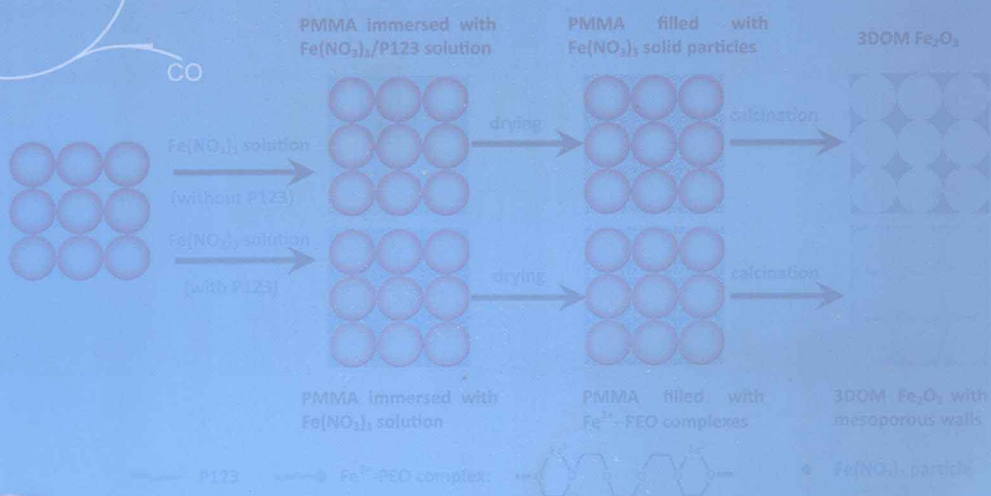
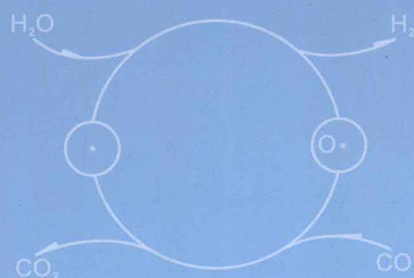


高等学校教材

实用催化

高正中 戴洪兴 编著

第二版



SHIYONG CUIHUA



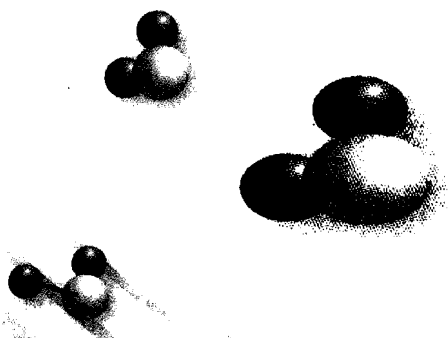
化学工业出版社

高等学校教材

实用催化

高正中 戴洪兴 编著

第二版



化学工业出版社

·北京·

本书由作者多年在大学讲授催化课程的讲义经反复修改而成。共分5章：概论；催化中的吸附作用；催化剂制备；催化剂表征与测试；催化剂的失活。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做了全面介绍，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。

本书与大学三年级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。

本书可作为理工科大学应用化学、精细化工、石油化工、化工工艺、工业催化等专业的催化课程教材或参考书，也可以作为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。

图书在版编目(CIP)数据

实用催化/高中中, 戴洪兴编著. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2011.8

(高等学校教材)

ISBN 978-7-122-11999-5

I. 实… II. ①高…②戴… III. 催化-高等学校-教材
IV. O643.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第152570号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 郑 捷

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{1}{2}$ 字数427千字 2012年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.80元

版权所有 违者必究

前 言

《实用催化》第一版自 1996 年发行以来，读者逐渐增多，2009 年第 7 次印刷后，化学工业出版社建议修订再版，时笔者已退休多年，乃邀请戴洪兴教授合作并主承修订之事。戴君曾在北京化工大学与笔者共事，现任教于北京工业大学环境与能源工程学院化学化工系。彼从事催化教学多年，一直采用此书作为教材；科研亦不离催化领域，论述颇丰；在教学和科研两方面皆有深厚积累。

再版保持了第一版的架构和基本内容，增添了一些新材料以反映催化科学的现状，尤其是近些年取得的新进展。在第 3 章催化剂制备中，介绍了几类在催化科学实践中有重要地位且有远大发展前景的催化剂。在第 4 章催化剂表征与测试中对几种目前经常采用的方法做了更为详细的介绍。在其他章节也做了局部增补。

