

催化原理

(英) G·C·邦德 著 华东师范大学



上海教育出版社

组译

催 化 原 理

〔英〕G. C. 邦 德 著

华东师范大学化学系翻译组译

上 海 教 育 出 版 社

内 容 简 介

本书根据英国皇家化学学会组织编写的中学教师参考丛书中的第七册《催化原理》(1972年)译出。本书比较系统地介绍催化作用的基本知识以及多相催化、均相催化的一些基础理论,叙述原理简明扼要,注意联系中学教学中常见的反应,是中学教师了解现代催化知识的一本良好参考书。本书可供中学教师和化学专业的大学参考。

G.C.Bond

Principle of Catalysis

The Chemical Society 2nd ed., 1972

催 化 原 理

〔英〕G. C. 邦 德 著

华东师范大学化学系翻译组译

上海教育出版社出版

(上海永福路123号)

新华书店上海发行所发行 上海崇明印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 2.5 字数 53,000

1985年9月第1版 1985年9月第1次印刷

印数 1—4,300本

统一书号: 7150.3399 定价: 0.34元

代 序

1959年英国皇家化学学会创办了发表教师专题论文的丛书。该丛书一开始就以中学教师为对象,并针对中学教师的特点,深入浅出地介绍化学专业知识,以提高中学化学教学质量。但到后来,这些书的对象和内容都远远超过中学的范围。到目前为止,该丛书出版了三十多册,有的还多次修订再版。根据我国的实际情况,我们选译了其中的《氧化还原原理》、《硅化学及其应用》、《生物化学引论》等书,已经先后出版,供广大中学教师参考。本书由任家瑛、陈龙武、朱传征三同志翻译,由邹扶同志审阅。由于时间和水平的限制,难免有不妥之处,谨请读者指正。

华东师范大学化学系翻译组

1984年10月

目 录

1. 催化体系	I
催化体系的分类(1) 多相催化的工业应用(2) 催化体系的基本性质(2) 催化反应的活化能(5)	
2. 多相催化作用的化学基础	8
固体催化剂的分类(8) 分子在固体表面上吸附的原因(10) 金属的催化活性(16) 金属氧化物的催化活性(23)	
3. 吸附作用和多相催化的一些定量问题	31
吸附等温线(31) 多相反应动力学(39) 用金属催化的不饱和烃加氢反应的机理(44)	
4. 多相催化剂的结构	49
多相催化剂的物理形态和用法(49) 有载体的金属催化剂的组成和结构(52) 被促进的催化剂(60) 无载体的金属催化剂(60)	
5. 均相催化	63
均相催化原理(63) 均相催化反应的动力学通式(64) 酸-碱催化(65) 金属盐和络合物的均相催化(72) 气相中的均相催化(75)	

1. 催化体系

催化体系的分类

催化剂是一种物质,它本身在反应中最终不起变化,而能增加化学反应达到平衡的速度。化学反应能发生在固相、液相或气相中,或者发生在两相的界面上。发生在任一种相内的催化反应,叫做均相催化;而发生在两种相的界面上的反应,叫做多相催化。发生这两类催化时的较重要的相的组合和一些例子列举在表 1 里。

表 1 催化体系的分类(黑体字表示催化剂相)

均相催化

相的组合	例子
液+液	酯的酸碱催化水解
气+气	一氧化氮对二氧化硫的催化氧化
液+液+固	酸对纤维素的催化水解
固+固+气	二氧化锰对氯酸钾的催化分解

多相催化

相的组合	例子
液+气	磷酸对烯烃的催化聚合
固+液	钨对环己烯的催化歧化成苯和环己烷
固+气	氧化锌对一氧化碳的催化氧化成二氧化碳
固+液+气	镍对苯的催化加氢成环己烷

已经知道象总称为酶的一类很重要的催化剂,并不完全符合上述分类。酶用于生物体中催化,它们全部或部分地由一个蛋白质分子组成。蛋白质分子太大,使它不能成为真溶液,而构成亲液的胶体体系。所以酶的催化既不是均相的也

不是多相的,而是处于两者之间,它显示两者的一些特点。这里只考虑均相和多相催化,详细讨论酶的催化超出本书的范围。

多相催化的工业应用

多相催化在工业上很重要,因此极大地促使人们研究它。许多化学工业以及跟它有关的工业部门依靠必须用催化剂的工序。的确,近来估计,在美国大约有 18% 的工业产品在生产的有些工段要用到催化剂。下面的一些例子说明催化剂的深刻影响。

