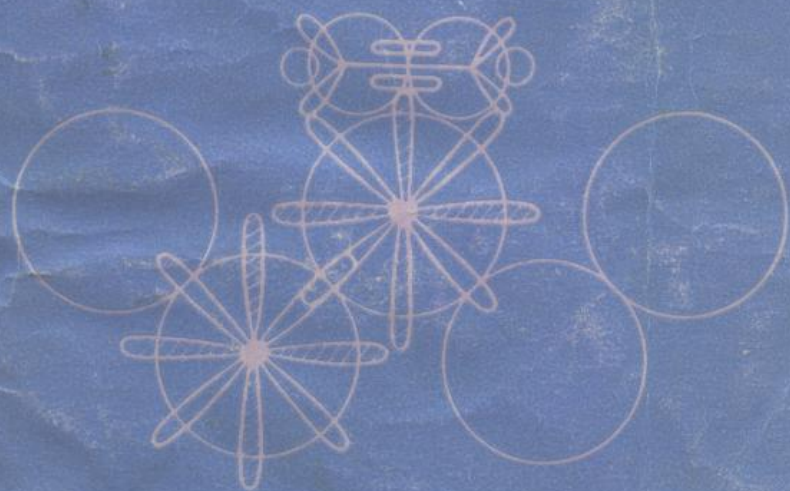


[日] 田丸谦二 著

动态多相催化



上海科学技术出版社

动态多相催化

田丸谦二 著
朱传征 王成林 译
吴越 校

上海科学技术出版社

内 容 提 要

动态多相催化是多相催化中较新的领域,本文着重论述动态研究方法,并结合实例介绍现代物理实验技术在研究催化剂表面性质及吸附种动态行为方面的应用。论述简明、通俗、深入浅出、有实用意义,主要内容为(1)反应速率的一般规则和反应机理的阐述;(2)研究固体表面和化学吸附的一些现代实验方法;(3)固体表面上的催化反应动力学;(4)借助动态处理对典型催化反应机理的解释。

本书可作为高等院校化学专业师生以及从事催化研究工作的广大科技人员参考。

动 态 多 相 催 化

田 丸 谦 二 著

朱传征 王成林 译

吴 越 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 浙江嘉兴印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张4.625 字数93,000

1982年9月第1版 1982年9月第1次印刷

印数 1—6,000

书号: 13119·1016 定价: (科五) 0.54 元

译者的话

化学动态学作为现代化学的一个新的分支学科,近年来已有很大发展。它主要研究分子在化学反应过程中出现的不稳定“动态”结构,以及发生化学转化的微观步骤,包括微观反应动力学和化学反应机理两个方面。显然,化学动态学对于深入了解化学反应的本质和阐明化学反应的详细过程具有重要意义。

动态多相催化是化学动态学的一个重要方面,本书作者K. 塔玛鲁(田丸谦二)教授从事这方面工作多年,造诣很深。书中引用大量图表和实例,对一些多相催化反应的机理叙述得较为清晰。该书还对催化研究中的现代物理实验方法作了简明的介绍,并着重说明如何利用这些实验方法所得到的大量有关催化剂表面状态的信息来解释催化反应机理,反映了催化学科的近代发展。本书可以看作是这方面文献资料的综述,也是作者在这方面多年工作的总结,在教学和科研方面很有参考价值。鉴于我国目前这方面的书籍出版很少,我们冒昧地将本书推荐给读者,望能起抛砖引玉的作用。

由于我们水平有限,时间又较仓促,译文中错误与不当之处在所难免,恳请同志们批评指正。对原文中明显的印刷错误已在译文中直接改正,不再另加说明。

承蒙中国科学院长春应用化学研究所副所长吴越同志热情鼓励和帮助,并在百忙之中校阅了译文,在此谨表谢意。

译者 一九八一年十月

前 言

催化是各种生物反应，诸如酶过程和光合作用的主要特征，在人们日常生活中极为重要。大多数化工产品是经过催化制造的，此外，现在我们面临的许多困难问题，象能源、自然资源以及污染都是可以通过催化来解决问题，催化在污染问题中起着十分重要的作用，它不仅能消除象氮的氧化物、一氧化碳以及硫化物之类的污染物，而且还能改进生产过程的选择性，使之不产生那些不希望有的副产品。

