

## 内 容 简 介

这是一本阐述催化作用基本原理的书。全书共分六章：第一章是催化作用基础，讲述热力学、统计力学和化学动力学中的一些基本概念和公式；第二章讨论吸附与催化的关系；第三章介绍多相反应动力学方程的建立及其检定方法；第四章讨论催化剂的宏观结构与催化反应的活性、选择性的关系；第五章介绍各类催化剂的催化作用；第六章概述工业上各类重要催化反应的机理及其规律。全书注意到理论与实际的结合，并介绍了近年来催化方面取得的一些新成果。

本书可供大学化学专业师生、有关科研、工程技术人员学习

本书作者：

邓景发 上海复旦大学化学系副教授

# 序

化学是自然科学的主要基础学科之一。化学科学的发展状况，是衡量科学技术水平的一个重要尺度。由于自然学科之间互相渗透和交叉，以及新的实验手段（如激光技术、微波技术、真空技术、分子束等）和电子计算机的广泛应用，推动近代化学日趋从静态向动态，从宏观向微观，从定性向定量，从简单体系向复杂体系发展，从而产生一系列崭新的分支学科和边缘学科，如计算化学、固体化学、激光化学、生物化学、量子生物化学等等。因此，可以说化学科学正处在一个日新月异的发展时代。

在近代化学研究上，要做好工作，取得出色成绩，除了能运用新的研究手段以外，还必须具有较广博的基础知识，并善于吸取相邻学科的新成就。尤其是青年化学工作者，不但应当了解化学科学的发展现状和今后发展动向，而且还要牢固地掌握近代化学的基础理论。只有理论与实验紧密结合，相辅相成，才能推动化学科学不断发展。

当今，在向四个现代化的进军中，通过各种途径培养和造就一代有才干的青年化学工作者，是赶超本学科世界先进技术水平的至关重要问题。同时，也是我们这些上了年纪的化学工作者的夙愿和义不容辞的责任。为此目的，应吉林人民出版社的要求，并承化

学界具有多年科研、教学经验的诸多同志的热情支持，我们编写了《近代化学基础原理丛书》。

该《丛书》既不同于一般启蒙性的科学普及读物，又有别于较高深的科学专著，它是一套导论性的《丛书》。《丛书》在较系统地阐述本学科的基础原理的同时，又注意反映近代化学的最新成果，力求达到与本学科发展相适应的科学水平，以适于大学化学系高年级学生、研究生、教师以及化学科研、工程技术人员学习参考用，也应是自学者的向导。

《近代化学基础原理丛书》包括化学动力学、统计热力学、结构化学、量子化学、络合物化学、分子光谱学、光化学、催化作用原理、有机合成原理、电化学原理、溶液理论和微观反应动力学等方面内容，拟分册陆续出版。

应当说明，参加《丛书》编写的著作者，虽都抱有良好的愿望和极大的热情，但由于水平和阅历各不相同，又难得统一磋商各册的编写纲要。因此，在内容深浅、繁简取舍和行文体例等方面，难免有不甚协调，乃至会出现一些错误和纰漏之处。敬希读者体谅，并予以指正，以便加以改进，使本《丛书》成为化学工作者所喜爱有益的读物之一。那么，我们编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐 教 庆

一九八〇年十月于长春

# 前 言

催化是一个十分复杂的现象，它主要涉及化学和物理两门学科。要阐明催化作用的原理，即使对个别反应，亦非易事。催化作用与反应动力学、结构化学、固体物理和表面化学等密切相关。本书试图根据热力学、统计力学和量子力学的基本理论来阐明催化作用的一般原理，并尽可能地把理论和实际联系在一起，以求对催化现象有一个比较本质的了解。

本书共分六章，第一章简单介绍热力学、统计力学和化学动力学中的一些基本概念和公式，并对催化剂和催化反应作一概述，为尔后各章的讨论打下基础。第二章讨论吸附与催化的关系。着重介绍近年来发展较快的热脱附法的理论基础及其在研究表面吸附态方面的应用，并举例说明吸附和脱附动力学与固体表面性质和催化反应机理间的密切联系。第三章介绍如何从理论和实验两个方面来建立多相催化反应的动力学方程，并介绍用压力检定、等效两步原理、化学计算数和瞬间应答等方法判断反应机理，其中瞬间应答法是近十年来发展起来的。第四章讨论催化剂的宏观结构与催化反应的活性和选择性的关系，并介绍表面积、孔结构和催化剂密度的测定原理和方法。第五章介绍各类催化剂的催化作用。着重介绍近年来研究合金催化剂所取得的重要结果，这些结果对了解和阐明金属催化剂的作用原理很有帮助。由于半导体催化剂在工业上的重要性，对几个典型反应的较新实验结果也作了讨论。第六章介绍工业上各类重要催化反应的机理及其规律，这对于开发新反应，以

及为给定反应选择催化剂都具有重要的参考作用。

承蒙中国科学院学部委员郭燮贤研究员、姜炳南研究员、袁权副研究员、陶龙襄副研究员、吕永安副研究员、杨亚书副研究员、晏荆清助理研究员；谢筱帆副研究员、王承易副研究员等为本书作了细致的审订，并提出极其宝贵和有益的意见，在此表示衷心的感谢。

由于笔者水平有限，书中缺点和错误在所难免，欢迎读者批评指正。

邓景发

1981. 5. 于上海复旦大学

# 目 录

<b>第一章 催化作用基础</b> .....	1
§ 1·1 化学热力学中的几个重要公式 .....	1
(一) 化学位概念及其在化学变化中的应用	(二) 化学
(二) 化学反应等温式	(三) 平衡常数与温度的关系
(三) 平衡常数与温度的关系	(四) 自由能、焓和焓等热力学函数概念的初步应用
(四) 自由能、焓和焓等热力学函数概念的初步应用	
§ 1·2 统计力学中的一些主要公式和术语 .....	12
(一) 统计力学大意	(二) 配分函数的计算
§ 1·3 化学动力学概要 .....	22
(一) 反应速率、速率方程和Arrhenius公式	(二) 碰撞
(二) 碰撞理论和过渡态理论	(三) 最适宜反应温度的选择
(三) 最适宜反应温度的选择	
§ 1·4 催化剂概述 .....	39
(一) 催化剂定义和催化反应分类	(二) 催化剂的作用
(二) 催化剂的作用及其基本特性	(三) 催化剂的组成及其制备方法
(三) 催化剂的组成及其制备方法	
<b>第二章 吸附与催化</b> .....	69
§ 2·1 物理吸附和化学吸附 .....	70
§ 2·2 解离吸附和缔合吸附 .....	73
§ 2·3 吸附位能曲线 .....	78
§ 2·4 定域吸附和吸附粒子的移动 .....	82
§ 2·5 化学吸附热 .....	83
(一) 化学吸附热与催化活性的关系	(二) 积分吸附热
(二) 积分吸附热和微分吸附热	(三) 吸附热的计算
(三) 吸附热的计算	
§ 2·6 吸附等温式 .....	98
(一) Langmuir吸附等温式	(二) Фрумкин-Темкин
(二) Фрумкин-Темкин (简称Ф-T) 吸附等温式	(三) Freundlich吸附等温式
(三) Freundlich吸附等温式	
§ 2·7 吸附动力学 .....	110
(一) 吸附和脱附速率的基本方程	(二) 理想吸附层的
(二) 理想吸附层的吸附和脱附速率方程	(三) 真实吸附层的吸附和脱附速
(三) 真实吸附层的吸附和脱附速	

	率方程	(四) 吸附动力学的过渡态理论	
§ 2 · 8	热脱附动力学和固体表面性质	.....	124
	(一) 热脱附动力学方程	(二) 封闭体系的热脱附	
	(三) 流动体系的热脱附	(四) 均匀表面上发生再吸附	
	的脱附动力学方程	(五) 不均匀表面上的热脱附动力学	
	(六) 表面吸附态和表面反应性能		
§ 2 · 9	吸附动力学与反应机理	.....	140
<b>第三章</b>	<b>多相催化反应动力学</b>	.....	<b>148</b>
§ 3 · 1	引 言	.....	148
§ 3 · 2	一些基本概念	.....	150
	(一) 流动体系反应速率的表示和测定	(二) 空速、空	
	时和平均停留时间	(三) 过程的总速率	
§ 3 · 3	理想表面的催化反应速率方程	.....	159
	(一) 单分子反应——表面反应为控速步骤时的速率方程		
	(二) 双分子反应	(三) 氧化还原机理	
§ 3 · 4	反应机理的判断	.....	193
	(一) 压力检定法判断反应机理	(二) 等效两步原理判	
	断反应机理	(三) 化学计算数法	(四) 瞬态应
	答法 (Transient Response Method)		
§ 3 · 5	真实表面的催化反应速率方程	.....	222
	(一) 反应物的吸附为控速步骤的速率方程	(二) 产物的	
	的脱附为控速步骤的速率方程		
§ 3 · 6	经验速率方程的确定	.....	227
	(一) 经验速率方程及其测定	(二) 幂式经验速率方程	
	的动力学规律性	(三) 扩散效应及其消除	
<b>第四章</b>	<b>催化剂的宏观结构与催化作用</b>	.....	<b>246</b>
§ 4 · 1	催化剂的有效因子	.....	247
	(一) 球形催化剂的有效因子	(二) 平板形	
	(三) 其它形状催化剂颗粒的有效因子	(四) 内扩散对	
	反应活化能和反应级数的影响		
§ 4 · 2	孔结构对催化剂选择性的影响	.....	258
	(一) 孔结构对两个互不相关的反应的选择性的影响		

	(二) 孔结构对平行反应选择性的影响	(三) 孔结构对连串反应选择性的影响	(四) 双孔分布型催化剂
§ 4 · 3	表面积及其测定	266	
	(一) 测定表面积的重要性	(二) B. E. T 吸附等温方程的推导及比表面测定原理	(三) 表面积的实验测定
	(四) 活性组分的表面积测定		
§ 4 · 4	催化剂的孔结构测定	290	
	(一) 气体吸附法测定细孔半径及其分布	(二) 压汞法测定粗孔半径及其分布	(三) 催化剂孔体积的测定
	(四) 催化剂密度的测定	(五) 从孔的简化模型求算平均孔半径和平均孔长	
<b>第五章</b>	<b>各类催化剂的催化作用</b>	<b>313</b>	
§ 5 · 1	酸、碱催化剂的催化作用	313	
	(一) 均相酸碱催化	(二) 多相酸、碱催化	
§ 5 · 2	金属催化剂的催化作用	357	
	(一) 金属催化剂的电子结构与催化活性的关系	(二) 催化剂的几何因素对催化活性的影响	(三) 合金催化剂
§ 5 · 3	半导体催化剂的催化作用	385	
	(一) 从化学观点了解半导体的催化作用	(二) 半导体催化剂的电子理论	
§ 5 · 4	络合催化	408	
	(一) 络合物的价键理论	(二) 晶体场理论	
	(三) 分子轨道理论	(四) 络合催化的一般机理	
	(五) 应用实例		
<b>第六章</b>	<b>催化反应及其机理</b>	<b>439</b>	
§ 6 · 1	催化裂化	439	
	(一) 概述	(二) 在催化剂上发生的裂化反应	
	(三) 正碳离子的产生及其性质	(四) 烷烃、烯烃和芳烃的裂化机理	(五) 异构化反应机理
	(六) 高分子量“焦炭”物质的生成机理		
§ 6 · 2	催化重整	449	
	(一) 在重整催化剂上进行的主要反应	(二) 重整反应	



---

	的双功能催化作用	(三) 金属催化的反应机理	
	(四) 氧化铝催化的反应机理		
§ 6 · 3	烃类的选择氧化	.....	467
	(一) 碳-碳键不断裂且氧结合到产物中的反应	(二) 碳-碳键断裂的反应	(三) 深度氧化
§ 6 · 4	催化脱氢	.....	488
	(一) 烷烃脱氢——正丁烷脱氢制丁二烯	(二) 烯烃和烷基苯的催化脱氢	
§ 6 · 5	催化加氢	.....	494
	(一) 烯烃加氢	(二) 炔烃和双烯烃的加氢	
	(三) 油脂的硬化作用		

# 第一章 催化作用基础

讨论催化作用原理时要涉及化学热力学、统计力学和反映动力学的一些基本概念和公式。现将要介绍如下。

## § 1·1 化学热力学中的几个重要公式<sup>[1]</sup>

(一) 化学位的概念及其在化学变化中的应用 对于只做膨胀功的封闭体系，热力学第一定律的表式为：

$$dU = \delta q - PdV$$

若发生的是可逆过程，则根据第二定律的表式

$$\delta q_{\text{可}} = TdS$$

代入上式后，得

$$dU = TdS - PdV \quad (1\cdot1-1)$$

由焓 $H$ 和自由能 $G$ 的定义，

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

可导得在只做膨胀功的封闭体系中，若发生一可逆过程，体系的自由能变化

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

将(1·1-1)式代入上式，即得

$$dG = -SdT + VdP \quad (1\cdot1-2)$$

由于 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$ 、 $P$ 、 $V$ 、 $T$ 都是体系的状态函数，故(1·1-1)和(1·1-2)式对不可逆过程亦适用。

对于封闭体系，即一定量的纯物质体系或组成不变的多种物质体系，体系与环境之间只有热和功的交换而无物质的交流，因此用两个热力学变数，例如温度和压力就可决定体系的状态。如果在等温等压下，在封闭体系中自然发生一化学变化，根据(1.1-2)式，由于 $dT=0$ ， $dP=0$ ，因而得出 $dG_{T,P}=0$ 。实际上 $dG_{T,P}$ 应小于零，这是由于体系的组成发生变化引起的。因此，对于组成发生变化的封闭体系或敞开体系（体系和环境之间除有热、功交换外，还有物质的交流），用两个热力学变数就不足以确定体系的状态，因为体系组成的改变会引起热力学函数的变化。因此，自由能 $G$ 不仅取决于温度和压力，还取决于体系中各组分的摩尔数 $n_1, n_2, \dots$ ，即

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

此时 $G$ 的全微分为：

$$\begin{aligned} dG = & \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP \\ & + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} \\ & dn_2 + \dots \end{aligned} \quad (1.1-3)$$

上式表示由于温度改变 $dT$ ，压力改变 $dP$ 以及各组分量改变 $dn_1, dn_2, \dots$ 所引起自由能 $G$ 的变化。

为了简化上式，Gibbs于1875年提出用化学位 $\mu_i$ 来代替偏微摩尔自由能 $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ ，即使得

$$\mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1.1-4)$$

式中 $n_j$ 表示除组分 $n_i$ 外，体系中各组分的摩尔数都保持不变。

由上式看出，化学位是温度、压力、体系组成的函数。因此，化学位的物理意义是，在等温等压下，在指定组成的体系中加入微量组分  $i$  所引起的自由能改变。由于加入的组分  $i$  极其微量，因而可以使体系的组成不发生变化。也可以这样理解化学位的概念，即在大量的体系中加入 1 摩尔物质  $i$  所引起的自由能变化。只有体系的量非常大，加入 1 摩尔物质  $i$  才能保持体系的成分不变。

化学位是强度因素，也是体系的状态函数，它的数值在  $T$ ， $P$  一定时只随组成改变，而与体系的总量无关。因此，在等温等压下，(1·1-3) 式可写成：

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i \quad (1\cdot1-5)$$

我们知道，一切自然过程的进行都具有方向性。热量总是从高温传递到低温，直到温度相等时达到热平衡，因而可以用温度来判断热传递的方向；电流总是从高电位流向低电位，直到电位相等时达到平衡为止，因而可以用电位来判断电流流动的方向。现在，我们可以用化学位来判断化学变化的方向，即物质总是从化学位高的状态变到化学位低的状态，直到化学位相等时达到平衡。根据这种类比，Gibbs 将  $\mu$  叫做化学位，以表示可以把化学位之差当作化学反应的推动力，正如把电位差当作电荷转移的推动力那样。

例如，有一合成甲醇反应：



在等温等压下，当有  $dn$  摩尔甲醇生成时，必有  $2dn$  摩尔氢和  $dn$  摩尔一氧化碳消失。根据 (1·1-5) 式，此时反应的自由能变化为：

$$\begin{aligned} dG_{T,P} &= \sum_i \mu_i \cdot dn_i = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}} dn - 2\mu_{\text{H}_2} dn - \mu_{\text{CO}} dn \\ &= (\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} - 2\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{CO}}) dn \end{aligned}$$

如果反应物的化学位大于产物的化学位，即

$$2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{CO}} > \mu_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

由于  $dn$  大于零，所以  $dG_{T,P} < 0$ ，这就表明，反应可自左向右进行；反之，则自右向左进行。

当反应达平衡时，反应物的化学位等于产物的化学位，即

$$2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

这也是该反应达平衡的条件。

将上述结果推广到一般的化学反应，则达到平衡的条件为：

$$(\sum \nu_i \mu_i)_{\text{产物}} = (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{反应物}} \quad (1.1-6)$$

或写成：

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

式中  $\nu_i$  为计量系数，并规定对反应物取负号，对产物取正号，而反应自左向右能自然发生的条件为：

$$(\sum \nu_i \mu_i)_{\text{反应物}} > (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{产物}} \quad (1.1-7)$$

要将化学位所表示的平衡条件进一步具体化，就要设法找出化学位与体系在平衡时的温度、压力以及组成之间的关系。对于单组分的理想气体体系，根据化学位定义式 (1.1-4)，由于  $n_i = 0$ ，故有

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = G$$

即对单组分理想气体，其化学位等于该物质在纯态时的摩尔自

由能。

对于等温过程( $dT = 0$ )，单组分理想气体体系中由于压力的微小变化引起的自由能变化，可通过上式和 (1·1-2) 式，得

$$dG = d\mu = -SdT + VdP$$

将  $V = RT/P$  代入上式后得：

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad (1·1-8)$$

积分上式，得

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

由于自由能  $G$  的绝对值无法测得，故任何体系的化学位的绝对值亦无法测得。因此，假定以 1 大气压 ( $P_1 = 1$  大气压) 的理想气体作为标准态，并规定标准态的化学位为  $\mu^\circ$ ，那么上式就变为：

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln P$$

若体系是由多种气体混合而成，其中每种气体都可看作是理想气体，对于这种混合理想气体而言，各气体分子间除碰撞外，没有其它相互作用，其中某个气体的行为与该气体单独占有混合气体总体积时的行为相同。所以，混合气体中某个气体的化学位表示法与该气体在纯态时的化学位的表示法相同，即

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i \quad (1·1-9)$$

不过，式中的  $P_i$  为混合气体中某气体  $i$  的分压， $\mu_i^\circ$  为 1 摩尔某气体  $i$  当分压  $P_i = 1$  大气压时的化学位。

若分压用气体的摩尔分数表示，则应用分压定律  $P_i = x_i P$  代入上式，得

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln x_i$$

如果体系的温度和总压力不变，即  $RT \ln P$  也是常数，则可把它

合并到 $\mu_i^\circ(T)$ 中，从而得到一个混合理想气体中某组分*i*的化学位 $\mu_i$ 和它的摩尔分数 $x_i$ 之间的关系式：

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$$

如果研究的是实际气体，则为了保持上式的简洁形式，Lewis提出用活度

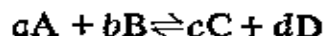
$$a_i = \gamma_i x_i$$

代替上式中的 $x_i$ ，其中 $\gamma_i$ 称为活度系数。这样，混合实际气体中某组分的化学位的表式可写成：

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (1.1-10)$$

等式右边第一、二项之和代表混合理想气体中某组分*i*的化学位，而第三项 $RT \ln \gamma_i$ 显然是代表实际气体与理想气体的偏差。对混合理想气体来说， $\gamma_i = 1$ ，即 $a_i = x_i$ 。

**(二) 化学反应等温式** 设在封闭体系中进行如下所示的化学反应：



当反应进行时，尽管体系的总质量不发生变化，但反应物和产物的摩尔数却改变了。我们引进反应进度 $\zeta$ 的概念。当反应按照计量系数规定的量进行时，即*a*摩尔的A与*b*摩尔的B作用，生成*c*摩尔的C和*d*摩尔的D时，我们认为该反应的进度等于1，或者说，发生了一个单位的化学反应。如果反应进度为*d* $\zeta$ ，那么根据(1.1-5)式，在等温等压下，一个在封闭体系中进行的微小的化学反应，其自由能的改变为：

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

当反应进度为*d* $\zeta$ 时，反应物A和B的量将分别减少*a**d* $\zeta$ 和*b**d* $\zeta$ ，而产物C和D则分别增加*c**d* $\zeta$ 和*d**d* $\zeta$ ，即

$$dn_A = -ad\xi, \quad dn_B = -bd\xi$$

$$dn_C = cd\xi, \quad dn_D = dd\xi$$

代入上式，得

$$dG = (c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B) d\xi$$

式中的化学位除与温度、压力有关外，还与体系的组成有关。因此，在反应过程中要保持化学位不变的条件是：在有限量的反应体系中，反应进度  $\xi$  要极其微小，这样才能保持体系的组成几乎不变，因而可把化学位当作不变；或者设想是在大量的反应体系中，发生一个单位的化学反应，这时体系的组成也不发生显著变化，因而也可把化学位当作不变。

上式又可写成：

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G \end{aligned}$$

偏微商  $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  是 de Donder 在 1922 年引进，它代表在等温等

压下发生一个单位的反应时的自由能变化。如果以体系的自由能  $G$  为纵坐标，反应进度  $\xi$  为

横坐标作图，所得曲线示于

图 1-1。由图看出， $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

是代表反应进度为  $\xi$  时曲线上某点的斜率。如果反应物的化学位大于产物的化学

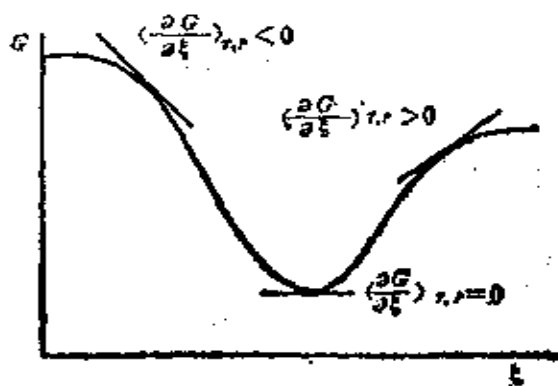


图 1-1 体系的自由能与反应进度的关系示意图



表示反应能自左向右进行；如果反应物的化学位小于产物的化学位，则  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} > 0$ ，表明正反应不能进行，而其逆反应（自右向左）可以进行；如果反应物的化学位等于产物的化学位，则  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$ ，此时相应于曲线处于最低点，这就表明反应达到了平衡。

将化学位的表示式  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  代入上式，得

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\ &= c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + cRT \ln a_C + dRT \ln a_D \\ &\quad - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{非平衡}} \end{aligned} \quad (1.1-11)$$

式中  $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$ ，代表反应的标准自由能变化。

当反应在指定的温度和压力处于平衡状态时， $\Delta G = 0$ ，则上式变为：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{平衡}} \quad (1.1-12)$$

由于  $\mu_i^\circ$  在指定温度和压力时是一常数，所以  $\left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{平衡}}$  也是常数，令此常数为  $K_a$ ，并称它为平衡常数，即

$$K_a = \left( \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{平衡}} \quad (1.1-13)$$

式中  $a_C$ 、 $a_D$ 、 $a_A$ 、 $a_B$  分别表示产物和反应物在平衡时的活度。

如果是混合理想气体，则 $a = P$ ，此时

$$K_p = \left( \frac{p_C^c}{p_A^a} \frac{p_D^d}{p_B^b} \right)_{\text{平衡}} \quad (1.1-14)$$

将(1.1-13)式代入(1.1-12)式，得

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (1.1-15)$$

将此式代入(1.1-11)式，得

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \left( \frac{a_C^c}{a_A^a} \frac{a_D^d}{a_B^b} \right)_{\text{非平衡}} \quad (1.1-16)$$

这就是化学反应等温式。它表明，在等温等压情况下，反应的自由能变化与参加反应的各物质的活度间的关系。

(三) 平衡常数与温度的关系 根据 $G$ 的定义式和(1.1-2)式，得

$$G = H - TS = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

或写成，

$$T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G = -H$$

等式左右各除 $T^2$ ，得

$$\frac{T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

上式的左端等于 $\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P$ ，故上式可写成，

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

对于一个反应过程，则有

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

如果反应物和产物都处于标准态，则上式可写成：

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right) \right]_P = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

将 (1·1-15) 式  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  代入后，得

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1·1-17)$$

式中  $\Delta H^\circ$  是反应的标准焓变，可由各物质的标准生成热算得。上式称为 Van't Hoff 方程，它表明了温度对平衡常数的影响。如果  $\Delta H^\circ$  为负值，即对放热反应来说，平衡常数将随温度的升高而降低；若为正值，即对吸热反应来说，平衡常数将随温度的升高而增大。这些结论和实验结果相一致。

只要知道  $\Delta H^\circ$  与温度  $T$  的函数关系，代入上式积分即可算得不同温度下的平衡常数值。有了平衡常数值就可计算在指定条件下反应物的平衡转化率或产物的最大产率。

#### (四) 自由能、熵和焓等热力学函数概念的初步应用

根据  $G$  的定义： $G = H - TS$ ，对于一个在等温等压下进行的化学反应，自由能变化  $\Delta G$ 、焓变  $\Delta H$  和熵变之间的关系为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1·1-18)$$

可以用  $\Delta G$  的符号来判断在等温等压只做膨胀功的条件下，化学反应进行的方向和限度。若  $\Delta G_{T,P} < 0$ ，表明正向反应可以自然发生；若  $\Delta G_{T,P} > 0$ ，则正向反应不能自然发生，而其逆反应可自然发生；若  $\Delta G_{T,P} = 0$ ，则反应达成平衡。根据上式，如

果是一个焓减 ( $\Delta H < 0$ ) 和熵增 ( $\Delta S > 0$ ) 过程, 则此过程必能自然发生。

如果反应物和产物都处于标准态, 则上式变为:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.1-19)$$

人们对分子运动的统计现象的研究指出, 熵是反映体系内部质点运动的混乱程度的物理量。熵与体系混乱度  $\Omega$  对数相联系的公式是:

$$S = k \ln \Omega \quad (1.1-20)$$

在统计力学中称  $\Omega$  为热力学机率, 我们则形象地称它为混乱度, 实际上它是代表在一定宏观状态下, 体系可能出现的微观状态的数目。  $\Omega$  愈大, 可能存在的微观状态的数目愈多, 意味着体系中质点运动的混乱度愈大, 这时体系的熵也愈大。

可以举化学吸附过程来说明自由能、焓、熵等热力学函数概念的应用。实验表明, 在等温等压下, 化学吸附过程是自然发生的, 即  $\Delta G$  为负值, 在吸附前气体分子处于混乱状态, 在固体表面吸附后, 由于分子的运动自由度减少, 其混乱程度降低, 即化学吸附是个熵减过程 ( $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$ ), 如图 1-2 所示。将 (1.1-18) 式写成:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

则看出,  $\Delta H$  必为负值。这就表明, 化学吸附过程一般是放热的。

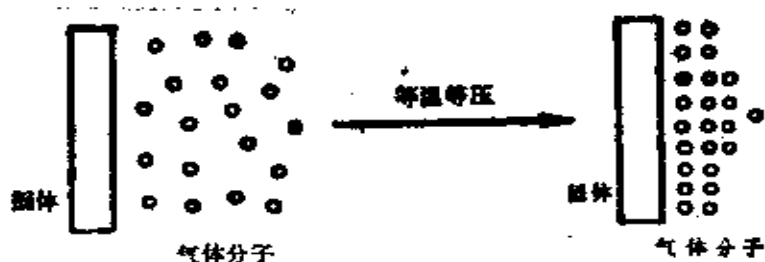


图 1-2 气体分子在固体催化剂上的化学吸附示意图

## § 1·2 统计力学中的一些 主要公式和术语

**(一) 统计力学大意** 上述的经典热力学的特点是宏观的和唯象的。换言之，它把研究对象当作一个均匀的连续客体，而不考虑研究对象本身的结构和组成。它满足于所得到的把现象联系起来的宏观规律，而不追究为什么会出现这些规律的原因。

统计力学的研究对象和经典热力学一样，都是由大量微观粒子组成的宏观体系，但研究的方法不同。统计力学是应用量子力学的结果从构成体系的粒子（原子、分子等）的微观性质来阐明和计算体系的宏观性质。不言而喻，由于体系所含粒子数相当多（1摩尔物质的粒子数为 $6.02 \times 10^{23}$ ），因而计算必定具有统计性质。统计力学的方法就是求大量粒子平均性质的方法。统计力学正好补充了经典热力学的不足。它从分子的结构和统计规律出发，说明了热力学规律性的本质，并且阐明了粒子结构的不同如何导致热力学性质上的差异。因此，统计力学比经典热力学更深刻地反映了宏观世界的规律，更深刻地反映了人们对客观规律的认识。

在量子力学中，用一些量子数来描述微观粒子状态（量子态）。量子数的每一种组合就代表一种量子态，量子数的不同组合可能导致相同的能量。把具有相同能量的量子态组合在一起就成为能级。我们把属于相同能级的量子态的数目叫做简并度，并以符号 $g$ 表示。每一个量子态用一个波函数 $\psi_i$ 表示。可能出现这样的情况：许多量子态（也就是波函数），譬如说 $g_i$ 个

( $g_i > 1$ ) 量子态, 具有相同的能量  $e_i$ , 那么我们就说这一能级是  $g_i$  度简并的。量子统计的一个基本假定是, 所有量子态都是等几率的。

我们从 Boltzmann 定律开始, 该定律可表述为:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-e_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-e_i/kT}} = \frac{g_i e^{-e_i/kT}}{f} \quad (1.2-1)$$

式中  $N$  为体系所含的粒子数,  $n_i$  为处在能级  $e_i$  上的粒子数,  $g_i$  为简并度。式中的  $\frac{n_i}{N}$  表示处在能级  $e_i$  的粒子数占总粒子数的分数, 也就是在能级  $e_i$  找到一个粒子的数学机率。上式表明, 这个机率正比于  $g_i e^{-e_i/kT}$ 。

在上式中用  $f$  代替  $\sum_i g_i e^{-e_i/kT}$ , 并称  $f$  为一个粒子的配分函数。称  $f$  为配分函数是由于  $f$  中各被加项之比等于各能级上分配到的粒子数之比, 即

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{g_{i+1} e^{-e_{i+1}/kT}}{g_i e^{-e_i/kT}}$$

因此, 配分函数告诉我们, 在平衡分布时粒子在各能级中是如何分配的, 或等价于总能量如何在粒子间分配。

表1-1的数值形象地说明了这个问题, 将  $N$  个粒子分配在最低的10个能级中, 由表中数据看出, 有99%以上的粒子处在6个最低能级中, 对这6个能级求和得到  $f = \sum_i e^{-e_i/kT} = 1.5784$ , 它代表了配分函数总值的99%以上, 如果  $e_i/kT$  值更

大，则这种情况更加明显。如果  $\epsilon_i/kT$  值很小，则粒子将分散在更多的能级中而使配分函数值变得更大。这些结论并不只限于等间隔能级的情况。

用统计方法计算热力学性质之关键在于计算配分函数。例如，对任一反应



根据统计力学原理，可导出平衡常数与配分函数之间的关系

表1-1 N个粒子在10个等间隔能级中的分配

能级	$\epsilon_i/kT$	$e^{-\epsilon_i/kT}$	$\frac{n_i}{N}$
0	0	1.0000	0.6317
1	1	0.3679	0.2323
2	2	0.1353	0.0855
3	3	0.0501	0.0314
4	4	0.0182	0.0115
5	5	0.0069	0.0043
6	6	0.0024	0.0016
7	7	0.0009	0.0006
8	8	0.0003	0.0002
9	9	0.0001	0.0001
10	10	0.0000	0.0001

$$f = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = 1.5821$$

为：

$$K = \frac{\left(\frac{f_C}{V}\right)^c \left(\frac{f_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{f_A}{V}\right)^a \left(\frac{f_B}{V}\right)^b} e^{-\Delta E_0^\circ / RT} \quad (1.2-2)$$

式中  $K$  是浓度单位用  $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$  表示的平衡常数,  $\Delta E^\circ$  是各物质处于标准态和绝对零度时反应的内能增值。如果能计算配分函数, 那么由上式就可从理论上算得平衡常数之值。

(二) 配分函数的计算 如果粒子的运动方式有若干种, 例如平动、转动、振动、电子运动等, 而且各种方式的运动都是独立的, 则粒子的总能量应是各种运动方式的能量的总和。例如对于一个双原子分子的理想气体, 其总能量是:

$$e_i = e_{\text{平}} + e_{\text{转}} + e_{\text{振}} + e_{\text{电}}$$

同时, 简并度  $g_i$  是各种运动方式的简并度之积:

$$g_i = g_{\text{平}} \times g_{\text{转}} \times g_{\text{振}} \times g_{\text{电}}$$

将上二式代入配分函数表式后, 得

$$\begin{aligned} f &= \sum_i g_i e^{-e_i/kT} = \sum_i g_{\text{平}} e^{-e_{\text{平}}/kT} \\ &\quad \sum_i g_{\text{转}} e^{-e_{\text{转}}/kT} \sum_i g_{\text{振}} e^{-e_{\text{振}}/kT} \\ &\quad \sum_i g_{\text{电}} e^{-e_{\text{电}}/kT} = f_{\text{平}} f_{\text{转}} f_{\text{振}} f_{\text{电}} \end{aligned}$$

此式表明, 全配分函数  $f$  是粒子的各种方式的运动的配分函数的乘积。

1. 电子配分函数 一个分子(或原子)的电子配分函数如下所示:

$$\begin{aligned} f_{\text{电}} &= \sum_i g_i e^{-e_{\text{电},i}/kT} \\ &= g_0 + g_1 e^{-e_{\text{电},1}/kT} + g_2 e^{-e_{\text{电},2}/kT} + \dots \end{aligned}$$

式中  $e_{\text{电},i}$  是相对于基态能量为零的能级  $i$  的电子能量。由于基态与第一激发态的能量相差很大, 所以在室温下, 大多数电子均处在基态, 作为一级近似, 电子配分函数可写为:



$$f_{\text{电}} = g_0 \quad (1.2-3)$$

式中 $g_0$ 是最低电子能级的简并度，通常分子中的电子基态是非简并的，即 $g_0 = 1$ ，所以 $f_{\text{电}} = 1$ ，因而电子配分函数可不予考虑。氧气是例外，它的 $g_0 = 3$ 。

自由原子的最低电子能级往往是简并的， $g_0$ 的值取决于未配对电子的数目。Russell-Saunders指出，一个电子能级的简并度为 $2J + 1$ ，其中 $J$ 是总的电子角动量的量子数。 $J$ 的数值以基态项的右下角标表示，表1-2列出一些例子。

表1-2 基态电子简并度

原 子	He	Na	Tl	Pb	Cl
基 态 项	$1s_0$	$1s_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{1}{2}}$	$3p_0$	$2p_{3/2}$
$g_0 = 2J + 1$	1	2	2	1	4

2. 平动配分函数 对于不论是多么复杂的分子，当不考虑它的振动、转动、电子和核自旋运动，而只考虑平动时，它的运动相当于质心的运动，其运动规律可近似地用理想气体来模拟。量子力学的结果表明，一个限制在方形箱( $a \times b \times c$ )中的粒子的平动动能由 $n_x$ ， $n_y$ ， $n_z$ 三个量子数决定，每个量子数可以是任意的正整数(= 1, 2, 3...),这一能量的允许值满足方程:

$$\varepsilon_{\text{平}} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

式中 $h$ 为Planck常数， $m$ 是分子的质量， $a$ ， $b$ ， $c$ 分别为方形箱的长、宽、高，将上式代入配分函数表式:

$$f_{\text{平}} = \sum_i e^{-\varepsilon_{\text{平}, i}/kT} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)}$$

由于平动能级很密集，可以把粒子的平动能量看作是连续的，因而加和可用积分代替：

$$f_{\text{平}} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)} dn_x dn_y dn_z$$

取出一项，并设，

$$\frac{h^2}{8ma^2kT} = a, \quad n_x^2 = x^2$$

则

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2kT}} dn_x = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

三重积分还原为三个等同单积分之积，三重积分的值为：

$$f_{\text{平}} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \quad (1.2-4)$$

式中  $V = abc$ ，表示 1 个粒子可能活动的空间，若该分子是 1 摩尔分子中的一个，则  $V$  代表在指定温度和压力下，1 摩尔理想气体的体积。由上式看出，平动配分函数的值只取决于粒子的质量、体系的体积以及温度等，而与粒子的内部结构无关。

3. 转动配分函数 先讨论双原子线性分子的转动，并且假定分子中的原子具有固定的距离，且不发生振动。这种分

子称为刚性转子。Schrodinger 方程对一个刚性转子的能级给出如下的解：

$$e_{\text{转}} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

式中  $I$  为转动惯量,  $I = \mu r^2$  ( $\mu$  为折合质量,  $r$  为核间距),  $J$  为转动量子数。由于角动量在空间取向的量子化效应, 每个转动能级的简并度为  $2J+1$ , 所以双原子分子的配分函数为,

$$\begin{aligned} f_{\text{转}} &= \sum_J g_J e^{-e_{\text{转}, J}/kT} \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_{\text{转}}/T} \end{aligned}$$

其中 
$$\theta_{\text{转}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

定义为转动的特性温度。当  $T \gg \theta_{\text{转}}$  时, 可用积分来代替前式的逐项加和。除  $H_2$  外, 大多数气体的  $\theta_{\text{转}}$  均很小, 故在常温下能满足这个条件。因此有

$$f_{\text{转}} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_{\text{转}}/T} dJ$$

设  $z = J(J+1)$ , 则  $dz = (2J+1) dJ$ , 代入上式后, 得

$$f_{\text{转}} = \int_0^{\infty} e^{-z\theta_{\text{转}}/T} dz$$

由于在恒温时  $\theta_{\text{转}}/T$  为一常数, 积分导致如下结果:

$$f_{\text{转}} = \int_0^{\infty} e^{-bz} dz = \frac{1}{b} = \frac{T}{\theta_{\text{转}}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

上式对异核双原子分子，例如HCl, NO等适用。但对于同核双原子分子，例如N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>等，转动配分函数要用对称数 $\sigma$ 除，即

$$f_{\text{转}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (1.2-5)$$

对称数是指分子转了 360° 时，它的原形出现的次数。例如将 H<sub>2</sub> 转 180°，原来左边的原子就到右边，而右边的H原子到了左边：



但我们不能区分这两个H原子，故上图中的 I 和 II 是一样的。再转 180°，原形又出现一次，所以 H<sub>2</sub> 的  $\sigma = 2$ 。由此可见，任何同核线性双原子分子的  $\sigma$  均等于 2，而任何异核线性双原子分子的  $\sigma = 1$ 。

非线性多原子分子的转动配分函数可近似写为：

$$f_{\text{转}} = \frac{8\pi^2 (2\pi k T)^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{\sigma h^2} \quad (1.2-6)$$

式中  $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$  分别代表绕三个主轴转动时的转动惯量。

4. 振动配分函数 对双原子分子，计算振动配分函数时常用简谐振子模型作近似处理。每个振动自由度可看成是一个谐振子，谐振子的能级是等间隔的。量子力学求出的振动许可能级为：

$$e_{\text{振}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

式中  $n$  为振动量子数，其许可值为 0, 1, 2, 3 …,  $\nu$  为谐

振子的基本振动频率。这些能级是非简并的，因此，振动配分函数为：

$$\begin{aligned} f_{\text{振}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) h\nu/kT} \\ &= e^{-\frac{1}{2} h\nu/kT} \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h\nu/kT} \right) \end{aligned}$$

设  $e^{-h\nu/kT} = x$ ，则上式括号中的

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h\nu/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = x^0 + x^1 + x^2 + x^3 + \dots$$

当  $|x| < 1$  时，该无穷级数的值等于  $\frac{1}{1-x}$ ，因此

$$f_{\text{振}} = \frac{e^{-\frac{1}{2} (h\nu/kT)}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-\theta_{\text{振}}/2T}}{1 - e^{-\theta_{\text{振}}/T}}$$

若规定最低振动能级的能量为零，则振动配分函数

$$f_{\text{振}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{振}}/T}} \quad (1.2-7)$$

式中  $\theta_{\text{振}} = \frac{h\nu}{k}$  具有温度的量纲，称它为分子的振动特性温度，

其值可从分子振动光谱获得。

由上式看出，当低温或高频时， $\theta_{\text{振}}/T \gg 1$ ，而  $e^{-\theta_{\text{振}}/T} \ll 1$ ，因此

$$f_{\text{振}} = 1$$

这就表明，振动能级间相距很远，在较低温度不能激发分子向

高振动能级跃迁，这时，几乎所有分子都集中在低能级。

当高温或低频时， $\theta_{\text{振}}/T \ll 1$ ，即能级几乎是连续分布，此时 (1.2-7) 式分母中的指数

$$e^{-\theta_{\text{振}}/T} \approx 1 - \frac{\theta_{\text{振}}}{T}$$

则

$$f_{\text{振}} = \frac{T}{\theta_{\text{振}}}$$

由  $n$  个原子组成的线性分子具有  $3n - 5$  个简谐振动方式，如果分子是非线性的，则相应的简谐振动方式为  $3n - 6$ ，因而振动配分函数为：

$$f_{\text{振}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \left( 1 - e^{-h\nu_i/kT} \right)^{-1} \quad (1.2-8)$$

这时要知道分子的全部简谐振动才能算得  $f_{\text{振}}$  值。

通常，平动配分函数很大，转动配分函数较小，振动配分函数接近于 1，而电子配分函数等于 1。

5. 计算举例 计算  $\text{H}_2$  (气) 在 3000K 的平动、转动和振动配分函数。已知  $I = 4.6033 \times 10^{-48} \text{kg} \cdot \text{m}^2$ ，基本振动波数 ( $\omega$ ) =  $4405.3 \text{cm}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} f_{\text{平}} &= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \\ &= \frac{[2\pi (1.673559 \times 10^{-27} \text{kg}) (1.380662 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}) (3000 \text{K})]^{\frac{3}{2}}}{(6.626176 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{sec})^3} \\ &\quad \times (0.2461705 \text{m}^3) = 7.6915 \times 10^{30} \end{aligned}$$

$$f_{\text{转}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

$$= \frac{8\pi^2 (4.6033 \times 10^{-48} \text{kg} \cdot \text{m}^2) (1.38066 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}) (3000 \text{K})}{2 (6.62618 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{sec})^2} = 17.144$$

$$f_{\text{振}} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{振}}/T}}$$

$$\theta_{\text{振}} = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k} \quad (c \text{ 为光速})$$

$$= \frac{(6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{sec}) (3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{sec}^{-1}) (4405.3 \text{cm}^{-1}) (10^2 \text{cm} \cdot \text{m}^{-1})}{1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$= 6338.3 \text{K}$$

$$f_{\text{振}} = \frac{1}{1 - e^{-6338.3/3000}} = 1.14$$

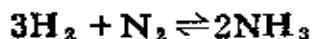
### § 1.3 化学动力学概要<sup>[3-4]</sup>

**(一) 反应速率、速率方程和 Arrhenius 公式** 化学热力学只研究化学反应从指定始态到指定终态的可能性，它不涉及化学变化所经历的途径，因而热力学不能预言化学反应的速率。经典热力学所研究的平衡态的性质是不随时间变化的，而化学动力学则要研究体系的性质（如浓度）随时间变化的规律。

设一个化学反应的计量方程是：

$$0 = \sum \nu_i A_i$$

式中  $A_i$  为参加反应的  $i$  种物质中的一个,  $\nu_i$  为它的计量系数。对反应物,  $\nu_i$  取负值, 对产物,  $\nu_i$  取正值。例如反应



$A_1 = \text{H}_2$ ,  $\nu_1 = -3$ ,  $A_2 = \text{N}_2$ ,  $\nu_2 = -1$ ,  $A_3 = \text{NH}_3$ ,  $\nu_3 = 2$ 。

这样反应速率可用下式定义:

$$r = \frac{1}{Q} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (1.3-1)$$

对封闭体系的均相反应来说,  $Q$  是反应空间的体积  $V$ ; 对多相催化反应, 则  $Q$  可以是催化剂的质量、体积、比表面等 (与均相反应中的反应空间相对应)。

上式中的  $\xi$  为反应进度, 在 § 1.1 节中曾定义

$$d\xi_i = \nu_i^{-1} dn_i$$

式中  $n_i$  为物质  $A_i$  的量。  $d\xi_i$  可以是正值或负值, 视  $\nu_i$  为正负而定。由上式得:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt}$$

因此, 对于体积不变的静态反应体系, 如在封闭容器中的气相反应以及稀溶液中的反应, 反应速率的表式为:

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (1.3-2)$$

当反应体系达到稳定状态时, 下列等式成立:

$$\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dc_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_n} \cdot \frac{dc_n}{dt}$$



反应速率  $r$  的量纲是  $\text{ct}^{-1}$ ，它的单位一般是  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  或  $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。 $r$  的值可从浓度对时间曲线的斜率求得。

在指定温度下，反应速率  $r$  与参加反应的物质的浓度之间的函数关系

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = f(c_1, c_2 \dots c_n)$$

称为速率方程。由上看出，它是一个微分方程。在确定速率方程时，除浓度外，其它影响速率的因素如温度、催化剂、容器表面等均应固定不变。

实验表明，对多数反应，反应速率  $r$  是反应物质浓度的幂函数，即

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = k c_1^{m_1} c_2^{m_2} \dots c_n^{m_n} = k \prod_i c_i^{m_i} \quad (1.3-3)$$

式中  $\prod_i c_i^{m_i}$  表示参加反应的物质的浓度乘积，一般是反应物，但有时产物也可参与反应而影响速率；称  $k$  为速率常数，它只是反应温度的函数，而与浓度无关； $m_i$  则是对反应组分  $A_i$  的反应级数，它可以是整数或分数，可以是正数或负数，也可以是零。通常称上式为幂式速率方程 (power rate law)，积分后就可获得浓度与时间的关系式。如果已知初始条件，则利用此关系式就可预知反应体系在其它时间的动力学行为。

上式中各反应物浓度上的幂的总和

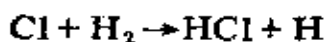
$$\sum_i m_i = m$$

称为反应的总级数。若  $m = 1$ ，称为一级反应， $m = 1.5$ ，称为 1.5 级反应，以此类推。

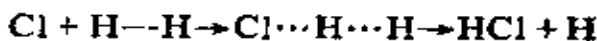
对于基元反应，即由反应物分子直接形成一个过渡态（活化络合物），然后变为产物分子的反应，速率方程中的幂  $m_1, m_2 \dots$  等于化学反应方程式中的计量系数  $\nu_1, \nu_2 \dots$ ，即

$$r = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots \quad (1.3-4)$$

这就是质量作用定律。据此，对任一基元反应可立即写出其速率方程。如基元反应



其作用过程是：



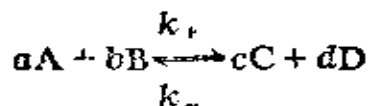
速率方程为：

$$r = \frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2}$$

我们把在基元反应中参加形成活化络合物的反应物分子的数目叫做反应的分子数。“分子”二字是泛指饱和分子、原子、自由基或离子等。上例基元反应的分子数为2，并称为双分子反应。应注意，不要把化学计量方程中的计量系数  $\nu_i$  和实验测定的反应级数  $m_i$  混同起来。对基元反应，每一反应物的级数等于其相应的计量系数，而反应的分子数等于反应的总级数；对非基元反应，则谈不上有反应分子数，因为非基元反应的反应物要经过一系列基元步骤才变为产物。诚然，对其中的每一基元步骤可根据质量作用定律写出其速率方程，但对于总反应，速率方程必须由实验确定。

微观可逆性原理指出：如果正向反应是基元反应，则逆向反应也必然是基元反应，而且它在正、逆两方向进行时必通过同一个活化络合物。根据此原理，可以把动力学中的反应速率

常数 $k$ 和热力学中的平衡常数关联起来。例如，可逆反应



如果是基元反应，则正向和逆向反应的速率按质量作用定律分别可写成：

$$r_+ = k_+ c_A^a c_B^b$$

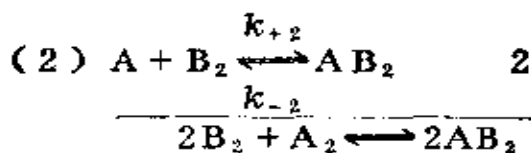
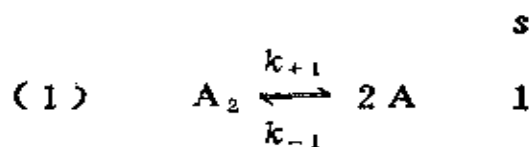
$$r_- = k_- c_C^c c_D^d$$

当体系达成平衡时， $r_+ = r_-$ ，于是得：

$$\left[ \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right] = \frac{k_+}{k_-} = K \quad (1.3-5)$$

由此关系式，可从正向反应的速率方程和平衡常数 $K$ 来确定逆向反应的速率方程，反之亦然。

如果不是基元反应，而是一个复杂反应，则只要知道它的反应机理，亦可利用平衡常数和计算系数通过正向反应速率方程来确定逆向反应速率方程，反之亦然，设有一反应  $2B_2 + A_2 \rightleftharpoons 2AB_2$  通过下面两个步骤进行：



其中 $s$ 称为计算系数，它是指总反应发生一次时，在构成该反应的一系列基元步骤中某基元反应发生的次数。如果步骤(1)是决定反应速率的控制步骤，而步骤(2)处于近似平

衡，则有

$$k_{+2}[A][B_2] = k_{-2}[AB_2]$$

$$[A] = \frac{k_{-2}[AB_2]}{k_{+2}[B_2]}$$

式中方括号表示浓度，以代替符号  $c$ 。于是，正向反应速率  $r_+$ （用单位时间生成  $AB_2$  分子数表示）和逆向反应速率  $r_-$  分别为：

$$r_+ = 2k_{+1}[A_2] = k_+[A_2]$$

$$\begin{aligned} r_- &= 2k_{-1}[A]^2 = 2k_{-1}\left(\frac{k_{-2}}{k_{+2}}\right)^2 \frac{[AB_2]^2}{[B_2]^2} \\ &= k_- \frac{[AB_2]^2}{[B_2]^2} \end{aligned}$$

式中  $k_+$  和  $k_-$  分别代表正向反应和逆向反应的速率常数，表式中含有系数 2 是因为步骤（1）每发生一次，则生成两个  $AB_2$  分子。当反应达平衡时， $r_+ = r_-$ ，于是得：

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \left(\frac{k_{+2}}{k_{-2}}\right)^2 = \frac{[AB_2]^2}{[B_2]^2[A_2]} = K \quad (1.3-6)$$

如果步骤（2）是反应速率的控制步骤，而步骤（1）处于近似平衡，则

$$[A] = \left(\frac{k_{+1}}{k_{-1}}[A_2]\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned} \text{而 } r_+ &= k_{+2}[A][B_2] = k_{+2}\left(\frac{k_{+1}}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[A_2]^{\frac{1}{2}}[B_2] \\ &= k_+[A_2]^{\frac{1}{2}}[B_2] \end{aligned}$$

$$r_- = k_{-2}[AB_2] = k_-[AB_2]$$

当达到平衡时,  $r_+ = r_-$ , 则得:

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{k_{+2}}{k_{-2}} \left( \frac{k_{+1}}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{[AB_2]_e}{[B_2]_e [A_2]_e^{\frac{1}{2}}} = K^{\frac{1}{2}}$$

根据 (1.3-6) 式和上式, 可得:

$$\frac{k_+}{k_-} = K^{-\frac{1}{s_r}} \quad (1.3-7)$$

这就表明, 正向和逆向反应速率常数之比等于平衡常数的幂, 而其幂是控制步骤的计算系数 ( $s_r$ ) 的倒数。由此可见, 对于已知其反应机理的非基元反应, 可通过正向反应速率方程以及  $K$  和  $s_r$  值来确定逆向反应速率方程, 反之亦然。

如果是不知其反应机理的复杂反应 ( $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ), 则无法从正向反应速率方程和平衡常数来确定逆向反应速率方程。这时, 正向反应的速率方程可表示为:

$$r_+ = k_+ P_A^w P_B^x P_C^y P_D^z$$

其逆向反应的速率方程可表示为:

$$r_- = k_- P_A^w P_B^x P_C^y P_D^z$$

式中指数  $w, x, y, z$  是待定的。假定速率方程  $r_+, r_-$  与平衡位置无关。平衡时,  $r_+ = r_-$ , 故有

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{P_A^w P_B^x P_C^y P_D^z}{P_A^a P_B^b P_C^c P_D^d} = P_A^{w-a} P_B^{x-b} P_C^{y-c} P_D^{z-d}$$

式中  $\frac{k_+}{k_-}$  不等于平衡常数, 因为平衡常数的定义是:

$$K = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = P_A^{-a} P_B^{-b} P_C^c P_D^d$$

由于  $\frac{k_+}{k_-}$  与浓度无关，只是温度的函数，而  $K$  也只是温度的函数，故  $\frac{k_+}{k_-}$  与  $K$  之间必有函数关系存在，今设为  $K^n$ ，即

$$\frac{k_+}{k_-} = K^n \quad (1.3-8)$$

因此  $P_A^{w-a} P_B^{x-\beta} P_C^{y-\gamma} P_D^{z-\delta} = (P_A^a P_B^b P_C^c P_D^d)^n$   
 由上式看出，必有下列关系存在：

$$\frac{w-a}{-a} = \frac{x-\beta}{-b} = \frac{y-\gamma}{c} = \frac{z-\delta}{d} = n \quad (1.3-9)$$

因此，由实验测得  $a, \beta, \gamma, \delta$  还不足以确定系数  $w, x, y$  和  $z$ ，但只要知道  $w, x, y, z$  中任意一个之值，则其余三个均可确定。换言之，我们不能从正向反应速率方程和平衡常数来确定逆向反应速率方程，只有知道逆向反应速率方程中任一物质分压的指数时，才能写出其速率方程。例如，已知氨在合成氨催化剂上的分解速率方程为：

$$r_+ = k_+ P_{\text{NH}_3}^{0.6} / P_{\text{H}_2}^{0.85}$$

如果假定氨合成的反应速率  $r_-$  正比于  $P_{\text{N}_2}$ ，则就可写出逆反应（氨合成）速率方程为：

$$r_- = \frac{k_- P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{2.15}}{P_{\text{NH}_3}^{1.4}}$$

因根据 (1.3-9) 式定出  $n = -1$  (计量方程为  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ )，

基元反应的速率常数与温度间的关系服从Arrhenius公式:

$$\left. \begin{aligned} k &= A e^{-E/RT} \\ \text{或} \quad \ln k &= -\frac{E}{RT} + \ln A \end{aligned} \right\} \quad (1.3-10)$$

式中  $A$  称为指前因子,  $E$  为活化能。对非基元反应, 如多相催化反应, 它由一系列基元反应步骤 (各有不同的活化能) 组成, 但实验结果表明, 总反应的速率常数与温度间的关系往往仍符合上式。此时称  $E$  为表现活化能。活化能是反应分子的平均能量与非反应分子的平均能量之差值, 单位为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将实验测得的  $\ln k$  值对  $\frac{1}{T}$  作图, 从所得直线的斜率和截距可分别求出  $E$  和  $A$ 。一般假定  $E$  和  $A$  与温度无关。

**(二) 碰撞理论和过渡态理论** 前面从实验事实出发, 得出反应速率与反应物浓度的方次成正比, 而与温度呈指数规律递增的一些经验公式。很早就有人试图从理论上来解释这些宏观规律的微观实质。Lewis和Polanyi在气体分子运动论的基础上创立了碰撞理论。该理论认为分子 (或原子) 之间必定要通过碰撞才能发生化学反应, 即反应速率正比于单位时间单位体积内分子间的碰撞数。如把分子看作是刚性圆球, 则  $A$  分子和  $B$  分子在单位时间单位体积的碰撞数为:

$$z_{AB} = \left( 8\pi RT \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{AB}^2 c_A c_B \quad (1.3-11)$$

式中  $c_A$ 、 $c_B$  分别是单位体积中  $A$ 、 $B$  的分子数;  $M_A$ 、 $M_B$  为  $A$ 、 $B$  的分子量;  $\sigma_{AB} \left( = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)$  为有效碰撞直径。根据计算,  $z_{AB}$  约为

$10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。如果双分子的反应速率果真等于分子间的碰撞数，那么如此大的 $z_{AB}$ 值，意味着任何反应都将瞬间完成，而事实确非如此。换言之，不是每次碰撞都能引起化学反应，只有那些移动能远高于平均移动能的气体分子，由于碰撞比较剧烈，足以破坏反应物分子的化学键而变为产物分子，这种有效碰撞才能发生化学反应。我们把在一定温度下气体分子中能量超过一定数值(活化能 $E$ )的分子在总分子中所占的分数当作是有效碰撞数在总碰撞数中所占的分数，根据能量分配定律：

$$\frac{n_E}{n} = e^{-E/RT}$$

因此，按碰撞理论双分子的反应速率为：

$$\begin{aligned} r &= z_{AB} e^{-E/RT} \\ &= \left( 8 \pi RT \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{AB}^2 c_A c_B e^{-E/RT} \end{aligned}$$

用速率常数和质量作用定律表述双分子反应速率时应有：

$$r = k c_A c_B = A e^{-E/RT} c_A c_B$$

比较上二式，得出指前因子：

$$A = \left( 8 \pi RT \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{AB}^2 \quad (1.3-12)$$

式中 $A$ 是当 $c_A = c_B = 1$ 时单位体积单位时间内的碰撞数。由此可见，碰撞理论阐明了质量作用定律以及 $E$ 和 $A$ 的概念。

三十年代末有人用量子力学方法计算反应活化能而建立了过渡态理论。该理论认为反应物分子在有效碰撞中形成一个不稳定的活化络合物(过渡态)，这个活化络合物极不稳定，它一



方面能分解成原来的反应物分子，另一方面也可能分解为产物。为了计算速率常数  $k$ ，还假设活化络合物与反应物之间能迅速达成平衡，因而可用热力学的平衡态概念来计算活化络合物的浓度，而化学反应的速率就正比于单位时间单位体积内活化络合物分解的分子数。

考虑一个双分子反应：



式中  $X^*$  为活化络合物。假定它非常缓慢地分解为产物，因而没有显著干扰它与反应物之间的平衡，根据热力学的平衡常数表式得：

$$K^* = \frac{c_{X^*}}{c_A c_B}$$

或 
$$c_{X^*} = K^* c_A c_B$$

反应速率取决于络合物的平衡浓度  $c_{X^*}$  及其分解速率常数  $k^*$ ，

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k^* c_{X^*}$$

该理论认为活化络合物的分解可以看作其中有一个比较松懈的键因振动而发生断裂所引起。因此， $k^*$  可通过单位时间内导致活化络合物分解的振动频率  $\nu$  来计算。从量子力学知，分子中一个振动自由度能量 ( $\epsilon$ ) 与振动频率 ( $\nu$ ) 和温度 ( $T$ ) 间的关系为：

$$\epsilon = h\nu = \left( \frac{R}{N_0} \right) T$$

所以 
$$\nu = k^* = \frac{RT}{kN_0}$$

将此结果代入反应速率表式，得

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{RT}{hN_0} c_{r^*} = \frac{RT}{hN_0} K^* c_A c_B$$

由于双分子反应是二级反应，根据质量作用定律

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_{ACB}$$

比较上两式得：

$$k = \frac{RT}{hN_0} K^* \quad (1.3-13)$$

由平衡常数与配分函数的关系式 (1.2-2)，得：

$$K^* = \frac{(f_{r^*}/V)}{(f_A/V)(f_B/V)} e^{-\Delta E_0^*/RT}$$

由于在络合物分解时用去一个振动自由度，故应从  $f_{r^*}$  中提出一个  $v$ ，因此用  $f_{r^*}$  表示提出一个振动自由度后的全配分函数，于是得：

$$k = \frac{RT}{hN_0} \frac{(f_{r^*}/V)}{(f_A/V)(f_B/V)} e^{-\Delta E_0^*/RT} \quad (1.3-14)$$

这就是过渡态理论的基本公式。由上式看出，在原则上可通过配分函数的计算求出速率常数  $k$ 。式中  $\Delta E_0^*$  类似于  $E_0$ ，是绝对零度时的活化能。

也可以用热力学来讨论  $K^*$ 。设  $\Delta G^*$ 、 $\Delta S^*$  和  $\Delta H^*$  分别表示在活化过程中，活化络合物和反应物之间的标准自由能、标准熵和标准焓的改变。通常分别称它们为活化自由能、活化熵和活化焓。根据热力学公式 (1.1-15) 和 (1.1-19)，分别得：

$$\Delta G_{\ddagger}^{\circ} = -RT \ln K^{\ddagger} \text{ 或 } K^{\ddagger} = e^{-\Delta G_{\ddagger}^{\circ}/RT}$$

$$\Delta G_{\ddagger}^{\circ} = \Delta H_{\ddagger}^{\circ} - T\Delta S_{\ddagger}^{\circ}$$

将这些关系式代入 (1·3-13) 式, 得

$$k = \frac{RT}{hN_0} e^{-\Delta G_{\ddagger}^{\circ}/RT} = \frac{RT}{hN_0} e^{\Delta S_{\ddagger}^{\circ}/R} e^{-\Delta H_{\ddagger}^{\circ}/RT}$$

(1·3-15)

将上式取对数, 然后对  $T$  微分, 得

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{\Delta H_{\ddagger}^{\circ} + RT}{RT^2}$$

与另一种形式的 Arrhenius 公式 (将 (1·3-10) 式取对数再对  $T$  微分):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

比较, 得

$$E = \Delta H_{\ddagger}^{\circ} + RT$$

在一般情况下  $RT \ll \Delta H_{\ddagger}^{\circ}$ , 故  $E \approx \Delta H_{\ddagger}^{\circ}$ 。于是 (1·3-15) 式可写为:

$$k = \frac{RT}{hN_0} e^{\Delta S_{\ddagger}^{\circ}/R} e^{-E/RT} \quad (1·3-16)$$

与  $k = A e^{-E/RT}$  相比较, 得指前因子

$$A = \frac{RT}{hN_0} e^{\Delta S_{\ddagger}^{\circ}/R}$$

因此, 从理论上讲, 可根据活化络合物的构型计算  $\Delta H_{\ddagger}^{\circ}$  和

$\Delta S^\ddagger$ ，从而得到  $A$  和  $B$ 。到目前为止，只有对最简单的个别反应才能做到这点。

碰撞理论和过渡态理论至少在定性方面阐明了反应速率与反应物浓度和温度间的关系，对活化能和指前因子也给了较清晰的说明。

**(三) 最适宜反应温度的选择** 对于吸热的可逆反应，不存在最适宜反应温度的问题，因不论从热力学和动力学角度看，升温对反应都有利，但实际上还要考虑催化剂的活性温度、副反应、能量消耗等方面的因素。

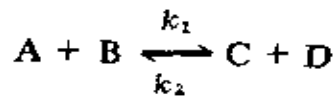
对于放热的可逆反应，反应温度的选择应同时考虑热力学和动力学两方面因素。从平衡常数和温度间的热力学表式 (1·1-17) 看出，根据化学平衡的观点，温度愈高愈不好，因升温将使平衡转化率降低 ( $\Delta H^\circ < 0$ ,  $\frac{d \ln k_e}{dT} < 0$ )。从反应速率常数与温度间的表示式 (1·3-10) 看出，根据动力学观点，温度愈高，反应速率愈大，因此，两者存在着矛盾。通常，在温度较低时，温度对反应速率常数的影响起主要作用，而温度对平衡常数的影响则是非重要的，因而反应速率将随温度的上升而加快；但高到一定温度后，再提高温度，其平衡转化率就下降很快，所以反应速率下降，因此可见，存在着一个对应于最大反应速率时的最适宜反应温度。

理想的情况是，反应器内每一点的温度都应该控制在最适宜的反应温度。在反应器入口，由于体系远离平衡，提高温度可以加快反应速率有利于反应达到平衡，而在出口，降低温度则有利于提高平衡转化率。因此，从反应器入口到出口，随着反应物的转化率不断提高，反应温度要跟着逐步递减，使反应

器内的每一点均处在最适宜的反应温度。下面将通过具体计算来说明。

对于放热的可逆反应，最宜的反应温度可从实验求得，也可以通过化学平衡数据和活化能数据计算得到。先推导计算公式，然后举例说明。

设有一放热的可逆反应（如合成氨、合成甲醇、合成硫酸中的SO<sub>2</sub>氧化反应等）：



其反应速率可表示为：

$$r = \frac{dc}{dt} = k_1 f_1(c) - k_2 f_2(c) \quad (1.3-17)$$

式中  $f_1(c)$ 、 $f_2(c)$  分别表示反应体系中各组分浓度的函数。其具体形式视反应而定，而

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$$

在反应体系的组成一定时，有一最适宜的反应温度，此时反应速率为最大，即

$$\left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_c = 0$$

对 (1.3-17) 对  $T$  偏微分后得：

$$\frac{A_1 E_1}{A_2 E_2} e^{E_2 - E_1/RT_{\text{宜}}} = \frac{f_2(c)}{f_1(c)} \quad (1.3-18)$$

当反应达平衡时， $r = 0$ ，故根据 (1.3-17) 可得：

$$\frac{A_1}{A_2} e^{E_2 - E_1 / RT_{平}} = \frac{f_2(c)}{f_1(c)} \quad (1.3-19)$$

比较上二式可得：

$$T_{宜} = \frac{T_{平}}{1 + \frac{T_{平} R}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}} \quad (1.3-20)$$

由上式看出，只要测得正、逆向反应的活化能，并已知某一组成下的平衡温度就可求得最宜反应温度 $T_{宜}$ 。

计算举例：合成氨反应器入口处的温度为550℃，反应压力为250大气压，在出口气中，含氨16%，试计算出口处的温度应为几度？已知各气体的分压为：

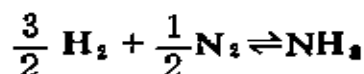
氨	40大气压	16%
氮	52.5大气压	21%
氢	157.5大气压	63%
250大气压		100%

并知平衡常数与温度的关系为：

$$\log K_p = \frac{2172.26 + 1.99082P}{T} - (5.2405 + 0.002155P)$$

表观活化能 $E_2$ 为40000cal或54000cal， $E_1$ 为14000cal或28000cal。

根据合成氨的反应式



写出平衡常数表式

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

先设出口气含16%氨是反应达平衡时的含量，则可算得：

$$K_p = \frac{40}{(157.5)^{\frac{2}{3}} (52.5)^{\frac{1}{3}}} = 2.79 \times 10^{-3}$$

代入所给的平衡常数与温度关系式：

$$\log 2.79 \times 10^{-3} = \frac{2172.26 + 1.9908 \times 250}{T} - (5.2405 + 0.002155 \times 250)$$

解得平衡温度

$$T_{\text{平}} = 828\text{K} \quad \text{或} \quad 555^{\circ}\text{C}$$

这就是说，若离开反应器时气体的组成是平衡组成，则出口温度是555℃。但在工业反应器中要达成平衡是不易办到的，因此，相应于这一组成的最大反应速率时的温度可根据(1·3-20)式计算：

$$T_{\text{宜}} = \frac{828}{1 + \frac{828 \times 1.987}{40000 - 14000} \ln \frac{40000}{14000}} \\ \approx 777\text{K} \quad (\text{或} 504^{\circ}\text{C})$$

所得结果列于下表：

$E_2$	$E_1$	$T$	
		K	℃
40000	14000	777	504
54000	28000	795	522

表中  $E_2$  是代表氨分解的表观活化能。对于工业合成氨的铁系催化剂，由于制备条件不同，活性有较大差异是正常现象，这里选用两个不同  $E$  值，算得反应器出口处的最宜温度为  $504\sim 522\text{ }^\circ\text{C}$ ，这就为设计工作提高了较宽的考虑尺度。由此可作出结论，若在上述条件下，合成氨反应器的入口温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ，则随着转化率不断提高，到了出口处，反应温度应控制在  $510\text{ }^\circ\text{C}$  左右为宜。

### § 1·4 催化剂概述<sup>[5-6]</sup>

(一) 催化剂定义和催化反应分类 很久以前人们就知道许多化学反应的速率显著地受一些“外来”少量物质的影响，这些“外来”物质有时是偶然存在于反应体系中，有时是有意加入，有时则是反应本身产生的产物，这里用“外来”这个词想说明这些物质不出现在化学反应的计量方程式中，我们称这样的物质为催化剂，并定义为：能加速化学反应趋向平衡而在反应前后其化学组成和数量不发生变化的物质。催化剂使反应加速的作用称为催化作用。有催化剂参加的反应叫催化反应。

多数情况下，人们有意识地将催化剂加入反应体系中，但偶然的情况也不少。例如， $200\text{ }^\circ\text{C}$  下在玻璃容器中进行溴对乙烯的加成反应的速率很快，若将容器内壁涂上石蜡，则反应几乎停止，这说明该反应是在玻璃表面的催化作用下进行。

如果反应产物之一也能对反应起催化作用，则称为自催化作用。自催化的特点是反应开始时有一个诱导期，这时由于产物少，反应速率不快，随着产物的积累，反应速率随时间迅速



加快，经一最高点后，速率才下降，这是由于反应物已消耗太多所致（见图 1-3）。例如，在硫酸存在下，以高锰酸钾（ $\text{KMnO}_4$ ）滴定草酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ），开始几滴，溶液并不立即褪色，后来褪色就很快，这是由于产物硫酸锰（ $\text{MnSO}_4$ ）对高锰酸钾还原反应所产生的自动催化作用。

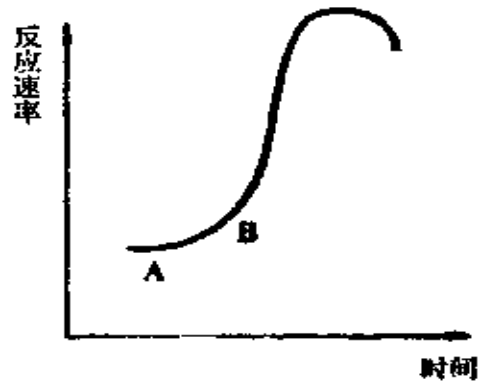


图 1-3 自催化反应示意图

催化反应分均相和多相两类。反应物和催化剂处于同一相中而不存在相界面的反应称为均相催化反应。例如， $\text{NO}_2$ 催化 $\text{SO}_2$ 氧化成 $\text{SO}_3$ 的气相反应，酸和碱催化酯水解的液相反应等都是均相催化反应。若反应物和催化剂不是同一相，在它们之间存在着相界面，这时反应在相界面上进行，称它为多相催化反应。有各种不同性质的相界面，表 1-2 列出常见的几种。

表 1-2 多相催化的结合

催 化 剂	反 应 物	实 例
液	气	烯烃被磷酸催化聚合
固	液	过氧化氢被银催化分解
固	气	铁催化合成氨
固	液+气	钯催化硝基苯氢化为苯胺

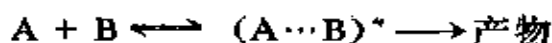
但有一类十分重要的物质——酶不适用于这种分类。酶是一种大而复杂的有机分子，通常含有一个蛋白质，形成一亲液胶体，它不是均相体系也不是多相体系，而是介于两者之间，所以酶催化既不属于均相催化也不属于多相催化，它具有与均相和多相催化极不相同的一些特点。读者可参阅有关专著。

**(二) 催化剂的作用及其基本特性** 从催化剂的定义看出，它的主要作用是加快化学反应速率。这种作用可通过碰撞理论和过渡态理论得到阐明。

考虑一个单分子的催化反应，并假定反应物的吸附是速率控制步骤。这时碰撞数是指单位时间反应物分子与表面空位（活性中心）间的碰撞次数。由于表面空位的浓度很小，所以相应的碰撞数比均相气体反应中分子间的碰撞数约小 $10^{12}$ 倍。因此，如果催化反应与非催化反应的速率相同，则按碰撞理论（ $r = ze^{-E/RT}$ ）两者的指数项要差 $10^{12}$ 倍，这意味着两者的活化能要相差 $65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此差值只是使催化反应与非催化反应的速率相等，如果催化剂能显著加快反应速率，则催化反应的活化能一般要比非催化反应小 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，此时反应速率约相差26万倍：

$$\begin{aligned}\frac{r_{\text{催}}}{r_{\text{非}}} &= 10^{-12} e^{-(E_{\text{催}}-E_{\text{非}})/RT} \\ &= 10^{-12} e^{100000/8.314 \times 300} \approx 2.6 \times 10^5\end{aligned}$$

根据过渡态理论，若反应物 A 和 B 在气相中按下列方式进行：

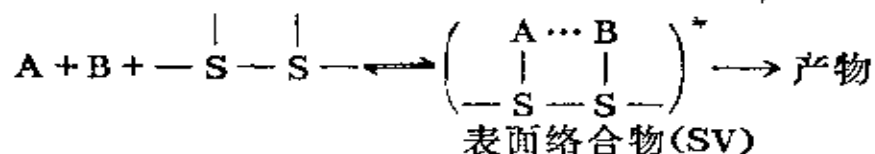


则反应速率为：

$$r_{\text{均}} = \frac{RT}{hN_0} \frac{F_*}{F_A F_B} e^{-\Delta E_{0, \text{均}}^{\circ}/RT} c_A c_B \quad (1.4-1)$$

式中 $c_A$ 、 $c_B$ 分别表示反应物A、B的气相浓度； $F$ 表示单位体积的配分函数（ $= \frac{f}{V}$ ）； $F_*$ 表示已提出一个振动频率。

若采用固体催化剂，且假定A和B先吸附在表面相邻空位上，然后这两个吸附分子进行反应而成产物：



反应速率为：

$$r_{\text{多}} = \frac{RT}{hN_0} \frac{(F_*)_{\text{SV}}}{F_A F_B (F_*)_{\text{S}_2}} e^{\Delta E_{0, \text{多}}^{\circ}/RT} c_A c_B c_{\text{S}_2} \quad (1.4-2)$$

式中 $c_{\text{S}_2}$ 为相邻表面空位的浓度。假定表面络合物和表面空位不移动，则它们的配分函数可近似地取为1，于是上式变为：

$$r_{\text{多}} = \frac{RT}{hN_0} \frac{1}{F_A F_B} e^{-\Delta E_{0, \text{多}}^{\circ}/RT} c_A c_B c_{\text{S}_2} \quad (1.4-3)$$

与(1.4-1)式比较，得出多相催化反应和均相反应的速率之比为：

$$\frac{r_{\text{多}}}{r_{\text{均}}} = \frac{c_{\text{S}_2}}{F_*} e^{(\Delta E_{0, \text{均}}^{\circ})^*/RT}$$

式中 $(\Delta E_{0, \text{均}}^{\circ})^* = \Delta E_{0, \text{均}}^{\circ} - \Delta E_{0, \text{多}}^{\circ}$ ，表示均相反应的活化能与多相催化反应活化能之差。

对光滑表面的大多数固体,  $c_{S_2}$  接近于  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ ,  $F_s$  在  $10^{24} \sim 10^{30}$  范围内, 其平均值为  $10^{27} \text{cm}^{-3}$ , 因此, 上式变为:

$$\frac{r_{多}}{r_{均}} \approx 10^{-12} e^{(\Delta E_0^*)^*/RT} \quad (1.4-4)$$

上式表明, 在单位催化剂表面和具有相同活化能的条件下, 多相催化反应的速率比均相反应慢得多。显然, 如果要使多相催化反应的速率远远超过均相反应, 则 (1)  $\Delta E_0^*$  多要小于  $\Delta E_0^*$  均; (2) 要增大表面积, 使  $c_{S_2}$  变大。但比较起来, 活化能之差更为重要, 因表面积为  $100 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而上式的指前因子仍为  $10^{-9}$ 。由上式不难得出, 若在室温时多相催化反应和均相非催化反应的速率相等, 则多相反应的活化能一定比均相反应小  $67 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 若反应温度增高, 则为了维持两者的速率相等, 活化能的差值更大, 如  $T = 500 \text{K}$ ,  $(\Delta E_0^*)^* = 115.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。大量实验结果表明, 这个理论结论是正确的。表 1-3 列出一些实验数据:

表 1-3 非催化反应和催化反应的活化能( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

反 应	E (非催化)	E (催化)	$\Delta E$	催化剂
$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	105	79	Au
		59	125	Pt
$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	245	121	124	Au
		134		Pt
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 热分解	224	144	80	$\text{I}_2$ 蒸气
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	335	230	105	Pt
$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	244	136	108	Pt
$2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	335	163	172	W

通过反应速率的对数与温度倒数图也可看出催化反应和非催化反应的活化能不同。图 1-4 表明，对催化反应，直线的斜率较小，而非催化反应直线的斜率较大，即  $E_{\text{催}} < E_{\text{非}}$ 。该图形象地说明，在指定温度下，催化剂的作用是加快反应速率（很高温度除外）；在指定反应速率情况下，则催化剂的效应是降低反应温度。

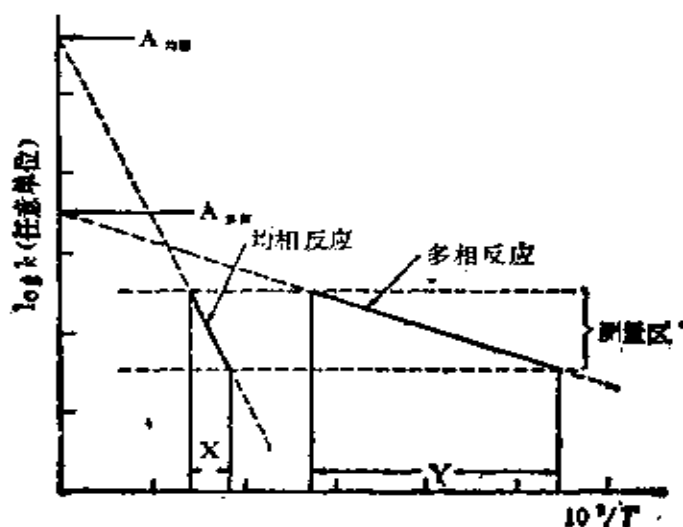
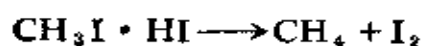
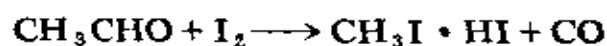


图 1-4 非催化反应和催化反应的 Arrhenius 图

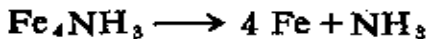
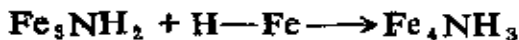
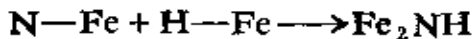
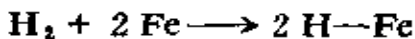
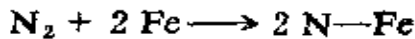
大量实验表明，催化剂对反应速率的影响是通过改变反应机理而实现。通常，在催化剂参与下，反应往往分成若干个步骤进行，各步骤的活化能都不大，其总的活化能比没有催化剂时小，因而加快了反应速率。

例如，乙醛用碘蒸气作催化剂分解为甲烷和一氧化碳，反应分两步进行：



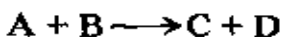
反应活化能为  $126\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，不加催化剂， $E = 191\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $518^\circ\text{C}$ )，这相当于反应速率增加上千倍。这是由于催化剂的存在使反应途径发生了变化（生成不稳定中间物  $\text{CH}_3\text{I} \cdot \text{HI}$ ），这时反应走了一条需要活化能低的捷径。

再如，在铁催化剂上合成氨的多相催化反应，若不采用催化剂，按一般反应机理必须先使氢或氮分子分解，但这两个分子十分稳定，需要每摩尔  $418\text{kJ}$  的能量才能使它们分解，而且最后生成氨的产率很低。但采用催化剂后，首先是氮分子化学吸附在催化剂表面，使氮原子间的化学键减弱，接着是化学吸附的氢原子不断地跟表面上的氮原子作用，在表面上逐步生成  $\text{—NH}$ ， $\text{—NH}_2$ ， $\text{NH}_3$ 。最后氨分子从表面上脱附生成气态氨。反应历程可表示为：



无催化剂时反应活化能很高，约  $335\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，加入铁催化剂后，反应分成氮化物和氮氢化物两阶段进行，第一阶段活化能为  $128 \sim 168\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，第二阶段为  $13\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于反应途径改变（生成表面中间物），降低了反应活化能，因而加快了反应速率。

上述结果可推广为，对任一反应



当没有催化剂时，反应活化能为  $E$ （见图 1-5），加催化剂  $K$

后，它首先与 A 形成不稳定中间物 (AK)：



该反应的活化能为  $E_1$ ，比  $E$  小。AK 再与 B 反应生成产物 C + D，并再生出催化剂 K：



该反应的活化能为  $E_2$ ，也比  $E$  小很多。由图看出，催化反应走了一条需要活化能低的捷径，故加快了反应速率。

催化剂的作用除改变反应途径，降低活化能使反应得到加速外，它还具有两个基本特性：

(1) 按催化剂定义它只能加速反应趋向平衡，而不能改变化学平衡位置（平衡常数）。例如，合成氨反应按平衡常数计算，在  $450^\circ\text{C}$ ，总压力 300 大气压，氢氮比为 3 : 1 时，平衡混合物中氨的体积百分数为 35.8%。这就是热力学预示的反应限度。为了尽可能实现这个理论产率，可以设法采用活性和选择性高的催化剂使反应加速，但实验结果表明，任何优良催化剂只能缩短反应到达平衡的时间，而决不能改变平衡位置，即在上述条件下，氨的含量不会超过 35.8%。根据热力学第二定律，这是必然的结果。由于在反应前后催化剂的化学性质和数量都不变，因此对一个可逆反应来讲，反应前后的始态和终态应与催化剂的存在与否无关，即不出现在计量方程式中，因而它的存在不影响反应的自由能变化值  $\Delta G_{T,P}$ 。当反应达平衡时， $\Delta G_{T,P} = 0$ ，按化学反应

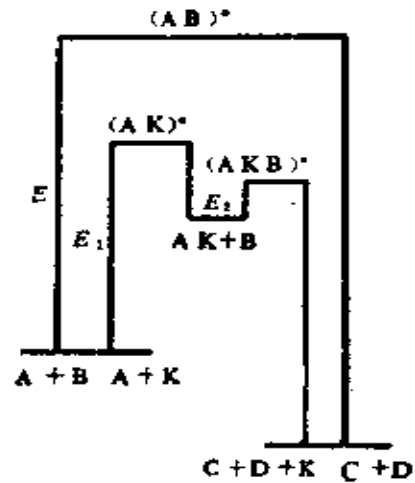


图 1-5 非催化和催化反应示意图

等温式 (1.1-16), 这时应有

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K。$$

已知  $\Delta G^{\circ}$  只是温度的函数, 因此在指定温度下, 不管有无催化剂存在,  $K$  也是定值。换言之, 加入催化剂不能改变平衡常数值。

(1.3-6) 式给出一个可逆基元反应的平衡常数与速率常数之关系为:  $K = k_{+}/k_{-}$ 。由此不难看出, 催化剂对正、逆向反应的速率都应按相同的比例加速。因此对正向反应而言是优良的催化剂, 则对逆向反应也必然是优良的催化剂。如脱氢反应的催化剂同时也是加氢反应的催化剂, 水合反应的催化剂同时也是脱水反应的催化剂, 以及其它等等。这个结论对非基元反应也同样适用 (参看 (1.3-7) 和 (1.3-8) 两式)。

上述原则对选择催化剂很有用。例如由  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  合成甲醇反应在高压下进行:



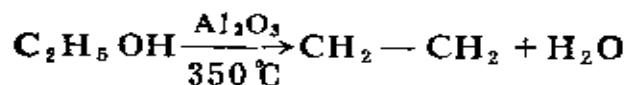
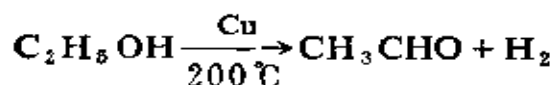
直接研究高压反应实验设备要求较高, 但其逆反应 (甲醇的分解) 可在常压下进行, 因此可通过寻找能使甲醇分解为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的催化剂, 该催化剂也同样可用于合成反应, 因压力一般对催化剂活性的影响不大。

应指出, 催化剂只能加速热力学上认为可能发生的反应, 对于热力学计算表明不能发生的反应, 使用任何催化剂都是徒劳的。

(2) 催化剂具有很高的选择性。催化剂能提高所需产物的选择性, 抑制副反应发生, 因而是控制化学反应的重要手段。例如乙醇在高温 ( $600^{\circ}\text{C}$ ) 的热分解反应, 主要产物是乙醛、乙烯、水和氢, 即同时进行脱氢和脱水反应。但如分别用铜



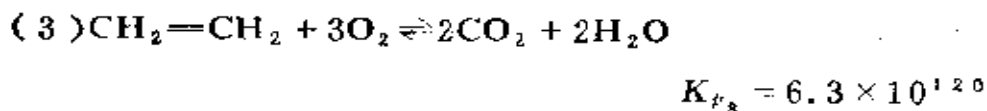
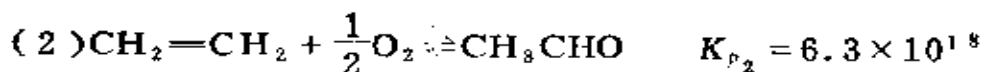
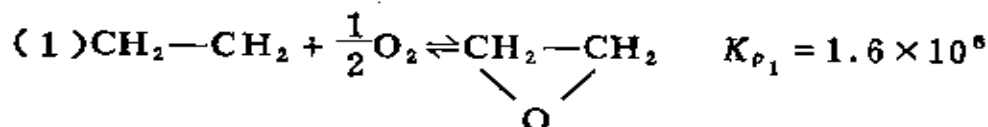
和氧化铝作催化剂，则在 Cu 上几乎完全按脱氢反应生成乙醛和氢，而在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 几乎完全按脱水反应生成乙烯和水：



由此例看出：（1）使用催化剂可降低反应温度（已从图 1-4 看出）；（2）催化剂在反应前后虽然化学性质不发生变化，但它是参与反应的，故从同一原料出发采用不同催化剂可得不同的产物。

催化剂具有很高的选择性这个性质十分宝贵，因为在石油化学工业中原料上的选择余地不多，人们要求用少数原料（烯烃、空气、合成气、水等）合成各种所需的化工产品。这些合成反应的实现几乎没有一个不是靠评选出活性和选择性高的催化剂来完成的。

工业上利用催化剂的选择性来抑制副反应的另一著名例子是环氧乙烷的生产。在 250℃，乙烯与氧反应可能存在下列三个化学平衡：



由所列平衡常数看出，乙烯的氧化反应从热力学看反应（3）的可能性最大，即乙烯被氧化为没有经济价值的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ，但反应（2）的可能性也不算小。当前工业上采用银催化剂，选择性地加速环氧乙烷的生成速率，而其它两个副反应的速率仍很小，于是只要控制好反应时间，就可获得较为满意的环氧乙烷产率。若用钯作催化剂，则只选择性地加速反应（2），这时得到的主要产物是乙醛。

工业上催化剂的选择性，用在一定条件下已转化的某一反应物的量中转化为所需产品的量所占的百分数来表示：

$$\text{选择性} = \frac{\text{转化成所需产品的量}}{\text{已转化的某一反应物的量}} \times 100\%$$

选择性和转化率、单程产率有一定关系。转化率是指在一定反应条件下，已转化的某一反应物占其进料量的百分数：

$$\text{转化率} = \frac{\text{已转化的某一反应物的量}}{\text{某一反应物的进料量}} \times 100\%$$

单程产率是指在一定反应条件下，某反应物转化成所需产物的量占其进料量的百分数：

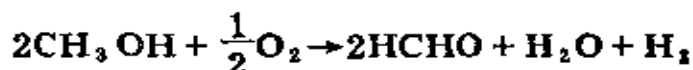
$$\text{单程产率} = \frac{\text{转化成所需产物的量}}{\text{某一反应物的进料量}} \times 100\%$$

显然

$$\text{选择性} = \frac{\text{单程产率}}{\text{转化率}} \times 100\%$$

计算实例：甲醇用浮石银作催化剂氧化脱氢制甲醛时，原料甲醇每小时的进料量是 $2.5 \times 10^3 \text{ m}^3$ ，每小时生成含甲醛为

36.7%，甲醇为 7.85% 的水溶液 3400 l。该溶液的比重为 1.095。已知甲醇比重为 0.7932，甲醇浓度为 99.5%。



$$\begin{aligned} \text{单程产率} &= \frac{3400 \times 0.367 \times 1.095}{2.5 \times 10^3 \times 0.7932 \times 0.995 \times 30/32} \\ &\times 100\% = 73.8\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{转化率} &= \frac{0.995 \times 2.5 \times 10^3 \times 0.7932 - 3400 \times 0.0785 \times 1.095}{2.5 \times 10^3 \times 0.7932 \times 0.995} \\ &\times 100\% = 84.69\% \end{aligned}$$

$$\text{选择性} = \frac{73.8}{84.69} \times 100\% = 87.14\%$$

计算时各物的量均用公斤摩尔数表示。式中 30 和 32 分别为甲醛和甲醇的分子量。计算结果表明，在已转化的甲醇中，有 87.14% 变为甲醛，其余的 12.86% 转化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  等无多大经济价值的物质。

**(三) 催化剂的组成及其制备方法** 在为某反应选择一合适的催化剂时，对于催化剂的组成，内中各组分所起的作用以及制备方法等要有一个初步的了解。现概述于下：

1. 催化剂的分类和对工业催化剂的性能要求 可以把催化剂大致分成酸、碱，金属，半导体和过渡金属络合物等四类，这种分类可为评选催化剂提供线索。表 1-4 列出分类的情形及各类催化剂所催化的反应。

表 1-4 催化剂的类型及其所催化的反应

催 化 剂	所 催 化 的 反 应	实 例
金 属	加 氢 反 应 脱 氢 反 应 裂 解 反 应 (氧化反应)	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
半 导 体	氧 化 反 应 还 原 反 应 脱 氢 反 应 环 化 反 应 脱 硫 反 应 (加氢反应)	NiO, ZnO, CuO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub>
酸、碱	脱 水 反 应 异 构 化 反 应 水 解 反 应 聚 合 反 应 裂 解 反 应 烷 基 化 反 应	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
过 渡 金 属 络 合 物	加 成 反 应 氧 化 反 应 聚 合 反 应	PdCl <sub>2</sub> -CuCl <sub>2</sub> TiCl <sub>3</sub> -Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>

表中带有括号者表示这类催化剂中的少数可用来催化这种类型的反应。

在化工生产中广泛使用各种固体催化剂，在工业上希望催化剂具有如下性能：

(1) 要求催化剂具有良好的催化活性。化工生产中为了

方便和直观地表示催化活性的大小，通常用在一定条件下（温度、进料组成、空速均一定），单位时间内单位体积（或单位重量）的催化剂所得产物的量来表示，简称它为时空产率。将时空产率乘以反应器内所装催化剂的体积直接给出每小时生产的产物的量，即生产率；它也直接给出完成一定的生产率所需的催化剂的体积。所以时空产率在生产和设计上使用都很方便。例如一个年产 20000 吨甲醛液（重量百分浓度为 37%）的反应器，内中装有电解银催化剂的床层体积为 0.034 立方米，已知甲醛的分子量为 30，一年按 350 天计算，可得：

$$\begin{aligned} \text{时空产率} &= \frac{20000 \times 1000 \times 0.37}{30 \times 0.034 \times 350 \times 24} \\ &= 840 \text{ 公斤分子/米}^3 \text{ 催化剂} \cdot \text{小时} \end{aligned}$$

如果用单位重量的催化剂来表示，则由于反应器内所装银催化剂的重量为 50 公斤，故以催化剂重量表示的

$$\begin{aligned} \text{时空产率} &= \frac{20000 \times 10000 \times 0.37}{30 \times 50 \times 350 \times 24} \\ &= 0.85 \text{ 公斤分子/公斤催化剂} \cdot \text{小时} \end{aligned}$$

这种表示活性的方法很直观，但不确切，因为催化剂生产率相同，它的比活性不一定相同。其次，时空产率与反应条件有密切关系，如果进料组成和进料速度不同，所得时空产率亦异。因此，为了比较活性，应当在相同的反应条件下比较催化剂的生产率，但是在催化反应中要严格控制相同的反应条件是相当困难的，只能达到相近的反应条件，因此在用时空产率来表示催化剂活性大小时要注意所用的条件。否则用这种活性表示法来筛选催化剂有时会走弯路。

催化剂的活性大小是指有催化剂存在时反应速率增加的程度。在一般的反应条件下，非催化反应的速率可以忽略不计。所以，在科学研究工作中，常用单位催化剂表面（或活性表面）上进行的反应的速率常数来表示催化活性的大小，并称它为比活性。即

$$a = \frac{k}{S} \quad (1.4-5)$$

式中  $a$  为比活性， $k$  为催化反应的反应速率常数， $S$  为表面积（或活性表面积）。为此，催化剂的活性可表示为：

$$A = a \cdot S \quad (1.4-6)$$

根据 (1.4-5) 式，催化剂的比活性应该与催化剂的表面积、孔结构等表面状态无关，只取决于催化剂的化学组成，这就是科学研究工作中采用比活性来评选催化剂的原因。表1-5 列出用不同方法制备的铂催化剂上  $\text{SO}_2$  催化氧化的活性和比活性数据。活性大小是用反应速率常数来表示。

表 1-5 铂催化氧化  $\text{SO}_2$  的活性和比活性

催化剂样品	1克铂的表面积 (厘米)	速率常数 $k$	
		在 1 克铂上的	在 1 平方厘米的铂表面上
载在硅胶上的 0.2% Pt	$3.0 \times 10^5$	$1.1 \times 10^3$	$0.37 \times 10^{-2}$
载在硅胶上的 0.5% Pt	$7.0 \times 10^5$	$2.8 \times 10^3$	$0.40 \times 10^{-2}$
海绵状的铂	$1.7 \times 10^3$	3.9	$0.23 \times 10^{-2}$
0.1毫米直径的铂丝	20.6	0.054	$0.26 \times 10^{-2}$
铂网	22.6	0.11	$0.49 \times 10^{-2}$
铂箔	6.9	0.12	$1.74 \times 10^{-2}$

由表中数据看出，用不同方法制得的铂催化剂其活性相差约 1 万倍，而比活性则基本不变。这就表明，对于恒定组成的催化剂，其比活性也几乎恒定，而不同的制备方法只改变了催化剂表面积的大小。显然，比活性概念对选择催化剂具有重要意义。我们不能单用时空产率做为活性的评价，因为一个催化剂的活性不仅取决于它的化学组成，还取决于它的表面积和孔结构是否适宜。某种催化剂的生产率低，可能不是由于它的化学组成不当，而可能是表面积和孔结构的不利因素所造成。因此，在评选催化剂时，同时测定催化剂的总表面积，活性表面积和孔径大小及其分布是有实际意义的。

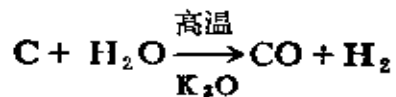
催化剂的活性和温度很有关系。温度低，活性往往很小；温度过高，催化剂易熔结而失去活性。催化剂的最宜的使用温度一般都通过试验来确定。例如，用于甲醇氧化脱氢的浮石银催化剂最宜的反应温度为 680~700℃，而用电解银为催化剂反应的最宜温度为 580~620℃。在生产过程中必须仔细地控制催化剂的最宜的温度范围，以求获得较好的产率和较长的催化剂寿命。

(2) 要求催化剂的使用寿命长。根据催化剂的定义，催化剂在反应前后的化学性质是不变的，但实际上和一切事物一样，催化剂有其生长、发展和衰老的过程。大量事实表明，催化剂的活性是随着使用时间的增长而逐步下降的，它们也有一定的寿命。图 1-6 示出催化剂的活性和反应时间的关系曲线，此曲线分成三段：①在开始使用时，往往有一段诱导期或成熟期。在这段时间内，活性随时间增加而达正常水平；②继续使用时，活性一般保持稳定，这个稳定期的长短就代表催化剂的寿命；③最后，活性下降，称为衰化期，在这段时间里催化剂

的活性迅速下降到无法使用的程度。

各种催化剂使用的时间很不一样，有长达数年，数月的，但也有使用数日甚至数分钟就要更换的。

催化剂的寿命长短和使用情况有关。例如，过高的使用温度和原料中少量的杂质往往会使催化剂的寿命降低。工业生产上为了延长催化剂的寿命常用再生的办法。例如，乙苯脱氢的氧化铁（内有氧化钾）催化剂，使用一定时间后要再生，再生的方法是断切乙苯蒸气，专通入水蒸气，这时沉积在催化剂上的碳会因下列反应而消除：



这种再生方法在其它催化剂的使用过程中也是经常用的。

(3) 要求催化剂具有良好的选择性。催化剂的选择性高，那么所需产品的产率就高，而副反应和副产物就会减少。

(4) 要求催化剂对毒物有较高的抵抗能力。事实表明，催化剂会受到少数杂质的毒害而使活性显著下降，这种中毒现象是多相催化作用的基本特性之一。中毒有暂时性的和永久性的两种，前者只要能将毒物除去，催化剂的活性仍可复原。发生暂时性中毒往往是因毒物强烈地吸附在催化剂的活性表面，从而阻碍了反应物分子的吸附。因此，只要使毒物脱附，就能使活性恢复。而永久性中毒往往是毒物和催化剂发生化学反应而

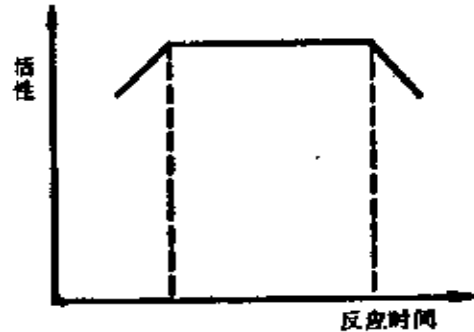


图 1-6 催化剂的活性和反应时间关系示意图



生成某种化合物所引起，非经化学处理不能恢复其活性。

我们发现铁对电解银催化剂催化甲醇制甲醛是永久性中毒。当电解银中的铁含量超过某一含量时，催化剂的活性和选择性显著降低，这时要将银重新进行电解或用草酸处理以除去铁，催化剂才能恢复其活性 [7]。

毒物不仅与催化剂有关，也与催化剂所催化的反应有关。反应不同，毒物也不同。表 1-6 列出一些催化剂上进行某些反应时的毒物。

表 1-6 一些催化剂的毒物

催 化 剂	反 应	毒 物
Ni, Pt, Pd, Cu	加氢, 脱氢	S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Zn, 卤化物, Hg, Pb, NH <sub>3</sub> , 吡啶, O <sub>2</sub> , CO (<180°C)
	氧 化	铁的氧化物, 银化物, 砷化物, 乙炔, H <sub>2</sub> S, PH <sub>3</sub>
CO	加氢裂化	NH <sub>3</sub> , S, Se, Te, P 的化合物
Ag	氧 化	CH <sub>4</sub> , 乙烷
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	氧 化	砷化合物
Fe	合 成 氨	硫化物, PH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, 乙炔
	加 氢	Bi, Se, Te, P 的化合物, H <sub>2</sub> O
	氧 化	Bi
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	裂 化	吡啶, 喹啉, 碱性有机物, H <sub>2</sub> O, 重金属化合物。

表中有些是暂时性毒物，如合成氨用铁系催化剂由水和氧引起中毒，可用还原或加热方法解除。有些是永久性毒物，不易去掉。

可以通过仔细净化原料或采用其他措施来防止催化剂中毒，但这样做要增加设备和投资，使成本提高。因此，根本的

方法是试制对毒物有较强抵抗力的新催化剂。例如，硫酸生产中过去用铂催化剂，不但价格贵，且极易中毒；改用钒催化剂后不但价格降低，而且抗毒物的性能也大有提高，这样就大大降低了硫酸的生产成本。

事物都是一分为二的。中毒虽然使催化剂的活性下降，但有时可以提高选择性。例如从乙烯氧化制环氧乙烷时，用银作催化剂，副产物是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。如果在原料气中混有微量的  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，能毒化催化剂上促进副反应的活性点，抑制  $\text{CO}_2$  的生成，环氧乙烷的选择性可以从60%提高到70%。

(5) 要求催化剂有较强的机械强度，不易磨损破碎。化工生产一般都采用连续操作流程，所以在反应时有大量的原料通过催化剂；有时反应还得在加压下进行；再加上生产一定时间后催化剂要调换，在装卸时催化剂要承受碰撞。所有这些情况都要求催化剂具有较强的机械强度，否则会造成催化剂的粉碎，以至被物料带走。这不但造成催化剂的损失，还会堵塞设备和管道使生产不能正常进行。在流化床的反应过程中，催化剂粒子总是处于不断地运动状态，相互间的冲撞摩擦相当严重，所以在制备流化床用的催化剂时机械强度更是一个十分重要的指标。

2. 催化剂的组成及其作用 工业上用的催化剂多半不是单一的物质，而是由多种物质组成。因此常把催化剂分成主体和载体两部分，主体往往又由主催化剂和助催化剂构成。主催化剂通常是一种物质，有时是多种物质，如丙烯腈的主催化剂是钼、铋两种物质，其中的每一组分单独使用时都有一定的催化活性，但组合在一起活性更佳。助催化剂是单独存在时没有催化活性或只有很小的活性，但和主催化剂组合后能显著改

善催化剂的活性、选择性和稳定性。表 1-7 列出一些重要反应所用的催化剂。

由表 1-7 看出，工业催化剂一般由主催化剂、助催化剂、载体组成。现将载体和助催化剂所起的作用述于下：

表 1-7 一些反应所用的催化剂

反 应	催 化 剂		载体
	主催化剂	助催化剂	
$2\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	Ag 电解 Ag	— —	浮石 —
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{H}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{K}_2\text{O}$ $\text{CuO}$	—
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	Ag	BaO	刚玉
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CNCH}=\text{CH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_3$ $\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{CeO}_2$	硅胶
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	ZnO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Fe	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{K}_2\text{O}$	—

(1) 载体的作用。载体主要是作为沉积催化剂的骨架。通常采用具有足够机械强度和多孔性物质作为载体。它起的主要作用是：

① 改善催化剂的机械强度，保证催化剂具有一定形状，

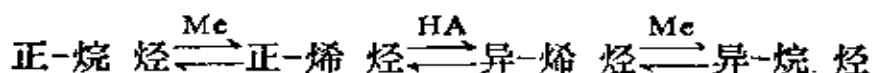
要根据不同反应床的要求选用不同强度的载体。主要考虑载体的三种强度：耐压强度、耐磨强度和抗冲强度。固定床使用的载体要求有较强的耐压强度；而流化床使用的载体要求有较好的耐磨和耐冲强度。载体的种类，载体的用量以及附载方法等都会影响载体的强度。例如用铁钼催化剂从甲醇氧化制甲醛，由于配入不同量的载体高岭土、硅藻土，使催化剂强度受到较大影响，当加入量为30%时，催化剂有较好的机械强度。

② 改善催化剂的导热性和热稳定性。载体一般具有较大的热容和表面积，使反应热得以发散，因而避免了因局部过热而引起的催化剂熔结失活现象的发生，还可避免高温下的副反应，提高催化剂的选择性。例如乙烯氧化制环氧乙烷的银催化剂，就是以导热性好的刚玉为载体。把催化剂附载于载体上可以提高分散度，防止催化剂的颗粒变大而引起表面积减少，甚至熔结使活性下降。例如以纯铜作催化剂，在200℃时，很快就失活，这是因为铜颗粒变大，发生半熔和烧结的结果。若用共沉淀法将铜载于氧化铝上，由于分散度增大，即使在250℃下工作，仍能维持相当活性而不烧结。载体明显地改善了催化剂的热稳定性，延长了催化剂的寿命。

③ 增大活性表面和提供适宜的孔结构。将催化活性组分附载于载体后，可以使催化剂得到大的活性表面和适宜的孔结构。下面将要讨论到，催化剂的活性表面和孔结构对活性和选择性有很大影响。有些催化剂本身并不具备这种条件，而是通过附载于载体的方法来实现。例如粉状的金属镍，粉状金属银等，它们对有些反应虽有活性，但在工业上不能实际应用，将它们分别附载于载体 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和分子筛或硅铝上，经成形后才能

被工业采用。

④ 提供活性中心。载体也有可能提供活性中心。例如正构烷烃的异构化反应可能按下式进行：



以上反应中 Me 代表金属催化剂的活性中心，HA 代表酸性催化剂活性中心。在铂重整反应中，Me 是 Pt 活性中心，HA 是氧化铝表面酸中心。因此，该反应是在加（脱）氢活性中心和促进异构化反应的酸性中心上发生，后者由载体氧化铝提供。

⑤ 减少催化剂用量。使用载体可以节省催化剂的用量。例如用于合成硫酸的钒催化剂，若用  $V_2O_5$ ，用量很多，把  $V_2O_5$  载于硅藻土上，则只用少量  $V_2O_5$  就能起到同样的催化效果。又如用  $PdCl_2$  为主催化剂进行液相乙烯氧化制乙醛，催化剂用量较多，若以气固相反应进行这一过程，把钯载于载体硅胶上，则可用微量钯代替（在万分之几数量级）。

⑥ 有时载体和催化剂间发生化学作用，从而改善催化活性。

从以上讨论载体的作用中可以看出，在选择载体时应考虑以下因素：载体的化学组成、载体的表面积、孔结构、导热性和机械强度，以及载体的制备方法等。

常用载体可以分为低表面积和高表面积两种，它们的比表面积和比孔体积的数据列于表 1-8。比表面是指每克物质具有的表面积的平方米数。比孔体积是指每克物质中孔的容积。

表 1-8 载体的类型及其比表面和孔体积数据

载 体	比表面 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	比孔体积 ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )
低表面积		
刚 铝 石	0 ~ 1	0.33~0.45
刚 玉	0.07~0.34	0.08
浮 石	0.04~1	—
硅 藻 土	2~30	0.5~6.1
石 棉	1~16	—
耐 火 砖	< 1	—
碳 化 硅	< 1	0.40
高表面积		
氧 化 铝	100~200	0.2~0.3
氧 化 铝-氧 化 硅	400~600	0.6~0.9

低表面积载体如碳化硅、刚铝石等是无孔的，比表面在  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  左右，它们的特点是硬度高、导热性好、能耐热，常用于放热量大的反应，可避免深度氧化和反应热过度集中的缺点。低表面积载体中的浮石、耐火砖和硅藻土等是有孔的，其平均孔径在  $100 \text{ \AA}$  以上，属于粗孔结构，它们的比表面低于  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些载体在高温下具有稳定的结构，故常用于高温反应。我国所产的浮石是含钠、钾、钙、镁和铁等物质的无定形硅酸盐，用酸洗去其中的可溶性物质（特别是对催化反应有害的铁）用作载体，经我们实验室测试，它的比表面在  $0.1 \sim 0.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  左右。我国硅藻土的比表面一般在  $19 \sim 65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，比孔体积在  $0.45 \sim 0.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，主要孔半径在  $500 \sim 800 \text{ \AA}$  之间。

高表面积载体，它们的比表面可达  $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上，平均孔径小于  $100\text{Å}$ ，孔结构因制法而异。其中，如分子筛、氧化铝、硅铝、活性炭和氧化镁等还常具有酸性或碱性，因而影响催化剂性能，甚至自身可提供反应的活性中心。前面提到的铂重整用的  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ ，其中  $\text{Pt}$  是催化剂， $\text{Al}_2\text{O}_3$  是载体， $\text{Al}_2\text{O}_3$  除起分散和稳定催化剂作用外，还提供酸性活性中心，促进异构化反应。活性炭的主要成分是碳，它具有不规则的石墨结构，在  $300\sim 800^\circ\text{C}$  焙烧时，表面上形成酸性集团，在  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  下焙烧时，则形成碱性集团。由于制法不同，比表面可高达  $2000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。活性炭的机械强度较差，常用作固定床催化剂的载体，如氯乙烯的催化反应所用的  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  催化剂就是附载于活性炭载体上。

多相催化反应是在催化剂和反应物的相界面上进行，所以在有些情况下催化剂的活性与其表面积成正比。在催化剂的化学组成确定后，总是希望它具有较大的表面积，从而可获得较高的活性。因此，我们往往把催化剂做成多孔性的，或者选择多孔性的物质作为催化剂的载体。多孔性的催化剂或载体，内部具有无数个球形、圆柱形或形状不规则的小孔洞，所以具有比较大的比表面，表 1-8 列出的数据可供选择时参考。

(2) 助催化剂的作用。按助催化剂的不同作用机理一般把它们分成结构助催化剂和电子性助催化剂两类。

结构助催化剂的作用是增加主催化剂的结构稳定性及其表面积。例如表 1-7 中列出的用于合成氨的助催化剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是一个典型的结构助催化剂。将少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中在高温熔融制成固熔体后，再在氢气中还原，这样制得的催化剂比由磁铁矿粉末还原而得的  $\alpha$ -铁活性高、稳定性好。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  在这里

起的主要作用是：

① 使铁的比表面增加。无助催化剂时，Fe的比表面为 $0.55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，当加入 $1.03\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 后Fe的比表面为 $9.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

②  $\alpha\text{-Fe}$ 与 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 都具有同样的海绵状结构在 $600^\circ\text{C}$ 退火几小时后， $\alpha\text{-Fe}$ 的晶体显著增大，而 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 晶体基本上无变化，这说明 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在增加了 $\alpha\text{-Fe}$ 海绵结构的稳定性。这时由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在催化剂表面形成一层镶嵌了铁活性点的薄膜，从而防止了铁晶粒的相互结合变大。此观点可通过吸附测量结果说明： $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在催化剂中的含量只有 $0.42\%$ ，但它却在催化剂表面上覆盖了 $35\%$ 的面积，由此估计 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $\alpha\text{-Fe}$ 上形成了防止烧结的薄膜。

电子性助催化剂的作用是改变主催化剂的电子结构，即改变主催化剂的表面性质，从而使反应分子的化学吸附能力和反应的总活化能都发生了变化。结构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。这是区别这两类助催化剂的一种标志。

合成氨中的 $\text{K}_2\text{O}$ 是电子性助催化剂，它的存在使催化剂的总的比表面有所下降，但催化剂的比活性却是增高的，换言之，反应的总活化能是降低了。这可能是由于在Fe和 $\text{K}_2\text{O}$ 之间形成了复合的活性表面的缘故。一个在工业装置上运转两年的合成氨催化剂其活性下降了，研究工作表明，它的总表面积改变不大，即由 $12.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降为 $12.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，而 $\text{K}_2\text{O}$ 的表面覆盖度由 $0.45$ 下降至 $0.043$ ，这说明影响活性的主要因素是 $\text{K}_2\text{O}$ 表面的变化。

有人认为，由于Fe是过渡元素，它有空的 $d$ 轨道可以接受电子，所以将 $\text{K}_2\text{O}$ 加入Fe后， $\text{K}_2\text{O}$ 把电子传给Fe，使Fe的电子密



度增加，因而提高了活性。在这里， $K_2O$ 起电子给予体作用， $Fe$ 起电子接受体作用，因而改变了催化剂的表面性质。

助催化剂的问题，是催化领域中十分重要的问题，催化剂的保密材料多数是集中在助催化剂问题上，许多研究工作的探索也集中在这方面，我们要给予足够的重视。

3. 催化剂的制备和热处理 催化剂的活性、选择性和稳定性与其化学组成和物理性质有密切关系，而物理性质又往往取决于催化剂的制备和活化方法。现将一般的制备和活化方法介绍如下：

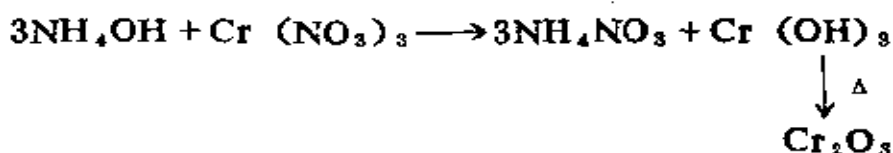
(1) 浸渍法。通常是将载体放在可溶性而又易热分解的盐溶液（如硝酸盐、醋酸盐或铵盐）中进行一次或多次浸渍，然后进行干燥和焙烧。在焙烧过程中，由于盐类分解，沉积在载体上的就是催化剂的各种组分。如用于丙烯氨氧化制丙烯腈的微球硅胶磷钼铋铈催化剂是将微球硅胶浸在含硝酸铋铈和磷钼酸的溶液中，浸渍后的湿催化剂，经快速干燥、焙烧、活化后制得。

浸渍法能把催化剂附于其内外表面是由于两种作用引起的：一是催化剂在载体上的吸附，二是当固体的孔隙与液体接触时，由于表面张力的作用产生毛细管压力，使液体渗透到毛细管内部。根据这种看法可计算出浸渍所需的液体量。

(2) 沉淀法。通常是将载体浸在含金属盐类的水溶液中，然后在搅拌情况下加入沉淀剂，使催化剂组分沉淀在载体上，经洗涤去掉不需要的物质外，在选定的温度下进行干燥和焙烧。

在沉淀法中，沉淀剂的选择，溶液的浓度、温度、加料顺序以及沉淀的速度与制得的催化剂的物理性质有很大关系，沉淀条件一般通过反复试验来确定。

例如常用的脱氢催化剂氧化铬就是将氨与硝酸铬溶液作用：



生成的氢氧化铬沉淀在 50℃ 烘干。然后放在真空中于 250℃ 加热 8 小时制得。

沉淀法广泛地用于制备多组分催化剂。例如合成甲醇用的锌铬催化剂，可以用锌和铬的硝酸盐溶液，用碱沉淀，经洗涤、干燥后加工成型而制得。用这种方法制得的催化剂由于晶粒较小，故比表面较大。该触媒要经过氢气还原活化后方能使用。

(3) 混合法。将一定比例的各组分作成浆后干燥、成型，再经过活化处理即可。例如乙苯脱氢的催化剂就是用混合法制成的。又如合成甲醇用的锌铬催化剂也可用混合法制备。此法是把氧化锌和氧化铬放在混合器中混合均匀（可适当加铬酐的水溶液和少数石墨），然后送入压片机压成圆柱形，在温度 90~100℃ 干燥 24 小时即得成品。

我国中小型硫酸工业中所用的钒催化剂也用混合法制成。为了节省钒的资源，常把已失活的钒催化剂经处理再回收使用，效果仍很好。此法是将硅藻土与  $\text{V}_2\text{O}_5$ -KOH 悬浮混合，并加入适量硫磺，然后在带刮刀的电动碾子上碾压，再挤条成形为高 5 mm，直径为 5 mm 的圆柱体，在 270℃ 干燥后再在  $730 \pm 20$ ℃ 的转炉中锻烧，锻烧时生成  $\text{SO}_2$ ，逸出后在催化剂上留下孔隙。

(4) 沥滤法。用于加氢反应的骨架镍催化剂是用沥滤法制备的。此法是先制成含铝镍各 50% 的铝镍合金，经破碎，过筛后用 20% 的 NaOH 溶液将合金中的铝溶解，留下具有高表面

积的骨架镍催化剂。由于在制备过程中用碱除去活泼的金属后而搭成支架，使活性金属原子重新分布在上面，所以又形象化地称为骨架催化剂。常用的有骨架Ni催化剂，此外，还有骨架Co，骨架Fe、骨架Cu催化剂等。这类催化剂的特点是金属分散度高、催化活性高。这是由于除去Al后在骨架上留下的金属原子都处于价键未饱和状态以及在用碱溶去Al时产生大量吸附在Ni原子表面上和溶于金属中的活泼氢的缘故。

除了上述四种用得比较多的方法外，还有用得比较少，但仍有一定重要性的方法，例如热熔融法、电解法、粘结法等。

合成氨用的铁触媒是采用热熔融法制备的。此法是将磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 与硝酸钾、氧化铝混合，在电炉中熔融，然后将所得的熔融物进行破碎，过筛而制得所需粒度的铁触媒。

用于甲醇氧化脱氢制甲醛的银催化剂通常用电解法制备。此法是以纯银为阳极和阴极，电解液为硝酸银，在一定电流密度下电解，银粒在阴极析出，经洗涤、干燥、活化后即可使用。电解银催化剂与浮石银相比，具有制备方法简便、银的回收率高、甲醛产率高等优点。

不论是沉淀法、浸渍法还是混合法，当催化剂附载于载体后，除了干燥外，都需经较高温度的热处理，俗称焙烧，焙烧的目的可归结为：

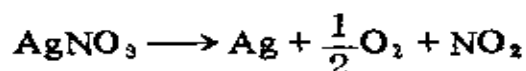
- ① 使催化剂具有一定的化学组成和稳定的活性。
- ② 使催化剂保持一定的晶型、晶粒大小、孔结构和比表面。

- ③ 使催化剂具有一定的机械强度。

在焙烧过程中发生如下的变化：

- ① 化学变化。例如用硝酸银浸渍浮石后，在焙烧过程中

$\text{AgNO}_3$  分解为金属  $\text{Ag}$ ：



焙烧温度由化合物的分解温度、所需的孔结构和比表面大小等因素决定。一般经多次实践确定。

② 催化剂结构的变化。由于在焙烧过程中常有气体产生，逸出后在催化剂上留下孔隙，因而引起催化剂内表面增加，例如在  $380^\circ\text{C}$  真空条件下焙烧碳酸镁，分解越完全，比表面越大。当分解率小于 50%，比表面为  $80\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ；当分解率达 100% 时，其比表面剧增到  $300\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

③ 颗粒的变化。在焙烧过程中，随着温度升高和时间延长，晶粒会变大。例如一水软铝石转化为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其颗粒大小随焙烧温度而改变的情况如下表所示：

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	500	600	700	800	900	1000
边长 ( $\text{\AA}$ )	39	48	48	52	55	62

④ 孔结构的变化。在焙烧过程中，由于有烧结，微晶之间发生粘附，使相邻微晶之间搭成间架，间架所占的空间就是颗粒中的孔隙。例如  $\text{SnO}_2$  在  $500\sim 1500^\circ\text{C}$  焙烧时，其间架结构稳定，故孔体积基本不变。而  $\text{SiO}_2$  凝胶由于它被稳定性很差的氧桥连接在一起，故温度升高，使间架破坏，孔体积下降。

最后应指出，催化剂的制备是一种极为精细的技艺。经常会遇到这样一种情况：当用同一种原料，按指定的配比和程序操作时，往往会得到性能不同的催化剂。因此，研究各种因素对制备的影响并掌握其规律性是十分重要的。

## 参 考 文 献

- [1] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1978  
本书对热力学的论述与一般教科书不同, 作者先用实例形象化地说明热力学的一些概念, 然后运用数学工具进行公式推导。叙述富有哲理性, 别具一格。
- [2] Fried, V., et al., *Physical Chemistry*, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, 1977  
是一本比较严谨的物理化学教科书, 动力学部分取材较新, 统计力学部分写得较精炼。
- [3] Pilling, M. J., *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, 1975  
是“牛津化学丛书”之(22)。内容包括经典反应动力学基础知识和实验方法、碰撞理论、过渡态理论以及反应动力学新成就, 取材新颖, 叙述简洁。
- [4] Tamaru, K., *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, 1978  
本书包含均相和多相反应动力学的基础知识, 特点是作者强调在动态中研究催化作用, 因而用较多篇幅介绍了近代研究表面吸附态的各种实验方法并举例说明, 富有启发性。
- [5] Bond, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and Application*, Oxford University Press, 1974  
讨论了催化过程的动力学和工业应用的情况, 是一本浅近入门书。
- [6] Thomas, J. M., and Thomas, W. J., *Introduction to the Principle of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, 1967  
是一本催化方面的教科书, 内容较全。
- [7] 吉林大学化学系《催化作用基础》编写组编, 催化作用基础, 科学出版社, 1980  
是一本介绍催化科学基本原理和方法的书, 叙述简洁, 内容较全, 是一本好的教学参考用书。
- [8] 邓景发等, 石油化工, 9, 523 (1980); 3, 182 (1981)

## 第二章 吸附与催化

发生在两相界面上的多相催化反应，首先是由于催化剂表面的某些活性部位对反应分子发生化学吸附作用，使其中的某些键减弱，从而活化了反应分子，降低了反应活化能，大大加快了反应速率。因此，要了解多相催化过程必须研究吸附现象及其在催化反应中起的作用。

由于物理或化学的作用力某种物质的分子能附着或结合在两相界面上（固-固相界面除外），从而使这种分子在两相界面上的浓度大于体系的其它部分，这种现象叫吸附<sup>[1]</sup>。例如，在充满溴蒸气（呈红棕色）的玻璃瓶内，放入一些活性炭，可以看到红棕色逐渐消退，这是因为溴分子被活性炭吸附了。这时，活性炭表面和溴蒸气构成气-固界面，溴在活性炭表面的浓度大于其在气相中溴蒸气的浓度。我们称气-固界面中的固体为吸附剂，气体为吸附质。

吸附过程与两相界面性质有密切关系。随着相接界不同，可以分成：气-固界面、液-液界面、固-液界面以及气-液界面等的吸附。化学工业上许多重要反应都是气固相催化反应，即反应物为气体，催化剂为固体，反应在气-固相界面上进行。为了掌握这类反应的特点，我们着重讨论气-固相界面上的吸附行为。

## § 2·1 物理吸附和化学吸附

吸附作用有两种类型，即物理吸附和化学吸附。物理吸附一般在低温下发生，它具有如下特点：

(1) 吸附速率快，能迅速建立可逆的吸附平衡。

(2) 吸附分子与固体表面的作用力很弱，属于范德华引力。被吸附分子的状态与气体或液体分子的状态相差不大，好象是气体或液体分子凝聚在固体表面。这种作用力没有选择性，所以任何表面可以吸附任何气体。利用物理吸附的这一特点可测定多孔催化剂的表面积及其孔结构。

(3) 吸附热小，约  $8 \sim 20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与气体吸附质的冷凝热同一数量级，但往往要大些。例如，氢、氮和氙吸附在钨表面，当覆盖度不大时，吸附热分别为 8、18 和  $35 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而相应的冷凝热则分别为 6.7、9.0 和  $12.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [2]。

(4) 吸附分子可以是单分子层也可以是多分子层，在较高压力下容易形成多分子层。

(5) 由于物理吸附不涉及固体表面和气体吸附质间的化学作用力，即不涉及它们之间的电子转移，所以物理吸附不需要或需要很小的活化能。而且在相同温度和压力下气体在各种不同的固体表面上的吸附行为十分相似。

化学吸附和物理吸附不同。在化学吸附时，吸附质分子（是分子、原子、离子等的统称，以下相同）与固体表面间的作用力是化学亲合力。这种亲合力使被吸附分子与固体表面间形成化学键。因此，放出的热量（吸附热）大，约为  $50 \sim 400 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与化学反应的热效应同一数量级。例如，一氧化碳

在过渡金属上的化学吸附热在 $170\sim 350\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。由于化学吸附实质上是吸附质分子与固体表面间进行化学反应，所以它具有如下特点：

(1) 在低温下吸附和脱附速率都很慢，随着温度升高，吸附和脱附速率显著增加，只有在高温才建立化学吸附平衡。

(2) 化学吸附需要一定的活化能，约 $50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，但也有少数不需要活化能的，称为非活化化学吸附，其吸附和脱附速率都很快。

(3) 由于化学吸附的作用力是短程的化学亲和力，所以吸附可以进行到未饱和的表面价力用完为止。因此，表面上只能吸附一层吸附质。

(4) 化学吸附具有特殊的选择性，即不是任何固体表面可以任意吸附任何气体。例如，氮氧化为一氧化氮是生产硝酸的基本反应，目前采用铂丝网为催化剂，而其它金属至今不能代替它。这种情况可以从表 2-1 看出。

表 2-1 气体在金属上的化学吸附<sup>[3]</sup>

组	金 属	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ca, Sr, Ba.	+	+	+	+	+	+	+
B <sub>1</sub>	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B <sub>2</sub>	Rh, Pd, Pt, Ir,	+	+	+	+	+	-	-
B <sub>3</sub>	Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
C	Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-
F	Se, Te	-	-	-	-	-	-	-



表中“+”号表示可发生强的化学吸附，“±”表示发生很弱的化学吸附；“-”号表示没有观察到化学吸附。实验数据是在室温和 $10^{-3}$ 大气压下用容量法测得的。

表中数据说明，只有A组金属能吸附氮。因此，合成氨的催化剂限于该组金属。加氢反应和氢、氧燃烧反应需要吸附氢，故可选用A，B<sub>1</sub>，B<sub>2</sub>或者B<sub>3</sub>作加氢、脱氢和氢-氧反应的催化剂。E组金属只可能作氧化催化剂。由此看来，化学吸附的选择性这一概念对选择合适的催化剂十分有用。

综上所述，物理吸附和化学吸附具有不同特点，这些特点可作为鉴别物理吸附和化学吸附的依据，现总结于表2-2中。应当指出，实际上要确定某一过程是物理吸附还是化学吸附仍然是很困难的。

