

催化化学

(上册)

吴越著

科学出版社

催 化 化 学

(上 册)

吴 越 著



科 学 出 版 社

1 9 9 0

催 化 化 学

(下 册)

吴 越 著



科 学 出 版 社

1 9 9 5

内 容 简 介

《催化化学》分上下两册出版, 主要介绍四方面内容: 第一, 总论, 介绍催化化学的现状和发展趋势; 第二, 均相催化, 包括酸碱催化、配位催化; 第三, 酶催化, 介绍基本特点、分析典型酶反应和均相配位催化反应的区别; 第四, 多相催化, 用表面分子催化理论, 分析金属、金属氧化物、固体酸等多相催化剂的作用。此书为上册, 介绍前两方面的内容。全书对整个催化科学作了完整的表述, 所举例子大都为化工、石油化工、石油加工以及正在开发的重要催化过程, 是化学、化工系学生、科研和生产技术人员的重要参考书。

催 化 化 学

(上册)

吴 越 著

责任编辑 林长青

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

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

*

1990年7月第一版 开本: 850×1168 1/32

1990年7月第一次印刷 印张: 16 1/8

平1—1 300 插页: 平2 精3

印数: 精1—870 字数: 427 000

ISBN 7-03-001595-9/O·320(平)

ISBN 7-03-001763-3/O·343(精)

平 装 16.50 元

定价: 布脊精装 18.10 元

54. 11

前 言

催化化学在国民经济中具有十分重要的意义。每种新催化剂和新催化工艺的研制成功,都会引起包括化工、石油加工等重大工业在内的生产工艺上的改革,生产成本可以大幅度降低,并为改变人类生活习惯提供一系列新产品和新材料。现在由工业提供的化学产品有 85% 是借助于催化过程生产的,尽管现在已有多种新的活化分子的方法(例如辐射化学、等离子体化学、激光化学等),但催化过程在工业中的意义仍是越来越重要,现在借助于催化生产的产品总值,在全世界工业生产产品总值中约占 18%,仅低于机械产品的总值。另外,现代人类面临的许多困难,像能源、自然资源的开发以及污染等问题的解决也都要部分地依赖于催化过程。所以,把催化过程看作是建立现代工业和开发高技术不可缺少的科学基础,无论从哪方面来说,都不算是过分的。

催化化学又是一门综合的科学。它是在漫长的历史发展过程中,从许多别的学科,包括物理学、生物学以及化学各分支学科中吸取了大量成就的基础上发展起来的一门边缘科学。目前它在化学学科中的地位,在美国杰出化学家 G. C. Pimental 的《化学中的机会》(Opportunity in Chemistry)一书中有充分的阐述。它在未来的发展中,将如 M. Boudart 在第八届国际催化会议总结时预言的那样,“不仅可从许多科学领域找到它的灵感,而且完全可和许多新技术,像分子生物学,或生物工程那样,在未来出现令人鼓舞的发现和新的发明”;同时可以预料,催化工作者长期以来梦寐以求的科学地选择催化剂的问题也会逐步得到解决。

当今,催化研究的主要动向之一是通过均相、酶、多相三个不同催化体系的研究,概括出它们在反应机理、催化剂结构和反应性能之间的关系等方面的共同特点,以求达到在分子水平上了解

催化作用本质的目的。大量事实已经证明，在三个不同催化体系中的催化反应本身有着许多共同之处。这里，均相催化是了解这些共性的基础，酶和固体催化剂在结构上的特殊性和复杂性则是决定这两类催化剂性能有别于均相催化剂的主要因素。众所周知，质子 (H^+) 已成为概括这三个不同催化体系中酸催化反应的根据。而过渡金属离子的催化作用则有可能成为概括在这三个催化体系中氧化还原反应的共同基础。为了阐述这一观点，本书按催化剂来分类。这里，一方面特别注意总结和分析均相催化反应的特点，包括基元反应、反应机理、催化剂结构和性能之间的关系；另一方面则着重阐述酶和固体催化剂在催化作用上与均相催化剂的内在联系，和在结构上的特殊性，希望通过这些阐述，能就催化作用的化学本质在现代“化学概念”，具体地说，在量子化学理论和配合物化学基础之上作出一个扼要的概括。为了达到这个目的，配合物化学和有机金属化学的成就在本书中将受到特别的重视。