直至廿年前，多相催化领域的主要方法还局限在动力学研究、同位素技术和对各个参与气体的化学吸附测量。反应机理确实可以通过反应的动力学行为反映出来，但正如本书所讨论的那样，单靠动力学方面的知识，通常还不足以确定反应机理。研究化学吸附也不会为总反应发生时所经由的催化历程提供决定性的信息。甚至在廿年前就已经开始研究的红外光谱应用以后，原则上讲，这种情况仍然没有改变。就化学吸附来研究化学吸附，在大多数情况下并不能直接应用于催化，因为只有很少的吸附测定是在反应过程中进行的。即使某些反应物在固体表面上化学吸附，这并不意味着该表面就一定催化这个气体反应。

约在廿年前，作者开始在催化过程进行中测定吸附作用，并在反应条件下和总反应速率一起确定化学吸附种的量、结构以及反应性。在非稳态微扰条件下研究化学吸附的行为可以揭示出与多相催化机理有关的直接信息。而对每个反应气

体分别在催化剂表面上进行吸附测量，并不能对反应期间的化学吸附作出评价。因为化学吸附种之间的相互作用和速率控制步骤的位置对化学吸附和催化剂表面的状态都有显著的影响。

催化是化学动态学的一个分支，催化反应可能具有典型链反应的特性，这里催化剂起着链载体的作用。化学动态学研究中的任何进展，一般都可能应用于多相催化，反之亦然。通过研究反应中间体的行为，以解释化学反应机理，原则上应该类似于催化中研究化学吸附种行为的问题。

在本书中，作者试图对化学反应，特别是多相催化的动态方面的问题作出说明。同时也试图强调动态方法在更深入了解多相催化的本质方面所具有的重要性。因此，本书不包括多相催化所有的方面，而且作者力求限于叙述那些实验上已证实了的现象，避免推测。

近来，用于研究表面反应、化学吸附和催化作用的许多种新工具已发展起来，而今后还将出现更为有效的工具。因而，如何使用这些新工具的问题变得越来越重要。动态行为，譬如象多相催化作用，应该以动态方式来加以研究。一场足球赛的振奋情景是不能通过检查球和每个运动员的素质分析出来的。生物体系就是动态体系，生命本身是以它的动态行为为特征的，整个世界也是这样。

在第一章里阐述反应速率的一般规则以及化学反应机理，通常是把多相催化作为动态学的一个分支来处理的。第二章介绍研究固体表面和化学吸附种的一些典型的现代工具。第三章论述在固体表面上的催化反应动力学。利用光谱技术在反应条件下对吸附种作动态处理则在第四章中加以说明。

我愿意向我的同事们表示真诚的感谢,尤其是 T. Onishi 教授在我们对催化作用进行动态研究时给予的协作。我还要向新西兰 N. Z. 肥料生产研究协会的 A. O. Herd 博士在本书准备过程中给予的支持和建议表示感谢。没有他的帮助,本书是不会出版的。

田丸谦二 (Kenzi Tamaru) 1977 年 2 月

引 论

把氢和氧两种气体在室温下混合，尽管这种混合物在热力学上很不稳定，但它们并不发生反应。当把 NO 与 O₂ 混合时，虽然这个反应的自由能降低远不及氢和氧反应的大，但却能立刻反应生成 NO₂。

$$\Delta G_{298K}^{\circ}$$



这个例子强调，不应把那些于平衡条件下，用来确定反应进行得“多远”的热力学量与那些用来确定反应发生得“多快”的动力学参数混为一谈。

我们对简单分子已相当熟悉，但它们之间进行反应的本质却很复杂，还远远没弄清楚。即使对于分子的性质已了解得相当详细，而这些性质也还是不足以说明它们反应性上的差别，因为反应性与动力学参数有关，需用动态测量才能解释。

“催化是一种速率现象”，要阐明催化机理，同样也必须使用动态技术。因为象 H₂ 和 O₂ 反应这种情况，从静态研究能解释的并不是真实的机理。

固体表面上催化部位在工作条件下的性质与洁净表面的性质通常是不一样的。在反应条件下，一些反应物、产物、中间体或其它别的物种常常吸附在表面上，因而对反应部位的性质有相当的影响。吸附种的本质和数量通常都会影响表面

的吸附热和电子的受授性(即功函数)。在某些情况下,例如在合金催化中,表面上的催化剂组成不仅与本体中的不同,而且还能因化学吸附而发生改变。

当吸附种在反应过程中发生变化时,催化剂表面的性质也相应地改变。例如,当氢和氧在铜催化剂上反应时,该催化反应的发生,可能是由于铜的反复氧化和相继的还原作用。在反应中,该表面可以是氧化铜、氢氧化物,也可以是由化学吸附氧或氢氧化物部分覆盖的铜表面,而所有这些表面都与洁净的铜表面明显地不同。在这种情况下,在超高真空条件下研究洁净铜表面的功函数,这对催化反应机理可以说几乎是毫不相关。

