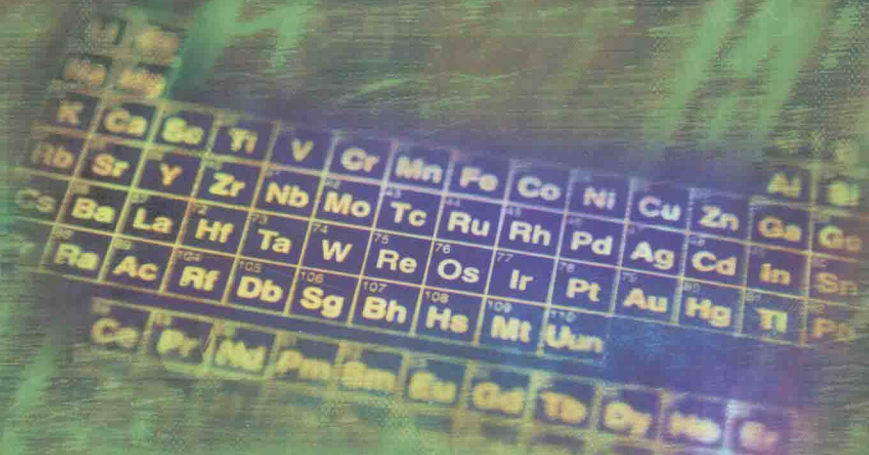


■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

# 催化剂与催化作用 (第三版)

CATALYST AND CATALYSIS

王桂茹 主编



大连理工大学出版社  
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材

催化剂与催化作用

(第三版)

王桂茹 主编

大连理工大学出版社

■ 中国环境科学出版社重点图书

# 伴化剂与伴化作用

COMPAJANTS AND COACTANT ACTION

王树德 主编

中国环境科学出版社  
CHINA ENVIRONMENTAL SCIENCE PUBLISHERS

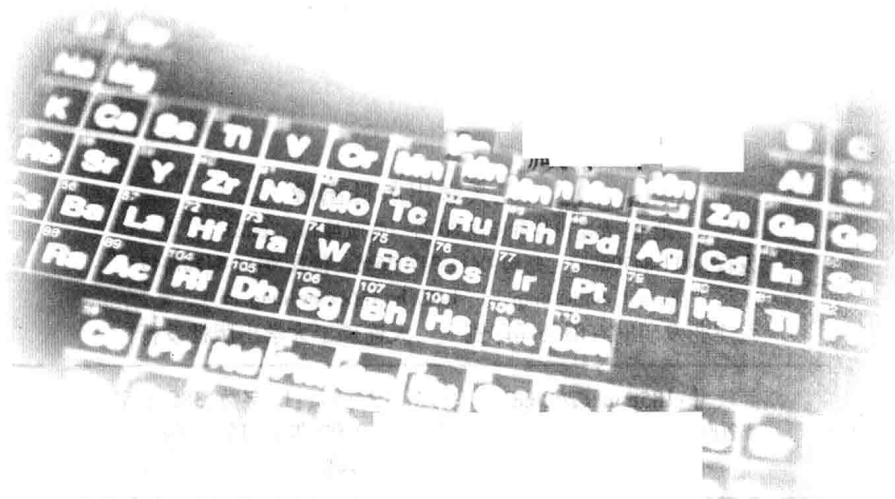
■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

# 催化剂与催化作用

(第三版)

CATALYST AND CATALYSIS

主编 王桂茹  
主审 王祥生  
编著 王桂茹 王安杰 刘 靖  
郭新闻 郭洪臣 李 翔



大连理工大学出版社  
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

## 图书在版编目(CIP)数据

催化剂与催化作用 / 王桂茹主编. —3 版. —大连:  
大连理工大学出版社, 2007. 8 (2008. 6 重印)  
高等学校理工科化学化工类规划教材  
ISBN 978-7-5611-1808-5

I. 催… II. 王… III. 催化剂—高等学校—教材 IV.  
TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 115079 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84707345

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连业发印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:16.75 插页:1 字数:385 千字  
2000 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 3 版  
2008 年 6 月第 5 次印刷

