

催化原理II

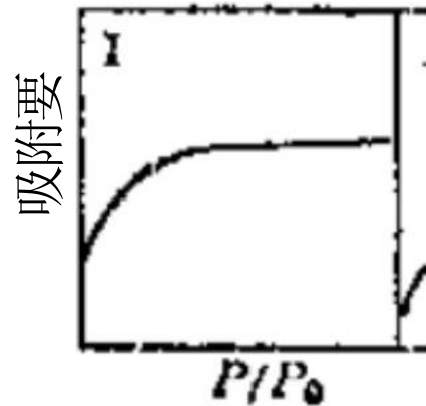
多媒体讲义

第三章气固多相催化反应动力学基础

提问

1.Langmuir方程, Temkin方程和 Freundlich方程分别对应的吸附能量与覆盖度关系如何?

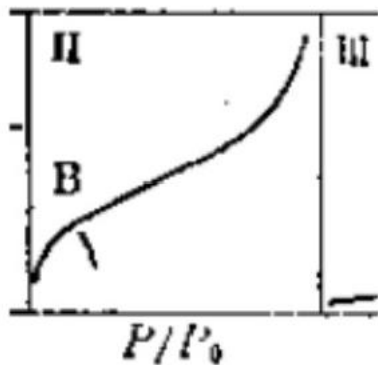
复习



■ I型等温线又叫做Langmuir 等温线，曲线的平台部分早先解释为单分子层吸附达到饱和。

• 这种类型的等温线对非孔性吸附剂极为少见，却对含有甚小孔的一些物质，如某些活性炭，硅胶及沸石等，是很通常的。

• 这些物质，现在一般认为，平台可能对应的是吸附剂的小孔完全被凝聚液充满，而不是单层吸附的饱和

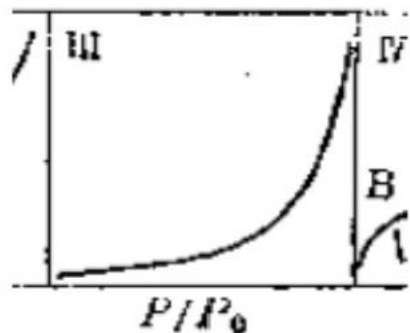


• II型等温线有时称为S型等温线，在低 P/P_0 区都有拐点B相当于单分子层吸附的完成

● 这种类型等温线在吸附孔径大于20nm时常遇到

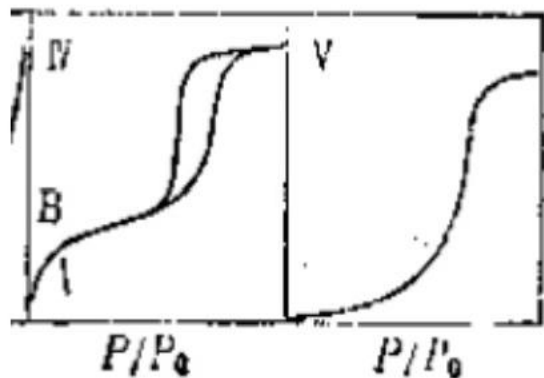
• 在低 P/P_0 区，曲线凸向上或凸向下，反映了吸附质与吸附剂相互作用的强弱

复习



III型等温线，在整个压力范围内凸向下，曲线没有拐点B。此种吸附甚为少见

曲线下凸表明此种吸附所凭借的作用力相当弱。如水在石墨上的吸附即属于此类



IV型等温线的开始部分，即低 P/P_0 区，吸附显著增加，这可能是发生了毛细管凝聚，在这个区内有可能观察到滞后现象，即在脱附时得到的等温线不重合

V型等温线在实际上也比较少见。在较高的 P/P_0 区也存在着毛细管凝聚与滞后

结论：等温线的形状密切的联系着吸附质和吸附剂的本性。对等温线的研究可以获取有关吸附剂和吸附质的信息，比如从II或IV型等温线可以计算固体比表面积。IV型等温线同时具有拐点和滞后环，因而被用于孔分布计算

