

催化作用基础

(第二版)

李荣生 甄开吉 王国甲 编著

科学出版社

催化作用基础

(第二版)

李荣生 甄开吉 王国甲 编著

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书介绍催化化学的基本理论和基本研究方法,以气固多相催化为主要内容,具有一定的深度和广度。前五章为基础部分,后六章为基础知识的应用,读者可在学完基础部分之后,学习后面的任何一章。此书为第二版,对第一版进行了修订,补充了不少新内容,删除了过时的部分,每章末还附有“问题和习题”。本书可作为高等院校高年级学生、研究生的教材或教学参考书,也可供科研和技术人员参考。

催 化 作 用 基 础

(第 二 版)

李荣生 甄开吉 王国甲 编著

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

*

1980 年 3 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1990 年 9 月第 二 版 印张:12 1/8

1990 年 9 月第二次印刷 字数:311 000

印数:6 991—8 490

ISBN 7-03-001785-4/O · 346

定价:13.50 元

序

在石油化学工业的带动下,自 60 年代后,我国的催化科学有了迅速的发展.许多与催化专业有关的青年科技人员都希望了解与学习催化的基础理论,那些要以催化为专业的青年科技人员的这种愿望就更强烈了.为了适应这种要求,科学出版社在 1980 年出版了我们编写的《催化作用基础》一书.

时间过去了 8 年,催化科学步入了一个新阶段,我国有关催化课程的教学对教材也提出了新的要求,因而产生了修订《催化作用基础》一书的需要.

这次修订中,大部分章节重新改写,增补不少新的内容,在每章后新列了一定数量的练习题,以适应教学的需要.作者希望,读者研读完本书后能对近代催化科学的基础理论有个概括的了解.

这次修订工作由李荣生、甄开吉和王国甲三位同志完成.

如果本书能在普及催化理论知识方面发挥一些作用,我们将感到十分欣慰.

孙家钟

1988.12.

第 二 版 前 言

近代化学工业使用很多催化过程。凡是与化学或化工有关的专业工作者,多多少少都希望了解一些催化的基础理论。为此我们在 1977 年编写了《催化作用基础》一书,1980 年由科学出版社出版。

本书是一本催化方面的基础读物,书中介绍了催化的基本概念、基础理论、基本研究方法以及催化科学的目前概貌与今后的发展动向。根据目前催化的实际应用,本书以气固多相催化为重点。本书虽是一本基础读物,但具有一定的深度与广度。学习这本书,可使非催化专业工作者对催化科学基础理论有一个初步的了解,使催化专业工作者打下一个能进一步阅读较高深催化文献和从事催化研究的基础。

本书的主要对象是大学化学系、化工系高年级学生,研究生,非催化专业青年教师以及催化专业的青年科技人员。

催化课程一般都设在大学的高年级,这时学生已读完了物理化学和结构化学课程,他们已具备了热力学,动力学及原子、分子结构方面的知识,因而本书将以热力学、动力学和结构化学的知识为起点讨论催化的问题。

本书从内容上可分为两部分。前五章为第一部分,它是本书的基础部分。后六章为第二部分,是基础知识的应用。初学者应按部就班地学完前一部分,然后可接读第二部分的任一章。

为使修订本尽可能反映出近代催化科学的水平,更适合于高等学校的教学和青年科技人员的自学,根据这几年的教学实践及读者提出的宝贵意见,我们重新编写了本书的大部分章节,补充了新的内容,删除了过时的部分,而且在每章之末增加了问题与习题,供师生们参考。考虑到国内已经出版了一些催化实验与研究

方法的书籍,因而这方面的内容将予以精简,以省下的篇幅深化对基本原理的阐述。

编写本书所参考的一般性文献列于书末,与专门问题有关的文献列于每章之末。

此次修订执笔分工如下:

第一、二、五、六和七章,李荣生执笔,

第八、十和十一章,甄开吉执笔,

第九章,王国甲执笔,

第三、四章,王国甲和李荣生共同执笔。

吉林大学理论化学研究所孙家钟教授对本书的修订工作给予了关怀与支持,在此表示衷心感谢。

由于编者学识水平有限,错讹之处在所难免,敬希批评指正。

李荣生 甄开吉 王国甲

1988年12月

于吉林大学

符 号 表

A	指数前因子	f	函数, 几率
a	活度, 吸附速率常数	g	气态
ad	吸附	H	焓
adia	绝热	$\bar{H}$	偏摩尔焓
b	脱附速率常数	$\hat{H}$	摩尔焓
C	常数, 浓度	ΔH	反应热效应
C_0	气相浓度, 常数	h	模数
C_s	表面浓度, 底物浓度	h	中毒时之模数
$\hat{C}$	摩尔热容	h_0	零级反应模数
D	扩散系数, 解离能, 键能	l	截距, 磨损率
D_{eff}	有效扩散系数	i	顺序号
D_K	Knudson 扩散系数	j	顺序号
D_A	分散度	K	平衡常数, 传质系数, 吸附或 反应活性中心
d	距离, 直径	K_p	以压力表示的平衡常数
des	脱附	k	反应速率常数
d_{rel}	球直径与原子直径比	k	Boltzmann 常数
$\bar{d}_{sN}$	面积平均直径	L	斜率
$\bar{d}_{VN}$	体积平均直径	l	孔长度
$\bar{d}_{VS}$	体积面积平均直径	M	金属
E	能量, 位能, 活化能	m	质量
E_{ad}	吸附活化能	m_i	级数
E_t	势垒	n	常数, 摩尔数, 粒子数, 孔数
E_{des}	脱附活化能	n_i	单位质量出料中的摩尔数
E_f	Fermi 能级	n_0	单位质量进料中的摩尔数
E_r	反应能量	n_p	孔口数
$E_{\#}$	表观活化能	n_s	表面原子数
F	表面利用系数, 浓度函数	n_T	总原子数
F'	剩余活性分数	P	压力
F_m	质量流率	P_0	饱和蒸汽压
F_v	体积流率		

Q	热量	$\bar{v}$	平均速率
Q_a	原子吸附时放出的热量	v_{ad}	吸附速率
$Q_{a,1}$	吸附热	v_B	单位催化剂上的反应速率
Q_{adi}	绝热吸附热	v_{des}	脱附速率
Q_{des}	脱附热	v_{di}	扩散速率
Q_i	换算系数	v_i	球形颗粒内的反应速率
Q_{iso}	等量吸附热	$v_{1/2}$	半孔内的反应速率
q	吸附量(泛指)	W	重量
	吸附能量	w	吸附量差值
R	气体常数	X	坐标,组成比
R	任意常数	x	比例常数,孔长度变量,转化率
r	半径,距离		
r_c	芯半径	x'	单位质量进料中转化摩尔数
r_p	孔半径	Y	坐标,比例常数
r_K	液体弯月面平均曲率半径	y	收率
r_0	平衡距离	Z	坐标,吉氏函数
S	总表面积,空速,方差和	Z°	标准吉氏函数
S_{el}	选择性	α	无因次常数,毒性表面分数,凝聚系数
s	表面积,键能		
s_m	一个分子的截面积	β	常数
s_s	外表面积	Γ	表面吸附量(浓度)
s_v	单位体积催化剂的表面积	γ	活度系数,常数
T	绝对温度	ϵ	能量,空隙率
T_p	峰位温度	ϵ_b	床层空隙率
t	时间,膜厚度	θ	覆盖度,接触角,孔隙率
U	内能	λ	吸附系数
u	线速	$\bar{\lambda}$	平均自由程
V	体积,以体积计的吸附量	μ	化学位
V_b	床体积	ν	频率,计量系数
V_s	比孔容	ρ	密度
V_m	饱和吸附体积	τ	停留时间,弯曲因数
V_p	孔体积	σ	粘着几率,表面张力系数,强度
$V(r_p)$	孔分布函数		
$\bar{v}$	摩尔体积	ϕ	电子脱出功
$\bar{v}_0$	平均摩尔体积	Ω	反应空间
v	速率		

目 录

符号表	xii
第一章 基本概念	1
一、催化科学的重要性	1
二、催化科学的历史发展	1
三、催化科学的特点	3
四、基本概念	4
(一) 催化剂与催化作用	4
(二) 催化作用的分类	5
(三) 催化作用与化学平衡	5
(四) 催化作用的一般原理	6
(五) 活性与选择性	7
1. 活性	7
2. 选择性	8
(六) 催化剂的活化与失活	10
(七) 催化剂的组成	12
1. 活性组分	12
2. 助剂	13
3. 载体	13
(八) 催化剂的功能与分类	13
五、催化文献的来源	15
问题与习题	18
参考文献	19
第二章 吸附作用	20
一、概述	20
二、物理吸附与化学吸附	20
三、吸附位能曲线	21

四、吸附态和吸附化学键·····	25
五、吸附粒子在表面上的运动·····	28
六、吸附热·····	30
七、覆盖度变化对吸附活化能和脱附活化能的影响·····	34
八、吸附的可逆性·····	35
九、吸附平衡·····	35
(一) 等温吸附平衡 ·····	35
1. 吸附等温线的类型 ·····	35
2. 等温方程 ·····	37
(二) 其它的吸附平衡 ·····	42
十、吸附速率与脱附速率·····	43
(一) 吸附速率 ·····	43
(二) 脱附速率 ·····	44
(三) Elovich 方程 ·····	44
(四) 管孝男方程 ·····	45
(五) 程序升温脱附技术 ·····	45
问题与习题·····	46
参考文献·····	48
第三章 表征催化剂物理结构的某些参量 ·····	50
一、催化剂的表面积·····	50
(一) 表面积的测定 ·····	50
(二) 活性表面积的测定 ·····	55
二、孔结构参量与孔的简化模型·····	56
(一) 催化剂的密度 ·····	56
1. 堆密度或表观密度 ·····	56
2. 颗粒密度 ·····	57
3. 真密度 ·····	57
(二) 催化剂的孔容 ·····	57
(三) 孔隙率 θ ·····	58
(四) 孔的简化模型与孔的平均半径 ·····	58
1. 平均孔半径 ·····	58
2. 平均孔长度 ·····	59

(五) 孔体积对孔半径的分布	66
1. 气体吸附法	60
2. 汞孔度计法	69
三、催化剂的机械强度	72
四、晶粒大小及其分布	73
问题与习题	76
参考文献	78
第四章 气固多相催化反应动力学基础	79
一、基本概念	80
(一) 反应速率	80
(二) 速率方程与动力学的参数	80
(三) 速率控制步骤	81
二、机理模型法建立速率方程	81
(一) 理想吸附层中的速率方程	82
1. 表面质量作用定律	82
2. 表面反应为速控步骤时的速率方程	83
3. 吸附或脱附是速控步骤时的速率方程——	86
4. 没有速控步骤时的速率方程——稳定态处理法	88
5. 两步机理模型	90
6. 表观活化能和补偿效应	93
(二) 实际吸附层中的速率方程	94
三、经验模型法建立速率方程	97
四、动力学方法与反应机理	98
(一) 动力学数据的测定	99
(二) 建立速率方程和拟定机理的实例	101
(三) 机理模型的判别准则	105
(四) 机理模型的判断方法——压力检定法	106
(五) 一种研究动力学和机理的新技术——过渡应答法	107
五、扩散与反应	111
(一) 外扩散对反应动力学的影响	111
(二) 内扩散对反应动力学的影响	112
1. 体相扩散	112
2. Knudson 扩散	113

3. 构型扩散	114
4. 圆柱孔内的反应速率——Thiele 理论	115
5. 球形颗粒中的反应速率	122
6. 任意形状颗粒上的反应速率	124
7. 内扩散对反应动力学参数的影响	126
(三) 温度对反应发生区间的影响	127
(四) 反应区间的识别	128
1. 外扩散阻滞效应的识别	128
2. 内扩散阻滞效应的识别	129
(五) 扩散对选择性的影响	130
1. 两个独立反应	130
2. 平行反应	130
3. 连续反应	131
六、中毒对反应的影响	132
(一) 均匀吸附中毒	133
(二) 孔口中毒	134
问题与习题	136
参考文献	138
第五章 助剂与载体	140
一、助剂	140
(一) 结构性助剂	141
(二) 调变性助剂	142
二、载体	143
问题与习题	150
参考文献	151
第六章 固体酸催化剂与催化裂化	152
一、固体酸催化剂及其催化作用	152
(一) 酸碱的定义及性质测定	153
1. 酸碱的定义	153
2. 酸性质的测定	153
(二) 固体酸的分类	158
(三) 固体酸性的结构解释	158
(四) 酸性质与催化作用	159

1. 酸的类型与催化作用的关系	159
2. 酸强度与催化作用的关系	160
3. 酸量与催化作用的关系	160
二、催化裂化	160
(一) 裂化催化剂	161
1. 硅铝催化剂	162
2. 沸石分子筛催化剂	165
(二) 催化裂化化学	171
1. 热裂化	172
2. 催化裂化	174
三、择形催化	188
(一) 择形性	188
(二) ZSM-5	190
问题与习题	192
参考文献	195
第七章 过渡金属络合物催化剂及其相关催化过程	197
一、过渡金属络合物中的化学键	197
二、有机金属络合物的反应与催化反应	202
(一) 配体取代或交换	202
(二) 氧化加成	202
(三) 插入反应	203
三、烯烃加氢	204
四、乙烯氧化制乙醛——Wacker 方法	204
五、羰基化反应	208
六、Ziegler-Natta 过程—— α 烯烃的定向聚合	211
问题与习题	218
参考文献	218
第八章 金属催化剂及其相关催化过程	219
一、引言	219
二、Баландин 多位理论	225
(一) 几何对应原则	225
(二) 能量对应原则	228

三、金属催化剂上的重要反应	230
(一)加氢反应	230
1. 烷烃的生成	230
2. 烯烃的生成	230
3. 醇类的生成	231
(二)重整反应	234
1. 直链烷烃异构成分支链的烃	234
2. 直链烷烃的脱氢环化	234
3. 烃的氢解	234
4. 环烷烃脱氢异构	235
(三)氧化反应	237
四、合金催化的反应	237
五、附载型金属催化剂	239
(一)载体的作用	239
(二)附载双金属催化剂	240
(三)金属-载体间的强相互作用	242
(四)双功能附载金属催化剂	245
(五)烧结问题	248
问题与习题	250
参考文献	251
第九章 金属氧化物的催化作用与催化氧化反应	252
一、金属氧化物的催化作用	252
(一)非计量化合物的几种类型	253
(二)计量化合物	255
(三)半导体的能带结构	255
(四)金属氧化物对气体的吸附	261
(五)半导体催化剂的导电性质对催化活性的影响	263
(六)氧化物催化剂的脱出功和反应选择性的关系	267
二、催化氧化反应	270
(一)还原-氧化机理	274
(二)催化剂的酸碱行为	276
(三)催化剂表面上的氧化物种	278

(四) 氧物种在催化氧化中的作用	281
(五) 烃分子的活化	286
三、几个典型催化氧化反应实例	288
(一) 乙烯氧化为环氧乙烷	288
(二) 丙烯氧化制丙烯醛- α H 氧化	292
(三) 丙烯氧化为丙酮——双功能作用	299
问题与习题	301
参考文献	304
第十章 多相催化剂的设计、制备和评价	306
一、多相催化剂的设计	306
(一) 多相催化剂的主要组分和次要组分	307
1. 催化剂主要组分的设计	307
2. 催化剂次要组分的选择	310
(二) 催化剂设计中要考虑的其它问题	313
1. 催化反应的结构敏感性和非敏感性	313
2. 有关反应物分子表面吸附性能的数据	314
3. 对载体的要求和选择	317
二、多相催化剂的制备	319
(一) 常用的制备方法	319
1. 天然资源的加工	319
2. 浸渍法	319
3. 滚涂法和喷涂法	323
4. 沉淀法	324
5. 均匀沉淀法和超均匀沉淀法	334
6. 共混合法	335
7. 沥滤法	336
8. 离子交换法	337
9. 均相络合催化剂的固载化	337
(二) 固体催化剂的热处理	339
(三) 催化剂的成形	341
三、多相催化剂的评价	343
问题与习题	349
参考文献	350

第十一章 酶催化作用和光催化作用简介	352
一、酶催化作用	352
(一) 引言	352
(二) 酶的类型与应用	353
(三) 酶催化的机理和动力学	354
(四) 阻化剂对酶催化的影响	358
(五) pH 以及温度对酶催化的影响	362
二、光催化作用	363
(一) 引言	363
(二) 固体表面上发生的光催化反应	363
(三) 光催化分解水制氢	367
问题与习题	368
参考文献	369
一般参考书	370

第一章 基本概念

一、催化科学的重要性

“催化”一词往往包含三个意思。它有时指催化科学，有时指催化技术，有时指催化作用。本书的任务是介绍催化科学的基础理论，因而这里先说明催化科学的重要性。催化科学是研究催化作用的原理的学问，而催化技术则是原理应用的具体体现。催化科学研究催化剂为什么能使反应分子活化，怎样使反应分子活化以及活化后的分子性能与行为如何。其重要性可以由催化技术的应用说明。催化技术是现代化学工业的支柱，百分之八十以上的化学工业过程都有催化剂参与。表 1.1 列出了一些工业催化过程的例子。有人说，“催化剂是现代化学工业的心脏”，这是不过分的。催化科学通过开发新的催化过程革新化学工业，帮助化学工业提高经济效益和竞争能力，同时通过科学渗透为发展新型材料（灵敏材料、光电转换材料、储氢材料），利用新能源（太阳能、生物能）做出贡献。不仅如此，催化科学还因为它的边缘性质，对生物、生命科学还具有更深刻的潜在意义。借助于催化科学得到的对活性中心的认识可以推广到其它分子科学。借助于催化作用的分子机理的内涵和某些分子科学的类比，也为开拓催化科学自身的新应用领域创造条件。

二、催化科学的历史发展

催化科学来源于化学工业生产的实践，反过来它又推动了化学工业的发展。在实践—理论—实践的反复中逐渐形成了催化科学。早在 200 年前，生产上就应用催化剂了，那时用硫酸催化水解

1106642