



“研究生教育创新工程” 化工类研究生教学用书

催化反应动力学

陈诵英 陈平 李永旺 王建国 编著



化学工业出版社

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书

催化反应动力学

陈诵英 陈 平 李永旺 王建国 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以非均相催化反应动力学为主,包括均相催化反应动力学和酶催化反应动力学的内容。并且介绍了催化过程和催化反应动力学设计的计算机模拟的新进展,以及新出现的催化动力学的计算机模拟方法等。

本书可作为化学化工包括应用化学、催化工程、石油化工、精细化工、材料合成、轻化工等专业研究生及本科生(高年级)教材,也可供相关科研院所科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

催化反应动力学/陈诵英等编著. —北京:化学工业出版社, 2006.10
“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书
ISBN 978-7-5025-9474-9

I. 催… II. 陈… III. 催化-反应动力学-研究生-教材 IV. O643.32

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第126150号

责任编辑:何丽
责任校对:陶燕华

文字编辑:陈雨
装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张19 $\frac{1}{4}$ 字数465千字 2007年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

编审委员会

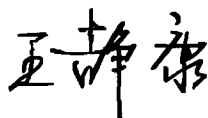
- 主任委员** 王静康院士 (天津大学)
- 副主任委员** 费维扬院士 (清华大学)
- 元英进教授 (天津大学)
- 委 员** (按姓氏笔画排序)
- 王 志教授 (天津大学)
- 刘晓勤教授 (南京工业大学)
- 李 忠教授 (华南理工大学)
- 吴乃立教授 (台湾大学)
- 辛 忠教授 (华东理工大学)
- 张卫东教授 (北京化工大学)
- 陈纪忠教授 (浙江大学)
- 陈国华教授 (香港科技大学)
- 赵 洪教授 (清华大学)
- 郭绍辉教授 (中国石油大学)
- 郭新闻教授 (大连理工大学)
- 梁 斌教授 (四川大学)

序

“化工类研究生创新人才培养模式、教学内容、教学方法和教学改革的研究”是2005年获得教育部研究生教育创新计划专项立项的研究生教育创新工程项目。该项目由天津大学牵头，清华大学、华东理工大学、浙江大学、大连理工大学、北京化工大学、南京工业大学、中国石油大学、四川大学、华南理工大学、香港科技大学和化学工业出版社等共同承担。编著系列“化工类研究生教学用书”是该项目的重要内容之一。

高质量的教学用书是培养高素质创新人才的重要基础。上述化工学科著名的高等院校发挥各自的优势，共同组织优秀的化工教育教学专家编写了本系列教学用书。我们希望本系列教学用书既有中国特色又展示国际前沿，能够为规范研究生教学、开拓研究生视野、全面提高我国化工类研究生教育水平做出贡献。

中国工程院院士、天津大学教授



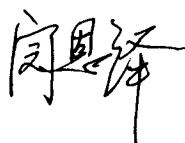
2005年9月

本书序

催化反应不仅广泛存在于许多工业过程中，而且广泛存在于自然界中。能源、化工、生物医药和环境领域的关键技术都离不开催化过程和催化剂。生物的生命过程也包含众多催化过程，生物酶催化剂就起着关键的作用。因此，对催化反应的深入了解不仅具有重大的科学意义，而且具有重大的实际意义。按照 IUPAC（国际纯粹和应用化学联合会）的定义，催化剂是一类增加反应速率但不改变反应总标准吉布斯自由能的物质。由此可见，使用催化剂的目的是为了加快化学反应速率。所以，催化反应动力学是催化反应研究的重要内容之一。催化反应动力学不仅是了解催化过程本质的重要一环，也是重要的工具，它能为高效催化剂的研究开发提供指导性建议，同时也是催化反应器设计的基本依据。因而催化反应动力学一直是催化学科研究的一个重要而活跃的领域，是化学化工学科的重要基础，能成为研究人类和其他生物的生命过程科学的基础和专业基础课。因此，有一本比较完整的催化反应动力学教材是很有必要的。

本书的特点：1. 以非均相催化反应动力学为主，包括均相催化反应动力学和酶催化反应动力学的内容；2. 介绍了催化过程和催化反应动力学设计的计算机模拟的新进展，和新出现的催化动力学的计算机模拟方法等，其中也汲取了国外有关教材和专著的内容。这些特点不仅使其内容更完整，而且使本书更具可读性和新颖性。

