

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

催化剂与催化作用

CATALYST AND CATALYSIS

(第四版)

王桂茹 主编



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

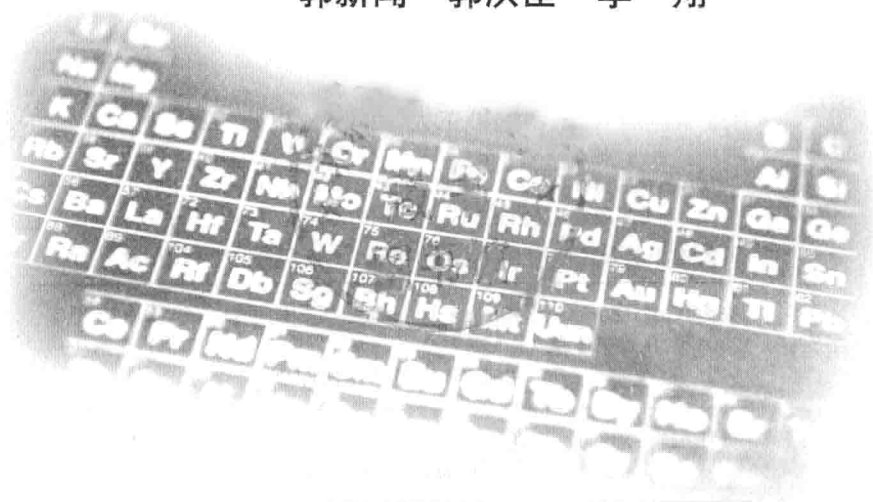
■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

催化剂与催化作用

CATALYST AND CATALYSIS

(第四版)

主编 王桂茹
主审 王祥生
编者 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

DA

3

图书在版编目(CIP)数据

催化剂与催化作用 / 王桂茹主编. —4 版. —大连:
大连理工大学出版社, 2015. 1
ISBN 978-7-5611-9581-9

I. ①催… II. ①王… III. ①催化剂—高等学校—
教材 IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 239941 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:0411-84701466

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

大连美跃彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:17.75 插页:1 字数:427千字
2000年8月第1版 2015年1月第4版
2015年1月第1次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:许 蕾
封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5611-9581-9

定 价:35.00 元

第四版序

催化是化学领域最活跃的分支之一,能源、环境及化学品生产过程大约90%是伴随催化过程进行的。从事这些领域的科学工作者和学生渴望了解、学习相关的催化科学知识。《催化剂与催化作用》这本书试图帮助这些读者走进催化科学的大门。这本书以现代工业催化技术使用的催化剂与催化反应为起点,以多相催化为主,介绍了催化作用的基本概念;对各类催化剂的组成结构及催化作用机理进行了系统的分析和论述,并对各类催化剂中的代表案例进行剖析,使读者掌握催化剂和催化作用基本理论,同时知道如何运用这些基本知识解决实际问题。书中还介绍了催化剂的制备、使用和评价。

这本书经过多次再版,不断充实更新内容,及时为读者提供了新的催化知识。

这本书内容充实、特色鲜明、深入浅出、论述清晰,具有科学性、前瞻性、实用性和可读性。我很高兴向广大读者推荐这本书。相信大家能够从中受益,喜欢这本书。

这本书的主编王桂茹教授从事催化的教学和科研工作几十年,积累了丰富的科研和教学的实践经验,所以这本书理论和实际结合,言之有物。为了使这本书内容更加充实、及时反映催化最新发展前沿,她还多方与相关专家交流、切磋、增补新的内容,力求完善。通过阅读这本书,大家可以从中学习到更多的催化知识。



2014年夏

第四版前言

本书自出版以来,已经走过十四个年头。十多年来,催化科学有了很大的发展与进步;研发出许多新的催化材料、催化反应体系、催化研究手段和表征技术等,并在此基础上提出了不少新的催化概念和推论。值得一提的是,原料路线从过去的单一石油资源发展到多种非石油资源合成能源和化学品,促进了可持续发展战略的实施,为催化科学技术提供了新的发展空间。为跟上催化科学技术发展的步伐,与时俱进,我们对第三版进行了修订。

本次修订增加了一些新内容,即催化反应、催化材料新进展概述。这部分内容是由中国科学院大连化学物理研究所的专家及大连理工大学的教授共同撰写的。本书第3~6章作者对各章催化剂与催化作用的最新进展进行了补充,第八章作者对环境催化内容进行了充实。

感谢中国科学院大连化学物理研究所刘中民研究团队、杨维慎研究团队、包信和研究团队、张涛研究团队、李灿研究团队和徐龙伢研究团队对本次修订工作的大力支持;感谢魏迎旭研究员、王爱琴研究员、章福祥研究员、辛勤研究员、申文杰研究员、徐杰研究员、谢素娟研究员和杨启华研究员为本书修订提供很多宝贵的资料,并亲自编写了其中一些片段。感谢大连理工大学郭洪臣教授从讲授这门课程十多年来积累的教学经验角度提出的一些好建议;感谢陆安慧教授、王安杰教授以及刘颖雅副教授为本书撰写的内容。

