

# 第四章

## 气固多相催化反应动力学基础

常春然

Email: [changcr@xjtu.edu.cn](mailto:changcr@xjtu.edu.cn)

# 为什么研究催化反应动力学？

## □ 认识催化反应机理及催化剂的动力学特性

- 速率常数：可用来比较催化剂的活性
- 活化能：判断活性中心的异同
- 指前因子：用于求取活性中心的数目

## □ 为改进现有催化剂和设计新型催化剂提供依据

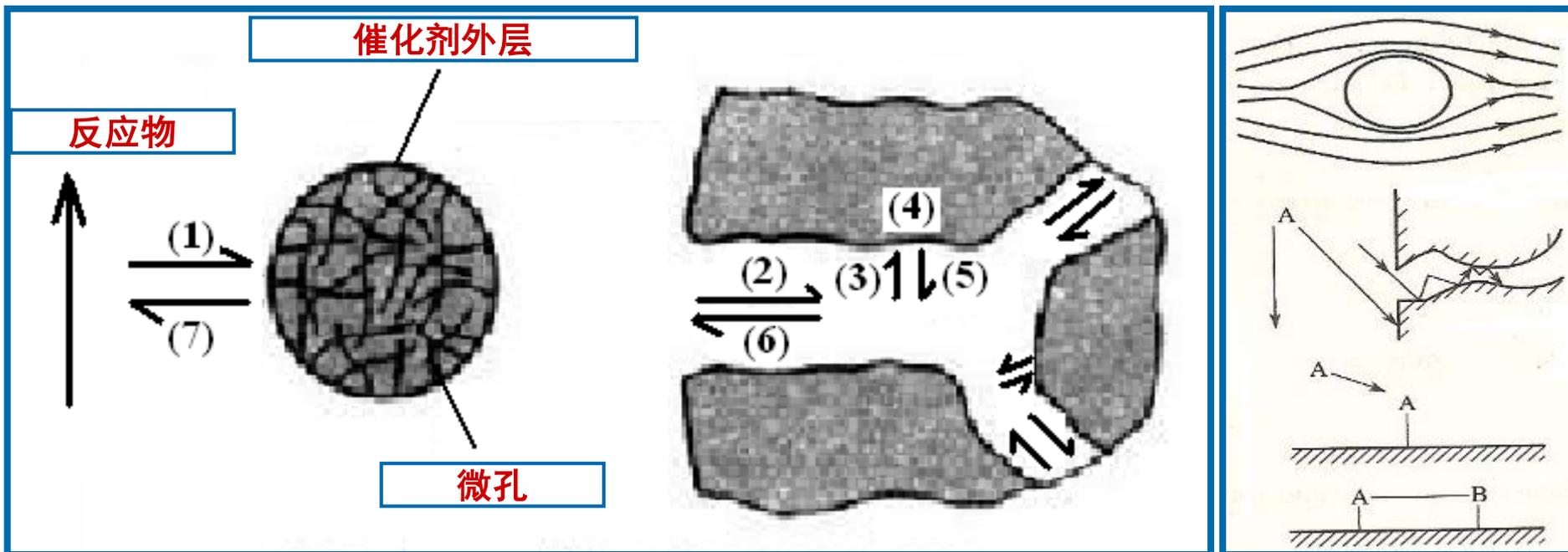
## □ 为工业催化过程确定最佳生产条件

## □ 为反应器设计奠定基础

# 授课内容

- 一、反应动力学的基本概念
- 二、催化反应速率方程的建立
- 三、动力学方法与反应机理
- 四、扩散与反应

# 气固多相催化反应步骤



1. 反应物分子到达催化剂颗粒外层流层的外扩散；
2. 反应物分子在催化剂颗粒孔内的内扩散；
3. 反应物分子在催化活性中心的吸附；
4. 表面催化反应； 5. 产物分子的脱附；
6. 产物分子的内扩散； 7. 产物分子的外扩散

# 一、基本概念

## 1、 化学反应速率

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$$

◆ 化学反应的反应进度:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{m_i}$$

$n_i$  和  $n_i^0$  分别是反应时间为  $t$  和  $0$  时组分  $i$  的摩尔数,  $m_i$  为组分  $i$  的化学计量系数

◆ 化学反应的速率:

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol/s})$$

**Note:** 为使反应进度  $\xi$  的值统一为正值, 规定化学计量系数反应物的为负值, 生成物为正值。反应进度只与化学反应方程式的写法有关, 而与选择系统中何种物质来表达无关。

# 一、基本概念

1、 化学反应速率  $r = \frac{d\xi}{dt} \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

➤ 体积比速率  $r_V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

➤ 面积比速率  $r_A = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt} \text{ (mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

➤ 质量比速率  $r_m = \frac{1}{W} \frac{d\xi}{dt} \text{ (mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

## 2、 转换数(TON)和转换频率(TOF)

**TON:** 固体催化剂表面每个活性中心能转化的反应分子的数目。

**TOF:** 每个活性中心单位时间的转换数 ( $s^{-1}$ )。

**优点和不足:** 表示活性的方法很科学，但测定活性位不易，目前限于理论方面的应用。

### 3、 速率方程与动力学参数

**定义：**表示反应速率与作用物（包括反应物、生成物、添加物）的分压（或浓度）关系的函数

**微分形式：**  $r = f(P_1, P_2, \dots, P_1', P_2', \dots, P'')$

**积分形式：**表示停留时间与反应物转化率或产物生成率间的关系

幂式速率方程： $r = kP_A^\alpha P_B^\beta \dots$

$k$ ：速率常数； $\alpha, \beta \dots$ ：反应级数

双曲线式速率方程： $r = \frac{k\lambda_i P_i}{1 + \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \dots}$

$k$ ：速率常数； $\lambda_i$ ：常数

## Arrhenius(阿伦尼乌斯)定律:

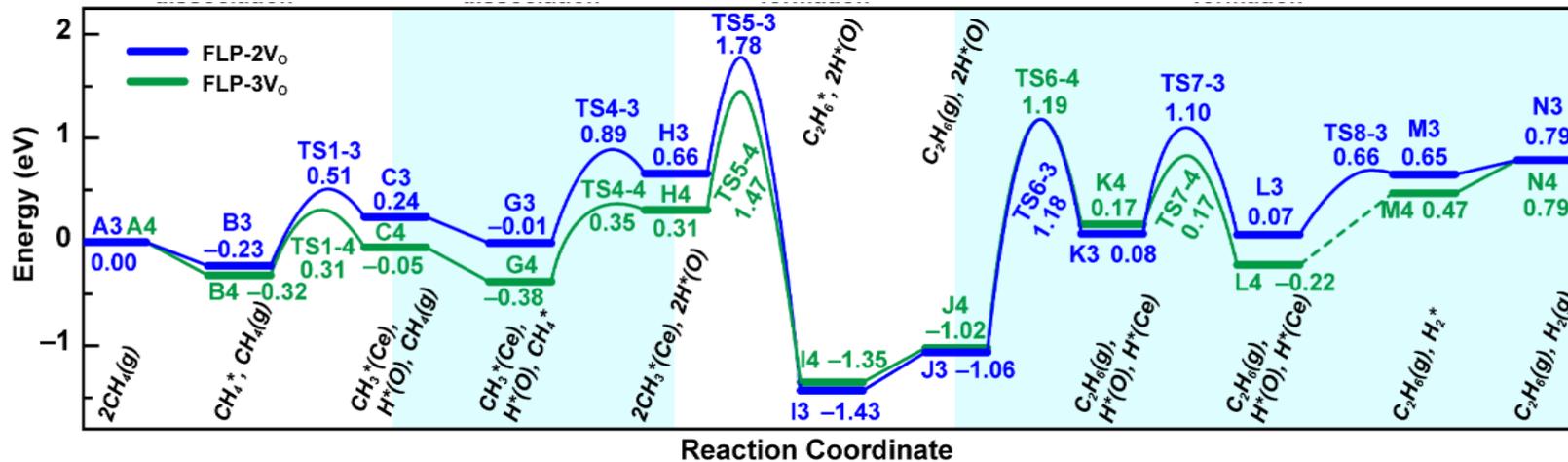
$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

指前因子 表观活化能

# 4、速率控制步骤

**概念：**催化反应由一般由许多基元反应构成，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**，有时也简称**速控步骤**。

**推论：**在定态时，除速控步骤之外的其它各步都近似地处于**平衡状态**，因为其他步骤都是可以很快进行的步骤，这使得速率方程可以大大的简化。



## 5、表面质量作用定律

定义：对于理想吸附层中发生的表面基元反应，其速率与反应物在表面上的浓度成正比，而表面浓度的幂是化学计量方程的计量系数。

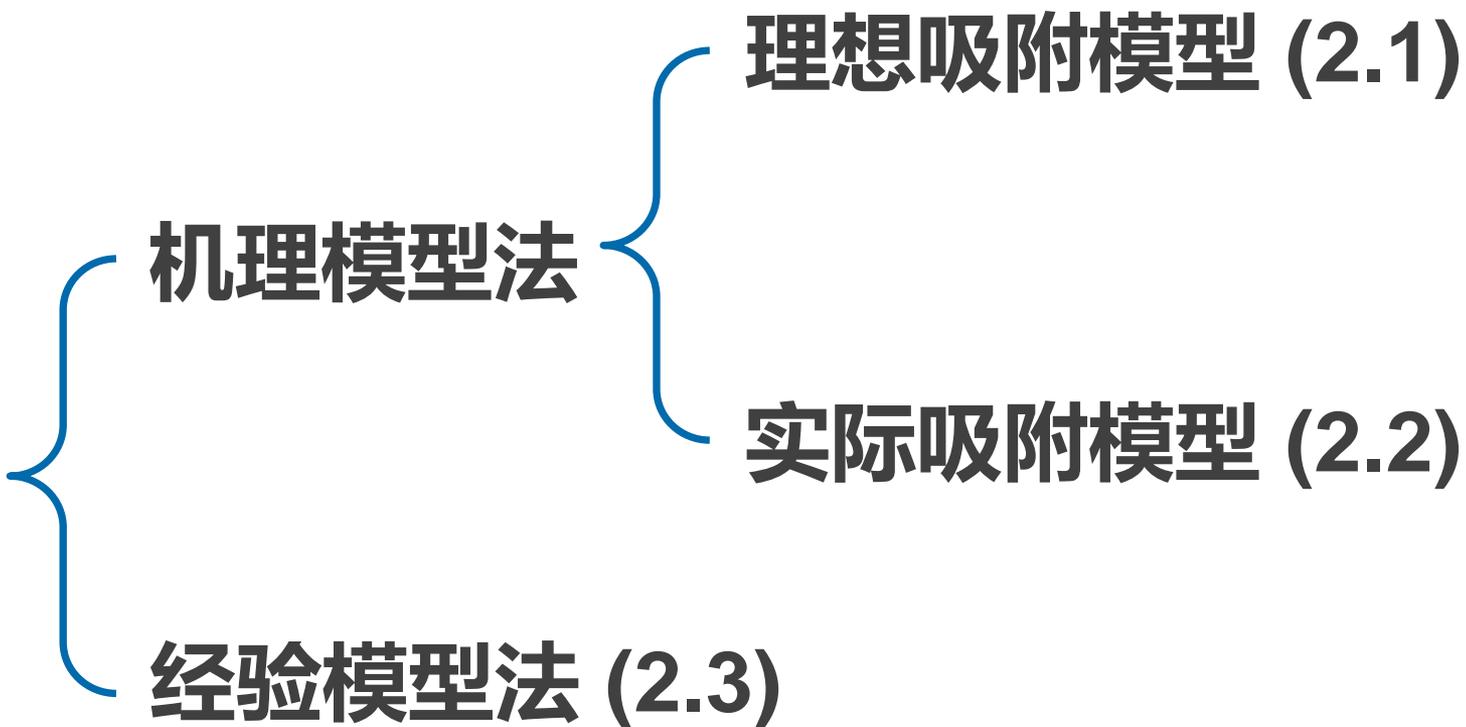
如对于反应： $\alpha A_a + \beta B_a \xrightarrow{k} \dots$