复 习

1. Langmuir 方程, Temkin 方程和 Freundlich 方程

2. 吸附速率与脱附速率

$$v_c(P) \sqrt{2\pi mkT}$$

或

$$v_c = \frac{4 - [P/(2\pi mkT)]^{1/2}}{f(0)} e^{-B_a/Rr} \quad (2.18)$$

$$V_{de, O} e^{-B_{de}/Rr}$$

或

$$d_{e, \theta} = b' e^{-E_{du}/Rr} f(\theta) \quad (2.19)$$

3. Elovich 方 程

) 吸附能量随覆盖度线性变化

4. 管孝男方程 — →

吸附能量随覆盖度按对数方式变化

第三章气固多相催化反应动力学基础

- 多相催化反应过程
- 表面质量作用定律
- 表面过程动力学方程
- 两步机理模型
- 内外扩散对反应动力学的影响
- 反应区间的识别

第三章气固多相催化反应动力学基础

[教学要求]

1. 掌握表面质量作用定律. 掌握由表面反应, 吸附或脱附分别为速控步骤时的速率方程及没有速控步骤时的速率方程
2. 掌握两步机理模型
3. 了解外扩散对反应动力学的影响
4. 掌握反应区间的识别

[教学重点]

1. 表面质量作用定律, 由表面反应, 吸附或脱附分别为速控步骤时的速率方程及没有速控步骤时的速率方程
2. 两步机理模型的两个假定, 三个定理
3. 外扩散对反应动力学的影响

第三章气固多相催化反应动力学基础

[教学难点]

1. 两步机理模型的两个假定，三个定理
2. 反应区间的识别

[主要内容]

1. 多相催化反应过程和表面质量作用定律
2. 化学反应，吸附和脱附为控制步骤的动力学方程
3. 两步机理模型的两个假定，三个定理
4. 外扩散和内扩散对反应动力学的影响
5. 外扩散和内扩散阻滞效应的识别

3.1 多相催化反应过程

- 研究气固多相反应动力学，从实用的角度说，为工业催化过程确定最佳生产条件，为反应器的设计打基础
- 从理论上说，是为认识催化剂的特性提供依据，因为催化剂的动力学参量是催化剂化学特性的重要依据。这些参量是现有催化剂改进以及新型催化剂设计的依据
- 比如，速率常数可用以比较催化剂的活性，活化能可用以判断活性中心的异同