本书主编陈诵英教授长期在中国科学院山西煤炭化学研究所工作，从事多相催化、吸附、化学反应工程、催化动力学特别是非稳定态动力学（多相催化动态分析）方面的研究，并为煤化所研究生讲授吸附、反应动力学、催化反应动态分析过程等课程。1997年调到杭州工作期间，为杭州大学研究生、浙江大学研究生讲授高等物理化学中的化学动力学、非均相催化反应动力学等课程。最近两年，他又为上海师范大学研究生讲授吸附与催化、催化反应工程等课程。本书是以讲稿为基础，加以补充修改和完善而成的。本书对高年级大学生、研究生，以及对从事催化和与催化有关的能源转化、环境保护、生物医药等领域的科技工作者都具有重要参考价值。



2006年7月

前 言

本书是根据作者在浙江大学、原杭州大学和中国科学院山西煤炭化学研究所为研究生多年讲授“非均相催化反应动力学”、“高等物理化学”和“化学动力学”课程的讲义和讲稿经修改并补充部分新内容而成。介绍催化反应的动态方法和技术以及催化过程动力学的计算机模拟，吸纳了新近的研究成果，包括作者的部分研究成果。

催化反应是化学反应中非常重要的一类反应，在国民经济特别是农业、能源、医药、化学、环保等领域的现代技术中起着非常重要的作用。催化反应是有催化剂存在下的反应，这是它与一般化学反应的根本区别。使用催化剂的目的是加快化学反应的速率，催化反应在本质上是属于动力学的。因此，催化反应动力学是催化研究中的一个极其重要的内容。催化反应动力学除遵从化学动力学的一般原理外，有其自身的特殊性和动力学行为。研究催化反应动力学的基本目的有两个：了解催化反应的机理和为催化反应器的设计提供基本依据。

催化反应一般可以按物相分类为均相和非均相催化反应两大类，聚合反应一般被包含在均相催化反应一类，虽然催化剂只起引发聚合反应的作用。有外场存在时的催化反应如光催化和电催化，其动力学行为类似于光化学和电化学动力学，一般包含于光化学和电化学之中，本书不作介绍。

全书共分 11 章：第 1 章绪论，讨论催化反应动力学中的一些共通性的问题；第 2 章讨论均相催化反应包括聚合反应的动力学；第 3 章是酶催化反应动力学；第 4 章介绍多相催化反应的一些特殊概念和定义，以及测量催化剂活性位数目和催化反应速率的方法以获得用单位活性位表示的反应速率 TOF；第 5 章介绍催化反应三个基元步骤即吸附、表面反应和脱附动力学及速率的测量技术和研究方法，获得三个基元步骤速率常数中的指前因子的数量级范围；第 6 章为总包反应动力学的处理，除经典的 L-H 处理外，介绍了催化反应动力学与热力学之间的关系和如何来测量化学计量数目及用它来鉴别反应机理，用实际例子说明如何用简单的两步机理来建立动力学方程和复杂催化反应的网络分析；第 7 章简要介绍了 Temkin 的非均匀表面上动力学理论和推论以及分布函数的意义，以 19 个动力学例子对非均匀表面和均匀表面处理作了比较；第 8 章介绍了催化反应的结构敏感性和非敏感性概念，在列举若干结构敏感和非敏感反应的基础上讨论了这样的分类对动力学研究和动力学数据处理的重要意义；第 9 章介绍了测量不同吸附物种的吸附和表面反应动力学常数和研究非均相催化反应机理的约十种不同的动态方法和技术；第 10 章讨论化工动力学及催化反应动力学与传递过程间的相互作用，用计算机模拟给出结果，包括尚未为实验获得或验证甚至是无法验证的某些结果；第 11 章简要介绍 Monte Carlo 分子模拟方法及其在催化过程动力学中的应用，包括化学吸附、表面反应、脱附、扩散过程和复杂反应动力学，特别是分子筛催化剂中的吸附、扩散、程序升温脱附和形状选择性反应。

