

● 北京大学物理化学丛书

多相催化反应 动力学基础

李作骏 编著

DUO XIANG
CUI HUA
FAN YING
DONG LI XUE
JI CHU

3

北京大学出版社

多相催化反应动力学基础

李作骏 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

多相催化动力学是多相催化学科中一个重要组成部分。本书着重介绍多相催化反应动力学的基本原理、研究方法及其应用。全书共分七章，第一章和第二章概述化学动力学和化学吸附中有关知识；第三章和第四章系统地讨论多相催化反应的稳态动力学；第五章简略地叙述伴随多相催化反应而发生的传质现象及其影响；第六章介绍多相催化复杂反应的动力学行为及对其分析方法；第七章综论新近发展起来的多相催化过程的暂态动力学。

本书重视对基本原理及有关概念的论述和实际应用。

本书系“北京大学物理化学丛书”中的一部，可作为大专院校化学系、化工系高年级学生选修课程的教材，也可以供在石油炼制、石油化工等工业生产中从事催化剂研制、生产和使用的科技工作者学习、参考。

多相催化反应动力学基础

李作骏 编著

责任编辑：段晓青

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 8.875印张 228千字

1990年2月第一版 1990年2月第一次印刷

印数：0001—4,000册

ISBN 7-301-01031-1/O·175

定价：4.50元

序 言

本书是根据我在北京大学化学系讲授“多相催化反应动力学”课程的讲义和讲稿，经整理和补充而写成的。

众所周知，催化作用(catalysis)，特别是多相催化作用(heterogeneous catalysis)在化学工业中占有十分重要的地位。所谓多相催化作用是指反应混合物和催化剂处在不同相态时的催化反应。其特征集中地表现为，反应是在催化剂活性表面上发生的。反应物为气态和催化剂为固态的多相催化体系在工业中是最重要的。因此，本书所讨论的对象也主要限于这类体系。

现在，多相催化已成为一门边缘学科，多相催化动力学是其中一个重要组成部分。因此，从事催化研究的科学工作者应该具有多相催化动力学方面的基础知识。

实质上，多相催化动力学是化学动力学中一个分支。这包含着两层意思：一方面，研究多相催化动力学问题时必须遵循化学动力学的一般原理和基本研究方法；另一方面，多相催化动力学有其自身的特殊性，即具有一般均相反应不会涉及的某些特殊的动力学行为。

与化学动力学的一般任务一样，研究一个多相催化过程的动力学，既能为反应器的设计提供依据(化工动力学)，也可为有关催化剂的性质和催化反应的历程提供资料和信息(多相催化反应动力学)。因为化工动力学和反应动力学的基本任务不同，因此二者的内容有所差异。本书的内容侧重于反应动力学方面。

关于多相催化反应动力学，应该着重指出一种基本情况：如果说现代化学动力学的实验和理论水平已开始从唯象描写(phenomenological description)步入分子层次的分子反应动态学(mo-

lecular reaction dynamics)的发展阶段,那么现今的多相催化反应动力学仍处在唯象描写阶段。造成这种状况的根本原因是,多相催化反应是在催化剂表面上发生的,而我们现今对固体表面相和吸附相的结构和性质所知甚少。尽管现代实验技术在多相催化中得到广泛的应用,并积累了丰富的资料,但仍没有从根本上摆脱这种处境。

在现代催化实验室中各种暂态技术(transient technique)的广泛应用是引人注目的,因为这类技术比经典的稳态技术能提供较多的反应历程和动力学的资料。就现状来看,这类技术主要应用于有关催化剂表面性质和催化反应历程的定性研究方面,而在多相催化动力学中的应用则只限于一些比较简单的体系,因为定量分析复杂的多相催化体系的暂态技术数据,在数学上和实验技术上都遇到一定困难。