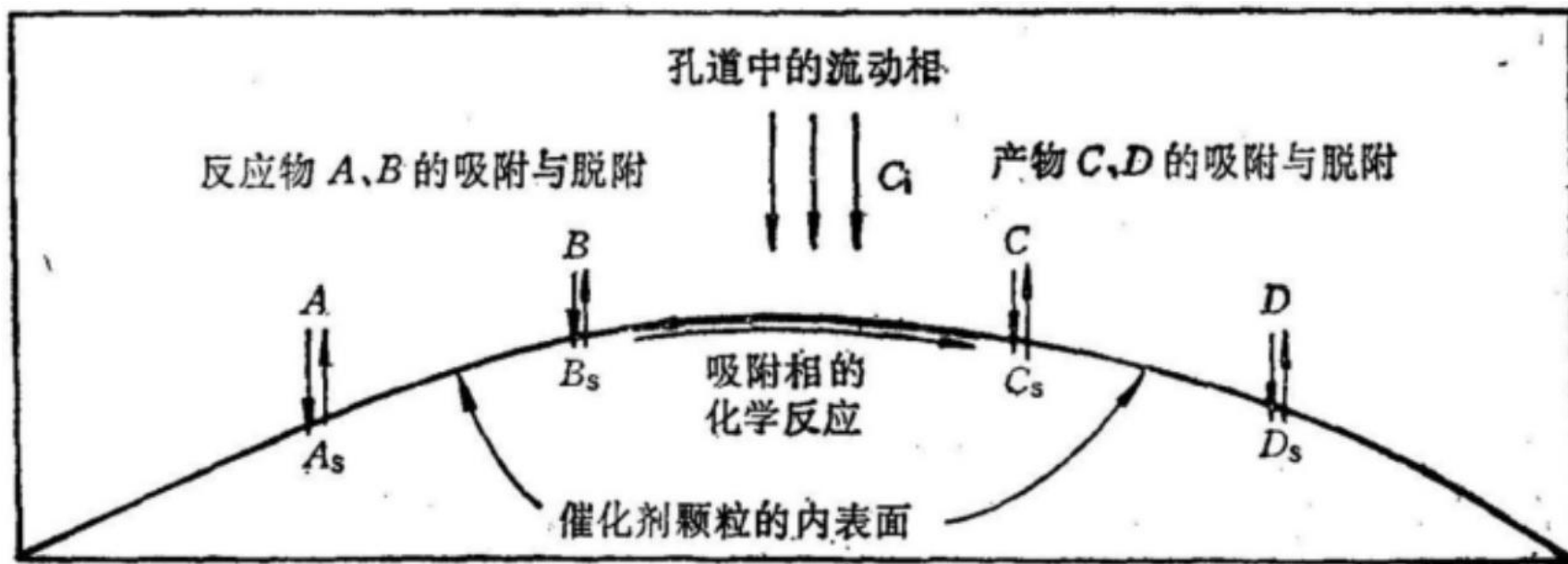
3.1 多相催化反应过程

气固多相催化反应的完成包括以下步骤：

1. 反应物自气流的主体穿过催化剂颗粒外表面上的气膜扩散到催化剂颗粒外表面
2. 反应物自外表面向孔内表面扩散
3. 在内表面上吸附成表面物种
4. 表面物种反应形成吸附态产物
5. 吸附态产物脱附
6. 吸附态产物，直到进入气流主体

其中的吸附、脱附和表面反应是与孔内的扩散同时进行

3.1 多相催化反应过程



多相催化反应中的吸附、表面反应和脱附过程：
表面催化过程

3.1 多相催化反应过程

气固多相催化反应的动力学具有以下两个特点:

1. 反应是在催化剂表面上的单分子层内进行，所以反应速率与反应物的表面浓度或覆盖度有关
2. 由于反应的多阶段性，因而反应动力学就比较复杂，尤其是受吸附与脱附的影响，常常使得总反应动力学带有吸附或脱附动力学的特征

3.2 表面质量作用定律

基元反应 (elementary reaction): 如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互直接作用直接转化为生成物的分子

非基元反应亦称总包反应或简称总反应 (overall reaction), 一个复杂反应要经过若干个基元反应才能完成, 这些基元反应代表了反应所经过的途径, 动力学上称为反应机理或反应历程 (reaction mechanism)

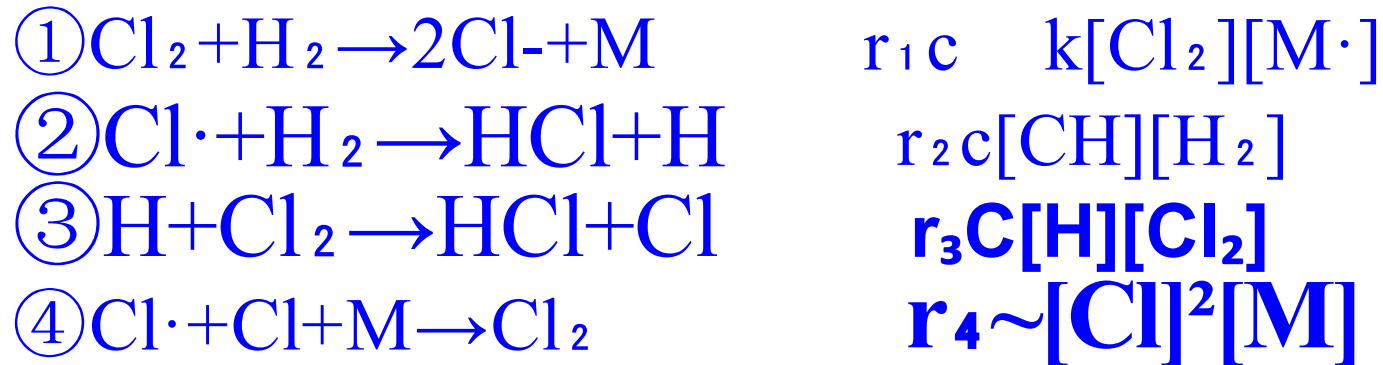
3.2 表面质量作用定律

经验证明基元反应的速率方程比较简单，即基元反应速率与反应物浓度（带有相应的指数）的乘积成正比，其中各浓度的指数就是反应式中各相应物质的系数。基元反应的这个规律称为质量作用定律 (law of mass action)