本书是由作者几年来为研究生开设的专业课程的讲稿改编而成的。由于研究生在学习本门课程之前，已学习过诸如量子化学、配位场理论、统计热力学等基础课程，所以本书即使对一些基本概念也没有采用繁复的数学推导进行表述，另外由于本书目的在于阐明催化作用的化学本质，故内容基本上是定性的和描述性的。这不仅符合这门学科发展的现状，而且也是作者经过审慎考虑后决定的。所以本书对于那些准备从事这一专业活动的初学者来说，作为入门，肯定会有所得益，同时，对于那些在这方面已有经验的科学和教育工作者来说，作为参考也是不无裨益的。

本书分上、下二册出版，上册内容主要包括：

第一，总论：由第一至三章(还有下册的第七章)组成，介绍这一学科的现状和发展趋势；指出目前存在的主要问题；探讨以现代化学理论作为关联均相、酶和多相三种催化作用共同理论基础的可能性；阐述有待解决的问题。

第二，均相催化：包括第四至五章，以现代配位化学理论为指

导,详细阐述均相酸碱催化、配位催化的作用机理,概括出可以作为探讨均相、酶和多相催化作用共同基础的基元反应,催化反应机理等。

下册主要涉及:

第三,酶催化:第六章,除介绍酶催化的一些基本特点外,通过对典型酶催化反应的分析和与均相配位催化反应的类比,着重指出二者在化学上的一致性,和酶之所以具有较高活性和选择性,在于酶结构上的独特性;在此基础上对模拟酶的可能途径作了详细分析。

第四,多相催化:从第七至第十章,介绍以表面配位化学为基础建立起来的表面分子催化理论的基本内容。根据这一理论,对金属、金属氧化物、固体酸等多相催化剂的作用作了分析,指出多相催化和均相配位催化、酶催化具有共同的化学本质,结构上的复杂性是影响这类催化剂催化性能的主要因素。

在本书成稿过程中,作者工作单位包括研究生在内的许多同志,参与了对本书内容有益的讨论和提出了不少宝贵意见;作者的爱人严素珍同志为整理文稿,付出了大量劳动,谨此表示衷心的感谢。由于本学科的综合性和复杂性,作者在这方面知识的局限性,文中难免有不当、甚至错误之处,欢迎读者指正。

中国科学院长春应用化学研究所

吴 越

目 录

术语.....	1
英文缩写词汇.....	7
第一章 引论.....	13
一、催化科学和技术的发展简介.....	14
1. 实用催化剂的开发	14
2. 催化理论的发展简史	20
3. 催化工艺的进展	22
4. 研究工具和实验方法的进步	24
5. 有关催化作用的资料	34
二、广义和狭义的催化剂.....	39
三、催化作用的化学本质.....	43
四、催化研究中的方法论.....	45
第二章 催化反应和催化剂.....	49
一、催化反应和催化剂的分类.....	49
1. 催化反应的分类	49
2. 催化剂的组成	52
3. 催化剂的分类	54
二、催化剂在化学反应中的作用.....	56
1. 广义的催化剂定义	56
2. 催化剂的选择性	57
3. 催化剂的动态性质	62
三、催化反应的热力学.....	65
1. 热力学第一定律	65
2. 热力学第二定律	67
3. 反应物和产物的热力学参数差的计算	68
4. 热力学活化参数的计算	70
5. 热力学活化参数的物理意义	74
四、催化反应动力学.....	77
1. 反应速度的表示法	78
2. 单分子反应动力学	79
3. 动力学参数及其相互关系	89

