

多相催化微觀动力学

[英] J. A. 杜爾里克 B. F. 拉格 E. M. 阿倫里西奧

I. E. 霍爾斯瓦 A. A. 特爾維斯

江敏一 译

化学工业出版社

0643.322

436565

D84

中国人民解放军总装备部专项基金资助出版

多相催化微观动力学

The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis

J. A. 杜梅西克

D. F. 拉德

[美] L. M. 阿帕里西奥

J. E. 雷可斯克

A. A. 特雷维努

沈俭一 译



4



00436565

化学工业出版社

· 北京 ·

DU58/21 0P
著作权合同登记 图字:军1998-014号

图书在版编目(CIP)数据

多相催化微观动力学/沈俭一译. —北京:国防工业出版社,1998.10

书名原文:The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis

ISBN 7-118-01820-1

I. 多… I. 沈… II. 多相催化-反应动力学 IV. D643.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 27512 号

Copyright © 1993 by the American Chemical Society.
All rights reserved. This Chinese language edition is lawful and authorized by special arrangement with the American Chemical Society.

本书中文版由美国化学协会授予国防工业出版社独家出版发行。版权所有,翻印必究。

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

河北三河市腾飞胶印厂

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 9% 239 千字
1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月北京第 1 次印刷
印数:1—1000 册 定价:19.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

内 容 提 要

本书叙述了催化反应研究的新领域,即使用微观动力学分析阐明各种催化反应的表面化学,例举了包括金属、氧化物、固体酸和分子筛的七个催化反应体系进行了讨论,作者大胆地提出了催化动力学的新方法。作者没有像传统的方法那样,从催化反应器出发导出动力学方程,而是从基元步骤的速率常数出发,获得了反应速率、选择性及每个基元步骤的有关信息。他们向读者展示了如何将来源纷繁的实验数据组织起来,用于定量地描述发生在催化剂表面的关键化学问题,从而为展望新催化材料和确定适宜的催化反应条件提供了基础。本书将为新的改进的催化剂和催化过程的发展作出重要贡献。

本书可供从事催化剂研究的科研工作者阅读,也可作为大专院校相关专业师生的参考书。

作者简介

J. A. 杜梅西克 (Dumesic) 和 D. F. 拉德 (Rudd) 是威斯康星大学化工系的教授。在本书的形成和写作阶段, L. M. 阿帕里西奥 (Aparicio) 和 J. E. 雷可斯克 (Rekoske) 先是化工系的学生, 后来在沙纳汉·瓦利公司 (Shanahan Valley Associates) 工作。这是一个在威斯康星州麦迪逊市的顾问公司。阿帕里西奥是威斯康星大学化工系的博士生, 毕业后在威斯康星大学做过助理研究员, 雷可斯克是威斯康星大学化工系的大学生和硕士生。特雷维努是沙纳汉·瓦利公司的总裁。

译 序

催化技术是化学工业的基础。然而,很久以来,在催化剂研制过程中,经验和配方试验起着重要的作用,因而催化剂研制常被戏称为“炒菜”。确实,在合成氨催化工艺的最初发展中,虽然伴随着许多科学问题的解决,例如热力学和化学平衡问题,但涉及催化剂组分的确定曾尝试了大量的配方,据说德国 BASF 公司试验了 4000 多个催化剂体系,才找到了现代合成氨工业仍在使用的合适的催化剂组成。当然,出现这种情况不是没有理由的,事实上,多相催化过程涉及的问题过于复杂。邦德(G. C. Bond)教授说,了解催化现象,必须对三个传统学科有较深的理解:催化剂常是无机物,制备催化剂要无机化学的知识;被催化的常是有机反应,了解有机分子的反应性是必要的;而催化反应本身则是物理化学的问题。此外,实现催化反应还需要化学工程和材料科学方面的知识。

自从表面科学发展起来以后,这种情况大为改观。工业催化剂固然太复杂,不容易说清楚,然而模型催化剂的应用有利于简化表面状态,对于超高真空条件下单晶表面上的反应,催化过程的描述容易多了。大量表面科学的数据使催化现象的本质逐渐显露出来,但是,问题依然存在,因为越是简单的体系,离实际越远。那么是否能有一种方法,能够运用表面科学的知识来处理实际的催化反应体系呢?

