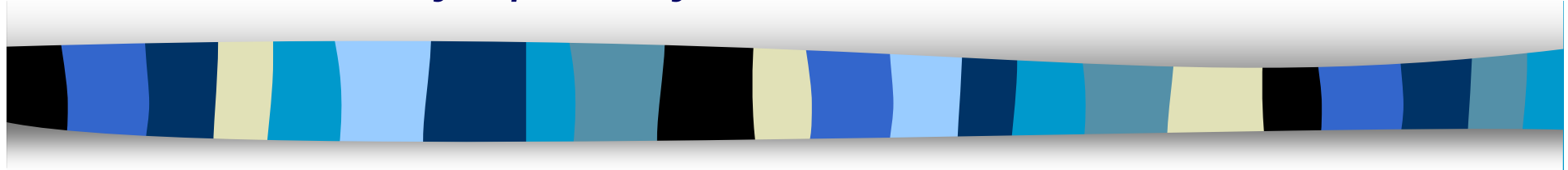


Catalytic activity and selectivity

—Poisoning, Promotion, Deactivation and Selectivity of Catalysts



5.1 Kinetics of catalytic conversion

5.2 Competing products: the selectivity problem

5.3 Forces on surface: non-ideality

5.4 Weakly held states and surface diffusion

5.5 Surface dependence of reaction rates: the volcano principle

Kinetics of catalytic conversion

催化转化动力学

催化反应基本步骤

- 第一步，反应分子扩散过程：反应分子从气相扩散到金属（活性组分）表面，这里，反应分子基本上以吸附分子形态存在
- 分子表面扩散与解离过程：，反应分子可能发生表面扩散，并解离成吸附态原子。以CO催化氧化为例，由于O₂的键能(500kJ/mol)比CO的键能(1076kJ/mol)低，O₂分子易于解离成O_a。
- 表面反应过程：CO+O_a→CO₂ 通常表面反应过程是催化反应的速度控制步骤(rate-determining step)
- 反应产物脱附过程：吸附在催化剂表面的反应产物(CO₂)的表面结合能被打破，并从表面脱附出来
- 产物分子扩散过程：产物分子从催化剂表面脱附后扩散到气相，然后随反应气离开反应器

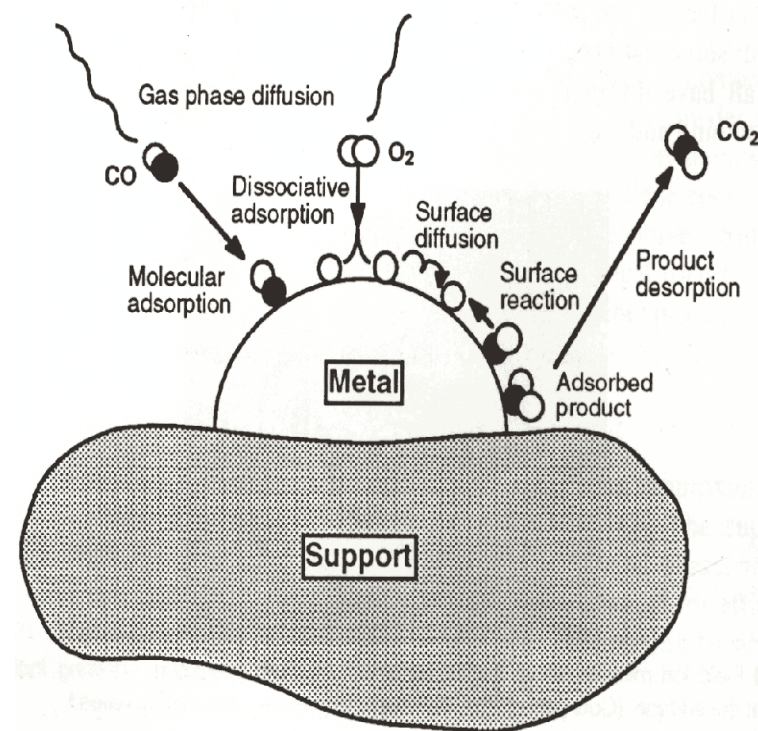


Fig. 1.5 Molecular and atomic events during a catalytic reaction.



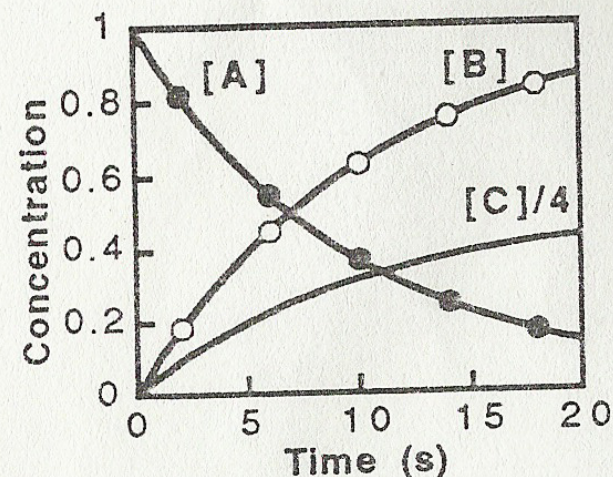
催化剂活性表达方式

- 反应速率
单位催化剂重量、反应产物在单位时间内增加的物质的量
- 速率常数
- 活化能
- 达到某一转化率所需的最低反应温度
- 转换频率 (Turnover Frequency)
 - 单位时间内每个活性中心引发的总包反应的次数
 - 测定不容易, 用于理论分析

