

多相催化原理

刘旦初 编

复旦大学出版社

内 容 提 要

本书为一本阐述多相催化基本原理的专业基础课教材。全书分为五章：第一章为基本概念与定义，集中催化专业中的概念、定义及所需基础知识于这一章，以便为后继学习打好必要的基础；第二章和第三章分别为物理吸附和催化剂的表面宏观性质，以及化学吸附及表面吸附态，这两章讲述吸附过程的规律以及与催化的关系；第四章为催化反应动力学，介绍基元步骤以及总反应的动力学行为及其规律；第五章介绍各类催化剂的催化性能以及各自的特殊规律。本书在阐述多相催化基础知识的同时，将多相催化中的一些新概念、新材料、新方法有机地结合于其中。本书适用于作化学或化工类中催化专业的专业基础课教材，也可作为自学入门课本。

前 言

当前人类社会需要化学家们为社会作出的贡献,大致可以归结为三方面:一是开发和合理使用能源,二是提供性能优异的新材料,三是保护我们赖以生存的环境。为完成这三项任务,有一门学科起着关键的作用,那就是多相催化学科。以能源为例,由于石油资源的急剧减少,人们不得不考虑利用相对富有的煤资源来制造本来只能由石油才能提炼的液体燃料。也即通过煤的气化,再由一氧化碳和氢气来合成液体燃油。这一工艺过程的关键就在于一氧化碳氢化反应的铁催化剂。目前世界上在缺油地区(如南非和新西兰等)已实现了这一工艺的工业化。不仅如此,通过对催化剂的改性,还可以从一氧化碳和氢得到几乎所有的化工基本原料。在新材料的开发中,催化剂更是崭露头角,除已得到广泛应用的聚乙烯、聚丙烯等塑料的合成离不开催化剂之外,一些性能优异的新型工程塑料的问世也必须依赖于催化剂。例如聚苯醚(PPO)的工业化也只有单体合成的催化剂活性和寿命问题得以解决之后才能实现。随着生活水平的提高,人们更加关注延年益寿问题,因而保护好我们的生活环境已成为当务之急。而催化剂在三废处理中更扮演了一个神秘的角色。当汽车尾气通过装在排气管后方的一个小小的蜂窝状的圆筒后,其中有害的物质可以在瞬间变为无害的物质。而这蜂窝状的圆筒实际上就是一个多功能催化剂,它既可以使氧化氮还原为氮气,又可使一氧化碳氧化成二氧化碳。再如,人们为了防止心血管系统的疾病,不敢过多地摄入动物脂肪,但又不愿放弃诸如奶油之类食品的美味。于是在催化剂的帮助下,植物油可以加氢固化制成口味类同奶油的人造奶油——麦琪琳,达到了两全其美的目的。由此可见,催化剂已成为化学家手中的一个法宝。

催化现象的发现可以追溯到酿造技术的发明和炼丹术兴起的时

期,然而真正引起化学家们对催化现象的重视则为19世纪初一系列实验现象中的重大发现。

1812年L. J. Thenard发现氨可以在某些红热的金属上分解为氮和氢。10年之后P. Dulong对各种金属的反应程度即活性次序进行了测定并发现 $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Pt}$ 。而在反应过程中金属并没有发生变化。

1817年Humphery Davy在研究矿工安全灯的工作中发现在加热的铂丝上可以使煤气和氧在无火焰的情况下反应。进一步的试验还发现钯也具有这种特性,而Cu, Ag, Au, Fe却均无反应。3年后Edmund Davy继续了这个实验,发现在室温下也可以用铂来促使反应,但必须要用细粉状的铂才行。这种细粉状铂还可以大大加快 H_2O_2 的分解。

1813年英国接受了一位醋制造商的专利申请。后来这个专利成为第一个工业化的催化反应——用海绵铂来促进 SO_2 氧化成 SO_3 而制造硫酸。

所有这些现象促使化学家们去探讨为什么这些金属有如此神秘的作用,于是对各种金属和反应进行了大量的实验。

到1836年化学家Berzelius在一篇综述性的文章中,将这类反应的现象归纳为催化(Catalysis)一词。实际上这是由两个希腊字拼接而成。Cata为降低之意,而lysis为分解之意。他认为在这类反应中,金属具有一种催化力,犹如通过化学亲和力能使物质分解而称为Analysis一样。经由金属催化力而使分解容易进行的过程,就可称之为Catalysis。尽管他提出的催化力之说很快就被人们所摒弃,但是这个由他所创造的“催化”一词却在化学工业上引起了一场革命性的变化。至今人们仍在沿用着这个名称,而且催化学科的诞生也以此为里程碑。

