

在双促进铁催化剂上氨合成 反应机理与动力学方程

黄 开 辉

(厦门大学化学系与物理化学研究所)

摘 要

本文从已知实验事实的理论分析,包括使用 EHMO 量子化近似计算及反应速率方程的推导等理论分析方法,提出了氮的活化、氢的活化、 $^{28}\text{N}_2$ — $^{30}\text{N}_2$ 同位素交换的机理,并提出氮的分子吸附以及 $\text{H}^{+\delta}$ 对吸附 $\text{N}_2^{-\delta}$ 作用生成 NH_x 是氨合成反应的二个决定性步骤。 $\text{N}_2^{-\delta}$ 与 NH_x 的相对含量决定于催化剂组成和反应条件(温度、压力、原料组成)。文中根据微观分子催化作用机理,推导出相应的动力学方程式,该方程形式上与 Temkin^[1] 推广式一致,二者仅差一氢吸附常数项,但微观作用机理与某些动力学参数的物理意义则有重要的不同。

氨合成催化反应机理与动力学方程的理论研究已达七十年之久,它对氨合成的生产也有极为重要的意义。最近,在日本举行了第七届国际催化会议。在会议主席 Ozaki 倡议下,专门召开有关这方面的固氮讨论会^[2]。会上比较集中地讨论了氮的活化有否通过分子吸附态(N_2),以及氮分子的解离有否通过氢的作用。我们的看法已有报道^[3]但对机理的讨论及动力学方程的推导尚未报道。

一、氨合成催化作用机理及反应的决定性步骤

我们认为,在双促进铁催化剂上氨合成反应历程及机理可能是:

1. N_2 的缔合吸附

N_2 在 $\alpha\text{-Fe}(111)$ 面上的六铁原子簇活性中心进行斜交吸附^[3a, 3b]。吸附的 $\text{N}_2^{-\delta}$ 的二个氮原子都带负电荷,末端氮原子所带负电荷比首端氮原子更大。EHMO 电荷自洽计算表明, $\text{N}-\text{N}$ 原子间重叠集居数 (O. P.) 因吸附而降低(由 1.8 降到 0.89)。

2. H_2 的诱导活化吸附^[3a]

纯 H_2 在铁上的吸附态为 $\text{Fe}-\text{H}^{-\delta}$ (O. P. ≈ 0.6), 属于强化学吸附。在 N_2 , H_2 共存时,除了 $\text{H}^{-\delta}$ 吸附态外,还可能生成由末端 $\text{N}^{-\delta}$ 所诱导生成的 $\text{H}^{+\delta}$ ($\text{Fe}-\text{H}^{+\delta}$ O. P. ≈ 0.2), 属于弱化学吸附。后一种吸附可能由其他带负电荷原子或偶极,例如 K^+AlO_2^- , 所引起的诱导偶极作用而加强¹⁾。 H_2 的活化吸附量少,但快速达到平衡。

本文 1978 年 10 月 5 日收到, 1980 年 8 月 14 日收到修改稿。

1) “在铁催化剂上氨合成反应中氢的活化吸附态”(1979 年厦门大学科学讨论会论文,待发表)。

3. 吸附的 N_2^- 与吸附的 $2H^{+\delta}$ (或 $H_2^{+\delta}$) 的作用

N_2^- 与 $H^{+\delta}$ 的共吸附, 进一步削弱氮分子中的叁键 ($N-N$ O. P. 降到 0.62)^[3a]. 因此, N_2^- 加氢过程中, 氮原子与氮原子间的键即自动断裂, 生成 (N) 与 $(NH_2)'$, 或者 (NH) 与 $(NH)'$. (), ()' 分别表示活性中心 A set (1, 2, 3, 4) 原子簇及活性中心 B set (1, 3, 5, 8) 原子簇^[3a]. NH_x ($x = 0, 1, 2$) 可能只与原子簇上一个铁原子联接.

