



# 非均相催化反应动力学

杨继涛 编著



石油工业出版社

# 非均相催化反应动力学

杨继涛 编著



石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书从催化作用的基本原理出发,较系统地阐述了催化反应中的吸附作用、反应动力学模型的建立以及非均相催化反应中的物理传递过程,讨论了非均相催化反应动力学的研究方法和实验装置,还介绍了有关催化剂的性质、制备与筛选的基本知识和催化剂的失活现象及失活动力学。

本书可供高等学校石化及化工专业的本、专科学生与研究生学习、参考,也可供从事炼油与石油化工生产及科研的科技工作者使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

非均相催化反应动力学/杨继涛编著.

北京:石油工业出版社,1999.9

ISBN 7-5021-2678-3

I. 非…

II. 杨…

III. 催化-非均相反应-动力学

IV. O643.32

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第31463号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

\*

850×1168毫米 32开本 6.875印张 176千字 印1—600

1999年9月北京第1版 1999年9月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-2678-3/TE·2131

定价:9.00元

# 目 录

<b>第一章 序论</b> .....	( 1 )
1.1 非均相催化反应动力学的研究对象及研究意义 ...	( 1 )
1.2 催化反应的一般特征及分类 .....	( 3 )
1.2.1 催化反应的一般特征 .....	( 4 )
1.2.2 催化反应的分类 .....	( 6 )
1.3 非均相催化反应的基本步骤及速率控制步骤的概念 .....	( 9 )
1.3.1 非均相催化反应的基本步骤 .....	( 9 )
1.3.2 非均相催化反应中速率控制步骤的概念 .....	( 9 )
1.3.3 速率控制步骤的判定及其意义 .....	( 11 )
<b>第二章 催化剂的组成与制备</b> .....	( 15 )
2.1 催化剂的分类及工业使用要求 .....	( 15 )
2.1.1 催化剂的分类 .....	( 15 )
2.1.2 工业催化剂的使用要求 .....	( 16 )
2.1.3 工业催化剂的性质和特点 .....	( 21 )
2.2 催化剂的组成及各类组分的功能 .....	( 24 )
2.2.1 主催化剂—活性组分 .....	( 25 )
2.2.2 助催化剂 .....	( 25 )
2.2.3 载体 .....	( 27 )
2.3 催化剂的制备与焙烧 .....	( 30 )
2.3.1 催化剂的制备 .....	( 30 )
2.3.2 催化剂的热处理——焙烧 .....	( 33 )
2.4 催化活性组分的选择 .....	( 34 )
2.4.1 选择的主要标准 .....	( 34 )
2.4.2 反应分析 .....	( 35 )

2.4.3	催化剂研制的基本步骤 .....	( 37 )
<b>第三章</b>	<b>吸附作用</b> .....	( 42 )
3.1	物理吸附与化学吸附 .....	( 42 )
3.1.1	物理吸附 .....	( 43 )
3.1.2	化学吸附 .....	( 43 )
3.1.3	物理吸附与化学吸附的鉴别 .....	( 43 )
3.2	吸附位能曲线 .....	( 44 )
3.2.1	物理吸附位能曲线 .....	( 45 )
3.2.2	化学吸附位能曲线 .....	( 46 )
3.2.3	两种吸附位能曲线的结合——先发生物理吸附， 再进行解离及化学吸附 .....	( 46 )
3.3	化学吸附热 .....	( 47 )
3.3.1	化学吸附热与催化活性的关系 .....	( 47 )
3.3.2	积分吸附热与微分吸附热 .....	( 51 )
3.3.3	微分吸附热、吸附活化能与覆盖率的关系 .....	( 52 )
3.4	吸附等温方程式 .....	( 54 )
3.4.1	Langmuir 吸附等温方程式 .....	( 55 )
3.4.2	Temkin 吸附等温方程式 .....	( 61 )
3.4.3	Freundlich 吸附等温方程式 .....	( 62 )
3.4.4	BET 方程——多分子层吸附理论 .....	( 63 )
3.5	吸附动力学 .....	( 64 )
3.5.1	吸附与脱附速率的基本方程 .....	( 64 )
3.5.2	理想吸附表面的吸附与脱附速率方程 .....	( 66 )
3.5.3	真实吸附表面的吸附与脱附速率方程 .....	( 67 )
<b>第四章</b>	<b>非均相催化反应的动力学模型</b> .....	( 71 )
4.1	催化反应动力学的基本处理方法 .....	( 71 )
4.1.1	表面质量作用定律 .....	( 71 )
4.1.2	平衡浓度法 .....	( 72 )
4.1.3	稳态浓度法 .....	( 73 )
4.2	理想吸附表面上的催化反应速率方程 .....	( 74 )