由于确认了催化现象的存在,于是对催化反应的研究就广泛地开展起来。短期内硕果累累,许多反应相继工业化,其中具有重大意义的有以下几项。

(1) 1838年C. F. Kuhlman的法国专利“由氨氧化制硝酸”的工业化。催化剂就是铂。

(2) 1875年Phillips硫酸制造专利的工业化。也是铂为催化剂。

(3) 1910 年 Haber 的合成氨工业化。使用铁催化剂。

(4) 1923 年甲醇的催化合成工业化。以金属氧化物为催化剂。

催化剂像具有魔力一般地使本来难以进行的反应变得极为容易，而催化剂的制备又带有相当神秘的色彩。难怪本世纪 50 年代初，美国著名催化学者 Emmett 曾对催化剂的制造作过这样的描述“与其说它是一门科学，还不如说它是一门艺术”。这是因为科学的发展尚未达到能揭示催化作用本质的阶段。近 20 年来，人们对催化的认识已有了实质性的突破，各类催化剂的本质作用规律正在逐步明确，新型的催化剂材料不断涌现，为化学工业注入了新的活力。其中，催化剂在石油化学工业中的应用尤为显著，仅催化裂化一项就创造了巨大的财富。当今化工生产的产品中有 90% 以上直接或间接与催化有关。因此，掌握多相催化的基本原理和知识已成为当代化学工作者的一种需要。

从 1919 年 Rideal 和 Tayler 写了第一本有关催化基本原理的著作^[1]之后，国内外曾出版过一批较好的教科书^[2~10]。它们成为学习催化原理和研究参考的良师益友。然而，由于各自编写的角度不同以及随着催化学科的发展，这些资料很难成为一本催化入门的教材。本书是积累多年教学实践并不断补充新概念而编写的专业基础课教材。基本原理和概念的叙述力求深入浅出，新概念被有机地结合于各章节之中，以期全书简明扼要且有新意。因此，本书既适合于作为专业课的教材，又适合于作为自学读本。

本人的教学工作和书稿均受益于复旦大学化学系催化教研室的老师和同仁们，特别是郑绳安和张鸿昇两位老师。在此，对他们谨致以衷心的感谢。由于水平所限，本书难免有疏漏粗糙之处，还望读者不吝赐教。

刘旦初 于复旦大学催化楼

目 录

| | |
|---------------------------|----|
| 第一章 基本概念及定义 | 1 |
| 一、催化作用及其特点 | 1 |
| 1. 催化剂 | 1 |
| 2. 催化作用的特点 | 4 |
| 3. 催化剂的作用本质 | 9 |
| 二、催化剂性能表征 | 12 |
| 1. 活性 | 12 |
| 2. 选择性 | 14 |
| 3. 稳定性 | 15 |
| 三、催化剂常用制备方法和处理方式 | 17 |
| 1. 浸渍法 | 17 |
| 2. 沉淀法 | 17 |
| 3. 混合法 | 18 |
| 4. 沥滤法 | 18 |
| 5. 热熔融法 | 18 |
| 6. 电解法 | 18 |
| 7. 离子交换法 | 18 |
| 四、流动体系的反应速率测定关系式 | 19 |
| 1. 连续进料槽式反应器 | 19 |
| 2. 柱塞流管式反应器 | 20 |
| 3. 积分反应器所得数据的两种处理方式 | 21 |
| 五、实验室常用反应器 | 23 |
| 1. 固定床管式反应器 | 24 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 2. 外循环反应器 | 25 |
| 3. 内循环反应器 | 26 |
| 4. 搅拌式反应器 | 26 |
| 5. 微型反应器 | 28 |
| 第二章 物理吸附与催化剂表面宏观结构 | 30 |
| 一、Lennard-Jones 吸附位能曲线图 | 30 |
| 二、吸附的两大类型——物理吸附和化学吸附 | 33 |
| 1. 吸附推动力 | 33 |
| 2. 物理吸附与化学吸附的鉴别 | 34 |
| 三、物理吸附的理论基础 | 36 |
| 1. Langmuir 吸附等温式 | 36 |
| 2. BET 吸附理论 | 37 |
| 四、催化剂表面的宏观性质 | 41 |
| 1. 表面积 | 41 |
| 2. 孔结构 | 43 |
| 第三章 化学吸附与表面吸附态 | 60 |
| 一、吸附强度的表征 | 61 |
| 1. 吸附强度与催化活性的关系 | 61 |
| 2. 吸附热的测定 | 64 |
| 3. 不均匀性的成因 | 69 |
| 二、吸附量的表征 | 72 |
| 1. Langmuir 吸附等温式 | 73 |
| 2. Temkin 吸附等温式 | 74 |
| 3. Freundlich 吸附等温式 | 75 |
| 三、吸附过程动力学 | 76 |
| 1. 吸附模型 | 76 |
| 2. 吸附速率方程 | 81 |