基于上述认识,本书内容共分为七章(详见目录和内容简介)。同时,编写本书时比较注意两个方面:一是力求能把一些重要的原理和概念表达清楚,因为这是正确运用动力学方法分析多相催化问题的最重要前提;二是所列举的一些实例较多地直接引自原始报告,因为这样可能有助于读者能比较全面地看到如何处理多相催化反应动力学问题,从而有助于掌握如何根据具体情况来考虑和设计技术路线。

由于本人的学识水平有限,而且实践经验不多,因此书中一些论述和观点一定有欠妥和错误之处,敬请读者批评指正。

李作骏 识

1988年10月

目 录

第一章 经典化学动力学	(1)
§ 1-1 反应速率的定义	(2)
§ 1-2 经验速率方程	(4)
§ 1-3 温度效应	(11)
§ 1-4 反应历程与动力学方程	(15)
§ 1-5 稳态近似和平衡态近似	(23)
§ 1-6 复杂反应动力学	(23)
参考文献	(37)
第二章 化学吸附	(39)
§ 2-1 化学吸附的基本特性	(39)
§ 2-2 固体吸附剂的表面模型	(41)
§ 2-3 吸附和脱附速率	(44)
§ 2-4 吸附等温式	(53)
§ 2-5 化学吸附物种	(52)
参考文献	(71)
第三章 多相催化反应历程及其动力学方程	(75)
§ 3-1 多相催化反应历程的假设	(72)
§ 3-2 动力学方程的推导	(76)
§ 3-3 动力学分析示例	(81)
§ 3-4 关于动力学分析的讨论	(96)
§ 3-5 Arrhenius 方程和补偿效应	(102)
参考文献	(104)

第四章 反应速率的测定和数据处理	(106)
§ 4-1 实验室催化反应器	(106)
§ 4-2 动力学实验设计	(117)
§ 4-3 经验速率方程的确定和示例	(120)
§ 4-4 动力学方程的确定和示例	(131)
参考文献	(143)
第五章 传质效应	(145)
§ 5-1 多相催化中的传质过程	(145)
§ 5-2 外传质效应	(149)
§ 5-3 催化剂孔内的传质形式	(153)
§ 5-4 内传质效应	(155)
§ 5-5 催化剂的中毒效应	(164)
参考文献	(168)
第六章 多相催化中的复杂反应	(170)
§ 6-1 多相催化复杂反应的动力学特性	(170)
§ 6-2 动力学数据的分析和示例	(176)
§ 6-3 传质对选择性的影响	(201)
参考文献	(207)
第七章 多相催化的暂态动力学	(208)
§ 7-1 概述	(208)
§ 7-2 预备知识	(211)
§ 7-3 催化脉冲反应器	(218)
§ 7-4 催化色谱反应器	(228)
§ 7-5 阶跃扰动技术	(240)
§ 7-6 程序升温技术	(253)
参考文献	(265)
习 题	(266)

第一章 经典化学动力学

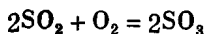
本章介绍化学动力学中的一般概念、原理和方法，但偏重于其中对多相催化反应动力学有用的部分。这些内容带有复习性质，但在某些方面有所补充。

§ 1-1 反应速率的定义

反应速率 (rate of reaction) 是化学动力学中最重要的物理量。在文献中，有两种反应速率的定义。一种将其定义为参加反应的物种(反应物或生成物) i 的量随时间的变化率，即

$$r_i = \pm \frac{dn_i}{dt} \quad (1-1)$$

其中 n_i 为反应体系中物种 i 的量， t 是反应时间。按规定，对于反应物，等式右边取负号；对于生成物，取正号。这样，反应速率 r_i 总是正值。应该注意，采用这种定义时，必须同时指明所给出的反应速率值是相对于哪一种物种而言的。这是因为，在给定的化学反应式中，各物种的化学计量系数可能不相同，因而相对于各物种的反应速率值不一定相等。例如，二氧化硫氧化反应