表2-2 化学吸附和物理吸附的比较<sup>[4]</sup>

参 数	化 学 吸 附	物 理 吸 附
键 力 吸 附 层 吸 附 剂 吸 附 质	化 学 键 力 单 层 某 些 固 体 化 学 活 性 蒸 气	范德华力 多层 所有固体 处于临界温度以下 的所有气体
可 逆 性 速 率 温 度 关 系 焓 效 应 应 用	可 逆 或 不 可 逆 快或慢，取决于温度 较复杂 绝大多数为放热，与反 应热同一数量级 测定催化剂活性表面积 和解释反应动力学	可逆 快，受扩散限制 随温度升高而降低 与冷凝热接近 测定比表面和孔径 分布

## § 2·2 解离吸附和缔合吸附

由于化学吸附实质上是一种化学反应，所以吸附过程伴随着电子转移，其结果是被吸附分子的化学价和固体的表面性质发生了变化，这已为大量实验证实。例如，吸附质分子被化学吸附在金属表面上形成新键时，由于成键原子间电负性的差异，形成的新键总带有某种程度的极性，这就导致固体中的导电电子数略有增加或减少，因此，化学吸附前后测得的金属电导就不同。当气体吸附在金属丝上时，电导的这种变化很易测定出来。物理吸附不会产生这种电效应。

固体表面怎样与吸附质发生化学作用呢？先看一下固体表面的形成。当剖开一块共价晶体，如金刚石或金属时，原子间的共价键遭到破坏，这时每一个表面原子一定具有一个或几个自由价。由图 2-1 看出，新表面上的原子处于不寻常的位置，它的配位数比固体内部原子的少，每个表面原子受到一个向内的净作用力。吸附质分子与这些自由价相互作用就产生了化学吸附，形成共价吸附键或配位吸附键。

对于离子晶体（见图 2-2），表面上每一个离子周围具有的异性离子的数目比晶体内部少，因此，也存在一个不平衡的力。在这种表面上进行的化学吸附是要力图矫正这种不平衡状况，如果吸附质本身是离子，则形成的吸附键是离子键或具有较高的极性。如果吸附质分子中的电子不易发生极化，则只能微弱地吸附在离子晶体上。

吸附质以怎样的状态吸附在固体表面呢？实验表明，许多分子如果不经历断键是不能与金属表面的自由价发生作用。例

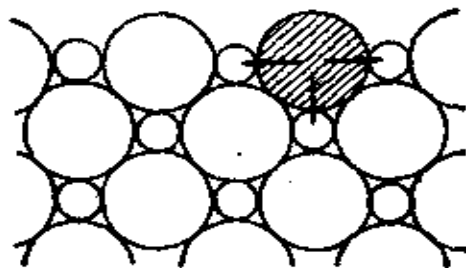
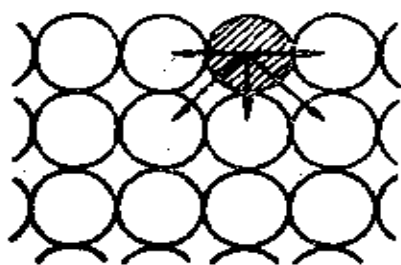
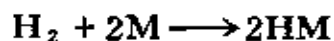


图 2-1 共价固体的表面原子示意图

图 2-2 离子固体的表面离子示意图

如，目前已确定氢分子要发生化学吸附必须解离为氢原子，可用下式表示：

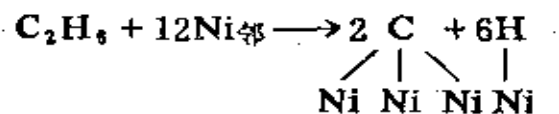


式中的M代表金属表面原子，饱和烃也属于这种类型。如同位素交换法表明甲烷可以下列方式在金属上吸附<sup>[5]</sup>：



分子以这种方式进行化学吸附的称解离化学吸附。当形成两个M—H键或一个M—R键时，得到的能量大于自由氢分子(或烷烃分子)的解离能，则解离化学吸附从热力学角度考虑是可能的。

在金属Ni上乙烷分步发生解离化学吸附，在略高于室温下，可发生完全解离反应：



场致发射显微镜的研究结果表明，表面上有氢原子和镍的碳化物<sup>[6]</sup>。

乙烷在Ni—Cu合金上氢解反应的速率常数为<sup>[7]</sup>：

$$k = k_0 (1 - [\text{Cu}]_s)^N$$

式中 $[\text{Cu}]_s$ 为表面上Cu的浓度，N的值等于12。这两个实验说明上反应式是正确的，即每个乙烷分子吸附在由12个相邻的表

面镍原子组成的吸附位上，吸附是乙烷氢解反应的控速步骤。

Martin<sup>[8]</sup>用磁化学-吸附等温线方法测定了一些烃与镍表面的成键数，即化学吸附时要求的相邻表面Ni原子数，并判断这些分子在镍表面的吸附态。这对于研究化学吸附和氢解反应很有帮助。结果列于表2-3。

表2-3 若干烃完全裂解时的成键数

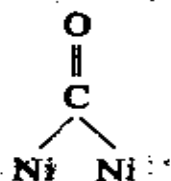
烃	分子式	成键数		发生完全解离的最低温度 (K)
		计算值	观察值	
甲烷	CH <sub>4</sub>	7	6.9	573
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12	12.5	323
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	17	18.0	363
丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	22	18.5	373
环丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	15	17.0	393

由表中数据看出，乙烷、丙烷和丁烷的完全裂解温度按顺序增加，而甲烷比所列的其它烃稳定得多。

但是，具有 $\pi$ 电子或孤对电子的分子可以不经解离而吸附在金属上。例如一氧化碳在过渡金属上有两种吸附态，一种是单位吸附态，呈线型结构(A)，另一种为双位吸附态，呈桥式结构(B)，如下所示：



(A)

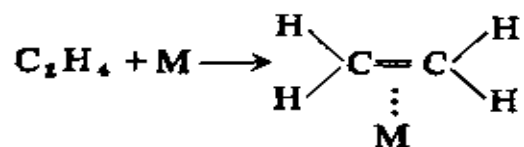
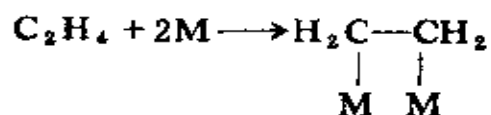


(B)

Daimon等<sup>[9]</sup>用红外光谱研究CO在Ni-Cu合金上的吸附，发现

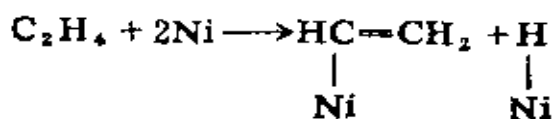
分别在 $2058\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1950\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ 区出现(A)和(B)两个吸收带,而自由的CO的 $\nu = 2143\text{ cm}^{-1}$ 。磁化学-吸附等温线测得(A)带的成键数等于1,说明一个CO吸附在一个表面Ni原子上,呈线型吸附态(A)。(B)带的成键数为2,说明一个CO分子与两个相邻的镍原子连接,呈桥式吸附态(B)。随着Cu含量的增加,表面上镍原子的双吸附位减小,以致使(B)带逐渐消失,最后只剩下(A)带。与此相反,在富镍合金表面,由于镍原子的双吸附位存在的几率增大,故(B)带的吸收强度高。

再如,单烯烃在化学吸附时分子轨道重新杂化,碳原子由 $sp^2$ 变为 $sp^3$ ,这样就产生了2个自由价,它们可与金属表面上的自由价作用。对于乙烯,可表示为:

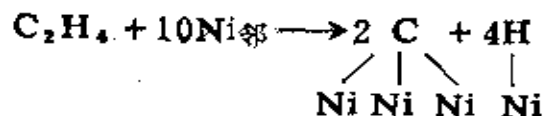


这种吸附称为缔合吸附。

某些分子,如乙烯、氧、氮等,原则上可以两种方式吸附。乙烯除发生上述缔合吸附外,还可按解离机理发生吸附:



完全解离时,



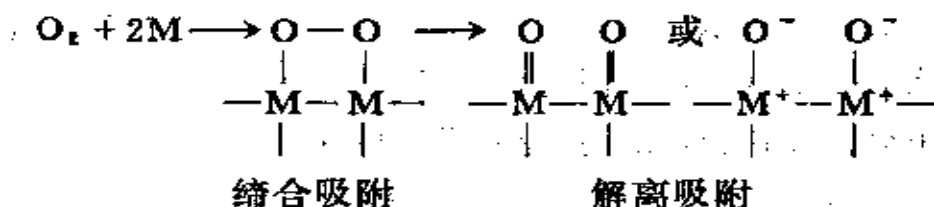
即乙烯分子吸附在由10个相邻的表面Ni原子组成的吸附位上,

成键数为10。表2-4列出某些烯烃的成键数和发生完全解离时所需的最低温度<sup>[10]</sup>。

表2-4 若干烯烃完全裂解时的成键数

烯 烃	分 子 式	成 键 数		发生完全解离时的 最低温度 (K)
		计 算 值	观 察 值	
乙 烯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10	10.2	348
丙 烯	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	15	14.2	363
丁烯-1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	20	17	398
丁烯-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	20	18	423
异丁烯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	20	18.0	403
戊烯-1	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	25	18.4	398

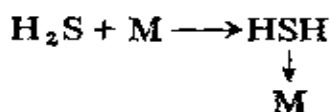
氧和氮也可分别以缔合和解离方式发生吸附：



虽然两种吸附都可能发生,但对于多相催化来说,在一般情况下解离吸附更有意义。实验表明,高温有利于发生解离吸附。

到目前为止,要详细讨论表面吸附态不论在理论上或实验上都有很大困难。但根据金属的体相电子结构作粗略的描述还是很有意义。常用作催化剂的金属是过渡金属,过渡金属的电子结构中存在着未成对的d电子,它们相当于表面上的自由价,

足以使来到表面的氢分子(H—H)和烷烃分子(R—H)发生解离吸附,这时未成对的d电子与吸附质的电子配对,形成共价吸附键。未成对的电子还可能跳开,腾出一个空的轨道,形成接受电子对的中心,强烈地吸附从气相来的CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>S等给电子对的分子,形成配位吸附键,催化剂的烈性毒物H<sub>2</sub>S就是这样被化学吸附的:



### § 2·3 吸附位能曲线

通过位能曲线可以定性地说明吸附的微观过程以及吸附过程中的能量关系。图2-3是氢在镍上的吸附位能曲线,它表示当氢分子接近镍表面时位能是怎样随表面距离( $r$ )变化的。图中纵坐标代表位能的大小,横坐标代表离开Ni表面的距离,水平线表示位能为零,即代表远离表面的分子的位能。由量子力学分别计算H<sub>2</sub> + 2Ni和2H + 2Ni这两个体系的位能,分别得到两条曲线,其中曲线P表示物理吸附过程H<sub>2</sub> + 2Ni → H<sub>2</sub>···2Ni的位能变化。当氢分子距离镍表面很远时,位能为零,当它逐渐靠近表面时,由于分子与表面间存在着吸引力,所以位能逐步略有降低,到达吸附平衡时,位能最低,这时氢分子靠范德华力被表面吸着,越过最低点继续接近表面则位能升高,这是由于氢分子与镍表面的原子核发生正电排斥的结果。图中最低点时的纵坐标代表物理吸附的吸附热 $q_P$ ,其值很小。在最低点时,氢分子与表面的距离约3.2Å,此距离是镍的金属半径(1.25Å),镍与氢的范德华半径(均约0.8Å)以及氢的共价

半径 (0.35Å) 的总和, 即:

$$r_{\text{Ni}} + r_{\text{Ni, 范}} + r_{\text{H}} + r_{\text{H, 范}} = 1.25 + 0.8 + 0.35 + 0.8 = 3.2\text{Å}$$

式中  $r_{\text{范}}$  代表相应物质的范德华半径。

物理吸附的位能曲线可近似地用Lennard-Jones方程表示:

$$E(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

式中  $E(r)$  为用粒子间距离  $r$  表示的位能函数。等式右边第一项反映吸引力的作用, 第二项反映排斥力的作用。

曲线C代表化学吸附过程  $\text{H}_2 + 2\text{Ni} \rightarrow 2\text{H} - \text{Ni}$  的位能变化。由于它是解离吸附, 所以体系的始态是  $\text{H} + \text{H} + 2\text{Ni}$ , 离零点的高度为  $D_{\text{H-H}}$  (氢的解离能434kJ), 当一对氢原子接近表面时, 由于化学吸附键的形成使它们得到稳定, 因此位能降低, 最低点纵坐标的高度  $q$  代表化学吸附热, (低覆盖度时约125kJ·mol<sup>-1</sup>), 在此点Ni与H的核间距等于镍半径和氢原子半径之和:

$$r_{\text{Ni}} + r_{\text{H}} = 1.25 + 0.35 = 1.6\text{Å}$$

将两个被化学吸附的氢原子从最低点拉离镍表面时, 由于H与Ni间的化学键力很强, 所以位能急剧上升。

化学吸附曲线C可近似地用Morse公式表示[11],

$$E(r) = D[1 - e^{-a(r-r_0)}]^2$$

式中  $a$  是双原子分子简谐振子模型的弹力常数,  $r$  和  $r_0$  的意义见图2-3。

从图上可以看出物理吸附存在的重要性, 它使吸附分子在很低的位能时接近表面, 而无需事先把氢分子解离为氢原子, 只要沿物理吸附曲线P上升, 吸收能量  $E_a$  后, 成为过渡态, 由



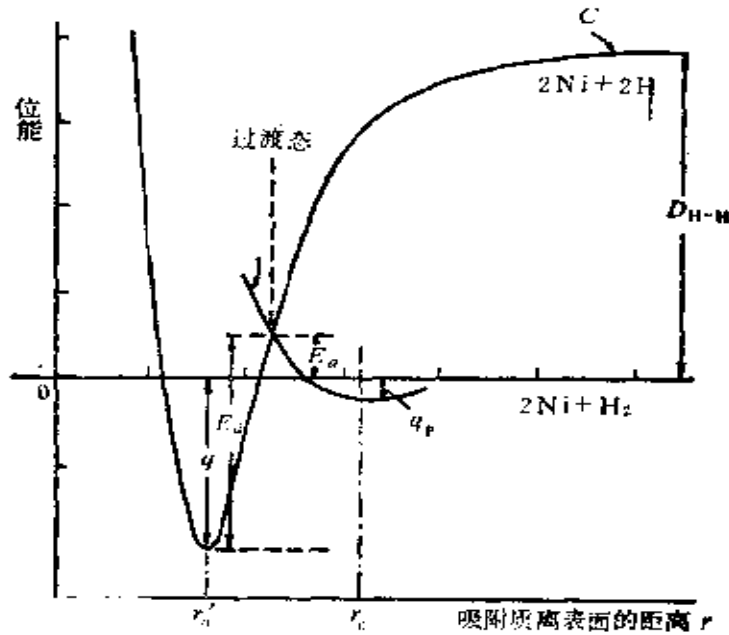


图 2-3 氢分子在Ni上的吸附位能曲线（未计入零点能效应）

于过渡态是不稳定的，所以体系的位能迅速地沿化学吸附曲线C下降至最低点达到吸附态。此过程可示意于图 2-4

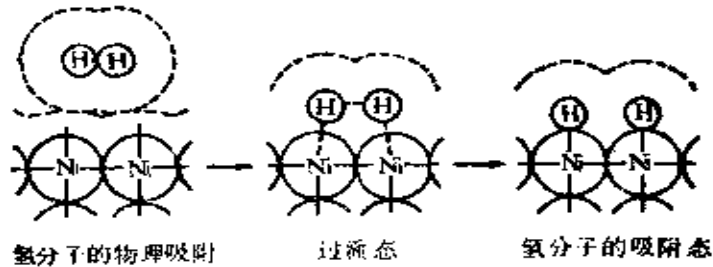


图 2-4 氢分子经过渡态而达吸附态的化学吸附示意图

由图看出，在过渡态时，两个氢原子间的化学键已经减弱，而氢原子与表面镍原子间的化学键正在形成，为了达到这个过渡态所需的最低能量就是活化能 $E_a$ ，它比氢分子的解离能小得多，由此可见，催化剂起了降低解离能的作用。当然，任一体系的活化能值的大小将取决于位能曲线的最低点离表面的距离以

及被吸附原子和分子的原子半径。应指出，上面给出的吸附态是一个镍原子吸附一个氢原子，但也有可能一个氢原子与两个镍原子结合 ( $Ni_2H$ )，如图 2-5 所示，而且实验证据也越来越支持这种看法[12]。

化学吸附按其所需活化能的大小又分为活化吸附和非活化吸附。活化吸附需要活化能，吸附速率很慢，故又称慢化学吸附。非活化吸附不需或需很少的活化能，吸附速率很快，又称快化学吸附。图 2-6 给出快化学吸附的位能曲线。由图看出，两曲线的交点正好处于零能量的位置，故  $E_0 = 0$ 。



图 2-5 氢分子化学吸附在镍表面上形成  $Ni_2H$  吸附态的示意图

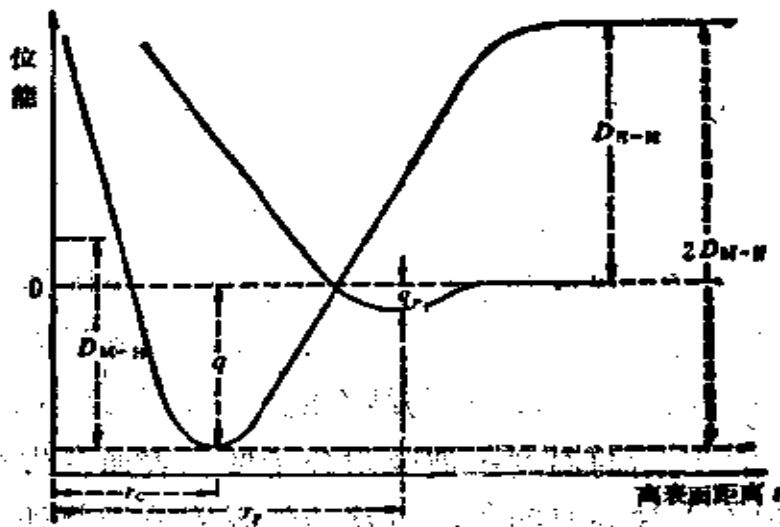


图 2-6 快化学吸附的位能曲线

在金属和半导体上经常观察到快化学吸附。例如，氧[13]和氮[14]在铂丝上，氢在镍丝上[15]的化学吸附活化能分别为

2.5, 1.7和1.7kJ·mol<sup>-1</sup>, 而吸附热均很大。氧在NiO和ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上, CO在ZnO上以及乙烯在Cu<sub>2</sub>O上的起始化学吸附很快, 活化能均近于零, 吸附热分别为226、180和84kJ·mol<sup>-1</sup> [16]。

表2-5给出各种气体在不同金属膜上进行活化和非活化化学吸附的情况。

表2-5 在金属膜上的化学吸附速率 [17]

气体	非活化化学吸附	活化化学吸附	在0℃以下不发生化学吸附
H <sub>2</sub>	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Rh, Pt, Ba	—	Cu, Ag, Au, K, Zn, Cd, Al, In, Pb
CO	与H <sub>2</sub> 相同	Al	Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag, K
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	与H <sub>2</sub> 相同, 再加上Cu, Au	Al	与CO相同
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	与H <sub>2</sub> 相同, 再加上Cu, Au	Al	与CO相同, 但K除外
O <sub>2</sub>	除Au外所有金属	—	Au
N <sub>2</sub>	W, Ta, Mo, Ti, Zr	Fe	与H <sub>2</sub> 相同, 但再加上Ni, Pd, Rh, Pt
CH <sub>4</sub>	—	Fe, Co, Ni, Pd	—

## § 2.4 定域吸附和吸附粒子的移动

均匀金属表面上的位能变化大致上是波浪式的, 如图2-7所示。在位能凹处的最低点(波谷), 吸附质分子与固体表面原子间的结合能 $q$ 最大, 这样的位置叫吸附位, 限制吸附分子进行位-位移动的能垒高度( $E_m$ )与结合能( $q$ )相比小得多, 所以在不到发生脱附的温度, 被吸附分子便在表面发生移动。虽则如此, 但在大部分时间内, 可移动的吸附分子都处在吸附位上, 因而化学吸附是定域的。即使温度很高, 吸附质可“自由地”移动, 但化学吸附仍然是定域的。温度很低时, 吸附分子的迁移几乎完全被抑制, 这时得到一个不动的吸附层。

吸附分子的可移动对催化作用十分有利，它使多孔性催化剂的表面得到充分利用，又使吸附分子相互接近，便于进行反应。

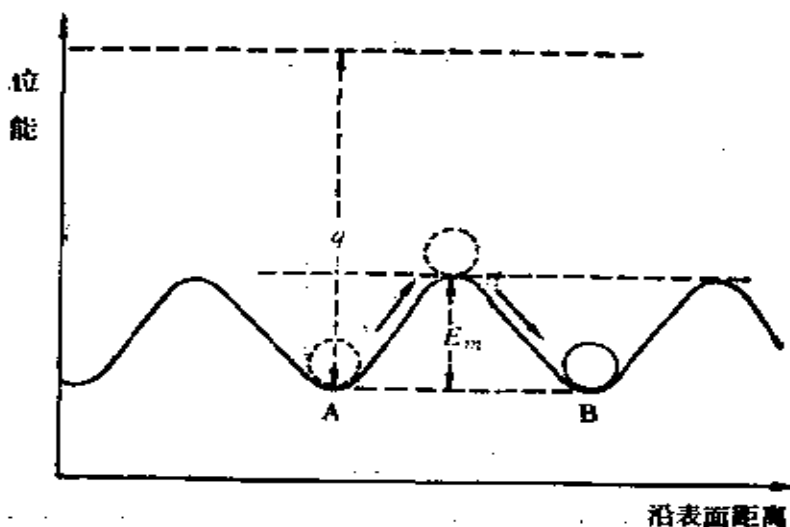


图 2-7 理想表面上的位能变化

## § 2.5 化学吸附热

(一) 化学吸附热与催化活性的关系 由于化学吸附本质上是一种化学反应，所以吸附热与活化能之间的关系也应类似于反应热与活化能间的关系。从位能曲线上得到：

$$E_d = E_a + q \quad (2.5-1)$$

式中  $q$  为化学吸附热， $E_a$  为化学吸附活化能， $E_d$  为脱附活化能。上式表明，脱附活化能等于吸附活化能和化学吸附热之和，对放热的化学吸附， $q$  取正值。图 2-8 的简化位能曲线表示了上述关系。

此图表明，吸附质分子吸收活化能  $E_a$  与表面形成过渡态，

然后转变为终态（吸附态）；当吸附物从表面脱附时也要吸收能量 $E_d$ 变为过渡态再回复到体系的始态。

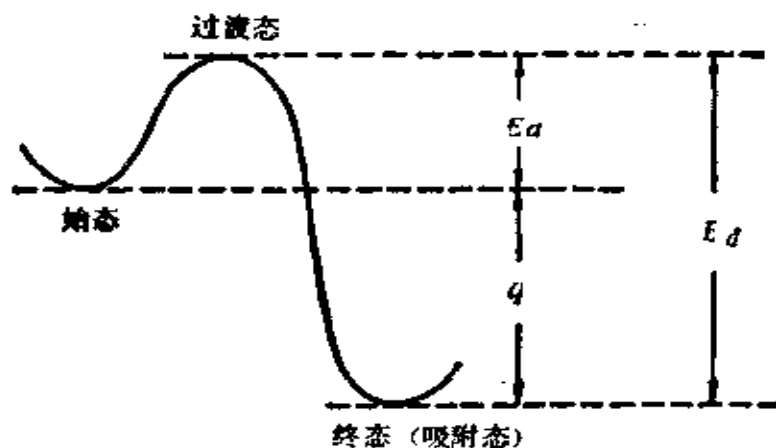


图 2-8 简化位能曲线

化学吸附热的大小表征着吸附键的强弱。吸附热大，表示吸附质分子与催化剂表面间形成的吸附键强，反之则弱。

Tanaka和Tamaru<sup>[18]</sup>将表征吸附键强度的吸附热与表征金属氧化物键强度的生成热作比较，发现两者呈线性关系。图 2-9 给出氧、乙烯、氨和氢等气体在各种金属表面上的起始吸附热 ( $q_0$ ) 与最高氧化物的标准生成热 ( $-\Delta H_f^\circ$ ) 之间的关系。实验结果可用下面的经验式表示：

$$q_0 (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = a [(-\Delta H_f^\circ) + 37] + 20$$

其中  $q_0$  为起始吸附热（表面覆盖度为 0 时的吸附热）； $a$  为常数，与被吸附气体的电负性有关； $-\Delta H_f^\circ$  为最高氧化物的生成热 ( $\text{kcal} \cdot \text{克原子金属}^{-1}$ )。因此，一气体在不同金属表面上的吸附热可按上式由气体的电负性（或  $a$  值）和  $-\Delta H_f^\circ$  近似算得，这一经验规律有力地表明，吸附气体与金属表面间形成的键具有化学键的性质，所以，氧吸附在金属表面所形成的键应

与体相金属氧化物的键相似。这就是人们称它为金属表面氧化物的原因。

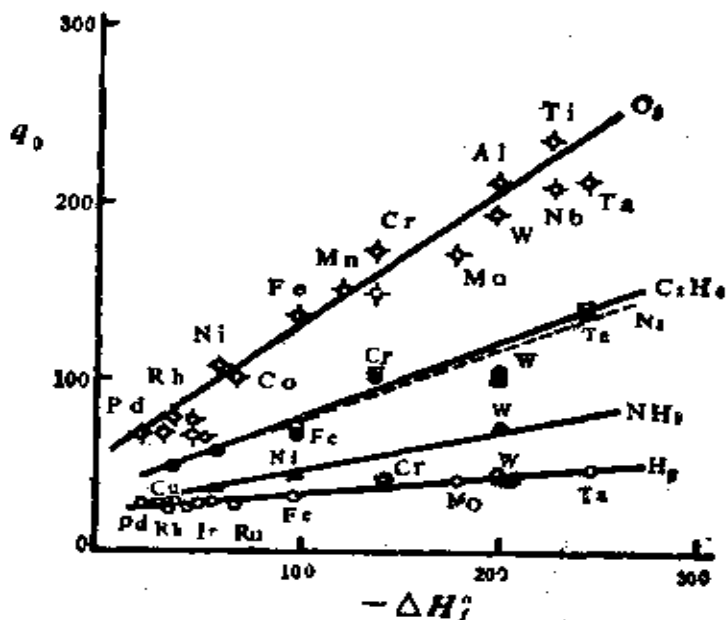


图 2-9 起始吸附热与金属最高氧化物的标准生成热之间的关系

由于吸附热表征吸附键的强度，所以吸附热与催化活性间有某种关联，但这种关联不是线性的，许多实验事实表明：最好的催化活性与反应分子的中等吸附强度相当。实验结果所得的图形可用图 2-10 示意。人们称它为火山形曲线，横坐标是表示吸附强度的参数，可以是起始吸附热，氧化物的生成热等。

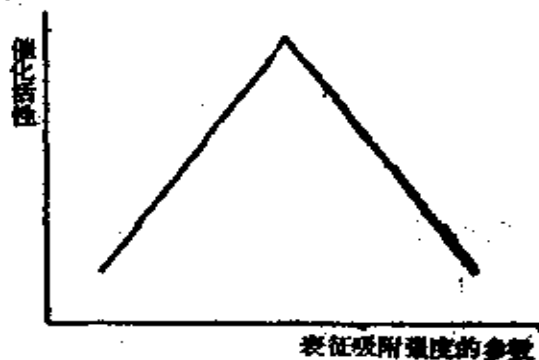


图 2-10 火山形曲线示意图

可以举吸附氮原子与氢结合成氨为例。若氮原子与金属表面形成的吸附键很强，那么

它就不可能与氢发生反应；若氮原子的吸附是如此微弱，以至

在表面上只有少数氮原子，那么合成氨的反应速率就非常缓慢。因此，中等的吸附强度才能得到最大的反应速率（最好的活性），这时大部分活性表面都吸附着氮原子，而其吸附键既不太强也不太弱。结果如图 2-11 所示<sup>[19]</sup>。图中左面的纵坐标是起始吸附热，由于吸附热随表面覆盖度变化，不是常数值，所以常用起始吸附热来表征吸附键强度，以避免因覆盖度不同而引起的复杂性。图中的横坐标表示过渡金属在周期表中所属的族数。由图看出，当由第 V 族金属逐步过渡到第 VII 族时，氮的起始吸附热下降，而反应速率通过最大值。反应速率沿 AB 增加，是

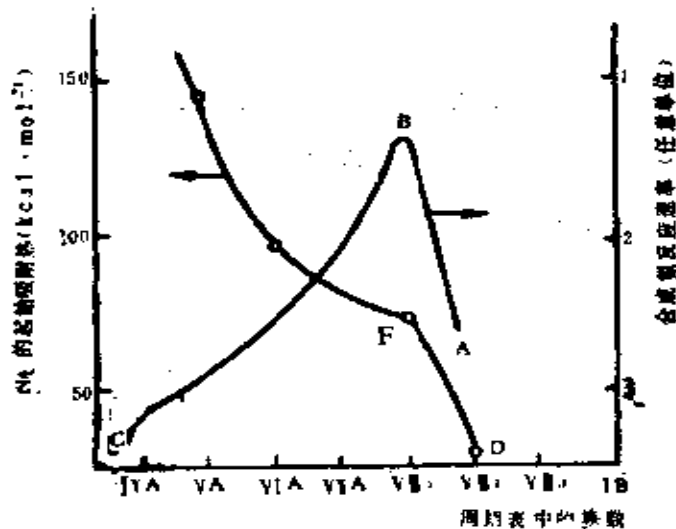


图 2-11 合成氨的反应速率以及氮的化学吸附强度与周期表中各族金属的关系

因氮原子的表面覆盖度增加，即吸附量沿 DF 线上升，反应速率沿 BC 下降，是因氮原子逐步变成强吸附。当起始吸附热为中等数值，即吸附强度为中等时，反应速率最大。实验表明，到 IV A 和 V A 族时，氮已经可以和这些金属形成稳定的化合物，所以不易与氢发生反应；VII 族金属作合成氨的催化剂活性最佳

(工业上就是用铁作催化剂)；在Ⅷ<sub>1</sub>和Ⅷ<sub>2</sub>族间的金属以原子态吸附氮的能力愈来愈弱，而在Ⅷ<sub>2</sub>和Ⅷ<sub>3</sub>间的金属，实际上不能化学吸附3价氮原子，因为它们的表面原子没有足够的未配对的电子与之结合。

根据催化作用的概念，合成氨的优良催化剂(Fe和Ru)也必定是氨分解的优良催化剂，结果如图2-12所示。它也是一条火山形曲线。图中纵坐标的反应速率是以Ru的反应速率作比较标准。横坐标是金属最高氧化物的生成热，用它代表吸附键强度。对于合成氨，必须打破强键 $N \equiv N$  ( $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )才能形成 $\text{NH}_3$ 。钨能化学吸附氮且能有效地解离 $N \equiv N$ 键，但由于形成的氮化钨太稳定以致氮原子不能进一步与氢反应为 $\text{NH}_3$ ，所以钨不是合成氨的优良催化剂。同理，由于钨对氮吸附太强，在表面形成一个稳定的氮化钨表面相，所以钨不是氨分解的优良催化剂。Fe和Ru能化学吸附氮和解离 $N \equiv N$ 键，而且形成不太稳定的金属氮化物，所以是氨合成和分解的优良催化剂。图左面的Pt不能化学吸附氮和解离 $N \equiv N$ 键，所以不是优良的氨合成和分解的催化剂，这与铂氮化化合物的稳定性太差有关。

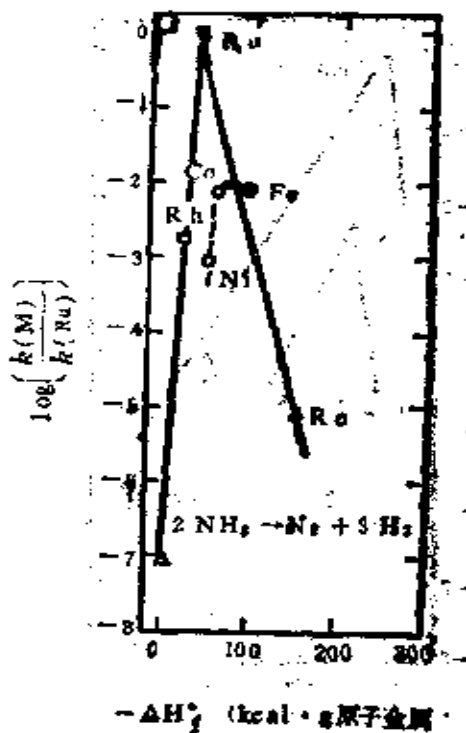
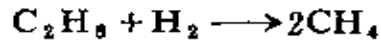
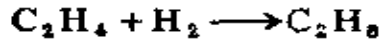


图 2-12 金属的催化活性与吸附温度间关系



对于在不同金属上乙烯加氢为乙烷以及乙烷与氢反应为甲烷的反应：



金属的催化活性与吸附强度间也呈火山形曲线，结果如图2-13和图2-14所示。

实验表明，氢在氧化物催化剂上的氧化反应，其反应速率的对数值与氧在氧化物上的起始吸附热呈线性关系，如图2-15所示<sup>[20]</sup>，它尤如火山型的右半面。因此，在催化氧化反应中，吸附热的大小对比较催化活性的高低具有重要的参考价值。

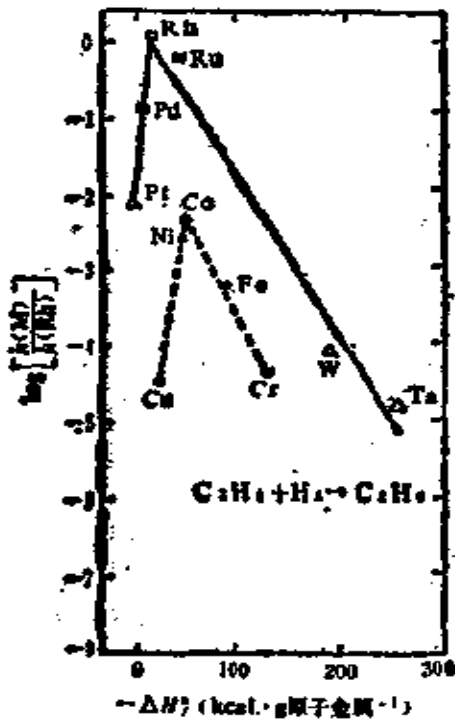


图 2-13 金属的催化活性与吸附强度间关系

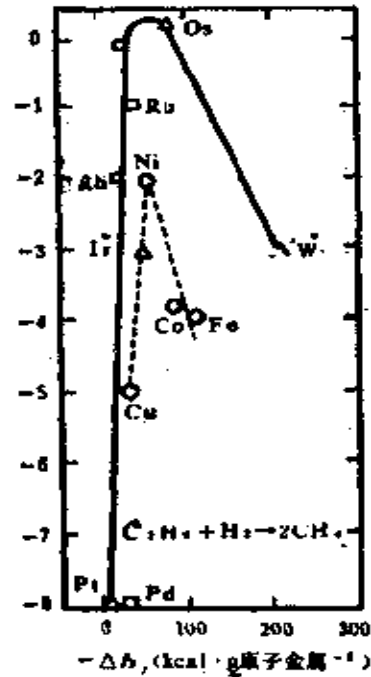


图 2-14 金属的催化活性与吸附强度间的关系

## (二) 积分吸附热和微分吸附热

吸附热可用积分吸附

热和微分吸附热表示。对于整个吸附过程来说，在催化剂表面上恒温地平均地吸附一摩尔气体时放出的热量叫积分吸附热。通常，气体分子首先吸附在固体表面最活性的部位，这时放出的热量多，随着覆盖度增加，后来的分子只能吸附在较不活性的

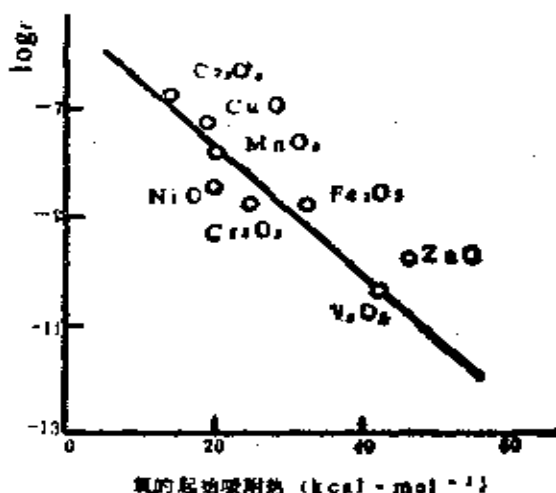


图 2-15 氢的氧化活性与氧的吸附热关系

位置上，这时放出的热量减少，所以积分吸附热是在整个吸附过程中热量变化的平均结果。在吸附过程的某一阶段，如果吸

附量改变  $dn$ ，此时放出的热量为  $dq$ ，则  $\left(\frac{\partial q}{\partial n}\right)_T = q$ ，并称  $q$  为

某吸附量时的微分吸附热。微分吸附热随表面覆盖度  $\theta$  变化，积分吸附热实际上是各种不同覆盖度下微分吸附热的平均值。上面提到的起始吸附热是覆盖度为零 ( $\theta = 0$ ) 时的微分吸附热。

在文献中还经常出现等量吸附热 ( $q_{eq}$ ) 的名称，它与微分吸附热的关系为：

$$q_{eq} = q + RT \quad (2.5-2)$$

由于在常温下， $RT$  与  $q$  相比小得多，因而可忽略两者的差别。

吸附热可用量热法直接测定，也可通过吸附等温线用 Clausius-Clapeyron 方程计算得到，还可用色谱法测定[21-22]。图2-16b是测量氢在钨丝上的微分吸附热的装置。在

圆筒形安瓿瓶的轴上，装一根拉紧的钨丝，该钨丝预先在高真空下通电加热进行脱气，然后冷却至室温。通入极少量体积的氢气，吸附时放出的热量使钨丝温度升高 $dT$ ，此数值可由测量钨丝的电阻变化以及电阻温度系数求得。从 $dT$ 和钨丝的比热可算得放出的热量 $dq$ ，再换算到一摩尔气体的量，就得到微分吸附热。结果如图2-16a所示。由图看出，微分吸附热随表面覆盖度变化，其值由自由表面（ $\theta = 0$ ）的 $45\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降到完全吸附时（ $\theta = 1$ ）的 $15\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

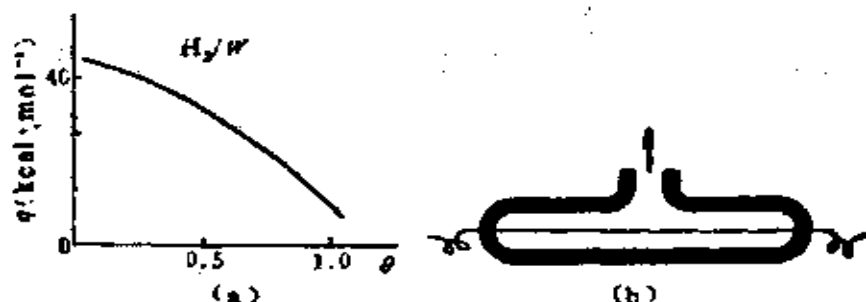
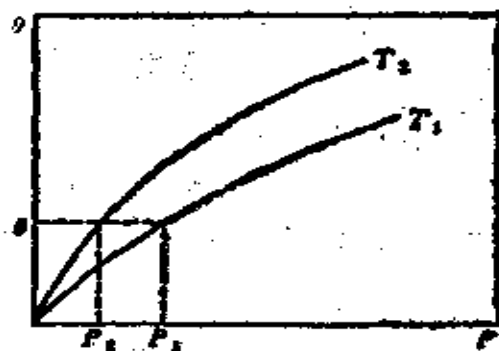


图 2-16 吸附热测定仪及其结果

Gravella<sup>[23]</sup>介绍了测定吸附热的各种量热计，其中包括适用于反应条件下进行动力学研究的量热技术。

用Clausius-Clapeyron方程从吸附等温线计算等量吸附热的方法为：先由实验测得不同温度时的吸附等温线，结果如图2-17所示。纵坐标为覆盖度 $\theta$ ，它等于 $\frac{V}{V_m}$ ， $V_m$ 是饱和



吸附量， $V$ 是吸附平衡时的吸附量，两者均可由实验测得。在某一固定的吸附量（即 $\theta$ 为一

定)画一水平线与等温线相交,分别在两条等温线上读出吸附平衡时的气体压力 $P_1$ 、 $P_2$ ,将此代入Clausius-Clapeyron方程

$$q_{\text{等}} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right), \quad (2.5-3)$$

的积分式:

$$\log P_2 - \log P_1 = q_{\text{等}} (T_2 - T_1) / 2.303RT_1T_2$$

即可算得在指定覆盖度下的等量吸附热 $q_{\text{等}}$ .对不同覆盖度下获得的 $q_{\text{等}}$ 作图,就可得到吸附热随覆盖度变化的关系曲线.

如果是非活化的化学吸附,根据(2.5-1)式:

$$E_d = E_0 + q$$

由于吸附活化能为零,故脱附活化能等于吸附热 $q$ .对于这类吸附,可在不同温度下测出脱附速率,然后用Arrhenius方程: $k_d = k_0 e^{-E_d/RT}$ 求出脱附活化能 $E_d$ ,它在数值上就等于吸附热 $q$ .实验表明,脱附活化能近似等于等量吸附热[24].

可用热力学方法导出(2.5-2)和(2.5-3)式[25].设表面相由 $n_A$ 摩尔的吸附剂和 $n_1$ 摩尔的吸附质组成.已知化学位是温度、压力和组成的函数,对表面相的吸附质,其化学位 $\mu_1$ 的全微分为:

$$d\mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma} d\Gamma$$

式中 $\Gamma = \frac{n_1}{n_A}$ ,代表吸附量; $\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = -\bar{S}_1$ , $\frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \bar{V}_1$ .因根据(1.1-2)式 $dG = -SdT + VdP$ ,在恒压下得:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

$$\text{因此 } \frac{\partial \mu_1}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right) = \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\bar{S}_1$$

同理，在恒温下得：

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V$$

$$\text{因此 } \frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial G}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{\partial G}{\partial P} = \bar{V}_1$$

将上述结果代入后得：

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dP + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma} \right)_{T, P} d\Gamma$$

式中 $\mu_1$ 是在温度 $T$ 时表面相中吸附质1的化学位； $P$ 为气体吸附质的平衡压力； $\bar{S}_1$ 和 $\bar{V}_1$ 分别是表面相中吸附质的偏微摩尔熵和体积。平衡时，表面相中吸附质的化学位 $\mu_1$ 与气相吸附质的化学位 $\mu_g$ 相等：

$$\mu_1 = \mu_g$$

由于  $d\mu_1 = d\mu_g$

$$\text{所以 } -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dP + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \Gamma} \right)_{T, P} d\Gamma = -S_g^* dT + V_g^* dP$$

式中 $S_g^* = S_g/n_g$ ， $V_g^* = V_g/n_g$ ，当吸附量 $\Gamma$ 不变时， $d\Gamma = 0$ ，因而上式变为：

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\Gamma} = \frac{(S_g^* - \bar{S}_1)}{V_g^* - \bar{V}_1}$$

在常压下，把吸附质看作是理想气体，则 $V_g^* \gg \bar{V}_1$ ， $V_g^* = \frac{RT}{P}$ ，

代入上式后，得

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma} = \frac{S_g^* - \bar{S}_1}{RT} = \frac{H_g^* - \bar{H}_1}{RT^2}$$

因平衡时  $T(S_g^* - \bar{S}_1) = (H_g^* - \bar{H}_1)$ ，定义等量吸附热：

$$q_{\text{等}} = H_2^{\text{m}} - \bar{H}_1$$

于是得 (2.5-3) 式:

$$q_{\text{等}} = \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma} RT^2$$

在恒温下用卡计测吸附热时, 将整个卡计体系置于一恒温浴中, 此时, 转移给恒温浴中的总热量就是吸附热。对恒容体系,  $V_g$ 、 $V$ 、 $n_A$  都是常数, 若测量时没有外加的  $PdV$  功, 则根据热力学第一定律:

$$dQ_{V_g, V, n_A, T} = d(E_g - E) = E_g^{\text{m}} dn_1 - \left( \frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{V_g, V, n_A, T} dn_1$$

或 
$$q = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{V_g, V, n_A, T} = E_g^{\text{m}} - \left( \frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{V_g, V, n_A, T}$$

式中  $q$  是微分吸附热。由于

$$q_{\text{等}} = H_2^{\text{m}} - \bar{H}_1 = E_g^{\text{m}} + PV_g - \left[ \frac{\partial(E + PV)}{\partial n_1} \right]_{n_A, T}$$

对理想气体,  $\frac{\partial(PV)}{\partial n_1}$  可略去, 因而得 (2.5-2) 式:

$$q_{\text{等}} = q + RT$$

微分吸附热或等量吸附热一般随表面覆盖度增加而下降。图2-18给出氢在不同金属膜上的吸附热随覆盖度变化的曲线。由图看出, 吸附热随覆盖度变化的方式比较复杂, 不过已从实验数据归纳出三种类型: (1) 吸附热不随覆盖度变化, 这是理想情况, 实验遇到的很少; (2) 吸附热随覆盖度线性下降, 可用公式  $q = q_0 - \alpha\theta$  表示, 式中  $q_0$  为覆盖度为零时的吸附热, 常称起始吸附热; (3) 吸附热随覆盖度的增加而呈对数式下降, 即  $q = q_m - \beta \ln \theta$ 。

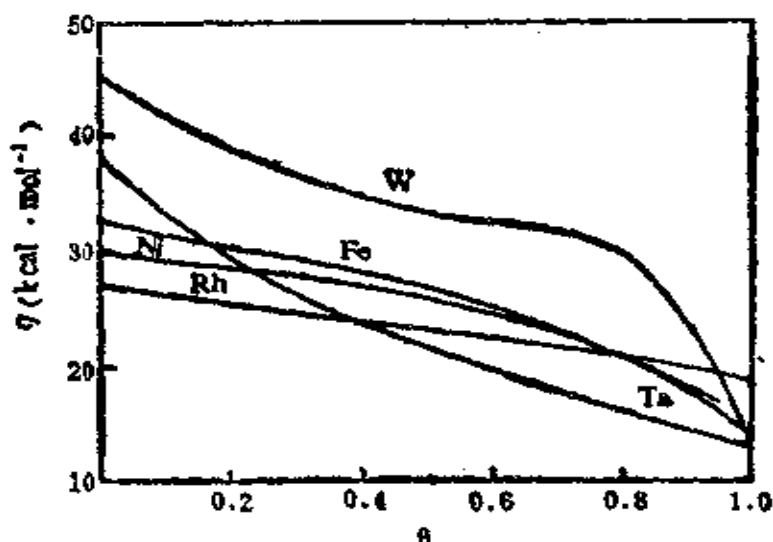


图 2-18 氢在不同金属膜上的吸附热与覆盖度关系曲线

吸附热随覆盖度增加而减少的原因有多种，但起决定因素的是催化剂表面的不均匀性，表面上首先被吸附的是那些活性高因而吸附热也大的吸附位。近年来用单晶研究表明<sup>[26]</sup>，在每一晶面上有若干个不同类型的吸附位，这些吸附位按吸附热递减次序逐一被吸满，而对每一种类型的吸附位，其吸附热与覆盖度无关。这就表明，吸附热随覆盖度降低的最可能的解释是由于表面的不均匀性所引起的。另一因素是已被吸附的质点间净的相互排斥作用，因为分子在一个位置吸附后，它对将要占据邻位的分子产生净排斥作用，所以随着覆盖度增加，吸附热下降。看来，这个因素不是主要的。

在多相催化研究中，常将吸附热随覆盖度的变化作为表面均匀和不均匀的标志。如果吸附热不随表面覆盖度变化，则认为催化剂表面是均匀的，表面上所有吸附位处于相同的能量状态；如果吸附热随覆盖度 $\theta$ 作线性变化，则吸附位的数目按吸附热的大小作线性分布；如果吸附热随覆盖度作对数式变

化, 则吸附位的数目按吸附热的大小作指数分布。为此, 常把吸附热随覆盖度变化图 ( $q-\theta$ 图) 称为表面能谱图, 用以表征吸附位按能量高低分布的状况。

用热脱附法研究表面的不均匀性, 或表面能量分布的不均匀性非常有效, 将在第八节讨论。

(三) 吸附热的计算 Eyring等<sup>[27]</sup>采用量子力学方法计算吸附热。这种处理包括三种类型的吸附键: 纯离子键、纯共价键和混合型键。以M-S代表吸附键, M代表金属原子, S代表吸附原子。键的本征函数 $\psi$ 可表示为:

$$\psi = C_i\psi_i + C_c\psi_c$$

式中 $\psi_i$ 和 $\psi_c$ 分别代表理想离子键和理想共价键的本征函数,  $C_i$ 和 $C_c$ 均为常数。解波动方程

$$H\psi = E\psi$$

可得到离子性成分 $C_i^2$ 的表式为:

$$\frac{1}{C_i^2} = 1 + \frac{(E - H_{ii})}{(E - H_{cc})} \quad (2.5-4)$$

式中 $H$ 是总哈密顿算符,  $E$ 为键能,  $H_{ii}$ 和 $H_{cc}$ 分别代表纯离子键和纯共价键的键能, 可表示为:

$$H_{ii} = \int \psi_i H \psi_i dv$$

$$H_{cc} = \int \psi_c H \psi_c dv$$

式中 $dv$ 表示体积元。

精确计算 $H_{ii}$ 和 $H_{cc}$ 还存在不少困难。Eyring等采用半经验方法从下面三式分别计算 $H_{cc}$ ,  $H_{ii}$ 和 $C_i^2$ :

$$H_{cc} = \frac{1}{2} \left[ D(M-M) + D(S-S) \right] \quad (2.5-5)$$

式中 $D(M-M)$ 之值可以从金属的升华潜热( $\lambda$ )算得。对



面心立方金属，每一个原子具有12个最紧邻的原子，由于每一个键（M—M）涉及两个原子，所以作为较好的近似，单键键能  $D(M-M)$  为：

$$D(M-M) = \frac{2}{12}\lambda = \frac{1}{6}\lambda$$

对体心立方金属，也采用上式计算。

$$H_{ii} = A - I + \frac{e^2}{4r_{MS}} \quad (2.5-6)$$

式中  $A$  为原子  $S$  的电子亲和势， $I$  为  $M$  原子的电离势。当金属放出一个电子给吸附原子而形成离子键时，所放的能量等于  $A - I$ ，但必须再加一库仑项  $\frac{e^2}{4r_{MS}}$ （ $e$  为电子电荷）才等于纯

离子键的键能  $H_{ii}$ 。

$$C_i^2 = \frac{\mu}{er_{MS}} \quad (2.5-7)$$

式中  $\mu$  为表面偶极距的大小； $r_{MS}$  是键长。

将算得的  $H_{cc}$ ， $H_{ii}$ ， $C_i^2$  值代入 (2.5-4) 式便得键能  $E(M-S)$ ，此即化学吸附热。表2-6列出实验值和计算值以资比较。

表 2-6 化学吸附热的实验值和计算值 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

体 系	实 验 值	计 算 值
$\text{H}_2$ 在 $\text{W}$ 上	188	239
$\text{H}_2$ 在 $\text{Fe}$ 上	134	84
$\text{H}_2$ 在 $\text{Ni}$ 上	126	75
$\text{O}_2$ 在 $\text{W}$ 上	812	310
$\text{O}_2$ 在 $\text{Pt}$ 上	293	226
$\text{N}_2$ 在 $\text{W}$ 上	398	444
$\text{N}_2$ 在 $\text{Ta}$ 上	586	410

这个计算方法的缺点是要用到两个不确定的值 $\mu$ 和 $r_{MS}$ ，但是在个别场合，例如氢在钨上的吸附， $c^2$ 值很小，因而问题不大。

近年来采用键能键级模型计算吸附热取得较为满意的结果<sup>[28]</sup>。由于吸附质在金属的不同晶面上吸附时产生的化学吸附热不同，所以应考虑表面轨道的几何形状对吸附作用的影响。该模型认为，在化学吸附过程中，键能随化学键键级变化，这种变化已为光谱实验证实。该方法的要点是：(1) 对于吸附质-吸附剂键，假定键能和键级之间成线性关系，(2) 表面轨道的几何形状由配位场理论测知，根据 Engel-Brewer 规则，面心立方金属点阵中金属原子的电子构型是  $d^{n-3}sp^2$ ，其中  $n$  是外层电子数。(3) 假定成键电子均等分配在所有相关的  $s$ ， $p$  和  $d$  轨道中，同时必须保证电子（或化学键）的守恒。

可以举氢在 (1 1 1) 铂面上的化学吸附为例。铂是面心立方晶体，铂原子的基态具有  $(5d)^9(6s)^1$  电子构型，而在面心立方金属点阵中铂原子具有  $(5d)^7(6sp^2)$  构型。对于 (1 1 1) 面，有两种不等价的成键位置  $e_g$  和  $t_{2g}$ 。两个相邻的  $t_{2g}$  位置有利于氢分子的作用，通过使用有效的成键电子，H-H 键伸长并形成 Pt-H 键。这个络合物可以解离，产生的吸附原子氢扩散到  $e_g$  位置上，该位置有利于原子的化学吸附。

吸附态的结合能是：

$$V = D_{H_2} - 2E_{Pt-H,S} - E_{H_2,S} + \Delta E_{Pt-Pt} \quad (2.5-8)$$

其中  $D_{H_2}$  是  $H_2$  (气) 的解离能 =  $103.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta E_{Pt-Pt}$  是断 Pt-Pt 键所需的能量， $E_{Pt-H,S}$  是吸附氢原子与金属的结合能， $E_{H_2,S}$  是  $H_2$  分子吸附在表面上的能量。从键能键长关系知：

$$E_{H_2} = 103.2n_{H_2}$$

$$E_{H_2} = E_{H_2.S} n_{H_2}^x \quad (\text{其中 } x \approx 1)$$

$$E_{Pt-H} = E_{Pt-H.S} n_{Pt-H}$$

$$\Delta E_{Pt-Pt} = 43.6(n_{Pt-H} - 0.600) \quad n_{Pt-H} > 0.600$$

$$\Delta E_{Pt-Pt} = 0 \quad n_{Pt-H} \leq 0.600$$

其中  $n$  是相应的键级，已知  $E_{Pt-H.S}$  为  $67 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，化学键的守恒需满足：

$$n_{Pt-H} = 1 - n_{H_2}$$

因此，从键级或键长就可由 (2.5-8) 式算得  $V$ 。

下面给出解离化学吸附热的实验值 (括号内,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 与键能键级模型的计算值：

$H_2/Pt$ (1 1 1)	130 (130)
$H_2/W$ (100)	134.7 (134.7)
$O_2/Pt$ (111)	285 (268)
$O_2/Ni$ (111)	477 (448)
$CO/Pt$ (111)	117 (117)

两者符合得相当好。该方法的主要缺点是在计算气体——表面键能时用了单键键能值，这就意味着在化学吸附时形成一个定域的“表面分子”。而该模型的优点是给出了相互作用的位能与键级或键长的函数关系，并考虑了表面轨道几何构型。

## § 2·6 吸附等温式

将一定量的气体放到盛有经过脱气处理的固体催化剂的抽空容器中，当吸附达平衡时，一部分气体吸附在表面上，另一部

分仍留在气相中。我们称恒温时气体在固体表面上的吸附量与其平衡压力间的关系为吸附等温式。如果固体是非多孔性的，而实验温度远高于气体的沸点温度，则吸附等温式通常具有如图2-19所示的形状。

气体在固体上的吸附量通常以单位重量的吸附剂（或固体催化剂）所吸附气体的体积（ $V$ ）来表示，单位是 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附体积一般是换算到标准状态。图中的纵坐标 $\theta$ 是表面覆盖度，它与吸附量 $V$ 的关系为：

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (2.6-1)$$

式中 $V$ 是在给定压力下的吸附量， $V_m$ 是饱和吸附量。

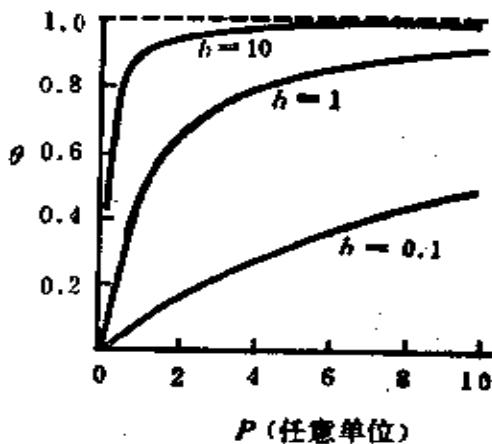


图 2-19 具有不同 $b$ 值时的Langmuir 吸附等温线

**（一）Langmuir吸附等温式** Langmuir在单分子层吸附理论的基础上建立了气体平衡压力与吸附量（或表面覆盖度）的数学关系，解释了实验测得的吸附等温线。这个理论的基本假设为：

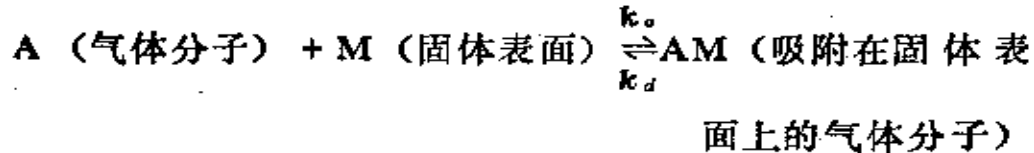
- （1）固体表面是均匀的，因此，它对所有分子吸附的机会都相等，而且吸附热以及吸附和脱附活化能与表面覆盖度无关。
- （2）每个吸附位置只能吸附一个气体分子，而且吸附分子之间没有相互作用。
- （3）吸附只进行到单分子层为止（如图2-20所示）。



图 2 20 单分子吸附层示意图

(4) 吸附平衡是动态平衡，即达到平衡时吸附速率和脱附速率相等。

吸附平衡可用下式表示：



我们知道，吸附速率是随表面覆盖度的增加而减少。表面覆盖度除用吸附量定义 ( $\theta = \frac{V}{V_m}$ ) 外，还可定义为  $\theta = \frac{N}{N_s}$ ，

其中  $N_s$  为单位表面上总的吸附位数， $N$  为单位表面被吸附气体占有的吸附位数，即覆盖度代表单位表面上被气体吸附的位置数在总吸附位数中占的分数。显然，气体吸附的速率一方面与单位表面的空位数  $N_s - N = N_s (1 - \theta)$  成正比，另外还与气体的平衡压力成正比。平衡压力越高，表示撞到单位固体表面上的气体分子数越多，因而吸附速率越大。根据质量作用定律，单位时间单位表面上的吸附速率：

$$\text{吸附速率} = k_a (N_s - N) P_A = k_a N_s (1 - \theta) P_A$$

其中  $k_a$  是指定温度下的吸附速率常数。

单位时间单位表面上被吸附气体的脱附速率与已被吸附的位置数  $N = N_s \theta$  成正比，即：

$$\text{脱附速率} = k_d N = k_d N_s \theta$$

其中  $k_d$  是指定温度下的脱附速率常数。

在吸附过程中，随着表面覆盖度增大，吸附速率逐渐减少，脱附速率逐渐增加，当吸附速率等于脱附速率时，达到了吸附平衡，此时：

$$k_a N_s (1 - \theta) P_A = k_d N_s \theta$$

整理后得:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P_A$$

将Arrhenius公式  $k_a = k_a^\circ e^{-E_a/RT}$ ,  $k_d = k_d^\circ e^{-E_d/RT}$  以及  $E_d - E_a = q$  代入上式, 得

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left( \frac{k_a^\circ}{k_d^\circ} \right) e^{q/RT} \cdot P_A \quad (2.6-2a)$$

$$b = \frac{k_a}{k_d} = \left( \frac{k_a^\circ}{k_d^\circ} \right) e^{q/RT} = b_0 e^{q/RT} \quad (2.6-3)$$

式中  $b$  称为吸附平衡常数。由上式看出,  $b$  与吸附热  $q$  呈指数关系, 由于吸附热的大小表征着气体分子的吸附强度, 故  $b$  值的大小亦反映了气体分子吸附的强弱。若  $b$  值大, 则平衡向右移, 此时 A 是强吸附。

(2.6-2a) 式又可写成:

$$\theta = \frac{bP_A}{1+bP_A} \quad (2.6-2b)$$

这就是著名的Langmuir吸附等温式。由于  $\theta = \frac{V}{V_m}$ , 所以根据吸附量可作出  $\theta \sim P$  图。也可把上式写成:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{bP_A}{1+bP_A} \quad (2.6-4)$$

或

$$\frac{P_A}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_A}{V_m} \quad (2.6-5)$$

以  $\frac{P_A}{V}$  对  $P_A$  作图应得一直线, 从直线的斜率可求出单分子层的饱和吸附量  $V_m$ , 由截距和  $V_m$  可求出  $b$ 。图2-21给出重氢在石

墨-碱金属络合物 $C_{24}Rb$ 上的吸附等温线，它符合 Langmuir 等温式 (2.6-4) 和 (2.6-5) [29]。

如果有两种气体 A 和 B 同时发生吸附，且各占一个位置，

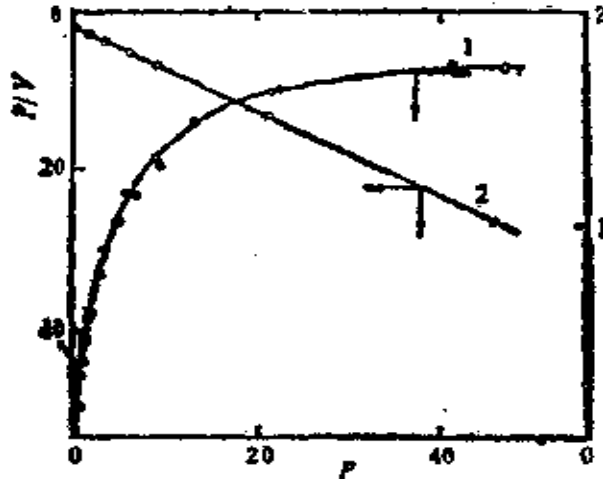


图 2-21  $C_{24}Rb-D_2$ 体系在113K的吸附和脱附曲线

(1)  $P$ 对 $V$ 图:  $\circ$ 吸附,  $\bullet$ 脱附; (2)  $\frac{P}{V}$ 对 $P$ 图

则表面上的总吸附位数应等于空位数和各种分子的吸附位数之和。表面没被覆盖的空位数为  $N_S (1 - \theta_A - \theta_B)$ ，其中  $\theta_A$  和  $\theta_B$  分别表示被 A 和 B 覆盖的吸附位分数，所以任一组分的吸附速率为：

$$r_a^A = k_a^A N_S (1 - \theta_A - \theta_B) P_A$$

$$r_a^B = k_a^B N_S (1 - \theta_A - \theta_B) P_B$$

脱附速率为：

$$r_d^A = k_d^A N_S \theta_A$$

$$r_d^B = k_d^B N_S \theta_B$$

其中  $P_A$  和  $P_B$  分别是组分 A 和 B 的分压， $k_a^A$ ， $k_a^B$ ， $k_d^A$ ， $k_d^B$  假定是与表面覆盖度  $\theta_A$  和  $\theta_B$  无关的速率常数。

根据平衡时吸附和脱附速率相等，得

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A P_A$$

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_B P_B$$

联立求解得：

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (2.6-6)$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (2.6-7)$$

如果有多种气体同时吸附，则应有：

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (2.6-8)$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (2.6-9)$$

从上式看出，在低压时，由于  $\sum b_i P_i \ll 1$ ，所以  $\theta_A$  与分压  $P_A$  成正比；但在高压下，由于  $b_A P_A \gg 1 + \sum_i b_i P_i$ （ $i$  表示除 A 外，包括所有被吸附的物质）， $\theta_A$  与分压  $P_A$  无关，此时表面被 A 所饱和。

与 Langmuir 模型发生偏离的情况分两种：（1）表面是均匀的，但不是一个分子只占一个吸附位，这时要考虑几何因素修正；（2）由于表面不均匀或吸附分子间存在相互作用，引起吸附位的位能随覆盖度改变，因而要考虑能量因素修正。

先讨论几何修正。如果吸附分子在表面上不只占据一个吸附位，如乙烯在低温镍上的缔合吸附，2 个碳原子与表面相邻的 2 个镍原子键合。要导出双位吸附等温式，首先要找出相邻双空位数与覆盖度  $\theta$  间的关系。为此，设每一吸附空位有  $z$  个



相邻的位置，对混乱分布来讲，每一个位置空着的几率是  $(N_s - N) / N_s$ ，所以任何一个指定空位具有的空邻位的平均数是  $z (N_s - N) / N_s$ ，由于空位总数为  $(N_s - N)$ ，而每一个空位具有的空邻位数为  $z (N_s - N) / N_s$ ，所以相邻双空位的平均数是  $\frac{1}{2} z (N_s - N)^2 / N_s$ ，系数  $\frac{1}{2}$  的引入是由于对每一双空位重复计算了二次。由此可得吸附速率为：

$$\frac{k_a P \left( \frac{z}{2} \right) (N_s - N)^2}{N_s}$$

一个吸附分子脱附后留下二个空位，所以吸附分子数为  $\frac{N}{2}$ 。脱附速率为  $k_d N / 2$ ，平衡时：

$$\frac{k_a P \left( \frac{z}{2} \right) (N_s - N)^2}{N_s} = \frac{k_d N}{2}$$

或

$$P = \frac{b\theta}{z(1-\theta)^2}$$

如果是解离吸附，则吸附分子先进行双位吸附，然后解离为两个碎片，每一碎片占据一个吸附位。这两个碎片可以是等同的，如同核双原子分子氢的化学吸附，也可以是不等同的，如氮的化学吸附产生吸附氢原子和吸附自由基  $\text{-NH}_2$ 。如果吸附层是完全不移动的，那么就上面双位占满的情况一样。然而，吸附碎片通常是移动的，吸附分子的脱附涉及两个吸附原子重新组合为分子。因此，脱附速率正比于  $\frac{1}{2} N \left( \frac{N}{N_s} \right)$ ，其中  $\frac{N}{N_s}$  是在一个空位找到一个吸附原子的几率， $N$  是平衡时吸

附原子占据的位置数。平衡时：

$$\frac{k_a P z (N_s - N)^2}{2 N_s} = \frac{k_d N^2}{2 N_s}$$

或 
$$\frac{N}{N_s - N} = \left( \frac{k_a}{k_d} P z \right)^{1/2}$$

由于  $\theta = \frac{N}{N_s}$ ，故上式变为：

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = P^{1/2} (bz)^{1/2} \quad (2.6-10)$$

若以  $\frac{\theta}{1 - \theta}$  对  $P^{1/2}$  作图，应得一直线，氢在镍表面上的吸附是解离吸附的一个实例，如图 2-22 所示<sup>[30]</sup>。

上式经整理后，得

$$\theta = \frac{(bz)^{1/2} P^{1/2}}{1 + (bz)^{1/2} P^{1/2}}$$

由于  $\theta = \frac{V}{V_m}$ ，故上式又可写成：

$$\frac{P^{1/2}}{V} = \frac{1}{V_m (bz)^{1/2}} + \frac{P^{1/2}}{V_m} \quad (2.6-11)$$

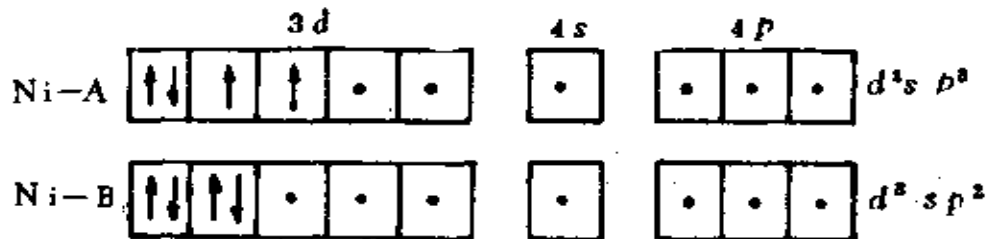


图 2-22 氢在镍表面上的吸附等温线

由此可见，我们可以直接从Langmuir等温线求出组成吸附位的原子数。如果一个分子吸附在一个表面原子的吸附位上，则  $\frac{P}{V} \sim P$  图为一曲线，说明是单位吸附，如果一个分子吸附后解

离为二部分,分别与相邻的二个表面原子连结,则 $\frac{\sqrt{P}}{V} \sim \sqrt{P}$ 图或 $\frac{\theta}{1-\theta} \sim \sqrt{P}$ 图为直线,说明是双位吸附。

下面考虑能量因素修正,不是所有的吸附都遵守Langmuir等温式,有许多原因,但最重要的一点是关于所有吸附位在能量上相等这一假设实际上是不真实的,前已指出,随着覆盖度增加,吸附热将按线性或对数规律减少,这就表明,各种类型吸附位在能量上不相等,反应分子总是先吸附在最活性的位置上,因此,吸附热随覆盖度变化这一事实应加以考虑,下面从实验出发,考虑表面不均匀性,修正Langmuir吸附等温式。

### (二) ФРУМКИН-ТЕМКИН(简称Ф-Т)吸附等温式

推导Langmuir等温式时曾假定吸附热与表面覆盖度无关,这只是反映了一部分实验结果,有些吸附体系,如氢在钨丝上的化学吸附,吸附热随覆盖度的增加而线性下降,如图2-23所示,可用下式表示:

$$q = q_0 - a\theta \quad (2.6-12)$$

其中 $q_0$ 是当 $\theta = 0$ 时的微分吸附热。将上式代入(2.6-2a)式,得

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 e^{(q_0 - a\theta)/RT} \cdot P$$

其中  $b_0 = \frac{k_a^0}{k_d^0}$

将前式两边取对数经整理后得:

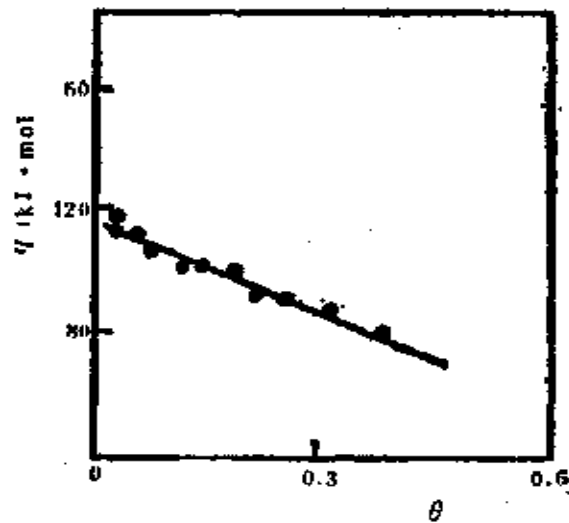


图2-23 氢在钨丝上的吸附热与覆盖度的关系

$$\theta = \frac{RT}{a} \ln \frac{(1-\theta)}{\theta} + \frac{RT}{a} \ln P + \frac{RT}{a} \ln b_0 + \frac{q_0}{a}$$

或 
$$\theta = A \left[ \ln \frac{(1-\theta)}{\theta} + \ln BP \right]$$

其中  $A = \frac{RT}{a}$ ,  $\ln B = \ln b_0 + \frac{q_0}{RT}$ , 在一定温度时,  $A, B$  均为

常数。在中等覆盖度时,  $\ln \frac{(1-\theta)}{\theta}$  的数值很小, 可略去不计, 则得到下面的等温式:

$$\theta = A \ln BP$$

(2.6-13)

此式常称为 ФРУМКИМ-ТЭМКИН 吸附等温式。氢在不同温度的钨丝上的吸附符合此等温式, 如图 2-24 所示:

(三) Freundlich 吸附等温式 如果吸附热随覆盖度增加成对数规律下降, 即

$$q = q_m - \beta \ln \theta$$

(2.6-14)

代入 (2.6-2a) 式后, 得

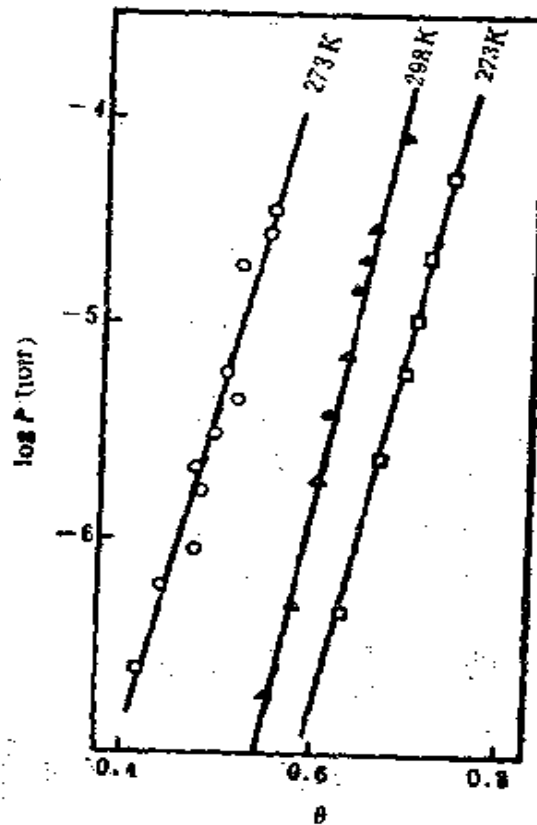


图 2-24 在不同温度下氢在钨丝上吸附的  $\Phi-T$  等温线

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 e^{(q_m - \beta \ln \theta) / RT} \cdot P$$

等式两边取对数，得

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln b_0 P + \frac{q_m - \beta \ln \theta}{RT}$$

由于  $q_m \gg RT$ ，故在较宽的  $\theta$  值范围内：

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} \ll \frac{q_m - \beta \ln \theta}{RT}$$

因而有：

$$\ln b_0 P = \frac{\beta \ln \theta - q_m}{RT}$$

经整理得：

$$\theta = b_0^{RT/\beta} e^{q_m/\beta} \cdot P^{RT/\beta}$$

或 
$$\theta = A' P^{1/n} \quad (2.6-15)$$

其中  $A' = b_0^{RT/\beta} e^{q_m/\beta}$ ， $n = \frac{\beta}{RT}$ ， $A'$  和  $n$  在一定温度时均

为常数。通常  $1 < n < 10$ 。上式即 Freundlich 等温式。它隐含着吸附热随覆盖度增加而对数下降的关系。上式适用于  $\theta = 0.2 \sim 0.8$  之间的覆盖度范围，比 Langmuir 等温式适用的压力范围宽。

将  $\theta = \frac{V}{V_m}$  代入上式，并两边取对数，则得：

$$\log V = \log V_m A' + \frac{1}{n} \log P \quad (2.6-16)$$

将  $\log V$  对  $\lg P$  作图，若为一直线，则表明吸附体系符合 Freundlich 等温式。氢在钨粉上的吸附符合 (2.6-16) 式，如图 2-25 所示。

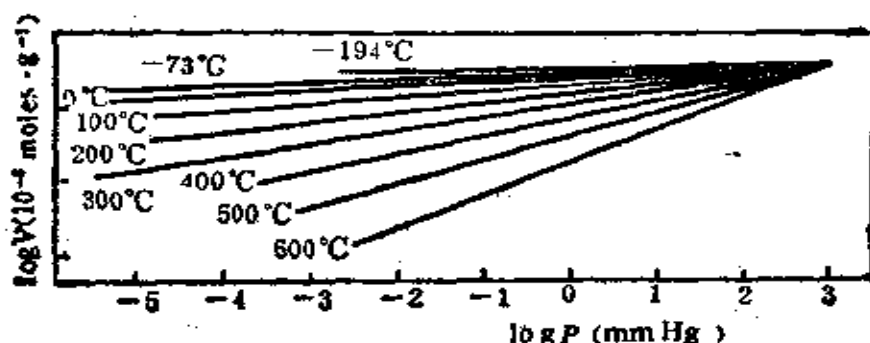


图 2-25 氢在钨粉上的吸附等温线

以上三种吸附等温式都是先通过实验数据证实为适用于一定分压范围的某些吸附体系的经验方程，然后根据各自的假定（吸附热与表面覆盖度的关系），可从动力学和统计力学的理论导得。三种不同等温式的吸附热与覆盖度的关系如图 2-26 所示。

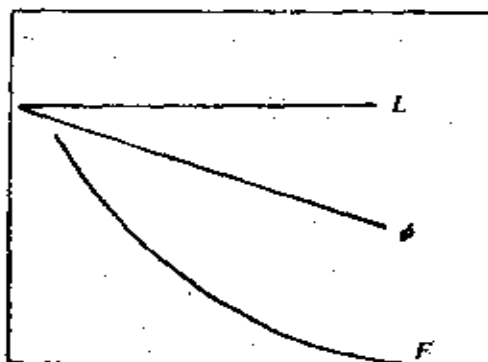


图 2-26 吸附热随覆盖度变化关系

应指出，L 和 F 等温式对物理吸附和化学吸附都适用，而  $\Phi$ -T 等温式只适用于单分子层的化学吸附。这可能是因为化学吸附时反应分子要吸附在活性位置上，而物理吸附则无这种限制，所以物理吸附的覆盖度一般比化学吸附的大。从引出  $\Phi$ -T 等温式的过程中看出，它只适用于中等或较小的覆盖度，这已被实验证实。

除了用实验数据（作  $\frac{P}{V} \sim P$ ,  $V \sim \ln P$ ,  $\log V \sim \log P$  图）判断吸附体系属于何种等温式外，从统计力学推导这些等温式

的过程中还看出：(1) 遵守  $F$  等温式要求  $\ln V$  与  $\ln P$  线性图的斜率和截距正比于热力学温度；(2) 遵守  $\Phi-T$  等温式要求  $\ln P \sim V$  线性图的斜率（只在中等覆盖度才严格呈线性）正比于热力学温度。有关这方面的细节，读者可参阅文献[31]。当然，若吸附体系服从  $L$  等温式，则  $\frac{P}{V} \sim P$  图的直线斜率是  $\frac{1}{V_m}$ ，由于  $V_m$  是饱和吸附量，其值与温度无关，所以等温线的斜率亦与温度无关。

## § 2.7 吸附动力学

吸附动力学是研究化学吸附和脱附的速率以及各种因素对它们的影响。吸附动力学对于阐明下列问题很有帮助：(1) 正如下一章要讨论的，多相催化反应通过一系列步骤完成，其中包括反应物的吸附和产物的脱附两步，如果吸附或脱附是一系列步骤中速率最慢的一步，那么整个反应的速率将由反应物的吸附或产物的脱附步骤的速率决定，如果知道哪些因素影响吸附或脱附速率，便可得出机理性的反应速率方程。(2) 可以从吸附和脱附速率的基本方程出发，得到上述三种等温式，从而使我们对这几种等温式有进一步的了解。(3) 将过渡态理论用于研究化学吸附和脱附速率，可从分子的性质和一些基本常数来估算速率的大小，从而使我们对吸附和脱附的机理有较为本质的了解。

先从建立吸附和脱附速率的基本方程入手。

**(一) 吸附和脱附速率的基本方程** 用下式表示吸附和脱附过程：



其中A是吸附在空位 $\Sigma$ 上的原子或分子。根据碰撞理论，气体A与固体表面之间一定要通过碰撞才能发生吸附，因而吸附速率正比于单位时间内气体A与单位表面的碰撞数。由分子运动论知碰撞数为 $P/(2\pi mkT)^{1/2}$ ，其中P和m分别是A的气相压力和质量，k为Boltzmann常数，但并不是所有分子的碰撞都能发生吸附，只有能量超过 $E_0$ 的气体分子的碰撞才有可能发生吸附，在一定温度下气体分子超过活化能 $E_0$ 的分子在总分子中所占的分数为 $e^{-E_0/RT}$ ，因此能发生吸附的碰撞数应是 $\frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$

$e^{-E_0/RT}$ 此外，吸附速率还与撞在表面空位的几率成正比，这个几率是覆盖度 $\theta$ 的函数，可表示为 $f(\theta)$ ，由此可见，吸附速率

$$r_a = \sigma \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-E_0/RT} f(\theta) \quad (2.7-1)$$

其中 $\sigma$ 是凝聚系数，它代表能量超过 $E_0$ 的分子撞在空位上而被吸附的几率。经常发现，由于表面的不均匀性或吸附分子间的相互作用，使 $E_0$ 和 $\sigma$ 是覆盖度 $\theta$ 的函数，故上式应写成

$$r_a = \sigma(\theta) \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-E_0(\theta)/RT} f(\theta) \quad (2.7-2)$$

由(2.5-1)式 $E_d = E_0 + q$ 知，脱附是个活化过程，因此，只有当吸附分子获得能量 $E_d$ 后才能发生脱附，在温度为T时脱附的几率是 $e^{-E_d/RT}$ ，其中 $E_d$ 为脱附活化能，是 $\theta$ 的函数。其次，脱附速率还与表面上已被分子占领的吸附位占总吸附位的分数有关，此分数是覆盖度 $\theta$ 的函数，以 $f'(\theta)$ 表示。因此，脱附速率

$$r_d = k_d f'(\theta) e^{-E_d(\theta)/RT} \quad (2.7-3)$$

显然，净的吸附速率为：



$$r_a - r_d = \sigma(\theta) \cdot \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a(\theta)/RT} - k'_d f'(\theta) e^{-E_d(\theta)/RT} \quad (2.7-4)$$

上面得到的吸附、脱附速率的基本方程式，其具体形式要由 $\sigma(\theta)$ ， $f(\theta)$ ， $f'(\theta)$ ， $E_a(\theta)$ ， $E_d(\theta)$ 与 $\theta$ 的函数关系决定，如果我们作一些近似假定，则可得有意义的结果。

(二) 理想吸附层的吸附和脱附速率方程 如果固体表面是均匀的，各吸附位的能量相等，而且吸附分子间没有相互作用，我们称这样的吸附层为理想吸附层。显然，在这种情况下， $E_a(\theta)$ ， $E_d(\theta)$ ， $\sigma(\theta)$ 均与 $\theta$ 无关，这时应有：

$$r_a = \left[ \frac{\sigma}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-E_a/RT} \right] P f(\theta) = k_a P f(\theta) \quad (2.7-5)$$

$$r_d = [k'_d e^{-E_d/RT}] f'(\theta) = k_d f'(\theta) \quad (2.7-6)$$

其中， $k_a$ ， $k_d$ 分别为吸附和脱附速率常数，它们分别代表方括号内的量。如果吸附分子只占一个吸附位，那么在覆盖度为 $\theta$ 时，分子与空吸附位直接碰撞的几率将是：

$$f(\theta) = 1 - \theta \quad (2.7-7)$$

此结论与吸附层是否定域无关。

同理，由于脱附只发生在占位上，故

$$f'(\theta) = \theta \quad (2.7-8)$$

于是(2.7-5)和(2.7-6)式变为：

$$r_a = k_a P (1 - \theta)$$

$$r_d = k_d \theta$$

当吸附达平衡时， $r_a = r_d$ ，因此有：

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} P = bP$$

这便是Langmuir吸附等温式。

(三) 真实吸附层的吸附和脱附速率方程 如果固体表面不均匀, 则各种类型吸附位的能量将不相同, 这就导致吸附热和活化能与覆盖度有关。我们称这样的吸附层为真实吸附层。从图2-27看出, 在中等覆盖度下,  $N_2$ 在Fe上的吸附热和活化能与覆盖度呈线性关系,  $H_2$ 在Fe上的化学吸附其吸附活化能与覆盖度之间也呈线性关系。

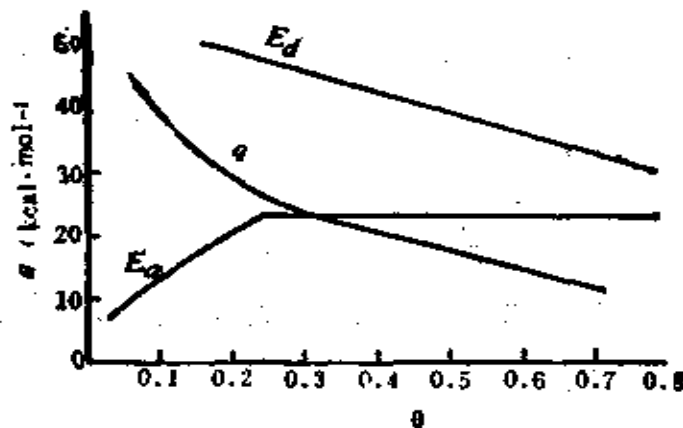


图 2-27  $N_2$ 在Fe催化剂上的吸附热 $q$ 、吸附活化能 $E_a$ 、脱附活化能 $E_d$ 与覆盖度 $\theta$ 间的关系

如果我们假定吸附活化能 $E_a$ 随覆盖度 $\theta$ 线性增加, 而脱附活化能 $E_d$ 随 $\theta$ 线性减小, 即

$$E_a = E_a^0 + g\theta \quad (2.7-9)$$

$$E_d = E_d^0 - h\theta \quad (2.7-10)$$

其中 $E_a^0$ ,  $E_d^0$ 分别表示覆盖度为零 ( $\theta = 0$ ) 时的吸附和脱附活化能,  $g$ ,  $h$ 为常数。

将 (2.7-9) 式代入 (2.7-5) 式, 并设  $f(\theta) = 1 - \theta$ , 则得:

$$r_a = \frac{\sigma P}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-(E_a^0 + g\theta)/RT} (1 - \theta) \quad (2.7-11)$$

假定 $\sigma$ 随 $\theta$ 的变化不大, 可把它归并到常数项中去。如果 $\theta$ 不接

近于1，即在不小或中等覆盖度下， $(1-\theta)$ 随覆盖度的变化产生的影响比起 $e^{-\theta/RT}$ 项来要少得多，因而也可把它归并到常数项中去，于是上式变为：

$$r_a = k_a P e^{-\theta/RT} \quad (2.7-12)$$

$$\text{式中 } k_a = \frac{\sigma}{(2\pi mkT)^{1/2}} (1-\theta) e^{-E_a^0/RT}$$

同理，将(2.7-10)式代入(2.7-6)式，并设 $f'(\theta) = \theta$ ，则得：

$$r_d = k_d e^{\theta/RT} \quad (2.7-13)$$

$$\text{式中 } k_d = k'_d \theta e^{-E_d^0/RT}$$

通常称上二式为Elovich吸附和脱附速率公式。经常用它来研究化学吸附动力学，特别是对慢化学吸附的研究更有效。

如果只讨论吸附速率，并把 $P$ 作为近似常数处理，则(2.7-12)式可写为：

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P e^{-\theta/RT} = a e^{-\theta/RT} \quad (2.7-14)$$

其中 $a$ 为 $\theta = 0$ 时的吸附速率，即等于起始吸附速率，这是常见的Elovich吸附速率公式<sup>[32]</sup>。将上式积分：

$$\int_0^\theta e^{\theta/RT} d\theta = a \int_0^t dt$$

令 $t_0 = \frac{RT}{ga}$ ，则得：

$$e^{\theta/RT} = \frac{t + t_0}{t_0}$$

两边取对数，得

$$\theta = \frac{RT}{g} \ln \frac{t + t_0}{t_0} \quad (2.7-15)$$

这是Elovich吸附方程的积分式。已知许多气-固体体系在宽广的条件下其吸附过程服从上式所示规律<sup>[33]</sup>。例如，Taylor和Thon<sup>[34]</sup>测得氢在 $2\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上吸附量 $V(=\theta V_m)$ 与 $\ln(t+t_0)$ 呈直线关系，如图2-28所示。又如 $\text{H}_2$ 在Pt, Ni, Fe上， $\text{CH}_4$ 在Ni上， $\text{O}_2$ 在CoO上及 $\text{N}_2$ 在Fe上的吸附都符合(2.7-15)式。

从吸附速率实验可计算吸附活化能 $E_a$ 。根据下式

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln r_a}{\partial T} \right) \theta \quad (2.7-16)$$

其中的 $r_a = \frac{d\theta}{dt}$  或  $\frac{dV}{dt}$ ，可由

实验测定。因此，只要测得在两个温度( $T_1$ 和 $T_2$ )达到相同吸附量时的吸附速率 $r_{a_1}$ 和

$r_{a_2}$ ，就可用上式的积分式

$$E_a = \frac{2.303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} (\log r_{a_2} - \log r_{a_1}) \quad (2.7-17)$$

算得 $E_a$ 。

如果在恒温下吸附和脱附达成平衡，则有：

$$k_a P e^{-g\theta/RT} = k_d e^{h\theta/RT}$$

两边取对数后，得

$$\theta = \frac{RT}{g+h} \ln \frac{k_a}{k_d} P$$

或

$$\theta = A \ln BP$$

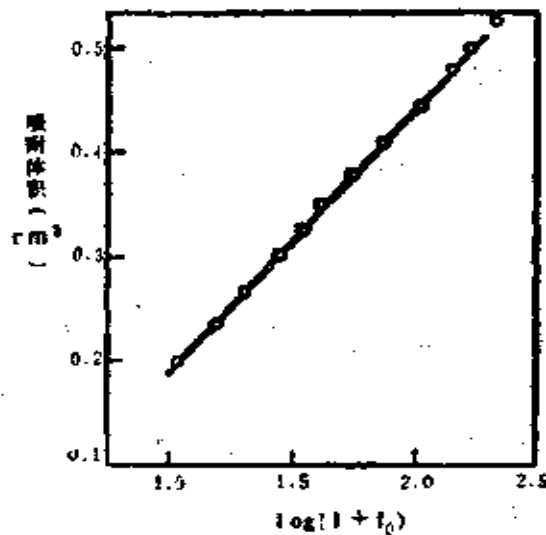


图2-28 氢在 $2\text{MnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上的吸附 (100℃)

这就是Фрумкин-Тёмкин吸附等温式。其中

$$A = \frac{RT}{g+h}, \quad B = \frac{k_o}{k_d}$$

真实吸附层中  $E$  与  $\theta$  的另一种关系是,  $E_o$  随  $\ln\theta$  线性增加,  $E_d$  随  $\ln\theta$  线性下降:

$$E_o = E_o^{\circ} + \mu \ln\theta \quad (2.7-18)$$

$$E_d = E_d^{\circ} - \nu \ln\theta \quad (2.7-19)$$

把 (2.7-18) 式代入吸附速率的基本方程 (2.7-1) 式, 得

$$\begin{aligned} r_o &= \frac{\sigma P}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-(E_o^{\circ} + \mu \ln\theta) / RT} f(\theta) \\ &= k_o P \theta^{-\mu / RT} \end{aligned} \quad (2.7-20)$$

$$\text{其中 } k_o = \frac{\sigma}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-E_o^{\circ} / RT} f(\theta)$$

同理, 将 (2.7-19) 式代入脱附速率的基本方程 (2.7-2) 得:

$$r_d = k'_d f'(\theta) e^{-E_d^{\circ} / RT} e^{\nu \ln\theta / RT} = k_d \theta^{\nu / RT} \quad (2.7-21)$$

$$\text{其中 } k_d = k'_d f'(\theta) e^{-E_d^{\circ} / RT}$$

净的吸附速率:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_o P \theta^{-\mu / RT} - k_d \theta^{\nu / RT} \quad (2.7-22)$$

称 (2.7-20) 和 (2.7-21) 为管孝男吸附和脱附速率方程。管孝男指出, 很多化学吸附体系的吸附和脱附速率在较宽广的压力范围内符合 (2.7-22) 式所示的幂式规律, 故其等温式以用 Freundlich 式  $\theta = A' P^{1/h}$  为最适宜。但为了避免该式所示吸附量随平衡压力  $P$  的增加而增加以至无穷大这一缺点, 他用

$(\frac{1}{P_S})^{1/n}$  代替  $A'$ , 即Freundlich等温式写成,

$$\theta = \left( \frac{P}{P_S} \right)^{1/n} \quad (2.7-23)$$

式中 $P_S$ 为饱和压力, 对每一吸附体系为一定值。  $P$  最后只能趋近 $P_S$ 而使 $\theta$ 趋于1。 管孝男以此为基础, 推导了与一定速率步骤相对应的幂式反应速率方程, 将在下章讨论。

当吸附达平衡时, 由 (2.7-20) 和 (2.7-21) 式得:

$$k_a P \theta^{-\mu/RT} = k_d \theta^{\nu/RT}$$

整理后得:

$$\theta = \left( \frac{k_a}{k_d} P \right)^{RT/(\nu+\mu)} = A' P^{1/n}$$

这就是Freundlich等温式。 式中  $A' = \left( \frac{k_a}{k_d} \right)^{RT/(\nu+\mu)}$ ,  $n = \frac{\nu+\mu}{RT}$ 。

现将几种等温式及其吸附速率方程归纳于表2-7。

表2-7 各种吸附速率方程和等温式

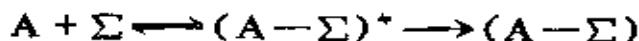
	$E_a, E_d$ 与 $\theta$ 的关系	吸 附 热	吸附速率方程	等 温 式	附注
理想吸附	$E_a, E_d$ 与 $\theta$ 无关 $E_a = \text{常数}$ $E_d = \text{常数}$	$q$ 与 $\theta$ 无关 $q = \text{常数}$	$r = k_a P(1 - \theta) - k_d \theta$  Langmuir吸附速率方程	$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$ 或 $\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m}$  Langmuir等温式	化学吸附和物理吸附均适用
真实吸附	$E_a, E_d$ 与 $\theta$ 成线性关系, $E_a = E_a^0 + g\theta$ $E_d = E_d^0 - h\theta$	$q$ 随 $\theta$ 增加而线性下降 $q = q_0 - \alpha\theta$	$r = k_a P e^{-g\theta/RT} - k_d e^{h\theta/RT}$  Elovich吸附速率方程	$\theta = \frac{V_m A_1 P}{V_m A_1 P + V_m A_2 B}$  ФРУМКИН-ТЕМКИН等温式	只适用于化学吸附

续表 2-7

	$E_a, E_d$ 与 $\theta$ 的关系	吸附热	吸附速率方程	等温式	附注
真实吸附	$E_a, E_d$ 与 $\theta$ 成对数关系 $E_a = E_a^0 + \mu \ln \theta$ $E_d = E_d^0 - \nu \ln \theta$	$q$ 随 $\theta$ 增加而对数下降 $q = q_m - \beta \ln \theta$	$r = k_a P \theta^{-\mu/RT} - k_d \theta^{\nu/RT}$ 管孝男吸附速率方程	$\theta = A' P^{1/n}$ $\log V = \log V_m$ $A' + \frac{1}{n} \log P$ Freundlich 等温式	化学吸附和物理吸附均适用

#### (四) 吸附动力学的过渡态理论<sup>[16, 35]</sup>

1. 活化络合物不移动 为简单起见, 先考虑吸附分子是不移动的, 反应可用下式表示:



其中 $(A - \Sigma)^*$ 代表活化络合物。设在能垒顶点的活化络合物与气相分子A和表面空位 $(\Sigma)$ 处于统计平衡。假定活化络合物以频率 $\nu$ 沿垂直于表面的反应坐标振动。与一般分子的振动不同, 它没有回复力, 即每一振动均导致吸附或脱附。若以 $\nu$ 表示络合物的分解频率,  $c^*(=N^*/S)$ 代表单位表面络合物的浓度, 则单位面积的吸附速率为:

$$r_a = \nu c^* \quad (2.7-24)$$

现要导出 $\nu c^*$ 的表式。

令:  $c_g = N_g/V$  为单位体积的气体分子数  
 $c_\Sigma = N_\Sigma/S$  为单位表面的空位数  
 $c^* = N^*/S$  为单位表面上过渡态络合物的分子数

由于假定反应物和络合物间成平衡, 故在均匀表面上的平衡常数为:

$$K^* = \frac{c^*}{c_g c_\Sigma} = \frac{N^*}{(N_g/V) N_\Sigma} = \frac{f^*}{(f_g/V) f_\Sigma}$$

由于基态能级能量的选择影响全配分函数  $f$  的数值，因而也影响热力学函数值。设  $f'$  为基态能量定为零时算得的配分函数，而  $f$  是基态能量定为  $E_0$  时算得的值，则有

$$f = e^{-E_0/RT} \cdot f'$$

因此，从每一配分函数中分出相应的零点位能  $e^{-E^*/RT}$ ， $e^{-E_2/RT}$  和  $e^{-E_0/RT}$ ，则上式变为：

$$K^* = \frac{c^*}{c_0 \cdot c_\Sigma} = \frac{f^*}{(f_0/N)f_\Sigma} e^{-E_0/RT}$$

其中各相应的  $f$  表示已分出零点能量的配分函数（应该用  $f'$  表示，为简明起见，仍用  $f$ ）。 $E_0$ （= $E^* - E_0 - E_\Sigma$ ）代表活化络合物与反应物的零点能之差，也就是绝对零度时的吸附活化能。前面已提到，活化络合物的一个振动自由度是沿反应坐标振动的频率  $\nu$ ，由于在这个振动中没有回复力，其频率很低，所以振动配分函数展开后可以只取第一项：

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} [1 - e^{-h\nu/kT}]^{-1} = \left[1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} = \frac{kT}{h\nu}$$

从络合物的全配分函数  $f^*$  中分出这一项，于是得：

$$K^* = \frac{c^*}{c_0 c_\Sigma} = \frac{f_*(kT/h\nu)}{(f_0/V)f_\Sigma} e^{-E_0/RT}$$

根据 (2.7-24) 式和上式吸附速率，

$$r_a = \nu c^* = c_0 c_\Sigma \frac{f_*(kT/h)}{(f_0/V)f_\Sigma} e^{-E_0/RT} \quad (2.7-25)$$

作下面的简化：

- (a) 对理想气体  $c_0 = P/kT$ 。
- (b) 对固体只有高频振动，故可取  $f_\Sigma \approx 1$ 。
- (c) 由于假定活化络合物不移动，故  $f_*$  不含平动或转



动项，只有振动项需考虑，以 $b_v$ 表示。若振动频率很高， $b_v$ 接近1。

(d) 从 $f_g$ 中分出平动配分函数，即

$$\left(\frac{f_g}{V}\right) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot b_g$$

其中 $b_g$ 是包括振动和转动项的配分函数。

(e) 若单位表面的位置总数为 $n_s$ ，而发生化学吸附的有效位置的分数为 $f(\theta)$ ，则 $c_s = n_s \cdot f(\theta)$

将上面(a)–(e)的假设代入(2.7-25)式，得

$$r_a = \frac{n_s h^2 b_v}{2\pi mkT b_g} \cdot \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot f(\theta) \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.7-26)$$

然后将上式与均匀表面的吸附速率公式(2.7-1)

$$r_a = \frac{\sigma P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\theta)$$

作比较，得

$$\sigma = \frac{n_s h^2 b_v}{2\pi mkT b_g} \quad (2.7-27)$$

2. 活化络合物可移动 de Boer[36]指出，在多相催化中，有许多吸附过程所形成的活化络合物在表面上发生移动，这时吸附位就可以不作为反应物来考虑。因此，气体与活化络合物间的平衡常数变成：

$$K^* = \frac{c^*}{c_g} = \frac{f^*/S}{f_g/V}$$

用上述相同方法可得：

$$r_a = \nu c^* = c_g \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{(f^*/S)}{(f_g/V)} e^{-E_a/RT}$$

若假定  $(f_*/S)$  和  $(f_g/V)$  具有相同的振动和转动项, 所不同的只是活化络合物具有 2 个平动自由度而气体分子具有 3 个, 若再进一步假定只有在空位上才能形成络合物, 并令  $c_g = P/kT$  则吸附速率的表式为:

$$r_a = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot f(\theta) \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.7-28)$$

将上式与 (2.7-2) 相比, 我们发现  $\sigma = 1$ , 利用 (2.7-2) 式, 算得络合物不移动的  $\sigma$  约为  $10^{-6}$ 。因此, 吸附动力学的过渡态理论预言可移动的吸附速率比不可移动的快得多, 这是与实验结果一致的。

如果认为在活化络合物中, 与表面成直角的转动是不允许的, 则也要失去一个转动自由度, 在这种情况下, 对双原子分子:

$$r_a = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot f(\theta) \cdot \left( \frac{h^2 \delta}{8\pi^2 IkT} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\sigma = \left( \frac{h^2 \delta}{8\pi^2 IkT} \right)^{1/2} \approx \sqrt{\frac{1}{b_g}} \quad (2.7-29)$$

式中  $\delta$  为对称数。

3. 解离吸附 如果是解离吸附, 即分子吸附在两个相邻的空位, 反应可示意为:



则吸附速率可表示为:

$$r_a = c_g c_{\Sigma_2} \frac{kT}{h} \frac{f_*}{(f_g/V) f_{\Sigma_2}} e^{-E_a/RT} \quad (2.7-30)$$

其中  $c_{\Sigma_2}$  表示双空位浓度, 上式在形式上与 (2.7-25) 式相似。

但由于  $c_{\Sigma} = n_{\Sigma} f(\theta)$ , 而  $c_{\Sigma_2} = \frac{1}{2} z n_{\Sigma} f(\theta)$  ( $z$  为与任一单位

(single site) 紧邻的位置数), 所以导致两者的凝聚系数 $\sigma$ 的不同。令  $z = 4$  (一般的点阵平面具有的数值), 则 (2.7-27) 式变为:

$$\sigma = \frac{n_s h^2 b_s}{\pi m k T b_0} \quad (2.7-31)$$

当活化络合物可移动, 速率方程不变, 因为它不包括表面位置浓度。

4. 实验验证 人们企图用(2.7-25)、(2.7-26)、(2.7-28)式从理论上计算吸附速率, 然而由于在用量子力学方法计算活化能时遇到很大困难, 所以通常还是用 $E_a$ 的实验值代入上述各式而算得 $r_a$ 值, 从而与实验值比较。Laidler算得在544K时 $N_2$ 在铁催化剂上的吸附速率为 $35.8 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而实验值为 $3.4 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 两者尚接近。其它如氢在加有助催化剂的Fe上和铜粉上以及氮在钨上的吸附速率与计算值都符合得较好。这就表明, 过渡态理论在多相催化中的应用在定性和半定量方面是成功的。

其次, 看一下不同气体的凝聚系数 $\sigma$ 的计算值与实验值的情况,  $\sigma$ 值可通过(2.7-27)、(2.7-29)和(2.7-31)式算得。

对单原子的化学吸附, 气相原子没有转动和振动, 故 $b_0 = 1$ , 若活化络合物不移动, 则吸附时, 2个平动自由度转化为2个平行于表面的振动。因此 $b_s$ 含2个振动项, 只有当这些频率很高时 $b_s$ 才等于1。

对双原子分子的吸附,  $b_0$ 包含2个转动项和1个振动项。当频率很高时, 振动项等于1, 若络合物不移动, 则2个平动自由度和2个转动自由度全部失去, 前者被2个振动取代, 后者被2个扭转(torsional)振动取代。由于至少有一个运动具

有高频，所以 $b_s$ 含3个振动项而非4个。

现将算得的 $\sigma$ 值列于表2-8，对于不移动的络合物， $\sigma$ 值取决于络合物振动的强弱。 $b_s$ 的上限值假定是弱振动，其频率对于 $H_2$ 取 $4 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$ ，对其它吸附质取 $10^{12} \text{sec}^{-1}$ 。

表 2-8 由过渡态理论算得的 $\sigma$ 值 ( $T=300\text{K}, n_s=10^{15}$ )

吸附质	$\frac{h^2}{2\pi mkT}$	$b_s$	$b_s$ 值的范围	$\sigma$ 值		
				络合物不移动	络合物移动 损失一个转动	没损失转动
H原子	$10^{-16}$	1	1~4	0.1~0.4	—	1
$H_2$ 分子	$5 \times 10^{-17}$	3.5	1~8	$3 \times 10^{-2} \sim 0.2$	0.52	1
$O_2, N_2$	$3.5 \times 10^{-18}$	70	1~300	$10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$	0.12	1
CO	$3.5 \times 10^{-18}$	110	1~300	$7 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$	0.1	1
CS	$7.5 \times 10^{-19}$	1	1~50	$7.5 \times 10^{-4} \sim 3.7 \times 10^{-2}$	—	1

在图2-27中曾看到 $N_2$ 在铁催化剂上的吸附活化能和吸附热随覆盖度 $\theta$ 变化，且在 $\theta=0.25$ 都发生转折，表明在这点吸附动力学发生了变化。由实验得出：在 $\theta=0.07-0.22$ 范围内，吸附速率的经验式为[37]：

$$\frac{d\theta}{dt} = 21.9Pe^{132.4\theta/R} e^{-(5250-7750\theta)/RT} \text{min}^{-1}$$

在 $\theta=0.25-0.70$

$$\frac{d\theta}{dt} = 2.51 \times 10^6 P(1-\theta)^2 \cdot \theta^{-3} e^{-2300\theta/RT} \text{min}^{-1}$$

由上二式可算得：

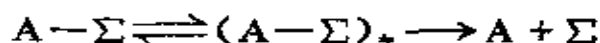
$$\theta = 0.07 \text{时} \quad \sigma \approx 5 \times 10^{-6}$$

$$\theta = 0.25 \text{时} \quad \sigma \approx 0.5$$

与表2-8数值比较看出，实验值与计算值接近，并且发现，

当络合物从不移动变为移动时 $\sigma$ 值发生跃变。这就说明，在转折点处吸附动力学发生了变化。

5. 脱附过程 脱附是吸附的逆过程，表示为：



脱附速率为：

$$r_d = c_s \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{f_*}{f_s} \right) e^{-E_d/RT}$$

式中 $c_s (= N_s/S)$ 代表单位面积上吸附分子数； $f_*$ 和 $f_s$ 分别是活化络合物和被吸附A的分子配分函数。若假定活化络合物和吸附A不移动，则比值 $\left( \frac{f_*}{f_s} \right)$ 接近1，吸附A的浓度可用公式

$c_s = \left( \frac{n_\Sigma}{S} \right) \theta$ 表示，式中 $\frac{n_\Sigma}{S}$ 是单位面积吸附位的总数， $\theta$ 是

占位的分数。将这些结果代入上式，得

$$r_d = \left( \frac{n_\Sigma}{S} \right) \theta \left( \frac{kT}{h} \right) e^{-E_d/RT}$$

将上两式与下式

$$r_d = k_d \theta e^{-E_d/RT}$$

比较，得

$$k_d = \left( \frac{n_\Sigma}{S} \right) \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{f_*}{f_s} \right) \approx \left( \frac{n_\Sigma}{S} \right) \left( \frac{kT}{h} \right)$$

Laidler的工作表明<sup>[38]</sup>，一氧化碳和氧分别从铂和钨上的脱附速率的实验值与计算值符合得很好。

## § 2·8 热脱附动力学和固体表面性质

当气体-金属体系的温度升到足够高，使得有一部分吸附

物从吸附剂的点阵振动中获得的热运动能等于或大于脱附能时所发生的脱附过程叫热脱附。

热脱附是研究吸附和脱附过程的一个非常有效的方法。近年来，人们把热脱附法获得的结果与低能电子衍射，表面吸附态（如表面键的类型，表面吸附原子的排列方式）以及表面反应性能等结合在一起研究，使我们对固体表面上进行的催化过程有了深一层的了解。

热脱附研究技术，根据升温速率的不同，分成两种：一种是在超高真空条件下，使吸附物从快速加热的金属丝（膜）上脱附，称为闪烁脱附（Flash Desorption）；另一种是在真空体系或在惰性载气中，以较慢的加热速率使吸附物脱附，称为程序升温热脱附。热脱附研究可在封闭体系或流动体系中进行。流动体系的程序升温热脱附，是按照一定的程序升温，使吸附物脱附到通过样品的惰性气流中，其脱附量可用灵敏的色谱仪测定。因此，既不需超高真空技术，也不限于研究金属丝、膜或单晶，粉末状也可研究，而且可以在非常接近实际使用的条件下研究催化剂，因此，是近年来研究工业催化剂和固体表面化学的一个重要方法。

先讨论热脱附的动力学方程

**（一）热脱附动力学方程** 为简化推导，假定（1）固体表面是均匀的，所有吸附位都相同；（2）吸附分子间没有相互作用；（3）脱附时不发生再吸附；（4）吸附分子A在表面上不发生解离。由此可得脱附速率：

$$-\frac{dn_A}{dt} = n_A \nu_1 e^{-E_d/RT} \quad (2.8-1)$$

式中 $n_A$ 为单位表面上吸附质分子的表面浓度； $\nu_1$ 为频率因子；

$E_d$ 为每摩尔吸附物的脱附活化能。

如果是解离化学吸附，则在表面形成吸附原子，这些吸附原子在脱附温度时发生移动，通过双分子碰撞脱附出吸附质分子。这个二级过程使吸附原子损失的速率为：

$$-\frac{dn_A}{dt} = n_A^2 v_2 e^{-E_d/RT}$$

式中 $n_A$ 是吸附原子的表面浓度。

因此，脱附的一般动力学方程可写成：

$$-\frac{dn_A}{dt} = n_A^x v_x e^{-E_d/RT} \quad (2.8-2)$$

式中 $x$ 为动力学级数。由上式看出，从不同温度下的脱附速率可测得脱附活化能 $E_d$ 和脱附过程的动力学级数 $x$ 。

## (二) 封闭体系的热脱附

1. 等温法<sup>[39]</sup>在吸附气体的压力 $P_0$ 和温度 $T_0$ 下，让纯净的金属丝表面（面积为 $S \text{ cm}^2$ ），预先覆盖 $N_A = (n_A S)$ 个吸附分子，然后将金属丝的温度迅速升至某一恒定的高温 $T_1$ ，这时发现容积为 $V$ 的吸附体系的压力 $P_t$ 将随时 $t$ 间增大，记录下 $P_t$ 与 $t$ 的变化关系。脱附速率是：

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{V}{SkT_0} \frac{dP_t}{dt} = n_A^x v_x e^{-E_d/RT} \quad (2.8-3)$$

由于假定脱附过程不发生再吸附，故在任一时间 $t$ 遗留在表面上的量是 $Sn_A(t) = Sn_0 - (P_t V/kT) = (P_m - P_t)V/kT$ ，其中 $n_0$ 是每单位表面吸附分子的起始浓度， $P_m$ 是相应于完全脱附后的最终压力。先将 $n_A(t)$ 对 $t$ 作图，曲线上每点的切线斜率等于 $-\frac{dn_A(t)}{dt}$ ，然后以 $\ln\left[-\frac{dn_A(t)}{dt}\right]$ 对 $\ln n_A(t)$ 作图，得到直线斜率

为1（一级反应）或2（二级反应）的线性关系图。如果在不

同的恒定温度 $T_f$ 的金属丝上进行测量, 然后以  $\ln\left(-\frac{dn_A}{n_A^x dt}\right)_{T_f}$

对  $-\frac{1}{RT_f}$  作图, 得到的直线斜率为 $E_d$ 。

等温方法有不少缺点, 所以通常采用程序升温法。

2. 程序升温法 通常非等温法较等温法好。非等温法是让纯净金属丝在温度 $T_0$ 吸附一定量气体后, 以预先选定的线性升温速率升温, 即 $T_f = T_0 + \beta t$ , 式中 $T_0$ 为时间为零 ( $t=0$ ) 时的温度;  $\beta = \frac{dT}{dt}$ 。为了减少在脱附过程中发生再吸附, 常用较快的升温速率 ( $\beta$ 大) 以便在整个温度范围内体系远离吸附平衡。如果测得的脱附速率与加热速率 $\beta$ 无关, 则表明再吸附效应可略去不计。对线性升温将  $\beta = \frac{dT}{dt}$  代入 (2.8-3) 得,

$$-\beta \frac{dn_A}{dT_f} = n_A^x v_x e^{-E_d/RT_f} \quad (2.8-4)$$

由上式看出, 将  $\ln\left(-\frac{dn_A}{n_A^x dT_f}\right)$  对  $-\frac{1}{RT_f}$  作图 (设  $x=1$  或  $2$ ); 直线的斜率值为 $E_d$ , 所以从一次实验就可同时算得  $x$  和 $E_d$ 。利用上式, 从  $x$ ,  $E_d$ ,  $\beta$  和某指定 $T_f$ 的  $\ln\left(-\frac{dn_A}{n_A^x dT_f}\right)$  值可估算出频率因子 $v_x$ 。同理, 亦可从 (2.8-3) 式估算出等温热脱附 ( $\beta=0$ ) 的 $v_x$ 。

实验时是测量 $P_T$ 与温度 $T$ 的函数关系 (由于是线性升温, 故 $T$ 直接正比于时间  $t$ ), 从 (2.8-3) 和 (2.8-4) 式对一级脱附过程得:



$$\beta \frac{V}{SkT_0} \frac{dP_T}{dT_f} = -\frac{dn_A}{dt} = n_A v_1 e^{-E_d/RT_f} \quad (2.8-5)$$

由上式看出，压力增加的速率是由 $n_A$ 和温度 $T_f$ 决定。

由于假定固体表面是均匀的，所以上述的脱附速率方程仅适用于脱附活化能 $E_d$ 与覆盖度 $\theta$ 无关的情况。如果表面不均匀，则 $E_d$ 随 $\theta$ 而变，这时可用下面将要介绍的脱附速率等温线法找出脱附活化能与覆盖度的函数关系以及脱附的真实动力学级数。

(三) 流动体系的热脱附<sup>[40-42]</sup> 非等温法也可在流动体系中进行。为了简化理论推导，假定：(1) 脱附过程不发生再吸附；(2) 脱附是一级过程；(3) 表面是均匀的；(4) 不存在扩散过程。这样，对线性加热速率为 $\beta$ 的一级脱附过程，其表面浓度的减少 $\left(-\frac{dn_A}{dt}\right)$ 等于脱附速率和吸附速率之差：

$$\begin{aligned} -\frac{dn_A}{dt} &= -n_m \frac{d\theta_T}{dt} = -n_m \beta \frac{d\theta_T}{dT} \\ &= [k_d n_m \theta_T - k_a P_T (1 - \theta_T)] \end{aligned} \quad (2.8-6)$$

式中 $n_m$ 为单位表面上吸附质A的单层饱和吸附量： $\theta = \frac{n_A}{n_m}$ 。

为了满足假定(1)，常采用较大的 $\beta$ 值和较高的载气流速(或抽气速率)，故可从上式中略去再吸附项 $k_a P_T (1 - \theta_T)$ ，并以 $k_d = v_1 e^{-E_d/RT}$ 代入，于是上式变为：

$$-\frac{d\theta_T}{dT} = \frac{k_d \theta_T}{\beta} = \frac{\theta_T v_1}{\beta} e^{-E_d/RT} \quad (2.8-7)$$

热脱附图谱分析的各种方法通常都由上式出发，经过不同的数学处理而求得速率参数的表式。典型的热脱附曲线如图2-29所示。在开始的早期，脱附速率随温度升高而增大，是由于指数

项起主导作用，但在以后阶段，当表面裸露时，表面浓度的减少，开始起更大作用，在某一特定（峰）温度 $T_m$ 速率到达最大值。从 $T_m$ 和 $\beta$ 值可求出脱附活化能 $E_d$ 。方法如下：

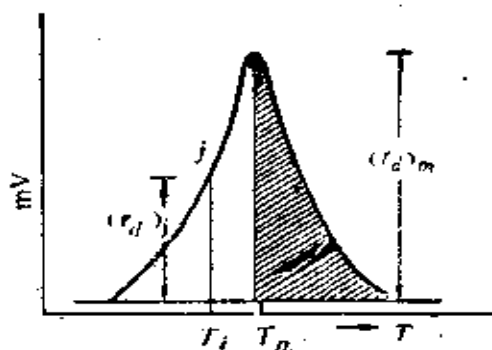


图 2-29 热脱附峰示意图

在峰温 $T_m$ 时， $-\frac{d^2\theta_T}{dT_m^2} = 0$ ，假

定 $\nu_1$ 和 $E_d$ 与温度无关，将 (2.8-7) 式对  $T$  微分

$$-\frac{d^2\theta_T}{dT_m^2} = 0 = \frac{\nu_1}{\beta} e^{-E_d/RT_m} \left[ \left( \frac{d\theta}{dT} \right)_{T_m} + \frac{\theta_m E_d}{RT_m^2} \right]$$

整理后得：

$$-\left( \frac{d\theta}{dT} \right)_{T_m} = \frac{E_d \theta_m}{RT_m^2} \quad (2.8-8)$$

式中 $\theta_m$ 是 $T = T_m$ 时的覆盖度，可由图2-29中 $T_m$ 后面的阴影部分的面积，除以起始覆盖度等于1时的总峰面积来计算。

当 $T = T_m$ 时，(2.8-7)式变为：

$$-\left( \frac{d\theta}{dT} \right)_{T_m} = \frac{\theta_m \nu_1}{\beta} e^{-E_d/RT_m} \quad (2.8-9)$$

由 (2.8-8) 和 (2.8-9) 式得

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{\nu_1}{\beta} e^{-E_d/RT_m} \quad (2.8-10)$$

对上式两边取对数，整理后得：

$$2 \log T_m - \log \beta = \frac{E_d}{2.303 RT_m} + \log \frac{E_d}{\nu_1 R} \quad (2.8-11)$$

由上式看出，一级脱附的 $T_m$ 与 $\theta_m$ 无关。

实验时以不同的升温速率脱附，测出相应的 $T_m$ 值，然后以 $2\ln T_m - \ln \beta$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 作图，从所得直线斜率得 $E_d$ ，根据 $E_d$ 和截距又可求得频率因子 $\nu_1$ 。图2-30示出乙烯在 $Al_2O_3$ 上的热脱附结果，由图看出，是一条线性良好的直线。

近年来，Falconer认为<sup>[43]</sup>，  
用

$$\nu = \frac{kT_m}{h} \quad (2.8-12)$$

计算 $\nu_1$ 值，将此 $\nu_1$ 值代入(2.8-11)式所求得的 $E_d$ 值比上述作图法准确。式中的 $k$ 为Baltzmann常数， $h$ 为Planck常数。

$E_d$ 也可用下面方法获得：用另一种加热速率 $\beta'$ 重复实验，则观察到一个新的峰温，由(2.8-10)式得：

$$\frac{E_d}{R} \left( \frac{1}{T'_m} - \frac{1}{T_m} \right) = \ln \left( \frac{\beta}{\beta'} \right) + 2 \ln \left( \frac{T'_m}{T_m} \right) \quad (2.8-13)$$

由上式可直接算得脱附活化能。为了得到准确的 $E_d$ 值，要求比值 $\beta/\beta'$ 大(如 $10^2$ )，但实际上往往难以做到。如果 $\beta/\beta'$ 小，则体系中其它表面产生的脱附效应变得很显著，因而影响结果；如果 $\beta/\beta'$ 太大，则脱附速率太快，精确测量又发生问题，而且重叠峰分解不开<sup>[44]</sup>。

利用(2.8-11)式，还可将 $E_d$ 很快地估算出来。例如，若 $\beta = 10K \cdot sec^{-1}$ ， $\nu_1 \approx 10^{13} sec^{-1}$ ，当 $T_m = 500K$ 时，则 $E_d \approx 116 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

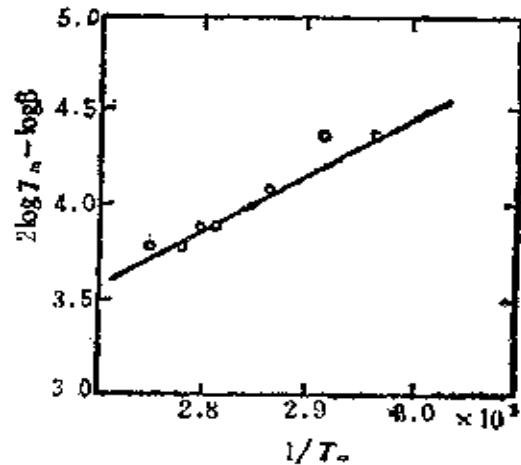


图2-30 方程(2.8-11)的实验验证，乙烯在 $Al_2O_3$ 上的脱附<sup>[43]</sup>

对  $x$  级脱附方程<sup>[45]</sup>, 若不考虑脱附过程中的再吸附, 则其脱附速率方程为:

$$-n_m \frac{d\theta}{dt} = n_m k_d \theta^x$$

将  $k_d = \nu e^{-E_d/RT}$  和线性加热速率  $\beta = \frac{dT}{dt}$  代入上式, 得

$$-\beta \frac{d\theta}{dT} = -\frac{d\theta}{dt} = \nu \theta^x e^{-E_d/RT} \quad (2.8-14)$$

在峰温  $T_m$  时:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left( -\frac{d\theta}{dT} \right) &= 0 \\ &= \frac{\nu}{\beta} e^{-E_d/RT_m} x \theta_m^{x-1} \left( \frac{d\theta}{dT} \right)_{T_m} + \frac{\nu}{\beta} \theta_m^x e^{-E_d/RT_m} \frac{Ed}{RT_m^2} \end{aligned} \quad (2.8-15)$$

联合 (2.8-14) 和 (2.8-15), 得

$$\ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right) = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{x \nu R \theta_m^{x-1}} \quad (2.8-16)$$

当  $x = 1$  时, 上式还原为 (2.8-11) 式。因此, 上式适用于  $x \geq 1$  的情况。当  $x > 1$  时, 由上式看出,  $T_m$  取决于  $\theta_m$ , 而  $\theta_m$  又取决于起始覆盖度, 因此, 必须在起始覆盖度相同的情况下才能用上式来计算脱附速率参数。

Lord<sup>[46]</sup>认为, 当  $\nu$ ,  $E_d$  和  $\beta$  为常数且再吸附过程可忽略时, 不论是一级或二级脱附过程, 其  $\ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right)$  时  $\frac{1}{T_m}$  图均为直线, 由直线斜率可得一级和二级脱附过程的  $E_d$ 。他推测上式还可能适用于比 2 更高的动力学级数的情况。

(四) 均匀表面上发生再吸附的脱附动力学方程<sup>[47]</sup>

如果在脱附过程中发生再吸附，则根据吸附分子在催化剂层中的物料平衡，应有：

$$-V_m \frac{d\theta}{dt} = V_m k_d \theta^x - V_m k_a c (1 - \theta)^x \quad (2.8-17)$$

$$Fc = -V_s V_m \frac{d\theta}{dt} = V_s [V_m k_d \theta^x - V_m k_a c (1 - \theta)^x] \quad (2.8-18)$$

式中 $V_s$ 为催化剂体积， $V_m$ 为单位体积催化剂上的单层饱和吸附量， $c$ 是载气中脱附气体的摩尔分数， $F$ 为载气流速， $x = 1$ 或 $2$ 。

将 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 代入(2.8-17)式和(2.8-18)式，可分别得到：

$$-V_m \beta \frac{d\theta}{dT} = V_m k_d \theta^x - V_m k_a c (1 - \theta)^x \quad (2.8-19)$$

$$Fc/V_s = -V_m \beta \frac{d\theta}{dT}$$

上式又可写成：

$$c = \frac{-V_m V_s \beta}{F} \frac{d\theta}{dT} \quad (2.8-20)$$

由(2.8-18)式解出

$$c = \frac{V_s V_m k_d \theta^x}{F + V_s V_m k_a (1 - \theta)^x} \quad (2.8-21)$$

当 $\beta$ 和载气流速很小时，再吸附速率很快，单位时间净脱附的气体量 $Fc$ 远小于单位时间再吸附量，即 $Fc \ll V_s V_m k_a c (1 - \theta)^x$ 将上式右边的分子分母各乘以 $c$ ，并利用上述限制条件得：

$$c = \frac{a \theta^x}{(1 - \theta)^x} \quad (2.8-22)$$

式中 $a$ 称为脱附平衡常数。由(1.1-15)和(1.1-18)式应有：

$$a = \left( \frac{k_d}{k_a} \right) = e^{-\Delta G^* / RT} = e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT} \quad (2.8-23)$$

式中 $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$ 分别表示由吸附质分子形成过渡态络合物时的标准自由能、熵和焓的变化。

将(2.8-20)式代入(2.8-22)式, 再将(2.8-23)代入得:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{F\theta^x}{V_s V_m \beta (1-\theta)^x} e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT} \quad (2.8-24)$$

在峰温 $T_m$ 时,  $\frac{dc}{dT_m} = 0$ , 将(2.8-22)式对 $T$ 微分得:

$$-\frac{d\theta}{dT_m} = \frac{\Delta H^*}{RT_m^2} \cdot \frac{\theta_m (1-\theta_m)}{x} \quad (2.8-25)$$

将上式代入(2.8-24)式, 得

$$e^{-\Delta H^* / RT_m} = \frac{V_s V_m \beta}{F e^{\Delta S^* / R}} \cdot \frac{\Delta H^*}{RT_m^2} \frac{(1-\theta_m)^{x+1}}{x\theta_m^{x-1}}$$

对上式两边取对数, 经整理后得:

$$2 \log T_m - \log \beta = \frac{\Delta H^*}{2.303R} \frac{1}{T_m} + \log \left[ \frac{V_s V_m \Delta H^* (1-\theta_m)^{x+1}}{F R x \theta_m^{x-1} e^{\Delta S^* / R}} \right] \quad (2.8-26)$$

$T_m$ 时的覆盖度 $\theta_m$ 是起始覆盖度 $\theta_i$ 和 $E_d/RT_m$ 的函数, 通常与 $E_d$ 的关系不大, 所以在相同起始覆盖度 $\theta_i$ 和 $F$ 的条件下, 以不同的升温速率 $\beta$ 进行脱附, 作出 $2 \lg T_m - \log \beta$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 图, 由所得直

线的斜率可算出吸附热 $\Delta H^*$ 。如果吸附活化能为零, 则 $-\Delta H^* = E_d$ 。比较(2.8-11)式和(2.8-26)式看出, 在脱附过程中不再发生吸附时,  $T_m$ 与 $F$ 无关, 因此, 可通过实验验证有无再吸附发生, 若改变 $F$ 对 $T_m$ 没影响, 则表明不发生再吸

附 [见 (2·8-11) 式]；若有影响，则表示发生再吸附 [见 (2·8-26) 式]。

(五) 不均匀表面上的热脱附动力学<sup>[48]</sup> 如果表面是不均匀的，则脱附的一般动力学方程式为：

$$r_d = -\frac{dn_A}{dt} = -n_m \frac{d\theta}{dt} = n_m^x \theta^x v_x e^{-E_d(\theta)/RT}$$

对上式的两边取对数，得：

$$\log r_d = x \log \theta + \log n_m^x v_x - \frac{E_d(\theta)}{2.303RT} \quad (2.8-27)$$

式中  $E_d(\theta)$  写成是覆盖度  $\theta$  的函数。

由图2-29看出，对应于脱附峰上的任一点  $l$ ，有一个温度 ( $T_l$ )、一个脱附速率 (与  $(r_d)_l$  成正比) 和一个覆盖度 (与该点右边峰面积成正比)。如果我们在相同实验条件下测出不同起始覆盖度 (由低到饱和) 的一系列热脱附曲线，并在某指定温度  $T_j$ ，从每条曲线上找出脱附速率  $r_d$  和与之相应的覆盖度  $\theta$ ，并绘出该温度  $T_j$  下的  $\log r_d$  对  $\log \theta$  图，由 (2·8-27) 式看出，脱附速率等温线的斜率就是脱附级数。若选另一温度  $T_l$ ，则又得一脱附等温线，如图 (2-31) 所示。如果选定某一覆盖度，则从图2-31上可读得不同温度下的脱附速率值，由此可绘出该覆盖度的  $\log r_d$  对  $\frac{1}{T}$  图，见图2-32。由直线的斜率可算出脱附活化能  $E_a$ 。若另选一覆盖度  $\theta$ ，得一  $E_d$  值，于是就可获得脱附活化能与覆盖度的函数关系。

上述求不均匀表面动力学参数的方法叫脱附速率等温线法。它既适用于均匀表面，也适用于活化能随覆盖度线性变化的不均匀表面。对均匀表面， $E_d$  与  $\theta$  无关，脱附速率等温线是

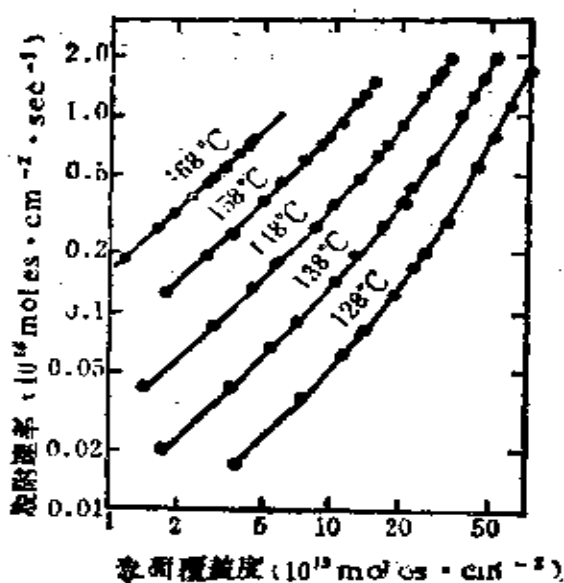


图 2-31 一级脱附曲线的脱附速率等温线

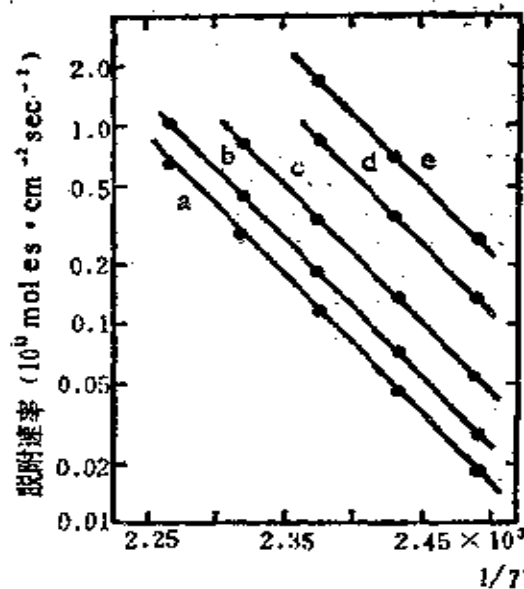


图 2-32 脱附速率对温度倒数图

表面覆盖度(moles · cm<sup>-2</sup>)为:  
 a— $4 \times 10^{13}$ ; b— $6 \times 10^{13}$ ;  
 c— $1 \times 10^{14}$ ; d— $2 \times 10^{14}$ ;  
 e— $3 \times 10^{14}$

直线，对不均匀表面，得到的是曲线，（见图2-31）。该方法对复杂的吸附动力学和有两个以上脱附峰并发生重叠时不适用。

**（六）表面吸附态和表面反应性能** 根据热脱附曲线可求出脱附过程的脱附活化能、频率因子和脱附级数等。上面提过，脱附活化能近似等于等量吸附热，所以脱附活化能是表征表面吸附键强度的重要参考数据；频率因子和表面分子的可动性有关，用它可推测吸附层是局部定域还是大幅度移动，而脱附动力学级数则反映了吸附分子的状态（是分子还是原子吸附态）。因此从热脱附动力学研究所获得的信息，对了解催化过程很有帮助。如果将热脱附法与其它方法结合，则可对表面活性中心的类型和性质以及表面反应性能作出判断，因而是近年来



十分活跃的研究领域。现举数例加以说明。

CO在钨上的吸附研究得较充分，这是因为：(1)用高温闪灼法很易制得纯净的W表面；(2)很易制得W的场和离子发射显微镜针；(3)在室温和低于室温时CO通常以分子形式化学吸附于W表面（这个结论或许有些问题）。

其中第三点结论来源于如下事实：(1)将纯净的W针长期暴露于压力为 $10^{-6}$ Pa的CO气氛中（室温），没有发现表征吸附C原子的图样<sup>[49]</sup>。(2)对多晶W丝进行多次吸附和闪灼脱附并不改变CO在纯净金属上的吸附等温线（如果有痕量的吸附C原子存在，上述两个方法都能灵敏地观察到）。(3)脱附动力学为一级<sup>[50]</sup>。

图2-33给出CO在W(100)晶面上不同覆盖度时的热脱附图<sup>[51]</sup>。由图看出，有两种主要的状态：(1) $\alpha$ 态，CO最先从 $\alpha$ 态脱附，脱附活化能为 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；(2) $\beta$ 态，它又细分为 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 三态，脱附活化能分别为 $240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $270\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、和 $315\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\beta$ 态占总吸附位的60%，其中 $\beta_1$ 和 $\beta_2$ 只占20%，用其它物理方法查明， $\alpha$ 吸附态为CO在金属W表面上的线性吸附，即呈如下状态：

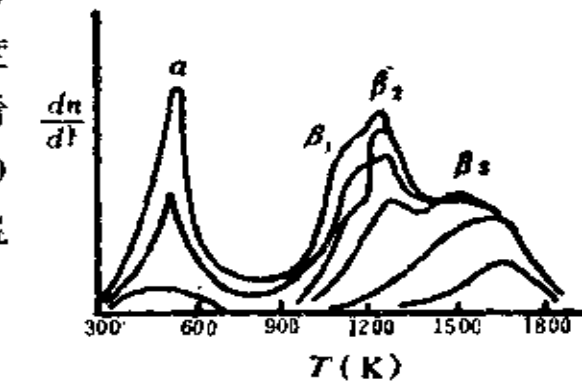
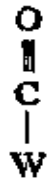


图2-33 CO在W(100)晶面上不同覆盖度时的热脱附图

$\alpha$ 吸附态为CO在金属W表面上的线性吸附，即呈如下状态：



高温脱附的 $\beta$ 态的CO与表面结合很强,以至于C=O键变得很弱。

在W(110)面上没有发现 $\beta_3$ 态,但 $\beta_1$ (210kJ·mol<sup>-1</sup>)和 $\beta_2$ (275kJ·mol<sup>-1</sup>)态的脱附活化能与(100)晶面相近。它们约占了总吸附位的50%, $\alpha$ 态的 $E_d$ 为63kJ·mol<sup>-1</sup>。

CO在多晶W上的脱附也有两个主要的状态,(1) $\alpha$ 态, $T_m = 200 \sim 500\text{K}$ ,  $E_d = 80 \sim 120\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (2) $\beta$ 态, $T_m = 1100 \sim 1800\text{K}$ ,  $E_d = 200 \sim 320\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $\beta$ 态又包含三个吸附态 $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,不同作者所得 $E_d$ 值略有出入, $\beta_1$ 在210~260,  $\beta_2$ 在29~315,  $\beta_3$ 在320~380kJ·mol<sup>-1</sup>之间。

近年来, Winterbottom<sup>[52]</sup>发现,  $\beta_1$ 又可分解为 $\beta'_1$ ,  $\beta'_2$ ,  $\beta'_3$ 三种状态,而 $\beta_3$ 可分解为 $\beta'_5$ 和 $\beta'_6$ (还不能断定)两种状态。现将其 $E_d$ 和频率因子 $\nu_1$ 值列于下:

	$\beta'_1$	$\beta'_2$	$\beta'_3$	$\beta'_4$	$\beta'_5$	$\beta'_6$ (?)
$E_d$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	206	222	252	280	3.5	328(?)
$\nu_1$ (10 <sup>13</sup> s <sup>-1</sup> )	0.1	0.1	0.2	0.7	1.0	(2级?)