重无机化学工业依赖于哈伯法(Haber),利用铁催化剂把大气里的氮变成氨,再用铂-铑催化剂氧化氨而制成硝酸。二氧化硫氧化成三氧化硫(五氧化二钒作催化剂)是硫酸制造中的关键性步骤。重有机工业的基本原料是油,从煤变成油产生了石油化学工业,它有大量催化反应,其中典型的有乙烯氧化成环氧乙烷(银催化剂),乙烯和乙酸生成乙酸乙烯酯(钯催化剂)。这些都是除原油催化裂解成较低级烷烃(铝硅酸盐催化剂)和“重整”成高辛烷值燃料(铂催化剂)以外的催化过程。新燃料的出现,意味着有新的更有效的制氢方法(用镍催化剂,烃类的水蒸汽重整)。

催化剂的传统应用是使动植物油加氢“硬化”成食用脂肪,即人造黄油(镍催化剂)。在制药和染料生产中催化工序也经常起重要作用,在这些生产中镍和贵金属得到了应用。催化作用进一步发展的领域是控制大气污染。

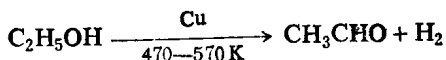
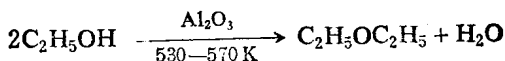
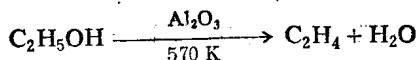
催化体系的基本性质

已经讲过催化体系分成(i)均相的,(ii)多相的或(iii)胶

体的。虽然每一体系的催化剂的作用机理差别很大，然而仍有一些同样适用于三类催化体系的基本原理，现在必须加以讨论。

在第一节给催化剂下的简单定义中，包含一些重要的涵义。首先，既然催化剂只能提高化学反应达到平衡的速度，这个反应在没有催化剂时必须能够发生（不论慢到什么程度），也就是反应的吉布斯（Gibbs）自由能的变化必须是负的，因此，催化剂只能加速热力学上可能发生的反应，而不能引发热力学上不能发生的反应。

不同的催化剂有时能使一个反应产生完全不同的产物，这种现象似乎是这规则的例外。在这方面的好的例子是乙醇的分解：



乙醇的均相热分解大约发生在 870 K，虽然主要的反应是脱氢生成乙醛，但是也生成较多数量的一氧化碳和甲烷，而既不生成乙醚也不生成乙酸乙酯。这就产生一个问题：催化剂能不能引发新的反应？实际上并不是这样，理由有二：(i) 热力学计算表明，在适当的温度下，上述每一个催化反应的自由能变化值是负的，因此可能发生。(ii) 如果均相热分解反应能象催化反应一样在上述的温度范围内发生的话，那么它也完全可能生成这些产物。在 870 K 的均相热分解反应缺少某些产物，

这是因为这些产物在高温下对热不稳定。

催化剂定义中包含的另一个重要含义是，不论有没有催化剂，最终达到的平衡是相同的。这一点的必然性是容易说明的。对于任何一个反应，标准吉布斯自由能的变化 ΔG° 只能有一个值。也就是说根据

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K,$$

(式中 K 是以压强表示的平衡常数) 只能有一个平衡常数。联系盖斯(Hess)热效应总值不变的定律，就意味着标准焓变化 ΔH° 和标准熵变化 ΔS° 不受催化剂的影响。因此有可能利用催化剂求得一定温度范围(290~370 K)内的反应热，这时用量热法测试是容易的。在低温或高温下不能这样测量，因为前者反应极慢，不能直接量热测量，后者反应相当快，用量热测量有困难。例如，借助催化剂测定了许多不饱和和有机化合物的加氢反应热。表 2 列出用上述方法和用其它方法得到的结果相一致的一个例子。直接量热法有可能得到比根据燃烧热的间接法更精确的结果。因为从燃烧热计算时要减去两个大的数值。

表 2 不同方法求得乙烯加氢反应热的值的比较 (298 K)

方法	$-\Delta H_h$ (千焦·摩尔 ⁻¹)
在 355 K 时用量热法测量	136.3
从燃烧热计算	137.1
从~670 K 时测量的平衡常数计算	136.6