---

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:高继巍  
封面设计:宋 蕾

---

ISBN 978-7-5611-1808-5

定 价:25.00 元

# 序

---

由现代化工生产过程提供的化学产品中大约有 85% 是借助于催化过程生产的。催化剂是催化技术的核心,对催化工艺发展具有举足轻重的作用。本世纪初多组分熔铁合成氨催化剂的诞生,是化学工业发展的一个划时代的里程碑。合成氨工业的巨大成功推动了化学工业的迅速发展,也带动了一系列的基础理论工作。催化裂化是炼油工业中由重油生产汽油的重要工艺。从 1928 年发现多孔白土可以裂化重油到 20 世纪 50 年代末催化裂化技术,一直是沿着无定形硅铝裂化催化剂渐进式地进步。直到 20 世纪 60 年代美国莫比尔石油公司将沸石新催化材料用做裂化催化剂后,催化裂化技术才出现了突破,有了飞跃的发展。由于稀土沸石分子筛裂化催化剂具有大幅度增产汽油和提高装置能力等优点,在美国只经过短短四五年时间就取代了硅铝催化剂,被誉为“20 世纪 60 年代炼油工业的技术革命”。20 世纪 70 年代,美国莫比尔石油公司合成出一种新型分子筛,称为 ZSM-5。这种分子筛对反应物和产物有按分子直径大小筛分的作用,使过去按分子的化学类别进行催化反应,发展为按分子的形状进行催化反应,称为“择形催化”。利用 ZSM-5 分子筛的这一择形催化特性,开发了一系列石油化工催化新工艺。许多标志 20 世纪 70 年代以来炼油和石油化工领域重大成就的新工艺都是 ZSM-5 分子筛新型催化材料应用的结果。上述事例说明催化剂在催化工艺中的重要作用。新催化剂的创造发明,是新催化工艺诞生的源泉,也是技术飞跃的动力。

催化剂是提高化学反应速度和控制反应方向最有效的办法。在工业中有用的化学反应,首先是反应能否进行,并能进行到什么程度,其次是反应进行得多快,需多长时间能达到平衡状态。前者属于化学热力学范围,后者则是化学动力学要回答的问题。从实用角度看就是反应的产率和速度。一个工业上有价值的化学反应必须同时具备有利的产率和速度。催化

剂的作用就在于增加一个热力学上可行的反应的速度,使催化反应按照一个新的、在能量上更有利的途径进行。因此催化作用总是发生在一个特定的催化体系中,由于反应物分子的不同、所用催化剂种类的差别以及反应条件的差异,使得催化作用可以按照不同的机理和类型进行。这就使催化这门科学无论在实际应用中,还是在理论探讨上,都有很丰富的研究内容,并仍处于不断发展之中。迄今为止,一个实用催化剂的研究与开发,仍然被认为是一种“技艺”,需要通过大量的实验来获得。这是因为要科学地选择催化剂,必须弄清许多基本问题,如活性中心是怎样形成的?它在反应过程中如何变化? 解决这些问题需要多学科的知识,在实践的基础上不断发展和完善。

本书作者王桂茹教授和他的同事们从20世纪80年代初开始讲授催化剂与催化作用这门课程,当时在工科院校中为石油化工专业开设催化剂课程还很少。因此,经历了长时间的探索,在长期的教学实践中不断总结和完善,从试用教材发展为专用教材。

本书以现代工业催化技术采用的催化剂和催化反应为起点,分析各种影响因素,逐步认识催化剂的作用和反应机理,达到掌握基本知识和基本理论的目的。

非均相催化过程在现有工业催化过程中占有主导地位,也是作者们多年来从事科学研究的领域,是本书重点讲授的内容。除选用了一些国内外最新研究成果外,还总结了自身研究工作的经验,把获得的新知识和新见解吸收到教材之中。通过对有代表性的实例分析,使学生知道如何运用基本知识解决实际问题,熟悉从事催化剂研究的方向,为今后的工作打好基础。

催化剂制备及催化剂的失活与再生也是工业催化剂主要组成部分,本书作了专题讲述,目的在于使学生建立起实用的观点,并了解它们在催化反应过程中的重要作用。

21世纪要求生产技术必须与人类的生存环境协调发展,这样才能保证国民经济的持续发展。目前化学工业正面临着严重的挑战,一批传统的污染环境的化工催化过程必须废弃或改造,而大批对环境友好的新技术、新工艺、新催化剂必将诞生。这不仅说明催化过程有着广阔的发展前景和应用领域,更重要的还在于使学生认识到研究开发新催化剂和新催化过程时,必须考虑到过程应对环境无害,不产生或极少产生废气、废液、废料,创造出新的清洁工艺。

相信这本书的出版,对本门课程教学质量的提高会起到很好的作用。

## 第3版前言

---

本书自第1版出版以来已经7年多了,经过两次再版和增印,已发行近万册,被多所院校选做本科生或研究生教材,并被广大科技工作者选做参考用书。

近年来,环境催化科学和技术发展非常迅速,出现了很多新的用于环境催化的催化剂和催化工艺。为了将最新知识和科技成果介绍给读者,作者对本书进行了第2次修订。

本次修订对第8章环境催化进行了补充,增加了一些新的环境友好催化剂及催化技术,同时对使用中发现的疏漏和不妥之处进行了修正。

感谢读者的厚爱和指正,并诚恳希望各位专家和读者对疏漏谬误之处不吝指出,使本书更加完善可读。

## 第2版前言

---

“催化剂与催化作用(第1版)”自出版以来,得到了大中专院校、科研院所同仁及学生的厚爱,被多家单位选做本科生或研究生教材,并被广大科研工作者选做参考书。应广大读者要求,根据近几年催化剂的发展,特将本书进行修订。

随着全球经济的飞速发展,人们赖以生存的环境也日益恶化,提高人们保护环境的意识是非常重要的。为此,本书在第2版中增加了一章环境催化的内容,介绍一些用催化手段治理污染、保护环境的知识。

为了使学生深入思考所学知识,本书对第1版的习题进行了一些修改和补充,对部分习题给出解答,供读者参考。另外,对原书版面作了规范化处理,并改正了原书的一些错误。

本书新增加的第8章由王安杰和李翔执笔,习题解答由刘靖执笔。其他各章节执笔者与第1版相同。

本书在编写过程中参考了国内外许多有关著作,在此向各位作者深表谢意。本书的出版得到了大连理工大学教务处、化工学院工业催化系的大力支持,这里一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中不妥之处恳请各位专家和读者不吝批评指正。

本书另配有教学课件,如有需要,请通过以下方式联系:

电话:0411-84707962 E-Mail:jcjl@dutp.cn.