H<sub>2</sub>在金属W的不同晶面上的吸附态有所不同。如图2-34所示。其中, $\gamma$ 态被认为是处于化学吸附 $\beta$ 态上的H<sub>2</sub>分子的物理吸附态,在各种晶面上都有,其脱附活化能为5—10kJ·mol<sup>-1</sup>,在~190K脱附过程的动力学级数为1。对 $\beta$ 态作过仔细研究,各作者的数据很一致<sup>[53-55]</sup>, $\beta$ 态的脱附过程的动力学级数为2,与原子吸附机理相符,故认为 $\beta$ 吸附态是H<sub>2</sub>在不同种类的吸附位上的原子吸附态。四种单晶面的热脱附结果为:在(100), (110), (211)和(111)面上形成 $\beta_1$ 和 $\beta_2$ 态,而在(111)

面上还出现 $\beta_3$ ,  $\beta_4$ 态。对于前三种晶面,  $\beta_2$ 态的脱附活化能 [(2 1 1),  $160\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (1 1 0)  $140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (1 0 0)  $135\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]比 $\beta_1$ 态大 [(1 1 0)  $115\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (1 0 0)  $110\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (2 1 1)  $85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ], 故 $\beta_2$ 态的键合比 $\beta_1$ 强, 对 (1 1 0)和(2 1 1)晶面,  $\beta_1$ 态和 $\beta_2$ 态占据吸附位的比值 $\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)$ 为1, 而(1 0 0)晶面其比值为2。

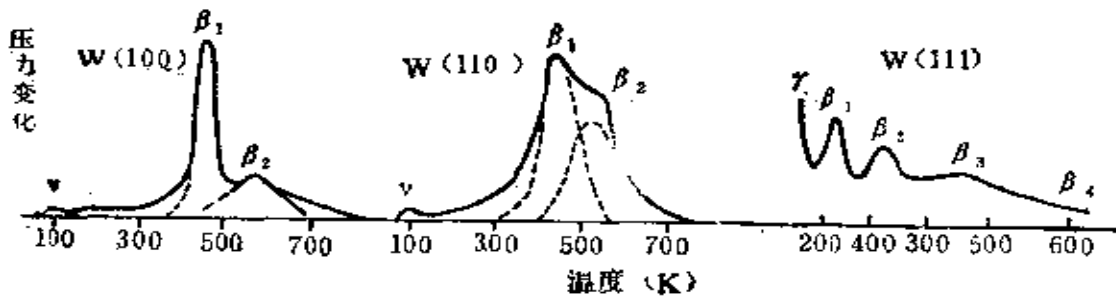


图 2-34  $\text{H}_2$ 从W (1 0 0)、(1 1 0)、(1 1 1)晶面上的热脱附图

由上述结果看出,  $\gamma$ 态是 $\text{H}_2$ 分子的吸附态,  $\beta$ 态为H原子的吸附态, 这些结果对了解不同晶面具有不同催化活性很有帮助。

热脱附法与其它方法配合还可对表面反应性能作出判断, 为诊断反应机理提供重要依据。例如, 研究了氧在氧化锌表面上的脱附, 发现(见图2-35)在 $180\sim 190$ 和 $285\sim 295^\circ\text{C}$ 出现两个脱附峰。经电子自旋共振查明, 低温峰相应于 $\text{O}_2^-$ , 而高温峰可能是 $\text{O}^-$ , 在室温时将一氧化碳通过预先吸附了氧的氧化锌表面, 则高温峰消失, 这说明, CO在氧化锌上的催化氧化,  $\text{O}^-$ 是生成 $\text{CO}_2$ 的中间物。此例说明, 氧分子与氧化锌表面相互作用的结果形成两种不同的吸附态 $\text{O}_2^-$ 和 $\text{O}^-$ , 它们的反应性能是不同的。

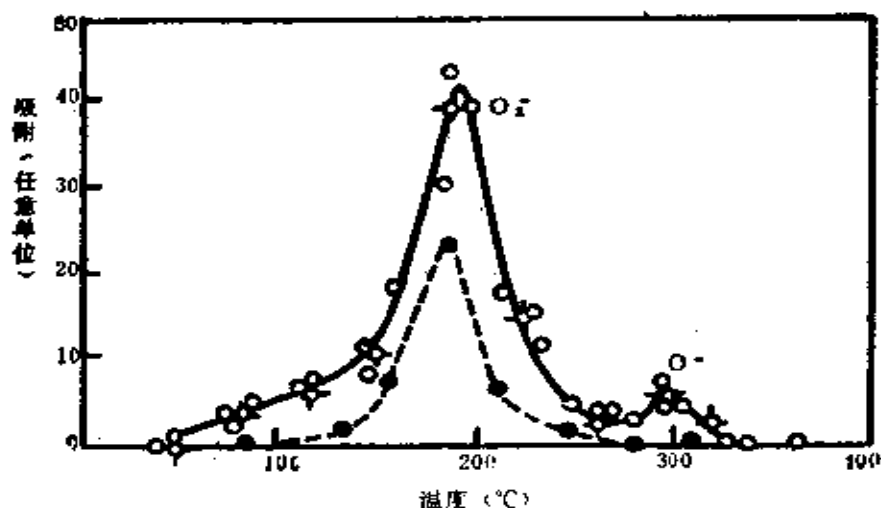


图 2-35 氧从氧化锌上的脱附图

实线代表在抽空氧化锌上吸附氧的脱附；虚线代表CO脉冲通过后氧的脱附

再如，Baranski用程序升温热脱附法研究了乙烯和氢在ZnO上的化学吸附和氢化反应<sup>[56]</sup>。从热脱附图2-36看出，乙烯在室温下的化学吸附有两种类型：一为弱化学吸附，其特征峰在60°C左右；一为强化学吸附，特征峰在144°C。若将乙烯预先吸附在ZnO上，再通入氢气，则弱吸附的乙烯迅速氢化，而强吸附的乙烯没有变化。由此可见，乙烯这两种类型的吸附对其氢化反应的活性显然是不同的。

由此可见，通过热脱附法和其它方法的配合，不仅可以把各种吸附态区分开来，而且还可确定表面吸附态的结构及被吸附原子的排列方式及其化学活性，这

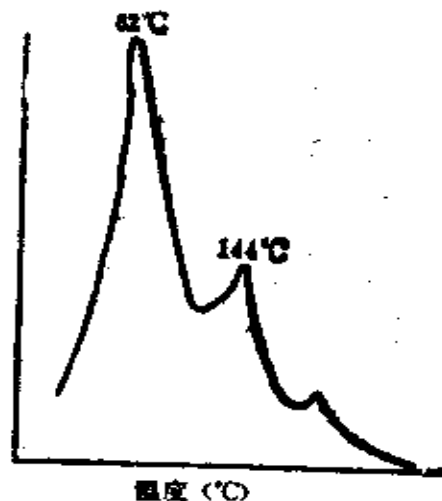


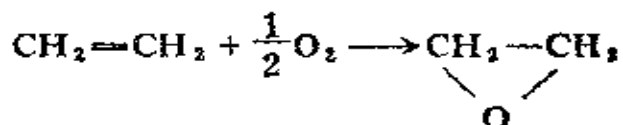
图 2-36 乙烯在ZnO上的热脱附图

对了解催化过程十分重要。

## § 2·9 吸附动力学与反应机理

通过吸附、脱附动力学研究，再配合其它方法，可以阐明反应机理。现以乙烯在银上催化氧化为环氧乙烷为例加以说明。

该氧化反应的计量方程为：



在工业生产中采用Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂，反应是在氧过量的情况下进行。反应条件为：温度200~300℃，压力10~20大气压，乙烯浓度约3~5%，在原料气中添加1ppm的氯或氯化物，生成环氧乙烷的选择性可达70%，反应的主要副产物是CO<sub>2</sub>和水。

为了阐明乙烯氧化的机理以及微量氯的作用机理，许多作者研究了金属银与氧的吸附、脱附动力学，结果表明，当银与氧接触时发生三种不同的吸附过程<sup>[57]</sup>：

(1) 在所有温度下，开始时氧吸附进行得相当快，活化能很小 (~12.6kJ·mol<sup>-1</sup>)，这是个快速的非活化吸附。当考察催化剂上预吸附的氯化物对氧吸附动力学影响时，(见图2-37)，得到有意义的结果。在低覆盖度时，随着预吸附氯的增加非活化吸附氧的数量减少，两者成线性关系，从数量上看，相当于1个氯原子可以顶替1个氧原子，直到非活化吸附过程完全被吸附氯抑制。因此，这个过程被认为是氧在4个相邻银原子团上的解离吸附<sup>[58]</sup>，



其吸附态可示意于图2-38 (B)。

这是很容易理解的，因  $\text{O}_2$  在银上发生解离吸附产生 2 个  $\text{O}^{2-}$  离子时只需 4 个电子，而每个表面银原子只能给出 1 个电子。

氧在银上的解离吸附已得到实验证实，G. Rovida<sup>[59]</sup>在银的(111)晶面上研究了氧的热脱附，发现在 280℃ 出现一个明显的脱附峰，如图 2-39 所示。用低能电子衍射 (LEED) 查明，氧是以解离形式

吸附在银面上。其次，氧的吸附热接近于氧化银 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 的生成



图 2-38 氧在银上的吸附态

吸附在银面上。其次，氧的吸附热接近于氧化银 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 的生成热，而氧化银分解的活化能接近于氧原子的脱附活化能，这都旁证了氧在室温至 300℃ 温度区间的化学吸附是以解离形式进行。光电子能谱的实验也查出银面上吸附氧后有原子氧存在<sup>[60]</sup>。

(2) 第二个吸附过程的活化能为  $33.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，是在 4 个相邻的银原子团被占据后发生的吸附过程，这时发生的是只需 1 个电子的非解离的分子氧吸附：



(b)

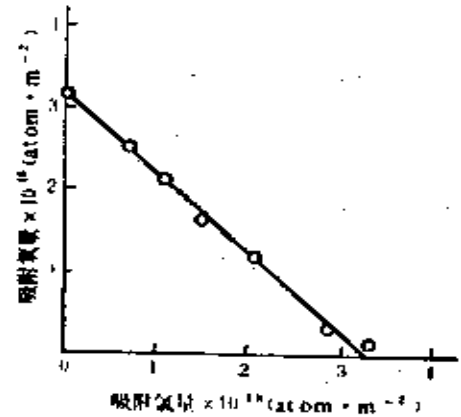


图 2-37 预吸附氧的数量与随后在 373K 下通过非活化过程吸附的氧的数量之间关系

热，而氧化银分解的活化能接近于氧原子的脱附活化能，这都旁证了氧在室温至 300℃ 温度区间的化学吸附是以解离形式进行。光电子

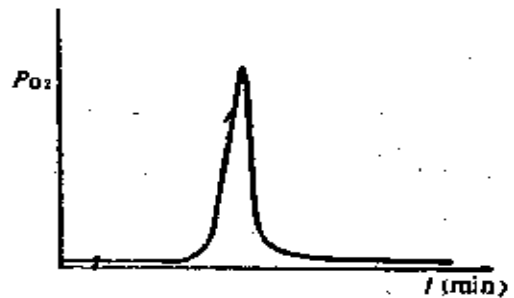
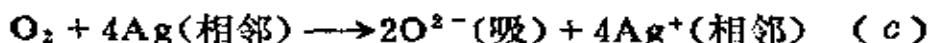


图 2-39 氧的脱附谱

其吸附态如图2-38 (A) 所示。

Clarkson<sup>[61]</sup>用电子顺磁共振谱证实氧在银上吸附时生成 $O_2^-$ 。

(3) 第三个吸附过程具有很高的活化能( $58.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，是在较高温度下发生的吸附。该过程被认为是通过Ag原子在表面移动而形成4个相邻的Ag原子团上发生的解离吸附：



Gerel等<sup>[62]</sup>将Ag/SiO<sub>2</sub>催化剂先在20℃吸附氧，然后在90℃通入乙烯，红外光谱上发现，在 $870 \text{ cm}^{-1}$ 频率处有一吸收带，认为吸附物是表面过氧化物 ( $H_2C-CH_2-O-O-Ag$ )，温度升到110℃，谱带改变，出现环氧乙烷在Ag表面吸附的特征吸收带，说明在表面上生成了环氧乙烷，并表明第二个吸附过程形成的氧 $[O_2^-]$ 是生成环氧乙烷反应的中间物。

氯的作用是容易占据吸附位 (具有很大的吸附热)，所以它不仅能完全抑制非活化的解离吸附，也能抑制活化的解离吸附 (第三个吸附过程)，这两个吸附过程所形成的原子吸附态氧，使乙烯氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，因而加入氯可以提高环氧乙烷的选择性。

Mikani<sup>[63]</sup>用脉冲色谱技术研究了乙烯的催化氧化，其中得到的二个结果对阐明乙烯的氧化机理很有帮助。(1) 先将乙烯通入催化剂上，然后用氮气吹扫后再通入空气，结果没有发生任何反应。这说明乙烯没有吸附在Ag表面。因此可认为乙烯氧化反应是气相中的乙烯和表面吸附态氧反应的结果。(2) 吸附了氧的银催化剂不再吸附环氧乙烷。这就排除了生成CO<sub>2</sub>的反应是环氧乙烷进一步氧化的可能性。

根据上述结果可以认为，是分子吸附态的氧与乙烯反应生

成环氧乙烷，而原子吸附态的氧则与乙烯反应生成CO<sub>2</sub>，这是两个同时进行的平行反应。在原料气中加微量氯可以把氧的解离吸附过程（a）完全抑制掉。而第三个吸附过程（c）在整个反应过程中起的作用不大，于是，乙烯与双原子吸附氧的反应可表示为：



生成的吸附原子氧与乙烯反应导致副产物CO<sub>2</sub>。如果1个乙烯分子与6个氧原子反应则得到的选择性最大：



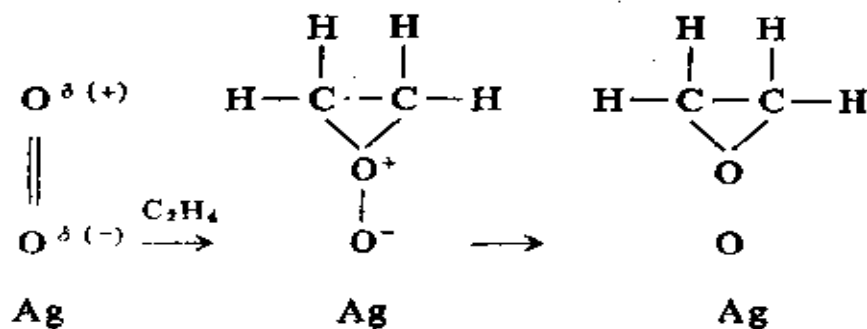
由上式看出，要有6个吸附氧原子才能把1个乙烯分子变为2CO<sub>2</sub>，而从（d）式看出，要6个吸附原子氧则一定要有6个乙烯分子与O<sub>2</sub>（吸）反应，因此，总结果是，7个乙烯分子与6个O<sub>2</sub>（吸）反应，生成6个环氧乙烷和2个CO<sub>2</sub>：



留下的空吸附位□可进一步吸附氧再进行反应。

如果反应确是按上述机理进行，则环氧乙烷的最大选择性应不超过 $\frac{6}{7}$ ，即不超过85.7%。实际上有部分的CO<sub>2</sub>是通过环氧乙烷的氧化生成，故实际的选择性低于80%。

根据乙烯在银上不吸附的实验结果，认为反应机理是：





由此例看出，吸附、脱附动力学的研究，对阐明反应物分子在催化剂表面的活化过程以及反应机理很有帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Everett, D. H., *Pure & Appl. Chem.*, 3[4], 577 (1972)
- [2] Ehrlich, G., *Transaction of the 8th Vacuum Symposium*. Pergaman Press, Oxford, P. 126—127, 1961
- [3] Knot, Z., *Chem. Listy*, 59, 277 (1965)
- [4] Charles, G. Hill, Jr., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, Inc. P. 172 (1977)
- [5] Frennet, A., *Catal. Rev.*, 10 (1), 37~68 (1974)
- [6] Whalley, L., et al., *Trans. Faraday. Soc.*, 67, 2445 (1971)
- [7] Martin, G. A., *C. R. Acad. Sci., Paris*, t. 284, C—479 (1977)
- [8] Martin, G. A., and Imelik, B., *Surf. Sci.*, 42, 157 (1974)
- [9] Dalmon, J. A., et al., *Surf. sci.*, 50, 95 (1975)
- [10] Prinnet, M., et al., *J. Catal.*, 46, 25 (1977)
- [11] Gregg, S. J., and Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic, London, 1967
- [12] Martin, G. A., *Adsorption-Desorption phenomena*, Academic Press, P. 433~43 (1972)  
是一本用磁化学方法研究表面吸附态的专著
- [13] Morrison, J. L., et al., *Proc. Roy. soc. (London)*, Ser. A 123 (1939)
- [14] Becker, T. A., et al., *J. phys. chem.* 57, 153 (1953)
- [15] Matsuda, A., *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido univ.*, 5,

71 (1957)

- [16] Traynell, B. M. W., and Hayward D. O., *Chemisorption*, Butterworth, London and Washington, P. 85, 1964  
是有关气体在金属和半导体上化学吸附的第一本专著
- [17] Szabo, Z. G., and Kalló, D., *Contact Catalysis*, Elsevier/North Holland, Inc., Vol. 1, P. 248, 1976
- [18] Tanaka, K., and Tamaru, K., *J. Catal.*, 2, 366 (1963)
- [19] Bond, G. C., *Principle of Catalysis*
- [20] Popovskij, V. V., *Proc. 4th Intern. Congr. Catal.*, vol. 1.
- [21] Arita, K., et al., *Bulletin chem. soc. Japan*, 38147, 632 (1965)
- [22] Greens, S. A., and Pust, H., *J. Phys. Chem.*, 62, No. 1, 55 (1958)
- [23] Gravelle, P. C., *Catal. Rev.*, 16 [1], 37—110 (1977)
- [24] Madix, R. J., *Catal. Rev.*, 15 [2], 293 (1977)
- [25] Hill, T. L., *Adv. Catal.*, 4, 211 (1952)
- [26] Ertl, G., and Koch, J., *Adsorption Desorption phenomena*, Academic, New York, P. 345, 1972
- [27] Higuchi, L., Ree, T., and Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4969 (1955); 79, 1330 (1957)
- [28] Weinberg, W. H., and Merrill, R. P., *Surf. Sci.*, 33, 493 (1972)
- [29] Watanabe, K., et al., *Pro. Roy. Soc (London)*, A333, 51 (1973)
- [30] Tamaru, K., and Boudart, M., *Adv. in Catalysis*, IX, 699 (1957)
- [31] Tompkins, F. C., *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press Inc. (London) LTD., Chap 9, 1978  
本书是有关气体在金属上化学吸附的专著。论述了吸附的热力学、动力学和统计力学以及测量表面吸附态的各种近代方法。
- [32] Low, M. J. M., *Chem. Rev.*, 60, 267 (1960)

- [33] Aharoni, C., and Tompkins, F. C., *Adv. Catal.*, 21, 1 (1970)
- [34] Taylor, H. A., and Thon, N., *J. Amer. chem. soc.* 74, 4169 (1952)
- [35] Clark, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press Inc., (1970)  
本书特点是用统计力学处理吸附问题
- [36] de Boer, J. H., et al., *The Mechanism of Heterogenous Catalysis.*, Elsevier, Amsterdam, (1960)
- [37] Scholten, J. J. F., et al., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 2166 (1959)
- [38] Laidler, K. J., *Catalysis* 1, 204 (1954)
- [39] Becker, J. A., and Hartman, C. D., *J. phys. chem.*, 57, 157 (1953)
- [40] Dawson, P. T., and Peng, Y. K., *Surf. Sci.*, 33, 565 (1972)
- [41] Cretanovic, R. J., and Amenomiya, Y., *Catal. Rev.*, 6 (1), 21~48 (1972)
- [42] Amenomiya, Y., *Chemtech.*, 6 (2), 128 (1976)
- [43] Amenomiya, Y., and Cvetanovic, R. J., *J. phys. chem.*, 67, 144 (1963)
- [44] Pisani, C., Rabino, G., and Ricca, F., *Surf. Sci.*, 41, 277 (1974)
- [45] Lord, F. M., and Berger, J. S. K., *Surface Science.*, 43, 173 (1974)
- [46] Redhead, P. A., *Vacuum*, 12, 203 (1962)
- [47] Konvalinka, J. A., et al., *J. Catal.*, 48, 365 (1977)
- [48] Falconer, J. L., and Madix, R. J., *J. Catal.*, 48, 262 (1977)
- [49] Swanson, L., and Gomer, R., *J. Chem. phys.*, 39, 2813 (1963)
- [50] Clavenma, L. R., and Schmidt, L. D., *Surf. sci.*, 33, 11 (1972)
- [51] Viswanath, Y., and Schmidt, L. D., *J. Chem Phys.*, 59, 4184 (1973)

- [52] Winterbottom, W. L., *J. Vac. Sci. Technol.*, 9, 936 (1972)
- [53] Tamm, P. W., and Schmidt, L. D., *J. Chem. Phys.*, 51, 5352 (1969)
- [54] Adams, D. L., and Germer, L. H., *Surf. Sci.*, 32, 205 (1972)
- [55] Boorford, B. D., and Rye, R. R., *J. Chem. Phys.*, 60, 1046 (1974)
- [56] Baranski, A., and Cvetanovic, J. C., *J. Phys. Chem.*, 75, 208 (1971)
- [57] Kity, P. A., et al., *Proc. 5th. Inter. Congr. Catal.*, Vol2, 64, 1973
- [58] Sachtler, W. M. H., *Preprints.*, 21 (2), 353 (1976)
- [59] Rovida, G., et al., *Surf. Sci.*, 43, 230 (1974)
- [60] Evance, E. L., *Surf. Sci.*, 38, 245 (1973)
- [61] Clark, R. B., *J. Catal.*, 33, 392 (1974)
- [62] Gerel, S. V., et al., *ukrainkhim. Zhur.*, 31, 449 (1965)
- [63] Mikani, J., et al., *J. Catal.*, 18, 265 (1970)

## 第三章 多相催化反应动力学

### § 3·1 引言

多相催化反应动力学研究反应物在催化剂作用下以怎样的速率和机理发生。

在多相催化反应中，气-固相反应（即反应物是气体，催化剂是固体）是最重要的一类反应。它在化学工业中占着特别显要的地位。一些重要的反应，如氨的合成，氨的氧化（制硝酸中的反应），二氧化硫的氧化（制硫酸中的反应）以及合成橡胶、塑料和纤维中用到的许多单体（丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、氯乙烯等）都是气固相催化反应，因而是本章讨论的重点。

实验表明，多相催化反应是在催化剂表面上进行，因此，至少要有一种反应物分子与表面上的吸附位发生化学吸附作用而成吸附物种（adsorbed species），然后才能在表面上反应成为吸附态的产物，经脱附后产物进入流动相中。因此，尽管多相催化反应的机理可以千差万别，但催化过程大体上由下列步骤组成：

- （1）反应物从气相向固体催化剂外表面扩散；
- （2）如果催化剂是多孔的，则反应物由催化剂表面沿着微孔方向朝催化剂的内表面扩散；
- （3）至少一种或同时几种反应物在催化剂表面发生化学吸附作用；
- （4）被吸附的反应物分子或原子之间进行反应，或者气

相中的反应物分子与这些吸附在表面上的分子或原子发生反应，生成吸附态的产物；

(5) 吸附态产物从催化剂表面脱附；

(6) 产物从催化剂内表面扩散到外表面；

(7) 产物从催化剂的外表面扩散到气相中。

上述七个步骤中，第(1)、(7)两步称为外扩散过程，一般由流动相的流动特性决定；第(2)、(6)两步称为内扩散过程，由催化剂的颗粒度，孔隙度，微孔大小等因素决定，内扩散和外扩散过程均为物理传质过程。第(3)、(4)、(5)三步统称为表面反应过程或化学动力学过程，其中反应物的吸附和产物的脱附速率由催化剂的表面性质、比表面以及吸附和脱附活化能等因素决定，而表面反应(4)则由吸附物的化学键性质、反应活化能以及比表面等因素决定。由于大多数固体催化剂是多孔的，具有极大的内表面，故反应主要在内表面上进行。

并不是每一个催化过程都需经历上述七个步骤。有些反应并不生成吸附态的产物，故产物的脱附这一步就不存在。如乙烯催化水合生成乙醇，是吸附态的乙烯与水蒸气分子直接反应生成乙醇蒸气。

研究多相催化动力学比一般的均相反应动力学复杂得多，这是因为：(1)多相催化是一个多步骤过程，既包括化学过程又包括物理传质过程。其中的每一步骤又都有它们各自的历程和动力学规律。因此，研究多相催化动力学不仅涉及表面反应的动力学规律，还涉及吸附，脱附和扩散的动力学规律。

(2) 吸附，表面反应和脱附三个步骤都在表面上进行，它们的速率取决于吸附物种的表面浓度，而到目前为止，我们还不

能直接测定表面浓度，只能利用按一定的模型得到的等温式作间接计算，这就给结果带来了近似性。（3）由于多相催化反应在表面上进行，所以催化剂的表面结构和性质是决定动力学规律的关键因素。已有大量实验证明，在反应过程中表面结构和性质不断变化，因此应在动态中考察多相催化反应。虽然，近年来发展了各种新方法研究反应动力学，但距问题的解决尚远。

尽管如此，我们还是可以根据实验事实和某些理想模型来研究多相催化动力学的规律。应当指出，动力学规律的研究十分重要，这是因为：（1）反应物在表面上吸附后可以形成多种表面吸附态，但究竟是哪一种吸附态在催化反应中起关键作用还须由动力学研究加以鉴别。（2）根据动力学规律再结合其它实验技术，可以推测或确定反应机理。对于一个性能不够完善的催化剂，如果确定了在催化剂上发生的反应机理，也就知道了它的薄弱环节，从而容易找到改进的办法。（3）动力学规律把各种因素对反应速率的影响关联在一起，可以为选择反应的最宜条件（如原料组成，反应温度，催化剂用量等）提供计算依据。如果把动力学规律和特定反应器的传质、传热规律相结合，则可为反应器设计、操作、控制、最佳化提供相当可靠的计算方程，所以催化反应动力学是催化反应工程学的核心部分。

### § 3.2 一些基本概念

**（一）流动体系反应速率的表示和测定** 在第一章中，我们用反应进度  $\xi$  来定义反应速率：

$$r = \frac{1}{Q} \frac{d\xi}{dt}$$

式中 $Q$ 是一个容量因素，对于多相催化反应， $Q$ 可以是催化剂的质量、体积、比表面等（与均相反应中的反应空间相对应）。这样定义的反应速率就仅与物质的本性和状态有关，是温度和反应体系中物质浓度（或分压）的函数。由于 $d\xi_i = \nu_i^{-1} dn_i$ ，所以

$$r_i = \frac{1}{\nu_i Q} \frac{dn_i}{dt} \quad (3 \cdot 2-1)$$

上式对静态体系和流动体系都适用。只是 $Q$ 代表的意义不同。对多相催化反应， $Q$ 的选择没有统一意见，文献中各种选择都有，阅读时要特别注意。

在近代化工生产中，很多化学反应都是在流动体系中进行，这时，反应物料以一定的流速连续不断地进入反应器，而产物和未反应的原料则不断地从反应器里输送出来。因此，可以在一个有限容积的反应器中生产大量的产品，而且产品质量稳定，特别是对于一些使用固体催化剂的气固相催化反应，流动体系的操作还有利于催化剂的再生。例如，在乙苯催化脱氢制苯乙烯的列管式固定床反应器中，以铁为主体的催化剂易发生积炭，操作一星期左右，催化剂就需再生，这时只需关掉乙苯进料，专通水蒸气就可以把积炭消除。

在化学反应工程学中，一般用活塞流管式反应器讨论反应速率。这时假定流体的流动方式为理想活塞流，即流体在管内流动时，好象活塞在管道中向前推进一样，沿着流动方向（轴向）不发生返混，而在径向须为完全混和，而且径向上各点流速应相同。这样，当反应物料以恒定流速通过反应器，由于反



应物连续发生化学变化，致使物料的组成沿床层长度而变化，反应速率也随之改变，当达到稳定状态时，反应器内任一均匀截面上的物料组成将不随时间改变。

让我们考察图3-1所示的一个小体积元 $dv$ 。在稳态条件下，单位时间内反应物料中组分A进入体积元 $dv$ 的摩尔数 $F_A$ 等于单位时间内组分A离开体积元的摩尔数 $F_A + dF_A$ 加上单位时间内因反应而消耗掉的组分A的摩尔数 $(r_A dv)$ 。即：

$$F_A = (F_A + dF_A) + r_A dv \quad (3\cdot2-2)$$

式中 $r_A$ 定义为单位时间、单位反应体积内组分A反应掉的摩尔数。由于

$$dF_A = d[F_{A_0}(1 - X_A)] = -F_{A_0} dX_A$$

式中 $X_A$ 为组分A的转化率， $F_{A_0}$ 为单位时间内反应物料中组分A进入反应器入口处的摩尔数，将此结果代入(3·2-2)式后得：

$$F_A = F_A + (-F_{A_0} dX_A) + r_A dv$$

经整理得：

$$r_A = \frac{F_{A_0} dX_A}{dv} \quad (3\cdot2-3)$$

上式可写成：

$$r_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{V}{F_{A_0}}\right)} \quad (3\cdot2-4)$$

这就是流动体系的反应速率表式。

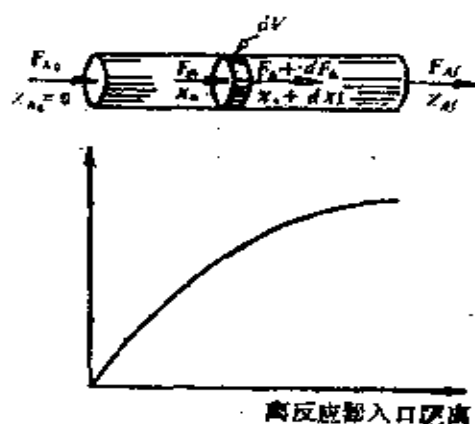


图3-1 管式反应器及反应物A转化的示意图

若将 (3·2-4) 式进行积分:

$$\int_0^V d\left(\frac{V}{F_{A_0}}\right) = \int_0^{X_{A_f}} \frac{dX_A}{r_A}$$

在稳态条件下, 当反应组分 A 经过体积为 V 的反应空间 (对催化反应则是催化剂床层占有的体积) 而达到一定的转化率  $X_A$  时, 则从上式积分应得:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_f}} \frac{dX_A}{r_A} \quad (3\cdot2-5)$$

式中  $r_A$  为转化率  $X_A$  的函数。

在催化反应器中, 更常用催化剂重量  $W$  的微元而不用体积元, 故 (3·2-4) 和 (3·2-5) 两式分别可写为:

$$r_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A_0}}\right)} \quad (3\cdot2-6)$$

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_f}} \frac{dX_A}{r_A} \quad (3\cdot2-7)$$

式中  $r_A$  为反应速率, 以单位时间在单位重量催化剂上所转化掉的 A 的摩尔数表示。根据 (3·2-6) 式, 实验时改变反应物料的流量, 测定转化率, 然后作  $X_A$  对  $W/F_{A_0}$  图, 如图 3-2 所示。等温线上某点的斜率就代表该点的反应速率。

由 (3·2-5) 或 (3·2-7) 式看出, 反应器出口处的转化率是整个催化剂床层各个截面转化率积分的总结果。因此, 称这种反应器为积分反应器。



图3-2 积分反应器的等温线形状

在催化反应的研究工作中还常采用微分反应器, 整个微分

反应器所代表的动力学情况相当于积分反应器的一个截面，它与积分反应器在结构上没有原则区别，只是催化剂用量较少（1克左右）转化率较低（一般在5%左右），反应物的浓度沿催化剂床层变化很小，因此，可假定在该转化范围内（从入口的 $x_{A_0}$ 到出口的 $x_{A_f}$ ）内，反应速率可当作常数，即（3·2-7）式变为：

$$r_A = \frac{F_{A_0}}{W} (x_{A_f} - x_{A_0}) = \frac{F_{A_0}}{W} \Delta x_A \quad (3\cdot2-8)$$

若 $x_{A_0} = 0$ ，则 $\Delta x_A = x_{A_f}$ （即总转化率）。因此，在实验中测定 $F_{A_0}$ ， $W$ 和 $x_{A_f}$ 代入上式后就可算得平均反应速率 $r_{A_0}$ 。

各种类型的实验室催化反应器已有专文论述和评介，请读者参阅参考文献[1]。

**（二）空速、空时和平均停留时间** 若单位时间内进入反应器的反应物料的总容积为 $V_0$ ，而其中A组分的摩尔浓度为 $c_{A_0}$ ，则

$$F_{A_0} = c_{A_0} V_0$$

代入（3·2-5）式得：

$$\frac{V}{V_0} = c_{A_0} \int_0^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{r_A}$$

$$\text{令} \quad s_{V_0} = \frac{V_0}{V} \quad (3\cdot2-9)$$

并称 $s_{V_0}$ 为空速，单位为 $\text{时}^{-1}$ 。空速表示单位时间内进入反应器的反应物料总体积与催化剂床层体积之比。在指定反应条件下，空速越大，表示反应器处理反应物料之能力越大，因而反应器之生产能力越高。式中 $V_0$ 随温度压力的改变而变化，所以

一般都把它换算到标准状态（0℃，1个标准大气压）下的体积流量，但也有些文献是不经换算的，阅读时应注意。

在流动体系中，还把空速的倒数定义为空间时间或简称为空时，以符号 $\tau$ 表示：

$$\tau = \frac{1}{s_{V_0}} = \frac{V}{V_0} \quad (3\cdot2-10)$$

它表示在一定条件下，处理相当于一个反应器体积的反应物料所需的时间。如果：（1）反应前后，反应混合物的体积不发生变化（摩尔数不变）；（2）整个反应器的温度和压力都恒定不变；（3）反应物料的总容积是在反应温度和压力下测定的，那么，上式定义的空时 $\tau$ 就等于平均停留时间 $\bar{\tau}$ 。有许多实际体系，可以近似地把空时看作是平均停留时间。

对于气-固或液-固催化反应来说，反应器的容积有一部分被催化剂充填，物料只能在未被催化剂充填的空间里流动，这时平均停留时间由反应器内自由空间的体积和物料在标准状态下的体积流量决定：

$$\bar{\tau} = \frac{\epsilon V}{V_0}$$

式中 $\epsilon$ 为催化剂床层空隙率，定义为：

$$\epsilon = \frac{\text{空隙的体积}}{\text{床层的体积}} \quad (3\cdot2-11)$$

### （三）过程的总速率

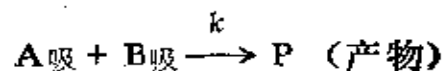
1. 控速步骤 一个多相催化反应是由一系列基元步骤按一定顺序连续地进行的。就每一个基元步骤而言，当有充足的反应物存在时，其反应速率视各步阻力的大小可以有几个数量级的差别。但当它们互相串连在一起进行时，在稳态条件

下，各步骤只能以同一的速率进行，即总反应速率等于每一步骤的反应速率：

$$r_{\text{总}} = r_1 = r_2 = \dots = r_n \quad (3\cdot2-12)$$

而反应的总速率则是由这些步骤中速率常数最小的，实际上就是阻力最大的步骤，又称控速步骤决定的。可以作这样的比喻，当几个阻值不同的电阻串联在一起时，流经这些电阻的电流的大小往往是由阻值最大（高出几个数量级）的电阻决定的。在这里，我们把电阻比作过程的步骤，而电流比作反应速率。

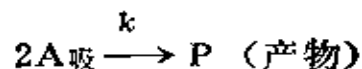
2. 表面质量作用定律 为了讨论问题的方便，我们先假定在多相催化反应中传质过程的速率很大，它对过程总速率的影响可忽略不计。在此条件下只需考虑表面化学过程，即包括反应物的吸附、表面反应和产物的脱附三个步骤，并认为每一个步骤就是一个基元反应，如果不是基元反应，也按基元反应处理。分析表面化学过程动力学的基础是表面质量作用定律。它是均相反应的质量作用定律在表面过程动力学中的推广。根据表面质量作用定律，反应速率与参加反应的吸附物粒子的表面浓度（或表面覆盖度  $\theta$ ）成正比，而表面浓度的指数项恰是化学计量方程中的计量系数。例如，两种吸附物A和B之间的表面反应



其速率为

$$r = k\theta_A\theta_B$$

而反应



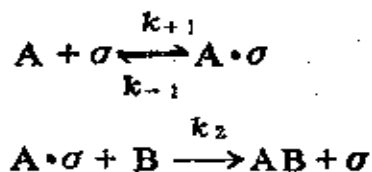
的速率为

$$r = k\theta_A^2$$

虽然表面浓度至今不能直接测定,但在多相催化中,当假设催化剂表面为理想表面时,可用Langmuir等温式使表面覆盖度(代表表面浓度)与反应物浓度(或分压)相关联,从而通过测量反应物浓度的改变获得反应速率。骤然看来,似乎不可思议,因理想表面和真实表面有很大差别,但由于在固体催化剂中能起活性中心作用的吸附位只占总位的一个很小分数,我们可以认为这些吸附位的能量是均匀的,因此理想表面的吸附公式仍可以用来推导表面化学过程的动力学方程,而并不与实际情况相差多少,这已为实验所证实。这就是为什么要在下一节详细讨论用Langmuir等温式来推导理想表面的反应动力学方程的原因。

3. 平衡浓度法 平衡浓度法是处理多相催化反应动力学的一种常用方法,它的基本假定是,在各个基元步骤中只有一个基元步骤是控制反应速率的步骤,反应的总速率就取决于这一控速步骤的速率,而其他非控速步骤如果是可逆的,则都应处于近似的化学或吸附平衡状态。

例如, A 分子吸附在催化剂的活性部位  $\sigma$  上,成为表面吸附物  $A\sigma$ ,  $A\sigma$  再与气相中的 B 分子反应:



其中第一步处于近似平衡,第二步是决定表面反应过程速率的控速步骤,根据表面质量作用定律:

$$r = k_2[A\sigma][B]$$

在第一步中，正反应的速率

$$r_{+1} = k_{+1}[\sigma][A]$$

逆反应的速率

$$r_{-1} = k_{-1}[A\sigma]$$

步骤1的净反应速率

$$r_1 = k_{+1}[\sigma][A] - k_{-1}[A\sigma]$$

由于正反应速率 $r_{+1}$ 和逆反应速率 $r_{-1}$ 比起净反应速率 $r_1$ 来大得多，故 $r_1$ 与 $r_{+1}$ 和 $r_{-1}$ 比起来可忽略不计，即：

$$r_1 \approx 0$$

因而有

$$k_{+1}[A][\sigma] = k_{-1}[A\sigma]$$

由上式可得中间物的表面浓度

$$[A\sigma] = \frac{k_{+1}[A][\sigma]}{k_{-1}}$$

代入反应速率表式：

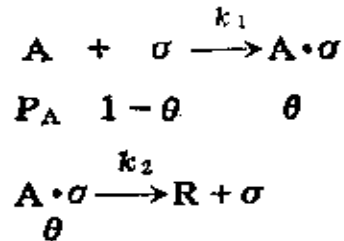
$$r = \frac{k_2 k_{+1}[A][B][\sigma]}{k_{-1}}$$

式中 $[\sigma] = 1 - \theta$ ，用Langmuir吸附等温式代入后，即得反应速率与反应物浓度（或分压）间的关系式。由此可见，通过平衡浓度法和控速步骤概念，可把难于测定的表面中间物浓度用流动相中组分的浓度（或分压）来表示，这就为确定动力学方程和反应机理提供一种行之有效的方法。

4. 稳态浓度法 当然也可能不存在控速步骤，这时可用稳态浓度法处理。它的基本假定是，当体系达到稳定状态时，表面中间物的浓度不随时间变化，即

$$\frac{d\theta}{dt} = 0$$

例如，有一反应在催化剂作用下分二步进行



为了使问题简化，不考虑各步的逆反应。当体系达到稳定状态后，吸附物 $A \cdot \sigma$ 的生成速率等于其分解速率，也就是吸附物 $A \cdot \sigma$ 的表面浓度不随时间而改变：

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 P_A (1 - \theta) - k_2 \theta = 0$$

由上式得：

$$\theta = \frac{\frac{k_1}{k_2} P_A}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_A}$$

而反应速率：

$$r = k_1 P_A (1 - \theta) = k_2 \theta = \frac{k_1 P_A}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_A} \quad (3 \cdot 2 - 13)$$

因此，对于没有控速步骤的反应，利用稳态浓度法和达稳态时各步骤速率相等的概念，把难于测定的表面中间物浓度表达为反应体系中组分分压（或浓度）的函数，这对研究多相反反应动力学也是可行的办法。

### § 3 · 3 理想表面的催化反应速率方程

比较表面化学过程中的吸附，表面反应和脱附三个步骤的速率，可能出现三种情况：



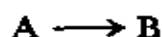
- (1) 吸附或脱附是速率控制步骤；
- (2) 表面反应是速率控制步骤；
- (3) 三个步骤的速率相差不大，不存在速率控制步骤。

前两种情况用平衡浓度法处理，后一种情况用稳态浓度法处理。

推导理想表面的催化反应速率方程有两种方法：(1) 用表面覆盖度 $\theta$ 表达反应速率，然后用Langmuir吸附等温式把 $\theta$ 与流动相中的反应物浓度（或分压）相关联。这种方法由Hinshel Wood<sup>[2]</sup>提出，称为Langmuir-Hinshelwood方法。

(2) 用吸附物和空吸附位的表面浓度表述反应速率，然后用Langmuir等温式求出表面浓度与流动相中反应物浓度（或分压）之关系，这种方法由Hougen和Watson提出，称为HW法<sup>[3]</sup>。这两种方法所得结果在形式上无显著不同，因此，有些书上就合称为LHHW法。但从概念上推敲，HW法更为清晰，且使用范围更广<sup>[4]</sup>。为了熟悉这两种方法，我们推导单分子催化反应速率方程时用LH法，而讨论双分子催化反应时则用HW法。

**(一) 单分子反应——表面反应为控速步骤时的速率方程**  
 设反应体系中发生一单分子反应，其计量方程为：



根据控速步骤概念，反应的总速率由控速步骤的速率决定，其它步骤处于近似平衡。若反应按单位吸附机理进行，其中的表面反应是控速步骤，反应机理设为：





如果表面反应为不可逆，且产物的吸附很弱，则根据表面质量作用定律，反应的总速率

$$r = k_2 \theta_A \quad (3.3-1)$$

式中 $\theta_A$ 为反应物A的表面覆盖度，它代表中间物 $A \cdot \sigma$ 的表面浓度。由于表面反应较慢，不致干扰步骤(1)的吸附平衡，故表面覆盖度 $\theta_A$ 可用Langmuir吸附等温式(2.6-2b)表示：

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

将此结果代入(3.3-1)式得

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (3.3-2)$$

这就是在表面进行单分子反应时的速率方程式。式中 $b_A, k_2$ 在一定反应条件下都是常数，而 $P_A$ 是可测量的，因而通过上式可算得反应速率 $r$ ，根据不同情况，可对上式进行简化：

(1) 如果 $P_A$ 很低或反应物A的吸附很弱，即 $b_A P_A \ll 1$ ，则反应对A而言是一级：

$$r = k_2 b_A P_A = k P_A \quad (3.3-3)$$

(2) 如果 $P_A$ 很大或A是强吸附，即 $b_A P_A \gg 1$ ，此时催化剂表面几乎完全被A所覆盖，反应对A而言为零级反应：

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{b_A P_A} = k_2 \quad (3.3-4)$$

(3) 如果A的吸附不强也不弱，(相当于 $P_A$ 为中等数值)则从(3.3-2)式知对A而言是分数级反应。

已发现一些单分子催化分解反应符合上述规律。例如磷化氢在钨(W)或钼(Mo)表面上的分解，在低压下为一级反

应；在中等压力时是分数级反应，而在较高压力下则是零级反应。结果如表3-1所示：

表 3-1 磷化氢在钨和钼催化剂上的分解[5]  
(括号内的数值代表活化能)

催化剂	温 度	$r = k[\text{PH}_3]$	$r = \frac{k[\text{PH}_3]}{1 + b[\text{PH}_3]}$	$r = k[\text{PH}_3]^0$
W	610~720℃	$10^{-3} \sim 10^{-2}$ (torr) (26.5 kcal·mol <sup>-1</sup> )	0.2 (torr) (32.0 kcal·mol <sup>-1</sup> )	1~5 (torr) (31.3 kcal·mol <sup>-1</sup> )
Mo	570~645℃	~ 0 (torr) (15.1 kcal·mol <sup>-1</sup> )	0.06 (torr) (20.8 kcal·mol <sup>-1</sup> )	0.20 (torr) (22.3 kcal·mol <sup>-1</sup> )

如果考虑反应产物（或其它物质）也被表面吸附，由于它占据活性表面的一部分，因而对表面反应起抑制作用，并将改变反应的动力学规律性。

当产物（或其它物质）和反应物一起在表面吸附时，相当于混合吸附，这时由(2·6-6)式知：

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

根据表面质量作用定律，反应的总速率：

$$r = k_2 \theta_A = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (3·3-5)$$

$\text{N}_2\text{O}$ 在 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 上的催化分解 ( $\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ) 符合上述规律，其速率方程为：

$$r = \frac{k P_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + b P_{\text{N}_2\text{O}} + b' P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

上式表明，在分解反应中产物氧是解离吸附在催化剂表面，并

与反应物分子 $N_2O$ 争夺活性吸附位而抑制 $N_2O$ 分解。

由(3·3-5)式看出,在反应过程中若有产物或其它物质发生吸附,将使反应速率减慢,减慢的程度取决于 $b_B P_B$ 相对于 $1 + b_A P_A$ 的大小。

(3·3-5)式也可根据不同情况进行简化:

(1) 当A为弱吸附而B是强吸附时,即 $1 + b_A P_A \ll b_B P_B$ ,  
(3·3-5)式变为:

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{b_B P_B} = k \frac{P_A}{P_B} \quad (3·3-6)$$

即反应速率正比于反应物A的分压 $P_A$ ,而反比于产物的分压 $P_B$ ,故产物B起着抑制总反应速率的作用。 $NH_3$ 在铂表面上的分解反应,可被产物 $H_2$ 的吸附抑制,当温度在1200K~1488K、压力在100~200毛时,速率方程具有(3·3-6)所表达的形式。

(2) 当反应物A的分压足够低,它只稀疏地覆盖在活性表面,此时 $1 + b_B P_B \gg b_A P_A$ , (3·3-5)式可变为:

$$r = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_B P_B} \quad (3·3-7)$$

从以上讨论看到:

(1) 同一反应历程,在不同的实验条件下可以观察到不同的动力学规律。

(2) 从实验得到的速率常数 $k$ 常常包含其它常数如吸附平衡常数 $b$ 在内,例如(3·3-3)式中的速率常数

$$k = k_2 b_A \quad (3·3-8)$$

式中 $k$ 称为表观速率常数, $k_2$ 为基元反应(2)的速率常数。

大量的实验表明,多相催化的速率常数与温度间关系仍服从Arrhenius方程:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_o}{RT^2} \quad (3.3-9)$$

由于催化过程是多步骤反应，所以速率常数往往是几个基元步骤的速率常数的组合，因而上式中的表观活化能也是几个基元步骤的活化能的组合。

如对  $k = k_2 b_A$  进行分析，其中

$$k_2 = k_2^o e^{-E_2/RT} \quad (3.3-10)$$

式中  $k_2^o$  与温度无关； $b_A$  是步骤 (1) 的吸附平衡常数，它也服从 Arrhenius 公式：

$$b_A = b_A^o e^{q_A/RT} \quad (3.3-11)$$

式中  $b_A^o$  与温度无关。将 (3.3-8) 式取对数后对温度求微分，并将 (3.3-10) 和 (3.3-11) 的结果代入，得

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln b_A}{dT} = \frac{E_2 - q_A}{RT^2} \quad (3.3-12)$$

将 (3.3-12) 式与 (3.3-9) 式比较，得

$$E_o = E_2 - q_A \quad (3.3-13)$$

即表观活化能等于“真”活化能减去吸附热  $q_A$ 。因此，当 Arrhenius 公式中的速率常数是表观速率常数时，公式中的活化能通常是表观活化能，内中包括吸附热等。

当 A 的压力较高或吸附很强时，反应速率  $r = k_2$ ，此时：

$$E_o = E_2 \quad (3.3-14)$$

即只有对于零级反应表观活化能才等于“真”活化能。

当反应物 A 为弱吸附，而产物 B 为强吸附时，由 (3.3-6) 式看出：

$$k = \frac{k_2 b_A}{b_B}$$

因此

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln b_A}{dT} - \frac{d \ln b_B}{dT} = \frac{E_2 - q_A + q_B}{RT^2}$$

此时，表观活化能：

$$E_a = E_2 - q_A + q_B \quad (3.3-15)$$

由上式看出，对放热吸附而言，当有产物抑制反应时，单分子多相催化反应的表观活化能比没有受到抑制的表观活化能大 $q_B$ ，这是因为要使1摩尔反应物分子起反应，必需多付出 $q_B$ 的能量使产物分子脱附。

**实例：**研究了丁烯在Ca-Ni-PO<sub>4</sub>催化剂上制丁二烯的反应[6]，丁烯以30s·l·hr<sup>-1</sup>（标升·小时<sup>-1</sup>）的流量通过一个由不锈钢做成的直径为2.54cm，长为1.321m的反应器，内装300g催化剂（包括填充环），每克催化剂为0.966ml，原料主要是反丁烯，实验得到的部分数据列于下：

编号	反应温度 (TK)	空速 (hr <sup>-1</sup> )	催化剂重量 (g)	反应后剩下的丁烯 (g·hr <sup>-1</sup> )	丁烯转化率 (%)
1	948	103.8	300	20.72	72.44
2	923	99.1	300	27.52	63.38
3	898	102.7	300	36.49	51.44

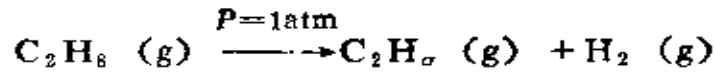
(1) 若表面反应为控速步骤，问反应对丁烯为几级反应（假定C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>，C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>和H<sub>2</sub>的吸附都很弱）？

(2) 计算反应速率常数。

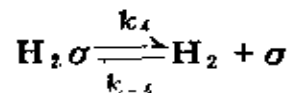
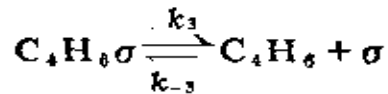
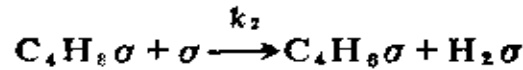
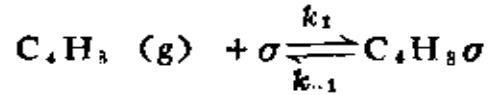
(3) 计算丁烯脱氢生成丁二烯的表观活化能。

解：(1) 求反应级数

总反应为



假定反应在Ca-Ni-PO<sub>4</sub>催化剂上按如下步骤进行:



若第二步（表面反应）是整个反应的控制步骤，则反应速率为：

$$r = k_2 \theta_{\text{C}_4\text{H}_8} \theta_0$$

根据Langmuir混合气体吸附等温式（2·6-8）得：

$$\theta_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{b_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{C}_4\text{H}_8}}{1 + b_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{C}_4\text{H}_8} + b_{\text{C}_4\text{H}_6} P_{\text{C}_4\text{H}_6} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{C}_4\text{H}_8} + b_{\text{C}_4\text{H}_6} P_{\text{C}_4\text{H}_6} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

因为C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>和H<sub>2</sub>吸附很弱，所以

$$b_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{C}_4\text{H}_8} + b_{\text{C}_4\text{H}_6} P_{\text{C}_4\text{H}_6} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \ll 1$$

故得：

$$r = k_2 b_{\text{C}_4\text{H}_8} P_{\text{C}_4\text{H}_8} = k P_{\text{C}_4\text{H}_8}$$

上式表明，丁烯在该催化剂上脱氢生成丁二烯的反应对反应物丁烯来说是一级反应，这和实验结果是一致的。

（2）计算反应速率常数 k

根据流动体系的动力学方程式 (3·2-5)

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A}$$

式中  $V$  为催化剂的填装体积,  $F_{A_0}$  为丁烯的摩尔进料量,  $x_A$  为转化率, 将  $r_A = kP_{C_4H_8}$  代入上式得:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kP_A}$$

式中用符号 A 代表  $C_4H_8$ 。

设丁烯进入反应器的摩尔流量为  $F_{A_0}$ , 反应器某截面上的转化率为  $x_A$ , 则在该面上各物质的摩尔流量为:

$$n_A = F_{A_0} - F_{A_0}x_A \quad n_{C_4H_8} = F_{A_0}x_A$$

$$n_{H_2} = F_{A_0}x_A$$

因此, 在时间为  $t$  时, 体系的总摩尔数为:

$$F_{A_0} - F_{A_0}x_A + F_{A_0}x_A + F_{A_0}x_A = F_{A_0} (1 + x_A)$$

丁烯的分压:

$$P_A = \frac{F_{A_0} (1 - x_A)}{F_{A_0} (1 + x_A)} P = \frac{1 - x_A}{1 + x_A} \quad (\text{令 } P = 1 \text{ atm})$$

将此结果代入积分式得:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{1}{k} \int \frac{(1 + x_A) dx_A}{1 - x_A}$$

积分后得:

$$k = \frac{F_{A_0}}{V} (4.606 \log \frac{1}{1 - x_A} - x_A)$$

以编号 1、2 和 3 的数据代入上式可分别算得:  $k_1 = 2.376$



$\times 10^{-6}$ ;  $k_2 = 1.766 \times 10^{-6}$ ;  $k_3 = 1.195 \times 10^{-6}$

(3) 计算表观活化能 $E_0$ 。

利用Arrhenius公式, 以 $\log k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 得到一直线, 从直线的斜率算得表观活化能 $E_0 = 21.95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此看出, 多相催化反应的速率常数与温度的关系常服从Arrhenius公式。如果以 $E_0$ 对不同催化剂量(其它用量在表中没列出)作图, 外推至零(即无催化剂), 即得非催化反应的活化能为 $46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果如图3-3所示。

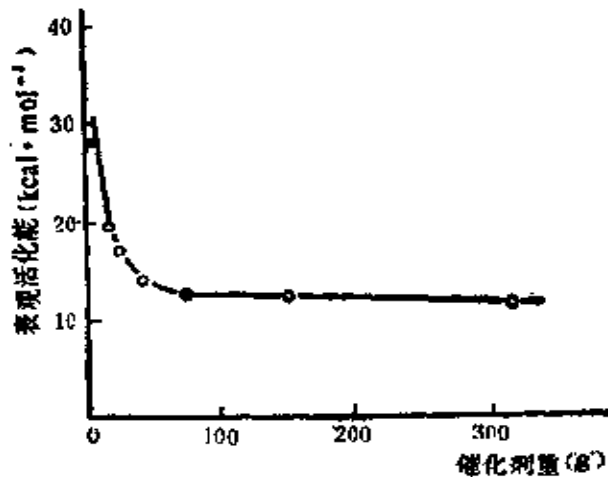


图 3-3 表观活化能与催化剂量间的关系曲线

(二) 双分子反应 对于双分子反应, 有两种可能的机理: 一是两种已吸附的相邻反应物分子 A 和 B 之间进行反应, 二是已吸附的反应物 A 与气相中的反应物 B 进行反应。前者称 Langmuir-Hinshelwood 机理, 又称双位吸附反应机理; 后者称 Eley-Rideal 机理, 又称单位吸附反应机理。

Hougen 和 Watson 用  $[N_t]$ 、 $[N_0]$  和  $[N_1]$  分别表示催化剂活性位(或活性中心)的总浓度、空位浓度和吸附物占有的活性位浓度, 并存在下面的关系:

$$[N_s] = [N_0] + [N_1] + [N_2] + [N_3] + \dots \quad (3.3-16)$$

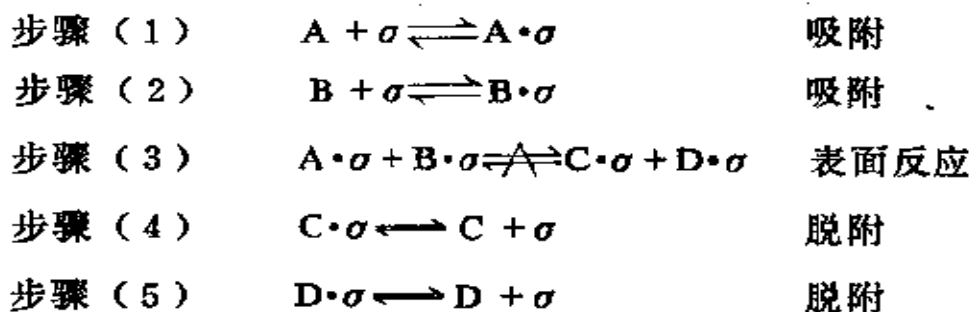
HW表述和LH表述间的关系为:

$$\frac{[N_i]}{[N_s]} = \theta_i; \quad \frac{[N_0]}{[N_s]} = \theta_0 \quad (3.3-17)$$

### 1. 表面反应为控速步骤时的速率方程

#### (1) Langmuir-Hinshelwood机理

两种反应物分子A和B在表面上发生反应, 若服从L-H机理, 设反应按下列方式进行:



式中 $\sigma$ 代表表面上的空吸附位。由于表面反应(3)是控速步骤, 根据表面质量作用定律, 总反应速率为:

$$r = k_3 [N_A] [N_B] - k_{-3} [N_C] [N_D]$$

根据平衡浓度法, 对步骤(1)、(2)、(4)、(5), 分别得到:

$$\left. \begin{array}{l} \text{步骤 (1)} \quad \frac{[N_A]}{P_A [N_0]} = b_A \\ \text{步骤 (2)} \quad \frac{[N_B]}{P_B [N_0]} = b_B \\ \text{步骤 (4)} \quad \frac{[N_C]}{P_C [N_0]} = b_C \\ \text{步骤 (5)} \quad \frac{[N_D]}{P_D [N_0]} = b_D \end{array} \right\} \quad (3.3-18)$$

式中 $b_A$ ,  $b_B$ ,  $b_C$ 和 $b_D$ 分别表示A、B、C、D的吸附平衡常

数。将 (3·3-18) 代入速率表式得:

$$r = k_3 b_A b_B P_A P_B [N_s]^2 - k_{-3} b_C b_D P_C P_D [N_s]^2 \quad (3\cdot3-19)$$

将 (3·3-18) 式代入 (3·3-16) 式得:

$$[N_s] = [N_0] [1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D] \quad (3\cdot3-20)$$

或

$$[N_0]^2 = \frac{[N_s]^2}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D)^2} \quad (3\cdot3-21)$$

将此结果代入 (3·3-19) 式得:

$$\begin{aligned} r &= [N_s]^2 \frac{(k_3 b_A b_B P_A P_B - k_{-3} b_C b_D P_C P_D)}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D)^2} \\ &= k_3 b_A b_B [N_s]^2 \frac{P_A P_B - P_C P_D / K_p}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D)^2} \end{aligned} \quad (3\cdot3-22)$$

式中  $K_p = \frac{k_3 b_A b_B}{k_{-3} b_C b_D} = \frac{k_{正}}{k_{逆}}$  为反应平衡常数。

如有惰性组分 (通常是不反应的) 存在, 如氮和水蒸气常作为稀释剂含于原料气中, 则:

$$\begin{aligned} [N_s] &= [N_0] + [N_A] + [N_B] + [N_C] + [N_D] + [N_I] \\ r &= k_3 b_A b_B [N_s]^2 \frac{(P_A P_B - \frac{1}{K_p} P_C P_D)}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D + b_I P_I)^2} \end{aligned} \quad (3\cdot3-23)$$

式中  $b_I$  代表惰性气体的吸附平衡常数。

如果认为在反应过程中表面的总活性位浓度  $[N_s]$  保持不变, 则可令

$$k = [N_s]^2 k_3 b_A b_B$$

因此, (3·3-23) 式变为:

$$r = \frac{k(P_A P_B - \frac{1}{K_p} P_C P_D)}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D + b_I P_I)^2} \quad (3.3-24)$$

若表面反应为不可逆，则上式变为：

$$r = \frac{k P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D + b_I P_I)^2} \quad (3.3-25)$$

若体系中无惰性组分存在，且产物 C 和 D 不发生吸附或吸附很弱，则上式又可简化为：

$$r = \frac{k P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (3.3-26)$$

还可根据具体情况对上式进行简化：

(a) 当两种气体都是弱吸附，即  $b_A P_A + b_B P_B \ll 1$ ，则上式变为：

$$r = k P_A P_B \quad (3.3-27)$$

此时反应对 A 和 B 都是一级，而反应的表观活化能  $E_a$  可由  $k = [N_s]^2 k_s b_A b_B$  得：

$$E_a = E_s - q_A - q_B$$

(b) 当反应物 B 为强吸附，即  $b_B P_B \gg b_A P_A + 1$ ，则 (3.3-26) 式变为：

$$r = \frac{k P_A P_B}{b_B^2 P_B^2} = \frac{k P_A}{b_B^2 P_B} = k' \frac{P_A}{P_B} \quad (3.3-28)$$

此时强吸附 B 对反应起了抑制作用，即强吸附的 B “腾”出位置让弱吸附的 A 占据时才能进行反应。

$$k' = \frac{k}{b_B^2} = \frac{[N_s]^2 k_s b_A b_B}{b_B^2} = \frac{[N_s]^2 k_s b_A}{b_B}$$

得表观活化能：

$$E_a = E_s - q_A + q_B$$

研究表明, 乙烯加氢的速率方程符合 (3·3-27) 和 (3·3-28) 式:

$$r = kP_E P_{H_2} \quad (\text{在Cu上, } 150-300^\circ\text{C})$$

$$r = k' P_{H_2} / P_E \quad (\text{在Cu上, } 0-20^\circ\text{C})$$

式中  $P_E$  和  $P_{H_2}$  分别表示乙烯和氢的分压。

(3·3-26) 式所表示的速率方程具有如下特点: 当  $P_B$  保持不变, 反应速率随  $P_A$  增加, 达到极大, 然后降低。如图3-4所示。反之,  $P_A$  保持常数, 而改变  $P_B$  时也有同样规律。

问题在于极大点的条件。一些书上认为, 当  $b_A P_A = b_B P_B$  时达到极大点。其实这只有在 A 和 B 几乎占有全部表面 ( $\theta_v \approx 0$ ) 的特殊情况下才是正确的。在一般情况下, 极大点的条件应为[7]:

$$b_A P_A = 1 + b_B P_B$$

因为根据 (3·3-26) 式, 当  $P_B$  为常数, 在极大点时:

$$\frac{dr}{dP_A} = \frac{kP_B(1 + b_A P_A + b_B P_B) - 2kP_A P_B b_A}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} = 0$$

经整理后, 得

$$2b_A P_A = 1 + b_A P_A + b_B P_B$$

即在极大点时分压间的关系为:

$$b_A P_A = 1 + b_B P_B \quad (3\cdot3\cdot29)$$

由  $\theta_A$  和  $\theta_B$  的公式及 (3·3-29) 式结果, 可得到  $r$  极大时的  $(\theta_A)_{r_{\text{极大}}}$  和

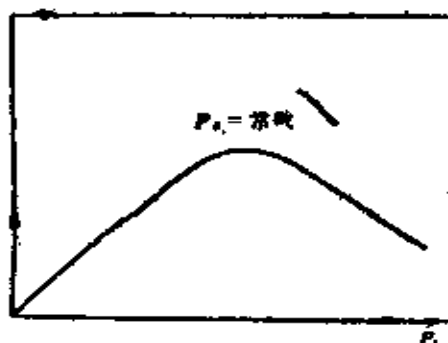


图 3-4 L-H 机理的反应速率与反应物分压的关系

$(\theta_B)_{r_{\text{极大}}}$  之值分别为:

$$(\theta_A)_{r_{\text{极大}}} = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} = \frac{b_A P_A}{2b_A P_A} = 0.5 \quad (3.3-30)$$

$$(\theta_B)_{r_{\text{极大}}} = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} = \frac{b_B P_B}{2(1 + b_B P_B)} \quad (3.3-31)$$

由双分子反应速率公式  $r = k_3 \theta_A \theta_B$ , 当  $r$  为极大时, 将 (3.3-30) 和 (3.3-31) 两式结果代入, 得

$$r_{\text{极大}} = \frac{k_3 b_B P_B}{4(1 + b_B P_B)}$$

由上式看出, 速率极大值的大小取决于  $P_B$  的数值, 即为  $P_B$  的函数。而当  $b_B P_B \gg 1$  时,  $r_{\text{极大}}$  的数值最大且等于  $\frac{k_3}{4}$ 。由  $(\theta_A)_{r_{\text{极大}}}$  和  $(\theta_B)_{r_{\text{极大}}}$  可知, 在此情况下,  $(\theta_A)_{r_{\text{极大}}} = \frac{1}{2} = (\theta_B)_{r_{\text{极大}}}$ , 所以  $\theta_0 = 1 - \theta_A - \theta_B = 0$ , 即当表面全部被覆盖而使得  $\theta_0 = 0$  时,  $r_{\text{极大}}$  的条件是  $b_A P_A = b_B P_B$ , 这时  $\theta_A = \theta_B = \frac{1}{2}$ 。

由上述讨论, 得出关于极大点条件的两点结论:

(a) 当  $P_B$  为一常数时,  $r_{\text{极大}}$  的条件是  $b_A P_A = 1 + b_B P_B$

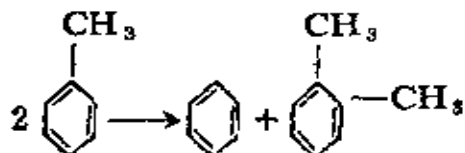
(b) 当表面全部被覆盖 ( $\theta_0 = 0$ ) 时,  $r_{\text{极大}}$  的条件是  $b_A P_A = b_B P_B$ 。

由上述讨论可知, 凡属于吸附分子之间发生的不可逆反应, 其速率方程可写成通式:

$$r = \frac{k \Pi P_i^{a_i}}{(1 + \sum b_i^n P_i^m)^n} \quad (3.3-32)$$

式中  $a_i$  为对  $i$  组分而言的反应级数, 指数  $m$  和  $n$  通常等于 1, 但对于解离吸附  $m = \frac{1}{2}$ , 而对于双分子表面反应  $n = 2$ 。

**实例：**用固体酸作催化剂，在31大气压和380~400℃温度条件下，研究了甲苯歧化反应动力学<sup>[8]</sup>。实验结果表明，两个吸附的甲苯分子之间的表面反应是决定整个反应速率的控制步骤，即符合L-H机理。甲苯歧化的计量方程为：



反应速率可表示为：

$$r \propto \frac{e^{-E/RT} P_{\text{甲}}^2}{(1 + b_{\text{甲}} P_{\text{甲}})^2}$$

式中 $P_{\text{甲}}$ 为甲苯分压(atm)， $b_{\text{甲}}$ 为甲苯的吸附平衡常数， $T$ 为反应温度。设 $K = e^{-E/RT}$ ，将上式改写为下形式：

$$\frac{P_{\text{甲}}}{\sqrt{r}} \propto \frac{1 + b_{\text{甲}} P_{\text{甲}}}{\sqrt{K}}$$

或

$$\frac{P_{\text{甲}}}{\sqrt{r}} \propto \frac{1}{\sqrt{K}} + \frac{b_{\text{甲}} P_{\text{甲}}}{\sqrt{K}}$$

由上式看出，若将 $\frac{P_{\text{甲}}}{\sqrt{r}}$ 对 $P_{\text{甲}}$ 作图应得一直线，图3-5的结果表明，实验点均落在直线上，说明上述机理有一定的实验依据。

(2) 在两种不同类型的吸附位上进行的不可逆双分子反应——巴兰金速率式

(3-3-23) 式中分母的指数为2，这只适用于两种吸附物在一种吸附位上竞争吸附的情况，如果反应物A和B分别独立地吸附在两种类型的吸附位上，且彼此互不干扰，则可导出巴兰金速率方程，其分母的吸附项为 $(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)$ ，在

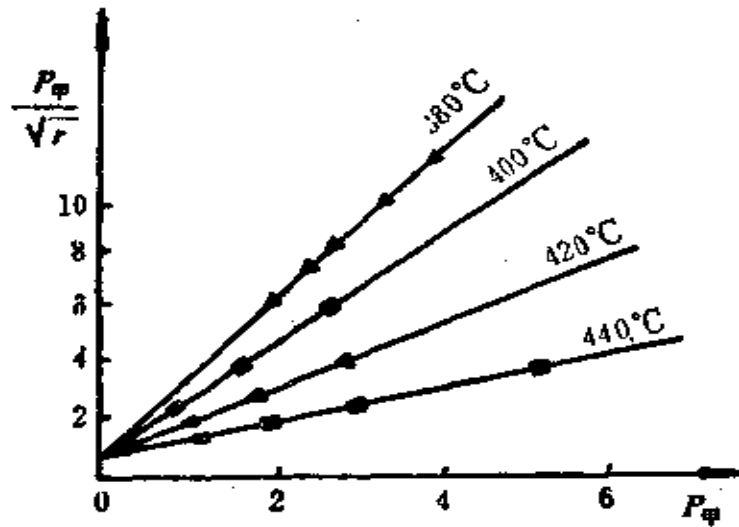
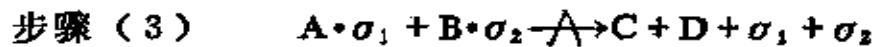
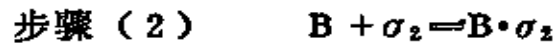


图 3-5 甲苯歧化反应的  $\frac{P_{\text{甲}}}{\sqrt{r}}$  对  $P_{\text{甲}}$  图

氧化物催化剂上常遇到两种类型的吸附位，一种是金属原子，另一种是表面氧原子。为了便于说明，我们假定反应为不可逆，且产物不发生吸附，反应机理为：



假定表面反应是控速步骤，则

$$r = k_3 [N_A] [N_B]$$

式中  $k_3$  为表面反应 (3) 的速率常数，由于步骤 (1) 和 (2) 处于平衡，故

$$[N_A] = b_A P_A [N_{\sigma_1}], \quad [N_B] = b_B P_B [N_{\sigma_2}]$$

代入  $r$  表式，得

$$r = k_3 b_A b_B P_A P_B [N_{\sigma_1}] [N_{\sigma_2}]$$

现有两种类型的总吸附位  $N_{S_1}$  和  $N_{S_2}$ ，应有：



$$N_{o1} = \frac{N_{s1}}{1 + b_A P_A}, \quad N_{o2} = \frac{N_{s2}}{1 + b_B P_B}$$

因此

$$r = k_3 b_A b_B [N_{s1}] [N_{s2}] \frac{P_A P_B}{(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)}$$

$$= \frac{k P_A P_B}{(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)} \quad (3.3-33)$$

式中  $k = k_3 b_A b_B [N_{s1}] [N_{s2}]$ 。

氢和二氧化碳在1000~1300℃钨上反应所得速率方程为：

$$r = \frac{k P_{H_2} P_{CO_2}}{(1 + b P_{H_2})(1 + b' P_{CO_2})} \quad (P_{CO_2} \text{ 和 } P_{H_2} \text{ 在 } 0 \sim 500 \text{ torr})$$

说明H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>吸附在两种不同类型的活性位上，然后进行表面反应。

将 (3.3-33) 式分母展开，得

$$r = \frac{k P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_A b_B P_A P_B} \quad (3.3-34)$$

将只存在一种吸附位的 (3.3-26) 式的分母也展开得：

$$r = \frac{k P_A P_B}{1 + 2b_A P_A + 2b_B P_B + 2b_A b_B P_A P_B + b_A^2 P_A^2 + b_B^2 P_B^2} \quad (3.3-35)$$

如果  $b_A^2 P_A^2 + b_B^2 P_B^2$  相对于其它各项来很小，则 (3.3-34) 和 (3.3-35) 两式本质上并无区别。在这种情况下，一种类型和两种类型的吸附位模型显不出差别。

### (3) Rideal-Eley机理

如果反应是属于R-E机理，即已被表面吸附的A与气相中B的反应为控速步骤，则其动力学方程可推导于下。设反应机理为：



由于步骤 (1) 和 (3) 处于平衡, 故有:

$$\left. \begin{aligned} [N_A] &= b_A P_A [N_0] \\ [N_D] &= b_D P_D [N_0] \end{aligned} \right\} \quad (3.3-36)$$

步骤 (2) 是控速步骤, 故

$$r = k_2 P_B [N_A] - k_{-2} [N_D] P_C \quad (3.3-37)$$

将 (3.3-36) 代入 (3.3-37) 可得:

$$r = k_2 b_A P_A P_B [N_0] - k_{-2} b_D P_C P_D [N_0] \quad (3.3-38)$$

若反应中无惰性组分存在, 则有:

$$[N_s] = [N_0] + [N_A] + [N_D]$$

将 (3.3-36) 代入, 得:

$$[N_0] = \frac{[N_s]}{1 + b_A P_A + b_D P_D} \quad (3.3-39)$$

将此结果代入 (3.3-38) 式可得

$$\begin{aligned} r &= \frac{k_2 [N_s] b_A P_A P_B - k_{-2} b_D P_C P_D [N_s]}{1 + b_A P_A + b_D P_D} \\ &= \frac{k_2 [N_s] b_A (P_A P_B - \frac{1}{K_p} P_C P_D)}{1 + b_A P_A + b_D P_D} \\ &= \frac{k (P_A P_B - \frac{1}{K_p} P_C P_D)}{1 + b_A P_A + b_D P_D} \end{aligned} \quad (3.3-40)$$

式中  $K_p = \frac{k_2 b_A}{k_{-2} b_D} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$  为反应平衡常数,  $k = k_2 [N_s] b_A$ 。如

果表面反应为不可逆, 且D的吸附很弱, 则上式变为:

$$r = \frac{kP_A P_B}{1 + b_A P_A} \quad (3.3-41)$$

由上式看出，当 $P_B$ 保持不变，而增加 $P_A$ 时，反应速率并不出现极大值，而是达到一极限值，如图3-6所示。因此有可能利用反应速率与反应物分压之间的曲线形状来判别双分子反应是属于L-H机理还是R-E机理。因前者有极大值出现，而后者没有。

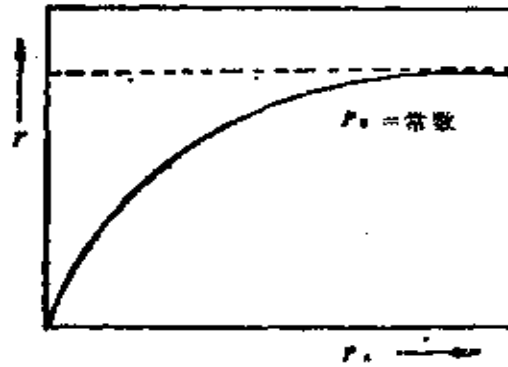


图3-6 R-E机理的 $r$ 与 $P_A$ 关系

(3.3-41) 式也可在不同情况下加以简化：(1) 在低压时，即 $b_A P_A \ll 1$ 时，则：

$$r = kP_A P_B$$

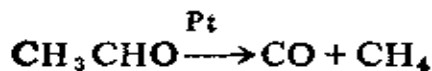
此时，反应对A、B均为一级。  $E_a = E_2 - q_A$ 。

(2) 当在高压或A的吸附很强时， $b_A P_A \gg 1$ ，则得

$$r = \frac{k}{b_A} P_B = k_2 [N_s] P_B = k' P_B$$

此时，反应对B为一级，对A为零级。  $E_a = E_2$ 。

**实例：**乙醛在Pt上的催化反应：



在低压时：

$$r = kP_{\text{乙醛}}^2$$

高压时：

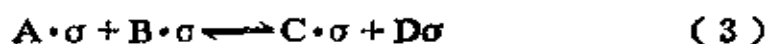
$$r = kP_{\text{乙醛}}$$

分析所得的速率方程，认为它是一个吸附的乙醛分子与一个气相的乙醛分子反应的结果。低压时，表面吸附乙醛分子的浓度与压力成正比，故为二级反应；高压时，表面已被乙醛分子占满，其浓度与压力无关，故为一级反应。但理由还不够充分，还要作仔细的研究。

2. 反应物的吸附为控速步骤时的速率方程 前已提及，在合成氨反应中， $N_2$ 在铁催化剂上的吸附是决定反应速率的控速步骤；而在合成甲醇反应中，有人认为 $H_2$ 在钨铬催化剂上的吸附也是决定反应速率的控速步骤。因此，讨论反应物的吸附为控速步骤时的速率方程具有实际意义。

当吸附为控速步骤时，由于吸附是一慢过程，所以反应物A不处于吸附平衡状态。因此，不能用Langmuir等温式来确定表面浓度。但我们可以假定，除反应物A的吸附不处于平衡状态外，其余步骤，如表面反应，反应物B的吸附以及产物脱附都处于平衡状态。因此，当反应条件一定时，A的表面浓度是固定的，且存在一个与之相适应的平衡分压 $P_A^*$ 。此时 $P_A^*$ 与表面浓度间的关系服从Langmuir等温式。

对于 $A + B \longrightarrow C + D$ 反应，设A的吸附是控速步骤，其反应机理假定为：



由于步骤(2)、(4)、(5)处于平衡状态，故有

$$\left. \begin{aligned} [N_B] &= b_B P_B [N_0] \\ [N_C] &= b_C P_C [N_0] \\ [N_D] &= b_D P_D [N_0] \end{aligned} \right\} \quad (3.3-42)$$

由于A不是处于吸附平衡状态，故设

$$[N_A] = b_A P_A^* [N_0] \quad (3.3-43)$$

由上述可知， $P_A^* \neq P_A$

根据活性位不变原理，应有：

$$[N_s] = [N_0] + [N_A] + [N_B] + [N_C] + [N_D]$$

将 (3.3-42) 和 (3.3-43) 式代入上式可得：

$$[N_0] = \frac{[N_s]}{1 + b_A P_A^* + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D} \quad (3.3-44)$$

由于步骤 (3) 也处于平衡状态，故有：

$$r_3 = k_3 [N_A] [N_B] - k_{-3} [N_C] [N_D] = 0$$

由此可得：

$$[N_A] = \frac{k_{-3} [N_C] [N_D]}{k_3 [N_B]}$$

将 (3.3-42) 式代入上式，得

$$\begin{aligned} [N_A] &= \frac{k_{-3} b_C P_C [N_0] b_D P_D [N_0]}{k_3 b_B P_B [N_0]} \\ &= \frac{k_{-3} b_C b_D P_C P_D [N_0]}{k_3 b_B P_B} \end{aligned} \quad (3.3-45)$$

比较 (3.3-43) 和 (3.3-45)，可得：

$$P_A^* = \frac{k_{-3} b_C b_D P_C P_D}{k_3 b_A b_B P_B} \quad (3.3-46)$$

令  $K_p = \frac{k_3 b_A b_B}{k_{-3} b_C b_D} = \frac{k_{正}}{k_{逆}}$  为总包的平衡常数，则 (3.3-45) 和

(3.3-46) 式分别变为：

$$[N_A] = \frac{b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B} [N_0] \quad (3-3-47)$$

$$P_A^* = \frac{1}{K_p} \frac{P_C P_D}{P_B} \quad (3-3-48)$$

上式表明, 可用已知量算出在一定反应条件下的  $P_A^*$  值, 将 (3-3-48) 式代入 (3-3-44) 得:

$$[N_0] = \frac{[N_s]}{1 + \frac{b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B} + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D} \quad (3-3-49)$$

由于步骤 (1) 是控速步骤, 故反应速率为:

$$r = k_1 P_A [N_0] - k_{-1} [N_A]$$

将 (3-3-47) 和 (3-3-49) 代入上式, 得

$$r = [N_s] \frac{(k_1 P_A - \frac{k_{-1} b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B})}{1 + \frac{b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B} + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D}$$

令  $b_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$ ,  $[N_s] k_1 = k$ , 则上式变为:

$$r = \frac{k(P_A - \frac{1}{K_p} \frac{P_C P_D}{P_B})}{1 + \frac{b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B} + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D} \quad (3-3-50)$$

如果步骤 (1) 为不可逆, 则得:

$$r = \frac{k P_A}{1 + \frac{b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B} + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D} \quad (3-3-51)$$

上式可根据不同情况加以简化:

(1) 当反应物 A 的吸附远远超过其它物质时, 即  $\frac{b_A}{K_p} \cdot \frac{P_C P_D}{P_B}$

$\gg 1 + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D$  时, 可简化为:

$$r = \frac{kK_D P_A P_B}{b_A P_C P_D}$$

由上式看出，虽然产物吸附很弱或者不吸附，但由于有化学平衡存在，当 $P_C$ 、 $P_D$ 增加时，由(3·3-46)式知， $P_A^*$ 也随之增加，从而使反应速率降低。

(2) 当所有组分的吸附都很弱或压力很低时，可简化为：

$$r = kP_A$$

此时反应表现为一级。

(3) 当产物之一的C(或D)吸附很强时，则产物对反应速率起抑制作用，(3·3-51)式简化为：

$$r = \frac{kP_A}{b_C P_C} = k' \frac{P_A}{P_C}$$

此时反应对A为一级，对C为负一级。

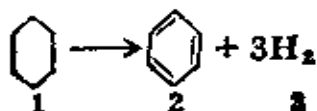
**实例：**研究了环己烷在铂重整催化剂上的脱氢反应<sup>[9]</sup>。实验是在常压流动循环装置中进行。这种装置具有微分反应器的特点，又能保证分析的准确度。实验结果表明，脱氢速率与环己烷的分压成直线关系，而与氢的分压无关；脱氢速率的倒数与苯分压之间亦成直线关系。下面给出实验的部分数据：

不同接触时间下环己烷脱氢的反应速率(反应温度270℃，催化剂0.4g)

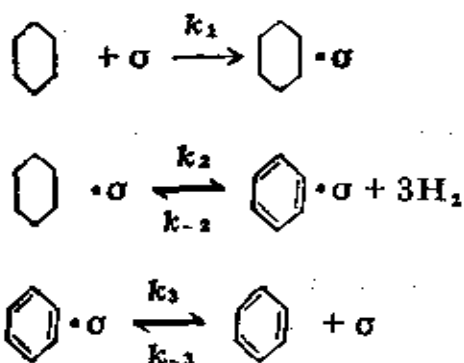
$W/F$ (gcat·hr·mol <sup>-1</sup> )	环己烷分压 $P_1$ (atm)	苯分压 $P_2$ (atm)	$r \times 10^4$ (mol·gcat <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )
6.312	0.229	0.0523	4.864
4.208	0.243	0.0463	6.313
3.156	0.255	0.0394	7.068
2.104	0.275	0.0292	7.612
1.578	0.282	0.0258	8.812
1.262	0.288	0.0227	9.539

根据实验结果，推导环己烷脱氢反应的速率方程，并算出反应速率常数 $k$ 和吸附平衡常数 $b$ 。

解：环己烷在铂上脱氢的总反应为：



假定反应机理为：



若环己烷的吸附是控速步骤，按（3-3-51）式反应速率为：

$$r = \frac{kP_1}{1 + \frac{b_1P_2P_3^3}{K_0} + b_2P_2 + b_3P_3}$$

根据热力学计算，总反应的平衡常数 $K_0$ 值很大，实验结果又表明，脱氢速率与氢分压无关，故上式可简化为：

$$r = \frac{kP_1}{1 + b_2P_2}$$

把上式改写为直线化方程：

$$\frac{P_1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{b_2}{k} P_2$$

或

$$R = A + CP_2$$



利用作图法或最小二乘法，由表中数据算出直线化方程中的常数值A和C。如用最小二乘法得到A = 223，C = 4030，因此反应速率常数 $k = 4.48 \times 10^{-3}$ ，吸附平衡常数 $b_2 = 18.0$

3. 产物的脱附为控速步骤时的速率方程 对于产物的脱附为控速步骤，也是用上述方法处理，只是以产物之一(C)的解吸没有达到平衡，而其余步骤都已达平衡来考虑。若产物C的脱附为不可逆，则可导得速率方程为：

$$r = \frac{[N_s]k_d b_c K_p \frac{P_A P_B}{P_D}}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C K_p \frac{P_A P_B}{P_D} + b_D P_D}$$

$$= \frac{k b_c K_p P_A P_B / P_D}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C K_p \frac{P_A P_B}{P_D} + b_D P_D} \quad (3.3-52)$$

上式也可在不同情况下加以简化：

(1) 如果产物是强吸附，而其它组分是弱吸附，则反应表现为零级：

$$r = [N_s]k_d = k$$

这说明催化剂表面上有大量的产物C，因而导致反应速率与表面上C的量无关。

(2) 如果吸附都很弱，或压力很低，则(3.3-52)式可简化为：

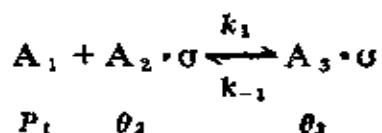
$$r = [N_s]k_d b_c K_p \frac{P_A P_B}{P_D} = k' \frac{P_A P_B}{P_D}$$

(三) 氧化还原机理<sup>[10]</sup> Mars-Van Krevelen提出的氧化还原机理只适用于烃类氧化反应，它利用稳态浓度法求出表面中间物浓度与体系组分分压间的关系，从而导出反应速率方

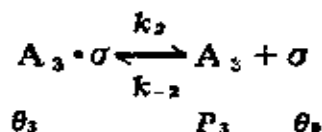
程。由于烃类催化氧化是一类重要的反应，故对此机理作一介绍。

设烃类的氧化反应由下列基元步骤组成：

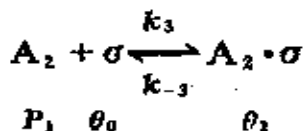
(1) 气相的烃分子 $A_1$ 与催化剂表面上的晶格氧 $A_2 \cdot \sigma$  (或吸附在催化剂上的氧) 作用生成吸附态的产物 $A_3 \cdot \sigma$ ：



(2) 产物 $A_3$ 从吸附态脱附：



(3) 还原了的活性位 ( $\sigma$ ) 被气相中氧分子再氧化，生成晶格氧 $A_2 \cdot \sigma$  (也可以是氧吸附到催化剂表面)



根据稳态浓度法，当体系达到稳定态时，

$$\frac{d[A_2 \cdot \sigma]}{dt} = \frac{d[A_3 \cdot \sigma]}{dt} = 0$$

对烃类氧化反应，除第(2)步骤，其余两步均为不可逆。反应速率：

$$r = k_1 P_1 \theta_2 \quad (3-3-53)$$

由  $\frac{d[A_2 \cdot \sigma]}{dt} = -k_1 P_1 \theta_2 + k_3 P_2 \theta_0 = 0$  得：

$$\theta_2 = \frac{k_3 P_2 \theta_0}{k_1 P_1} \quad (3-3-54)$$

由  $\frac{d[A_3 \cdot \sigma]}{dt} = k_1 P_1 \theta_2 + k_{-2} P_3 \theta_0 - k_2 \theta_3 = 0$  得:

$$\theta_3 = \frac{k_1 P_1 \theta_2 + k_{-2} P_3 \theta_0}{k_2}$$

因  $\theta_0 + \theta_2 + \theta_3 = 1$ , 故  $\theta_3 = 1 - \theta_0 - \theta_2$ , 则

$$\frac{k_1 P_1 \theta_2 + k_{-2} P_3 \theta_0}{k_2} = 1 - \theta_0 - \theta_2$$

解出

$$\theta_0 = \frac{k_2 - k_1 P_1 \theta_2 - k_2 \theta_2}{k_{-2} P_3 + k_2}$$

将上式代入 (3·3-54) 得:

$$\theta_2 = \frac{k_3 P_2}{k_1 P_1} \left[ \frac{k_2 - k_1 P_1 \theta_2 - k_2 \theta_2}{k_{-2} P_3 + k_2} \right]$$

解出

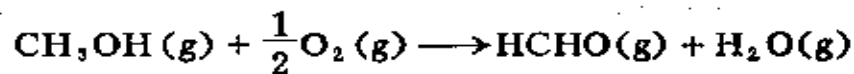
$$\theta_2 = \frac{k_2 k_3 P_2}{k_1 k_3 P_1 P_2 + k_2 k_3 P_2 + k_1 k_2 P_1 + k_1 k_{-2} P_1 P_3}$$

代入速率表式 (3·3-53) 得:

$$r = \frac{k_1 k_2 k_3 P_1 P_2}{k_1 k_3 P_1 P_2 + k_2 k_3 P_2 + k_1 k_2 P_1 + k_1 k_{-2} P_1 P_3}$$

(3·3-55)

**实例:** 在微分反应器中研究了甲醇在  $V_2O_5$  催化剂上氧化为甲醛的反应:



控制转化率在 5% 左右, 反应在一定温度和一定压力下进行 (温度为 281℃, 压力为 1 大气压)。

利用 (3·2-8) 式

$$r = \frac{F_0}{V} x$$

算出反应速率  $r$ 。式中  $F_0$  为反应物  $i$  的进料流量 ( $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$ )， $V$  为催化剂体积 (ml)， $x$  为反应物  $i$  的转化率。

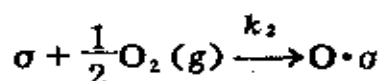
实验时，先维持氧分压不变，做出反应速率与甲醇分压间的关系曲线，然后维持甲醇分压不变，做出反应速率与氧分压间的关系曲线。结果表明，在  $P_{\text{O}_2}$  和  $P_{\text{甲}}$  较低时， $r$  几乎与  $P_{\text{O}_2}$  或  $P_{\text{甲}}$  成正比，然后缓慢地趋向于一极限值，其曲线形状与图 (3-6) 相似，因此认为反应按 Rideal-Eley 机理进行，即气相甲醇分子与催化剂晶格氧作用生成甲醛。反应分两步：

(1) 气相甲醇与晶格氧作用生成甲醛和水：



式中  $\sigma$  表示可以吸附氧的空位。

(2) 空位吸附氧成为晶格氧  $\text{O} \cdot \sigma$ ：



反应速率为：

$$r = k_1 P_{\text{甲}} \theta$$

式中  $\theta$  为氧的覆盖度，可通过稳态法求得。

当体系达稳定态时，晶格氧的消失速率与其生成速率相等，即

$$\frac{d\theta}{dt} = -\nu_0 k_1 P_{\text{甲}} \theta + k_2 P_{\text{O}_2} (1 - \theta) = 0$$

式中  $\nu_0$  表示转化一个  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子需要的  $\text{O}_2$  分子数。实验发现

几乎无副反应，故  $\nu_0 = \frac{1}{2}$ ，由上式得：

$$\theta = \frac{k_2 P_{O_2}}{k_2 P_{O_2} + \nu_0 k_1 P_{\text{甲}}}$$

代入  $r$  表式得:

$$r = k_1 P_{\text{甲}} \theta = \frac{k_1 k_2 P_{\text{甲}} P_{O_2}}{k_2 P_{O_2} + \nu_0 k_1 P_{\text{甲}}}$$

上式可改写为:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_1 P_{\text{甲}}} + \frac{\nu_0}{k_2 P_{O_2}}$$

这是由假定的机理出发得到的速率方程, 如果合理的话, 则当  $P_{O_2}$  维持不变, 将  $\frac{1}{r}$  对  $\frac{1}{P_{\text{甲}}}$  作图应得一直线; 而当  $P_{\text{甲}}$  维持不变

时,  $\frac{1}{r}$  对  $\frac{1}{P_{O_2}}$  作图亦应为一一直线, 从斜率和截矩可求出  $k_1$  和  $k_2$ 。

实验结果确实分别为一直线, 并求得速率常数:

$$k_1 = 1.55 \times 10^{-3} (\text{sec} \cdot \text{mol} \cdot \text{atm})^{-1}$$

$$k_2 = 1.1 \times 10^{-4} (\text{sec} \cdot \text{mol} \cdot \text{atm})^{-1}$$

因此, 可以认为  $\text{CH}_3\text{OH}$  在  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂上的氧化反应是以氧化还原机理进行, 其速率方程为:

$$r = \frac{2k_1 k_2 P_{\text{甲}} P_{O_2}}{2k_2 P_{O_2} + k_1 P_{\text{甲}}} \quad (3.3-56)$$

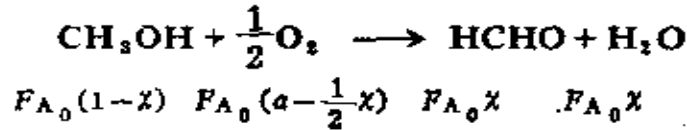
上方程是否正确, 还需进一步验证。为此, 将上式代入 (3.2-5) 式

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{Fy} = \int_0^x \frac{dx}{r}$$

式中  $y$  为原料中  $\text{CH}_3\text{OH}$  的摩尔分数;  $F$  为进料速率 ( $\text{mol} \cdot \text{hr}^{-1}$ )  
 $x$  为甲醇转化率。于是得:

$$\frac{V}{Fy} = \int_0^x \left( \frac{1}{k_1 P_{\text{甲}}} + \frac{1}{2 k_2 P_{\text{O}_2}} \right) dx \quad (3.3-57)$$

找出分压  $P$  与转化率  $x$  间的关系，为此，列出计量方程：



式中  $F_{A_0}$  为原料甲醇的摩尔流量， $a$  为  $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  摩尔比，时间

为  $t$  时，体系的总摩尔数  $= F_{A_0} \left(1 + a + \frac{1}{2}x\right)$ ，已知总压

$P = 1 \text{ atm}$ ，因此

$$P_{\text{甲}} = \frac{F_{A_0}(1-x)}{F_{A_0}\left(1 + a + \frac{1}{2}x\right)} P = \frac{(1-x)}{\left(1 + a + \frac{1}{2}x\right)} P = \frac{1-x}{1 + a + \frac{1}{2}x}$$

$$\text{同理} \quad P_{\text{O}_2} = \frac{a - \frac{1}{2}x}{1 + a + \frac{1}{2}x}$$

代入 (3.3-57) 式得：

$$\frac{V}{Fy} = \int_0^x \left[ \frac{1 + a + \frac{x}{2}}{k_1(1-x)} + \frac{1 + a + \frac{x}{2}}{2k_2\left(a - \frac{x}{2}\right)} \right] dx$$

由于控制转化率  $x < 0.05$ ，故  $1 + a + \frac{x}{2} \approx 1 + a$ ，根据  $y$  的定

义， $y = \frac{F_{A_0}}{F_{A_0} + aF_{A_0}} = \frac{1}{1+a}$ ，将此两结果代入上式后，得

$$\frac{V}{F} = \int_0^x \left[ \frac{1}{k_1(1-x)} + \frac{1}{2k_2\left(a - \frac{x}{2}\right)} \right] dx$$

$$= -\frac{1}{k_1} \ln(1-x) + \frac{1}{k_2} \ln \frac{2a}{2a-x} \quad (3.3-58)$$

在给定的反应温度、催化剂体积  $V$  和氧醇摩尔比  $\alpha$  值时，在一系列不同的  $\frac{V}{F}$  测定转化率  $x$ ，再根据  $x$ ， $\alpha$ ， $k_1$ ， $k_2$  值代入上式，计算出相应的  $\frac{V}{F}$  值，结果如下所示：

$\frac{V}{F}$ (实验值)	$\frac{V}{F}$ (计算值)
0.896	0.849
0.448	0.432
0.299	0.308
0.199	0.200
0.149	0.139

结果表明，两者很接近，说明上述假定的机理是可能的。

上面分别讨论了以表面反应，反应物吸附和产物脱附为控制步骤以及无控速步骤时反应速率方程的建立。由于是根据事先假定的机理进行推导，故称所得的方程为机理性速率方程。对于其它情况下的速率表式读者可查阅参考文献[11]。

由上述讨论看出，不同的反应机理可以导致相同的速率方程式。由表3-2的结果看出，单从反应速率方程的形式往往很难确定一个反应的机理，常需其它实验数据的佐证。

在机理性速率方程中常含有许多常数，因此，用动力学实验验证所设想的机理是否合理，往往相当困难，因而提出了各种方法，如压力检定法，化学计算数法，二步定理法，瞬间应答法等来鉴别反应机理。下面介绍这些方法的原理。

表 3-2 速率方程形式相同而反应机理不同的对照表

	$r = kP_A$	$r = k$	$r = \frac{P_A}{P_C}$	$r = kP_AP_B$	$r = k \frac{P_A}{P_B}$
1. 表面反应为控速步骤 单分子反应: $A \cdot \sigma \xrightarrow{k} C \cdot \sigma$ $r = \frac{k_2 b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_C P_C}$	A、B均为弱吸附 $r = k_2 b_A P_A = kP_A$	A为强吸附 $r = k_2$	B为强吸附 $r = \frac{k_2 b_A P_A}{b_B P_B} = k \frac{P_A}{P_C}$		
双分子反应 (L-H机理): $A \cdot \sigma + B \cdot \sigma \xrightarrow{k} C \cdot \sigma + D \cdot \sigma$ $r = \frac{k P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D)^2}$					A、B、C、D为强吸 附, 其余 $r = k P_A P_B$ 为弱吸附 $r = k \frac{P_A}{P_B}$
R-E机理: $A \cdot \sigma + B \xrightarrow{k} A \cdot D \cdot \sigma + C$ $r = \frac{k P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_D P_D}$	A为强吸附 $r = \frac{k}{b_A} P_B = k' P_B$			D为弱吸 附, 且在低 压时 $r = k P_A P_B$	



例题 3-2

	$r = kP_A$	$r = k$	$r = \frac{P_A}{P_C}$	$r = kP_A P_B$	$r = k \frac{P_A}{P_B}$
2. 吸附控制 (双分子反应) $A + \sigma \rightleftharpoons A \cdot \sigma$ $r = \frac{kP_A}{1 + \frac{b_A P_C P_D}{K_P P_B} + b_B P_B + b_C P_C + b_D P_D}$	A、B、C、D均为弱吸附 $r = kP_A$		C为强吸附, 其余为弱吸附 $r = \frac{kP_A}{b_C P_C} = k' \frac{P_A}{P_C}$		
3. 脱附控制 (双分子反应) $C \cdot \sigma \rightleftharpoons C + \sigma$ $r = \frac{kK_P b_C P_A P_B / P_D}{1 + b_A P_A + b_B P_B + (b_C K_P P_A P_B / P_D) + b_D P_D}$		C为强吸附, 其余为弱吸附 $r = k$			
4. 无控速步骤的反应 $A + \sigma \xrightarrow{k_1} A \cdot \sigma$ $A \cdot \sigma \xrightarrow{k_2} P + \sigma$ $r = \frac{k_1 P_A}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_A}$	$k_1 \ll k_2$ $r = k_1 P_A$	$k_1 \gg k_2$ $r = k_2$			

### § 3·4 反应机理的判断

(一) 压力检定法判断反应机理<sup>[12]</sup> Hongen和杨光华提出的压力检定法,是将反应初速(即把转化率外推到零时的反应速率)对反应总压力作图,从所得曲线的形状来初步判断所设想的机理哪一个合理。设反应



开始时反应物A和B的摩尔数相等,则总压

$$P = P_A^\circ + P_B^\circ = 2P_A^\circ$$

式中 $P_A^\circ$ 和 $P_B^\circ$ 分别代表A和B的分压, $P$ 为总压。分别假定:

- (1) 吸附A和吸附B的表面反应是控速步骤;
- (2) 吸附A和气相中的B在表面上反应是控速步骤;
- (3) A的吸附是控速步骤;
- (4) 产物C的脱附是控速步骤。

用上节所述原理可推得不同控速步骤时的速率方程,然后根据反应初速和总压关系,简化这些方程,最后用图形示出反应的动力学规律,再和实验曲线比较,就可初步判断反应机理。对于:

(1) 吸附A和吸附B的表面反应是控制步骤,由(3-3-24)知,反应的速率方程为:

$$r = \frac{k (P_A P_B - P_C / K_p)}{(1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C)^2}$$

反应开始时,产物C不存在,故 $P_C = 0$ ,则反应初速:

$$\begin{aligned}
 r_0 &= \frac{k P_A^\circ P_B^\circ}{(1 + b_A P_A^\circ + b_B P_B^\circ)^2} \\
 &= \frac{\frac{1}{4} k P^2}{\left(1 + \frac{1}{2} b_A P + \frac{1}{2} b_B P\right)^2} \\
 &= \left(\frac{P}{a + bP}\right)^2 \quad (3.4-1)
 \end{aligned}$$

式中  $a = \frac{2}{\sqrt{k}}$ ,  $b = \frac{b_A + b_B}{\sqrt{k}}$ , 在一定反应温度下均为常数,

将  $r_0$  对  $P$  图, 得图 3-7 中的 (a)。

(2) 吸附 A 与气相中 B 的表面反应是控速步骤, 则由 (3.3-40) 式知, 反应的速率方程为:

$$r = \frac{k \left( P_A P_B - \frac{P_C}{K_p} \right)}{1 + b_A P_A + b_C P_C}$$

反应开始时,  $P_C = 0$ , 则反应初速率:

$$r_0 = \frac{k P_A^\circ P_B^\circ}{1 + b_A P_A^\circ} = \frac{\frac{1}{4} k P^2}{1 + \frac{1}{2} b_A P} = \frac{P^2}{a + bP} \quad (3.4-2)$$

式中  $a = \frac{4}{k}$ ,  $b = \frac{2b_A}{k}$ 。作  $r_0$  对  $P$  图, 得图 3-7 中的 (b)

(3) A 的吸附是控速步骤, 则由 (3.3-50) 知, 反应速率方程为:

$$r = \frac{k \left( P_A - \frac{P_C}{P_B} \cdot \frac{1}{K_p} \right)}{1 + \frac{b_A}{K_p} \frac{P_C}{P_B} + b_B P_B + b_C P_C}$$

反应开始时,  $P_C = 0$ , 故反应初速率,

$$r_0 = \frac{k P_A^\circ}{1 + b_B P_B^\circ} = \frac{k \cdot \frac{1}{2} P}{1 + \frac{1}{2} b_B P} = \frac{P}{a + bP} \quad (3.4-3)$$

式中  $a = \frac{2}{k}$ ,  $b = \frac{b_B}{k}$ . 作  $r_0$  对  $P$  图, 得图 3-7 中的 (c)。

(4) 产物 C 的脱附是控速步骤, 且为不可逆则反应速率方程为:

$$r = \frac{k_4 [N_2] K_p b_C P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C K_p P_A P_B}$$

式中  $b_C = \frac{k_4}{k_{-4}}$ , 反应开始时,  $P_C = 0$ , 故反应初速,

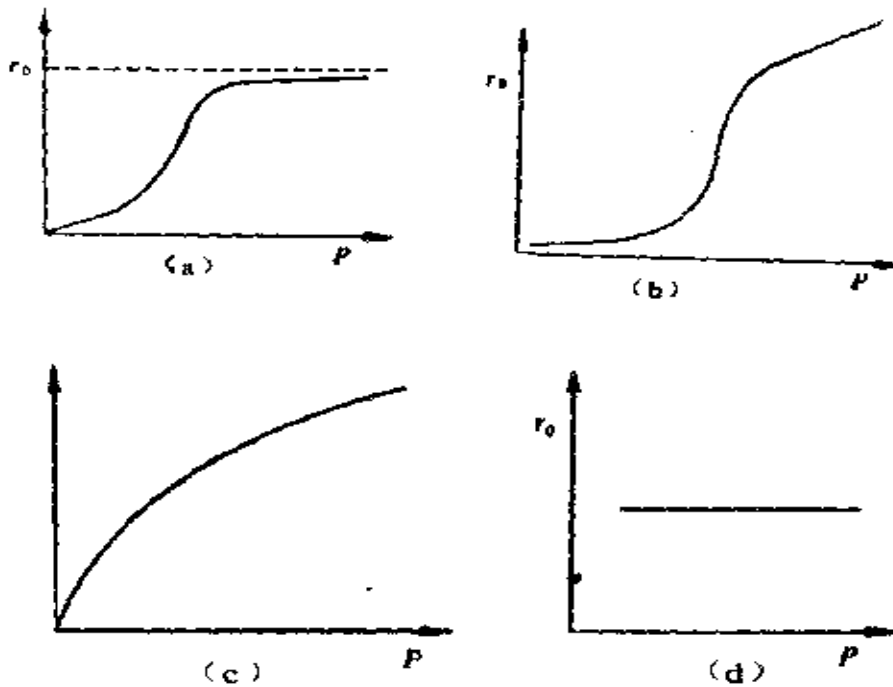
$$r_0 = \frac{k K_p b_C P_A^\circ P_B^\circ}{1 + b_A P_A^\circ + b_B P_B^\circ + b_C K_p P_A^\circ P_B^\circ}$$

如果平衡常数  $K_p$  比  $b_A$ ,  $b_B$  和  $b_C$  大得多, 则起始反应速率

$$r_0 = k \quad (3.4-4)$$

即  $r_0$  不随总压  $P$  变化, 如图 3-7 (d) 所示。

用实验数据作出  $r_0$  对  $P$  图, 然后与上面的图形比较就可以初步判断反应机理所属的类型。因此, 研究反应初速率与总压力的函数关系可以消除某些不合理的机理。但如果在总反应

图 3-7 反应初速率 $r_0$ 与总压 $P$ 关系图

中存在着不只一个控速步骤，则用压力检定法就难以判断。

压力检定法还告诉人们，设计实验是个十分重要的问题。例如，图3-8中相应于非解离吸附模型的曲线 $a$ 和相应于解离吸附模型的曲线 $b$ 的形状是不同的，但如果试验压力不够高，实验点都落在曲线的上升阶段（ $C$ 点以

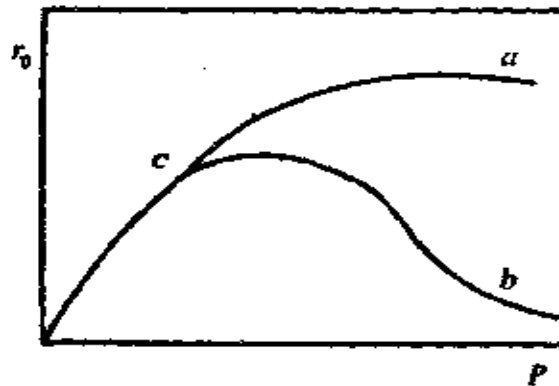


图 3-8 非解离吸附和解离吸附的动力学模型

前) 那就无法判断这两种模型。若把试验压力延伸到 $C$ 点以后，则两条曲线的走向明显不同，据此就可以判断这两种不同

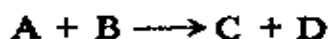
的模型。

压力检定法的缺点是要改变压力进行试验，花时间较多，其优点是可以舍去不合理的机理。

**(二) 等效两步原理判断反应机理** 用速率控制步骤的概念可导出许多速率方程，但这些方程包含不止一个常数。例如，每一种物质吸附在表面，则分母中就出现一项 $b_i P_i$ （假定吸附不解离），这就给实验测定和机理判断带来困难。Boudart<sup>[13]</sup>曾对多步骤的催化反应提出三条定理以简化动力学处理。但作为基本出发点，要求有一个速率控制步骤和一个最富表面中间物存在。在这两条假设下，多步骤的催化反应可简化为动力学上等效的两步反应。

先明确最富表面中间物的概念。在催化反应过程中，催化剂表面存在着许多表面中间物，其中有一种它的表面浓度比其余的大得多，因而在处理动力学问题时，就把其余表面中间物的浓度略去不计，这种处理法叫做最富表面中间物近似。

根据最富表面中间物的概念，可以略去许多动力学参数。例如，对于反应：



设想反应机理为：



假定A的吸附中间物 $A \cdot \sigma$ 的表面浓度最大，而其余中间物的表面浓度可略去不计。在这种情况下，

$$[N_s] = [N_0] + [N_A]$$

由于  $[N_A] = b_A P_A [N_0]$

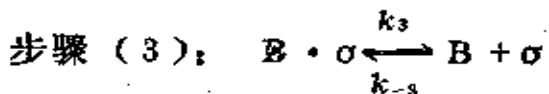
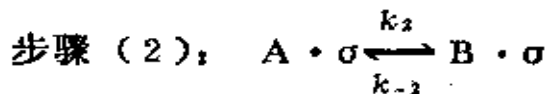
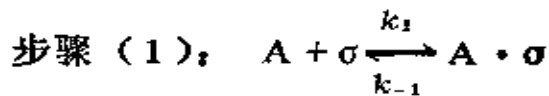
$$\text{所以 } [N_0] = \frac{[N_s]}{1 + b_A P_A}$$

由于步骤 (3) 是速率控制步骤, 而其余步骤处于近似平衡状态, 故将上述结果代入 (3-3-19) 式, 即得

$$r = [N_s]^2 \frac{k_3 b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A)^2}$$

由此可见, 应用最富表面中间物近似, 略去了分母中的另外三项  $b_B P_B$ ,  $b_C P_C$ ,  $b_D P_D$ , 因而简化了动力学方程, 这给常数的测定和机理的判断带来不少方便。

由上述可知, 从存在着一个控速步骤和一个最富表面中间物的概念出发, 就可以把包含一系列基元步骤的多相催化反应简化为在动力学上等效的两步反应, 而其余的基元步骤在动力学上被看作是不重要的或是无效的。这样, 在速率方程中就只出现这二步基元反应的速率常数或其比值 (平衡常数)。下面以简单的异构化反应  $A \rightleftharpoons B$  为例加以说明。假定反应按如下三个基元步骤进行:



根据 (1) 活性位不变原理:  $[N_s] = [N_0] + [N_A] + [N_B]$ ;

(2) 反应开始只有 A 存在, 而 B 不存在, 达到稳态时, 由稳态浓度法可得:  $r_1 = r_2 = r_3$ ; (3) 反应在远离平衡时的速率为  $r = k_1 [N_0] P_A$ 。基于这三点, 可求得在远离平衡时反应的动

力学方程为:

$$r = [N_s] \frac{aP_A}{1 + bP_A} \quad (3.4-5)$$

上式可代表几种不同的反应机理, 对于不同的机理, 常数  $a$  和  $b$  所代表的物理含义亦不同. 表 3-2 总结了异构化反应的四种不同情况<sup>[14]</sup>.

从动力学看, 四种情况分成两组, 第 I 组是假定所有三个基元步骤都不可逆, 并且  $B \cdot \sigma$  是最富表面中间物. 在此情况下可求得速率方程中的  $a = k_1, b = k_1/k_3$ , 即动力学方程只涉及基元步骤 (1) 和 (3). 可以把这种情况推广到包含有任意数目基元步骤的催化反应中, 从而得出

**定理 1:** 在含有一系列不可逆基元步骤的催化反应中, 如果最后一个基元步骤所含的表面中间物是最富表面中间物, 那么只有两个基元步骤在动力学上有效, 即第一个和最后一个.

第 I 组的情况是, 有一个或几个基元步骤是可逆的, 并且最富表面中间物是  $A \cdot \sigma$ .