在反应过程中催化剂表面的吸附程度,不能从各别测定反应物和产物的吸附予以估计。吸附的本质和吸附的程度不仅取决于表面种之间的相互作用(例如形成表面络合物),而且还和速率控制步骤的位置有关,因为反应中间体的化学位主要是由它决定的。当活性的化学吸附种通过反应而除去的速率大于脱附速率时,吸附平衡是决不会建立起来的。

氮于 400°C 在过渡金属催化剂上的分解,是一个对反应体系具有表征性的例子。这个体系在第三章中我们将更详细地予以研究。如果氮的脱附是速率控制步骤,那么在反应过程中化学吸附氮的化学位相当于氮气压力 5×10^{17} 大气压,尽管氮和氢的压力分别是 1×10^{-5} 托和 1×10^{-7} 托。

正如我在 1958 年首次指出的那样,在这种情况下,显然应该在催化剂的工作状态下来研究表面性质。把从洁净表面上推导或测得的任何一个量引伸到催化工作条件下,这常常是没有意义的。在反应条件下,表面种的吸附量及其本质、结构、反应性等必须与总反应速率相比。某种吸附种的存在

并不能保证它就是总反应所经过的反应中间体，最丰富的吸附种也不是与反应中间体有必然联系，每种吸附种在反应条件下的行为，尤其是对它们的浓度测量应该与反应机理相关联。

只有这种对表面种的动态处理才能把真实的反应机理按反应途径进行解释，组成总反应途径的每个基元步骤或简单步骤的速率和催化部位在工作状态下的性质相关联。

我们在讨论催化活性和催化部位性质两者之间的关系，并进而“设计催化剂”时，宁可根据这些实验结果，切不可把对催化“黑箱”进料、出料的观察作为依据，也不能把没有反应物时催化剂的令人迷惑的性质作为依据。

要达到既阐明催化反应如何进行，又说明催化作用为什么发生的目的，通过在反应条件下对吸附种的动态处理可能是一种根本的途径。

近来，已有许多新的物理技术问世，诸如低能电子衍射，紫外和 X-光区的光电子能谱，俄歇(Auger)电子能谱，离子中和能谱，以及富立叶变换红外光谱等。这些新技术正为取得被研究表面的广泛信息，比如表面原子的排列，元素的定性和定量分析，表面电子轨道的能级图和本征等提供渠道。下一个要解决的问题是最有效地利用这些新技术来解释催化机理。通过化学吸附本身来研究化学吸附，不能直接阐明多相催化机理。犹如研究氧分子的性质不能使 H_2 和 O_2 反应机理得到阐明一样，动态行为应该以动态方式来研究。

目 录

前 言

引 论

第一章 反应速率的一般规则和化学反应机理	1
1.1 总反应速率和正、逆反应速率	1
1.2 速率方程	5
1.3 总反应、基元反应和速率控制步骤	8
1.4 化学反应的速率方程、反应中间体和动力学结构	19
1.5 催化与链反应	22
1.6 反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ 的动力学研究	25
参考文献	32
第二章 吸附	33
2.1 物理吸附和化学吸附	33
2.2 洁净表面的制备	35
2.3 场发射显微术(FEM)和场离子显微术(FIM)	37
2.4 低能电子衍射(LEED)	41
2.5 电子能谱技术	42
2.6 分光光度法	50
2.7 核磁共振(NMR)和顺磁共振(ESR)技术	52
2.8 研究吸附的其它技术	55
2.9 吸附剂与吸附质之间键的本质	57
2.10 吸附等温线	60
参考文献	66
附录	68
第三章 固体表面上的催化反应动力学: 它们的说明和对反应	

机理的解释	69
3.1 Langmuir 速率定律	69
3.2 氢化锆的催化分解	77
3.3 氨在钨表面上分解	85
参考文献	91
第四章 应用光谱技术对反应条件下的吸附种进行动态处理	93
4.1 红外吸收光谱和若干多相催化机理的解释	93
4.2 在氧化锌上的 H_2 - D_2 交换反应	96
4.3 烯烃在氧化锌上的异构和加氢	100
4.4 甲酸的催化分解	113
4.5 在氧化锌和氧化镁上的水煤气变换反应	118
4.6 甲醇在氧化锌上的分解	121
4.7 一氧化碳在钨上的催化氧化	126
参考文献	131

第一章

反应速率的一般规则和化学反应机理

1.1 总反应速率和正、逆反应速率

当氮和氢的混合物(体积比为 1:3)于 200°C 引入装有催化剂闭合的循环系统, 比如双助铁催化剂(含少量 K_2O 和 Al_2O_3 的 Fe), 即缓慢地生成氨。