# 第1版前言

---

大连理工大学化工学院工业催化教研室开设“催化剂与催化作用”课程已有20余年。1985年李书纹和我曾编写出试用教材。通过多年教学实践,几经修订补充,在大连理工大学教务处的支持下出版了这本书。

本书共分七章,各章主要内容为:第1章,催化剂与催化作用基本知识;第2章,催化剂表面吸附和孔内扩散;第3章,酸碱催化剂及其催化作用;第4章,过渡金属催化剂及其催化作用;第5章,过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化作用;第6章:络合物催化剂及其催化作用;第7章,催化剂的选择、制备、使用和再生。此外,还附有习题及附表。

本书各章节分别由下列同志执笔:第1章:王桂茹;第2章:王安杰;第3章和习题:刘靖;第4、6章:郭新闻;第5、7章:郭洪臣;制图:陈永英。我本人主要做了确定本书的编写思想,制定各章节的主要内容以及统一修改与编纂工作。这里特别值得提出的是李书纹副教授为本书编写做出了很大贡献,王晋华和王祥生教授为本书编写给予指导,王祥生教授还为本书撰写了序,这为本书出版增添了光彩。为此,特向他们致以诚挚的谢意。

由于水平有限,本书难免有错误或不妥之处,欢迎批评指正。

# 目 录

<b>第1章 催化剂与催化作用基本知识 /1</b>	
1.1 催化作用的特征 /1	
1.1.1 催化剂和催化作用的定义 /1	
1.1.2 催化作用不能改变化学平衡 /1	
1.1.3 催化作用通过改变反应历程而改变反应速度 /2	
1.1.4 催化剂对加速化学反应具有选择性 /3	
1.2 催化反应和催化剂的分类 /4	
1.2.1 催化反应分类 /4	
1.2.2 催化剂分类 /6	
1.3 固体催化剂的组成与结构 /7	
1.3.1 固体催化剂的组成 /7	
1.3.2 固体催化剂的结构 /9	
1.4 催化剂的反应性能及对工业催化剂的要求 /11	
1.4.1 催化剂的反应性能 /11	
1.4.2 对工业催化剂的要求 /13	
1.5 多相催化反应体系的分析 /14	
1.5.1 多相催化反应过程的主要步骤 /14	
1.5.2 多相催化反应中的物理过程 /14	
1.5.3 多相催化反应的化学过程 /16	
1.5.4 多相催化反应的控制步骤 /18	
参考文献 /18	
<b>第2章 催化剂的表面吸附和孔内扩散 /19</b>	
2.1 催化剂的物理吸附与化学吸附 /19	
2.1.1 物理吸附与化学吸附 /19	
2.1.2 吸附位能曲线 /20	
2.1.3 吸附在多相催化反应中的作用 /22	
2.2 化学吸附类型和化学吸附态 /22	
2.2.1 化学吸附的类型 /22	
2.2.2 化学吸附态 /24	
2.3 吸附平衡与等温方程 /28	
2.3.1 等温吸附线 /28	
2.3.2 等温方程 /28	
2.4 催化剂的表面积及其测定 /31	
2.4.1 BET法测定比表面积 /32	
2.4.2 色谱法测定比表面积 /34	
2.5 催化剂的孔结构与孔内扩散 /34	
2.5.1 催化剂的孔结构 /35	
2.5.2 催化剂的孔内扩散 /38	
参考文献 /40	
<b>第3章 酸碱催化剂及其催化作用 /41</b>	
3.1 酸碱催化剂的应用及其分类 /41	
3.1.1 酸碱催化剂的应用 /41	
3.1.2 酸碱催化剂的分类 /41	
3.2 酸碱定义及酸碱中心的形成 /42	
3.2.1 酸碱定义 /42	
3.2.2 酸碱中心的形成 /43	
3.3 固体酸性质及其测定 /48	
3.3.1 固体酸性质 /48	
3.3.2 固体酸表面酸性质的测定 /48	
3.3.3 超强酸 /51	
3.4 酸碱催化作用及其催化机理 /52	
3.4.1 均相酸碱催化 /52	
3.4.2 多相酸碱催化 /56	
3.5 沸石分子筛催化剂及其催化作用 /61	
3.5.1 沸石分子筛的组成与结构 /61	
3.5.2 沸石分子筛的特性 /65	
3.5.3 沸石分子筛的酸碱催化性质及其调变 /66	
3.5.4 沸石分子筛的择形催化作用 /70	
3.6 典型酸催化剂催化反应剖析 /73	
3.6.1 石油烃的催化裂化 /73	
3.6.2 芳烃的异构化、歧化、烷基转移反应 /77	
3.6.3 甲醇、合成气制汽油(MTG)、烯烃(MTO)和芳烃(MTA) /79	
参考文献 /81	
<b>第4章 金属催化剂及其催化作用 /83</b>	
4.1 金属催化剂的应用及其特性 /83	
4.1.1 金属催化剂的应用 /83	
4.1.2 金属催化剂的特性 /84	