表 3-3 对应于动力学方程 (3.4-5) 的几种机理

组别	最富表面中间物	反应机理	箭头长度 正比于反 应速率	$a$	$b$
I	$B \cdot \sigma$ $(B \cdot \sigma \gg A \cdot \sigma)$	$A + \sigma \xrightarrow{k_1} A \cdot \sigma$ $A \cdot \sigma \xrightarrow{k_2} B \cdot \sigma$ $B \cdot \sigma \xrightarrow{k_3} B + \sigma$		$k_1$	$k_1/k_3$



续表3-3

组别	最富表面中间物	反应机理	箭头长度 正比于反 应速率	a	b
II	A·σ (A·σ ≫ B·σ)	a) A + σ ⇌ A·σ A·σ → B·σ B·σ ⇌ B + σ		$k_2 b_A$	$b_A$
		b) A - σ ⇌ A·σ A·σ ⇌ B + σ B·σ → B + σ		$\frac{b_A k_2 k_3}{k_{-2} + k_3}$	$b_A$
		c) A + σ ⇌ A·σ A·σ → B·σ B·σ → B + σ		$b_A k_2$	$b_A$

对于情况 I., 第二步是速率控制步骤, 而第一和第三步都近似达到平衡。由此可求得速率参数  $a = b_A k_2$ ,  $b = b_A$ , 其中  $b_A (= k_1/k_{-1})$  是吸附平衡常数。此结果再次表明, 只有两个基元步骤在动力学上是重要的, 因而这样的三步反应在表观上可看成是仅由第一步和第二步组成的两步反应。

比较 I 和 I. 的结果很有意思。这两种情况下的速率参数都是两个速率常数的比值, 但第一种情况, 两个速率常数各代表不同的基元反应, 即反应物一旦吸附后将以产物 B 脱附; 而在第二种情况, 反应物 A 是与表面处于吸附平衡, 也就是当 A 在表面反应之前, 它已在表面吸附和脱附许多次。对第一种情况, 我们没有假定吸附平衡, 而对于第二种情况却假定了, 但

所得的动力学方程在形式上都一样，只是b代表的物理意义不同。

对情况 I<sub>b</sub>，假定第一个基元步骤到达近似平衡，第二步为可逆，第三步为速率控制步骤，而最富表面中间物为 A·σ。在此条件下，可求得动力学方程 (3·4-5) 中的  $b = b_A$ ，与前相同，而

$$a = b_A \frac{k_2 k_3}{k_{-2} + k_3}$$

环丙烷在硅-铝催化剂上的异构化符合上述结果。这时三个基元步骤在动力学上都是重要的。但甲基环丙烷在硅-铝上的异构化的结果表明， $k_3 \gg k_{-2}$ ，因此，第二个基元反应也可认为是不可逆，这时 I<sub>b</sub> 就变成 I<sub>c</sub> 情况<sup>[14]</sup>。由 I<sub>c</sub> 的反应机理可求得速率方程 (3·4-5) 中的  $a = b_A k_2$ ， $b = b_A$ ，这就再次表明，可把这三步简化为动力学上等效的二步反应，但由于 I<sub>c</sub> 的结果与 I<sub>a</sub> 完全相同，所以单从动力学不可能区别二步反应 I<sub>a</sub> 和 I<sub>c</sub>。从 I<sub>c</sub> 的情况可导致

**定理 2：**在含有一系列基元步骤的催化反应中，如果其中有一个为不可逆，而且该步骤的反应物是最富表面中间物，那么在这个基元步骤以后的所有步骤在动力学上都是无效的。

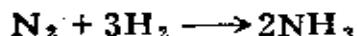
由定理 2 知，动力学对于 I<sub>a</sub> 和 I<sub>c</sub> 中的第三个基元步骤的性质（是否可逆，速率常数的大小）作不出任何说明，因从动力学角度看，它是不存在的。因此，要区分机理 I<sub>a</sub> 和 I<sub>c</sub> 需要其它方法的配合。

定理 1 和 2 描述的情况还不全面，要使一个多步骤反应简化为两步反应，还有其它情况发生，因而又总结出：

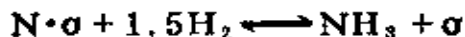
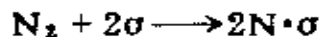
**定理 3：**如果速率控制步骤的产物是最富表面中间物，那

么在它以后的所有处于平衡的基元步骤都可以组合成一个单一的总平衡，反之，如果速率控制步骤的反应物是最富表面中间物，那么在它以前的所有处于平衡的基元步骤可以组成一个单一的总平衡。

例如，对于远离平衡的合成氨反应

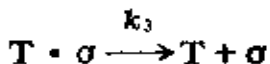
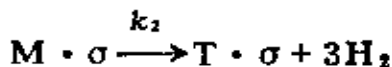
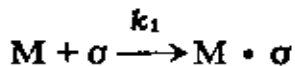


如果氮吸附是速率控制步骤，而最富表面中间物是  $\text{N}\cdot\sigma$ ，由定理 3 则反应机理可简化成如下的两步反应：



**实例：**动力学实验结果表明，甲基环己烷脱氢生成甲苯为零级反应，试用等效两步原理说明反应机理。

设反应机理为：



其中M代表甲基环己烷， $\text{M}\cdot\sigma$ 代表甲基环己烷吸附中间物， $\text{T}\cdot\sigma$ 代表甲苯吸附中间物，T代表甲苯。

各步骤的反应速率可分别表示为：

$$r_1 = k_1[\text{N}_0]P_M \quad r_2 = k_2[\text{N}_M] \quad r_3 = k_3[\text{N}_T]$$

达到稳态时， $r_1 = r_2 = r_3$ ，由此得反应速率：

$$r = k_3[\text{N}_T] = k_1[\text{N}_0]P_M \quad (3.4-6)$$

设最富表面中间物是 $[\text{N}_T]$ ，则表面的总活性位：

$$[\text{N}_s] = [\text{N}_0] + [\text{N}_T]$$

将(3-4-6)式结果代入,得

$$[N_0] = \frac{[N_r]}{1 + \frac{k_1}{k_3} P_M}$$

代入  $r$  表式,得

$$r = [N_r] \frac{k_1 P_M}{1 + \frac{k_1}{k_3} P_M} = [N_r] \frac{k_1 k_3 P_M}{k_3 + k_1 P_M}$$

所得结果与表3-3中的第I组类同,说明只有第一和第三两个基元步骤在动力学上有效。如果  $k_1 P_M \gg k_3$ ,

则得到,

$$r = k_3 [N_r]$$

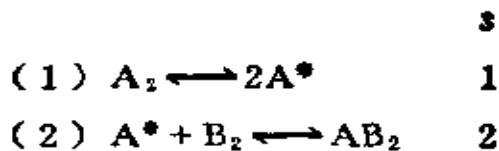
即反应速率与反应物浓度无关,与动力学实验结果一致,这就表明上面假设的机理可能是合理的。

(三) 化学计算数法<sup>[15]</sup> 一套动力学数据往往可以和几个机理性模型相符,因此要确定一个反应机理,还须用其它实验验证。计算数法对确定哪一步是控速步骤,常常很有效。所以它对于反应机理的确定无疑很有帮助。

先介绍原理。如果反应



按下面两步进行:



第一步的计算数为1,第二步为2,这是因为每产生2个分子

的  $AB_2$ ，则步骤 (1) 必须发生一次反应，而步骤 (2) 则发生二次。所以化学计算数  $s$  是指总反应发生一次时，在构成该反应的一系列基元步骤中某基元反应发生的次数。根据  $s$  的数值可找出速率控制步骤，若  $s = 1$ ，则可认为步骤 (1) 是控速步骤，若  $s = 2$ ，则步骤 (2) 是控速步骤。因此问题的关键在于求出  $s$ 。

在第一章中曾讨论过，若反应



是一基元反应，则当反应体系处于平衡时，正向和逆向反应的速率相等，

$$r_+ = r_- = k_+[A]_{\text{平}} = k_-[B]_{\text{平}}$$

由此可得反应的速率常数与平衡常数之关系为：

$$K_p = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[B]_{\text{平}}}{[A]_{\text{平}}} = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad (3.4-7)$$

在反应条件下，根据化学反应等温式：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

式中  $\Delta G$  为反应的自由能变化。

将 (3.4-7) 式代入上式可得：

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{k_- [B]}{k_+ [A]} \cdot K_p \right) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{r_-}{r_+} \right) + RT \ln K_p \\ &= RT \ln \left( \frac{r_-}{r_+} \right) \end{aligned} \quad (3.4-8)$$

或

$$e^{(\Delta G/RT)} = \frac{r_-}{r_+} \quad (3.4-9)$$

上式表明了反应推动力（自由能降低）与 $r_+/r_-$ 的关系。若 $r_+/r_-$ 等于1，则 $\Delta G = 0$ ，此时反应体系处于平衡状态。

如果是复杂反应，则在稳态条件下，总反应的速率等于每个基元反应的正向速率和逆向速率之差被其计算数除。例如，反应 $2B_2 + A_2 \rightleftharpoons 2AB_2$ 按下面二个基元步骤进行：



在稳态条件下，总反应速率：

$$r = r_{+1} - r_{-1} = \frac{1}{2} (r_{+2} - r_{-2})$$

这是因为在单位时间内总反应每发生一次，则步骤（1）必定进行一次反应，而步骤（2）要进行二次，所以步骤（2）的反应速率比步骤（1）快1倍。由此可见，若某复杂反应按一系列基元步骤进行，则在稳态下总反应的速率

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{s_1} (r_{+1} - r_{-1}) = \frac{1}{s_2} (r_{+2} - r_{-2}) \\ &= \frac{1}{s_i} (r_{+i} - r_{-i}) = \dots\dots \\ &= \frac{1}{s_n} (r_{+n} - r_{-n}) \end{aligned} \quad (3.4-10)$$

从(3.4-9)和(3.4-10)式可得：

$$r = \left( \frac{r_{+1}}{s_1} \right) \left[ 1 - e^{\Delta G_1/RT} \right] = \frac{1 - e^{\Delta G_1/RT}}{s_1/r_{+1}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1 - e^{-\Delta G_1/RT}}{s_1/r_{+1}} = \dots\dots \\
 &= \frac{1 - e^{-\Delta G_n/RT}}{s_n/r_{+n}} \quad (3\cdot4-11)
 \end{aligned}$$

式中  $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \dots, \Delta G_n$  是每一基元步骤的自由能变化。根据上式，若  $s_i/r_{+i}$  足够大，则  $\Delta G_i$  趋近于零，这意味着第  $i$  步实际上是处于平衡。

由于自由能是状态函数，所以总反应的自由能变化是各步骤自由能变化  $\Delta G_i$  与计算数  $s_i$  乘积之加和：

$$\Delta G = \sum_1^n s_i \Delta G_i \quad (3\cdot4-12)$$

若其中有一步，设是第  $i$  步，其反应速率较其余各步慢得多，即

$$\begin{aligned}
 s_i/r_{+i} &\gg s_j/r_{+j} \quad (j \neq i) \\
 j &= 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n,
 \end{aligned}$$

则除  $i$  步外所有各步骤实际上处于平衡状态，在此情况下，其余各步的自由能变化等于零，而总反应的自由能变化  $\Delta G$  就等于第  $i$  步的自由能变化  $\Delta G_i$ ，于是 (3·4-12) 式变为：

$$\Delta G = s_i \Delta G_i \quad (3\cdot4-13)$$

而总反应的速率就等于第  $i$  步的反应速率：

$$r = \frac{1}{s_i} (r_{+i} - r_{-i}) = \frac{r_{+i}}{s_i} (1 - e^{-\Delta G_i/RT})$$

由上式和 (3·4-13) 式得：

$$r_{+i} - r_{-i} = r_{+i} (1 - e^{-\Delta G/s_i RT})$$

$$\frac{r_{-i}}{r_{+i}} = e^{-\Delta G/s_i RT}$$

两边取对数后，各乘上负号“-”可得：

$$s_i = \frac{-\Delta G}{RT \ln \frac{r_{+i}}{r_{-i}}} = \frac{-\Delta G}{RT \ln \frac{r_{+}}{r_{-}}} \quad (3.4-14)$$

由上式看出，若以  $-\frac{\Delta G}{RT}$  对  $\ln \frac{r_{+}}{r_{-}}$  作图应得一直线，其斜率即为化学计算数  $s_i$ 。从  $s_i$  值可判断在一系列步骤中哪一步是控速步骤，从而为确定反应机理提供有价值的根据。

Heppel [18] 在相同的温度、压力、浓度条件下测定了丁烷脱氢的正向和逆向反应速率 ( $r_{+}$  和  $r_{-}$ )。实验时将正丁烷，丁烯-1 (其中有一个标记放射性) 和氢气混合物通入微分反应器，利用正丁烷摩尔数的变化算得总反应速率  $r$ ，通过非标记烃得到的放射性测得单向反应速率。从图 3-9 所示的结果看出，直线通过原点，斜率接近 1。据此认为，氢的化学吸附或脱附是速率控制步骤。

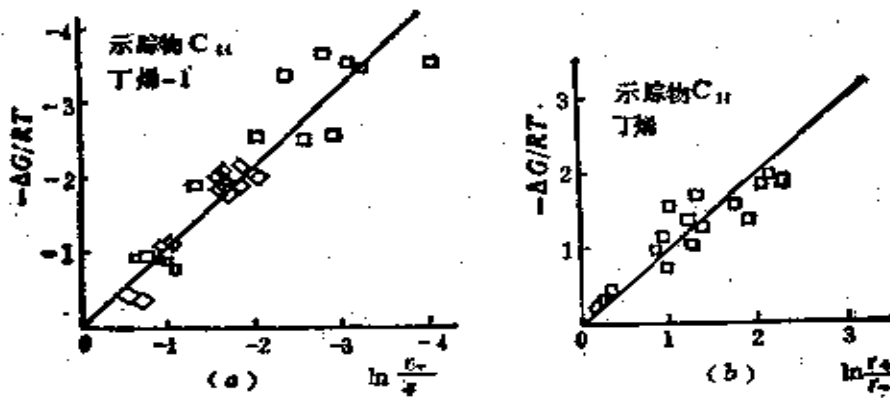


图 3-9 正丁烷脱氢的反应自由能对  $\log \frac{r_{+}}{r_{-}}$  图



**实例：**以合成氨为例说明 $s_i$ 的测定。已知计量方程式为：



若反应按如下机理进行：

		s
步骤 (1)	$\text{N}_2 (\text{气}) \longrightarrow 2\text{N} (\text{吸})$	1
步骤 (2)	$\text{H}_2 (\text{气}) \longrightarrow 2\text{H} (\text{吸})$	3
步骤 (3)	$\text{N} (\text{吸}) + \text{H} (\text{吸}) \longrightarrow \text{NH} (\text{吸})$	2
步骤 (4)	$\text{NH} (\text{吸}) + \text{H}_2 (\text{气}) \longrightarrow \text{NH}_3 (\text{吸})$	2

用同位素方法可测得 $r_+$ 和 $r_-$ ，将所得数值代入(3·4-14)式后，即可算得计算数 $s_i$ 值，从而可判定哪一步是速率控制步骤。

通常，体系总组成的变化速率（分子数/时间）可用正向反应和逆向反应速率之差表示：

$$r = r_+ - r_-$$

在含 $^{15}\text{N}$ 和 $^{14}\text{N}$ 的 $\text{N}_2 - \text{H}_2 - \text{NH}_3$ 反应体系中， $^{15}\text{NH}_3$ 的生成速率可表示为：

$$\frac{d(^{15}\text{NH}_3)}{dt} = \frac{d(a z^A)}{dt} = 2(r_+ z^N - r_- z^A) \quad (3\cdot4-15)$$

式中 $z^A$ 表示氨中 $^{15}\text{N}$ 的分数， $z^N$ 表示氮中 $^{15}\text{N}$ 的分数， $a$ 为反应体系中氨的分子数， $r_+ z^N$ 代表从含 $^{15}\text{N}$ 的氮分子生成 $^{15}\text{NH}_3$ 的速率， $r_- z^A$ 代表 $^{15}\text{NH}_3$ 的分解速率。等式右面系数2是由于 $r_+$ 和 $r_-$ 代表单位时间反应(I)发生的次数，而反应(I)每发生一次，就生成2个分子的氨。

当然，(3·4-15)式对非平衡反应体系也适用。用 $r$ 表示反应(I)的速率，它等于氨生成速率 $da/dt$ 的一半；

$$r = r_+ - r_- = \frac{1}{2} \frac{da}{dt} \quad (3.4-16)$$

从 (3.4-15) 和 (3.4-16) 式可得:

$$\begin{aligned} \frac{d(az^A)}{dt} &= a \left( \frac{dz^A}{dt} \right) + z^A \frac{da}{dt} \\ &= 2 \left[ r_+ z^N - \left( r_+ - \frac{1}{2} \frac{da}{dt} \right) z^A \right] \\ &= 2r_+ z^N - 2r_+ z^A + z^A \left( \frac{da}{dt} \right) \end{aligned}$$

从两边消去  $z^A \left( \frac{da}{dt} \right)$ , 得

$$\begin{aligned} a \frac{dz^A}{dt} &= 2r_+ (z^N - z^A) \\ r_+ &= \frac{a(dz^A/dt)}{2(z^N - z^A)} \quad (3.4-17) \end{aligned}$$

自 (3.4-16) 式得:

$$r_+ \left( 1 - \frac{r_-}{r_+} \right) = \frac{1}{2} \frac{da}{dt}$$

或 
$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{1}{1 - \frac{1}{2r_+} \left( \frac{da}{dt} \right)}$$

将 (3.4-17) 式代入, 得

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{1}{1 - \left( \frac{1}{a} \right) \left( \frac{da}{dz^A} \right) (z^N - z^A)}$$

$$= \frac{1}{1 - \left( \frac{d \ln a}{dz^A} \right) (z^N - z^A)} \quad (3.4-18)$$

把反应气体看作理想气体混合物，在等温等容条件下，氮分子数  $a$  与其分压  $P_{\text{NH}_3}$  间的关系为  $a = P_{\text{NH}_3} V N_0 / RT$ ，式中  $N_0$  为 Avogadro 常数。因此上式中的  $a$  正比于  $P_{\text{NH}_3}$ 。将上式结果代入 (3.4-14) 式可得：

$$s_i = \frac{-\Delta G}{RT \ln \left[ 1 - \left( \frac{d \ln P_{\text{NH}_3}}{dz^A} \right) (z^N - z^A) \right]} \quad (3.4-19)$$

由化学反应等温式可得：

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{K_p} \right) \quad (3.4-20)$$

将所得  $\Delta G$  的结果代入 (3.4-19) 式得：

$$s_i = \frac{-\lg \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{K_p} \right)}{\lg \left[ 1 - \frac{d \ln P_{\text{NH}_3}}{dz^A} (z^N - z^A) \right]} \quad (3.4-21)$$

等式右边的每一项在反应过程中均可连续测得，因而控速步骤的计算数便可求出。Mars 等<sup>[17, 18]</sup>在接近平衡条件下测得  $s_i = 1$ ，与氮的化学解离吸附是合成反应中的控速步骤的传统概念相一致。而 Horiuti<sup>[19]</sup>测得  $s_i = 2$ ，这就表明，控速步骤不是氮吸附而是其它基元步骤。有关这个问题的争论至今没得到一致意见。问题可能在于 (1) 控速步骤的性质随操作条件 (压力和温度) 而改变，在特定的操作条件下，一系列基元步骤中的两个可能以可相比拟的速率进行，因而难以鉴别。(2) 促进

剂（助催化剂）能够改变吸附物种的本质和各种表面步骤的相对速率，然而有关促进剂在催化过程中的作用至今还不清楚。不过有一点可以肯定，即包含 $H_2$ 的步骤不可能是控速步骤，因为用 $N_2-H_2$ 和 $N_2-D_2$ 进行实验时得到相同的合成氨速率常数。如果 $H_2$ 参与控速步骤，则同位素效应将改变速率常数。

#### （四）瞬间应答法<sup>[20,21]</sup> (Transient Response Method)

在不考虑扩散过程影响的条件下，一个多相催化反应可看作是由吸附、脱附和表面反应三个步骤组成。因此，若能测得吸附和脱附速率以及表面中间物的相对浓度，则不难判明反应机理。瞬间应答法正好能提供这方面的信息，因而用它来诊断反应机理十分有利。

对一个稳态体系施加某种微扰，则这一体系在趋近新的稳态过程中物质浓度（催化剂的电导等）随时间的变化关系（又称瞬间应答曲线）因反应机理的不同而各具特征，根据在不同条件下测得的瞬间应答曲线可算得基元步骤的速率常数和表面中间物相对浓度的定量数据，为诊断反应机理提供可靠依据。

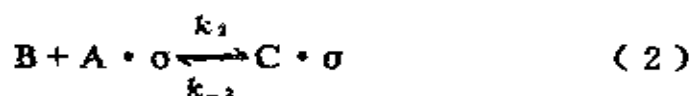
对稳态体系施加的微扰可以是浓度、温度、压力和流速等，但对多相催化，以施加浓度的微扰较为方便。瞬间应答法对实验装置有如下要求：（1）由于催化反应本身很复杂，所以希望反应器提供的瞬间应答数据易于解释和处理，不要因为处理方法的复杂而掩盖了反应本身的细节。满足这一要求的是微分反应器和返混反应器。（2）反应器应附有能施加浓度阶跃（突变）作用的装置，常用四通阀。（3）要配备高灵敏度的分析装置，对所需组分能进行连续、快速扫描分析。

瞬间应答法在催化动力学上的应用近十年来发展很快。简介于下。

## 1. 瞬间应答曲线的定性解释 考虑多相催化反应



由三个基元步骤组成:



设物料以理想流动形式（如理想活塞流或全返混）流过反应器，且无传热和传质的限制。在此条件下，当物料以恒定组成和恒定流速通过催化床而达稳态后，使A（或B或C）有一浓度阶跃变化，则应答曲线不同。若进料中原无组分B，这时只发生A的吸附，当体系达稳态后，使A的浓度有一个阶跃变化，若体系立即达到新的稳态，则表明表面已全部被覆盖，A不能再吸附；若不是立即达到新的稳态，则表明在一段时间内发生了A的吸附，这时A的分压循图3-10中的曲线I由 $P_A^0$ 逐渐升至 $P_A^{\prime 0}$ ，图中阴影面积Q代表 $t = 0$ 至 $t_1$ 这段时间内A所增加的吸附量，而A在 $t_1$ 时的吸附速率为 $\Delta P_A \cdot F/P$ ，其中F为进料流速，P为反应体系的总压。如果进料中原已有B，则A的分压将循曲线I升至 $P_A^{\prime 0}$ ，这时，由于连续进行反应（2）和（3）消耗了吸附物A，故在新稳态的流出物中A的分压 $P_A^{\prime 0}$ 低于 $P_A^0$ 。 $\Delta P_A' F/P$ 给出稳态时A的吸附速率，也等于稳态时总反应的速率。

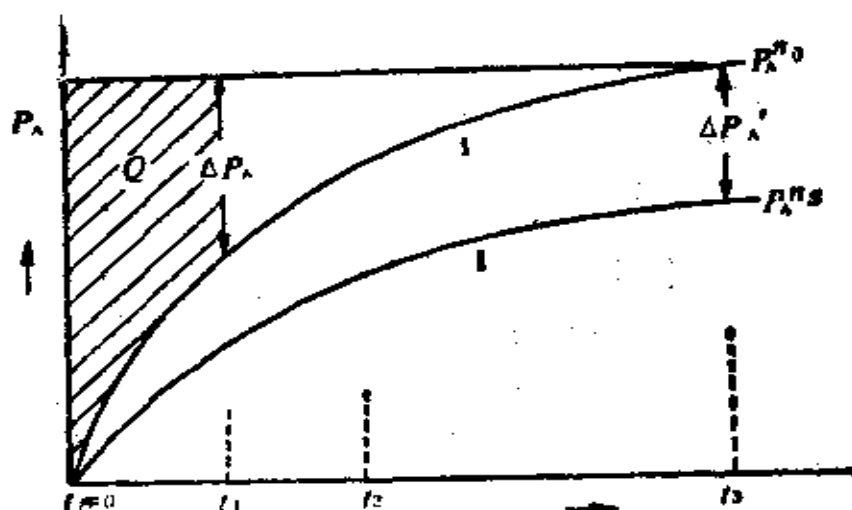


图 3-10 A 浓度阶跃时的瞬间应答曲线

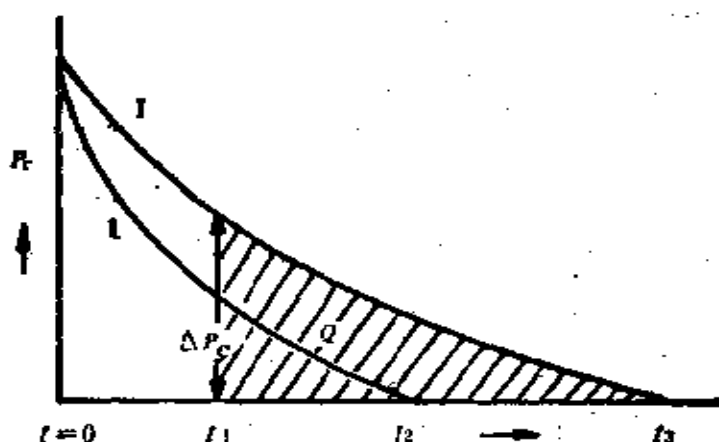


图 3-11 A 浓度降为零时 C 浓度的瞬间应答曲线

当引入 A 的浓度阶跃后，如流出物中产物 C 分压的应答曲线显示出它在瞬间达到新的稳态，这就表明任何一种反应中间物的吸附或脱附在动力学上都不重要，此时总反应的速率受表面反应控制。在多数情况下，应答曲线较复杂，有时会出现最高点，最低点或其它形状。从曲线的不同形状可获得在反应过程中活性位或反应中间物的性质以及催化剂表面状态的信息。

具体细节在下面介绍。

当由 A、B 和惰性载体组成的原料气进入催化床达到稳定态后，突然将 A、B 的分压降至零，这时流出物中 C 的应答曲线如图 3-11 所示。若反应 (2) 不可逆 ( $k_2 = 0$ ) 或 (2) 的逆过程很慢，则所有吸附态的 C 都释放入流出物中，曲线 I 代表这种情况，其中阴影面积 Q 给出在  $t = t_1$  时 C 的残余吸附量，而  $\Delta P_C \cdot F/P$  是  $t = t_1$  时 C 的净脱附速率，若反应 (2) 为可逆，则在  $t = 0$  时有一部分吸附的 C 以 A 和 B 的形式释放出来，这时 C 的应答情况如曲线 II 所示，它位于曲线 I 之下，此时，若同时测定 A 和 B 的流出浓度则可给出有用的信息。由于没有 B 吸附在催化剂上，释放出的 B 和 C 的总量准确地对应于 C 的吸附量，而释放出的 A 和 B 量之差相当于吸附 A 的量。因此，可以分别估计出 A 和 C 的吸附量。

2. 数学模型 考虑由三个基元步骤 (1) ~ (3) 组成的反应 (I)，在管式流动微分反应器中进行，且无传质和传热限制。当对稳态进料施加一浓度阶跃后，反应体系处于瞬间状态 (非稳态)，则 A 的质量平衡微分方程为：

$$\frac{\partial P_A}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon} \left( P_A \frac{\partial u}{\partial L} - u \frac{\partial P_A}{\partial L} \right) - \frac{\rho}{\epsilon} RT (k_1 P_A \theta_0 - k_{-1} \theta_A) \quad (3.4-22)$$

式中  $\epsilon$  为催化床层的空隙率， $u$  为进料线速， $L$  为催化床高度， $\rho$  为催化剂堆密度， $\theta_0$  和  $\theta_A$  分别表示空位和吸附 A 位占总吸附位的分数。由于在微分反应器中反应物的转化率很低，故可认为每一组分的分压沿反应器作线性分布。基于这个假定，上式可简化为：

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{p}_A}{dt} &= \frac{u}{\epsilon L} (P_A^\circ - P_A) \\ &\quad - \frac{\rho}{\epsilon} RT (k_1 \bar{P}_A \bar{\theta}_0 - k_{-1} \bar{\theta}_A) \end{aligned} \quad (3.4-23)$$

式中 $\bar{P}_A$ ,  $\bar{\theta}_0$ 和 $\bar{\theta}_A$ 表示床层中各量的算术平均值,  $P_A^\circ$ 和 $P_A$ 分别表示反应器入口和出口处A的分压。

同理, 分别对B和C可写出相应的方程:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{P}_B}{dt} &= \frac{u}{\epsilon L} (P_B^\circ - P_B) \\ &\quad - \frac{\rho}{\epsilon} RT (k_2 \bar{P}_B \bar{\theta}_A - k_{-2} \bar{\theta}_C) \end{aligned} \quad (3.4-24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{P}_C}{dt} &= \frac{u}{\epsilon L} (P_C^\circ - P_C) \\ &\quad - \frac{\rho}{\epsilon} RT (k_{-3} \bar{P}_C \bar{\theta}_0 - k_3 \bar{\theta}_C) \end{aligned} \quad (3.4-25)$$

吸附在表面上的A和C的质量平衡式为:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\theta}_A}{dt} &= \frac{1}{Q_1} [k_1 \bar{P}_A \bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_A (k_{-1} + k_2 \bar{P}_B) \\ &\quad + k_{-2} \bar{\theta}_C] \end{aligned} \quad (3.4-26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\theta}_C}{dt} &= \frac{1}{Q_1} [k_2 \bar{P}_B \bar{\theta}_A - \bar{\theta}_C (k_{-2} + k_3) \\ &\quad + k_{-3} \bar{P}_C \bar{\theta}_0] \end{aligned} \quad (3.4-27)$$



$$\frac{d\bar{\theta}_0}{dt} = \frac{1}{Q_t} [k_{-1}\bar{\theta}_A + k_3\bar{\theta}_C - \bar{\theta}_0 (k_1\bar{P}_A + k_{-3}\bar{P}_C)]$$

(3·4-28)

式中 $Q_t$ 为吸附量。

在稳态下施加A（或B或C）的浓度阶跃变化后，体系处于任何一种瞬间状态时，方程（3·4-24）~（3·4-28）都适用。

作为一个例子，若进料中只含A和B（即无C），当体系达稳态后突然把 $P_B^i$ 增至 $P_B^o$ ，那么对于气相瞬间应答的起始条件为：

$$\text{在 } t = 0 \text{ 时, } P_A^o = P_A^i, P_B^o = P_B^o, P_C^o = 0 \quad (3·4-29)$$

$$\text{在 } t = 0 \text{ 时, } P_A = P_A^i, P_B = P_B^i, P_C = P_C^i \quad (3·4-30)$$

式中 $P_j^i$ 表示在施加浓度突跃之前体系处于起始稳态时组分 $j$ 的出口分压。（3·4-29）式给出每一组分在反应器入口处的起始条件，而（3·4-30）式给出在反应器出口处的起始条件。对于起始稳态条件，只需令方程（3·4-23）和（3·4-25）的左边等于零，并将起始条件（3·4-29）和（3·4-30）代入，就可算得 $\theta_A^i$ 和 $\theta_C^i$ 。例如，为简单起见，当 $k_{-1}$ 和 $k_{-2}$ 接近于零时（即步骤（1）和（2）为不可逆）， $\theta_A^i$ ， $\theta_C^i$ 可由下式给出：

$$\left. \begin{aligned} \text{在 } t = 0 \text{ 时, } \theta_A^i &= \frac{a}{b} \frac{P_B^o - P_B^i}{k_2 P_B^i} \\ \text{在 } t = 0 \text{ 时, } \theta_C^i &= \frac{a}{b} \frac{P_C^i}{k_3} \\ \text{在 } t = 0 \text{ 时, } \theta_0^i &= 1 - \theta_A^i - \theta_C^i \end{aligned} \right\} \quad (3·4-31)$$

式中 $a = \frac{\mu}{\varepsilon L}$ ， $b = \rho RT/\varepsilon$ ， $\theta_A^i$ 和 $\theta_C^i$ 分别表示在施加浓度突

跃前处于起始稳态时被 A 和 C 覆盖的分数。

由方程 (3·4-29) 和 (3·4-30) 所示的起始条件是实验已知的,  $\theta_A^0$  和  $\theta_C^0$  可由 (3·4-31) 式估算。若动力学参数  $k_i$  都不知, 则瞬间状态的质量衡算式 (3·4-23) ~ (3·4-28) 必须用 (3·4-29) ~ (3·4-31) 式给出的起始条件求解, 并同时测定最佳  $k_i$  值。根据这个方法, Kobayashi 等研究了 CO 在  $MnO_2$  上的催化氧化<sup>[20]</sup> 和  $M_2O$  在  $NnO_2$  上的催化分解反应<sup>[22]</sup>。他们成功地运用瞬间应答 (浓度阶跃变化) 方法阐明了吸附中间物的性质及其反应活性以及这些反应的详细机理。他们还测定了每个基元步骤的速率常数, 其中一些常数由直接分析应答曲线得到, 另一些则借助于参数最佳化方法估算, 其结果将在下面讨论。

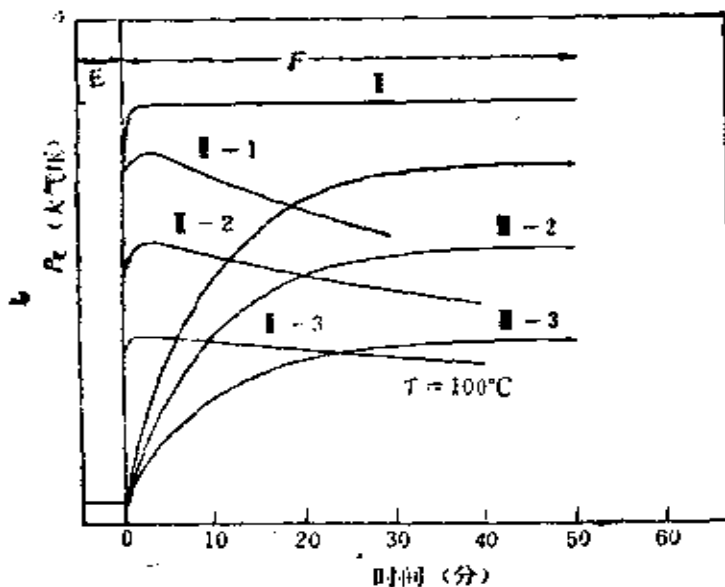


图 3-12 B 浓度阶跃后, 对不同反应速率常数的 C 浓度的过渡应答曲线

现举一例说明数学模型的应用。由此例可看出，动力学参数值的改变如何导致应答曲线形状的变化。仍用上面的反应 [(1)~(3)], 并假定基元步骤 (1) 和 (2) 都不可逆 ( $k_{-1}$  和  $k_{-2}$  都为 0), 计算所用的参数值为:  $u = 400 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $L = 100 \text{ cm}$ ,  $\rho = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\epsilon = 0.5$ ,  $Q_t = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 操作条件为:  $P_A^i = 0.2 \text{ atm}$ ,  $P_B^i = 0$ ,  $P_A^o = 0.2 \text{ atm}$ , 和  $P_B^o = 0.2 \text{ atm}$ , 图 3-12 给出当  $0.2 \text{ atm A}$  和  $0.8 \text{ atm N}_2$  的混合气体达到稳态后, 引入浓度为  $0.2 \text{ atm}$  的 B 阶跃变化所产生的一些 C 的瞬间应答曲线, 分别与几组  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_{-3}$  值相对应的情况。

	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_{-3}$
I	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
II-1	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
II-2	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
II-3	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$
III-1	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
III-2	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
III-3	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$

	$P_B^i \text{ (atm)}$	$P_A^o \text{ (atm)}$	$P_{H_2}^o \text{ (atm)}$
E	—	0.20	0.80
F	0.20	0.20	0.80

曲线 I 是  $k_1 \approx k_3 \gg k_2$  时的典型应答曲线。曲线 II 为  $k_1$  很小时的一组结果, 由图看出,  $P_C$  迅速上升至一高值后即随时间而逐渐下降, 这是由于吸附 A 被反应 (2) 所消耗而来不及补充的缘故。曲线 II-1 至 II-3 表明了  $k_2$  值的影响。曲线 III 是当  $k_1$

较大而 $k_3$ 变得接近于 $k_2$ 时的结果，这时达到新的稳态所需时间受 $k_3$ 值的影响。

3. 瞬间应答法应用举例 一氧化碳在三种不同催化剂： $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{MnO}_2$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  上氧化的动力学结果相同，即反应对 CO 而言都是一级。但瞬间应答法的实验却告诉人们在三种情况下反应的性质和细节不同。

(1) 在 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上<sup>[23]</sup>，许多人指出，各种气体在 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上的吸附行为与表面状态密切相关，因而我们讨论在经氧化的表面上进行CO的氧化。为此，将催化剂在131℃的氧(20%)—氮气流中完全氧化，然后使气流突然改变为纯氮，在出口气流中没有观察到显著量的氧。加 $\text{O}_2$ 的浓度阶跃后立即应答。这些结果指出， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 表面完全被氧覆盖，氧吸附为不可逆。此结论与在氧化的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上CO氧化(在稳态下)反应对氧而言为零级的实验结果一致。

在氧化的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上分别测定三种不同的应答曲线： $\text{CO}$  (从0阶跃) — $\text{CO}$  (应答)， $\text{CO}_2$  (从0阶跃) — $\text{CO}_2$  (应答)， $\text{CO}$  (从0阶跃) — $\text{CO}_2$  (应答)，在三种情况下都立即应答，这说明CO和 $\text{CO}_2$ 都不吸附在氧化表面上，因此这些步骤在动力学上都不重要。由此可作出如下结论：气相中的CO与表面吸附氧的表面反应是氧化反应的控速步骤。

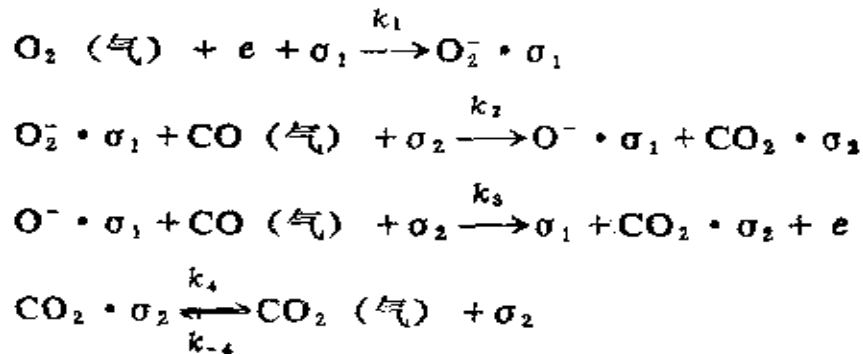
(2)  $\text{MnO}_2$ <sup>[24]</sup>。CO氧化的最活性催化剂是 $\text{MnO}_2$ 。此反应体系曾被许多人研究过。有人认为控速步骤是气相氧与吸附CO的表面反应，也有人认为是气相CO与吸附氧的表面反应。

$\text{CO}_2$ — $\text{CO}_2$ 应答曲线表明，大量 $\text{CO}_2$ 以可逆和不可逆两种方式吸附在表面，而可逆吸附的 $\text{CO}_2$ 遵从Langmuir等温式。实验指出，反应速率与 $\text{CO}_2$ 的吸附量无关，而且 $\text{CO}_2$ 的吸附量不受

氧吸附的影响。由此可认为  $\text{CO}_2$  的吸附位与氧的吸附位不同。

$\text{CO}_2$ -电导应答 ( $-26^\circ\text{C}$ ) 测量表明,  $\text{CO}_2$  吸附时没有电荷转移, 而  $\text{CO}$ -电导应答的结果却说明, 催化剂的电导随  $\text{CO}$  的减少而增加, 当催化剂重新暴露在含氧的气流中时电导又迅速下降, 由此可得出: 吸附氧带负电荷, 表面活性氧的再生速率非常快。还进一步发现, 催化活性氧只是表面吸附氧的一部分。

基于上述结果,  $\text{CO}$  在  $\text{MnO}_2$  上的氧化机理可用下列步骤表示:



式中  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  分别表示氧和二氧化碳的活性吸附位。

按上述方法列出每一组分的非稳态的质量衡算方程, 然后根据浓度阶跃变化后  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的应答曲线以及对微分方程组的数值积分和非线性参数最佳化估算, 测得速率常数 ( $-26^\circ\text{C}$  时) 分别为:

$$\begin{aligned} k_1 &= 5.46 \times 10^{-3}, \quad k_2 = 4.0 \times 10^{-6}, \quad k_3 = 2.0 \times 10^{-4} \\ k_4 &= 9.8 \times 10^{-5}, \quad k_{-4} = 4.5 \times 10^{-3} \\ &(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \end{aligned}$$

从  $k$  值看出,  $\text{CO}$  与表面中间物  $\text{O}_2^-$  反应的速率常数  $k_2$  最小, 此结果与氧化反应对  $\text{CO}$  为一级的实验事实一致。  $k_3$  大于  $k_2$  表明  $\text{O}^-$  的活性比  $\text{O}_2^-$  高。

(3)  $Pb_3O_4$  [24]。由瞬间应答法得到如下结果：①氧吸附在表面，但脱附极慢，②CO不吸附，以气相分子与氧反应③只有可逆吸附的 $CO_2$ ，其吸附行为遵从Langmuir等温式。CO氧化速率不受 $CO_2$ 吸附量的影响。由这些结果看出，CO在 $Pb_3O_4$ 上的氧化机理与在 $MnO_2$ 上相似（反应温度  $220\sim 250^\circ C$ ）由于没有进行电导测量，所以吸附氧的电荷不明，其反应机理为：

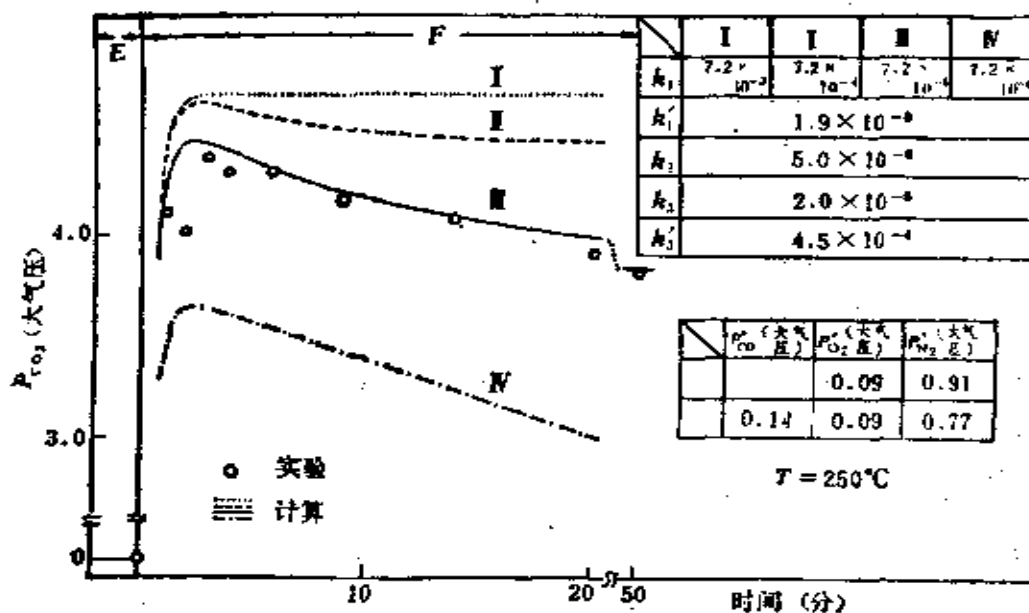
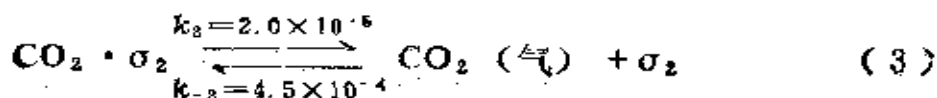
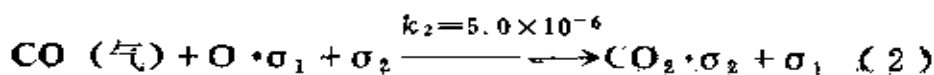
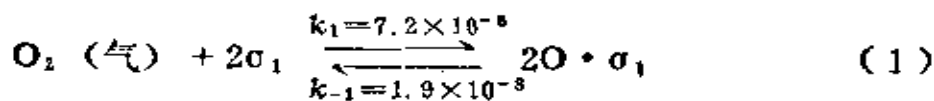


图 3-13 CO- $CO_2$ 应答曲线



在氧化的 $Pb_3O_4$ 上测得的CO(从0阶跃)- $CO_2$ 应答曲线如图3-13所示。它属于图3-13中的第Ⅰ组,此曲线清楚地表明, $CO_2$ 的脱附非常快。因此,在每一瞬间 $CO_2$ 进入出口气流的速率几乎准确地等于由反应(2)生成 $CO_2$ 的速率。在最高值后 $CO_2$ 的生成速率逐渐减少,是因反应(2)的进行消耗了表面活性氧而来不及补充之故。这点已被表面活性氧的化学分析(KI方法)所证实<sup>[25]</sup>。

比较速率常数值得出:①控速步骤仍是气相CO与吸附氧的表面反应。此结果与稳态时氧化反应对CO为一级的实验事实一致。② $k_1$ 和 $k_3$ 比 $k_2$ 大一个数量级,故氧吸附和 $CO_2$ 脱附的阻力也不小。对 $MnO_2$ ,其 $k_1$ 值比 $k_2$ 大3个数量级,即消耗掉的表面氧回复很快。图3-13表明,当其它速率常数不变时,不同 $k_1$ 值对应答曲线的影响。从曲线看出,在最高值后 $CO_2$ 生成速率的降低是由于氧的吸附不够快,若 $k_1$ 值足够大,则不发生这种现象。

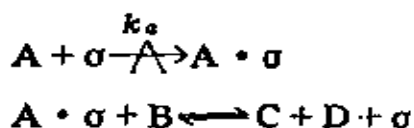
由上述讨论可知,CO在 $Pb_3O_4$ 上的氧化主要受表面反应控制,但也在不同程度上受氧吸附的影响。三种催化剂的情况是:对 $Pb_3O_4$ , $CO_2$ 脱附快,氧的吸附不大;对 $Cr_2O_3$ ,是氧吸附和 $CO_2$ 脱附都很快;对 $MnO_2$ ,则是氧吸附足够快而 $CO_2$ 脱附不快。

### § 3·5 真实表面的催化反应速率方程

在一般情况下,理想表面的反应速率方程与实际情况偏差不大,原因已如上述。但实验表明,催化剂表面的不均匀性和吸附粒子间的相互作用导致的吸附热和活化能随表面覆盖度变

化这一事实，在一部分情况下必须加以考虑，否则难以解释实验所得的某些结果。这种真实表面的催化反应速率方程的推导，其方法与理想表面相似，只是速率方程中涉及的表面覆盖度（或表面浓度） $\theta$  不用Langmuir吸附等温式，而用Фрумкин-Тёмкин或Freundlich吸附等温式代入。先讨论应用Ф-Т等温式，解释合成氨实验所得的速率方程。

**（一）反应物的吸附为控速步骤的速率方程** 设反应机理为：



由于反应物A的吸附为控速步骤，故总反应的速率等于反应物A的吸附速率，即  $r = r_a$ ，假定吸附热  $q$  和吸附活化能  $E_a$  随  $\theta$  线性变化，则吸附速率可用Elovich方程表示：

$$r = r_a = k_a P_A e^{-g\theta/RT}$$

式中  $\theta$  与  $P$  的关系符合Ф-Т等温式  $\theta = A \ln B \cdot P^*$ 。由于吸附没达平衡，故式中  $P^*$  不是气相中A的分压，而是与  $\theta_A$  相适应的平衡分压，其值可通过步骤（2）的平衡求出：

$$K_p = \frac{P_C P_D}{P_B P_A^*}$$

代入反应速率式后得：

$$r = k_a P_A \exp \left( - \frac{g}{RT} A \ln \frac{B P_C P_D}{P_B K_p} \right)$$

$$= k P_A \left( \frac{P_B}{P_C P_D} \right)^{gA/RT}$$



式中  $k = k_a \left( \frac{K_p}{B} \right)^{gA/RT}$ ，由上式看出，当反应物的吸附为控速步骤时，所得的速率方程可以具有分数指数。

(二) 产物的脱附为控速步骤的速率方程 在这种情况下，若脱附活化能随  $\theta$  线性变化，则反应速率可表示为：

$$r = r_d = k_d e^{h\theta/RT}$$

以下的处理与吸附为控制步骤时的情况相同。

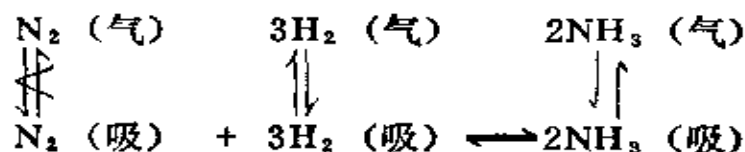
下面以合成氨 ( $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  催化剂) 为例加以说明。实验测得有氢存在时氮在合成氨催化剂上的化学吸附速率  $r_a$  和脱附速率  $r_d$  与其表面覆盖度 ( $\theta_{\text{N}_2}$ ) 和压力  $P_{\text{N}_2}$  之间的关系可用 Elovich 吸附和脱附速率公式表示：

$$r_a = k_a P_{\text{N}_2} e^{-g\theta_{\text{N}_2}/RT} \quad (3.5-1)$$

$$r_d = k_d e^{h\theta_{\text{N}_2}/RT} \quad (3.5-2)$$

式中  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $g$  和  $h$  在指定温度时为常数。

假定氮的吸附和脱附分别是合成氨和氨分解的控速步骤，而其余步骤都处于平衡，则在反应过程中吸附的氮不是与氮气成平衡，而是与气相中的氢和氮成平衡。



或简写成：



式中  $\text{N}_2 \text{ (吸)}$  表示氮的吸附中间物，并不表明其吸附态一定是分子状态。以符号  $P_{\text{N}_2}^*$  表示与氢和氮成平衡的氮分压，则有：

$$P_{N_2}^* = \frac{P_{NH_3}^2}{K_p P_{H_2}^3} \quad (3.5-3)$$

在反应过程中，吸附的氮是与  $P_{N_2}^*$  成平衡。

吸附达平衡时， $\theta_{N_2}$  与氮分压  $P_{N_2}$  间的关系可通过 (3.5-1) 和 (3.5-2) 两式得到：

$$k_a P_{N_2} \exp(-g\theta_{N_2}^*/RT) = k_d \exp(h\theta_{N_2}^*/RT)$$

$$\theta_{N_2}^* = \frac{RT}{g+h} \ln\left(\frac{k_a}{k_d} P_{N_2}^*\right) \quad (3.5-4)$$

这就是  $\Phi$ -T 吸附等温式。式中  $\theta_{N_2}^*$  和  $P_{N_2}^*$  代表吸附平衡时的  $\theta_{N_2}$  和  $P_{N_2}$ 。把反应时的  $\theta_{N_2}$  写成  $\theta_{N_2}^*$ ，它与  $P_{N_2}^*$  成平衡，于是从 (3.5-4) 和 (3.5-3) 式可得：

$$\theta_{N_2}^* = \frac{RT}{g+h} \ln\left(\frac{k_a}{k_d} P_{N_2}^*\right) = \frac{RT}{g+h} \ln\left(\frac{k_a}{k_d} \frac{P_{NH_3}^2}{K_p P_{H_2}^3}\right)$$

因此，将上式代入 (3.5-1) 式，即得当氮吸附为控速步骤时，合成氨的速率：

$$r_+ = k_a P_{N_2} \exp(-g\theta_{N_2}^*/RT)$$

$$= k_a P_{N_2} \exp\left[-\frac{g}{g+h} \ln\left(\frac{k_a}{k_d} \frac{P_{NH_3}^2}{K_p P_{H_2}^3}\right)\right]$$

$$= k_a \left(\frac{k_d}{k_a}\right)^{-g/g+h} K_p^{g/g+h} P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}\right)^{g/g+h}$$

$$= k_+ P_{N_2} (P_{H_2}^{3\alpha} / P_{NH_3}^{2\alpha})$$

式中  $\alpha = \frac{g}{g+h}$ ， $k_+ = k_a \left(\frac{k_d}{k_a}\right)^{-\alpha} K_p^\alpha$

同理，氨分解的速率：

$$\begin{aligned}
 r_- &= k_d \exp(h\theta_{N_2}^*/RT) \\
 &= k_d \left( \frac{k_a}{k_d} \right)^{h/g+h} K_P^{-h/g+h} (P_{NH_3}^2/P_{H_2}^3)^{h/g+h} \\
 &= k_- P_{NH_3}^{2(1-\alpha)} / P_{H_2}^{3(1-\alpha)}
 \end{aligned}$$

式中  $k_{-1} = k_d \left( \frac{k_a}{k_d K_P} \right)^{1-\alpha}$ 。因此，合成氨的净反应速率为：

$$r = k_+ \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{3\alpha}}{P_{NH_3}^{2\alpha}} - k_- \frac{P_{NH_3}^{2(1-\alpha)}}{P_{H_2}^{3(1-\alpha)}}$$

若  $\alpha = 0.7$ ，则得到的速率方程表式与在合成氨催化剂上得到的经验式[26]一致：

$$r = k_+ \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{2.15}}{P_{NH_3}^{1.4}} - k_- \frac{P_{NH_3}^{0.6}}{P_{H_2}^{0.85}}$$

若  $\alpha = 0.5$ ，则与在铁催化剂上得到的经验式完全一致[27-29]：

$$r = k_+ \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k_- \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}}$$

用这种处理方法来解释合成氨和氨分解机理的叫 Temkin-pyshkev 机理。它适用于中等覆盖度的情况。

在反应条件下与吸附氮成平衡的氮分压  $P_{N_2}^*$  之值可估计如下。假定在氮和氢的分压分别为 100 和 1 毛时发生氮分解反应，平衡常数：

$$K_p' = P_{NH_3} / P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}$$

其值在 400℃ 时为  $1.27 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$ ，因此，从 (3.5-3) 式可估算得在 400℃ 时  $P_{N_2}^*$  为  $10^{11}$  大气压，若  $P_{NH_3}$  和  $P_{H_2}$  分别是  $1 \times 10^{-5}$  和  $1 \times 10^{-7}$  毛，则  $P_{N_2}^*$  为  $4.5 \times 10^{17}$  大气压。当温度升高时，

$K_p$  值变小而  $P_{N_2}^*$  则变得更大。氮分解是在常压或低压下进行，但与  $\theta_{N_2}$  成平衡的氮的压力却如此之高 ( $10^{11} \sim 10^{17}$ )，这是由于总反应的动力学性质决定的。在铁表面上用氮气很难制得氮化铁，但在氮压力很低时进行氮分解，由于  $P_{N_2}^*$  相当高，可以形成氮化铁。当催化剂表面处于工作状态时测量吸附物的量，从而用  $\theta_{N_2}$  去估算出  $P_{N_2}^*$ ，这对于阐明多相催化反应的机理十分有用。这就是为什么要强调在反应过程中进行吸附测量的一个原因。

### § 3·6 经验速率方程的确定

原则上，可以通过两种不同途径来确定给定反应的速率方程。一种是由实验数据直接整理得到，称为经验速率方程；另一种就是上面所讨论的从设想（有一定的实验根据）的反应机理出发经推导而得到的机理性速率方程，内中包含的常数项由实验测定。

**（一）经验速率方程及其测定** 由实验数据直接整理得到催化反应的速率方程是指直接用幂数形式的经验式，对于可逆反应，幂式方程通式为：

$$r = k \Pi_i P_i^{\alpha_i} - k' \Pi_i P_i^{\omega_i} \quad (3.6-1)$$

式中  $\alpha_i$  和  $\omega_i$  可为正数、负数、整数或分数。例如实验给出的在铁催化剂上合成氨反应的速率方程为：

$$r = k \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1.5}}{P_{NH_3}} - k' \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{0.5}}$$

还有不少催化反应的动力学数据符合 (3.6-1) 所示的幂式速率方程。

如果反应是不可逆的，则可用

$$r = kP_A^\alpha P_B^\beta P_C^\gamma \cdots \cdots \quad (3.6-2)$$

的形式来关联动力学研究结果。式中 $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ 等分别为参加反应的各物质分压（或浓度）， $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 分别是其反应级数。对于上面形式的经验式可先写成：

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln P_A + \beta \ln P_B + \gamma \ln P_C \quad (3.6-3)$$

的线性化方程，然后用作图法或最小二乘法定出各常数。

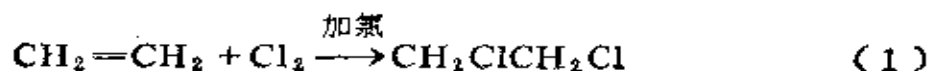
幂式经验速率方程常被人们采用，这是因为：（1）其准确性不比机理性方程差；（2）要提出一个反应机理需经过多种实验方法考证，这不仅费时，而且难度高。从实用角度考虑，如果能获得一个在比较宽广的温度、压力、浓度范围内适用的经验速率方程，及时提供反应工程上的需要，即使暂时不明其反应机理，也无多大妨碍。这样就可节省工程上马的时间。鉴于经验速率方程的测定和计算比较简便，故常被自控方面采用。

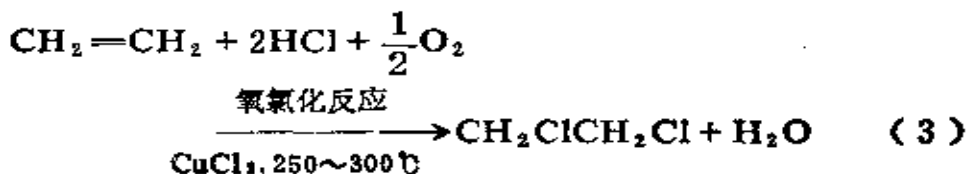
催化反应的速率方程是表达表面化学过程的动力学规律的。因此，在用实验测定 $r$ ,  $P_A$ ,  $P_B$ ……时，应排除扩散因素的影响，排除方法将在以后讨论。

实验时依反应体系性质的不同可采用积分或微分反应器。从实验数据求 $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 之值时，可用前面介绍的积分法或微分法，还可用数理统计法。

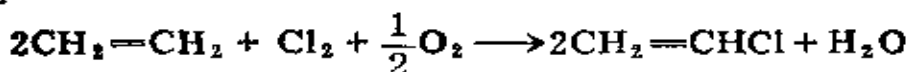
下面通过一实例说明经验速率方程的确定。

**实例：**乙烯的氧氯化法制氯乙烯是由乙烯氯化生成二氯乙烷，再裂解成氯乙烯和氯化氢。分解出来的氯化氢循环与乙烯、氧进行氧氯化反应又得二氯乙烷。如下所述：





总反应



用固定床微分反应器在 230℃ 下研究了氧氯化反应 (3) 的动力学。催化剂是 CuCl<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (79.3%)。反应速率用每克催化剂每小时生成 1,2-二氯乙烷 (简称 EDC) 的摩尔数表示:

氧氯化反应的速率可表示为:

$$r = kC_{\text{C}_2\text{H}_4}^a C_{\text{HCl}}^\beta C_{\text{O}_2}^\gamma \quad (3-6-4)$$

取对数:

$$\lg r = \log k + a \log C_{\text{C}_2\text{H}_4} + \beta \log C_{\text{HCl}} + \gamma \log C_{\text{O}_2} \quad (3-6-5)$$

现要确定上式中的  $a$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  值。

在保持原料气中乙烯和氯化氢的含量比值为一定时, 改变氧含量, 看反应速率与氧浓度间具有怎样的关系。结果如图 3-14 所示。

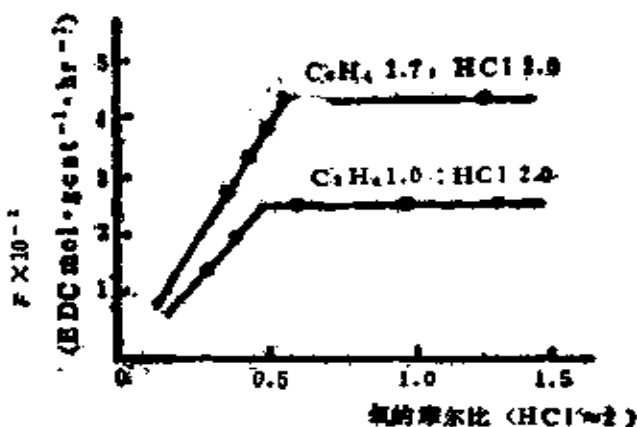


图 3-14 反应速率与氧浓度的关系

由图看出, 当氧含量没有达到一定浓度之前, 反应速率和氧浓度成正比; 超过一定浓度, 反应速率与氧浓度无关。因此在一般的反应条件下, 如充分提高氧浓度, 则反应速率与氧无关, 即

在反应速率方程 (3.6-4) 中, 氧的反应级数为零, 因此, (3.6-5) 式可写成:

$$\log r = \log k + \alpha \log C_{C_2H_4} + \beta \log C_{HCl} \quad (3.6-6)$$

用微分反应器进行试验, 反应速率和各组分摩尔分数可以直接由试验结果求得。我们固定反应温度, 改变各组分的摩尔分数, 得到:

$$\log r_1 = \log k + \alpha \log C_{1, C_2H_4} + \beta \log C_{1, HCl}$$

$$\log r_2 = \log k + \alpha \log C_{2, C_2H_4} + \beta \log C_{2, HCl}$$

由上式可得:

$$\log \frac{r_1}{r_2} = \alpha \lg \frac{C_{1, C_2H_4}}{C_{2, C_2H_4}} + \beta \log \frac{C_{1, HCl}}{C_{2, HCl}} \quad (3.6-7)$$

上式是关于  $\alpha$  和  $\beta$  的二元一次方程, 构成以  $\alpha$ ,  $\beta$  为坐标轴的平面上的直线, 并根据三个以上的试验结果, 就可以做出满足式 (3.6-7) 的直线组的交点, 以求出  $\alpha$ ,  $\beta$  值。

现将结果列于表3-4。

表 3-4 实验结果: 反应温度230℃, 催化剂Cu12%(重量), 气体流量  
2000ml·min<sup>-1</sup>

编 号	01	02	03	04	05
$C_{C_2H_4}$ (平均)	0.099	0.046	0.125	0.014	0.059
$C_{HCl}$ (平均)	0.081	0.141	0.094	0.125	0.093
反应速率 (EDC mol·gcat <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )	0.821	0.48	1.077	0.71	0.56

将表中数据分成四组: 01~03, 01~04, 01~05, 02~03,

A            B            C            D

并将结果按式 (3·6-7) 作直线, 如图 3-15 所示。

由图可得  $\alpha \approx 1.0$ ,  $\beta \approx 0.3$ , 即反应速率可用下式表示:

$$r = kC_{C_2H_4} \cdot C_{HCl}^{0.3} \quad (3\cdot6-8)$$

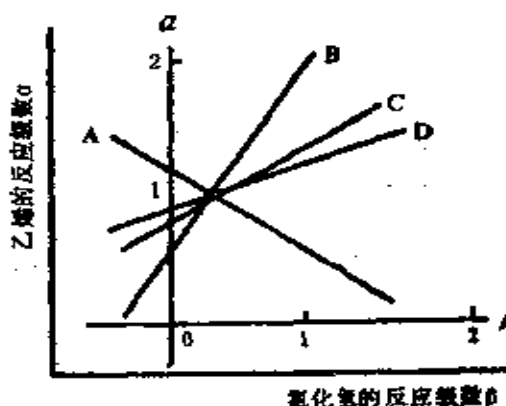


图 3-15 乙烯与氯化氢的反应级数

在不同温度下 (210~250℃) 进行实验, 将得到的结果代入 (3·6-8), 可算得各温度下的反应速率常数如下所示:

温度 (℃)	速率常数 (mol·gcat <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> )
210	$9.4 \times 10^{-2}$
230	$17.2 \times 10^{-2}$
245	$26.9 \times 10^{-2}$
250	$27.4 \times 10^{-2}$

利用这些数值进行 Arrhenius 图解, 求得反应的表观活化能为  $15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即反应速率常数与温度关系可用下式表示:

$$k = A e^{-15000/RT}$$

将此结果代入 (3·6-8) 式, 可得乙烯氧氯化反应的动力学方程为:

$$r = A e^{15000/RT} C_{C_2H_4} C_{HCl}^{0.3}$$



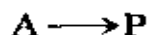
对简单的多相催化反应还可用尝试法。即假定  $\alpha, \beta, \gamma$  为定值，并先令  $\alpha = \beta = \gamma = 1$ ，将所得一系列的  $r, P_A, P_B \dots$  值代入方程(3.6-3)，若算得  $k$  为常数，则表明对各反应物都是一级，若不是常数，则再重新假定  $\alpha, \beta, \gamma$  的值代入，直到  $k$  值相等为止。对复杂的多相催化反应，用此法往往得不到正确的动力学方程。

孤立法也是常采用的一种实验方法。它先是分别考察各反应物质的动力学级数，然后再确立整个反应的速率方程。实验中，若保持组分 C 和 D 的量很大，在反应过程中其浓度可看作不变，则式(3.6-3)变成：

$$\log r = \log k' + \alpha \log P_A$$

将测得的  $r$  和  $P_A$  数据，用作图法或最小二乘法求得  $\alpha$ ，同理可求得  $\beta, \gamma$ ，然后求出  $k$ ，最后把  $\alpha, \beta, \gamma$  和  $k$  值代入(3.6-2)式，便得到经验速率方程。

**(二) 幂式经验速率方程的动力学规律性** 有人认为幂式经验速率方程只是一种数据关联方式，不反映什么反应机理，其实不然。上面介绍的合成氨和氨分解的幂式速率方程可以根据氮吸附和脱附为控速步骤的机理，应用  $\Phi$ -T 吸附等温式而导出。这说明，幂式速率方程虽是经验的，但却隐含着反应的动力学规律性，根据实验数据，也可以设想出反应机理将它导出。管孝男<sup>[30]</sup> 从不同的控制步骤出发，用 Freundlich 等温式导出幂式速率方程。例如对单分子反应



(1) 如果 A 的吸附为控速步骤，设与  $\theta_A$  成平衡的分压为  $P_A^*$ ，则 F 吸附等温式变为

$$\theta_A = \left( \frac{P_A^*}{P_{s,A}} \right)^{1/n}$$

$P_A^*$  可从平衡常数  $K_p$  求得:

$$P_A^* = \frac{P_P}{K_p}$$

代入后得:

$$\theta_A = \left( \frac{P_P}{P_{s,A} K_p} \right)^{1/n}$$

由于是吸附控制过程, 故总反应的速率等于 A 的吸附速率, 根据管孝男吸附速率公式

$$r_a = k_a P_A \theta_A^{-\mu/RT} = k_a P_A \theta_A^{-a} \quad (3.6-9)$$

其中  $a = \mu/RT$ , 将  $\theta_A$  的表示式代入, 得反应速率

$$r = r_a = k_a P_A \left( \frac{P_{s,A} K_p}{P_P} \right)^{a/n}$$

或  $r = k P_A / P_P^m$

式中  $k = k_a (P_{s,A} K_p)^{a/n}$ ,  $m = a/n$ .

(2) 如果产物 P 的脱附是控制步骤, 此时

$$\theta_P = \left( \frac{P_P^*}{P_{s,P}} \right)^{1/n}$$

总反应的速率应等于 P 的脱附速率 (管孝男脱附速率公式)

$$r = r_d = k_d \theta^{a/RT} = k_d \theta^a \quad (3.6-10)$$

$$r = k_d \left( \frac{P_P^*}{P_{s,P}} \right)^{\beta/n}$$

因脱附不处于平衡状态，所以与  $\theta_P$  相对应的分压  $P_P^*$ ，只能由建立了吸附-化学平衡步骤确定，即。

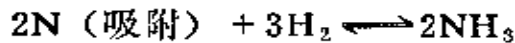
$$K_p = \frac{P_P^*}{P_A} \quad \text{或} \quad P_P^* = K_p P_A$$

代入后，得

$$r = k_d \left( \frac{K_p P_A}{P_{s,P}} \right)^{\beta/n} = k P_A^x$$

式中  $k = k_d \left( \frac{K_p}{P_{s,P}} \right)^{\beta/n}$ ， $x = \beta/n$ 。

例如，若合成氨的反应机理为：



由于氮的化学吸附是控速步骤，故由 (3·6-9) 得出合成氨的反应速率

$$r_+ = r_- = k_a P_{N_2} \theta^{-2}$$

令  $P_{N_2}^*$  为与化学吸附氮成平衡时氮的分压，则有

$$P_{N_2}^* = \frac{P_{NH_3}^2}{K_p P_{H_2}^3}$$

由  $F$  吸附等温式得：

$$\theta = \left( \frac{P_{N_2}^*}{P_{s,N_2}} \right)^{1/n}$$

将上二式代入后，得

$$r_+ = k_d P_{N_2} P_{s,N_2}^{\alpha/n} K_p^{\alpha/n} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha/n}$$

$$= k_+ P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha/n}$$

式中  $k_+ = k_d P_{s,N_2}^{\alpha/n} K_p^{\alpha/n}$ 。

若氮脱附为氨分解的控速步骤时,其分解速率由(3·6-10)得:

$$r_- = k_d \theta^\beta = k_d P_s^{-\beta/n} K_p^{-\beta/n} \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{\beta/n}$$

$$= k_- \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{\beta/n}$$

因此合成氨的净反应速率:

$$r = r_+ - r_- = k_+ P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha/n} - k_- \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{\beta/n}$$

若  $\frac{\alpha}{n} = \frac{\beta}{n} = 0.5$ , 则所得表示式与在铁催化剂上得到的经验式一致。

(3) 如果表面反应是控速步骤, 则

$$r = k_s \theta_A = k_s \left( \frac{P_A}{P_{s,A}} \right)^{1/n} = k P_A^{1/n}$$

也可以具有分数级。

例如, 测得CO在NiO上氧化的动力学规律如下式所示<sup>[31]</sup>,

$$r = k P_{O_2}^2 P_{CO} \quad (205 \sim 222^\circ C)$$

假定反应按下面机理进行:



若表面反应为控速步骤，则反应速率为：

$$r = k_s P_{CO} \theta^{\beta/2} = k P_{CO} (P_{O_2})^{\beta/2n} \quad (3.6-11)$$

式中  $\theta$  为吸附氧的表面覆盖度。反应速率与  $\theta^{\beta/2}$  成正比，是因在幂式速率方程中两个吸附氧原子的脱附速率表示为：

$$k_s \theta^{\beta/2} \theta^{\beta/2} = k_s \theta^{\beta}$$

若令  $\beta/n = 0.5$ ，则 (3.6-11) 式的结果便与经验式一致。

由此可见，经验速率方程隐含着动力学规律性，它与机理性速率方程应相辅相成，褒此贬彼都不恰当。

**(三) 扩散效应及其消除** 在多相催化反应中，物理过程（反应物和产物的相间扩散和粒内扩散）和表面化学过程交织在一起，为了得出正确的催化反应本身的动力学规律性，就要在实验中设法排除扩散因素的影响。

先讨论物理传质过程的原理，以便从中找到消除扩散效应的方法。

物理传质过程是指反应物从流动相到达催化剂外、内表面，和产物离开内、外表面到达流动相的过程。它们依靠扩散作用进行。扩散过程具有一定的速率，与表面化学过程的速率相比，可能出现两种极限情况：

一是扩散速率比表面化学过程速率小得多，以致扩散过程成为反应的速率控制步骤。此时从实验上观察到的显然是扩散过程的规律，称过程在扩散区进行。

另一情况是，表面化学过程的速率比扩散速率小很多，以致扩散效应可忽略不计，此时测得的速率方程反应了表面化学过程的规律，称过程在动力学区进行。

实际使用的固体催化剂大多数是多孔的或是附在多孔性载体上，催化剂的内表面积远远大于外表面积，反应物分子除扩

散到外表面找到活性位进行吸附和反应外，绝大多数要通过微小而形状不规则的孔道扩散入孔隙内才能找到内表面上的空活性位进行吸附和反应。因此，催化过程既可以在外动力学区和外扩散区（外表面）进行，也可以在内动力学区和内扩散区（内表面）进行。用图 3-16 表示反应物在不同区域的浓度分布。

图中  $C_0$  代表反应物在气相中的浓度， $C_s$  代表反应物在外表面的浓度， $C_x$  代表反应物在不同孔隙深度  $x$  的内表面上的浓度， $L$  为界面层厚度。

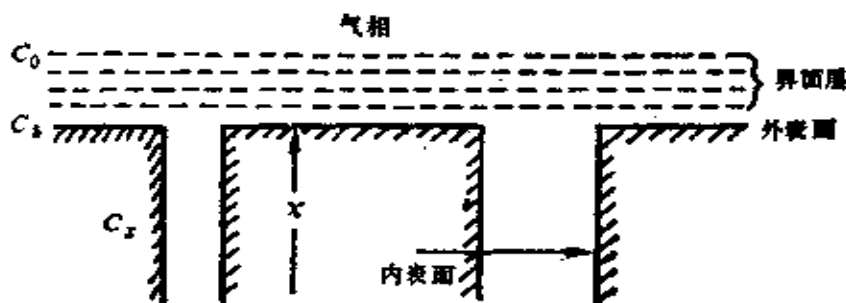


图 3-16 多相催化过程中反应物浓度分布图

由于扩散和表面反应，使反应物在气相中、外表面上以及不同孔隙深度的内表面上的浓度分布不同，对于不可逆反应可能出现下面的几种极限情况：

- (1) 如果  $C_0 \approx C_s$ ,  $C_x = 0$ , 则反应在外动力学区进行
- (2) 如果  $C_0 \gg C_s$ ,  $C_x = 0$ , 则反应在外扩散区进行
- (3) 如果  $C_0 \approx C_s \approx C_x$  则反应在内动力学区进行
- (4) 如果  $C_0 \approx C_s \gg C_x$  则反应在内扩散区进行

对 (2), (4) 二种情况, 可作如下解释:

如果反应物向固体催化剂外表面的扩散很慢, 则反应物一

经扩散到外表面就被反应掉。因此，反应物在催化剂外表面上的浓度几乎等于零，这时反应速率决定于反应物扩散到催化剂外表面的速率，这种反应称为外扩散控制的反应。

如果反应物很快扩散到外表面，但催化剂的微孔直径很小，或微孔很长，则反应物不易扩散到催化剂内部，此时内表面浓度 ( $C_s$ ) 远小于气相浓度 ( $C_0$ ) 或表面浓度 ( $C_s$ )，催化剂内部没有得到充分利用，内部扩散成了控制因素，这种反应称为内扩散控制的反应。

上述划分各区域的目的是为了便于研究各步骤的动力学规律性，从而为消除和估算扩散效应提供依据。实际上，由于外扩散过程和表面反应过程以及内扩散过程串行进行，而内扩散过程是和表面反应过程平行发生，所以各区域间并无严格的界线。

1. 外扩散效应 根据Fick第一扩散定律，反应物从气相向单位固体催化剂外表面扩散的速率与相间浓度差 ( $C_0 - C_s$ ) 成正比，而与扩散层厚度  $L$  成反比，若取比例常数为  $D$ ，则扩散速率

$$v = \frac{D}{L} (C_0 - C_s) \quad (3.6-12)$$

式中  $D$  为扩散系数。

单位面积上的表面化学反应速率 ( $r$ ) 一般与表面浓度  $C_s$  成正比，若反应为一级，则

$$r = kC_s \quad (3.6-13)$$

当体系达到稳定状态时，扩散到表面上的气体分子和在表面反应掉的一样多，因而  $v = r$ ，由上二式得：

$$C_s = \frac{\left(\frac{D}{L}\right)C_0}{k + \left(\frac{D}{L}\right)}$$

有两种极限情况：

(1) 当  $k \gg \frac{D}{L}$ ，则  $C_s \ll C_0$ ，即表面浓度小于气相浓度，

故扩散是控速步骤。此时总过程的速率等于外扩散速率，

$$v = \frac{D}{L}C_0$$

由上式看出，外扩散控制的反应都是一级反应。此情况易在较高温度范围内发生，控制速率的因素是  $D$  和  $L$ 。

(2) 当  $k \ll \frac{D}{L}$ ，则  $C_s \approx C_0$ ，表明扩散效应可略去不

计，反应在外动力学区进行。此时总过程的速率等于表面反应速率：

$$r = kC_0$$

此情况易在较低温度范围发生，观察到的速率取决于反应速率常数  $k$ ，故称为表面反应控制。

一般说来，若速率系数具有相同的因次（如上面例子中的  $k$  和  $\frac{D}{L}$ ），则速率控制步骤是系数最小的那一个，如果系数的因次不同，则不能用以简单进行判断。

由上述可知，要消除外扩散影响，使反应在外动力学区进行，其条件是  $k \ll \frac{D}{L}$ ，即要求小的  $k$ 、 $L$  值，大的  $D$  值。为此，



可通过下列两种方法实现:

(1) 由于流体的线速与扩散层的厚度成反比, 而与扩散系数成正比。因此提高流体的线速可以减少  $L$  和增加  $D$ , 从而可消除外扩散影响。实验时, 采取增大原料气的流速, (即线速) 观察反应物转化的情况。若反应受外扩散控制, 则由于流速加快, 反应速率增加, 转化率就提高。若已摆脱了外扩散影响, 则转化率(或反应速率)不随原料气线速变化。图 3-17 为原料气线速与转化率的典型曲线图。图中  $ab$  段表示转化率随原料气线速的增加而升高, 表明反应受外扩散控制; 到  $bc$  段, 转化率已不受线速影响, 表明在此线速范围内已消除了外扩散影响。

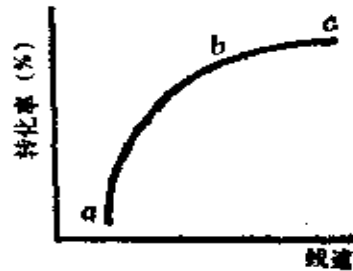


图 3-17 转化率与线速的典型曲线图

应指出, 在增加原料气线速时, 若不同时改变催化剂床层高度, 则随着空速增加, 物料与催化剂的接触时间将减少, 因而转化率有可能下降。为此, 实验时应固定接触时间, 即同时改变催化剂量及原料气流量, 以维持相同的接触时间  $\left(\frac{V}{F}\right)$ , 这样才能获得正确结果。

(2) 由于反应速率常数  $k$  和扩散系数  $D$  与温度的依赖关系不同, 前者为  $k \propto e^{-E/RT}$ , 后者为  $D \propto T^{3/2}$ 。因此, 降低温度造成  $k$  值的变化比  $D$  值的变化厉害得多, 从而有可能使  $k \ll \frac{D}{L}$ 。换言之, 通过降低反应温度, 提高扩散的相对速率来取得消除外扩散影响的效果。

2. 内扩散效应 反应物分子在催化剂孔内的扩散有三

种机理：普遍扩散，微孔扩散（Knudsen 扩散）和表面扩散。

普遍扩散是指分子平均自由路程（ $\lambda$ ）小于孔直径时的扩散。这时分子进入孔内，分子间碰撞几率大于分子与孔壁的碰撞几率，对孔径较大（大于  $10^{-4}$  cm，因在 1 atm 下，一般气体的  $\lambda$  为  $10^{-6}$  cm 或  $10^3 \text{ \AA}$ ），气体压力高的体系，主要起作用的是普遍扩散。

普遍扩散有效系数  $D_{B_e}$  为：

$$D_{B_e} = D_B \frac{\varepsilon}{\tau}$$

式中  $\varepsilon$  为孔隙率， $\tau$  为曲折因数，是由于微孔不是直的也不是均一的截面积而引入的修正； $D_B$  为普遍扩散系数，其值为：

$$D_B = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

式中  $\bar{v}$  为分子的平均速率， $\lambda$  为分子的平均自由路程。根据理想气体分子运动论得出：

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$$

代入  $D_B$  表示式后，可得：

$$D_B \propto \frac{T^{3/2}}{P} \quad (3-6-14)$$

上式表明， $D_B$  与  $T^{3/2}$  成正比，与气体总压力成反比，而与孔直径无关。

微孔扩散是指分子平均自由路程大于孔径时的扩散。这时

分子与孔壁的碰撞几率大于分子间的碰撞几率。在孔径小，气体压力低时，主要是微孔扩散起作用。微孔扩散有效系数：

$$D_{K,e} = D_K \cdot \frac{\epsilon}{\tau}$$

其中微孔扩散系数：

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{r} \bar{v} = \frac{2}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3-6-15)$$

式中 $\bar{r}$ 为平均孔半径。由上式看出， $D_K$ 与气体总压力无关，而与孔半径和 $T^{1/2}$ 成正比。

表面扩散是指吸附分子在表面上朝着降低表面浓度的方向滑动。目前未见有关联表面扩散系数和温度、压力等参数的成熟经验式。一般认为在较高温度的催化过程中，表面扩散可不予考虑。只有在较低温度的物理吸附中，表面扩散也许是显著的[32]。

由上述可见，孔径大小的改变可以导致扩散形式和扩散速率的改变，从而影响催化反应的速率。

内扩散是指反应物和产物在催化剂微孔内的扩散问题。通常只有靠近催化剂颗粒外部的内表面被利用，而微孔的中心部分和里面部分的内表面没有被利用。因此，反应物在微孔内的浓度分布是不均匀的。如图3-18所示。

由于催化剂的内表面远大于外表面，（可达10000倍）反应物分子必须通过催化剂颗粒外表面上的微孔再扩散到微孔内表面上进行反应，因此，多孔性催化剂的内扩散问题就是内表面的利用率问题。利用率的大小取决于许多因素，如催化剂的颗粒

大小，微孔半径，反应的速率常数，反应组分的扩散系数，操作温度，压力和反应级数等。这些因素中影响最显著而又最易被调整的是催化剂颗粒的大小，其次是反应温度。因此，常用下面两种方法来判断和消除内扩散的影响。

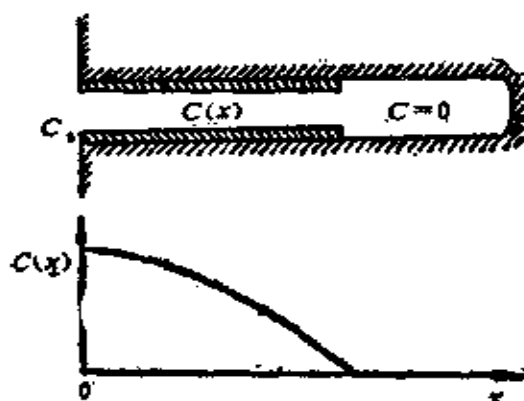


图 3-18 孔内反应物浓度变化示意图

(1) 当其他条件不变时，减少催化剂粒径，使催化剂内部的微孔长度变小，这样就增加了内表面的利用率

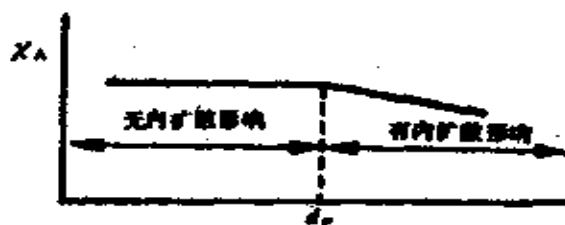


图 3-19 内扩散影响的检验

而使反应速率增加，转化率提高。图 3-19 示出了在原料气线速一定时反应速率或转化率与催化剂粒径的关系曲线。由图看出，若无内扩散影响，则转化率不因粒径  $d_p$  而变，表明反应已在内动力学区进行。如图中  $g$  点的左面区域。在  $g$  点的右方， $x$  随  $d_p$  之增大而下降，表明存在内扩散影响。因此，试验所用之粒径应比  $g$  点时为小才宜。

(2) 前面提到， $k$  和  $D$  与反应温度的关系不同，适当降低反应温度， $k$  值下降要比  $D$  值下降显著得多，结果是表面反应速率大幅度降低而相对地提高了扩散速率，从而有可能消除内扩散效应。

## 参 考 文 献

- [1] Doraiswamy, L. K., and Tajbl, D. G., *Catal, Rev.*, 10 (2), 177~219 (1974); *Berty, J.M., Catal, Rev.*, 20 (1), 75~96 (1979)
- [2] Hinshelwood, C.N., *The Kinetics of Chemical Change*, Clarendon, Oxford, 1940; *Beramek, L., Catal, Rev.*, 16 (1), 1~35 (1977)
- [3] Hougen, O.A., and Watson, K.M., *Chemical process Principles, part III, Kinetics and Catalysis, 2nd Ed.* 1956
- [4] Carberry, J.J., *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Mc Graw-Hill Book Company, 1974
- [5] Tamaro, K., *J. phys, Chem.*, 59, 1984 (1955)
- [6] Stowe, R.A., *J. Catal.*, 29, 200 (1973)
- [7] Lobo, L.S., and Bermardo, C.A., *J. Chem, Educ.*, 51, 723 (1974)
- [8] 小川大助等., *工业化学杂志.*, 72 [10], 2165 (1969)
- [9] 庞礼等., *燃料化学学报.*, 6, 175 (1965)
- [10] Mars, P., et al., *Chem, Eng, Sci, (spec, suppl.)*, 3, 41 (1954)
- [11] Perry, R.H., et al., *Chemical Engineers Handbook, 5th ed.*, Mc Graw-Hill Book Co., N. Y., Section 4, 1973
- [12] Yang, K, H., and Hougen, O, A., *Chem, Eng. Progr*, 46, 146 (1950)
- [13] Boudart, M., *Am, Inst, chem, Engr, J.*, 18, 465 (1972)
- [14] Weissberger, A., editor, *Techniques of Chemistry.*, Vol, II, Third Ed. P. 709 (1974)
- [15] Tamaru, K., *Dynamic Heterogeneous Catalysis.*, Acade-

- mic Press,昌平*, 1, 1978
- [16] Happel, J., and Alkins, R. S., *I.E.C. Fundamentals*, 9, 1, 11 (1970)
- [17] Bokhoven, C., et al., *Trans, Faraday Soc.*, 55, 315 (1959)
- [18] Mars, P., et al., *The Mechanism of Heterogeneous Catalysis.*, P. 66, Elsevier, Amsterdam, 1960
- [19] Horiuti., *Proc, Japan Acad.*, 28, 493 (1952) ; 29, 160, 164 (1953) ; *Adv, in Catalysis, ix*, 379 (1957) ; *Chem. and Ind, (Chem. Soc. Japan)* , 9, 335 (1956)
- [20] Kobayashi, M., and Kobayashi, H., *J, Catal.*, 27, 100, 108, 114 (1972)
- [21] Bennett, C. O., et al., *Chem, Eng, Sci.*, 27, 2255 (1972)
- [22] Kobayashi, M., and Kobayashi, H., *J, Chem, Eng, Japan.*, 6, 438 (1973)
- [23] Kobayashi, M., and Kobayashi, H., *Chemical Society of Japan, Annual Meeting, Osaka, April 1974*
- [24] Kobayashi, M., and Kobayashi, H., *J, Catal.*, 36, 74, (1975). 27, 108 (1972)
- [25] Kobayashi, M., et al., *J. Catal.*, 21, 48 (1971)
- [26] Темкин, М.И., *Ж.Ф.Х.*, 31, 3 (1957) ; Ertl, G., *Catal, Rev*, 21 ( 2 ) , 201—223 (1980)
- [27] Happel, J., *Catal, Rev*, 6 ( 2 ) , 221~260 (1972)
- [28] Emmett, P.H., *Catal. Rev.*, 7 ( 1 ), 1~24 (1972)
- [29] Dent, A.L., and Kokes, R.J., *J, Amer. Chem. Soc.*, 92, 6709, 6718 (1970)
- [30] Kwan, T., *J, Phy, Chem.*, 60, 1033 (1956)
- [31] Paravano, G., *J. Amer. Chem, Soc.*, 75, 1448 (1953)
- [32] Miller, D. N., and Kick, R. S., *A, I.Ch,E, Journal*, 8, 183 (1962)

## 第四章 催化剂的宏观结构与催化作用

本章讨论有内扩散存在时，催化反应的活性和选择性与催化剂的宏观结构和内表面利用率的关系。在获得定量表述后，再介绍表征催化剂宏观结构的表面积、孔结构、颗粒度、密度等物理量的测定原理和方法。

工业反应器一般总是在原料气线速较大的条件下操作，因此外扩散效应基本上可消除，但由于受到床层阻力不能过大的限制，固定床所用的固体催化剂颗粒较大，微孔中的扩散距离相应增加，粒内各点的浓度和温度分布不均匀，这就导致催化剂内部各点的反应速率不同，因而影响了催化反应的活性和选择性。因此，了解催化剂的宏观结构与催化作用间的关系对指导催化研究和工业生产有着十分重要的实际意义。

内扩散阻力和催化剂宏观结构（颗粒度、孔径分布、比表面等）密切相关。根据反应体系和微孔结构的不同，粒内各点浓度和温度的不均匀程度也不同。因此，反应速率应是催化剂内各点浓度和温度的函数。如果没有内扩散阻力，则催化剂内各点的浓度和温度与其表面上的浓度和温度相等，此时测得的反应速率 $r_s$ 是表示消除了内扩散影响的。如果有内扩散阻力存在，则测得的反应速率 $r_p$ 一般低于 $r_s$ 。定义催化剂的内表面利用率或有效因子 $\eta$ 为：

$$\eta = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\text{催化剂颗粒的实际反应速率}}{\text{颗粒内部与其外表面的浓度和温度相等时的反应速率}} \quad (4.1-1)$$

若 $\eta \approx 1$ ，則表示催化劑內部的濃度和溫度與其外表面的相等，此時內表面利用率接近100%；若 $\eta \ll 1$ ，則催化劑內部與其外表面的濃度和溫度之差很大，表面利用率很低。根據上式，如果我們測得無擴散阻力存在時的反應速率 $r_s$ ，那麼利用催化劑有效因子 $\eta$ 就可求得有內擴散效應時的反應速率 $r_p$ 。換言之，考慮內擴散阻力對反應速率的影響就轉化為對有效因子的測定和計算。問題在於如何求算 $\eta$ 。為簡單起見，本章不討論催化劑粒內溫度不均勻對催化作用的影響。

### § 4.1 催化劑的有效因子<sup>[1]</sup>

由於工業上一般採用的固體催化劑是球形或圓柱形，因此先討論球形催化劑的有效因子。

**(一) 球形催化劑的有效因子**      理論分析的目的是建立一個數學方程以表示有內擴散阻力存在時的反應速率。

考慮一個半徑為 $R_0$ 的球形催化劑粒子。把注意力集中在如圖4-1所示的催化劑內部半徑為 $R$ 、厚度為 $dR$ 的球殼。為處理方便，作一些簡化假設：（1）多孔催化劑粒子的形狀是一個球。（2）整個催化劑顆粒內是等溫。（3）粒內各物質的擴散遵守Fick定律，即單位時間通過球形表面擴散的某一物質A的摩爾數（擴散方向垂直於催化劑的球形表面）為：

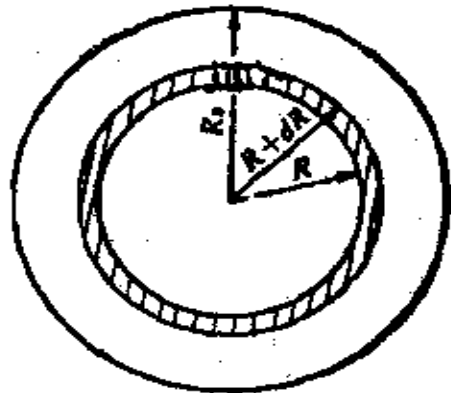


圖 4-1 多孔球形催化劑粒子示意圖



$$N_A = -D_e \frac{dc}{dR}$$

式中  $D_e$  为物质 A 的有效扩散系数，假定它为常数，不随催化剂内的位置而变， $\frac{dc}{dR}$  是在半径  $R$  处的浓度梯度。（4）只有一种反应物 A，且反应为不可逆，没有分子数变化，反应速率可用简单幂式速率方程表示：

$$r_p = k_v c^n$$

$r_p$  即为单位体积催化剂在单位时间内反应掉（或生成）某一物质的摩尔数； $k_v$  为以单位体积催化剂表示的速率常数； $c$  为反应物浓度； $n$  为反应级数。

在稳态条件下，在催化剂内部半径为  $R$ 、厚度为  $dR$  的壳层体积元  $dV$  中反应物 A 的物料平衡为：

$$\begin{aligned} 4\pi(R+dR)^2 D_e \left[ \frac{d}{dR} \left( c + \frac{dc}{dR} dR \right) \right] - 4\pi R^2 D_e \frac{dc}{dR} \\ = 4\pi R^2 dR \rho_p S_p k_v c^n \end{aligned} \quad (4.1-2)$$

式中  $4\pi(R+dR)^2$  是球壳的外层面积， $4\pi R^2$  是内层面积；等式左边第一项表示单位时间通过半径  $R+dR$  的球面进入体积元  $dV$  的 A 的摩尔数；第二项表示单位时间通过半径为  $R$  的球面离开  $dV$  的 A 的摩尔数；等式右边一项表示单位时间在  $dV$  内反应掉的 A 的摩尔数。其中  $\rho_p S_p k_v = k_s$ ， $\rho_p$  为催化剂的颗粒表观密度， $S_p$  为催化剂的比表面， $k_s$  为以单位面积催化剂表示的速率常数。

$$\text{由于 } \frac{d}{dR} \left( c + \frac{dc}{dR} \cdot dR \right) = \frac{dc}{dR} + \frac{d^2c}{dR^2} dR,$$

代入 (4.1-2) 式后，略去  $dR^2$  项，得：

$$D_e \frac{d^2c}{dR^2} (4\pi R^2) dR + 8\pi R D_e \frac{dc}{dR} dR = 4\pi R^2 dR \rho_p S_p k_v c^n$$

$$\text{或} \quad \frac{d^2c}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dc}{dR} = \frac{\rho_p S_p k_r c^n}{D_e} \quad (4.1-3)$$

这就是要解的数学方程。边界条件为  $R = R_0$  处,  $c = c_r$  (即粒子外表面浓度), 在  $R = 0$  处,  $\frac{dc}{dR} = 0$  (即在球的中心处不存在浓度梯度)。

定义一个无因次量, 称它为梯尔 (Thiele) 模量  $\phi_{sp}$

$$\phi_{sp} = R_0 \left( \frac{\rho_p S_p k_r c_r^{n-1}}{D_e} \right)^{1/2} = R_0 \left( \frac{k_r C_r^{n-1}}{D_e} \right)^{1/2} \quad (4.1-4)$$

式中  $\phi_{sp}$  的下脚注表示处理的是球形几何体。对于一级不可逆反应,  $n = 1$ , 则  $\phi_{sp}$  与浓度无关, (4.1-3) 化为:

$$\frac{d^2c}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc}{dR} = \frac{\phi_{sp}^2}{R_0^2} \cdot c = b^2 c$$

式中  $b = \phi_{sp}/R_0$ , 为了简化, 令  $c = v/R$ , 则上式变为:

$$\frac{d^2v}{dR^2} = b^2 v$$

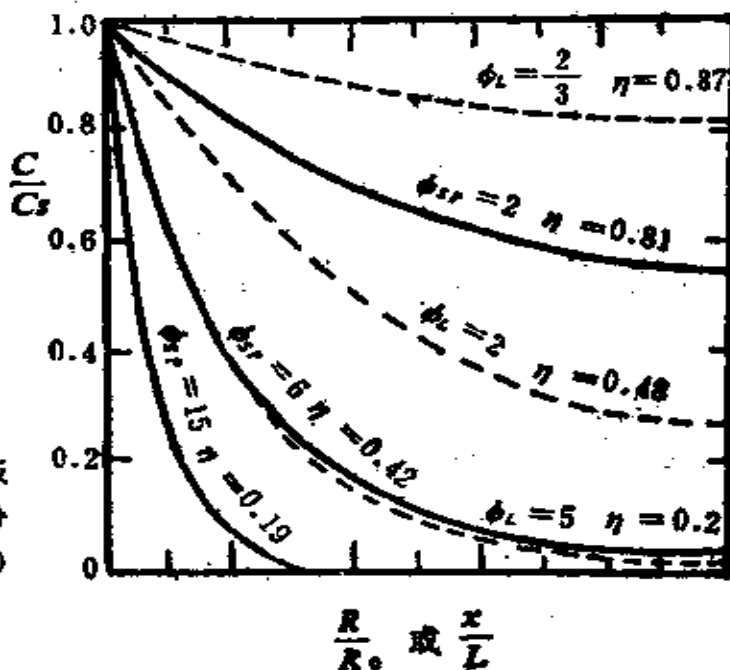


图 4-2 在球形和平板状催化剂内的浓度分布(一级不可逆反应)

上式微分方程的解为：

$$v = cR = (c_1 e^{bR} + c_2 e^{-bR})$$

$$c = \frac{1}{R} (c_1 e^{bR} + c_2 e^{-bR})$$

式中 $c_1$ 和 $c_2$ 为积分常数，利用边界条件 $R = 0$ 时 $\frac{dc}{dR} = 0$ 代入，

解得： $c_1 = -c_2$ ，因此，

$$c = \frac{c_1}{R} (e^{bR} - e^{-bR}) = \frac{2c_1}{R} \text{sh}bR$$

再利用边界条件： $R = R_0$ 时， $c = c_s$ ，则上式变为：

$$c_s = \frac{2c_1}{R_0} \text{sh}bR_0$$

联合上二式，得

$$\frac{c}{c_s} = \frac{\text{sh}bR}{\left(\frac{R}{R_0}\right)\text{sh}bR_0} = \frac{\text{sh}\left(\frac{\phi_{sp}R}{R_0}\right)}{\left(\frac{R}{R_0}\right)\text{sh}\phi_{sp}} \quad (4.1-5)$$

上式描述了催化剂颗粒内的浓度分布情况，如图 4-2 所示。由图看出，当 $\phi_{sp} > 3$ 时，浓度梯度很显著。这时，催化剂的内表面利用率很低。当 $\phi_{sp} < 0.5$ ，曲线很平（没有描出），几乎不存在浓度梯度。

现要求出单粒催化剂内的总反应速率，在稳态下，它等于单位时间内通过外表面扩散进入该催化剂粒内反应物 A 的摩尔数：

$$\text{速率} = 4\pi R_0^2 D_s \left( -\frac{dc}{dR} \right)_{R=R_0} \quad (4.1-6)$$

为确定在粒子外表面的浓度梯度值，将 (4.1-5) 式对  $R$

微分:

$$\frac{dc}{dR} = \frac{c_s \left( \frac{\phi_{sp}}{R_0} \right) \operatorname{ch} \left[ \phi_{sp} \left( \frac{R}{R_0} \right) \right] - \left( \frac{c_s}{R} \right) \operatorname{sh} \left[ \phi_{sp} \left( \frac{R}{R_0} \right) \right]}{\left( \frac{R}{R_0} \right) \operatorname{sh} \phi_{sp}}$$

在粒子外表面上,  $R = R_0$ , 上式变为:

$$\begin{aligned} \left( \frac{-dc}{dR} \right)_{R=R_0} &= \frac{c_s \left[ \phi_{sp} \operatorname{ch} \phi_{sp} - \operatorname{sh} \phi_{sp} \right]}{R_0 \operatorname{sh} \phi_{sp}} \\ &= \frac{c_s}{R_0} \left[ \frac{\phi_{sp}}{\operatorname{th} \phi_{sp}} - 1 \right] \\ &= \frac{\phi_{sp} c_s}{R_0} \left[ \frac{1}{\operatorname{th} \phi_{sp}} - \frac{1}{\phi_{sp}} \right] \end{aligned}$$

将上式代入 (4.1-6) 式得:

$$\text{速率} = 4 \phi_{sp} \pi R_0 D_c c_s \left[ \frac{1}{\operatorname{th} \phi_{sp}} - \frac{1}{\phi_{sp}} \right] \quad (4.1-7)$$

在无内扩散阻力时, 催化剂粒内各点的浓度与外表面浓度相等, 其反应速率为:

$$\text{速率} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 k_v c_s \quad (4.1-8)$$

有效因子  $\eta$  是实际测得的速率与内外表面上反应物浓度相同而整个颗粒内表面全部有效时所得到的反应速率之比, 即 (4.1-7) 式与 (4.1-8) 式之比:

$$\eta = \frac{4 \phi_{sp} \pi R_0 D_c c_s \left[ \frac{1}{\operatorname{th} \phi_{sp}} - \frac{1}{\phi_{sp}} \right]}{\frac{4}{3} \pi R_0^3 k_v c_s}$$

对一级反应  $\phi_{sp} = R_0 \left[ \frac{k_v}{D_c} \right]^{1/2}$ , 因而有  $R_0^2 = \phi_{sp}^2 D_c / k_v$ , 代入

上式后得：

$$\eta = \frac{3}{\phi_{sp}} \left[ \frac{1}{\text{th}\phi_{sp}} - \frac{1}{\phi_{sp}} \right] \quad (4.1-9)$$

上式表明了催化剂的有效因子与  $\phi_{sp}$  的关系，图 4-3 示出对球形的零级、一级和二级反应以及对平板形的一级反应的  $\eta$  与  $\phi$  的函数关系。由上式看出，当  $\phi_{sp}$  增加时，双曲正切接近于 1，因此在较大的  $\phi_{sp}$  值时，

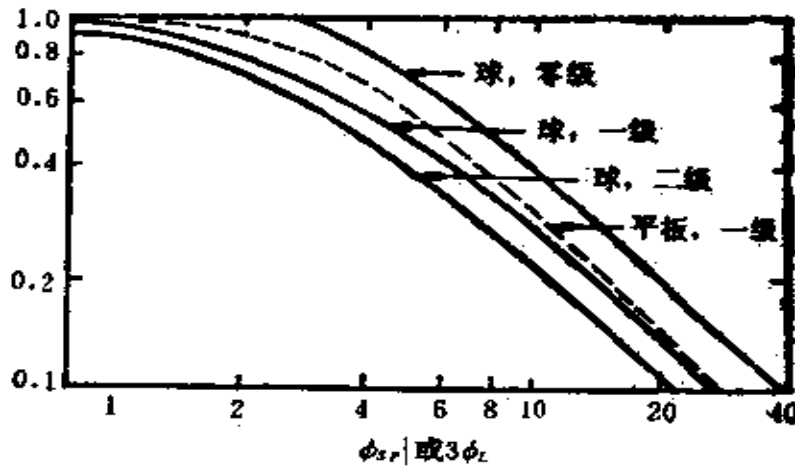


图 4-3 不同反应级数的  $\eta \sim \phi$  图

$$\eta \approx \frac{3}{\phi_{sp}} \quad (4.1-10)$$

例如，当  $\phi_{sp} = 15$  时， $\eta = \frac{3}{15} = \frac{1}{5} = 0.2$ ，与图上结果吻合。

根据梯尔模量  $\phi_{sp}$  的定义式 (4.1-4) 看出，当粒子半径  $R_0$  很小，反应速率常数  $k_v$  很小和有效扩散系数  $D_e$  很大时， $\phi_{sp}$  很小，从图 4-3 看出，此时，多孔催化剂的内表面利用率象一渐近线那样，趋近于 1 ( $\eta \rightarrow 1$ )，这就是用减小催化剂粒径来消除内扩散效应的依据 (其它条件不变)。相反，当催化剂粒径 ( $R_0$ )，反应速率 ( $k_v$ ) 和扩散阻力增大 ( $D_e$  小) 时，都使  $\phi_{sp}$  变

大，由圖看出，此時 $\eta$ 將遠遠小於1，催化劑內表面的利用率將大幅度降低。

(二) 平板形 當外擴散阻力很大時，對任何幾何形狀催化劑只有很薄的一層外殼被利用，因為反應物擴散至催化劑內部一段很小的距離時就反應完了。這一薄層外殼的情況基本上與平板狀的相同。設多孔催化劑為一平板狀，該平板的厚度為 $L$ （長度無限）、板的正面與反應物接觸，底面不接觸。根據物料衡算，要解的微分方程為：

$$D_s \frac{d^2 c}{dx^2} = k_v c^n \quad (4.1-11)$$

令內擴散模量為

$$\phi_L L = \left( \frac{k_v c_i^{n-1}}{D_s} \right)^{1/2} \quad (4.1-12)$$

對一級不可逆反應， $\phi_L$ 中的濃度項消失，即

$$\phi_L L = \left( \frac{k_v}{D_s} \right)^{1/2}$$

方程(4.1-11)的解為：

$$\frac{c}{c_i} = \frac{\text{ch}\left(\phi_L \frac{x}{L}\right)}{\text{ch}\phi_L}$$

其形狀如圖4-2中的虛線所示。

並可求得有效因子為：

$$\eta = \frac{\text{th}\phi_L}{\phi_L} \quad (4.1-14)$$

$\eta$ 與 $\phi_L$ 之關係如圖4-3中的虛線所示。

當 $\phi_L \geq 3$ 時， $\text{th}\phi_L \rightarrow 1$ ，此時

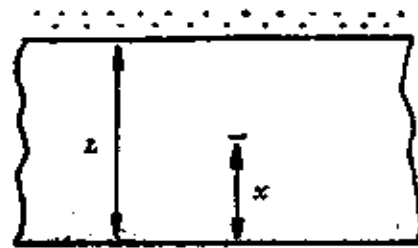


圖4-4 平板狀多孔催化劑模型（一面與氣體接觸）

$$\eta = \frac{1}{\phi_L} \quad (4.1-15)$$

方程 (4.1-10) 和 (4.1-15) 表明, 当  $\phi_{s,p}$  和  $\phi_L$  足够大时,  $\eta$  分别近似地等于  $3/\phi_{s,p}$  和  $1/\phi_L$ .

(三) 其它形状催化剂颗粒的有效因子 除上面最易解析的圆球和平板形催化剂外, 也有以圆柱体或长杆体作模型, 导出有效因子的表式. 为了使各模型便于互相比较, 可以把梯尔模量中的长度参数 ( $R_0$ 、 $L$  等) 定义为颗粒体积与其外表面扩散面积之比, 即  $d = \frac{V}{A}$ , 以便统一使用. 并令一级不可

逆反应的梯尔模量为:

$$\phi = d \left( \frac{k_v}{D_e} \right)^{1/2}$$

那么, 对平板形催化剂

$$d = L, \quad \phi = \phi_L$$

对球形催化剂

$$d = \frac{V}{A} = \frac{1}{3} R_0, \quad \phi = \frac{1}{3} R_0 \left( \frac{k_v}{D_e} \right)^{1/2} = \frac{1}{3} \phi_{s,p}$$

虽然不同几何模型的  $\eta$ - $\phi$  曲线有些不同, 但在  $\phi$  很小或很大时, 各形状之  $\eta$  值相差相当小, 例如, 不论是球形还是平板形催化剂, 都满足于

$$\phi \text{ 很小时 } \eta \rightarrow 1$$

$$\phi > 3 \text{ 时 } \eta \approx \frac{1}{\phi}$$

在  $\phi = 1$  左右,  $\eta$  差别最大, 例如对一级反应,  $\eta_L$  最大,  $\eta_{s,p}$  最小, 两者相差约 0.1, 其它如圆柱模型则处于中间, 平板和球代表

了任何常用催化劑形狀中要碰到的最小和最大的體積表面積比，可以預料，所有其它形狀的 $\eta-\phi$ 函數關係都落在這兩類曲線之間（參見圖4-3中一級反應的兩條曲線）。Aris證明了一級反應，當催化劑的特征長度定義為它的體積與反應物擴散的外表面積之比時，球形、無限長平板和無限長圓柱狀的三條 $\eta$ 對梯爾模數 $\phi$ 的關係曲線非常緊密地靠在一起[2]，因而可認為，對於同一反應，任何形狀的催化劑的 $\eta-\phi$ 曲線是共通的。

**（四）內擴散對反應活化能和反應級數的影響** 內擴散效应的存在會使反應的表觀活化能和反應級數發生變化。例如，對於原為 $n$ 級反應，當受內擴散影響時，反應速率 $r_p$ 應寫為：

$$r_p = k_s c^n \eta = \rho_s S_p k_s c^n \eta \quad (4.1-16)$$

而反應的表觀活化能 $E_{表}$ 和不存在內擴散效應時（ $\eta=1$ ）反應本身的活化能 $E$ 分別為：

$$E_{表} = -R \frac{d[\ln(\eta \cdot k_s)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

$$E = -R \frac{d \ln k_s}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

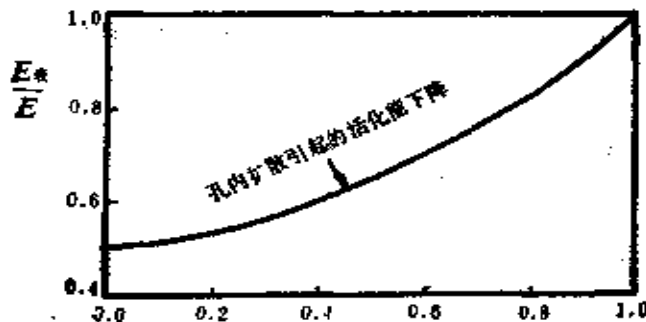


圖 4-5  $\eta$ 對表觀活化能的影響



显然，比值  $E_{\text{表}}/E$  为  $\eta$  的函数，其关系如图4-5所示<sup>[3]</sup>。由图看出，孔内扩散引起反应表观活化能下降。

当反应受内扩散限制，即  $\eta$  很小时，由图看出比值  $E_{\text{表}}/E$  接近  $\frac{1}{2}$ ，可说明于下：

已知当  $\eta$  小于 0.1 时， $\eta \rightarrow \frac{1}{\phi}$ ，因此，将梯尔模量定义式(4.1

$$-4)、(4.1-12) \text{ 或 } \phi = d \left( \frac{k_v c_i^{n-1}}{D_r} \right)^{1/2}$$

代入 (4.1-16) 式后可得：

$$r_p \propto \frac{k_v c_i^n}{\left( \frac{k_v c_i^{n-1}}{D_r} \right)^{1/2}}$$

$$\text{或 } r_p \propto c_i^{(n+1)/2} (D_r k_v)^{1/2} \quad (4.1-17)$$

利用 Arrhenius 公式表示温度对  $k_v$  和  $D_r$  的影响，则有：

$$k_v = A e^{-E/RT},$$

$$D_r = B e^{-E_D/RT}$$

式中  $E$  为无内扩散效应时反应的活化能， $E_D$  为扩散活化能。将上式代入 (4.1-17) 式，则  $(D_r k_v)^{1/2}$  与温度的关系变为正比于  $e^{-(E+E_D)/2RT}$ 。因此，当催化过程受内扩散限制时，反应的表观活化能

$$E_{\text{表}} = \frac{1}{2}(E + E_D)$$

在大多数气体反应中， $E_D$  较小，如在分子扩散时， $E_D = \frac{3}{2}RT$ ，

在 Knudsen 扩散时， $E_D = \frac{RT}{2}n$  所以受内扩散限制时  $E_{\text{表}} \approx \frac{1}{2}E$ 。

由此可见，当无内扩散阻力时 ( $\eta = 1$ )， $E_{表} = E$ ；当反应受严重内扩散限制时 ( $\eta$  小于 0.1)， $E_{表} = \frac{1}{2}E$ ，其变化趋势如图 4-5 所示。

实验表明，低温时反应物在粒内的扩散速率与化学反应速率相比快得多，因此，在低温区可测得不受内扩散影响的反应活化能。但是，随着温度升高，反应速率的增加比扩散速率的增加快得多，所以在高温区观察到内扩散效应。此时，有效因子很小，活化能  $E_{表} = \frac{1}{2}$

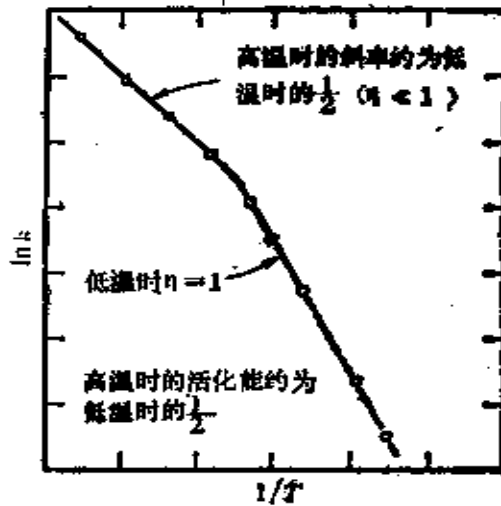


图4-6 内扩散效应显著时活化能变化示意图

( $E + E_D$ )。图4-6表明了当内扩散效应变得显著时活化能发生变化的情况。

内扩散效应也会使反应级数发生变化。这时表观反应级数  $\eta_{表}$  则与扩散机理有关。对普通扩散 (较大的内孔)， $D_t$  与总压成反比 (见3.6-14)式，亦即与  $c_t$  成反比，从 (4.1-17)式看出，此时反应速率  $r_p$  正比于  $c_t^{n/2}$ ，而  $\eta_{表} = \frac{1}{2}n$ ，即一级反应将变为0.5级，二级反应将变为一级。当催化剂内孔很小时 (knudsen扩散)  $D_t$  与总压无关 (见3.6-15)式，此时反应速率正比于  $c_t^{(n+1)/2}$ ，而  $\eta_{表} = (n+1)/2$ ，即零级反应变为  $\frac{1}{2}$ 级，一级仍为一级，二级反应将变为1.5级。

## § 4.2 孔结构对催化剂选择性的影响

上面讨论只涉及单一反应，如果催化反应中同时存在两个以上的反应，则由于内扩散效应的存在，催化剂的宏观结构将直接影响到每个反应速率的相对值，亦即直接影响到反应的选择性。利用物理转质过程的规律，可以设法控制催化剂的宏观结构以提高目的产物的选择性。下面讨论三种类型的反应：

### (一) 孔结构对两个互不相关的反应的选择性的影响

设有两个不同的反应物 A 和 X 在多孔催化剂上同时进行反应，写成通式：



若目的产物为 B，设两个反应均为一级反应，则相应的速率方程分别为：

$$r_{p1} = r_{s1} \eta_1 = k_1 c_{s1} \eta_1$$

$$r_{p2} = r_{s2} \eta_2 = k_2 c_{s2} \eta_2$$

式中  $r_{s1}$  和  $r_{s2}$  分别表示不存在内扩散效应时的反应速率； $c_{s1}$  和  $c_{s2}$  表示 A 和 X 在催化剂外表面上的浓度。

定义两个反应速率之比为选择性  $S_D$ ：

$$S_D = \frac{r_{p1}}{r_{p2}} = \frac{k_1 c_{s1} \eta_1}{k_2 c_{s2} \eta_2}$$

由上式看出，当内扩散阻力不存在时，内表面利用率接近于 1，即  $\eta_1 \approx \eta_2 \approx 1$ ，因此有：

$$S = \frac{k_1 c_{s1}}{k_2 c_{s2}} \quad (4.2-1)$$

若存在着严重的内扩散限制，即 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 很大时，

$$\eta_1 \propto \frac{1}{\phi_1}, \quad \eta \propto \frac{1}{\phi_2}$$

选择性 $s_D$ 变为：

$$s_D = \frac{k_1 c_{r1} \phi_2}{k_2 c_{r2} \phi_1} \quad (4.2-2)$$

已定义：

$$\phi_1 = \frac{V}{A} \left( \frac{k_{v1}}{D_{e1}} \right)^{1/2}, \quad \phi_2 = \frac{V}{A} \left( \frac{k_{v2}}{D_{e2}} \right)^{1/2}$$

且 
$$\frac{k_{v1}}{k_{v2}} = \frac{k_1}{k_2}$$

若认为 $D_{e1}$ 和 $D_{e2}$ 接近相等，则(4.2-2)式变为：

$$s_D = \frac{(k_1)^{1/2}}{(k_2)^{1/2}} \cdot \frac{c_{r1}}{c_{r2}} \quad (4.2-3)$$

由(4.2-1)和(4.2-3)式看出，有内扩散存在时的选择性与无内扩散时的不同。如果

(1)  $k_1 > k_2$ ，则  $(k_1/k_2)^{1/2} < k_1/k_2$ ，而  $s_D < s$ 。这表明主反应更易受到内扩散影响而导致选择性降低。例如， $k_1/k_2 = \frac{100}{1}$ ，而  $(k_1/k_2)^{1/2} = \left(\frac{100}{1}\right)^{1/2} = \frac{10}{1}$ 。此时应采用大孔结构的

的催化剂。

(2)  $k_1 < k_2$ ，则  $(k_1/k_2)^{1/2} > k_1/k_2$ ，而  $s_D > s$ 。这表明内扩散的存在，使主反应的选择性提高，这时应选用小孔结构的催化剂为宜。

(二) 孔结构对平行反应选择性的影响 有一反应物平行地进行多个反应：



A 消耗的总速率可用两个速率常数之和 ( $k_1 + k_2$ ) 表示。设两个反应的级数相同且都为一级，则反应速率可分别表示为：

$$r_{p1} = k_1 C_{rA} \eta_1$$

$$r_{p2} = k_2 C_{rA} \eta_2$$

上二式相除，得

$$s_D = r_{p1}/r_{p2} = k_1 \eta_1 / k_2 \eta_2$$

若无内扩散阻力存在， $\eta_1 = \eta_2 \approx 1$ ，则

$$s = r_{p1}/r_{p2} = k_1/k_2 \quad (4.2-4)$$

若内扩散阻力很大时，

$$\eta_1 = \eta_2 = \frac{1}{\phi} = \left[ d \left( \frac{k_1 + k_2}{D_e} \right)^{1/2} \right]^{-1} = \frac{(D_e)^{1/2}}{d} \frac{1}{(k_1 + k_2)^{1/2}}$$

代入反应速率表示式得：

$$r_{p1} = \frac{(D_e)^{1/2}}{d} \cdot \frac{k_1}{(k_1 + k_2)^{1/2}} \cdot C_{rA}$$

$$r_{p2} = \frac{(D_e)^{1/2}}{d} \cdot \frac{k_2}{(k_1 + k_2)^{1/2}} \cdot C_{rA}$$

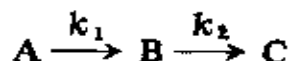
因此  $s_D = r_{p1}/r_{p2} = k_1/k_2$  (4.2-5)

由 (4.2-4) 和 (4.2-5) 式看出，对于级数相同的并行反应，由于两个竞争反应在催化剂孔内每一点以相同的相对速率 ( $k_1/k_2$ ) 进行，它们受同样的扩散影响，因而选择性与孔结构无关，也与反应物 A 的浓度无关。

如果两个反应的级数不同，则孔结构对产物分布有影响。若反应 (1) 为一级，反应 (2) 为二级或更高级，则由于内

扩散阻力存在，使反应物 A 的浓度在催化剂孔内降低时，引起二级或更高级反应速率的降低要比一级反应快得多，这样就有利于反应 (1)，而不利于反应 (2) 的进行，因而提高了反应 (1) 的选择性。对于这种情况，采用小孔结构的催化剂有利于生成 B。

(三) 孔结构对连串反应选择性的影响 研究最简单的连串反应：



设目的产物为 B，且两个都是一级不可逆反应，在无内扩散存在时，反应速率方程为：

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (4.2-6)$$

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (4.2-7)$$

(4.2-7) 式被 (4.2-6) 式除，得

$$s = -\frac{dc_B}{dc_A} = 1 - \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A} \quad (4.2-8)$$

若进料只含 A，不含 B 和 C，则积分上式得：

$$\frac{c_B}{c_{A0}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)} \left[ \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^{k_2/k_1} - \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right) \right] \quad (4.2-9)$$

定义：

(1)  $\alpha_B = \frac{c_B}{c_{A0}}$ ，即反应物 A 转化为 B 的分数 (B 的产率)

(2)  $\alpha_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$ ，即反应物 A 的总转化分数。

则 (4.2-9) 式变为:

$$\alpha_B = \frac{(k_1/k_2)}{(k_1/k_2) - 1} (1 - \alpha_A) \left[ (1 - \alpha_A)^{-(1 - (k_2/k_1))} - 1 \right] \quad (4.2-10)$$

在有内扩散存在时, 可根据 A、B 的物料衡算列出微分方程, 然后假定  $D_A = D_B$ , 则解得在反应器某一点的催化剂粒内, B 的变化速率对 A 的变化速率之比为[4]:

$$s_D = \frac{r_{D1B}}{r_{D1A}} = - \frac{dc_B}{dc_A} = \frac{(k_1/k_2)^{1/2}}{1 + (k_1/k_2)^{1/2}} - \frac{1}{(k_1/k_2)^{1/2}} \cdot \frac{c_B}{c_A} \quad (4.2-11)$$

可能发生三种情况:

(1) 若  $k_1 \gg k_2$ , 则上式变为:

$$s_D = 1 - (k_2/k_1)^{1/2} c_B/c_A$$

与 (4.2-8) 比较, 由于  $(k_2/k_1)^{1/2} > k_2/k_1$ , 故

$$s_D < s$$

即无内扩散阻力存在时, 生成目的产物 B 的选择性高。

(2) 若  $k_1 \ll k_2$ , 则 (4.2-11) 式变为:

$$s_D = (k_1/k_2)^{1/2} \left( 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{c_B}{c_A} \right)$$

与 (4.2-8) 式比较得:

$$s_D < s$$

(3) 若  $k_1 \approx k_2$ , 则 (4.2-11) 式变为:

$$s_D = \frac{1}{2} - \frac{c_B}{c_A}$$

与 (4.2-8) 式比较, 得出  $s_D < s$ , 因此, 对于连串反应, 当内扩散阻力很大时, 不论是  $k_1 \gg k_2$ 、 $k_1 \ll k_2$  或  $k_1 \approx k_2$ , 生成产物 B 的选择性都下降。

当受内扩散限制时，对方程 (4.2-11) 积分得：

$$\alpha_B = \frac{k_1 k_2}{(k_1/k_2) - 1} (1 - \alpha_A) \left\{ (1 - \alpha_A)^{-\left[ -\frac{1}{(k_1/k_2)^{1/2}} \right]} - 1 \right\} \quad (4.2-12)$$

由上式看出，若已知  $k_1/k_2$ ，则可作出  $\alpha_B$  对  $\alpha_A$  图，图 4-7 示出当  $k_1/k_2 = 4$  时， $\alpha_B$  与  $\alpha_A$  间的关系曲线。

由图看出，有严重内扩散效应时，B 的最高产率大约只是无内扩散时的一半。例如，无内扩散效应的曲线 1 最高点时的  $\alpha_B = 62\%$ ， $\alpha_A = 84\%$ ，则消耗掉的 A 生成 B 的量：

$$\frac{\alpha_B}{\alpha_A} = 74\%$$

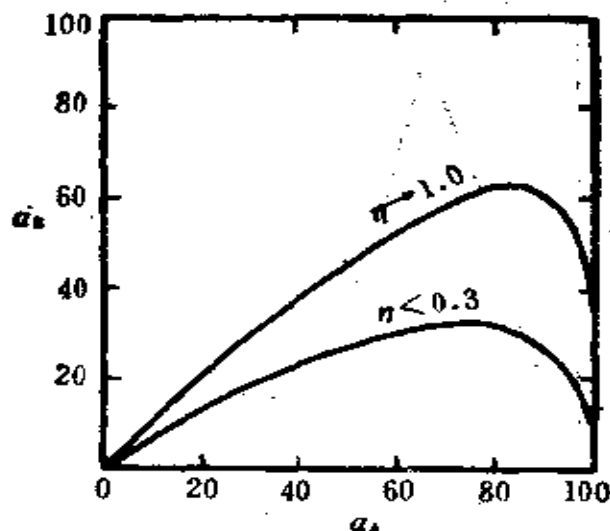


图4-7 有无内扩散时  $\alpha_B$  和  $\alpha_A$  间的关系

有内扩散效应的曲线 2 最高点时  $\alpha_B = 30\%$ ， $\alpha_A = 78\%$ ，则

$$\frac{\alpha_B}{\alpha_A} = 40\%$$

后者约为前者的一半。因此，有强内扩散阻力存在时，生成 B 的



选择性大为降低，这是由于目的产物 B 在催化剂小孔中难于扩散出来，有机会继续反应为副产物 C 的缘故。因此，对于连串反应，如果需要中间产物 B，则选择催化剂除了使  $k_1 \gg k_2$  并控制一定的反应时间外，采用大孔催化剂将有利于提高反应的选择性。

**(四) 双孔分布型催化剂** 由上述知，为了减少或消除内扩散效应应采用粒径小的催化剂，但粒度减小将使床层压降增加，产量降低，不符合增产节能原则。虽然采用大孔催化剂有利于反应物和产物的扩散，但因其内表面小而导致反应速率下降，仍不利于生产。因此，能否设计出一种催化剂，使其弃去大、小粒径催化剂各自的缺点而保留其优点，双孔分布型催化剂正是在这种要求下产生的。



图4-8 多孔分布型催化剂的孔径分布

双孔分布型催化剂是指催化剂内有大孔和小孔两种孔径分布。如图 4-8 所示，图中出现两个高峰，表示多孔催化剂的孔径分布集中在双孔径的区间内，这种催化剂除有许多小孔外（小于  $200 \text{ \AA}$ ），还有将反应物引向小孔的巨大输送孔道（ $200 \sim 10,000 \text{ \AA}$ ），因而能减少内扩散阻力。其制法是，将催化剂粉碎

成细小的颗粒，然后挤压成型，形成具有通常所需要的几个毫米大小的催化剂，这样制成的催化剂有两种孔径分布：细小颗粒的内孔构成小孔的孔径分布，细小颗粒之间的孔形成大孔的孔径分布。挤压压力的改变不影响小孔的孔径分布，但大孔的孔径却随压力的增大而减小，因而可通过改变挤压压力来获得所需的大孔孔径分布。

双孔分布型催化剂的总有效因子等于大孔的有效因子 $\eta_{大}$ 和小孔的有效因子 $\eta_{小}$ 的乘积[5]，即

$$\eta = \eta_{大} \cdot \eta_{小}$$

由于细小颗粒的粒径小，孔的长度小，因此 $\eta_{小} \approx 1$ ，所以

$$\eta \approx \eta_{大}$$

因此，组成这种催化剂的细粒提供了高的比表面，有利于表面反应的进行，而细粒间的大孔提供了巨大的输送孔道，有利于克服内扩散阻力。值得注意的是，大孔的孔径分布要适宜，如果太大，虽有利于反应物和产物的扩散，但催化剂的表观密度将会减少，因而每粒催化剂的重量将减小，致使每粒催化剂的表面积也将相应地减少，这就不利于表面反应的进行。反之，如果大孔的孔径分布太小，将造成内扩散阻力增加，这时，虽可增加每粒催化剂的表面积，但不利于反应物和产物的扩散。因此，要通过试验找出最合适的催化剂颗粒密度。

Rothfeld 对工业用的  $Al_2O_3$  催化剂观察到两个峰[6]，一个集中在6250 Å处，另一个集中在60 Å处。微孔占表面积的99%，而其孔体积占65%，这样就有利于减少或消除对反应速率有影响的孔扩散限制，而大孔道则有利于将反应物输送到催化剂的内表面上去。

通常在低压和常压较高温度下的催化反应使用双孔分布型

催化剂可取得良好效果。

综上所述，催化剂的性能虽然主要取决于它的化学组成和性质，但催化剂的宏观结构——孔结构、表面积、密度等，对反应的活性选择性同样会发生很大影响。因此，在科学研究和实际生产中，测定以及合理地选择催化剂的宏观结构是十分重要的。

多孔性催化剂的宏观结构可用三个物理量来表征：比表面、孔体积、孔直径的平均大小以及孔径分布，下面将逐一介绍它们的测定原理和方法。

### § 4.3 表面积及其测定

**(一) 测定表面积的重要性** 催化剂表面是提供反应进行的场所。一般而言，表面积愈大，催化剂的活性愈高，所以常把催化剂做成粉末状或分散在表面积大的载体上，以获得较高的活性。在个别情况，甚至发现催化活性与表面积成直线关系，图4-9表明<sup>[7]</sup>，正庚烷的脱氢环化速率正比于Pt表面积。(图中横坐标为氢的化学吸附量，它正比于Pt表面积)。但这种关系并不普遍，因具有催化活性的面积只是总表面积的很小一部分，而且活性中心往往具有一定的结构，由于制备或操作方法不同，活性中心的分布（影响活性面积）及其结构都可能发生变化，因此，用某种方法制得表面积大的催化剂并不一定意味着它的活性表面大并具有合适的活性中心结构。所以催化活性和表面积常常不能成正比关系。

催化剂表面积的测定工作十分重要，这是因为：

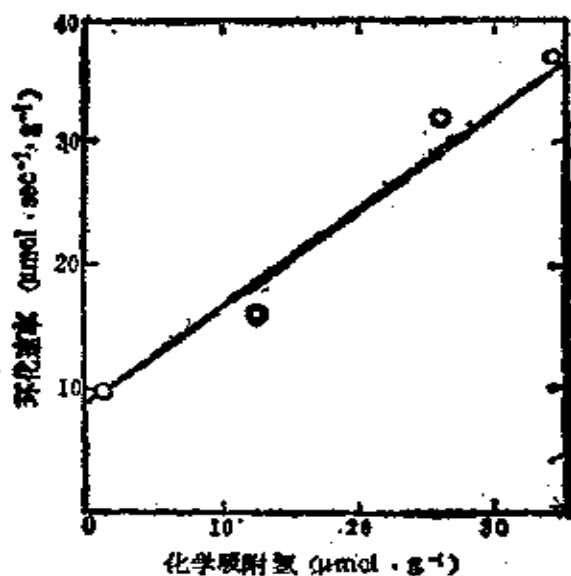


图4-9 Pt表面积对正庚烷脱氢环化的影响 (468℃)

(1) 根据催化剂比活性公式,  $a = k/S$ , 为了获得比活性  $a$  的数值, 必须测定催化剂表面积 (或活性面积), 这样才能确定应该用怎样一种化学组成的物质作为催化剂。

(2) 对于同一种化学组成的催化剂, 改变制备条件或添加助催化剂后, 引起活性的改变, 其原因往往可通过测定表面积得到启示。例如, 甲醇制甲醛所用的电解银和浮石载银催化剂, 制备方法不同, 催化剂的活性也不同。表面积的结果表明, 两者的比表面相差不大。因此, 活性的提高不是由于表面积的增大引起, 而可能是电解银的表面性质与浮石银不同。若在银中加入少量氧化铝, 甲醛的产率亦增高。表面积的结果表明, 两者的比表面没有差别。因此, 可以认为氧化铝的存在改变了银的表面性质 (电子结构有变化), 使脱氢反应容易进行, 因而活性增加<sup>[8]</sup>。

## (二) B. E. T吸附等温方程的推导及比表面测定原理

1. 五种类型的吸附等温线 催化剂的表面积测定建立在吸附概念基础上。经归纳有五种类型的吸附等温线，如图4-10所示。这些等温线形状的不同反映了吸附剂与吸附质分子间相互作用的不同。

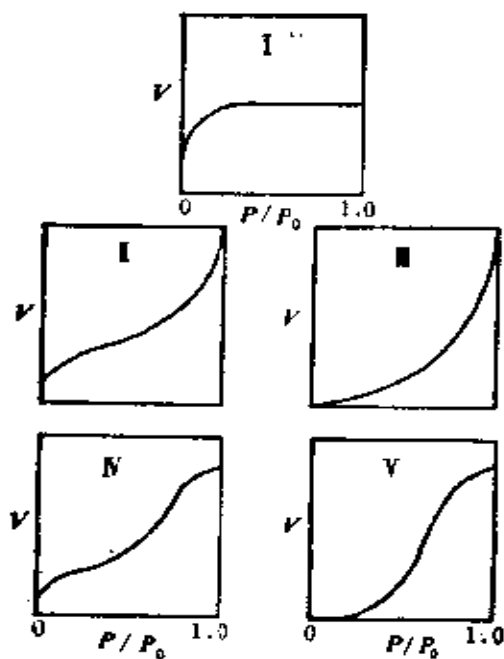


图4-10 五种类型的吸附等温线

类型 I 对应于 Langmuir 单分子层吸附，在低压范围内，吸附量随平衡压力直线上升，当压力增到一定数值后吸附量的增加减缓，最后曲线几乎与横坐标平行，这时固体表面的吸附已达饱和状态。这类吸附常发生在细孔或孔径小于  $25 \text{ \AA}$  的微孔吸附剂上。由于化学吸附不会超过一个单层，因此它的等温线只局限于 I 型。

类型 I 常被称为 S 型等温线，是经常遇到的。它与 II、IV、V 类型一样，都与多分子层吸附有关，这类吸附常发生在孔径

大于200 Å的吸附剂上。当 $\frac{P}{P_0}$ 接近1时，发生毛细管和孔凝聚现象。图中拐点粗略地对应于一个单分子层的饱和吸附量。

类型Ⅲ很少见，当吸附剂与吸附质分子间作用力很小时才出现，如溴在硅胶上的吸附。

类型Ⅳ和Ⅴ是在多孔吸附剂发生多分子层吸附时测得，等温线在接近饱和蒸气压 ( $P_0$ ) 时的平坦部分是由于发生了毛细管凝聚现象所致。

曾经有许多人企图解释这些等温线，其中最成功的是Brunauer-Emmett-Teller 三人在1938年提出的多分子层吸附理论，由该理论得到的方程式称为B.E.T公式，可用于解释Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ类型的等温线。但B.E.T公式目前主要用于测定固体比表面，即1克吸附剂的表面积。

2. B.E.T公式的推导 B.E.T公式是在Langmuir单分子吸附层理论上建立的。他们接受Langmuir的四点假设，改进之处是，认为在固体表面可以形成多分子层物理吸附，甚至不等第一层吸满就发生第二层，第三层……以至无限多层的吸附，如图4-11所示。第一吸附层的范德华力与以后各层不同，它是固体表面分子与气体分子间的相互作用，而以后各层则是同类气体分子间的相互作用，它类似于蒸气或气体的凝聚。因此，第一吸附层的吸附热 $q_1$ 与以后各层的吸附热 $q_L$ 不同，后者可以认为都相等于吸附质的凝聚热 $q_L$ ，即 $q_2 = q_3 = q_4 = \dots = q_L$

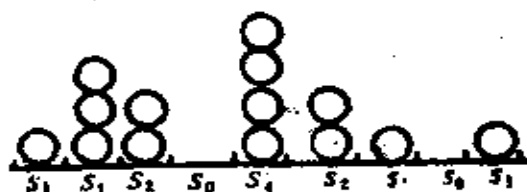


图4-11 多分子层吸附示意图

设  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$  分别表示空白表面及覆盖有 1, 2, 3, ...,  $i$  层分子的表面积, 根据 Langmuir 模型, 气体分子的吸附速率正比于表面积  $S$  和气体的平衡压力  $P$ , 属于第  $i$  层的分子的脱附速率正比于该层的表面分子数, 即正比于它所占的面积  $S_i$ , 由于脱附是一个活化过程, 所以还需考虑 Boltzmann 因子  $e^{-q_i/RT}$ . 当吸附达平衡时, 各层之间也达平衡, 即在第零层(空白表面)上吸附形成第一层的速率等于第一层脱附形成第零层的速率,

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-q_1/RT} \quad (4.3-1)$$

式中  $P$  为平衡压力,  $a_1$  和  $b_1$  均为常数.