显然， $r_{\text{SO}_2} = r_{\text{SO}_3} \neq r_{\text{O}_2}$ 。

反应速率的另一种定义为化学反应的反应进度 (degree of reaction) ξ 随时间的变化率，即

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (1-2)$$

而反应进度的定义为

$$d\xi = \nu_i^{-1} dn_i \quad (1-3)$$

其中 ν_i 为给定的化学反应式中物种 i 的化学计量系数。对于反应物， ν_i 取负值；对于生成物， ν_i 取正值。显然，这样给出的反应速率也总为正值。反应速率的这种定义是1976年国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)倡议的^[10]。

不难看出，上述两种定义的反应速率间存在下列关系

$$r = \nu_i^{-1} r_i \quad (1-4)$$

例如，对于上列的二氧化硫氧化反应

$$r = \frac{1}{2} r_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{SO}_3} = \frac{1}{1} r_{\text{O}_2}$$

因此，两种定义的反应速率是等价的。二者的区别仅仅在于，前一种定义的反应速率是对待定的物种而言的，而后一种是对特定的化学反应式而言的。

显然，上述两种定义的反应速率值都是与反应体积的大小有关的，因而它们都是广延量。但是从实用的观点，反应速率值应具有强度性质。因此，实际使用的反应速率总是定义为

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{或} \quad r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1-5)$$

其中 V 代表反应体积。根据表达式(1-5)，反应速率的量纲为(量)(时间)⁻¹(体积)⁻¹。当体积不变时，

$$r_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad \text{或} \quad r = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad (1-6)$$

其中 c_i 为物种 i 的浓度。

上面，我们说明了两种反应速率定义的等价性。但这种等价性一般只限于具有简单化学计量关系的单一反应(single reaction)的情况。对于由若干个单一反应偶联起来的复杂反应体系，上述一些关系就不一定存在，因为在这种情况下，各物种之间一般没有简单的化学计量关系。从实用的观点来比较，特别当分析复杂

反应体系的动力学行为时，采用前一种反应速率的定义似乎显得更方便。再者，绝大多数的文献报导中也都采用前一种定义。因此，在本书中，除特别说明外，所给出的反应速率都是相对于特定物种而言的。

现在来说明多相催化反应速率的表示方法。因为催化反应是在固体催化剂表面的活性部位(active site)上发生的，所以，将多相催化反应速率表示为相对于单个活性部位而言是比较合理的，即

$$r_i = \pm \frac{1}{n_s} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-7)$$

其中 n_s 为催化剂表面活性部位数。在催化文献中，常将相对于单个活性部位的反应速率称为转化数(turnover number)或转化率(turnover rate)。可惜，活性部位数并不是容易测定的。因此，更普遍的情况是将多相催化反应速率表示为相对于单位催化剂表面积、单位催化剂体积或单位催化剂重量而言，即

$$r_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-8a)$$

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-8b)$$

$$r_i = \pm \frac{1}{W} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-8c)$$

其中 S 、 V 和 W 分别为催化剂的表面积、体积和重量。通常假设： S 、 V 和 W 间有正比关系。

需要指出，对于均相化学反应，速率的定义(1-5)是确切的；但是对于多相催化反应，速率的定义(1-7)或(1-8)就不是没有毛病的。因为，举例来说，固体催化剂表面上活性部位的催化活性不一定是均一的(表面不均匀性)；在反应进行期间，催化剂的表面结构和催化性能可能发生变化，等等。这些特殊情况都可能导

致具有广延性质的多相催化反应速率与 n_s, S, V 或 W 间没有简单的正比关系。

§ 1-2 经验速率方程

一个化学反应的速率是要受环境因素（例如浓度、温度、催化剂等等）影响的。确定反应速率与环境因素间的函数关系有着重大的实际和理论意义。

反应速率与组分浓度间的函数关系，既可由给定的反应历程推导出来，也可由动力学实验数据拟合出来。前一种函数关系是理论的，后一种是经验的。为以后叙述方便，我们把前者称为动力学方程，后者称为（经验）速率方程。当然，在动力学方程和速率方程中可能同时包含温度等其它变量。