平衡常数 K 等于正逆反应速度常数的商。

$$K = R_f / R_r$$

因为平衡常数不受催化剂的影响，而且根据定义，催化剂增加反应速度，即增加正反应的速度常数，那么催化剂一定以同样的倍数增加逆反应的速度常数，以便使平衡常数保持不变。因此，在不包括热力学不稳定中间物的任何一个简单化学变化

中, 催化剂对正反应和逆反应同等地加速。

催化剂定义的第二个含义有一个重要的应用。假如我们要为一个反应寻找高效的催化剂, 而这个反应产物的平衡浓度很低, 可能只有在低温或高压下才容易测到。我们就可以找一个对逆反应有效的催化剂来代替, 而逆反应是容易测量的。这样找到的催化剂必然也能有效地催化正反应。

催化剂的定义中第三个也是最后一个含义是虽然催化剂在反应前后不变化, 然而它暂时参与反应, 可能跟反应物生成中间物, 而这中间物变成产物比反应物要容易得多。

如果是这样, 并有许多证据说明是这样的话, 那么可以作出跟三类催化体系有同样关系的两点重要推论:

(i) 催化剂的作用是把反应物变成一种容易变成产物的形式。

(ii) 这样, 催化剂提供一个新的反应途径, 它比原先的反应途径在能量上更有利。

催化反应的活化能

任一个催化反应总的过程可以分成五步, 即:

- (i) 反应物传送到催化剂,
- (ii) 反应物吸附在催化剂上,
- (iii) 吸附的反应物相互作用,
- (iv) 产物从催化剂上解吸, 以及
- (v) 产物离开催化剂。

步骤(i)和(v)不包括化学变化, 尽管实际上它们常常决定反应速度, 对于多孔催化剂更是这样。步骤(ii)到(iv)包括化学变化, 只要其中之一是速度决定步骤, 反应就符合阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程式。

$$k = A \exp(-E/RT)$$

式中 k 是速度常数, A 叫做指前因子, E 是活化能。把上式写成

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

A 似乎是温度无限高时速度常数的假想值。然而从碰撞理论的观点出发, A 也等于碰撞数 Z 和空间因子 P 的乘积。

为了简化,设想一个单分子反应,它的慢步骤是形成催化剂和反应物的络合物。那么这里的碰撞数是催化活性中心或催化物跟反应物分子在单位时间内的碰撞数。催化剂的浓度通常很低,所以相应的碰撞数比起单在反应物分子之间的碰撞数小得多(大约是数量级 10^{-12})。反应物分子碰撞数跟非催化反应有关,而跟催化反应无关。因此,如果催化反应要跟相应的非催化反应有效地竞争,那么前者的指数项必须比后者大 10^{12} 倍左右。倘若它的倍数正好是 10^{12} , 而两个反应在室温下速度相同,那么催化反应的活化能应比非催化反应约低 67 千焦/摩尔,这很难代表有效的催化作用,有效催化作用活化能的降低值应该大于 83 千焦/摩尔。

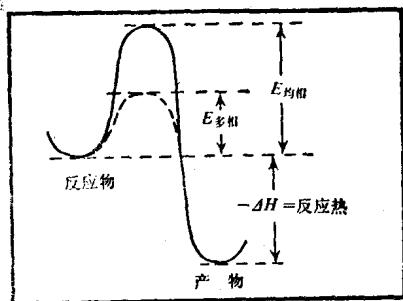


图1 放热反应的势能图。实线是均相反应途径,虚线是多相反应途径。

这一叙述确切地符合前节最后给出的不太严格但较直观的理论，即催化剂的作用是提供新的从能量上来说更有利的反应途径。这些叙述在图 1 和图 2 中用图解说明。催化反应和非催化反应的活化能的某些实验值列于表 3。这些新的反应途径是怎样建立起来的现代观点，将在下一章里探讨。

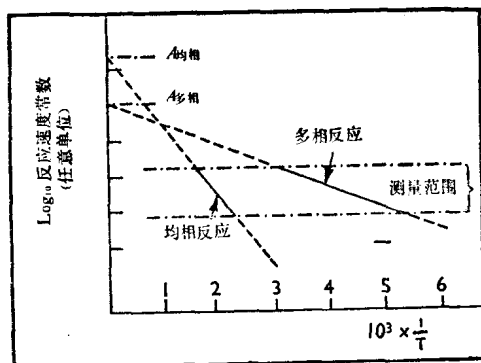


图 2 根据阿累尼乌斯方程式绘制的均相和多相的反应速度对温度的关系。各反应的活化能由 $2.303R \times \text{斜率}$ 求出。

表 3 催化和非催化反应的活化能

反 应	活化能(非催化) (千焦·摩尔 ⁻¹)	活化能(催化) (千焦·摩尔 ⁻¹)	催化剂
2HI → H ₂ + I ₂	184	105 59	Au Pt
2N ₂ O → 2N ₂ + O ₂	245	121 134	Au Pt
乙醚的热裂解	224	144	碘蒸汽