4. NH_x 进一步快速加氢生成 NH_3

上述单元步骤中, 1 与 3 为氨合成反应的决定性步骤, 这与同位素方法测定的化学计量比 $n = 1$ 的实验结果是符合的^[4].

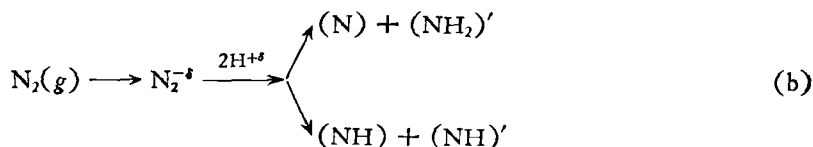
二、实验数据的理论分析和反应机理的讨论

分子氮吸附态 (N_2) 在不含 K_2O 助催剂的铁催化剂上的存在, 已有多方面的实验事实. 例如, 吸附 N_2 的同位素排代的实验表明, 在 $380^\circ C$ 下仍存在 N_2 吸附态^[5]; 场发射质谱检出 $N_2^{+\delta}$ ^[6]; 红外光谱也检出含 N_2H_x 吸附态^[7]. 热脱附速度微分式表明, 以 N_2 吸附态为主要吸附态^[2d]. 在含 K_2O 助催剂的铁催化剂上, 在高温下尚未有 N_2 存在直接的实验数据. 即使能检出少量 N_2 吸附态, 它是否是催化反应的活性吸附态, 即 N_2 的解离有否通过 N_2 吸附态, 目前仍是一个值得探讨的问题.

最近, Ertl 指出^[2c], N_2 在单晶铁上的吸附可分为二步:



第一步的吸附粘着系数为 10^{-2} , 而氮分子分解为氮原子的总的有效吸附粘着系数为 10^{-7} . 这说明吸附态 (N_2) 的解离速度远小于氮分子的吸附速度. 但在纯铁催化剂上, 氨合成反应速度大致等于分子氮的吸附速度^[4]. 可见 H_2 的存在, 可加快 (N_2) 的解离速度以及氨合成反应速度^[8]. 我们认为, 在 N_2 , H_2 共存下, 发生与 (a) 反应平行的更快的 (b) 单元步骤为^[2c, 3a, b]:



EHMO 计算表明, 由于 N_2^- 末端氮原子诱导生成 $H^{+\delta}$ 的存在, 大大降低了氮原子间的键序 (O. P. 降低到 0.62). 这种 $H^{+\delta}$ 是氨合成反应中氢的活性吸附态, 它不同于 H_2 在纯铁催化剂的主要吸附态 $H^{-\delta}$. Boudart 等^[2b]和 Topsøe、Dumesic 等的实验表明^[9]: 在 Fe/MgO 催化剂上, 铁单晶颗粒大小在 0.7 至 30 毫微米之内, 其氨合成活性及 N_2 吸附量, 在大的颗粒比在小的颗粒上较高. 而 H_2 的吸附量却不同, 尤其是在 1.5 毫微米, 高温下氢吸附量大增, 但 N_2 吸附量及氨合成活性都很小 (见文献 [9], 图 4B). 这可能说明, H_2 在此催化剂上的主要吸附态是 $H^{-\delta}$, 而不是氨合成反应中氢的活性吸附态. 动态色谱实验表明^[10]: 在含 K_2O 的铁催化剂上, N_2 的预吸附, 能够大幅度增加氢的保留体积, 说明 N_2^- 与 $H_2^{+\delta}$ 诱导吸附存在. Toyoshima 指出^[2d], 在 $350-450^\circ C$, N_2 与 H_2 共存时, $^{28}N_2-^{30}N_2$ 在氨平衡反应下的同位素交换速率为:

$$\begin{aligned} r_e &\propto \exp(-33.0/RT) P_{N_2}^{0.5} (Fe-K_2O-Al_2O_3), \\ r_e &\propto \exp(-36.0/RT) P_{N_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.25} (Fe-Al_2O_3). \end{aligned}$$

这个实验结果也可用来解释活性吸附态 N_2 的存在以及 H_2 对 N_2 的促进解离作用.