由挪威化学家古德贝格和瓦格 (Guldberg 和 Weage) 在前人试验的基础上提出的，“化学反应速率与反应物的有效质量成正比”，
质量其原意就是浓度，质量作用定律只适用于基元反应

3. 2表面质量作用定律

例如： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$



处理表面过程动力学的基础是表面质量作用定律。由质量作用定律可知：表面过程的基元反应，其反应速率 r 与反应物的表面浓度（即覆盖率成正比，其覆盖度指数等于相应的化学计量系数）

3.2 表面质量作用定律

例如A 与B之间的表面反应



其正向反应的速率表示为： $(-r = k \theta_A^a \theta_B^b)$ 式中

k—正向反应速率常数

θ 值在试验技术中还无法直接得到，为了得到 θ 值必须借助于一定的模型和假设，最简单且最广泛的是 langmuir 模型，利用 langmuir 方程把 θ 值表示为反应压力，然后与实验数据关联。

3.3 理想吸附层的速率方程

1. 速率方程与动力学的参数

表示反应速率与作用物(包括反应物、产物及添加物)分压(或浓度)关系的函数称速率方程,它可以写成

$$v=f(P, P_1, P', P_2, \dots, P'')$$

其中带有“,”的表示产物,带有“,,”表示添

加物
以上速率方程的微分形式的速率方程,微分形式的速率方程又有幂式和双曲线式两种:

幂式速率方程形式:

$$v = k P_1^{a_1} P_2^{a_2} \dots$$

K为速率常数, a_1 、 a_2 等为级数

3.3 理想吸附层的速率方程

双曲线式方程有以下或类似的形式

$$v = \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}{A + B P_{SO_2}} = \frac{1}{K} P_{SO_2}$$

此式描述的是SO₂的氧化，其中A, B 为常数，K 为反应的平衡常数

基元过程一般服从Arrhenius 定律 $v = Ae^{-E/RT}$

其中A 为指前因子，E 为活化能

- 在总包反应情况下，总反应速率常数有时在形式上遵从Arrhenius定律，此时所对应的E称为表观活化能，表观活化能是否有具体的物理意义视情况而定
- 动力学参数包括速率常数，反应级数，指前因子和活化能等

提问

1. Langmuir 方程, Temkin 方程和 Freundlich 方程分别对应的吸附能量与覆盖度关系如何?
2. 气固多相催化反应的完成一般包括几个步骤?
3. 表面质量作用定律的内容
4. 动力学参数有那些?

复 习

1. Langmuir 方程, Temkin 方程和 Freundlich 方程

2. 吸附速率与脱附速率

$$v_c(P) \sqrt{2\pi m k T}$$

或

$$v_c = \frac{4 - [P]}{2\pi m k T} \frac{f(0)}{e^{-B_a/Rr}} \quad (2.18)$$

$$V_{de, Oe} = B_{de}/Rr$$

或

$$de; = b' e^{-E_{du}/Rr} f(\theta) \quad (2.19)$$

3. Elovich 方 程

) 吸附能量随覆盖度线性变化

4. 管孝男方程 — →

吸附能量随覆盖度按对数方式变化

复习

5. 气固多相催化反应的完成一般包括几个步骤
6. 表面质量作用定律的内容

基元反应速率与反应物浓度(带有相应的指数)的乘积成正比

7. 动力学参数有那些

速率常数, 反应级数, 指前因子和活化能

本次课内容和要求

1. 速率控制步骤
2. 推导表面过程动力学方程时的两种方法
(平衡浓度法和稳定浓度法)
3. 化学反应、吸附和脱附为控制步骤的动力学方程
4. 不存在控制步骤的动力学方程
5. 两步机理模型

