奔走联系工作,特此一并致谢。此书能如期出版与化学工业出版社何曙霓同志的多次耐心支持和协助,是分不开的,这也不是一句话道谢得了的。

这方面的主要参考资料:[1]《C₁ 化学中的催化》,W. 凯姆主编,黄仲涛等译,(化学工业出版社,1989 年),原著英文版于 1983 年出版,侧重均相催化,这是一本很好的参考书。[2]“C₁ 化学——创造未来的化学”,日本催化学会 1984 年发布(日文),陆世维译,(宇航出版社,1990 年)。[3]R. M. Bata,“Why Are Alcohol Fuels Still Alternative Fuels?”,美国化学会燃料化学组(Fuel Chemistry)Preprints 29,299—304(1994);这一卷下册内有车用燃料含氧化合物添加剂专题,其中还有多篇关于醇燃料和掺烧燃料的论文可供参考。[4]彭少逸,“关于加速开发煤转化新技术的建议”(中国科学院化学学部,1990 年),这是全国煤化工和 C₁ 化学调研组的一篇调研报告。

1 碳一化学中小分子活化与催化转化的能学和量子化学基础

万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

一、金属表面反应能学计算的热化学方法和键级守恒-Morse	
势 (BOC-MP) 方法	11
1. 从本体化合物的热力学推求有关吸附键能	12
2. 键级守恒-Morse 势方法	14
(1) BOC-MP 模型假设	15
(2) 化学吸附热	15
(3) 解离、复合等反应的活化能垒	17
(4) BOC-MP 方法的应用举例	19
(5) BOC-MP 方法的发展	28
二、过渡金属表面化学吸附和反应的簇模型方法	29
1. 单电子 ECP 簇模型及其应用	30
(1) 单电子 ECP 模型建立的基础和有关问题	30
(2) 表面化学键能的组成分析	31
(3) 簇的收敛和键准备态	32
(4) 原子、分子吸附和反应的量子化学簇模型研究举例	35
2. “簇-表面相似”的金属态簇模型	39
(1) 理论方法	40
(2) 计算结果举例	42
三、金属氧化物嵌入簇模型研究简述	44
参考文献	46

碳一化学中的小分子主要是指含一个碳原子的小分子,如 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 CH_3OH 等,及其定向催化转化中与之反应的另一些小分子,如 H_2 、 O_2 等。这些小分子在金属(特别是过渡金属)和金属化合物(特别是金属氧化物)催化剂表面的活化与催化转化,涉及到吸附中心的本质、小分子的吸附方式与吸附质的平衡结构、吸附键的强度、吸附物种的转化能垒、速率控制步骤和反应机理等一系列科学问题。现代表面科学技术,特别是谱学(包括原位谱学)和显微技术的发展,为在原子、分子水平上研究固体催化剂表面、化学吸附和多相催化作用提供了有力的工具。但由于表面现象极其复杂,上述有些问题尚难完全通过实验得到解决;另有些实验表征结果则需要从理论上进行解释。因此,催化剂表面化学吸附和催化反应的能学和量子化学等理论与实验方法具有明显的互补性和在一定程度上的平行性。

原则上,用于化学吸附和多相催化反应研究的量子化学方法都能进行有关化学吸附和表面反应的能学(energetics)计算。但是,目前的量子化学计算方法在获取准确的化学吸附热和化学反应能学等方面计算量大,其效果一般也不甚理想。作为一种替代的理论方法,反应能学的热化学方法,特别是 Shustorovich 提出的键级守恒(Bond Order Conservation)-Morse 势(Morse Potential)方法^[1](以下简称为 BOC-MP 方法),能简便且较有效地处理原子和分子与过渡金属表面作用的能学,特别是化学吸附热和有关表面反应能垒的估算。本章将首先介绍这方面的一些研究结果。

但是,能学计算不是理论模拟的唯一内容。催化作用中的量子化学研究可为人们提供关于反应物、中间体等与催化剂作用的更为丰富的信息。

应用于化学吸附和多相催化的量子化学方法包括:从头算(ab initio calculation)、密度函数理论(density functional theory)、模型哈密顿(model Hamiltonians)、多种半经验方法以及包括嵌入簇(embedding of cluster)等的其他方法。对于金属,与基于体系的无限性和电子态的布洛赫(Bloch)波描述以及前几年发展的晶体-轨道(crystal-orbital)方法不同,上述量子化学方法都直接或间接地与簇的选取和描述(即簇模型方

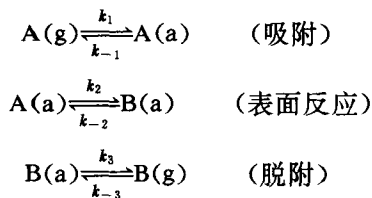
法)有关。所以,本章二中拟着重介绍簇模型探讨的一些重要进展。

鉴于金属氧化物是甲烷氧化偶联和 CO 加氢等碳一化学中重要催化反应的催化剂,或其子组分和载体,本章三将简要介绍把原子簇嵌入点电场的方法以及 O₂、CH₄ 等小分子在金属氧化物表面吸附和活化的研究情况。

一、金属表面反应能学计算的热化学方法和键级守恒-Morse 势 (BOC-MP) 方法

分子与表面的作用包括吸附、表面反应和脱附三类主要过程,其中每一过程也可能由若干基元步骤组成。如吸附可能包括弱吸附“前驱态”的形成、向吸附中心的表面扩散和吸附键的形成;而表面反应则更可能是一组复杂的键的断裂和形成过程。

当一个基元步骤被确定为速率控制步骤时,其他的步骤则可假定处于平衡状态。如反应 $A(g) \rightarrow B(g)$, 其转化步骤可表为:



其动力学表达式取决于哪一个基元反应为速率控制步骤。若吸附达到平衡,则平衡常数为:

$$\frac{Q_A}{(1-Q_A)P_A} = e^{\Delta S_{ad}/k} e^{-\Delta H_{ad}/kT} \quad (1)$$

ΔS_{ad} 和 ΔH_{ad} 是吸附熵和吸附焓的变化。在晶体取向确定的表面上,表面不均一性可以忽略;吸附质间的相互作用可认为只影响吸附焓。由于与吸附物种有关的熵变一般较小,所以类似于上述的表面反应平衡,只需要估算相应的焓变。

吸附焓是与吸附有关的净键能变化。对于原子 A 在表面金属原子 M_i 上的吸附,