从上述内容可以归纳出本书与已有同类书籍的显著不同之处：①涵盖了均相、聚合、酶和非均相催化反应动力学，内容比较系统完整；②强调在分子水平上表示催化反应速率，即用 TOF 表示，以利于不同实验室结果的比较；③强调用两步序列来建立动力学方

程和用化学计量数的测量来鉴别反应机理；④除介绍经典的 L-H 处理外，较系统地介绍了非“经典”处理方法，如网络分析、非稳定态技术和催化过程的计算机模拟技术及它们的新近进展；⑤在两步机理的基础上介绍了非均匀表面的非均相催化反应动力学处理，引进了分布函数量表征催化剂表面的不均匀性，以及对所获得结果的推论，并与均匀表面结果作了有趣的比较；⑥引进催化反应的结构敏感性概念及其对动力学研究的影响等。

本教材由陈诵英教授任主编，统稿定稿。

各章的编写人员如下：

第 1 章、第 4 章～第 9 章：陈诵英（浙江大学理学院催化研究所）；第 2 章和第 3 章：陈平（浙江大学理学院催化研究所）；第 10 章：李永旺（中国科学院山西煤炭化学研究所）；第 11 章：王建国（中国科学院山西煤炭化学研究所）。

由于编者的水平有限，肯定会存在不尽如人意的地方，出现问题和错误也在所难免，敬请同行专家学者和广大的读者批评指正和不吝赐教，对此作者将非常感谢。

作者衷心感谢闵恩泽院士自始至终对本书编写的热情关怀、全力支持和帮助。作者也非常感谢浙江大学、中国科学院山西煤炭化学研究所和上海师范大学给予的支持和提供的编写环境，没有单位的支持要完成本书的编写是难以想象的。

最后，请允许作者也对家人的全力支持和关心表示衷心感谢，只有他们的无私奉献，才能使本书的编写得以顺利完成。

作者

2006 年 7 月

目 录

| | |
|---|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 催化反应及其重要性 | 1 |
| 1.2 定义与分类 | 1 |
| 1.3 催化反应动力学发展的简要回顾 | 2 |
| 1.4 催化反应动力学研究的目的和研究内容 | 3 |
| 1.4.1 催化反应速率数据的表述 | 3 |
| 1.4.2 催化反应机理和模型 | 5 |
| 1.5 催化反应的一般化动力学模型 | 5 |
| 1.5.1 平衡处理 (equilibrium treatment, Arrhenius 中间物) | 6 |
| 1.5.2 稳态处理 (steady-state treatment, Van't Hoff 中间物) | 7 |
| 1.6 催化作用和催化反应活化能 | 8 |
| 1.6.1 臭氧在气相中的分解 | 8 |
| 1.6.2 原子氯催化的臭氧分解 | 8 |
| 1.6.3 对反应活化能的讨论 | 10 |
| 1.7 反应热力学和反应动力学 | 11 |
| 思考题 | 12 |
| 参考书目 | 12 |
| 参考文献 | 12 |
| 2 均相催化反应动力学 | 13 |
| 2.1 气相反应中的均相催化 | 13 |
| 2.2 液相反应中的均相催化——狭义酸-碱催化 | 15 |
| 2.3 液相反应中的均相催化——广义酸-碱催化 | 18 |
| 2.3.1 酸催化反应机理 | 19 |
| 2.3.2 碱催化反应机理 | 19 |
| 2.4 酸-碱催化反应机理 | 20 |
| 2.4.1 酸催化反应 | 20 |
| 2.4.2 碱催化反应 | 21 |
| 2.5 酸碱强度与催化反应活性 | 22 |
| 2.6 杂多酸催化反应与动力学 | 22 |
| 2.6.1 杂多化合物的基本催化特性 | 23 |
| 2.6.2 均相酸催化作用 | 24 |
| 2.6.3 均相氧化还原催化反应及其反应机理 | 26 |
| 2.7 甲基三氧化铈的催化氢化及其反应动力学 | 28 |
| 2.7.1 MTO 的合成及其物理性质 | 28 |
| 2.7.2 MTO 在有机合成反应中的催化应用 | 29 |