活性是表示催化剂加快化学反应速率程度的一种度量, 表示催化剂对反应加速作用的强弱

(1) 动力学活性

(2) 实用的活性



简单反应: $A \rightarrow B + 2C$

催化剂动力学活性评价

□ 催化剂的动力学活性是用反应速率程度、即催化反应动力学方程来表达

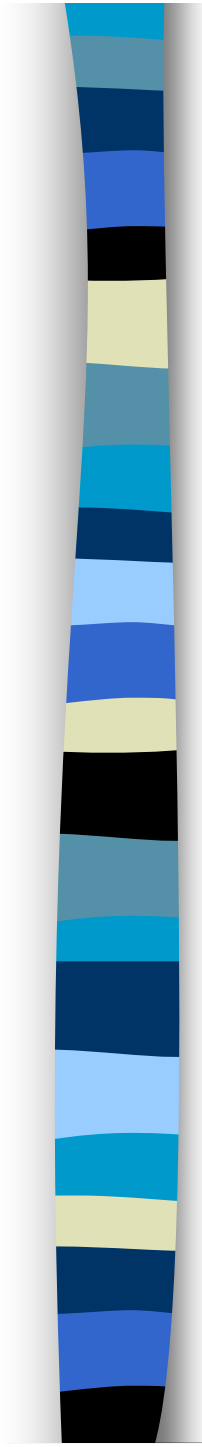
□ 速率方程及相关参数的测量将有助于对反应机理的认识，指导催化剂的设计与改进；它也引导化学工程师建立各种反应模型，对过程进行优化

反应速率

$$\text{体积比速率 (volumic rate)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \text{ 单位为 } \underline{\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})}$$

$$\text{质量比速率 (specific rate)} = \frac{1}{m} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \text{ 单位为 } \underline{\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})}$$

$$\text{面积比速率 (areal rate)} = \frac{1}{S} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \text{ 单位为 } \underline{\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})}$$



实用催化活性测试目的

- 筛选催化剂，评价其优劣，根据转化率、选择性等单个反应参数来解释，催化剂制造厂家或者用户进行的常规质量控制检验
- 催化剂制备参数的优化
- 确定催化反应过程参数，以确定催化剂的最佳操作条件
 - 测定特定反应的机理
 - 测定在特定催化剂上反应的详尽动力学，失活或者再生
 - 失活研究
- 失效催化剂的诊断
- 催化剂产品质量检验：这种实验可能包括在标准化的操作条件下，在催化剂的个别批量或试样上进行的反应

催化剂工业化之前，进行模拟工业反应条件下的连续长期运行实验是必要的！

工业催化剂性能指标

转化率(conversion)

$$C = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\%$$

选择性(selectivity)

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}} \times 100\%$$

收率(yield)

$$Y_R = \left| \frac{\nu_A}{\nu_R} \right| \frac{\text{反应产物的生成量}}{\text{关键组分的起始量}} \times 100\%$$

$-\nu_A$ 和 ν_R 为关键组分A和反应产物R的化学计量数，以便使收率最大为100%。

单程收率(one way yield)

时空得率(space time yield)

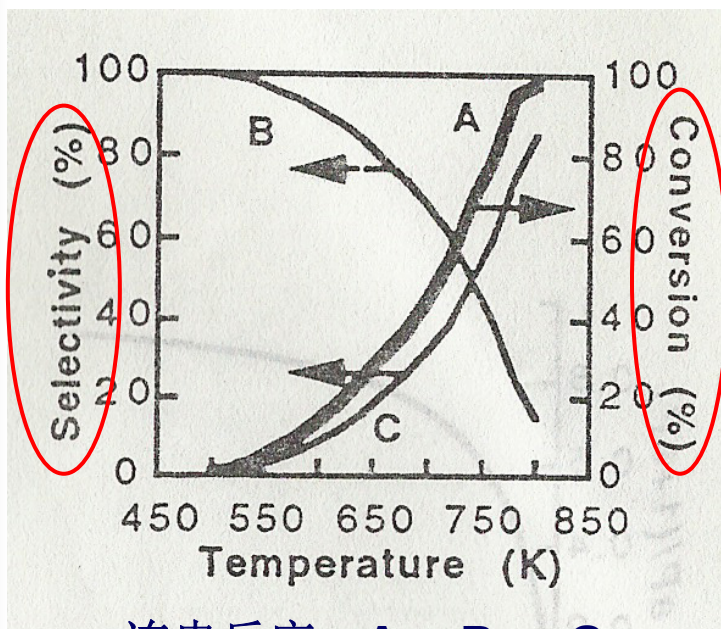
空速(space velocity)

$$Y = \frac{\text{生成反应产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}} \times 100\%$$

$$Y = S \cdot C$$

催化剂活性与选择性

- 动力学催化活性可以引入吸附/脱附作用机理进行描述
- 对于竞争反应存在选择性问题，选择性是指特定目标产物在总产物中分率



连串反应: $A \rightarrow B \rightarrow C$

催化反应循环分析对于反应动力学方程的确立十分重要

主要步骤:

吸附

反应

吸附/脱附平衡

反应类型:

简单反应

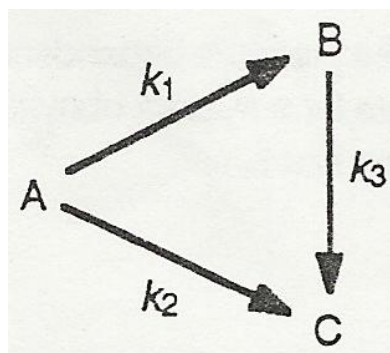
连串反应

并行反应——选择性

复杂反应 (竞争反应) ——选择性

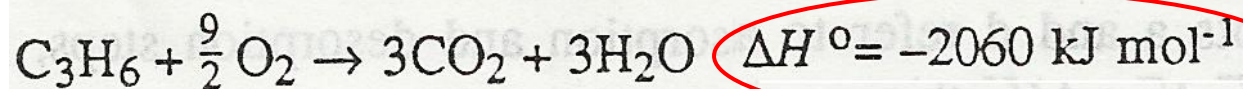
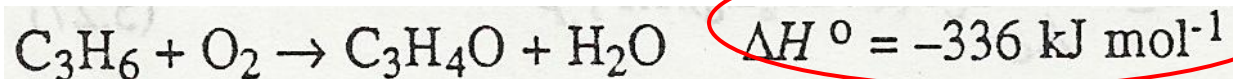
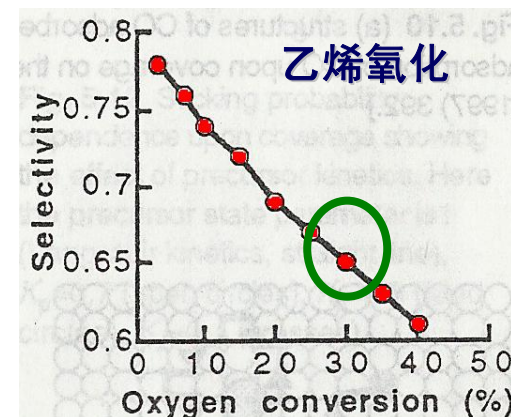
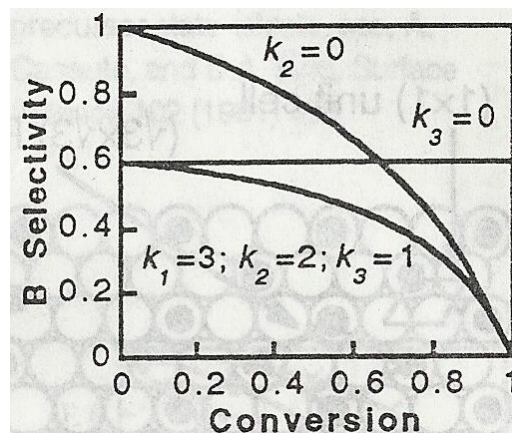
Competing products: the selectivity problem