| | |
|-------------------------|-----|
| 四、热脱附过程动力学 | 84 |
| 1. 闪灼脱附法 | 85 |
| 2. 程序升温热脱附法 | 86 |
| 五、化学吸附形态 | 96 |
| 1. 氢的吸附态 | 96 |
| 2. 一氧化碳的吸附态 | 99 |
| 3. 氧的吸附态 | 100 |
| 4. 氮的吸附态 | 101 |
| 5. 烃类的吸附态 | 103 |

第四章 多相催化反应动力学 106

| | |
|--|-----|
| 一、基本概念及定义 | 106 |
| 1. 反应速率 | 106 |
| 2. 转换数和转换速率 | 106 |
| 3. 反应机理和基元步骤 | 107 |
| 4. 速率控制步骤 | 108 |
| 5. 多相催化动力学中应用的经典速度理论 | 109 |
| 二、表面反应动力学 | 115 |
| 1. 单分子反应(L-H 方法) | 116 |
| 2. 双分子反应(H-W 方法) | 118 |
| 三、总包反应动力学 | 126 |
| 1. 动力学中的化学反应表达式 | 126 |
| 2. 化学计算数 | 128 |
| 3. 总包反应速率与基元步骤速率之间的一般关系 | 132 |
| 4. 总包反应的亲和势与速率控制步骤的关系 | 133 |
| 5. 平均化学计算数 $\bar{\sigma}$ 的概念和交换速率 | 134 |
| 6. 平均化学计算数 $\bar{\sigma}$ 的确定方法 | 137 |
| 7. 反应速率方程的又一种确立方法——二步序列法 | 139 |
| 四、补偿效应 | 145 |
| 五、多相催化反应中的扩散效应 | 149 |

| | |
|-------------------------|-----|
| 1. 外扩散效应的判断及其消除 | 150 |
| 2. 内扩散效应的判断及其消除 | 153 |
| 3. 有效因子 | 155 |
| 4. 内扩散效应对动力学参数的影响 | 160 |

第五章 各类催化剂的表面性质及其催化

| | |
|----------|-----|
| 活性 | 163 |
|----------|-----|

一、固体酸碱催化剂

| | |
|-------------------------------|-----|
| 1. 固体酸碱的定义和度量 | 164 |
| 2. 固体酸碱物质的分类 | 170 |
| 3. 产生固体酸碱的机理 | 170 |
| 4. 多相酸碱催化反应机理举例——催化裂化反应 | 176 |

二、沸石分子筛催化剂

| | |
|------------------------------|-----|
| 1. 沸石分子筛的命名 | 179 |
| 2. 沸石分子筛的结构 | 180 |
| 3. 沸石分子筛的催化作用特点 | 185 |
| 4. 表征沸石分子筛孔结构特性的探针反应方法 | 193 |
| 5. 新型沸石分子筛材料 | 195 |

三、金属催化剂

| | |
|------------------------------|-----|
| 1. d 空穴概念及其与催化的关系 | 198 |
| 2. $d\%$ 及其与催化活性的关系 | 199 |
| 3. 几何因素对催化活性的影响——多位理论 | 201 |
| 4. 能量对应原则 | 204 |
| 5. 结构敏感与非敏感反应 | 207 |
| 6. 氢溢流效应 | 212 |
| 7. 金属-载体强相互作用(SMSI 作用) | 214 |

四、半导体催化剂

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 1. 半导体的能带结构 | 217 |
| 2. 费米能级 E_F 与电子逸出功 Φ | 221 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 3. 半导体催化剂的化学吸附本质 | 221 |
| 4. 半导体催化剂的催化活性 | 223 |
| 5. 半导体催化剂的选择原则 | 224 |
| 6. 半导体催化剂应用实例——丙烯氨氧化制丙烯腈 | 226 |
| 参考文献 | 229 |
| 习题 | 232 |

第一章 基本概念及定义

一、催化作用及其特点

1. 催化剂

从“催化”一词的诞生到如今的 150 多年当中,化学家们从理论上到工业实践中对催化反应进行了大量的研究。虽然尚未能有一个完整而统一的理论来描述催化现象,但对催化现象已逐步深入到揭示其本质的阶段。使人感到十分钦佩的是 1836 年 Berzelius 对催化剂所作出的定义是如此的精辟,以至于人们一直沿用它来阐明催化现象。他当时是这样来定义催化剂(catalyst)的:

A catalyst is a substance which increases the rate at which a chemical system attains equilibrium by virtue of its unique surface characteristics, and which is left substantially unaltered at the finish of the reaction.