五、线性自由能关系——物质的反应性	96
选读参考书	109
参考文献	110
第三章 催化作用的化学基础	112
一、化学反应的电子概念	113
二、基元化学反应机理	116
1. 通过 HOMO-LUMO 之间电子对的供-受 (D-A)	117
2. 通过单电子的转移 (ET)	119
3. 通过 HOMO-LUMO 之间的电子对的相互交换	119
三、晶体场和配位场理论简介	121
四、均相、多相和酶催化反应机理的同一性	137
1. 酸-碱催化反应	138
2. 共价催化反应	140
3. σ - π 配位催化反应	146
4. 氧化-还原催化反应	149
五、催化剂结构对其催化性能的影响	154
选读参考书	158
参考文献	159
第四章 酸、碱催化剂及其作用机理	162
一、酸、碱的定义	163
二、一般酸、碱催化反应	164
1. 碱催化反应机理	165
2. 酸催化反应机理	167
三、特殊酸、碱催化反应	168
1. 特殊酸(或碱)催化反应	169
2. pH 的影响	171
3. 盐效应	175
四、一般酸、碱和特殊酸、碱催化反应的区别	177
五、酸、碱协同催化反应	179
六、酸函数和酸强度	181
1. 酸函数: H_0 , H_- 及 H_R	181
2. 酸函数和催化作用; Bennett 关系式	185
七、Brönsted 法则	188
八、Lewis 酸、碱催化反应	193

1. 分子型L酸	193
2. 离子型L酸的催化作用	195
选读参考书	196
参考文献	196
第五章 配合物催化剂及其作用机理	199
一、配合物催化剂	200
1. Werner 配合物	202
2. 金属原子簇配合物	208
3. π -配位化合物	213
4. 有机金属化合物	218
二、配合物催化剂的作用特点	224
1. 配离子的稳定性	224
2. 酸、碱度	229
3. 配体的作用	240
4. 金属离子的氧化还原特性	256
5. 配位数和配合物的空间构型	273
三、配位催化中的基元反应	283
1. 有效原子序数(EAN) 规则	283
2. 配体的配位和解离	291
3. 氧化加成和还原消除	295
4. 插入及挤出反应	300
5. σ - π 重排	306
6. 配位配体的反应	312
四、配位催化中的多催化剂体系	316
1. 催化剂在相互无关的催化循环中的作用(相加机理)	317
2. 催化剂在连续步骤或反应中起相互无关的作用	318
3. 一个催化剂对另一个催化剂起再生作用的体系	321
4. 一个催化剂实现催化循环,另一个催化剂促进循环中一个步骤的体系	324
5. 催化剂 K_1 和 K_2 分别活化不同底物的体系(平行活化)	329
6. 几个催化体系的结合	332
五、Werner 配合物催化剂的催化作用	332
1. 酸、碱反应	333
2. 氧化-还原反应	340
六、 π -配合物催化剂的催化作用	362

1. 氢分子的配位活化和加氢	362
2. 重键转移	371
3. 一氧化碳的反应——羰基化	377
4. 分子氮的活化	382
七、金属原子簇催化剂的催化作用	394
1. 金属原子簇的立体结构及其反应性	394
2. 金属原子簇作为金属催化剂的模型及其催化性质	401
3. 以金属原子簇为催化剂的反应	412
4. 负载型金属原子簇的催化作用	417
八、有机金属化合物的催化作用	421
1. 有机金属催化剂的作用特征	421
2. 离子型有机金属化合物的催化作用	429
3. 共价键型有机金属化合物的催化作用	434
4. 过渡金属烷基化合物的催化作用	439
5. 含金属-烯丙基键的化合物的催化作用	452
6. 有机金属催化剂和乙炔化学	470
选读参考书	484
参考文献	485
名词索引	501
人名索引	507

54.285-
11

目 录

第六章 酶及其模拟	501
一、酶的组成、结构和功能	502
1. 酶的分类和命名	503
2. 酶的催化功能的特点	506
3. 酶的化学组成	508
4. 酶的结构	534
二、酶反应——典型的配位催化作用	541
1. 溶菌酶	541
2. 羧肽酶 A	545
3. 血红蛋白	547
4. 铜蓝蛋白	550
三、由酶的催化作用获得的启迪	553
1. 活性部位的组成和构型	553
2. 催化作用力——互补原理	561
3. 催化作用机理	564
4. 催化剂活性的调节和控制——变构效应	574
四、酶的模拟	579
1. 酶的局部结构、功能的模拟	580
2. 简单酶的模拟——非金属高分子催化剂	604
3. 金属酶的模拟——金属高分子配合物；金属高分子催化剂	624
选读参考书	648
参考文献	649
第七章 固体催化剂的固态化学基础	656
一、固体催化剂的晶体结构	659
1. 金属(合金)的晶体结构	659
2. 氧化物的晶体结构	667
二、固体(态)和配位化学	673
1. 简单氧化物的固态化学	674
2. 复合氧化物的固态化学	683

