

多相催化反应基础

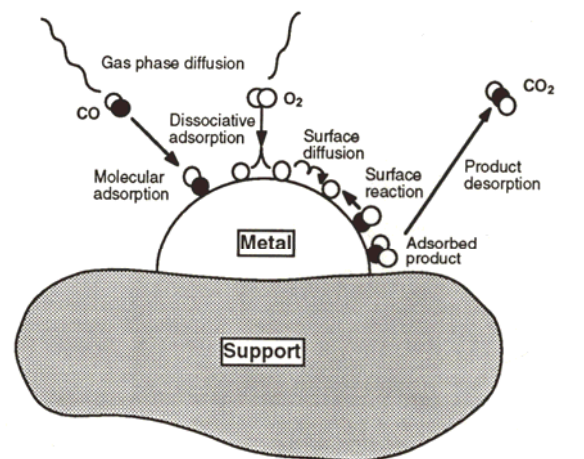


Fig. 1.5 Molecular and atomic events during a catalytic reaction.

催化反应循环

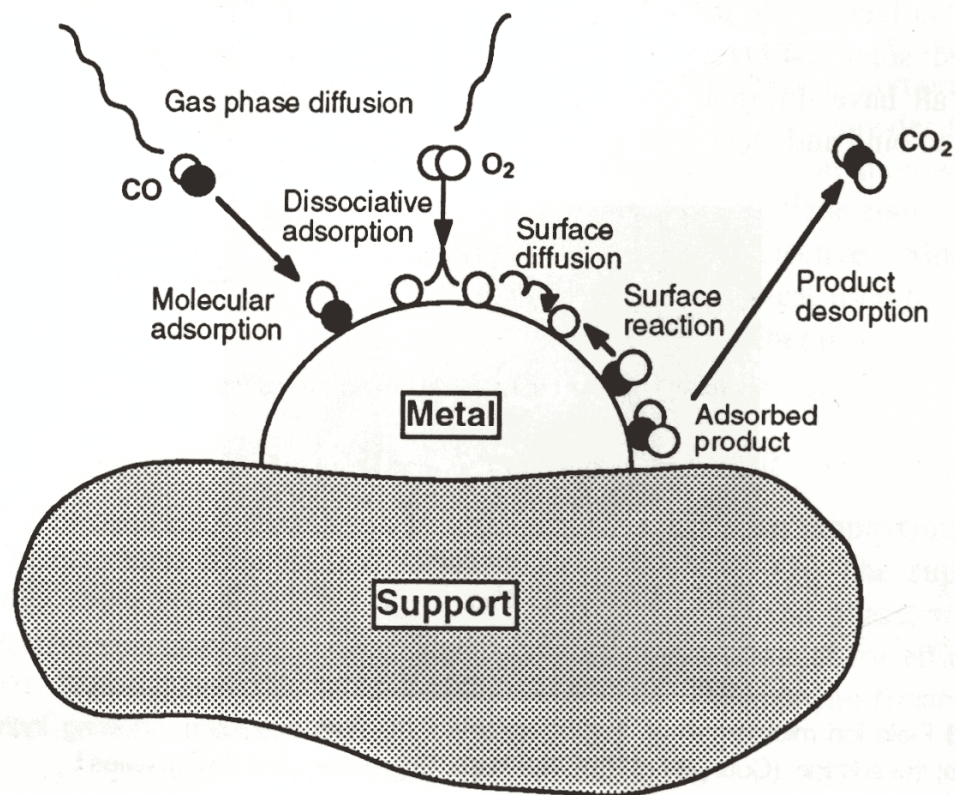
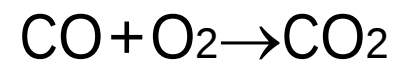


Fig. 1.5 Molecular and atomic events during a catalytic reaction.