所以我们可以定义催化剂为“能够增加化学反应达到平衡的速度而在过程中不被消耗的物质。”有催化剂参与的化学反应就称为催化反应。催化剂促进化学反应速度的现象就称之为催化作用。

根据催化剂与反应物所处的状态不同,催化作用可以分为均相催化和多相催化两大类。再广义一点,催化还应包括与生物化学有关的酶催化。固体催化剂对气态或液态反应物所起的催化作用属于多相催化,它是目前工业上应用最广的催化反应类型。由于这种作用是通过反应物与催化剂表面接触后发生的,因此又可以称为接触催化作用。故催化剂另有一个别名——触媒。

催化剂通常由下列几个部分组成,其结构如图 1-1 所示意。

(1) 催化剂活性组分

这是催化剂中起主要作用的部分。例如金属催化剂,通常是金属的可溶性盐类,配成一定比例的水溶液,然后将该溶液浸渍在合适的载体上,经过焙烧和还原,使金属组分均匀地分布在载体表面上。有时金属本身也可单独制成催化剂,例如骨架镍催化剂,但是相对来说,金属本身的利用效率不高,因为多相催化反应是发生在两相的交界面上,也就是说发生在催化剂的表面上。因此,为提高活性组分的有效利用率,特别是贵稀金属的利用率,通常是将活性组分制成负载型的催化剂。可见活性组分在整个催化剂中所占比例是很小的。然而并不是所有的活性组分都在催化反应中起作用。根据 Taylor 的概念^[8],反应只是发生在催化剂的特定部位上,在某些情况下一个部位可能是催化剂表面的一组或一簇相邻近的原子,也有可能是吸附在活性组分上的某一物种。我们称这样的部位为活性位或活性中心(active site)。

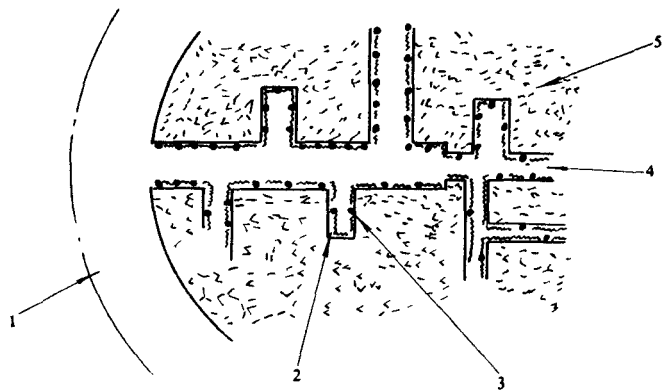


图 1-1 催化剂结构示意图

1. 物料气膜层 2. 助催化剂 3. 活性组分 4. 孔道 5. 载体

(2) 助催化剂

这是以各种浓度加入的非活性组分,目的在于改善催化剂的催化性能。

根据所起的作用,助催化剂又可分为电子性助催化剂和结构性助催化剂。

电子性助催化剂又称调变性助剂。它改变了主催化剂的电子结构，从而改变催化剂的表面性质或改变对反应物分子的吸附能力，以降低反应活化能而提高反应速率。例如，合成氨催化剂中所加入的 K_2O 。

结构性助催化剂主要是增加主催化剂的结构稳定性，以此来提高催化剂的寿命和稳定性，所以又称稳定剂。例如有些催化剂的活性组分是低熔点金属，那么在加热的情况下就容易聚集在一起而使表面积减少，这在催化术语中称为烧结(sintering)。一旦发生这种现象，催化剂的活性就会急剧下降，并且很难再生复元。因此，在这种催化剂中往往就加入少量耐高温材料作为金属之间的隔板，以防止小颗粒的活性组分的长大。例如，在合成氨催化剂中加入 Al_2O_3 比直接由磁铁矿粉末制成的催化剂活性高且稳定性好。 Al_2O_3 在这里所起作用为：