要完整地描述一个催化体系,至少需要三方面的数据:①催化剂的组成、结构和表面性质,关于这点已有了很多的现代表征手段;②反应本身的热力学性质;③反应与催化剂的相互作用,这要通过反应动力学测试、吸附、程序升温脱附、同位素交换和波谱鉴定中间体等各种方法来了解。仅限于研究催化剂制备、结构和表面

性质及其与催化反应活性和选择性的关系是不够的,因为它并没有深入到表面反应的基元过程。只有包含了表面化学键的断裂和形成的表面热力学和动力学,才能真正地把握催化反应的本质,从而能够预示合适的催化材料和反应条件。遗憾的是文献中表面热力学的数据甚少。

杜梅西克和其同事们提出的微观动力学分析方法(Microkinetic Analysis)正是以表面热力学为核心,着重考虑了催化剂表面与反应物和产物的相互作用。该方法的特点是正视催化研究的现状,利用丰富的催化剂表征和动力学数据,结合传统的反应速率理论(如碰撞理论和过渡态理论)、现代表面科学和化学理论知识(如量子化学和统计热力学)及各种经验知识(如伊文思-波拉尼关系、键级守恒规则和电负性关系等),将所有这些信息汇集成一个适用机理(Serviceable Mechanism),并估算出基元反应的指前因子和活化能,然后在具有物理意义的限制下,对这些估计参数进行计算机拟合,使之尽可能地符合宏观动力学结果和大量实验事实,这样的一套机理及基本参数即认为代表了反应器中发生的真实微观过程。重要的是,这些参数常常来自于对表面化学键形成和断裂能的估计,而断裂能又是与催化剂表面的元素性质、组成和结构相关联的,因而这样的机理可用于进行催化反应综合(Catalytic Reaction Synthesis),指出对反应合适的表面和反应条件,为进一步研究指明方向。这正是催化科学工作者所期望的逻辑思维方法。顺便指出,重要的表面热力学数据常常通过吸附量热技术和程序升温脱附技术获得。

杜梅西克及其同事们还指出,当催化反应体系较新,不具备充分的信息时,如何从相关的已知催化体系获取信息。例如对甲烷部分氧化反应,涉及甲烷 $\rightarrow$ 甲醇 $\rightarrow$ 甲醛 $\rightarrow$ CO $\rightarrow$ CO₂的逐级氧化,后面的这些氧化反应是研究得比较透彻的,有关知识可以用来预示甲烷部分氧化的活性和选择性关系。这样的做法极具启发性。这表明许多催化反应在实验实施以前,通过了解相关的催化体系就能够获得许多重要的信息了。微观动力学分析的另一特点是,它指

出描述催化反应体系并不一定需要完备的信息,只要能够抓住关键的催化化学即可。

目前,在催化研究中比较注重于制备-表征-反应性能这样的模式,不太重视催化反应动力学数据的获取,虽然使用了很多现代表征技术,但是大量现成的化学知识特别是量子、统计和表面热力学的运用尚不多,结果对相同的催化体系可以从不同角度写出很多文章,而难以从大量的实验数据中得出统一的明确结论,究其原因没能抓住催化反应的关键步骤。微观动力学分析方法则比较定量地概括实验事实,识别关键的催化化学,用不多的参数描述催化反应体系的特征。这种思想方法是值得我们借鉴的,这也是翻译本书的主要动机。

杜梅西克等进行多相催化微观动力学分析和催化反应综合的尝试开始时间并不长,正如作者在前言中所说,微观动力学分析始于10多年前,而催化反应综合则刚刚开始,它尚处于发展中。斯坦福大学的博达特(M. Boudart)教授热情地鼓励实验室和工厂中从事催化研究的科学家和工程师们使用这种方法,将丰富的表面科学知识运用到日常的催化研究工作中去。

