

催化作用基础

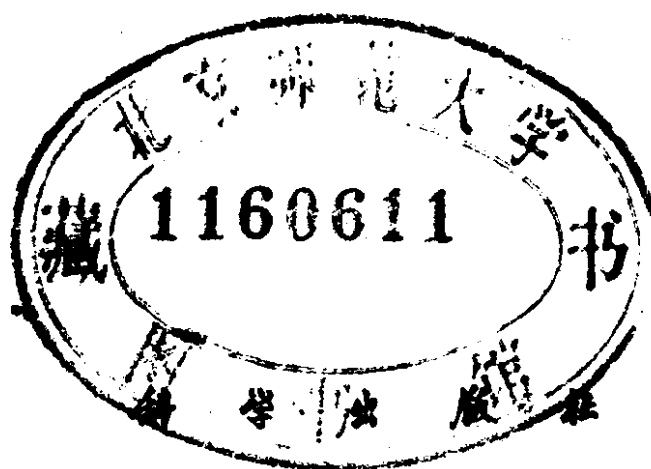
吉林大学化学系《催化作用基础》编写组 编

科学出版社

催化作用基础

吉林大学化学系《催化作用基础》编写组 编

341/208/01



1983

内 容 简 介

这是一本介绍催化科学基本原理和方法的书。重点在多相催化方面。全书共分七章。第一章讲述有关催化的吸附现象及其规律；第二章讨论催化剂的表面积和孔结构,以及它们对催化反应的影响;第三章介绍多相催化反应动力学;第四章介绍各类催化剂是通过什么因素起催化作用的;第五章是关于催化剂的助剂、载体和中毒现象的论述;第六章是固体催化剂的制备和评价的论述;最后一章是部分近代实验方法在催化领域中应用的略述。

本书可供从事催化工作的科研人员、大学催化专业师生和有关的生产技术人员使用。其它有关专业(如石油化学和化工等)人员,亦可参考。

催 化 作 用 基 础

吉林大学化学系《催化作用基础》编写组 编

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年3月第 一 版	开本: 850×1168 1/32
1983年11月第二次印刷	印张: 17 1/4
印数: 精 5,881—7,580	插页: 精 2
平 5,141—6,990	字数: 454,000

统一书号: 13031·1160

本社书号: 1621·13—4

定价: 精装本 2.60 元
平装本 2.15 元

编 者 的 话

近年来,我国石油化学工业的迅猛发展,迫切要求从事石油化学等有关方面的工作者具有催化作用方面的基础理论知识。根据这一要求,我们于1970年,在对有关工厂和科研单位调查研究的基础上,为我们有机催化专业编写了一份专业教材。1973年,我们按照敬爱的周总理关于“在广泛深入实际的基础上把科学研究往高里提”的一系列指示精神,进行了改写。1974—1975年,我们又应科研、生产工作者加强基础理论知识的强烈要求,采取多种形式,分别与吉林化学工业公司所属研究单位和工厂、吉林省石油化工设计研究院、吉林化学纤维研究所和中国科学院长春应用化学研究所共同举办了两期催化短训班。短训班使用了这份教材。同时,把这份教材的主要内容以讲座形式在《石油化工》杂志上连载。通过以上实践活动,我们收到了来自全国各地科技人员、教师和工人的很多宝贵意见。根据这些意见,对这份教材又作了修改和补充,形成了今天的《催化作用基础》一书。

在编写过程中,我们努力做到用马列主义、毛泽东思想为指导,坚持“实践、认识、再实践、再认识”的马克思主义认识论,努力做到理论联系实际,洋为中用;在内容和叙述上,力争做到少而精、深入浅出地反映国内外催化科学发展的新成果。

本书是为从事催化以及与催化有关的工作者、教师和高年级学生而编写的一本基础性参考读物,旨在介绍催化方面的基础知识和一般原理。希望能在社会主义现代化建设中,发挥它应有的作用。

本书共分七章。第一章介绍物理吸附和化学吸附,并着重介绍化学吸附的基本规律以及催化中的吸附作用。第二章介绍催化剂的表面积、孔结构及其对反应速度的影响和有关物理量测量的

一般原理。第三章介绍如何研究反应体系各种动力学参量之间的相互关系,进而从理论和实践两个方面获得动力学方程,解释并应用动力学方程。第四章介绍各类催化剂通过什么因素起催化作用及催化作用的规律性。第五章介绍各种类型的助剂、载体及其作用,并解释催化剂的中毒现象。第六章介绍固体催化剂的一般制备和评价方法。第七章介绍研究催化剂和催化反应的几种近代测试方法。全书以多相催化反应为重点。