同理, 第一层和第二层的吸附平衡条件为:

$$a_1 P S_0 + b_2 S_2 e^{-q_2/RT} = b_1 S_1 e^{-q_1/RT} + a_2 P S_1 \quad (4.3-2)$$

将 (4.3-1) 式代入上式得:

$$a_2 P S_1 = b_2 S_2 e^{-q_2/RT} \quad (4.3-3)$$

由此可推广为, 在第  $(i-1)$  层和第  $i$  层间的吸附平衡条件是:

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-q_i/RT} \quad (4.3-4)$$

于是得到包含  $i+1$  个未知数 ( $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ ) 的  $i$  个方程. 吸附剂的总表面积:

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (4.3-5)$$

吸附气体的总体积等于各层气体吸附体积之总和:

$$V = V_0 \sum_{i=1}^{\infty} i S_i = V_0 S_1 + V_0 2 S_2 + V_0 3 S_3 + \dots \quad (4.3-6)$$

式中  $V_0$  为单位面积上形成单分子层所需的气体体积.

因此, 我们有  $i+2$  个方程,  $i+3$  个未知数, 从中设法消去  $S_i$ , 就可获得  $S, V$  和  $P$  间的关系式.

现将 (4.3-6) 式被 (4.3-5) 式除, 可得:

$$\frac{V}{SV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (4.3-7)$$

式中  $V_m$  ( $= SV_0$ ) 为单分子层饱和吸附量。

(4.3-1) 式可简写为:

$$S_1 = \left( \frac{a_1}{b_1} \right) P e^{a_1/RT} S_0 = y S_0 \quad (4.3-8)$$

其中  $y = \left( \frac{a_1}{b_1} \right) P e^{a_1/RT}$ 。由于从第二层开始, 我们假定气体的吸附和脱附就象蒸气与其液体之间的凝聚和汽化一样, 故有:

$$\begin{aligned} q_2 &= q_3 = q_4 = \dots = q_L \\ a_2 &= a_3 = a_4 = \dots = a_i = a \\ b_2 &= b_3 = b_4 = \dots = b_i = b \end{aligned}$$

或 
$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g$$

于是 (4.3-3) 式可写成:

$$S_2 = \left( \frac{a_2}{b_2} \right) P e^{a_2/RT} S_1 = \frac{P}{g} e^{a_2/RT} S_1 = x S_1$$

将 (4.3-8) 式代入, 得

$$S_2 = x y S_0$$

同理, 得

$$S_3 = \left( \frac{a_3}{b_3} \right) P e^{a_3/RT} S_2 = x S_2 = x^2 y S_0$$

$$S_i = x S_{i-1} = x^{i-1} y S_0 = C x^i S_0 \quad (4.3-9)$$



式中  $C = \frac{y}{x} = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) g e^{(q_1 - qL) / RT}$ 。

将 (4.3-9) 式代入 (4.3-7) 式, 得

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_m} &= \frac{CS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} S_i} = \frac{CS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{S_0 \left[1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i\right]} \\ &= \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \end{aligned} \quad (4.3-10)$$

当  $|x| < 1$  时,

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad \sum_{i=1}^{\infty} ix^i &= x \sum_{i=1}^{\infty} ix^{i-1} = x \frac{d \left( \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)}{dx} \\ &= x \frac{d \left( \frac{x}{1-x} \right)}{dx} = \frac{x}{(1-x)^2} \end{aligned}$$

代入 (4.3-10) 式得:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx / (1-x)^2}{1 + \frac{Cx}{1-x}} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (4.3-11)$$

由于开始时假定吸附层可以无限增加, 因此, 当蒸气压  $P$  接近于饱和蒸气压  $P_0$  时, 吸附量将无限大, 即  $V \rightarrow \infty$ 。为了使  $V \rightarrow \infty$ , (4.3-11) 式中的  $x$  应等于 1。根据

$$x = \frac{P}{g} e^{q_L/RT}$$

应有  $1 = \frac{P_0}{g} e^{q_L/RT}$

上二式相除得  $x = \frac{P}{P_0}$ ，代入 (4.3-11) 式得：

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]}$$

整理后，得到线性方程：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.3-12)$$

这就是常用的  $\infty$  形式的常数公式。式中  $P_0$  是吸附质在吸附温度下的饱和蒸气压， $P/P_0$  是相对压力， $V$  是在  $P/P_0$  时气体的吸附量。常数  $C$  为：

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} g e^{(q_1 - q_L)/RT} = \frac{a_1 b_2}{b_1 a_2} e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

令比值  $\frac{a_1 b_2}{b_1 a_2} \approx 1$ ，则有

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

利用上式，根据  $q_L$  值和由实验求得的  $C$  值（见下）可算得第一层的吸附热  $q_1$ 。如果处于第一吸附层的吸附质分子的内部自由度与其液态相同，上述比值接近 1，因而用此法求得的吸附热  $q_1$  值令人满意。但 Hill<sup>[9]</sup> 指出，有些体系的比值  $\frac{a_1 b_2}{b_1 a_2}$  偏离 1 很

远，所得结果相差很大。

一般情况下，多孔物质中的吸附不是无限吸附，其吸附量

受到限制，这时的吸附等温式是，

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CS_0 \sum_{n=1}^{\infty} nx^n}{S_0 \left[ 1 + C \sum_{n=1}^{\infty} x^n \right]}$$

因为  $\sum_{n=1}^{\infty} x^n = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} nx^n &= x \sum_{n=1}^{\infty} nx^{n-1} = x \frac{d}{dx} \left( \sum_{n=1}^{\infty} x^n \right) \\ &= x \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{(1-x)^2} \end{aligned}$$

所以  $\frac{V}{V_m} = \frac{Cx[1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}]/(1-x)^2}{1 + C \frac{x(1-x^n)}{1-x}}$

$$= \frac{Cx}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \quad (4.3-13)$$

式中  $x = P/P_0$ ，这是有限吸附时的 B. E. T 三常数公式。当  $n = 1$ ，即只进行到单分子层为止时，则上式变为：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{1+Cx} = \frac{\frac{C}{P_0} \cdot P}{1 + \frac{C}{P_0} \cdot P} = \frac{bP}{1+bP}$$

此即为 Langmuir 等温式，属第 I 类型的吸附。

当  $n = 2, 3, 4 \cdots \infty$  时，因为  $x < 1$ ，所以  $\lim_{n \rightarrow \infty} x^n = 0$ ，此时三常数公式还原为二常数公式：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{1-x} \cdot \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}$$

二常数公式表达了第 I、II 类吸附等温线，换言之，第 I、II 类吸附等温线相当于无限吸附的情况。两者的区别在于：当  $q_1 > q_L$ （即  $C > 1$ ）时得第 I 类，即第一层吸附相对于其它各层吸附要占优势； $q_1 < q_L$ （即  $C < 1$ ）时得第 II 类，即在第一层吸附的同时，就进行第二层，第三层…的多层吸附。

当在多孔物质中进行吸附时，除发生多层吸附外，还产生毛细管凝聚现象，如果对 B.E.T 公式作些补充假定，所得四常数公式也能解释第 IV、V 类等温线。

3. 比表面测定原理 对于固体比表面的测定，由于方便最常用的是二常数公式。为此，可以  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  对  $\frac{P}{P_0}$  作图，

在  $\frac{P}{P_0}$  为 0.05~0.35 内可得一直线，其斜率为  $\frac{C-1}{V_m C}$ ，截距为

$\frac{1}{V_m C}$ ，这样从斜率和截距可求得，

$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}}$$

从  $V_m$  和截距又可算得常数  $C$ 。如果已知吸附质一个分子的截面积  $\sigma$ ，则不难从下式求得固体的比表面  $S_g$ ：

$$S_g = \frac{V_m N_0}{22400} \times \frac{\sigma}{W} \quad (4.3-14)$$

式中  $N_0$  为 Avogadro 常数 ( $6.023 \times 10^{23}$ )， $W$  为吸附剂样品重量，现将常用的分子截面积的数值列于表 4-1：

表4-1 一些物质的分子截面积

吸 附 质	温 度 (K)	饱和蒸气压 $P_0$ (torr)	分子截面积 $\sigma$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>
$N_2$	77.4	760	16.2
Kr	77.4	2.592	19.5
Ar	77.4	250	14.6
$C_2H_6$	293.2	74.1	40
$CO_2$	195.2	760	19.5
$CH_3OH$	293.2	96.0	25

当缺乏 $\sigma$ 数据时，可按式计算[10]：

$$\sigma = 1.091 \left( \frac{M}{\rho_L N_0} \right)^{2/3} \times 10^8$$

式中 $M$ 为吸附质分子量， $\rho_L$ 为液态吸附质密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )，按上式算得氮的 $\sigma = 16.2 \text{\AA}^2$ ，但对其它吸附质分子算得的 $\sigma$ 值偏低。

在B. E. T公式中常数：

$$C = \left( \frac{a_1}{b_1} \right) g e^{(q_1 - q_L) / RT} = A e^{(q_1 - q_L) / RT}$$

在液氮低温下，大多数固体表面对 $N_2$ 的吸附热 $q_1$ 总是比 $q_L$ 大好几倍，因此总有 $C \gg 1$ ，由于 $C$ 很大，故(4.3-12)式可简化为：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

$$\text{或 } V_m = V \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (4.3-15)$$

因此，可以在 $\frac{P}{P_0} < 0.3$ 内做一实验点，利用上式算得 $V_m$ ，然

后再代入 (4.3-14) 式即得比表面  $S_g$ ，这就是所谓的一点法求比表面。该法与上述的多点法比较，误差在 10% 以内，一般能满足常规测试需要。

还有一种叫 B 点法。即设法在吸附等温线上找到相应于单分子层饱和吸附量的点，从而得到  $V_m$ ，如图 4-12 所示。由图看出，要从等温线上定出拐点 B 很困难，但当 C 值较大时，B. E. T 公式中的  $\frac{C-1}{C} \approx 1$ ，因此有：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

此式的斜率为  $\frac{1}{V_m}$ ，这时不用作图而用两个实验点数据就可直接算出  $V_m$ ：

$$V_m = \frac{\left(\frac{P_1}{P_0} - \frac{P_2}{P_0}\right)}{\frac{P_1}{V_1(P_0 - P_1)} - \frac{P_2}{V_2(P_0 - P_2)}} \quad (4.3-16)$$

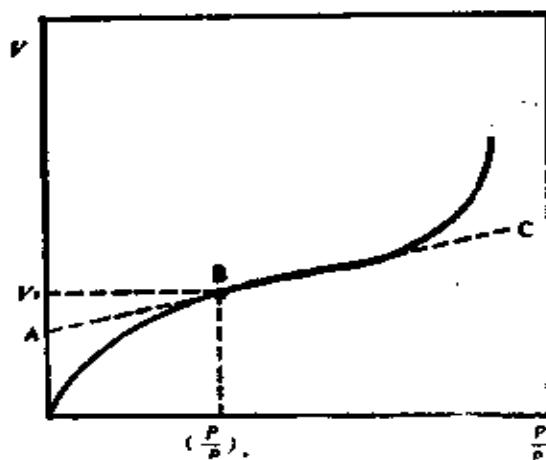


图 4-12 第 II 类型等温线的 B 点法求比表面示意图

将所得 $V_m$ 值代入(4.3-14)式即算得比表面值。上式对大多数吸附剂的低温氮吸附来讲所得结果与多点法比较,误差一般在10%以内。

虽然使用B. E. T二常数公式测定比表面已属常规方法,但如果用de Boer<sup>[11]</sup>提出的 $v_a \sim t$ (吸附量~吸附层厚度)作图法或Sing<sup>[12]</sup>提出的 $v_a \sim a_s (= \frac{v}{v_{0.4}}$ , 吸附量对比值, 下脚0.4 =

$\frac{P}{P_0}$ )作图法,还可以把样品中的微孔吸附( $d < 20 \sim 30 \text{ \AA}$ ),

中孔吸附( $20 \sim 300 \text{ \AA}$ )以及毛细管凝聚现象区别开来,使我们对固体催化剂的吸附情况有更进一步的了解。

**(三) 表面积实验测定** 比表面因固体样品不同而有很大变化。例如,硅胶、活性炭、氧化铝和硅酸铝裂化催化剂是每克几十到几百平方米,而制环氧乙烷用的附载型银催化剂( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ )只有零点几平方米,用蒸发法制得的金属膜则更小。因此,需用不同方法测定。

通常,比表面大于 $1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的样品用低温氮吸附容量法或重量法还可用色谱法测定,而小表面则用氮吸附法<sup>[13]</sup>。

1. 静态低温氮吸附容量法和重量法 图4-13是容量法测固体比表面比较简单的一种装置,除U型压力计内用水银外,量气管和扩散泵均不用水银,操作方便、安全,实验精度在 $\pm 5\%$ 之内,具有良好的实验重现性,具体操作见参考文献<sup>[14]</sup>。

容量法是测定已进入系统的气体体积和平衡时残留在死空间的气体体积之差来决定吸附量的大小。死空间体积可由下法求得:

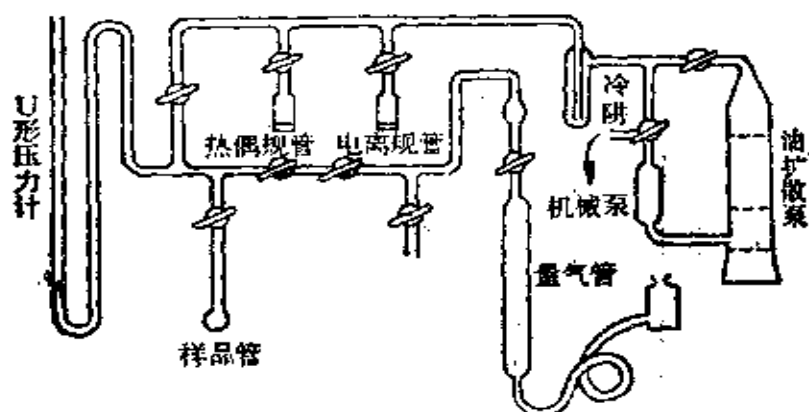


图4-13 B. E. T吸附装置示意图

$$V_{总} = V_{吸附} + V_{死空间}$$

$$V_{吸附} = V_{总} - V_{死空间} = \frac{(n_{总} - n_{残留})}{P} RT$$

因He气在低温下几乎不吸附，故常用它来定出死空间：

$$V_{死空间} = \frac{n_{He}}{P_{He}} RT$$

在恒温 and 不同压力下测量一系列  $V$ （换算到标准状态）和  $P$  数据，通过作图求出  $V_m$ ，然后用 (4.3-14) 式算出  $S_g$ 。

曾用上述装置测定了活性炭的比表面。测得死体积的数据如表4-2所示。以  $V$  为纵坐标， $P$  为横坐标绘图，得图4-14。

表4-2 死体积的测定数据 ( $P_{大气压} = 76.5\text{cmHg}$ )

压力计读数 (cm)	$P_{压} = P_{大气压} - \text{压力计读数}$ (cmHg)	量气管读数 (ml)
68.5	8.0	4.7
60.3	16.2	9.7
49.8	26.7	16.8
44.1	32.4	20.9



在  $-195.8^{\circ}\text{C}$  下用  $\text{N}_2$  测定活性炭比表面, 获得如表 4-3 所示的数据 ( $P_0 = 760.5\text{mmHg}$ ) :

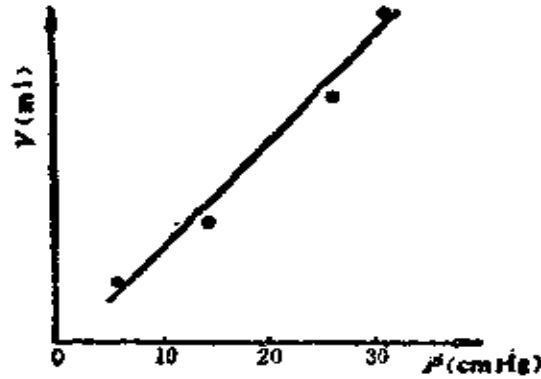


图4-14 死体积校正的P和V图

表4-3 活性炭的比表面数据

V (吸附体积) (ml)	V (死体积) (ml)	P (cmHg)	V <sub>校</sub> ml	$\frac{P}{P_0}$	$\frac{P}{V_{校}(P_0 - P)}$
156.9	5.7	9.75	151.2	0.128	$9.73 \times 10^{-4}$
167.3	8.6	14.05	158.7	0.185	$14.29 \times 10^{-4}$
175.7	11.7	18.65	164.0	0.245	$19.82 \times 10^{-4}$
182.7	14.3	22.65	168.4	0.298	$25.20 \times 10^{-4}$

根据多分子吸附层的B.E.T公式(4.3-12)式, 以  $\frac{P}{V_{校}(P_0 - P)}$  对  $\frac{P}{P_0}$  作图, 得图4-15。

从图中直线得:

$$\text{截距} = \frac{1}{cV_m} = 1.1 \times 10^{-4}$$

$$\text{斜率} = \frac{C-1}{V_m C} = 8.4 \times 10^{-3}$$

则 
$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}} = \frac{1}{1.1 \times 10^{-4} + 8.4 \times 10^{-8}} = 118 \text{ml}$$

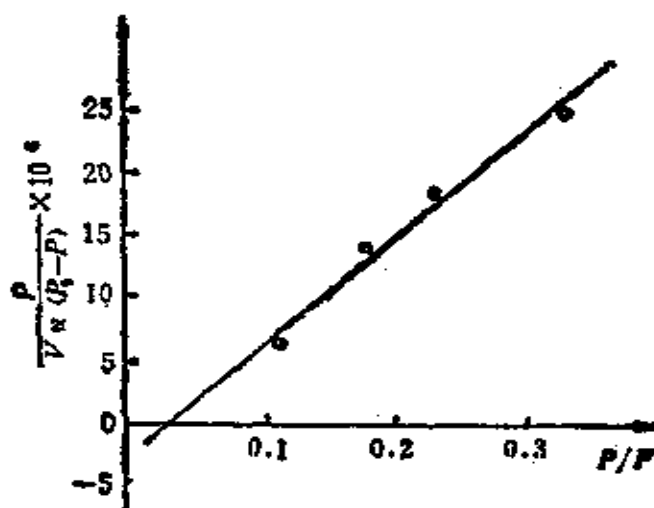


图4-15  $\frac{P}{V_m(P_0 - P)}$  对  $\frac{P}{P_0}$  图

根据(4.3-14)式计算活性炭之比表面(取 $N_2$ 分子面积为 $16.2 \text{ \AA}^2$ )

$$S_g = \frac{V_m V_0}{22400} \times \frac{\sigma}{W} = \frac{118 \times 6.02 \times 10^{23}}{22400} \times \frac{16.2 \times 10^{-18}}{1.5389}$$

$$= 334 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} = 334 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

容量法的缺点是死空间不易精确测定。用重量法可避免这个缺点。常用的是Mc Bain和Bakr设计的石英弹簧吸附秤。如图4-16所示。吸附剂装在石英弹簧下端的铂质吊篮内。玻璃管底部放置一些待测的吸附质。实验前在弹簧下面加不同重量的小砝码,测定其伸长多少,(在测高仪上的移测显微镜上读得),即获得伸长长度与载重关系。测量时在吸附质冷冻情况下将管中抽成真空,关闭活塞后,调节玻璃管

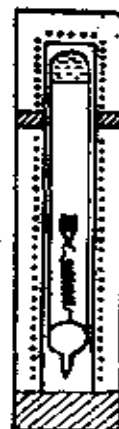


图4-16 重量法用的石英弹簧吸附秤示意图

下部温度以控制吸附质的蒸气压。在玻璃管上部另有一只电炉控制吸附剂的温度。吸附剂的增重直接表示了气体的吸附量。由于我们直接求得重量，所以不必知道死体积。用石英弹簧是因为：（1）许多气体对它不起作用。（2）在一定范围内，伸长长度与重量成正比，此比例关系不随温度或时间改变。

2. 色谱法<sup>[14]</sup> 色谱法的特点是不需高真空设备，方法简单、迅速。它是由色谱流出曲线下的面积算得吸附量。

一般采用He或H<sub>2</sub>（当样品对H<sub>2</sub>不吸附时）作载气，N<sub>2</sub>气作吸附质，气体混合物连续流过固体样品，在液氮温度下N<sub>2</sub>发生物理吸附。在实验过程中保持载气流速不变而改变N<sub>2</sub>气流速，即意味着改变P/P<sub>0</sub>值。N<sub>2</sub>气的吸附量用热导池检知，并由记录仪记录脱附峰，如图4-17所示。

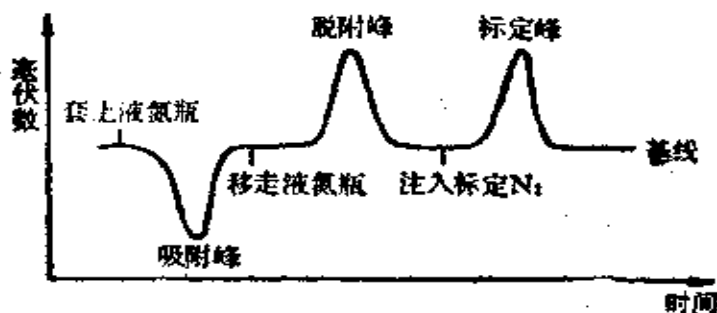


图4-17 样品吸附氮气出峰情况示意图

由峰面积求吸附量可用直接标定法和仪器常数法。直接标定法的原理是：由于在电路参数不变的情况下，峰面积不仅与脱附气的量有关，还和载气流速、载气成分、进料方式有关，所以在每一个脱附峰后，必须在相同的载气成分及流速条件下，注入已知量的N<sub>2</sub>来标定。标定峰面积要尽量和未知的脱附峰面积相近，吸附量可按下式计算：

$$V = \frac{V_i}{S_i} \cdot S = \frac{S}{S_i} \cdot V_i \cdot \frac{273 \times P_A}{760 \times T} \quad (4.3-17)$$

式中 $S$ 为样品脱附峰面积， $S_i$ 为标定峰面积， $V_i$ 为标定的氮气体积， $P_A$ 为大气压（mmHg）， $T$ 为操作温度。

从总流速（ $F_T$ ）、 $N_2$ 气流速（ $F_{N_2}$ ）和大气压（ $P_A$ ）可算得氮气分压 $P$ ：

$$P = \frac{F_{N_2}}{F_T} \cdot P_A \quad (4.3-18)$$

然后以 $\frac{P}{P_0}$ 对 $\frac{V}{V(P_0 - P)}$ 作图，求出 $V_m$ ，再按（4.3-14）式计算比表面。

实验装置和测量手续见参考文献[14]。

**（四）活性组分的表面积测定** 根据物理吸附的B. E. T法测得的表面积是催化剂的总面积。对于无载体的催化剂，例如金属粉末或金属氧化物，用B. E. T法测得的表面积就是活性表面积。但是，催化反应中经常遇到的是多组分催化剂或者是附于惰性载体上的催化剂。因此，必须测定多组分催化剂中各组分所占的表面积或载体上活性组分的表面积。而活性表面积只是总面积中的一个极小部分，换言之，载体表面活性组分的浓度很低，所以不能用B. E. T法。

可以利用化学吸附的选择性这一特点来测定活性表面积。化学吸附法是根据各种气体（主要是 $H_2$ 、 $CO$ 、 $O_2$ ）对体系中各组分发生特定的吸附作用，在一定条件下，测定催化剂表面某组分化学吸附时气体的体积，就可算出活性表面积。例如，合成氨用的Fe催化剂。先用低温 $N_2$ 吸附法（B. E. T法）测出Fe- $K_2O$ - $Al_2O_3$ 的总面积，自由铁的表面积可用 $CO$ 在 $-195^\circ C$ 进

行化学吸附测定,这时CO只吸附在Fe上,K<sub>2</sub>O的面积用CO<sub>2</sub>在-78℃的化学吸附值来确定。于是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的面积可以从总表面积中减去Fe和K<sub>2</sub>O的面积而得出。所得结果列下表4-4。

表4-4 合成氨催化剂的总表面积和活性表面积

催化剂型号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 (%)	K <sub>2</sub> O含量 (%)	表面积 (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	表面被覆盖的百分数%		
				K <sub>2</sub> O	铁	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
191	0.42	-	3.8	-	65	35
191A	0.42	0.09	3.9	16	55	29
191B	0.42	0.18	3.5	23	51	26
191C	0.42	0.25	3.6	31	45	24
191L	0.42	0.44	2.9	39	40	21
441	0.84	0.35	3.6	38	48	14

由表中数据看出,有很大一部分表面是被含量很少的助催化剂所覆盖。

常用的选择性化学吸附质及其优缺点如下所示[15]。

吸附质及其优点	吸附质的缺点	可测定的金属组分
CO 溶解于金属组分中的可能性小	(1) 低温时发生物理吸附 (2) 吸附机理复杂 (3) 有可能生成羰基化合物 (4) 对杂质敏感	Pd, Pt (25℃) Ni, Fe, Co (-195℃, -78℃)
H <sub>2</sub> (1) 化学吸附机理较简单	(1) 有溶解及生成氢化物的危险(特别是Pd) (2) 对杂质敏感 (3) 离解吸附产生的氢	Pt (~200℃)

吸附质及其优点	吸 附 质 的 缺 点	可测定的金属组分
(2) 物理吸附少 (3) 在氧化物上吸附很少	原子有时会迁移到载体上去(溢流效应)	Ni(-78℃, -195℃)
O <sub>2</sub> 在氧化物上吸附很少	(1) 低温易发生物理吸附(在-78℃较微弱, 在-195℃较强) (2) 高温时发生副反应而生成氧化物特别是Fe, 和Cr, Ni, Cu, Co, Pt, Ag也会在不同程度上发生.	Pt, Ni (25℃, -195℃), Ag(200℃)
硫化物如CS <sub>2</sub> 及噻吩等	(1) 易发生物理吸附 (2) 吸附机理复杂 (3) 分子几何尺寸大, 因而有些微孔可能进不去.	Ni (~40℃)

对于附载型金属催化剂, 可以用三种方式表示金属分散度。一是用催化剂中金属组分的表面积表示; 二是用分布在载体上的表面金属原子数和催化剂上总金属原子数之比表示; 三是用金属的晶粒大小表示。三者都可通过测定一种气体在金属上的化学吸附量或滴定量计算得到。

例如, 一个含铂量为0.6%的工业催化剂Pt/ηAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其H<sub>2</sub>的吸附量为0.282ml·g·cat<sup>-1</sup>。Boudart假定<sup>[16]</sup>, 在铂催化剂中(100)和(111)面出现的机会均等, 这样铂表面上的原子平

均密度为  $1.12 \times 10^{16}$  个  $\text{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，这相当于一个吸附了的  $\text{H}_2$  占据表面积  $1 \times 10^{16} \times 2 / 1.12 \times 10^{16} = 17.9 \text{Å}^2$ ，经过标样校对后，一个  $\text{H}_2$  分子占据的表面积为  $18.5 \text{Å}^2$ ，那么由  $\text{H}_2$  的吸附量就可算得每克催化剂的铂的表面积为：

$$\begin{aligned} S &= \frac{V \times 10^{-3} \times N_0 \times \sigma}{22.4 \times 10^{20}} \\ &= \frac{0.282 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 18.5}{22.4 \times 10^{20}} \\ &= 1.403 \text{m}^2 \cdot \text{gcat}^{-1} \end{aligned}$$

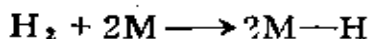
由于每克催化剂含 Pt 0.006 克，故每克铂的表面积为：

$$S_p = \frac{1.403 \text{m}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{cat}^{-1}}{0.006 \text{Pt} \cdot \text{g} \cdot \text{cat}^{-1}} = 233.8 \text{m}^2 \cdot \text{Pt}^{-1} \quad (4.3-19)$$

含 Pt、Ni、Co、Pd 等金属的多组分催化剂是石油化工中的重要催化剂。这些金属能够化学吸附  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、CO 等气体，所以原则上可以通过测定这些气体在金属上的化学吸附量来计算金属组分的分散度。例如，以  $\text{H}_2$  在载体型铂催化剂上的化学吸附为例，分散度  $R$  可定义为表面活性铂原子数（或化学吸附的氢原子数）与催化剂上总铂原子数之比：

$$\text{分散度}(R) = \frac{\text{表面活性铂原子数}}{\text{总的铂原子数}} = \frac{n_s}{n_t} \quad (4.3-20)$$

多数人认为，氢以原子态吸附：



所以式中的

$$n_s = \frac{2VN_s}{22400} \quad (4.3-21)$$

$V$  为每克催化剂的氢吸附量（标准态）， $N_r$  为 Avogadro 常

数，而

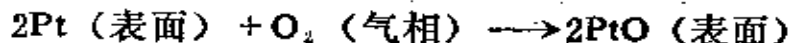
$$n_d = \frac{W_{Pt} \cdot N_0}{M_{Pt}} \quad (4.3-22)$$

$W_{Pt}$ 为每克催化剂所含铂的克数， $M_{Pt}$ 为Pt的原子量，因此有：

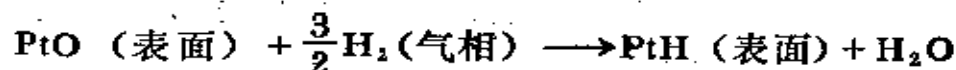
$$\text{分散度} = \frac{2V \times M_{Pt}}{W_{Pt} \times 22400} \quad (4.3-23)$$

由于解离吸附产生的氢原子有时会迁移到载体上去（溢流效应），因而使所得附载金属的表面积可能偏高；其次，由于附载型催化剂中贵金属含量低（0.5~1%），测定灵敏度也是一个突出问题。这些因素都使 $H_2$ 化学吸附的应用受到限制。近年来，愈来愈多地采用化学吸附氧的氢滴定法测定附载型催化剂中的Pt[17]、Ir[18]、Rh[19]、Ru[20]、Pd[21]等的金属分散度。

由于一个表面化学吸附的氧原子一般可以消耗3个H原子，因而测定灵敏度将比 $H_2$ 化学吸附法提高3倍。这是该法的一个显著优点，但对滴定时化学计量式的确定尚有不同看法。如果认为氧在铂上的吸附是按下式进行：



而化学吸附在Pt表面的氧能和氢快速发生如下的表面反应：



（载体）则滴定吸附在Pt上的氧原子本身所用的氢量，只是总消耗氢量的 $\frac{2}{3}$ ，亦即表面Pt原子数（Pt\*）为消耗的 $H_2$ 分子数的 $\frac{2}{3}$ ，所以



$$[\text{O}]_{\text{吸}} = [\text{Pt}^*] = n_s = \frac{2}{3} \times \frac{VN_0}{22400} \quad (4.3-24)$$

$$R = \frac{[\text{O}]_{\text{吸}}}{\text{Pt}} = \frac{[\text{Pt}^*]}{\text{Pt}} = \frac{n_s}{n_a} = \frac{2}{3} \\ \times \frac{VM_{\text{Pt}}}{W_{\text{Pt}} \times 22400} \quad (4.3-25)$$

若要利用吸附量数据计算金属的平均晶粒大小来表示分散度，则还要知道表面金属的原子模型。铂的平均晶粒大小是在 Hughes<sup>[22]</sup>模型基础上计算的。它的基本假定是：所有的 Pt 晶粒都是理想的、一样大小的立方体，它的一面和载体接触，其余的5个面暴露在空间，立方体的一边长度  $d$  和表面积  $S$  及密度  $\rho$  间的关系为：

$$S = \frac{5d^2}{\rho_{\text{Pt}}d^3} = \frac{5}{\rho_{\text{Pt}}d} \quad (4.3-26)$$

因为 Pt 的密度 =  $21.32 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，所以

$$d = \frac{5}{S \times 10^4 (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \times 21.32 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})} \\ = \frac{5}{21.32 \times 10^4 S} \text{cm}$$

单位化为  $\text{Å}$ ，得

$$d = \frac{5 \times 10^{-4}}{21.32 S} \times 10^8 = \frac{2345}{S} \text{Å} \quad (4.3-27)$$

由 (4.3-24) 式算出表面活性铂原子数，然后被所含金属重量除，再乘以金属原子 (Pt) 的横截面积 ( $\text{Pt}, 8.9 \text{Å}^2 \cdot \text{Pt, atom}^{-1}$ ) 便得金属表面积  $S$  值，将此值代入上式，就算得金属的平均晶粒大小  $d$ 。例如，对于上面列举的 Pt/ $\eta\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂，

根据H<sub>2</sub>吸附量算得每克 Pt 的表面积为 233.8m<sup>2</sup>·gPt<sup>-1</sup>，代入 (4.3-27) 式后，得Pt晶粒的平均大小：

$$d = \frac{234.5}{233.8} = 10.0 \text{ \AA}$$

金属分散度是金属催化剂的重要表面性质之一。催化剂的性能往往和金属分散度有密切关系。例如，表4-5数据说明，Pt晶粒大小显著影响正庚烷在Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cl) 上进行的重整反应。晶粒的平均大小是通过控制催化剂在780℃下加热熔结不同时间获得。反应条件为：反应温度500℃；进料质量流速与催化剂质量之比值 (WHSV) = 2.44g·g<sup>-1</sup>·hr<sup>-1</sup>； $\frac{H_2}{C_7} = 25.3$ ；总压 = 14atm。

表4-5 Pt晶粒大小的变化对正庚烷重整反应的影响

样品 号码	H <sub>2</sub> 吸附量 (ml·gcat <sup>-1</sup> )	Pt表面积 (m <sup>2</sup> ·gPt <sup>-1</sup> )	晶粒平均 大小(Å)	残余的正 C <sub>7</sub> (%)	脱氢环 化(%)	异构化 (%)	加氢裂 化(%)
1	0.282	233.8	10	3.0	37.4	9.0	50.6
2	0.245	203.2	12	3.5	32.8	10.6	53.1
3	0.087	72.2	33	4.6	26.8	14.2	54.4
4	0.039	32.2	73	7.0	21.6	21.7	49.7
5	0.018	15.0	158	9.8	17.7	24.3	48.2
6	0.0062	5.2	452	23.4	12.4	28.9	35.3
7	—	—	不含载体 的Pt	74	0.4	0.1	25.5

由表中数据看出，由于在高度分散的Pt上，环化反应具有较高的选择性，因此，任何导致损失金属表面积的操作（如高温操作）都有害于重整反应的活性和选择性。

Boudart<sup>[23]</sup>建议将金属催化的反应分为两类：结构灵敏反应和结构非灵敏反应。前者的反应速率与晶粒大小有关，后者的比活性（单位金属表面积或单位表面金属原子的反应速率）与催化剂的制备和预处理方法以及金属晶粒大小或载体无关。

实验表明，用Pt催化烃类涉及C-H键断裂的反应（加氢-脱氢），往往属于结构非灵敏反应。例如，环丙烷加氢的比活性基本上与Pt的分散度和载体无关，当催化剂由0.6% Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（分散度为0.73）变到Pt箔（分散度为 $4 \times 10^{-5}$ ）时，比活性无显著变化<sup>[24]</sup>。又如，苯加氢<sup>[25]</sup>，正己烷异构化为甲基戊烷<sup>[26]</sup>，芳构化为苯<sup>[27]</sup>等都是结构非灵敏反应。若分散度接近1，则可能变为结构灵敏反应，如苯在Ni上的加氢反应，当Ni晶粒很小时比活性显著下降<sup>[28]</sup>。

涉及O—C键断裂的反应和某些其它反应（如氧化反应）通常是结构灵敏反应。例如，季戊烷氢解为异丁烷和甲烷的比活性，随晶粒变大和热处理温度升高而降低两个数量级<sup>[29]</sup>。氢在附载Pt上的氧化比活性随晶粒增大而明显增加<sup>[30]</sup>。

#### § 4.4 催化剂的孔结构测定

测定催化剂的孔结构十分重要，因为在多数情况下，多孔结构不仅对反应速率有密切关系，而且还直接影响到反应的选择性。常有这样的情况，即催化剂的化学组成很合适，但由于制备时没能创造出一种适宜的多孔结构，结果使催化剂的活性和选择性都不理想。这时，就要研究不同制备方法对孔结构的影响。

一般认为，若干原子、分子或离子可组成晶粒，若干晶粒

可组成颗粒，若干颗粒可组成球状、条状催化剂。颗粒与颗粒之间形成的孔，称为粗孔，其孔半径大于 $1000\text{\AA}$ ；晶粒与晶粒间形成的孔称为细孔，其孔半径小于 $100\text{\AA}$ ；粗孔与细孔之间为过渡孔，孔半径在 $100\sim 1000\text{\AA}$ 之间。

为方便起见，可把多孔催化剂的内孔大小粗略地分为两类：半径小于 $100\text{\AA}$ 的称细孔，半径大于 $100\text{\AA}$ 的称粗孔。

测定催化剂的细孔半径和细孔分布，一般采用上述的气体吸附法，而测定催化剂的粗孔半径及其分布一般采用压汞法。

前面曾提到，吸附等温线的类型与固体催化剂的孔结构有关。类型 I 等温线相当于细孔物质或孔径小于 $25\text{\AA}$ 的微孔吸附剂上的吸附，曲线的水平部分代表形成了单分子层。类型 II 等温线或称 S 形等温线相当于孔径大于 $250\text{\AA}$ 的吸附剂上的吸附，前面拐弯部分相应于形成单分子层，而高压部分相当于多分子层的无限吸附或毛细管凝聚。类型 III 等温线一开始就倾向于多分子层吸附，这种吸附也是大孔的。类型 IV 和 V 等温线相当于中等大小的孔（ $25\sim 200\text{\AA}$ ）的物质上的吸附，高压部分为孔隙发生毛细管凝聚。由此可见，为了测定催化剂的孔结构，只需测一条等温线，从低压部分求出比表面，而从中压和高压部分可求出孔径分布和孔体积。

下面介绍气体吸附法测孔径分布的基本原理，该法测量孔径范围为 $10\sim 200\text{\AA}$ 左右。

**（一）气体吸附法测定细孔半径及其分布** 气体吸附法测定细孔半径及分布是以毛细管凝聚理论为基础，通过 Kelvin 公式计算孔半径。

**1. Kelvin 公式的推导** Kelvin 公式揭示了吸附气体凝聚所需的蒸气压与孔半径的关系。现推导它的数学表示式。

实验表明，气体在平面上与在孔隙中凝聚时所需的压力是不同的。当凝聚的液体润湿固体时，液体在圆柱形的细孔中形成凹形弯月面，并且在细孔中凝聚时所需的蒸气压力较低。令  $P_{\text{平面}}$  代表平面上的蒸气压力， $P_{\text{孔}}$  代表孔半径为  $r$  的细孔内的蒸气压力。凝聚情况如图4-18所示；图中的  $P_{\text{孔}} < P_{\text{平面}}$ 。这就表明，在小孔中气体先凝结，在较大的蒸气压下大孔中的蒸气才凝结，直到饱和蒸气压时在所有的孔和平面上都发生蒸气凝结。Kelvin 公式表示蒸气凝结所需的蒸气压与孔半径的关系。

根据热力学公式，1 摩尔理想气体的压力与自由能关系的微分式为 [见 (1.1-8) 式]：

$$dG = RTd\ln P \quad (4.4-1)$$

倘若有  $\frac{dm}{M}$  摩尔的气体从平面转

移到细孔内，这时自由能的变化为：

$$\Delta G = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (4.4-2)$$

式中的  $P_0$  是饱和蒸气压。

由于  $dm$  克液体转移到凹形表面引起面积减少  $da$ ，这时自由能的变化为  $-\sigma da$ ，即

$$\Delta G = -\sigma da \quad (4.4-3)$$

式中  $\sigma$  为表面张力， $\sigma da$  又称表面能。若  $a$  是球滴面积（弯月面假定为球形），则  $a = 4\pi r^2$ ， $da = 8\pi r dr$ ， $dr$  是表示由于面积变化 ( $da$ ) 所引起的半径变化。若  $m$  是液滴的质量，则  $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$  ( $\rho$  代表液体的密度)， $dm = 4\pi r^2 \rho dr$ 。因此有

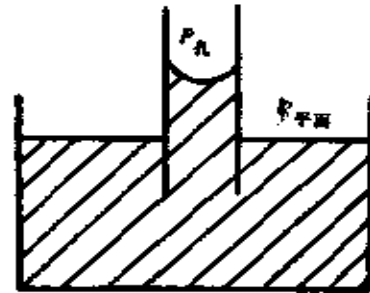


图4-18 毛细管凝聚现象示意图

$$da = 8\pi r dr = 2dm/r\rho$$

$$\text{所以 } \Delta G = -\sigma da = -\frac{2\sigma dm}{r\rho}$$

与 (4.4-2) 式比较, 得

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma dm}{r\rho}$$

$$\text{或 } \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma}{r\rho} \cdot \frac{M}{RT} = -\frac{2\sigma V_l}{rRT} \quad (4.4-4)$$

式中  $V_l$  为吸附物的液体的摩尔体积,  $r$  为孔半径,  $P$  为在半径为  $r$  的孔隙中刚发生毛细管凝聚时的压力。利用上式可以算出在一定压力  $P$  时被充满的细孔的半径。称上式为 Kelvin 公式。

2. 滞后现象 实验表明, 发生物理吸附时吸附等温线和脱附等温线在高压部分常不重合, 出现所谓滞后环, 如图 4-19 (a) 所示。从图看出, 在脱附时为了得到与吸附时相同的吸附量常常需要较低的压力。对滞后现象有各种解释, 其中:

(1) Kralmer 和 McBain<sup>[31]</sup> 假设催化剂的孔象墨水瓶, 如图 4-19 (b) 所示, 瓶身的半径比瓶颈大, 吸附时从瓶身开始需要较高的压力才发生凝聚, 而脱附是从瓶颈开始, 所以较低压力就可脱附。根据这个模型, 在吸附等温线上, 当相对压力增至与瓶颈半径相对应的值时, 开始凝聚, 随后相对压力的增加瓶身逐步被液体充满, 故等温线是缓慢上升。脱附时压力由高变到低, 由于瓶颈上的液体把瓶身内的液体封住, 所以吸附量不变, 一直要到相对压力降至与瓶颈半径相对应的值, 才发生突然蒸发出瓶中全部凝聚液, 因而脱附等温线上出现了突降。

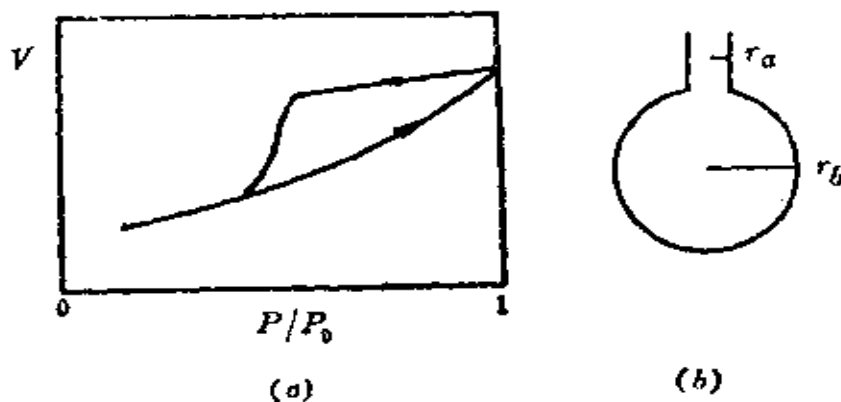


图4-19 瓶颈模型及其相应的等温线

(2) Cohan<sup>[32]</sup>假定催化剂的孔是两端开口的圆筒，如图4-20所示。开始时在孔壁上发生一般的吸附，吸附层厚度随压力增加而变厚，此时孔中不形成凹形弯月面，开始发生凝聚时，气液界面是一个圆柱面，此时的相对压力为： $\left(\frac{P}{P_0}\right)_{\text{吸}} = e^{-\sigma V_l / RT r_h}$ 。

但到达状态c时，孔中发生毛细管凝聚作用，并在孔口形成凹形弯月面。因此，脱附时气液界面是一个凹形弯月面，此时的相对压力按(4.4-4)式，应为：

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{\text{脱}} = e^{-2\sigma V_l / RT r_h}$$

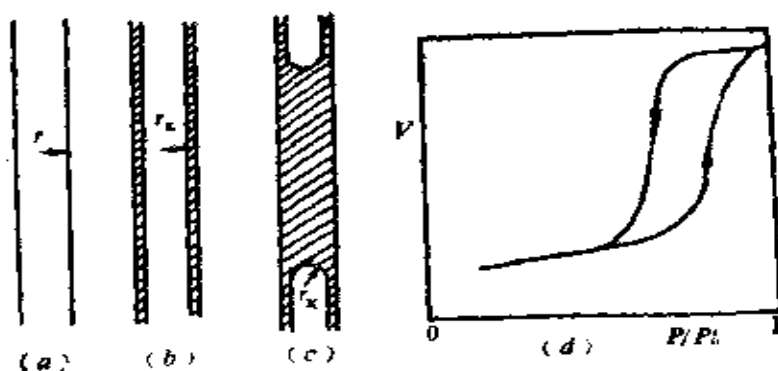


图4-20 圆筒模型及其相应的等温线

由上两式得：

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{吸}^2 = \left(\frac{P}{P_0}\right)_{脱}$$

由于  $\frac{P}{P_0} < 1$ ，所以为了获得相同的吸附量，吸附时的相对压力比脱附时的大。具有这种孔结构的等温线如图 4-20 (d) 所示。

由此可见，滞后环的形状反映了一定的孔结构情况。

3. 孔径分布曲线 Kelvin方程(4.4-4)所描述的毛细管凝聚现象认为，气体在一开始凝聚时，毛细管中的气液之间就形成一个弯月面，且在凝聚过程中始终保持着这个弯月面。但实际情况是，当发生毛细管凝聚时在气液之间并不一定都形成弯月面。在吸附的研究中发现，对于一些催化剂，用 Kelvin方程计算孔半径，如果用吸附等温线的压力值计算，得到的孔半径比实测的孔半径大 2 倍，而用脱附等温线进行计算，得到的结果却与实测值一致。这时因为根据孔是两端开口的圆柱模型，在脱附时，气液之间有一个弯月面，液体是从孔端弯月面上蒸发，所以用脱附的压力值通过 Kelvin公式算出的孔半径与实测值一致。这个圆柱模型认为，吸附时在孔壁上形成一个圆筒形的吸附膜，膜的厚度  $t$  随压力增加而变厚，孔中一直不形成弯月面，但压力增加到与圆筒的有效半径  $r_k = r_p - t$  对应时，则在孔中发生凝聚，孔被凝聚液体充满，并在孔口形成弯月面，见图 4-20 (c)。

公式  $r_k = r_p - t$  中， $r_p$  是圆孔的实际孔半径。从此模型看出，当脱附时，气液之间有一弯月面，这与 Kelvin假设相符，故压力和半径的关系与 (4.4-4) 式表示的关系一致。由于在脱附



时孔中的凝聚液不是全部脱出，而是在孔中留下圆筒形的吸附膜，其厚度为 $t$ ，所以 Kelvin 公式中的孔半径 $r$ 应该用有效孔半径 $r_k$ 代替，即

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\sigma V_l}{r_k RT} \quad (4.4-5)$$

公式 $r_k = r_p - t$ 中， $t$ 是表示多分子吸附层的厚度， $t$ 与 $P/P_0$ 的关系由下式决定：

$$t = 4.3 \left( \frac{5}{\ln P/P_0} \right)^{1/3} \quad (4.4-6)$$

因此实际孔半径应为： $r_p = r_k + t$ 。

各种 $P/P_0$ 值的 $r_p$ 值已经计算出来，结果列于表 4-6。利用这个标准数据计算孔径分布十分方便，具体步骤为：

(1) 从脱附等温线（见图 4-21）上找出相对压力 $P/P_0$ 所相应的 $V_{脱}$  ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )；

(2) 将 $V_{脱}$ 按下式换算为液体体积 $V_l$ ，液氮的比重为 $0.808 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ；

$$V_l (\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V_{脱}}{22400} \times 28 \times \frac{1}{0.808} = 1.55 \times 10^{-3} \times V_{脱}$$

(3) 计算 $V_{孔}$ ，它等于 $P/P_0$ 为 0.95 的 $V_l$ ，即吸附剂内孔全部

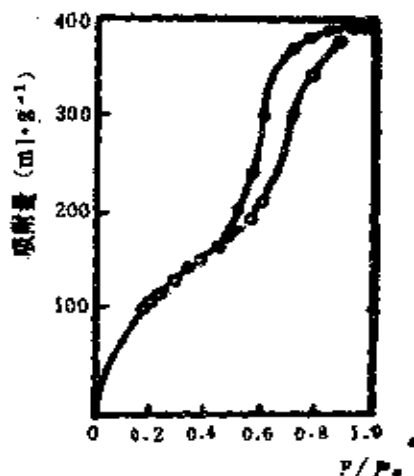


图 4-21 硅酸铝催化剂吸附 (○) 和脱附 (·) 等温线

表4-6 计算孔径分布的标准数据

$P/P_0$	$r_p$	$\Delta \bar{r}_p$	$P/P_0$	$r_p$	$\Delta \bar{r}_p$
0.112	10	12.5	0.894	100	105
0.306	15	17.5	0.904	110	115
0.453	20	22.5	0.912	120	125
0.555	25	27.5	0.919	130	135
0.628	30	32.5	0.925	140	145
0.682	35	37.5	0.930	150	155
0.722	40	42.5	0.935	160	165
0.754	45	47.5	0.939	170	175
0.780	50	52.5	0.943	180	185
0.800	55	57.5	0.946	190	195
0.818	60	62.5	0.949	200	205
0.833	65	67.5	0.951	210	215
0.845	70	72.5	0.954	220	225
0.856	75	77.5	0.956	230	235
0.866	80	82.5	0.958	240	245
0.874	85	87.5	0.959	250	255
0.881	90	92.5	0.961	260	265
0.888	95	97.5			

填满吸附液体的总吸附量，即

$$V_{孔} = (V_i)_{P/P_0 = 0.95}$$

(4) 将  $V_i/V_{孔} (\%)$  对  $r_p$  作图，得孔分布的积分图，如

图4-22所示。从这个图可算出在某 $r_p$ 区间的孔所占体积对总孔体积所占的百分数。

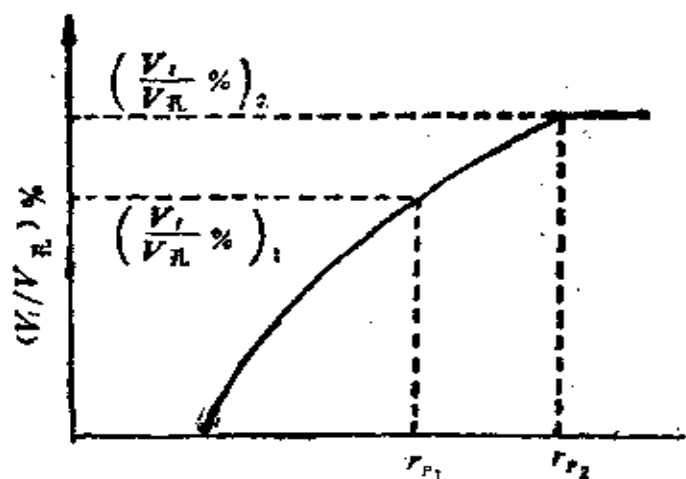


图4-22 孔分布积分曲线

例如，孔半径 $r_{p1} - r_{p2}$ 的孔，占的体积百分数为：

$$\left(\frac{V_i}{V_{\text{孔}}}\right)_2 - \left(\frac{V_i}{V_{\text{孔}}}\right)_1$$

(5) 将 $\Delta V/\Delta r_p$ 对 $r_p$ 作图，得到如图4-23的孔分布微分曲线。相当于峰最高处的 $r_p$ 值叫做最可几孔半径 $r_m$ ，即这个 $r_m$ 是孔半径分布最多的。对孔径分布曲线积分还可以算出总孔体积。

例如，在一个比表面为 $242\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，比孔体积为 $0.65\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的孔径分布结果如下所示。

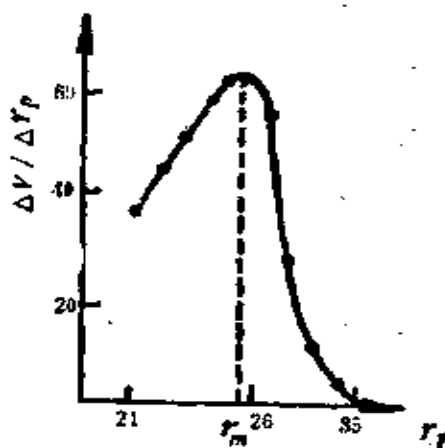


图4-23 硅酸铝催化剂的孔分布微分曲线

孔半径 (Å)	0~20	20~30	30~40	40~50	50~100
所占百分数 (%)	13.75	4.64	8.05	8.20	46.90
孔半径 (Å)	100~200		>200		
所占百分数 (%)	11.60	3.25			

以上是计算孔径分布的一种近似方法，但对于表示催化剂的孔分布数值已经足够。文献报导还有CI法<sup>[33]</sup>，DH法<sup>[34]</sup>，BJH法<sup>[35]</sup>，这些方法在使用时精度大致相同。

近年来，Brumauer提出微孔分析法和修正模型法，前者可计算 $60\text{Å} < r < 16\text{Å}$ 之间的微孔，后者可计算 $r > 16\text{Å}$ 的孔，两者结合，则可对一些微孔样品的孔分布进行计算，其累计孔体积和累计比表面与由B.E.T法得到的比表面 $S_v$ 和 $V_v$ 孔很符合。对这个方法的争论很多，但对于含微孔( $r < 10-15\text{Å}$ )的样品目前还没有更可信的方法。有关理论和方法可见参考文献<sup>[36]</sup>。

**(二) 压汞法测定粗孔半径及其分布** 气体吸附法不能测定较大的孔隙，而压汞法可以测得 $75\sim 75,000\text{Å}$ 的孔分布，因而弥补了吸附法的不足。这方法的基本原理如下：

由于汞不能润湿大多数催化剂（氧化物和附载型金属催化剂），所以它不会自动地进入催化剂的孔中。因此要加压力才能使汞进入孔中。假定孔为圆柱形，进入半径为 $r$ 的孔隙内的汞的表面张力为 $\sigma$ ，如果汞和固体催化剂之间的接触角为 $\theta$ 。由于表面张力的作用，从孔中压出液体汞的力是 $-2\pi r\sigma\cos\theta$ （负号是因为表面张力作用方向和接触平面正法线间的夹角为 $\pi-\theta$ ，因为 $\theta > 90^\circ$ ，故 $-2\pi r\cos\theta$ 实际上为正值），当压力为 $P$ 时，

将汞压入孔中的力为 $\pi r^2 P$ 。平衡时这两个对抗的力相等，即 $\pi r^2 P = -2\pi r \sigma \cos\theta$ ，所以

$$P = -\frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

这就是将汞压入半径为 $r$ 的孔内所需要的压力。因汞的 $\sigma = 480 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，接触角 $\theta$ 一般取 $140^\circ$ ，将此两数值代入上式，得：

$$P = \frac{75000}{r} \quad (4.4-7)$$

式中 $P$ 为压力( $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )， $r$ 为孔半径( $\text{\AA}$ )。

由上式可知，当 $P = 1\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，孔的半径 $r = 75000 \text{\AA}$ ，当压力加至 $1000\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时， $r = 75 \text{\AA}$ 。因此，当压力从 $1\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增至 $1000\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，就可求得 $75 \sim 75000 \text{\AA}$ 的孔分布。

进行测定时，将样品放在特制的汞孔度计中，如图4-24所示。用汞把样品浸没，然后加压，把汞压入孔中。被压到孔内的汞的体积可由露出汞面的铂丝电阻变化求出。利用公式(4.4-7)算出在不同压力 $P$ 下的孔半径 $r$ ，然后将一系列的 $r-V$ （汞体积）数据绘成曲线，再由图解微分法得到 $dV/dr$ 的值，最后将 $dV/dr$ 对 $r$ 作图，就得到孔径分布的微分曲线。

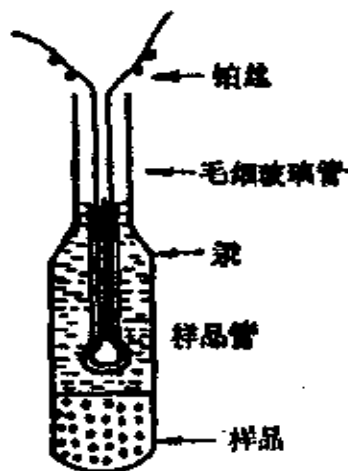


图4-24 汞孔度计示意图

**实例：**用汞孔度计测定粒状二氧化铈的孔径分布，样品重为 $0.624\text{g}$ 。测得不同压力下汞进入孔的体积数列入表4-7。

表4-7 不同压力下汞进入孔的体积数

压力(kg·cm <sup>-2</sup> )	汞体积 (ml)	汞体积(ml·g <sup>-1</sup> )	
10.0	0.002	0.003	0.196
26.6	0.006	0.010	0.189
29.5	0.010	0.016	0.183
31.2	0.014	0.022	0.177
35.1	0.020	0.032	0.167
39.9	0.026	0.042	0.157
41.5	0.030	0.048	0.151
46.3	0.038	0.061	0.138
53.1	0.050	0.080	0.119
60.8	0.064	0.102	0.097
68.6	0.076	0.122	0.077
71.1	0.080	0.128	0.071
77.1	0.088	0.141	0.058
100	0.110	0.160	0.039
111.4	0.112	0.179	0.020
132.0	0.118	0.189	0.010
162.8	0.122	0.196	0.003
198.8	0.124	0.198	0.001
300	0.125	0.199	0

注：表中第三行数据是汞体积除以样品重量而得，即以单位重量的样品为计算基准。

用(4.4-7)式分别算出不同压力 $P$ 时孔径 $r$ 的数值,当 $P = 10\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,  $r = 7500\text{\AA}$ ,  $P = 300\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,  $r = 250\text{\AA}$ . 由此看出,孔径的差异很大,把孔径小于 $250\text{\AA}$ 的孔略去不计,也就是说以 $250\text{\AA}$ 的孔径为基准,看孔径分布情况.表4-7中第四行数据就是由此算得的,将计算结果示于图4-25中.

图中横坐标是孔半径 $r$ 的对数坐标.带点的是 $r$ - $V$ 曲线,用微分法从此曲线算得 $dV/d\log r$ 值,然后作出 $dV/d\log r$ 对 $r$ 的分布曲线.由图看出,孔半径处在 $300\sim 8000\text{\AA}$ 之间,而最可几的孔径为 $1200\text{\AA}$ .

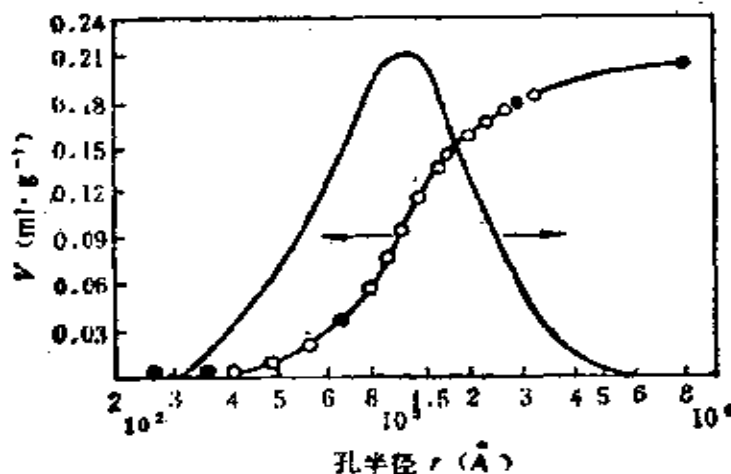


图4-25 粒状二氧化钠的孔体积分布曲线

**(三) 催化剂孔体积的测定** 测定孔体积(又称孔容)的方法有多种.由吸附等温线求出的孔径分布曲线积分就可求出总的孔体积.后来发展了四氯化碳吸附法,此法可测出孔半径在 $400\text{\AA}$ 以下的所有孔的体积,一次可同时测几个样品,设备简单,很快得到推广.随着流化床微球硅-铝催化剂的使用,出现了简易的适合于微球催化剂的水滴定法.

1. 四氯化碳吸附法<sup>[37]</sup> 该法的原理是:根据Kelvin公

式，在一定温度下，吸附质在不同孔半径的毛细管中凝聚时，吸附质的相对压力  $P/P_0$  愈大，可被凝聚的孔愈大，对四氯化碳吸附来说，在  $25^\circ\text{C}$ ， $\sigma = 26.1 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，摩尔体积为  $197 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则  $r$  与  $P/P_0$  间的对应值列于表4-8中。

表4-8  $r$ 与 $P/P_0$ 间的对应值

$P/P_0$	0.995	0.99	0.98	0.95	0.90	0.80
$r(\text{Å})$	4000	2000	1000	400	200	90

由表中数据看出，当  $P/P_0 = 0.95$  时，半径在  $400 \text{ Å}$  以下的所有孔都可以被四氯化碳充满，凝聚在孔中的四氯化碳体积通常就认为是该物质的比孔体积，以符号  $V_g$  表示。实验结果表明，当相对压力大于  $0.95$  时，催化剂颗粒之间也产生凝聚，使所测  $V_g$  偏高。

因此，只要测定四氯化碳在一定温度下和  $P/P_0 = 0.95$  时的平衡吸附量，就可用下式计算多孔物质的比孔体积：

$$V_g = \frac{W_{\text{CCl}_4} - W_{\text{空}}}{W_{\text{样}} \rho} \quad (4.4-8)$$

式中  $W_{\text{CCl}_4}$  为样品吸附四氯化碳的量； $W_{\text{空}}$  为空瓶吸附四氯化碳的量； $W_{\text{样}}$  为样品的重量； $\rho$  为在吸附平衡温度时四氯化碳的密度。

在此实验中需配制一相当于  $\text{CCl}_4$  的相对压力为  $0.95$  的混合液。它由  $86.9$  份体积的  $\text{CCl}_4$  加入  $13.1$  份体积的正十六烷混合而成，其折光率  $n_D^{25} = 1.457 - 1.458$ 。  $\text{CCl}_4$  吸附法对于微球及小球硅酸铝催化剂，氧化铝载体及多种重整及加氢催化剂的孔体积的测定是很合适的，其绝对误差为  $0.005 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 。



实验装置如图4-26所示。用一真空干燥器作吸附器，将配制好的混合液100ml放入 $\text{CCl}_4$ 储瓶中，并加入2~3粒浮石；然后再加入0.5ml左右的纯 $\text{CCl}_4$ （补加量应与实验时被真空泵抽出而又在冷阱中冷凝的 $\text{CCl}_4$ 量相同，以保持 $P/P_0 = 0.95$ ）。以小称量瓶称取1~2克，经480℃焙烧2小时后的样品，放入干燥器内冷至室温，同时装入一已知重量的空称量瓶，以校正吸附在瓶上的 $\text{CCl}_4$ 重量，盖好真空干燥器，将冷阱装好冰盐，抽真空，等 $\text{CCl}_4$ 溶液沸腾后，关闭活塞3，继续抽气，2小时后，关闭活塞2，打开活塞1，断开真空泵电源，停止抽气。然后打开活塞3，在室温下放置16小时，让 $\text{CCl}_4$ 在样品中吸附达到平衡，然后将干燥器打开，迅速盖上称量瓶称重。

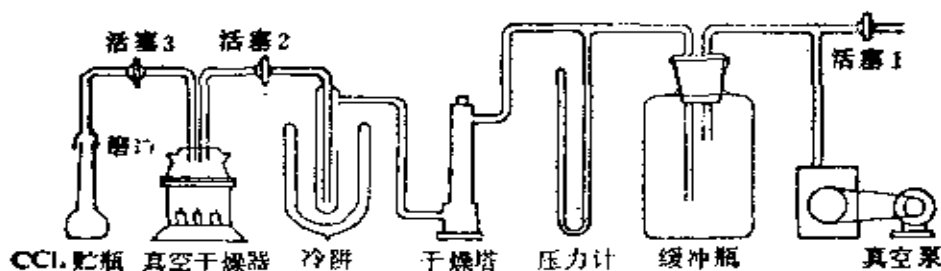


图 4-26 四氯化碳吸附法测孔体积实验装置示意图

对于粉状分子筛或分子筛催化剂，由于 $\text{CCl}_4$ 分子较大，分子筛孔窗较小，吸附速率慢，测定的重现性不理想，因此一般采用水滴法。

2. 水滴定法测定微球催化剂的总孔体积<sup>[38]</sup> 微球催化剂内部有许多微孔，很易吸水，而微球本身又有很好的流动性，所以当用水滴定微球时，先是孔内吸水，达饱和后，再加1滴水，则微球粒子表面就覆盖上一层水膜，由于水表面张力的存在，使粒子失去流动性，而易于粘壁，横着锥形瓶转动时，贴

壁催化剂表面形成不规则裂纹块，这就表明达到了终点，根据消耗的水量可按下式算出催化剂的总体积：

$$V_g = \frac{V_{\text{水}}}{W} \quad (4.4-9)$$

式中  $V_g$  表示催化剂总孔体积 ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )， $V_{\text{水}}$  表示所消耗的蒸馏水的体积， $W$  表示样品重量。

3. 氮汞填充法<sup>[39]</sup> 此法是将已知重量  $W$  的样品放在一已经精确知道其体积  $V$  的细颈瓶中，抽空此瓶，然后引入一定量的氮气，根据气体定律和实验时的温度、压力可算得氮气占据的体积  $V_{\text{He}}$ ，它是催化剂颗粒之间的空隙体积和催化剂孔体积之和，即

$$V_{\text{He}} = V_{\text{隙}} + V_{\text{孔}}$$

再将氮气抽出，在大气压下灌入汞。由于汞不润湿样品，故不会进入大多数催化剂的细孔中。若  $V_{\text{Hg}}$  为所需汞的体积，则  $V_{\text{Hg}}$  代表催化剂颗粒之间的空隙体积，所以差值  $V_{\text{He}} - V_{\text{Hg}}$  就等于样品的孔体积，即

$$V_{\text{孔}} = V_{\text{He}} - V_{\text{Hg}} = V_{\text{隙}} + V_{\text{孔}} - V_{\text{隙}}$$

因此，每克催化剂的孔体积为：

$$V_g = (V_{\text{He}} - V_{\text{Hg}}) / W \quad (4.4-10)$$

此法测得的孔体积是包括孔径小于  $75000 \text{ \AA}$  的所有孔的体积，所得结果除较精确外，还可算出催化剂的真密度和颗粒密度。

**(四) 催化剂密度的测定** 催化剂密度的大小反映出催化剂的孔结构与化学组成、晶相组成之间的关系。一般地说，催化剂的孔体积越大，其密度越小；催化剂组分中贵金属含量越高，则密度越大；载体的晶相组成不同，密度也不同，如截

体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的密度各不相同。另一方面，催化剂密度还影响反应器操作条件。例如催化裂化流化床所用的微球催化剂，如果密度太小，则易吹走，因此有的在催化裂化催化剂中加入重剂（如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ），以增加催化剂的密度。

催化剂的密度是指单位体积内含有的催化剂的质量（ $\rho = \frac{m}{V}$ ）。由于催化剂的体积是由三部分构成：颗粒与颗粒之间的空隙体积，催化剂的内孔体积以及催化剂的骨架体积，所以密度有三种：

（1）真密度。它是固体催化剂的质量（通常以重量代用）与其骨架的体积 $V_{\text{骨}}$ 之比：

$$\rho_{\text{真}} = \frac{m}{V_{\text{骨}}} = \frac{W}{V_{\text{骨}}} \quad (4-4-11)$$

根据 $V_g$ 和 $\rho_{视}$ 的定义，孔隙度 $\varepsilon_p$ 又可表示为：

$$\varepsilon_p = V_g \cdot \rho_{视} \quad (4.4-13b)$$

因此，由 $V_g$ 和 $\rho_{视}$ 就可算出孔隙度 $\varepsilon_p$ 。一般工业催化剂的孔隙度约0.5，即催化剂骨架和孔所占体积大致相同，过高的孔隙度将会降低催化剂强度，因而在工业上不多见。

(4) 堆密度。在生产和科研中还常用到堆密度 $\rho_{堆}$ ，它是指催化剂的质量与催化剂的骨架体积、孔体积，颗粒之间的空隙体积之和的比值：

$$\rho_{堆} = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_{骨} + V_{孔} + V_{隙}} \quad (4.4-14)$$

通常是将一定重量 $W$ 的催化剂放在量筒中压实，至体积不变后测出 $V$ ，然后用上式算得 $\rho_{堆}$ 。

(五) 从孔的简化模型求算平均孔半径和平均孔长 最简单的模型是假定一颗粒催化剂具有 $n_p$ 个圆柱形的孔，每个孔的平均长度为 $\bar{L}$ ，孔的平均半径为 $\bar{r}$ ，通过下面的简单推导可以得到 $\bar{r}$ 、 $\bar{L}$ 与实验量（比孔体积 $V_g$ ，比表面 $S_g$ ）间的关系，

从而可由 $V_g$ 、 $S_g$ 数据计算 $\bar{r}$ 、 $\bar{L}$ 。

设每粒催化剂的质量为 $m_p$ ，其中含有 $n_p$ 个圆柱形的孔，从简单的几何考虑就可得到颗粒的孔体积为：

$$m_p V_g = n_p (\pi \bar{r}^2 \bar{L}) \quad (4.4-15)$$

由于 $\bar{L} \gg \bar{r}$ ，故颗粒的外表面积可略去不计，因此颗粒的表面积为：

$$m_p S_g = n_p (2\pi \bar{r} \bar{L}) \quad (4.4-16)$$

将上两式相除得：

$$\bar{r} = \frac{2V_g}{S_g} \quad (4.4-17)$$

对不同的催化剂或载体由 $V_g$ 和 $S_g$ 算得 $\bar{r}$ 值列于表4-9。

表4-9 一些催化剂和载体的 $\bar{r}$ 、 $S_g$ 及 $V_g$ 值

催 化 剂	$S_g$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_g$ (ml·g <sup>-1</sup> )	$\bar{r}$ (Å)
活性炭	500~1500	0.6~0.8	10~20
硅胶	200~600	0.15~0.4	15~100
SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 裂解催化剂	200~500	0.2~0.7	33~150
活性粘土	150~225	0.4~0.52	46~100
活性铝	175	0.388	45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3	0.135	157
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.8	0.211	1110
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(8.9%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	26.8	0.225	168
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -(8.9%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	21.2	0.228	215

对单孔型催化剂，所得 $\bar{r}$ 值与孔径分布实验结果符合得很好，对双孔型分布催化剂，则误差较大。 $\bar{r}$ 是表征孔结构情况的一个很有用的平均指标。当我们研究同一个催化剂，比较孔结构对反应活性、选择性影响时，常以平均孔半径作为孔结构变化的比较指标。

为了计算平均孔长，可以认为孔隙度不仅代表空体积的分数，也代表任一截面上开口孔所占面积的分数。如果每个孔的平均开口面积假定是 $\pi \bar{r}^2$ ，则从孔隙度定义得：

$$e_p = \frac{m_p V_g}{V_p} = \frac{n_p \pi \bar{r}^2}{S_x} \quad (4.4-18)$$

式中 $V_p$ 和 $S_x$ 分别表示颗粒的总几何体积和几何表面积。

将(4.4-15)式代入上式, 得

$$\frac{n_p (\pi \bar{r}^2 \bar{L})}{V_p} = \frac{n_p \pi \bar{r}^2}{S_x}$$

整理后, 得

$$\bar{L} = \frac{V_p}{S_x} \quad (4.4-19)$$

对半径为R的球形催化剂,

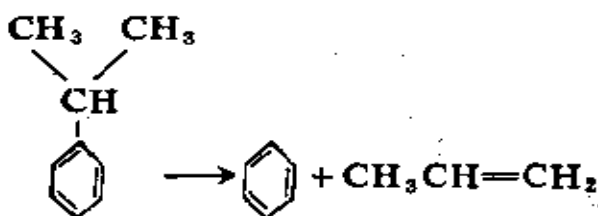
$$\bar{L} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} \quad (4.4-20)$$

由(4.4-18)和(4.4-17)两式, 可得每粒催化剂的孔数:

$$n_p = \frac{\epsilon_p S_x S_g^2}{4\pi V_p^2} \quad (4.4-21)$$

式中 $\epsilon_p$ ,  $S_g$ ,  $V_p$ 均可由实验测得,  $S_x$ 可根据催化剂的几何形状求得。

**计算举例:** 异丙苯裂解反应常作为测定裂化催化剂相对活性的标准反应



该反应在300~600℃的硅-铝催化剂上进行, 副反应忽略不计。

测得表征催化剂(硅铝)性质的数据如下:

颗粒(视)密度  $1.14\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   
比表面  $342\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

孔隙度 0.51

利用 (4.4-13b) 式, 算得孔体积:

$$V_g = \frac{\varepsilon_p}{\rho_{视}} = \frac{0.51}{1.14} = 0.447 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

从 (4.4-17) 式得:

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \frac{2V_g}{S_g} = \frac{2(0.447)}{342 \times 10^4} = 2.61 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ &= 2.61 \text{ nm} = 26.1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

### 参 考 文 献

[1] Satterfield, C.N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis.*, M. L. T. Press, 129~141 (1970)

是一本有关多相催化质量传递过程的专著。论述多孔催化剂中的扩散和反应, 孔结构对中毒和反应选择性的影响等。

[2] Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, 6, 262 (1957)

[3] Rajadhyasksha, R.A., et al., *Catal. Rev.*, 13, 209 (1976)

[4] Wheeler, A., *In Advan. Catalysis.* III, 249 (1951)

[5] Mingj, J.O., and Smith, J.M., *A. I. Ch. E. J.*, 7, 243 (1961)

[6] Rothfeld, L. B., *A. I. Ch. E. J.*, 9, 19 (1963)

[7] Callender, W. L., et al., *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, North Holland, Amsterdam, P. 1265, 1973

[8] Fiolic, viktor., *Technica (Belgrade).*, 22 (8), 1435~9 (1967)

[9] Hill, T. L., *J. Chem. phys.*, 14, 263, 268 (1948)

[10] Cleijan, A.C.Me., and Harnsberger, H. F., *J. colloid & Interf. Sci.*, 23, 577 (1967)

[11] de Bcer, J. H., *Surface Area Determination.*, p. 22~24

- (1970)
- [12] Sing, K. S. W., *Surface Area Determination.*, P. 25  
(1970)
- [13] Sing, K. S.W., and Swallow, D., *J. Appl. Chem.*,  
10, 171 (1977)
- [14] 复旦大学等编: 物理化学实验, 人民教育出版社, 1979
- [15] Ponce, v., knor, Z., and Cerny, S., *Adsorption on  
Solids.*, P. 588 (1974)
- [16] Spenadel, L., and Boudart, M., *J. phys. Chem.*, 64, 204  
(1960)
- [17] Willson, G. R., and Hall, W. K., *J. Catal.*, 17 (2) , 190  
(1970); 24 (2), 306 (1972)
- [18] Brooks, C. S., *J. colloid & Interf. Sci.*, 34, 419 (1970)
- [19] Wank, S. G., and Dougharty, N. A., *J Catal.*, 24 [ 3 ],  
367 (1972)
- [20] Kubicka, H., *Rcent. Kinet. Catal. Lett.*, 5, 223 (1976)
- [21] BenSon, J. E., Hwang, H. S., and Boudart, M., *J.  
catal.*, 30 [ 1 ], 146 (1973)
- [22] Hughes, T. R., et al., *Preprint, Amer. Chem. Soc.,  
Div. Petrol. Chem.*, 4 [ 2 ], c-33 (1959)
- [23] Boudart, M., *Adv. Catal.*, 20, 153 (1969)
- [24] Boudart, M., et al., *J. Catal.*, 6, 92 (1966)
- [25] Aben, D. C., et al., *Rec. Trav. Chim.*, 89, 449 (1970)
- [26] Dautzenbeng, F. M., et al., *J. Catal.*, 24, 364 (1972)
- [27] Dautzenberg, F. M., et al., *J. catal.*, 19, 41 (1970)
- [28] Coenen, J. W. E., et al., *Proc. 5th Inter. Cong. Catal.*,  
*North-Holland, Amsterdam*, P. 671, 1973
- [29] Boudart, M., et al., *J. Catal.*, 11, 35 (1968)
- [30] Ostermaie, J. J., et al., *J. Catal.*, 33, 457 (1974)
- [31] Mc Bain., *J. Amer. Chem. Sec.*, 57, 699 (1935)
- [32] Cohan. L. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 98 (1944)



- 
- [33] Cranston, R. W., and Inkley, F. A., *Adv. Catal.*, 9, 143 (1957)
- [34] Dollimore, D., and Heal, G. R., *J. Appl. Chem.*, 14, 109 (1964)
- [35] Barstett, E. P., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951)
- [36] Gregg, S. J., and Simr. K. S. W., *Surface and Colloid Science.*, 9, 231 (1976)
- [37] Benesi, H. A., et al., *Anal. Chem.*, 27 (12), 1903 (1955)
- [38] Innes, W. B., et al., *Anal. Chem.*, 28 (3), 332 (1956)
- [39] Kokes, R. J., *Anal. Chem.*, 32, 449 (1960)

## 第五章 各类催化剂的催化作用

催化剂通过哪些因素起催化作用，各类催化反应有哪些规律性？几十年来，虽然在这方面积累了很多实践经验和资料，也曾提出过一些理论，但至今还很难借助于适用范围广泛的理论来阐明催化剂的作用原理并指导人们更好地为给定反应评选催化剂。这一方面由于催化反应，特别是多相催化反应是一个十分复杂的问题，它不仅涉及一般的化学反应原理，而且还涉及固体物理、结构化学和表面化学等学科，而这些都是人们至今还在探索的科学领域。另一方面，和其它的科学理论一样，催化理论必须建立在可靠的实验基础上，但是目前研究催化反应机理的实验工具还不完善，至今我们无法直接观察催化反应在进行过程中催化剂表面结构的变化，吸附过程中分子键的变形和表面络合物的形成以及反应分子转化的微观过程等等。而这些，特别是对表面络合物的结构和性能的了解，是阐明催化作用的关键所在。目前催化理论还不能预见催化剂在工业生产中所出现的巨大成就，以致在工业上高效催化剂的选择和制造方面仍必须结合经验性的摸索，所以必须加强催化学科基础理论的研究。

本章从现有的催化理论中，选出比较基本和有系统性的结果，按催化剂的类别分别讨论酸、碱，金属，半导体和金属络合物催化剂的结构与其活性间的关系，并着重揭示活性中心和活化络合物的性质，使我们对催化过程有一个比较本质的了解。

### § 5·1 酸、碱催化剂的催化作用

酸碱催化分均相和多相两种。酸碱均相催化研究得比较成

熟，已总结出一些规律，酸碱多相催化受石油化工的带动也获得某些规律。先讨论在液相中进行的均相酸碱催化。

(一) 均相酸碱催化<sup>[1]</sup> 在水溶液中，氢离子、氢氧离子、未解离的酸分子和碱分子以及Brönsted酸和碱都可以作催化剂催化一些反应。我们把在水溶液中，只有氢离子(严格地讲应是 $H_3O^+$ ，为方便起见，以后均写成 $H^+$ )或氢氧离子 $OH^-$ 起催化作用，而其它离子或分子无显著催化作用的称为特殊酸或特殊碱催化。如果催化作用是由于溶液中存在的Brönsted酸或碱引起，则称为Brönsted酸或碱催化。这里的Brönsted酸是指能放出质子的物质，而Brönsted碱是指能接受质子的物质，有时又简称B酸和B碱，因此概念是由Brönsted引进。可用下式表示：



式中BH为B酸， $B^-$ 为B碱，称BH和 $B^-$ 为共轭酸碱对。常用的B酸和B碱如表5-1所示。

表5-1 一些常用的B酸和B碱

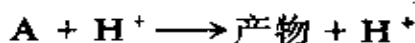
类别	B酸	B碱
分子	HCl, $RSO_3H$ , $H_2O$ $RCOOH$ , $C_2H_5OH$	$NH_3$ , $NH_2R$ , $H_2O$
阳离子	$H_3O^+$ , $NH_4^+$ $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$	$[Cd(OH)(NH_3)_5]^{2+}$
阴离子	$HCO_3^-$ , $H_2PO_4^-$	$OH^-$ , $NH_2^-$ , $RCOO^-$ $CH_3COO^-$ , $H_2PO_4^-$

均相酸碱催化在液相催化中占着重要地位，因为它在化工和石油化工中的应用十分广泛，现举若干实例于表5-2。

表 5-2 在水溶液中酸碱催化的实例

催化类型	反 应	反 应 方 程 式
特殊酸	乙烯水合	$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightleftharpoons{H_2SO_4} C_2H_5OH$
	环己酮肟重排	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N-OH} \xrightleftharpoons{H_2SO_4} \begin{matrix} \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{C=O} \\   \\ \text{NH} \end{matrix}$
	蔗糖转化	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightleftharpoons{H_2SO_4} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
	缩醛水解	$R_1CH(OR_2)_2 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} R_1CHO + 2R_2OH$
	不饱和醛的水合	$CH_2=CHCHO + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} CH_2OH\cdot CH_2CHO$
特殊碱	环氧氯丙烷水解	$\begin{matrix} CH_2-CH-CH_2 \\   \quad \diagdown \\ Cl \quad O \end{matrix} + H_2O \xrightleftharpoons{NaOH} \begin{matrix} CH_2-CH-CH_2 \\   \quad   \quad   \\ OH \quad OH \quad OH \end{matrix}$
	双丙酮醇的裂解	$CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2 \rightleftharpoons 2(CH_3)_2CO$
	Aldol 缩合反应	$2RCH_2CHO \rightleftharpoons RCH_2CH(OH)CHRCHO$
特殊酸和碱	$\gamma$ -内酯水解	$CH_2CH_2CH_2CO + H_2O \rightleftharpoons CH_2OHCH_2CH_2COOH$
	酰胺水解	$RCONH_2 + H_2O = RCOONH_4$
	酯水解	$R_1COOR_2 + H_2O = R_1COOH + R_2OH$
B 酸	乙醛水合物分解	$CH_3CH(OH)_2 = CH_3CHO + H_2O$
	O-酯水解	$HC(OC_2H_5)_3 + H_2O = HCOOC_2H_5 + 2C_2H_5OH$
B 碱	硝基化合物的生成	$CH_3:NO_2^- + \text{酸} = CH_3NO_2 + \text{碱}^-$
	硝酰胺分解	$NH_2NO_2 = N_2O + H_2O$
	硝基甲烷溴化	$CH_3NO_2 + Br_2 = CH_2BrNO_2 + HBr$
	乙醛的Aldol缩合	$2CH_3CHO = CH_3CH(OH)CH_2CHO$

1. 特殊酸和特殊碱催化 有许多液相反应可以被氢离子催化。特殊酸催化的通式为：



式中A为反应物。反应速率为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{H^+}[H^+][A]$$

由于在反应过程中不消耗氢离子，故可把它当作常数并入 $k_{H^+}$ 中，于是上式变成：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{H^+}[H^+][A] = k_{\text{表}}[A]$$

式中  $k_{\text{表}} = k_{H^+}[H^+]$  (5·1-1)

由上式看出，观察到的假一级速率常数  $k_{\text{表}}$  随氢离子浓度作线性变化。对 (5·1-1) 式取对数得

$$\log k_{\text{表}} = \log k_{H^+} + \log [H^+]$$

或  $\log k_{\text{表}} = \log k_{H^+} - \text{pH}$

这就表明，若将 $\log k_{\text{表}}$ 对pH作图应得一直线，直线的斜率等于-1，截距为 $\log k_{H^+}$ ，结果如图5-1所示。因此，在不同pH值的溶液中测得 $k_{\text{表}}$ ，便可用作图法获得催化系数 $k_{H^+}$ 。催化系数表征着催化剂活性的大小， $k_{H^+}$ 大，酸催化剂的活性大；反之，则小。

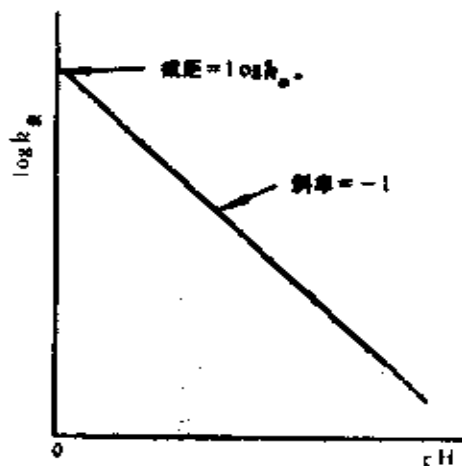
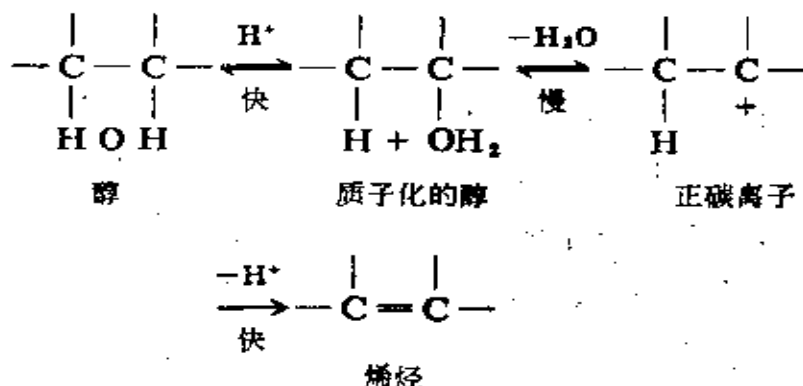


图 5—1 特殊酸催化的  $\log k_{\text{表}}$  对 pH 图

醇在液体内进行均相催化脱水成烯时常用特殊酸（如硫酸）作催化剂，由于醇类羟基的氧原子上含有未共用的电子对，因此可

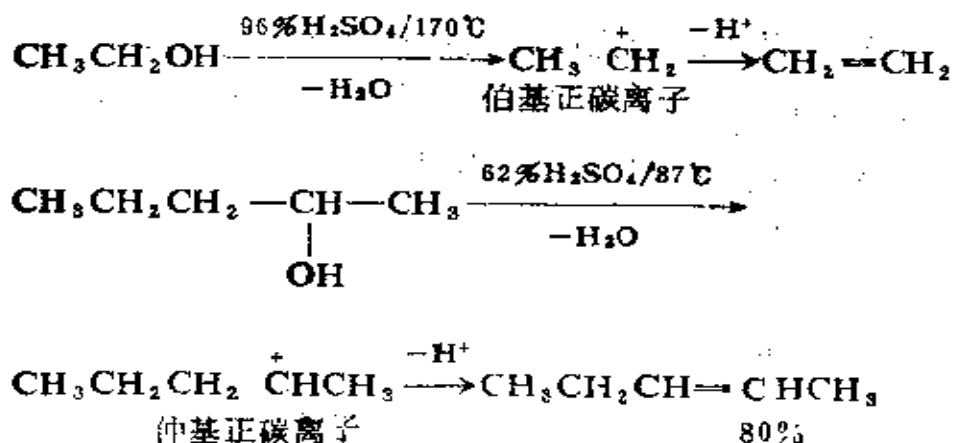
与质子结合形成氧盐，这时氧原子上带正电荷，因而变成强吸电子基，使C—O键离解。

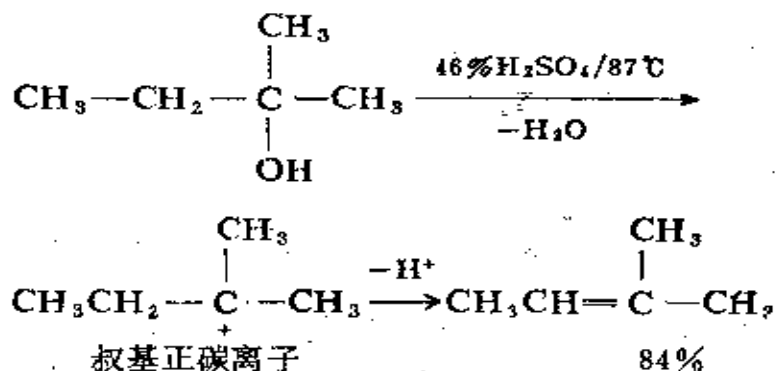
脱水过程为：



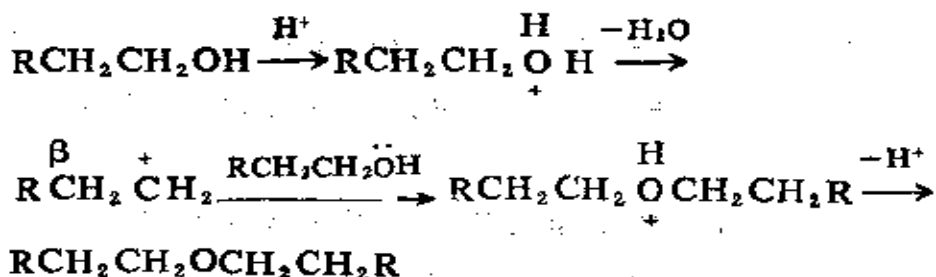
反应的第一步生成质子化的醇——氧盐（ROH<sub>2</sub><sup>+</sup>）；第二步是氧盐缓慢地离解为正碳离子；第三步是从正碳离子中很快脱出一个氢离子变成烯烃。其中，正碳离子的生成是速率控制步骤。

醇脱水反应的速率主要决定于正碳离子的生成速率，而正碳离子的生成速率又决定于它的稳定性。实验结果表明，正碳离子的稳定性顺序为：叔基正碳离子 > 仲基正碳离子 > 伯基正碳离子。因此叔醇的脱水速率最快。例如：



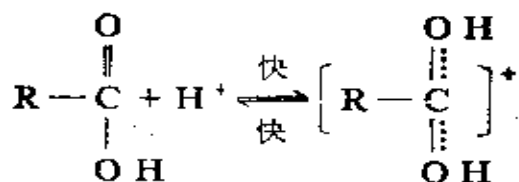


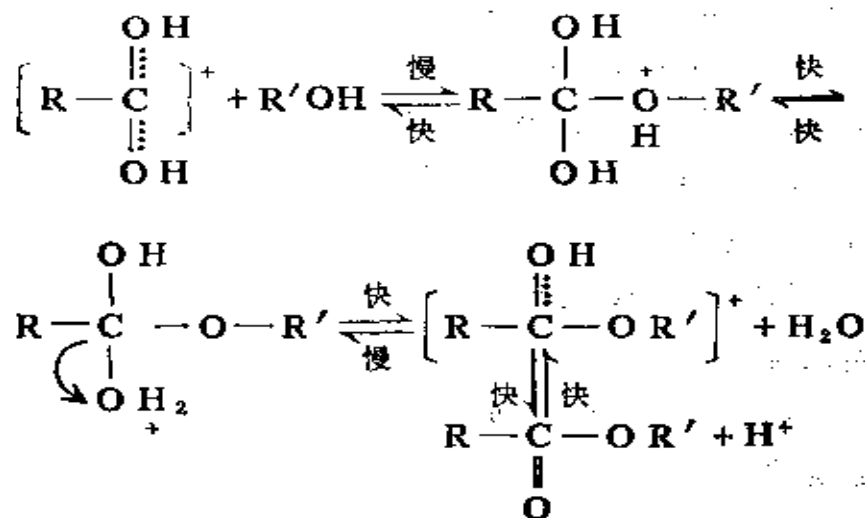
脱水也可在两分子醇之间进行。催化剂也常用硫酸，只是反应温度要适当控制。例如，乙醇和浓硫酸在130~140℃下作用，主要产物为乙醚，而在170℃以上，则得到乙烯，醇分子间脱水的机理为：



反应的第一步是羟基与质子化合，第二步是脱水产生正碳离子  $\text{RCH}_2\text{CH}_2^+$ ，第三步是亲核试剂醇分子进攻正碳离子并发生亲核取代反应。反应的速率控制步骤往往是第二步。

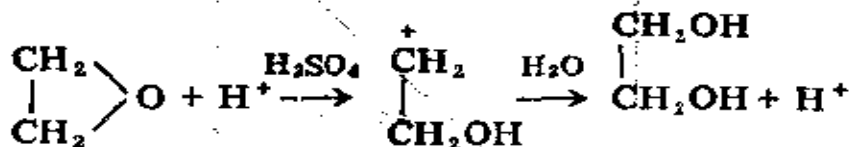
醇和羧酸的酯化反应是典型的特殊酸催化。它是由羧酸中的羟基和醇中羟基的氢原子结合成水。这是因为当用  $\text{O}^{18}$  的醇与羧酸酯化时， $\text{O}^{18}$  进入酯中而并不生成含  $\text{O}^{18}$  的水。酯化反应的机理为：



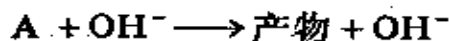


反应第一步是质子  $\text{H}^+$  与羧酸中羰基的氧原子形成钅盐，增加了羰基碳原子的正电性，使醇中氧上的未共享电子对更易和这个碳原子发生亲核反应而成键，然后失去一个分子水和  $\text{H}^+$  而生成酯。

工业上典型的酸催化水合反应有：烯烃水合生成醇，环氧乙烷水合制乙二醇，丙烯腈水合制丙烯酰胺，环氧乙烷的酸催化水合机理为：



特殊碱催化，例如酯和酰胺的水解，可用上面类似方法处理。反应的通式为：



反应速率为：

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][\text{A}] \quad (5 \cdot 1-3)$$



在任一恒定的氢氧离子浓度：

$$k_{\text{表}} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

由于水解离为氢和氢氧离子，且

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

故氢氧离子的浓度：

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

代入前式得：

$$k_{\text{表}} = k_{\text{OH}^-} \cdot K_w / [\text{H}^+]$$

取对数后得：

$$\log k_{\text{表}} = \log k_{\text{OH}^-} + \log K_w + \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{或} \quad \log k_{\text{表}} = \log k_{\text{OH}^-} - 14 + \text{pH} \quad (5 \cdot 1-4)$$

对于特殊碱催化反应， $\log k_{\text{表}}$ 对pH作图应为一一直线，其斜

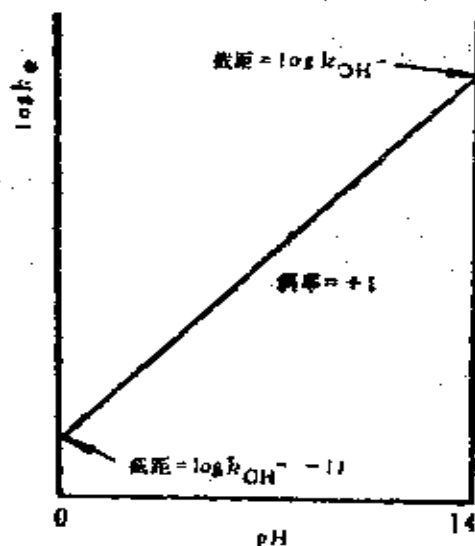
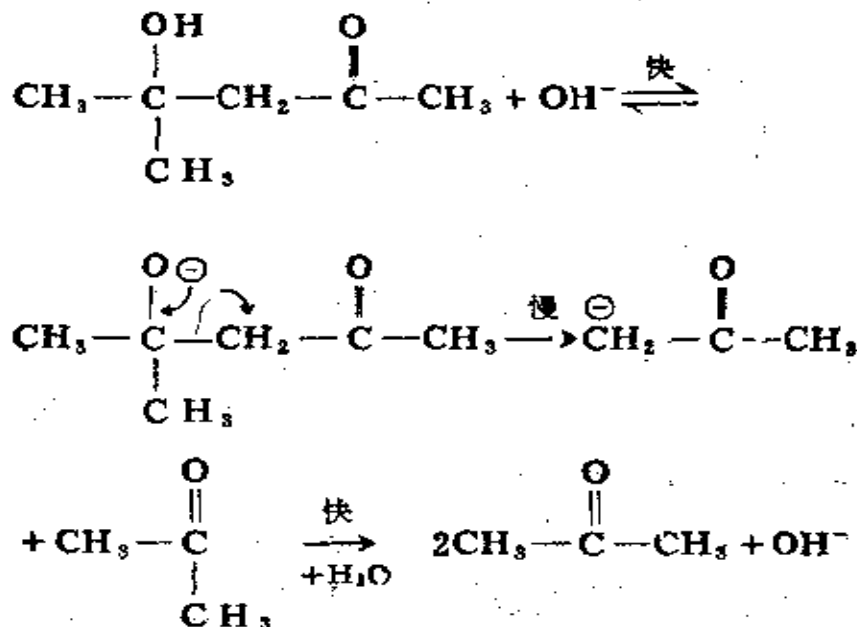


图 5-2 特殊碱催化的  $\log k_{\text{表}}$  对 pH 图

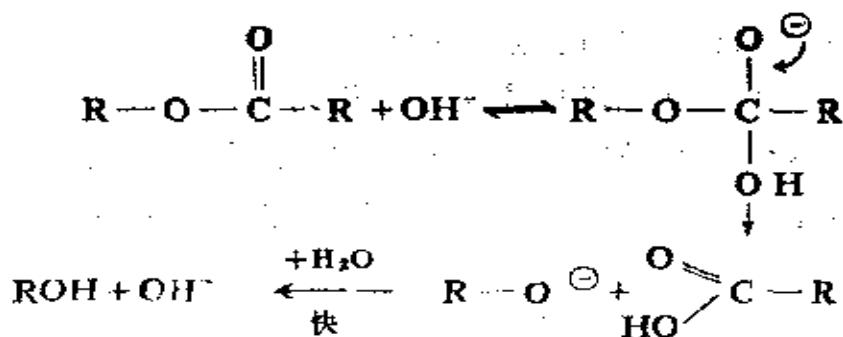
率为 +1, 在 pH = 0 时, 截距为  $\log k_{\text{OH}^-} - 14$ , 而 pH = 14 时的截距为  $\log k_{\text{OH}^-}$ , 结果如图 5-2 所示。由图看出, 碱催化系数  $k_{\text{OH}^-}$  可通过截距算得。

双丙酮醇的裂解是碱催化的一例。其反应机理为:



反应第一步是氢氧离子从醇基中夺取一质子而产生一阴离子中间物; 第二步是中间物分裂为一个丙酮分子和一个负碳离子, 这步是速率控制步骤; 第三步是负碳离子迅速地从水中获得一质子而形成第二个丙酮分子并再生出氢氧离子。

羧酸酯的水解是特殊碱催化的另一实例:



反应第一步是氢氧离子进攻缺电子羰基碳产生一个四面体的阴离子中间物。此中间物可失去氢氧离子重新转化为原来的酯也可失去烷氧基而生成羧酸。第三步是烷氧基迅速地从水中夺取质子产生氢氧离子和醇。在这个反应中，氢氧离子不是作为碱来吸取质子。但由于该反应遵从(5·1-3)式所示的速率方程，所以一般把它仍作为特殊碱催化看待。

可以把pH对特殊酸、碱催化反应速率的影响用一张图表示，如图5-3所示。图中线(a)和(b)分别表示反应只被 $H^+$ 和 $OH^-$ 催化。曲线(c)表示反应既可被酸也可被碱催化(如酯的水解)，这类反应，在中性溶液中，当 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时(25℃)，反应速率出现极小。曲线(d)表示反应除受酸碱催化外，还能自发进行。中间一段水平线就是表示反应自发进行。只有在低和高pH时酸和碱催化才明显地表现出来。这类反应的表现速率常数可表示为：

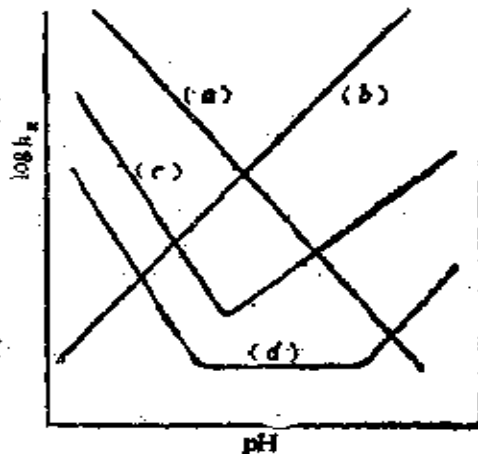
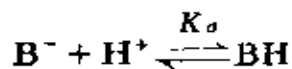


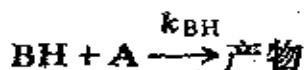
图5-3 pH对特殊酸碱催化反应速率的影响

$$k_{\text{表}} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad (5 \cdot 1 - 5)$$

式中 $k_0$ 是非催化反应的速率常数。这类反应在酸性、中性和碱性水溶液中的反应机理往往各不相同。

2. B酸和B碱催化 若B酸催化剂是一弱酸，在催化反应过程中析放出一个质子，则催化过程可表示为：





式中BH为B酸，B<sup>-</sup>是其共轭碱，K<sub>a</sub>是BH的电离常数，A是反应物，k<sub>BH</sub>是B酸催化系数，这个反应的速率取决于反应物A和B酸BH的浓度：

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_{\text{BH}}[\text{A}][\text{BH}] \quad (5.1-6)$$

B酸催化反应的速率随溶液pH改变的原因是由于BH的电离依赖于pH。将上面的速率方程用于任一pH的溶液时，式中BH的浓度必须用B的总浓度、氢离子浓度，BH的电离常数K<sub>a</sub>来表示。为此，从物料平衡得：

$$[\text{B}]_{\text{总}} = [\text{B}^-] + [\text{BH}] \quad (5.1-7)$$

由于 
$$K_a = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{BH}]}$$

将此代入(5.1-7)式，得

$$[\text{B}]_{\text{总}} = \frac{K_a[\text{BH}]}{[\text{H}^+]} + [\text{BH}]$$

或 
$$[\text{B}]_{\text{总}} = [\text{BH}] \left( \frac{K_a + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \right)$$

将此代入(5.1-6)式，得

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_{\text{BH}}[\text{A}][\text{B}]_{\text{总}} \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \right)$$

若在反应过程中pH维持不变，则反应为一级，速率常数为：

$$k_{\text{表}} = k_{\text{BH}}[\text{B}]_{\text{总}} \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \right) \quad (5.1-8)$$

在指定pH的不同[B]<sub>总</sub>浓度测定k<sub>表</sub>，并将k<sub>表</sub>对[B]<sub>总</sub>作

图，得到一条通过原点的直线，其斜率为  $k_{\text{表}}/[B]_{\text{总}}$ ，然后改变 pH，又得另一斜率值  $k_{\text{表}}/[B]_{\text{总}}$ ，将一系列的  $\log k_{\text{表}}/[B]_{\text{总}}$  对 pH 作图，结果如图 5-4 所示。

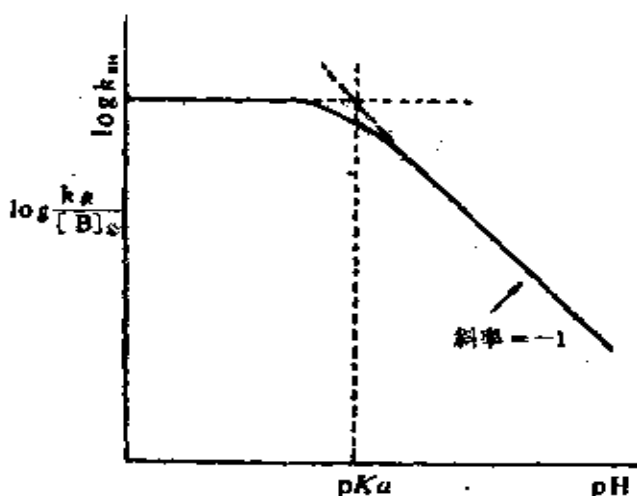


图5-4 Brönsted酸催化的  $\log k_{\text{表}}/[B]_{\text{总}}$  对 pH 关系图

当 pH 小时， $[H^+] \gg K_a$ ，(5·1-8) 式变为：

$$\frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}} = k_{\text{BH}}$$

或 
$$\log \frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}} = \log k_{\text{BH}} \quad (5·1-9)$$

因此，当 pH 值低于  $pK_a$  时，直线斜率为零，因而可从截距直接求得 B 酸催化系数  $k_{\text{BH}}$ 。

当 pH 高时， $K_a \gg [H^+]$ ，(5·1-8) 式变为：

$$\frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}} = \frac{k_{\text{BH}}}{K_a} [H^+]$$

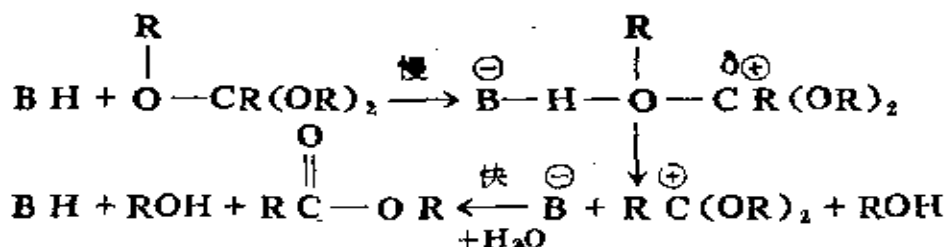
或 
$$\log \frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}} = \log k_{\text{BH}} - \log K_a - \text{pH} \quad (5·1-10)$$

因此，当 pH 值大于  $pK_a$  时，直线的斜率为  $-1$ ，两直线的交点

处为  $\text{pH} = \text{p}K_a$ 。

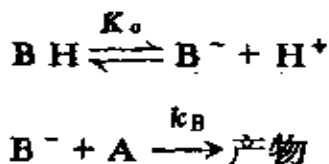
一个反应为 B 酸催化，其  $\log k$  表与 pH 间的关系具有如图 5-4 所示的形状，则可认为不存在特殊酸、碱催化作用。

许多缩醛、缩酮、原酸酯的水解是 B 酸催化反应，下面给出原酸酯水解机理：



可以认为，在缓慢的质子转移过程中同时发生碳—氧键的断裂。

B 碱是一个弱碱，在催化反应过程中能吸收质子。被 B 碱催化的反应可写成通式：



式中  $\text{B}^-$  是弱碱，BH 是共轭酸， $K_a$  是 BH 的电离常数，A 是反应物， $k_B$  是 B 碱的催化系数。反应速率为：

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_B[\text{A}][\text{B}^-] \quad (5.1-11)$$

反应速率随 pH 变化是因为  $\text{B}^-$  浓度随 pH 变化之故。式中的  $[\text{B}^-]$  要用 B 的总浓度， $\text{H}^+$  和  $K_a$  来表示。根据物料平衡：

$$[\text{B}]_{\text{总}} = [\text{B}^-] + [\text{BH}]$$

由于

$$K_a = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{[\text{BH}]}$$

$$\text{因而 } [B]_{\text{总}} = [B^-] + \frac{[B^-][H^+]}{K_a} = [B^-] \left( \frac{K_a + [H^+]}{K_a} \right)$$

$$\text{或 } [B^-] = [B]_{\text{总}} \left( \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right)$$

将上式代入 (5·1-11) 式, 得

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_B [A] [B]_{\text{总}} \left( \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right)$$

若反应过程中 pH 保持不变, 则反应为一级。表观速率常数

$$k_{\text{表}} = k_B [B]_{\text{总}} \left( \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right) \quad (5·1-12)$$

将实验测得的  $\log k_{\text{表}}/[B]_{\text{总}}$  对 pH 作图, 结果如图 5-5 所示。

当 pH 高时,  $[H^+] \ll K_a$ , 上式变为:

$$\log \frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}} = \log k_B \quad (5·1-13)$$

因此, 当 pH 值高于  $pK_a$  时, 直线斜率为零, 即是一水平线, 将直线外延至纵坐标便得 B 碱催化系数  $k_B$ ,

当 pH 小时,  $[H^+] \gg K_a$ , (5·1-12) 式变为:

$$\log \frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}} = \log k_B + \log K_a + \text{pH} \quad (5·1-14)$$

因此, 当 pH 小于  $pK_a$  时, 直线的斜率为 +1。两条直线的交点处为  $\text{pH} = pK_a$ 。

一个反应被 B 碱催化, 其  $\log k_{\text{表}}$  与 pH 间的关系具有如图

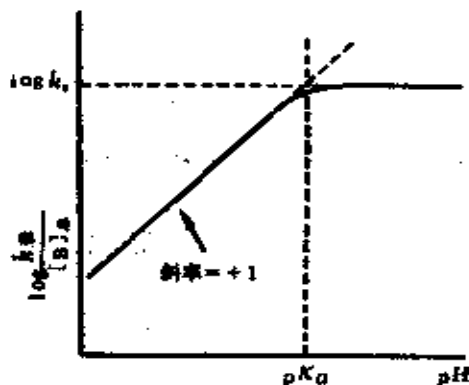
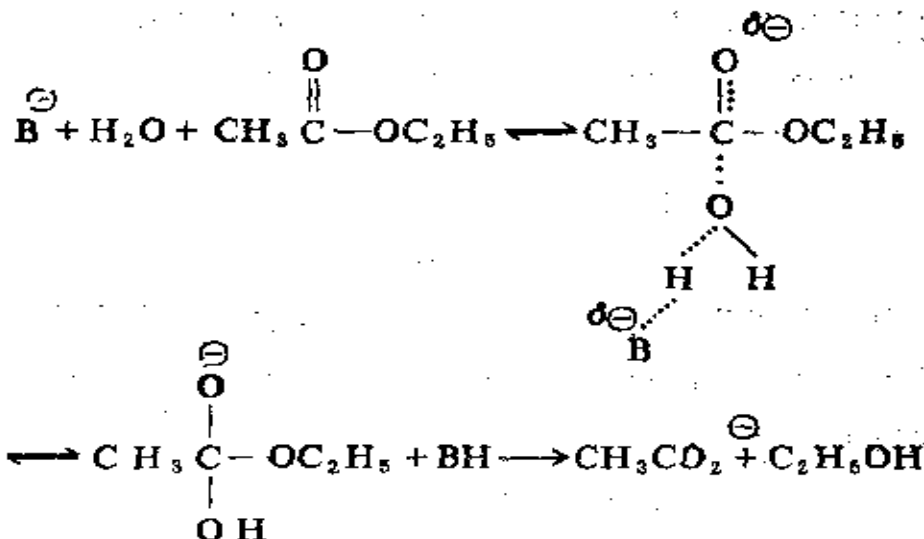


图5-5 Bionsted碱催化的

$\log \frac{k_{\text{表}}}{[B]_{\text{总}}}$  对 pH 关系图

5-5所示的形状，则可认为特殊酸、碱不起催化作用。

乙酸乙酯水解是 B 碱催化的一例，其反应机理为：



广义碱  $\text{B}^-$  从水分子中获得一质子，同时水分子中的氧与酯中的羰基碳形成一个键，产生的四面体中间物再转化为反应物或分解成产物。

3. 酸、碱催化系数 上面分别讨论了各种类型的酸、碱催化的表观速率常数与 pH 的依赖关系。实际上，一个反应可能同时被特殊酸、碱和 B 酸、B 碱所催化，因此，速率方程中应包括各种催化系数：

$$\begin{aligned}
 \frac{-d[\text{A}]}{dt} = & \left( k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_0 \right. \\
 & \left. + k_{\text{BH}}[\text{BH}] + k_{\text{B}^-}[\text{B}^-] \right) [\text{A}]
 \end{aligned}$$

或  $k_{\text{表}} = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + k_0$

$$+ k_{\text{BH}}[\text{BH}] + k_{\text{B}^-}[\text{B}^-] \quad (5-1-15)$$

式中  $k_0$  为非催化反应的速率常数。由上式看出，所谓特殊酸催化，只是指氢离子的催化系数  $k_{\text{H}^+}$  比其它催化系数大得多，因



而反应的表观速率常数可表示为:

$$k_{\text{表}} \approx k_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$$

对特殊碱和 B 酸、B 碱催化也可用同样方式表示。

B 酸、B 碱催化作用是通过在醋酸盐溶液中丙酮碘化反应动力学的研究而首次建立的。实验结果表明，反应速率正比于丙酮浓度，速率方程为:

$$r = k[\text{丙酮}]$$

式中  $k$  是实验测定的一级反应速率常数，其值随缓冲溶液组成的不同而改变，符合 (5·1-15) 式所示的关系。 $k$  包含五项，在 25℃，测得:

$$k_0 = 4.6 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{H}^+} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_{\text{OH}^-} = 0.25 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1};$$

$$k_{\text{BH}} = 8.3 \times 10^{-8} \text{ l} \cdot \text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_{\text{B}^-} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ l} \cdot \text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$\text{H}^+$  的催化系数  $k_{\text{H}^+}$  比 B 酸 BH 的催化系数  $k_{\text{BH}}$  大得多。而  $\text{OH}^-$  的催化系数  $k_{\text{OH}^-}$  比  $\text{B}^-$  的催化系数  $k_{\text{B}^-}$  大得多，因此，在水溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的催化效应占压倒优势。B 酸、B 碱催化实验必须在缓冲溶液中进行，因为缓冲溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  浓度能得到准确控制。

硝酰胺  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  的分解是 B 碱催化的一例。曾在醋酸-醋酸钠缓冲溶液中做了一系列实验。此缓冲溶液中的氢氧离子浓度可略去不计。观察到的反应速率与氢离子或醋酸分子的浓度无关，而与醋酸根 ( $\text{Ac}^-$ ) 离子的浓度呈线性变化。所以该反应被  $\text{Ac}^-$  离子，即 B 碱催化。测得的醋酸根的催化系数  $k_{\text{Ac}^-}$  示于表 5-3。

表5-3 硝酰胺的碱催化

碱催化剂	共轭酸	酸电离常数(25℃) (mol·l <sup>-1</sup> )	催化系数(25℃) l·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup>
氢氧离子	水	$1.0 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^6$
醋酸盐	醋酸	$1.8 \times 10^{-5}$	0.504
氯醋酸盐	氯醋酸	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$
二氯醋酸盐	二氯醋酸	$5.0 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-4}$

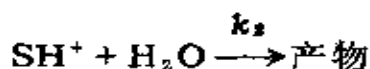
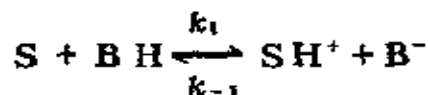
表中数据说明，氢氧离子具有最高的催化效果。只有在酸性溶液中氢氧离子浓度才能降到非常低，这时才观察到B碱催化。

4. 均相酸、碱催化机理 由上面列举的反应机理看出，均相酸、碱催化一般以离子型机理进行，即酸、碱催化剂与反应物作用形成正碳离子或负碳离子的中间化合物，而此中间化合物与另一反应物作用（或本身分解）生成产物并释放出催化剂。其中，以包含质子转移步骤为其特征。所以一些有质子转移的反应，如水合和脱水，酯化与水解，烷基化和脱烷基等反应，往往都可以用酸、碱催化。

在这个反应机理中，质子转移往往是相当快的过程。这是由于质子不带电子，因而不存在电子结构或几何结构，这就意味着质子的定向运动不受空间效应限制，容易在适当的位置进攻反应物分子，质子不存在电子壳还意味着它的半径往往比任何其它阳离子小  $10^6$  倍，当质子与反应物分子接近时不发生电子云之间的相互排斥作用，容易极化与它接近的分子，因而有利于新键的形成。因此，当反应物分子含有容易接受质子的原子（如N，O等）或基团时，便形成不稳定的阳离子活化中间

物。若催化剂是B碱，则反应物必定是容易给出质子的化合物，此时形成阴离子的活化中间物。

一个反应，在不同场合，可以是B酸催化，也可以是特殊酸催化。例如，假定反应物S被B酸催化的机理是：



当反应达平衡时， $SH^+$ 的形成速率必等于其消失速率，因此有：

$$k_1[S][BH] = k_{-1}[SH^+][B^-] + k_2[SH^+]$$

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][BH]}{k_{-1}[B^-] + k_2} \quad (5.1-16)$$

考虑两种极限情况：

(1) 若 $k_2 \gg k_{-1}[B^-]$ ，即产物的生成速率远大于 $SH^+$ 去质子的速率，则上式变为：

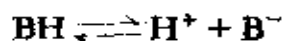
$$[SH^+] = k_1[S][BH]/k_2$$

此时反应只被B酸BH催化。反应速率正比于 $[SH^+]$ ，因而正比于 $[S]$ 和 $[BH]$ 。

(2) 若 $k_2 \ll k_{-1}[B^-]$ ，则(5.1-16)变为：

$$[SH^+] = \frac{k_1[B][BH]}{k_{-1}[B^-]}$$

但酸BH有一个可逆电离平衡存在：



电离平衡常数为：

$$K_0 = [H^+][B^-]/[BH]$$

因而  $[SH^+] = k_1[S][H^+]/k_{-1}K_a$

在此情况下，反应只被特殊酸催化，即使溶液中存在着不同的BH和B<sup>-1</sup>，反应速率也严格地正比于[H<sup>+</sup>]。

5. Brönsted 规则 在酸催化中，反应的第一步是反应物得到质子，所以可以期望酸催化剂的活性应该与其失去质子的能力或者说是与酸的强度有关。Brönsted 用实验证实了这个想法，他得出，对一个给定的反应，酸的催化系数与其电离常数间有对应关系存在，即催化系数的对数与酸电离常数的对数呈线性关系，可用方程式表示为：

$$\log k_a = C_0 - a \log K_a = C_0 - a pK_a \quad (5-1-17)$$

式中K<sub>a</sub>为酸催化系数，K<sub>a</sub>为酸电离常数，C<sub>0</sub>和α为常数，其值取决于反应种类和反应条件。logk<sub>a</sub>与pK<sub>a</sub>的线性关系如图5-6