| | | |
|----------|-------------------------|-----------|
| 2.8 | 金属离子催化作用 | 32 |
| 2.8.1 | 过渡金属配合物的结构 | 32 |
| 2.8.2 | 过渡金属配合物中的配体 | 33 |
| 2.8.3 | 过渡金属配合物的催化反应 | 33 |
| 2.9 | 过渡金属配合物催化的若干工业过程及其反应动力学 | 36 |
| 2.9.1 | Wacker 催化剂在乙烯氧化制乙醛中的应用 | 36 |
| 2.9.2 | 烯烃的甲酰化反应 | 37 |
| 2.9.3 | 甲醇羰基化反应 | 38 |
| 2.9.4 | α -烯烃的定向聚合 | 39 |
| | 思考题 | 42 |
| | 参考书目 | 43 |
| 3 | 酶催化反应动力学 | 45 |
| 3.1 | Michaelis-Menten 动力学 | 45 |
| 3.1.1 | 快速平衡假设 | 46 |
| 3.1.2 | 稳态假设 | 47 |
| 3.1.3 | 米氏动力学特征与各参数的意义 | 49 |
| 3.2 | 反应基质的影响 | 51 |
| 3.3 | pH 值的影响 | 52 |
| 3.4 | 温度的影响 | 54 |
| 3.5 | 酶催化反应的瞬态动力学 | 55 |
| 3.6 | 酶催化反应的抑制 | 58 |
| 3.6.1 | 竞争性抑制酶催化反应 | 58 |
| 3.6.2 | 非竞争性抑制酶催化反应 | 59 |
| 3.6.3 | 不竞争性抑制酶催化反应 | 61 |
| 3.6.4 | 混合竞争性抑制酶催化反应 | 62 |
| 3.7 | 双或多底物酶催化反应 | 64 |
| 3.7.1 | 随机反应机理 | 64 |
| 3.7.2 | 有序反应机理 | 65 |
| 3.7.3 | 乒乓反应机理 | 65 |
| 3.8 | 酶催化反应机理的特点和进一步的应用 | 66 |
| 3.8.1 | 酶催化反应的极高的选择性 | 66 |
| 3.8.2 | 酶催化反应的高效率 | 66 |
| 3.8.3 | 酶催化反应条件温和 | 67 |
| 3.8.4 | 酶活性的自动调节 | 67 |
| 3.8.5 | 同时具有均相、非均相催化的特点 | 67 |
| | 思考题 | 67 |
| | 参考书目 | 69 |
| 4 | 多相催化反应动力学中的概念和定义 | 71 |
| 4.1 | 概述 | 71 |
| 4.1.1 | 非均相催化反应动力学与其他学科间的关系 | 72 |
| 4.1.2 | 非均相催化反应动力学的发展 | 72 |