研究一个化学反应的动力学问题，常常就是从确定速率方程入手的。这不仅因为速率方程能满足工业反应器设计中对动力学数据的要求，而且因为它是判断反应历程假设是否合理的重要依据之一。

关于确定速率方程的实验技术方面，我们将结合多相催化反应器加以说明（第四章）。这里只强调，大多数的动力学实验都是控制在等温条件下进行的，因为这样获得的动力学数据比较容易处理。

将由实验得到的动力学数据（浓度-时间数据）整理成速率方程，主要涉及三个问题：速率方程形式的选择，速率方程和实验数据间的相互适应，以及有关动力学参数的估算。现分别说明如下：

一、关于速率方程形式的选择

当我们着手处理动力学数据时，首先遇到的一个问题是选择什么形式的方程来关联反应速率和物种浓度。一个化学反应的速

率方程形式与反应本身的动力学性质有关，也就是说，速率方程的形式首先由反应本身的特性所决定的。但这并不排除速率方程形式可以带有一定的人为意向的。举例来讲，考虑如图 1-1 所示的动力学曲线：反应初始阶段，产物浓度 c 随时间 t 线

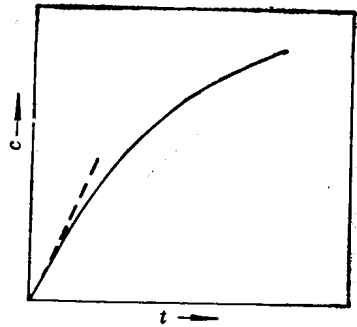


图1-1 动力学曲线

性增加，随后增加速度逐渐减缓，并趋于极值。显然，实验观察到的动力学曲线呈现这种形式，是由反应本身的动力学性质所决定的。但是，能用来描写或拟合这样一条动力学曲线的方程可以是多种的。例如，可以选择双曲线函数的形式

$$r = \frac{kc}{1+bc} \quad (1-9)$$

也可以选择幂函数形式

$$r = k'c^a, \quad 0 \leq a \leq 1 \quad (1-10)$$

其中 k, b, k' 和 a 都是常数(动力学参数)。实际上，这两种不同形式的速率方程都能近似地描写图 1-1 中的曲线。这就是说，我们选择二者之中任一种形式都可认为是适宜的。但是，在化学动力学中，除非有特殊的目的(例如在多相催化反应中某些场合)，一般都考虑选择幂函数的形式。究其原因，大概有下述几点：第一，与基元反应的质量作用定律(其数学表达式也是幂函数)在形式上取得一致，有助于与由假设的历程所推导出来的动力学方程进行比较；第二，幂函数形式相对简单，而且容易转化成线性方程，因而使数据处理变为比较容易(见后)；第三，方程形式简单，相应的动力学实验设计要容易些。

假设一个化学反应的速率方程可以表示成下列幂函数形式

$$r = k_{\text{obs}} c_A^a c_B^b \dots \quad (1-11)$$

其中 k_{obs} 为与浓度无关，但与温度等有关的常数，称为(表现)速率常数；幂数 α, β, \dots 分别称为对物种 A, B, \dots 的级数，诸幂数的总和($\alpha + \beta + \dots$)称为反应的总级数。速率常数值是反应进行难易的量度。其值越大，反应越容易进行，反之亦然。级数是浓度对反应速率影响的量度。当其为正值时，增加浓度将使反应速率增加，而且其值越大，浓度的影响越大；反之，当其为负值时，情况恰恰相反。经验表明，级数可以是整数，半整数或分数。此外，级数在反应历程的判辨中起重要作用。因为，从动力学的角度，合理的历程假设要求相应的动力学方程和速率方程相一致，而级数是判断这种一致性的主要依据。总之，速率常数和级数都是重要的动力学参数。