掌握速率控制步骤的内涵

要
求

掌握由表面反应，吸附或脱附分别为速控步骤时的速率方程

掌握不存在控制步骤的动力学方程

掌握两步机理模型

3.3 理想吸附层的速率方程

2. 速率控制步骤

催化反应一般是由许多基元反应构成的连续过程，如果其总速率由其中一步的速率决定，这一步就称为速率控制步骤

- 速率控制步骤不一定是慢的步骤，因为连续过程在达到定态时各步的速率相等
- 速率控制步骤的特性在于即使有充分的作用物质存在，这步进行的速率也很慢，而其它步骤的反应在这样的条件下则可以很高的速率进行
- 速率控制步骤是阻力最大的一步
- 从速率控制步骤的假设我们可进行进一步的推论，在定态时速率控制步骤之外的其它各步都近似地处于平衡状态
- 有了速率控制步骤的假定，可以使速率方程的推导大大简化

3.3 理想吸附层的速率方程

3. 推导表面过程动力学方程时，通常有两种方法

平衡浓度法：由于存在速率控制步骤过程的总速率取决于控制步骤过程的总速率取决于控制步骤速率，而其它步骤处于平衡

稳定浓度法（定态法）：当体系达到稳定状态时，表面中间态物种浓度不随时间变化

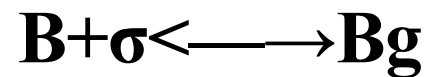
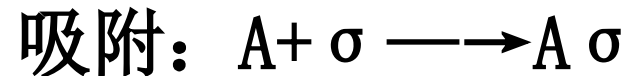
3.3.1 化学反应为控制步骤的动力学方程

当表面化学反应为控制步骤时，吸附和脱附必定是相对较快，在反应的任意时刻都处于平衡态。所以催化剂上反应物浓度应为吸附平衡浓度，而平衡浓度可借助化学吸附等温方程计算

3.3.1 化学反应为控制步骤的动力学方程

设多相反应 $A+B \rightarrow R$

由下列基元反应组成



σ 为吸附位, $A\sigma$, $B\sigma$ 和 $R\sigma$ 分别表示 A, B 和 R 的吸附态。

3.3.1 化学反应为控制步骤的动力学方程

当表面反应为控制步骤时，即第三步的反应速率等于整个反应速率。将质量作用定律应用于三式所示表面反应即得：

$$r = k_1 \theta_A \theta_p - k_5 \theta_R \theta_y \dots \dots (1)$$

其中 k_1, k_5 —— 分别为表面反应的正，逆向反应速率常数

θ_y —— 未覆盖度，等于 $1 - \theta_A - \theta_p - \theta_R$

其余三步达到平衡，所以有：

$$k_a P_A \theta_v - k_d A \theta_A = 0 \quad \text{或} \quad \theta_A = k_A P_A \theta_v \dots (2)$$

$$k_a B P_p \theta_y - k_d B \theta_p = 0 \quad \text{或} \quad \theta_p = k_p P_p \theta_y \dots (3)$$

$$k_a R P_r \theta_y - k_d R \theta_R = 0 \quad \text{或} \quad \theta_R = k_r P_r \theta_y \dots (4)$$

式中 $k_A = k_a A / k_d A$, $k_p = k_a p / k_d p$, $k_r = k_a r / k_d r$

3.3.1 化学反应为控制步骤的动力学方程

因 $\theta_A + \theta_P + \theta_R + \theta_Y = 1$

故 $\theta_Y = 1 / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_R P_R) \dots (5)$

将 (5) 式代入 (2), (3), (4) 中有

$\theta_A = k_A P_A / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_R P_R) \dots (6)$

$\theta_P = k_P P_P / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_R P_R) \dots (7)$

$\theta_R = k_R P_R / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_R P_R) \dots (8)$

将 (6), (7), (8) 和 (5) 代入 (1) 式中简化有

$$r = (k_s k_A P_A k_A P_B - k_s k_R P_P) / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_R P_R)^2$$

$$= K (P_A P_B - P_R / K_p) / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_R P_R)^2 \dots (9)$$