以CO催化氧化反应为例，催化反应过程的分子水平描述如图1.5所示。





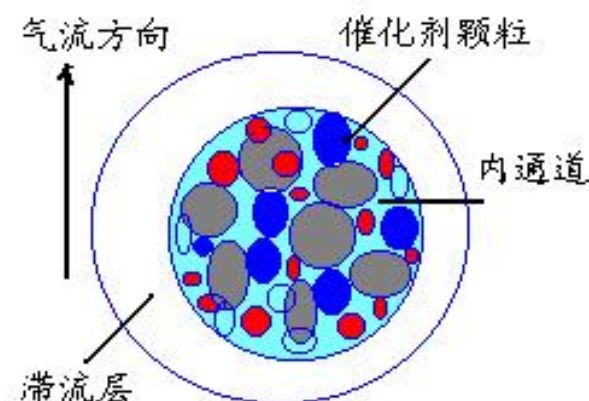
催化反应过程基本步骤

- 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： $\text{CO} + \text{O}_a \rightarrow \text{CO}_2$ 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

气相扩散过程是催化反应中复杂性问题

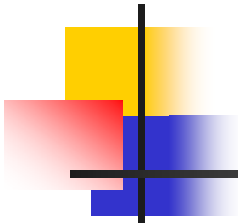
扩散控制的判断与消除

- 催化反应过程中涉及的扩散包括外扩散与内扩散
- 外扩散阻力来自气固边界层的滞流层，气流方向的线速度直接影响滞流层的厚度。当流体线速度达到足够高时，外扩散的影响可以消除（为什么？）
- 内扩散阻力来自催化剂颗粒孔隙内径和长度（内通道几何尺度），所以，催化剂颗粒大小将直接影响分子内扩散过程。通过改变催化剂颗粒度大小对反应速率影响的实验，可以判断反应区内是否存在内扩散的影响



问题1: 为什么要消除扩散影响? 改变线速度是否就可以达到预定效果?

问题2: 说明内扩散效应对催化反应的利与弊。



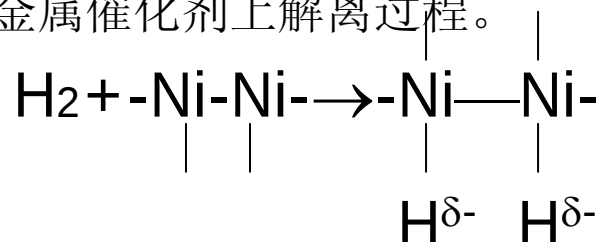
多相催化反应中速度控制步骤

- 速度控制步骤通常分为两种类型：即扩散控制与化学反应控制，后者又称为动力学控制。
- 当催化反应为扩散控制时，外扩散与内扩散起主导作用，影响扩散过程的反应器操作条件（气流速度等）和催化剂微孔结构对催化反应效率至关重要，而催化剂本身的活性无法充分显示。因此，只有消除扩散影响，才能充分发挥催化剂的功效。
- 当催化反应为动力学控制时，表面化学吸（脱）附与表面反应起主导作用，催化剂的组成与微观结构直接影响催化反应效率，在这种条件下，催化剂的功效可以得到充分发挥。
- 必须注意，催化反应过程的速度控制步骤是可以变化的。催化剂的组成、微观结构和外观形貌，以及反应器操作都会导致反应过程的速度控制步骤。



活性中间物种 (active intermediates)

- 活性中间物种是指在表面催化反应过程中生成的物种，这种物种浓度不高，寿命很短，但却具有很高的活性，他们可以导致反应沿着活化能降低的新途径进行，这种物种被称为活性中间物种。
- 大量研究结果表明，在多相催化中，反应分子与催化剂表面的活性中心是靠化学吸附产生活性中间物种的。反应分子吸附在活性中心上，化学键合力会使反应分子的化合键断裂 (**breaking**)或电子云重排 (**reforming**)，生成一些活性很高的离子、自由基、或反应分子被强烈极化。
- 例如：氢分子在金属催化剂上解离过程。





催化循环的建立

- 催化反应与化学计量反应的差别就在于催化反应可建立起催化循环。
- 在多相催化反应过程中，催化循环表现为：一个反应分子化学吸附在催化剂表面活性中心上，形成活性中间物种，并发生化学反应或重排生成化学吸附态的产物，再经脱附得到产物，催化剂复原并进行再一次反应。
- 根据反应物与催化剂的化学吸附状态，可将催化循环分为两种类型。
- **1 非缔合活化催化循环：**