生成氨的量随时间而增加, 而生成氨的速率则因反应的进行而下降。如图 1.1 下部曲线所示。

化学计量的氮和氢混合物不能完全转化为氨, 但可趋近于一个平衡值。例如, 当总压为一个大气压时, 气相在平衡时含 15.3% NH_3 。

按类似的方式, 若把氨引入系统, 它将分解为氮和氢。如图 1.1 上部曲线所示。在总压力相同的条件下, 氨分解反应

将表示出与合成反应相同的气相平衡组成。换言之, 只要该系统最后的总压力是相同的, 反应(1-1-1)是向着同一个气相组成方向进行, 不管起始组成是纯氨, 还是氮和氢化学计量混合物。一旦达到平衡组成, 只要温度和压力保持恒定, 则化学

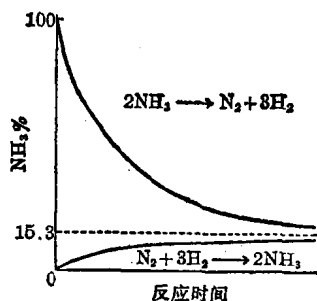


图 1.1 氨的分解与合成, 在 1 个大气压下, 于 200°C, 它们趋近于一个平衡值

组成也保持不变。

表 1.1 给出了 $N_2-H_2-NH_3$ 体系, 于 1 和 200 大气压下, 在 200°C、400°C、600°C 时的平衡组成。

表 1.1 由化学计量的氢和氮混合物生成氨的平衡组成 (体积 %)

温 度 (°C)	压 力	
	1 (大气压)	200 (大气压)
200	15.3%	85.8%
400	0.44	36.3
600	0.049	8.25

温度越低, 压力越高则形成的氨越多, 这与热力学对合成氨反应所作的预测是一致的。

尽管 $N_2-H_2-NH_3$ 体系平衡混合物的化学组成在催化剂上并不随时间而改变, 但这并不说明没有反应在进行。如果以 $^{15}N-^{15}N$ 置换平衡混合物中的 $^{14}N-^{14}N$, 则平衡的动态本质就会显示出来。如忽略动力学同位素效应, 那么平衡混合物的化学组成虽保持不变, 但最初只存在于氮分子中的同位素 ^{15}N 已交换进入氨分子中, 而同样数量的 ^{14}N 相应地交换进入氮分子中。这种交换直到 ^{15}N 在氨和氮之间完全混合时为止。

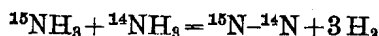
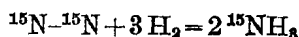
在平衡混合物中同位素混合, 清楚地说明了由 $^{15}N-^{15}N$ 和 H_2 合成 $^{15}NH_3$, 也就是说氨合成(正反应)以及氨分解(逆反应)产生氮和氢都在进行。因为化学组成不变, 所以两个反应的速率必然是相等的。换言之, 在平衡时正反应速率 (V_+) 和逆反应速率 (V_-) 是相等的, 并可由同位素混合的速率得到。

当混合完成时,下面过程都处于平衡,体系的组成将有表 1.2 所示。

表 1.2 氮和氨中的同位素比随时间的变化^a

时 间	NH ₃ (15.3%)		N ₂ (21.2%)		
$t=0$	¹⁴ NH ₃	¹⁵ NH ₃	¹⁵ N- ¹⁵ N	¹⁵ N- ¹⁴ N	¹⁴ N- ¹⁴ N
	100%	0%	100%	0%	0%
$t=\infty$	100X	100Y	100X ²	200XY	100Y ²

a. $X=15.3/(21.2 \times 2 + 15.3)$, $Y=21.2 \times 2/(21.2 \times 2 + 15.3)$ 。



因为平衡组成(1个大气压, 200°C)是 21.2% N₂、63.5% H₂ 和 15.3% NH₃, 氮原子为 ¹⁵N 的分数是 $21.2 \times 2 / (21.2 \times 2 + 15.3)$ 。当同位素混合达到平衡时, 氮原子为 ¹⁵N 的几率与它所在的分子种(氮或氨)无关。因此, ¹⁴NH₃ 和 ¹⁵NH₃ 在最终组成中的比例是 $15.3:21.2 \times 2$, 并且比值为:

$$^{15}\text{N}-^{15}\text{N}:^{15}\text{N}-^{14}\text{N}:^{14}\text{N}-^{14}\text{N}$$