4.2.1	表面反应为控制步骤的反应速率方程	( 75 )
4.2.2	反应物的吸附为控制步骤的速率方程	( 85 )
4.2.3	产物的脱附为控制步骤的速率方程	( 91 )
4.2.4	无控制步骤时的速率方程	( 92 )
4.3	真实吸附表面上的催化反应速率方程	( 97 )
4.3.1	表面反应为控制步骤的速率方程	( 97 )
4.3.2	反应物的吸附为控制步骤的速率方程	( 99 )
4.3.3	产物的脱附为控制步骤的速率方程	( 101 )
4.4	非均相催化反应中的幂式速率方程	( 104 )
4.4.1	反应物 A 的吸附为速率控制步骤	( 105 )
4.4.2	产物 B 的脱附为速率控制步骤	( 106 )
4.4.3	表面反应为速率控制步骤	( 107 )
<b>第五章</b>	<b>非均相催化反应中的物理传递过程</b>	<b>( 108 )</b>
5.1	非均相催化反应中的相间传递过程	( 109 )
5.1.1	宏观速率方程	( 109 )
5.1.2	外扩散过程的传递速率与传递速率系数	( 112 )
5.1.3	流体与催化剂颗粒外表面的温度差与浓度差	( 117 )
5.1.4	外扩散对非均相催化反应过程的影响	( 118 )
5.2	催化剂粒内微孔中的传递过程	( 124 )
5.2.1	微孔内的扩散	( 124 )
5.2.2	孔的简化模型、平均孔半径 $\bar{r}$ 及平均孔长 $\bar{L}$	( 127 )
5.2.3	单圆柱形孔中的反应速率	( 129 )
5.2.4	球形颗粒催化剂中的反应速率	( 139 )
5.3	内扩散对催化剂选择性的影响	( 142 )
5.3.1	两个独立的并存反应	( 142 )
5.3.2	同一反应物的平行反应	( 144 )
5.3.3	连续反应	( 145 )
5.4	内扩散对反应动力学参数的影响	( 148 )

5.4.1	内扩散对反应级数的影响 .....	(148)
5.4.2	对于反应速率常数的影响 .....	(148)
5.4.3	内扩散对于活化能的影响 .....	(149)

## 第六章 非均相催化反应动力学的研究方法和实验装置

	.....	(153)
6.1	流动体系催化反应器反应速率的基本表达式 .....	(153)
6.1.1	连续进料搅拌槽式反应器的速率表达式 .....	(153)
6.1.2	柱塞流管式反应器 (PFR) 的速率表达式 ..	(154)
6.2	外扩散与内扩散的排除 .....	(156)
6.2.1	外扩散阻力的实验考察及排除 .....	(156)
6.2.2	内扩散阻力的实验考察与排除 .....	(158)
6.3	各类实验室反应器 .....	(159)
6.3.1	固定床积分反应器 .....	(159)
6.3.2	固定床微分反应器 .....	(161)
6.3.3	外循环流动反应器 .....	(162)
6.3.4	内循环流动反应器 .....	(164)
6.3.5	转篮式反应器 .....	(165)
6.3.6	移动床反应器 .....	(166)
6.4	动力学实验的数据处理与参数估值 .....	(166)
6.4.1	参数试差法 .....	(167)
6.4.2	假设机理法 .....	(167)
6.4.3	孤立参数法 .....	(168)
6.4.4	速率方程线性化作图法 .....	(169)
6.4.5	线性回归分析 .....	(170)
6.4.6	非线性回归分析 .....	(174)
6.5	几个非均相催化反应体系动力学研究的实例 .....	(175)
6.5.1	光气合成 .....	(175)
6.5.2	乙烯催化加氢 (管式微分反应器) .....	(178)
6.5.3	丁烯催化脱氢制取丁二烯 (积分反应器) ..	(181)
6.5.4	氯乙烯合成 .....	(184)