| | | |
|----------|---------------------------------|------------|
| 4.2 | 新概念和单位 | 73 |
| 4.3 | 催化反应速率的测量 | 78 |
| 4.3.1 | 速率测量设备和方法 | 79 |
| 4.3.2 | 选择反应器类型及其大小的准则 | 79 |
| 4.4 | 催化剂表面上活性位数目的测量 | 79 |
| 4.4.1 | BET 多层吸附理论 | 79 |
| 4.4.2 | 负载金属催化剂表面上的活性位数目的测量 | 82 |
| 4.4.3 | 化学吸附法测量固体表面的酸性或碱性活性位数目 | 87 |
| | 思考题 | 90 |
| | 参考书目 | 90 |
| | 参考文献 | 91 |
| 5 | 多相催化反应基元步骤动力学 | 92 |
| 5.1 | 引言 | 92 |
| 5.1.1 | 表面科学技术的发展 | 94 |
| 5.1.2 | 洁净表面模型 | 94 |
| 5.1.3 | 洁净催化剂与实际催化剂 | 95 |
| 5.2 | 吸附动力学 | 95 |
| 5.2.1 | Lennard-Jones 位能图 | 95 |
| 5.2.2 | 洁净表面上的吸附 | 97 |
| 5.2.3 | 在非洁净 ($\theta \neq 0$) 表面上的吸附 | 100 |
| 5.3 | 脱附动力学 | 103 |
| 5.3.1 | 超高真空条件下单晶样品上程序升温脱附技术 | 103 |
| 5.3.2 | 程序升温脱附的流动方法 | 105 |
| 5.4 | 单分子表面反应 | 107 |
| 5.5 | 双分子表面反应 | 110 |
| 5.5.1 | 碰撞理论处理 | 110 |
| 5.5.2 | 过渡状态理论处理 | 111 |
| 5.6 | 程序升温反应 | 112 |
| | 思考题 | 113 |
| | 参考书目 | 114 |
| | 参考文献 | 114 |
| 6 | 总包反应动力学 | 116 |
| 6.1 | 引言 | 116 |
| 6.1.1 | 关于吸附平衡常数 | 116 |
| 6.1.2 | 获得总包反应速率表达式的两个简化假设 | 116 |
| 6.2 | 均匀表面上的单一路径反应动力学 | 117 |
| 6.2.1 | 单一路径反应的一般化速率方程 | 117 |
| 6.2.2 | 速率决定步骤的定义和平衡时的速率 | 121 |
| 6.2.3 | 速率控制步骤的鉴别 | 122 |
| 6.3 | 总包反应速率表达式: 两步机理 | 124 |
| 6.3.1 | 两步可逆基元步骤序列 | 124 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6.3.2 | 分数级反应动力学中分数的意义 | 126 |
| 6.4 | 经典的 Langmuir-Hinshelwood 动力学处理 | 135 |
| 6.4.1 | 源自于化学吸附和化学表面反应模型的 Langmuir-Hinshelwood 动力学 方程 | 135 |
| 6.4.2 | 复杂反应体系的动力学 | 137 |
| 6.4.3 | 动力学数据的收集和加工 | 138 |
| 6.4.4 | 反应动力学的确定 | 138 |
| 6.4.5 | 催化剂的分散性、烧结和中毒对动力学的影响 | 139 |
| 6.4.6 | 例子：简单化学反应的动力学研究 | 139 |
| 6.5 | 反应网络 | 144 |
| 6.5.1 | 平行反应 (parallel reaction) | 144 |
| 6.5.2 | 串行反应 (consecutive reaction) | 146 |
| 6.5.3 | 双功能反应 (bifunctional reactions) | 148 |
| 6.5.4 | 复杂反应网络分析 | 149 |
| | 思考题 | 152 |
| | 参考书目 | 153 |
| | 参考文献 | 153 |
| 7 | 非均匀表面上的两步反应动力学 | 154 |
| 7.1 | 非均匀表面上单一路径两步反应的催化反应动力学——Temkin 理论简介 .. | 154 |
| 7.1.1 | 基础性定义 | 154 |
| 7.1.2 | Temkin 理论的基本假设 | 155 |
| 7.1.3 | 非均匀表面催化反应动力学的 Temkin 方程 | 156 |
| 7.1.4 | 铁催化剂上的氨合成 | 158 |
| 7.2 | 分布函数的物理意义 | 160 |
| 7.2.1 | 吸附等温式 | 161 |
| 7.2.2 | 吸附速率的 Elovich 方程 | 163 |
| 7.3 | Temkin 理论公式的推论 | 164 |
| 7.3.1 | 对非均匀催化剂表面，速率控制步骤的概念仍可应用 | 164 |
| 7.3.2 | 最佳活性位或最优催化剂 | 165 |
| 7.3.3 | 不同类型活性位上催化剂活性的变化 | 166 |
| 7.3.4 | 催化剂活性有巨大差别的原因的说明 | 168 |
| 7.4 | 吸附物种热力学活度的测定：Wagner 方法 | 170 |
| 7.4.1 | 弛豫测量原理 | 170 |
| 7.4.2 | 弛豫常数的测定：交换速率 | 170 |
| 7.4.3 | 传递速率 v_1 和 v_2 的测定 | 171 |
| 7.4.4 | Wagner 方法、类 Temkin 方法、Bronsted 关系 | 173 |
| 7.5 | 均匀和非均匀表面上非均相催化反应速率模型比较 | 174 |
| | 思考题 | 175 |
| | 参考书目 | 176 |
| | 参考文献 | 176 |
| 8 | 金属催化剂上的结构敏感和结构非敏感反应 | 177 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 8.1 | 一般定义 | 177 |
| 8.1.1 | 结构敏感反应 (structure-sensitive reaction) | 177 |
| 8.1.2 | 结构非敏感反应 (structure-insensitive reaction) | 178 |
| 8.2 | 一氧化碳在钨催化剂上的低压氧化: 结构非敏感反应 | 179 |
| 8.2.1 | 在单晶面上的研究 | 179 |
| 8.2.2 | 表面结构效应 | 179 |
| 8.2.3 | 热动力学图和催化剂活性的改进 | 180 |
| 8.3 | 在铁催化剂上的氨合成: 结构敏感反应 | 181 |
| 8.3.1 | 动力学结果的评论 | 181 |
| 8.3.2 | 粒子大小对氨合成转换速率的影响 | 183 |
| 8.4 | 结构敏感反应或结构非敏感反应的其他例子 | 185 |
| 8.4.1 | 过量氢或氧下的氢氧间的反应 | 185 |
| 8.4.2 | 乙烷的加氢裂解: 结构敏感性 | 186 |
| 8.4.3 | 环己烯的气相和液相加氢 | 189 |
| 8.4.4 | 叔醇的气相脱氢 | 193 |
| 8.5 | 结构敏感反应和结构非敏感反应的分类 | 194 |
| | 思考题 | 194 |
| | 参考书目 | 195 |
| | 参考文献 | 195 |
| 9 | 非稳态催化反应动力学方法简介 | 196 |
| 9.1 | 概述 | 196 |
| 9.2 | 脉冲色谱法 | 198 |
| 9.2.1 | Bassett 方程 | 198 |
| 9.2.2 | 非一级反应的脉冲色谱法 | 199 |
| 9.2.3 | 考虑传质影响的脉冲色谱法 | 199 |
| 9.3 | 迎头色谱法 | 201 |
| 9.3.1 | 迎头反应色谱法的应用 | 201 |
| 9.3.2 | 动态-稳态法 | 202 |
| 9.4 | 过渡应答法 | 203 |
| 9.4.1 | 过渡应答实验用反应器和实验方法 | 204 |
| 9.4.2 | 过渡应答实验的数学描述 | 204 |
| 9.4.3 | 过渡应答方法的应用 | 205 |
| 9.5 | 程序升温技术 | 207 |
| 9.5.1 | 程序升温脱附技术 | 207 |
| 9.5.2 | 程序升温表面反应 | 210 |
| 9.5.3 | 程序升温还原 | 211 |
| 9.5.4 | 程序升温氧化 | 211 |
| 9.6 | TAP 技术 | 211 |
| 9.6.1 | TAP 实验的设备 | 212 |
| 9.6.2 | TAP 脉冲应答实验方法 | 213 |
| 9.6.3 | TAP 脉冲应答实验曲线的分析和处理 | 214 |