参加本书编写工作的有:孙家钟、裘祖文、罗修锦、甄开吉、千载虎、王国甲、杨忠志、郭东耀、吴志芸、**刘建业**和李荣生。

在本书编写中,我们得到了厦门大学化学系蔡启瑞先生、中国科学院长春应用化学研究所吴越同志的热情帮助,在此表示感谢。

由于水平有限,缺点和错误在所难免,欢迎读者批评指正。

1977年12月

目 录

第一章 催化中的吸附作用

一、概说	1
二、物理吸附与化学吸附	1
三、物理吸附和化学吸附的鉴别	2
1. 吸附热	2
2. 吸附温度	2
3. 吸附和脱附速度	3
4. 吸附的选择性	3
5. 吸附层	3
6. 吸附态的光谱	3
四、吸附对催化及催化研究的意义	3
五、吸附位能曲线图	4
六、化学吸附的几种情况	6
1. 活化吸附与非活化吸附	6
2. 均匀吸附与非均匀吸附	7
3. 单纯吸附和混合吸附	7
七、吸附态与活化吸附态	7
八、吸附粒子的定位与移动性质	10
九、吸附热	12
(一) 积分吸附热与微分吸附热	12
(二) 微分吸附热、吸附活化能与覆盖度的关系	13
(三) 吸附热的测定	16
十、吸附等温线	17
(一) 朗缪尔等温方程	18
(二) 弗郎得力希等温式	21

(三) 焦姆金等温式	22
(四) BET 方程	23
(五) 等温方程应用实例	23
十一、吸附动力学——吸附速度方程	27
(一) 吸附速度	27
(二) 脱附速度	28
(三) 净速度	28
(四) 应用实例	30

第二章 催化剂的表面积及孔结构

一、催化剂的表面积	35
(一) 表面积的重要性	35
(二) BET 公式的推导	36
(三) BET 法测比表面积	41
1. 容量法	41
2. 重量法	42
(四) 色谱法测比表面积	42
二、孔结构及其对反应速度的影响	50
(一) 孔的简化模型及有关物理量的测定	50
1. 催化剂的密度	50
2. 比孔容积	52
3. 孔隙率 θ	53
4. 孔的简化模型及平均孔半径	53
5. 毛细凝聚现象与孔隙分布	55
(二) 在孔中的反应速度	77
1. 在孔中的扩散	77
2. 在单圆柱型孔中的反应速度	78
3. 在任意形状颗粒中反应速度	86
4. 在球型颗粒中反应速度	88
5. 对内扩散影响的估计	90
(三) 内扩散对动力学参数的影响	93

1. 对反应级次的影响	93
2. 对反应速度常数的影响	94
3. 对活化能的影响	94
(四) 孔结构与中毒	96
1. 均匀吸附中毒	96
2. 孔口中毒	97
(五) 孔对反应选择性的影响	100
(六) 判断内扩散的一般方法	104

第三章 多相催化反应动力学

一、催化反应动力学方程	106
(一) 理想吸附层中的催化反应动力学方程	106
1. 表面质量作用定律	108
2. 动力学方程的建立	109
3. 豪根方法	124
4. 朗缪尔-欣谢尔伍德机理	130
5. 雷迪尔机理	131
(二) 真实吸附层中催化反应动力学方程	132
1. 表面反应为控制步骤的速度方程	134
2. 反应物的吸附为控制步骤的速度方程	135
3. 产物的脱附为控制步骤的速度方程	137
(三) 流动态多相催化反应动力学方程	139
1. 流动体系中反应速度的表示式	139
2. 流动体系中多相催化反应动力学方程	142
3. 流动态多相催化反应动力学方程的应用	143
二、经验性催化反应动力学方程的建立	147
1. 内外扩散效应的实验考察与消除	148
2. 动力学的实验考察	150
三、控制步骤的化学计算数和反应分子数	173
(一) 反应分子数	176

(二) 控制步骤的化学计算数	181
1. 化学计算数的概念	181
2. 动力学速度常数与热力学平衡常数的关系	182
(三) 表观分子数和化学计算数的应用	185
1. 合成氨反应(在铁催化剂上)	186
2. 二氧化硫氧化(在铂催化剂上)	187
3. 丁烷脱氢(在 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上)	188
四、从热力学和动力学的关系求最佳反应条件	197
(一) 求最佳反应温度	197
(二) 求最佳反应压力	206
(三) 求最佳反应物的组成	213