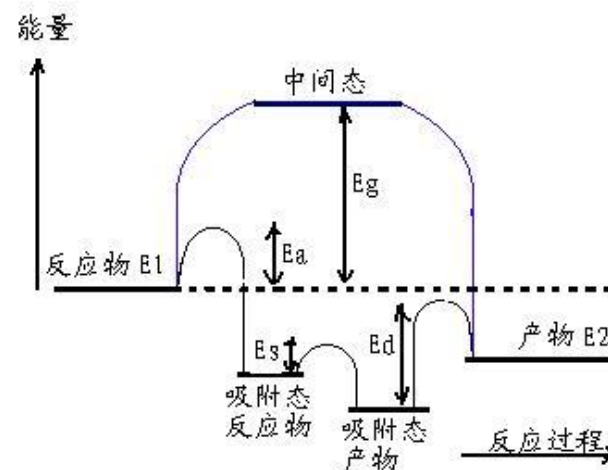
在催化反应过程中，催化剂存在明显的两种价态变换，反应物的活化经由催化剂与反应分子间明显的电子转移过程，催化中心的两种价态对于反应物的活化是独立的，这种催化循环称之为非缔合活化催化循环。
- **2 缔合活化催化循环**

在催化反应过程中，催化剂没有价态变换，反应物的活化经由催化剂与反应分子配合，形成络合物，再由络合物或其衍生出的活性中间物种进一步反应生成产物，并使催化剂复原。反应物分子的活化是在络合物配位层中发生的，这种催化循环称之为缔合活化催化循环

(问题：举例说明缔合活化与非缔合活化本质区别)

催化反应循环中能量变化

- 适合催化过程的催化剂上的键合位 (bonding sites), 即活性中心, 是有益的, 它可以提供化学反应中所需的分子键断裂和重组过程低能量途径。
- 从图1.7可以看出, 在没有催化剂存在的气相反应活化能 (E_g) 很高, 因为需要大量能量促使分子键的断裂和分子重组
- 采用催化剂的结果是活化能显著降低, 反应速率加快。
- 因此, 催化剂实际上参与了化学反应过程, 改变了反应的历程, 降低了反应的活化能, 只是在后来又被“复原”了



E_g : 气相反应活化能

E_a : 吸附活化能

E_s : 表面反应活化能

E_d : 脱附活化能

催化反应循环中的热过程

- 实际催化反应过程中需要大量的专门化工程技术，以便处理复杂的气相扩散现象。
- 通常反应产物会带走剩余的热量。在前述反应中， CO_2 离开催化剂时是非常“热”的，因为该反应本身是一个强放热反应。
- 为了在大规模反应器的操作安全性问题，这些反应中剩余的热量必须通过不同的换热方式移走，例如，在反应器外设立夹套式冷却系统（如图1.6）

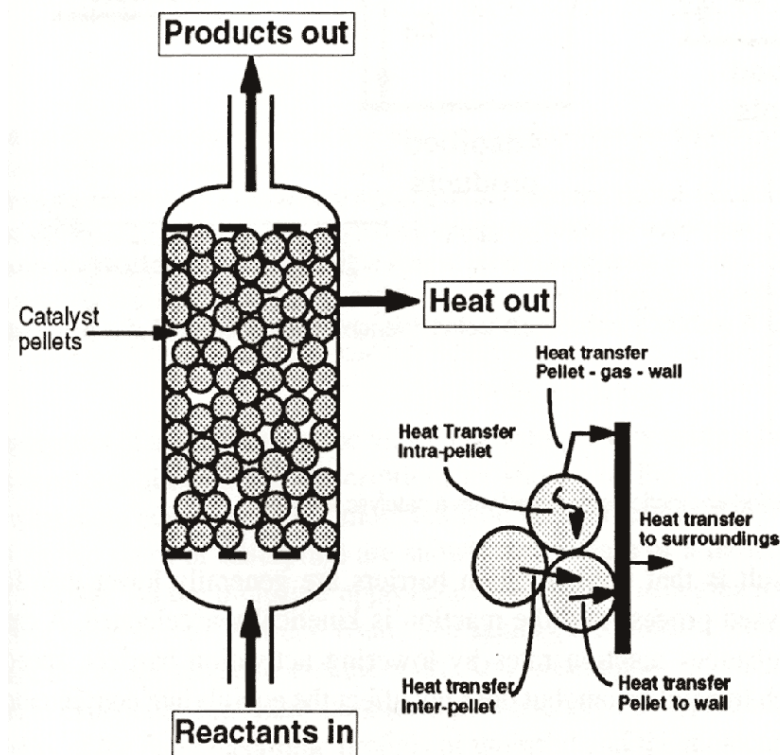
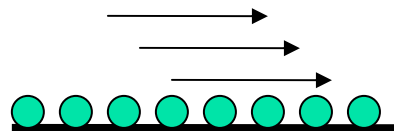