式中 k 为正反应速率常数, 等于 $k_s k_A k_p$, $K_p = k_s k_A k_g / k_s k_R$ 为该反应的平衡常数

3.3.1 吸附为控制步骤的动力学方程

当吸附为控制步骤时，表面化学反应相对较快，因此该反应可以看成处于平衡状态，若某一组分的吸附为控制步骤的话，则其余组分认为处于平衡状态

3.3.2 吸附为控制步骤的动力学方程

假设A组分的吸附为控制步骤，反应速率等于A的吸附速率



$$r = k_a P_A \theta_{\sigma} - k_d A \theta_{A\sigma} \dots \dots (1)$$

其余三个步骤达到平衡，第三步表面反应达到平衡

$$k_{s1} \theta_{A\sigma} - k_{s2} \theta_{\sigma} \theta_y = 0$$

$$\theta_{\sigma} \theta_y / \theta_{A\sigma} = k_{s2} / k_{s1} = K_s$$

式中 K_s —表面反应平衡常数
第二步和第四步处于平衡状态，因此：

$$\theta_{\sigma} = k_p P_B \theta_y \quad \theta_r = k_R P_R \theta_y \quad \dots (3)$$

3.3.2 吸附为控制步骤的动力学方程

将 (3) 代入 (2) 中可求得 θ

$$k_s k_p P_p \theta \quad (4)$$

又因为 $\theta_A + \theta_p + \theta_g + \theta_y = 1$, 将 (3) 和 (4) 代入得

$$\theta_y = 1 / (1 + k_g P_r / k_s P_p k_p + k_p P_p + k_g P_r) \dots \dots (5)$$

将 (4), (5) 代入 (1) 中可得:

$$\begin{aligned} r &= k_a A P_A \theta_y - k_a A k_{RPR} \theta_y / k_g P_p k_p \\ &= (k_a A P_A - k_a A k_{RPR} / k_s P_p k_p) / (1 + k_{RPg} / k_p P_p + k_p P_B + k_{RPp}) \\ &= k_a A (P_A - P_p / k_p P_p) / (1 + k_{APp} / k_p P_p + k_p P_p + k_{RPR}) \end{aligned}$$

3.3.3 脱附为控制步骤的动力学方程



反应速率为 $r = k_a r \theta_R - k_d R P R \theta_y \dots \dots (4)$

由于前三步达到平衡，因此将 $\theta_A = k_A P_A \theta_y$ 及 $\theta_P = k_P P_P \theta_y$ 代入式 $\theta_P \theta_y / \theta_A \theta_P = K_s$ 中有

$$\theta_R = K g k_A k_P P_A P_P \theta_y$$

由于 $\theta_A + \theta_g + \theta_P + \theta_y = 1$ ，得

$$\theta_y = 1 / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_A k_P P_A P_P \theta_y)$$

将 θ_g 及 θ_y 代入 (1) 得脱附为控制步骤时的反应速率方程

$$r = (k_a k_A k_P P_A P_P k_g - k_d R P_P) / (1 + k_A P_A + k_P P_P + k_A k_P P_A P_P \theta_y) \\ = K (P_A P_B + P_P / k_P) / (1 + k_A P_A + k_P P_B + k_P k_R P_A P_B)$$

式中 $K = k_a k_A k_P k_s$

3.3.4 小结

通过上述三个速率方程的建立，可以归纳出推导多相催化反应速率方程步骤如下：

- ①假设反应的反应步骤；
- ②确定速率控制步骤，以该反应的速率表示反应速率，并写出该步的速率方程；
- ③非速率步骤可以认为达到平衡，写出各步骤的平衡式，将各组分的覆盖度变为各反应组分分压的函数。
- ④根据覆盖度之和等于1，并结合(3)得到的各组分的覆盖度表达式，可将覆盖度变为各反应组分的分压的函数。
- ⑤将(3)和(4)各组分的覆盖度及未覆盖度的表达式代入(2)中所列的速率方程化简整理后即得到该反应的速率方程