2. 多相催化作用的化学基础

固体催化剂的分类

上一章已经简要地提到多相催化剂在化学工业以及有关工业上的极端重要性，并且举了几个例子，这些例子表明很不相同的物质有催化性质，因此对于设计新工艺的人来说，了解多相催化的化学基础就是很重要的了。幸而通常发现，对于每一反应来说，有一种或一小类物质有最大催化活性。可是，对一种工业生产来说，活性不是选择催化剂的唯一标准，其他的因素，如价格、有效性、使用寿命以及选择性也是重要的。例如，在许多加氢反应中铂是活性比镍大得多的催化剂，但是，因为铂比镍约贵五十倍，只有当反应很慢时使用铂才是合理的。如果能够选择，实际使用的是使产品的生产价格最低的那种催化剂。

在第3页上也以乙醇在铜上和在氧化铝上的分解反应为例指出，两种在化学上不同的催化剂能使一种反应以两种不同途径进行。这意味着催化剂表面的化学性质决定反应的途径，以及催化剂表面催化的专一性来源于它的特殊的化学性质。

因此，问题有两个方面：(1)催化剂表面的特殊化学性质是什么？它们怎样决定反应途径？本节试图大体上回答这些问题。(2)对于特定的反应，决定一类化学物质中那一种物质有最大催化活性的诸因素是什么？本章下面将为这个重大问题作探讨。

首先按照多相催化剂比较重要的用途，把它们分类如表4，较不重要的用途记在括号里。“氢解作用”一词(照字义是用氢裂解)用于这种反应： $\text{C}-\text{X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{HX}$ ，这里X可以是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 等。

表4 多相催化剂的分类

种 类	导电类型	作 用	例 子
金 属	导体	加氢 脱氢 氢解 (氧化)	Fe、Ni、Pt、Pd、Cu、 Ag
金属氧化物 和硫化物	半导体	氧化 还原 脱氢 环化 脱硫 (加氢)	NiO、ZnO、CuO、 Cr ₂ O ₃ 、WS ₂
金属氧化物	绝缘体	脱水 异构化	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、MgO
酸		聚合 异构化 裂化 烷基化	H ₃ PO ₄ 、H ₂ SO ₄ 、 SiO ₂ -Al ₂ O ₃

上表可以按下列几方面作一些合理说明。酸催化剂借助于正碳离子起作用，它的反应机理类似于均相酸催化的机理，因此，这类催化剂并没有提出任何重要的催化原理。在反应物分子中加入或脱去一个或几个氢分子，金属对这类反应特别有效。这是因为金属容易把氢分子离解成氢原子，也能催化它的逆反应。极少数金属能用作氧化催化剂。一般说来，即

使催化氧化也需要高温，而在高温时金属很快被氧化成金属氧化物。因此只有能够抵抗氧化的贵金属(Ag 或 Pt) 才能被用作氧化催化剂。

金属氧化物分成两类。第一类包括那些氧化物，当它们在空气里加热时，它们的品格不是得到氧就是失去氧，因此它们不容易导电，这类氧化物所以叫做非化学计量的或半导体氧化物，位于元素周期表的三个过渡元素系列以及紧接在它们后面的各族中的大多数金属形成这类氧化物。这些金属元素的硫化物也有类似的性质。这些氧化物中氧不安定，所以它们对于加氧和脱氧反应来说是好的催化剂。同样，这些金属的某些硫化物可以从有机硫化物中催化脱硫。有些不容易还原的氧化物(如氧化铬： Cr_2O_3 和尖晶石、铬铜(II)矿： CuCr_2O_4) 能对脱氢及脱氢环化起催化作用。如果在这些反应中使用金属催化剂，只有当达到反应物分子分解或析碳的温度时，这些反应才在热力学上是相当有利的。