竞争产物：选择性问题



从反应物A (丙烯) 到
竞争产物B (丙烯醛)
或 (C) CO_2

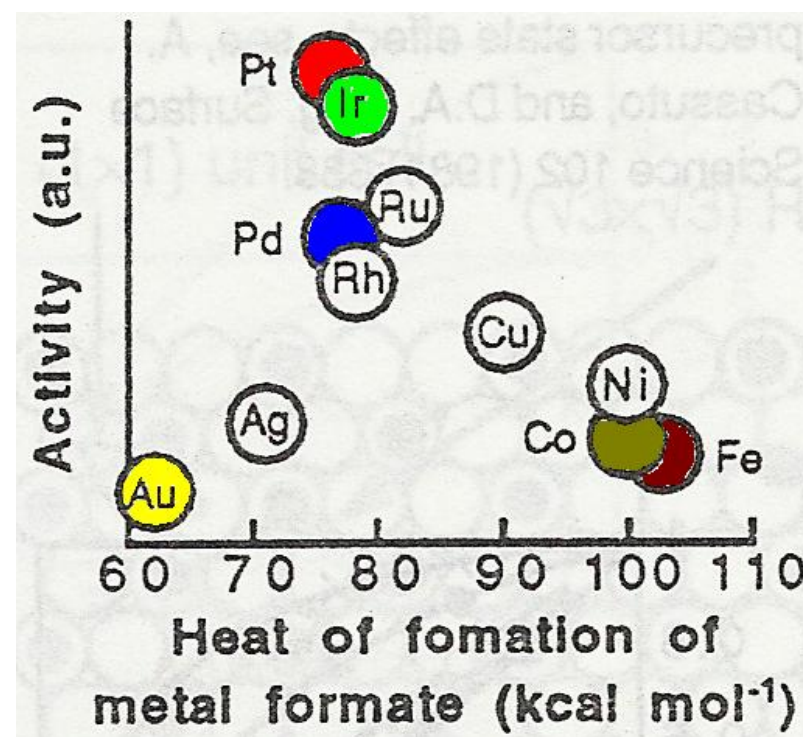
催化科学家的任务是通过催化过程设计,
优化目标产物的反应, 如选择性氧化



Surface dependence of reaction rates: the volcano principle

反应速率的表面影响：火山形原理

反应物分子在催化剂表面上形成的吸附键强度（催化剂与反应物分子的生成自由焓）必须位于一适宜的范围，吸附键太强或太弱都是不适宜的。当中间态粒子具有适中的能量，适中的吸附键强度时往往可以获得最高的催化反应活性。

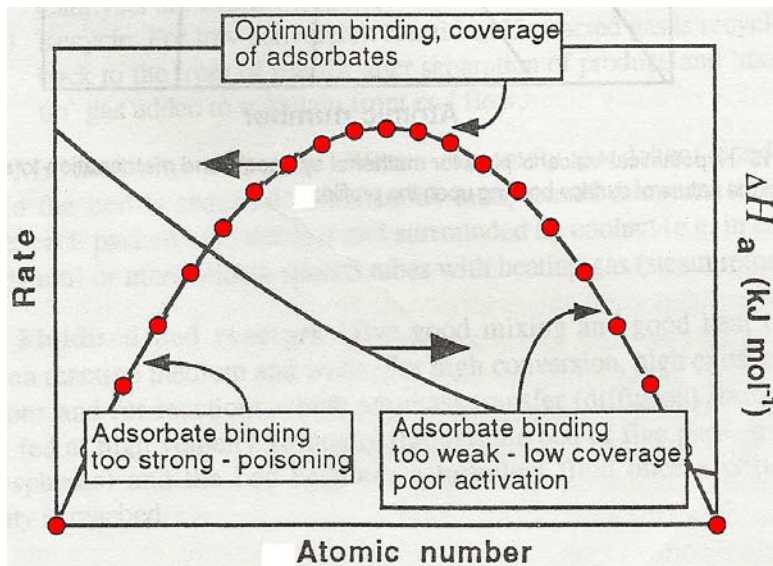


Volcano Plots : 催化剂活性的常用表达方式之一（特定转化率下的工作温度与活性金属催化剂生成自由焓的关系）

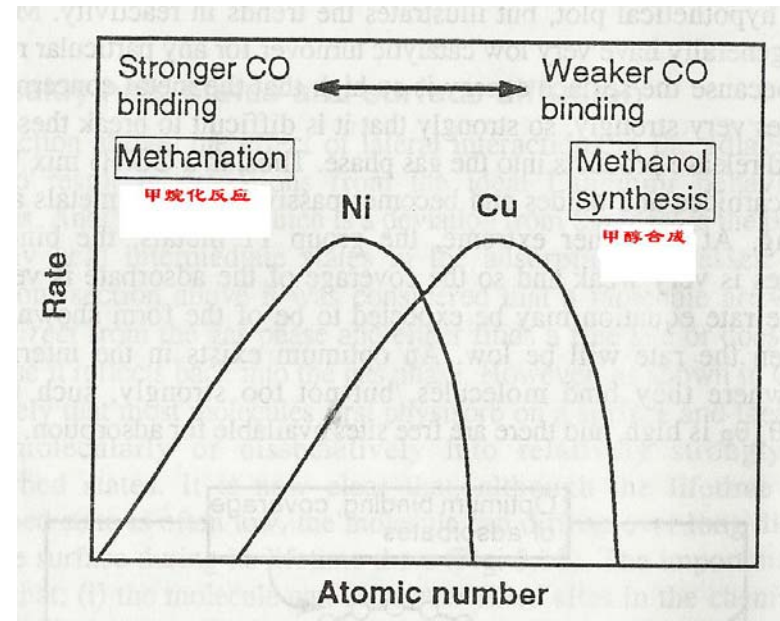
Surface dependence of reaction rates: the volcano principle

反应速率的表面影响：火山形原理

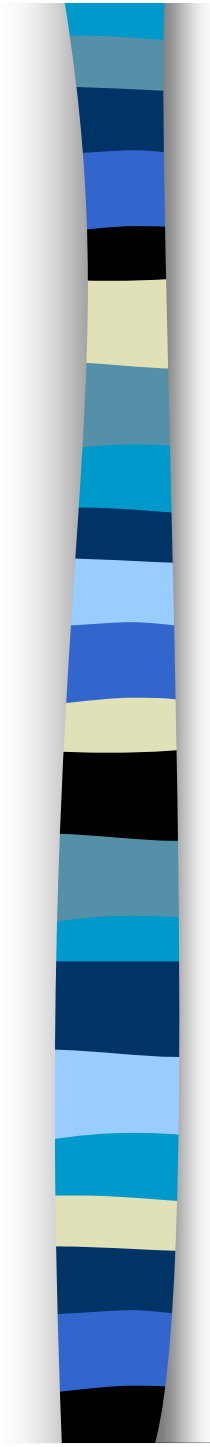
吸附与催化的驱动力是表面自由能，但该驱动力会太强而变成稳态的催化交换 (catalytic turnover)