| | | |
|-----------|--------------------------------|------------|
| 9.6.4 | TAP 反应器系统的应用 | 216 |
| 9.7 | 断流色谱、流向转换色谱和空穴色谱技术 | 217 |
| 9.7.1 | 断流色谱 | 217 |
| 9.7.2 | 流向转换色谱 | 218 |
| 9.7.3 | 流向转换色谱应用实例 | 220 |
| 9.7.4 | 空穴色谱法 | 221 |
| 9.8 | 三相催化反应器中的动态技术 | 221 |
| 9.8.1 | 概述 | 221 |
| 9.8.2 | 应用实例 | 222 |
| 9.9 | 同位素瞬变动力学方法 | 223 |
| 9.9.1 | 概述 | 223 |
| 9.9.2 | 同位素瞬变动力学技术的实验装置 | 223 |
| 9.9.3 | 从 SSITKA 实验曲线能够获取的信息 | 225 |
| 9.9.4 | 实例 | 227 |
| | 思考题 | 228 |
| | 参考书目 | 228 |
| | 参考文献 | 229 |
| 10 | 催化反应动力学模型的模型化及其与传递过程的耦合 | 231 |
| 10.1 | 实验室反应器 | 231 |
| 10.1.1 | 实验室反应器 | 232 |
| 10.1.2 | 反应器选择的准则 | 235 |
| 10.2 | 动力学数据的获得 | 235 |
| 10.2.1 | 扩散影响的排除 | 235 |
| 10.2.2 | 动力学实验方案设计 | 237 |
| 10.3 | 动力学分析方法 | 239 |
| 10.3.1 | 参数计算 | 239 |
| 10.3.2 | 模型的鉴别与统计分析 | 239 |
| 10.4 | 扩散反应问题(等温) | 240 |
| 10.4.1 | 传递现象的基本定律 | 240 |
| 10.4.2 | 有效因子 η 的计算 | 241 |
| 10.4.3 | 影响有效因子的因素 | 242 |
| 10.4.4 | 扩散限制反应的一些特征 | 243 |
| 10.4.5 | 有反应热时的有效因子 | 244 |
| 10.4.6 | 例子 | 245 |
| 10.5 | 传热、传质和本征反应动力学的耦合 | 248 |
| 10.5.1 | 基本方程 | 248 |
| 10.5.2 | 基本方程的无量纲化 | 250 |
| 10.5.3 | 单颗粒模型的求解 | 252 |
| 10.5.4 | 参数的取值范围 | 255 |
| 10.5.5 | 单颗粒模型的多稳态现象 | 255 |
| 10.5.6 | 活性位不均匀分布对扩散反应的影响 | 257 |