3.3.3 不存在控制步骤的动力学方程

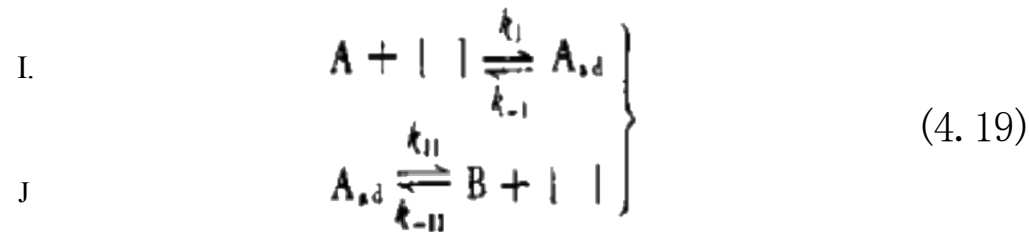
在无控制步骤的情况下，由于各步均未达到平衡，所以就不用采用平衡浓度法，而是稳态法或稳态近似法 (steady state approximation)

由于中间产物极活泼，浓度低，寿命又短，所以近似地认为在反应达到稳定状态后，它们的浓度基本上不随时间的变化而变化，即 $d(CI)/dt=0$

- √ 只有流动敞开的体系中，控制必要条件，有可能使反应体系中各物种的浓度保持一致，不随时间而变，
- √ 在封闭体系中，由于反应物浓度的不断下降，生成物浓度不断升高，要保持中间产物的浓度不随时间而变，严格讲是不可能的，所以稳态法只是一种近似

3.3.4 不存在控制步骤的动力学方程

现举例说明如下如反应 $A \rightarrow B$ 的机理如下：



中间物是 $A_{s,d}$ 根据表面质量作用定律

$$v_1 = k_1 \theta_A$$

$$0 = k_{-1} \theta_{A_{s,d}} - k_2 \theta_{A_{s,d}}$$

$$0 = k_1 A$$

$$0 = k_{-2} \theta_{A_{s,d}} - k_2 \theta_{A_{s,d}}$$

根据稳态法假定 $\frac{d\theta_{A_{s,d}}}{dt} = 0$ 即形成 $A_{s,d}$ 的速率与 $A_{s,d}$ 消失的速率相等

$$\frac{d\theta_{A_{s,d}}}{dt} = 0$$

$$k_1 P_A \theta_{A_{s,d}} - k_{-1} \theta_{A_{s,d}} - k_2 \theta_{A_{s,d}} + k_{-2} \theta_{A_{s,d}} = 0$$

3.3.4 不存在控制步骤的动力学方程

$$k_1 P_A \theta_0 + k_{-1} P_B \theta_A = k_{-1} \theta_A + k_{11} \theta_A$$

因为只有A一种物质吸附，所以

$$\theta_0 = 1 - \theta_A$$

代 θ_0 入上式得

$$\theta_A = \frac{k_1 P_A + k_{-11} P_B}{k_1 P_A + k_{-11} P_B + k_{-1} + k_{11}}$$

$$\theta_0 = \frac{k_{-1} + k_{11}}{k_1 P_A + k_{-11} P_B + k_{-1} + k_{11}}$$

因各步之净速率相等，因而总反应速率用任一步之净速率表示都可以。如若用I，则有

$$v = \frac{k_1 P_A (k_{-1} + k_{11}) - k_{-1} (k_1 P_A + k_{-11} P_B)}{k_1 P_A + k_{-11} P_B + k_{-1} + k_{11}}$$

$$= \frac{k_1 k_{11} P_A - k_{-1} k_{-11} P_B}{k_1 P_A + k_{-11} P_B + k_{-1} + k_{11}}$$

✓ 由此式看出，没有速率控制步骤时的速率方程由于包含有许多常数，因而处理上较复杂些

提问

1. 速率控制步骤的内容
2. 利用平衡浓度法推导多相催化反应速率方程的一般步骤
3. 何为稳态法?

复习

利用平衡浓度法推导多相催化反应速率方程的一般步骤

- ①假设反应的反应步骤;
- ②确定速率控制步骤, 以该反应的速率表示反应速率, 并写出该步的速率方程;
- ③非速率步骤可以认为达到平衡, 写出各步骤的平衡式, 将各组分的覆盖度变为各反应组分分压的函数。
- ④根据覆盖度之和等于1, 并结合(3)得到的各组分的覆盖度表达式, 可将覆盖度变为各反应组分的分压的函数。
- ⑤将(3)和(4)各组分的覆盖度及未覆盖度的表达式代入(2)中所列的速率方程化简整理后即得到该反应的速率方程

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/238073035112006121>