① 加入 1.03% 的 Al_2O_3 使 Fe 的比表面从 $0.55m^2 \cdot g^{-1}$ 提高到 $9.44m^2 \cdot g^{-1}$ 。

② α -Fe 与 Fe- Al_2O_3 都具有同样的海绵状结构。在 600℃ 退火几小时后， α -Fe 晶体显著增大，而 Fe- Al_2O_3 晶体基本上无变化，这是因为 Al_2O_3 在催化剂表面形成一层镶嵌了铁活性点的薄膜，从而增加了结构的稳定性。结构性助催化剂并未改变催化剂的表面性质，因而不会改变反应的总活化能，这是区别两类助催化剂的一种标志。

(3) 载体

载体(support)是活性组分的基底或粘合剂。它在催化剂中起下列几个作用。

1) 改善催化剂的强度。为适应工业生产的需要，催化剂需要有一定的耐压、耐磨和抗冲的性能，选择合适的载体可满足不同的需要。

2) 改善导热和热稳定性。

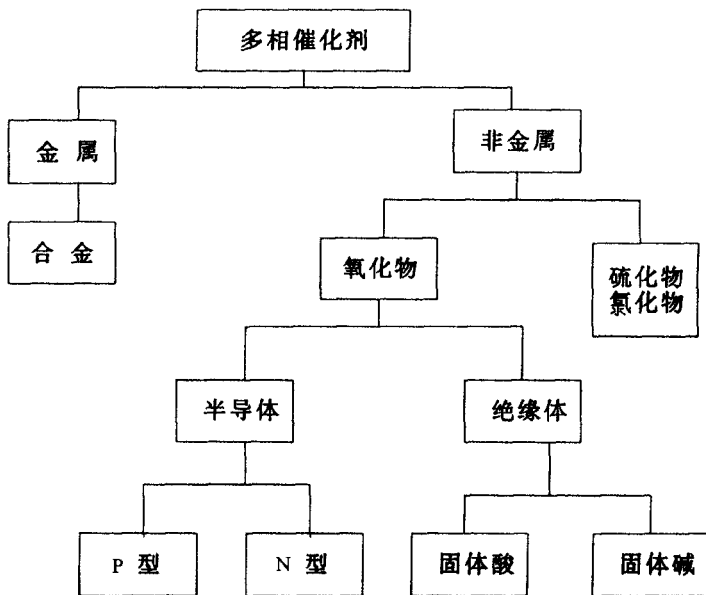
3) 增大活性组分表面积和提供适宜的孔道结构。特别是对于昂贵的贵稀金属，此举尤为重要。

4) 减少催化剂用量。

5) 为提供活性中心作出贡献。载体有时在反应中不完全表现为惰性，载体表面往往也可提供反应所需的活性中心，这在双功能催化剂中尤为常见。

6) 与活性组分发生强相互作用。特别是金属催化剂,这种强相互作用被称之为 SMSI(strong metal-support interaction)^[9,10]。这种作用会影响催化剂的催化性能。选择合适的载体有助于调变和控制催化剂的性能。

就多相催化剂而言,大致可分为以下所示的各种类型。

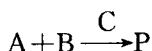


2. 催化作用的特点

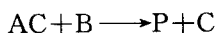
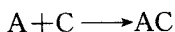
从催化剂的定义出发,可以对催化作用的特点作进一步的阐述。

第一,催化剂参与反应而本身又在反应后恢复到原来的化学状态,因此可以设想它是周而复始地起着一个循环的过程。因而催化反应本身必定是一个循环过程:一方面催化剂促使反应物分子活化;另一方面在后继步骤中催化剂又能再生复元。也正是这样一个循环保证了催化反应的得以实现。下面从几个不同类型的催化循环来进一步理解催化剂是如何起作用的。

1) 缔合活化催化反应

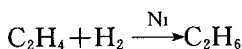


其中 C 为催化剂，反应过程为

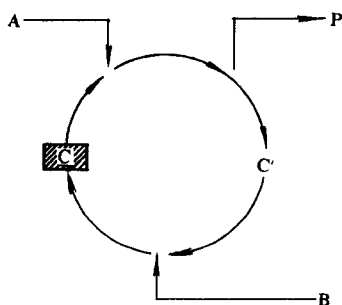
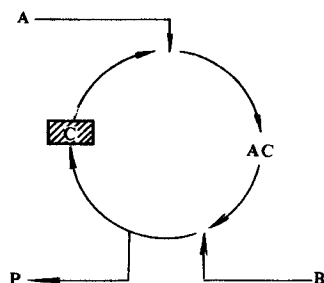
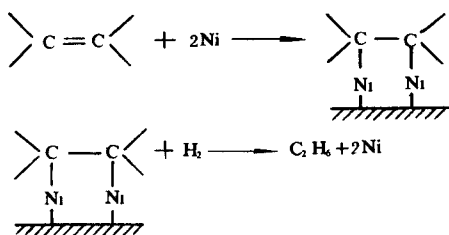