第四章 各类催化剂及其催化作用

一、络合催化剂及其催化作用	220
(一) 稳定的金属-烯、炔络合物	221
1. 概况	221
2. 金属-烯、炔络合键	223
(二) 络合催化示例	228
1. PdCl_2 催化下乙烯氧化制乙醛	228
2. 乙炔水合制乙醛	231
3. 丙烯的定向聚合	234
4. 烯、炔络合活化机理	236
二、酸碱催化剂及其催化作用	238
(一) 酸碱的定义及其测定	238
1. 酸碱的定义	238
2. 酸碱性质测定	239
(二) 均相酸碱催化	244
1. 稀溶液中质子酸的催化作用	245
2. 浓溶液中质子酸的催化作用	248
3. 布朗斯台规则	248
4. L 酸催化作用	252

(三) 多相酸碱催化	254
1. 固体酸碱结构及其性质	254
2. 固体酸碱的性质及其对催化性能的影响	259
3. 多相酸碱催化反应机理	266
(四) 关于酸碱催化剂的选择	270
三、分子筛结构及其催化作用	273
(一) 分子筛的结构	273
1. 硅、铝和氧的环结构	274
2. 硅、铝和氧的笼结构	275
3. 分子筛的结构	277
(二) 分子筛的一些性能	282
(三) 分子筛催化剂产生催化活性的机理	286
1. 脱金属阳离子型分子筛引起催化活性机理	286
2. 多价阳离子交换产生催化活性的机理	288
四、金属催化剂及其催化作用	291
(一) 金属催化剂的吸附能力	292
(二) 过渡金属 $d\%$ (d 轨道百分数) 对催化活性的影响	296
(三) 几何因素对催化活性的影响	299
(四) 催化剂的活性顺序	305
(五) 金属催化剂中的位错和点缺陷	307
五、金属氧化物的催化作用	309
(一) 非计量化合物的几种类型	310
(二) 计量化合物	313
(三) 半导体的能带结构	313
(四) 金属氧化物对气体吸附的能力	320
(五) 半导体催化剂的导电性质对催化活性的影响	322
(六) 氧化物催化剂的脱出功和反应选择性的关系	327
(七) 过渡金属氧化物 d 电子的组态和催化活性的关系	329
(八) 晶格氧和催化氧化反应	330

(九) 催化剂的活性顺序	333
--------------------	-----

第五章 催化剂的助剂、载体和中毒

一、助剂和助剂的作用	335
(一) 助剂的一种作用是改变催化剂的活性	336
(二) 助剂的另一个作用是提高催化剂的选择性	339
(三) 助剂的再一个作用是延长催化剂的寿命	339
二、载体和载体的作用	340
(一) 载体的作用	341
(二) 载体中所含杂质的作用	344
(三) 常用载体简介	345
三、催化剂的中毒	347

第六章 固体催化剂的制备与评价方法

一、固体催化剂的制备	355
(一) 固体催化剂的主要制备方法	356
1. 天然资源的加工	356
2. 浸渍法	356
3. 沉淀法	359
4. 离子交换法	374
5. 共混合法和滚涂法	375
6. 均匀沉淀法和超均匀共沉淀法	378
7. 沥滤法	379
8. 络合催化剂的固载化	382
(二) 固体催化剂的热处理	385
1. 固体催化剂的煅烧	385
2. 固体催化剂在煅烧过程中发生的变化	386
(三) 固体催化剂的成形	390
1. 固体催化剂形状的分类	390
2. 成形与活性的关系	391
二、固体催化剂的评价	392

(一) 评价催化剂的任务和主要项目	392
(二) 催化剂活性及其测定方法	392
(三) 评价催化剂的装置简介	395
1. 固定床和沸腾床	395
2. 反应器类型简介	397
(四) 评价催化剂的实例介绍	406
1. 工艺条件的选择	406
2. 不正常反应条件对催化剂的影响	408
3. 催化剂活性组分的晶相分析	410
4. 催化反应速度及其表示方法	411
5. 获得反应的动力学方程	412
(五) 催化剂机械强度的测定	413
1. 压碎强度	413
2. 磨损强度	413
(六) 催化剂的寿命	414