过渡金属催化活性的典型火山图

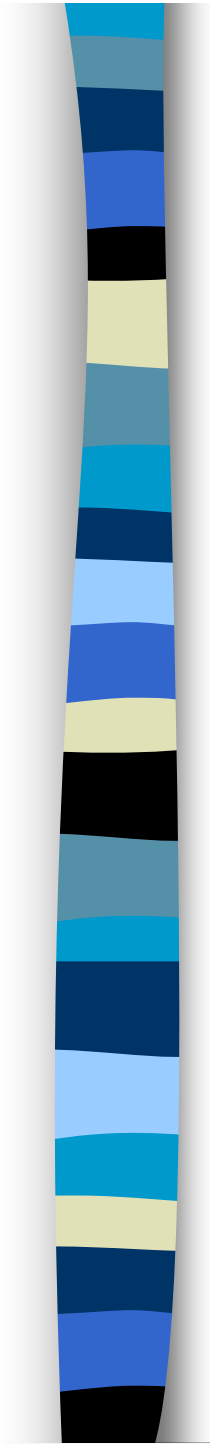


CO 加氢催化活性分析



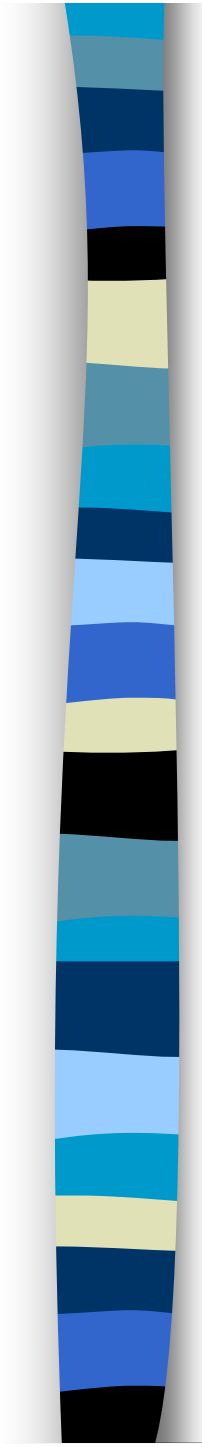
催化剂失活

- 催化剂随着使用时间的延长，催化剂的活性会降低，或者完全失去活性
 - 有三种类型
 - 中毒
 - 积炭
 - 烧结



催化剂中毒

- 是指催化剂在微量毒物作用下丧失活性和选择性
- 毒物来源
 - 反应原料
 - 催化剂本身的某些杂质在反应条件下与活性组分作用
 - 反应产物、副产物或者中间物种
- 可分为两类
 - 毒物强烈地化学吸附在催化剂的活性中心上，对催化剂活性中心大量覆盖，造成活性中心减少，为暂时中毒，是可逆的
 - 毒物与催化剂活性中心发生化学作用，变为无活性的物质，为永久中毒，不可逆