书末附录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，与第一版时的名录相比，有了很大的扩展。

北京工业大学邓积光博士参与了第 2~4 章内容的修订工作，张磊博士、夏云生博士和刘雨溪博士参与了资料收集、图表制作和文字录入的工作，在此表示衷心感谢。希望读者对本书不吝指正。

高正中
2011 年 5 月

第一版前言

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。

书末附录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, 一则反映现状, 二则可供有意深造者参考。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 4 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

目 录

第 1 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	8
1.2.3 补偿效应	13
1.3 催化剂的组成、成分	13
1.3.1 工业催化剂一般需考虑的问题	13
1.3.2 催化剂成分	16
1.3.3 实例	22
1.4 催化体系的分类	24
习题	28
第 2 章 催化中的吸附作用	29
2.1 固体的表面结构	30
2.1.1 晶体结构和晶面	30
2.1.2 晶体的不完整性	33
2.1.3 晶体的表面与体相的比较	35
2.1.4 晶体表面能量的不均匀性	38
2.1.5 晶体的不完整性与催化作用	39
2.2 分子在固体表面的吸附	41
2.2.1 物理吸附与化学吸附	42
2.2.2 吸附质的可动性	47
2.2.3 吸附的位能曲线	49
2.2.4 化学吸附的类型和表面中间物的 命名	51
2.3 吸附热	53
2.3.1 吸附热的测定及其结果的复 验性	53
2.3.2 化学吸附热的计算	56
2.3.3 化学吸附热和反应热	59
2.3.4 化学吸附热随吸附量的变化	61
2.4 晶体的电子结构	65
2.4.1 分子轨道理论和固体能带模型	65
2.4.2 价键理论	74
2.4.3 表面态和表面不饱和	76
2.5 金属上的化学吸附	77
2.5.1 金属的化学吸附活性	77
2.5.2 化学吸附中的几何因素	80
2.5.3 吸附与催化——火山形原理	81
2.5.4 一些气体的化学吸附态	83
2.6 半导体氧化物上的化学吸附	90
2.6.1 非化学计量的氧化物	90
2.6.2 半导体氧化物的能带结构	92
2.6.3 边界层理论	93
2.6.4 半导体氧化物上化学吸附的 特点	97
2.6.5 一些气体化学吸附的机理	99
2.7 绝缘体氧化物上的化学吸附	104
习题	104
第 3 章 催化剂制备	106
3.1 催化材料的类别	106
3.2 催化剂的类型	107
3.3 单一活性组分和载体	107
3.3.1 金属盐溶液	108
3.3.2 有控制的沉淀过程	108
3.3.3 凝聚和胶凝过程	109
3.3.4 洗涤和过滤	111
3.3.5 干燥	111
3.3.6 焙烧	112
3.4 二元氧化物	113
3.4.1 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	113
3.4.2 $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$	113
3.5 活性组分的沉积	114
3.5.1 沉淀	114
3.5.2 吸附	116
3.5.3 离子交换	117
3.5.4 浸渍	118
3.5.5 活化	119
3.6 浸取	120
3.7 特殊类型	121