- 4.2 金属催化剂的化学吸附 /85
- 4.2.1 金属的电子组态与气体吸附能力间的关系 /85
- 4.2.2 金属催化剂的化学吸附与催化性能的关系 /86
- 4.3 金属催化剂电子因素与催化作用的关系 /89
- 4.3.1 能带理论 /90
- 4.3.2 价键理论 /92
- 4.4 金属催化剂晶体结构与催化作用的关系 /94
- 4.4.1 金属催化剂的晶体结构 /94
- 4.4.2 晶体结构对催化作用的影响 /95
- 4.4.3 金属催化剂晶格缺陷和不均一表面对催化剂性能的影响 /101
- 4.5 负载型金属催化剂及其催化作用 /102
- 4.5.1 金属分散度与催化活性的关系 /102
- 4.5.2 金属催化反应的结构敏感行为 /104
- 4.5.3 金属与载体的相互作用 /105
- 4.5.4 负载金属催化剂的氢溢流现象 /106
- 4.6 合金催化剂及其催化作用 /107
- 4.6.1 合金的分类和表面富集 /108
- 4.6.2 合金的电子效应和几何效应与催化作用的关系 /109
- 4.7 金属催化剂催化作用的典型剖析 /111
- 4.7.1 合成氨工业催化剂 /111
- 4.7.2 乙烯环氧化工业催化剂 /114
- 4.7.3 催化重整工业催化剂 /116
- 参考文献 /118
- 第5章 过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化作用 /120**
- 5.1 过渡金属氧(硫)化物催化剂的应用及氧化物的类型 /120
- 5.1.1 过渡金属氧(硫)化物催化剂的应用及其特点 /120
- 5.1.2 过渡金属氧化物催化剂的结构类型 /122
- 5.2 金属氧化物中的缺陷和半导体性质 /123
- 5.2.1 半导体的能带结构和类型 /124
- 5.2.2 n型和p型半导体的生成 /125
- 5.2.3 杂质对半导体催化剂费米能级  $E_f$ 、逸出功  $\Phi$  和电导率的影响 /127
- 5.3 半导体催化剂的化学吸附与半导体电子催化理论 /128
- 5.3.1 半导体催化剂的化学吸附 /128
- 5.3.2 氧化物催化剂的半导体机理 /130
- 5.4 过渡金属氧化物催化剂的氧化-还原机理 /132
- 5.4.1 过渡金属氧化物催化剂的金属-氧键强度对催化反应的影响 /132
- 5.4.2 金属氧化物催化剂氧化还原机理 /135
- 5.5 过渡金属氧化物中晶体场的影响 /137
- 5.5.1 过渡金属氧化物晶体场稳定化能 /138
- 5.5.2 晶体场稳定化能对催化作用的影响 /140
- 5.6 过渡金属氧化物催化剂典型催化过程分析 /143
- 5.6.1 钨铋系复氧化物催化剂催化的丙烯氨氧化制丙烯腈 /143
- 5.6.2 钒系复氧化物催化剂催化  $C_4$  烃选择氧化制顺酐 /146
- 5.6.3 尖晶石型复氧化物催化剂催化乙苯脱氢制苯乙烯 /147
- 5.6.4 氧化钴(镍)-氧化钨(钨)临氢脱硫催化剂催化作用 /149
- 参考文献 /150
- 第6章 络合催化剂及其催化作用 /152**
- 6.1 络合催化剂的应用及化学成键作用 /152
- 6.1.1 络合催化剂的应用 /152
- 6.1.2 过渡金属络合物化学成键作用 /153
- 6.2 络合物催化剂的形成与络合物的反应 /154
- 6.2.1 过渡金属 d 电子组态与络合物配位数的关系 /154
- 6.2.2 络合物催化剂中常见的配位体及其分类 /155
- 6.2.3 络合物氧化加成与还原消除反应 /156
- 6.2.4 配位体取代反应和对位效应 /157
- 6.2.5  $\sigma$ - $\pi$  型配位体的重排、插入与转移反应 /159
- 6.3 络合空位的形成、反应物的活化和络合催化剂的调变 /160
- 6.3.1 络合空位的形成 /160
- 6.3.2 反应物的活化 /161
- 6.3.3 络合物催化剂的调变 /163