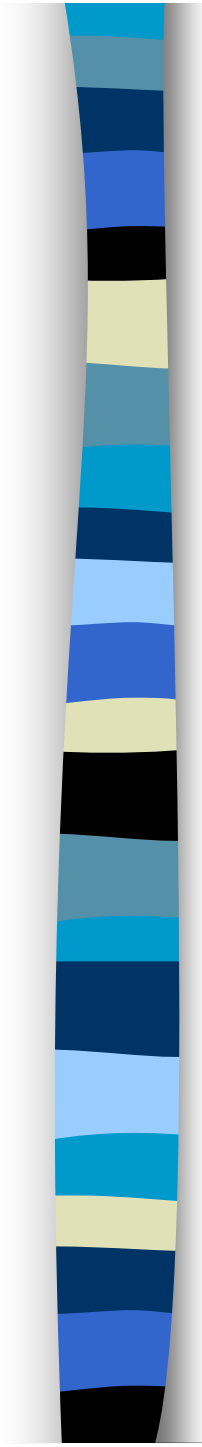


不同类型催化剂的中毒和再生

一、金属催化剂的中毒和再生

1、毒物为具有不饱和键的分子

- 暂时性的
- CO, 烯烃, 炔烃等
- 机理: 不饱和键打开, 引起强吸附, 与催化剂d轨道成键, 占据活性中心而使中毒
- 再生: 加氢变成饱和键

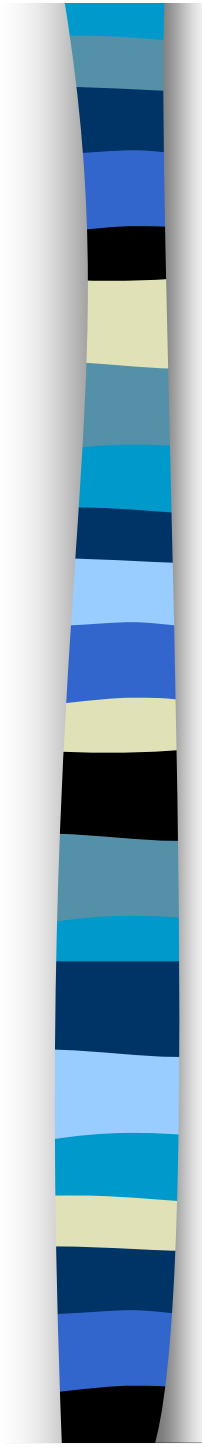


不同类型催化剂的中毒和再生

一、金属催化剂的中毒和再生（续）

2、毒物为含VA族和VIA族的非金属元素及其化合物，

- NH_3 , SO_3^{2-} , H_2S 等
- 机理：含有孤对电子，容易被活性中心吸附，降低金属催化剂中的d空穴数，或覆盖催化中心致使催化剂中毒
- 再生：暂时的，氧化，消除孤对电子

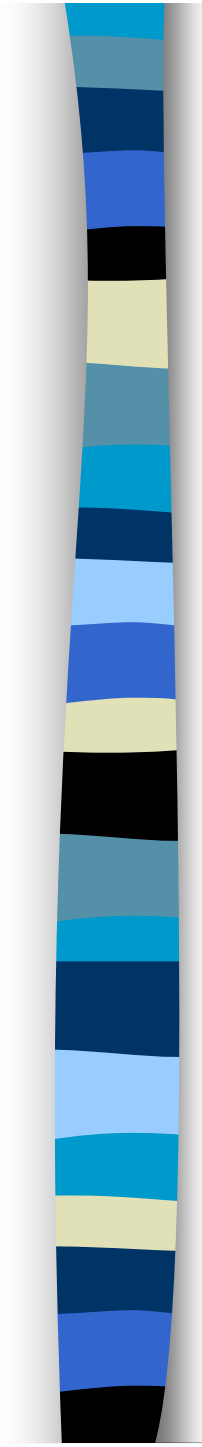


不同类型催化剂的中毒和再生

一、金属催化剂的中毒和再生（续）

3、毒物为金属元素及其化合物

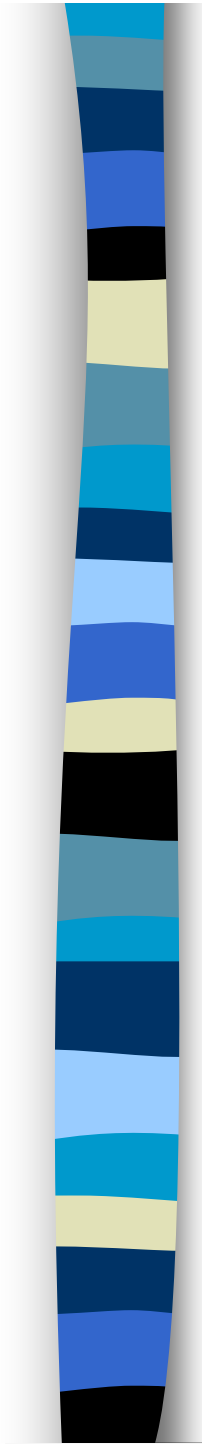
- Pb, Hg, Cd, Sb, Bi, Zn, Cu, Fe等
- 机理：无论是金属单质还是金属离子，均具有很多的d电子，容易填充到金属催化剂的d带空穴中，导致永久中毒
- 再生：不能再生，永久性的，只能更换催化剂



不同类型催化剂的中毒和再生

二、金属氧化物催化剂的中毒和再生

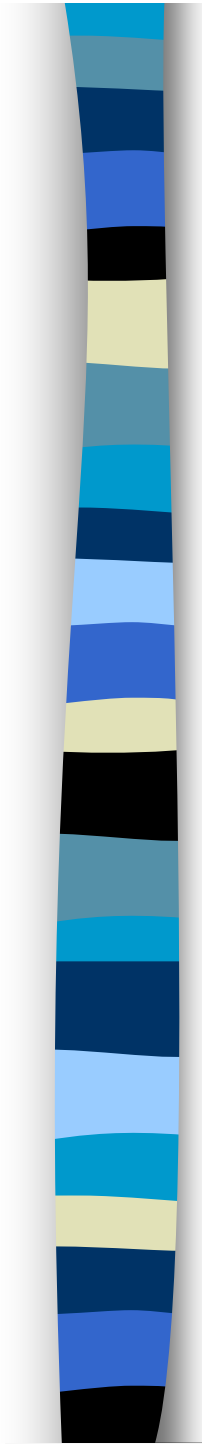
- 金属氧化物通常为半导体特性，半导体催化剂毒物与反应类型有关，当然吸附强的化合物也会覆盖催化中心
- 金属氧化物对毒物没有金属催化剂那么敏感