应该严格区分级数和分子数两个不同的概念。前者是由实验确定的，因而是经验的；后者是指参加基元反应的反应物分子的数目，因而是理论的。

当一个化学反应的动力学数据不能用幂函数形式来描写时，我们要根据实际情况，选择其它合适的速率方程形式。例如，在25—300°C范围内，氢和溴反应生成溴化氢的速率方程为

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_{\text{obs}} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' (c_{\text{HBr}}/c_{\text{Br}_2})}$$

其中 k_{obs} 和 k' 都是动力学参数。显然，在这种情况下就没有级数的概念了。

二、关于速率方程和动力学数据间的相互适应

我们知道，实验测定的物种浓度是经过一定时间后所积累的，因而浓度变量具有积分性质。但根据定义，反应速率是微商值，因而一般是不能由实验直接给出的^①。这就是说，在通常的

① 在电化学中，根据关系式

$$r = i/nF$$

其中 i 为电流， n 为参加电极反应的电子数， F 为Faraday常数。因为电流是可以直接实验测定的，所以电极反应的速率是可以直接测定的。

情况下，动力学数据和欲确立的速率方程之间彼此是不相适应的。为了使二者相关联，必须经过一番“预处理”^①。在文献中，提出各种各样的“预处理”方法。但从根本上讲，不外乎两种方法：积分法和微分法。现分述如下：

1. 积分法

这种方法是将速率方程(微分方程)预先进行积分。这样，所得到的积分方程(代数方程)中所包含的浓度和时间变量都可由实验测定。

关于积分法，有几个问题需要说明：

(1) 应用积分法时，必须预先假设速率方程的具体形式。所假设的速率方程正确与否要由实验数据来判断。如果发现与实验数据不符合，就必须另设新的速率方程。如此重复，直至与实验数据吻合为止。因此，积分法是一种尝试法。

(2) 既然积分法是一种尝试法，就有可能出现运算手续冗长的局面。为了减少盲目性，必要时可结合微分法进行，即在微分法结果的基础上进行积分法的运算。

(3) 积分法常应用于速率方程比较简单的情况。这是因为，当速率方程复杂时，方程的积分变为困难，甚至不能积分。而且，即使能积分，也常因积分方程过于复杂而难以实际应用。但是有时可以采取适当的措施(例如使体系中某些物种过量)来达到速率方程的简化。

(4) 积分法的最突出优点是实验工作量相对要少，而且计算误差也较小。所以，只要速率方程简单，容易积分，一般多采用积分法。

2. 微分法

这种方法是先对浓度-时间数据进行微分处理，求出一组不

^① 在所谓微分反应器和无梯度反应器中，反应速率可表示为代数数值，因而相应的速率方程为代数方程。因此，在这些场合下，速率方程和动力学数据是可以直接关联的，无需经过“预处理”(参看第四章)。

同时时的反应速率值。这样，以微分方程形式出现的速率方程就变为代数方程了，因而其中的变量可由实验直接测定。

有两种方法来微分处理浓度-时间数据。一种方法是在浓度-时间曲线上作切线，由切线的斜率得到一组不同时间时的速率值。另一种方法是将动力学数据拟合成函数形式，然后对时间求导。这样就可以得到一组不同时间时的反应速率值。前一种方法简单易行，因而是常用的。但在动力学曲线上作切线会带来严重的作图误差。为了减小作图误差，微分法要求有较多的实验数据，以求得到较可靠的动力学曲线或拟合函数。这无疑要增加实验工作量。