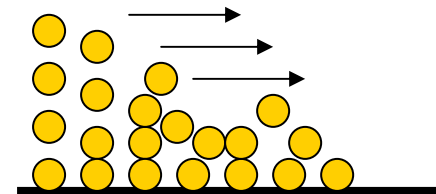
Fig. 1.6 Schematic diagram of heat transfer in an industrial reactor.

表面吸附 (Adsorption on surfaces)

- 强的表面吸附被称为化学吸附，它包含反应分子化学键的断裂或减弱，以及表面吸附分子键合状态的改变，实质性的电子共享或电子转移。
- 化学吸附力属于化学键力（共价键力和静电极化效应），作用力强，吸附热高（ $40\sim 800\text{kJ/mol}$ ），对吸附分子的结构有较大影响，可以把化学吸附看作化学反应，反应分子与活性中心位相互作用产生新的化学物种，化学吸附是反应分子活化的关键一步。通常化学吸附为单分子层吸附，具有选择性和饱和性，过程不可逆。
- 与化学吸附相对应的物理吸附主要是因分子间的作用力（即Van der Waals force）造成，吸附力弱，吸附热小（ $\sim 20\text{kJ/mol}$ ），且是可逆的，无选择性，可以产生多分子层吸附。



Chemisorption



Physisorption



分子表面吸附的平均寿命

- 利用Frankel Equ. 可以估算分子表面吸附平均寿命 τ ,

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta H_a / RT) \quad (1.2)$$