不同类型催化剂的中毒和再生

3、酸碱催化剂的中毒

- 机理：中和反应，酸可被碱中毒，碱被酸中毒
- 碱性有机化合物是含氮的化合物，如吡啶、胺类等
- 预处理：加氢处理除去含氮化合物



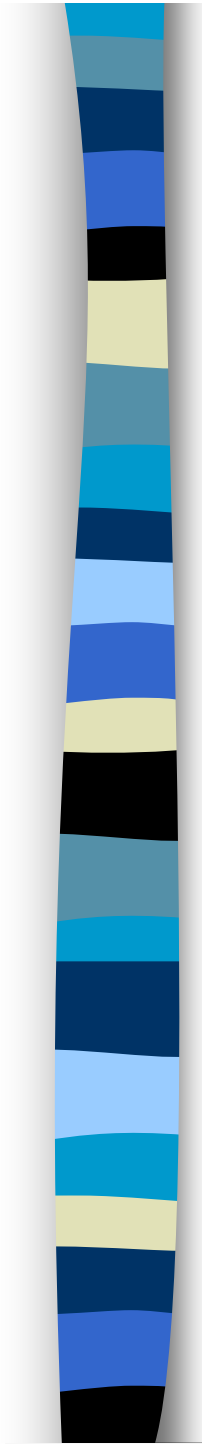
催化剂烧结

■ 定义

- 催化剂在高温下反应一定时间后，活性组分的晶粒长大，比表面积缩小

■ 性质

- 对金属催化剂活性表面，反应温度约为金属熔点的三分之一时，就会引起金属表面原子的迁移，当反应温度高于其熔点的二分之一时，体相原子也变的容易流动



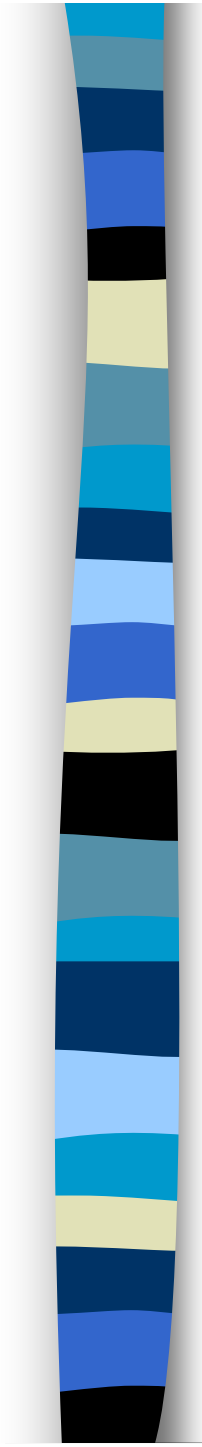
催化剂烧结

■ 机理

- 微晶迁移相互碰撞聚结在一起
- 较小微晶具有很大自由能，增加了小微晶的蒸汽压和蒸发性，产生表面扩散，而在较大的微晶表面上冷凝，使晶粒长大

■ 原因

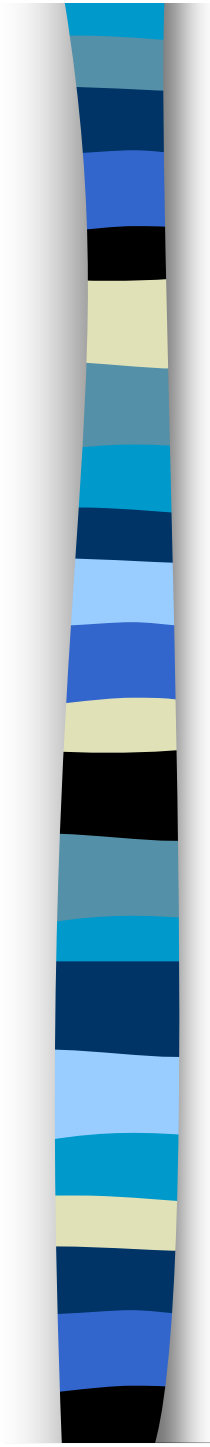
- 温度的波动、反应或再生过程中气氛以及催化剂自身的组成结构



催化剂烧结

■ 改善

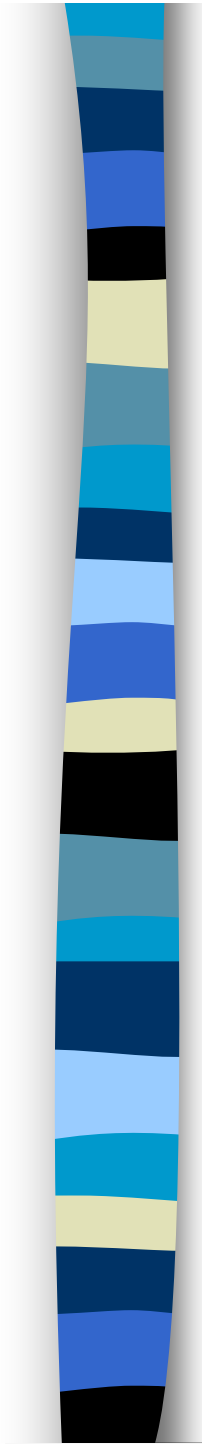
- 利用助催化剂阻止移动微晶之间发生碰撞
 - Cu-Zn-Al催化剂中，ZnO存在保护Cu微晶，使它难于迁移，从而阻止Cu烧结
- 添加起选择吸附作用的助催化剂可限制微晶间的转移作用
 - Cu-Zn-Al催化剂中，有Cl₂存在时，ZnO优先吸附Cl₂，保护Cu微晶
- 通过载体基质的改性作用可减缓微晶和原子的迁移速率
 - Ni-Al₂O₃，Al₂O₃表面具有阳离子空位，吸附Ni，阻止Ni的迁移