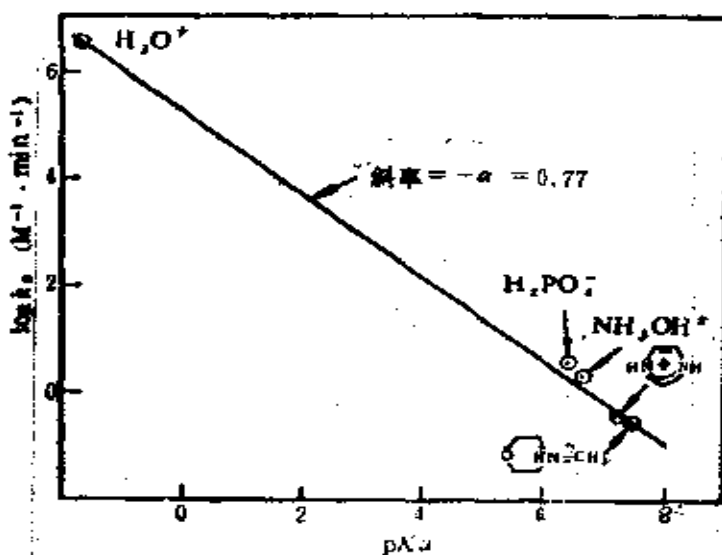


图5-8 对氯苯甲醛脲酸催化的logk<sub>a</sub>对logK<sub>a</sub>图

所示[2]。直线的斜率为-α，α值可从0变到1，α值很小，表示反应对催化剂的酸强度(pK<sub>a</sub>)不敏感，此时任何一种酸都是优良的质子给予者，而与其强度(pK<sub>a</sub>)无关；反之，α值接

近于1，表明反应对催化剂的酸强度很敏感，只有强酸（即特殊酸）才能催化反应。

同样，被碱催化的反应，服从下式所示关系：

$$\log k_b = C_b - \beta \log K_a = C_b + \beta pK_a \quad (5.1-18)$$

式中 $k_b$ 为碱催化系数， $C_b$ 和 $\beta$ 为常数，其值取决于反应种类和反应条件，线性关系如图5-7所示。 $\beta$ 值可以从0变到1， $\beta$ 值表征着反应对催化剂的碱强度的敏感性， $\beta$ 很小，表示任何一种碱都是优良的质子接受体； $\beta$ 接近于1，表示只有最强的碱（特殊碱）才能催化反应。

硝酰胺在水中的分解是典型的碱催化反应，可用特殊碱 $\text{OH}^-$ 作催化剂： $\text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NHNO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ； $\text{NHNO}_2^- \longrightarrow$

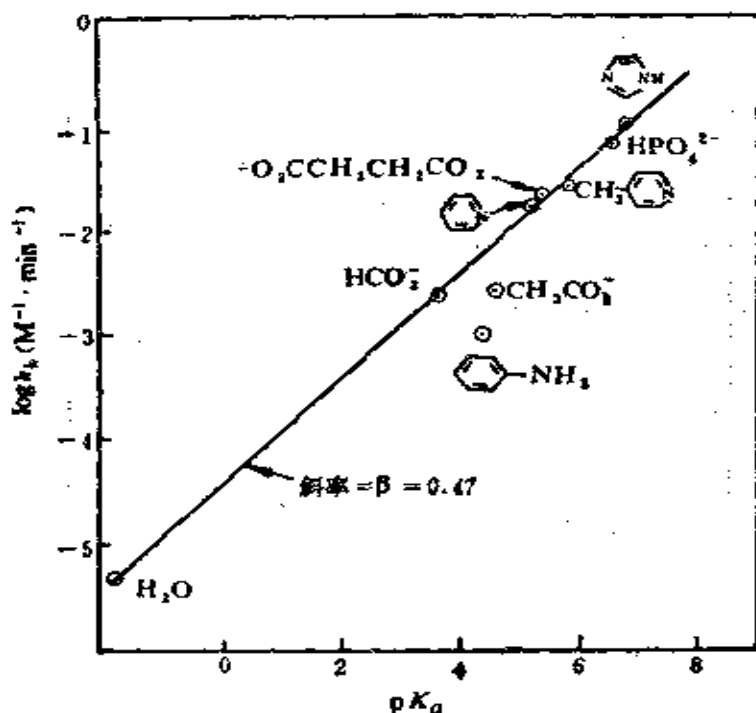


图5-7 乙基二氯醋酸酯水解的 $\log k_b$ 对 $\log K_a$ 图

$N_2O + OH^-$ , 也可以用 B 碱  $Ac^-$  作催化剂。实验数据可用下式关联:

$$\log k_B = -19.15 - 0.93 \log K_a$$

由于  $\beta$  接近于 1, 所以在一般情况下, 反应只被特殊碱 ( $OH^-$ ) 催化, 此结论与表 5-3 中所示的实验结果一致。

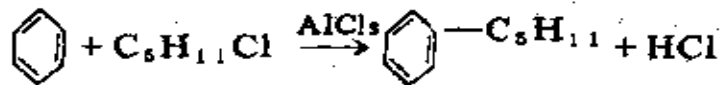
Brönsted 规则是从大量均相酸碱催化反应中总结得出的, 因而具有较大的适用性。对于一个指定的反应, 可以先用几个催化剂求出常数  $C_a$  (或  $C_b$ ) 和  $\alpha$  (或  $\beta$ ), 然后利用得到的公式, 从任意催化剂的  $K_a$  (或  $K_b$ ) 算出表征反应活性的  $k_a$  (或  $k_b$ ) 值, 从而为选择酸、碱催化剂提供参考。

上面讨论都只适用于稀溶液, 若是浓溶液则要引进酸强度  $H_0$  的概念。

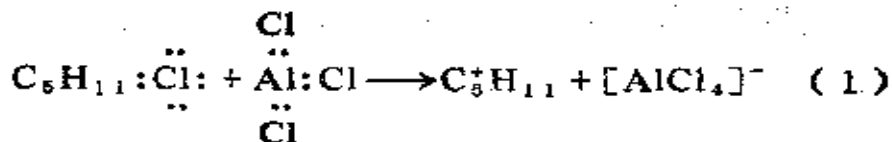
6. Lewis 酸催化作用 定义凡能接受电子对的物质为 Lewis 酸, 简称 L 酸。因此, 如分子型的  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$  等, 离子型的  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Fe^{2+}$  等都属于 L 酸。

对于 L 酸催化剂, 由于酸强度和共价键的复杂性, 至今还未能建立类似 Brönsted 的关系式来预测催化剂的活性。

L 酸催化的反应也属于离子型反应机理, 著名的 Friedel-Crafts 反应就是一例:



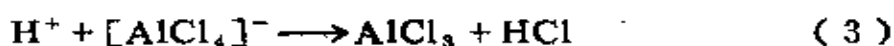
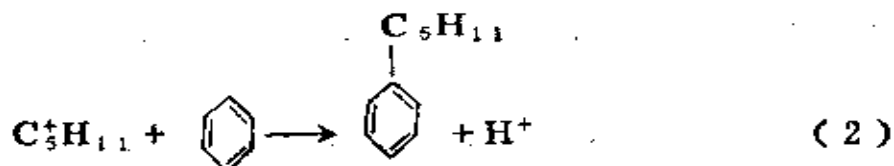
反应机理为:



卤代烃

L 酸

正碳离子



步骤(3)是L酸与授质子分子HCl作用产生强酸(H<sup>+</sup>)的过程,利用这个性质可制成酸强度很高的介质。无授质子分子时,L酸在催化反应中几乎起不了重要作用。

**(二) 多相酸、碱催化** 多相酸碱催化剂主要是固体酸、碱,大致上是三类物质:一是附在载体上的酸碱,如乙烯水合用的磷酸-硅酸铝;二是一些难还原的,不变价的氧化物和它们的混合物,常用的有氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),硅胶(SiO<sub>2</sub>),天然和人工合成的硅酸铝(SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),分子筛等,它们被用来催化下列反应:脱水和水合,同分异构化,裂化,烷基化,聚合,氢转移等;三是无机盐,如硫酸盐,硝酸盐,碳酸盐等。

在这里只讨论应用较广的固体氧化物酸、碱催化剂。

固体酸、碱是指具有B酸(或L酸),B碱(或L碱)的固体物质。固体酸碱中心与均相催化中酸碱中心在本质上是一致的,因而具有共同之点,即反应都按正碳离子或负碳离子机理进行。不同之处是,均相酸碱催化剂活性中心分布均匀,而固体酸碱催化剂其表面往往不均一,表面上不但可以具有不同强度的酸中心,有时还同时具有酸中心和碱中心。给研究工作带来不少困难。

这类氧化物的基本特征是体内无可迁移的电荷,多呈无定形或微晶体状态。只有表面上的某种结构形态的酸中心(或碱

中心)才能起活性中心的作用,活性中心之间由于相距较远,其相互作用往往可忽略不计。

对稀溶液中的均相酸碱催化,我们用 pH 来量度溶液的酸度,当讨论浓溶液或固体的酸强度时要引进一个新量度函数  $H_0$ ,并称它为 Hammett 函数。酸强度对特殊酸来说是指在溶液中解离出氢离子的能力,对 B 酸来说是指给出质子的能力,对 L 酸来说是指接受电子对的能力。

通常用不同指示剂开始变色来衡量酸强度,例如当碱指示剂 B 与固体表面的酸中心  $H^+$  起作用,形成共轭酸  $BH^+$  时,共轭酸的解离平衡为:



$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} = \frac{c_B \gamma_B \cdot a_{H^+}}{c_{BH^+} \cdot \gamma_{BH^+}}$$

式中  $a$  表示活度,  $\gamma$  表示活度系数。对上式取对数,得

$$\log K_a = \log \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}}$$

$$\text{或} \quad -\log \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = -\log K_a + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (5-1-19)$$

$$\text{定义} \quad H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \quad (5-1-20)$$

于是 (5-1-19) 式变为:

$$\begin{aligned} H_0 &= -\log K_a + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}} \\ &= pK_a + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}} \end{aligned} \quad (5-1-21)$$



从 (5·1-20) 和 (5·1-21) 两式看出, 若  $H_0$  愈小, 则  $\frac{a_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$  愈大, 同时  $\frac{c_{BH^+}}{c_B}$  也愈大, 也就是固体表面给出质子, 使 B 转化为  $BH^+$  的能力愈大, 即酸强度愈强, 故又称  $H_0$  为酸强度函数。

在稀溶液中,  $\gamma_{BH^+} \approx \gamma_B$ ,  $c_{H^+} \approx a_{H^+}$ , 则 (5·1-20) 可写成

$$H_0 = -\log c_{H^+} = \text{pH}$$

即在稀溶液中  $H_0$  就等于 pH。

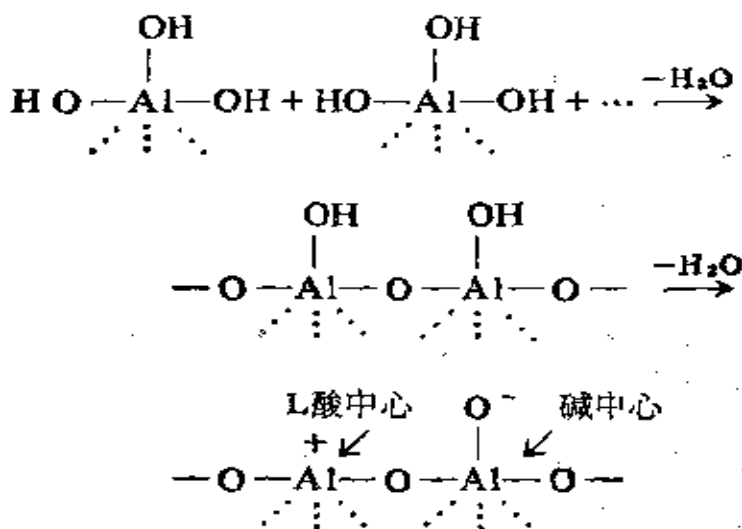
当滴定到等当点时,  $c_{BH^+} = c_B$ , 从 (5·1-21) 式看出, 此时  $H_0 = \text{p}K_a$ , 因此, 可以从指示剂的  $\text{p}K_a$  得到固体酸强度  $H_0$ 。

实验结果表明, 固体酸中心的种类 (B 酸或 L 酸), 酸度 (单位重量或单位表面所具有的酸量), 酸强度及其分布直接影响催化剂的活性和选择性。酸所属的种类可用化学、光谱、色谱等方法鉴定; 固体表面的酸度和酸强度则可用化学吸附法或容量滴定法测定。大量实验表明, 固体表面存在的各种强度不同的 B 酸和 L 酸, 其作用在于对反应物分子给出质子或接受反应物的电子, 从而形成活泼的正碳离子, 并进一步分解为产物。

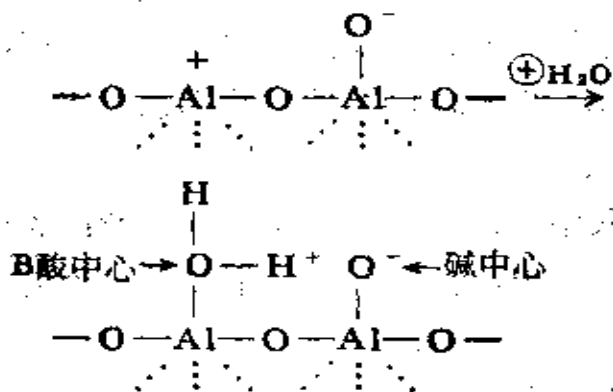
氧化铝、硅酸铝, 分子筛是固体酸催化剂中最重要的三种, 下面分别讨论它们的结构, 酸碱活性中心的本质及其催化活性。

1. 氧化铝 [4] 常用氧化铝作载体、脱水催化剂和吸附剂, 虽然它有 9 种变体, 但有催化活性的只是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是由铝酸钠在  $60\sim 80^\circ\text{C}$  水解, 得到三水合氧化铝, 然后在  $400\sim 500^\circ\text{C}$  下焙烧制成。

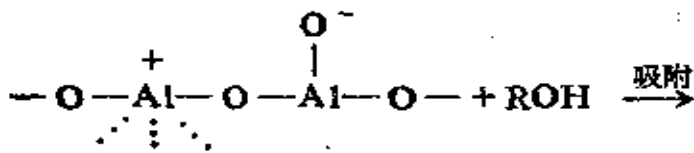
氧化铝水合物在焙烧脱水过程中形成 L 酸中心和碱中心, 大致过程为:

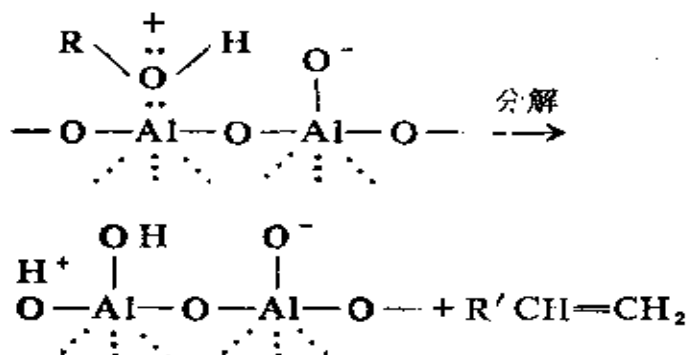


但上述 L 酸中心很易吸水转变为 B 酸中心



这就表明，氧化铝表面有 L 酸中心，B 酸中心，还有碱中心，但根据氨在氧化铝上化学吸附的实验结果表明，B 酸很少，所以表面酸中心主要是 L 酸，碱中心也很弱。由于活性中心是 L 酸，所以具有强烈吸引亲核试剂的能力，如醇在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的脱水过程为：





2. 硅酸铝 硅酸铝作为固体酸催化剂大量用于催化裂化, 烷基化, 异构化, 聚合等反应中, 又常用作载体, 是石油炼制工业中消耗量最大的催化剂。

硅酸铝是由 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成的混合氧化物, 工业用的合成硅酸铝, 其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量在10~15%或20~30%之间, 硅酸铝的表面酸性比单组分 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的酸性都强, 因而催化活性也比 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 好。

(1) 硅酸铝的酸中心。 一般认为, 硅酸铝表面存在B酸和L酸两种类型的酸中心。表面酸性中心的出现与硅酸铝的结构有关。硅酸铝是由 $\text{SiO}_4$ 四面体与 $\text{AlO}_4$ 四面体通过氧原子联接而成。在硅氧四面体中Si是4价, 在铝氧四面体中Al是3价, Al取代硅氧四面体中Si的位置后, 为了保持电中性, 这个铝必须带一个负电荷, 于是就需要一个质子来中和过剩的负电荷, 从而在硅酸铝的结构中形成B酸中心, 而暴露在表面配位不足的铝, 则起L酸中心的作用, 如图5-8所示。

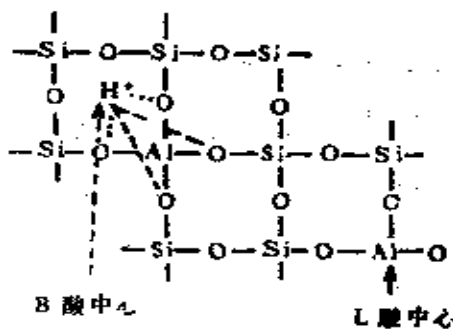


图5-8 硅酸铝表面的B酸中心和L酸中心

L 酸和 B 酸中心可通过化学吸附碱（如吡啶<sup>[5]</sup>和氨<sup>[5]</sup>）时红外吸收光谱的研究加以鉴别。这些物质在 L 酸中心形成配位键，而在 B 酸中心形成离子，因而在红外光谱上出现两类吸收峰。例如，在 L 酸中心被吸附的氨和 B 酸中心被吸附的  $\text{NH}_4^+$ ，分别对应的吸收峰是  $1620$  和  $1432\text{cm}^{-1}$ ，这证明了在硅酸铝上同时存在 B 酸和 L 酸中心。

Basila 和 Kantner<sup>[6]</sup> 还测得了不同牌号的硅酸铝催化剂上 L 酸和 B 酸中心的比值，结果如表 5-4 所示。

表5-4 不同牌号的硅酸铝上L酸和B酸中心的分布

催化剂牌号	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$S_g$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	LPY/BPY
A	25	430	6.0
F-125	15	352	3.8
S-90	12	421	4.2
S-36	12	157	2.9

表中 LPY/BPY 表示吡啶吸附在 L 酸中心与吸附在 B 酸中心之比值，其值随制备方法（主要是处理温度）和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的不同而异（由 3 变至 6）。

由催化反应的研究也可得出硅酸铝催化剂存在两类酸中心的结论。实验表明，裂化反应，聚合和氢转移反应主要在 B 酸中心进行，而烯烃异构化和芳烃烷基化反应，则在两类中心都可进行。如果用碱金属使硅酸铝选择性中毒，则裂化和聚合的催化活性丧失，而异构化和烷基化反应仍可进行，这也证明了有两种酸中心存在。

当加热至高温时， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面脱水，B 酸中心定量

地转化为L酸中心，加水后又可逆地变为B酸中心，如图5-9所示，经高温处理，表面上L酸中心占优势〔7〕。

硅酸铝的酸度与其组成密切相关。图5-10表明，总酸度和L酸酸度随 $\text{SiO}_2$ 含量的增加而下降，两者相比，L酸酸度下降更快，当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量在30%左右时，B酸酸度出现极大。

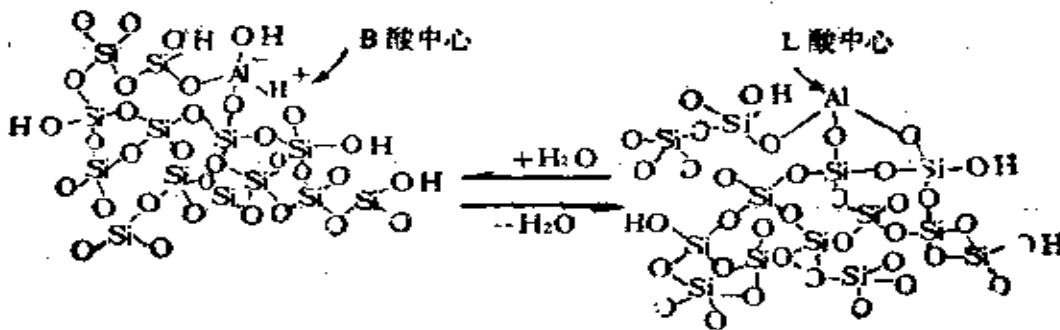


图5-9 硅酸铝经高温脱水，B酸中心转化为L酸中心

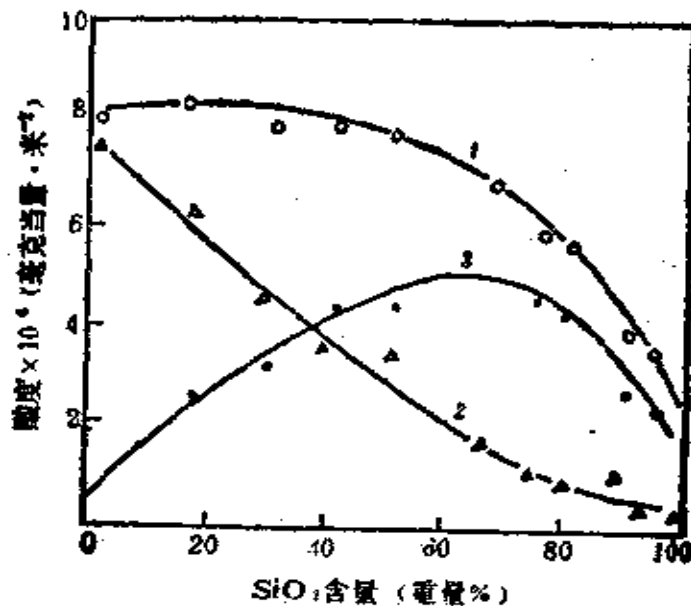


图5-10 硅酸铝的酸度与 $\text{SiO}_2$ 含量间的关系

1. 总酸度 ( $H_c \leq +1.5$ ) ; 2. L酸酸度; 3. B酸酸度

上述的结果与下面事实一致：纯 $\text{SiO}_2$ 没有B酸和L酸中心，对催化裂化不显示活性；而 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有活性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面酸中心主要是L酸，Hall [8]的工作表明，它对裂化有很强的活性，但很快失活，这就表明，B酸的存在对维持活性是必需的。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面酸性与催化活性间有一定关联，图5-11表明，异丁烷的裂解活性与L酸中心浓度呈线性关系，此图说明，L酸中心对从异丁烷中夺取一个负氢离子而诱发裂解反应来讲是必需的。

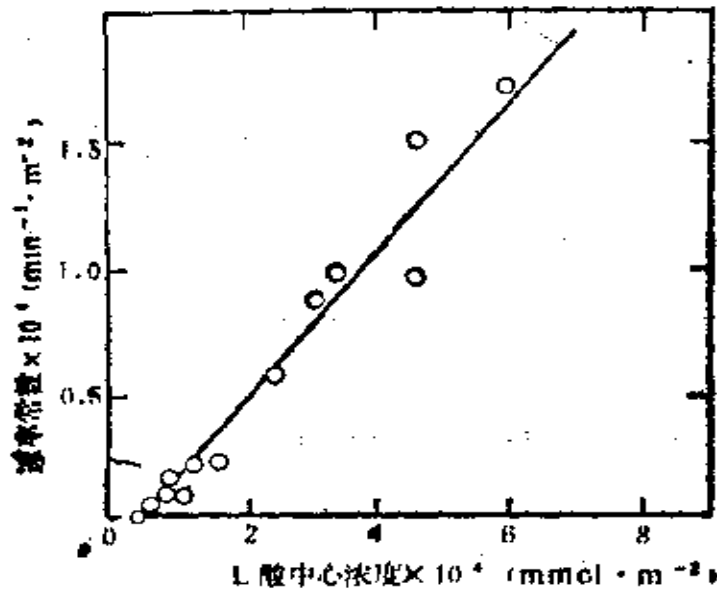


图5-11 在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上异丁烷裂解活性与L酸中心浓度间的关系

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的B酸中心浓度与邻二甲苯异构化活性间的关系如图5-12所示 [9]，B酸浓度是通过吡啶吸附在B酸中心的红外吸收谱带强度测得。此结果证实了邻二甲苯异构化是通过芳香环的质子化形成正碳离子的反应机理进行。

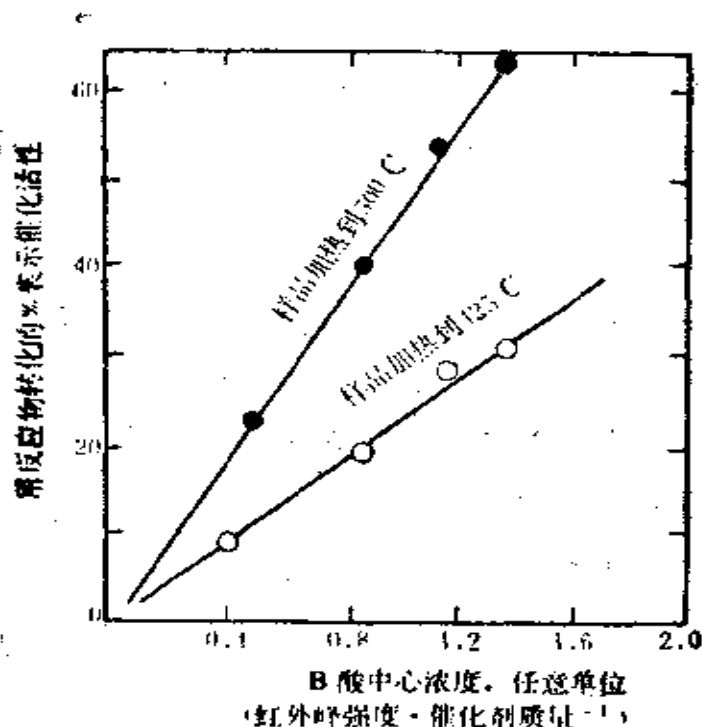


图5-12 邻二甲苯异构化活性与B酸中心浓度间的关系

(2) Thomas规则。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是混合氧化物酸性催化剂中最重要的一个代表。属于这一类的还有SiO<sub>2</sub>-MgO, TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Thomas认为：“金属氧化物中加入价数不同或配位数不同的其它氧化物，同晶取代的结果产生了酸性中心结构”。有两种情况：

① 正离子的配位数相同而价数不同：

SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si: 4价, 配位数 4 Al: 3价, 配位数 4	SiO <sub>2</sub> -MgO Si: 4价, 配位数 4 Mg: 2价, 配位数 4
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---Si---O---Al---O---Si---} \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---Si---O---Mg}^{2+}\text{---O---Si---} \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$

上述平面结构中的铝氧四面体的Al和镁氧四面体的Mg都是酸性活性中心，前者为负1价，后者为负2价，可分别结合1个和2个质子，因而 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸度低而酸强度高， $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 酸度高而酸强度弱。

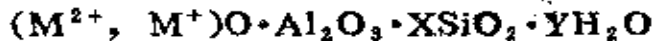
② 正离子的价数相同，但配位数不同：

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Al: 3价, 配位数 6 B: 3价, 配位数 4	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ Si: 4价, 配位数 4 Zr: 4价, 配位数 8

上述平面结构中的Al和Zr都是酸性活性中心，可分别结合3个和4个质子，因而后者的酸度比前者高。

根据Thomas规则可以理解，由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 只有配位数为6的铝原子，所以没有酸性，而在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构中，既有配位数为6的铝原子，也有配位数为4的铝原子，这和价数相同而配位数不同的两种氧化物相结合一样，故而产生了酸性。所以作为酸性催化剂使用的只能是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而不可能是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

3. 分子筛<sup>[10]</sup> 分子筛是一种合成的结晶硅铝酸盐，又称人造沸石。通常，将分子筛的化学组成经验式表示为：



式中  $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \dots$  根据 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值不同，所得的笼形结构亦不同。因此有“X型分子筛”，“Y型分子筛”和“丝光沸石”等之分。现将几种



常用的分子筛的化学组成经验式对比于下:

4 A 分子筛	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
13X 分子筛	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$
Y型分子筛	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
丝光沸石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$

由上看出, 不同类型分子筛主要是由于其组成中 $\text{SiO}_2$ 含量不同。

(1) 分子筛的晶体结构: 普通硅铝催化剂的微孔结构为无定型, 即其中的空穴和孔径大小很不均匀, 不是一种有规则的晶体。分子筛则是一种有规则的晶体结构, 它的空穴直径大小均匀, 好象是一定规格的筛子。例如 5 A 分子筛的孔穴直径大约是 5.2 Å, 只能吸附正构烷烃 (分子的截面直径 4.6 Å) 而不能吸附分子直径较大的异构烷烃 (大于 6.6 Å)。因此, 分子筛对反应分子按直径大小加以筛选分离, “分子筛” 的名称便由此而来。分子筛中的金属元素可以用离子交换的方法被其它金属置换, 这时空穴的大小也发生改变。

分子筛的基本结构单元与无定型硅酸铝相同, 均是由 $\text{SiO}_4$ 四面体和 $\text{AlO}_4$ 四面体构成。硅氧四面体的结构如图 4-13 所示。平面结构为:

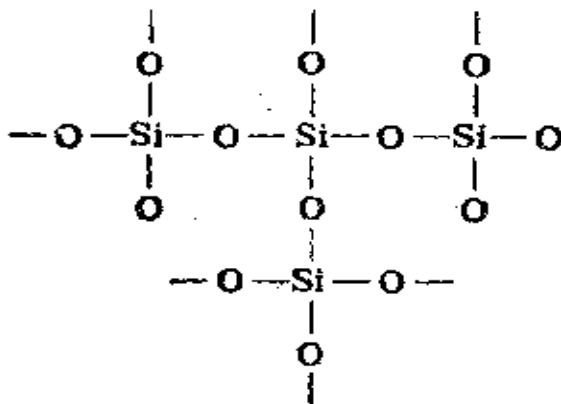
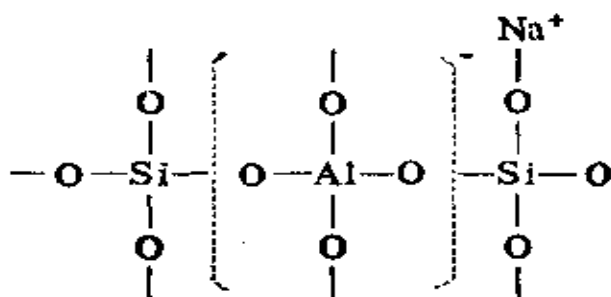


图 5-13 硅氧四面体

联接四面体的氧原子称为氧桥。

由于铝为3价金属，所以在铝氧四面体中，氧原子的一个价没有得到饱和，因此整个铝氧四面体带有负电，需由附近带正电的阳离子来中和，沸石中的碱金属和碱土金属就是起这种作用。如：



氧桥可以把硅氧四面体和铝氧四面体按一定方式联接成由4个四面体形成的四元环，6个四面体形成的六元环以及按类似方式联成的八元环和十二元环等。如图5-14所示。

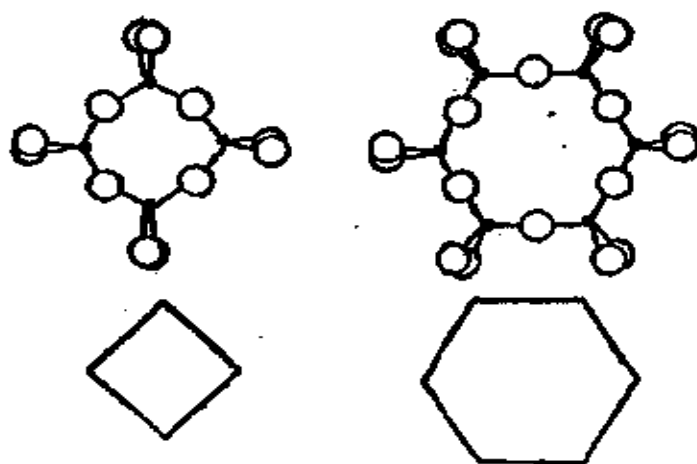


图5-14 四元环和六元环

环的大小决定了分子筛孔径的大小。如把各种环近似看成圆形，其直径称为孔径，则各种环的孔径如下所示：

环	四元环	六元环	八元环	十二元环
孔径 (Å)	1~1.65	2.2~2.4	4.2~4.5	8~9

6个四元环和8个六元环组成1个立方八面体，它是A型，八面沸石型（X型和Y型都是八面沸石型）的结构单元。因为它的形状象笼子，故又称它为削角八面体笼子。它是由八面体削去顶角而形成，其过程可形象地示于图5-15。图中的八面体上下各有4个正三角面，即共有8个面六个顶角，若各在离顶点的三分之一处削去6个顶角，则在每个削去顶角的地方形成1个正四角面，原来的三角面都变成正六角面，结果就成为削角八面体。这个削角八面体共有6个四角面，24个顶点，这便是立方八面体的结构。用四元环代替削角八面体的四角面，而用六元环代替六角面，于是每个顶角上就都有1个硅（或铝）原子，每条棱上都有1个氧原子，而当中是空的，这样形成的结构单元叫 $\beta$ 笼，其有效直径为 $6.6\text{Å}$ ，有效体积为 $160\text{Å}^3$ 。

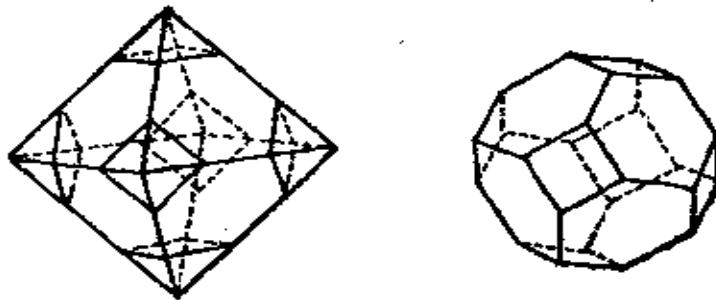


图5-15 八面体和削角八面体

由削角八面体的 $\beta$ 笼子可进一步组成A型、X型和Y型分子筛。A型沸石的结构类似于氯化钠的晶体结构。其排列情况如图5-16所示。若将氯化钠晶格中的钠离子和氯离子全部换成

$\beta$ 笼，并且相邻的两个 $\beta$ 笼之间通过四元环用4个氧桥相互联结起来，这样就得到了A型沸石的晶体结构，如图5-17所示。由图看出，8个 $\beta$ 笼子相互联结后，在它们当中又形成了一个大笼子，叫 $\alpha$ 笼。其有效直径为 $11.4\text{\AA}$ ，有效体积为 $760\text{\AA}^3$ 。 $\alpha$ 笼与 $\beta$ 笼之间互相沟通，形成A型分子筛的孔道，孔道最狭窄的部分是由八元环围成，直径为 $4.2\text{\AA}$ ，这就是 $4\text{\AA}$ 分子筛的孔径。

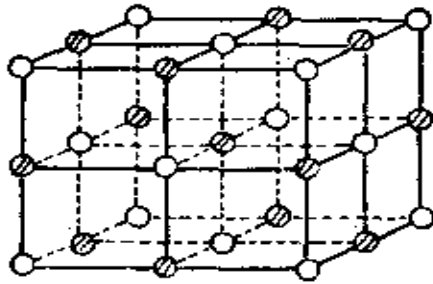


图5-16 氯化钠的晶体结构



图5-17 A型沸石的晶体结构

X型和Y型沸石的结构单元也是 $\beta$ 笼，其排列情况与金刚石的结构类似。如图5-18所示。如果以 $\beta$ 笼代替金刚石结构中

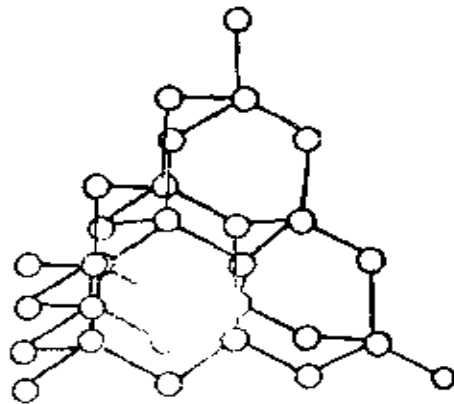


图5-18 金刚石的晶体结构

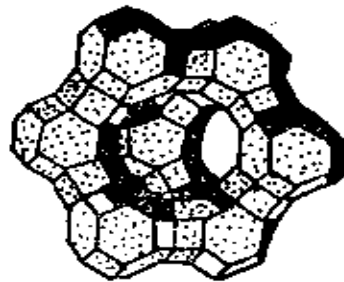


图5-19 八面沸石(X和Y型)的晶体结构

的碳原子，且相邻的两个 $\beta$ 笼之间通过六元环用6个氧桥相互联结，(每个 $\beta$ 笼皆以其8个六元环中的4个按四面体的方向与其它 $\beta$ 笼联结)，这样就形成了八面沸石型的晶体结构，如图5-19所示。由图看出， $\beta$ 笼按这种方式联结时，又形成两种笼形结构，一种是六元环用氧桥相互联结时形成的六角柱笼，另一种是由 $\beta$ 笼和六角柱笼围成的大笼叫八面沸石笼，其平均有效直径为 $12.5\text{\AA}$ ，体积为 $850\text{\AA}^3$ 。这些八面沸石笼互相沟通，构成X型或Y型的孔道，孔道最狭窄处是由12元环围成，故其平均有效直径为 $8\sim 9\text{\AA}$ 。这就是X型和Y型分子筛的孔径。

X型和Y型分子筛的晶体结构完全相同，区别在于硅铝比不同。

丝光沸石的结构与A型和八面沸石型有些不同。它含有大量的五元环，这些五元环成对地联结在一起，每一对通过氧桥与另一对联结，在联结处形成四元环，如图5-20所示。进一步相联结，就形成图5-21所示的层形（只画出某一层），层中有八元

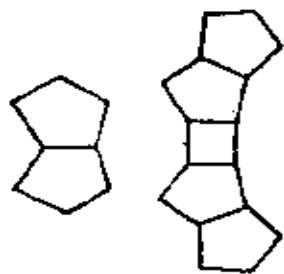


图5-20 丝光沸石中的双五元环及其联结方式

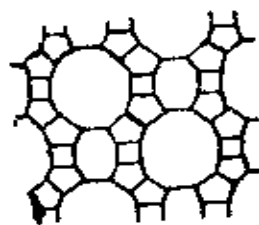


图5-21 丝光沸石结构

环和十二元环，十二元环呈椭圆形，长直径约为 $7\text{\AA}$ ，短直径约为 $5.0\text{\AA}$ ，平均孔径约为 $6.6\text{\AA}$ 。这就是丝光沸石的主孔道。主孔道之间也有小孔道相互沟通，但这些小孔道的孔径很小

(约 $2.8\text{Å}$ ),一般分子进不去,只能在主孔道出入,所以丝光沸石和A型、X型、Y型分子筛的笼形孔穴有很大不同。

分子筛的晶体结构可用X-射线衍射法确定。下面列出几种常用分子筛的组成和结构情况:

名称	单位晶胞化学式	晶系	晶胞常数 $a$	孔直径
4A分子筛	$6\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	立方	$12.32\text{Å}$	4
13X分子筛	$43\text{Na}_2\text{O}\cdot 43\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 106\text{SiO}_2\cdot 264\text{H}_2\text{O}$	立方	$24.9\text{Å}$	9
Y型分子筛	$28\text{Na}_2\text{O}\cdot 28\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 136\text{SiO}_2\cdot 264\text{H}_2\text{O}$	立方	$24.9\text{Å}$	9
丝光沸石	$4\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 40\text{SiO}_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	正交	$18.13\text{Å}$	3.6

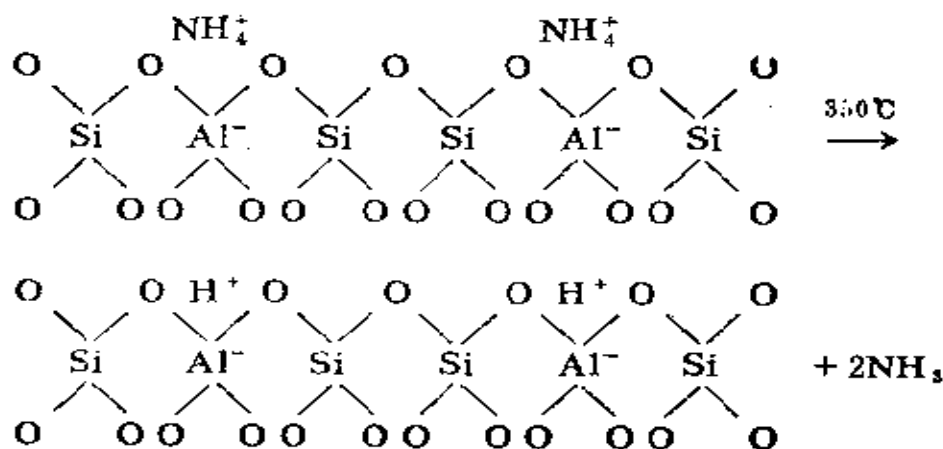
由表中数据看出,随着硅铝比增加,晶体结构的性质发生了变化。此外,由于硅铝比增大,晶体的耐热和耐酸性均有提高。各种分子筛在酸性介质中的稳定性为:A型和X型在 $\text{pH}\geq 5$ 时稳定,Y型在 $\text{pH}\geq 3$ 时为稳定,丝光沸石则除氢氟酸外,在任何浓度的酸中皆稳定。

从上述可知,分子筛属于多孔性物质,具有比较均匀的孔径和很大的内表面(一般在 $300\sim 1000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。分子筛中的钠离子可与其它离子交换,交换后其物理化学性质发生变化,成为良好的吸附剂和催化剂。若将交换后的金属还原,则由于金属处于高度分散状态而具有较高的催化活性和抗毒能力。由于这些特点,分子筛已成为一类重要的催化剂。

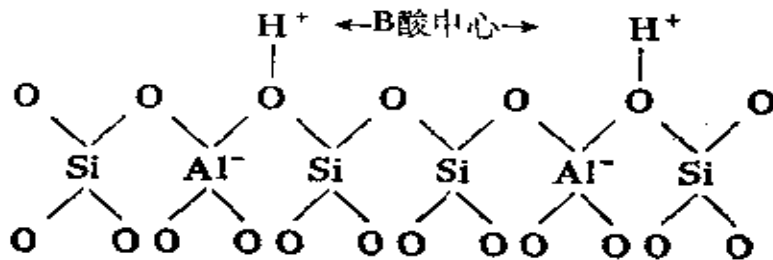
(2) 分子筛催化剂产生催化活性的机理。对分子筛产生催化活性的原因,有两种主要观点:一是认为催化剂中产生了B酸和L酸中心,因而通过正碳离子机理进行酸式催化反应。二是认为,离子交换后的分子筛存在着较强的静电场,它

可使反应分子活化成反应能力较高的“半离子对”。现简介于下：

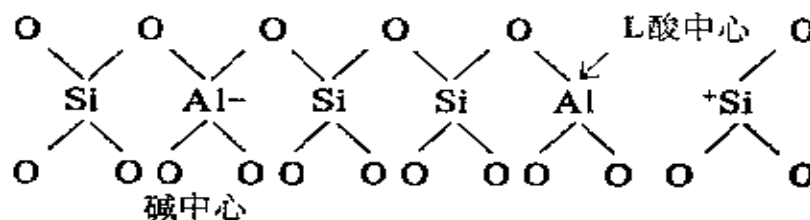
① 脱金属阳离子型分子筛的酸性中心。将Y型分子筛(NaY)用铵盐进行交换后,形成Y-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型分子筛,然后加热处理使氨脱离,变成HY分子筛,在此过程中可逐步形成B酸,B碱和L酸中心。可用平面结构示意图于下:



当加热到 350℃, 放出氨气, 留下的质子很可能是与一个晶格氧直接结合成OH基, 从而给出B酸中心, 且具有很强的酸性:



从红外光谱证实了HY分子筛中有三种硅烷醇基 (Si—O—H), 吸收频率分别为: 3745cm<sup>-1</sup>, 3650cm<sup>-1</sup>, 3545cm<sup>-1</sup>. 进一步加热, 温度超过450℃, 上述结构发生脱水, 成为:



此结构表明，每产生 1 个 L 酸中心就要消失 2 个 B 酸中心，并同时形成酸-碱对和正-负位置对。在靠近  $\text{Si}^+$  的三面配位的铝是 L 酸中心。如果把水加回去，脱水过程可逆转。换言之，B 酸和 L 酸可互相转化。图 5-22 为 HY 分子筛在  $250\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧时两种酸度的变化情况。用吡啶化学吸附在 B 酸 ( $1545\text{cm}^{-1}$ ) 和 L 酸 ( $1450\text{cm}^{-1}$ ) 位置，然后测量红外吸收谱带强度作为酸度的度量。

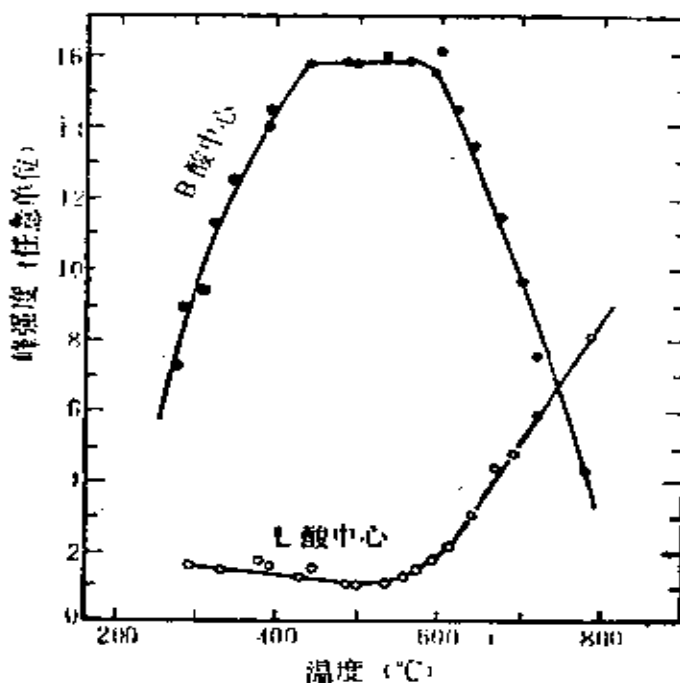


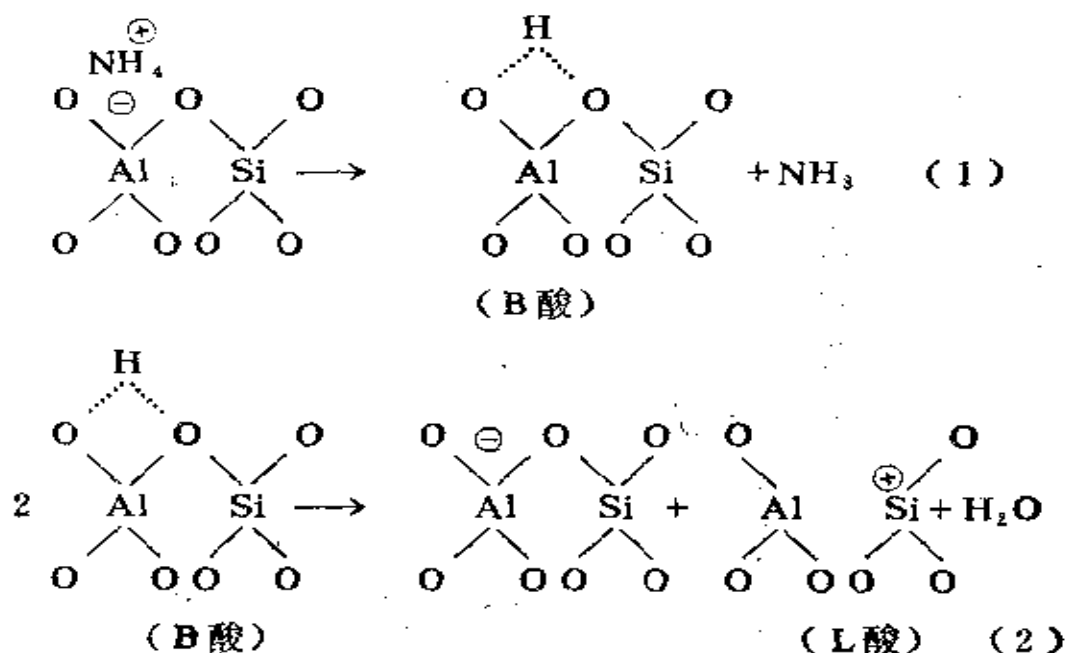
图 5-22 Y 型分子筛的 B 酸和 L 酸浓度与温度的关系

有人认为，某些酸式反应如催化裂化、烯烃聚合、芳烃烷



基化和脱水等是通过分子筛中产生的质子酸而进行<sup>[11, 12]</sup>。但也有人认为，引起酸式反应的活性中心是三面配位铝的L酸中心<sup>[13]</sup>。

研究了甲苯在丝光沸石上的歧化反应，结果表明起催化作用的是质子酸中心<sup>[14]</sup>。用差热分析分别测得NaM（钠型丝光沸石）及NH<sub>4</sub>M（铵型丝光沸石）的DTA图谱，由图5-23看出，NH<sub>4</sub>M从~50℃开始失物理吸附水而在200℃附近出现一吸热峰；其后在300~500℃时有两个放热峰，它们与NH<sub>4</sub>M中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>分解时的部分氧化相应，最后在750℃左右为一吸热峰，它相应于脱羟过程。后两个过程可用下反应式表示：



反应(1)相应于NH<sub>4</sub><sup>+</sup>分解而形成表面质子酸，DTA中出现两个放热峰说明在NH<sub>4</sub>M的不同位置存在着两类质子酸中心，第一放热峰相应于较弱的质子酸中心，而第二个放热峰相应于较强的质子酸中心。反应(2)为一脱羟过程，在高温下，

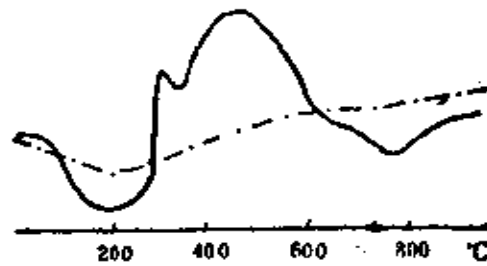


图5-23 NaM和NH<sub>4</sub>M的DTA图  
—NH<sub>4</sub>M ---NaM

表面上2个质子酸中心失去一份水而形成1个L酸。对照NaM谱线，除了脱附水外显然不存在反应(1)和(2)。

NH<sub>4</sub>M在不同温度下焙烧4小时后，用红外光谱法测定表面酸度，同时用脉冲微反技术分别测定其对甲苯歧化的催化活性，活性以苯和二甲苯得率(B+X重量%)表示。结果如表5-5所示。

表5-5 焙烧温度对表面酸度及催化活性影响

焙烧温度 (°C)*	表面酸浓度 (OH数/克)		B + X (重量%)	备注
	B酸 $\nu_{\text{OH}} 1500 \text{ cm}^{-1}$ ( $1 \times 10^{20}$ )	L酸 $\nu_{\text{OH}} 1400 \text{ cm}^{-1}$ ( $1 \times 10^{20}$ )		
400	1.20	0.15	—	**
500	2.49	0.39	35.28	**
550	3.79	0.66	51.89	***
650	—	—	33.69	
750	0.82	1.77	15.19	***
850	—	—	6.75	

\*除红外光谱分析的样品外，其余样品在马福炉中焙烧。

\*\*在 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 处有NH<sub>4</sub><sup>+</sup>峰出现。

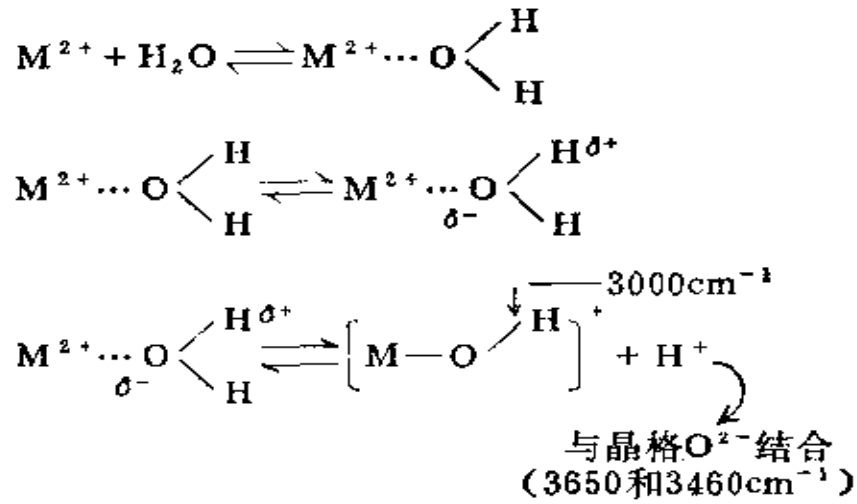
\*\*\*NH<sub>4</sub><sup>+</sup>峰消失。

由表中数据看出，焙烧温度对催化活性影响极大。在焙烧4小时情况下，以550℃焙烧活性最大，而在此温度下表面质子酸中心的浓度也为最大。由此认为，对甲苯歧化反应，丝光沸石的催化活性中心为表面质子酸中心。从表中数据还看出，400℃焙烧已在表面形成质子酸，但从活性看，经450℃焙烧其催化活性仍极小，对照上面的DTA图，可以认为，这时形成的质子酸主要属于较弱的质子酸中心，而对甲苯歧化反应起催化作用的应为沸石中处于另一位置的在较高温度下形成的质子酸中心。数据还说明，400℃焙烧已有L酸中心形成，随着焙烧温度的提高，质子酸大量地转变为L酸，此时催化活性也急骤下降。

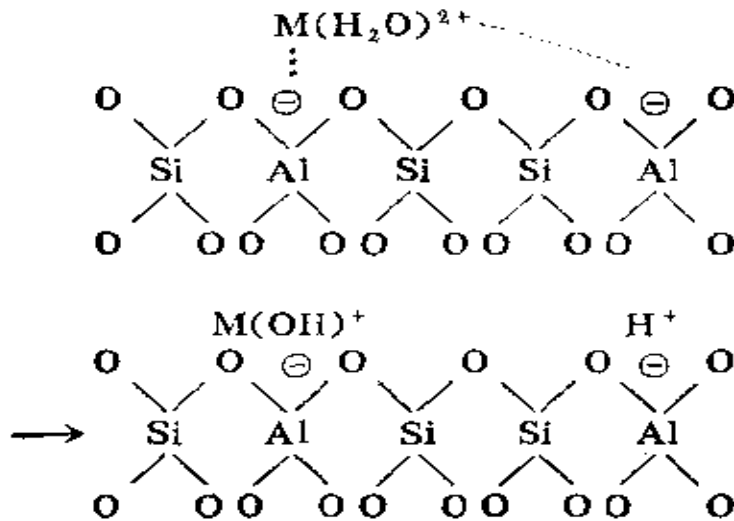
从反应(2)看出，若在焙烧时通入水蒸气，应当可以阻止质子酸向L酸转化，试验结果表明，即使在焙烧温度为650℃，在通入水的条件下，抑制了反应(2)而使活性保持较高水平。同时，对于已部分失去质子酸的催化剂，经通水蒸气焙烧，仍可利用反应(2)再生已失去的质子酸从而使活性恢复。此结果表明，B酸和L酸在高温时是可以相互转化的。

②多价阳离子交换产生的活性中心。分子筛中的钠被多价阳离子交换后，可以引起酸式催化反应，产生活性的机理基本上有两种观点：

第一种观点认为，多价阳离子水合解离而产生的质子酸和非质子酸是催化活性的根源。实验结果表明，交换多价阳离子的分子筛中含有适量的水是产生催化活性的主要条件，含水沸石中多价阳离子处于水合状态，加热失水至一定程度，金属阳离子对水分子的催化作用就逐渐增强，以致解离出氢质子，反应如下：



生成带正电的  $M(OH)^+$  及  $H^+$  都位于带负电的铝氧四面体附近，其极化过程可用下式表示：

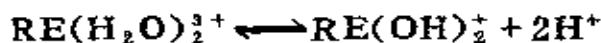


上式表明，一个  $M^{2+}$  可交换两个  $Na^+$ ，由于  $M^{2+}$  对水分子的极化，在分子筛中产生一个质子酸，此质子酸可引起酸性催化反应。

多价阳离子对水极化产生质子酸的机理，对碱土金属分子筛的活性能给出满意的解释。根据这种观点，碱土金属离子半

径愈小，对水的极化能力愈强，则质子酸的酸性愈大，因而对离子型反应的催化活性也愈高。实验恰好证实其酸性和活性间存在顺变关系。

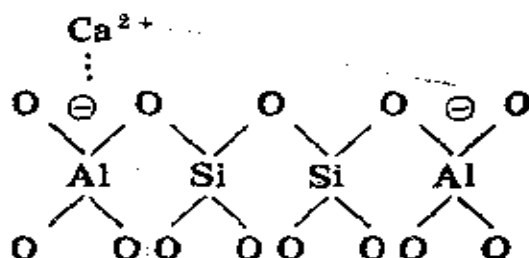
可以预料，用3价稀土离子交换后的分子筛具有更强的极化作用，会产生更多的质子酸，如下式所示：



因而催化活性也会愈高。实验结果表明，稀土交换的X型分子筛的质子酸浓度比碱土金属分子筛中的要大，对裂化和异构化反应等的催化活性也高得多。

但是，上述观点对含有过渡金属离子的分子筛的实验结果，不能给出满意的解释 [15]。如AgX中Ag是+1价，但AgX的质子酸浓度却比CaX高15倍，除ReX外，它是酸性最强的一个X型分子筛，而且其酸性不受水含量影响。

第二种观点认为，多价阳离子在分子筛结构中呈不对称分布。例如，当硅铝比大于2时，用一个 $\text{Ca}^{2+}$ 代替2个 $\text{Na}^+$ 后， $\text{Ca}^{2+}$ 不是占据两个铝氧四面体的中间，而是比较靠近一个铝氧四面体，而远离另一个，如下所示：



因此，在 $\text{Ca}^{2+}$ 和较远的一个铝氧四面体间就产生了静电场，此静电场可使吸附烃类的C—H键发生极化，被极化的C—H键中缺电子的碳原子成为正碳离子参与反应，而不需要C—H键完全断裂，如图5-24所示。根据这个观点，金属阳离子的电荷愈

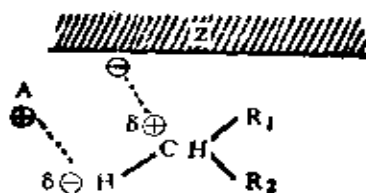


图5-24 烷烃被静电场作用

多，离子的半径愈小，产生的静电场愈强，其极化作用就愈大，则分子筛的催化活性也愈高。碱土金属 Y 型分子筛对正己烷裂化反应以及碱土金属 X 型分子筛对异丁烯裂化反应，催化剂的静电场强度与催化活性之间确实存在着平行关系。然而这种观点不能解释为什么脱阳离子分子筛具有催化活性以及分子筛催化剂和硅铝催化剂之间存在类似性的问题。特别是不能解释为什么很多催化现象都和质子酸有密切联系。

由上述讨论可知，关于分子筛产生催化活性的原因，尚须进一步探讨。看来，对分子筛的表面性质进行动态方面的研究是解决这个问题的一种有效途径。

## § 5.2 金属催化剂的催化作用

金属催化剂主要用于加氢和脱氢反应，也有一部分贵金属如 Pt, Pd, Ag 等由于对氧的吸附不太强而本身又不易被氧化，所以常用于选择性催化氧化反应。工业上重要的金属催化剂及其催化的反应示于表 5-6。

表 5-6 工业上重要的金属催化剂及其催化的反应[16]

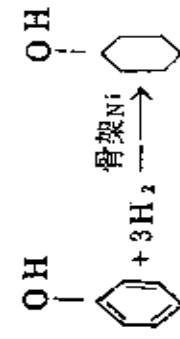
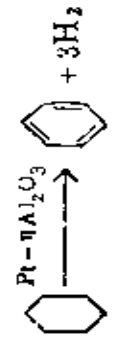
反应类型	实例	已知具有催化活性的金属	具有高活性的金属
烯烃加氢			Rh, Ru, Pd, Ni, Pt,
炔烃加氢	$\text{RC}\equiv\text{H} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd-Ag-Al}_2\text{O}_3} \text{RCH}=\text{CH}_2$	大多数过渡金属, Cu	Rh, Ru, Pd, Ni, Pt,
芳烃加氢		大部分 V Ⅲ族金属, W, Ag	Pt, Rh, Ru, W, Ni,
CO加氢	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni-Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	大部分 V Ⅲ族金属, Cu, Ag	Fe, Co, Ru, Ni
氮加氢	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\alpha\text{-Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}} 2\text{NH}_3$	Fe, Ru, Os, Re, Pt, Rh	Fe
烃脱氢, 环化,		大部分 V Ⅲ族金属,	Pt

表 5-6

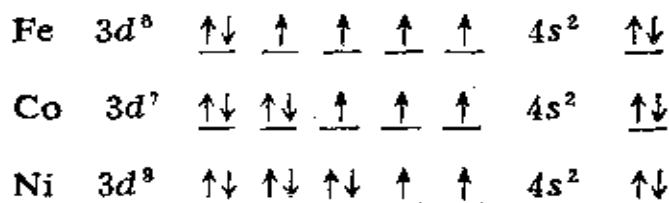
反应类型	实 例	已知具有催化活性的金属	具有高活性的金属
烃芳构化	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 3\text{H}_2$	CrO <sub>3</sub> , Pt,	Pt
烃的氧化	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Ag}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_2-\text{CH}_2$	Ag, 铂族金属	Ag
氨的氧化	$2\text{NH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	铂族金属,	Pt
SO <sub>2</sub> 氧化	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{SO}_3$	铂族金属, Au	Pt
醇氧化为醛	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{电解银}} \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	铂族金属, Ag, Au	Ag, Pt
C—C 键的氢解反应	_____	大多数过渡金属	Os, Ru, Ni,
烃的骨架异构	_____	Pt, Ir, Au	Pt



实验表明,金属催化剂的活性与其电子结构,几何结构和晶体缺陷等因素有密切关系。目前只能定性地指明这些关系,而不能定量地描述。

**(一) 金属催化剂的电子结构与催化活性的关系** 由表5-5看出,常用作催化剂的金属主要是过渡金属和周期表中靠近过渡金属的某些金属,这些金属的催化活性与其特殊的  $d$  层电子结构,也就是  $d$  轨道的充满程度有密切关系。

过渡金属的特点是价电子来自原子的两个电子层—— $nd$ 和  $(n+1)s$  层。例如Fe、Co、Ni的外层电子排列为:



它们的价电子是 $3d$  (次外层) 和 $4s$  (外层)。当金属原子构成金属后,原子间是以金属键相互结合。那么,金属键是如何形成的?

**1. 金属的能带理论** 当金属处于蒸气状态,各个金属原子在空间自由运动。但当蒸气凝结成晶体后,原子将按一定的结构在空间呈有规则的排列,由于金属原子间的相互靠近,各原子中核外电子运动时的能量发生了变化。这种情况可以从图5-25看出。对于金属原子中的一些非最外层的电子,如钠原子中在 $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  状态上的电子运动能级与金属蒸气原子中的能级不同,即发生分裂而形成了能带,但这些电子仍在自己原来的原子核附近运动,它们都跳不出相应各原子的位能阱。对于价电子,情况就不同了,当由原子结合成晶体时,各个价电子已经不属于某一个原子,而是属于整个晶体中的所有原子,即金属中各原

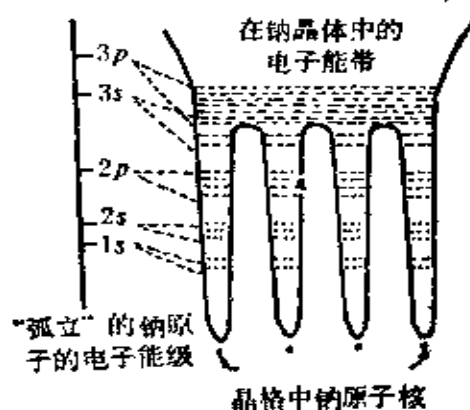


图5-25 金属晶体 (Na) 中核外电子的能级

子的价电子共有化了。由上图看出，金属钠的价电子所在的 $3s$ 状态的能量已超过了晶体中钠原子的位能阱。因此，这些价电子可以在整个晶体的各个原子之间自由运动。金属中的价电子被晶体中全部原子所公有，这就是金属键的本质。金属的许多特有的物理性质，如导电性，导热性和金属光泽等都是和这些自由电子的存在分不开的。

钠原子的价电子结构是 $3s^1$ 。由 $N$ 个原子组成金属钠后，形成了由 $N$ 个能级组成的 $3s$ 能带。在能带中有 $N$ 个 $3s$ 电子。由于各个 $3s$ 能级可填充两个电子，所以钠的 $N$ 个电子共占有 $\frac{N}{2}$ 能级。

因此，金属钠的 $3s$ 能级未填满，若用足够强的热和光照射，电子就会脱离金属，所需的最小能量称为逸出功，以符号 $\phi$ 表示，若干金属的逸出功数值列表5-7。由表中数据看出，钠的电子逸出功比过渡金属小，因此电子很易脱离钠原子，这与金属钠的活泼性是一致的。当金属钠吸附分子后，分子得到钠原子给出的电子而形成离子键，同时放出热量 $Q$ ，若分子对电子的亲合势用 $e$ 表示，则 $\phi$ 、 $Q$ 、 $e$ 间的关系为：

$$Q = \varepsilon - \phi \quad (5.2-1)$$

表5-7 一些金属的电子脱出功 ( $\phi$ ) 值

金 属	$\phi$ (eV)	金 属	$\phi$ (eV)
钠	1.9	钽	4.2
铯	1.9	银	4.8
镍	4.6	铂	5.3
钨	4.5	铬	4.6

因此, 形成化学吸附键的必要条件是  $\varepsilon > \phi$ , 由于金属钠的  $\phi$  较小,  $\varepsilon$  较大, 故放热较多, 这时分子被金属钠强烈吸附形成稳定的化学键, 不能再吸附分子, 所以, 在通常情况下, 碱金属和碱土金属对烃类化合物不显示出催化活性。

对于过渡金属情况也和上述一样, 在周期表中, 过渡金属原子中的  $d$  电子数由左向右依次递增。当它们还是原子时, 原子中的电子能级是不连续的; 当由原子形成金属晶体时, 原子中产生金属键, 以Ni为例,  $3d$ 和 $4s$ 电子都参加金属键的形成。根据金属能带理论, 在形成金属键时,  $4s$ 电子和 $3d$ 电子的能级由于相互作用而发生扩展, 形成 $4s$ 能带和 $3d$ 能带, 情况如图5-26所示。这些能带部分地发生重叠, 因此,  $d$ 带的一部分被 $s$ 带的电子占据。以镍为例, 在镍原子中,  $3d$ 能级上有8个电子,  $4s$ 能级上有2个电子 ( $3d^8 4s^2$ ), 根据饱和磁矩的测量 (由测量结果可算出未成对电子数), 可以认为金属状态的镍在 $3d$ 能带中每个原子含有



图5-26 能带重叠图

9.4个电子，而在4s能带中则含有0.6个电子，于是在镍的d能带中每个原子含有0.6个空穴，称为d带空穴。它相当于0.6个不成对电子。过渡金属具有强的顺磁性或铁磁性正是由于这些不成对电子引起的。这些不成对电子在化学吸附时，可以与被吸附分子中的s电子或p电子作用形成吸附键。d带空穴愈多，说明未成对的电子数愈多。d带空穴的程度影响吸附性能和催化性能。表5-8列出一些过渡金属的d带空穴值。

表5-8 一些过渡金属的d带空穴值

	Fe	Co	Ni	Cu
原子	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
能带	$3d^{7.8} 4s^{0.2}$	$3d^{8.3} 4s^{0.7}$	$3d^{9.4} 4s^{0.6}$	$3d^{10} 4s^1$
d带空穴	2.2	1.7	0.6	~0

可以用能级密度（状态密度）来表示s和d带及其重叠。图5-27给出Ni和Cu两种不同充满程度的s带和d带。由图看出，d带与s带重叠，d带狭，能级密度比s带高。对于Ni，d带中某些能级仍然空着，而对于Cu，d带完全填满。现代分析工具已能测量状态密度 $N(E)$ ，所以就可确定体系改变时

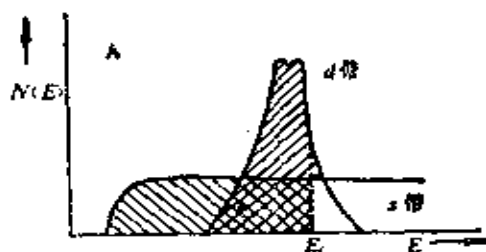


图5-27 两种不同充满程度的s带和d带。  
A可代表Ni, B可代表Cu

对电子结构的影响。这对催化活性本质的研究很有帮助。

2. 价键理论 从金属的价键概念出发, 可以用  $d$  百分数来定量描述过渡金属的  $d$  电子状态。价键理论把金属原子的电子分成两类, 一类是成键电子, 用来形成金属键; 另一类叫原子电子或称未结合电子, 它对金属键的形成不起作用, 但与磁性和化学吸附有关。或者说过渡金属有两类轨道, 一类叫成键轨道, 它由外层  $spd$  轨道杂化而成, 另一类是非键轨道, 或称原子轨道。在原子轨道上除容纳未结合电子外, 还有一部分空的  $d$  轨道。这与能带理论中的空穴概念一致。

$d$  百分数是指  $d$  电子参加金属键的分数, 或成键轨道中  $d$  轨道的成分。现举 Ni 为例加以说明, 根据磁化率的测定, 假定金属中 Ni 有两种杂化轨道  $d^2sp^3$  和  $d^3sp^2$ , 它们对应两种电子状态, 即 Ni—A 和 Ni—B, 它们出现的几率各占 30% 和 70%, 如图 5-28 所示。符号  $\uparrow$  代表原子电子, 符号  $\cdot$  代表参加金属键的电子 (成键电子)。从图 5-28 中看出在 Ni—A 中, 除 4 个电子占据 3 个  $d$  轨道外, 杂化轨道  $d^2sp^3$  中  $d$  轨道成分为  $\frac{2}{6} = 0.33$ 。在 Ni—B 中, 除 4 个电子占据 2 个  $d$  轨道外, 杂化轨道  $d^3sp^2$  和一个空轨道中,  $d$  轨道成分为  $\frac{3}{7} = 0.43$ 。因此, 在 Ni—A 结构中

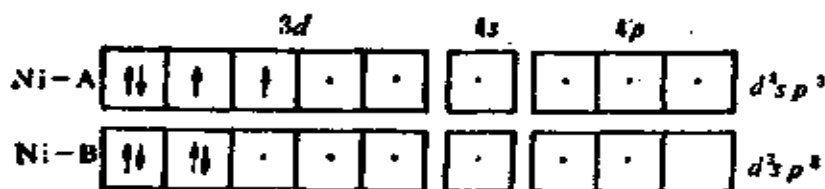


图5-28 镍的两种电子状态

金属键的  $d$  百分数为33%，而在Ni—B结构中为43%。每个镍原子的平均  $d$  百分数为：

$$30\% \times 0.33 + 70\% \times 0.43 = 40\%$$

由上述可见，金属键的  $d$  百分数越大，表示留在  $d$  能带中的电子越多，亦即  $d$  带中的空穴越少。可见价键理论中的  $d\%$  与能带理论中的  $d$  空穴是两种相反的结构表征。表 5-9 列出过渡金属的  $d\%$  数值：

表 5-9 过渡金属的金属键中的  $d$  百分数[16]

金 属 $d\%$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	20	27	35	39	40	39.5	40	40	36
金 属 $d\%$	Y	Zn	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	19	31	39	43	46	50	50	46	36
金 属 $d\%$	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	19	29	39	43	46	49	49	44	—

从活化分子的能量因素考虑，要求化学吸附既不太强，也不要太弱。吸附太强导致不可逆吸附，吸附太弱则不足以活化分子。催化实践表明，金属催化剂的活性要求  $d\%$  有一定范围。例如，化学工业中广泛采用的金属加氢催化剂，其  $d\%$  在40%~50%之间。

由此可见，金属的  $d$  百分数或  $d$  空穴和化学吸附以及催化活性间必然存在某种联系。

金属的磁性测量表明，化学吸附后，顺磁磁化率相应减少，说明  $d$  能带中的空穴数减少，因而直接证明了  $d$  空穴参与化

学吸附。

化学吸附后，金属逸出功 $\phi$ 发生了变化。例如简单双原子气体 ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ) 和饱和烃发生吸附时，金属把电子给予被吸附分子，在表面形成负电层： $Ni^+N^-$ ,  $Pt^+H^-$ ,  $W^+O^-$ ，使电子的逸出发生困难，即增加了逸出功。而当 $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$  以及含氧、硫、氮的有机物吸附时，把电子给予金属，本身带正电，在表面形成正电层，使逸出功降低。吸附时逸出功发生变化的实验事实也证明了  $d$  电子或  $d$  空穴参与化学吸附。

$d$  百分数与金属的催化活性间也有一定关联。乙烯在各种金属薄膜上的催化加氢是一个早期例子，随着金属  $d$  百分数的增加，加氢活性也增加，实验点均落在光滑的曲线上，见图5-29。近年来，用Ⅷ和Ⅸ族过渡金属催化乙烷氢解反应也得到满

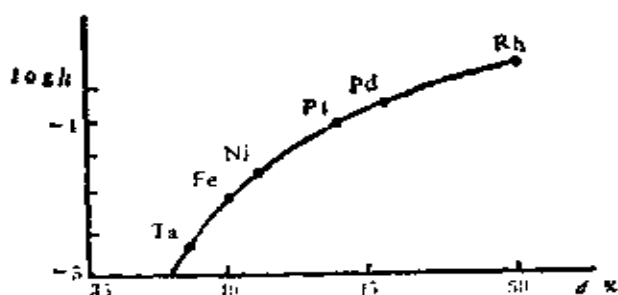


图5-29 乙烯在各种金属膜上的加氢活性与 $d$ 百分数关系

意结果（见图5-30）[17]。

图中的实点代表在  $205^\circ C$  乙烷和氢分压分别为  $0.03$  和  $0.20$  大气压时的催化活性，空点代表  $d$  百分数。 $d$  百分数和催化活性间主要是加-脱氢活性方向的顺变关系很明显。但甲酸的分解反应却没有出现这样好的关联。这是可以预料的。因为  $d$  百分数只是表征金属电子结构的体相性质参数之一。

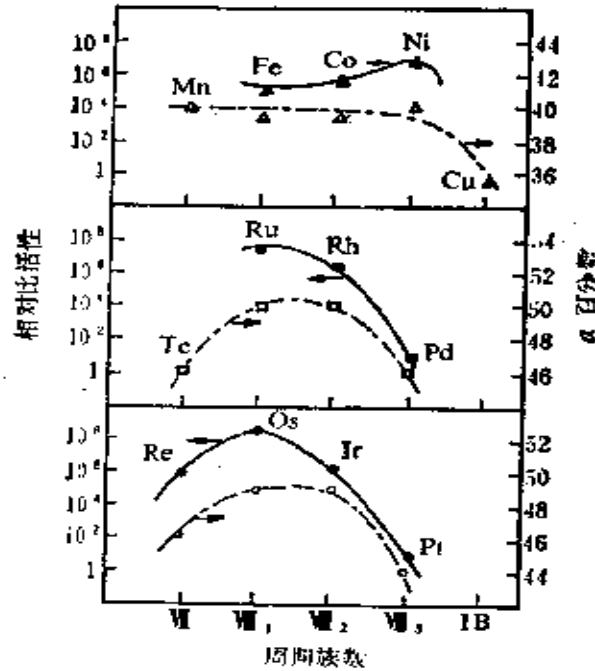


图5-30 金属对乙烷氢解反应的催化活性与d百分数关系

(二) 催化剂的几何因素对催化活性的影响 有些实验事实表明，金属催化剂中原子的几何构型与反应物分子的几何构型之间有一定对应关系。

多位理论假定：(1) 反应物分子中只有一部分参与反应。这种参与反应的特殊原子集团称为“示性集团”；(2) 只有催化剂的某些原子具有反应所要求的构型，这种催化剂原子称为“多位体”。根据这一理论，在催化过程中反应物分子的示性集团重叠在催化剂的活性原子上，从而生成一种多位中间络合物，其间价键要发生变形和位移。

以乙烯在Ni表面上双位吸附为例说明原子间距离的大小对吸附热和反应活性的影响。由图5-31看出，乙烯在表面上的双位吸附的难易取决于吸附分子和催化剂表面结构的对应程度。



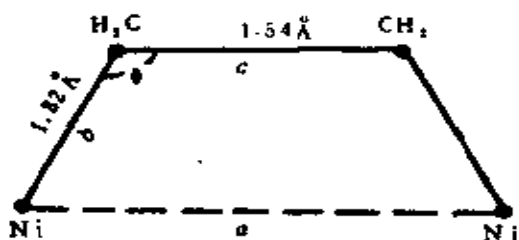


图5-31 乙烯在Ni上的吸附示意图



图5-32 镍的简单晶面

图5-32示出镍的面心立方结构中三种不同晶面的原子分布。在金属Ni的不同晶面上，Ni—Ni间的距离有 $2.48\text{Å}$ 和 $3.51\text{Å}$ 两种。乙烯在镍表面上吸附时，C和C间的距离为 $1.54\text{Å}$ ，C和Ni间的距离为 $1.82\text{Å}$ ，根据图5-31可得，

$$b \cos(180^\circ - \theta) = \frac{a - c}{2}$$

或

$$\theta = \arccos\left(\frac{c - a}{2b}\right)$$

当Ni—Ni间的距离为 $2.48\text{Å}$ 时，代入上式得  $\theta = 105^\circ 40'$ ；如果Ni—Ni间的距离为 $3.51\text{Å}$ ，则 $\theta = 122^\circ 57'$ 。C原子为正四面体结构，键角为 $109^\circ 28'$ 。所以乙烯在Ni—Ni间距离为 $3.51\text{Å}$ 上吸附较难，形成的键造成分子内的张力较大( $122^\circ 57' - 109^\circ 28' = 13^\circ 29'$ )，是一种弱吸附；在Ni—Ni间距离为 $2.48\text{Å}$ 时乙烯吸附较易，是一种强吸附。从图5-32看出，(110)面内Ni原子间距为 $3.51\text{Å}$ 数目较多。实验结果表明活性较好。如在镍的取向膜（110面）上乙烯加氢的活性比非取向膜（三种晶面各占 $\frac{1}{3}$ ）上大5倍。

由此看来，在多相催化反应中，只有吸附热较小，吸附速率较快，而且能使反应分子得到活化的化学吸附，才能显示出较高的活性。这样就可以理解，晶格距离为 $2.48 \text{ \AA}$ 的金属并不一定具有最高的活性，而晶格距离为 $3.6 \sim 3.8 \text{ \AA}$ 之间的Pd、Rh、Pt才是乙烯加氢的优良催化剂；图5-33给出过渡金属上乙烯加氢的活性和晶格距离之间的关系的结果。由图看出，各种金属薄膜均落在光滑的曲线上，这证明催化剂的活性与催化剂中原子的几何构型有一定关联。其中Rh具有最高的活性，其晶格距离为 $3.75 \text{ \AA}$ 。

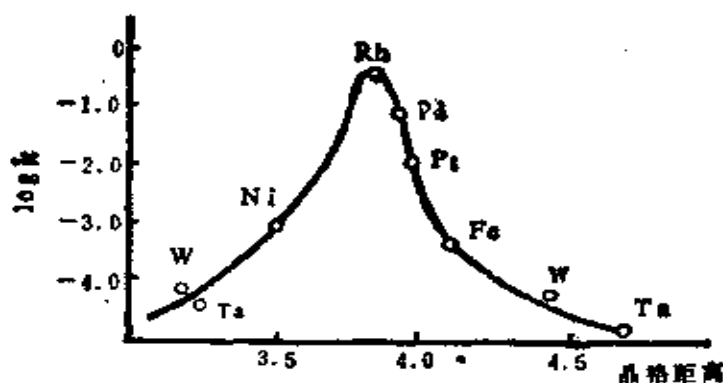


图5-33 乙烯加氢反应中金属薄膜的活性和晶格距离的关系

除双位吸附外，还有其它的多位模型。其中讨论得较详细的是环己烷的脱氢和苯加氢的六位模型。对环己烷脱氢反应有活性的金属列于表5-10的方框中。它们都属于面心立方晶体和六方晶体。面心立方晶格的(111)面和六方晶格的(001)面中的原子排布方式相同，即原子在这种晶面中以等边三角形排布，这种三角形的活性中心与环己烷的正六边形有着对应关系。当环己烷平铺在这种金属表面时，如图5-34所示，图中标

表5-10 一些金属的晶体结构和原子半径 (Å)

体心立方晶格	面心立方晶格	六方晶格
Ta 1.43	Ag 1.44	Mg 1.60
W 1.36	Au 1.41	Zr 1.56
Mo 1.39	Al 1.43	Cd 1.49
V 1.30	Pt 1.38	Ti 1.46
$\alpha$ -Cr 1.25	Pd 1.37	Os 1.35
$\alpha$ -Fe 1.24	Ir 1.35	Ru 1.33
	Rh 1.34	$\beta$ -Co 1.26
	(Cu 1.28)	
	$\alpha$ -Co 1.26	
	Ni 1.24	Be 1.12

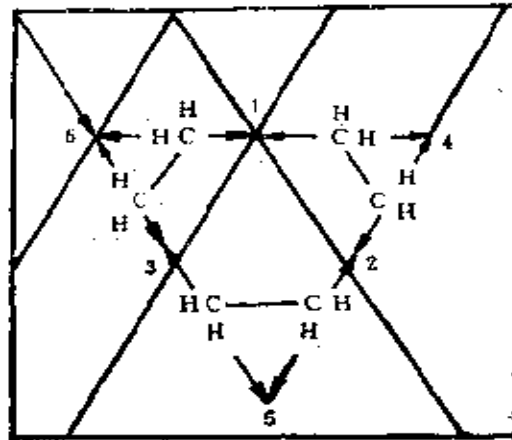


图5-34 环己烷脱氢的六位吸附

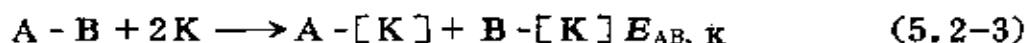
写1~6是催化剂的六位，其中1, 2, 3三个活性中心吸附6个碳原子，4, 5, 6三个活性中心各拉2个氢原子，被拉的2个碳原子互相接近形成键长更短的双键，被拉的2个氢原子则趋向于形成氢气。但不是所有面心立方和六方晶格的金属都可作环己烷的脱氢催化剂，除了有三角形的活性中心外，还要求原子半径在1.24~1.38 Å之间，才能起催化作用。否则不是氢原子与

活性中心相距太远，就是环不能平铺在六位上。根据这种观点，具有体心立方晶格的金属，如Fe、Mo、V等不能使环己烷脱氢，因为晶面中的原子排布没有形成等边三角形，即不具有几何对称性。而金属铼(Re)是可以有催化作用的，这些都得到实验证实。表中的铜是例外。

尽管几何对应原理有上述成就，但它并不足以完全解释某些催化反应产物的多样性。例如，Толторягова发现<sup>[18]</sup>，ThO<sub>2</sub>和CaF<sub>2</sub>显然具有相同结构和甚至大小一样的原子间距，但对乙醇催化分解的性能却完全不同。在ThO<sub>2</sub>存在下脱水反应占优势而在CaF<sub>2</sub>上则优先进行脱氢。此结果表明，在不同催化剂上，醇分子具有不同的取向。Баладин认为<sup>[19]</sup>，这种差异可以从反应的能量角度来解释。因此，除了结构对应外，多位理论还提出能量对应的假设。

要精确考虑能量对应，必须先知道反应的机理，多位理论对双位催化反应提出了模型，并认为最重要的能量因素是反应热(ΔH)和活化能(E<sub>a</sub>)，两者都可从键能的数据求得。

先考虑反应物分子AB，在催化剂上吸附时断裂A—B键所需的能量。若以Q<sub>A-B</sub>表示原子A与B间的键能，亦即在气相中A—B键的解离能，而以Q<sub>A-K</sub>和Q<sub>B-K</sub>分别表示单个原子A和B与催化剂表面(K)之间的键(A—K和B—K)的键能，那么：

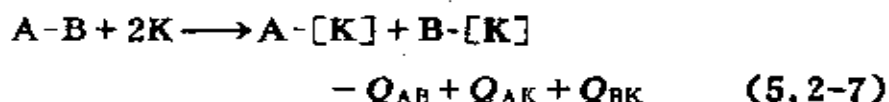


式中E<sub>AB, K</sub>表示吸附时断裂A—B键所需的能量(≠Q<sub>A-B</sub>)；A—[K]和B—[K]分别表示吸附原子A和B。根据Q<sub>AB</sub>、Q<sub>AK</sub>、Q<sub>BK</sub>定义，应有：



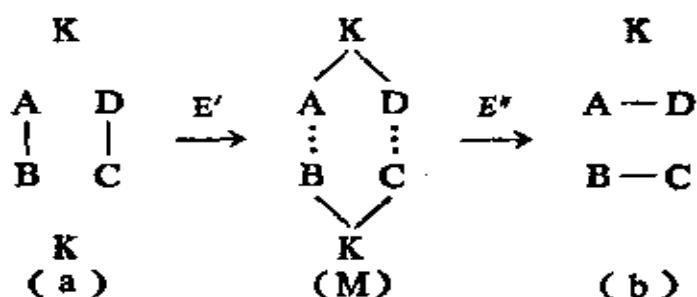


由此得:



和  $E_{AB,K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}$

对双位反应, 设示性集团的反应为  $AB + CD \longrightarrow AD + BC$ ,



反应分两步进行, 第一步吸附后生成表面络合物, 放出能量  $E'$  (放热为正), 此即多位络合物 (M) 的生成热:

$$E' = E_{AB,K} + E_{CD,K} = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) \quad (5.2-8)$$

第二步是多位络合物进一步分解为产物, 放出能量  $E''$ ,

$$E'' = E_{AD,K} + E_{BC,K} = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) \quad (5.2-9)$$

若令反应物和产物的键能和

$$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

而产物和反应物的键能差, 即反应热

$$U = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_{CD}$$

催化剂的吸附势

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

将  $S$ ,  $U$ ,  $q$  代入 (5.2-8) 和 (5.2-9) 式, 得

$$E' = q - \frac{1}{2}S + \frac{1}{2}U = -Q_{AB} - Q_{CD} + q \quad (5.2-10)$$

$$E'' = -q + \frac{1}{2}S + \frac{1}{2}U = Q_{AD} + Q_{BC} - q \quad (5.2-11)$$

比较  $E'$  和  $E''$ ，哪一个负值大哪一步就是控速步骤。这个最大的负值是反应位能峰的高度。从能量角度考虑，要使反应快，尽量使两步的速率相近，显然只有  $E' = E''$  时，催化剂的活性最适宜。设  $E' + E'' = 20$ ，若  $E' = 9$ ， $E'' = 11$ ，则过程受第二步控制；反之，若  $E' = 11$ ， $E'' = 9$ ，则反应受第一步控制。

对于给定的反应， $Q_{AB}$ 、 $Q_{CD}$ 、 $Q_{AD}$  和  $Q_{BC}$  为一定。选取不同的催化剂就有不同的  $q$ 。从 (5.2-10) 和 (5.2-11) 式，将  $E'$  和  $E''$  分别对  $q$  作图（见图5-35），得相交的两条直线（称为火山形曲线），斜率分别为 +1 和 -1。 $E'$  的截距为  $-Q_{AB} - Q_{CD}$ ， $E''$  的截距为  $Q_{AD} + Q_{BC}$ ，在相交点上  $E' = E''$ ，相当于最

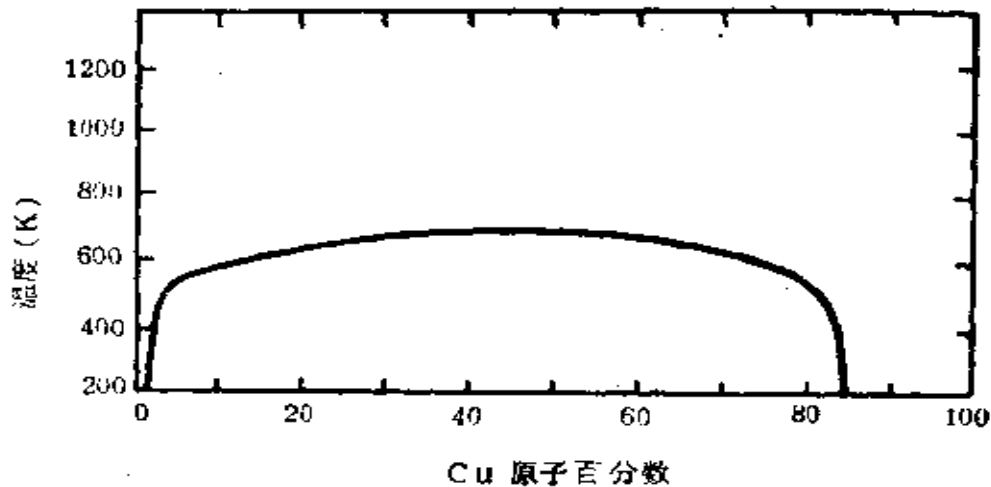


图5-35  $E$ 对 $q$ 图 (a)  $U < 0$ , 吸热反应 (b)  $U > 0$ , 放热反应

适宜的催化剂。由 (5.2-10) 和 (5.2-11) 两式可解得相交点

的坐标值为：

$$q = \frac{1}{2} S, \quad E = \frac{1}{2} U$$

即最适宜催化剂的吸附势 ( $q$ ) 大致等于键能和之一半；活化能大致等于反应热之半。这就是选择催化剂的能量对应原则。

实际应用时，可先由  $Q_{AB}, Q_{CD}, Q_{AD}, Q_{BC}$ ，求得  $\frac{1}{2} U, \frac{1}{2} S$ ，然后做动力学实验，求出活化能  $E_0$ ，按下式

$$E_0 = -\frac{3}{4} E \quad (5.2-12)$$

算出  $E$ ，由 (5.2-10) 式  $E' = q + \frac{1}{2} U - \frac{1}{2} S$  看出，若所得  $E$  与  $\frac{1}{2} U$  接近，则  $q$  与  $\frac{1}{2} S$  亦接近，说明已符合能量对应原则，这时不必改变催化剂原子组成，只需改变催化剂的制备和处理方法以获得合适的分散度、晶格参数等。若  $E$  与  $\frac{1}{2} U$  相差很大，则需要通过改变催化剂的化学组成、加助催化剂、应用载体等方法来提高催化剂的活性。

(5.2-8) ~ (5.2-11) 四式以及根据这些公式所作的图，都是表示反应分子中的键完全断裂的情况，实际上键并不发生断裂，而是变形，因此在表示反应活化能  $E_0$  与  $E$  值关系时需用近似公式  $E_0 = rE$ ，其中  $r = -\frac{3}{4}$ ，已为实验所证实。

显然，上面提到乙醇在  $\text{ThO}_2$  和  $\text{CuF}_2$  上催化分解性能的不同以及  $\text{Cu}$  不能催化环己烷脱氢都是由于不符合能量对应原则所引起的。对于  $\text{Cu}$ ，由于  $\text{C}-\text{Cu}$  键能较小，不足以使反应分子活化，故没有活性。

显然,应用方程 (5.2-8) 等已能卓有成效地预言若干催化反应的发生,对于烃类的氧化、开环、脱氢等反应,从理论上预测的产物和实验中发现的产物有一定的一致性。然而,也有人**对Баландин的多位理论提出异议**。例如,Clark [20]认为,虽然有一定实验事实支持多位理论的观点,但是从更多事实来看,体相晶格参数与催化作用之间的这种关系是否正确仍值得怀疑。Clark的主要意见是,“通过低能电子衍射和电子显微镜……的观察发现,催化剂表面暴露出大量缺陷,那么体相晶格参数对表面几何学的意义就不是很大”。多位理论解释了一部分实验结果,但全面阐明催化现象的复杂性和多样性,还需从各方面做进一步基础研究。

**(三) 合金催化剂** 为了更好地了解金属催化剂的作用原理,人们对二元合金催化剂进行了几十年研究、工作的主要推动力来自能带理论的推测。该理论认为,某些过渡金属 (Ni, Pt, Pd) 的 *d* 带中具有电子空穴,而另一些过渡金属 (Cu, Ag, Au) 的 *d* 带已被电子充满,但有未成对的 *s* 电子,如果将这两类金属组成合金,例如组成 Ni-Cu, Pd-Ag, Pt-Au 合金,那么 Cu, Ag, Au 中的 *s* 电子将填充到 Ni, Pd, Pt 的 *d* 带空穴中去。这时,由于过渡金属的 *d* 空穴 (电子因素) 发生变化,催化活性也应随着改变。人们做了不少实验,发现催化活性与合金组成密切相关。例如苯乙烯的加氢速率随 Ni-Cu 合金中铜含量的增加而下降,认为是证实了能带理论的推论 [21]。然而最近十年的研究工作表明,对 Ni-Cu 合金,这种解释是不正确的。

过去合金催化剂研究工作进展不快的主要原因,一是缺少合金热力学方面的理论,二是缺少在动态下表面组成的定量测



定方法。最近十年，由于表面分析技术能提供表面组成的定量数据，再加上合金理论的迅速发展，使合金催化剂的研究变得十分活跃，并富有成效。

下面将讨论合金的一般性质、它的表面组成和催化活性。我们把Cu-Ni合金作为例子，因为它能比较定量地表征合金的组成与其性质间的关系。铜具有  $3d^{10}4s^1$  的电子构型，对大多数反应其催化活性很低。处于金属态的镍电子构型为  $3d^{9.4}4s^{0.6}$ （气相原子的构型为  $3d^{10}4s^0$ ），对许多反应镍的催化活性比铜高出几个数量级。根据能带理论，将Ni与Cu组成合金，Ni的d带空穴将逐步被填满而导致Ni的催化活性的显著变化。但实验事实并不总是如此。

1. 合金的体相性质和表面组成 我们用热力学函数，特别是合金的生成焓来描述合金的体相性质。可以把合金分成三类：

(1) 中等放热的合金。这类合金的生成焓  $\Delta H_f^\circ \leq 0$ ，且  $|\Delta H_f^\circ|$  很小。键能间的关系为： $(E_{AA} + E_{BB})/2 \approx E_{AB}$ 。在所有温度下体系达平衡时，在全部浓度范围内是一单相的固溶体。没有形成原子簇的倾向，A原子和B原子是混乱分布的。但在厚度不超过几个原子的表面层，具有较低表面自由能的组分富集在表面（含量较高）。Pd-Ag是这类合金中的一个。

(2) 吸热合金。这类合金的  $\Delta H_f^\circ > 0$ ， $(E_{AA} + E_{BB})/2 > E_{AB}$ 。当温度  $T > \Delta H_f^\circ / \Delta S_f^\circ$  时，由于A—A和B—B键的强度比A—B键大，因而在平衡合金的体相中形成A原子簇和B原子簇。当温度  $T < \Delta H_f^\circ / \Delta S_f^\circ$  时，存在两个组成不同的平衡相。对Cu-Ni合金，其临界温度约为  $320^\circ\text{C}$ ，高于此温度为单相，低于此则为两相平衡。两相的组成可由连结线的两个端点读得

(图中没描出), 两相的相对量则由杠杆规则确定。图5-36是根据热力学数据算得的Cu-Ni体系的相图 [22], 其准确的形状和位置还没最后肯定。

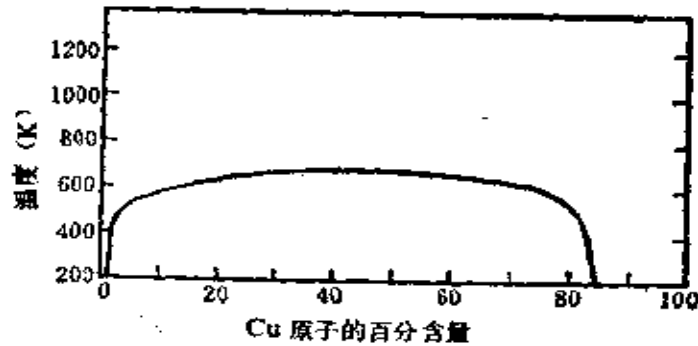


图5-36 Cu-Ni体系的相图

在两相区, 富集了较低表面自由能 (或较小升华热) 组分的那一相, 围绕着每一微晶形成一外层, 其核心是另一种相组成。已知微晶会发生相分离, 但没有方法能预示: 是否核心是一种组成而外层是另一种组成 (樱桃型), 或者, 是否会导致形成不同组成的微晶 (大理石型)。用蒸发法制得厚约200Å 的Cu-Ni膜, 在200°C左右分离成一个处于外层的富铜相(80%Cu原子, 20%Ni原子) 和一个类似樱桃的微晶核心的富镍相(2%Cu原子, 98%Ni原子)。这个富铜相的组成在很宽广的合金组成范围内都不发生变化。在Ni-Au<sup>[23]</sup>和Pt-Cu<sup>[24]</sup>合金体系也观察到类似行为。

(3) 高放热或有序合金。这类合金的 $\Delta H_f^\circ \ll 0$ ,  $(E_{AA} + E_{BB})/2 \ll E_{AB}$ 。这些体系以异核原子簇的形式分散且 (或) 不发生相分离, 但由于在形成A—B键时自由能降低很大, 因此常常发生有序化并形成金属间化合物。例如, Pt-Sn合金中的

PtSn和Pt<sub>3</sub>Sn, Ni-Al, Cu-Au, Cu-Pd, Cu-Pt和Pt-Zn也会形成金属间化合物。合金的表面组成取决于晶面。

大多数合金都发生表面富集现象, 其推动力是总自由能降至最小。这个理论预示已被表面组成的测定所证实, 常用的方法是Auger电子能谱, 功函测定和选择性化学吸附。

如果我们考虑一个理想的固溶体并且只把最外原子层看作为表面, 则发现在平衡时[25],

$$\frac{x_B^S}{x_A^S} = \frac{x_B^b}{x_A^b} e^{(r_A - r_B) a / RT}$$

式中  $r$  为形成新相所需的功 (或纯组分的表面张力或表面自由能);  $a$  为原子面积;  $x$  为在 A—B 合金中 A 和 B 在表面 (S) 和体相 (b) 所含原子分数。

上式表明, 表面层富集了表面自由能较低 (对应于较小的升华热) 的组分, 而且表面自由能很小的差别会造成很大的表面富集。

2. 合金的电子结构和催化活性 能带理论认为, Ni与Cu形成合金会填满Ni的  $d$  带空穴, 因此至少在某些反应中  $d$  电子的作用看来很重要, Ni的催化活性将随合金组成的变化而有很大改变。但近代测量表明, 即使合金中Cu原子含量超过60%, 每一镍原子的  $d$  带空穴数仍为常数  $0.5 \pm 0.1$  [26-28]。显然, Cu电子大部分仍定域在Cu原子上而Ni的  $d$  空穴仍大部分定域在Ni原子上。结果表明, Ni的电子性质或化学特性并不因与Cu形成合金而有显著变化。因此, 与能带理论的推测相反, 认为Ni原子的催化活性将不因Ni-Cu形成合金而有很大改变。这个结论是和下面的事实一致: Cu-Ni是一个吸热合金, 在此合金中可能形成Ni原子簇, 而Ni和Cu的电子相互作用不大。

但这个结论不是对所有合金都适用，例如Pd-Ag合金中，Pd含量少于35%时，每一Pd原子的d带空穴数从0.4降至0.15 [26-28]。而X-射线光电子能谱的数据清楚地表明[29]

(图5-37)，随着Ag加入，Pd的d带被填满。这些结果和Pd-Ag形成一放热合金的事实相符，两个不同金属原子间成键作用比Cu-Ni合金大 [ $E_{AB} > (E_{AA} + E_{BB})/2$ ]，所以Pd的电子结构受合金化的影响。

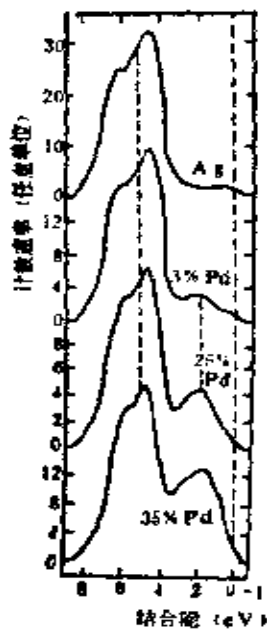


图5-37 Pd-Ag合金状态密度的X-射线光电子能谱图

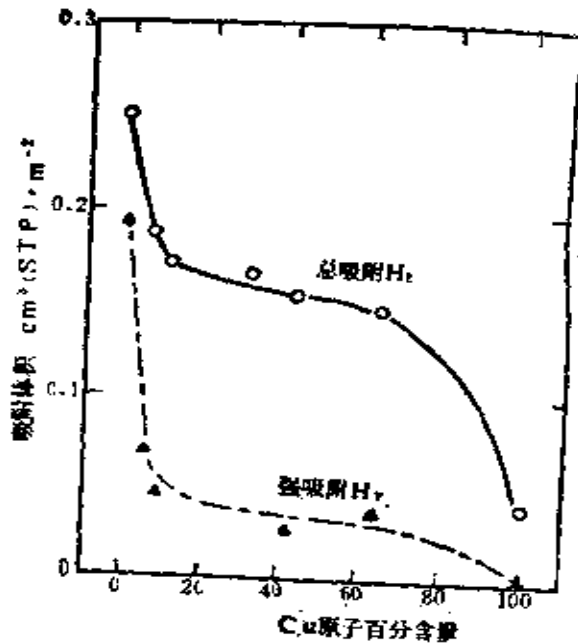


图5-38 在Cu-Ni合金催化剂上氢的吸附与Cu含量的关系

由上述可见，有些合金，如Cu-Ni，Ni的电子结构并不因合金化而发生明显变化；而另一些合金，如Pd-Ag，则Pd的电子结构因合金化而发生显著改变。因此，可以用这些合金做试验，以回答几十年来争论的有关金属催化作用的电子因素和几何因素的相对重要性问题。

以烃类加氢-脱氢反应和氢解反应为例。加氢-脱氢反应涉及C—H键断裂，反应容易在低温发生。氢解反应涉及C—C键断裂，反应只在较高温度下发生。

图5-38给出氢在Cu-Ni合金上的吸附<sup>[30]</sup>与合金组成的关系。图中强吸附氢是通过起始吸附等温线及随后抽真空10分钟后所得等温线之差求得。结果表明，少量铜的加入立即引起强吸附氢的剧烈减少。这就意味着表面铜富集以及数量不多的富铜相覆盖了富镍相。当铜含量超过15%，发生相分离而且富镍相完全被包起来（见图5-36），这时外层富铜相的组成不随Cu含量改变，因此表面组成也不发生变化。化学吸附测量证实了这种行为。

图5-39表示在Cu-Ni合金上乙烷氢解和环己烷脱氢反应的催化活性与合金组成的关系<sup>[31]</sup>。当在Ni中加入20%Cu时，乙烷氢解为甲烷的速率约降低4个数量级，而环己烷脱氢速率先是略有增加（认为是由于苯和Ni间的 $\pi$ 键强度减弱而导致苯脱附速率增加所致），然后变得与合金组成无关，直到组成接近纯铜时速率才下降。此结果与氢的吸附量和合金的热力学理论所预示的一致。

环丙烷在Cu-Ni合金上进行催化反应（给出丙烷和甲烷+乙烷）也得到类似结果<sup>[32]</sup>，如图5-40所示。由于环丙烷中的C—C键的伸缩性，其开环很象双键加氢而不太象氢解。例

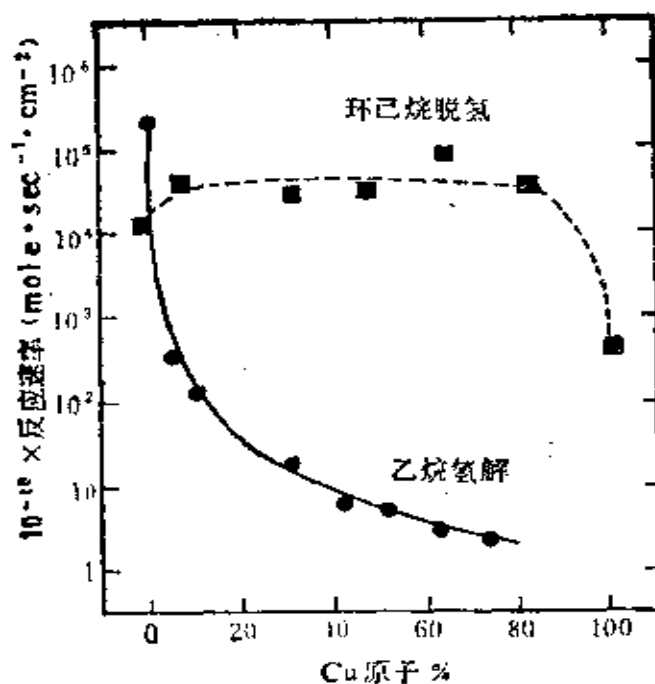


图5-39 在Cu-Ni合金上乙烷氢解和环己烷脱氢反应的催化活性与合金组成的关系

如，Pt很容易催化环丙烷加氢，而几乎不发生丙烷氢解（参见图5-30Pt和Ni对乙烷氢解反应的相对活性），由于C—H键断裂容易发生，合金化并不显著改变其速率。

乙炔在Au-Pd和Cu-Ni上<sup>[31]</sup>，甲基乙炔在Cu-Ni上<sup>[32]</sup>以及环丙烷在Au-Pd上的加氢速率与合金的组成均无关，直到IB族金属浓度相当高时才显示出活性的变化，其规律与上述相同。

对于C—C键的断裂，如图5-39所示，合金化显著降低催化活性，这是由于，要发生氢解反应，金属表面必定诱导2个

碳原子的脱氢，并且至少要有一对相邻金属原子与2个碳原子成键，当Ni和Cu形成合金时，镍的表面双位数减少，而且吸附强度降低，（如图5-38所示，在Cu-Ni合金表面存在大量的弱吸附氢），因而导致氢解反应速率大幅度降低。加入Cu后双位数减少，是一种几何效应，吸附强度降低是一种电子效应。由此看来，几何效应和电子效应在催化作用中显得同等重要。

Au-Pt合金的研究结果表明，在催化作用中几何效应很重要[33]。Pt能催化中等键长的正烷烃的脱氢环化、异构化和氢解反应。在Pt含量低（1~12.5%Pt）时，Pt溶于Au并均匀地分

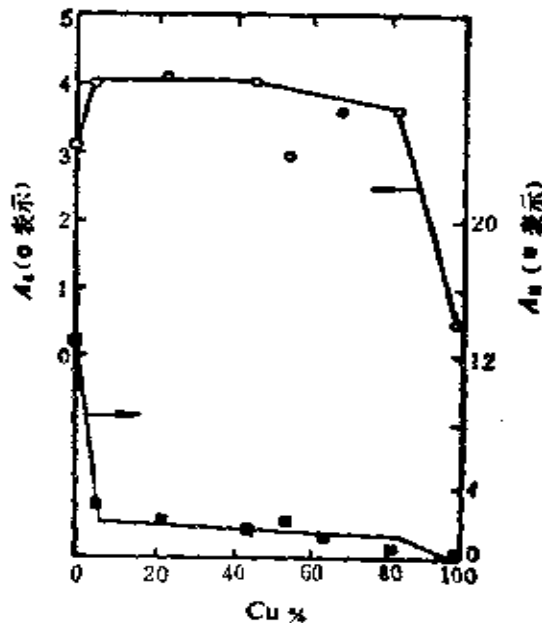


图5-40 环丙烷在Cu-Ni合金催化剂上的氢解活性与Cu含量关系

$A_s$ ——环丙烷的总转化率       $A_H$ ——氢解转化率

散在Au中（可能有原子簇存在），但由于Au的表面自由能较低，因而它高度地富集在表面。因此，当Au中Pt含量在1~4.8%范围内，表面包含单个的Pt原子或者至多是若干个Pt原子的集团。若将此组成的合金载于硅胶上，则几乎只给出异构化产物，若合金约含10%Pt则同时给出异构化和脱氢环化产物（图5-41）。而纯Pt能催化异构化，脱氢环化和氢解反应（结果示于图右面

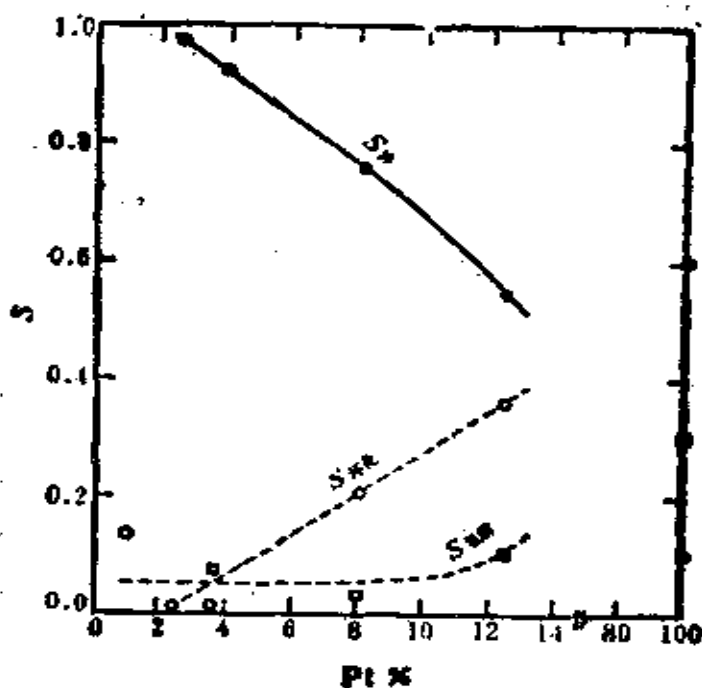


图5-41 Pt-Au合金的组成对正己烷反应选择性的影响 (360°C).  
S<sub>异</sub>、S<sub>环</sub>、S<sub>裂</sub> 分别表示转化为甲基环戊烷、环化产物、裂解（氢解）产物的分数。

的纵坐标)。活性的最大差别发生在Pt含量0~10%之间，而不是在10~100%之间。磁化测量表明磁化率最大变化发生在



最低的Au浓度处，当Pt在Au中的含量很稀时，磁化率变化很小<sup>[34]</sup>。另外，用程序升温脱附法得到氢在Pt-Au合金上的脱附峰温度与纯Pt时相同，但强度显著降低，这就表明氢与合金表面Pt的结合能与纯Pt相同<sup>[35]</sup>。这些结果强烈地表明，表面的几何效应十分重要，从催化活性（或选择性）的观点看，临界区是1~14%Pt，正是在此区域，表面组成（包括原子集团等）的变化最显著。没有实验数据可以说明在此区域合金的电子性质有变化，如果有变化发生的话，则应在磁化率的测量中或在氢与Pt合金表面的结合能上表现出来。

结论是，氢解反应需要大集团的Pt原子，脱氢环化需要较小集团的Pt原子，而异构化需要最小集团的Pt原子。如果异构化是按单原子机理进行，正如上述结果所表明，异构化发生于分散在含大量Au的单个Pt原子上，从化学观点看，其行为好象是与发生在纯Pt上一样。脱氢环化的进行至少需要2个金属原子，而氢解反应由于金属表面上存在非活性原子（Cu，Au）而被封锁掉。Gray等在1960年就观察到这种封锁效应，即Pt表面上积碳能显著抑制氢解反应。

合金化对副反应和主反应的影响都很重要。例如，用Cu-Ni合成催化苯加氢反应，若合金处于不发生相分离的组成范围内，在20~250℃区间，合金每单位面积的活性比纯Ni低，但当温度超过220℃，合金的活性比Ni高，因在合金上抑制了生成CH<sub>4</sub>和其它非环烷烃的副反应以及积碳。

总之，最近十年对合金的催化作用有了进一步了解，因而使我们对单金属的催化作用也增进了见识，对石油精制使用的合金催化剂的研制也起了推动作用。随着对合金的体相和表面相性质的深入研究，必将取得更大的进展。

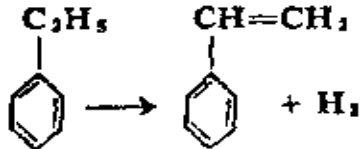
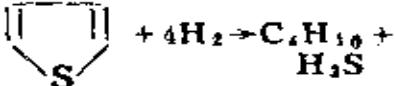
### § 5.3 半导体催化剂的催化作用

作为半导体催化剂使用的主要是一些非化学计量的各种变价过渡金属的氧化物，如ZnO、NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等，以及硫化物，如NiS、ZnS、MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>等。非化学计量往往是由杂质或离子缺陷引起的。

半导体催化剂在化学工业上的应用很广泛，如接触法制硫酸、氨氧化法制硝酸、由CO + H<sub>2</sub>合成甲醇等都是以半导体催化剂为基础的。这些过程大致分两类：一类是有O<sub>2</sub>参与的反应，另一类是与H<sub>2</sub>作用的反应。因此，半导体催化剂和金属催化剂一样，能加速有电子转移的氧化、加氢、脱氢等反应。表5-11列出使用半导体催化剂的一些重要反应。有关烃类选择氧化反应列于第六章表6-6。

表5-11 半导体催化剂在生产上使用的实例

反应类型	反 应 式	催 化 剂
氧 化	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O/硅藻土
	$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2NO + 3H_2O$	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O/硅藻土
氨氧化	$CH_2=CHCH_3 + NH_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2=CHCN + H_2O$	MoO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>
氧化脱氢	$C_4H_8(\text{丁烯}) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>

脱氢	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ 	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CuO}$
加氢	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CuO}$
中温变换反应	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$
加氢脱硫	$\text{RSH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$	$\text{CoO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$
歧化	$\text{C}_5\text{H}_6 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$ 	$\text{NiO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$
	$2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$	$\text{Co}-\text{Mo}-\text{Al}/\text{氧化物}$

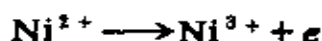
半导体氧化物的一个特点是具有热不稳定性，在加热时容易失去或得到氧，使其中元素的比例与简单化学式要求的不同，故称它们为非计量氧化物。五十年代Вольконштейн提出半导体催化作用的电子理论，把半导体的催化活性与其导电率、电子逸出功作了关联，解释了一些催化现象和规律，对了解催化作用机理和选择催化剂有一定作用，但由于它很少涉及反应分子和催化剂表面局部原子之间形成的化学键的本质，所以有很多问题得不到解决，有待今后进一步发展。我们先从化学观点对半导体的催化作用作一粗略了解，然后就电子理论的一些基本概念及其成功之处作一简单介绍，最后列举一些实例加以说明。

(一) 从化学观点了解半导体的催化作用 我们知道，半导体按其导电方式的不同可区分为两类：一类是n型半导体，其导电方式是电子导电；一类是p型半导体，其导电方式是带正电荷的空穴导电。

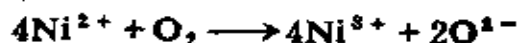
由于半导体氧化物具有热不稳定性，在空气中加热易得到或失去氧而成为 n 型和 p 型半导体，例如 NiO 在空气或氧中加热时得到氧而变成非化学计量氧化物，反应式为：



所需电子只能从  $\text{Ni}^{2+}$  中来，即



净过程为：

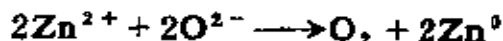


由于得到了氧，所以在 NiO 上是  $\text{O}^{2-}$  过量。每与 1 个氧分子结合，或每形成 2 个新的  $\text{O}^{2-}$ ，就有 4 个  $\text{Ni}^{3+}$  产生，而每个  $\text{Ni}^{3+}$  比正常的  $\text{Ni}^{2+}$  多出 1 个过量的正电荷，这就构成 1 个带正电荷的空穴，因此是空穴导电，属于 p 型半导体。

对 ZnO 来说，它在加热时失去氧而变成金属组分过量的非计量氧化物，反应式为：

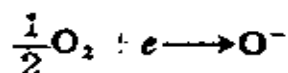


产生的电子把  $\text{Zn}^{2+}$  还原为 0 价锌原子，净反应为：



失氧过程中多出的电子构成电的传导，故属于 n 型半导体，其电导正比于锌原子的浓度。

气体在半导体氧化物上的吸附比在金属上复杂得多。实验发现氧在 p 型半导体上吸附比在 n 型半导体上容易，因为此时要从氧化物取出电子，使  $\text{O}_2$  变为  $\text{O}^-$ ：

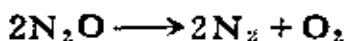


显然，p 型半导体，例如 NiO，很易从  $\text{Ni}^{3+}$  脱出电子而使  $\text{O}^-$  的形成变得容易。

还原性气体，如氢和 CO 的吸附在本质上是不可逆，脱附后分别得到 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>，这种吸附都是吸附质将电子给予氧化物，所以在 n 型半导体上吸附比在 p 型半导体上容易。

根据上述的基本观点，有可能对某些反应如何选择半导体催化剂提供一些线索。列举于下：

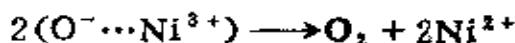
(1) 在不同氧化物上研究了 N<sub>2</sub>O 的分解反应：



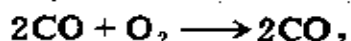
反应的第一步是从氧化物中取得 1 个电子，对 NiO 可写成：



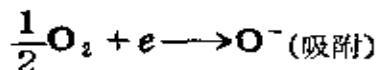
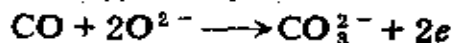
此步骤形式上相当于氧的化学吸附。由于在吸附过程中要取得电子，所以在 p 型半导体上较易发生，并可期望获得高的催化活性，而 n 型半导体由于不易吸附氧因而活性差。事实证明确是如此。例如，实验结果表明，在 470K~570K，p 型氧化物都具有催化活性，而 n 型氧化物要到 820~1020K 才显示活性。上述吸附过程产生的 O<sup>-</sup> 可通过下反应之一除去：



(2) CO 的氧化反应为



要使该反应发生，必须有一种反应物吸附在催化剂表面，已知 CO 和 O<sub>2</sub> 按下列方式发生吸附：



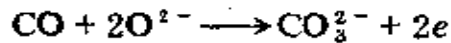
对 CO 的吸附来说，要将电子给出，所以在 n 型半导体上较易吸附，而对 O<sub>2</sub> 吸附来说，则要获得电子，因此在 p 型半导体

上较易吸附。故两种类型的半导体对此反应都可能 有催化活性。实验事实证明确是如此。

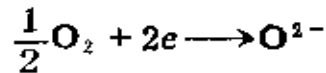
这两类半导体的催化机理是不同的。在 p 型氧化物上， $O_2$  首先吸附成  $O^-$ ，然后与气相的  $CO$  反应生成  $CO_2$ ：



而在 n 型氧化物上，首先是  $CO$  优先吸附：



放出的 2 个电子使气相中的  $O_2$  吸附而生成  $O^{2-}$  来代替晶格中失去的 1 个  $O^{2-}$ ：



另一个在晶格中失去的  $O^{2-}$  则通过  $CO_3^{2-}$  转化为  $CO_2$  而产生：



**(二) 半导体催化剂的电子理论** 五十年代, *Волькенштейн* 提出半导体催化剂的电子理论, 该理论利用半导体的能带结构概念来描述半导体催化剂和反应分子间的电子传递关系。

1. 半导体的能带结构 在讨论金属键的本质时已指出, 由于原子挨得很近, 不同原子间的轨道发生重叠, 电子能级发生扩展而形成能带。譬如形成 3s 能带和 2p 能带, 在此两能带之间没有能级, 不能填装电子, 这个区域叫禁带。在正常情况下, 电子总是处于较低能级, 即电子首先填充能量最低的能带, 而较高的能带可能没有完全被充满。凡是能带没有完全被电子充满的叫做导带, 在外电场作用下, 导带中的电子可以从导带中的一个能级跃迁到另一个能级, 所以导带中的电子能导电。凡是能带被电子完全充满的叫做满带, 满带中的电子不能从一个能级跃迁到另一个能级, 因此满带中的电子不能导电。

绝缘体的能带都是满带。

金属、半导体与绝缘体的能带结构有很大差别。对于金属，满带与导带紧接在一起，在导带中有自由电子，在电场作用下，这些自由电子就移动，产生电流，故其电阻率特别小，当温度升高时，电子碰撞几率增加，因而电阻也随着增大。对绝缘体，其禁带宽度（满带与导带间的宽度）较宽，一般在5~10eV之间，满带中的价电子不易激发到导带中去，在物体内部缺乏自由电子和空穴，故电阻很大，对温度的关系也不敏感。半导体是介于导体和绝缘体之间的一类固体，它的特点是禁带很狭，只有0.2~3eV，只有在绝对零度时满带才被电子完全充满，此时半导体和绝缘体无区别，而在有限温度时由于电子本身的热运动能量使电子从满带激发到空带中去，成为导电电子。空带是没有填充电子的能带。此种情况可用图5-42示意，当电子从满带激发到空带后，空带中有了导电电子，空带变成了导带，这就是半导体能导电的一种原因。电子从满带激发到空带后，在满带留下带正电荷的空穴，以○表示。空穴可以从一个能级跃迁到另一个能级，这是半导体导电的另一个原因。



图5-42 在有限温度下半导体电子的能级跃迁

实际上空穴导电是邻近能级的电子补充了空穴的位置，产生新的空穴，此新的空穴又被邻近能级的电子所补充，如此继续下

去，好象空穴也在流动，其实，仍然是电子的流动引起空穴位置的变化，如图5-43所示。

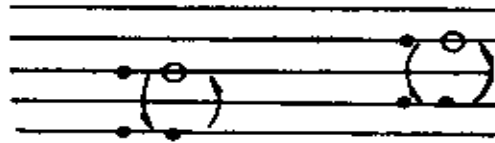
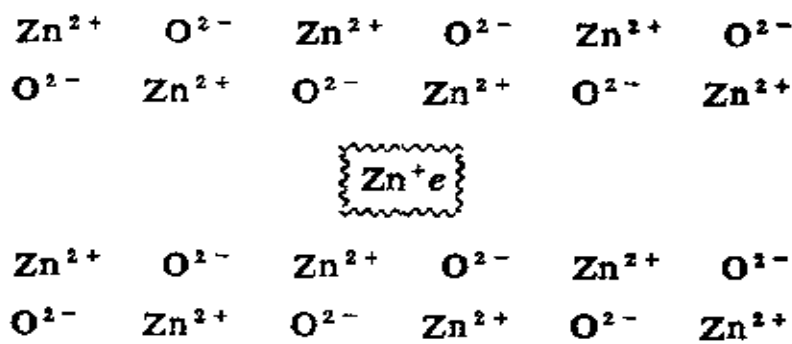


图5-43 空穴的跃迁

2. n型半导体 n型半导体的组成不符合化学计量关系，它可以由下列几种情况引起：

(1)含有过量金属的非计量化合物，例如氧化锌( $Zn_{1+x}O$ )中有多余的锌原子存在（在分解或还原过程中产生： $ZnO \rightarrow Zn + \frac{1}{2}O_2$ ； $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$ ），它们处于晶格间隙之间，如下所示：



间隙锌原子上的电子被束缚在间隙锌离子上，这些电子不处于共有化的能级，它有自己的能级，称为附加能级，当温度升高或用光照射时，束缚电子就跳到导带中去，成为导电电子。如果半导体的导电是由于施主（多余锌原子）的电子激发到导带而产生，则称n型半导体。如图5-44所示

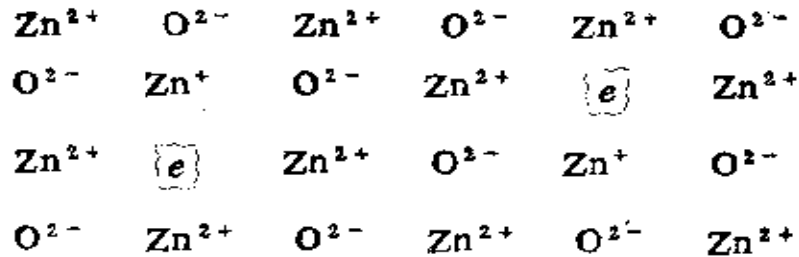


图5-44 n型半导体的附加施主能级

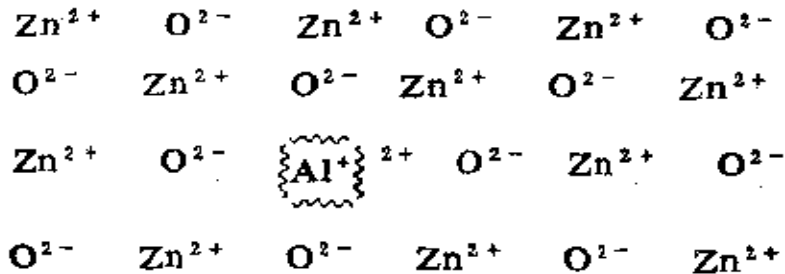
(2)负离子缺位的非计量化合物。例如  $ZnO$  中  $O^{2-}$  缺位。为了保持电中性，缺位附近的  $Zn^{2+}$  变



成 $Zn^+$ ，且在缺位上形成束缚电子 $\{e\}$ ，当温度升高时可更多地变成自由电子。束缚电子 $\{e\}$ 也是n型半导体的施主，如下所示：



(3) 高价离子同晶取代。例如ZnO中的 $Zn^{2+}$ 部分被 $Al^{3+}$ 取代，为了保持电中性，每当一个 $Al^{3+}$ 取代1个 $Zn^{2+}$ ，晶格上必须加入一个负电荷，这样就引起施主能级的出现，如下所示：



