

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	钯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。

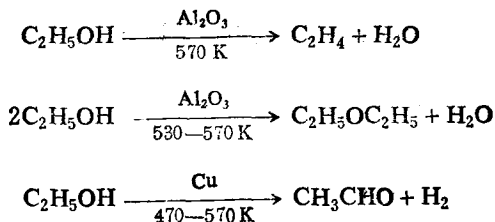
催化体系的基本性质

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二氧化碳和甲烷，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

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_p$$

(式中 K_p 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剂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。

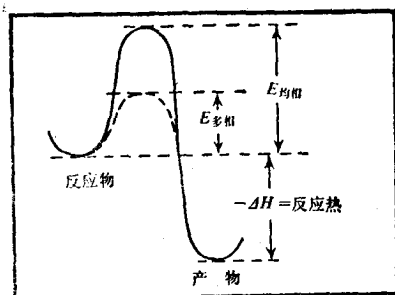


图 1 放热反应的势能图。实线是均相反应途径, 虚线是多相反应途径。

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推论，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。

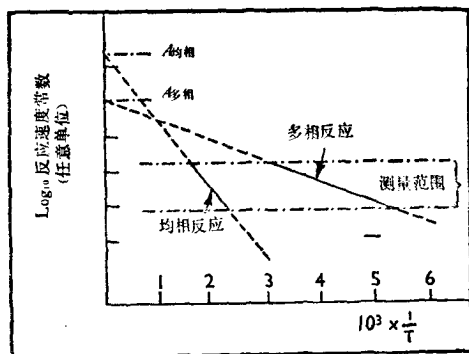


图 2 根据阿累尼乌斯方程式绘制的均相和多相的反应速度对温度的关系。各反应的活化能由 $2.303R \times \text{斜率}$ 求出。

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
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	105 59	Au Pt
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	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 $\rightarrow C-X + H_2 \rightarrow CH + HX$ ，这里X可以是 $-CH_3, -OH, -Cl$ 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, Cr₂O₃, WS₂
金属氧化物	绝缘体	脱水 异构化	Al₂O₃, SiO₂, MgO
酸		聚合 异构化 裂化 烷基化	H₃PO₄, H₂SO₄, SiO₂-Al₂O₃

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、铬钒(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。

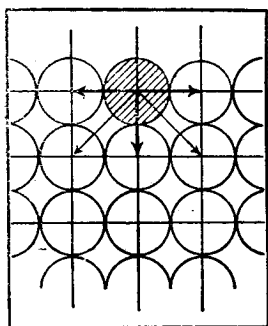


图 3 共价型固体表面能的示意图

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。

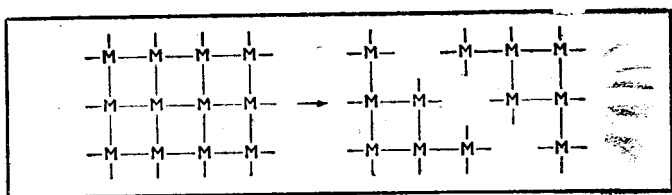


图 4 形成自由价的共价型固体的断面示意图

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。

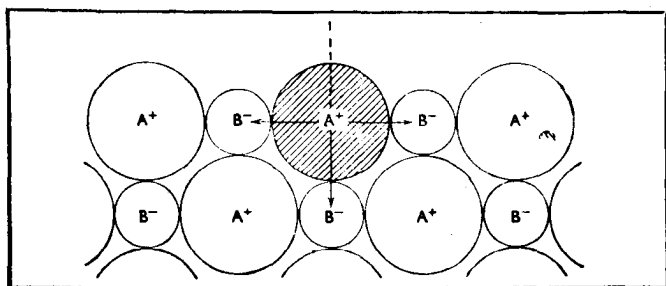


图 5 离子型固体的表面能示意图

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，它能被动力学和热力学（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

子吸附在金属表面上通常是可逆的，也就是说，解吸后重新得到毫无变化的被吸附的分子。低温下简单分子在金属氧化物上的吸附也是如此。但是在高温下，还原性气体能被金属氧化物部分氧化（例如 氢氧化成水，一氧化碳氧化成二氧化碳）这种吸附叫做不可逆吸附。

吸附强度的概念是极有用的，它可以从定性和定量两方面考虑。定性地说，当一种物质在低压或低浓度时（ ~ 0.133 牛·米⁻² 压强或 $\sim 5 \times 10^{-8}$ 摩尔·升⁻¹ 接触吸附剂 如果大部分物质粘附在表面上，就是强吸附。但因吸附总是放热的，吸附时放出的热量是脱附时和断裂化学吸附所形成的键所需的最小热量（见图 6），所以，摩尔吸附热的大小能用作吸附强度的定量尺度。在下面一节里将广泛地应用这种思想。我们先进一步观察氢在镍上吸附这个简单体系的能量关系。