$$\text{有： } r = k C_{A_a}^\alpha C_{B_a}^\beta$$

吸附物种表面浓度也可以用覆盖度来代替，也可表示为：

$$r = k \theta_A^\alpha \theta_B^\beta$$

## 二、建立催化反应速率方程



## 2.1 理想吸附模型的速率方程

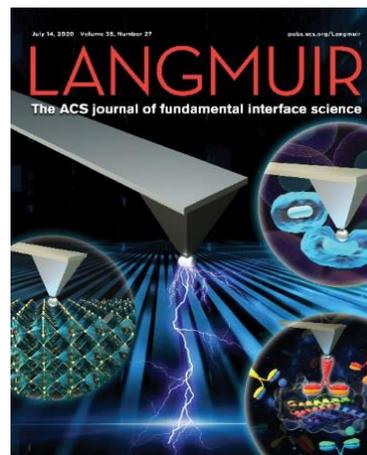
假定吸附、脱附均采用Langmuir模型；表面反应速率则应用表面质量作用定律。

**Langmuir模型的三个基本假定：**

- 1) 理想表面各吸附位点的能量相同
- 2) 吸附分子间无相互作用，即吸附能不随覆盖度的改变而改变
- 3) 每个吸附分子只占一个吸附位

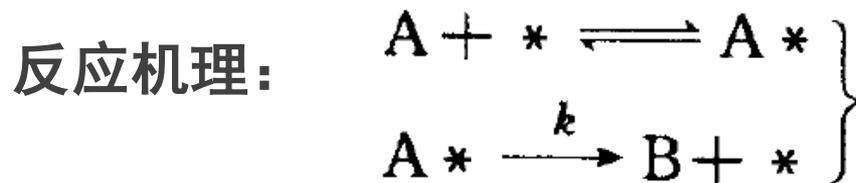


**Irving Langmuir**  
(1881-1957)  
1932年诺奖获得者



# 1、表面反应为速控步骤时的速率方程：吸附、脱附步骤处于准平衡

## (1) 单分子反应 $A \rightarrow B$

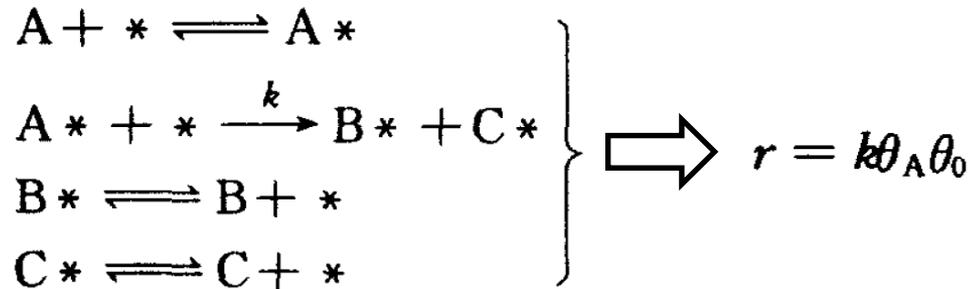


$$r = k\theta_A \quad \theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A}$$
$$r = \frac{k\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A}$$

当低分压或A的吸附很弱时： $\lambda_A$ 很小， $r \doteq k\lambda_A P_A$  一级反应

当高分压或A的吸附很强时： $\lambda_A$ 很大， $r \doteq k$  零级反应

**练习1:** 设反应  $A \rightarrow B + C$  按以下机理进行, 其中第二步表面反应是速控步, 写出反应的总速率方程

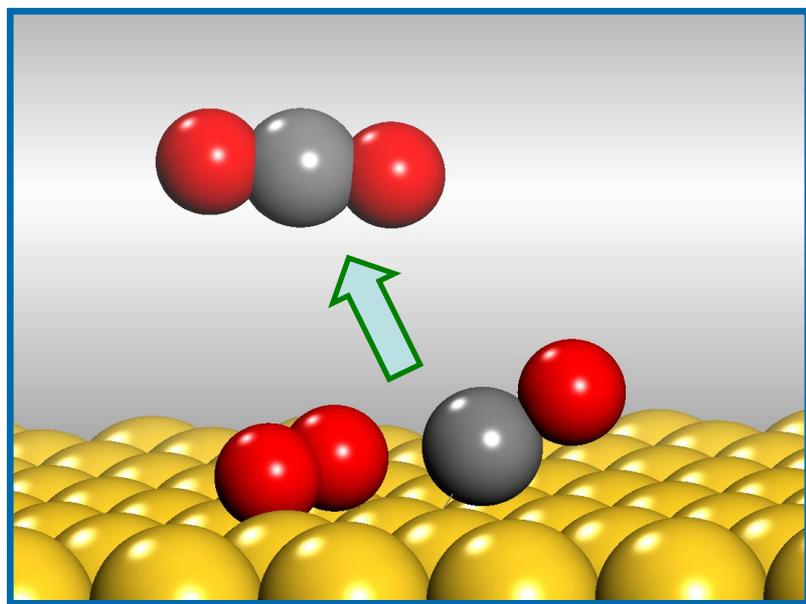


$$\left. \begin{array}{l} k_a(A)P_A(1-\theta_A-\theta_B-\theta_C) = k_d(A)\theta_A \\ k_a(B)P_B(1-\theta_A-\theta_B-\theta_C) = k_d(B)\theta_B \\ k_a(C)P_C(1-\theta_A-\theta_B-\theta_C) = k_d(C)\theta_C \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C} \\ \theta_0 = \frac{1}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C} \end{array}$$

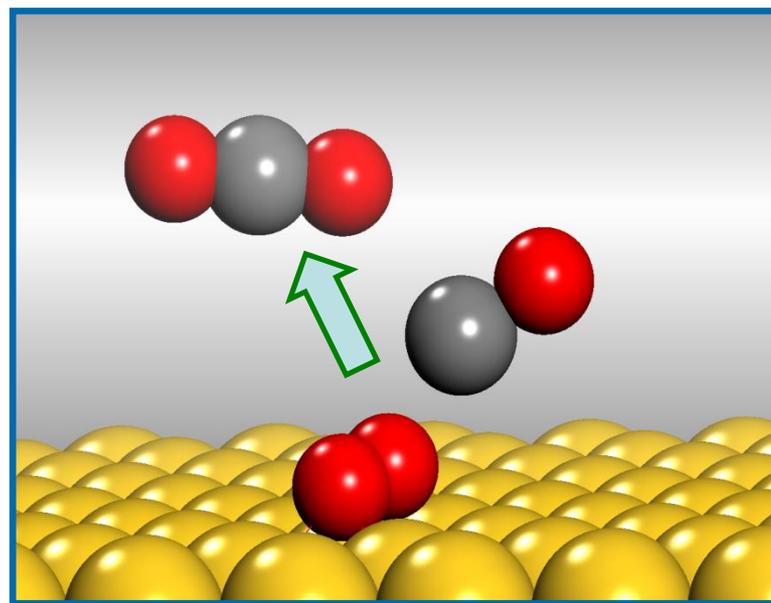
$$\Rightarrow r = \frac{k\lambda_A P_A}{(1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C)^2}$$

## (2) 双分子反应 $A + B \rightarrow C$

Langmuir-Hinshelwood 机理



Eley-Rideal 机理



## Langmuir-Hinshelwood 机理的速率方程

假如反应： $A + B \longrightarrow C$

按以下L-H机理进行：

$$\left. \begin{array}{l} A + * \rightleftharpoons A* \\ B + * \rightleftharpoons B* \\ A* + B* \xrightarrow{k} C* + * \\ C* \rightleftharpoons C + * \end{array} \right\}$$

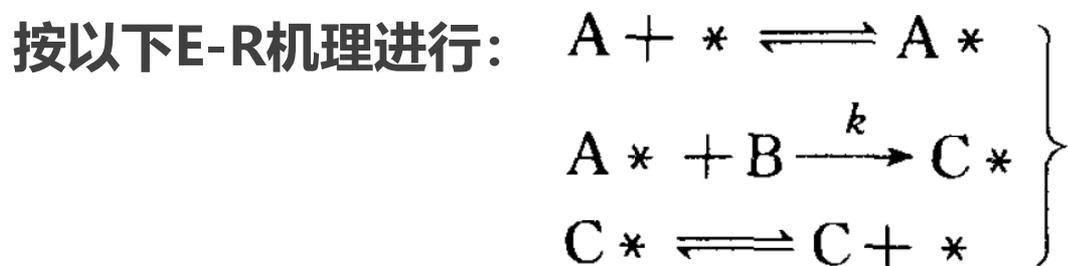
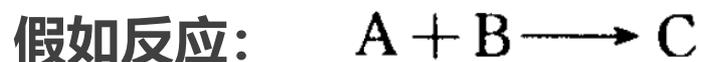
总速率应为： $r = k\theta_A\theta_B$

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C}$$

$$\theta_B = \frac{\lambda_B P_B}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C}$$

$$\Rightarrow r = \frac{k\lambda_A\lambda_B P_A P_B}{(1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C)^2}$$

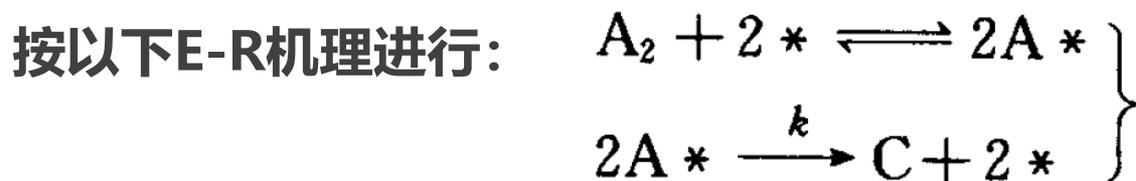
## 练习2: Eley-Rideal 机理的速率方程:



总速率应为:  $r = k\theta_A P_B$

$$\left. \begin{array}{l} \theta_A = \frac{\lambda_A P_A}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_C P_C} \end{array} \right\} \Rightarrow r = \frac{k\lambda_A P_A P_B}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_C P_C}$$

**练习3:** 假如反应:  $A_2 \rightarrow C$



其中第二步表面反应是速控步, 写出反应的总速率方程。

解: 总速率应为  $r = k\theta_A^2$

$$k_a(A)P_A(1-\theta_A)^2 = k_d(A)\theta_A^2$$

$$k_a/k_d = \lambda_A$$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{\lambda_A^{1/2} P_A^{1/2}}{1 + \lambda_A^{1/2} P_A^{1/2}}$$

$$\Rightarrow r = \frac{k\lambda_A P_A}{(1 + \lambda_A^{1/2} P_A^{1/2})^2}$$

## 2、吸附或脱附为速控步骤时的速率方程

例 设反应  $A \rightarrow B$  的反应机理包括以下三步



第一步吸附是速控步骤, 其它各步都处于近似平衡, 则

总反应速率等于第一步的净反应速率

$$r = k_+ \theta_0 P_A - k_- \theta_A$$

假设  $\theta_A$  相对应的平衡压力为  $P_A^*$ , 则

$$\theta_A = \frac{\lambda_A P_A^*}{1 + \lambda_A P_A^* + \lambda_B P_B}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \lambda_A P_A^* + \lambda_B P_B}$$

$$r = \frac{k_+ P_A - k_- \lambda_A P_A^*}{1 + \lambda_A P_A^* + \lambda_B P_B}$$

总反应平衡常数  $K = P_B / P_A^*$ ,  $\lambda_A = k_+ / k_-$

最后有 
$$r = \frac{k_+ (P_A - \frac{P_B}{K})}{1 + k' P_B}$$

其中 
$$k' = \frac{\lambda_A}{K} + \lambda_B$$

**吸附-化学平衡：** 由吸附平衡和表面化学反应平衡组成的总平衡。

### 3、无速控步骤时的速率方程-稳定态处理法

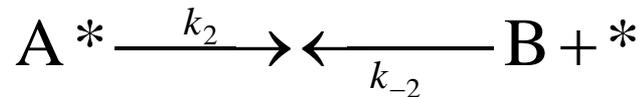
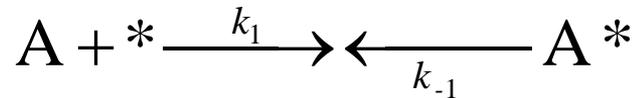
处理模型：在催化反应的连续系列中，各步骤速率相近，没有速控步骤。

稳态近似：假定各步骤速率相近，从而中间物种浓度在较长时间内恒定，即：

$$\frac{d\theta_i}{dt} = 0$$

其中， $\theta_i$ 为表面中间物种浓度。

例、反应 $A \rightarrow B$ 的反应机理包括以下两步



根据稳态近似假定,  $\frac{d\theta_{A^*}}{dt} = 0$

A\*的形成速率与A\*的消失速率相等, 列出方程

$$k_1\theta_0P_A + k_{-2}\theta_0P_B = k_{-1}\theta_A + k_2\theta_A$$

因为  $\theta_0 + \theta_A = 1$

$$\theta_A = \frac{k_1P_A + k_{-2}P_B}{k_1P_A + k_{-2}P_B + k_{-1} + k_2}$$

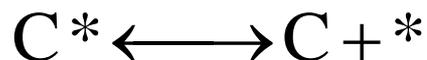
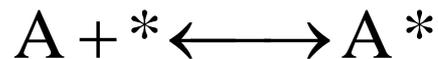
$$\theta_0 = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1P_A + k_{-2}P_B + k_{-1} + k_2}$$

总反应速率

$$r = k_1\theta_0P_A - k_{-1}\theta_A = \frac{k_1k_2P_A - k_{-1}k_{-2}P_B}{k_1P_A + k_{-2}P_B + k_{-1} + k_2}$$