3.7.1 混合氧化物	121	3.9.5 机密性、秘密和诀窍保护	125
3.7.2 黏结的氧化物	121	3.10 纳米催化剂	125
3.7.3 金属网	121	3.10.1 固相合成法	126
3.7.4 蜂窝结构的单块	121	3.10.2 气相合成法	127
3.8 催化剂成型	121	3.10.3 液相合成法	128
3.8.1 压片	121	3.11 分子筛	131
3.8.2 挤条	122	3.11.1 简介	131
3.8.3 成球	122	3.11.2 沸石分子筛的结构	131
3.8.4 薄片和錠剂	123	3.11.3 沸石分子筛的命名	133
3.8.5 粒状	123	3.11.4 沸石分子筛的合成	134
3.8.6 粉状	123	3.12 有序介孔材料的合成	137
3.9 催化剂的工业制造	123	3.12.1 有序介孔硅材料的合成	141
3.9.1 实验室制法的重复和放大	124	3.12.2 有序介孔碳材料的合成	144
3.9.2 连续的单元操作	125	3.12.3 有序介孔金属氧化物的合成	146
3.9.3 节能和环境控制	125	3.13 三维有序大孔材料的合成	147
3.9.4 对多种产品的适应性	125	习题	151
第4章 催化剂的表征与测试	153		
4.1 比表面积	154	4.4.1 机械性质	185
4.1.1 物理吸附等温线	155	4.4.2 热性质	187
4.1.2 BET 方程	157	4.5 本体性质	190
4.1.3 BET 法测算比表面积	159	4.5.1 组成	190
4.1.4 实验方法要点	161	4.5.2 相结构	191
4.2 孔结构 (孔隙组织)	163	4.6 表面性质	194
4.2.1 比孔容的测量	163	4.6.1 组成	195
4.2.2 用汞孔率计测定孔结构	164	4.6.2 形貌和结构	201
4.2.3 气体物理吸附法测定孔结构	167	4.6.3 分散度 (dispersion)	206
4.2.4 氮吸附法与压汞法测定孔径分布 结果的比较	177	4.6.4 不均匀性	211
4.2.5 微孔体积的测定	177	4.7 活性	217
4.3 颗粒性质	181	4.7.1 实用的活性测试	218
4.3.1 颗粒大小及其分布	181	4.7.2 测试动力学活性需考虑的问题	219
4.3.2 密度	184	4.7.3 反应器科学中的基本概念	220
4.4 机械性质和热性质	185	4.7.4 常用的实验室催化反应器	224
		习题	227
第5章 催化剂的失活	230		
5.1 结焦	230	5.3.7 中毒与诱导期	237
5.2 金属污染	231	5.3.8 选择中毒	237
5.3 毒物吸附	232	5.4 烧结	238
5.3.1 金属催化剂的中毒	233	5.5 生成化合物	240
5.3.2 半导体氧化物催化剂的中毒	234	5.6 相转变和相分离	240
5.3.3 固体酸催化剂的中毒	235	5.7 活性组分被包埋	241
5.3.4 毒物的结构和性质对其毒性的 影响	235	5.8 组分流失和挥发	241
5.3.5 不同催化剂的耐毒性比较	236	5.9 颗粒破裂	242
5.3.6 中毒与反应条件	237	5.10 结污	242
		5.11 催化剂失活研究实例	242

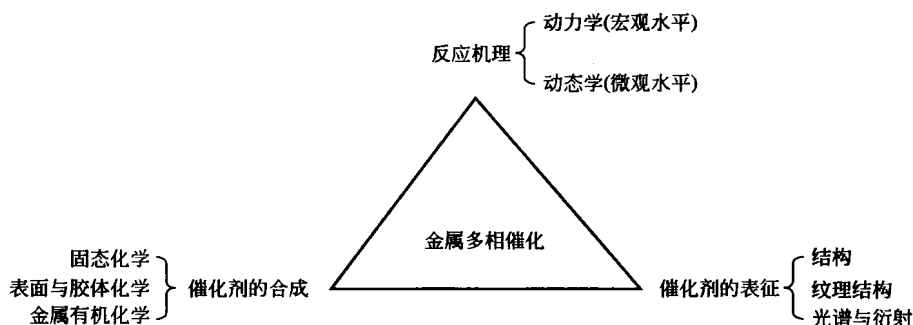
5.11.1 汽车尾气催化剂的失活	242	5.12 催化剂的再生和更换	245
5.11.2 铂催化重整催化剂的失活	243	习题	246
5.11.3 SO ₂ 氧化用钒催化剂的失活	245		
附录 从事催化教学和科研有学位授予权的大学和科研单位名录	248		
主题索引	252		

第 1 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？也即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，一个化学工程要付诸工业实践，必须既有足够好的平衡产率，又有足够快的反应速率。

催化剂是解决速率问题的。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，它与其他学科的关系示于下面的三角图中：



催化剂的制备过程决定了它的组成 (composition)、结构 (structure) 和纹理组织 (texture)[●]。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、衍射等) 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，且数据重复性好。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向前大大地跨出一步。

由金属多相催化的例子可见，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。

● 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间的详细几何结构。

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 J. Ward 用硫黄和硝石 (硝酸钾) 一起燃烧制造硫酸，1746 年，J. Roebuck 用铅室代替玻璃容器，对 J. Ward 的方法做了改进，这是工业上应用催化剂 (一氧化氮) 的开始。1806 年法国的 N. Clement 和 C. B. Desormes 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，法国的 A. A. Parmentier 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。