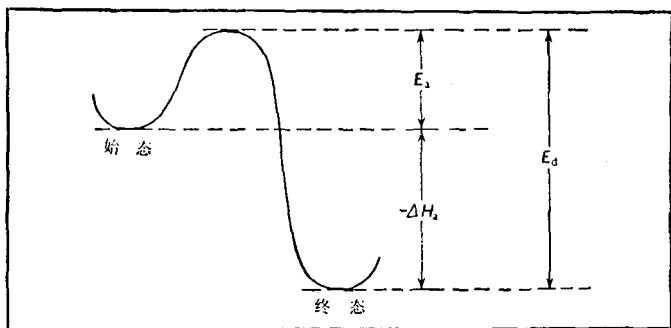


图 6 吸附的简化势能图

E_a 是吸附活化能， $-\Delta H_a$ 是吸附热

图 7 表示氢在镍上的吸附势能图。水平线表示势能是零：高于这条线的必须供给能量，而低于这条线的要放出能量。在左边的垂线代表镍的表面，它通过表面原子的原子核，因

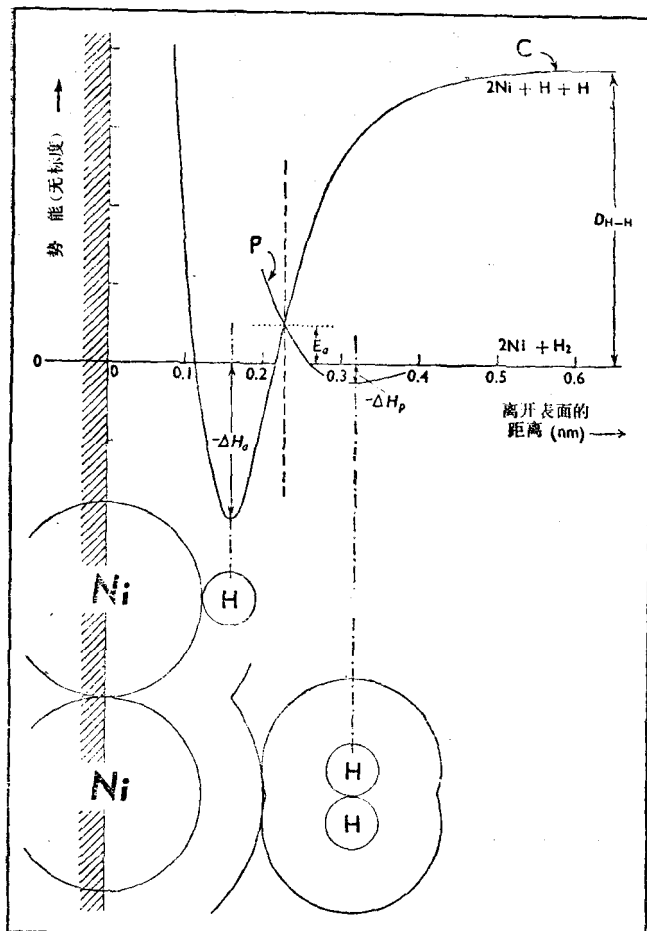


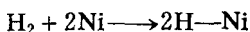
图 7 在镍表面上氢的化学吸附势能曲线和吸附状态的示意图

而，从左到右表示移动某物离开表面。曲线 P 是下列物理吸附的势能曲线：



曲线 P 的特点是有一个浅谷，它表示物理吸附热是小的，实际上，物理吸附热不比氢的液化热大多少。这意味着被物理吸附的氢容易解吸，并且当温度超过氢的正常沸点 (20 K) 100 K 左右时，物理吸附的氢是不稳定的。从上面规定的表面到谷底的距离大约是 0.3 纳米，这距离代表金属镍的原子半径 (0.125 纳米) 镍和氢的范德华 (Van der Waals) 半径 (各约为 0.08 纳米) 以及氢的共价半径 (0.035 纳米) 的总和。物理吸附不存在势垒，因此在最低的温度下也不妨碍物理吸附。

曲线 C 表示化学吸附过程：



因为吸附后氢分子离解成两个被吸附的氢原子 (氢分子没有键合的可能性)，所以，势能曲线 C 是指 $\text{H} + \text{H} + 2\text{Ni}$ 体系。因此，曲线从右边零点以上 $D_{\text{H-H}}$ (434 千焦) 处开始。曲线的特点是有一个深谷，相当于表面覆盖度为零时的高的吸附热 ΔH_{a} ，它的值大约是 125 千焦 / 摩尔，这个谷离表面大约是 0.16 纳米。