第七章 催化研究中的一些近代实验方法简介

一、X 射线方法在催化研究中的应用	416
(一) 亚微观结构数据的测定	418
1. 小角散射法的基本原理	418
2. 比表面和平均孔径的测定	422
3. 粒子大小分布的测定	424
(二) 结晶状态数据的测定	426
1. 粉末衍射法的有关原理	426
2. 晶相鉴定及定量分析	430
3. 微晶大小的测定	432
4. 固溶状态的测定	434
(三) 能谱的测定	435
1. 荧光 X 射线元素分析	435
2. K 吸收限精细结构的测定	436
3. 软 X 射线谱的化学效应	439

二、电子自旋共振及其在催化研究中的应用.....	440
(一) 电子自旋共振的研究对象	440
(二) 电子自旋共振的基本原理	444
(三) 线宽、弛豫和灵敏度.....	448
(四) g 因子和超精细结构	454
(五) 过渡金属离子的 ESR 谱.....	465
(六) ESR 在催化研究中的应用	469
三、红外光谱方法及其在催化中的应用.....	482
四、低能电子衍射法.....	495
五、场发射及其它测定脱出功的方法.....	499
六、穆斯堡尔 (Mössbauer) 效应及其在催化中的应用.....	507
七、俄歇电子能谱法.....	514
八、气相色谱法及其在催化上的应用.....	519

附 录

一、分子轨道理论.....	524
(一) 原子轨道	524
(二) 分子轨道理论	525
(三) 杂化轨道	528
(四) 能级图	530
二、络合物的结构.....	531
三、分子轨道对称守恒原理在催化中的应用.....	535
(一) 分子轨道对称守恒原理	535
(二) 分子轨道对称守恒原理在催化中的应用	539

第一章 催化中的吸附作用

一、概 说

当气体或液体与固体催化剂接触时，气体或液体可以在催化剂表面发生吸附现象。本章只讨论气体的吸附。在气体与催化剂接触时，气体分子与催化剂表面发生碰撞，在碰撞中，一部分气体分子由于范德华（van der Waals）力或化学键力被表面吸住而留在表面上。关于这两种力，下面还要进一步介绍。被吸住的分子，在表面上还有一定的热运动和振动。当由于温度升高或其它因素，这两种运动的能量增加到可以摆脱上述两种力的束缚，被吸住的分子就会离开表面逸入外空间。当表面上分子数逐渐增多，在宏观上表现为吸附过程。当表面上的分子数目逐渐减少，在宏观上表现为脱附过程。吸附过程与脱附过程的速度相等时，表面上分子的数目维持在某一定量，这就是动态的吸附平衡。

能吸附别的物质的固体称为吸附剂。被吸附的物质称为吸附质。处在相互作用中的吸附剂和吸附质总称为吸附体系。

二、物理吸附与化学吸附

催化剂与反应物的吸附，可以分为物理吸附与化学吸附两种。它们有不同的作用力。

“物理吸附”是反应物分子靠范德华力吸附在催化剂表面上，它类似蒸气的凝聚和气体的液化。这类物理现象由于范德华力的作用较弱，使被物理吸附的分子的结构变化不大，接近于原气体中

分子的状态。物理吸附可以改变反应物在催化剂表面上的浓度，通过浓度的改变影响反应速度，但对反应速度常数基本上没有影响。

“化学吸附”类似于化学反应。吸附后，反应物分子与催化剂表面原子之间，形成吸附化学键，组成表面络合物，它与原反应物分子相比，由于吸附键的强烈影响，某个键或某几个键被减弱，而使反应活化能降低很多。在多相催化过程中，化学吸附是个重要的阶段。催化过程之所以能加快反应速度，一般来说，是由于降低了活化能。所以对催化来说，化学吸附比物理吸附更为重要。下面我们主要讨论化学吸附。

物理吸附与化学吸附在一定条件下可以互相转化。如在铜上，物理吸附的氢分子，经活化而进一步与铜催化剂表面接近，就可以转化为解离的氢原子，进行化学吸附。

上面是参考了化学反应和作为物理作用的凝聚概念，把吸附区分为物理吸附和化学吸附的。实际上，由于吸附的特殊性，有些情况难以截然地区分为物理吸附或化学吸附。因为分子在物理吸附之后，也能起到拉长某些化学键的作用，甚至拉长到改变了这个分子的化学性质。