- 6.4 络合催化机理及络合催化实例分析 /164
  - 6.4.1 络合催化的一般机理 /164
  - 6.4.2 络合物催化剂的催化作用实例分析 /165
- 6.5 络合催化剂的固相化及金属原子簇催化剂 /174
  - 6.5.1 均相络合催化剂的优缺点 /174
  - 6.5.2 均相络合催化剂的固相化 /175
  - 6.5.3 金属原子簇催化剂 /175
- 参考文献 /177
- 第7章 催化剂的选择、制备、使用与再生 /179
  - 7.1 催化剂的选择分类 /179
    - 7.1.1 现有催化剂的改进 /179
    - 7.1.2 利用廉价原料研制开发化工产品所需催化剂 /180
    - 7.1.3 为化工新产品和环境友好工艺的开发而研制催化剂 /181
  - 7.2 选择催化剂常用方法 /182
    - 7.2.1 利用元素周期表进行催化剂活性组分的选择 /182
    - 7.2.2 利用催化功能组合构思催化剂 /184
  - 7.3 催化剂的制备与催化剂的预处理 /185
    - 7.3.1 催化剂制备的主要方法 /185
    - 7.3.2 催化剂的预处理(活化) /189
  - 7.4 催化剂的失活与再生 /192
    - 7.4.1 催化剂中毒 /192
    - 7.4.2 催化剂的烧结 /195
    - 7.4.3 催化剂的积碳 /196
    - 7.4.4 催化剂的再生 /197
- 参考文献 /198
- 第8章 环境催化 /199
  - 8.1 环境催化的特点和研究内容 /199
  - 8.2 机动车尾气净化催化技术 /201
    - 8.2.1 汽油机尾气净化催化技术 /201
    - 8.2.2 柴油机汽车 /204
  - 8.3 排烟脱硫、脱氮技术 /205
    - 8.3.1 催化脱除 $\text{NO}_x$  /205
    - 8.3.2 催化脱除 $\text{SO}_x$  /207
    - 8.3.3 同时催化脱除 $\text{SO}_x$ 和 $\text{NO}_x$  /209
  - 8.4 催化燃烧 /209
  - 8.5  $\text{CO}_2$ 和氟氯烃(CFCs)的催化治理 /210
    - 8.5.1  $\text{CO}_2$ 的催化利用 /210
    - 8.5.2 氟氯烃的催化治理 /211
  - 8.6 水污染治理 /212
    - 8.6.1 反应机理 /212
    - 8.6.2 半导体光催化剂 /213
    - 8.6.3 光催化反应器 /213
  - 8.7 清洁燃料的生产和环境友好催化技术的开发 /214
    - 8.7.1 清洁汽油、柴油的开发 /214
    - 8.7.2 生物柴油 /219
    - 8.7.3 环境友好催化剂及催化技术的开发 /221
- 参考文献 /225
- 总习题 /227
- 总习题参考答案 /236
- 附表

# 第 1 章 催化剂与催化作用基本知识

## 1.1 催化作用的特征

### 1.1.1 催化剂和催化作用的定义

最早定义催化剂的是德国化学家 W. Ostwald(1853—1932),他认为“催化剂是一种可以改变一个化学反应速度,而不存在于产物中的物质”。通常用化学反应方程式表示化学反应时催化剂也不出现在方程式中。这似乎表明催化剂是不参与化学反应的物质。而事实并非如此,近代实验技术检测的结果表明,许多催化反应的活性中间物种都是有催化剂参与反应,即在催化反应过程中催化剂与反应物不断地相互作用,使反应物转化为产物,同时催化剂又不断被再生循环使用。催化剂在使用过程中变化很小,又非常缓慢。因此,现代对催化剂的定义是:催化剂是一种能够改变一个化学反应的反应速度,却不改变化学反应热力学平衡位置,本身在化学反应中不被明显地消耗的化学物质<sup>[1]</sup>。催化作用是指催化剂对化学反应所产生的效应。

### 1.1.2 催化作用不能改变化学平衡

在定义催化剂时曾指出,催化剂不能改变化学反应的热力学平衡位置。这是因为对于一个可逆化学反应,反应进行到什么程度,即它的化学平衡位置是由热力学所决定的。物理化学告诉我们  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p$ , 化学平衡常数  $K_p$  的大小取决于产物与反应物的标准自由能之差  $\Delta G^\ominus$  和反应温度  $T$ 。 $\Delta G^\ominus$  是状态函数,它决定于过程的始态和终态,而与过程无关。当反应体系确定,反应物和产物的种类、状态和反应温度一定时,反应的化学平衡位置即被确定,催化剂存在与否不影响  $\Delta G^\ominus$  的数值,即  $\Delta G_{\text{催}}^\ominus$  与  $\Delta G_{\text{非催}}^\ominus$  相等。因此,催化作用只能加速一个热力学上允许的化学反应达到化学平衡状态。表 1-1 给出一个催化剂不改变化学平衡的实例。