译者曾在杜梅西克教授的实验室工作过一段时间,在本书出版前,就在研究小组讨论会(group meeting)上听过有关多相催化微观动力学的学术报告,阅读原著时,又被作者渊博的知识、新颖的思想方法和大胆的预言所深深吸引,决心将其译成中文,介绍给我国的催化科技工作者。但是由于本书涉及的知识面广泛,翻译中常常感到知识不足造成的困难,虽然做了很大的努力,但一些译法仍感生硬,错误和不当之处更是在所难免,在此,敬希读者批评指正。

在本书翻译时,林励吾教授和陈懿教授给予了热情的鼓励和支持,陈懿教授还对许多译法提出了具体意见。南京大学的学术环境对我的翻译工作帮助很大,因为对很多不清楚的问题都能找到专家讨教,其中曾得到刘志模教授、王国雄教授和张惠良教授的热情帮助。在此一并表示深切的谢意。

特别需要指出的是,本译著的出版通过国防工业出版社获得了国防科工委科技译著出版基金的资助。如果没有基金的资助,本译著的出版几乎是不可能的。在此表示衷心的感谢。

沈俭一

南京大学化学化工学院

序

从米凯利斯-门顿(Michaelis-Menten)到朗格缪尔-欣谢尔伍德(Langmuir-Hinshelwood)、到霍根-沃森(Hougen-Watson)、到杜梅西克-拉德(Dumesic-Rudd),催化动力学从酶发展到设计,而这最后的一步是一次飞跃,因为它颠倒了游戏的规则。在这本书以前的方法是:将反应物引入黑箱即反应器,然后从反应数据得到宏观动力学即速率方程。速率方程对于反应器设计很有用,但对于催化剂设计的用处却很有限。

多相催化微观反应动力学提出了一个相反的方法:它将催化反应中基元步骤的速率常数输入新纪元的黑箱即现代计算机,然后不仅得到了反应速率和选择性,还得到了有关每一基元反应的信息:可逆或不可逆?是否平衡?动力学重要的或是决速步?其它有价值的信息还有:可以知道反应活性(博登施泰因(Bodenstein))中间体,如果存在最丰物种的话,还可识别出其中的最丰物种。

微观动力学的运用已有 10 年左右的历史,它用于分析蒸气裂解、烃的选择氧化和燃烧过程的气相自由基反应,巨大的速率常数数据库以及计算机程序如 Chem Kin 的产生使得这种努力成为可能。但是将这种方法运用于多相催化需要开拓者或宇航员的勇气。的确,数据在哪里?杜梅西克教授和他的同事们的做法是运用化学类比法。他们使用半经验规则和过渡态理论等探索了在若干催化剂上的 7 个不同反应,他们的工作不仅涉及金属催化剂——在过去的 20 年里,表面科学已对其提供了大量的有关结构、反应中间体物种及其理论或半经验估计的信息——还涉及了具有氧化-还原性质的金属氧化物和固体酸,而对这些体系,我们今天尚知之甚少。

本书叙述了自 1987 年以来杜梅西克研究小组就该课题获得的结果,他们使用微观动力学方法处理了 7 个催化反应体系,进而从不同的角度展示了他们的新方法。

正如通常发生的情形,当我们面临新的科学发展时,有三种不同的反应。第一种是“我不相信它”;第二种是“我都知道了,它不过是以新的方式表达老数据而已”;第三种则是“让我们继续这个工作”。我认为对于本书第三种态度将是普遍的。今后,许多研究组将会加深和拓宽这种方法,慢慢地,一种发展催化剂的动力学辅助方法将会出现,它将微观动力学、表征和反应测试以不断循环反馈的方式结合在一起。特别地,实验室、中试单元和大型工厂里的科学家和工程师们都将会运用这种微观动力学方法。