| | |
|---|------------|
| 思考题..... | 258 |
| 参考文献..... | 259 |
| 11 催化反应动力学的计算机模拟..... | 261 |
| 11.1 Monte Carlo 分子模拟方法简介 | 261 |
| 11.1.1 Metropolis 重点抽样方法 | 263 |
| 11.1.2 周期性边界条件..... | 263 |
| 11.1.3 势能的截断与最小映像规定..... | 264 |
| 11.2 催化反应过程的 Monte Carlo 模拟 | 264 |
| 11.2.1 化学吸附过程的 Monte Carlo 模拟 | 264 |
| 11.2.2 表面扩散过程的 Monte Carlo 模拟 | 267 |
| 11.2.3 催化反应机理的 Monte Carlo 模拟 | 269 |
| 11.2.4 复杂催化反应动力学的 Monte Carlo 模拟 | 272 |
| 11.3 规则网络中扩散反应的 Monte Carlo 模拟 | 275 |
| 11.3.1 规则网络中的扩散..... | 275 |
| 11.3.2 规则网络中的反应..... | 277 |
| 11.4 沸石分子筛中的吸附、扩散和反应的 Monte Carlo 模拟 | 279 |
| 11.4.1 沸石分子筛中的吸附、扩散和反应的特点和 Monte Carlo 方法的 建立..... | 279 |
| 11.4.2 ZSM-5 类分子筛中的形状选择反应 | 281 |
| 11.4.3 扩散系数对反应行为的影响..... | 283 |
| 11.5 程序升温脱附谱的 Monte Carlo 模拟 | 284 |
| 11.5.1 单晶表面和大孔催化剂上的程序升温脱附谱 (TPD) | 284 |
| 11.5.2 沸石分子筛上的程序升温脱附谱的 Monte Carlo 模拟 | 287 |
| 思考题..... | 289 |
| 参考文献..... | 290 |

1

绪 论

1.1 催化反应及其重要性

催化反应是化学反应中非常独特的一类反应，这类反应由于催化剂的存在而使该反应的速率有极大改变，但催化剂的存在并不改变化学反应的平衡状态，即它不会改变化学反应的热力学。例如，由 N_2 和 H_2 合成 NH_3 在热力学上是非常有利的，但是没有催化剂存在时其反应速率是非常非常慢的，一旦有催化剂存在则其合成氨的速率大大加快，这是第一个实现大规模工业化的催化反应。又如，由氢气和氧气生成水的反应，从热力学上看是非常有利的，但是其速率极慢，几乎无法感知，然而，加了催化剂以后就可以很快发生反应生成水。在自然界中广泛地存在着催化反应和催化过程，例如，植物利用光将二氧化碳和水合成有机物是由于叶绿素的催化作用，因此如果没有太阳光的存在，整个地球上的生物世界是难以存在的。又如，各类生物体，包括植物和动物，低至细菌高到人类，其有机体内都存在着多种多样的催化反应过程，起催化作用的物质是各种各样的酶，生物体内的酶是非常高效的催化剂，只有在它们存在的前提下，各类生物反应才能得以进行，各类生物包括人类才能生存和繁衍后代。因此，催化反应是非常重要的一大类反应，不仅广泛存在于自然界中，而且在整个国民经济中也占有极为重要的地位。规模巨大的能源工业如石油炼制工业和整个化学工业都是建立在催化反应的基础之上的。据有关部门估计，各类产品的 85% 以上都是直接或间接与催化过程有关。与人类生存息息相关的三大合成工业——合成橡胶、合成塑料和合成纤维都依赖于催化反应；同样环境保护工业如汽车尾气的净化，废气、废液和固体废物的治理也依赖于催化过程。在当前热门研究领域之一的绿色化学中，催化过程是其支柱之一。据粗略统计，美国总统在 1995 年设立的绿色化学挑战奖的 25 个奖项中（1996~2000 年每年五个奖项：学术研究奖，小企业奖，新合成路线奖，新溶剂/反应条件奖，设计安全化学奖）与催化过程密切相关的占 60% 以上。以上的简要叙述充分说明了催化反应及过程的普遍存在和它们的极端重要性。