表 1-1 在不同催化剂存在下三聚乙醛解聚的平衡浓度

催化剂	催化剂在反应体系中含量	达到平衡时的体积增量
SO <sub>2</sub>	0.02	8.19
SO <sub>2</sub>	0.063	8.34
SO <sub>2</sub>	0.079	8.20
ZnSO <sub>4</sub>	2.7	8.13
HCl	0.15	8.15
草酸	0.52	8.27
磷酸	0.54	8.10
平均		8.19

由表 1-1 结果可以看出,对三聚乙醛解聚反应不管使用什么催化剂,产物的平衡浓度都是相同的。

因此,在判定某个反应是否需要采用催化剂时,首先要了解这个反应在热力学上是否允许。如果是可逆反应,就要了解反应进行的方向和深度,确定反应平衡常数的数值以及它与外界条件的关系<sup>[2]</sup>。只有热力学允许,平衡常数较大的反应加入适当催化剂才是有意义的。

根据微观可逆原理,假如一个催化反应是按单一步骤进行,则一个加速正反应速率的催化剂也应加速逆反应速率,以保持  $K_{\text{平}}$  不变 ( $K_{\text{平}} = k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$ )。对于多步骤反应,其中一步是速率控制步骤时其他步骤相互处于平衡,同样一个能加速正反应速率控制步骤的催化剂也应该能加速逆反应速率。我们在理解这一概念时应注意两个问题:第一,对某一催化反应进行正反应和进行逆反应的操作条件(温度、压力、进料组成)往往会有很大差别,这对催化剂可能会产生一些影响。比如,反应温度高易引起金属催化剂晶粒变大,导致活性随反应时间延长而迅速下降;反应压力高会引起催化剂表面吸附物种数量增加,导致催化剂活性和选择性发生变化。第二,对正反应或逆反应在进行中所引起的副反应也是值得注意的,因为这些副反应会引起催化剂性能变化。比如,有机化合物在加氢-脱氢反应中,镍催化剂对加氢是非常活泼的,但对脱氢反应效果较差,这是因为脱氢反应中伴随的有机物积碳副反应会使催化剂迅速失活。

此外,这一概念用于催化剂的初步筛选也是很有用的。比如初步筛选合成甲醇催化剂,由 CO 和 H<sub>2</sub> 合成甲醇,正反应需在高压下进行反应,而逆反应甲醇分解在常压下即可进行。初选催化剂用甲醇分解反应进行评价会更方便一些。

### 1.1.3 催化作用通过改变反应历程而改变反应速度

在化学反应中加入适宜的催化剂通常可使反应速度加快,催化剂加速化学反应是通过改变化学反应历程,降低反应活化能得以实现的。图 1-1 给出 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 反应生成 NH<sub>3</sub> 的催化反应和非催化反应的能垒变化图。

由图可见<sup>[3]</sup>:在非催化过程中欲使 N<sub>2</sub> 分子和 H<sub>2</sub> 分子解离生成 N + 3H 活化态,需要克服 1129kJ · mol<sup>-1</sup> 活化能垒(其中 N<sub>2</sub> 分子的解离需要 942kJ · mol<sup>-1</sup>),如此高的活化能使反应物分子难以具有足够的能量克服反应能垒而发生反应,因此,在没有催化剂参与的情况下,反应是难以进行的。当在反应体系中加入熔铁催化剂时,吸附在催化剂表面的 N<sub>2</sub> 分子只需克服约 31kJ · mol<sup>-1</sup> 活化能垒,就可以解离为原子态 N,形成 N + 3H 活化吸附态所需能垒只有 276kJ · mol<sup>-1</sup>。根据反应速率与活化能的指数关系式估算,催化反应由于反应活化能降低,其反应速率比非催化反应速率约高 10<sup>60</sup> 倍,因此,使合成氨实现工业生产。

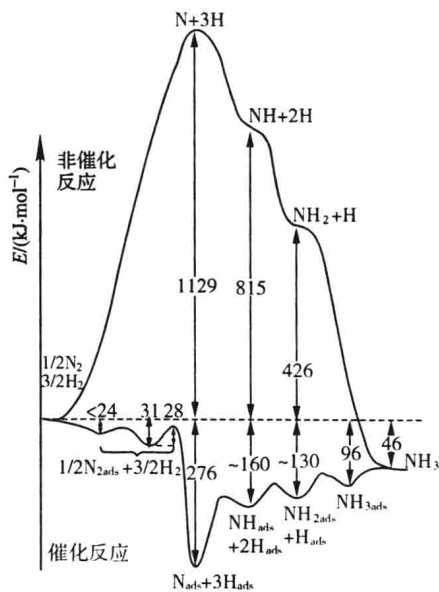


图 1-1 合成氨过程非催化和催化反应能垒变化示意图

然而,也有少数反应不是通过改变反应活化能加速化学反应的,而是通过改变指前因子加速化学反应。例如甲酸分解反应,用玻璃和铑二种催化剂的反应活化能分别为  $102.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $104.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,二者极其接近,然而铑为催化剂的分解速率是玻璃的 1 万倍。