## 4、表观活化能和补偿效应

以按Rideal机理进行的双分子反应 $A + B \rightarrow C$ 为例：



总反应速率 
$$r = \frac{k\lambda_A P_A P_B}{1 + \lambda_A P_A + \lambda_C P_C}$$

在低覆盖度时， $\lambda_A P_A + \lambda_C P_C \ll 1$

则 
$$r = k\lambda_A P_A P_B = k_{app} P_A P_B$$

表观速率常数 
$$k_{app} = k\lambda_A$$

$$\frac{d \ln k_{app}}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} + \frac{d \ln \lambda_A}{dT}$$

$k$ 是表面反应速率常数  $k = A \exp(-E / RT)$

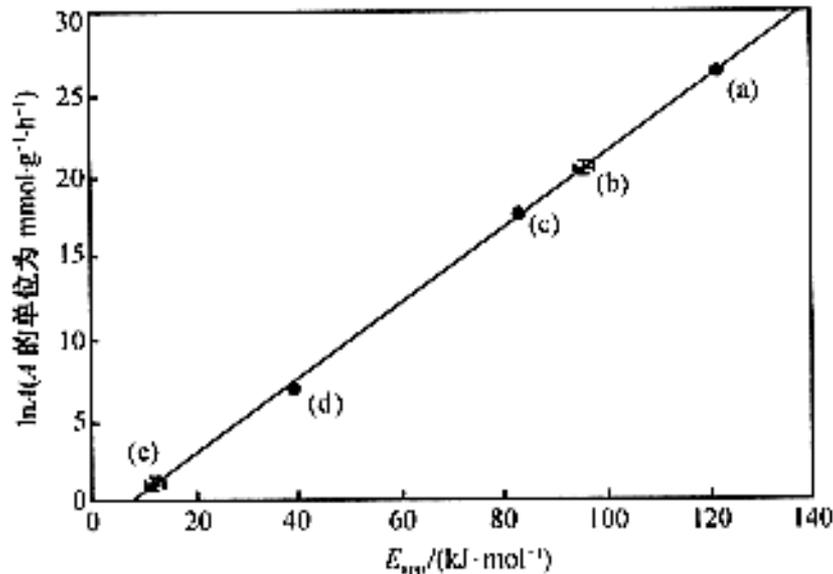
↑  
表面反应活化能

$\lambda_A$ 是A的吸附平衡常数  $\lambda_A = \lambda_0 \exp(-\Delta H / RT)$

↑  
吸附过程的热效应

**表观活化能**  $E_{app} = E + \Delta H = E - q$

**补偿效应：**在一系列催化剂上进行某一反应，或在不同条件下处理的同种催化剂上进行一系列反应，将得到的 $k$ 用Arrhenius方程处理，有时出现活化能 $E$ 和指前因子 $A$ 同时增加或同时减小的情况，这样是其中一个的作用抵消了另一个的作用， $E$ 和 $A$ 这种同时同方向的变化称为**补偿效应**。



甲苯在 $\text{K-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 上氧化的 $\ln A - E_{app}$ 图

指前因子与表观活化能的变化有直线关系，存在明显的补偿效应。

## 2.2 实际吸附模型的反应速率方程

假定一反应有如下机理： $A + * \rightleftharpoons A^*$



根据表面质量作用定律  $r = kP_B\theta_A$

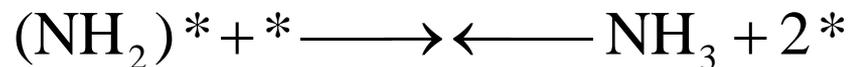
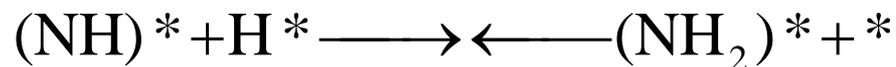
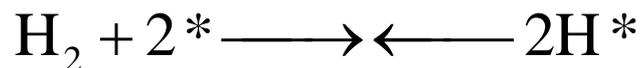
假定吸附热随覆盖度的变化是对数关系

$$q = q^0 - \gamma \ln \theta$$

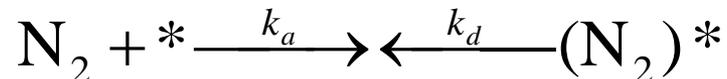
利用Freundlich方程  $\theta_A = KP_A^{\frac{1}{n}}$

$$\therefore r = kKP_B P_A^{\frac{1}{n}}$$

当**吸附或脱附**为速控步骤时，可以用Elovich或者管孝男的吸附、脱附速率方程代表反应的速率方程。



在铁催化剂上合成氨时，认为 $\text{N}_2$ 的吸附是合成氨的速控步骤



假定吸附能与覆盖度按线性关系变化，根据Elovich吸附速率方程，反应的速率方程为

$$r_a = k_a P_{\text{N}_2} \exp(-\alpha \theta_{\text{N}_2} / RT)$$

假设与 $\theta_{\text{N}_2}$ 平衡的压力为 $P_{\text{N}_2}^*$ ，按Temkin等温方程，有

$$\theta_{\text{N}_2} = \frac{1}{f} \ln(a_0 P_{\text{N}_2}^*)$$

利用合成氨反应总平衡

$$P_{N_2}^* = \frac{P_{NH_3}^2}{K P_{H_2}^3}$$

$$\therefore \theta_{N_2} = \frac{1}{f} \ln\left(a_0 \frac{P_{NH_3}^2}{K P_{H_2}^3}\right)$$

合成氨的速率方程

$$r_a = k_a P_{N_2} \exp\left[-\frac{\alpha}{RT} \frac{1}{f} \ln\left(a_0 \frac{P_{NH_3}^2}{K P_{H_2}^3}\right)\right]$$

令  $f = \frac{\alpha + \beta}{RT}$

$$\therefore r_a = k_a P_{N_2} \left(\frac{K P_{H_2}^3}{a_0 P_{NH_3}^2}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha + \beta}} = k_+ P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}\right)^{\alpha'}$$

其中,  $k_+ = k_a \left(\frac{K}{a_0}\right)^{\alpha'}$ ,  $\alpha' = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$

同理，氨分解的速率方程  $r_d = k_d \left( \frac{a_0 P_{NH_3}^2}{K P_{H_2}^3} \right)^{\frac{\beta}{\alpha+\beta}} = k_- \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha'}$

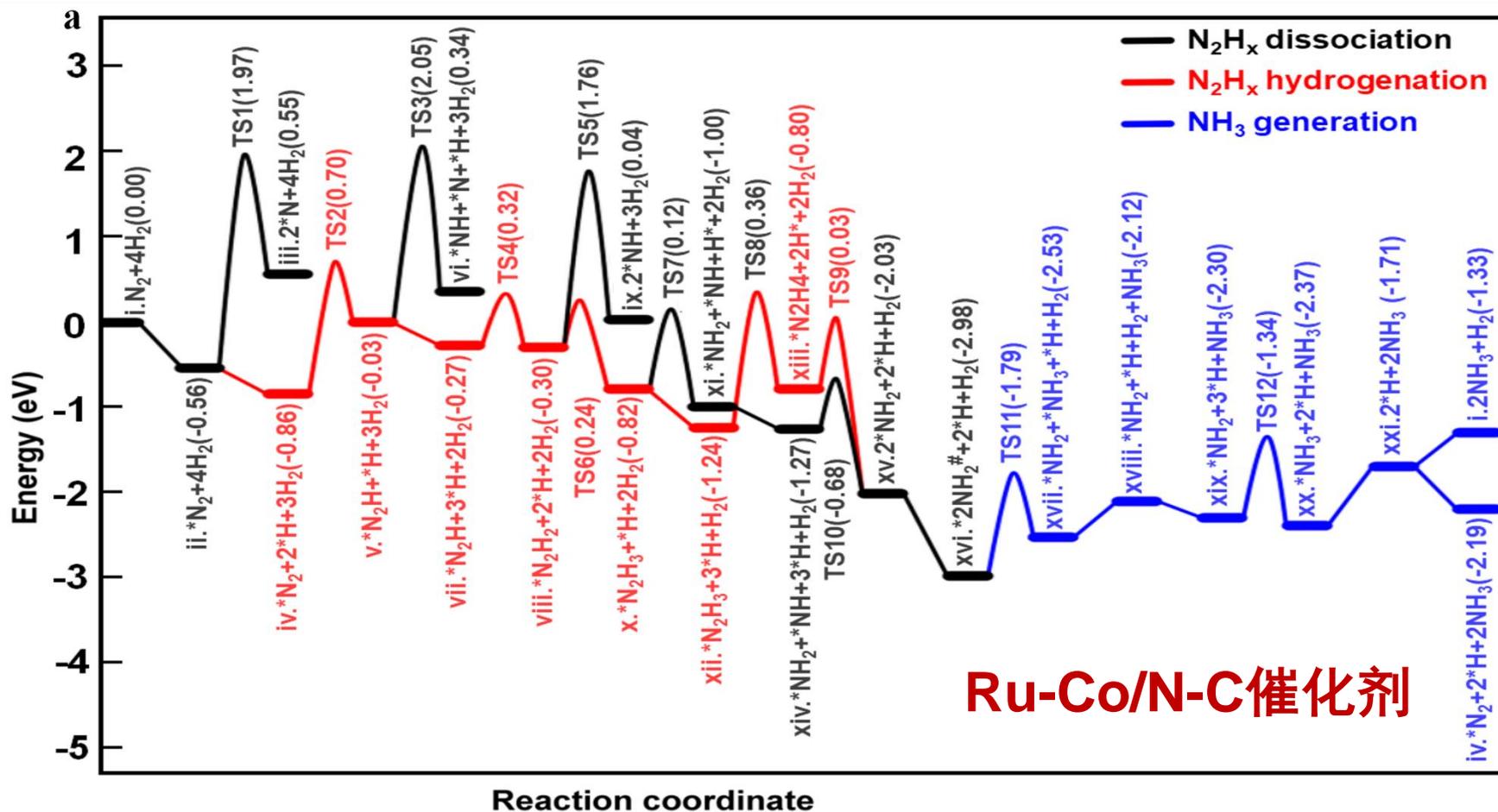
其中， $k_- = k_d \left( \frac{a_0}{K} \right)^{1-\alpha'}$

所以合成氨的净反应速率方程

$$\therefore r = r_a - r_d = k_+ P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha'} - k_- \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha'}$$

当 $\alpha' = 0.5$ ，由该方程得到的结果与实验吻合，说明速率方程的合理性。

# 基于N<sub>2</sub>-NNH活化机制的合成氨全过程



Peng, Liu, Wang, Chang et al. *Chem. Sci.*, 2021, 12, 7125–7137

## 2.3 经验模型法建立速率方程

定义：直接用某种函数去表达动力学数据，建立速率方程，最常选用的函数是幂函数。

对于不可逆反应：
$$r = \prod_i k P_i^{m_i}$$

对于可逆反应：
$$r = k \prod_i P_i^{m_i} - k' \prod_i P_i^{m_i'}$$

参数确定的方法：

尝试法

孤立法

线性回归法

# 三、动力学方法与反应机理的确定

通常先测定动力学数据，然后用这些数据检验代表不同机理的速率方程，在检验的基础上，提出反应可能遵循的机理。  
**对于反应机理的确定，动力学的证明是必要的，但不是充分的。**

## 3.1 动力学数据的测定

**测定动力学数据应当在内、外扩散不成为速控步骤的情况下进行。**动力学数据测定的主要内容是测定速率。

# 1、连续进料搅拌槽式反应器

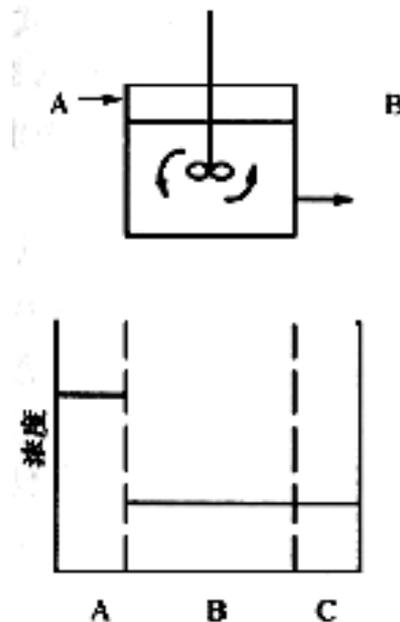
$$\text{反应速率 } r = \frac{n_0' - n_f'}{V / F_m} = \frac{n_0' - n_f'}{\tau}$$