6.5.5	非均相催化动力学实验数据处理及 动力学模型建立的基本步骤 .....	(194)
<b>第七章</b>	<b>催化剂的失活</b> .....	<b>(196)</b>
7.1	催化剂失活的原因 .....	(196)
7.1.1	中毒引起的失活 .....	(197)
7.1.2	烧结和热失活 (Sintering and Thermal Deactivation) .....	(198)
7.1.3	结焦与堵塞引起的失活 (污染失活) (Coking and Plugging) .....	(199)
7.2	失活动力学方程 .....	(200)
7.2.1	失活速率方程的一般形式 .....	(200)
7.2.2	结焦失活的动力学方程 .....	(202)
7.3	反应机理不同时的失活速率方程 .....	(205)
7.4	两个结焦失活理论及其失活速率方程 .....	(207)
7.4.1	Wojciechowski “运行时间”理论 .....	(207)
7.4.2	Froment 与 Bischoff 的失活函数理论 .....	(209)



## 第一章 序 论

近几十年来，化学工业特别是石油化学工业的发展规模日趋庞大，生产出种类繁多的产品，在国民经济中占据相当重要的地位。所有这些，均与催化剂的研制密切相关。化学工业中最早大规模使用催化剂的合成氨装置，就是典型的气—固相催化反应过程。石油化学工业中，从炼油厂各种油品的炼制（如催化裂化、铂铈重整及加氢异构化等）到各种烃类中间原料的进一步加工（如加氢、脱氢、氧化、脱水及卤化等）几乎无不采用各类催化剂，可以毫不夸张地说，没有催化剂的开发，就没有石油化学工业的发展，一项重大的技术突破，往往都是由于一种新型催化剂研制成功的结果。根据目前的统计，化学工业中约有 80% 以上的工艺过程涉及催化反应。

### 1.1 非均相催化反应动力学的 研究对象及研究意义

对于一个给定的化学反应，包括非均相催化反应，不外乎需要考察两个方面的问题：第一，该反应能否发生？如果能够自发进行，其最终的限度，即反应的平衡产率是多少？第二，该反应朝着平衡进行时的反应速率如何？对于第一个问题，需由热力学来解决；对于第二个问题则要用化学动力学来解决。

非均相催化动力学的研究内容如下：

(1) 考察非均相催化反应的速率规律，建立非均相催化反应的速率与反应条件（如反应物的浓度、温度及压力等）之间的经验关系，给出定量的函数关系式。

(2) 阐明非均相催化反应的机理，即揭示一个复杂的非均相

催化过程中，某一化学物种是经由哪些基元反应步骤生成另外的化学物种；这些基元步骤之间彼此如何联系，存在着哪些中间化学物种；确定反应机理的图式及相应的数学模型，并用实验数据予以验证。

(3) 利用动力学的研究结果和近代物质结构理论，分析化合物结构与其反应能力之间关系，建立非均相催化反应体系的动力学特征参数与其热力学性质及物质结构特征之间的经验及半经验关系。

(4) 从理论上（即从量子化学及统计物理）计算基元反应的速率常数，并对复杂反应给以定量表达，这方面的内容目前仅处于初级阶段。本课程将着重讨论(1)、(2)及(3)中的若干内容。

简言之，非均相催化动力学主要是研究在催化剂存在下，一个化学反应体系的速率与机理的学科。

非均相催化动力学的研究对于化工生产的重要性是十分明显的，其意义可由下述几点加以认识：

(1) 从化学反应速率理论出发，非均相催化动力学将为反应体系提供一个良好的数学模型，此模型可在较宽的范围内反映温度及压力等对反应速率的影响，并具有适当的外延性。这一反应模型与特定反应器的传质、传热等规律相结合，即构成了反应器模型，在电子计算机的帮助下，为反应器设计提供相当可靠的基础。显然，反应动力学模型是反应器模型的核心。

(2) 非均相催化反应的动力学研究是表征催化剂性能的重要方法。催化剂作为一种材料，一个关键问题是寻找关联其结构与性能之间的规律性，这就要求对其性能进行正确的和定量的描述。如果不研究催化动力学的若干基本规律，则可能连催化剂性能（例如活性）的实验室评价也无法取得。通过反应动力学的研究，获得催化剂的动力学特征，如反应活化能、速率控制步骤及反应历程等，则是对催化剂性能更为深入及全面的表征。

(3) 通过非均相催化动力学的研究，认识在催化剂上发生的主、副反应的动力学特征，对于催化剂的改进和潜力的发挥都是

十分必要的。有时，由于反应条件欠妥或反应器选择不当，往往会埋没一个好的催化剂；而一个性能不甚完善的新催化剂，如果获知其反应的机理，也就可以对其薄弱环节进行分析，进而易于找出改进的门径。