三、关于动力学参数的求算

由上述积分法和微分法得到的方程，有线性的，也有非线性的。对于线性方程，可以应用作直线方法(当方程为一元线性时)或线性回归法来确定其中的待定参数值。对于非线性方程，一般应用非线性回归法来计算其中的待定参数值。非线性回归法运算复杂，一般需要借助于电子计算机。所以，为了简化计算，有时将非线性方程转化为线性方程。例如，非线性方程(1-9)~(1-11)可以分别变为下列线性方程

$$\frac{c}{r} = \frac{1}{k} + \frac{bc}{k}$$

$$\ln r = \ln k' + \alpha \ln c$$

$$\ln r = \ln k_{obs} + \alpha \ln c_A + \beta \ln c_B + \dots$$

又如，下列速率方程是非线性的

$$r = k_1 c_A^\alpha + k_2 c_B^\beta, \quad \alpha, \beta \neq 1$$

如果在实验中让 c_A 足够大，以致 $k_1 c_A^\alpha \gg k_2 c_B^\beta$ ，则上式可简化为

$$r = k_1 c_A^\alpha$$

如上所见，这方程是可以线性化的。应该指出，将非线性方程转

化为线性方程来求待定参数，一般会增加计算误差。但是，如果考虑到动力学数据，特别多相催化动力学数据的测量误差较大，这种线性化处理方法是可取的。

下面介绍线性回归法原理^[11]。为简单起见，我们只讨论一元线性回归问题^①。关于多元线性回归，其原理是完全一样的。

设一元线性方程为

$$y = a + bx \quad (1-12)$$

其中 x 为自变量， y 为因变量， a 和 b 是两个待定参数。

在介绍方程(1-12)的回归方法前，先说明两个问题：

(1) 因为方程(1-12)中含有两个待定参数，所以，原则上只要实验测定两个点 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) ，就可以通过解联立方程求出参数 a 和 b 值。但是这种方法是不可取的，因为实验观察值不可避免地带有误差。合理的方法应该使观察点的数目尽可能多于待定参数的数目，因为这样能使各次的观察误差彼此部分抵消，从而提高计算结果的可靠性。因此，求待定参数值实际上就是如何对多于待定参数数目的方程联合求解问题。

(2) 根据方程(1-12)，作 x - y 图，由直线的斜率和截距可以得到 a 和 b 值。这种作直线求参数值的方法的特点是既简便又直观。虽然这种方法给出的结果的准确度不高，但一般能满足化学动力学对参数可靠性的要求，因而这种方法是常用的。当然，欲得到更可靠的参数值，应采用回归法。再者，在化学动力学中，有时出现这样一种情况：同一套实验数据可以用几种不同形式的直线方程来近似描写。这时，为了在这些方程中选择最佳的一个，必须借助于回归法，因为在这种场合下作图法是无能为力的（具体例子请参看第四章 § 4-4 中实例）。

如上指出，由于存在观察误差，将观察点 (x_i, y_i) 代入方程(1-12)中时，方程两边的值一般是不相等的。其差 $y_i - (a + bx)$

^① 实际上，在化学动力学数据处理中，一元线性方程或可化为一元线性的方程是大量遇到的。

称为残差。它表征观察的 y_i 值与回归直线的偏离程度。假设观察点 (x_i, y_i) 有 n 个($n > 2$),那么,根据最小二乘法原理,当参数 a 和 b 为最佳值时,全部观察点的残差平方之和应为最小,即

$$Q = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = \text{最小} \quad (1-13)$$

Q 称为目标函数(objective function)。据此,参数 a 和 b 必须同时满足下列两个方程

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)] = 0 \quad (1-14a)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]x_i = 0 \quad (1-14b)$$

解联立方程(1-14),即可求算 a 和 b 的最佳值

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (1-15a)$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n}(\sum x_i)(\sum y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum x_i)^2} \quad (1-15b)$$

其中 \bar{x} 和 \bar{y} 分别为 x 和 y 的平均值,即

$$\bar{x} = \left(\sum x_i \right) / n \quad (1-16a)$$

$$\bar{y} = \left(\sum y_i \right) / n \quad (1-16b)$$

为评价线性回归的可靠性程度,常用相关系数 γ 来表示

$$\gamma = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\left[\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} \quad (1-17)$$

相关系数的绝对值总是小于1的,即 $0 \leq |\gamma| \leq 1$ 。 $|\gamma|$ 值愈接近于1,回归结果愈可靠;反之, $|\gamma|$ 值愈偏离1,回归结果的可靠