1.2 定义与分类

催化反应是在催化剂存在下进行的化学反应，人们首先会问什么是催化剂。最早的定义

是由 Ostward 提出的：催化剂是改变某化学反应速率但不影响反应能量因子的物质。之后催化剂被定义为：改变某化学反应速率而不出现于反应末端产品中的物质。催化剂的第三个定义也是最为大众所熟知的：改变化学反应速率而自身不发生变化的物质。这些关于催化剂的定义是可接受的，而且基本上是相当的，它们与 1981 年 IUPAC（国际纯粹和应用化学联合会）给出的定义也是一致的：催化剂是一类增加反应速率但不改变反应总标准吉布斯自由能的物质。IUPAC 称催化剂的这种作用为催化（catalysis），包含有催化剂的反应叫催化反应（catalyzed reaction）。这是比较严格的定义。有时也使用较为宽松的定义，如本身可进行某些变化（如分解，独立于主反应）而在大多数方面像催化剂一样的物质也被认为是催化剂，如聚合催化剂（引发剂）。但应注意，结晶过程（被灰尘或晶种加速）一般不被认为是催化作用。

催化反应一般可分为以下几类。

均相催化 催化反应只在一个相中进行；

非均相催化（多相催化） 催化反应的发生至少包含有两个以上的相，如气-固、液-固、汽-液-固等；

酶催化（生物催化） 被生物酶催化的反应，是均相催化中特别的一类。

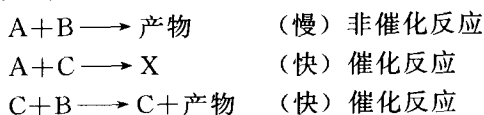
有时也单独列出以下几类。

光催化 除催化剂外加上光辐射；

电催化 除催化剂外加上电场作用；

自由基链反应 有时也将其归为催化反应等。

一般来说，催化剂的引入常常会改变反应路径，使反应活化能垒下降。



目前已清楚，对于催化反应，催化剂总是暂时包含在某些类型的化学转换中，并在最终使催化剂获得再生。如在表面催化和酶催化反应中，催化剂常与反应物先形成复合物（催化配合物）；而在酸碱催化反应中，总包含催化剂与反应物分子间的质子（或电荷）传递，这类反应的机理将在相应章节详细介绍。

应该注意，由于催化剂不改变反应的总吉布斯自由能，因此催化剂不会改变反应的化学平衡，也就是说催化剂以同样的方式影响正反应和逆反应。

1.3 催化反应动力学发展的简要回顾

催化反应速率的定量描述始于 1850 年，Wilhelmy 第一次用仪器测量了稀蔗糖溶液的酸催化反应的速率，发现了现在大家熟知的准一级速率方程：

$$\frac{-dZ}{dt} = kSZ$$

式中， Z 为蔗糖的量； k 为一级速率常数； S 为酸的量。

但是他并未把它总结成一个定律。1862 年，Berthelot 和 Saint-Gills 在未考虑逆反应的情况下，测量了醇酯化反应的速率，给出质量作用定律的特例。真正确立反应动力学中的质量作用定律的是 Guldberg 和 Waage 以及 Harcourt 和 Esson，前者研究高锰酸钾硫酸镁和草酸间的反应，后者研究过氧化氢碘化钾间反应，他们各自在 1867 年总结出一级和二级反应的速率表达式，给出质量作用定律的准确表述。此后随着物理化学的发展，化学