总之，为在石油化工生产中充分发挥催化剂的效益，改进催化剂的性能，积累性能与结构间规律性的信息，发展催化理论，非均相催化反应动力学的研究具有十分重要的意义。

### 1.2 催化反应的一般特征及分类

19世纪中期，当人们开始积累化学动力学的资料时，就已经发现：许多化学反应的速率，由于一种其本身在反应过程中并不发生变化的物质的存在而受到影响。1836年 Berzelius 评述了这些资料，并得出如下结论：“这是一种催化力 (Catalytic Force) 在起作用”。后来，虽然催化力这一概念被弃置，但是，用以描述所有这一类过程的术语“催化 (Catalysis)”却保留下来。

一个化学反应，由于某种物质的存在，使反应速率发生改变，而这种物质在反应前后，化学组成并无变化，此种物质即称为“催化剂 (Catalyst)”，此种反应称为“催化反应”。由于催化剂的存在而改变反应速率的现象称为“催化作用”。

催化剂一词的概念是明确的，但要对其下一确切定义却并非易事。通常的说法是：催化剂是能够改变化学反应速率而并不参加到反应最终产物中去的任何物质。不过对此定义，尚需作如下补充：首先，催化剂中的化学组分可以是一种物质，也可以是由数种物质组成的一个体系，有些甚至是一个相当复杂的体系。目前石油化工中使用的催化剂，大多数是由若干个组分构成的。其次，催化剂对于反应体系的影响包含两个方面的作用，一是加速反应过程；另一是使反应定向进行，即具有选择性。最后，催化剂不能无限期使用，而是具有一定的寿命。这是因为在催化反应

过程中，存在着派生反应（通常其速率较慢），使催化剂在组成及结构上发生某种变化，从而使其活性及选择性下降，以至逐步丧失。

### 1.2.1 催化反应的一般特征

(1) 催化剂具有活性，活性的大小主要表现在加速化学反应的程度上。在许多情况下，因为催化剂的加入，使反应成百上千倍的加速。例如  $H_2$  与  $O_2$  在室温下几乎不进行反应。如果一旦加入铂催化剂后，反应即可迅速发生。

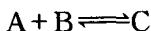
催化剂能够加速反应的根本原因在于改变了反应机理，提供了一条生成产物的新路径。此路径所需的活化能小于无催化剂时反应的活化能，对于大多数反应进行比较即可发现这一点。

非催化反应活化能 (kJ/mol): 126~189。

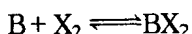
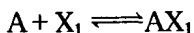
催化反应活化能 (kJ/mol): 67~126。

(2) 在催化反应的一个反应循环中，至少有一种反应物与催化剂的活性中心结合，之后，生成产物，并将活性中心游离出来。在另一个循环中，游离出的活性中心，重新与反应物结合……。

例如，对于下述总包反应



经由两个活性中心（亦称活性位） $X_1$  及  $X_2$ ，与反应物 A 及 B 形成活化络合物。如果在生成产物 C 之后， $X_1$  及  $X_2$  得以再生，那么反应确系催化反应。通常，反应过程可被描述为：



反应物与催化剂之间发生化合或络合，乃是阐明催化反应过程的一个公认的基点。

(3) 相当少的催化剂即可使大量的反应物转化为产物。例如，浓度为  $10^{-9}$  mol/L 的铜离子即可明显地增加氧对硫化钠的氧化速率。但是，这并不意味着催化剂的浓度不重要。在均相催

化反应中，速率与催化剂浓度间往往存在正比关系，而在包括固相的催化反应中并不经常存在这样一种简单的比例关系。

(4) 催化剂不能改变反应体系最终的平衡状态。只能缩短到达平衡状态的时间。热力学表明，在恒温恒压下自发反应的推动力为体系自由焓的变化  $\Delta G$ ，催化剂在反应前后不发生变化，因而，其存在与否并不改变反应体系的始、终状态，故  $\Delta G$  亦不发生变化。对于在热力学上不可能发生的反应，催化剂的存在也无法促使其进行。所以对于作为研究对象的一个反应体系，首先应当进行热力学核算，确定其自发进行的可能性，然后，再寻找加速反应的催化剂，否则将造成人力、物力的浪费。