反应物与催化剂配位形成活化络合物或吸附态中间物种。系统中不存在第二种价态的催化剂物种，其循环图如右。

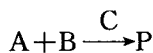
例如：



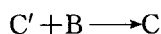
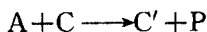
其过程为



2) 非缔合活化反应

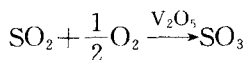


其过程为

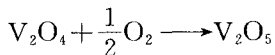


在反应系统中催化剂以两个明确的形态存在即反应物的活化及反应是经由催化剂与反应物之间明确的电子转移过程来实现的。催化剂的两种形态对反应物来说都是独立

的。如氧化-还原体系。

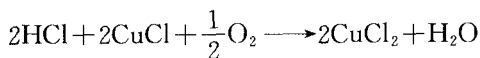
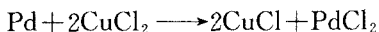
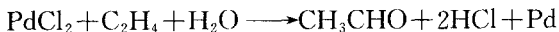


其过程为：

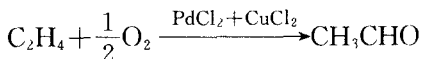


这里利用催化剂的晶格氧使反应物 SO_2 氧化成产物 SO_3 ，同时催化剂被还原到低价形态。然后由气相氧再将催化剂重新氧化到高价形态。

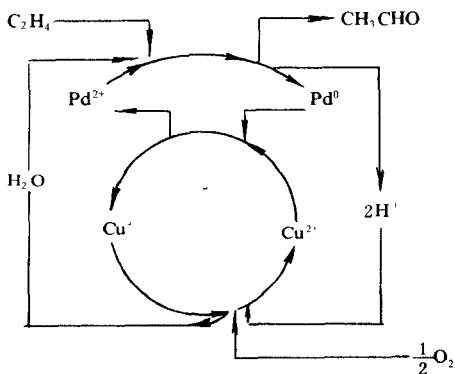
同理我们也可写出下列反应的循环过程：



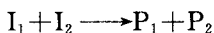
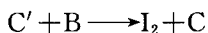
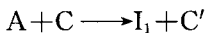
总反应为：



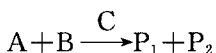
在该催化循环中涉及到两种催化剂的物质，且都有两种价态，两者缺一不可。由于分不清主次故又称之为共催化剂。这种共催化循环又可称为二级循环。



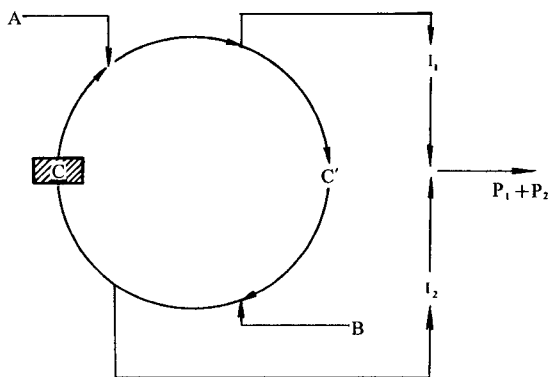
如果反应产物并不是一步产生,如下列反应:



总反应为



其催化循环图则为



从上述催化循环可以进一步了解到,凡能作为催化剂的物质都是参与反应的。而在反应完成之后又回复到它原来的状态。这样我们就可以将催化剂区别于也能使反应加速的某些引发剂和添加剂之类的物质,因为后者在反应中是消耗的。

第二,催化剂只是对热力学上可能进行的化学反应进行加速,而决不能对热力学上不可能进行的反应实现催化作用。例如,在常温常压的条件下又无其他作功的情况下, H_2O 是不可能变成 H_2 和 O_2 。因而永远找不到一个催化剂可使此反应实现。而常温常压下将 H_2 和 O_2 放在一个容器中,尽管反应极慢(106亿年生成0.15%的 H_2O)但这是一个热