$F_m$ : 物料的质量流率;  $V$ : 反应体积;  $\tau$ : 停留时间

$N_0'$ ,  $n_f'$ : 单位质量进料和出料中目的组分的摩尔数。

## 全返混反应器

器内个点物料的组成、温度、性质均相同，总体反应速率与各点反应速率一致。



## 2、柱塞流管式反应器

无返混，径向各点流速均一，沿床层反应物料逐渐转化，存在物料浓度及反应速率的梯度。当反应达稳态时，轴向各点的反应速率不变。

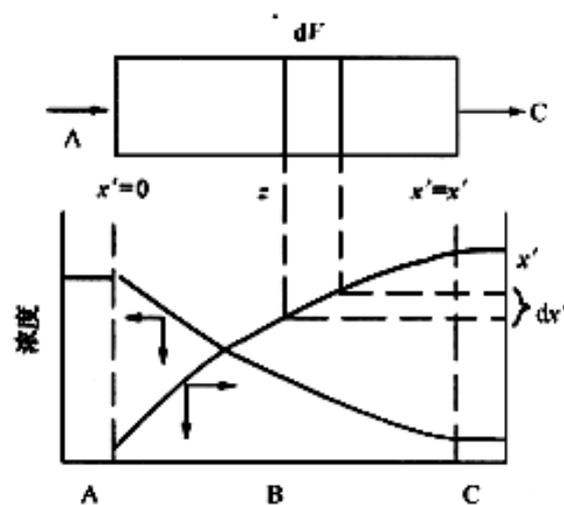
$$rdV = F_m dx' \quad r = \frac{dx'}{d(V / F_m)} \quad \frac{V}{F_m} = \int_{x_{\text{入口}}}^{x_{\text{出口}}} \frac{dx'}{r}$$

其中 $r$ 是反应速率、 $dV$ 是体积元、 $F_m$ 是反应物料质量流率单位时间、单位反应体积内反应物转化的摩尔数， $x'$ 是单位质量进料中目的组分转化的摩尔数。

积分反应器：要求高转化率： $x' - V/F_m$  图

微分反应器：要求转化率低于1%：

$$r \approx \frac{\Delta x'}{\Delta(V / F_m)}$$



## 3.2 建立速率方程和拟定机理实例

### 1、SO<sub>2</sub>在Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的氧化反应（机理模型法）

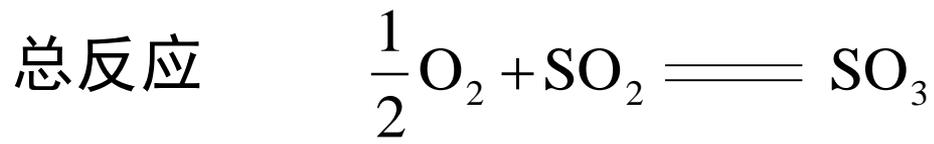
表 4.3 二氧化硫在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上氧化的动力学结果

| 速率/ (mol · h <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup> ) | P <sub>SO<sub>2</sub></sub> /kPa | P <sub>O<sub>2</sub></sub> /kPa | P <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kPa |
|--|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0.02   | 4.33                             | 2.58                            | 18.8                             |
| 0.04   | 3.35                             | 3.57                            | 19.2                             |
| 0.06   | 2.76                             | 4.14                            | 19.6                             |
| 0.08   | 2.39                             | 4.49                            | 19.8                             |
| 0.10   | 2.17                             | 4.70                            | 19.9                             |
| 0.12   | 2.04                             | 4.82                            | 20.0                             |

根据已有实验结果，假设该反应为Rideal机理，反应步骤为  
I 氧的解离反应  $O_2 + 2^* \rightleftharpoons 2O^*$  吸附系数 $\lambda_{O_2}$

II 表面反应  $O^* + SO_2 \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} (SO_3)^*$  表面反应平衡常数 $K_{II}$

III 产物脱附  $(SO_3)^* \rightleftharpoons SO_3 + ^*$  脱附系数 $1/\lambda_{SO_3}$



总反应平衡常数  $K = \frac{\sqrt{\lambda_{\text{O}_2}} K_{II}}{\lambda_{\text{SO}_3}}$

表面反应为速控步骤  $r = r_{II} = k_+ P_{\text{SO}_2} \theta_{\text{O}} - k_- \theta_{\text{SO}_3}$

应用Langmuir等温方程  $\theta_{\text{O}} = \frac{\lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + \lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} + \lambda_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}$

$$\theta_{\text{SO}_3} = \frac{\lambda_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{1 + \lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} + \lambda_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}$$

有  $r = \frac{k_+ \lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} (P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{SO}_3} - \frac{1}{K} P_{\text{SO}_3})}{1 + \lambda_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} + \lambda_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}$

利用  $K_{II} = \frac{k_+}{k_-}$ ,  $K = \frac{\lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} K_{II}}{\lambda_{SO_3}}$

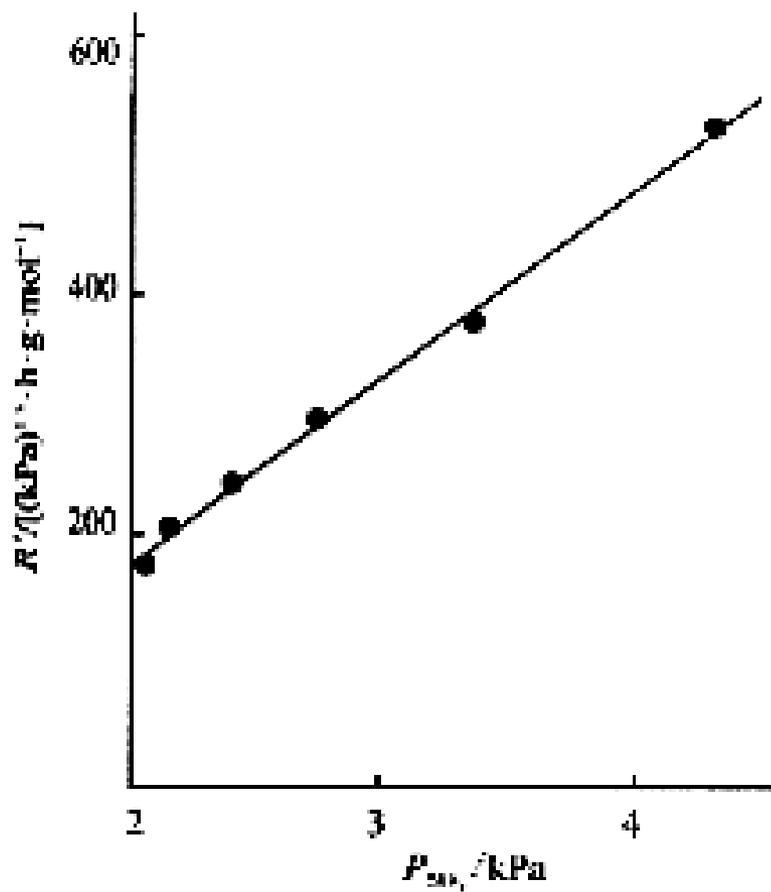
$$r = \frac{k_+ \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} \left( P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{SO_3} - \frac{1}{K} P_{SO_3} \right)}{1 + \lambda_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} + \lambda_{SO_3} P_{SO_3}}$$

$P_{O_2}$  近似为常数,  $r = \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{SO_3} - \frac{1}{K} P_{SO_3}}{A + B P_{SO_3}}$

或者  $A + B P_{SO_3} = \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{SO_3} - \frac{1}{K} P_{SO_3}}{r}$

令  $R' = A + B P_{SO_3}$

可以看出,  $R'$  和  $P_{SO_3}$  间有线性关系。



$R'$  与  $P_{SO_2}$  关系

左图说明从动力学数据而言，上述假定机理模型与实验数据符合。

从截距和斜率中可以求出，

$$A = -120.6 \text{ (kPa)}^{1.5} \text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$B = 150.3 \text{ (kPa)}^{1.5} \text{h} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此SO<sub>2</sub>氧化速率方程为

$$r = \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{SO_3} - \frac{1}{7.26} P_{SO_3}}{150.3 P_{SO_3} - 120.6}$$

## 2、2-丁烯氧化脱氢制丁二烯 (经验模型法)

| 速率<br>/(mmol · g <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> ) | P <sub>B</sub> /kPa | P <sub>O<sub>2</sub></sub> /kPa |
|--|---------------------|---------------------------------|
| 5.39   | 6.46                | 2.91                            |
| 4.59   | 5.22                | 2.25                            |
| 3.31   | 3.81                | 1.52                            |
| 5.94   | 5.30                | 8.54                            |
| 4.07   | 4.11                | 7.24                            |
| 3.40   | 2.79                | 5.83                            |
| 6.42   | 7.78                | 5.11                            |
| 5.33   | 6.43                | 3.85                            |
| 4.66   | 4.83                | 2.38                            |
| 8.27   | 8.72                | 9.01                            |
| 5.98   | 6.69                | 7.55                            |
| 4.39   | 4.46                | 5.93                            |

2-丁烯氧化动力学数据

假定速率方程形式为

$$r = kP_B^a P_{O_2}^b$$

$$\log r = \log k + a \log P_B + b \log P_{O_2}$$

利用线性回归法求出

$$a = 0.7$$

$$b = 0.1$$

$$k = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mmol/s} \cdot \text{g} (\text{kPa})^{0.8}$$

所以可能的经验速率方程形式为

$$r = 1.3 \times 10^{-3} P_B^{0.7} P_{O_2}^{0.1}$$

## 3.3 机理模型研究的几种动力学方法

基本准则：

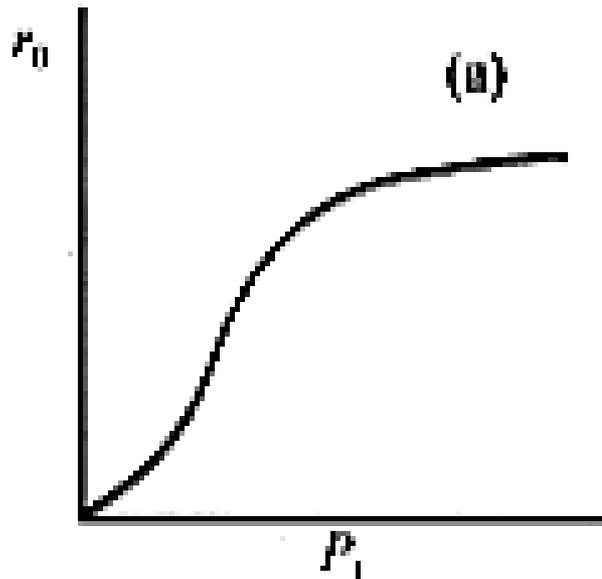
- (1) 速率常数和吸附平衡常数为正；
- (2) 速率常数和吸附平衡常数的温度系数合理；
- (3) 速率常数符合Arrhenius定律，吸附平衡常数符合van't Hoff定律。对于速率常数，活化能和指前因子为正；对于吸附平衡，**吸附焓和吸附熵通常为负**；
- (4) 同系物进行同一反应，其相应平衡常数在相近的温度下有接近的数值。

1、压力检定法：从实验上观测速率与反应物压力的不同关系，可以帮助判断反应的可能机理模型。

例、对  $A + B \rightarrow C$ ，判断其遵循LH机理还是Rideal机理？

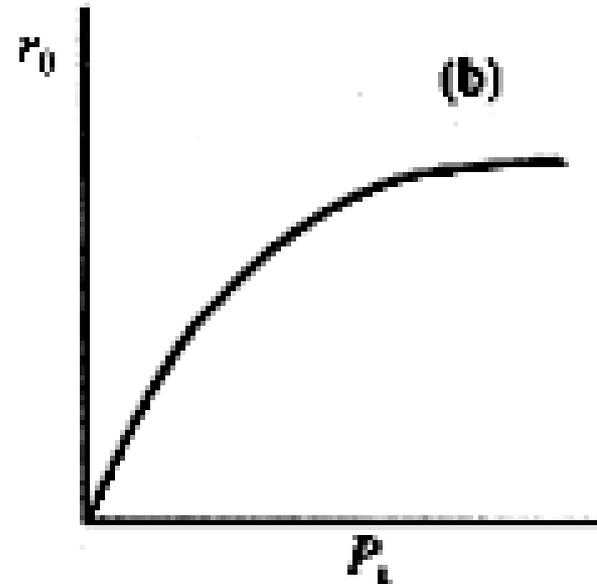
1) 让  $P_A = P_B = (1/2) P_t$

2) 让转化率趋于0，速率即为初始速率  $r_0$



LH机理：表面反应为速控步

$$r_0 = \frac{aP_t^2}{(1+bP_t)^2}$$



LH机理：A的吸附为速控步

$$r_0 = \frac{a'P_t}{(1+b'P_t)^2}$$

2、程序升温技术：检测样品加热过程中从催化剂表面脱附分子的信号，以脱附分子信号对样品表面温度作图，即得脱附谱。

可以推测**吸附物种的种数和表面覆盖度**，**吸附物种的脱附活化能、指前因子和脱附级数**，从脱附活化能可以求出**吸附活化能**。

脱附速率方程：
$$-\frac{d\sigma}{dt} = A_d \sigma^n \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

采用线性升温：
$$T = T_0 + \beta t$$

以温度表示的  
脱附速率方程：
$$-\frac{d\sigma}{dT} \cdot \beta = A_d \sigma^n \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