如果假设同位素交换机理是: (1) $^{30}\text{N}_2$, $^{28}\text{N}_2$ 分别解离为 ^{15}N , ^{14}N ; (2) ^{15}N 与 ^{14}N 表面迁移至互相邻近的吸附位; (3) $^{15}\text{N} + ^{14}\text{N} \rightleftharpoons ^{15}\text{N}-^{14}\text{N}$; (4) $^{15}\text{N}-^{14}\text{N}$ 的脱附。那么, 不管假设上述那一步骤为决定性慢步骤, 其交换速率与 P_{N_2} 的关系是: $r_e \propto P_{\text{N}_2}$, 这与上述实验结果不符。

如果假设同位素交换机理是: (1) $^{28}\text{N}_2$ 斜交吸附在活性中心 A set 原子簇上, 末端氮原子指向 B set 原子簇 Fe(5) 的上端^[3a,b]; (2) $^{30}\text{N}_2$ 斜交吸附在另一个活性中心 A' set 原子簇上, 随后解离为二个 ^{15}N 原子, 分别在 A' set 及 B' set 上; (3) ^{15}N (A' 或 B' set) 单向表面迁移到 $^{28}\text{N}_2$ 末端指向 B set Fe(5) 上, 如图 1 箭号所示; (4) $^{15}\text{N}(\text{B}) + ^{28}\text{N}_2(\text{A}) \rightleftharpoons ^{14}\text{N}-^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ (叠氮分子吸附态); (5) $^{43}\text{N}_3$ 中 ^{14}N 与 ^{14}N 间的键断裂, 生成 $^{29}\text{N}_2$ 及 ^{14}N 。在这些步骤中, 如果步骤 (3) 是交换反应的决定性步骤, 则 $r_e \propto \theta_{\text{N}} \propto P_{\text{N}_2}^{1/2}$ 。

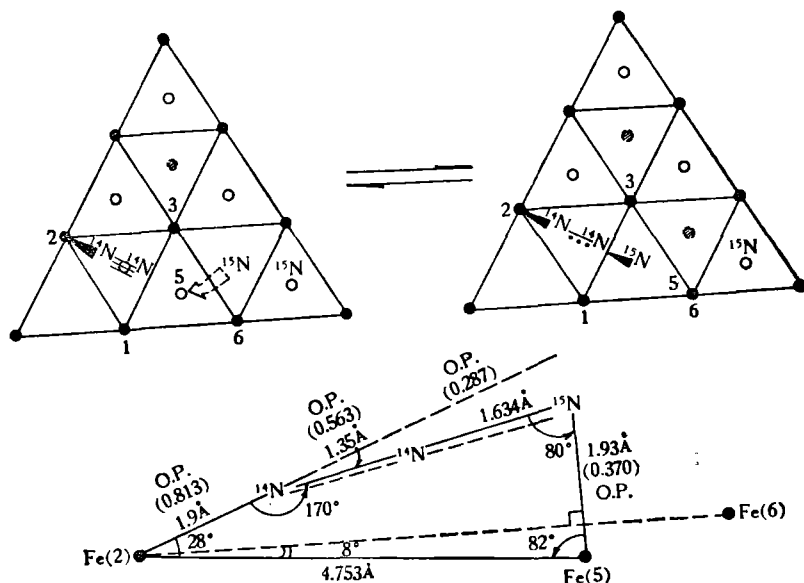
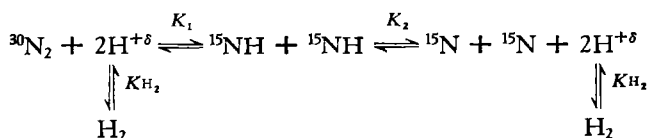