感谢各位作者在百忙中为撰写本书付出的辛勤劳动。感谢中国科学院大连化学物理研究所梁观峰博士、大连理工大学工业催化系易颜辉博士和孙蔷博士为修订整理资料所做的大量工作。感谢李灿院士为本书撰写序言。相信本书定会为读者带来更多鲜活的催化科技食粮。

我们一直致力于为读者提供丰富的教学资料。感谢大连理工大学谭涓副教授为本书制作了精美的电子课件,为选用本书的高校教师同仁讲授课程提供方便,对提高教学质量会有很大裨益。

本次修订过程中参考了大量国内外著作和文献,特向各位作者致以诚挚的谢意。

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

您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

电话 0411-84708947

邮箱 jcyj@dutp.cn

自前週四發

王北寧

2015年初

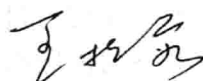
第三版前言

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。



2007.7

第二版前言

《催化剂与催化作用》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。

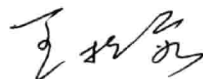
本书在编写过程中参考了国内外许多有关著作,在此向各位作者深表谢意。本书的出版得到了大连理工大学教务处、化工学院工业催化系的大力支持,这里一并表示感谢。

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

邮箱 jcjf@dutp.cn



2004.7.2

第一版序

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作裂化催化剂后,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,本书做了专题讲述,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。

王桂茹
2000.8.2

第一版前言

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。这里特别值得提出来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。

王桂茹
2000.7

目 录

第1章 催化剂与催化作用基本知识 /1

- 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 /15
 - 1.5.3 多相催化反应中的化学过程 /16
 - 1.5.4 多相催化反应过程的控制步骤 /18

参考文献 /19

第2章 催化剂的表面吸附和孔内扩散 /20

- 2.1 催化剂的物理吸附与化学吸附 /20
 - 2.1.1 物理吸附与化学吸附 /20

- 2.1.2 吸附位能曲线 /21
- 2.1.3 吸附在多相催化反应中的作用 /23
- 2.2 化学吸附类型和化学吸附态 /23
 - 2.2.1 化学吸附类型 /23
 - 2.2.2 化学吸附态 /25
- 2.3 吸附平衡与等温方程 /29
 - 2.3.1 等温吸附线 /29
 - 2.3.2 等温方程 /30
- 2.4 催化剂的表面积及其测定 /33
 - 2.4.1 BET法测定比表面积 /33
 - 2.4.2 色谱法测定比表面积 /35
- 2.5 催化剂的孔结构与孔内扩散 /36
 - 2.5.1 催化剂的孔结构 /36
 - 2.5.2 催化剂的孔内扩散 /39
- 参考文献 /41

第3章 酸碱催化剂及其催化作用 /42

- 3.1 酸碱催化剂的应用及其分类 /42
 - 3.1.1 酸碱催化剂的应用 /42
 - 3.1.2 酸碱催化剂的分类 /42
- 3.2 酸碱定义及酸碱中心的形成 /43
 - 3.2.1 酸碱定义 /43
 - 3.2.2 酸碱中心的形成 /44
- 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 /49
 - 3.3.3 超强酸 /52
- 3.4 酸碱催化作用及其催化机理 /53
 - 3.4.1 均相酸碱催化 /53
 - 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 /64
- 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 /69
- 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 /76
 - 3.6.3 低碳烃芳构化制苯、甲苯和二甲苯 /78
- 3.7 固体酸碱催化的新进展 /80
 - 3.7.1 微孔沸石分子筛的多样化 /80
 - 3.7.2 多级复合孔催化剂及其应用 /82
 - 3.7.3 离子液体催化剂及其应用 /82
 - 3.7.4 酸性质可调控的阳离子交换树脂类固体酸 /83
 - 3.7.5 固体酸催化剂表征及催化反应机理研究的进展 /84

参考文献 /85

第4章 金属催化剂及其催化作用 /87

- 4.1 金属催化剂的应用及其特性 /87
 - 4.1.1 金属催化剂的应用 /87
 - 4.1.2 金属催化剂的特性 /88
- 4.2 金属催化剂的化学吸附 /89
 - 4.2.1 金属的电子组态与气体吸附能力间的关系 /89
 - 4.2.2 金属催化剂的化学吸附与催化性能的关系 /90
- 4.3 金属催化剂电子因素与催化作用的关系 /93
 - 4.3.1 能带理论 /93
 - 4.3.2 价键理论 /95
- 4.4 金属催化剂晶体结构与催化作用的关系 /97
 - 4.4.1 金属催化剂的晶体结构 /97
 - 4.4.2 晶体结构对催化作用的影响 /98