第二类金属氧化物包括那些在加热(或其他方法)处理时不能失去或得到氧的氧化物。这些氧化物称为化学计量氧化物。它们是理想的化学计量的，所以它们难导电，是良好的绝缘体。位于元素周期表中过渡元素系列之前的金属能形成这种氧化物，这些金属没有 d 电子，也不显示可变的价态。最重要的氧化物是 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO ，热不改变它们的化学性质，所以用作耐火材料。它们的表面对水的亲合势很大，是高效的脱水催化剂。

分子在固体表面上吸附的原因

我们知道，固体表面特有的催化性质来源于这种能力，每种表面至少能跟一种反应物或一种产物专一地相互作用。这

种相互作用叫做吸附。依靠吸附形成新的化学物种，并且可能产生新的反应途径。

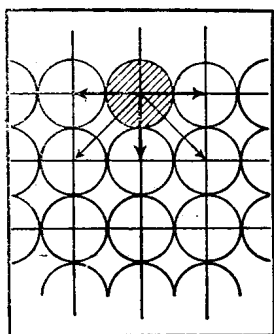


图3 共价型固体表面能的示意图

于是提出问题，引起分子跟固体表面作用的原因是什么？我们先考虑共价型固体，如金刚石或任何一种金属。在共价型固体的表面上，任一个原子被同一平面或下面一个平面中的其他原子所包围（见图3），被这些原子吸引，而在这原子上面没有什么原子。这样，就有一个净的向内的作用力，固体因此有表面能。它类似于

液体的表面张力，但是比表面张力强得多，每个表面原子都有它所要求的原子价，而这原子价并未饱和，因此表面原子有一个或更多的自由价。在端详共价型固体的一个单晶的断面以后，上述情况就显而易见了（见图4）。这时共价键断裂，表面原子上就一定有自由价。

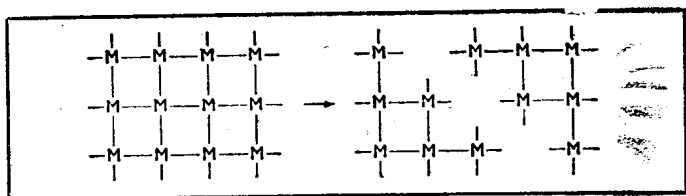


图4 形成自由价的共价型固体的断面示意图

离子型固体有相似的情况，每一个带正电或负电的表面离子都被过剩的异号电荷向内吸引（见图5），表面离子所要求的价也还未被饱和，所以，每个表面离子都有一些自由电价。

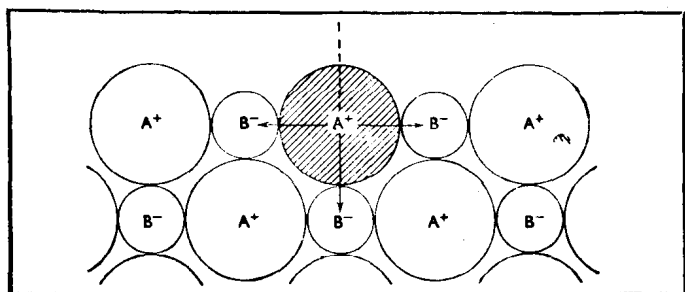


图5 离子型固体的表面能示意图

固体表面的自由价（不论是共价还是电价）趋向于饱和，所以固体表面有跟分子作用并吸附它的力。这种形成新化学键的吸附，通常叫做化学吸附，以区别于较弱的吸附形式，它叫物理吸附。在物理吸附中，吸引分子到表面的力跟液体分子的内聚力（范德华力）属于同一类。物理吸附完全没有选择性，在催化中并不重要。然而，物理吸附有一种重要性质，这个性质在后面的讨论中就会明了。

化学吸附

化学吸附实质上是化学反应，它被动力学和热力学（平衡）参数所确定。吸附速度常数 k_a 是

$$k_a = \sigma Z \exp(-E_a/RT)$$

这里 E_a 是吸附活化能， Z 是单位时间内分子跟表面无覆盖部分之间的碰撞数， σ 是任何一次这种碰撞所引起的吸附几率，叫做凝聚系数。目前，化学吸附活化能的范围很大：一些体系（特别是氢-金属体系）的活化能十分接近于零，因此在低温（ $\sim 70\text{ K}$ ）下能很快吸附，而另一些体系，活化能值是可观的，因此只有在室温或高于室温时，吸附才能以可测量的速度发生。分