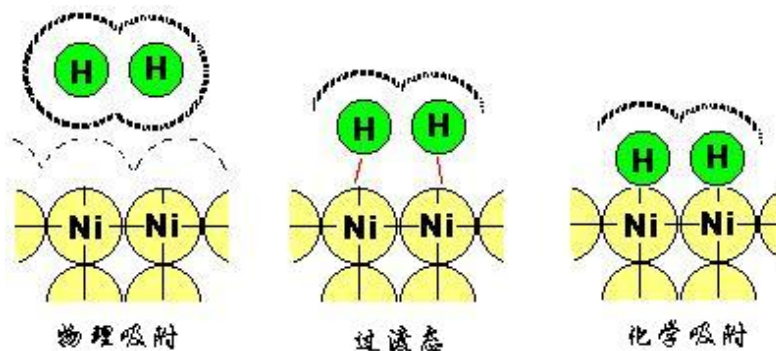
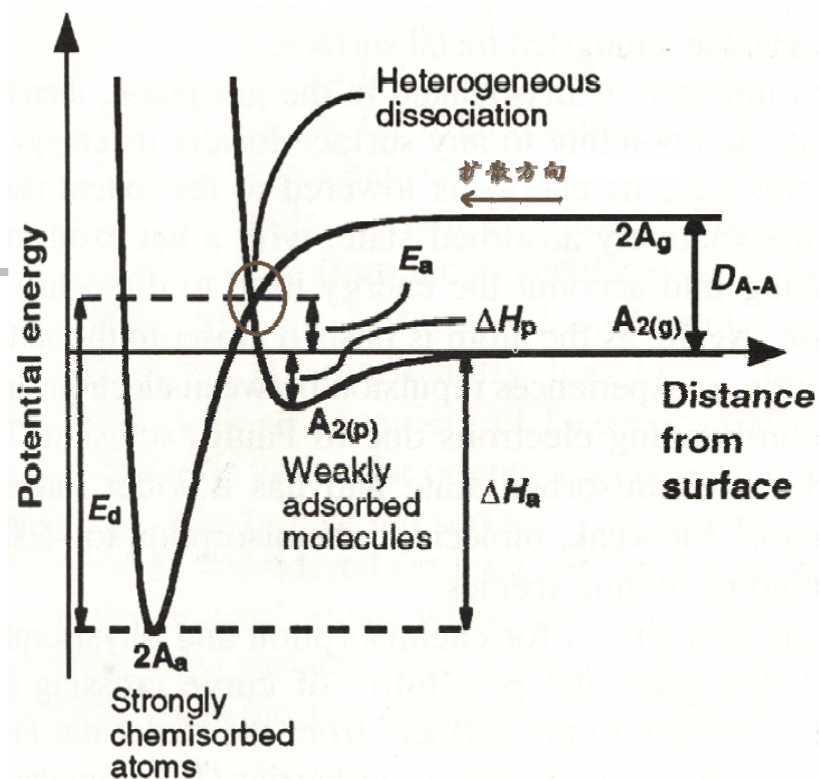
- 从计算式可以看出, 表面寿命 τ 与吸附热 ΔH_a 和温度有关。 τ_0 为表面振动频率 ($\sim 10^{-13}$ s)
- 发生化学吸附的原因, 是由于位于固体催化剂表面的原子具有自由价, 这些原子的配位数小于固体内部原子的配位数, 使得每个表面原子受到一种内向的净作用力, 将扩散到其附近的气体分子吸附形成化学键。

N_2 在钨金属表面不同状态下大概寿命 (300K)

state	Lifetime (τ)
物理吸附分子 ($\sim 20\text{kJ/mol}$)	3×10^{-10} s
化学吸附分子 ($\sim 50\text{kJ/mol}$)	5×10^{-5} s
强化学吸附分子 ($\sim 350\text{kJ/mol}$)	10^{40} year

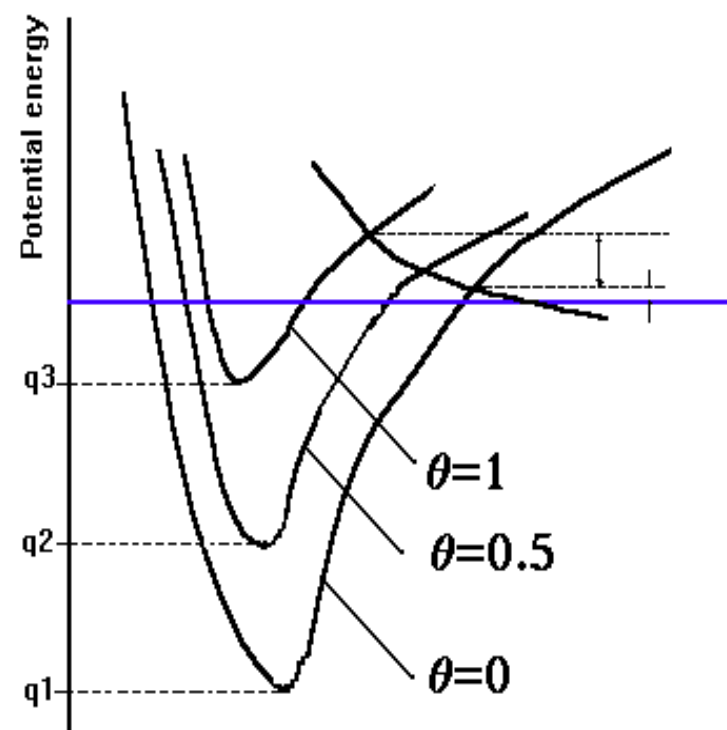
吸附位能曲线

- 吸附过程的能量关系以及物理吸附与化学吸附转换关系可用 Lennard-Jones 一维模型描述（图 1-8A）。它描述了两种能导致分子解离的吸附状态。当分子接近固体催化剂表面时，会感受到因分子作用力与静电极化效应而产生的吸引力。根据不相容原理（Pauli exclusion principle），当分子更接近固体表面时，固体与分子外层电子轨道靠近而产生排斥力，分子遭遇阻力，使其位能迅速上升。