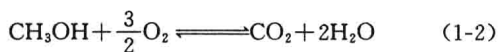
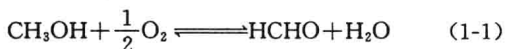
### 1.1.4 催化剂对加速化学反应具有选择性

催化剂并不是对热力学上允许的所有化学反应都能起催化作用,而是特别有效地加速平行反应或串联反应中的某一个反应,这种特定催化剂只能催化加速特定反应的性能,称为催化剂的选择性。例如,以合成气( $\text{CO}+\text{H}_2$ )为原料在热力学上可以沿着几个途径进行反应,但由于使用不同催化剂进行反应,就得到表 1-2 给出的不同产物。

表 1-2 催化剂对可能进行的特定反应的选择催化作用

反应物	催化剂及反应条件	产物
CO+H <sub>2</sub>	Rh/Pt/SiO <sub>2</sub> , 573K, 7×10 <sup>6</sup> Pa	乙醇
	Cu-Zn-O, Zn-Cr-O, 573K, 1.0133×10 <sup>7</sup> ~2.0266×10 <sup>7</sup> Pa	甲醇
	Rh 络合物, 473~563K, 5.0665×10 <sup>7</sup> ~3.0399×10 <sup>8</sup> Pa	乙二醇
	Cu, Zn, 493K, 3×10 <sup>6</sup> Pa	二甲醚
	Ni, 473~573K, 1.0133×10 <sup>6</sup> Pa	甲烷
	Co, Ni, 473K, 1.0133×10 <sup>5</sup> Pa	合成汽油

不同催化剂之所以能促使某一反应向特定产物方向进行,其原因是这种催化剂在多个可能同时进行的反应中,使生成特定产物的反应活化能降低程度远远大于其他反应活化能的变化,使反应容易向生成特定产物的方向进行。从甲醇氧化反应可以看出,甲醇可以部分氧化生成甲醛和水,也可以完全氧化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$



若使甲醇氧化按部分氧化反应进行必须加入银催化剂。银催化剂改变上述反应的活化能垒,从而改变其选择性。这从图 1-2 给出的热反应(完全氧化)和催化反应的能垒变化图可以说明。

图中的细线代表热反应,粗线代表催化反应。当甲醇按热反应进行时,完全氧化过程生成  $\text{CO}_2$  的能垒(c)比生成甲醛的能垒(b)小很多,因此反应主要按式(1-2)进行。相反,在有银催化剂存在时,则生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的能垒(d)明显高于生成甲醛的能垒(a),因此,反应就以生成甲醛为主。由此可见,催化剂对某一特定反应产物具有选择性的主要原因仍然是由于催化剂可以显著降低主反应的活化能,而副反应活化能的降低则不明显。除此之外,有些反应由于催化剂孔隙结

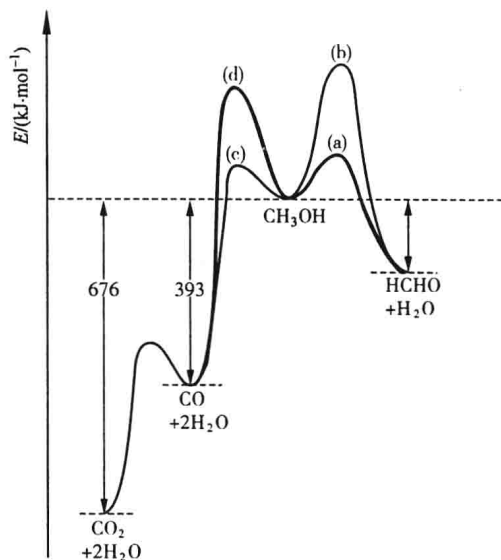


图 1-2 甲醇氧化反应的不同能垒变化示意图

除之外,有些反应由于催化剂孔隙结



构和颗粒大小不同也会引起扩散控制,导致选择性的变化。催化剂的选择性在工业生产中是非常重要的,它像一把钥匙开一把锁一样,使人们有可能合成出更加多种多样的产品。催化剂的选择也是有效利用资源及开发没有副产物的清洁工艺的关键。

## 1.2 催化反应和催化剂的分类

### 1.2.1 催化反应分类

根据催化反应的不同特点,目前对催化反应可从不同角度进行科学地分类,大致有如下几种方法。

#### 1. 按催化反应系统物相的均一性进行分类

按催化反应系统物相的均一性进行分类,可将催化反应分为均相催化、非均相催化和酶催化反应。

##### (1) 均相催化反应

均相催化反应是指反应物和催化剂居于同一相态中的反应。催化剂和反应物均为气相的催化反应称为气相均相催化反应。如  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  在催化剂  $\text{NO}$  作用下氧化为  $\text{SO}_3$  的催化反应。反应物和催化剂均为液相的催化反应称为液相均相催化反应。如乙酸和乙醇在硫酸水溶液催化作用下生成乙酸乙酯的反应。