表面基元步骤的动力学在不断的发展中,同时,新方法将革新物理化学或化学工程中关于反应和反应器的动力学教学。霍根-沃森方法是建立在摩尔水平上的,新方法则是在分子水平上。霍根和沃森将朗格缪尔和欣谢尔伍德领先发展的表面动力学从科学变成常规的实用方法,同样地,微观动力学将把表面科学带给催化技术工作者。反过来,对于新的表面更多数据的需求将使表面科学生机勃勃并发展到一个壮丽的复兴阶段。

M. 博达特
斯坦福大学
斯坦福 CA94305
1992 年 7 月 6 日

前 言

工业催化的主要目标是选择有可能导致高活性和高选择性的催化材料和反应条件。原则上,运用有关催化过程的化学知识和经验就可以达到这个目标。我们认为微观动力学分析通过定量地考虑与催化过程有关的实验、理论以及半经验知识而有助于实现这个目标。

本书详细叙述了我们运用微观动力学分析去解释各种发生于金属、氧化物和分子筛上的反应的表面催化化学的工作。我们还特别展示了微观动力学分析方法用于组织催化实验和理论研究,目的是从基元表面反应及其反应速率阐述观察到的现象。我们还将指出,微观动力学分析可以提供基础以帮助推测新催化材料的合成和合适的反应条件,即进行催化反应综合,这个过程用来集中我们的化学知识,归纳有关催化过程的经验,更加有效地运用相互联系,以提出新的催化材料。

我们视本书为指导催化剂研究以及鉴别新的和改进的催化过程的理论方法在发展过程中的阶段性报告,我们觉得微观动力学分析正在成为催化研究中广为了解的领域,而催化反应综合则尚处于“婴儿”阶段。

致 谢

该研究项目最初的资助来自于威斯康星大学的斯利克特 (D. C. Slichter) 教授职位经费 (D. F. 拉德), 当时提供资助的还有工程学院、研究生院和大学-工业界联合研究计划。后来不断提供资助的有国家科学基金会、美国能源部、霍尔道·托普瑟 (Haldor Topsøe) A/S 公司、W. R. 格雷斯联合公司 (W. R. Grace & Company)、恩格尔哈德公司 (Engelhard Corporation)、莫比尔油品公司 (Mobil Oil)、斯纳姆普罗格梯 (Snamprogetti) 及休梅克 (Shoemaker) 教授职位经费 (J. A. 杜梅西克)。

如果没有威斯康星大学的 M. 阿密里德斯 (Amiridis)、R. 科特赖特 (Cortright)、S. 戈达德 (Goddard) 和 M. Ga. 卡德纳斯-加林多 (Cardenas-Galindo) 的贡献以及与 C. G. 希尔 (Hill) 和 S. H. 兰格 (Langer) 的讨论, 完成本工作是不可能的。我们也感谢琳达·凯恩 (Linda Caine) 在制作最终手稿中的帮助。在微观动力学分析和催化反应综合概念的发展过程中, 工业界的合作起着关键作用, 在这方面, 我们要感谢 P. 施托尔策 (Stoltze) 和 J. 内斯科 (Norskov) (霍尔道·托普瑟 A/S 公司)、C. 佩雷拉 (Pereira) 和 N. 斯潘塞 (Spencer) (W. R. 格雷斯联合公司)、D. 桑弗利普 (Sanfilippo)、O. 福兰尼 (Forlani) 和 S. 罗西尼 (Rossini) (斯纳姆普罗格梯) 以及 R. 马东 (Madon) (恩格尔哈德公司)。

我们还要感谢霍尔道·托普瑟 A/S 公司、丹麦技术大学和丹麦国家银行为 J. A. 杜梅西克教授安排的学术休假, 在这期间, 整理和总结本书的背景资料获得了很大进展。特别要感谢 G. 沃瑟 (Werther) 帮助打印了这些资料。同时我们感谢与霍尔道·托普