(5) 催化剂对于反应体系正、逆两个方向的反应均有同样程度的影响。由于平衡常数  $K$  等于正、逆反应速率常数之比。

$$K = k_1/k_{-1}$$

既然催化剂不能影响平衡常数  $K$ ，仅能改变  $k_1$  及  $k_{-1}$ ，那么，为保持  $K$  值恒定， $k_1$  与  $k_{-1}$  的变化程度应当是相同的。这一结论具有实际意义，它说明能够加速正反应的催化剂，必定也是加速逆反应的催化剂。例如，促进氨分解为氢与氮的催化剂必定是合成氨的优良催化剂，这就启迪我们无需在困难的高压条件下寻找合成氨催化剂，可以在常压通过氨分解的催化研究来寻求合成氨催化剂。

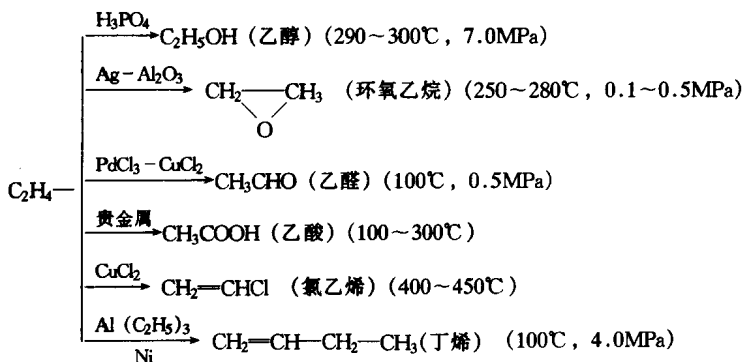
(6) 催化剂不改变体系的反应热。因为体系的反应热亦由其始、终状态决定，反应体系的始、终状态不变，其反应热亦不改变。一些反应无催化剂存在时，往往需在高温下测定反应热，否则反应速率过低，使反应热的测定难以进行。当有适宜的催化剂时，则可在接近常温下进行测定，这显然比高温下测定有利。例如，对于乙烯加氢的反应热，用燃烧热求得的计算值为  $137.1\text{kJ/mol}$ ，用催化剂在  $355\text{K}$  下测出的反应热为  $136.3\text{kJ/mol}$ ，二者相当吻合。

(7) 催化剂能够从根本上改变反应的选择性。在催化作用中，有关选择性一词实际上包含两种涵意：其一是同一催化剂对

于不同的化学反应具有不同的催化活性，对于某个反应为良好的催化剂，但对另一反应则可能完全没有活性；其二是同样的反应物，在不同的催化剂存在下，可以按照完全不同的反应机理，获得完全不同的产品。

通常催化反应是由一系列平行和（或）连续发生的中间步骤所组成。催化剂可以使平行反应中的某一个方向或连续反应中生成某一中间产物的反应速率显著加快，这亦是催化剂选择性的表现方式。

以下列出乙烯在不同催化剂的作用下，可以实现的各种催化转化：



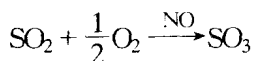
选择性的实际意义是不言而喻的，但是，在目前催化作用的认识水平上，还不能确切地从理论上预测某种催化剂是否完全适应于某一种化学反应，主要还是通过实验进行筛选。

### 1.2.2 催化反应的分类

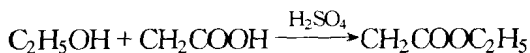
催化反应的种类和催化剂的数量日趋增多，如何依据事物内部的主要矛盾，对它们作分类学上的研究是十分必要的，因为这将促进人们认识的深化，探索不同事物的共性和差异，掌握事物的客观运动规律。目前，对催化反应从不同角度，大致有下列几种分类方法：

(1) 按照催化反应系统相的均一性进行分类，可分为均相催化反应和非均相催化反应。均相催化反应系指反应物与催化剂处

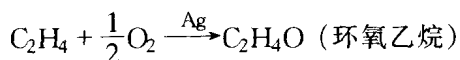
于同一相态，例如，



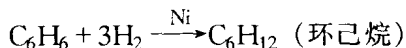
反应物  $\text{SO}_2$  及  $\text{O}_2$  与催化剂  $\text{NO}$  均为气相；又如，