假设 $v$ 和 $E_d$ 与覆盖度无关，当脱附速率最大（脱附峰）时，

$$\frac{-d\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)}{dT} = 0$$

$$\frac{d}{dT} \left\{ \frac{A_d}{\beta} \sigma^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right\} = 0$$

$$\frac{A_d}{\beta} \sigma^n \left(\frac{E_d}{RT^2}\right) \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) = \frac{nA_d}{\beta} \sigma^{n-1} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$$

$$n = 1: \quad \frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{A_1}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{RT_M}\right)$$

$$n = 2: \quad \frac{E_d}{RT_M^2} = 2\sigma_M \frac{A_2}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{RT_M}\right)$$

结论：

(1)一级脱附： $T_M$ 与表面覆盖度无关；

(2)二级脱附：表面覆盖度增加， $T_M$ 向低温方向位移；

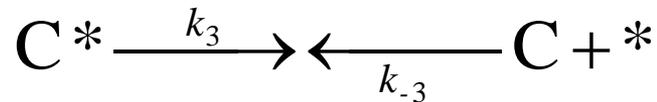
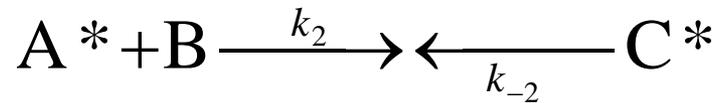
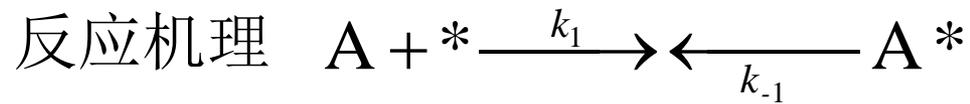
(3)用 $2 \ln T_M - \ln \beta$ 对  $1/T_M$ 作图，可以求出脱附动力学参数。

$$\text{一级反应: } 2 \ln T_M - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_M} - \ln \frac{E_d}{RA_1}$$

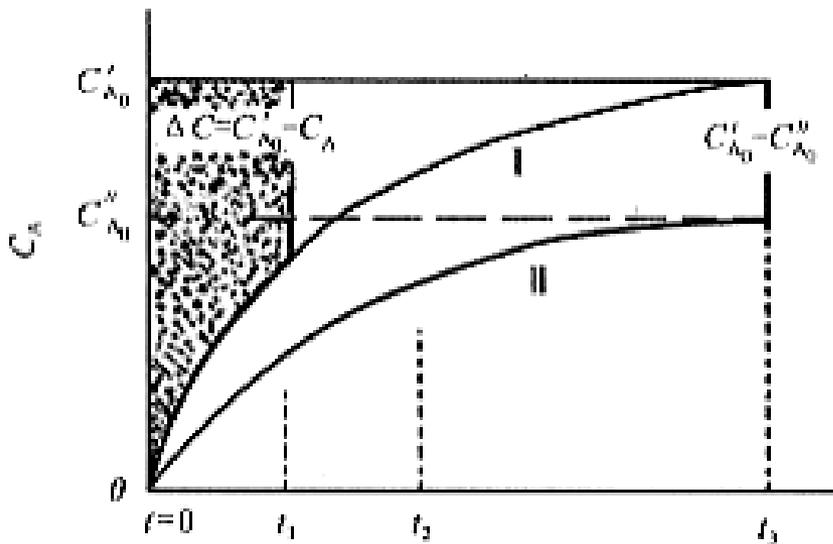
$$\text{二级反应: } 2 \ln T_M - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_M} + \ln \frac{E_d}{RA_2 \sigma_0}$$

$$\text{假设 } \sigma_M = (1/2) \sigma_0$$

3、过渡应答法：对一个**达到稳态的反应体系进行某种扰动**（最常见的是浓度），收集该体系向新的稳定态过渡时所显示的各种应答信号。通过对应答信号的分析可以获得有关反应动力学和机理的知识。



(1) A-A应答：反应物进料中只有A，没有B。当体系达到稳定态后，对A的浓度进行扰动：一是体系立即达到新的稳定态，这表明催化剂对A的吸附已经饱和；二是体系不能立即达到新的稳定态，存在时间过渡态，这表明在过渡时间内A不是发生吸附就是发生脱附。



反应物-反应物的应答

当反应物入口处浓度由0突跃至 $C_{A0}'$ ：在0到 $t_1$ 内，催化剂上A的吸附增量为图中阴影面积：

$$V_A = \int_0^{t_1} (C_{A0}' - C_A) F_V dt$$

$F_V$ 为物料的体积流率。

经过时间 $t_1$ ，可继续吸附的量：

$$V_A = \int_{t_1}^{\infty} (C_{A0}' - C_A) F_V dt$$

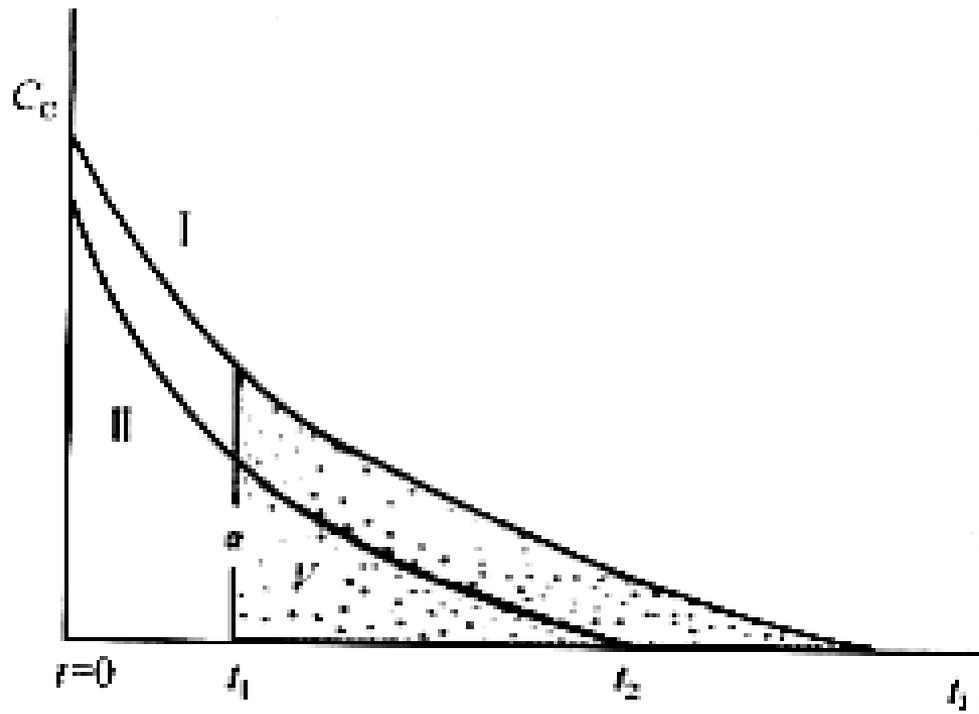
(2) A-B应答：反应物进料中有A和B。当体系达到稳定态后，突然升高入口处的A浓度，则体系呈现时间过渡态。出口处A浓度沿曲线II逐渐变到 $C_{A0}'$ 。由于A在步骤II中被消耗，使曲线II位于曲线I的下方。达到稳定态后，A的净吸附速率等于表面反应的净速率。

(3) A - C 应答：反应物A突跃对产物C应答曲线的影响。

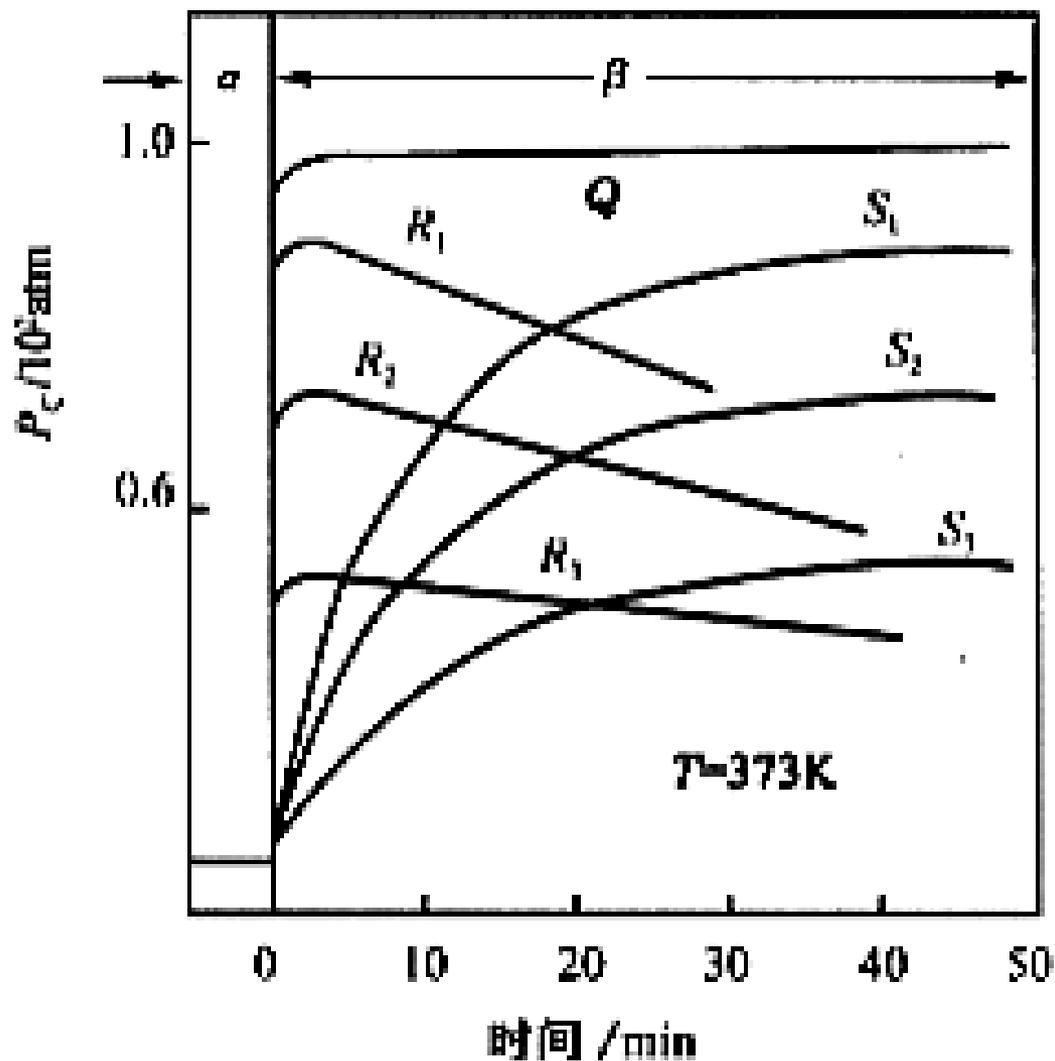
如果A发生突跃，产物C在瞬间达到稳定态，则表明在反应途径上任何一种中间物种的吸附或脱附在动力学上都不是重要的，表面反应起速控步骤的作用；

在多数情况下，反应物-产物的应答都不是即时的，表现出时间过渡态。

如果A、B的浓度同时突跃为0，  
表面反应没有逆过程：曲线I；  
表面反应有逆过程：曲线II。



反应物-产物应答



突跃前: 0.2atm A +  
0.8atm He  
突跃: 引入0.2 atm B

曲线Q:  $k_1 \approx k_3 \gg k_2$ ;

S组曲线:  $k_1 \gg k_3 \approx k_2$ ;

R组曲线:  $k_1$ 很小。

反应物-产物应答曲线 (计算)

# 四、扩散与反应

**外扩散：**发生在催化剂颗粒外部

**内扩散：**发生在催化剂颗粒内部

## 4.1 外扩散对反应动力学的影响

外扩散控制反应：一级反应、表观活化能4~12 kJ/mol

$$\text{催化反应速率 } r = r_{\text{dif}} = D \left( \frac{C_0 - C_s}{L} \right)$$

由外扩散控制的总速率随反应气体线速的提高而加快，可以依此来判断外扩散是否是反应速控步骤。

## 4.2 内扩散对反应动力学的影响

1、体相扩散/容积扩散：固体孔径很大，气体十分浓密，气体分子间的碰撞数远大于气体分子与孔壁的碰撞数。

$$r_{\text{dif}} = \frac{dN}{dt} = -DS \frac{dC}{dx}$$

D: 扩散系数; S: 发生扩散的面积

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

v: 气体分子的平均速率;

$\lambda$ : 气体分子的平均自由程

$$\lambda = \frac{0.707}{\pi \sigma^2 C_r}$$

$\sigma$ : 分子的直径;

$C_r$ : 总浓度 (总压力)

$$D_{\text{eff}} = \frac{D\theta}{\tau}$$

$\theta$ : 孔隙率 (0.3~0.7);

$\tau$ : 对孔道弯曲造成的阻力所做的校正 (2~7)