$$= (21.2 \times 2)^2 : 2 \times 2 \times 15.3 : (15.3)^2$$

通常, 总组成的变化速率(分子/时间)是由正、逆反应速率之差决定的。平衡时, 因为 V_+ 与 V_- 相等, 所以总速率为零。

$$V = V_+ - V_- \quad (1-1-2)$$

在含有 ¹⁵N 和 ¹⁴N 的 N₂-H₂-NH₃ 反应体系中, ¹⁵NH₃ 的

† 当我们从装有 n 个红球和 m 个白球(混合均匀)的盒子里取出两个球时, 那么两个球都是红球的几率是 $(n/(m+n))^2$, 都是白球的几率是 $(m/(m+n))^2$, 一红一白的几率为 $(2nm/(m+n)^2)$ 。

生成速率可由式(1-1-3)决定。

$$d(^{15}\text{NH}_3)/dt = d(aZ^A)/dt = 2(V_+Z^N - V_-Z^A) \quad (1-1-3)$$

式中 Z^A 是 ^{15}N 在氨中的分数, Z^N 是 ^{15}N 在氮中的分数, a 是反应体系中氨的分子数。

V_+Z^N 表示由含 ^{15}N 的氮分子形成 $^{15}\text{NH}_3$ 的速率, 而 V_-Z^A 表示 $^{15}\text{NH}_3$ 的分解速率。式(1-1-3)右边含有系数 2, 这是因为 V_+ 和 V_- 代表单位时间内反应(1-1-1)发生的次数, 而反应(1-1-1)每发生一次, 将形成 2 个氨分子。

当然, 对于非平衡的反应体系, 式(1-1-3)也是有效的。 V 是式(1-1-1)的反应速率, 它与氨的生成速率 da/dt 的一半相当。

$$V = V_+ - V_- = \frac{1}{2}(da/dt) \quad (1-1-2')$$

由式(1-1-2')和(1-1-3)得出下列方程式:

$$\begin{aligned} d(aZ^A)/dt &= a(dZ^A/dt) + Z^A(da/dt) \\ &= 2\left[V_+Z^N - \left(V_+ - \left(\frac{1}{2}\right)(da/dt)\right)Z^A\right] \\ &= 2V_+Z^N - 2V_+Z^A + Z^A(da/dt) \end{aligned}$$

从式两边消去 $Z^A(da/dt)$ 则得

$$\begin{aligned} a(dZ^A/dt) &= 2V_+(Z^N - Z^A) \\ V_+ &= \frac{a(dZ^A/dt)}{2(Z^N - Z^A)} \quad (1-1-4) \end{aligned}$$

由式(1-1-2')得:

$$V_+[1 - (V_-/V_+)] = \frac{1}{2}(da/dt)$$

将式(1-1-4)中 V_+ 代入, 并整理得:

$$\begin{aligned}
 V_+/V_- &= \frac{V_+}{V_+ - \frac{1}{2}(da/dt)} \\
 &= \frac{1}{1 - (1/a)(da/dZ^A)(Z^N - Z^A)} \\
 &= \frac{1}{1 - (d \ln P_A/dZ^A)(Z^N - Z^A)} \quad (1-1-5)
 \end{aligned}$$

这表明, 当时间无限长时 Z^N 变为 Z^A , V_+ 与 V_- 的比值趋近于 1. 式(1-1-5)中氨的压力 P_A 和 Z^A 、 Z^N 都可以在反应过程中连续观测, V 则可在反应体系中通过确定氨的分子数 a 而测得. 因而 V_+ 与 V_- 之差以及它们的比例, 即式(1-1-5)都可以通过实验来确定. 这样, 在各种实验条件下的反应过程中的 V 、 V_+ 和 V_- 也都可以求得了^[1].

1.2 速率方程

正反应速率 V_+ 一般是温度 T 和参与反应的第 i 种物质的压力 P_i 的函数:

$$V_+ = f(T, P_i, \dots) \quad (1-2-1)$$

在许多情况下, 速率可以用质量作用定律的形式来表示:

$$V_+ = k \prod_i P_i^{\alpha_i} \quad (1-2-2)^\dagger$$

式中 k 为速率常数, 它是温度 T 的函数, 而不是压力 P_i 的函数, α_i 是对组分 i 的反应级数.

k 对 T 的依从关系, 通常可由“Arrhenius 式”表示为:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1-2-3)$$

† 催化反应的速率是以 Langmuir 模型为依据的, 正象在后面将要指出的那样, 它包含着这样的表达式, 即在分子和(或)分母中含有代数项, 但在某些情况下它是可以近似化的, 比如在有限的压力范围内可表示为 $bP/(1+bP) \approx (bP)^n$.