- 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 /104
 - 4.5 负载型金属催化剂及其催化作用 /105
 - 4.5.1 金属分散度与催化活性的关系 /105
 - 4.5.2 金属催化反应的结构敏感行为 /107
 - 4.5.3 金属与载体的相互作用 /108
 - 4.5.4 负载金属催化剂的氢溢流现象 /110
 - 4.6 合金催化剂及其催化作用 /111
 - 4.6.1 合金的分类和表面富集 /111
 - 4.6.2 合金的电子效应和几何效应与催化作用的关系 /112
 - 4.7 典型金属催化剂催化作用剖析 /114
 - 4.7.1 合成氨工业催化剂 /114
 - 4.7.2 乙烯环氧化工业催化剂 /117
 - 4.7.3 催化重整工业催化剂 /119
 - 4.8 金属催化剂开发与应用进展 /120
 - 4.8.1 合成氨的钨催化剂的开发 /121
 - 4.8.2 银催化乙烯环氧化催化剂选择性的突破 /121
 - 4.8.3 金催化剂的崛起 /121
 - 4.8.4 非晶态合金的工业应用 /122
- 参考文献 /122

第5章 过渡金属氧(硫)化物催化剂及其催化作用 /124

- 5.1 过渡金属氧(硫)化物催化剂的结构类型及其应用 /124
 - 5.1.1 过渡金属氧(硫)化物催化剂的应用及其特点 /124
 - 5.1.2 过渡金属氧化物催化剂的结构类型 /125
- 5.2 金属氧化物中的缺陷和半导体性质 /127
 - 5.2.1 半导体的能带结构和类型 /127
 - 5.2.2 n型和p型半导体的生成 /129

- 5.2.3 杂质对半导体催化剂费米能级、逸出功和电导率的影响 /130
- 5.3 半导体催化剂的化学吸附与半导体电子催化理论 /132
- 5.3.1 半导体催化剂的化学吸附 /132
- 5.3.2 氧化物催化剂的半导体机理 /133
- 5.4 过渡金属氧化物催化剂的氧化还原机理 /135
- 5.4.1 金属—氧键强度对催化反应的影响 /135
- 5.4.2 金属氧化物催化剂氧化还原机理 /138
- 5.5 过渡金属氧化物中晶体场的影响 /140
- 5.5.1 过渡金属氧化物晶体场稳定化能 /141
- 5.5.2 晶体场稳定化能对催化作用的影响 /143
- 5.6 过渡金属氧化物催化剂典型催化过程分析 /145
- 5.6.1 钼钨系复氧化物催化剂催化的丙烯胺氧化制丙烯腈 /145
- 5.6.2 钒系复氧化物催化剂催化 C_4 烃选择氧化制顺酐 /148
- 5.6.3 尖晶石型复氧化物催化剂催化乙苯脱氢制苯乙烯 /149
- 5.6.4 氧化钴(镍)-氧化钼(钨)加氢脱硫催化剂催化作用 /150
- 5.7 过渡金属氧化物催化剂的研究进展 /152
- 5.7.1 概 述 /152
- 5.7.2 晶面择优过渡金属氧化物的催化性能 /153
- 参考文献 /156
- 6.1.1 络合催化剂的应用 /158
- 6.1.2 过渡金属络合物化学成键作用 /159
- 6.2 络合催化剂的形成与络合物的反应 /160
- 6.2.1 过渡金属 d 电子组态与络合物配位数的关系 /160
- 6.2.2 络合催化剂中常见的配位体及其分类 /161
- 6.2.3 络合物氧化加成与还原消除反应 /162
- 6.2.4 配位体取代反应和对位效应 /163
- 6.2.5 σ - π 型配位体的重排、插入与转移反应 /165
- 6.3 络合空位的形成、反应物的活化和络合催化剂的调变 /166
- 6.3.1 络合空位的形成 /166
- 6.3.2 反应物的活化 /167
- 6.3.3 络合催化剂的调变 /169
- 6.4 络合催化机理及络合催化实例分析 /170
- 6.4.1 络合催化的一般机理 /170
- 6.4.2 络合催化剂的催化作用实例分析 /171
- 6.5 络合催化剂的固相化及金属原子簇催化剂 /179
- 6.5.1 均相络合催化剂的优缺点 /179
- 6.5.2 均相络合催化剂的固相化 /179
- 6.5.3 金属原子簇催化剂 /180
- 6.6 络合催化剂研究进展及应用 /182
- 6.6.1 茂金属催化剂 /182
- 6.6.2 非茂后过渡金属催化剂 /183
- 6.6.3 不对称催化合成 /184
- 参考文献 /185