反应物乙醇及乙酸与催化剂硫酸均为液相。对于非均相反应，催化剂与反应物则处于不同的相态，例如，



这是一个气固相催化反应，又如，



系气—液—固催化反应。

这种分类方法对于反应系统中宏观动力学因素的考虑及工艺流程的组织是有意义的。在均相反应中催化剂与反应物是分子间接触，一般情况下，质量传递过程在动力学上不占重要地位。但在非均相催化反应中，涉及反应物从流相（气、液相）向固体催化剂表面的传递，在很多场合均需考虑传质阻力对动力学的影响，因此，在催化反应器及催化剂设计上就与均相催化反应系统有不同的要求。

(2) 按反应单元进行分类：

这种分类是按照化学反应的类型予以区分的，表 1-1 列出了各单元反应中采用的催化剂的主要活性组分。

(3) 按反应机理分类：

对于催化反应机理的深入了解，将增加人们利用催化作用的能力，包括选择和制造催化剂以及对催化反应系统予以控制的能力。如何从反应机理来分类，看法尚不一致。下面我们将提出一种较为普遍采用的分类方法：

① 酸碱型催化反应：

酸碱型催化反应的机理是在反应物与催化剂之间，因电子对

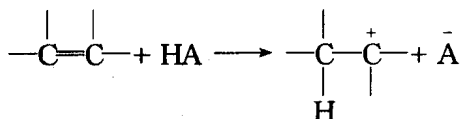
## 非均相催化反应动力学

**表 1-1 各类催化反应单元中所用催化剂的主要活性组分**

反应单元	催 化 剂
加氢	Ni, Pd, Cu, NiO, MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>
脱氢	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd, Ni
氧化	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , CuO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ag, Pd, Pt
羧基化	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , Ni(CO) <sub>4</sub> , Fe(CO) <sub>5</sub> , PdCl <sub>2</sub> , PPh <sub>3</sub> <sup>①</sup>
水合	WO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HgSO <sub>4</sub> , ZnO, 离子交换树脂
聚合	O <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> -Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
卤化	AlCl <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , CuCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
裂解	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> -MgO, 活性白土
烷基化及异构化	AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

① φ 系苯基。

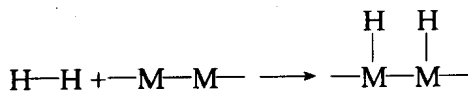
的接受而配位或电荷密度分布的变化而发生强烈的极化，从而形成表面活性物种，例如，



此类反应的催化剂的例子为酸、碱及盐，催化反应如水合、催化裂解等。

### ② 氧化还原型催化反应：

此类催化反应的机理是催化剂与反应物分子间发生单个电子的转移，从而形成活性物种。如，



过渡金属及其氧化物、硫化物、有机络合物是氧化还原型催化反应的催化剂，加氢反应及氧化反应属于这类催化反应。



## 1.3 非均相催化反应的基本步骤及 速率控制步骤的概念

### 1.3.1 非均相催化反应的基本步骤

一个非均相催化反应是由若干个基本步骤所组成，对于采用固体催化剂的气—固相或液—固相催化反应，通常经历以下步骤：

(1) 通过流体边界层的质量传递。反应物从流相主体扩散到催化剂的外表面，此时，主要克服固体表面的“膜阻”，此即外扩散过程。

(2) 催化剂孔内扩散。反应物自催化剂外表面向微孔内部扩散，即内扩散过程。

(3) 化学吸附。反应物在催化剂表面上进行化学吸附的过程。

(4) 被吸附的反应物在固体表面进行反应，转化为反应产物，即表面反应过程。

(5) 产物从催化剂表面的脱附过程。

(6) 脱附后的产物分子从催化剂微孔向催化剂外表面扩散，即内扩散过程。

(7) 通过流体边界层返回流相主体的质量传递。产物分子从催化剂外表面扩散至流相主体并被流相带走，即外扩散过程。

### 1.3.2 非均相催化反应中速率控制步骤的概念

上述非均相催化反应的七个步骤可以归纳为两类：(1)、(2)、(6)及(7)步均为涉及扩散的物理传递过程，其中包括外扩散[(1)、(7)步]及内扩散[(2)、(6)步]。中间(3)、(4)、(5)三步，即吸附、表面反应和脱附均为涉及化学键变化的化学过程，故称为表面反应过程或化学动力学过程。

在非均相催化反应的进行过程中，就这七个步骤的速率而言，不外有以下两种情况：

(1) 在顺序发生的七个步骤中，由于各步骤的阻力不同，其速率相差悬殊，如果其中某一步骤的速率与其他各步相比，慢得