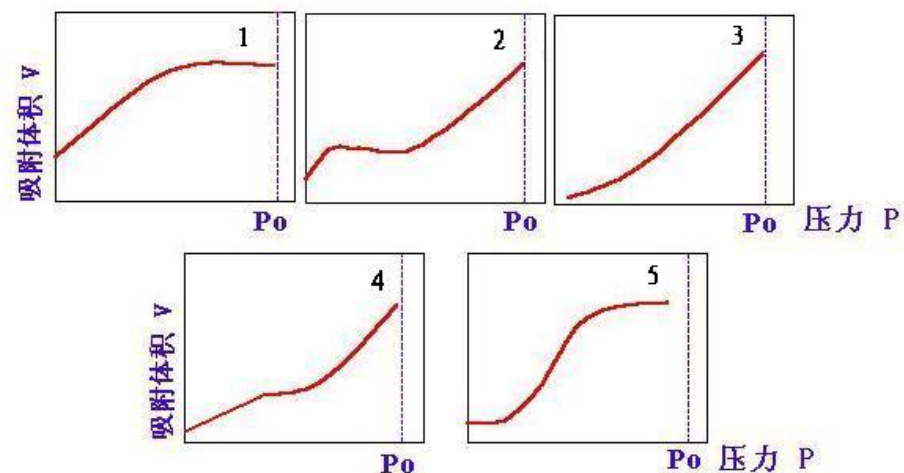
表面覆盖度与吸附

- 吸附在固体催化剂表面上的分子覆盖了部分表面，被覆盖的表面与总表面之比称为覆盖度 θ 。当吸附分子在不同覆盖度 θ 的催化剂表面发生吸附时，其位能曲线不同。随着 θ 的增加，吸附热减少，吸附活化能增加。
- 吸附热随 θ 增加而减少的主要原因有二：其一是催化剂表面的不均一性。在固体催化剂表面各部位能量不同，吸附首先发生在能量最高的部位，故起始吸附活化能小，吸附热大。随着吸附的进行，逐渐使用低能量的吸附中心，吸附活化能变大，吸附热减少；其二是已经被吸附分子间存在排斥作用，当分子在一个吸附中心吸附后，会对将要占据相邻吸附中心的分子产生排斥作用，所以随着 θ 增加，吸附热下降。
- 在多相催化研究中，常将吸附热随 θ 变化作为判断表面均匀与否的判据。



吸附等温线

- 吸附平衡通常有三种平衡状态：等温吸附平衡、等压吸附平衡及等容吸附平衡状态。应用最为广泛的是等温吸附平衡。
- 所谓等温吸附平衡是指等温条件下，对应一定压力，吸附量达到饱和状态。改变压力，饱和吸附量随之发生变化，以一系列压力对于饱和吸附量绘制的曲线称之为“吸附等温线”。实验结果表明，不同的实验体系，可以有不同的曲线形状。通常可以把吸附等温线归结为五种基本类型（如图所示），图中 P_0 表示饱和压力。