三、非化学计量化合物和固体中的缺陷	705
1. 固体中的缺陷类型及其表示方法	707
2. 点缺陷	709
3. 电子缺陷	716
4. 扩展缺陷	718
5. 线缺陷、面缺陷	723
6. 氧化物中的缺陷结构	725
四、固体的电子结构	760
1. 金属(合金)的电子结构	760
2. 半导体、绝缘体的电子结构	776
五、固体的表面	788
1. 洁净表面	791
2. 表面的几何结构	793
3. 气体和表面的相互作用	807
4. 表面的化学组成	823
5. 表面的电子结构	844
六、无机固态反应	861
1. 固态反应和相图	862
2. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体间的固态反应	864
3. 固体催化剂制备和使用过程中发生在固体内的固态反应	868
4. 固态反应的推动力和支配反应速度的过程	877
选读参考书	887
参考文献	887
第八章 金属催化剂	899
一、金属催化剂的特征	900
二、过渡金属表面上的表面“配合物”	904
1. 过渡金属表面上的表面“配合物”——金属催化作用的几何因素	904
2. 金属表面上吸附物种的能级——金属催化作用的能量因素	912
三、载担金属催化剂	920
1. 晶粒大小及其分布	921
2. 金属和载体之间的相互作用	932
四、金属表面上的化学键的本质	940
1. 金属—碳(M—C)键	940
2. 金属—氢(M—H)键	952
3. M—CO键	957
4. 氧的吸附态	967

5. 氮分子的吸附	975
五、金属催化剂上的反应	979
1. 和氢转移有关的烃类转化反应	979
2. 氨的合成	995
3. 氧化反应	999
4. $\text{CO} + \text{H}_2$ 转化 (F-T 合成)	1005
选读参考书	1023
参考文献	1023
第九章 金属氧化物催化剂(一)酸-碱型	1034
一、固体酸和固体碱	1036
1. 简单固体酸和固体碱	1036
2. 混合氧化物固体酸和固体碱	1045
3. 复合氧化物固体酸和固体碱	1054
二、固体酸(碱)的酸型、酸(碱)强度和酸(碱)度	1072
1. 酸型及其测定法	1073
2. 酸(碱)强度	1076
3. 酸(碱)度和酸(碱)强度的测定	1077
三、均相、多相酸-碱催化反应的同一性	1083
1. 酸、碱催化的反应机理	1083
2. 固体酸、碱催化反应中的 LFER 规则	1100
四、有重要实际意义的固体酸、碱催化反应	1103
1. 石油裂解	1103
2. 择形催化	1110
3. 由甲醇制烃 (MTG)	1118
选读参考书	1131
参考文献	1131
第十章 金属氧化物催化剂(二)氧化-还原型	1138
一、氧化-还原型氧化物催化剂的特点	1138
二、氧化-还原型氧化物催化剂的热力学性质	1151
1. 简单氧化反应与简单氧化物热力学性质之间的关系	1151
2. 氧化-还原反应中的 LFER	1160
三、氧化-还原型金属氧化物催化作用中的配位化学	1165
1. 问题的提出——均相、多相氧化-还原反应在机理上的同一性	1165
2. 理论基础及模型	1169
3. 氧化物催化剂上的配位催化机理	1174
4. 反应分子的配位和反应性	1179

四、氧化-还原型氧化物的复合效果	1191
1. 二元氧化物的热力学性质	1193
2. 固溶体及其催化作用	1198
3. 复合氧化物及其催化作用	1217
五、氧化-还原型氧化物氧化-还原性能的表达法	1244
1. 表面过剩氧	1245
2. 还原性	1247
3. 平衡氧压	1252
4. 同位素交换	1255
六、重要氧化-还原型工业催化剂举例——多种活性组分的协 合作用	1257
1. 烯烃氧化的催化过程及工业催化剂	1261
2. 催化剂的作用机理	1262
3. 不同组分的功能	1263
4. 单相还是多相	1269
选读参考书	1280
参考文献	1280
英文简、缩写词汇	1290
事物索引	1292
人名索引	1299