三、物理吸附和化学吸附的鉴别

物理吸附和化学吸附大致可依据下列标准去判断。

1. 吸附热 物理吸附的吸附热低，一般在几百卡/克分子，最多不超过几千卡/克分子，与相应的气体液化热接近；而化学吸附热高，一般在几十千卡/克分子，与化学反应的反应热相近。如氧在钨上的吸附热是 194 千卡/克分子氧，而氧与钨反应生成 WO_3 的反应热是 193 千卡/克分子氧；一氧化碳在镍上的吸附热是 42 千卡/克分子一氧化碳，而一氧化碳与镍反应生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的反应热是 35 千卡/克分子一氧化碳。

2. 吸附温度 物理吸附的温度一般在气体的沸点附近；化学

吸附要比同种气体物理吸附所需的温度高。

3. 吸附和脱附速度 物理吸附类似于凝聚现象，一般无需活化能，所以吸附、脱附速度都很快；化学吸附类似于化学反应，需要一定的活化能，因而吸附、脱附速度比物理吸附慢。当然也有少量不需要活化能的化学吸附，吸附速度也很快。

4. 吸附的选择性 物理吸附无选择性，任何气体在任何固体表面上，在气体沸点附近，都可以进行物理吸附；化学吸附具有选择性，一种固体表面只能吸附某些气体，而不吸附另外一些气体。

5. 吸附层 化学吸附是单层的；物理吸附一般是多层的。

6. 吸附态的光谱 在紫外、可见及红外光谱区，若出现新的特征吸收峰，这是存在化学吸附的标志；物理吸附只能使原吸附分子的特征吸收峰发生某些位移，或使原吸收峰的强度有所变更。

上述标准并不是绝对的。因为吸附热、吸附温度的高低、吸附速度的快慢，都是相对的，并没有严格的界限。在区别物理吸附和化学吸附时，要从各方面去看，综合分析。上述标准中，吸附热一项比较重要。

四、吸附对催化及催化研究的意义

以固体为催化剂的多相催化过程是比较复杂的，但大体上可分成五个阶段。

- 1) 反应物向催化剂表面扩散。
- 2) 反应物在催化剂表面上吸附，使反应物分子处于活化吸附态。
- 3) 处于活化吸附态的分子进行反应，变成为产物(这时是吸附态产物)。
- 4) 产物脱附。
- 5) 脱附后的产物向外空间扩散。

由此可以看出，化学吸附在催化中的地位，它是一个必经的而且又是重要的步骤。反应物在催化剂表面上化学吸附成为活化吸

附态,从而降低反应活化能,加快反应速度,控制反应方向。考察化学吸附将有助于了解催化过程的机理。

化学吸附又可用来研究催化剂的活性表面。在催化中,催化剂上真正起作用的表面,是那部分活泼的表面。这部分活泼表面,通常要用化学吸附的方法去测试。

有些反应物可以直接化学吸附,而有些反应物往往是先经过物理吸附,再进入化学吸附。弄清物理吸附与化学吸附的关系,还是必要的。

研究物理吸附对于考察催化剂的结构和性质方面,也有一定的意义。例如用物理吸附测定催化剂的孔度、表面积等。

五、吸附位能曲线图

本节介绍反映吸附过程能量变化的吸附位能曲线图。从理论上的计算,可以分别得到:反应物的原子在催化剂表面上化学吸附的位能曲线,反应物的分子在催化剂表面上物理吸附的位能曲线。由这两个位能曲线可以组合成一条新的位能曲线,用它能近似地描写反应物分子在催化剂表面上发生解离的过程中化学吸附的位能变化,还能形象地表现出吸附活化能 E_a 、脱附活化能 E_d 、吸附热 Q 以及它们之间的联系。

现以氢分子在铜上的吸附为例进行讨论。

1) 图 1.1 中的曲线 PCB 是氢原子在铜催化剂表面上化学吸附的位能变化,此图是根据理论计算的结果绘制的。图中纵轴代表位能,横轴代表原子和催化剂表面间的距离。PCB 的变化说明,氢原子与催化剂间的位能是随它们之间的距离而变化的,即 $E = E(r)$ 。当氢原子与催化剂相距很远时,氢原子与铜间无相互作用。因氢原子从氢分子解离而来,所以若把氢分子与铜相距很远时的位能选为零,由 A 点的 H_2 变为 B 点的 H 时需要解离能 D 。当氢原子与催化剂靠近,即 r 变小时,曲线的 BC 段逐渐下降,这时催化剂与氢原子间以吸引为主。当达 C 点,即 $r = r_{oc}$ 处时,体系位能