(4) 掺杂质。晶格间隙之间渗入电负性小的原子，例如氧化锌中掺入锂，由于Li的电负性小，它将把电子给予邻近的 $Zn^{2+}$ 而产生 $Zn^+$  ( $Li + Zn^{2+} \rightarrow Li^+ + Zn^+$ )，可以把这些 $Zn^+$ 看成是 $Zn^{2+}$ 离子束缚住1个电子“ $eZn^{2+}$ ”，当温度升高时，它可以变为自由电子，ZnO靠此导电，故也属于n型半导体。

我们把ZnO中能提供自由电子的Zn原子、 $Zn^+$ 离子、 $Al^{3+}$ 离子、Li原子统称为施主杂质，并在能带图上形成一施主能级，其位置靠近导带。由于导带中的电子来自施主能级，因而在满带中不产生空穴，也就不容易导电，所以n型半导体的导电能

力主要取决于导带中的自由电子数。因此，提高温度、提高施主能级的位置，增加施主杂质的浓度都会使 n 型半导体的导电能力增加。

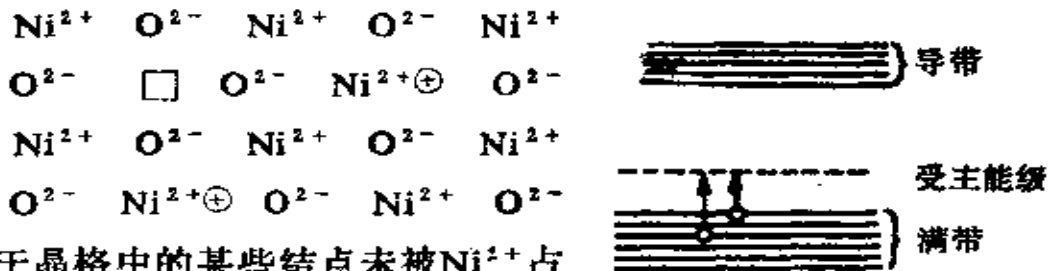
常用的 n 型半导体催化剂主要是：

ZnO、CuO、CdO、BaO、CeO<sub>2</sub>、CaO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、UO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub> 等。

3. p 型半导体 如果非化学计量是由于正离子缺位，低价正离子取代晶格中的正离子或渗入电负性大的晶格间隙原子所引起，则成为 p 型半导体。

(1) 正离子缺位的非计量化合物。例如在氧化镍 NiO<sub>1+x</sub> 中过剩的是氧离子、(氧化条件下可能产生过量的氧离子，

$2NiO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Ni^{3+} + 3O^{2-}$ ) 如下所示：



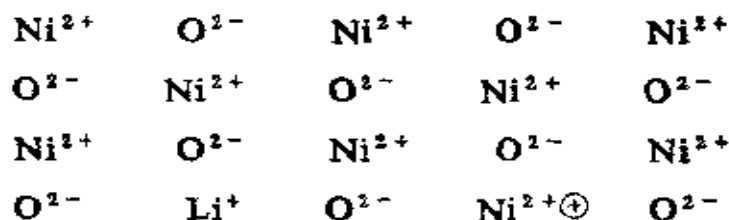
由于晶格中的某些结点未被 Ni<sup>2+</sup> 占据 (正离子缺位), 相当于缺少 2 个正电荷, 为了使整个晶体保持电中

性, 在缺位附近必有 2 个 Ni<sup>2+</sup> 失去电子变成 Ni<sup>2+⊕</sup>, 这种 Ni<sup>2+⊕</sup> 离子可以看作是 Ni<sup>2+</sup> 离子束缚住一个正电荷空穴, 这样就在它的满带附近出现一个附加的受主能级以接受从满带跃迁来的电子, 而满带中出现了正空穴, 形成空穴导电, 这类氧化物称 p 型半导体, 如图 5-45 所示。

图 5-45 p 型半导体的附加受主能级

(2) 低价正离子取代晶格中正离子。如果有低正价离子

占据了正常晶格位置。例如，1价 $\text{Li}^+$ 取代了 $\text{Ni}^{2+}$ 的位置，这相当于减少了一个正电荷，为了保存电中性，在 $\text{Li}^+$ 离子附近相应有1个 $\text{Ni}^{2+}$ 变成 $\text{Ni}^{3+}$ ，相当于产生了束缚正电荷的 $\text{Ni}^{2+\oplus}$ ，形成了附加的受主能级，这也是p型半导体。



(3) 掺入电负性大的晶格间隙原子。例如 $\text{NiO}$ 中掺入F原子，由于F的电负性比 $\text{Ni}^{2+}$ 大，因而F会从邻近的 $\text{Ni}^{2+}$ 夺取电子而成 $\text{F}^-$ 离子，同时相应有1个 $\text{Ni}^{3+}$ 产生，相当于产生了束缚正电荷的 $\text{Ni}^{2+\oplus}$ ，这也是p型半导体。

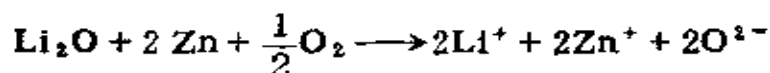
我们把 $\text{Ni}^{2+\oplus}$ 、 $\text{Li}^+$ 、F统称为受主杂质，它在能带图上形成一受主能级，其位置靠近满带， $\text{Ni}^{2+\oplus}$ 上的空穴能接受满带上跃迁来的电子使满带形成新的空穴。这就是p型半导体导电的由来。因此提高温度，降低受主能级的位置或增加受主杂质的浓度都能使p型半导体的导电能力增加。

常用的p型半导体有 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等。

由上述可见，附加能级的出现有两种原因：一是制备过程中造成的晶体缺陷，二是掺杂。人们常常通过掺杂来调节n型或p型半导体的附加能级，以改善催化剂的活性和选择性。将在下面列举的实例中给予说明。对于掺杂有下列规律可作参考：

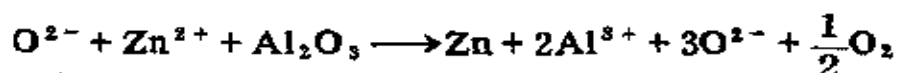
(1) 对于n型半导体，当掺入比氧化物金属离子价数低的阳离子，则引起n型半导体电导的下降。例如， $\text{Zn}_{(1+x)}\text{O}$ 中掺入Li离子，则每当2个 $\text{Li}^+$ 离子取代2个 $\text{Zn}^{2+}$ 离子时，同时必

有 2 个间隙 Zn 原子变为  $Zn^{2+}$ ;



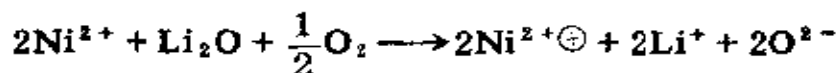
这就失去了一部分 ZnO 的施主能级，因而使 n 型半导体的电导有所减少，低价的  $Li_2O$  起了受主的作用。

若掺入价数高的杂质，如  $Al_2O_3$ ，则每当 1 个  $Al^{3+}$  离子取代 1 个  $Zn^{2+}$  离子时，必有 1 个 Zn 原子产生：



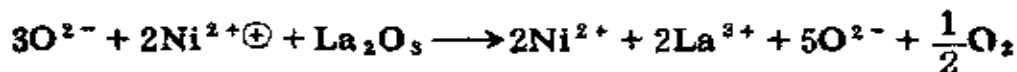
这就引起附加施主能级的出现，因而使 n 型半导体的电导增加，高价的  $Al_2O_3$  起了施主作用。

(2) 对于 p 型半导体，当掺入比氧化物金属离子价数为低的阳离子时，将引起电导的增加。例如，在 NiO 中加入  $Li_2O$ ，每当 1 个  $Li^+$  离子取代 1 个  $Ni^{2+}$ ，就应当出现 1 个  $Ni^{2+\oplus}$ ：



增加了空穴，因而 p 型半导体的电导上升，低价的  $Li_2O$  起了受主作用。

若掺入高价离子，如  $La_2O_3$ ，则每当 1 个  $La^{3+}$  离子取代 1 个  $Ni^{2+}$ ，晶体中应失去 1 个正电荷：



由于减少了空穴，故电导下降，高价的  $La_2O_3$  起施主作用。

下面介绍一个表征半导体性质的重要物理量——费米能级  $E_f$ 。  $E_f$  是半导体中电子的平均位能，它和电子逸出功  $\phi$  直接有关。  $\phi$  是把一个电子从半导体内部拉到外部变为自由电子时所需的最低能量，即克服电子的平均位能所需的能量。从图

5-46看出, 从费米能级到导带顶间的能量差就是逸出功 $\phi$ 。半导体掺入杂质后对其导电性能有影响。因此, 杂质直接影响 $E_f$ 。掺入施主杂质, 结果是提高费米能级 $E_f$ , 降低逸出功 $\phi$ , 使导电电子增加, 减少满带空穴。因此掺入施主杂质会增加n型半导体的电导率, 而降低p型半导体的电导率。掺入受主杂质, 则结果相反。如表5-12所示。

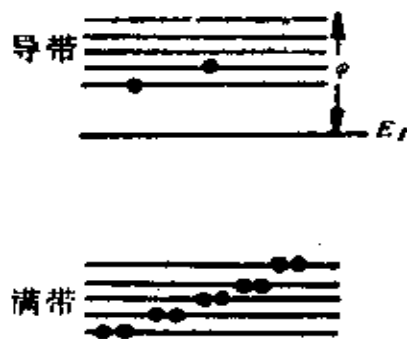


图5-46 费米能级与逸出功关系

表5-12 施主和受主杂质对半导体逸出功、电导率的影响

杂质总类形	费米级数	逸出功变化	电导率变化	
			n型半导体	p型半导体
施主	提高	变小	增加	减少
受主	降低	变大	减少	增加

4. 半导体上的化学吸附<sup>[36]</sup> 先讨论接受电子气体如氧在n型和p型半导体氧化物上的吸附。由于氧具有很大的电负性能夺取导带中的自由电子(由施主能级转移而来), 因此, 随着氧压力的增大, 导带中的自由电子数减少, 使电导率下降。另一方面, 由于氧夺取电子而形成 $O_2^-$ 、 $O^-$ 或 $O^{2-}$ 等吸附态, 在表面上形成一负电荷层, 阻碍了电子的吸收, 因此随着氧吸附的进行, 必须有越来越多的能量用于电子的转移。相反, 若氧在p型半导体上进行化学吸附, 由于 $O_2$ 的存在, 相当于增加了受主杂质, 它能接受满带中跃迁来的电子, 使满带中的空穴数增加, 因而随着氧压力增加, 其电导率上升。另一方面, 由于满带中的电子是利用对象, 因此, 氧以负离子的吸

附能够一直进行到很高的表面覆盖度，这就解释了为什么P型氧化物（Cu<sub>2</sub>O、NiO、CoO）比n型氧化物（ZnO、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）是更为活泼的氧化催化剂。因此，当接受电子的气体吸附于表面时，表面产生负电荷层，表面分子起受主作用，对半导体的逸出功和电导率的影响与表5-11中受主杂质的结果一致。

与氧的吸附相反，给电子气体（如氢）在n型和P型氧化物上以正离子（H<sup>+</sup>）形式吸附于表面，表面形成正电荷层，此时表面分子起施主作用，因此对半导体的逸出功和电导率的影响与表5-11中施主杂质的结果一致。

由上述可见，催化作用的电子理论把表面吸附的反应物分子看作是半导体的施主或受主，因此，当它们吸附在表面时，对半导体的性质将产生影响，其结果列于表5-13。

表5-13 给电子气体和受电子气体在半导体表面上的吸附

吸附气体	半导体类型	吸附物	吸附和发生的变化			
			吸附剂		电导率	逸出功
给电子气体 (H <sub>2</sub> )	n型 (ZnO)	$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+$	$Zn^{2+} \rightarrow Zn^+$ $Zn^0$ (间隙位置)	正离子气体吸附在低价金属离子上	增加	减少
	p型 (NiO)	$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+$	$Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ (晶格上)	正离子气体吸附在低价金属离子上	减少	减少
受电子气体 (O <sub>2</sub> )	n型 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	$O_2 \rightarrow O_2^{2-}$ $O^- \cdot O_2^{\cdot -}, O_2^-$	$V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ (晶格上)	负离子气体吸附在高价金属离子上	减少	增加
	p型 (Cu <sub>2</sub> C)	$O_2 \rightarrow O_2^{2-}$ $O^- \cdot O_2^{\cdot -}, O_2^-$	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ (晶格上)	负离子气体吸附在高价金属离子上	增加	增加

利用表5-12, 可以把反应物分子的性质和催化剂性质(电导率、逸出功)的变化联系起来, 从而可根据催化剂性质的变化来推测被吸附分子的状态, 并把这种变化与催化活性相联系。

对于某些气体在若干催化剂表面上被吸附时的带电情况的实验结果如表5-14所示。

由表中结果看出, 在一般情况下, 气体分子被吸附后所带电荷的性质只与气体的本性有关, 而与催化剂的类型无关。例如, 丙烯在P型氧化镍和n型氧化锌表面上被吸附时, 都带上正电荷, 半导体类型的不同, 只在供给被吸附的化学质点以电子或空穴的方式上有所不同。 $C_3H_6$ 在NiO(P型)表面上被吸附时, 它复合满带中的空穴; 若在ZnO(n型)表面上被吸附,

表5-14 某些气体分子在催化剂表面上吸附的带电情况

催化剂	吸 附 气 体							
	$O_2$	CO	$H_2$	$C_3H_6$	$C_3H_7OH$	$C_2H_5OH$	$(CH_3)_2CO$	$C_6H_6$
NiO(p型)	-	+	弱	+	+	+	+	+
CuO(本征)	-	+	弱	+	+	+	+	+
ZnO(n型)	-	弱	弱	+	+	+	+	+
$V_2O_5$ (n型)	-	+	+	+	+	+	+	+

则电子由 $C_3H_6$ 向ZnO的导带上转移。若被吸附的化学质点原来带有自由价, 当它们被催化剂吸附时, 若形成的吸附键是弱键(催化剂表面的电子或空穴没有参与吸附键的形成, 被吸附的化学质点仍然保持电中性, 这种结合状态称为弱键), 则该化

学质点仍保持其自由价（如图5-47a）；若吸附键是强键，这时，催化剂表面的电子和空穴参与成键，被吸附质点原有的自由价消失（如图5-47中的b和c）。

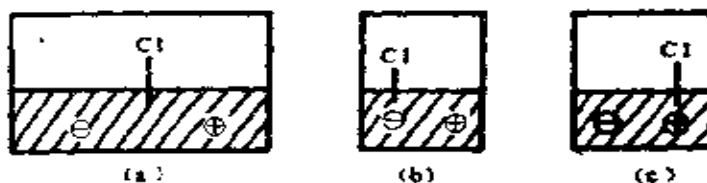


图5-47 原子氯的吸附

若被吸附的化学质点原来是价饱和的，则形成弱吸附键时化学质点仍是价饱和，形成强吸附键时可能引出自由价，图5-48给出CO<sub>2</sub>的吸附情况。

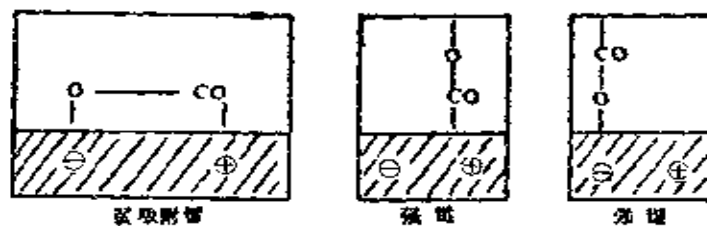


图5-48 CO<sub>2</sub>的吸附

由于同一种化学质点可能与催化剂表面处于不同的结合状态，所以很可能所形成的吸附键部分带有自由价，部分是价饱和的。

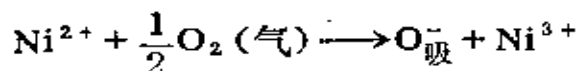
原来为价饱和的化学质点，由于吸附后诱发出自由价，因此，它们参与化学反应的能力就大大地增加了。

5. 半导体催化的电子机理举例 在半导体上发生的催化反应，一般认为第一步是电子或空穴与反应分子相互作用，形成单电子键，双电子键或离子键从而使分子活化，并经历一系列其它步骤完成反应。下面列举数例以说明半导体的导电性及



其掺杂对反应机理和催化活性的影响。

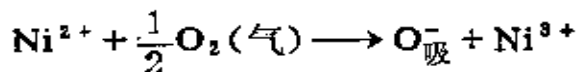
(1) CO在NiO上的氧化<sup>[37]</sup>。NiO为P型半导体，由空穴导电。O<sub>2</sub>在NiO上吸附时(30℃)，NiO由黄绿色变为黑色，电导由 $10^{-11}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 上升为 $10^{-7}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。电导的变化表示电子转移和吸附分子在表面上呈带电状态。由此可认为，表面上有新的Ni<sup>3+</sup>出现，而表面上的吸附氧从NiO中夺取电子呈O<sub>吸</sub><sup>-</sup>状态。用量热法测得在中等覆盖度时的微分吸附热为 $41.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。为此，可将O<sub>2</sub>在NiO上的吸附过程表示为：



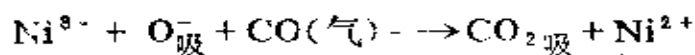
$$q_{\text{吸}} = 41.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将CO吸附在预先已吸附O<sub>2</sub>的NiO上，这时CO的微分吸附热比CO吸附在洁净的NiO表面上高得多，前者为 $293\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，后者为 $33.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ （均指中等覆盖度）。说明CO在表面上不是单纯地进行吸附，而是与表面上的O<sub>吸</sub><sup>-</sup>发生反应。这时NiO又变为原来的绿色，电导也降至原来的数值。表明Ni<sup>3+</sup>从表面上消失。反应生成物经分析为CO<sub>2</sub>。这一吸附过程吸附CO的量为第一步吸附氧量的2倍。说明氧的吸附伴随分子的离解，在表面上形成2O<sub>吸</sub><sup>-</sup>，每个O<sub>吸</sub><sup>-</sup>与1个CO分子反应形成CO<sub>2</sub>。

如果氧化生成的CO<sub>2</sub>吸附在表面上，则CO的氧化机理为：



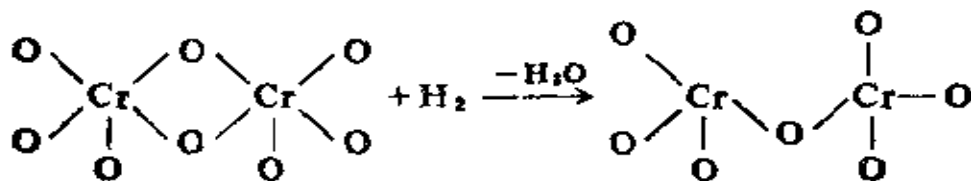
$$q_{\text{吸}} = 41.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$q_{\text{吸}} = 293\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

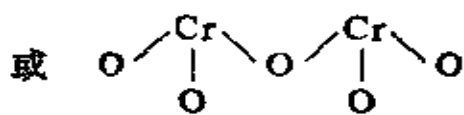


的络离子。



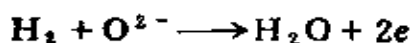
配位数 5

配位数 4



配位数 3

同时有相当量的铬离子被还原成较低价的氧化态，

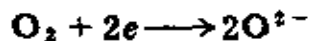


随着温度升高，这些负电荷可以在正离子之间进行迁移，而显示 n 型半导体的特性：



由此可知，在还原性气氛下，由于吸附氧的去除和高价铬的被还原， $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  呈 n 型半导体的特性。

在氧化性气氛（如氧气流中）下，由于表面吸附氧，



铬离子的氧化态和配位数又升高，在表面上产生配位不完全的  $\text{Cr}^{4+}$ ， $\text{Cr}^{5+}$ ， $\text{Cr}^{6+}$  离子，并且正电荷沿着晶格迁移，因而显示出 p 型半导体的性质。

实验发现<sup>[38]</sup>，当具有 p 型半导体性能的  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  在高温下与烃类接触时，立即变成 n 型半导体。

Carra<sup>[39]</sup>研究了杂质  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  对  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化丁

烷变丁烯时催化活性的影响。我们知道，当把一个外来杂质加到晶体中去时，它可以取代晶格点上的离子，也可以填充在正常离子的晶格间隙中，杂质的相对浓度在很大程度上取决于原来离子与外来离子的半径比值，在所研究的体系中离子半径值( $\text{\AA}$ )分别为： $\text{Al}^{3+}$ ，0.50； $\text{Cr}^{3+}$ ，0.69； $\text{Li}^+$ ，0.60； $\text{Na}^+$ ，0.95。由此看出， $\text{Li}^+$ 离子比 $\text{Na}^+$ 更易取代晶格点上的 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 。1价的锂取代了铬或铝后，它就作为电子接受体(起电子受主作用)降低了体系的自由电子浓度，降低了费米能级 $E_f$ (见表5-11)这就解释了图5-49中由于 $\text{Li}_2\text{O}$ 的加入而引起催化活性下降的原因。由于 $\text{Na}^+$ 的离子半径较大，在含量低时，它倾向于停留在晶格点上，因此，和 $\text{Li}^+$ 一样引起活性下降；当浓度增加时，大部分 $\text{Na}^+$ 处于晶格间隙中，它就作为电子给予体，对体系给出1个电子，因而引起活性增加。正如图5-49所示，当 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量低于1%时，引起活性下降，而当浓度超过1%时，活性又升高。因此，不难推论，由于 $\text{K}^+$ (1.33 $\text{\AA}$ ) $\text{Rb}^+$ (1.48 $\text{\AA}$ )和 $\text{Cs}^+$ (1.69 $\text{\AA}$ )的离子半径比 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 大得多，因此添加后，应更能增加 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱氢活性。这已被 Masson<sup>[40]</sup>的实验证实。

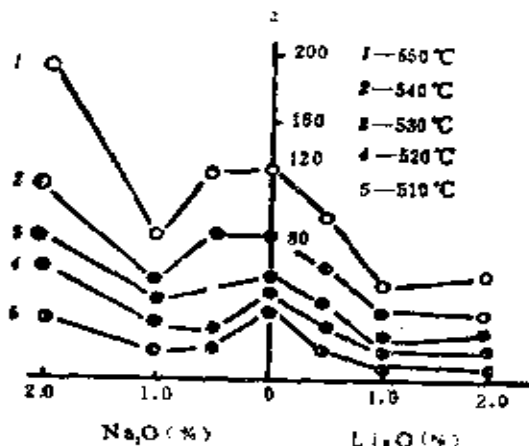
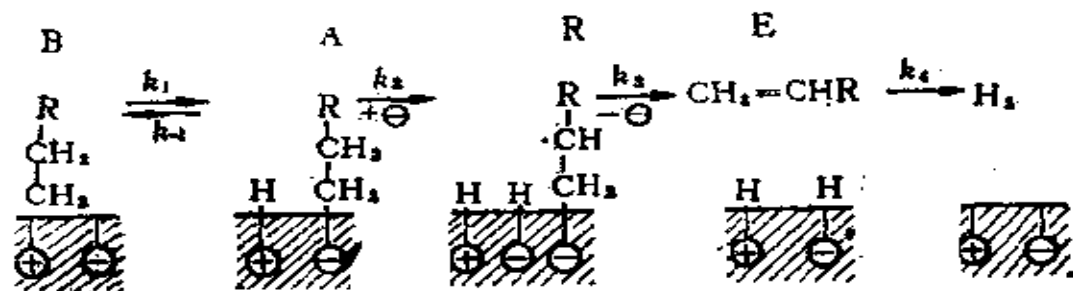


图5-49  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中 $\text{Na}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量对反应速率的影响。(a为最初的脱氢反应速率)

实验表明，在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上丁烷脱氢的活性中心是  $\text{Cr}^{2+}$ 。当烷烃在  $\text{Cr}^{2+}$  上发生化学吸附时，烃类的 C—H 键一般发生均裂，形成烷基自由基，它从  $\text{Cr}^{2+}$  捕获 1 个电子而形成强受主键，其反应机理为：



图中， $\ominus$ 和 $\oplus$ 分别表示催化剂表面上的电子和空穴，若以  $n$  代表第  $i$  种物质的表面浓度，B 代表正丁烷，A 代表  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$ ，R 代表  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ ，E 代表  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ，则在略去反应生成物的吸附后，在低覆盖度下，由于  $n_{\ominus} \gg n_A$ ，故有：

$$\frac{dn_A}{dt} = k_1 P_B - k_{-1} n_A n_{H^+} - k_2 n_A n_{\ominus} \quad (5.3-1)$$

$$\frac{dn_R}{dt} = k_2 n_A n_{\ominus} - k_3 n_R \quad (5.3-2)$$

平衡时：

$$k_1 P_B = k_{-1} n_A n_{H^+} + k_2 n_A n_{\ominus} \quad (5.3-3)$$

$$k_3 n_R = k_2 n_A n_{\ominus} = r_E \quad (5.3-4)$$

式中  $r_E$  是正丁烯的脱附速率，即总过程的速率。若

$$k_2 n_A n_{\ominus} \ll k_{-1} n_A n_{H^+} \quad (5.3-5)$$

则从 (5.3-3) 式得：

$$n_A = k_1 P_B / k_{-1} n_{H^+}$$

代入 (5.3-4) 式变为：

$$r_E = k_1 k_2 P_B n_{\ominus} / k_{-1} n_{H^+} = b_B k_2 P_B n_{\ominus} / n_{H^+} \quad (5.3-6)$$

从实验上获得的动力学方程为<sup>[39]</sup>,

$$r = \frac{k_r b_B P_B}{(1 + b_B P_B)^2}$$

在低覆盖度下, 上式变为

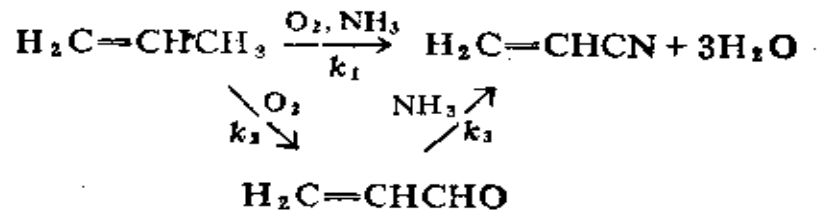
$$r = k_r b_B P_B$$

与(5.3-6)式比较得:

$$k_r = k_2 n_{\ominus} / n_{H^+}$$

式中的 $n_{\ominus}$ 和 $n_{H^+}$ 取决于催化剂中费米能级 $E_f$ 的位置。因此, 反应速率也受费米能级影响。根据半导体催化电子理论,  $n_{\ominus}$ 随 $E_f$ 升高而增大,  $n_{H^+}$ 随 $E_f$ 升高而减少。因此, 提高或降低费米能级可以改变催化活性。用上式可解释上述实验结果: 加入 $Li^+$ 离子后, 它作为电子接受体(受主), 降低了费米能级, 使 $n_{\ominus}$ 减少, 因而活性下降; 少量 $Na^+$ 离子加入, 其作用与 $Li^+$ 相同, 但当含量较高时, 由于大量间隙 $Na^+$ 的存在引起表面附近能带弯曲, 使 $E_f$ 更接近导带(即提高费米能级), 因而催化活性增加。

(3) 丙烯的氨氧化反应。丙烯氨氧化的反应机理还不十分清楚, 作为一个粗略的近似, 可认为是通过下面途径生成丙烯腈: <sup>[41]</sup>



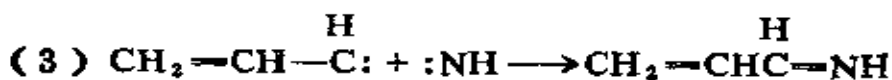
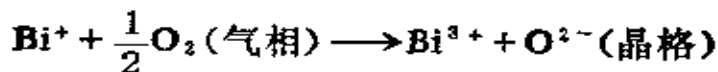
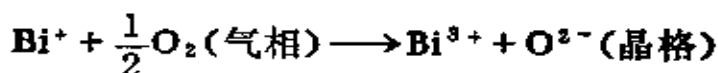
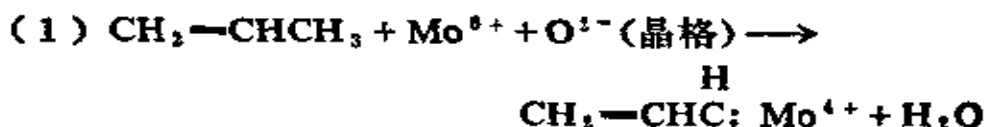
为简单起见, 其它副反应都忽略不计。由动力学的实验测得在460℃时,  $k_1, k_2, k_3$ 分别为100, 3.3, 535, 因此丙烯腈主要

是由氨氧化直接生成，丙烯醛不是反应的必经步骤，由于 $k_3 \gg k_2$ ，所以一旦生成丙烯醛就很快地转变为丙烯腈。还提出许多复杂的反应机理，可参阅文献[42]。

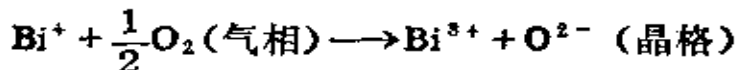
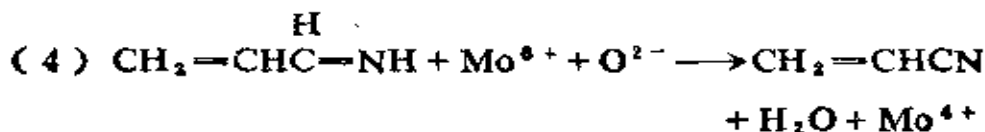
按照历史发展的顺序，丙烯氨氧化的催化剂已有三代：第一代是磷钼酸铋( $\text{Bi}_5\text{P Mo}_{12}\text{O}_{52}$ )，载体为 $\text{SiO}_2$ ；第二代是铋铀( $\text{UO}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ )；第三代是磷钼铋铁钴镍钾七组分催化剂，载体为 $\text{SiO}_2$  (50%重量)。

这类催化剂的活性组分是 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。其中Mo为第一活性组分，其高价金属阳离子电负性较大， $\text{Mo}^{6+}$ 为2.1， $\text{Mo}^{4+}$ 为1.6，是受电子性组分，它能吸附活化丙烯和氨；Bi是第二活性组分，其低价金属离子的电负性较小， $\text{Bi}^{3+}$ 为1.9， $\text{Bi}^+$ 为1.7，是给电子性组分，能吸附活化氧。

反应时电子转移机理如下所示：



(表面反应)



动力学实验表明，当原料气中氮和氧的含量高于某一最小值后，丙烯腈的生成速率仅与丙烯分压的一次方成正比：

$$r = kP_{\text{C}_3\text{H}_6}$$

因此，反应的控速步骤是丙烯的吸附。丙烯在催化剂上的吸附是给出电子的，加入适量的受主杂质可以提高活性。

Fe在催化剂中以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式存在，是电子性助催化剂，当Fe<sup>3+</sup>取代晶格中的Mo<sup>6+</sup>（低价离子取代）将促进P型电导，这时铁相当于受主杂质，降低了费米能级（见表5-11），因而能加快丙烯的吸附速率，即加速反应。

在第三代催化剂中引入CoO、NiO以代替部分Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其作用与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相同。引入P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>是起结构性助催化作用，而微量的K<sub>2</sub>O则是中和磷钼酸铋的酸性以减少裂解反应而提高催化剂的选择性。

尽管Волькенштейн所发表的催化作用的电子理论能说明某些经验关系，如催化活性与电导率或逸出功之间的顺变性，但也有一些事实用电子理论难以解释。例如：

(1) 为什么半导体催化活性随禁带宽度的下降而增加。

(2) 为什么通过掺入施主（或受主）杂质而制备的一系列催化剂样品，其催化活性并不总按电子理论所期望的那样反映它的电子（或空穴）浓度。



## § 5.4 络 合 催 化

合成塑料，合成橡胶以及某些合成纤维工业的主要原料是烯烃和烷烃，它们经过加成，氧化，脱氢和聚合等催化反应后可制得各种产品。这些催化反应多数是络合催化作用。我们把催化剂对反应物有络合作用并因而使反应容易进行的过程称为络合催化。催化剂一般是过渡金属的络合物或过渡金属的有机络合物。这些催化剂具有高效、多功能、适应于缓和条件（低温和低压）下操作或一步合成等特点，所以在石油化工过程和 高分子聚合过程中得到应用。探索络合物在反应介质中对反应物的催化作用，揭示它们的反应机理是具有理论意义和实际意义的工作。

络合催化作用是和过渡金属的电子结构分不开的。可以认为在反应过程中过渡金属络合物催化剂的活性中心与过渡金属的  $d$  电子状态有密切联系。下面先介绍有关络合物的一般概念，然后举例说明络合催化的机理。

**（一）络合物的价键理论** 在络合物中，过渡金属构成中心原子（或离子），围绕在中心原子（或离子）周围的是 一些具有孤对电子的配位体，配位体可以是离子或中性分子，可把它们大致分为以下几类：

- （1）卤素配位体： $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}^-$ ， $\text{I}^-$ ， $\text{F}^-$ ；
- （2）含氧配位体： $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{OH}^-$ ；
- （3）含氮配位体： $\text{NH}_3$ ；
- （4）含磷配位体： $\text{PR}_3$ （磷， $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ，或环 $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ）；
- （5）含碳配位体： $\text{CN}^-$ ， $\text{CO}$ 等；

外加负氢离子 $\text{H}^-$ 和带有 $\pi$ 键的化合物。

价键理论认为，在络合物中，中心原子（或离子）具有空的价电子轨道，而配位体具有孤对电子，后者将孤对电子配位到中心原子（或离子）的空轨道上去，便形成两者之间的化学键，这就是配位键。换言之，配位体和中心原子（或离子）之间以配位键按一定的几何构型结合而成络合物。

在络合物形成过程中，中心原子（或离子）如何接受配位体的孤对电子？是哪些空轨道来接受孤对电子？形成的络合物具有怎样的几何构型？下面将一一加以讨论。这主要是决定于中心原子（或离子）的外层电子分布情况，也决定于配位体的性质。

前已述及，过渡金属原子的价电子有 $(n-1)d$ ， $ns$ 和 $np$ 等9个能量相差不多的原子轨道，其中有的是本来空着的，有的可以腾空出来，这就是过渡金属元素在化学性质上具有形成络合物的主要原因。

下面举一些实例来讨论络离子几个主要的空间构型以及它们的价电子结构。

(1) 正四面体构型。例如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ， $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 等络离子具有正四面体构型，即中心离子 $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ 在正四面体的中心，而4个配位体位于正四面体的顶点，如图5-50所示。

$\text{Zn}^{2+}$ 共有28个电子，价电子分布情况如下：

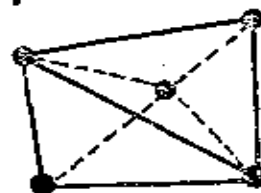
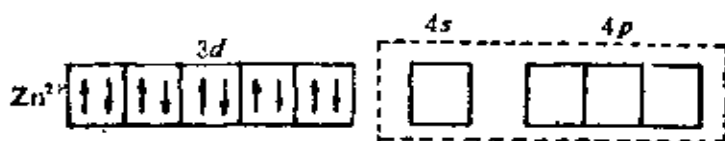
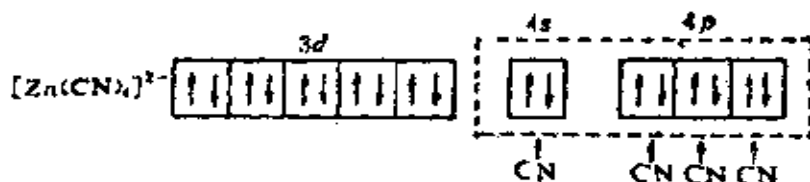


图5-50 正四面体构型的络离子

不难看出,价电子层 $3d$ 已充满, $4s$ 和 $4p$ 轨道空着,可以接受4个配位体,形成4个配位键,如下图所示:



由上图看出,在形成络离子  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  时,中心离子  $\text{Zn}^{2+}$  仍保持着原来的电子分布情况。因此,成键电子对离中心离子较远,而离配位体较近。这类配位键的极性较大,其性质比较接近于电价键,故有时称它们为电价络合物。这类络合物在水溶液中的离解度一般都较大。

根据分子轨道理论,中心离子是采用杂化轨道与配位体相互作用的。各种杂化轨道具有不同的几何构型(几何构型是指各杂化轨道的端点联结起来所成的几何形状)。上例中,中心离子  $\text{Zn}^{2+}$  是采用  $sp^3$  杂化轨道接受配位体,这些轨道是等同地指向正四面体的四个顶点。根据理论计算,杂化轨道与几何构型间的关系如表5-15所示。

表5-15 杂化轨道与几何构型

杂化轨道	几何构型
$sp$	直线型
$sp^2$	正三角型
$sp^3$	正四面体
$dsp^2$	正方形
$d^2sp^3$	正八面体

(2) 正方形构型。  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  等络离子具有正方形构型, 即中心离子位于平面正方形中心, 而 4 个配位体位于正方形的顶点, 如图 5-51 所示。

在形成络离子时, 与上述情况有所不同。由于要腾出空的轨道与配位体的孤对电子成键, 因此, 未成对的电子数就不一定与自由离子一样。例如  $\text{Ni}^{2+}$  有 2 个未成对电子, 其价电子层的电子分布情况为:

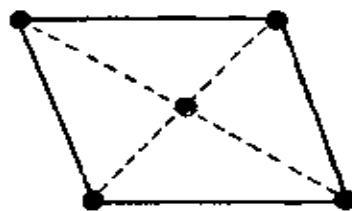
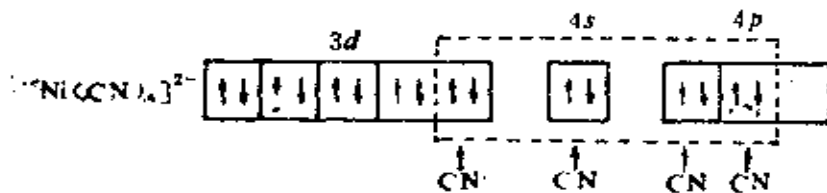


图 5-51 正方形构型的络离子



在配位体的强烈作用下, 2 个未成对的电子被挤到一个 3d 轨道中, 腾出了一个 3d 轨道, 然后这个 3d 轨道与一个 4s 轨道和二 个 4p 轨道组成了  $dsp^2$  杂化轨道与 4 个配位体形成配位键。由表 5-14 知此络合物应具有正方形构型。这时, 成键电子对离中心离子较近, 相对讲, 离配位体较远。这类配位键的极性较小, 其性质比较接近共价键, 故有时称它们为共价络合物。例如  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , 其电子构型的改变情况为:



(3) 八面体构型。  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  等络离子

具有正八面体构型，如图 5-52 所示。以  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  为例，其中心离子有 5 个  $d$  电子，其价电子层的电子构型为：

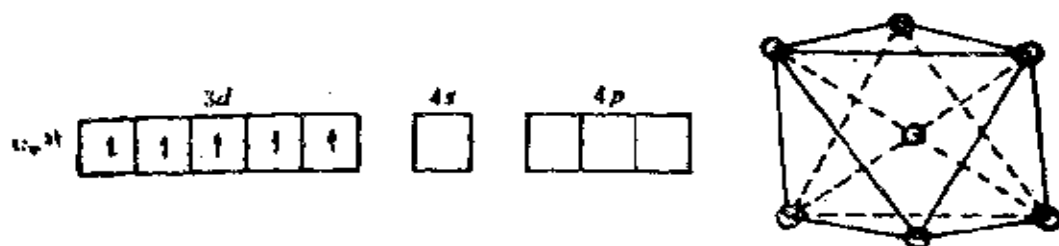
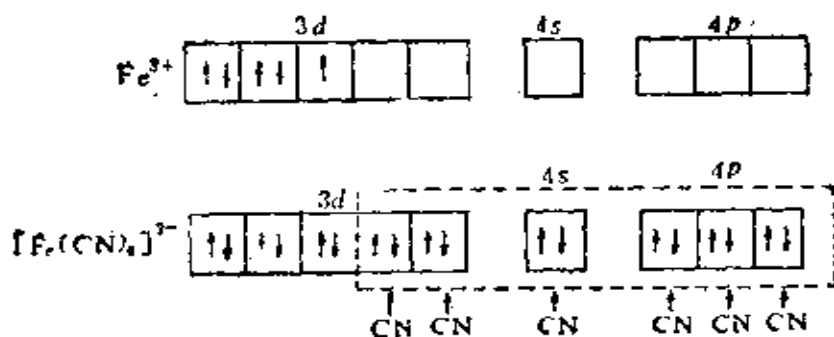


图5-52 正八面体构型的络离子

在配位体的猛烈作用下，5 个未成对的电子被挤到 3 个  $3d$  轨道中去，从而腾出 2 个  $3d$  轨道与 1 个  $4s$  和 3 个  $4p$  轨道组成  $d^2sp^3$  6 个杂化轨道与 6 个  $\text{CN}^-$  离子形成共价配键，如下所示：



可以通过磁性测量来证实电子构型的改变。根据磁化学原理，具有  $n$  个不成对电子的原子，理论磁矩值应为  $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_0$ 。对于  $\text{Fe}^{3+}$ ，磁矩计算值  $\mu = \sqrt{5 \times 7} = 5.92 \mu_0$ 。磁性的测定表明，由  $\text{Fe}^{3+}$  过渡到  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  时，磁矩  $\mu$  由 5.9 降低到  $2.3 \mu_0$ （理论值应为 1.73），即相当于由原来的 5 个未成对的电子变为只剩下 1 个未成对的电子，故可认为成键方式如上图所

示。如前所述，6个配位键的性质是完全等同的。

(二) 晶体场理论 价键理论从轨道杂化概念出发，解释络合物的结构和性能间的关系，取得一定成功，但也有不少缺点。于是，自50年代后兴起了用晶体场和配位场理论来研究络合物。

晶体场理论的要点是，中心离子原来五重简并的 $d$ 轨道在配位体作用下发生能级分裂，这给络合物带来了额外的稳定化能量（叫晶体场稳定化能，常用符号CFSE表示），因而增加了成键效应。若进一步把中心离子与配位体之间的作用看作为纯粹的静电作用，则可算出这些轨道能级分裂的大小。

对于八面体络合物，金属离子位于正八面体的中心（即坐标原点），正八面体的六个顶角放着6个配位体，由图5-53看出，当这6个配位体沿着 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 坐标靠近中央离子时，配位体的负电荷就会排斥 $d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中的电子，使这2个轨道的能量上升，而夹在两个坐标之间的 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ 轨道中的电子

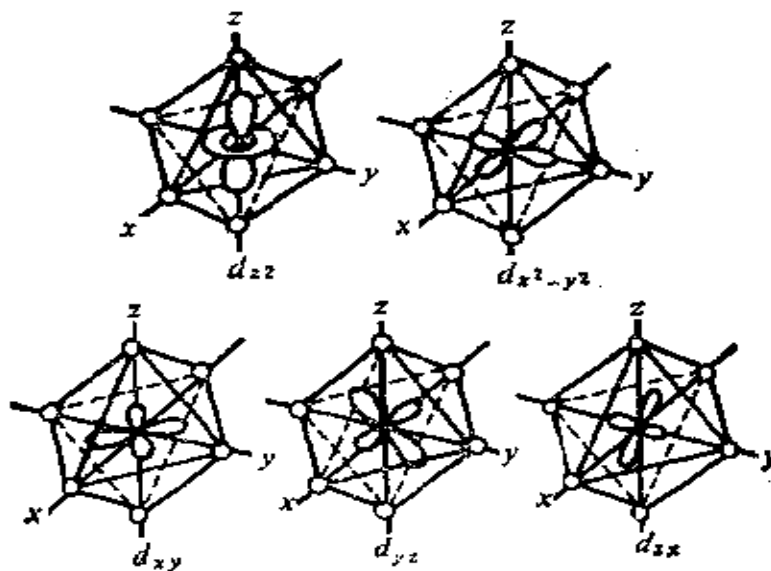
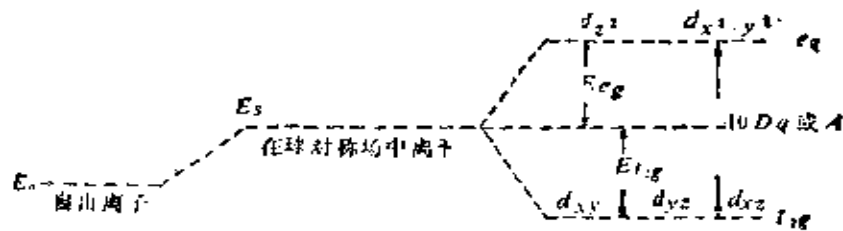


图5-53 正八面体络合物的 $d$ 轨道

则避开了配位体的影响，受到较小的排斥作用，能级的上升比上 2 个轨道低。由此可见，配位体的电场把原来具有相同能量的 5 个  $d$  轨道分裂成两组，一组是高能量的  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道，或通称为  $e_g$  轨道，它是二重简并；另一组是低能量的  $d_{xy}$ ， $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  轨道或通称为  $t_{2g}$  轨道，它是三重简并。其中  $g$  是指对八面体的中心呈对称性。中央离子的 5 个轨道能量变化可表示于下：



量子力学原理指出，在外场作用下， $d$  轨道在分裂过程中总能量不变，等于球对称场中的总能量，并以此为标准定为零，因此有以下关系：

$$2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0 \quad (5.4-1)$$

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10D_q \quad (5.4-2)$$

解得： $E_{e_g} = 6D_q$ ， $E_{t_{2g}} = -4D_q$

即  $e_g$  轨道能量上升了  $6D_q$ ，而  $t_{2g}$  轨道能量下降了  $4D_q$ ，式中  $D_q$  表征晶体场的强度， $D_q$  值越大，晶体场愈强。通常  $D_q$  值由光谱数据求得。

对于正四面体络合物，将金属离子置于立方体的中心，四面体的四个顶点指向立方体的四个角。由图 5-54 看出，与八面体相反， $d_{x^2-y^2}$ ， $d_{z^2}$  轨道的极大值指向立方体的面心，受配位体的影响小，能量较低；而  $d_{xy}$ ， $d_{yz}$ ， $d_{xz}$  轨道的极大值指向立方体的边线中点，更接近配位体，受到配位体的负电排斥作用

较大，因而能量较高。于是原来 5 个简并轨道产生了与八面体相反的能级分裂，分成  $e$  和  $t_2$  两组轨道（因正四面体无对称中心，故无脚注  $g$ ）。由

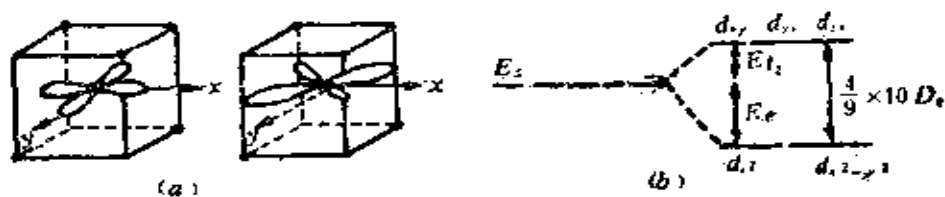


图 5-54 (a) 正四面体中  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xy}$  轨道 (b)  $d$  轨道能量变化

$$3E_{t_2} + 2E_e = 0 \quad (5.4-3)$$

$$E_{t_2} - E_e = \frac{4}{9} \times 10D_q \quad (5.4-4)$$

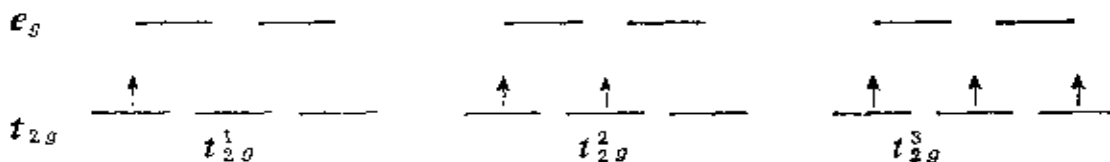
解得：  $E_{t_2} = 1.78D_q$ ,  $E_e = -2.67D_q$

对于其它几何构型，如平面正方形，正三角形、直线形络合物， $d$  轨道能级分裂的相对数值可按类似方法求出。

由上述可见，晶体场分裂带来的后果是能级有了高低， $d$  电子的分布将发生变化。在不违背保利原理并考虑到静电排斥作用，电子应优先占据能量最低的轨道。对于八面体络合物， $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$  都只有一种电子构型， $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  则有两种。究竟采取哪一种，则与电子成对能  $P$  和  $10D_q$  的相对大小有关。若使电子成对所要付出的能量 ( $P$ ) 大于使电子不成对而进入较高能级轨道所需要的能量，即  $P > 10D_q$ ，则体系采取电子不成对的排布，常称为弱配位场型或高自旋的电子构型。反之，当  $P < 10D_q$  时，则采取电子成对的排布，常称强配位场型或低自旋的电子构型，因为这时体系可净得一些剩余的稳定化能。对八面体络合物，当中心离子的  $d$  轨道上只有 1 到 3 个电子时，



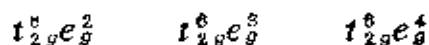
即  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ , 它们都只有一种电子构型:



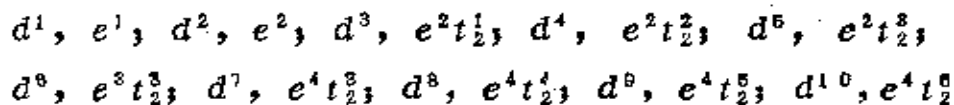
因在填充  $t_{2g}$  简并轨道时, 受洪特规则的限制, 不会出现电子成对的情况,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  就有两种电子构型:

	弱场	强场
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^4$
	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^4$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^5$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^6$
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^1$

对于  $d^8$ ,  $d^9$ ,  $d^{10}$  也只有一种电子构型:



对四面体晶体场, 由于  $e$  组轨道和  $t_2$  组轨道的能量分裂仅为八面体的  $\frac{4}{9}$ , 其值一般不超过电子成对能  $P$ , 故只有高自旋电子构型:



由此可见, 络合物中的  $d$  电子构型取决于  $10D_q$  与  $P$  的相对大小, 由于各种金属离子的  $P$  值变化不大, 故主要取决于  $10D_q$  的大小。

晶体场分裂带来的另一后果是给络合物带来额外的稳定化能, 而使其稳定, 根据能级分裂可算得稳定化能。例如, 对正八面体的  $d^4$  高自旋电子构型  $t_{2g}^3 e_g^1$ 。

$$\text{稳定化能} = 3 \times (-4D_q) + 1 \times 6D_q = -6D_q$$

而 $d^4$ 低自旋电子构型 $t_{2g}^4$ , 则

$$\text{稳定化能} = 4 \times (-4D_q) = -16D_q$$

即比球形对称场(分裂前)的 $d^4$ 离子要稳定, 其能量分别低 $6D_q$ 和 $16D_q$ 。根据相同方法可算出各种构型络合物的不同电子组态的稳定化能。

**(三) 分子轨道理论** 晶体场理论用中心离子的 $d$ 轨道分裂和稳定化能的产生等观点解释了不少实验事实, 但由于它忽略了配位体与中心离子之间的共价结合, 所以有些结果还无法解释。例如, 对于一些有机络合物, 二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、二茂镍 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 以及一些含羰基的络合物,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等, 中心金属是原子而不是离子, 显然不是以电价键与配位体相结合, 它们能形成稳定的络合物, 就无法用晶体场的纯静电理论来解释。同时近代实验(如顺磁共振和核磁共振的研究)结果指出, 在配位体核的周围也有一定数量的 $d$ 电子自旋密度, 这就说明了中心离子(或原子)与配位体之间形成了某种程度的共价键, 因为只有共价键的形成才会使中心离子的 $d$ 轨道与配位体的轨道相重叠而转化为络合物的分子轨道, 这时 $d$ 轨道才能由于分子轨道的非定域作用而分布到配位体的核附近。认为中心离子(或原子)和配位体之间形成某种程度的共价键, 即用分子轨道理论来讨论络合物中的共价键称为络合物的分子轨道理论。而这种用分子轨道理论修改了的晶体场理论, 统称为配位场理论。

1.  $\sigma$ 键 络合物的中心离子(或原子)外层有几种原子轨道, 对第一过渡系而言( $\text{Sc}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ), 它们是 $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{zx}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$ , 后六种轨道的极大值方向是沿着三个坐标轴指

向配位体的，因此都有可能与配位体的 $\sigma$ 轨道组成 $\sigma$ 共价键。按照分子轨道理论，6个配位体的 $\sigma$ 轨道可自身先组成六组与中心离子（或原子）轨道对称性相一致的配位体群轨道，当它们与中心离子（或原子）的6个原子轨道重叠时，就生成6个成键的 $\sigma$ 轨道，即1个 $a_{1g}$ （ $a$ 表示未简并， $g$ 表示中心对称），3个 $t_{1u}$ （ $t$ 表示三重简并， $u$ 表示中心反对称）和2个 $e_g$ （ $e$ 表示二重简并），和6个反键的 $\sigma^*$ 轨道，而中心离子（或原子）原来的 $3d_{xy}$ ， $3d_{yz}$ ， $3d_{zx}$ 轨道称为非键轨道，因它们既不是成键，也不是反键轨道，能级图如图5-55所示。图中 $t_1$ 和 $t_2$ 表示两种不同对称性的三重简并；\*表示反键轨道。在晶体场理论中 $10D_q$ 是金属离子的两组 $d$ 轨道能量差，而在分子轨道理论中已没有纯的金属离子 $d$ 轨道， $10D_q$ 已是反键分子轨道 $e_g^*$ 和非键轨道 $t_{2g}$ 之间的能量差。

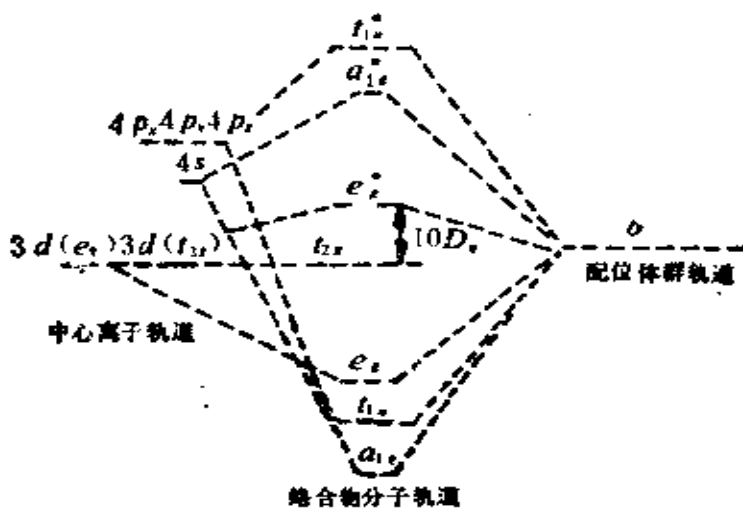


图5-55 八面体络合物中心离子成键和反键的分子轨道能级图

2.  $\pi$ 键 在对称性匹配的条件下，中心离子的 $t_{2g}$ 轨道（即 $d_{xy}$ ， $d_{yz}$ ， $d_{zx}$ 等轨道）能与配位体的 $\pi$ 轨道形成 $\pi$ 键。这种共价

键往往是由一方提供一对电子而形成，故又叫 $\pi$ 配键。配位体上的 $\pi$ 轨道可以是配位原子的 $p$ 和 $d$ 原子轨道或其组合，也可以是反键 $\sigma^*$ 轨道，反键 $\pi^*$ 轨道。

中心离子与配位体形成共价键时，会对 $10D_q$ 产生影响。以八面体络合物为例，可分两种情况：

(1) 当配位体的 $\pi$ 轨道能量比中心离子 $t_{2g}$ 轨道的低，并且是充满电子的，如卤素离子的 $p$ 轨道，则络合时中心离子的 $t_{2g}$ 轨道的电子进入络合物的反键分子轨道 $t_{2g}$ ，结果是减少了 $10D_q$ 值。这时络合物容易形成高自旋型。在成键过程中，配位体是电子给予者，即为正常的共价配键（见图5-56左面）。

(2) 当配位体的 $\pi$ 轨道的能量比中心离子 $t_{2g}$ 轨道能量高，并且是空的（如含双键配位体的 $\pi^*$ 反键轨道），则络合时中心离子的 $t_{2g}$ 轨道的电子可以转入络合物的成键 $t_{2g}$ 轨道，其结果是增大了 $10D_q$ 值，这时络合物大部分取低自旋状态，中心离子是电子给予者，而配位体是电子接受者，这就是反馈 $\pi$ 键（见图5-56右面）。

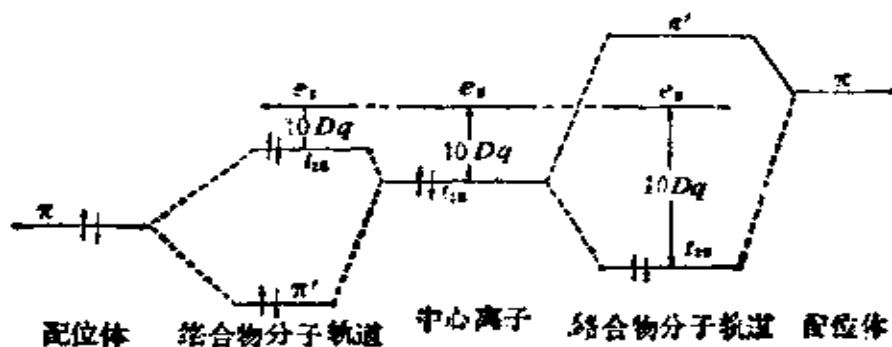
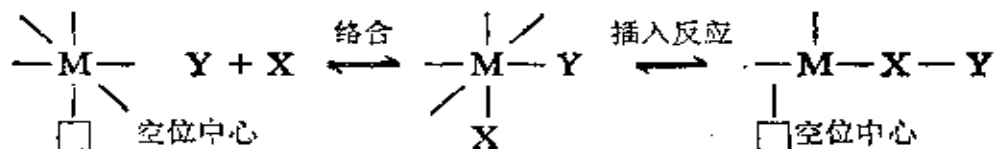


图5-56  $\pi$ 键

#### (四) 络合催化的一般机理 络合催化的一般机理可表

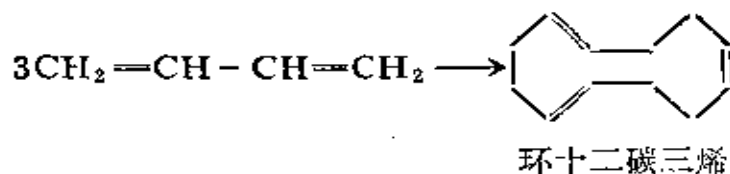
示为：



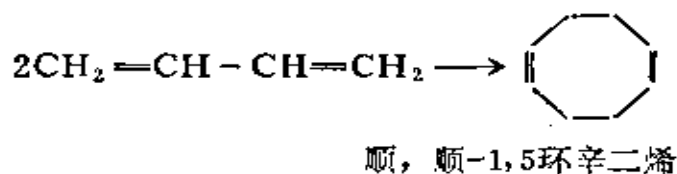
主要步骤可归结为：络合，插入反应，空位恢复。

反应物分子可与配位数不饱和的络合物直接配位，也可取代原来的配位体，所以络合催化又称配位催化。这种新的配位体——X随即插入相邻的顺位M—Y键，与—Y结合成单一配位体—XY，同时留下空位中心□。M—Y键属于不稳定的配位键，如金属—碳键，金属—氢键和金属—氧键。羰基化、齐聚、加氢、氧化和定向聚合等反应的特征就在于反应物配位体对于这些不稳定的配位键的插入反应，而插入反应留下的空位中心又可使其它反应物分子活化。络合物催化剂的这种“空位中心”或称“配位的不饱和性”和固体催化剂的“表面活性中心”是两种相似的概念，在解释催化活性机理和中毒效应时都使用这些概念。

过渡金属络合物的中心原子（或离子）和配位体的性质，以及它们相结合的几何构型在很大程度上影响其催化活性。而高效的络合物催化剂选择成功的关键，就在于寻找合适的中心原子（或离子）和配位体。例如，由甲醇和一氧化碳合成醋酸原用羰基钴络合物作催化剂，现改用铑的有机络合物，这样不仅使反应压力降低，甲醇的选择性也有增加。假如在相同的中心原子（或离子）上改变配位体，则可调节催化剂的选择性，从而控制催化反应的方向。例如，丁二烯用双丙烯腈镍  $[\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})]_2$  作催化剂使丁二烯三聚环化成十二碳三烯：

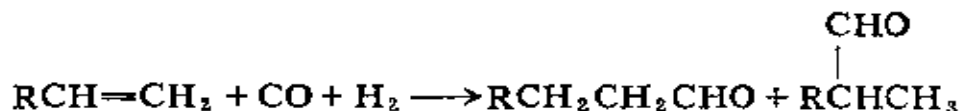


如果在这种零价镍中心原子上再引入三苯基膦 ( $\text{P}\phi_3$ ) 分子配位体后, 则促使丁二烯二聚环化成环辛二烯:



### (五) 应用实例

1. 烯烃的氢甲酰化反应 1938年发现烯烃、一氧化碳和氢反应生成醛, 称它为氢甲酰化反应:



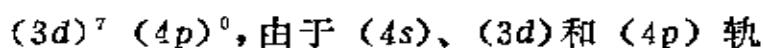
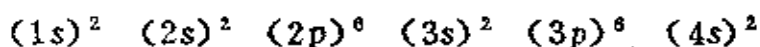
得到的醛可以还原成醇、氧化为酸。醇可作溶剂, 合成增塑剂, 特别是 $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{15}$ 直链醇经磺化后可作洗涤剂。

反应是在含催化剂、反应物和生成物的液体有机相中进行, 如果反应物烯烃是低分子量的, 如丙烯, 则要使用惰性稀释剂。最常用的工业催化剂是八羰基二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 在反应过程中催化剂主要以氢化羰基钴 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 形式存在。较新的催化剂是壳牌(Shell)公司的钴膦络合物催化剂 $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ 。1975年, 铑络合物催化剂(如 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ )工业化后, 已成为丙烯氢甲酰化过程的最优催化剂, 不论在科学和技术上都是羰基合成的一项重大进步, 收到明显的经济效果。

现已查明,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 是起催化作用的活性结构。用红外光谱测得在 $730\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是 $\text{Co}-\text{H}$ 键特征, 分子中没有氢

氧键。在核磁共振谱中，它的氢给出高场讯号 ( $\tau = 20$ )，这就表明氢具有  $H^-$  性质，支持了 H 和 Co 直接相连的想法。  $HCo(CO)_4$  具有  $C_{3v}$  对称性，是一个反磁性分子。因此可断定其中心原子钴是以  $dsp^3$  杂化成键，分子构型是被歪曲的双三角锥，如图 5-57 所示。

钴原子序数是 27，基态电子分布为：



道能量接近，在成键时 4s 电子可能跳入 3d 轨道，这时释放的能量不仅能补偿 4s 电子的升级能，而且还有多余，稳定了分子。过程如下所示：

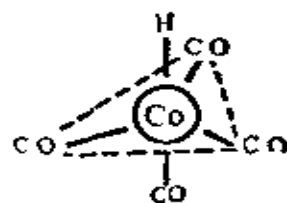
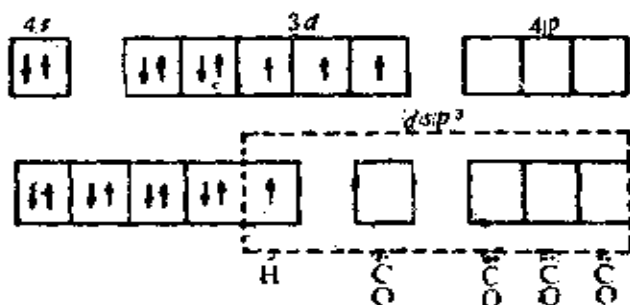


图 5-57  $HCo(CO)_4$  分子构型



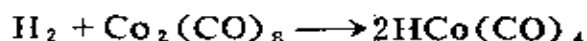
Co 原子基态电子分布在  $HCo(CO)_4$  分子中 Co 的电子结构

由此看出，H 提供 1 个电子和 Co 的 1 个孤电子组成一个  $\sigma$  键，Co 的其余 4 个  $dsp^3$  杂化轨道可分别接纳 4 个 CO 分子中碳原子的孤对电子，形成  $\sigma$ -配价键。这个图象显得太简单，因价电子对如果在 Co 和 C 之间的中点处（典型共价键），则在 Co 上要积累四个点电荷，这种分子势能太高，不可能存在；若价电子偏向 C 原子，虽然减少了钴上的电荷，但同时削弱了配位键，而且只有削弱到络合物彻底分解时，Co 上电荷才不存在。所以

Co与C间的配价键的情况要比上述图象复杂得多。这种配价键能够稳定存在，除了因为形成 $\sigma$ -键外，还因钴的4个充满电子的d-轨道，可以和方向适当的CO分子中碳氧 $\pi$ -键空的反键轨道共轭，形成1个 $d\pi-p\pi$ 配键。这样4个由CO供电子的配键的形成，分散了Co上集中的负电荷，也增加了Co和C间的键能，都有利于 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的稳定。

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的分子结构与上述类似，只是Co采取 $d^2sp^3$ 杂化形式。

八羰基二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 能与 $\text{H}_2$ 迅速反应生成氢化羰基钴：



在工业条件下测得氢甲酰化反应的动力学方程为：

$$r = \frac{kC_{\text{Co}}C_{\text{RCH}=\text{CH}_2}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} + KP_{\text{H}_2}} \quad (5.4-5)$$

分母中的第二项在通常工业条件下可略去不计。这样，当 $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = 1$ 时醛的生成速率与反应体系的总压无关[43]。

尽管反应速率几乎与压力无关，但为了防止钴羰基络合物分解为非活性组分或金属钴，仍需采用高的液相CO浓度。

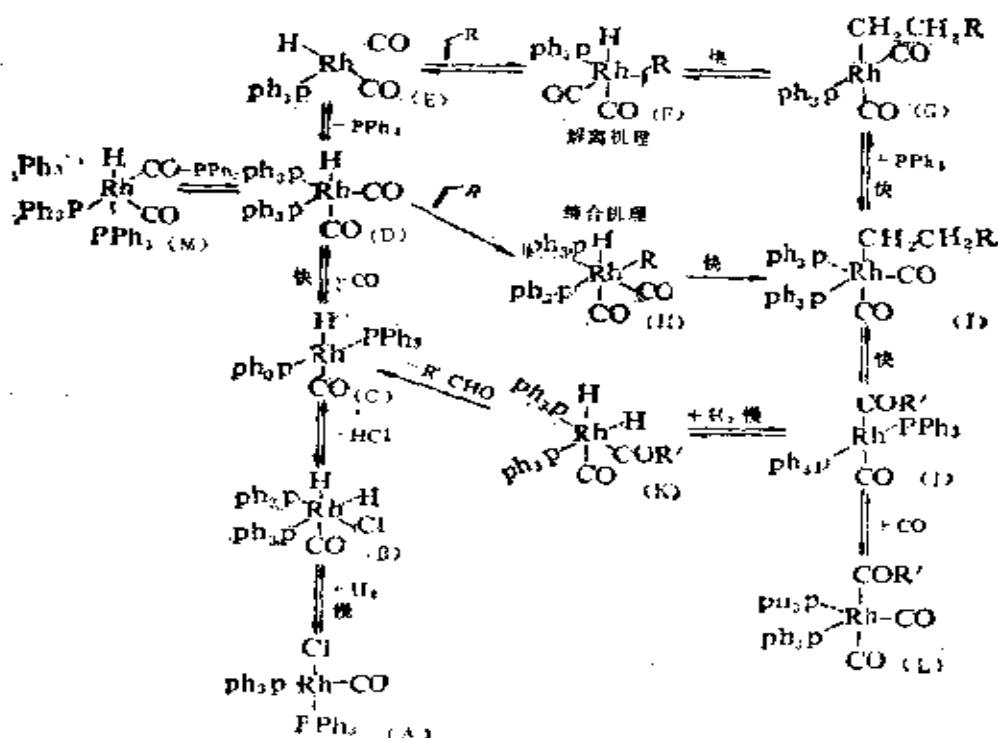
较新的催化剂，如壳牌公司的催化剂，以及铑络合物，在较低的CO分压下就可阻止脱羰基化作用，因而这些催化剂可在较低的压力下使用。例如，用 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 催化剂需200~300大气压，壳牌催化剂为100大气压，而铑催化剂只需15大气压。

氢甲酰化产物的分布可通过温度、压力、溶剂极性、催化剂配位体的碱性以及配位体提供的空间障碍等因素调节。用钴催化剂，醛产率为80%，所得直链与支链醛之比为3:1或4:1（原料为直链 $\alpha$ -烯烃），在较高CO分压和较低温度下有利于直



链醛的生成。壳牌催化剂中的  $\text{PR}_3$  基能改善直链产物的选择性。例如，壳牌工艺（钴磷）催化剂的直链与支链醛的产物比为 88:12，鲁尔工艺（钴催化剂）是 80:20，而在过量  $\text{PPh}_3$  存在下的铑络合物催化剂为 30:1

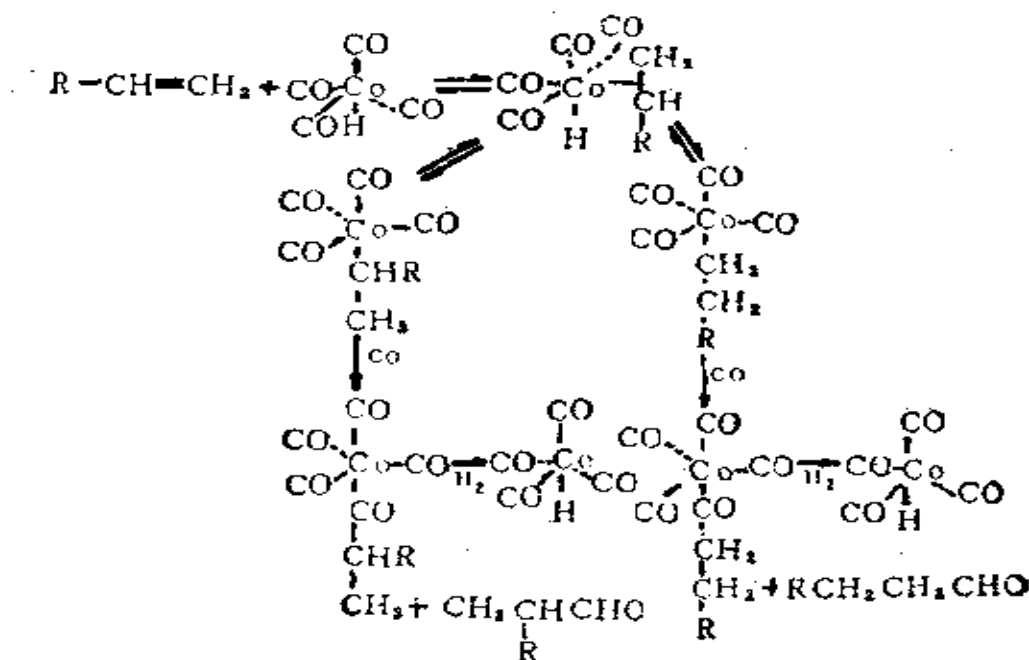
用铑络合物催化的氢甲酰化反应机理为<sup>[44]</sup>：



图式包括烯烃与一个五配位络合物反应的络合机理和烯烃与一个四配位络合物反应的解离机理。每一种机理的相对重要性取决于图中M, D和E物种间的平衡。在  $\text{PPh}_3$  过量的情况下，平衡向络合物D的移动超过向络合物E的移动，此时络合机理占优势。此机理导致直链醛的高选择性，这是由  $\text{PPh}_3$  提供的空间障碍造成的。由烯烃加成所形成的络合物（F和H）迅速重排为烷基络合物（G和I），紧接着发生CO插入反应，得到的平面四方络合物（J）进行 $\text{H}_2$ 的缓慢氧化加成，形成一个配位

饱和的Rh (III) 络合物 (K), 最后一步是一个H转移到 (K) 中酰基碳原子上, 而产生醛和再生平面四方Rh (I) 络合物。若CO比H<sub>2</sub> 过量, 可能导致生成络合物 (L), 这就说明了为什么有时观察到氢甲酰化反应被CO所抑制。

由羰基钴络合物催化的氢甲酰化机理还不完全清楚, 看来与金属铑的机理相似。Orchin和Rupilius建议的机理为[45]:

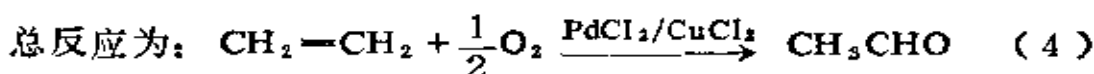
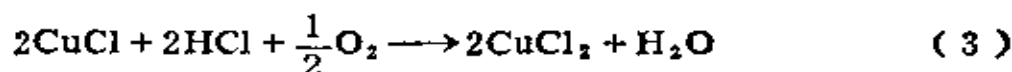
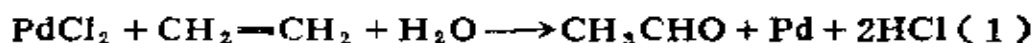


此机理与早年Heck和Ereslow[46]提出的很相似, 虽然机理中的许多细节尚不了解, 但重要的结果是CO 插入反应的发生以及 $\sigma$ -和 $\pi$ -键络合物的迅速互变。

2. 乙烯氧化为乙醛 目前工业上生产乙醛的方法有: 以乙烯为原料的液相直接氧化法, 以乙炔为原料的液相水合法, 乙醇氧化法和烷烃氧化法。一般多采用前两个方法。

乙烯在氯化钯及氯化铜溶液中氧化成乙醛的方法已于1959

年工业化，它涉及到下列反应：



工业上是將乙烯和氧通入裝有  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、和  $\text{Cl}^-$  稀溶液的反应器中，使反应物被液相吸收而进行 (1) ~ (3) 反应。乙醛产率约 95%。副产物包括乙酸 (~2%)、 $\text{CO}_2$  (~1%) 和氯化产物 (~1%)。

早期有关乙烯在氯化钯水溶液中的动力学数据由于受传质影响并不十分可靠。近年，Moiseev 等<sup>[47]</sup>用电位法测得的动力学方程为：

$$r = \frac{k_1[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{k_2[\text{PdCl}_4^{2-}]^2[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5.4-6)$$

如果  $\text{PdCl}_4^{2-}$  的浓度低于 0.04M，则等式右边第二项可略去不计。上式在很宽广的浓度和离子强度范围内都适用。将 (5.4-6) 式重排后得：

$$\frac{r[\text{Cl}^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]} = k_1 + \frac{k_2[\text{PdCl}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]} \quad (5.4-7)$$

若以等式左边的数值为纵坐标， $[\text{PdCl}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$  为横坐标作图，应为一一直线。实验结果如图 5-58 所示。根据截距和斜率算得  $k_1$  和  $k_2$ ，其值依赖于离子强度和温度。

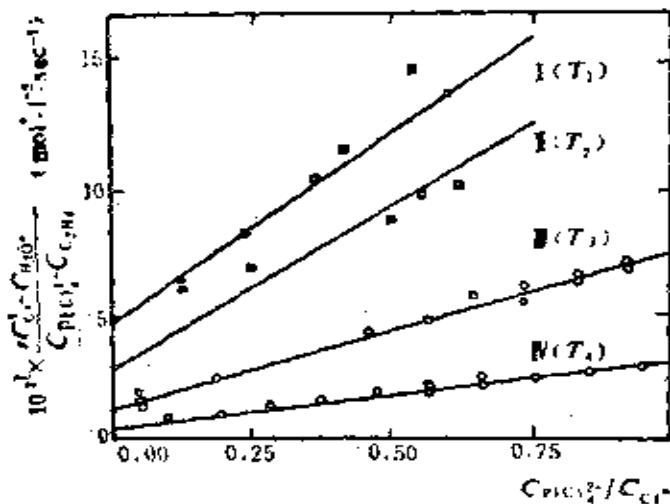
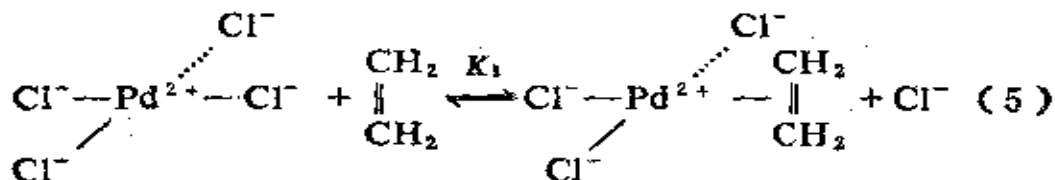
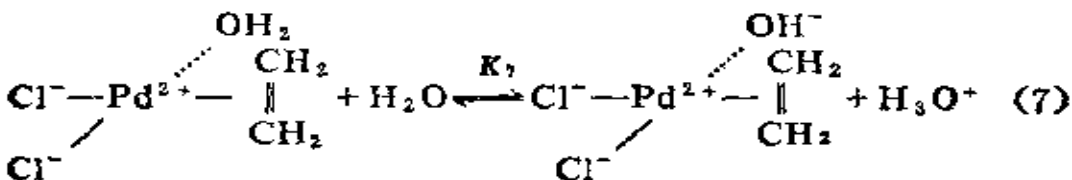
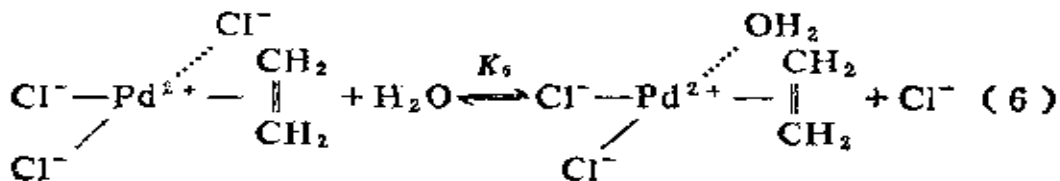


图5-58 乙烯在不同离子强度的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  溶液中的氧化动力学

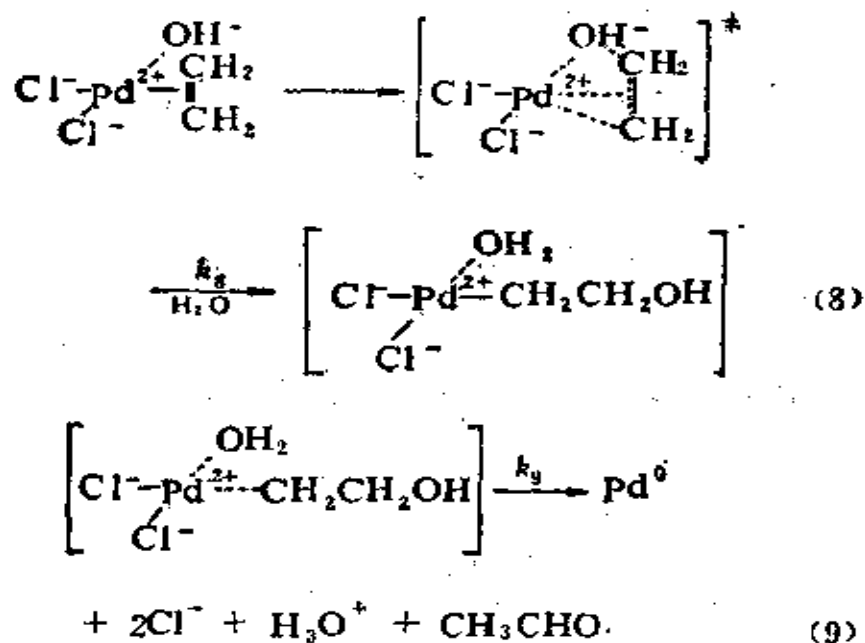
$\text{PdCl}_2$  在盐酸溶液中实际上以络合阴离子  $\text{PdCl}_4^{2-}$  的形式存在。反应的起始步骤是乙烯与络合阴离子  $\text{PdCl}_4^{2-}$  形成  $\pi$ -络合物:



这个  $\pi$ -络合物随即立刻水解:



反应的下一步是 $\pi$ -络合物 $[\text{PdCl}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 发生顺式插入反应,使配位的乙烯插入金属氧键中去,转化为 $\sigma$ 络合物,此中间体很不稳定,迅速发生重排而得到产物乙醛和不稳定的钯氢化物。后者分解出金属钯,金属钯经氯化铜氧化后再参与催化反应。反应过程为:



反应(5)~(7)是配位体的交换反应,实验已证明,这些步骤进行很快。反应的控速步骤是(8),它是顺式插入反应。这个反应的细节还没完全弄清楚,但可以肯定的是, $\text{Pd}^{2+}$ 离子作为模板(template)使两个相邻的配位体( $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ )反应,其结果是在模板离子和1个碳原子间形成一个 $\sigma$ 键,而在 $\text{OH}$ 基与另一碳原子间又形成一个键;与此同时 $\text{C}-\text{C}$ 双键变成一个单键,它不再与模板离子中的 $d$ 电子作用。净结果是一个 $\pi$ 烯络合物转化为一个 $\sigma$ 络合物并在模板离子和 $\text{OH}$ 基

中掺入一个 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 单元。

若反应(8)是反应的控速步骤(且水是大量的),则反应速率

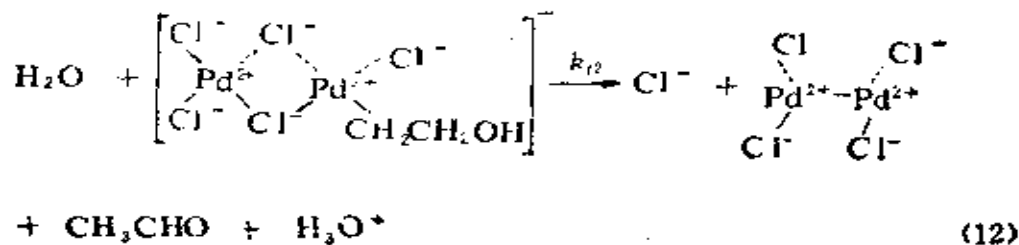
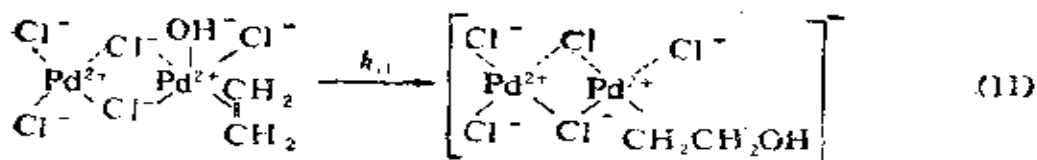
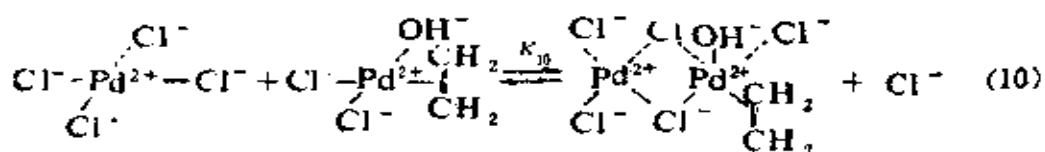
$$r = k_8 [\text{顺-C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})^-]$$

由于在反应(8)前面的所有步骤实际可看作为处于平衡,因此反应(8)中的络合物浓度可通过平衡常数直接与反应物浓度相关联。由此可导得:

$$r = \frac{k_8 K_7 K_8 K_5 [\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5.4-8)$$

若略去动力学方程(5.4-6)等式右面第二项,即得到上式。当 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 浓度低于0.04M时情况确是如此。

当 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 浓度较高时,在动力学上有更重要的反应步骤。在反应过程中形成桥式物种,如下所示:

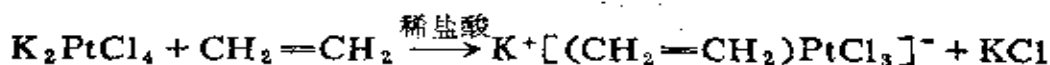


若假定顺式插入反应 (11) 是控速步骤。则根据 (5)~(8) 式和 (10)~(11) 式可导出速率方程为:

$$r = \frac{k_{11}K_5K_6K_7[\text{PdCl}_4^{2-}]^2[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5.4-9)$$

上式便是实验动力学方程 (5.4-6) 等式的右边第二项。因此如果两种反应机理同时进行则反应速率可由 (5.4-8) 和 (5.4-9) 式的加和来表示, 此结果与观察到的动力学方程 (5.4-6) 一致。

在上述的反应机理中, 最关键的是乙烯与络合阴离子进行络合形成  $\pi$ -络合物 (即反应 (5)), 这一步有没有实验证据呢? 我们可以把乙烯通入  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  的稀盐酸溶液中, 这时观察到有金黄色的沉淀生成:



对所得络合物作晶体结构测定。结果表明,  $\text{Pt}^{2+}$  具有正方形的构型, 如图5-59所示。其中一个配位体为乙烯所占据, 其余三个配位体为3个Cl所占据。这个结果说明乙烯分子是可以和过渡元素络合的。值得注意的是, 乙烯和过渡元素络合后, 乙烯的碳—碳键从1.34 Å 增长到1.74 Å, 这就表明络合使双键削弱或活化了, 这就为乙烯的双键打开创造了条件。

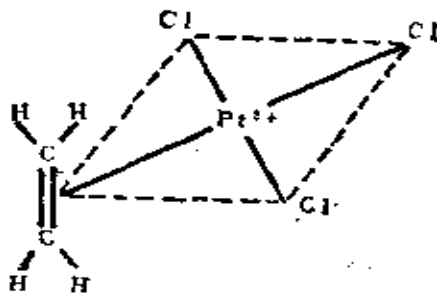


图5-59  $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]^-$  的几何构型

按照分子轨道理论，乙烯有一个满的成键 $\pi$ 轨道，还有一个空的反键 $\pi^*$ 轨道，如图5-60所示。当1个 $\text{Pd}^{2+}$ 或 $\text{Pt}^{2+}$ 与乙烯生成络合物时，可形成两种键：一种是 $\text{Pd}^{2+}$ 中的一个 $dsp^2$ 杂化轨道接受了乙烯 $\pi$ 轨道上的电子对而形成 $\sigma$ 配键；另一种是 $\text{Pd}^{2+}$ 的已充填电子的 $d_{xz}$ 轨道再与乙烯的 $\pi^*$ 反键空轨道形成反馈 $d-\pi$ 配键。如图5-61所示。

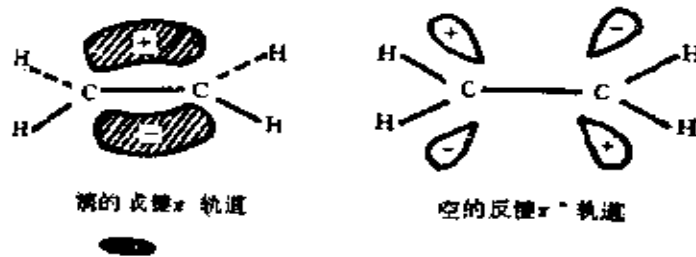


图5-60 乙烯分子的成键 $\pi$ 轨道和反键 $\pi^*$ 轨道示意图

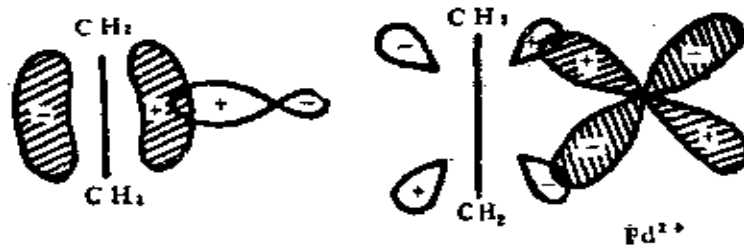


图5-61 乙烯与金属离子形成 $\sigma$ 配键和 $\pi$ 配键示意图

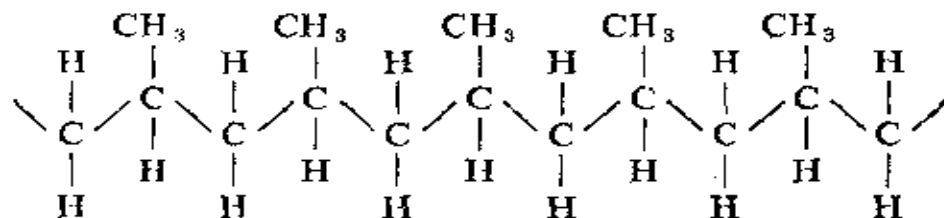
在 $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 络合物中，乙烯与 $\text{Pd}^{2+}$ 间的整个成键模型可示意于图5-62。即乙烯的成键 $\pi$ 电子部分地进入 $\text{Pd}^{2+}$ 的空 $dsp^2$ 杂化轨道，而 $\text{Pd}^{2+}$ 的 $d_{xz}$ 电子部分地进入乙烯的 $\pi^*$ 轨道，这种成键的结果使双键削弱了。



图5-62 乙烯与 $\text{Pd}^{2+}$ 间的成键模型



3. 丙烯的定向聚合 丙烯在 Ziegler-Natta 催化剂上 ( $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ ) 定向聚合为等规聚合物, 这种高聚物的主链每隔开 1 个碳原子就有 1 个  $\text{-CH}_3$  侧链, 如果把主链平铺成平面锯齿形, 则所有甲基侧链都在平面的同一边, 如下所示:



等规结构的丙烯分子

丙烯在三氯化钛和三乙基铝 (或一氯二乙基铝) 催化剂存在下发生定向聚合。对于聚合机理有不同的看法, 但和上述的络合催化的一般机理是一致的, 即都包括络合, 插入反应和活性中心复位三个步骤。

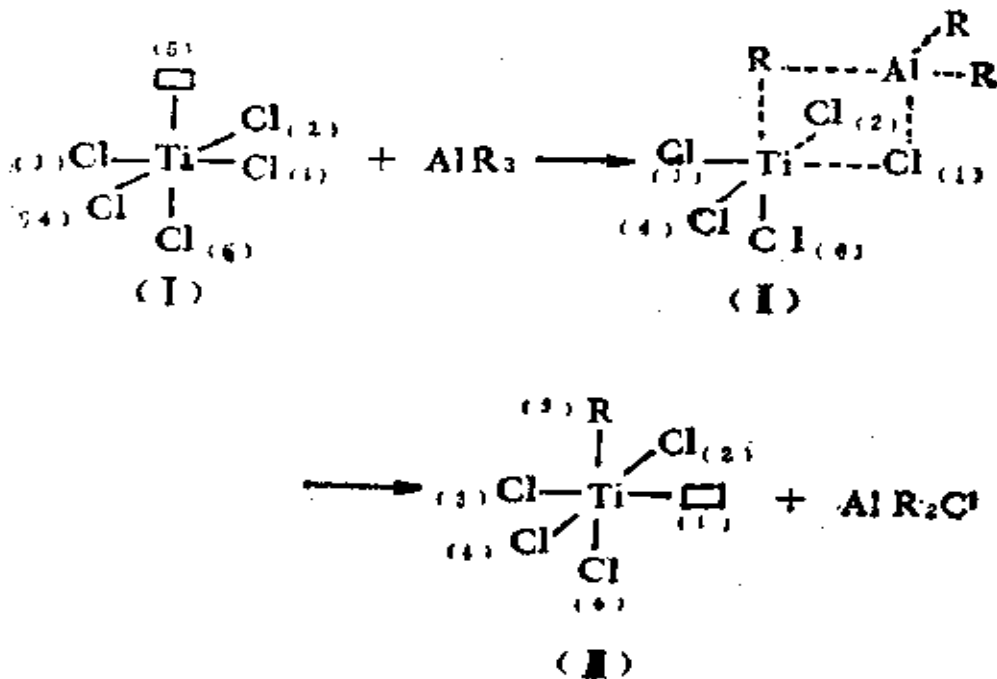
现在一致都认为主催化剂是  $\text{TiCl}_3$ , 催化活性中心是在连有烷基的 Ti 原子上。但在这个催化体系中, 非过渡元素的烷基卤化物是不可缺少的, 这是因为 (i) 在烷基化反应中它将烷基连接在 Ti 原子上, 从而使链增长可以在活性 Ti 原子上进行;

(ii) 它能捕集反应物中带有的微量杂质 (如水), 以保护活性中心不受毒化; (iii) 在链转移过程中也起一定作用。

活性中心  $\text{Ti}^{3+}$  离子具有正八面体的立体构型 (采用  $d^2sp^3$  杂化轨道), 配位数为 6。其中 4 个为  $\text{Cl}^-$  占据, 1 个是空位  $\square$ , 另一个为烷基 R 占据, 空位可以络合烯类, 络合方式是上述的  $\sigma\text{-}\pi$  模型。

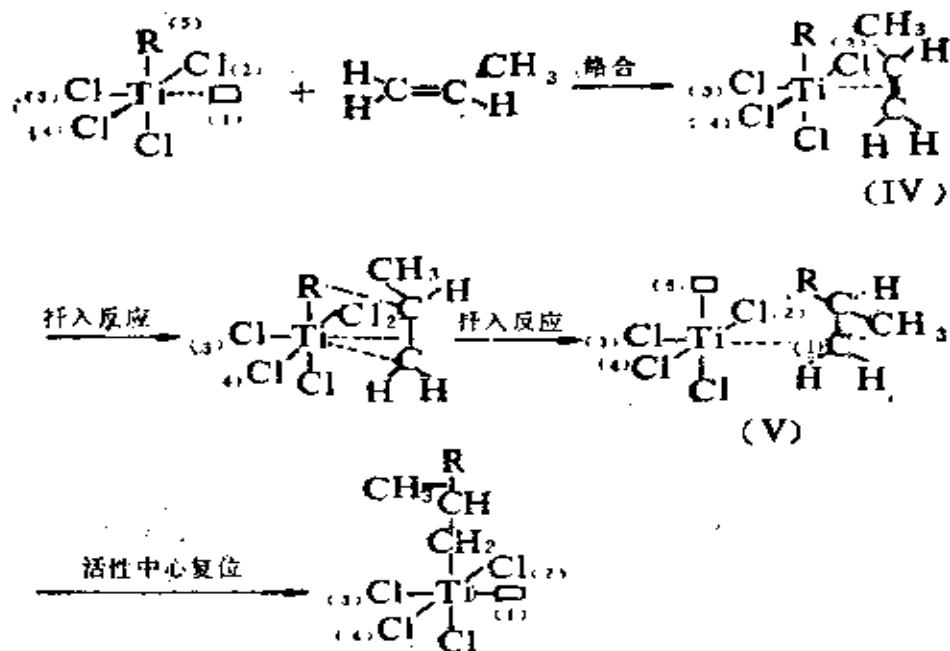
Cossee<sup>[48-49]</sup> 的单金属活性中心理论认为, 催化剂上活性

中心的形成是 $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ 晶体侧面存在氯离子缺位，如 (I) 中的  $\square$  所示，烷基铝的作用在于通过可逆的络合使这些缺位换上 R 基，如 (II) 所示，并把相邻近的 1 个  $\text{Cl}^-$  带走，而留下配位活性中心，如 (III) 所示：



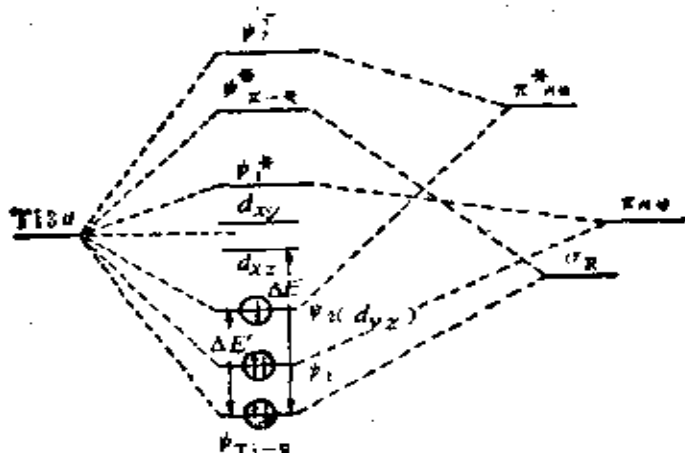
这样，配位八面体缺了 1 个负离子后所暴露出的平面四方 (1)，(2)，(3)，(4) 相对于晶体侧面即 (100) 面是倾斜  $54^\circ 44'$ ，其中有 2 个  $\text{Cl}^-$  (设为 (3)，(4) 位) 大部分嵌入晶体内部，而 (1)，(2)，(5) 三个配位在晶面，但空间障碍大小不完全一样。

丙烯的聚合反应机理为：



根据这个反应机理，反应物丙烯首先与配位数不饱和的络合物配位，即催化剂中的钛原子在缺位（1）先与丙烯的双键络合，这时只有一种排列（IV），即烯键平行于R—Ti—Cl，而—CH<sub>3</sub>伸向晶面外，这样才能同时满足  $d_{xz}\pi-p\pi^*$  成键和空间障碍尽量减少的原则。这种排列，使烯的第二个碳原子与R较接近，进行插入反应，其结果是一R定向地移接在这个碳原子上，R转移之后，腾出了空位（5），如（V）式所示，由于（1）位和（5）位的空间障碍不同，—R基在（1）位上受到转多的Cl<sup>-</sup>排斥容易跳回（5）位上，因此，单体的络合和链的增长基本上在（1）位上进行，依次插入丙烯就完成聚合过程，而得到基本上是等规的聚丙烯。

根据Cossee机理可用八面体络合物  $\text{RTiCl}_2\text{C}_3\text{H}_6$  分子轨道能级图解释络合活化和烷基转移。

图5-63 八面体络合物 $RTiCl_4C_3H_6$ 能级图

图中 $\Delta E$ 表示削弱Ti—R键所需的能量，即Ti—R键中成键轨道的1个电子激发到Ti的3d非键轨道所需的能量。 $\Delta E$ 很大，故 $RTiCl_4$ 足够稳定，当与丙烯络合时，由于 $\pi$ 反馈键的形成， $\Delta E$ 减小到 $\Delta E'$ ，Ti—R键的电子能较容易地跃迁到 $\psi_z$ 未填满轨道上，因而有利于Ti—R键的断裂。这个模型预言：（1）过渡金属离子的d电子数必须在0~3个，这样 $\psi_z$ 轨道才有空位可接收 $\psi_{Ti-R}$ 激发上来的电子，使Ti—R键削弱。（2）金属d轨道能级必须与丙烯的 $\pi$ 能级相近才是好的催化剂。这些预言都与实验结果相符。

## 参 考 文 献

- [1] Piskiewicz, D., *Kinetics of Chemical and Enzymecatalyzed Reaction.*, New York, Oxford Univ. 1977  
本书着重讨论溶液中的酸、碱催化反应和酶催化反应的动力学。
- [2] Reimann, J. E., and Jencks, W. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3973 (1966)

- [ 3 ] Jencks, W. P., and Carriuolo, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1743 (1961)
- [ 4 ] Knozinger, H., and Ratnasamy, P., *Catal. Rev.* 17 (1), 31—70 (1978)
- [ 5 ] Parry, E. P., *J. Catal.*, 2, 371 (1963); Nicholson, D. E., *Nature* 186, 630 (1960)
- [ 6 ] Basila, M. R., and Kantner, T. R., *J. Phys. Chem.*, 70, 1681 (1966)
- [ 7 ] Basila, M. R., and Kantner, T. R., *J. Phys. Chem.*, 71, 467 (1967)
- [ 8 ] Hall, W. K., et al., *J. Catal.*, 3, 512 (1964)
- [ 9 ] Ward, J. W., and Hansford, R. C., *J. Catal.*, 13, 364 (1969)
- [ 10 ] Haynes, JR. H. W., *Catal. Rev.*, 17(2), 273—336 (1978)
- [ 11 ] Ward, J. W., *J. Catal.*, 9, 225 (1967);  
Eenesi, H. A., *J. Catal.*, 8, 368 (1967)
- [ 12 ] Venuto, P. B., *J. Catal.*, 5, 484 (1966)
- [ 13 ] Turkevich, J., *zrd Inter. Congr. catal*, P. 586, 1964
- [ 14 ] 复旦大学化学系催化研究室, *石油化工*, 4, 244 (1979)
- [ 15 ] Ward, J. W., *J. Catal.*, 14, 365 (1968)
- [ 16 ] Anderson, J. R., *stucjure of Metallic Cata lysts*, Academic Press. P. 8, 1975
- [ 17 ] Sinfelt, J. H., *Adv. Catal.*, 23, 91 (1973)
- [ 18 ] Tolstopyatova, A. A., *Vestn. Mosk Univ*, No. 3, 47 (1951)
- [ 19 ] Balandin, A. A., *Adv. Catal.*, 19, 1 (1969)
- [ 20 ] Clark, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis.*, Academic Press, London, 1970
- [ 21 ] Dowden, D. A., and Reynold, P. W., *Disc. Faraday, Soc.*, 8, 187 (1950)
- [ 22 ] Rapp, R. A., and Maak, R., *Acta Metcu*, 10, 62 (1962)
- [ 23 ] Ponec, V., *Catal. Rev, Sci. Eng.*, 11, 41 (1975)
- [ 24 ] Bouwman, R., and Sochtler, W. M. H., *J. Catal.*, 19, 127 (1970)
- [ 25 ] Williams, FL., and Nason, D., *Surf. Sci.*, 45, 377 (1974)
- [ 26 ] Lang, N. D., and Ehrenreich, H., *Phy. Rev.*, 168, 605 (1968)

- [27] Kouvel, J. S., and Comply, J. R., *Phy. Rev. Lett.*, 24, 598 (1970)
- [28] Seib, D. H., and Spicer, U. C., *Phy. Rev. Lett.*, 20, 1440 (1968)
- [29] Hüfner, S., et al., *Phy. Rev.*, 38, 4511 (1973)
- [30] Sinfelt, J. H., et al., *J. Catal.*, 24, 283 (1974)
- [31] Sinfelt, J. H., *Adv. Catal.*, 23, 91 (1973)
- [32] Penden, J. M., *J. Catal.*, 28, 376 (1973)
- [33] Schaik, J. R. H., et al., *J. Catal.*, 38, 273 (1975);  
Ponce, V., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 11, 41 (1975)
- [34] Kubaschewski, O., and Catterall, J. A., *Thermo-Chemical Data of Alloys.*, Pergamon, London, 1956
- [35] Stephen, J. J., et al., *Surf. Sci.*, 47, 403 (1975)
- [36] Bielanski, A., and Haber, J., *Catal. Rev.*, 19 (1), 1—41 (1979);  
Somorjai, G. A., et al., *Catal. Rev.*, 19 (1), 106—159 (1979)
- [37] Gravelle, P. C., *Catal. Rev.*, 16(1), 37—110 (1977)
- [38] Marciliy, CH., et al., *J. Catal.*, 24[2], 336 (1972)
- [39] Carra, S., et al., *J. Catal.*, 9 [2], 154 (1967)
- [40] Masson, J., *Proceedings of 5th Inter. Congr. Catal.*, 6, 183 (1972)
- [41] Callahan, J. L., et al., *Ind Eng Chem, Prod. Res. Dev.*, 6, 134 (1970)
- [42] Hucknall, D. J., *Selective Oxidation of Hydrocarbons.*, P. 55—69, Academic, London, 1974
- [43] Falbe, J., *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, (trans. C. R. Adams), Chap. 1., Springer Verlag, New York, 1970
- [44] Cotton, F. A., and Wilkinson, G., *Advance Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [45] Orchin, M., and Rupilius, M., *Catal. Rev.* 6, 85 (1972)
- [46] Heck, R. F., and Breslow, D. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 40 (1961)
- [47] Moiseev, I. I., Levanda., and Vargaftik, M. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1003 (1974)

- [48] Cossee, P. J., and Arlman, E. J., *J. Catal.*, 3, 80 (1964)
- [49] Ledwith, A., and Sherrington, D. C., *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, John Wiley, P. 383, 1974

## 第六章 催化反应及其机理

在第五章,曾对酸、碱催化和络合催化的反应及其机理作过讨论。除此之外,还有许多类型的催化反应,如催化裂化,催化重整,烃类的选择性氧化,催化脱氢,催化加氢等,其反应机理也具有某些规律性。了解和掌握这些催化反应机理所具有的规律以及催化剂活性中心的作用,对于为给定反应选择和究制催化剂会带来许多帮助。本章讨论石油加工和石油化学工业中的一些典型催化反应及其机理。

### § 6.1 催化裂化

**(一) 概述** 石油含各种分子量和结构复杂的烃,其组成随产地而异。为讨论方便,可以把石油看作主要是含各种分子量的直链和脂环烃。

炼油过程大致如下:先将粗油分成在 670 K 挥发和不挥的“残余油”两部分。挥发部分约占总量四分之三,将其分馏可得:(1)  $C_1$ — $C_4$  烃类;(2) 轻汽油;(3) 重汽油或石脑油;(4) 煤油;(5) 轻粗柴油 (light gas oil)。将“残余油”在减压下蒸馏,得到重粗柴油 (heavy gas oil) 和宜于作燃料油用的高沸点残渣。将所得重粗柴油进行催化裂化,以制成辛烷值高抗爆性能好的汽油或作为生产润滑油的原料。

汽油的抗爆性与其化学组成密切相关。正构烷烃抗爆性能最差,环烷、烯烃次之,带有多支链的异构烃和芳烃抗爆性



最好。为了比较各种汽油的抗爆性，选择了两种烃作标准：一种是异辛烷（2，2，4-三甲基戊烷），它的抗爆性高，将其辛烷值定为100；另一种是正庚烷，它的抗爆性差，将其辛烷值定为零。如果某汽油的抗爆性与75%异辛烷和25%正庚烷组成的混合物相同，则该汽油辛烷值就是75。汽油的辛烷值可由实验测定。表6-1列出纯烃的辛烷值。

表6-1 纯烃的辛烷值<sup>[1]</sup>

烷烃	辛烷值	环烷烃	辛烷值	芳烃	辛烷值
正丁烷	113	甲基环戊烷,	107	苯	99
正戊烷	62	1,1-二甲基环戊烷	96	甲苯	124
正己烷	19	环己烷	110	1,3-二甲苯	145
正庚烷	0	甲基环己烷	104	异丙苯	132
正辛烷	-19	乙基环己烷	43	1,3,5-三甲基苯	171
2-甲基己烷	41				
2,2-二甲基戊烷	89				
2,2,3-三甲基丁烷	113				

催化裂化的主要目的是将分子量大的烃分解成具有合适挥发性的分子量较小的烃，使产品宜于作燃料用；同时，在催化裂化过程中副产的裂化气体，富含烯烃（主要含C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>烃）是化学工业的宝贵原料。因此，催化裂化在近代石油炼制工业中占有十分重要的地位。

最早采用非催化的热裂，产品中含低分子量物质太多，且抗震性能不好。1930年催化裂化取代了热裂化，开始使用膨润土型的酸性粘土作催化剂，后改用合成硅酸铝催化剂，其优点是：催化裂化产品的辛烷值可达90~95。这是由于在

裂化过程中发生了直链烃骨架异构化、脱氢环化和脱氢等反应，而这些反应的产物具有较高的辛烷值。

工业中遇到的主要问题之一是碳的沉积，它是由烃分子的深度脱氢造成，这就自然地导致催化剂活性降低，但是碳很易烧去活性又回复。以前用大型流化床反应器，自采用分子筛催化剂后，由于催化裂化的速率比早先的硅酸铝催化剂快得多，故改用提升管反应器。

**(二) 在催化剂上发生的裂化反应** “裂化”这一名称，强调指出裂化过程中的基本反应是使大分子变为小分子，然而在催化裂化过程中发生的却是很多种化学反应的综合。

裂化反应涉及C—C键的断裂，是强吸热的化学过程，从热力学角度看，高温对裂化反应的平衡有利。在催化剂上烃裂解的主要反应为：

(1) 饱和烃裂解为烯烃和较小的烷烃



(2) 烯烃裂解为较小的烯烃：



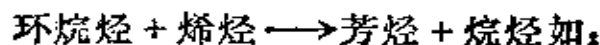
烷烃和烯烃的催化裂化与热裂化的裂解反应产物不同，其分解有一定限度，深度裂化产物多数是C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>烃（丙烷、丙烯、丁烷、丁烯），而有很少C<sub>1</sub>和C<sub>2</sub>小分子烃。

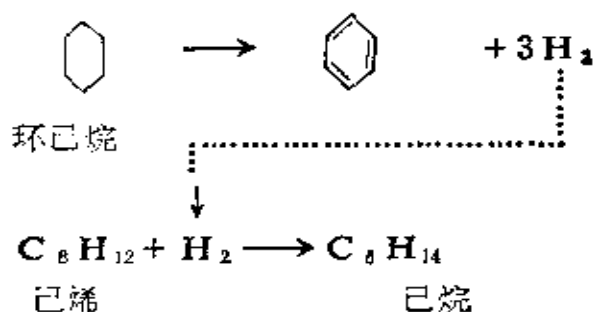
(3) 烷基芳烃裂解为芳烃和烯烃



由于使用酸性催化剂，故除裂解反应外，凡是能被酸催化的反应都能发生，主要有：

(4) 氢转移反应：

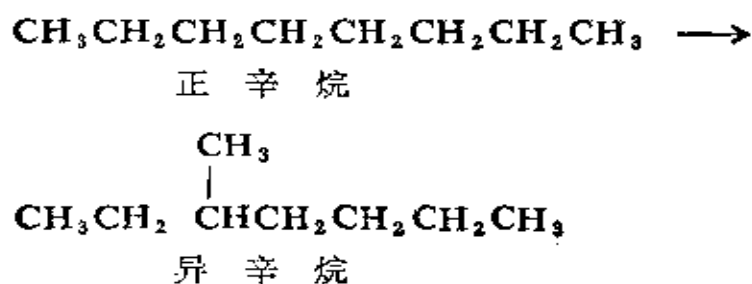




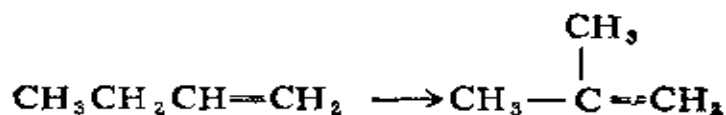
由此可见，氢转移反应是脱氢和加氢同时反应的过程。

(5) 异构化反应：

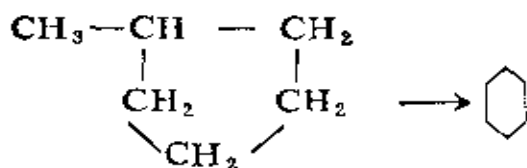
正构烷烃变为异构烷烃：



烯烃变为异烯烃：



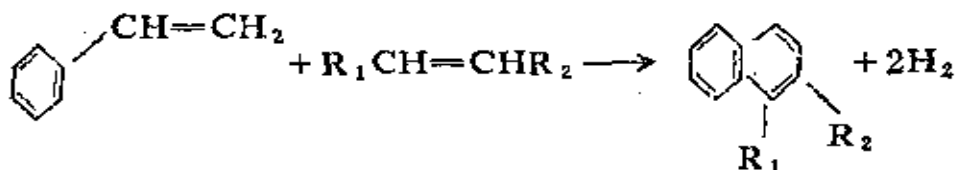
带侧键的环戊烷变为环己烷：



(6) 烷基转移：



(7) 缩合反应：



由上可见,主要反应是使反应物裂解为分子量较小的烃,而一部分副反应则导致高分子量“焦炭”物质的生成,使催化剂失活,前者正是所需要的汽油馏分,而后者(焦炭)则通过催化剂燃烧再生,为裂化反应提供必需的能量。

催化裂化的反应图式表示于图6-1,

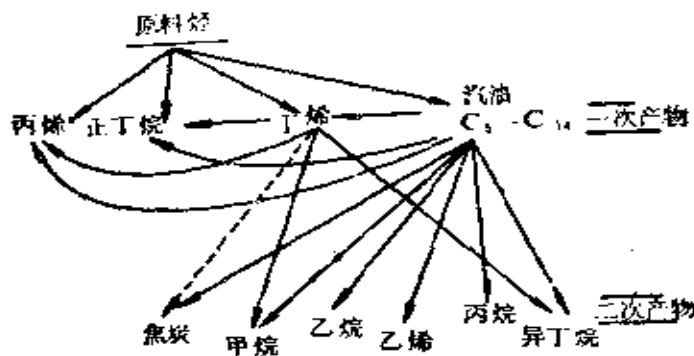
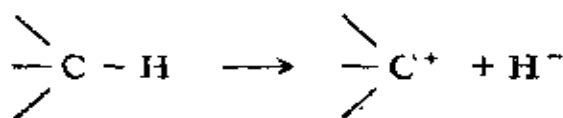


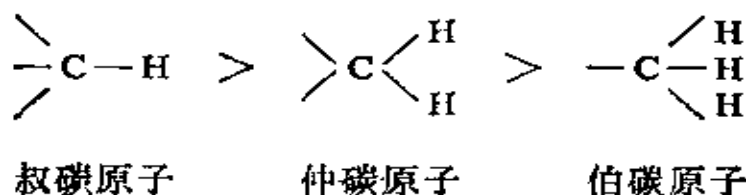
图6-1 饱和烃催化裂化的反应图式

**(三) 正碳离子的产生及其性质** 催化裂化采用的催化剂都是表面呈酸性的物质,因此,催化剂的活性与其酸度有关,表面上的酸性中心的数目和强度对裂化反应都同样重要,但至今没能找出它们之间的定量关系。

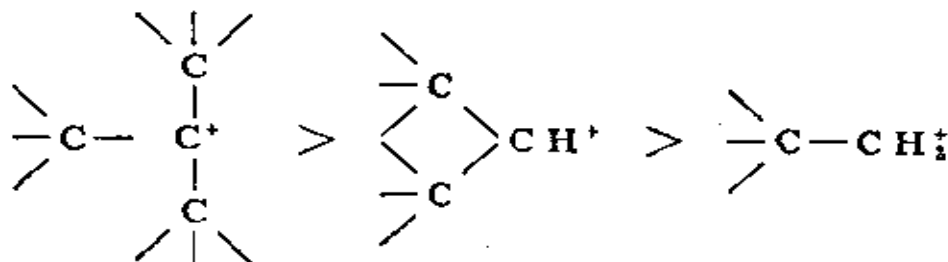
被酸性表面催化的裂化反应,是通过形成正碳离子中间物进行。烷烃分子的C-H键断裂导致正碳离子的生成;



产生正碳离子所需能量随脱去负氢离子的碳原子上氢数目的增多而增加，因此，不同 C—H 键的反应能力通常按下列顺序递减：

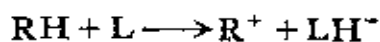
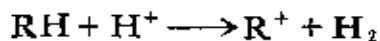


由于从叔碳原子脱去 H<sup>-</sup> 后，生成较稳定的叔正碳离子，因此，正碳离子的稳定性按下列次序递减：

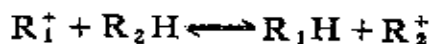


烷烃、烯烃和芳烃可分别通过下列方式产生正碳离子：

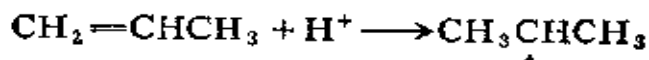
(1) 烷烃与表面质子酸中心或 L 酸中心直接作用：



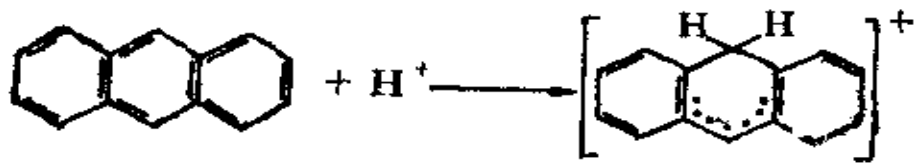
生成的正碳离子 R<sub>1</sub><sup>+</sup> 与饱和烃 R<sub>2</sub>H 相互作用又可生成一个新的正碳离子：



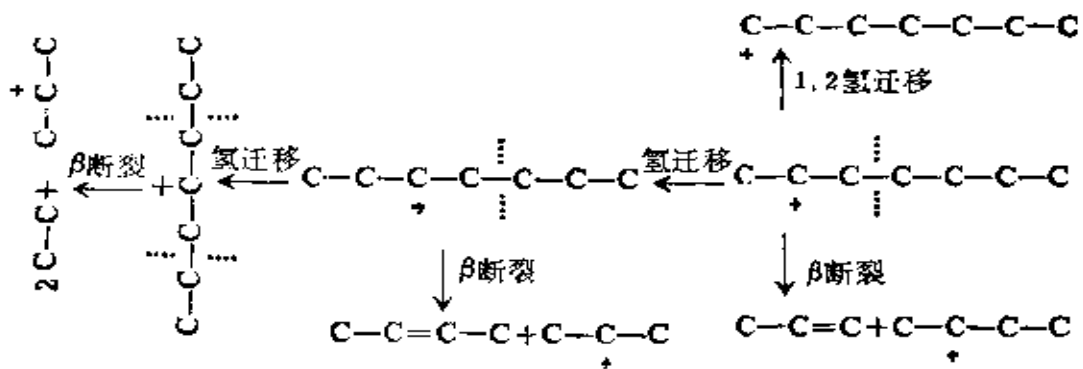
(2) 烯烃与质子酸中心作用：



(3) 芳烃作为质子的接受者：



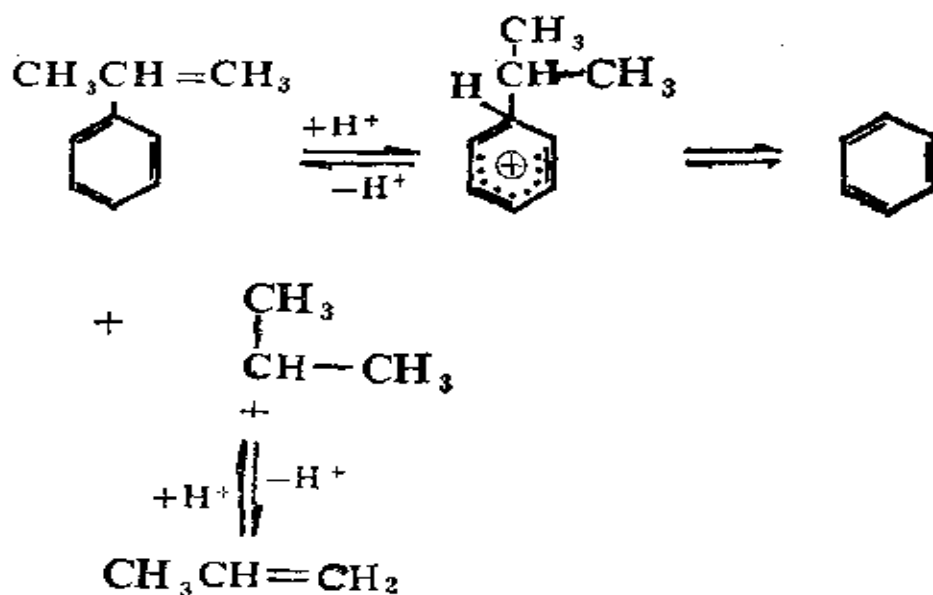
(四) 烷烃、烯烃和芳烃的裂化机理 以正庚烷为例说明烷烃的裂化机理。庚烷与表面质子酸中心作用形成正碳离子，由于两端的伯正碳离子不稳定，可从相邻的碳原子吸引电子，发生1,2氢迁移，形成仲碳正离子。正碳离子的反应服从β键断裂规律，即从正电荷中心数起，在第二和第三个碳之间的键(β键)发生断裂，如下所示：



其中的  $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$  和  $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$ ，若脱去氢便得  $\text{C}_4$ 、 $\text{C}_3$  烯，若获得氢则生成  $\text{C}_4$ 、 $\text{C}_3$  烷。由于  $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}$  已无  $\beta$  位的  $\text{C}-\text{C}$  键，而  $\text{C}-\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$  要裂解成  $\text{CH}_3^+$  所需能量很大，不易进行，因此，裂解产物中  $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  含量比  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$  大得多。

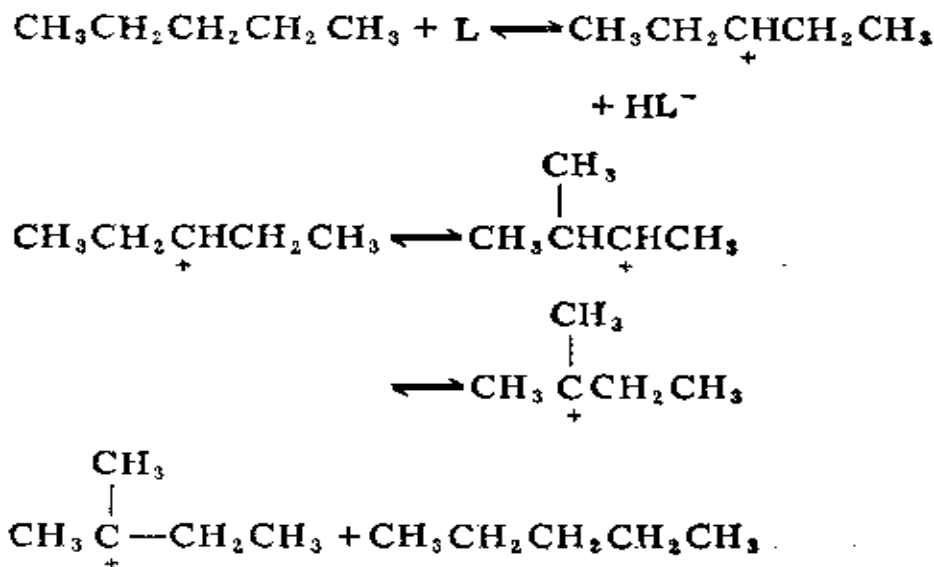
烯烃比烷烃更易转化为正碳离子，因而能更快地按  $\beta$  规律裂解。

芳烃在催化裂化条件下，苯环不裂解，只脱下侧链生成烯烃。例如异丙苯的裂解：



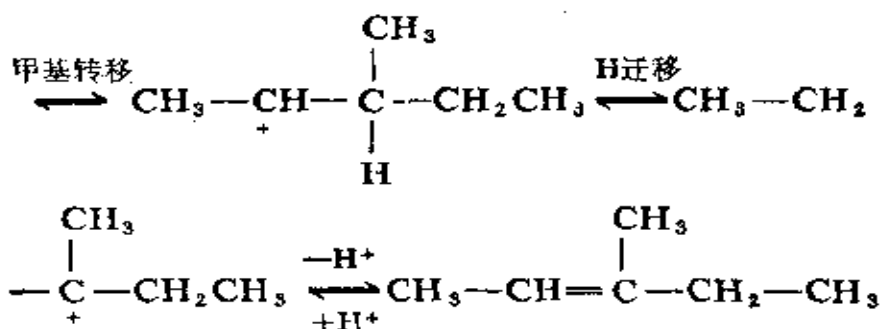
### (五) 异构化反应机理

1. 饱和烃的异构化机理 一般认为饱和烃与L酸中心作用生成正碳离子，因此无H<sub>2</sub>生成，若与质子酸中心作用，则应有H<sub>2</sub>产生。由于叔正碳离子较稳定，故容易异构化为叔正碳离子，然后与烷烃作用生成异构烷烃，如：



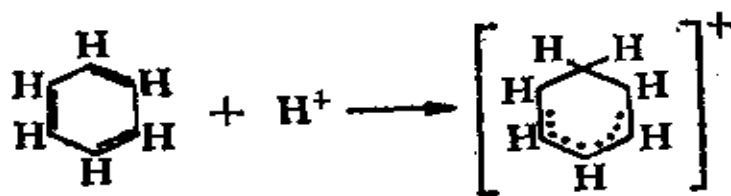




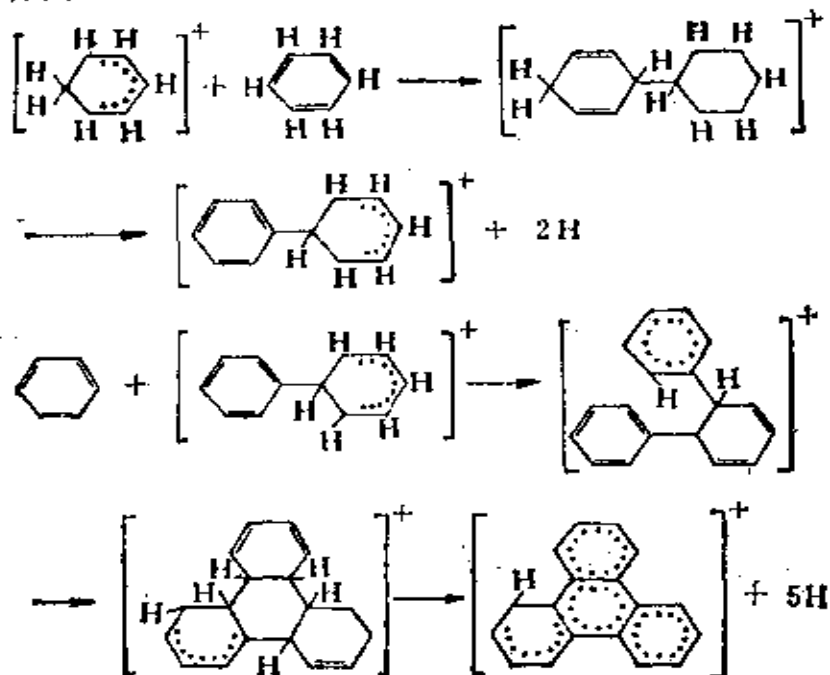


(六) 高分子量“焦炭”物质的生成机理 裂化催化剂上的焦炭可通过烷烃、烯烃的深度脱氢生成，也可通过芳烃的链反应机理生成。只要体系中有芳烃存在，就有可能生成高分子量的烃和焦炭。由苯生成焦炭的反应过程为：

步骤 I：引发

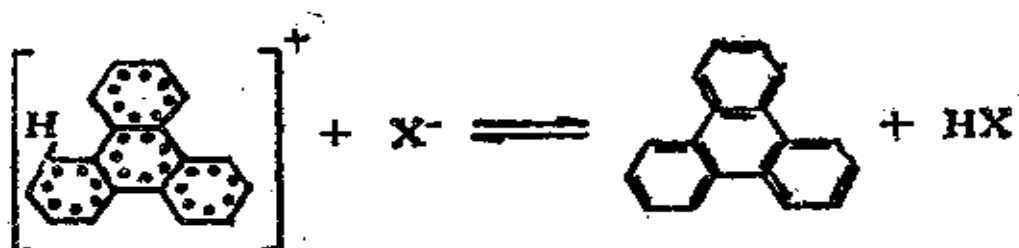


步骤 I：增长



等等。

步骤Ⅱ：中止



由于多核芳烃正碳离子的高度稳定性，所以在中止反应发生之前，它可以在表面上连续增长很长时间。

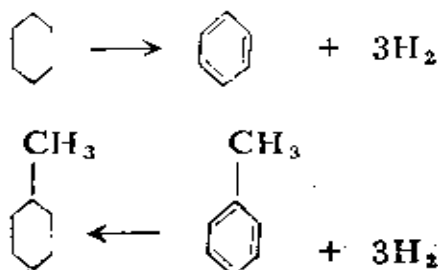
## § 6.2 催化重整

催化重整是石油精炼的一个组成部分。它通过异构化、加氢、脱氢环化和脱氢等催化反应，使直馏汽油的分子，其中包括由裂解获得的较大分子烃，转化为芳烃和异构烃，以提高辛烷值改善燃料的质量。此外，重整过程还能为石油加氢精制和生产合成氨提供大量高纯度氢气，以及为石油化工提供原料芳烃。

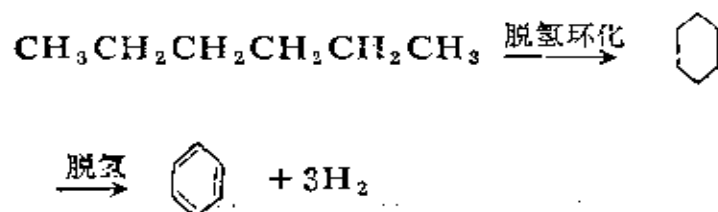
重整反应使用载于多孔氧化铝上的微晶铂或铂合金为催化剂，由于金属和氧化物都起活性中心作用，故称它为双功能催化剂。一般认为，在金属组分（如Pt）上，直链烷烃进行脱氢生成烯烃和氢气，生成的烯烃可能通过气相迁移到酸中心变成正碳离子，然后发生骨架异构或闭环以及环的扩充。

### （一）在重整催化剂上进行的主要反应

#### （1）环烷烃脱氢生成芳烃：

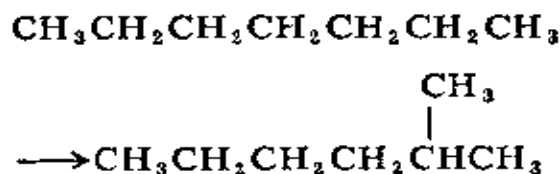


(2) 烷烃芳构化反应。烷烃经脱氢环化转变为环烷烃，环烷烃进一步脱氢为芳烃：

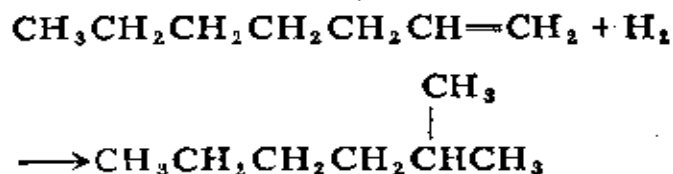


由于上述两种反应，所以重整产物中含有大量芳烃，因而重整汽油有高的辛烷值，同时还得到大量副产氢气。

(3) 异构化反应。由正构烷烃转变为异构烷烃，也提高了重整汽油的辛烷值：

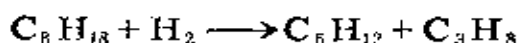


烯烃加氢异构化为异烷烃



(4) 加氢裂化反应。由于重整反应有氢气存在，当大分子烃裂解成小分子烯烃时，可立即加氢而成饱和烃。碳数多的

饱和烃可加氢裂化为碳数少的饱和烃，因而产物稳定性好，辛烷值也提高。由表6-1看出，小分子饱和烃的辛烷值比大分子饱和烃大。由辛烷的加氢裂化可得戊烷和丙烷：



从上面的反应式看出，重整催化剂应该是双功能的，即要有一个脱氢功能的金属组分和一个异构化功能的酸性组分。上面提到的Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂，Pt提供脱氢功能，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体的酸中心提供异构化功能。改变Pt浓度（通常为0.1~1%）可调节脱氢功能，金属在表面的分散度也很重要，一般晶粒要小于50Å。添加0.5~1%的F或Cl可调节氧化铝的酸中心。催化剂的失活是由于烃特别是烯烃的二次反应生成的焦炭所引起。当氢分压很低，反应温度高时，催化剂很快失活，但可通过缓慢的烧炭来再生催化剂。

最新发展的Pt-Re和Pt-Ir双金属催化剂的优点是稳定性好。这是由于Re与Pt组成合金，阻止了铂晶粒因高温烧结引起Pt表面积减小而造成脱氢活性下降，并能进一步降低炭在表面上的沉积。因此，现在的重整催化剂其寿命是以年计，而裂化催化剂的寿命则以小时计。

## （二）重整反应的双功能催化作用

1. 反应图式 重整催化剂中的金属组分能使烷烃催化脱氢为烯烃，使环烷烃催化脱氢为芳烃，也能催化异烯烃的加氢，对脱氢环化和异构化也有作用。由载体提供的酸功能通过正碳离子机理催化异构化、环化和加氢裂化。这两种功能通过烯烃（关键性中间物）发生作用。最早提出重整反应图式的是Mills等<sup>[2]</sup>，如图6-2所示：

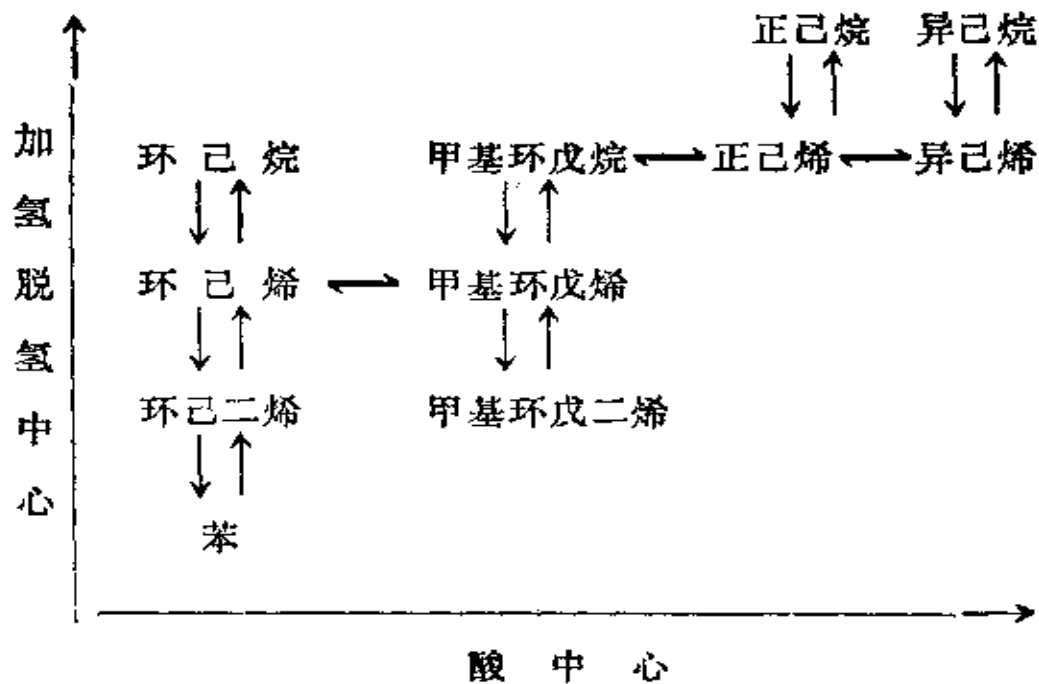
图 6-2 C<sub>6</sub> 烃的重整反应图式

图 6-2 中的纵坐标代表加氢脱氢中心,横坐标代表异构化,环化中心。根据这个图式,反应物正己烷首先在金属上脱氢成直链己烯,己烯迁移到邻近的酸中心,获得质子后变为仲正碳离子,然后发生异构化并以异己烯脱附,脱附后的异己烯迁移到金属上吸附并加氢成为异己烷。另一方面,仲正碳离子能反应生成甲基环戊烷,它能进一步反应生成环己烯,然后再转化为苯。通过其它途径也可以生成苯。

重整催化剂中金属和酸中心的独立作用已为正庚烷异构化实验证实<sup>[3]</sup>。正庚烷在Pt/C或Pt/SiO<sub>2</sub>上的异构化活性可忽略不计,在SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上也不进行异构化。若把5μm粒子的Pt/SiO<sub>2</sub>(或Pt/C)和SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等体积机械混合,则表现出明显的活性,其转化率与SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>直接浸渍Pt得到的相同。

图6-3表示反应物在两个机械混合的催化剂粒子上的迁移过程。正庚烷首先在Pt上脱氢为正庚烯。正庚烯通过气相扩散或表面扩散到含酸中心的SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子上异构化为异庚烯。异庚烯又重新返回到含Pt的粒子上加氢成异庚烷。大部分的迁移可能是通过气相扩散进行。中间物烯烃由于受平衡限制其浓度很低。上述实验结果表明，金属和酸中心两个功能不需直接接触，只需共处于体系中，因此，在一种功能上形成的中间物可迁移到另一种功能上而使反应连续进行。

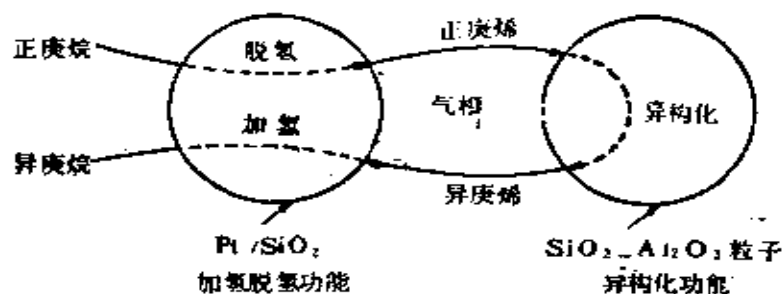
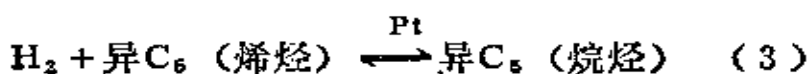
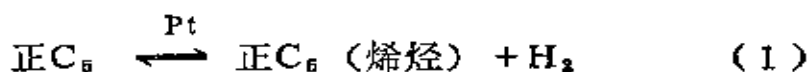


图6-3 反应物在机械混合两种粒子催化剂上的迁移过程示意图

2. 异构化 实验结果表明，在Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上，当Pt含量低于0.1wt%时，正戊烷异构化速率与Pt含量成正比。如果速率控制步骤是金属表面上脱氢生成烯烃，则结果是预料之中的[4]。当Pt含量大于0.1wt%时，由于有足够的金属表面提供烯烃的平衡浓度，所以在酸中心烯烃的异构化就变成速率控制步骤。重整催化剂含0.3~0.5wt%Pt，这意味着烯烃可接近平衡浓度。在双功能催化剂上正戊烷异构化反应可表示为：



对典型的重整催化剂，如果反应（2）是控速步骤，而反应（1）和（3）接近平衡，则异构化速率正比于酸中心上烯烃的吸附浓度：

$$r = k[\text{正C}_5, \text{烯烃}]_{\text{吸}}$$

利用反应（1）的平衡关系，可用正戊烷分压和氢分压来表示反应速率，所得表式说明异构化速率仅取决于正戊烷分压与氢分压之比值，观察到的动力学结果与此一致<sup>[4]</sup>。

异构化也可以发生在金属表面。金属对异构化的贡献是重要的但所占比重不大，例如正庚烷和正戊烷的异构化，金属的贡献分别只占10~15%和20~25%左右。

3. 脱氢环化 在重整催化剂上脱氢环化可通过不同的机理进行。一种是双功能的，即在金属上进行脱氢，然后在酸中心进行环化；另一种是单功能的，即在金属上同时进行脱氢和环化。表6-2和6-3说明在重整条件下两种途径的重要性。

表6-2 硫对正庚烷转化为环化化合物的影响<sup>[5]</sup>（催化剂Pt/C）\*

正庚烷转化为下列物质的百分数	加到正庚烷中的硫(ppm)	
	无	100
乙基环戊烷	1.99	
1,1-二甲基环戊烷	0.01	
1,2-二甲基环戊烷	1.33	0.11
1,3-二甲基环戊烷	0.15	
甲苯	0.45	0.01
庚烯-3	0.75	0.76

\* 反应条件：482℃，H<sub>2</sub>分压12atm；正庚烷分压1.13atm；正庚烷液体流速=16cm<sup>3</sup>·hr<sup>-1</sup>；催化剂重量=0.25g。

表6.2数据说明，脱氢环化可以在金属上发生而无需酸中

心，在原料中添加100ppm噻吩几乎完全消灭了环化反应，但不影响Pt的脱氢能力，因在两种情况下庚烯-3的浓度均不发生变化。

由表6-3数据看出，在Pt/C和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上，当原料中含100ppm的噻吩时正庚烷基本上不发生环化，但把这两个组分混合后，发生的脱氢环化其结果与不加噻吩的Pt/C催化剂上相近（见表6-2）。这些数据说明，单功能和双功能环化途径具有大致相同的重要性。

表6-3 正庚烷在单一组分或混合催化剂上生成环化物的比较[5]\*

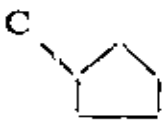
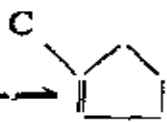
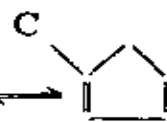

正庚烷转化为下列物质的百分数	催 化 剂		
	0.25gPt/C	0.5gAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75g混合催化剂，其中含33%Pt/C, 67%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
乙基环戊烷	.....	0.02	0.28
1,1-二甲基环戊烷	.....	.....	0.09
1,2-二甲基环戊烷	0.11	0.06	1.03
1,3-二甲基环戊烷	.....	0.07	1.04
甲基环己烷	.....	.....	0.12
甲 苯	0.01	0.01	0.77
庚烯-3	0.76	.....	0.65

\* 反应条件：482℃；H<sub>2</sub>分压12atm；正庚烷分压1.13atm；正庚烷液体流速=16cm<sup>3</sup>·hr<sup>-1</sup>；加到正庚烷中的硫=100ppm。

当五元环转化为芳烃之前，它们必定先在金属上发生异构化或脱氢成环烯烃，然后在酸中心异构化为六元环。表6-4数据说明：（1）环烯烃的生成发生在Pt上；（2）异构化既需烯烃又需酸中心；（3）转化为苯是催化剂中两个组分的共同作用[6]。



表6-4 甲基环戊烷被酸金属和混合催化剂催化转化\*

催 化 剂	液体产物分析, 摩尔 %			
				
10cm <sup>3</sup> SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	0	0	0.1
10cm <sup>3</sup> Pt/SiO <sub>2</sub>	62	20	18	0.8
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt/ SiO <sub>2</sub>	65	14	10	10.9

\* 反应条件: 500℃; H<sub>2</sub>分压0.8atm; 甲基环戊烷分压0.2atm; 停留时间2.5sec; 催化剂0.3wt%Pt/SiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 每克催化剂表面积为420m<sup>2</sup>.