催化剂烧结

■ 结果

- 降低活性表面积
- 堵塞孔道，反应物无法进入内表面，活性更低
- 晶粒变化，导致选择性下降，因为不同晶面发生不同类型反应

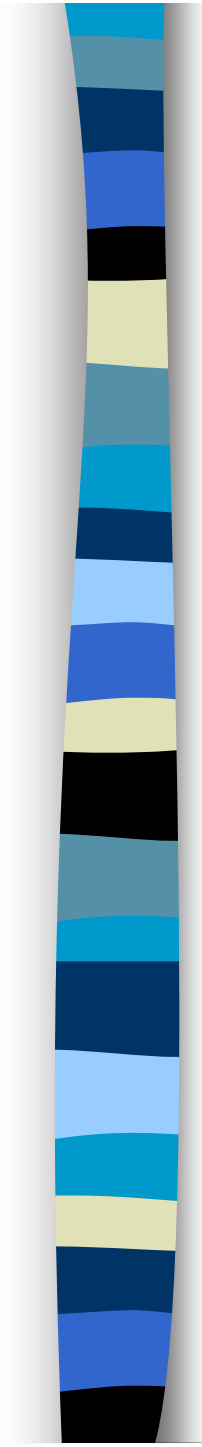


催化剂积炭

- 积炭时可逆的，通过烧焦过程可以使催化剂复活

1、酸催化剂的积炭结焦

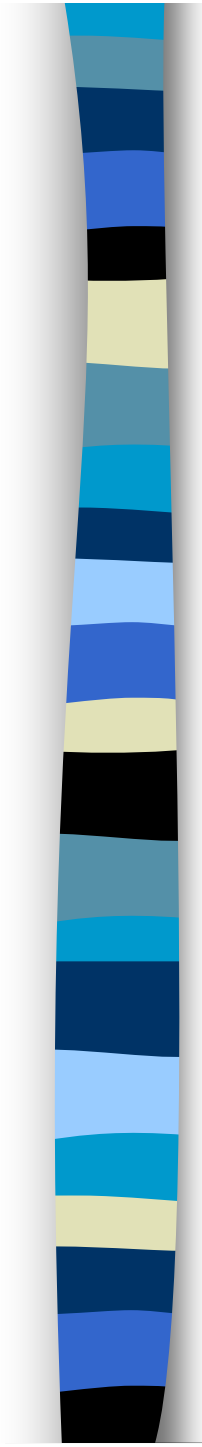
- 固体酸中心和载体上的酸中心都可导致积炭
- 增加酸中心的强度或浓度都会促使积炭的生成
- 生成积炭的反应与酸催化反应的主要机理是相同的
- 利用碱中毒减少积炭



催化剂积炭

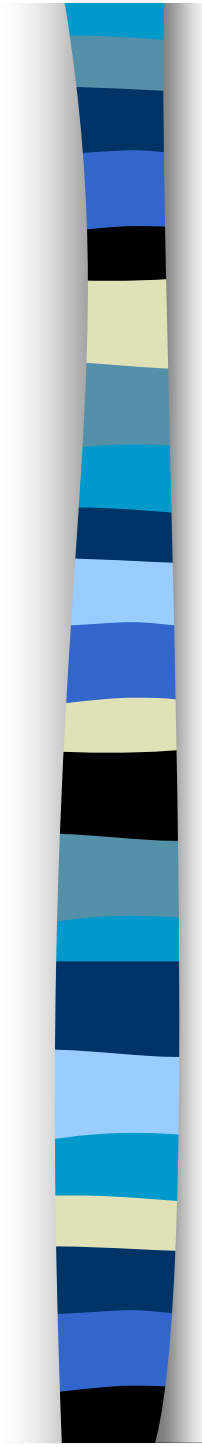
2、金属、金属氧化物催化剂的积炭结焦

- 具有脱氢功能的金属、金属氧化物催化剂上，烃类会逐渐脱氢，导致积炭，其结焦形式为表面碳化物形式出现
- 使氢解部位中毒，减少积炭
- 采用双金属催化剂调节金属催化剂的晶面结构，减少有利于积炭的晶面结构



其它催化剂失活情况

- 催化剂颗粒的破碎，原因是机械强度太差，或使用不当，导致破碎，出现反应器局部过热等
- 使用过程中形成污垢，如水垢、铁锈等，覆盖活性中心，堵塞孔道等
- 催化剂有效组分流失和挥发，如随水蒸气溶解而流失等，通过补充而再生



积炭催化剂再生-烧焦

- 用惰性气体或水蒸气吹扫催化剂，将吸附的有机物解吸出来
- 采用程序升温从300度到500度，同时氧含量从初始0.1%到4~5%，这样可以保持不会被高温烧结