吸附等温线的五种类型

1 有机物蒸气在活性炭上的吸附

2 氮气在非孔性硅胶或 TiO_2 上的吸附

3 溴在硅胶上的吸附

4 水在石墨上的吸附

5 水在活性炭上的吸附

等温方程

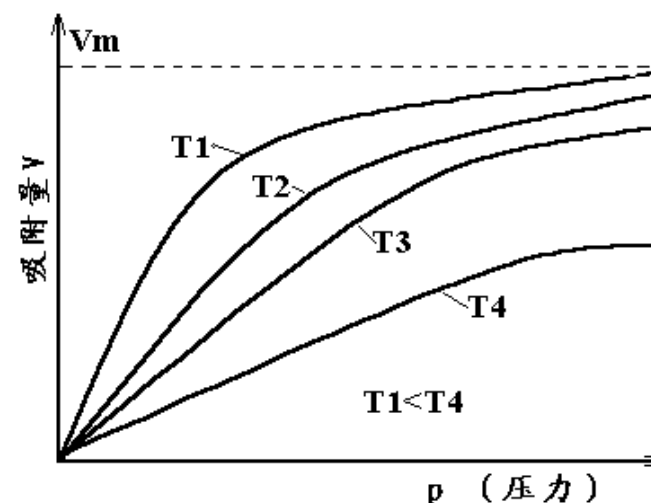
■ 等温吸附平衡过程用数学来描述可得到一系列等温方程。**吸附等温线**的测定和等温方程的建立，给出了气体吸附量和吸附强度的定量关系，为多相催化反应动力学模型建立提供了基础，也为固体催化剂的表面积测定提供了有效方法。吸附等温方程分经验式和理论式两类，这些方程包括：

1. Langmuir 等温方程 (理论式)

2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 等温方程 (理论式)

3. Freundlich 等温方程 (经验式)

4. Тёмкин и Н 等温方程 (经验式)



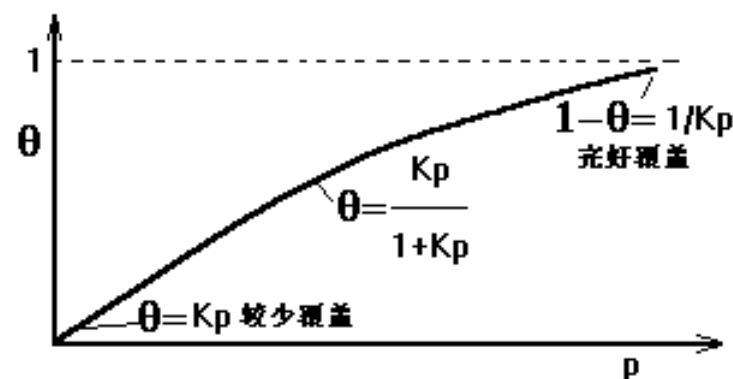
Langmuir 等温方程

模型假定

- 固体吸附表面是均匀的；
- 吸附的分子之间无相互作用；
- 每个吸附分子占据一个吸附位，吸附是单分子层的。

$$\theta/(1-\theta)=Kp \quad (1)$$

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad (2)$$



式中 θ 为表面覆盖率， K 为吸附平衡常数， p 为气体的分压。当分压很低时，式（2）的分母接近1。则有

$$\theta = Kp \quad (3) \quad (\text{分压很低时})$$

$$(1-\theta) = 1/(1+Kp) \approx 1/Kp \quad (4) \quad (\text{分压很高时})$$

根据表面覆盖率 θ 的意义，可将其表示为 $\theta = V/V_m$ ，代入（2）式后重排，得

$$P/V = (1/V_m K) + P/V_m \quad (5) \quad \text{这是Langmuir 等温方程的另一种表达方式。遵循该方程的吸附称之为理想吸附。}$$

Langmuir 等温方程的其它形式 (1)

竞争吸附的Langmuir 等温方程

两种 (A和B) 或两种以上物质的分子在固体同一吸附位上的吸附, 称为竞争吸附。这种吸附在实际多相催化反应过程中普遍存在, 其吸附等温关系对于分析固体表面催化反应动力学十分重要。令A的表面覆盖率为 θ_A , B的表面覆盖率为 θ_B , 则表面空位的分率为 $(1 - \theta_A - \theta_B)$ 。若两种分子吸附时都不发生解离, 当吸附达到平衡时, 分别对A和B可建立平衡表达式: 。

$$\theta_A / (1 - \theta_A - \theta_B) = K_A p_A \quad (a)$$

$$\theta_B / (1 - \theta_A - \theta_B) = K_B p_B \quad (b) \quad \text{联立求解, 可得}$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (5)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (6)$$

Quiz: 若有多种气体分子可在同一固体催化剂的活性吸附位上发生竞争吸附, 对于某种分子的吸附平衡关系如何表达?