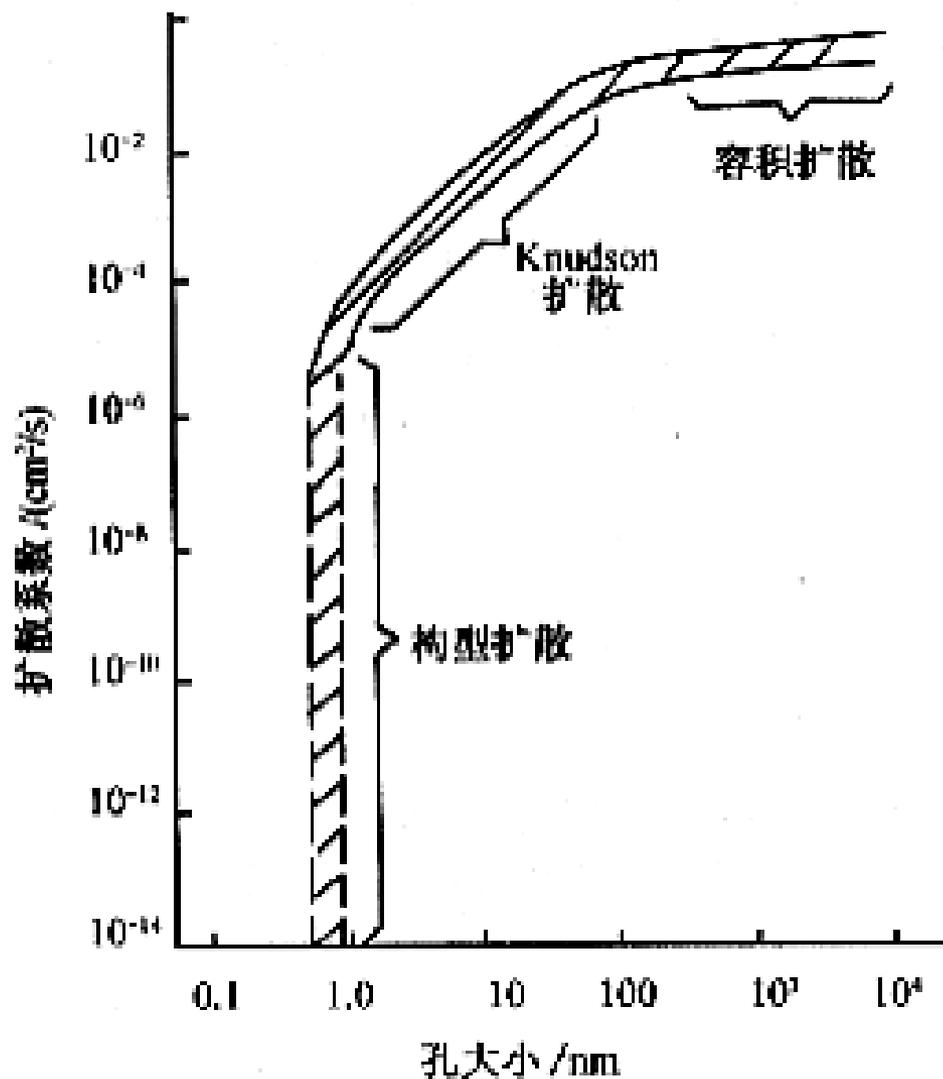
2、Knudson扩散：固体孔径很小，气体稀薄（中等压力下的气体），气体分子与孔壁的碰撞数远大于气体分子间的碰撞数。

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{v} r \quad r: \text{孔的半径}$$

$$D_{K,\text{eff}} = \frac{D_K \theta}{\tau_m} \quad \tau_m: \text{由平均孔径算得的弯曲系数}$$

半经验公式 
$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right) \right]$$

3、构型扩散：分子大小与固体孔径相近。构型扩散的速率很慢。沸石分子筛中常发生构型扩散。



**构型扩散的活化能比其它两种扩散的活化能高很多。**

在构型扩散区，分子的构型对扩散有举足轻重的作用

表 4.5 一些烃分子在 ZSM-5 分子筛内的扩散系数<sup>[12]</sup>

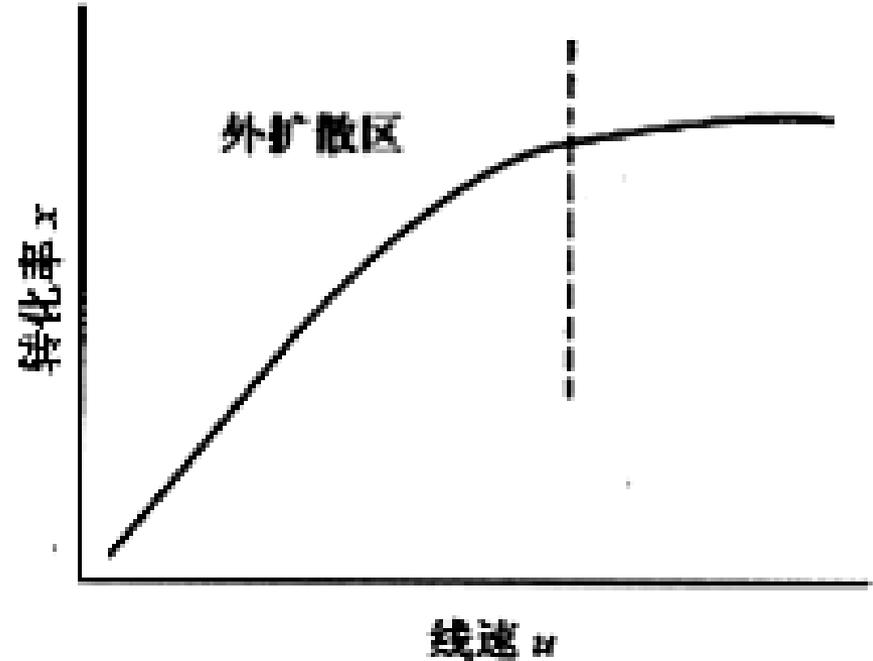
| 烃分子          | 温度/K | 扩散系数 D/(cm <sup>2</sup> /s) |
|--------------|------|-----------------------------|
| 1,3,5-三甲基苯   | 623  | 10 <sup>-12</sup>           |
| 邻二甲苯         |      | 10 <sup>-12</sup>           |
| 对二甲苯         |      | ≥10 <sup>-7</sup>           |
| 乙烷, 丙烷, 水    | 293  | ≥10 <sup>-5</sup>           |
| 3,3-二甲基-1-丁烯 | 811  | 7×10 <sup>-8</sup>          |
| 2,2-二甲基丁烯    |      | 2×10 <sup>-8</sup>          |
| 2,2-二甲基庚烷    |      | 3×10 <sup>-8</sup>          |
| 3-甲基戊烷       |      | 4×10 <sup>-5</sup>          |
| 正己烯          |      | 5×10 <sup>-4</sup>          |

## 4.3 扩散影响的识别和估计

动力学研究反应机理要确保反应在**动力学区**进行。

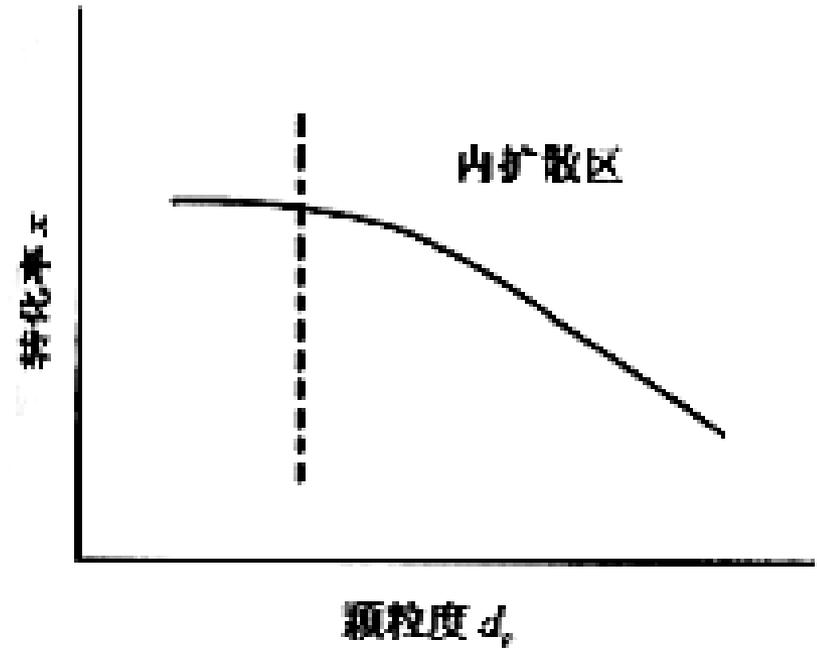
### 1、外扩散阻滞效应的识别与估计

- 随气流线速增加，表观反应速率增加；
- 随温度升高，反应物的转化率不显著提高；
- 总反应过程表现为一级过程；
- 当催化剂量不变，但颗粒变小时，反应物转化率略有增加；
- 表观活化能较低，4~12 kJ/mol。



## 2、内扩散阻滞效应的识别与估计

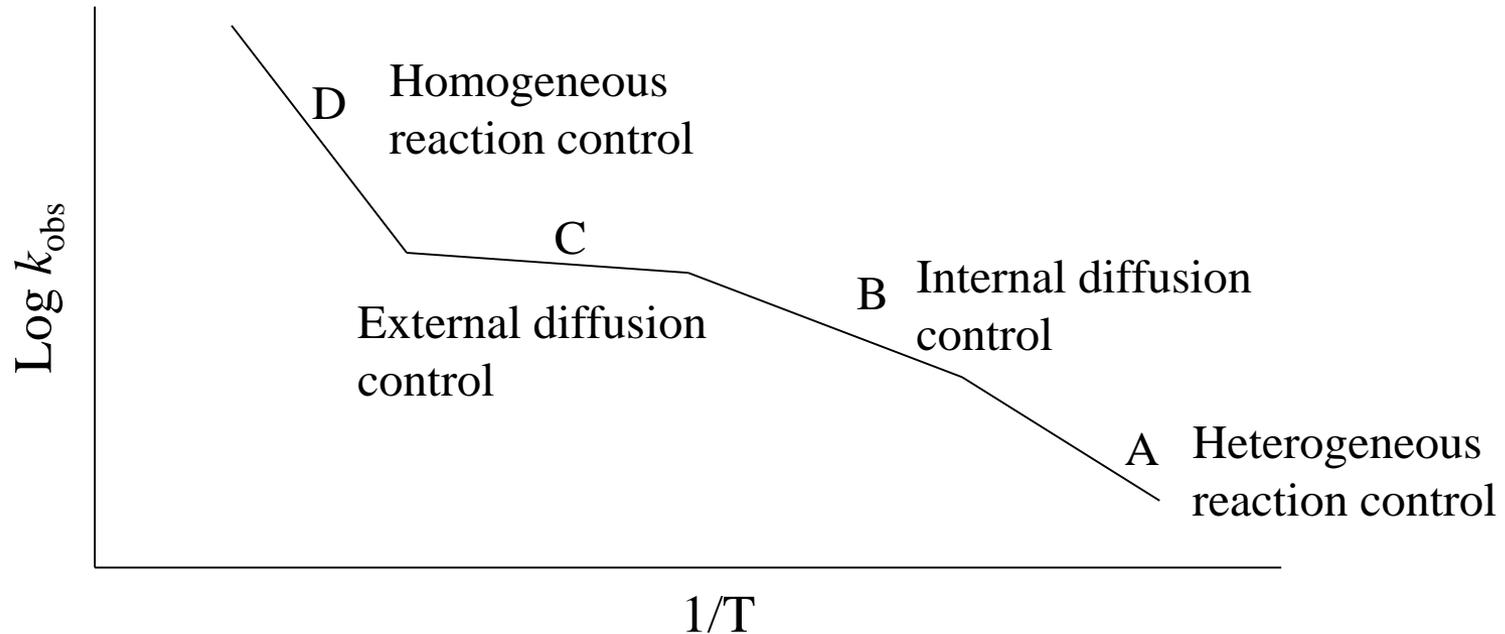
- 表观反应速率和颗粒大小成反比；
- 表观活化能接近于在低温测定的活化能的一半；
- 增加停留时间，表观反应速率不受影响。增加停留时间只是提高在动力学区进行反应的反应速率。



### 3. 消除扩散的影响

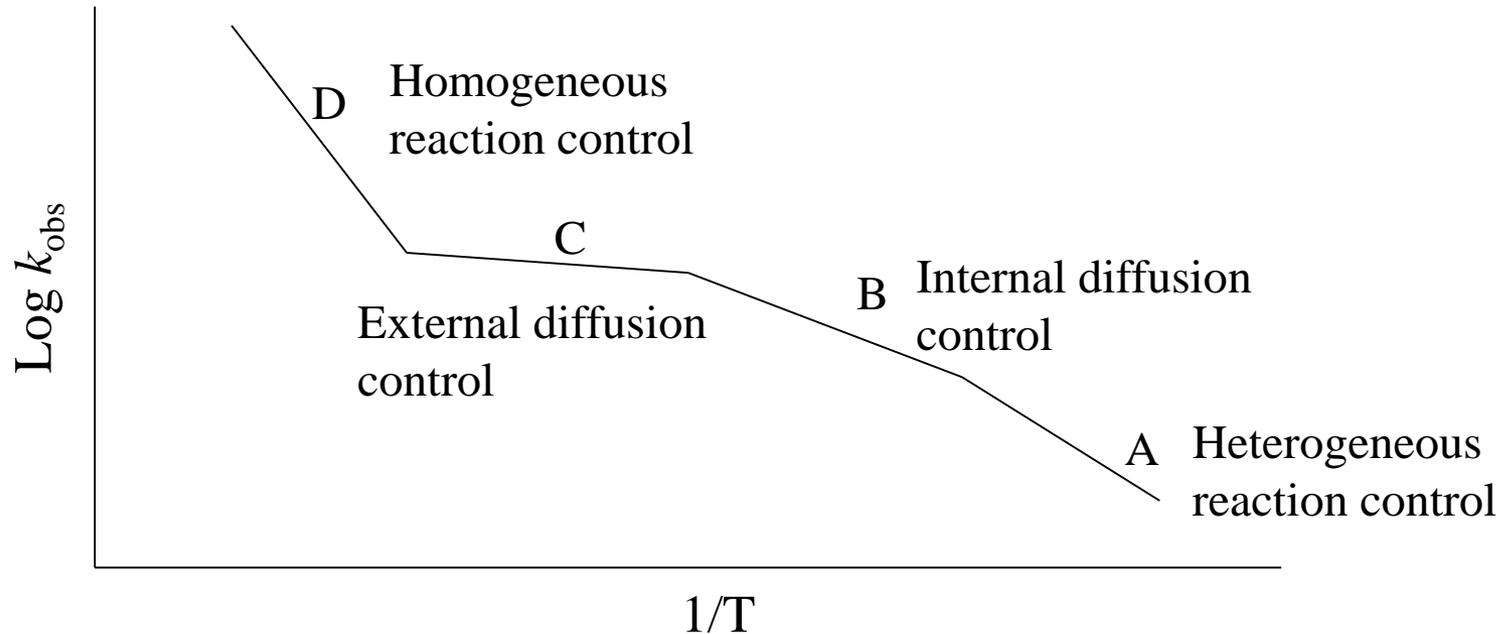
- In order to **study the intrinsic kinetics** of the reaction, it is necessary to **eliminate the effect of diffusion** by adjusting operating parameters.
- **Promoting mass transfer** to make the diffusion rate much higher than reaction rate can **eliminate the effect of diffusion**.

# Elimination of the Effect of Diffusion



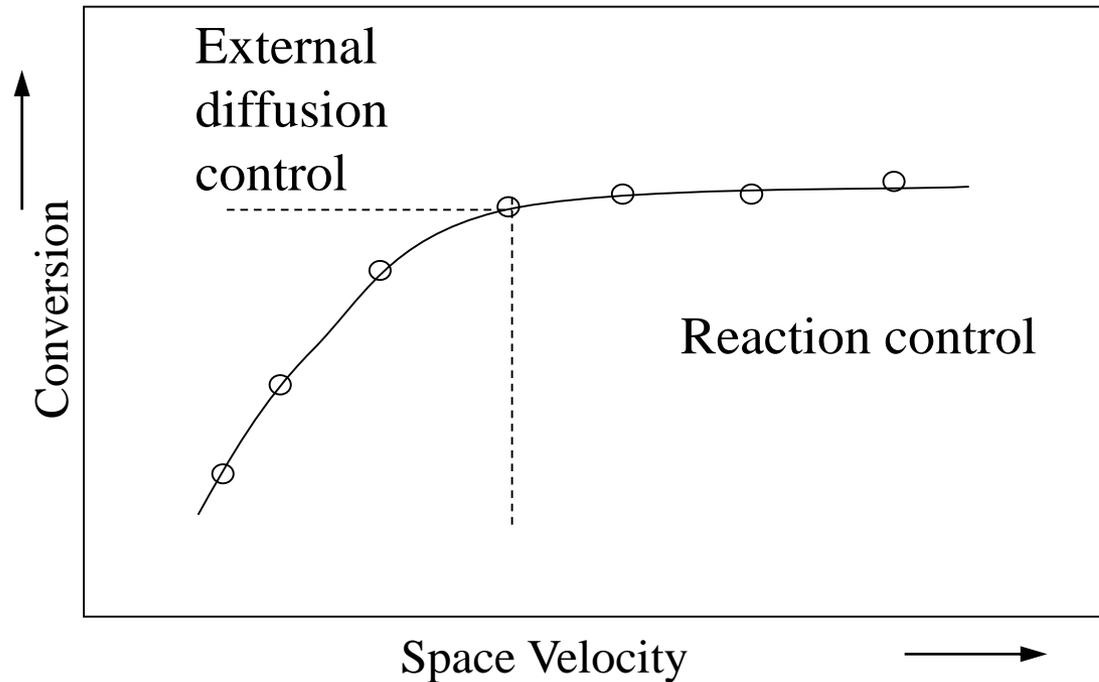
**Surface reaction is more sensitive to temperature than diffusion process, thus **low temperature** helps the elimination of the effect of diffusion.**

# Elimination of the Effect of Diffusion



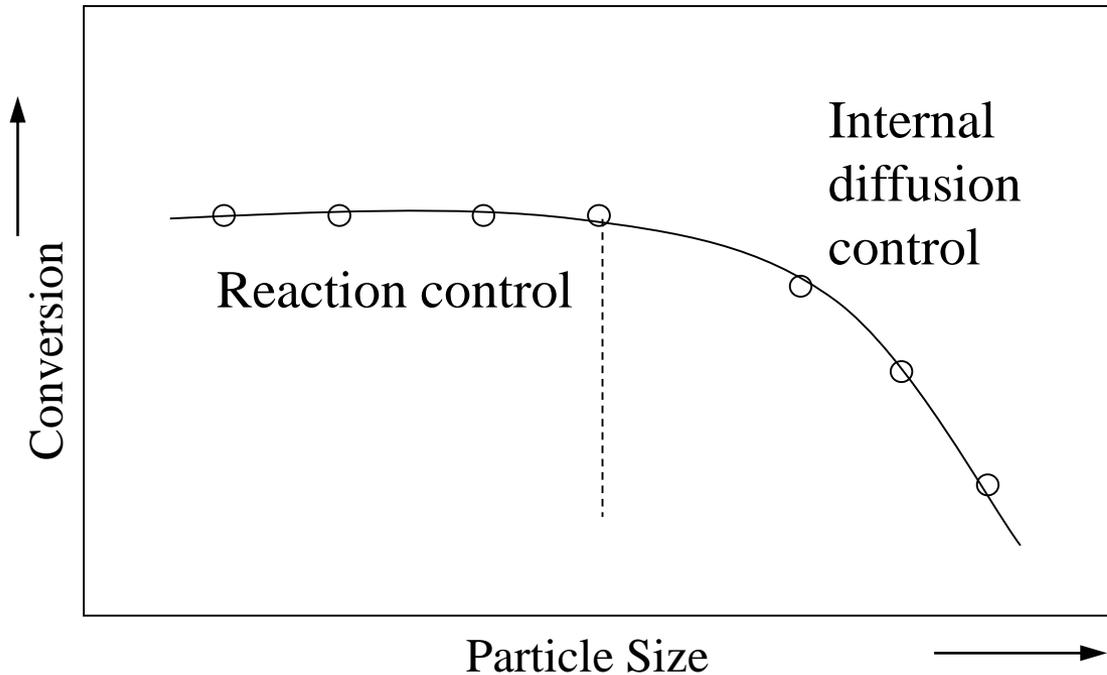
**Surface reaction is more sensitive to temperature than diffusion process, thus **low temperature** helps the elimination of the effect of diffusion.**

# Elimination of the Effect of External Diffusion



Increasing **space velocity** can reduce the **thickness of the boundary layer**, reduce diffusion resistance, and thus the effect of external diffusion can be eliminated.

# Elimination of the Effect of Internal Diffusion



Reducing the **particle size** of catalysts can reduce the depth of pores and thus the effect of internal diffusion can be eliminated.



谢谢!

# 理想吸附模型的机理速率方程通式：

$$\text{速率} = \frac{(\text{动力学项})(\text{推动力项})}{(\text{吸附项})^n}$$

| 反应类型与机理                                  | 速控步骤 | 动力学项                         | 推动力项                      | 吸附项   | n |
|--|------|------------------------------|---------------------------|---|---|
| <b>A → B</b>                             |      |                              |                           |   |   |
| I. $A + * \rightleftharpoons A^*$        | I    | $k_1$                        | $P_A - \frac{P_B}{K}$     | $1 + \frac{\lambda_A}{K} P_B + \lambda_B P_B$                     | 1 |
| II. $A^* \rightleftharpoons B^*$         | II   | $k_{II} \lambda_A$           | $P_A - \frac{P_B}{K}$     | $1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B$                               | 1 |
| III. $B^* \rightleftharpoons B + *$      | III  | $k_{-III} K$                 | $P_A - \frac{P_B}{K}$     | $1 + \lambda_A P_A + \lambda_B K P_B$                             | 1 |
| <b>A + B → C</b>                         |      |                              |                           |   |   |
| I. $A + * \rightleftharpoons A^*$        | I    | $k_1$                        | $P_A - \frac{P_C}{K P_B}$ | $1 + \lambda_A \frac{P_C}{K P_B} + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C$ | 1 |
| I'. $B + * \rightleftharpoons B^*$       |      |                              |                           |   |   |
| II. $A^* + B^* \rightleftharpoons C + *$ | II   | $k_{II} \lambda_A \lambda_B$ | $P_A P_B - \frac{P_C}{K}$ | $1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C P_C$               | 2 |
| III. $C^* \rightleftharpoons C + *$      | III  | $k_{-III} K$                 | $P_A P_B - \frac{P_C}{K}$ | $1 + \lambda_A P_A + \lambda_B P_B + \lambda_C K P_A P_B$         | 1 |

注：K 代表总反应的平衡常数；-III 代表 III 的逆反应。

## 常见机理模型速率方程因数项

## 4、圆柱孔内的反应速率-Thiele理论

孔外反应：外扩散与外表面反应是连续过程

孔内反应：

- 1) 孔径很大，表面反应很慢为速控步，大部分反应物有足够的时间在反应之前可以到达孔内各处。催化剂内表面能够充分利用来进行催化反应；
- 2) 孔径很小，表面反应很快，表面反应受内扩散影响。反应物进入孔口附近的孔壁上反应，孔内表面未被充分利用。

**Thiele理论：** 描述受扩散影响而导致的反应物浓度沿圆柱孔的长度产生的分布。

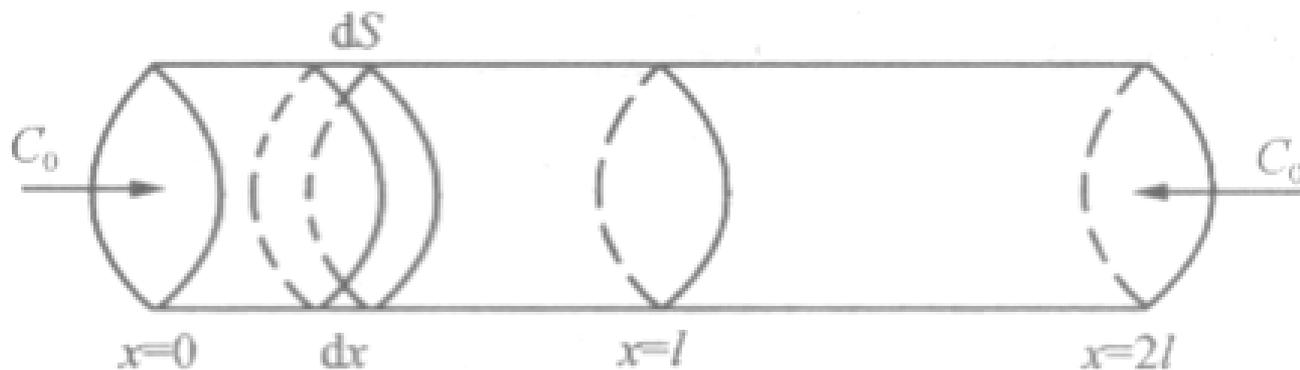


图 4.10 圆柱孔模型

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{h_1(1-\frac{x}{l})} + e^{-h_1(1-\frac{x}{l})}}{e^{h_1} + e^{-h_1}}$$

Thiele模数  $h_1 = \sqrt{\lambda l} = l \sqrt{\frac{2k_1}{rD}}$

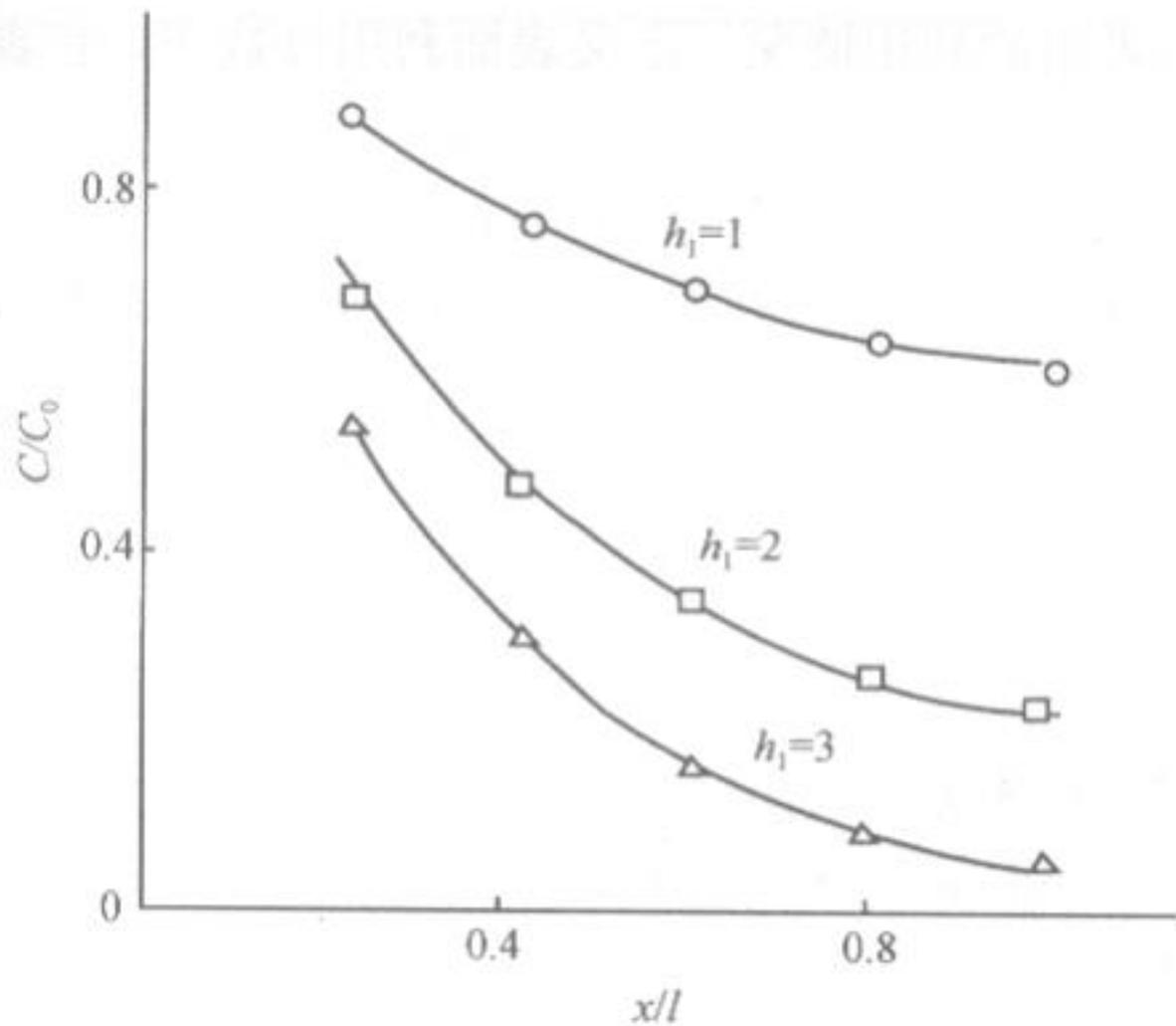


图 4.11  $C/C_0$  与  $x/l$  的关系

$h_1$ 小, 扩散阻力小;  
 $h_1$ 大, 扩散阻力大。

半孔内反应速率  $r_{1/2} = \pi r \sqrt{2k_1 r D C_0} \tanh(h_1)$

半孔内无扩散的反应速率  $r_0 = 2\pi r l k_1 C_0$

孔内表面利用分数  $F = \frac{r_{1/2}}{r_0} = \frac{1}{h_1} \tanh(h_1)$

$h_1$  很大  $F = \frac{1}{h_1}$

$h_1$  很小  $F = 1$

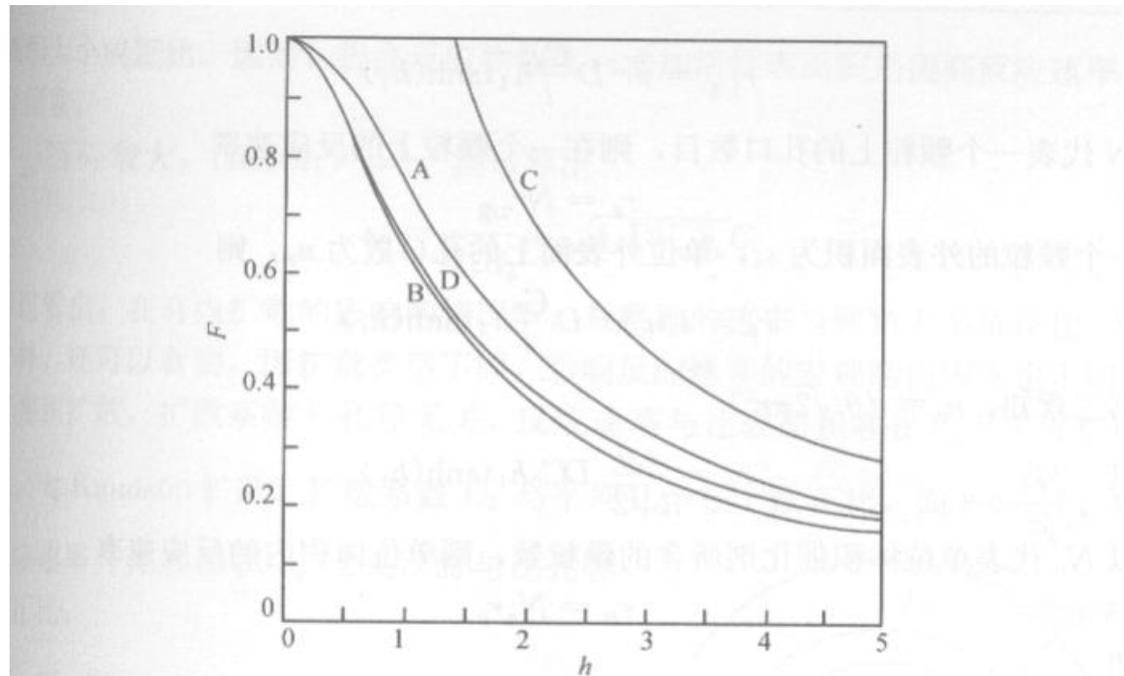


图 4.12  $F$  随  $h$  的变化

A. 单圆柱孔一级反应; B. 单圆柱孔二级反应; C. 单圆柱孔零级反应; D. 球形颗粒一级反应

## 5、任意形状颗粒催化剂的反应速率

假设反应在任意形状颗粒的催化剂上进行，为一级反应，内扩散对反应的影响：

$$\begin{aligned}r_B &= \frac{1}{2} \left( \frac{S_x}{V_P} \right)^2 \rho_B V_g DC_0 h_1 \tanh(h_1) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{6}{d_P} \right)^2 \rho_B V_g DC_0 h_1 \tanh(h_1) \\ &= \frac{18}{d_P^2} \rho_B V_g DC_0 h_1 \tanh(h_1)\end{aligned}$$

存在内扩散影响时，表观反应速率与颗粒大小成反比。

$h_1$ 很小  $r_B = k_1 \rho_B S_g C_0 = k_1 S C_0$

反应物浓度和活性表面积

$h_1$ 很大  $r_B = \frac{6}{\sqrt{2}d_p} \rho_B \sqrt{k_1 D V_g S_g C_0}$

反应物浓度、活性表面积和颗粒大小

## 6、球形颗粒中的一级反应的反应速率

存在内扩散时

$$r_s = 4\Phi_s \pi R D_{eff} C_0 \left[ \frac{1}{\tanh \Phi_s} - \frac{1}{\Phi_s} \right]$$

球形颗粒的Thiele模数  $\Phi_s = R \sqrt{k_V / D_{eff}}$

内扩散不为速控步时  $r_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 k_V C_0$

表面利用分数  $F = \frac{3}{\Phi_s} \left[ \frac{1}{\tanh \Phi_s} - \frac{1}{\Phi_s} \right]$

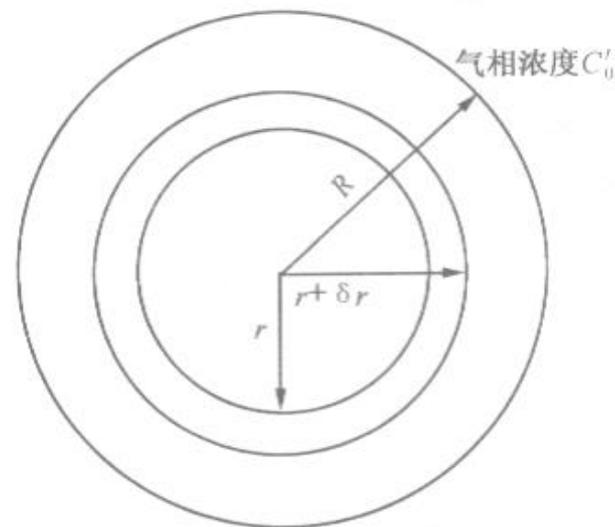


图 4.13 球形颗粒催化剂中的扩散和反应

表 4.6 孔中不同级次反应的速率、模数和表面利用率

| 反应级次      | $r_{1/2}$  | $h$  | $F$  |
|-----------|--|--|--|
| 0         | $2\pi r l k_0$ ( $h_0 \leq \sqrt{2}$ )   | 1  | 1 ( $h_0 \leq \sqrt{2}$ )  |
|           | $\sqrt{2}\pi r \sqrt{2rDk_0} C_0^{\frac{1}{2}}$ ( $h_0 > \sqrt{2}$ )                                 | $l \sqrt{\frac{2k_0}{rDC_0}}$                  | $\frac{\sqrt{2}}{h_0}$ ( $h_0 > \sqrt{2}$ )  |
| 1         | $\pi r \tanh(h_1) \sqrt{2rDk_1} C_0$   | $l \sqrt{\frac{2k_1}{rD}}$                     | $\frac{1}{h_1} \tanh(h_1)$ ( $h_1 < 0.2$ )   |
|           |  |  | $\frac{1}{h_1}$ ( $h_1 > 0.2$ )  |
| 2         | $\sqrt{\frac{2}{3}} \pi r \sqrt{1 - \left(\frac{C_1}{C_0}\right)^3} \sqrt{2rDk_2} C_0^{\frac{3}{2}}$ | $l \sqrt{\frac{2k_2 C_0}{rD}}$                 | $\frac{1}{h_2} \sqrt{\frac{2}{3} \left[1 - \left(\frac{C_1}{C_0}\right)^3\right]}$<br>$\frac{1}{h_2} \sqrt{\frac{2}{3}}$ ( $C_1 \ll C_0$ ) |
| 1<br>球形颗粒 | $4\Phi_s \pi R D_{\text{eff}} C_0 \left[ \frac{1}{\tanh(\Phi_s)} - \frac{1}{\Phi_s} \right]$         | $\Phi_s = R \sqrt{\frac{k_V}{D_{\text{eff}}}}$ | $\frac{3}{\Phi_s} \left[ \frac{1}{\tanh(\Phi_s)} - \frac{1}{\Phi_s} \right]$   |

## 7、内扩散对反应动力学参数的影响

扩散阻力大 ( $h > 2$ )  $r \propto \frac{\pi R}{2} \sqrt{RDk_n} C_0^{\frac{n+1}{2}}$

### (1) 对反应级数的影响

Knudson扩散：表观反应级数为 $(n+1)/2$

容积扩散： $D \propto \frac{1}{C}$  表观反应级数为 $n/2$

## (2) 对速率常数的影响

扩散阻力小  $r \propto k$

扩散阻力大  $r \propto \sqrt{k}$

## (3) 对表观活化能的影响

扩散阻力大  $E_{app} = \frac{1}{2}E$

表 4.7 内扩散对反应速率参数的影响

| 速控步骤       | 反应级次      | 活化能   | 比表面          | 孔径           |
|------------|-----------|-------|--------------|--------------|
| 化学反应       | $n$       | $E$   | $S_g$        | 无关           |
| 容积扩散       | $n/2$     | $E/2$ | $\sqrt{S_g}$ | $\sqrt{V_p}$ |
| Knudson 扩散 | $(n+1)/2$ | $E/2$ | 无关           | $V_p$        |