1782 年，瑞典著名化学家 C. W. Scheele 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 H. Davy 继发明矿用安全灯后，发现铂能促进甲烷和醇蒸气在空气中的氧化。此现象后来应用于铂怀炉。

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

1824 年，意大利的 A. Bellani 识别了氢饱和的铂棉的催化作用，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 P. Phillips 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 E. Mitscherlich (1794~1863 年) 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为接触反应，即有些化学反应只有在某些其他物质存在下才能发生。他还用这个概念来解释发酵，E. Mitscherlich 的理论是 J. J. Berzelius 催化剂理论的直接先导。

1835 年，瑞典的 J. J. Berzelius (1779~1848 年) 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率所起的作用的观察结果。他收集了大量的例子，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和力，能够唤醒在这个温暖睡着的亲和力。”

英文 catalysis (催化，催化作用) 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 $\kappa\alpha\tau\alpha\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$)。J. J. Berzelius 大概是用“catalysis”表示阻碍分子间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，现在有些国家 (例如日本) 和地区仍然袭用。

J. J. 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 F. W. Ostwald 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率的即称为催化剂。”1902年他又提出更明确的定义:“催化剂能加快化学反应的速率,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。国际纯化学与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)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率的现象。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率。催化剂参与反应,经过一个化学循环后再生出来”。下面据此定义做进一步的阐明。

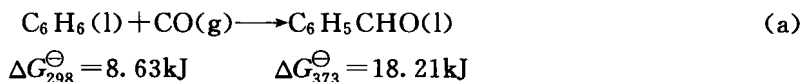
(1) 只加速热力学可行的反应

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 F. Haber 在从事由 N_2 和 H_2 直接合成 NH_3 时,首先进行了计算,算出在压力为 20MPa、温度为 600℃ 的条件下可得 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率,而在过程中不被消耗的物质”。

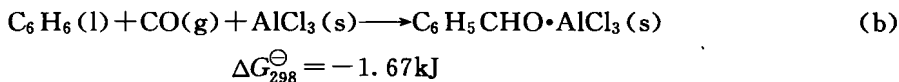
(2) 催化剂不影响平衡常数

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 $\Delta G^\ominus$,因而也不会影响平衡常数 K_a ($\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a$)。

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。例如:

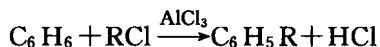


在室温和高于室温的情况下, $\Delta G^\ominus$ 为正值,故此反应不能进行。但若加入三氯化铝,苯甲醛能与它形成络合物, $\Delta G^\ominus$ 变为负值,使反应能够进行。



$AlCl_3$ 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。

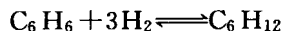


烷基化反应原本就是自由能下降的过程,加入 $AlCl_3$ 后,反应加速了,且催化剂能自动再生。

(3) $k_{正}$ 与 $k_{逆}$ 有相同倍数的增加

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 $k_{正}/k_{逆}$ 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对逆方向反应同样有效。

例如：



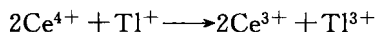
当采用 Pt, Pd 或 Ni 作为催化剂, 在 200~240℃ 时苯几乎完全加氢生成环己烷, 而在 260~300℃ 时环己烷则脱氢生成苯。

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, 催化剂以同样的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。

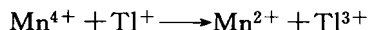
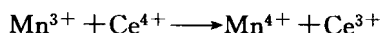
利用上述原则有时可以帮助人们减少研究的困难和工作量, 例如实验室评价合成氨的催化剂, 须用高压设备, 但如研究它的逆反应 (即氨的分解) 则可在常压进行。因此, 至今仍不断有关于氨的分解的研究报道, 其目的在于改进它的逆过程 (即氨的合成)。在研究用 CO 和 H₂ 为原料合成 CH₃OH 时, 也曾用常压的甲醇分解反应来初步筛选催化剂。对甲醇分解有效的催化剂对合成甲醇也是有效的。但在利用这一原理时, 还需要考虑其他因素, 例如, 加氢主要用金属为催化剂, 而脱氢反应在高温下进行有利, 但此时极易裂解为炭质物而使金属失活, 所以脱氢反应往往不是用金属而是用氧化物为催化剂。