##### (2) 非均相(又称多相)催化反应

非均相催化反应是指反应物和催化剂居于不同相态的反应。由气体反应物与固体催化剂组成的反应体系称为气固相催化反应。如乙烯与氧在负载银的固体催化剂上氧化生成环氧乙烷的反应。由液态反应物与固体催化剂组成的反应体系称为液固相催化反应。如在 Ziegler-Natta 催化剂作用下的丙烯聚合反应。由液态和气态两种反应物与固体催化剂组成的反应体系称为气液固三相催化反应。如苯在雷尼镍催化剂上加氢生成环己烷的反应。由气态反应物与液相催化剂组成的反应体系称为气液相反应。如乙烯与氧气在  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  水溶液催化剂作用下氧化生成乙醛的反应。

这种分类方法对于从反应系统宏观动力学因素考虑和工艺过程的组织是有意义的。因为在均相催化反应中,催化剂与反应物是分子与分子之间的接触作用,通常质量传递过程对动力学的影响较小;而在非均相催化反应中,反应物分子必须从气相(或液相)向固体催化剂表面扩散(包括内外扩散),表面吸附后才能进行催化反应,在很多场合下都要考虑扩散过程对动力学的影响。因此,在非均相催化反应中催化剂和反应器的设计与均相催化反应不同,它要考虑传质过程的影响。然而,上述分类方法不是绝对的,近年来又有新的发展,即不是按整个反应系统的相态均一性进行分类,而是按反应区的相态的均一性分类。如前述乙烯氧化制乙醛反应,按整个反应体系相态分类为非均相(气-液相)催化反应,但按反应区的相态分类则是均相催化反应,因为在反应区内乙烯和氧均溶于催化剂水溶液中才能发生反应。

##### (3) 酶催化反应<sup>[4]</sup>

酶催化反应,它的特点是催化剂酶本身是一种胶体,可以均匀地分散在水溶液中,对液相反应物而言可认为是均相催化反应。但是在反应时反应物却需在酶催化剂表面上进行积聚,由此而言可认为是非均相催化反应。因此,酶催化反应同时具有均相和非均相反应性



质。

## 2. 按反应类型进行分类

这种分类方法是根据催化反应所进行的化学反应类型分类的。如加氢反应,氧化反应,裂解反应等。这种分类方法不是着眼于催化剂,而是着眼于化学反应。因为同一类型的化学反应具有一定共性,催化剂的作用也具有某些相似之处,这就有可能用一种反应的催化剂来催化同类型的另一反应。例如  $\text{AlCl}_3$  催化剂是苯与乙烯烃化反应的催化剂,同样它也可用做苯与丙烯烃化的催化剂。按反应类型分类的反应和常用催化剂见表 1-3。这种对类似反应模拟选择催化剂是开发新催化剂常用的一种方法。然而,这种分类方法未能涉及催化作用的本质,所以不可能利用此种方法准确地预见催化剂。

表 1-3 某些重要的反应单元及所用催化剂

反应类型	常用催化剂
加氢	$\text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{NiO}, \text{MoS}_2, \text{WS}_2, \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$
脱氢	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$
氧化	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3, \text{CuO}, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{Ag}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{PdCl}_2$
羰基化	$\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{Ni}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})_5, \text{PdCl}(\text{PPh}_3)_3^*, \text{RhCl}_2(\text{CO})\text{PPh}_3$
聚合	$\text{CrO}_3, \text{MoO}_2, \text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
卤化	$\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{CuCl}_2, \text{HgCl}_2$
裂解	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2\text{-MgO},$ 沸石分子筛, 活性白土
水合	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HgSO}_4,$ 分子筛, 离子交换树脂
烷基化, 异构化	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{硅藻土}, \text{AlCl}_3, \text{BF}_3, \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3,$ 沸石分子筛

\*  $\text{PPh}_3$  —— 三苯基磷

## 3. 按反应机理进行分类

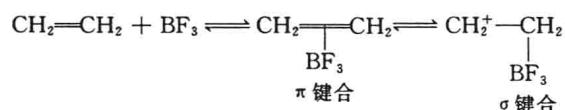
按催化反应机理分类,可分为酸碱型催化反应和氧化还原型催化反应两种类型。

### (1) 酸碱型催化反应

酸碱型催化反应的反应机理可认为是催化剂与反应物分子之间通过电子对的授受而配位,或者发生强烈极化,形成离子型活性中间物种进行的催化反应。如烯烃与质子酸作用,烯烃双键发生非均裂,与质子配位形成  $\sigma$ -碳碳键,生成正碳离子,反应式如下:



这种机理可以看成质子转移的结果,所以又称为质子型反应或正碳离子型反应。烯烃若与路易斯酸作用也可生成正碳离子,它是通过形成  $\pi$  键合物并进一步异裂为正碳离子,反应式如下:



### (2) 氧化还原型催化反应

氧化还原型催化反应机理可认为是催化剂与反应物分子间通过单个电子转移,形成活性中间物种进行催化反应。如在金属镍催化剂上的加氢反应,氢分子均裂与镍原子产生化学吸附,在化学吸附过程中氢原子从镍原子中得到电子,以负氢金属键键合。负氢金属键合物即为活性中间物种,它能进一步进行加氢反应,反应式如下: