

有机催化实验

〔苏联〕Б. А. 巴罗托夫等著

北京大学化学系有机催化教研室 译

燃料化学工业出版社

毛主席语录

无产阶级专政的基本任务之一，就是努力发展社会主义经济。必须在以农业为基础、工业为主导的发展国民经济总方针的指导下，逐步实现工业、农业、科学技术和国防的现代化。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业、干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验，引以为戒，这就是我们的路线。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

緒 論	1
文 献	13
第一章 催化反应所用的仪器	14
§ 1. 常压反应所用的仪器	14
§ 2. 加压催化反应所用的仪器	19
文 献	29
第二章 催化反应的控制	30
§ 1. 用流速計测量气流的速度	30
§ 2. 溫度的测量和調节	33
§ 3. 高压下的控制-测量与調节的仪器	43
文 献	45
第三章 催化剂的基本特征	46
§ 1. 普通反应与催化反应的速度比較	46
§ 2. 煅燒温度对表面大小与催化活性的影响	48
§ 3. 測定氧化鋁的比催化活性	50
§ 4. 根据用浸潤液体的蒸气所飽和的粉末的潤湿热來測定催 化剂的比表面	61
§ 5. 催化剂总孔隙度的測定	65
§ 6. 催化剂潤湿热的測定	68
§ 7. 热譜法研究氮氧化物脫水或氧化物的相变化	70
§ 8. 銅催化剂的相組成	73
文 献	77
第四章 有机化学中的催化反应	78
§ 1. 不飽和化合物的液相催化加氫	78
§ 2. 甲苯的催化加氫	82
§ 3. 环己烷的催化脫氫	85
§ 4. 氫的歧化反应(脫氫氫化作用)	91
§ 5. 同一物质的几个分子之間的氫重新分配反应 (澤林斯基	

不可逆催化作用).....	93
§ 6. 正丁醇脱氢得到正丁醛	94
§ 7. 烷烃的催化环化(脱氢环化)	95
§ 8. 三烷基硅烷和醇在碱的催化作用下脱氢缩合的动力学	100
§ 9. 醇的脱水反应	103
§ 10. 丁烯的水合	104
§ 11. 炔烃类的水合(库切洛夫反应)	107
§ 12. 烷基化反应	111
§ 13. 在硅酸铝催化剂上苯和异丙醇缩合制备异丙苯	116
§ 14. 法沃斯基法制备甲基苯基乙炔基甲醇	120
§ 15. 对-甲苯甲醛的制备(盖特曼-柯赫反应).....	121
§ 16. 异丁烯的聚合作用	123
§ 17. 苯乙烯的聚合作用	127
§ 18. 从苯醋酸及醋酸制苯基丙酮(1-苯基-2-丙酮).....	129
§ 19. 制备异己酮-2 的催化方法	131
§ 20. 从伯醇制备酯和酮	135
文 献.....	139
第五章 加压催化反应	141
§ 1. 由一氧化碳和氢合成甲醇	141
§ 2. 酚加氢生成环己醇	146
§ 3. 有机酸催化还原为伯醇	148
§ 4. 从正丁醇制备正庚烷	151
§ 5. 用骨架铜催化剂进行还原反应	154
文 献.....	162
附 录	163

緒 論

有些化学反应的速度，是与参加反应过程而在过程结束后仍在化学上保持不变的局外物质有关。这样的反应称作催化（或称接触）反应，改变反应速度的这种局外物质称作催化剂。作为催化剂的物质可以起到两种作用：（1）加速反应的进行（正催化作用），（2）抑制反应（负催化作用）。气态、液态、固态这三种物态的物质都可用作催化剂。

催化剂与反应物处于同一相的催化作用称作均相催化。如果催化剂是另一相时则称作多相催化。催化剂多半仅仅适用于促进和实现一定的反应。有加氢反应的催化剂（Ni, Co, Cu, Pt, Pd），氧化反应的催化剂（ V_2O_5 , WO_3 , PtO_2 , MnO_2 及其它），脱水反应的催化剂（ H_2SO_4 , Al_2O_3 , ThO_2 及其它）等等（附录 1 与 2）。

某反应物（或混合物）在一定的条件下可能进行几种反应时，催化剂能够有选择地只加速其中之一。催化剂的选择性在有机化学中特别重要，有机化合物一般来说都是可以向不同方向进行转化的。

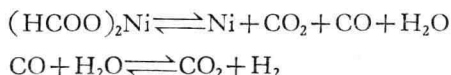
催化剂的制备与性质

催化剂应当用标准纯净的物质来制备，因为杂质能强烈地影响其活性。催化剂的活性和催化剂的表面状态、制备方法及预处理等有关。制成了的多相催化剂应当具有许多特性，例如：活性，稳定性，选择性，尽可能长的寿命，对过热敏感性小，容易再生等。可以用各种金属，氧化物，酸，碱，盐，某些天然原料例如粘土及其它种硅酸铝作为催化剂。大多数的催化剂是人工合成的。制备催化剂的主要方法有：

- 1) 干法：煅烧，混合等；
- 2) 湿法：沉淀，浸渍等；

- 3) 形成胶体;
- 4) 自合金制备。

干法 制备催化剂的几种方法中之一是将硝酸盐, 碳酸盐, 甲酸盐, 草酸盐, 醋酸盐在 300—400°C 进行加热分解, 得到的是金属氧化物或者金属。例如, 可把硝酸镍或者硝酸钴变为细粉状的 NiO 或 CoO, 然后用氢还原成金属。类似地可由硝酸盐制备 CuO, Fe₂O₃, MnO, ZnO 及其它氧化物。按计量比例将几种硝酸盐进行煅烧还可制备混合催化剂。甲酸镍(在 200—250°C)分解所生成的镍是加氢反应的非常活泼的催化剂:



湿法 催化剂可由溶于水的化合物通过沉淀的方法来制备。用这种方法可以制备镁, 铝, 铬, 铁, 钴, 镍, 铜, 锌的活泼氧化物催化剂。

在实验室规模下制备沉淀催化剂最经常用的是硝酸盐或有机酸盐(较少用)的水溶液。硫酸盐或卤化物一般最好不采用, 因为 SO₄⁼ 或 Cl⁻ 被制得的凝胶所吸附, 在多数情况下会降低催化剂的活性。可用氨, 碱或碳酸盐 [(NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃] 的水溶液在冷的或加热情况下在浓的或稀的溶液中进行沉淀。

用沉淀法制备催化剂的特点是: 催化剂的活性与原料盐和碱的性质有关。这种关系可用盐的阴离子与碱的阳离子的吸附及生成碱式盐, 例如 Al(OH)₂NO₃ 来说明, 此碱式盐在很大程度上可在经过煅烧后的制品中以杂质形式存在。

制备催化剂时必须检验沉淀是否完全, 但是应避免沉淀剂的过量以免在沉淀中掺入多余的局外离子。浓度, 温度与沉淀速度可能有很大程度上的差别, 需凭实验确定; 例如, 活泼的 Zn(OH)₂ 沉淀是由极稀的溶液中制得的, 而活泼的 Cu-催化剂则是在 60—80°C 将浓碱倾入硝酸铜或醋酸铜的浓溶液中制备的。

为了制备活泼的混合催化剂最好是用共沉淀法, 即由计量的不同硝酸盐的混合物的溶液来制备。建议按所含金属的比例来进

行計算。

由鹽的溶液用共沉淀法製備氫氧化物時，各種氫氧化物不是同時沉淀出來，而是根據溶液的 pH(表 1)進行沉淀。因此在攪拌良好的情況下，首先沉淀出來的將是那些可在較小的 pH 值下沉淀出來的氫氧化物。

形成氫氧化物沉淀所需的 pH

表 1*

氫 氧 化 物	形成沉淀所需的 pH	氫 氧 化 物	形成沉淀所需的 pH
Mg(OH) ₂	10.5	Be(OH) ₂	5.7
Ag(OH)	9.5	Fe(OH) ₂	5.5
Mn(OH) ₂	8.5—8.8	Cu(OH) ₂	5.3
La(OH) ₃	8.4	Cr(OH) ₃	5.3
Ce(OH) ₃	7.4	Zn(OH) ₂	5.2
Hg(OH) ₂	7.3	U(OH) ₄	4.2
Pr(OH) ₃	7.1	Al(OH) ₃	4.1
Nd(OH) ₃	7.0	Th(OH) ₄	3.5
Co(OH) ₂	6.8	Sn(OH) ₂	2.0
U(OH) ₃	6.8	Zr(OH) ₄	2.0
Ni(OH) ₂	6.7	Fe(OH) ₃	2.0
Pb(OH) ₂	6.0		

* X.T.C. Бриттон. Водородные ионы. Госхимиздат, 1936, стр.314.

僅當形成氫氧化物沉淀所需的 pH 值相近的那些氫氧化物才能發生共沉淀。氫氧化物共沉淀時有混合晶體形成，量較少的一種氫氧化物進入到另一種氫氧化物的晶格中，或者首先生成的沉淀以其表面吸附另一種沉淀。所得氫氧化物沉淀的性質(分散度，孔隙度，顆粒形狀)取決於溫度與溶液的濃度。物質的熱力學不穩定態是活躍的形態，根據 С. З. 羅金斯基(Рогинский)的“過飽和”理論，這種活躍形態的形成過程應當是在遠離平衡的條件下進行。所得的沉淀應洗滌到洗滌水不呈 OH⁻(用酚酞)或 NO₃⁻(用二苯胺)的反應時為止。甚至經最仔細地洗滌後，催化劑仍含有一定量的吸附鹼(到 1%)，此少量鹼通常對催化劑的活性不會起負的影響。當洗滌不夠時所制得催化劑的活性下降並且較快失效。

过量碱的存在可以起凝聚作用，因而在催化剂的表面上形成了不挥发的凝聚产物的薄膜，妨碍吸附。因此除特殊情况外，必需仔细地洗涤沉淀出的凝胶。沉淀所得粗产品在约 100°C 的温度下干燥及粉碎。用干法或湿法所得粉末用压片机压成片或用其它方法作成颗粒。

胶体催化剂 在某些特殊情况下使用胶体催化剂。胶体催化剂可按照已制订的方法来制备。通常是由氯化物或络盐用甲醛或肼这类的还原剂在保护胶的存在下制备铂，钨，钨，钨及其它第八族贵金属的胶体。在专门手册中还有另外一些制备方法的记载。

合金催化剂 金属催化剂除了可由氧化物还原来制备之外，还可以由金属与 Al 或 Si 的合金来制备，当用碱处理这种合金时，Al 或 Si 形成可溶性的铝酸盐或硅酸盐而被除掉，剩下的主要金属成为高分散的海绵状物(骨架催化剂)。

1924 年阮奈(Raney)首先制成了这类催化剂。将 Ni:Al (1:1) 合金研成粉末，用 20—30% NaOH 溶液处理，铝溶于 NaOH 溶液中，剩下的是极为多孔的活泼的海绵状镍。用水洗净到碱完全除去之后，将所得催化剂保存在无水酒精中。这种称为阮奈镍(Raney Ni)的催化剂含有许多被吸附的氢，并且非常易燃。在各种加氢反应中它有时甚至比铂与钨还要活泼。现在已有许多制备阮奈镍类型催化剂的方法。用这种方法由相应的铝合金可制备钴，铁，铜及其它骨架接触剂。

催化剂的活化或形成

用干法或湿法制得的催化剂在多数情况下不是立即使用，而需经过预先活化的过程。活化的方法可以是加热到几百度，使中间产物达到活化状态(例如，使氧化物的水合物变为氧化物)，或者是在一定温度下在氢气流中加热使氧化物还原成金属，或是用有机还原剂还原，或者在氧气流中将低价氧化物氧化到较高价的氧化物(例如，将四价钒的氧化物 V_2O_4 转化为五价钒的氧化物

V_2O_5)。催化剂的这种形成过程可使它具有較合适的表面結構。在某些情況下催化剂的活化是在該催化反应进行之时发生的，因为有时催化剂本身在实验进行中就能变得較为活潑。

許多容易还原的氧化物或氢氧化物預先还原成金属(Ni, Co, Cu)是制备細粉状金属催化剂最常用的方法。加氢用的鎳催化剂是在約 300°C 下进行还原的。过热会使晶体增大，从而使催化剂脫活。催化剂的形成一般就是在反应管中进行。如果不能这样作时，例如高压釜中进行的实验，可把还原了的催化剂放在干淨的經純氮气或 CO_2 冲洗过的瓶子中保存一些时期。但不宜于长期保存。最好采用新还原的催化剂。

許多催化剂經还原之后具有易燃性，这一点在使用时应当考虑到。必須小心，因为它能在空气中自燃。

杂质对催化剂活性的影响

少量杂质或添加物加入到催化剂中会使其活性有很大的改变。杂质可起不同的作用：提高催化剂的活性和催化反应的速度(助催化剂或活化剂)或者降低催化剂的活性和催化反应速度直到零(負催化剂，接触毒物或阻化剂)。

△ 助催化剂是引进到催化剂中的相当少量的物质，它本身不活潑或不够活潑，但能提高主要催化剂的活性、选择性或稳定性。其作用机理可能是各种各样的。可能是加快中間化合物的生成与分解，或阻緩催化剂的結晶，或增加催化剂的比表面，或增加反应組份的相对吸附，或因出現相的交界面而增加活性中心数目并使其分布更有規則，或是改变催化剂主要物质的晶格参数。

催化剂的中毒与負催化剂

少量物质吸附在催化剂表面上，将表面上的活性中心遮蔽因而引起活性降低的現象叫作催化剂的中毒。由于进行了反应或由于原料中含有杂质，催化剂可能被薄膜所遮盖，因而使反应物难于接触催化剂表面。

中毒可以是可逆的与不可逆的。在 CO , CS_2 , C_2H_4 等存在下鉑的脫活可以作为可逆中毒的例子，杂质除去后鉑的活性就可恢复。在鎳或許多其它金屬上进行加氢反应时，含硫化合物的作用可以作为不可逆中毒的例子。如果催化剂表面較大时則对于毒物較不敏感，因为中毒作用与毒物量成正比。有时特意利用催化剂的輕微中毒来改变它的功能，以便获得反应的中間产物(有益性中毒)。

在制备催化剂时助催化剂与其它組份同时加入。助催化与中毒是杂质作用的局部情况。C.3 罗金斯基用一个总的術語調变来統称杂质的不同类型影响，从而表征了催化过程温度对含有杂质催化剂的影响的两重性，这种两重性表现在，同一种物质以一定量加入催化剂中，在某一温度与濃度下可以起助催化作用，而在其它一些温度与濃度下則起中毒作用。并且強調了助催化剂与毒物性质的重要差別，毒物在催化剂組份中占少量，就能大大降低其活性。

載 体

△ 载体一般是不具催化活性的物质，但可大量应用来作为催化剂的承载体，或者作为决定催化剂相应結構的物质。载体可以是非孔隙性的(石棉，高岭土，氧化鈦等)，比表面 $5-50\text{m}^2/\text{克}$ ，并具有极微細的顆粒；也可以是多孔性的(膨潤土，氧化鋁，活性炭，硅胶)，比表面超过 $50\text{m}^2/\text{克}$ 与孔隙度大于 $0.2\text{毫升}/\text{克}$ (附录3)。非孔隙性载体通常是以粉末状加到催化剂組份的溶液中，然后进行干燥与热处理。多孔性载体則用所需大小的顆粒以活性組份的溶液浸漬之。应用载体能提高催化剂的分散度与表面积，并且降低对过热及毒物作用的敏感性。使用载体就有可能在工业上应用价值昂貴例如鉑与鈀这样的催化剂。

催化剂的老化与再生

催化剂逐漸老化时，催化活性下降。催化剂的老化一般是由

于重結晶和与之有关的表面结构的改变所引起的。

在很多情况下脫活是由于另外原因而引起的。例如，催化剂表面可能由于副反应而被树脂状物质及沉析出的炭的薄膜所遮盖，在这种情况下脫活的催化剂經再生可以完全或部分地恢复其原始活性。

再生的方法是多种多样的，对于不同催化剂各有其特殊再生方法。像 Al_2O_3 、 ThO_2 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、硅酸鋁等这种具有热稳定性的催化剂的再生，可用在空气或氧气流中煅燒的方法来燒掉其中含碳的杂质。催化剂的再生应当在严格控制的温度下进行，否則它們可能由于过热致使晶体增大而失去部分的活性。为避免温度升高的危險常需用氮气或水蒸汽来把气体稀釋。鎳及鈷催化剂用氧化——还原法再生，即先将催化剂小心地用空气氧化随后再将生成的氧化物还原。

催化裂化用的硅酸鋁催化剂經十分钟工作之后由于炭沉于其上而失去活性，可用热空气使它完全再生。活潑銅催化剂在 $180-200^\circ\text{C}$ 下用再次通入氢气的方法进行再生。

还有其它的再生方法：用溶剂提取，用酸或碱浸漬催化剂表面，再沉淀等。

催化剂的活性

当判断某一催化剂在某一化学反应中的活性时应考虑催化剂的量，参加反应的物质的量及反应进行的时间。

均相催化反应中催化剂的作用与其量成正比，催化剂的活性可用下式表示之：

$$A_g = \frac{K}{m}$$

式中 K ——反应速度常数； m ——催化剂质量以克表示，还可用“活性数”表示：

$$A'_g = \frac{g}{m\tau}$$

式中 g ——所生成的产物的重量； τ ——時間。

多相催化反应中，催化剂活性用这种表示方法已經不够，因为与催化剂表面的扩展情况有关的孔隙度及分散度，也即催化剂的比表面对活性有重大的影响。比表面可以可靠地用吸附法測定，例如在液态氧的温度下用氮的吸附来測定。

在多相催化反应中催化剂的活性可用相对于单位表面的反应速度常数来表示——即绝对活性：

$$A_s = \frac{K}{S}$$

当催化剂具有易于計算其几何表面的形状时，例如薄片状的或綫状的——可以近似地利用其几何表面計算活性，虽然，由于微觀粗糙性，几何表面将比真实的表面小得多。用单位時間內在单位催化剂表面上所生成的产物量来表示多相催化反应的催化剂的活性并称为比活性，即单位表面的活性。比表面活性是催化剂的必要与重要的特征，有助于較深入地了解催化剂的作用机理，尽管也有表示反对应用它的一些正确意見，这些意見的根据是某些比表面的測定結果取决于吸附质分子的大小，而且在催化反应过程中比表面的大小也可能有某些改变。

实际上常只用相对于催化剂体积的速度常数来表征催化剂的活性——体积活性：

$$A_v = \frac{K}{V_k}$$

或用单位時間 τ 与单位催化剂体积 V_k 上所生成的产物的重量 g 来表示，即：

$$A_k = \frac{g}{\tau V_k}$$

这样表示的活性可称作比活性，即单位体积的活性。这种比活性有实际上的重要性，因为它直接給出催化反应設備单位有效体积的生产率的概念。这是哈伯(Haber)提出作为表征活性的方法并且称作体积-時間产率(O. B. B.)。

催化剂活性的适当的实用的表征是轉化程度(轉化率)，即在温度和空間速度相同的条件下按原料計算所需产物的百分产率。在某些反应中催化剂的活性也可用相应于原料的轉化率为 $n\%$ 时的空間速度来表示。这时在所有要进行比較的催化剂上，按一定温度改变 4—5 种不同的空間速度，进行实验，并且对每一种催化剂都作出反应物轉化百分率与空間速度之間的关系图，要这样来选择轉化率 $n\%$ ；即对于每一个催化剂来说，都能由图中找到与 $n\%$ 相应的作为催化剂活性表征的空間速度值。

必須注意，对一定量的催化剂而言在不同温度下催化反应产物的产率对空間速度的依賴程度有所不同。当催化剂的活性与温度足够高时催化剂可能不是以全部表面或体积来工作，因此提高空間速度不会使反应物的轉化率降低。为要表征催化剂活性，必須取在某一温度范围及加料速度下整个催化剂体积都工作时的数据，这可用当提高加料速度时产率就会降低的方法来判断。

最可靠并有实际重要性的表征催化剂活性的方法，是找出保証所需产物有最大产率的最适宜温度压力及接触時間等条件。为此必然須在各种温度，压力与空間速度下研究催化剂的活性。

温度与物质在催化剂上停留的时间

催化剂的单位重量活性，绝对活性与单位体积活性以及百分产率都能表征出在一定温度下进行反应时的催化剂的活性。众所周知，許多反应的反应速度常数是服从阿累尼烏斯(Arrhenius)方程式的，

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

它的对数式是：

$$\log K = \log A - \frac{E}{4.57T}$$

在这两个式子中 R ——气体常数； A ——冪前因子； E ——活化能； T ——温度。这样，某些作者所提出的按活化能大小討論催化剂在某些反应中的活性就不完全正确，因为反应速度不仅可

以由于活化能的降低而增加，还可能是由于幕前因子所反映的因素的改变而增加。活化能及幕前因子大小是催化反应及催化剂的有益的表征，要相当完整地研究催化过程，必须把它们测定出来。

如果在直角坐标上表示出 $\log K$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系，则活化能可用图解法测出。这样得出的直线，其 $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E}{4.57}$ ，式中 α ——倾斜角，直线与纵轴在 $\log K = \log A$ 的值上相交。活化能也可由测两个温度 T_1 与 T_2 下的反应速度计算出来：

$$K_1 = A_1 e^{-\frac{E}{RT_1}} \quad K_2 = A_2 e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

如果将第一个方程式除以第二个方程式，则得：

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{e^{-\frac{E}{RT_2}}} = e^{-\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}\right)} = e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

取对数得：

$$2.3 \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\text{由此} \quad E = \frac{2.3R \log \frac{K_1}{K_2} T_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (1)$$

温度除影响反应速度外还影响平衡，并且这种影响可定性地使用勒夏忒列(Lechatelier)原则决定。根据此原则，升高温度使平衡移向吸热反应的方向(其平衡常数 K_p 增大)，相反，使放热反应产物的生成遇到困难(随温度升高放热反应的 K_p 减小)。就温度来说此原则的数学表达式可由化学热力学中已知的方程式来表示：

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

式中 ΔH ——热焓的改变； C ——积分常数。

放热反应的 ΔH 是负的，因此随 T 的增加 $\ln K_p$ 值降低，吸热反应的 ΔH 是正的，因此随温度升高 K_p 增大。如果已知自由能改变 ΔF ，热焓改变 ΔH 与熵变 ΔS ，则按下式可以算出平衡常数：

$$\Delta F = -RT \ln K_p \quad (2)$$

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

設 ΔF 为零值自式(3)所得的 $T_{\Delta F=0} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 是相当于自由能沒有改变时的温度，用此值表征催化反应是有益的。 $T_{\Delta F=0}$ 的物理意义是在此温度下实现正逆反应的可能性相同。

与一般化学反应一样，催化反应速度也随温度的升高而增加，但同时催化剂的选择性也常会改变。除主要反应外还可能进行副反应及其跟随进行的反应，这就会大大改变催化反应过程的特性。不仅反应速度和方向，还有催化剂的活性与寿命也都与温度有关。每一个催化剂在一定的最宜温度下表现出最大的活性。要寻找某一反应的条件时需要作一系列实验，由其中选择最有利的温度和最好的接触时间。

压力对催化过程的影响

高压是对物质有影响的强有力的手段，在多数情况下使用高压可得到新产品并加快反应的进行，因此在近 30 年来高压在工业上的应用获得了极大的推广。

一种或几种气态组份参加的，或者气体与液体参加的反应，如果反应之后体积缩小，应用高压可使化学平衡移向有利的方向并增加最终产品的产量。当有一种或几种液相组份参加的反应进行时，增高压力可以使反应温度提高到液体物质的临界温度，从而使化学过程的速度提高许多倍。

绝大多数反应后体积缩小的加压气相反应的特点是，原料气混合物一次通过反应器时，变为最终产物的转化率不大。合成氨时氮氢混合气一次循环的转化率在 10—40% 范围之内，合成甲醇及乙烯水合反应中，不超过 20%，因此这些过程需要按所谓循环流程来进行，即将生成的产物分出再将未反应的气体混合物送回去反应。反应后体积缩小的多相反应有：气态物质与液体的反应（液相加氢，烷基化，用空气中的氧进行氧化等）及气态物质与固体的反应（合成各种金属的羰基化合物，煤的加氢制备汽油等）。所述的过程可在间歇式仪器中进行或者不断往反应器中加料并且不断取走反应产物。

加压下的液相反应，反应物体积无变化的有：在温度高于其沸点(常压下)下进行的反应，例如由氨及二氧化碳合成尿素，皂化反应，有机氯化物的氨化等。高压法对于反应前后体积无改变的气相合成也有良好的影响，例如一氧化碳与水蒸汽的轉化反应。

化学工艺的輔助过程也广泛应用高压：例如与冷冻的同时进行气体分离，在吸收过程中用液体吸收气体。高压(达几千大气压)作为研究方法如今已广泛应用于实验技术中。在超高压下研究物质得到意料之外的发现并指出了科学与技术发展的新前景。

反应物在催化剂上停留时间的影响

流动体系反应多采用在一定时间内通过的物质的体积(所通过气态物质的量换算成标准条件下的量；見附录 4)与催化剂单位体积之比，这就是所谓空間速度($O. C.$)，它表示一小时内通过的气体(或蒸气)体积(换算成标准状态) V_r 与常压下催化剂体积 V_k 之比：

$$O. C. = \frac{V_r}{V_k} = \frac{\text{毫升气体(或蒸气)}(0^\circ, 760 \text{ 毫米})}{\text{毫升催化剂} \cdot \text{小时}}$$

当然 V_k 与 V_r 应当以同样的体积单位来表示。

压力 $P=1$ 时，气相反应的空間速度可按下式計算：

$$O. C. = \frac{22400VD}{MV_k} \quad (4)$$

式中 V ——一小时内液体反应物体积， D ——液体反应物的密度； M ——分子量。如果在 100 毫升催化剂上一小时通入 50 毫升气态 C_2H_5OH ，則：

$$O. C. = \frac{22400 \times 50 \times 0.8}{46 \times 100} = 195$$

空間速度值是不严格的，因为粉末状或顆粒状催化剂仅占被认为是它的体积的一部分。催化剂体积是用所谓堆积体积来确定的，即是用一定体积的測量容器来測量催化剂体积。計算表明，堆积体积中的自由空間即未被催化剂质量所占据的部分，不論催化剂的粉碎程度如何，总是約占催化剂全部体积的 33.5%。

多相催化反应的进行与反应物在催化剂表面的吸附有关，因此必需要在一定时间内使气体或蒸气与催化剂相接触。在多相催化作用中接触的时间起着很大的作用，因此在多相催化反应中要计算接触时间($B. K.$)，即以秒表示的时间，在这段时间中蒸气或气体与等体积的催化剂相接触。接触时间是空间速度值的倒数以下式表之：

$$B. K. = \frac{3600}{O. C.} \text{秒}$$

例如，如果 100 毫升的醇在一小时内通过 50 毫升的催化剂，根据上述已知 $O. C. \approx 195$ ；因此， $B. K. = \frac{3600}{195} = 18.46$ 秒。如果醇通过的速度提高一倍，则当 $O. C. = 390$ 时， $B. K. = \frac{3600}{390} = 9.23$ 秒，依此类推。

空间速度及接触时间是多相反应中决定方向和速度以及产物产率的主要因素。产率取决于速度和时间，因此称作空间-时间产率或 $O. B. B.$ 。以每一毫升或一升催化剂的产品毫升数或升数来表示，这是催化剂活性的实际量度。

文 献

- Беркман С., Д. Моррелл, Г. Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии. Гостоптехиздат, 1949.
 Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1949, стр. 19-46.
 Emmett P. Catalysis, v. I, 2. New York, 1955.
 Макстед Э. Катализ и его промышленное применение. ОНТИ, 1936, стр. 15-94.
 Schwab G. Handbuch der Katalyse, Bd. I, IV, VI. Athen. 1943.