第 6 章 络合催化剂及其催化作用 /158

- 6.1 络合催化剂的应用及化学成键作用 /158

第 7 章 催化剂的选择、制备、使用与再生 /187

- 7.1 催化剂的选择目的 /187
- 7.1.1 现有催化剂的改进 /187

- 7.1.2 利用廉价原料研制开发化工产品所需催化剂 /188
- 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 /189
- 7.2 选择催化剂组分常用方法 /190
 - 7.2.1 利用元素周期表进行催化剂活性组分的选择 /190
 - 7.2.2 利用催化功能组合构思催化剂 /192
- 7.3 催化剂的制备与催化剂的预处理 /193
 - 7.3.1 催化剂制备的主要方法 /193
 - 7.3.2 催化剂的预处理(活化) /197
- 7.4 催化剂失活与再生 /200
 - 7.4.1 催化剂中毒 /200
 - 7.4.2 催化剂烧结 /202
 - 7.4.3 催化剂积炭 /204
 - 7.4.4 催化剂再生 /205
- 参考文献 /205

第8章 环境催化 /207

- 8.1 环境催化的特点和研究内容 /207
 - 8.1.1 环境催化的特点 /207
 - 8.1.2 环境催化对催化剂的要求 /207
 - 8.1.3 环境催化的研究内容 /208
- 8.2 机动车尾气净化催化技术 /209
 - 8.2.1 汽油机汽车尾气净化催化技术 /209

- 8.2.2 柴油机汽车尾气净化催化技术 /212
- 8.3 排烟脱硫、脱氮技术 /213
 - 8.3.1 催化脱除 NO_x /213
 - 8.3.2 催化脱除 SO_x /215
 - 8.3.3 同时催化脱除 SO_x 和 NO_x /217
- 8.4 催化燃烧 /218
- 8.5 氯氟烃的催化治理 /219
- 8.6 水污染治理 /219
 - 8.6.1 反应机理 /220
 - 8.6.2 半导体光催化剂 /220
 - 8.6.3 光催化反应器 /221
- 8.7 清洁燃料的生产和环境友好催化技术的开发 /222
 - 8.7.1 清洁汽油和柴油的生产 /222
 - 8.7.2 生物柴油 /227
 - 8.7.3 环境友好催化剂及催化技术的开发 /228
- 8.8 废弃资源的利用 /232
 - 8.8.1 CO_2 的催化作用 /233
 - 8.8.2 催化降解废旧塑料制汽油和柴油 /233

参考文献 /234

催化反应、催化材料新进展概述 /236

总习题 /243

总习题参考答案 /251

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有催化剂参与形成,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^[1]。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 ΔG^\ominus 和反应温度 T 。 ΔG^\ominus 是状态函数,它取决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 ΔG^\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 给出一些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的含量	达到平衡时的体积增量	催化剂	催化剂在反应体系中的含量	达到平衡时的体积增量
SO ₂	0.02	8.19	HCl	0.15	8.15
SO ₂	0.063	8.34	草酸	0.52	8.27
SO ₂	0.079	8.20	磷酸	0.54	8.10
ZnSO ₄	2.7	8.13	平均		8.19

由表 1-1 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^[2]。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的,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,镍催化剂对加氢反应是非常活泼的,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炭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_2 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_2 和 H_2 反应生成 NH_3 的催化反应和非催化反应的能垒变化图。

由图可见^[3],在非催化过程中欲使 N_2 和 H_2 解离生成 $\text{N} + 3\text{H}$ 活化态,需要克服 $1129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的活化能垒(其中 N_2 的解离需要 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),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_2 只需克服约 $31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的活化能垒,就可以解离为原子态 N ,形成 $\text{N} + 3\text{H}$ 活化吸附态所需能垒只有 $276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据反应速率与活化能的指数关系式估算,由于催化反应活化能降低,其反应速率比非催化反应速率高约 10^{60} 倍,因此使合成氨实现工业生产。

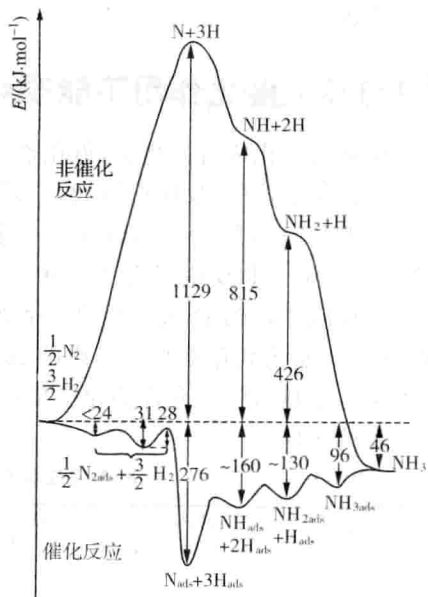


图 1-1 合成氨过程非催化和催化反应能垒变化示意图