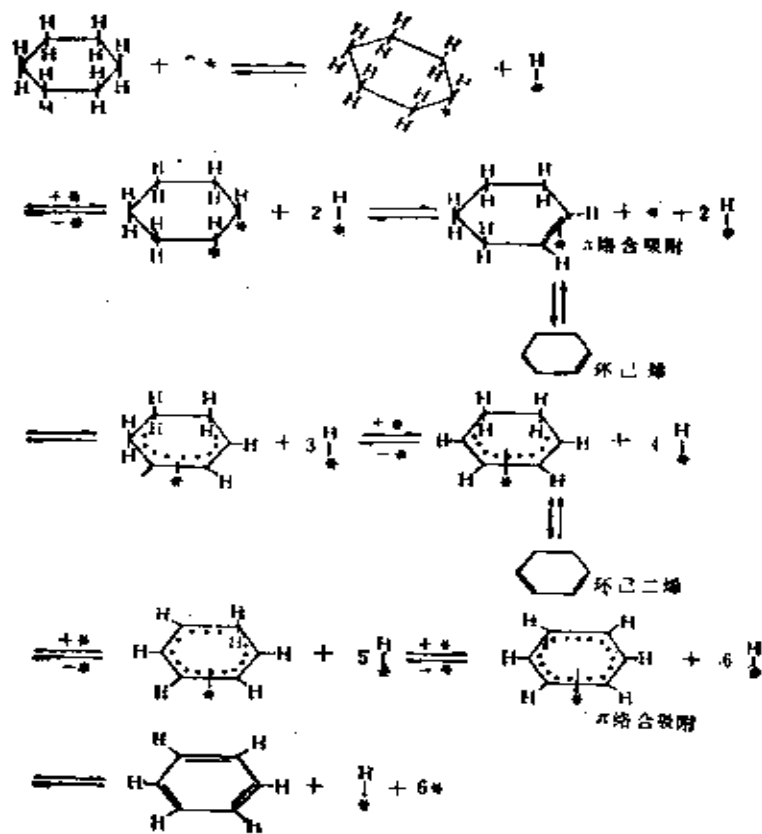
根据上述实验事实, 图6-2表示的重整反应图式需作一些变动, 使其包括单独发生在金属表面上而不涉及酸中心的某些反应(特别是环化异构化反应), 而在其它方面, 反应图式能很好地说明重整催化剂的双功能性质。

(三) 金属催化的反应机理 在催化重整中, 涉及金属催化的反应是芳构化、异构化、脱氢环化和加氢裂化等反应, 其机理分述如下:

1. 芳构化 环己烷和烷基环己烷的芳构化是一种特殊的脱氢反应, 也是催化重整过程中的最主要反应。芳构化几乎全部发生在金属组分上, 反应进行很快, 并接近于平衡。

环己烷脱氢变成苯的反应机理, 涉及环己烷的吸附和随后6个氢原子的快速解离脱附。实验观察到气相中有少量环己二

烯和环己烯，说明反应分步进行[7]。下面机理中所有中间步骤都是快速的[8]，

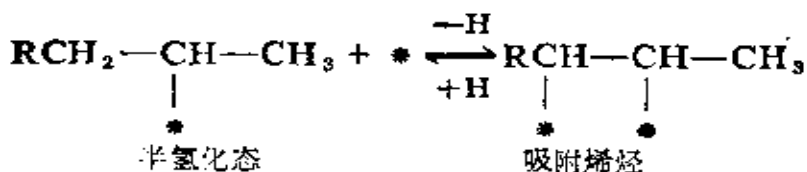
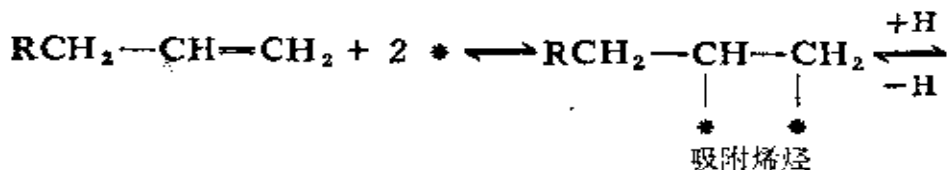


上式中的 \* 表示金属表面的活性部位。芳烃结构是通过  $\pi$  电子和金属  $d$  轨道的相互作用形成。上述机理与  $150^{\circ}\text{C}$  时磁化作用的

研究结果相一致。后者表明，环己烷分子在Ni表面上吸附时形成的键涉及8~12个表面Ni原子<sup>[9]</sup>，例如苯的解离吸附涉及8个表面Ni原子：



2. 异构化 涉及两种异构化，一种是双键异构化，反应机理为：



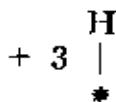
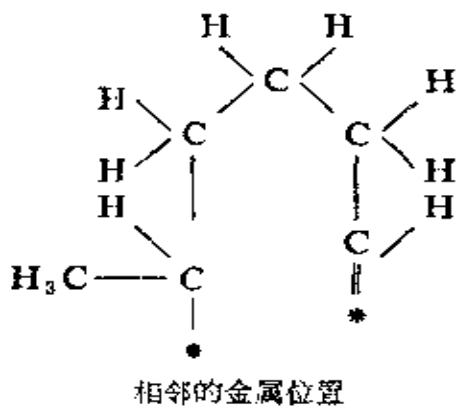
通常将  $\text{RCH}_2-\underset{\substack{| \\ *}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  (烷基自由基中间物) 称为半氢化态是

因加入第二个氢原子后，碳—金属键会断裂而生成气相饱和烃。

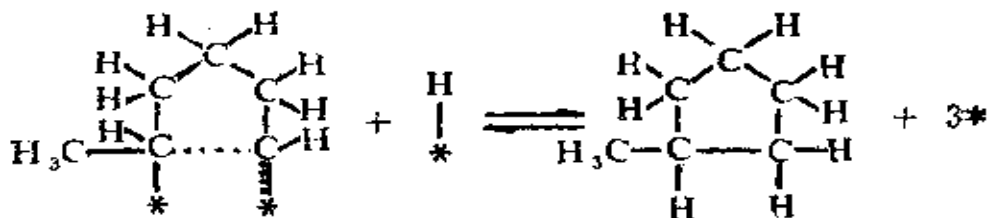
另一种是骨架异构。上面的双键异构是两个相邻的碳原子吸附在两个相邻的金属位置上，如果吸附在金属原子上的2个碳原子是不相邻的，则将形成一个新的C—C键而导致五元或六元环吸附物的产生，但反应的发生需要表面键合的碳原子被4或5个碳原子隔开，并且这2个碳原子要与2个相邻的金属原

子成键。这种环状物的形成是饱和烃在金属上发生骨架异构的一种途径，在金属铂上已得到证实。反应机理为：

(1) 打断烷烃分子中两个非相邻的 C—H 键并吸附在两个相邻的金属位置上，例如：

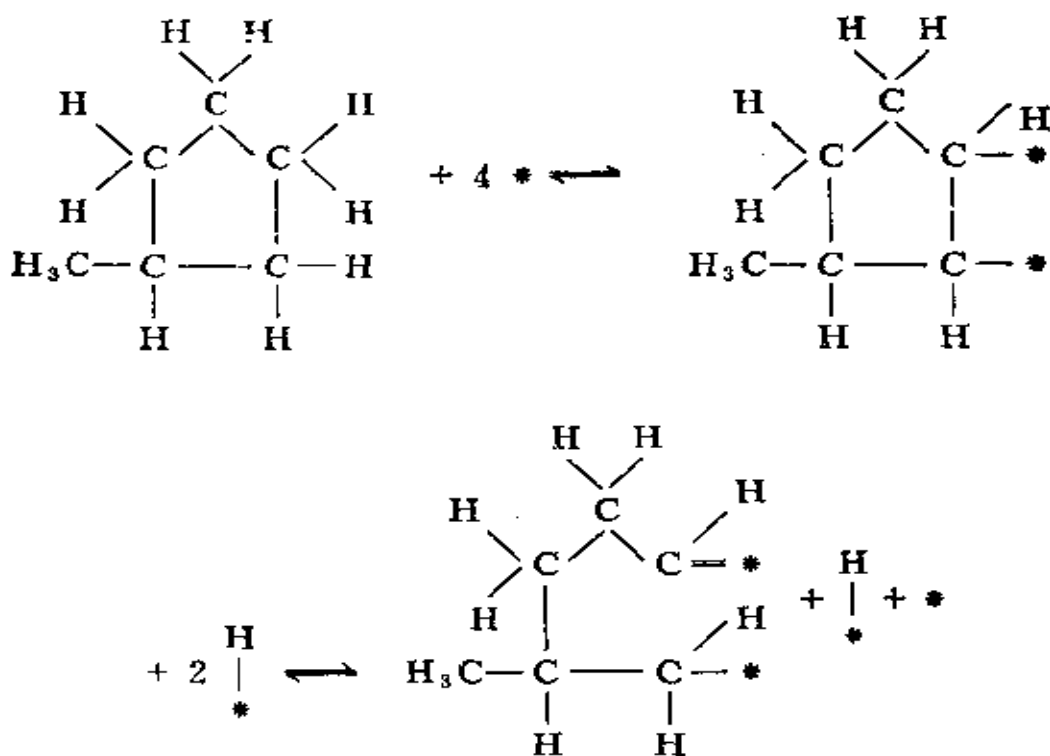


(2) 在 2 个 C—\* 碳原子间形成一个 C—C 键，从而导致形成环戊烷或环己烷环：

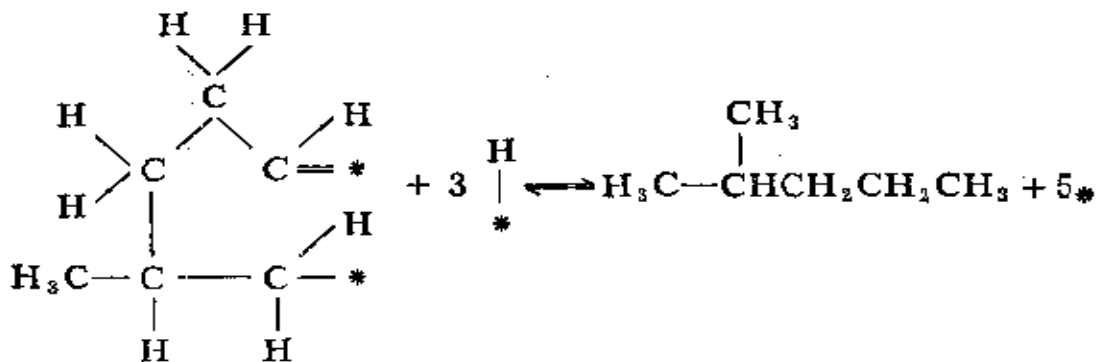


吸附的五元环（甲基环戊烷）或六元环（环己烷）脱附，得到甲基环戊烷或环己烷。

(3) 生成的环状物可以重新吸附在金属表面，然后打断两个吸附碳原子间的 C—C 键，但这 2 个碳原子不是原来成环时的那两个。



(4) 氢原子重新加到吸附物中，但不重建原 C—C 键，脱附后获得骨架异构物，即总反应是正己烷 → 2-甲基戊烷：



正己烷在非酸性  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$  上的催化异构化和脱氢环化的实验结果如图 6-4 所示。由图看出，正己烷很容易转化为 2-和 3-甲基戊烷以及甲基环戊烷。

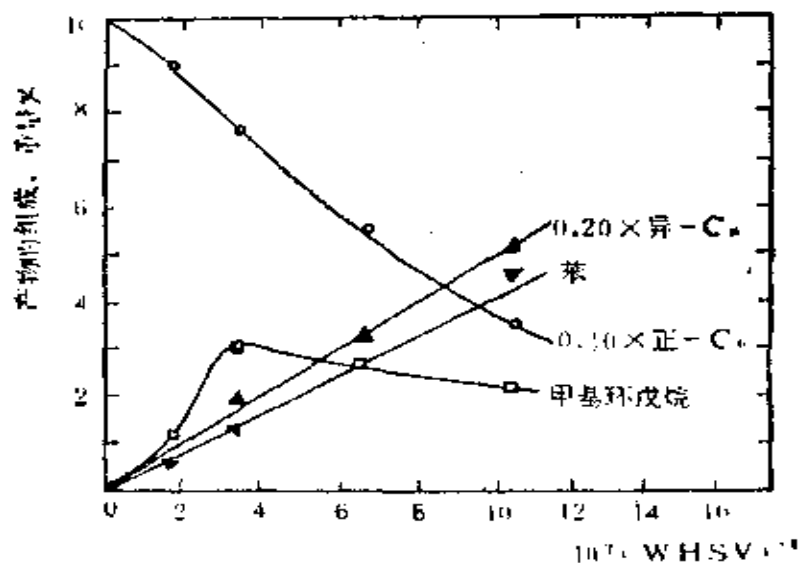
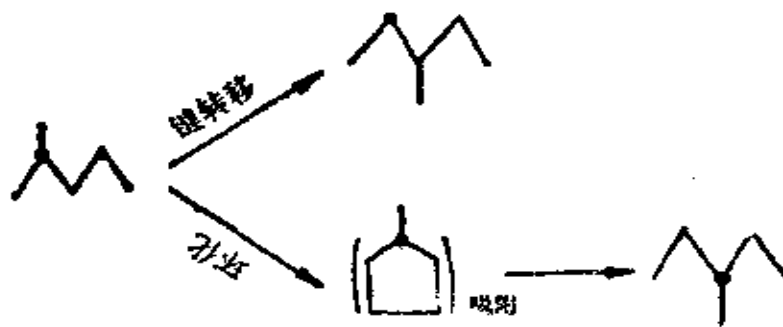


图6-4 实验条件为：温度=440℃，压力=9.5atm.  
 H<sub>2</sub>：正C<sub>4</sub>摩尔比=4，催化剂=0.5Wt%Pt  
 的非酸性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。图中横坐标WHSV表示进料  
 质量流速与催化质量之比值。

金属催化烷烃异构化的另一种机理是键转移机理，即不通过五元环形成而直接发生甲基转移。同位素示踪实验表明，在高度分散的Pt (~12Å) 上，2-甲基戊烷-2-<sup>13</sup>C异构化为3-甲基戊烷几乎完全按环化机理进行，而在大的Pt晶粒 (~180Å) 上



则是键转移机理占优势[13]，如上所示：

进一步的研究指出[14]，在高度分散的Pt上，甲基环戊烷中每个C—C键的断裂差不多是等几率的，即发生非选择性的氢解反应（见图6-5A），而在大的Pt晶粒上C—C键发生选择性断裂（见图6-5B），如下所示：

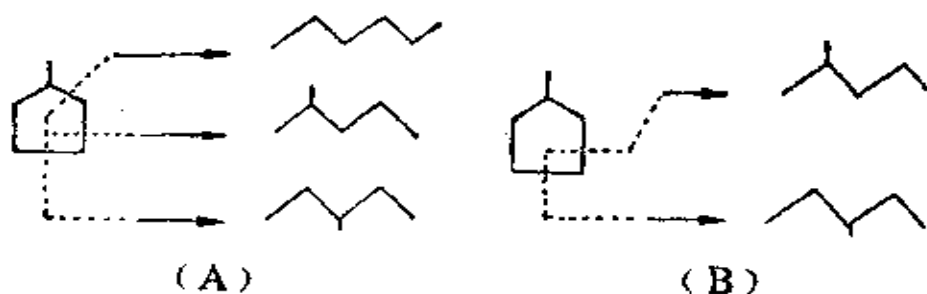
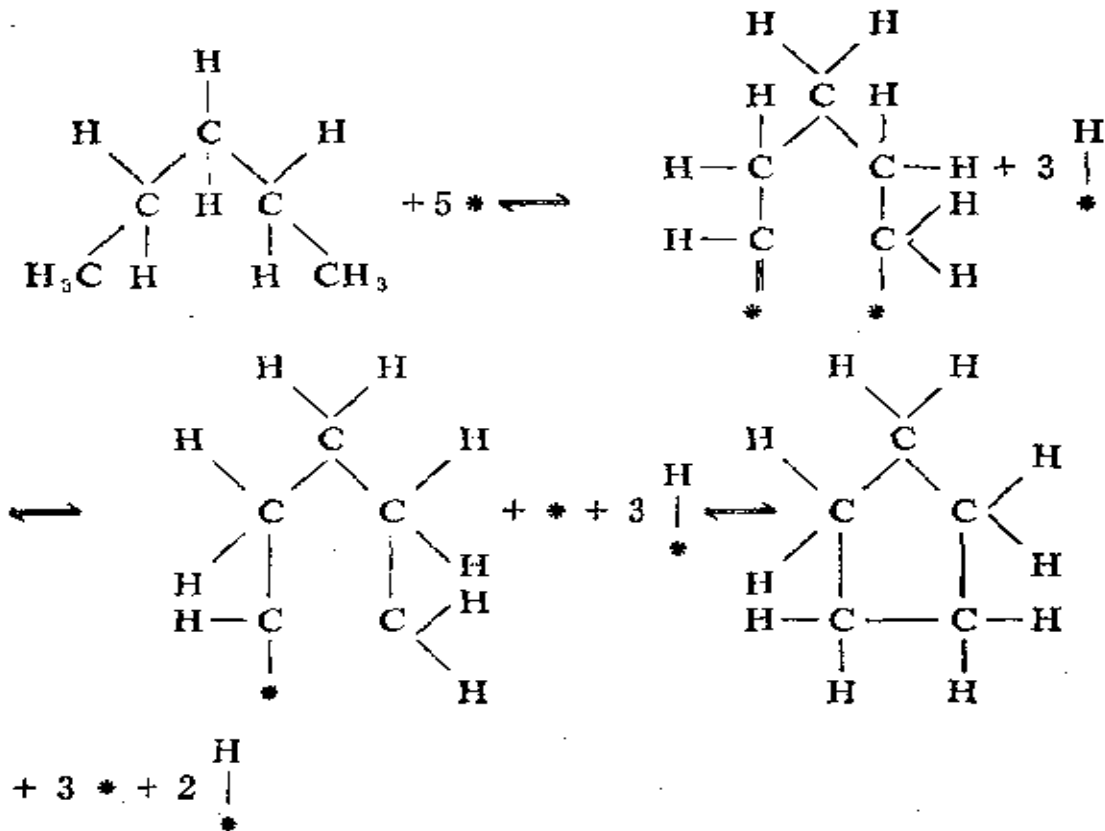


图6-5 甲基环戊烷的非选择性(A)和选择性(B)氢解反应

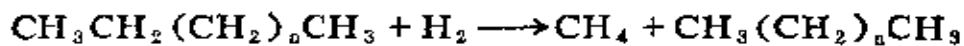
(虚线所示箭头表示键断裂的位置)

定量研究表明，当晶粒小于20Å时，环化异构化和非选择性的甲基环戊烷氢解反应占优势；当晶粒较大时，键转移和选择性氢解反应占优势且不随晶粒大小而变。这些结果有力地说明，用Pt催化烃类反应时几何因素起着十分重要的作用。

3. 脱氢环化 脱氢环化和异构化相似，它可以单独在金属上进行，也可以通过在金属上脱氢然后在酸性载体上环化。在金属上脱氢环化反应的最可能机理就是上面讨论的在金属上的异构化机理。例如，戊烷脱氢环化为环戊烷的机理如下所示[15]，

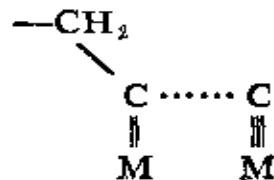


4. 氢解作用 在金属表面上，最简单的氢解反应是：



实验表明，在Ni上几乎全生成CH<sub>4</sub>，而在Pt上则倾向于分子中心的C—C键断裂，生成两个碳数接近的饱和烃。

氢解机理涉及2个相邻碳原子吸附在两个相邻金属位上，并同时断裂C—H键。在某些场合，要发生C—C键的断裂，则碳一定要经历进一步脱氢，形成多重碳—金属键而导致碳原子几乎完全脱氢，如下所示<sup>[16]</sup>：





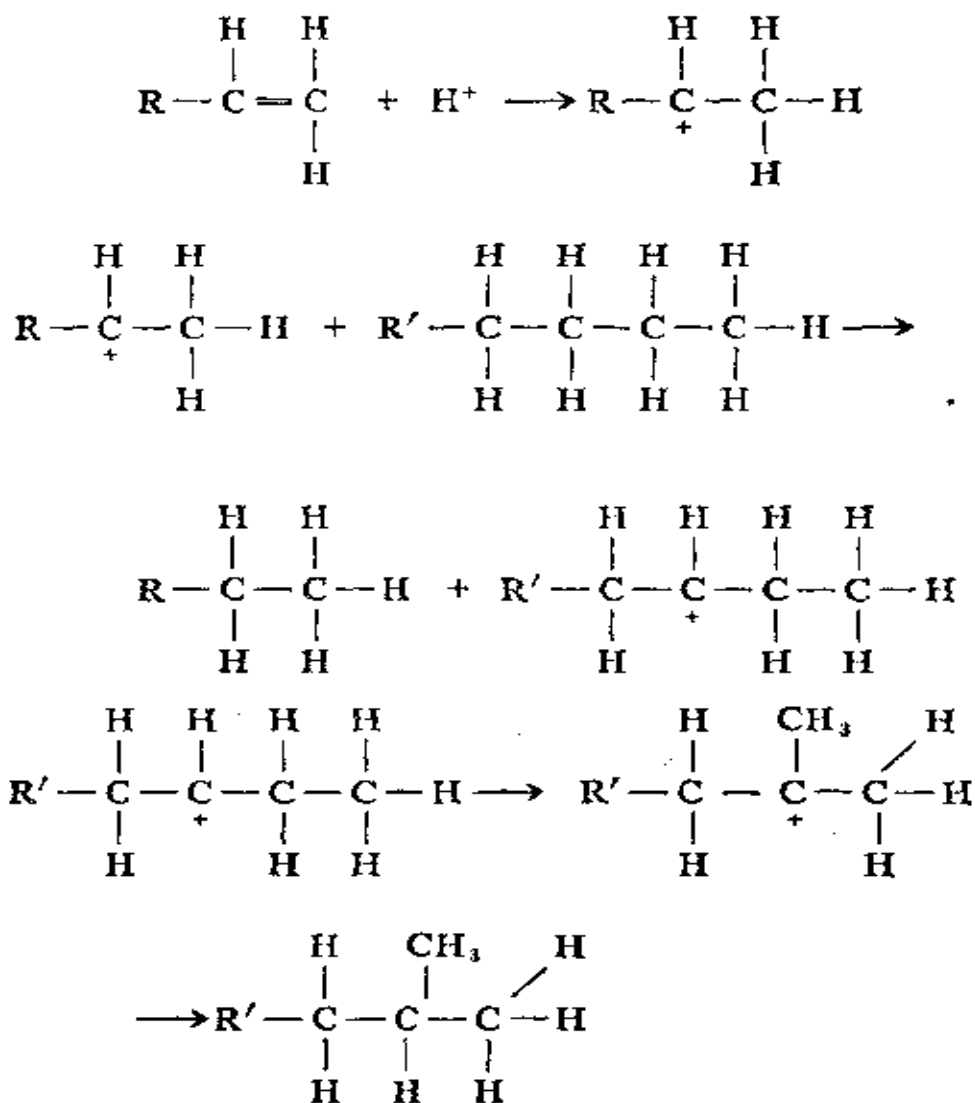
C—C键断裂速率决定于金属—碳键的强度。C—C键一旦断裂就立即发生碎片的重新加氢而生成 $\text{CH}_4$ 和另一个饱和烃。

氢解反应需要高温，而且反应物与催化剂间要有很强的键合，故较难发生。已知加氢反应易于进行，且金属晶粒的大小对加氢反应的影响很小，但却强烈地影响氢解速率。实验表明，晶粒越小，氢解活性越高，有时竟可相差百倍<sup>[17]</sup>。这是由于在金属小晶粒的角、边和高指数平面上配位不足的原子数量较多，使碳与金属间的键合较强，有利于C—C键的断裂。

应指出，用合金作研究可获知各类催化反应所需金属原子集团大小的信息。实验结果表明，Ni与Cu<sup>[18]</sup>或Pt与Au<sup>[19]</sup>合金化后，导致氢解活性消失，而只保留异构化（或异构化和脱氢环化）活性。由于在大量非活性的Cu或Au中，表面上含小集团甚至是单原子的Ni或Pt，因此可认为：氢解比异构化需要较复杂的金属（Ni, Pt）活性位。极稀的Pt-Au合金只能催化异构化，由于其表面几乎是由纯金组成，因而可认为异构化反应需要单个原子活性位<sup>[20]</sup>。上述实验结果表明，氢解需要最多的活性位集团，脱氢环化需要较多的活性位集团，而异构化需要最少（或单个）的活性位。由此看来，被金属催化的反应，其几何因素往往比电子因素来得重要。

**（四）氧化铝催化的反应机理** 重整催化剂中的载体氧化铝，利用其酸功能催化异构化、环化和加氢裂化。

1. 异构化 在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上异构化反应一般以正碳离子机理进行。前已述及，烷烃的骨架异构化比相应的烯烃困难得多，需要强酸性催化剂或高温。但微量烯烃能显著加速烷烃的异构化，这是因为烯烃易质子化形成正碳离子。体系中一旦有了起始的正碳离子，即迅速引起分子间氢转移的链锁反应，

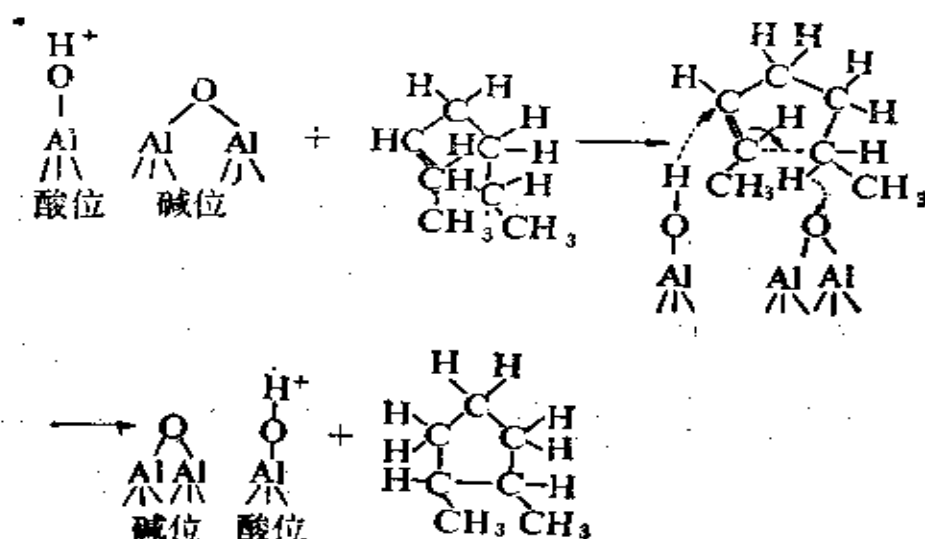


在反应体系中，少量烯烃是存在的，因而由烯烃提供起始正碳离子的设想可以接受。

采用Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（加F）双功能催化剂在下列条件下：350~450°C，10~40大气压，H<sub>2</sub>与油之比为2~10，所有烷烃都可异构化。当转化率为60%时，选择性很高。

2. 环化 烯烃在酸中心环化一般按正碳离子机理进

行。但庚烯-2在加有促进剂的氧化铝上环化为5碳环结构,看来不是通过正常的正碳离子机理。由于在反应过程中涉及环戊基正碳离子,它可以作为环戊烯脱附,也可以吸收一个负氢离子以环戊烷脱附,但在重整条件下没有观察到环戊烯,因此认为,可能是按协同反应机理进行,即通过B酸位置对双键加质子,同时从碳原子上脱下质子,反应可在催化剂表面的一对酸碱位上进行。



行;庚烯-2环化的主要产物是1,2-二甲基环戊烷 还有极少量乙基环戊烷和甲基环己烷<sup>[21]</sup>,没有发现环戊烯,与上述机理一致。

己烯-1在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上只发生五元环闭合,说明反应按正碳离子机理进行,因仲正碳离子比伯正碳离子稳定得多。金属催化的环化反应与此显著不同,既产生五元环也产生六元环。

3. 加氢裂化 在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的加氢裂化与§ 6.1节中所描述的催化裂化相类似。加氢裂化的主要特征是:(1)裂解物都是饱和的;(2)过程涉及双功能催化作用;(3)催化剂的失活比催化裂化慢得多。

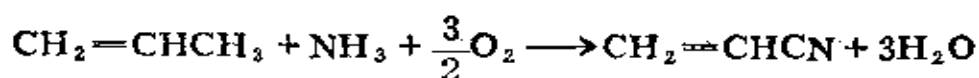
### § 6.3 烃类的选择氧化

由于烃类选择氧化所得产物往往比反应物本身有价值得多，所以近二十年来作了大量研究，并有这方面的评论性文章和专著出版<sup>[22]</sup>。反应的关键是为烃类分子提供适量的氧使其生成目的产物而又不深度氧化为CO和CO<sub>2</sub>。

虽然有许多单组分氧化物对烃类部分氧化产物表现出一定的选择性，但要具有高选择性而又适用于工业生产的却为数极少。一个主要突破发生在1950年Sohio实验室，他发现复合氧化物——钼酸铈对丙烯氧化为丙烯醛具有高选择性：



不久又出现更重要的发现——丙烯在氨存在下可一步氨氧化为丙烯腈：



这些成果导致工业研究的巨大规划，人们雄心勃勃地要开发出类似的有价值反应，于是这方面的专利便与日俱增。

从日前看，工业上常用的催化剂是复合的氧化物，这些氧化物的表面能给出氧而吸附烃分子。选用不同的催化剂和反应条件，可从一种原料获得多种有实用价值的产品。例如，以丙烯为原料，通过在端首或中间碳原子上的反应可得烯丙醇、丙烯醛和丙酮；通过碳—碳键断裂，可得乙醛、乙酸和甲醛；通过二聚还可得己二烯-1,5和苯。

烃类与氧的选择催化反应可分成如表6-5所示的几类。

表6-5 烃类与氧的催化反应分类

- (一) 碳—碳键不断裂的反应
1. 氧结合到产物中
    - 生成醛和酮 (如丙烯变丙烯醛和丙酮)
    - 生成醇 (如丙烯变烯丙醇)
    - 生成不饱和酸 (如丙烯变丙烯酸)
    - 生成酯 (如乙烯和乙酸变乙酸乙烯酯)
  2. 氧不结合到产物中
    - 氧化脱氢 (如丁烯变丁二烯)
    - 氧化脱氢环化 (如己烷变环己烷)
    - 氧化二聚 (如丙烯变己二烯和苯)
- (二) 碳—碳键断裂的反应
- 生成饱和醛和酸 (如丙烯变乙醛和醋酸)
  - 不破芳烃环的反应 (如甲苯变苯)
  - 破芳烃环的反应 (如苯变顺丁烯二酸酐, 萘变邻苯二甲酸酐)
- (三) 深度氧化
- 生成CO和CO<sub>2</sub>

表6-6 烃类选择氧化的工业过程

反 应	催 化 剂
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	混合钼酸铋 (二步转化)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Cu <sub>2</sub> O-SeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + \text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	MoO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	MoO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>
	MoO <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PO <sub>5</sub> /SO <sub>2</sub>

续表 6-6

$  \text{C}_{10}\text{H}_8 + \frac{9}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}  $	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$
$  \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 + 3\text{H}_2\text{O}  $	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
$  \text{C}_6\text{H}_6 + \frac{9}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}  $	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
$  \text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}  $	电解银或 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{MoO}_3$

工业上重要的烃类选择氧化过程所用催化剂示于表 6-6

由表6-5和6-6看出, 对碳-碳键不断裂的(一)类反应, 有效催化剂往往由氧化钼或氧化铈再加上一种或一种以上的其它组分所构成。对碳-碳键断裂的(二)类反应, 有效催化剂常是一种

或几种添加物的五氧化二钒。这种经验配方有待于理论解释。

应指出，除氧化物外，有两个邻近金属——银和钯对某些烃类选择氧化也有很高的选择性。银是众所周知的乙烯氧化为环氧乙烷、低级脂肪醇氧化脱氢为相应醛的优良催化剂，钯能将乙烯氧化为乙醛或丙烯酸。最近发现银的一种新的同素异形体一层状银，可将丙烯一步氧化为环氧丙烷，且具有良好的选择性<sup>[23]</sup>，虽然这工作不具有工业价值，但总算有了一个好的开始。

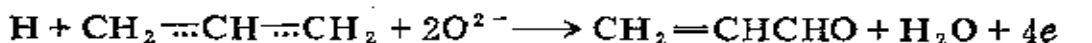
下面就三类反应所用的催化剂的活性中心及其反应机理作些介绍。

### (一) 碳-碳键不断裂且氧结合到产物中的反应

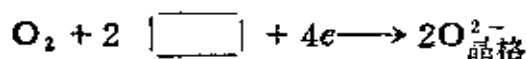
1. 烯丙基型反应机理 丙烯在钼酸铋催化剂上氧化为丙烯醛是这类反应的典型例子。反应第一步是表面上的晶格氧拉下丙烯分子中紧邻双键的 $\alpha$ 碳原子上的氢，形成一个共轭稳定的烯丙基：



这是决定整个反应速率的控制步骤。反应第二步是在烯丙基的任一端脱下H原子，产生一个不对称的亚甲基型吸附物( $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}$ )，这个中间体极不稳定，容易与表面上的晶格氧结合，转化为稳定的丙烯醛产物，而另一个晶格氧则与两个氢原子结合成水：



析放的电子转移给催化剂中的阳离子，使其氧化态降低，这时表面又被氧分子迅速地再氧化到它的起始状态：

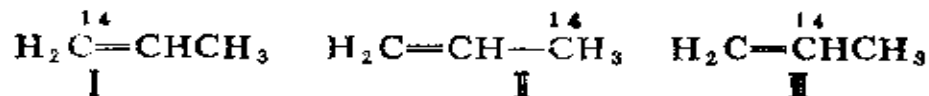


如果两个烯丙基结合，则产物是己二烯和苯。

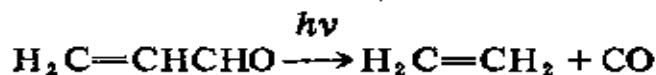
称上述反应机理为烯丙基型氧化机理。它适用于烯烃的绝大部分工业生产上重要的催化氧化过程，例如由丙烯生成丙烯醛、丙烯酸和丙烯腈，由异丁烯生成甲基丙烯醛和甲基丙烯酸，由正丁烯生成丁二烯和顺丁烯二酸酐等。对涉及这个反应机理的几个问题：（1）烯丙基是否存在；（2）参加反应的是吸附氧还是晶格氧；（3）反应如何分步进行，人们作过比较细致的工作，现归纳于下：

（1）烯丙基是否存在。下面的实验事实足以说明在反应过程中生成烯丙基中间物：

①Sachtler和de Boer<sup>[24]</sup>用同位素标记的烯烃分子



作反应物，在钼酸铈催化剂上进行丙烯的催化氧化。同位素<sup>14</sup>C有放射性，所以<sup>14</sup>C在产物丙烯醛中所处的位置可通过光分解测知：



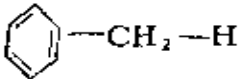
实验测定了C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和CO的放射性，结果表明，用I和II作反应物，所得C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和CO的放射性比值为1，当用III作反应物时，分解产物C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>有放射性，而CO则没有。前一结果说明，在氧(O)与分子反应前已经形成一个中间物(烯丙基)，在此中间物中两端的碳原子是相当的。由此可见，只有从CH<sub>3</sub>基上拉下一个氢原子才能使两端碳原子是相当的，这步骤正导致烯丙基中间物的形成。

②上述结果和C—H解离能的数据一致。实验表明，断裂丙烯的C—H键所需能量比断裂其它烃类的C—H键所需能量约



小 $20\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，结果如下所示。

表6-7 一些 C-H 键的解离能(0 K)

键	解离能 ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_3-\text{H}$	102
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$	99
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	105
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	77
	77

因此，在催化剂作用下，烯烃将最先解离能生成烯丙基的 C—H 键，这是烯烃能进行选择氧化的一个重要原因，也是烯丙基型氧化机理的基础。

③通过动力学中的同位素效应也可说明烯丙基的存在。如上所述，丙烯分子的氧化是分步进行，其速率控制步骤是 C—H 键的断裂。由于氘原子 (D) 比氢原子更难于从分子中脱除，所以可预料，含 C—H 键化合物的反应速率应比含 C—D 键来得快，且反应活化能低。Adams<sup>[25]</sup>等报导了用钨酸铋催化氧化含 D (处于不同位置) 丙烯，实验结果如下表所示。

反应物	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{D}$	$\text{DHC}=\text{CHCH}_3$	$\text{D}_2\text{C}=\text{CDCH}_3$
氧化相对速率	1.00	0.85	0.98	0.55

我们把反应物分子中引入同位素而改变了反应速率的现象称为动力学同位素效应。同位素效应发生在速率控制步骤时对反应速率的影响最显著。根据上列数据不难作出如下结论：速率控

制步骤是C—H键的断裂,而且只有当D出现在甲基(CH<sub>2</sub>D)而不是在次甲基(CHD)时才发生同位素效应,因此,H原子一定是从CH<sub>3</sub>基上脱下,而此步骤正导致形成烯丙基。现已有足够证据说明在钼酸铈<sup>[24—25]</sup>,Cu<sub>2</sub>O<sup>[26]</sup>和USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>[27]</sup>上形成烯丙基中间物。

(2) 参加反应的是晶格氧还是吸附氧。下列实验结果说明是晶格氧参与反应:

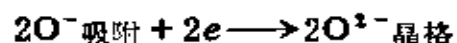
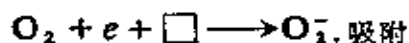
① Schuit<sup>[28]</sup>认为,催化剂的氧化作用由氧化物离子(晶格氧)承担,而气相氧的作用主要是补充因催化剂表面还原而产生的负离子空穴。这一概念已得到不少实验证明。例如,Ashmore等在400~500°C下测量了压片的钼酸铈和三氧化钼(VI)在丙烯、丁烯-1和氢气中的电导率,发现在这些气体中电导率迅速增大,接着再暴露于单纯的氧气中,电导率则降至原始数值。在等摩尔丙烯/氧混合物存在下,钼酸铈的电导率几乎不变。当改变丙烯和氧的比例时,此电导率值仅发生微小变化。

② Aschmore等<sup>[29]</sup>对钼酸铈催化剂的电子自旋共振的研究结果也提供了另一证据,当把这种催化剂暴露于纯丙烯中时,可检测出Mo<sup>3+</sup>产生的电子自旋共振讯号,而在丙烯—氧混合物存在下,则不能发现这种讯号。

③ 近年,Sancier<sup>[30]</sup>用工业钼酸铈催化剂在<sup>18</sup>O<sub>2</sub>存在下研究了丙烯的氧化,借此想说明催化剂上吸附氧和晶格氧在氧化反应中的作用。实验得到两种丙烯醛产物:CH<sub>2</sub>=CHCH<sup>18</sup>O和CH<sub>2</sub>=CHCH<sup>16</sup>O,反应活化能分别为13±0.4,20±0.4kcal·mol<sup>-1</sup>。因此认为吸附氧和晶格氧都参与反应,参加的相对量取决于氧的化学吸附速率和晶格氧或氧离子空位通过晶格的移

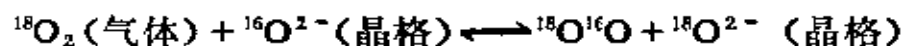
动速率。低温时，由于晶格氧移动慢，丙烯可与吸附在表面上的氧进行反应，故低温反应涉及某种形式的吸附氧；在较高温度下，晶格氧移动快，容易迁移到表面与丙烯分子反应，则在较高温度下，主要是晶格氧参与反应的结论仍然是正确的。

Казанский认为，气相氧补充晶格氧的过程如下所示<sup>[31]</sup>，



关于表面活性氧的进一步阐明是从研究同位素氧 $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$ 的交换获得。现认为至少有三种同位素交换反应<sup>[32-33]</sup>，二种是催化剂晶格氧离子的异相交换反应：

① 气体 $^{18}\text{O}_2$ 与晶格 $^{16}\text{O}^{2-}$ 间的氧原子交换



② 气体 $^{18}\text{O}_2$ 与固体中的一对 $^{16}\text{O}^{2-}$ 离子间的交换



另一种是气相的 $^{18}\text{O}_2$ 和 $^{16}\text{O}_2$ 与氧化物表面接触时的交换反应：

③  $^{18}\text{O}_2(\text{气体}) + ^{16}\text{O}_2(\text{气体}) \longleftrightarrow 2^{16}\text{O}^{18}\text{O}(\text{气体})$

实验表明，在 $\text{MgO}$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{NiO}$ 上第①种交换反应占优势；在 $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{MoO}_3$ ， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ， $\text{WO}_3$ ， $\text{PbO}$ ， $\text{CuO}$ 上第②种交换反应占优势；第③种交换反应只有在表面经脱气的 $\text{ZnO}$ 上才发生，且与协同氧化反应有关。

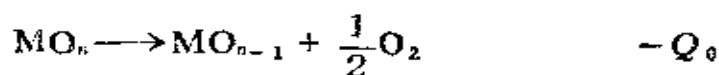
从研究均相平衡反应③可获得催化剂表面吸附态氧的性质和浓度的信息，而由异相交换反应①和②则可了解晶格氧的作用。对最常用的烯烃选择氧化催化剂，发现都属于第②种交换反应，而且交换的范围随着温度的升高几乎可以包括固体中全部的晶格氧。其中，钼酸铈催化剂要超过 $500^\circ\text{C}$ 才进行这种

交换反应。

(3) 反应如何分步进行。Mars-van Krevelen<sup>[34]</sup>从V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化氧化萘的动力学实验结果得出烃类的催化氧化反应分二步进行：①烃分子与金属氧化物之间发生反应，烃被氧化而氧化物被还原；②被还原的催化剂重新被气相氧氧化，恢复其起始状态，显然，在该模型中起氧化作用的媒介物是氧化物的晶格氧离子，Mars-van Krevelen机理已被许多氧化反应所证实，它同样适用于烯烃在Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub><sup>[24]</sup>的氧化，丙烯在Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub><sup>[35]</sup>和USb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>[27]</sup>上的氨氧化以及甲醇在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>上<sup>[36]</sup>的氧化。总之，这个反应机理对烃分子在氧化物上的选择氧化有很大的适用性。

根据这个反应机理，金属氧化物催化剂对烃类氧化的活性和选择性取决于催化剂中金属氧键的强度，强键氧化物没有催化氧化活性，弱键则有利于完全燃烧，只有中等强度的金属氧键才具有适宜的活性和选择性。

Simons<sup>[37]</sup>为证实这种推测，用一系列已知其还原焓的氧化物(CuO, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，研究了丁烯-1氧化脱氢生成丁二烯的反应，发现丁二烯的最大产率与下述反应的反应热Q<sub>0</sub>：



有如图6-6所示的关系。这就说明，组成最优选择氧化催化剂的氧化物（如组成钼酸铋的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MoO<sub>3</sub>）的Q<sub>0</sub>值都在50~60 kcal·mol<sup>-1</sup>（中等数值），因而证实了上述推论。

对于丙烯在Bi-Mo-O催化剂上的氧化反应，Batist等<sup>[38]</sup>进

一步指出，生成的烯丙基进入到催化剂的氧离子空位，与金属离子络合，邻近的晶格氧离子 $O^{2-}$ 接受烯烃 $\alpha$ 碳原子上的H，生成 $OH^-$ 基，可表示为：

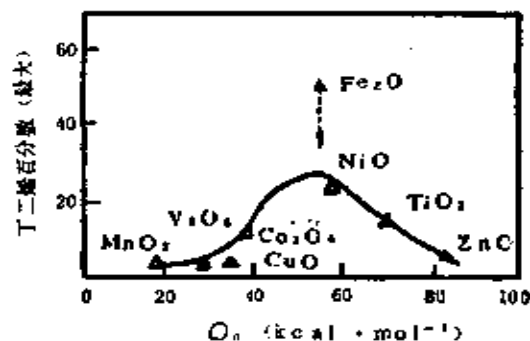
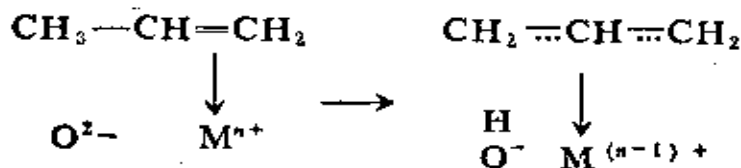
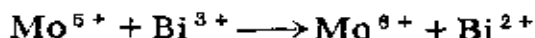


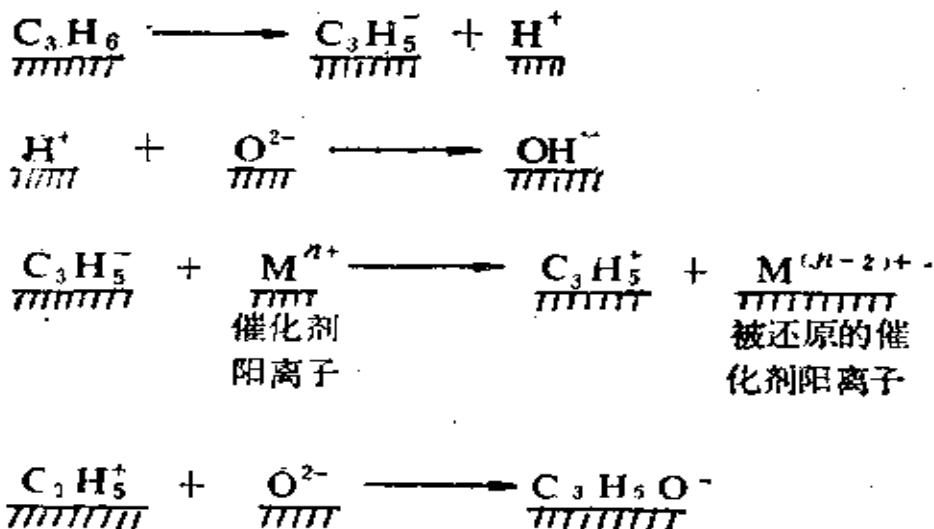
图6-6 丁二烯的最大产率和 $Q_a$ 间的关系



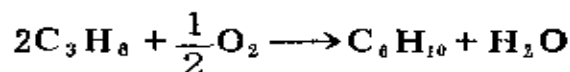
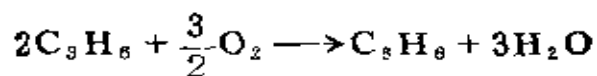
这一机理与丙烯和 $\text{MoO}_3$ 作用时，由顺磁共振测出有 $\text{Mo}^{5+}$ 的信号是一致的。但丙烯在 $\text{Bi-Mo-O}$ 催化剂氧化时，不出现顺磁信号，这是由于在催化体系中， $\text{Mo}^{6+}$ 可把电子转移给 $\text{Bi}^{3+}$ 离子：



因此，丙烯在金属氧化物上的选择氧化过程可示意如下：

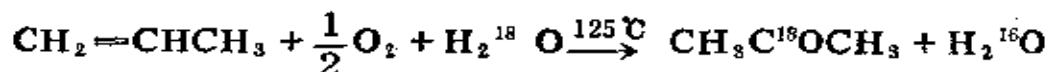


在丙烯氧化过程中，若生成的烯丙基成双结合，则产物为苯或己二烯-1,5，

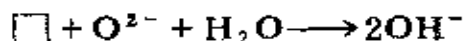


丙烯氧化产物是丙烯醛还是苯（或己二烯），通常由催化剂表面正离子的电负性决定<sup>[39]</sup>。正离子的电负性（ $X_i$ ）愈大，则生成丙烯醛的选择性愈高，当电负性为中等（ $6.5 < X_i < 10$ ）或催化剂呈微酸性或碱性时，则有利于生成苯或己二烯。这说明，在酸性催化剂上生成丙烯醛，而在非酸性催化剂上主要生成苯。其原因可能是在酸性表面上由于金属离子的电负性大，使吸附的烯丙基略带正电性，并且倾向于定域在正离子上，有利于氧离子的亲核加成，因而提高了丙烯醛的选择性。在非酸性催化剂上，烯丙基具有自由基的性质，相互间的斥力很小，倾向于二聚，并进一步氧化脱氢为苯。

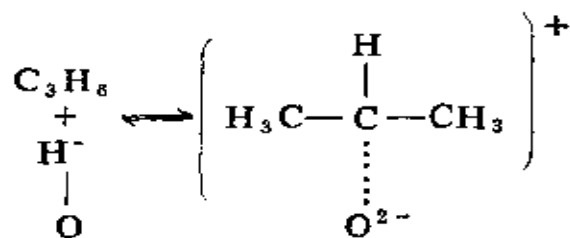
2. 烯烃水合氧化为酮 反应机理与烯丙基型氧化机理完全不同。Moro-Oka<sup>[40]</sup>用 $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ 为催化剂将 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ 加到丙烯的反应混合物中结果生成 $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OCH}_3$ 产物：



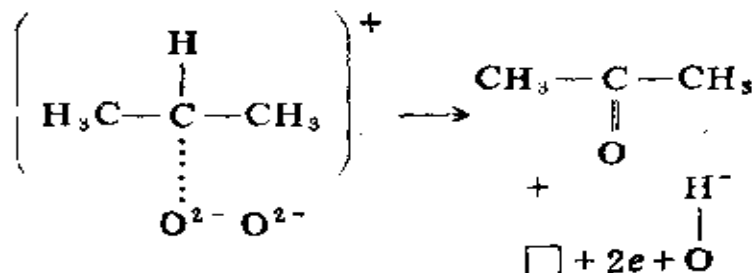
此结果表明，丙酮分子的氧不是来自分子氧或催化剂的晶格氧，而是来自水分子。丙烯氧化为丙酮的反应只有在低温（ $100\sim 350^\circ\text{C}$ ）和有水蒸汽存在下才能发生<sup>[41-42]</sup>。由于 $\text{H}_2\text{O}$ 与氧化物表面反应生成氢氧基，



因而可认为氧化反应涉及 $\text{OH}^-$ 基， $\text{OH}^-$ 基中的质子具有很强的酸性，因此， $\text{OH}^-$ 基与烯烃反应将导致正碳离子的生成：



正碳离子不稳定发生分解而生成产物丙酮：



显然，只有氧化物可以被还原时才能发生这样的反应。

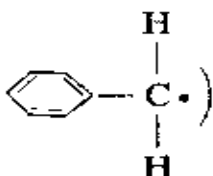
用同样的催化剂，由丁烯-1和丁烯-2可生成甲-乙酮，由戊烯-2生成甲基-异丙基酮和二乙基酮。

烯烃水合反应的温度较低，若温度高（ $400^\circ\text{C}$ ），则在 $\text{SnO}_2$ - $\text{MoO}_3$ 催化剂上也主要生成丙烯醛和丙烯酸。这是因为随着温度升高，表面氧离子与烯烃间的反应速率加快，这时，产物中的氧逐渐由水分子提供转变为由催化剂的晶格氧提供，因而生成丙烯醛变成是主要的。

3. 不破芳烃环的选择氧化 芳烃的选择氧化分破坏和不破坏两类。不破环氧化类似于烯丙基型氧化机理。甲苯氧化

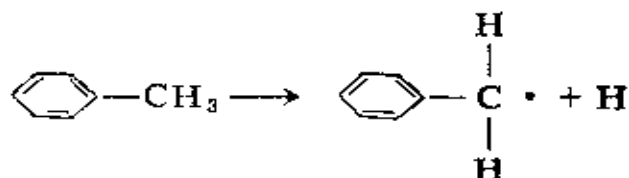
为苯甲醛和苯甲酸、邻二甲苯氧化为邻苯二甲酸酐是其中的典型实例。

由表6-7数据看出，苄基 C—H 键较弱，而离解生成的苄

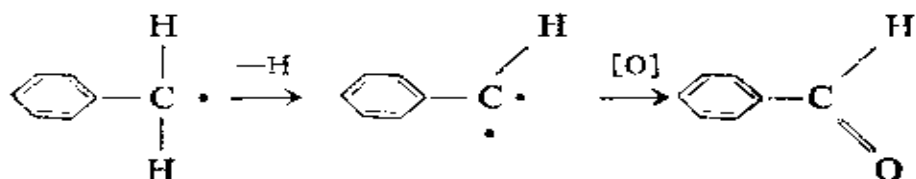
基自由基 (  ) 具有共轭稳定性，所以烷基芳烃的

氧化一般在侧链的  $\alpha$ -碳上发生。

甲苯的选择氧化属于苄基型催化氧化，其反应机理与烯丙基型氧化机理相似。反应的控速步骤是：



以下的步骤与丙烯氧化相同，即脱下第二个 H 原子并加上一个 O 原子：



Sachtler<sup>[43]</sup>研究了苯甲醛的进一步氧化，他测定了 SnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂上表面中间物的红外光谱，发现当苯甲醛与催化剂接触后，就以类似于苯甲酸盐的络合物形式存在，其形成过程可从下式看出：

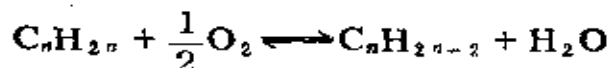




部分则在阴离子空穴上与金属离子键合。

邻二甲苯的氧化与上述相似，由两个侧基相继脱下苯基上的H原子，经过闭环，进一步氧化为邻苯二甲酸酐，在V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化剂上，酸酐的产率很高，约90%。

4. 碳—碳键不断裂且氧不结合到产物中的反应——氧化脱氢 将烃分子中的H进行部分氧化而不破坏其碳骨架，称为氧化脱氢反应，可用下式表示：



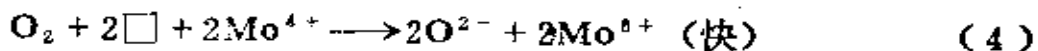
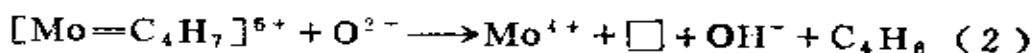
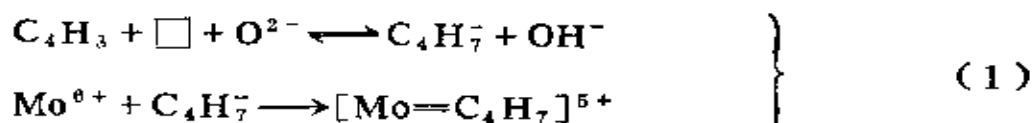
从理论上分析，烃类氧化脱氢比直接脱氢更有利，其原因为：

(1) 氧化脱氢是放热反应，直接脱氢是吸热反应，在能量消耗上脱氢法不利；(2) 氧化脱氢在室温下平衡转化率接近100%，而直接脱氢在常温常压下平衡转化率很低；(3) 氧化脱氢不必在减压下进行，通常加入水蒸汽是为了带走反应热和提高催化剂选择性。

氧化脱氢法的困难在于寻找高选择性的催化剂，使副反应尽可能减少。工业上最成功的实例是由丁烯氧化脱氢制丁二烯。所用催化剂有两种类型：(1) 混合氧化物；(2) 铁酸盐体系。

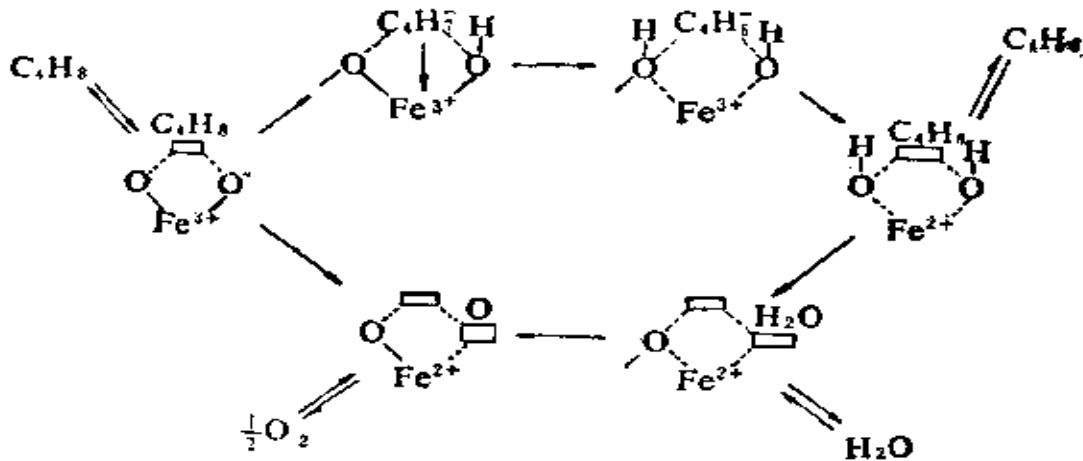
常用的是Bi-Mo氧化物为基础的二组分或多组分催化剂。初期为二组分Bi-Mo氧化物，近年来发展为多至七或八组分的混合氧化物，这类催化剂中Mo或Bi-Mo氧化物是主要活性组分，碱金属，铁族元素，VA族元素以及其它元素氧化物作为助催化剂，其作用是提高催化剂的活性、选择性或结构稳定性。

烯烃在混合氧化物催化剂上的氧化脱氢机理与烯丙基型氧化机理相同，即烯烃分子吸附在催化剂表面，氧化物催化剂中的晶格氧与烯烃分子上的H结合成H<sub>2</sub>O而脱去，这时催化剂上有关的金属离子被还原，然后，气相氧补充晶格消耗掉的氧，把已还原的金属离子再氧化。例如，丁烯-1在钼酸铋和氧化钼(V)催化剂上催化氧化成丁二烯-1,2,是按下述机理进行[44],



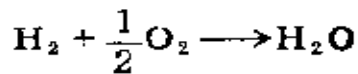
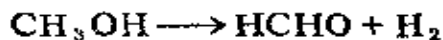
在反应(1)和后面各步中， $\square$ 都表示一个阴离子空穴，而 $[\text{Mo}=\text{C}_4\text{H}_7]^{5+}$ 则表示 $\text{Mo}^{6+}$ 和烯丙基负碳离子( $\text{C}_4\text{H}_7^-$ )所形成的 $\pi$ -烯丙基络合物。根据所报导的反应动力学，对丁烯-1为一级，对氧为零级，可导致如下结论：还原(第(1)步和第(2)步)是速率控制步骤，而再氧化(第(4)步)则是比较快的。

丁烯在铁酸盐(如 $\text{ZnCrFeO}_4$ 体系)上的氧化脱氢机理也涉及活性中心离子价态的互变。Messoth等[45-46]采用电子自旋共振方法测定了其还原状态，证实氧化还原这种循环过程只涉及到 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ ，并指出Zn和Cr起着稳定铁离子的作用，使它不致于被还原到2价以下。反应机理为：

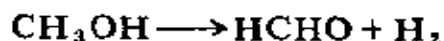
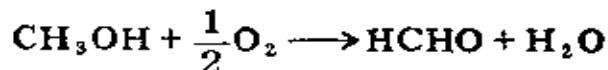


该机理假定，丁烯-1的吸附活性中心是由1个阴离子空穴(□)和1个吸附的氧自由基离子(O<sup>-</sup>)相结合构成的。从被吸附的中心上除去1个氢以后产生C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>和OH<sup>-</sup>，而再拉下1个氢则生成丁二烯和另一个OH<sup>-</sup>，并且在这一步Fe(Ⅲ)将被还原为Fe(Ⅱ)，两个OH<sup>-</sup>则结合为水。接着再通过气相氧或不带电的吸附氧的作用把Fe(Ⅱ)重新氧化。虽然其基本步骤与钨酸铋催化剂上的相似，但两个机理间存在着差别，因该机理中反应所涉及到的不是晶格O<sup>2-</sup>而是O<sup>-</sup>离子。

5. 醇催化氧化脱氢转变为醛 金属银除能催化氧化乙烯变环氧乙烷外，它还是低级脂肪醇(甲醇、乙醇、丁醇、异丁醇)转化为相应醛(甲醛、乙醛、丁醛、异丁醛)的优良催化剂<sup>[47—50]</sup>。人们对这类反应的机理一直没弄清楚。例如，用电解银催化甲醇制甲醛，有两种不同观点，一是认为先是甲醇脱氢，生成的氢再与氧反应：

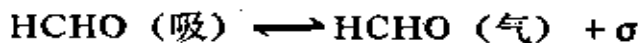
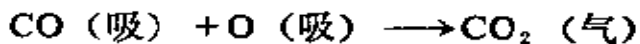
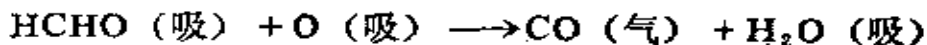
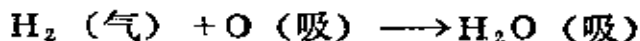
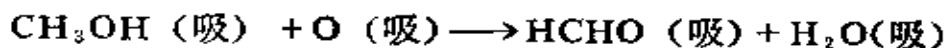
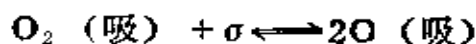
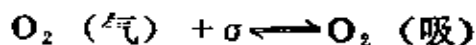


另一种观点认为甲醇同时进行氧化和脱氢：



我们的研究结果表明，第二种看法似乎较正确些。因根据热力学计算，要进行脱氢反应的最低温度是477℃<sup>[51]</sup>，但反应器点火时，当温度上升至300~350℃，就有大量热量产生，此时显然是进行甲醇的氧化反应（放热），尾气中还有17~19% $\text{H}_2$ ，说明同时也进行脱氢反应。

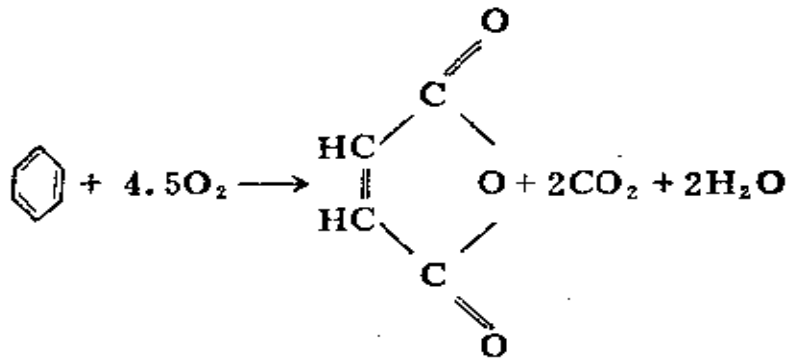
由于反应的复杂性，对其机理很少有人研究。Ulinder认为反应按下列步骤进行<sup>[52]</sup>：



式中 $\sigma$ 表示活性位。

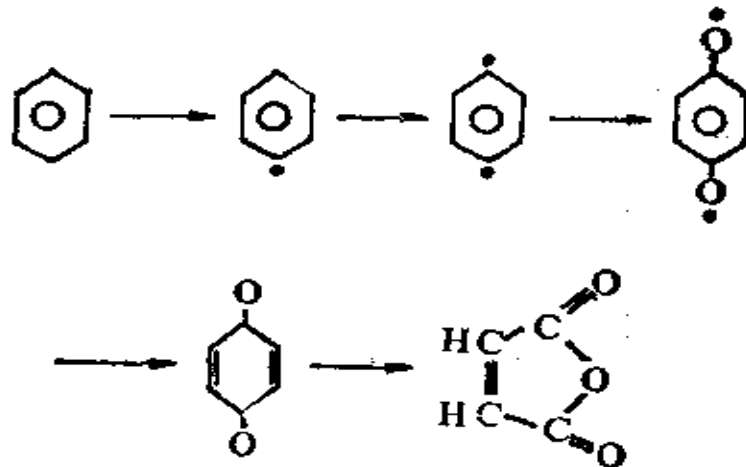
**(二) 碳-碳键断裂的反应** 苯氧化为顺丁烯二酸酐和萘氧化为邻苯二甲酸酐是破芳环反应的实例。

苯在 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ 催化剂上，在350~450℃用空气氧化，所得顺丁烯二酸酐的产率约70%：

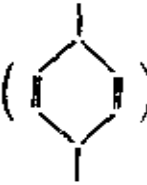


在催化剂中添加少量 $\text{P}_2\text{O}_5$ 可明显提高反应的选择性。这时顺丁烯二酸酐的产率可达80%。

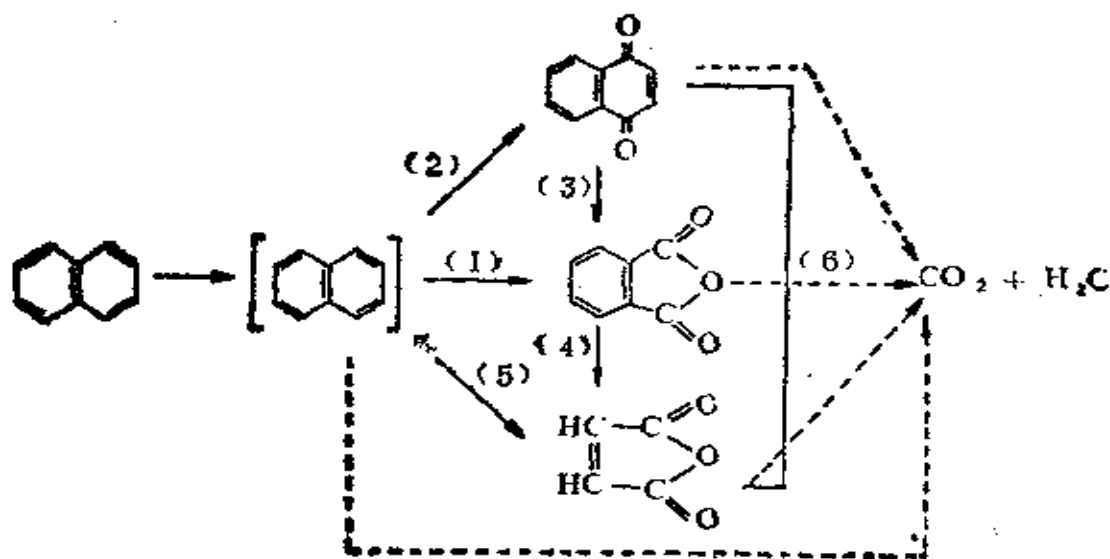
反应机理为：



通过催化剂的半导体性能可解释这个氧化机理。实验表明，在p型半导体（如 $\text{CuO}$ ）上氧化时，苯完全燃烧为 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ ，但也发现有痕量的苯酚和联苯。在n型半导体（如 $\text{V}_2\text{O}_5$ ）上氧化时，则主要生成苯醌和顺丁烯二酸酐，而没有发现苯酚和联苯，所以推想在p型氧化物上苯是解离吸附，生成 $\text{C}_6\text{H}_5^-$ 和 $\text{H}^+$ ， $\text{C}_6\text{H}_5^-$ 对表面给出电子，形成 $\text{C}_6\text{H}_5$ ，然后与氧作用导致苯酚的生成。在n型氧化物上，苯可能是缔合吸附，生成醌式2价基团

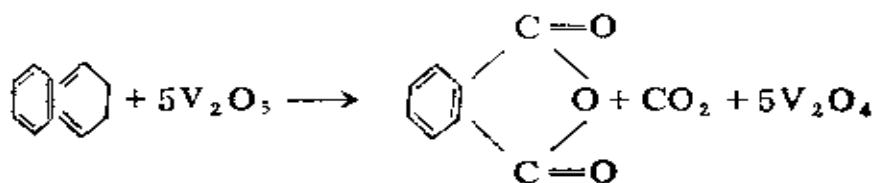

 ，此 2 价基团与氧作用生成醌并进一步氧化为顺丁烯二酸酐。

萘在  $V_2O_5$  催化剂上的氧化也可类似地解释。反应图式为一一些平行反应和连串反应的总和<sup>[53]</sup>。

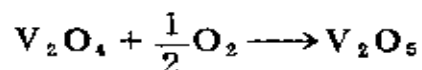


反应 (1) 和 (2) 是主要的反应。动力学数据表明，它们的速率大致相等，而大大超过反应 (5)。在工业  $V_2O_5$  催化剂上，萘转化为萘醌、苯二酸酐和顺丁烯二酸酐 +  $CO + CO_2$  的转化率分别为 60%、30% 和少量，说明上述反应图式基本正确。

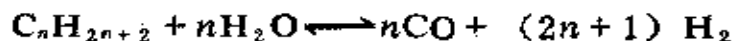
氧化过程分两步进行，第一步是萘的吸附，并在按上述机理反应时导致  $V^{5+}$  的还原，



第二步是 $\text{V}_2\text{O}_4$ 被氧化为 $\text{V}_2\text{O}_5$ ：

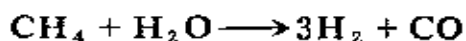


(三) 深度氧化 烃在高温和有催化剂存在时可氧化产生 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ ：



称上反应为水蒸气重整。

工业上甲烷的水蒸气重整[54]



是在附载型（耐热的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，硅酸镁）Ni催化剂上进行，内中添加入 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ，前者可提高金属的热稳定性，后者可防止表面积炭。

金属Ni是最活性的工业水蒸气重整催化剂。Ⅷ族贵金属和Co也很有效，但由于价格昂贵而没有被采用。ICI公司制得三种不同的水蒸气重整催化剂，其组成列于下：

组 分	组 成		
	57-1	46-1	54-2
NiO	32	21	18
CaO	14	11	15
SiO <sub>2</sub>	0.1	16	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54	32	67
MgO	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	7	—



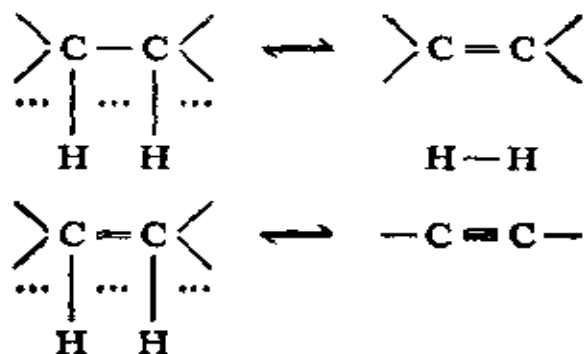
其中，57-1号催化剂用于天然气和甲烷水蒸气重整，操作压力为30大气压，温度为1020K。46-1号适用于碳原子数较高的烃，操作条件与上述相同。54-2号用于制取合成氨用的 $N_2-H_2$ 混合物。

### § 6.4 催化脱氢

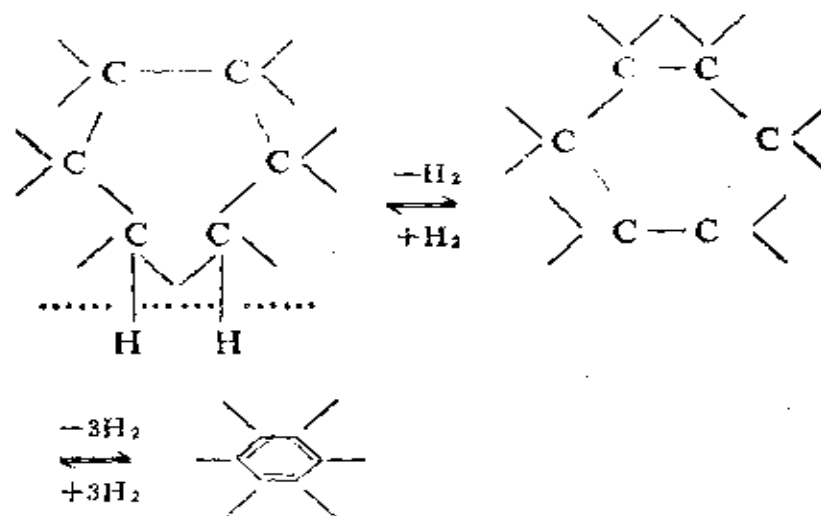
化学工业中有五种类型的重要脱氢反应：烷烃脱氢、烯烃脱氢、烷基芳烃脱氢、环烷烃脱氢和醇类脱氢。环烷烃脱氢是催化重整反应之一，前面已讨论过。醇类脱氢曾是制取羰基化合物的重要途径，现已逐渐被羰基合成路线取代。本节讨论前三类脱氢反应。

烃类脱氢反应包括C-H键的断裂和碳-碳双键的生成。碳氢键断裂的部位不同，则生成的产物亦不同。一般有三种情况：

(1) C-H键的断裂发生在相邻的2个碳原子上，这时生成双键或三键：



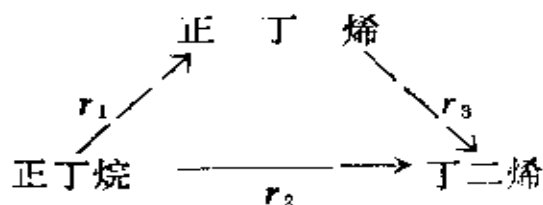
(2) 当在不相邻的2个碳原子上脱氢时，生成环烷烃，在有可能形成六元环时，将一直脱氢成芳烃：



(3) 当断裂的碳-氢键发生在2个烃分子之间时，便缩合成高分子量的烃。这类脱氢反应若继续下去，则产生大量的氢气和贫氢的固体碳化物，致使催化剂因结焦而失活。这是高温脱氢过程应避免的。

虽然热力学的分析表明，在高温和低压下，烷烃脱氢为烯烃或二烯烃具有较高的平衡转化率，但若不选用适当的催化剂也得不到满意的烯烃产率。研究表明，金属(Ni, Pt等)不适于做烷烃脱氢催化剂，因在高温时烃类的碳-碳键已变得很活泼，如果再使用能和烃类形成强的金属-碳表面键的高活性金属催化剂，就会促使C—C键的断裂，从而使反应选择性下降，并促使催化剂因积炭而失活。因此，要求所选的催化剂能增加C—H键的断裂速率，能高选择性地脱氢反应。通常，工业上用氧化物或磷酸盐作催化剂。

(一) 烷烃脱氢——正丁烷脱氢制丁二烯 丁二烯是合成橡胶的单体原料。根据研究，当丁烷在 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 催化剂上一步脱氢为丁二烯时，反应实际上分二步进行，正丁烯是反应的中间产物。动力学图式为<sup>[55]</sup>：



反应速率的比值为,  $r_1:r_2:r_3 = 18:1:25$ 。由此可见, 丁二烯实际上是由丁烯转化而来。

许多研究工作表明, 在 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上表面的 $\text{Cr}^{2+}$ 是烷烃脱氢的活性中心。其中 Курина 等人的工作最有说服力<sup>[56]</sup>。他们用 $\text{CrCl}_3$ 为原料, 在严格除氧并在氮和氮的保护下制得 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 这种催化剂不含吸附氧, 其中Cr只可能是3价, 在进行正己烷脱氢环化活性测试前, 样品在 $550^\circ\text{C}$ 下在氮气流中煅烧, 因此, 催化剂中的铬仍为3价。实验结果表明, 这种催化剂在反应初期完全没有脱氢活性, 送入的第一份正己烷完全消耗于 $\text{Cr}^{3+}$ 的还原, 尾气中没发现烃类, 还原反应为:



如果催化剂样品在反应前先在 $550^\circ\text{C}$ 下用氢气流还原30分钟, 然后再用干燥的氮气吹洗一小时以除去 $\text{Cr}^{3+}$ 还原时生成的水, 则发现脱氢活性一开始就很高。这个事实表明 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱氢活性中心是 $\text{Cr}^{2+}$ , 而不是 $\text{Cr}^{3+}$ 。

根据晶体场理论,  $\text{Cr}^{3+}$ 的 $d^3$ 组态比 $\text{Cr}^{2+}$ 的 $d^4$ 组态在正八面体(高自旋)场中具有更高的晶体场稳定化能, 所以在还原的催化剂表面上暴露的 $\text{Cr}^{2+}$ 离子, 有将其配位数提高到6和氧化态提高到3+的强烈倾向。当烷烃在 $\text{Cr}^{2+}$ 上发生化学吸附时, 烃类的碳—氢键一般发生均裂, 形成自由基 $\text{R}\cdot$ , 同时由 $\text{Cr}^{2+}$ 提供1个电子与 $\text{R}\cdot$ 形成 $\sigma$ 键。这样形成的 $\sigma$ 键会发生极化, 烷基倾向于

从 $\text{Cr}^{2+}$ 捕获 1 个电子，而后者转变为 $\text{Cr}^{3+}$ 。因此，对烷基来说，这样形成的键是强受电子键，构成强烈的化学吸附。碳—氢键均裂形成的氢结合在邻近的氧上。

Carra<sup>[57]</sup>研究了正丁烷脱氢的动力学机理。图6-7示出脱氢速率与正丁烷分压间的关系曲线。结果符合双位机理，即控速步骤是表面反应，它涉及两个相邻活性中心的作用。相应的速率方程为：

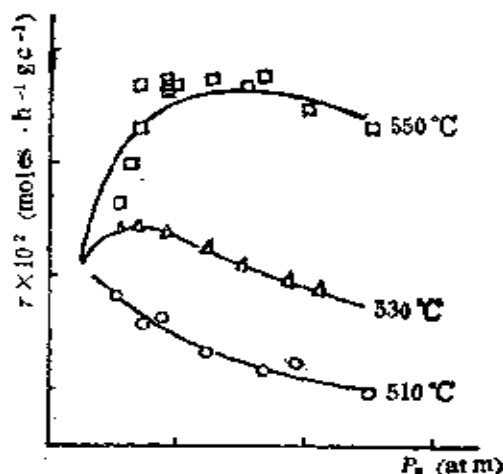


图6-7 反应速率与正丁烷分压间的关系

$$r = \frac{kb_B(P_B - P_{\Delta}P_H/K_p)}{(1 + b_B P_B + b_{\Delta} P_{\Delta} + b_H P_H + b_D P_D)^2}$$

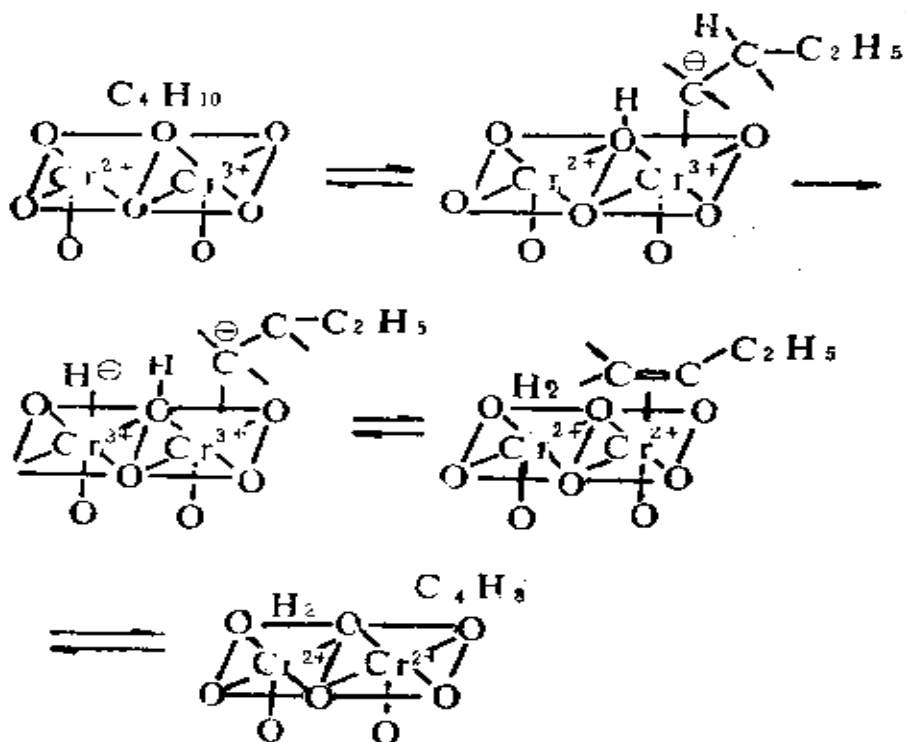
式中 $P_B$ 、 $P_{\Delta}$ 、 $P_H$ 和 $P_D$ 分别表示正丁烷、正丁烯、氢和丁二烯的分压， $b_B$ 、 $b_{\Delta}$ 、 $b_H$ 、 $b_D$ 分别为相应的吸附平衡常数， $K_p$ 为气相反应的平衡常数。

实验在流动微分反应器中进行，转化率很低（约2%），故可略去逆反应以及产物的吸附。这时，上式就变为：

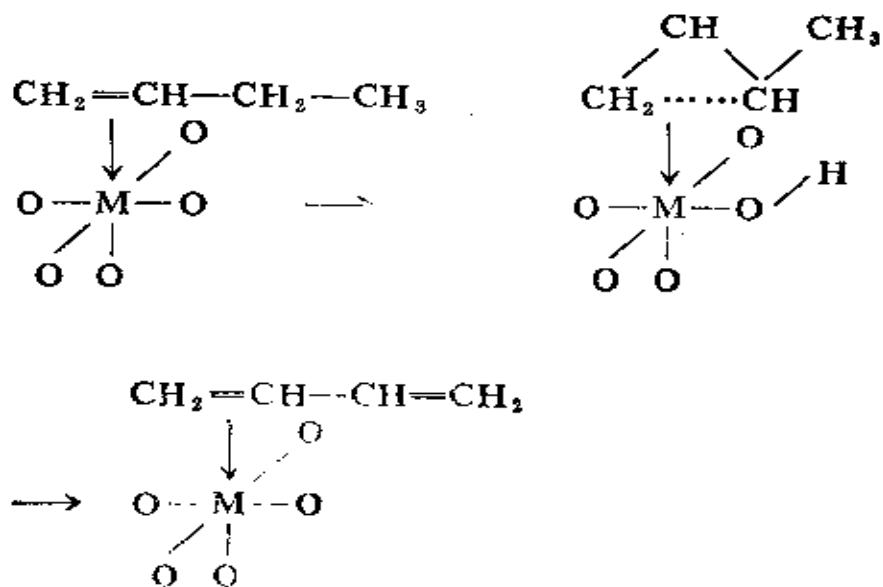
$$r = \frac{kb_B P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (6.4-1)$$

图中实线即按上式算得。由此看出理论曲线和实验符合得很好。

根据活性中心为 $\text{Cr}^{2+}$ 以及双位机理可以认为，丁烷脱氢的反应机理为：



由丁烯生成丁二烯可能是通过形成  $\pi$ -烯丙基表面络合物进行<sup>[57]</sup>;



(二) 烯烃和烷基苯的催化脱氢 烯烃和烷基苯脱氢所用催化剂和工艺条件很类似。催化剂以氧化铁为主要活性组分，同时含有少量的比氧化铁更难还原的金属氧化物（如铬、镁、铋、钼、钨、铈、钙……等）作结构稳定剂，此外，还添加少量的碱金属和碱土金属作助催化剂以消除结炭。

这类催化剂对水中毒不敏感，故可用添加水蒸汽的方法来降低烃类分压，提高平衡转化率，而不必用减压设备。水蒸汽除取得减压效果外，还起如下作用：(1) 供给脱氢反应（吸热）所需部分热量，使反应温度不致发生很大变化；(2) 使反应产物，特别是氢气迅速脱离催化剂表面，有利于反应向生成产物的方向进行；(3) 有利于把沉积在催化剂表面的碳烧毁，

使催化剂再生  $(C + H_2O \xrightarrow[\text{K}_2O]{\text{高温}} CO + H_2)$

壳牌公司用于乙苯脱氢和丁烯脱氢的催化剂组成如下所示：

$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	$K_2O$	反应
87	3	10	乙苯脱氢
70	3	27	丁烯脱氢

现在，一般认为催化剂的活性相是 $Fe_3O_4$ ，铬可以通过与氧化铁形成固溶体等形式分散在氧化铁的结构中，由于铬比铁难还原，所以铬的存在阻止了氧化铁因还原而烧结，因此，催化剂中的氧化铬是结构稳定剂。配方中的 $K_2O$ 起三种作用：

(1) 助催化作用， $K_2O$ 的加入使乙苯脱氢为苯乙烯的活性增加了一个数量级以上<sup>[58]</sup>。(2) 抑制副反应，例如对乙苯脱氢来说，抑制了苯的生成。根据现在的看法，芳烃脱烷基反应是被酸中心所催化，有实验证实，随着 $K_2O$ 含量升高，催化



属、氧化物和硫化物。

先讨论烯烃和炔烃的加氢反应机理。

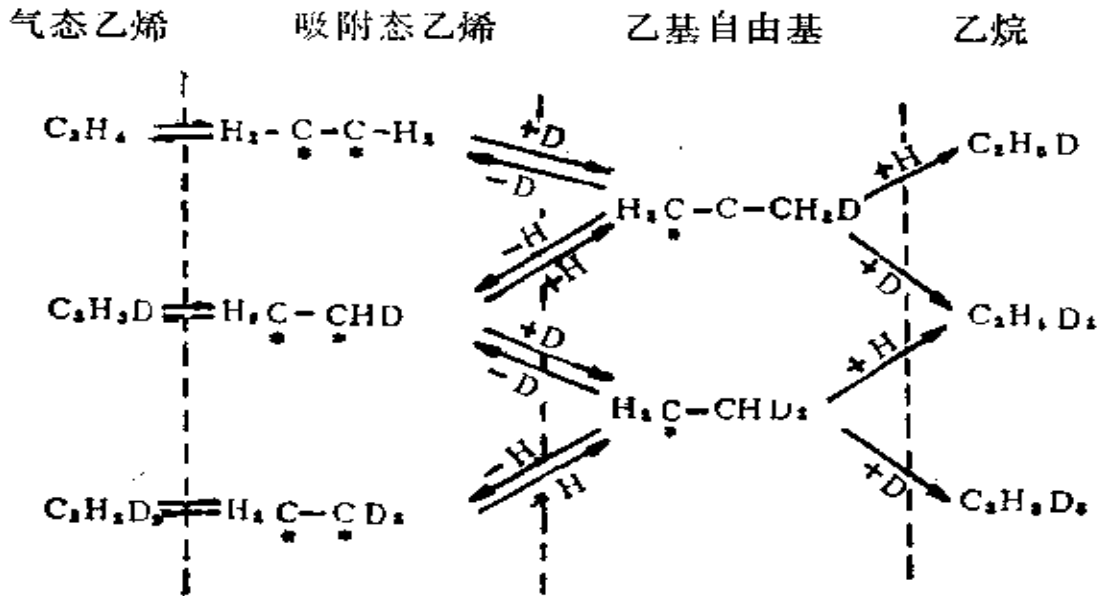
(一) 烯烃加氢 乙烯与重氢 ( $D_2$ ) 在金属催化剂上反应生成下列产物：(1) 具有 1 至 4 个重氢原子的重乙烯；(2) 具有 1 至 6 个重氢原子的重乙烷；(3) 氢和 HD。曾用制备气-固色谱分离出每一组分，然后用质谱鉴定其量。实验结果表明，重乙烯、氢和 HD 的生成量以及重乙烷的分布情况均与反应温度、反应物压力，特别是催化剂的性质有很大关系。表 6-8 列出典型结果<sup>[60,61]</sup>。

表 6-8 在 VIII 族金属—— $\gamma-Al_2O_3$  上乙烯与重氢反应的产物分布百分数

金属	温度(K)	乙烯				
		$C_2H_3D$	$C_2H_2D_2$	$C_2HD_3$	$C_2D_4$	
Pd	310	41.5	8.9	1.6	0.1	
Pt	327	9.2	1.2	0.2	0.0	
Ir	360	8.1	2.8	0.7	0.2	
Rh	350	61.7	8.7	2.1	0.1	
金属	温度(K)	乙烷				
		$C_2H_6$	$C_2H_5D$	$C_2H_4D_2$	$C_2H_3D_3$	$C_2H_2D_4$
Pd	310	24.5	16.1	5.6	1.3	0.3
Pt	327	19.3	28.2	25.6	8.7	4.9
Ir	360	4.6	25.7	30.0	12.5	9.4
Rh	350	3.5	7.7	15.1	0.9	0.2

如果重氢分子以分子状态进行反应，则产物应该只是  $C_2H_4D_2$ ，这显然与表中结果不符。由此可见，重氢分子是解离吸附的。下面机理可解释所有观察到的产物的生成：

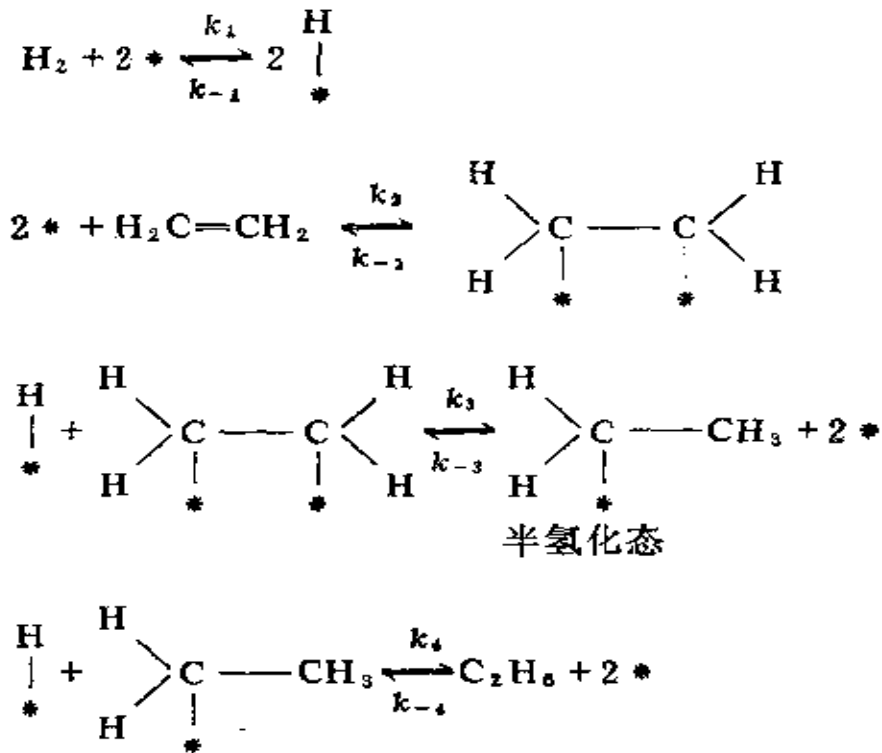




由此机理看出，在乙烯加氢过程中，首先是乙烯打开双键在催化剂表面上吸附，然后与吸附解离的一个重氢原子反应，生成吸附的半氢化态—重乙基，它的存在已为红外光谱所证实。此重乙基与 D 和 H 反复交换，可将乙烯中的氢原子全部被 D 交换掉，于是得  $C_2H_5D$ 、 $C_2H_4D_2$ 、 $C_2H_3D_3$  等产物、吸附态  $H_2C-CHD$ 、 $H_2C-CD_2$  脱附后就得到  $C_2H_3D$ 、 $C_2H_2D_2$  等产物。

从表中数据看出，在 Pt、Ir 上主要生成重乙烷，在 Pd、Rh 上主要生成重乙烯。此结果表明，重乙烷在 Pt、Ir 上的生成速率比在 Pd、Rh 上快得多，详细的动力学原因尚不明，但这至少与乙烯在 Pt、Ir 上的吸附比在 Pd、Rh 上强得多有关。

根据上述结果，由于乙烯中的氢和  $D_2$  之间不断进行 H—D 交换，所以乙烯不是简单的加 2 个氢原子变成乙烷，而是分成若干个可逆的基元步骤进行。因此，不难得出乙烯加氢的反应机理为：

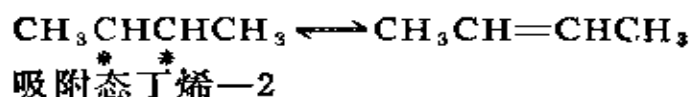
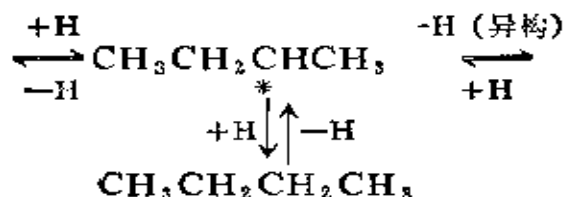
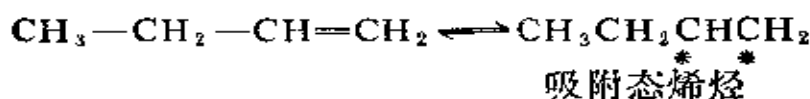


式中\*代表金属表面的活性中心。各基元步骤的速率常数值因催化剂的不同而异。下面列出乙烯加氢和H-D交换的一级速率常数的比值(50℃) [60]。

金 属	$k_3/k_{-2}$	$k_{-3}/k_4$
Ru	0.22	2.1
Os	0.7	1.8
Rh	1.2	5.7
Pd	2.5	9
Pt	49	19
Ir	45	11.5

表中数据说明，乙烯在Pt、Ir上是强吸附。

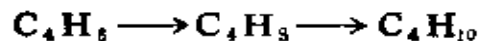
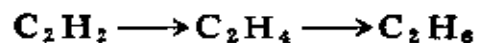
乙烯加氢要通过半氢化态，这就解释了烯烃加氢时为什么总有异构化反应发生：



氢压力高时，加氢速率比异构化速率快。

对烯烃加氢反应已总结出如下一些规律：（1）在同系列的烯烃加氢反应中，乙烯最易加氢，随着碳数的增加，加氢速率依次递减。（2）在烯烃的同分异构体中， $\alpha$ -烯烃最易加氢。（3）高级烯烃双键碳上的取代基愈多，加氢活性愈差。如瑞尼镍对下列化合物的加氢活性的顺序为： $\text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CHR}' > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{R}_2\text{C}=\text{CHR}'$ ，这可用空间位阻来解释，因取代基愈多，烯烃双键碳在表面上的吸附愈困难。

（二）炔烃和双烯烃的加氢 炔烃和双烯烃加氢与单烯烃不同，主要差别是在某些催化剂上反应可明显地分成两个阶段进行，如



对乙炔加氢，定义其选择性为：

$$\text{选择性} = \frac{r_{\text{C}_2\text{H}_4}}{r_{\text{C}_2\text{H}_4} + r_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

对丁二烯也可用类似上式定义。反应分两个阶段进行的原因



Ir	0.35	320
Ni	1.00	350
Pd	1.00	320
Pt	0.63	320
Cu	1.00	370

由表中数据看出, Fe, Co, Ni具有很高的选择性, 而Os, Ir, Pt选择性最低, Rh, Ru为中等。曾经提到, 过渡金属的d轨道与催化加氢反应密切相关。上述选择性的顺序是:  $3d(\text{Fe, Co, Ni}) > 4d(\text{Rh, Ru}) > 5d(\text{Os, Ir, Pt})$ 。这是因为3d过渡金属的加氢活性最差, 而吸附态丁烯也比较容易脱附, 因此具有最高的选择性。5d过渡金属的 $\pi$ 配位比较牢固, 必在生成的单烯烃转化为烷烃后才能脱附出去, 故选择性较差。4d过渡金属在 $\pi$ 配位、 $\sigma$ 配位上强度适中, 其加氢活性大, 因而选择性适中。

钯吸附炔烃和二烯烃的能力要比吸附烯烃大得多, 生成的单烯烃立即被强吸附的反应物从表面上驱走, 所以在各种条件下其选择性都很高。为此, 工业上常用钯来除去原料气中少量的乙炔和双烯烃, 以免它们对以后的加工过程发生危害。

工业上双烯烃选择加氢的例子有: (1) 丁二烯在200大气压和100℃下用1%Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化加氢为丁烯。(2) 用Cu/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂使环戊二烯选择加氢制成聚合级的环戊烯, 其转化率和选择性均接近100%。

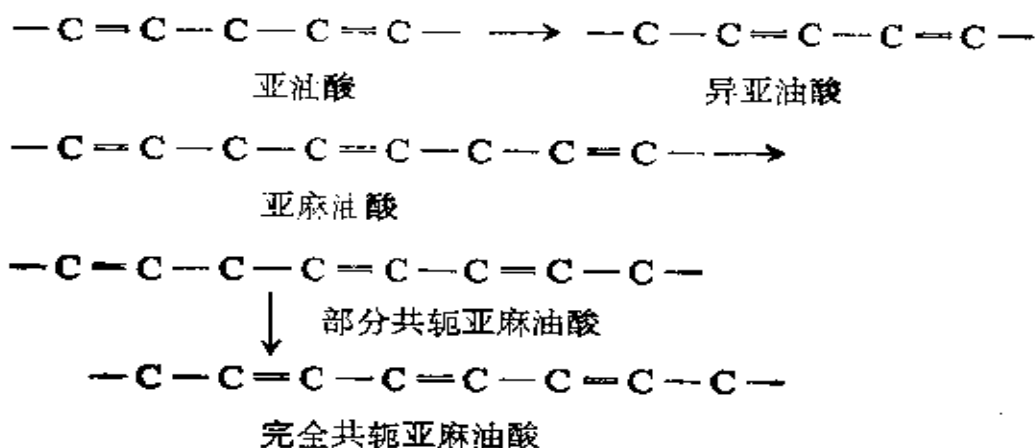
**(三) 油脂的硬化作用** 利用不饱和烃的加氢作用, 将动物油和植物油转化为食用油, 这就是油脂的硬化作用。这些动物和植物油是甘油三酯的复杂混合物, 可用下式表示:



组成：8%亚麻油酸，50%亚油酸，27%油酸，4%硬脂酸，10%棕榈酸〔C<sub>16</sub>的饱和酸CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COOH〕。

催化加氢的目的是尽可能减少亚麻油酸浓度，适当减少亚油酸浓度，增加油酸浓度，并且希望不要形成太多的硬脂酸或反油酸。这是因为人们要求食用油的储存期长，而含双键多的亚麻油酸和亚油酸易于在空气中氧化，特别是两个双键之间的亚甲基更为活泼。但要全部除去亚油酸也不恰当，因它能防止血液循环系统的发病。硬脂酸不易消化，故其含量亦应控制。因此，天然油脂的加工要综合考虑色、香、味、储存、营养价值等各方面因素而加以巧妙平衡。从化学角度考虑，就是要选择性的部分加氢，同时控制顺-反异构（油酸变反油酸）反应，也不要太多地还原为硬脂酸。

油脂加工的好坏与下面两个因素有关：(1) 非共轭物质如亚麻油酸和亚油酸异构为相应的共轭化合物的能力，即：



(2) 共轭双烯，特别是三烯比单烯（如油酸）更强烈地吸附在催化剂表面，因而能优先进行加氢。

为了使亚麻油酸的加氢选择性高，正确选择催化剂十分重要。多年来，工业上大部分采用镍系催化剂，最常用的形态是

用共沉淀法制备的Ni-硅藻土还原催化剂。从表6-9数据看出，Ni的加氢选择性高，事实也确如此。用镍催化剂加氢豆油的实验结果如图6-8所示，图中虚线代表加氢过程的中止，图上没有示出亚麻油酸和亚油酸的共轭异构体，它们的浓度往往很低，因它们的加氢速率比其生成速率快得多。

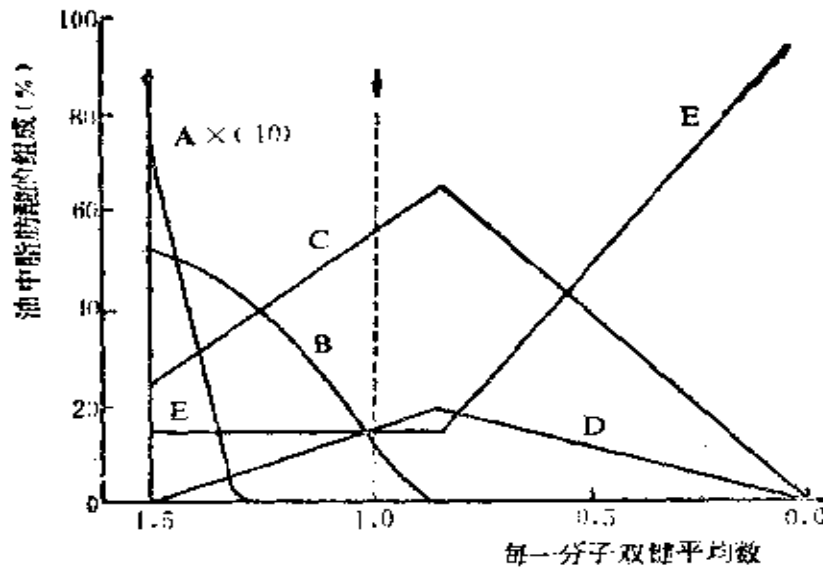


图6-8 豆油在镍系催化剂上的加氢过程示意图

A-亚麻油酸 (标度 $\times 10$ ) B-亚油酸; C-油酸和异油酸;  
D-反油酸及其它异构物; E-硬脂酸。

镍催化剂无论在价格和选择性上都很理想，但从图看出，它对顺-反异构的活性也很好。油酸和异油酸的反式异构体的出现有助于生成硬酯酸，因而不希望的。

最近对使用铜催化剂发生了兴趣，因铜对单烯烃的还原是非活性的。但遗憾的是，微量铜遗留在产物中会催化不饱和化合物的自身氧化，从而发出难闻的臭味。

不饱和酸的加氢速率有如下规律：(1) 随碳数的增加加氢速率降低。(2) 双键离羧酸愈近，加氢速率愈慢。(3) 双键愈多，加氢愈快。曾测定了脂中不饱和酸——亚麻油酸、亚油



酸、油酸的加氢速率比为：40:20:1.由异油酸生成硬脂酸的加氢速率比由油酸加氢为硬脂酸的速率快2.5~4.0倍。

### 参 考 文 献

- [1] Ciapetta, F.C., et al., in P.H. Emmett (ed) "Catalysis", Vol 6, Reinhold, New York, 1958.
- [2] Mills, G.A., et al., *Ind. Eng. Chem.*, 45, 134 (1953)
- [3] Weisz, P.B., and Swegler, E. W., *Science.*, 126, 31 (1957)
- [4] Sinfelt, J.H., *Adv. Chem. Eng.*, 5, 37 (1964)
- [5] Silvest, A.J., et al., *J. Catal.*, 14, 386 (1969)
- [6] Weiz, P.B., *Actes Zme Cong, Int. Catal.*, Edition Technip, Paris, p. 937, 1961.
- [7] Hartog, F., and Zwietering, P., *J. Catal.*, 2, 79 (1963)
- [8] Germain, J.E., "Catalytic conversion of Hydrocarbons", Academic, New York, 1969
- [9] Selwood, P.W., "Chemisorption and Magnetization", Academic, New York, P. 137~148, 1975
- [10] Corrolleur, G.F., et al., *J. Catal.*, 27, 466 (1972)
- [11] Anderson, J.R., *Adv. Catal.*, 23, 1 (1973)
- [12] Dautzenberg, F.M, and Piatteuw, J.C., *J. Catal.*, 19, 41 (1970)
- [13] Corolleur, C., et al., *J. Catal.*, 24, 385, 401 (1972)
- [14] Maire, G., et al., *J. Catal.*, 4, 556 (1965)
- [15] Anderson, J.R., et al., *J. Catal.*, 20, 147 (1971)
- [16] Sinfelt, J.H., et al., *J. Catal.*, 36, 114 (1974)
- [17] Lam, Y., and Sinfelt, J., *J. Catal.*, 42, 319 (1976)
- [18] Schaik, J.R.H., et al., *J. Catal.*, 38, 273 (1975)
- [19] Roberti, A., et al., *J. Catal.*, 28, 381 (1973)

- [20] Mckerrey, M.A., et al., *J. Catal.*, 30, 330 (1973)
- [21] Callenden, W.L., et al., *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, North-Holland, Amsterdam, P.1265, 1973
- [22] Hucknall, D.J., "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic press, 1974  
本书从工业应用角度出发, 综述了1965~1972七年间烃类气相选择氧化方面取得的进展。
- Dadyburjar D. B., et al., *Catal. Rev.*, 19(2), 293~350 (1979), Carra, S. and Forzatti, P., *Catal. Rev.*, 15 (1), 1~52 (1977)
- [23] Bond, G.C., *Heterogeneous Catalysis.*, Oxford university Press, 1974
- [24] Sachtler, W.M.H., and de Boer, N.H., *Proc. 3d Int. Cong. Catal.*, North-Holland, Amsterdam, P, 252, 1965
- [25] Adams, C.R., and Jennings, T., *J. Catal.*, 2, 63 (1963)
- [26] Voge, H.H., et al., *J. Catal.*, 2, 58 (1963)
- [27] Graselli, R. K., and Suresh, D. D., *J. Catal.*, 25, 273 (1972)
- [28] Batist, Ph. A., Schuit, G. G., et al., *J. Catal.*, 7, 33 (1967)
- [29] Ashmore, P.G., et al., *J. Catal* 15, 329 (1969)
- [30] Sancier, K.M., et al., *J., Catal.*, 39, 141 (1975)
- [31] Казанский, В.Б., *кни. и кат.*, 14, 95 (1973)
- [32] NoVakova, J., *J. Catal, Rev.*, 4, 77 (1970)
- [33] Boreskov, G. K., et al., *Ann, N. Y. Acad. Sci.*, 213, 137(1973)
- [34] Mars, P., and Van Krevelen, D.W., *Chem, Eng, Sci Suppl.*, 3, 41 (1954)
- [35] Aykan, K., *J. Catal.*, 12, 281 (1968)
- [36] Jiru, P., *Proc. 3rd Int Cong. Catal.*, North-Holland, Amsterdam, P.199, 1965
- [37] Simons, Th. G. J., et al., *Adv. in chemistry Series.*, 76, Vol II, P. 261 (1968)
- [38] Batist, P. A., et al., *J. Catal.*, 15, 256(1969), 15, 267(1969)

- [39] Seiyama, T., et al., *Proc. 5th. Int. Congr. Catal.*, North-Holland, Amsterdam, vol2, P.997, 1973
- [40] Moro-Oka, Y., et al., *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, North-Holland, Amsterdam, vol2, P.1025, 1973
- [41] Bulten, J., *J. Catal.*, 10, 188 (1968); 13, 373 (1967); 27, 232 (1972)
- [42] Moro-Oka, Y., et al., *J. Catal.*, 27, 177 (1972)
- [43] Sachtler, W. M. H., *Catal. Rev.*, 4(1), 27 (1970); *Proc. 4th Int. Cong. Catal., Akade' miai kiado', Budapest, 1971*
- [44] Batist, Ph. A., et al., *J. Catal.*, 5, 55 (1966)
- [45] Massoth, F. E., and Scarpiello, D. A., *J. Catal.*, 21, 294 (1972)
- [46] Gibson, M. A., and Hightower, J. W., *J. Catal.*, 41, 420 (1976)
- [47] 邓景发: 石油化工, 8 [7], 463 (1979)
- [48] 复旦大学、南通醋酸化工厂: 石油化工, 7 [4], 323 (1978)
- [49] 复旦大学物化组等, 石油化工, 9 [5], 279 (1980)
- [50] Розенгарт, м. и., *ж. физ. хлм.*, 9, 2256 (1977)
- [51] 复旦大学化学系物理化学教学组编: 物理化学(上), 人民教育出版社, P. 211, 1977
- [52] Ulinder, John D., et al., *Can. J. Chem. Eng.*, 52, 4, 518 (1974)
- [53] 罗伊捷尔, 萘的氧化., 陶宏译, 1963, Wainwright, M. S. and Foster, N. R., *Catal. Rev.*, 19(2), 211~292 (1979)
- [54] Van Hook, J. P., *Catal. Rev.*, 21(1), 1~51 (1980)
- [55] Скаргенко. В. К., *Усп. хим.*, 40 [12], 2145 (1971)
- [56] КУРИНА, Л. Н. et al., *изв. АН СССР, Сер. хим.*, 12, 2672 (1974)
- [57] Carra, S., et al., *J. Catal.*, 9(2), 154 (1967)  
Carra, S., et al., *Catal. Rev.*, 5 [1], 159 (1971)
- [58] Lee, Emevson, H., *catal. Rev.*, 8 [2], 285 (1973)
- [59] Лебедев, н. и., *кин и кат.*, 18 [6], 1441 (1977)
- [60] Bond, G. C., *C. R. Sem. Etud. Catal. (Extr. Mem. Soc. R. Sci. Liege)*, 6e Ser., tome I, fasc. 4, P. 61, 1971
- [61] Kemball, C., *Adv. Catal.*, 9, 223 (1959)