Langmuir 等温方程的其它形式 (2)

- 解离吸附的 **Langmuir 等温方程**
- 吸附过程中伴有分子解离现象，称为解离吸附。如氢气在许多金属上的吸附（见附图），每个原子H占据一个吸附位；

吸附速率 $v_a = k_a p (1 - \theta)^2$

吸附速率 $v_d = k_{-a} \theta^2$

达到吸附平衡时， $v_a = v_d$ ，即 $k_a p (1 - \theta)^2 = k_{-a} \theta^2$

令 $K = k_a / k_{-a}$ 可得

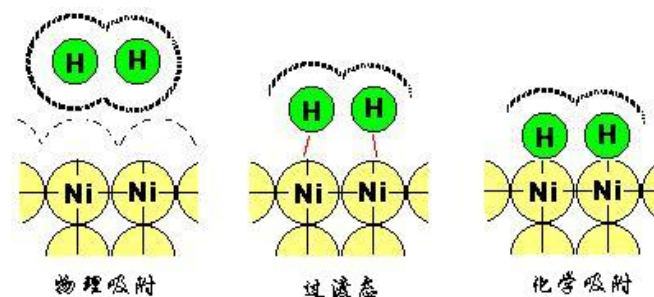
$$\theta / (1 - \theta) = (K p)^{1/2} \quad (7)$$

$$\text{即 } \theta = (K p)^{1/2} / [1 + (K p)^{1/2}] \quad (8)$$

当压力较低时， $1 + (K p)^{1/2} \cong 1$ ，得

$$\theta = (K p)^{1/2}$$

即解离吸附分子在表面上覆盖分率与分压的平方根成正比。这一结论可用于判断所进行的吸附过程是否发生了分子解离。



Brunauer-Emmett-Teller (BET) 等温方程

- BET等温方程是Brunauer, Emmett和Teller (1938) 基于物理吸附的多分子理论, 在Langmuir等温方程提出的。其基本假定是: (1) 固体表面是均匀的, 空白表面对于所有分子的吸附机会均等, 分子的吸附、脱附不受其他分子存在的影响; (2) 固体表面与气体分子的作用力为范得华引力, 因此在第一层上还可以进行第二层、第三层等等的吸附 (如附图), 这样的吸附象气体凝聚一样。当吸附达到平衡时, 表面上的各部分分别形成0, 1, 2, 3, ..., 无数个分子吸附层, 而每一层的形成速度与破坏速度相等, 这样就可以写出每一层的吸附平衡方程式。经过一定程序的数学推导, 可以得到熟知的BET等温方程:

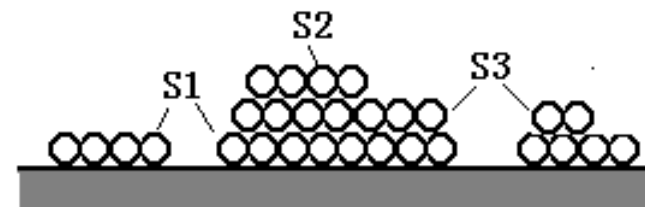
$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

式中 V 为吸附量, p 为吸附时的平衡压力,

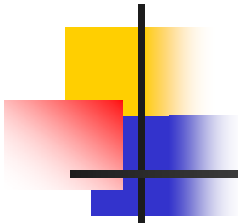
p_0 为吸附气体在给顶温度下的饱和蒸气压,

V_m 为表面形成单分子层所需要的气体体积

c 为与吸附热有关的常数



多分子层吸附模型



非理想的吸附等温方程

偏离Langmuir型的吸附谓之非理想吸附.偏离的原因可以是: (1) 表面的非均匀性; (2) 吸附分子之间有相互作用,一种物质分子吸附后使另一种分子的吸附于其邻近变得更易或更难; (3) 发生多层吸附。基于这些原因,分别建立了几种吸附等温方程经验式, 其中最具影响的有两个:

Freundlich 等温方程 (经验式)

$$\theta = kp^{1/n} \quad (n>1)$$

Тёмкин и Н 等温方程 (经验式)

$$\theta = \frac{1}{f} \ln ap$$