(4) 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。

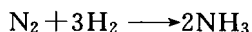


没有 Mn²⁺ 时, 这个反应的平衡明显地向右, 但反应速率很慢, 主要原因是此反应的发生必须三个带同号电荷的离子相撞, 而这样的机会很少。若加入锰离子, 由于它可以以二价、三价、四价等不同价态的形式存在, 就可以使上述反应分阶段进行:

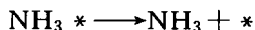
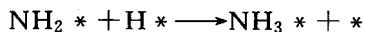
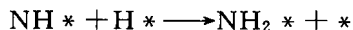
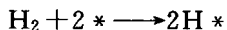
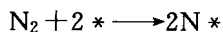


上面每个步骤都是双分子碰撞, 它比三分子碰撞的机会要大得多 (一般前者为后者的 10¹⁸~10²² 倍)。这样就使反应速率加快, 而 Mn²⁺ 本身在反应终了时没有变化。

又如, N₂ 和 H₂ 合成 NH₃ 的反应



不加催化剂时, 反应速率极慢, 因为要断开氮气分子和氢气分子中的键形成活泼物种需要大的能量, 活化能为 238.6 kJ/mol, 这些裂解生成的物种聚在一起的概率很小, 在通常条件下, 自发生成氨是极其微小的。然而催化剂通过化学吸附帮助氮气分子和氢气分子的离解, 并通过一系列表面反应, 使它们结合。其过程如下:

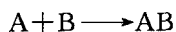


式中, “*” 表示化学吸附部位, 带 “*” 号的物种表示处于吸附态。上述各步中速率决定步骤是 N₂ 的吸附, 它需要的活化能只有 50.2 kJ/mol, 所以在 500℃ 时, 比没有催化剂时的速率增大 3×10¹³ 倍。

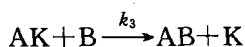
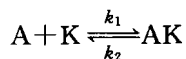
(5) 降低了反应活化能

上述两例子说明, 加入催化剂改变了反应历程, 使反应循着一条更容易进行的途径进行。这可以用下述一般式来说明。

反应



无催化剂时的活化能为 E ，当有催化剂 K 存在时，反应分成两步进行：



与各速率常数 k_1 , k_2 , k_3 相应的活化能为 E_1 , E_2 , E_3 。

若第一步很快建立平衡，而第二步是速率控制步骤，则总的反应速率为：

$$r=r_3=k_3 c_{AK} c_B \quad (1-1)$$

而由第一步的平衡关系可得：

$$c_{AK} = \frac{k_1}{k_2} c_A c_K \quad (1-2)$$

将式(1-2)代入式(1-1)，可得：

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_K c_A c_B \quad (1-3)$$

所以总的反应速率常数为：

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_K \quad (1-4)$$

将各速率常数以 Arrhenius 方程表示：

$$k = A e^{-E/(RT)}$$

并代入式(1-4)，则得：

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} c_K e^{-(E_1 + E_3 - E_2)/(RT)} \quad (1-5)$$