瑟实验室的下列研究人员的重要讨论: N. 托普瑟、B. 克劳森 (Clausen)、E. 特恩奎斯特 (Törnqvist)、I. 阿尔斯楚普 (Alstrup) 和 B. 法斯楚普 (Fastrup)。此外,我们要感谢 M. 博达特 (Boudart)、W. E. 斯图尔特 (Stewart)、W. N. 德尔加斯 (Delgass)、J. 罗斯楚普-尼尔森 (Rostrup-Nielsen) 和 H. 托普瑟,是他们鼓励将化学动力学的原理运用于催化过程的理解和发展。

最后,感谢我们的家庭在本书撰写过程中给予的支持和鼓励。

J. A. 杜梅西克

D. F. 拉德

威斯康星大学

麦迪逊 WI 53706

1991 年 11 月 22 日

目 录

第 1 章 微观动力学分析和催化反应综合	(1)
1.1 分析和综合	(1)
1.2 微观动力学分析	(2)
1.3 催化反应综合	(5)
1.4 应用概观	(9)
参考文献	(21)
第 2 章 微观动力学分析	(22)
2.1 化学动力学	(22)
2.2 速率常数估计	(25)
2.3 催化反应器	(45)
2.4 输运限制	(48)
参考文献	(50)
选读材料	(50)
第 3 章 经验知识的支持作用	(52)
3.1 微观规则	(56)
3.2 宏观规则	(62)
3.3 总结性评论	(67)
参考文献	(67)
第 4 章 提供信息的实验技术	(68)
4.1 催化剂和表面表征技术	(70)
4.2 催化剂的动力学和热力学研究方法	(86)
4.3 实验研究的策略	(95)
4.4 总结性评论	(99)
参考文献	(100)

选读材料	(101)
第 5 章 铂催化的乙烯加氢反应	(107)
5.1 适用反应机理的建立	(108)
5.2 动力学和热力学参数的估计	(117)
5.3 微观动力学分析结果	(122)
5.4 回顾假设	(128)
5.5 结论	(133)
参考文献	(135)
第 6 章 铁催化的氨合成反应	(137)
6.1 基元反应	(139)
6.2 反应器分析	(140)
6.3 反应器分析成功的原因	(142)
6.4 区别三个微观动力学模型的实验证据	(147)
6.5 结论	(148)
参考文献	(149)
第 7 章 VIII 族金属催化的乙烷氢解反应	(150)
7.1 实验数据的信息量	(151)
7.2 微观动力学分析	(156)
7.3 独立的实验观测	(162)
7.4 结论	(165)
参考文献	(167)
第 8 章 钼和钒氧化物催化的甲烷氧化反应	(168)
8.1 宏观动力学分析	(170)
8.2 适用机理的发展	(171)
8.3 标定于甲烷氧化动力学	(175)
8.4 微观动力学分析的质量	(180)
8.5 甲烷部分氧化的分子轨道研究	(187)
8.6 甲烷部分氧化的催化反应综合	(194)
8.7 结论	(196)
参考文献	(197)

第 9 章 Li-MgO 催化的甲烷偶联反应	(199)
9.1 反应物与表面的相互作用	(200)
9.2 甲烷的消耗	(201)
9.3 活化甲烷的表面物种	(204)
9.4 C ₁ 直接氧化	(208)
9.5 表面与气相偶联	(211)
9.6 乙烷脱氢	(214)
9.7 详尽的微观动力学分析	(215)
9.8 总结	(219)
9.9 催化反应综合之推测	(220)
参考文献	(221)
第 10 章 过渡金属交换分子筛催化的氧化-还原反应	(223)
10.1 分子筛催化剂	(224)
10.2 微观动力学分析	(225)
10.3 甲烷活化的催化反应综合	(236)
10.4 NO 还原的催化反应综合	(239)
参考文献	(240)
第 11 章 酸性分子筛催化的异丁烷裂解反应	(242)
11.1 酸催化裂解	(243)
11.2 异丁烷裂解的微观动力学分析	(245)
11.3 微观动力学分析结果	(256)
11.4 结论	(268)
11.5 催化剂综合推论	(268)
参考文献	(270)
附录:速率常数	(272)