物理吸附存在的价值应该是显而易见的。它使吸附分子以低势能靠近表面，如果不存在这种情况，氢分子要以原子态被吸附，唯一途径是一开始就要提供大于 430 千焦的能量。在图 7 中央虚线所表示的距离上，分子可以从曲线 P 转移到曲线 C。这点表示过渡态，其中每个氢原子跟另一个氢原子和一个镍原子均等地成键 (见图 8)。达到过渡态所需的最低能量是活化能 E_{a} ，它比氢分子的离解能小得多。对任何体系来说 E_{a} 的值当然将取决于两条势能曲线的准确形状及其相对位置。

应该强调，为了容易理解，吸附过程的这种描述是简化了

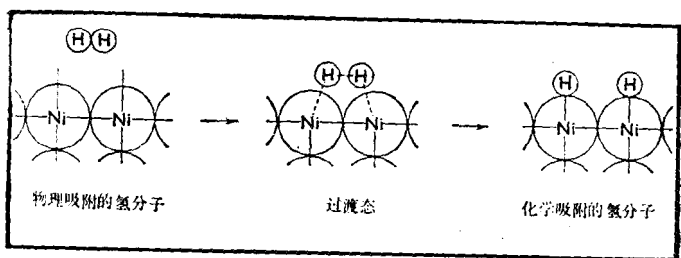


图 8 氢分子经过过渡态的化学吸附的示意图

的。例如没有确定氢原子究竟是专一地跟一个镍原子键合，还是跟两个镍原子部分地键合（见图 9）。然而，后面一种说法的证据正在增加。

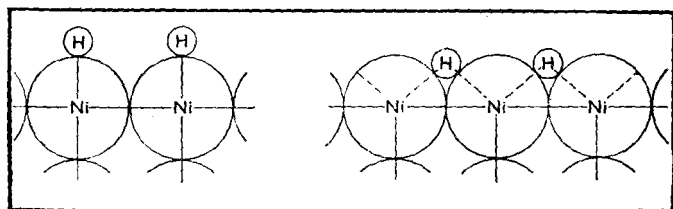
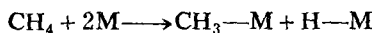


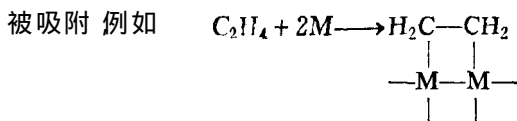
图 9 在镍表面上一个化学吸附的氢分子的两种表示法

金属的催化活性

金属表面的催化活性似乎在于金属表面有能以适当方法活化分子的能力。活化作用有两种方式：离解吸附和缔合吸附。离解吸附如氢分子在吸附时发生离解。又如甲烷，它只能在金属 M 上发生离解吸附，



另一种方式是不饱和分子打开双键，形成两个新的共价键而



这种吸附叫做缔合吸附。在很多情况下，吸附态的本质仍没有确切知道，但是确实认为有些分子例如一氧化碳能以几种不同方式被吸附。对于氧和氮来说，催化活性物几乎肯定是吸附态原子。金属和氧的电负性差值大，金属-氧键有大的偶极矩* 除此以外，其他的被吸附物跟金属之间的键实质上通常都是共价键。

这样，在催化作用中，金属的吸附强度必定跟它们的催化活性有关。让我们来考虑氮同氢合成氨时被吸附的氮原子的情况。如果氮原子牢固地被吸附，氮原子就不参与反应，而可能变成催化毒物。如果氮原子被吸附得很弱，以致在表面上仅有几个原子，氨的合成速度也会是低的。因此，在一些中间吸附强度，合成速度有一个极大值，这个极大值将发生在氮原子的吸附强度尽可能弱，而氮原子在金属表面上却有足够大的覆盖度时。在图 10 中用图表示这一情况。因此得到一个重要的概括：催化活性跟一种或几种反应物的吸附强度逆相关。

表面氮原子的覆盖度增加，使反应速度沿着 AB 线增加；氮原子逐渐变成更牢固的吸附，反应速度就沿 BC 线减小。

为什么各种金属对一个特定反应的催化活性不同？为什么对一个反应催化活性最高的金属，对另一个反应的催化活性不一定最高？理解这些问题的基本步骤是找出金属对气体的化学吸附能力为什么不同。

到目前为止，在研究各种金属后发现，金属对下列气体的

* 原文为偶极运动。