故催化反应总的活化能（称为表观活化能）为：

$$E' = E_1 + E_3 - E_2 \quad (1-6)$$

一般， E_1 和 E_3 都比 E 小得多，所以 $E' < E$ 。故催化反应降低了活化能，提高了反应速率。

图 1-1 说明了这一情况。

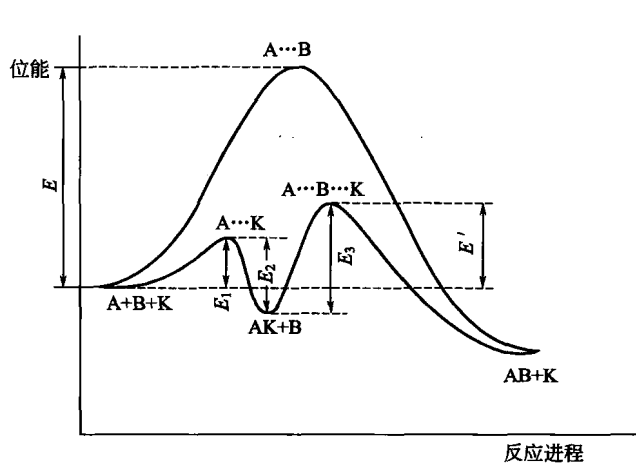


图 1-1 活化能与反应的途径

(6) 理论分析

从碰撞理论或过渡状态理论也可导出上述结论。

按照碰撞理论，速率常数可写成：

$$k = pze^{-E/(RT)} \quad (1-7)$$

为简单起见, 考虑一单分子转化反应, 其速率控制步骤是反应物在催化剂表面的吸附, 则式(1-7)中的碰撞数 z 是单位时间内反应物分子和催化活性中心或有催化活性的物质之间的碰撞数。而後者的浓度将是十分低的, 因而所述的碰撞数将比单有反应物分子时它们之间的碰撞数少得多 (约 10^{12} 倍), 但反应物分子之间的碰撞数只和非催化反应有关, 而与催化反应无关。因此实际上如果催化反应要与非催化反应竞争的话, 那么它的速率常数的指数项必须约大 10^{12} 倍, 这就意味着它的活化能必须小约 65kJ/mol , 也许因为较高的位阻因素会使上述的倍数稍有下降, 但这至多不会超过 10^2 或 10^3 , 所以实际上不会改变基本的结论。若不管位阻因素的影响, 则活化能小 65kJ/mol 仅仅使催化反应的速率和非催化反应的速率相等, 这根本显示不出催化作用, 若要显示出催化作用, 则活化能差必须超过 100kJ/mol 。

按照过渡状态理论, 速率常数可写成:

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta G^\ddagger/(RT)} \quad (1-8)$$

式中, R 是气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; N 是 Avogadro 常数, $6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$; h 是 Plank 常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。 $\Delta G^\ddagger$ 是活化自由能, 而

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1-9)$$

这里 $\Delta H^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$ 为相应的活化标准焓和活化标准熵。以式(1-9)代入式(1-8), 则得

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/(RT)} \quad (1-10)$$

将此式与 Arrhenius 方程比较, 可以得到

$$A = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (1-11)$$

而 $\Delta H^\ddagger$ 代替了活化能。

过渡态是固定在催化剂表面的, 结果失去了平动自由度, 所以催化反应的活化熵通常小于相应的非催化反应的活化熵。这样活化焓 $\Delta H^\ddagger$ 就必须有相应的减小作为补偿或过度补偿才能显示有效的催化作用。

因此, 无论根据两个理论中的哪一个, 催化反应的活化能都应小于相同的非催化反应的活化能。有许多实验数据可以证明确实是这样的。表 1-1 列出了一些非催化反应和催化反应的活化能的数值。

表 1-1 非催化反应和催化反应的活化能

反应	$E(\text{非催化})$	$E(\text{催化})$	kJ/mol 催化剂
$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	— 105 59	— Au Pt
$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	245	— 121 134	— Au Pt
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 热解	224	— 144	— I_2 蒸气

(7) 催化剂作用所体现的两个方面

从 Arrhenius 图 (图 1-2) 可以看到, 催化剂的作用或是在给定温度下提高速率, 或是降低达到给定速率所需的温度。

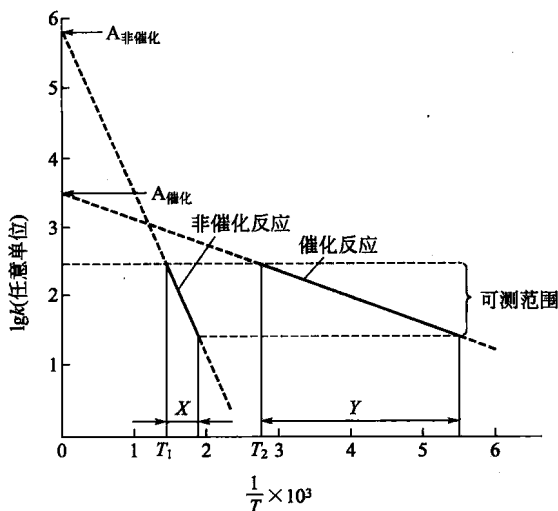


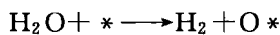
图 1-2 非催化反应和催化反应的 Arrhenius 图

X 和 Y 是 $\frac{1}{T}$ 的范围, 在这范围内可测量到相应的反应

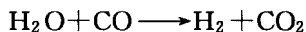
(8) 催化循环

催化剂参与反应, 但经历几个反应组成的一个循环过程后, 催化剂又恢复到始态, 而反应物则变成产物, 此循环过程称为催化循环。

以水煤气变换反应为例, 在催化剂参与下, 它的反应历程如下:



两步相加得



式中, $*$ 表示催化剂的活性位 (active site), 它参与了反应, 但最后又恢复到始态。

此过程也可以用钟状循环 (图 1-3) 表示, 即

(9) 催化剂用量少且不消耗

因为催化剂在反应过程中并不消耗, 很少的量就能使大量物质变化; 有的催化剂对某种反应特别有效: 例如, 在 10^9 L 溶液中只要含有 1 mol Cu^{2+} , 就能显著加速氧对亚硫酸钠的氧化, 又如, 在 10^8 L 溶液中只要含有 1 mol 胶态铂, 即可催化过氧化氢分解。

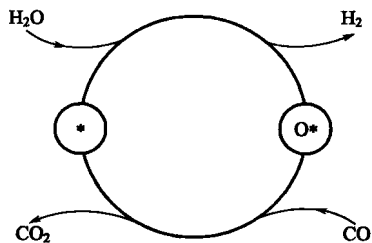


图 1-3 水煤气变换反应的催化循环

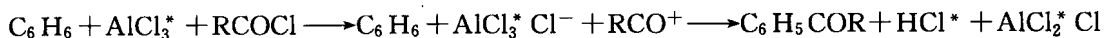
(10) 化学计量方程式与催化剂量无关, 反应速率与催化剂量成正比

催化剂参加反应但不影响总的化学计量方程式, 它的用量和反应产物的用量之间也没有化学计量关系。当催化剂用量不大时, 在相同的反应条件下, 反应速率与催化剂的量成正比, 在均相反应中, 则与催化剂的浓度成正比, 正如前面式(1-3)和式(1-4)所示。对气-固相催化反应, 这样的说法在某种程度上也是正确的, 此时反应速率与催化剂表面的有效表面有关。

(11) 参与反应后催化剂会有变化但很微小

原则上催化剂不因参与反应而导致改变, 但实际上, 参与反应后催化剂的组成、结构、和纹理组织是会发生变化的, 纯金属催化剂使用后常常表面变粗糙了, 晶格结构也变化了。氧化物催化剂使用后氧和金属原子比常常发生变化。

F. Fairbrother 用放射性 Cl^* 标记 AlCl_3 ，将它用于 Friedel-Crafts 酰化反应，发现在酰基氯 (RCOCl) 和催化剂 AlCl_3 之间存在着离子交换。



反应终了时， AlCl_3^* 中部分放射性 Cl^* 转移到产物 HCl 中。也就是说，催化剂在反应终了时发生了变化。尽管如此，催化剂在反应过程中所发生的些微化学变化，比之反应物所发生的巨大变化是很微小的；而且催化剂的变化与整个反应的化学计量式之间没有化学计量关系；催化剂的量比之反应物的量又要小得多；因而催化剂的变化对反应体系的自由能变化的影响甚微，可以忽略不计。也就是说，可以认为催化剂的些微变化一般不会使平衡常数发生可察觉的变化。

实际上，催化剂的使用寿命是有限的，这是由于发生了派生反应（通常是比较慢的）的缘故，因为这些反应使得催化剂发生了变化，从而逐渐失去活性。但这并不妨碍认为催化剂在一定的时间间隔内是不变的。

(12) 加速反应但不参加反应者非催化剂

催化剂是参加反应的，有些物质虽然能加速反应，但本身不参加反应，就不能视之为催化剂。例如，离子之间的反应常常因加入盐而加速，因为盐改变了介质的离子强度，但盐本身并未参加反应，故不能视之为催化剂。同样，当溶液中的反应因改变溶剂而加速时（例如，水把两种固体溶解，使它们之间容易发生反应），这种溶剂效应也不能说成是催化作用。