术 语

转化率: 给定反应组分转化成产物的量和加入量之比, 常常以%表示之。

选择性: 在给定反应中, 某一产物的生成量和以同一单位(例如, mol)表示的已转化的原料量的比, 常常也以%表示。当原料和(或)产物含有几种组分时, 必须说明选择性的基准。当产物进一步转化时, 选择性可因转化率而变; 只有在低转化率时, 才能获得基元反应的选择性。

收率: 给定反应产物的生成量和原料中某一组分加入量之比, 常常以%表示。当原料和产物由几个组分组成时, 必须说明收率的基准。在大多数情况下, 收率、转化率和选择性有如下关系: 收率 = 选择性 × 转化率。因此, 当转化率低于 100% 时, 收率总是低于选择性的。例如, 在循环条件下操作的催化反应, 当每次通过反应器的转化率为 8%, 选择性为 95% 时, 单程收率为 7.6%。

时空收率: 这是常用于工业催化的名词。表示单位时间内由单位体积催化剂(或反应器)生成的反应产物的量。

空速: 单位时间内通过给定体积催化剂(或反应器)的气体(或液体)的体积数[即, $m^3/(m^3 \cdot h) = h^{-1}$]。

催化剂活性: 催化剂转化反应物(或底物)至产物的能力。可以用多种不同的基准来表示: 例如, 每小时每克催化剂的产物 $[g/(g \cdot h)]$; 每小时每立方厘米催化剂的产物 $[g/(cm^3 \cdot h)]$, 或者, 每小时每摩尔催化剂的产物 $mol/(mol \cdot h)$ 等等。

比活性: 相对于催化剂某一特性而言的催化剂活性。例如, 每单位表面积或每个活性中心的活性等等。

周转数和链长: 单位时间内每个活性中心转化反应分子(底物)的数目。在链反应中称为链长, 表示每个自由基循环引发反应

的次数;等于链扩展 ($\text{RO}_2 + \text{RH} \xrightarrow{k_p}$) 和链终止 ($2\text{RO}_2 \xrightarrow{k_t}$) 速度之比。比值 $k_p/(2k_t)^{\frac{1}{2}}$ 常常用来表示有机物 RH 对自动氧化的敏感性——可氧化性。

毒剂、抑制剂: 可以降低催化剂活性的物质。这些名词在催化中常常是可以互换的。毒剂(抑制剂)是指那些能和催化剂活性部位强烈结合,从而堵塞别的物种吸附(配位),或使催化剂在化学上转化为不活性状态的典型物质;其效果可以是可逆的,也可以是不可逆的。当反应产物本身强烈地吸附(或配位)在活性部位上,不能再进一步脱附时,那就形成所谓“自中毒”现象。有时,反应有几个可能途径,毒剂(抑制剂)只堵塞那些不希望的反应发生,这时,催化剂的选择性就会有所提高。

引发剂: 通过分子均裂,引发自由基链反应的添加剂。

助催化剂: 可以提高催化剂的活性,而且还常常能同时增加选择性的物质。

共催化剂: 可以增加催化剂活性的物质,但其作用常常是无法预测的。在大多数情况下,它是整个催化体系的重要组分。

吸附等温线: Langmuir 吸附等温线是一种简化了的吸附模型。这里,由于吸附在表面上的气体量可以通过该气体在气相中的分压表示,而多相催化反应速度是反应物表面浓度的函数,这样,速度方程即能用这个吸附等温线推导出来。这种处理方法只是近似的,因为 Langmuir 等温线假定吸附热和表面覆盖度无关,而这并不总是正确的。较为精确、但在数学上较为复杂的等温线则有 Freundlich, Темкин 和 Brunauer, Emmett 和 Teller (BET) 等温线。

对最简单的一级吸附和脱附的 Langmuir 等温线可推导如下:

如果 θ 表示吸附气体分子在压力 P 时覆盖表面的部位,同时,整个体系处于平衡状态,那末:

$$\text{吸附速度} \propto P(1 - \theta); \text{脱附速度} \propto \theta$$

即:

$$V_{\text{a}} = kP(1 - \theta) \quad V_{\text{d}} = k'\theta$$