(13) 应区分引发剂与催化剂

引发剂引发链反应，例如苯乙烯聚合中所用的引发剂（如二叔丁基过氧化物），它在聚合过程中完全消耗了，所以不能称为催化剂。

与此相关的，有人往往将降低反应速率的物质称为负催化剂。

通常在有自由基生成和消失的反应中用这个词。它的作用是把自由基转化为不太活泼的结构或从反应体系中除去它们。例如，酚类和胺类化合物含有一个或几个活泼的氢原子，它可以与活泼的自由基结合从而降低有自由基参与的反应速率。常用它们作为氧化阻抑剂。所以从它们的作用机理看，叫反应阻抑剂而不称之为负催化剂更合理。

(14) 催化剂是物体形式的物质 (material)

例如，金属、氧化物、气体、配位化合物、酶等，它们所起的作用是化学性质的。由于能量转移过程而造成反应速率加快不能说成是催化作用。例如，热能使温度升高，反应物受光辐射，被带电粒子或高能粒子轰击，放电等都能加速反应，但这不是催化作用。

1.2.2 催化剂的活性，选择性和寿命

在估量一个催化剂的价值时，通常认为有四个最重要的因素，它们是活性 (activity)，选择性 (selectivity)，寿命 (lifetime)，价格 (cost)。

在实验室做评价测试时，主要涉及前三个因素。

(1) 活性

催化剂的活性是判断其性能好坏的重要标志，一般可用在某指定条件（压力、温度）下一定量催化剂上的反应速率来衡量。

对化学反应

$$0 = \sum_i \nu_i B_i$$

式中， ν_i 是组分 B_i 的化学计量系数，对产物为正值，对反应物为负值。

反应程度 (extent of reaction) ξ 定义为：

$$d\xi = \nu_i^{-1} dn_{B_i}$$

这里 dn_{B_i} 是组分 B_i 的变化量，用摩尔表示。

反应速率 (rate of reaction) 定义为反应程度增加的速率

$$r = d\xi/dt = \nu_i^{-1} dn_{B_i}/dt$$

而 dn_{B_i}/dt 这个量也可称为 B_i 的生成 (或消耗) 速率。

在催化反应体系中，如果非催化反应的速率可忽略，催化反应的速率可定义为

$$r = \frac{1}{Q} \frac{d\xi}{dt}$$

Q 为催化剂的量，如以质量 m 表示

$$r = r_m = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt}$$

r_m 是反应的比速率 (specific rate of reaction)，在规定的条件下可以称为比活性。如果 Q 以体积 V 表示，则催化反应的速率为

$$r = r_v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

V 是催化剂颗粒的体积，不包括颗粒间的空间。如果 Q 以催化剂的比表面积 A 表示，则催化反应的速率为

$$r = r_A = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$$

r_A 是单位比表面积的反应速率 (areal rate of reaction)。如果用催化剂的总比表面积，那应该用 BET 法测算的比表面积。当然也可以用别的比表面积，例如，负载金属催化剂的暴露的金属面积可以用适当的吸附物 (例如氢或一氧化碳) 做选择化学吸附来计算。

上述各种催化反应的速率的表示法是为了便于比较不同研究者的结果 (当然在进行比较时，对催化反应进行的条件应该规定得足够详细)，因为一般来说催化剂的活性不仅取决于催化剂的化学本性，而且取决于催化剂的结构和纹理组织等，而催化剂的制备方法不同对它们会有很大的影响。表 1-2 列出了不同制法的各种铂催化剂对二氧化硫催化氧化的活性。

表 1-2 铂催化剂的活性

催化剂样品	比表面积 A /(cm^2/g)	速率常数 k	
		k/g	k/cm^2
铂黑	1.7×10^3	3.9	0.23×10^{-2}
铂丝 ($\phi 0.1\text{mm}$)	22.6	0.054	0.24×10^{-2}
铂箔	6.9	0.12	1.74×10^{-2}

从表中数据可见，不同制法的同一物质的催化剂，按单位质量计算的活性可以相差很大，按单位比表面积计算的活性则很接近。

但是催化剂中真正起作用的是活性位，而不是其全部表面。

活性位 (active site)

催化剂的活性位随不同的催化剂而异，它可以是一个质子，配位络合物，表面原子簇 (cluster)，蛋白质上的胶束囊 (supermolecular pocket)。一般以 “*” 表示。对固体催化剂而言，它是固体表面的配位不饱和的原子或由这样的原子组成的簇，在一系列的反应步骤中，反应物或中间物能吸附在它上面。

两个催化剂可能有相同的比表面积，但活性位浓度并不相同，因而用在给定温度、压