图 1 $^{28}\text{N}_2$ — $^{30}\text{N}_2$ 同位素交换机理

上述机理中 N_3 的生成, 已有报道^[6]。同时, 场离子质谱没有检出气相 N^+ , 说明由气相 N^+ 与 N_2 生成 N_3 的可能性极小, 也说明 $\text{Fe}-\text{N}$ 键较强是不易表面脱附和迁移的。图 1 下半部是 N_3 吸附态的 EHMO 电荷自洽法计算结果, 从原子间的重叠集居数 (O. P.) 可说明 N_3 的生成。对于 N_3 易分解为 N_2 及 N 则已被实验所证实。

氢促进 N_2^- 的解离可用下式表示:



在双促进催化剂上, 对比 ^{15}N 表面迁移速率来说, 这些单元步骤是快速步骤, 而且实验数据是在氨合成反应已达到平衡状态下测定的¹⁾。设 ^{15}N 的加氢迅速达到平衡, 平衡常数为 $1/K_2$; 又

1) 详见 Kazusaka, A. & Toyoshima, I., "Nitrogen Equilibration Reaction on the Well-Reduced Singly or Doubly Promoted Iron Catalysts and Promoter Action of Potassium Oxide" (待发表)。

设 $^{30}\text{N}_2$ 的解离加氢达到稳定态,其正、反比速率的比值为 K_1 ;同时, H_2 的弱的诱导化学吸附迅速达到平衡,平衡常数为 K_{H_2} ,而且 $K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2} \ll 1$,详见后;则可推导得

$$K_1 = \frac{\theta_{\text{NH}}^2}{P_{\text{N}_2}K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}}, \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{\theta_{\text{N}}^2K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}}{\theta_{\text{NH}}^2}. \quad (2)$$

从(1)、(2)式解得

$$\theta_{\text{N}} = K_1^{1/2}K_2^{1/2}P_{\text{N}_2}^{1/2}. \quad (3)$$

设 ^{15}N 的表面迁移是决定性慢步骤,所以

$$r_e \propto \theta_{\text{N}} \propto P_{\text{N}_2}^{1/2}. \quad (4)$$

由此可知,交换速率与 P_{H_2} 分压无关,虽然 H_2 参与 $\text{N}_2^{-\delta}$ 的解离过程。

在纯铁催化剂上, $\text{N}_2^{-\delta}$ 加氢速率较慢,对比 N 的表面迁移速率,不能再作为交换过程的快速步骤,因而出现同位素交换速率随着氢与氮分压的关系为: $r_e \propto P_{\text{N}_2}^{1/2}P_{\text{H}_2}^{0.25}$ 。即少量 H_2 的存在 ($P_{\text{H}_2} < 1$),有利于 N_2 的加氢解离,增加了 θ_{N} ,从而增加交换速率。但大量 H_2 的存在,又促使 N 加氢为 NH_x ,减少了 θ_{N} ,反而使交换速率减少。

在含 K_2O 铁催化剂上, H_2 的存在可大幅度地增加 r_e 的总速度^[11],可能说明 K_2O 有助于生成较多的 NH_x 。 K_2O 的助催作用可能是多方面的¹⁾: (1) K_2O 降低 Fe 的输出功,有利于生成带更多负电荷的 $\text{N}_2^{-\delta}$,同时 N_2 中叁键得到更大的削弱;(2) K^+AlO_2^- 偶极有助于 $\text{N}_2^{-\delta} \cdots \text{H}^{+\delta}-\text{Fe}$ 偶极对的生成;(3) K^+AlO_2^- 偶极有助于 $\text{NH}_x^{-\delta}$, $\text{N}^{-\delta}$ 的稳定化(热力学因素)。 N_2 吸附后的热脱附速率微分式表明^[2d]: 在无含 K_2O 助催剂铁催化剂上,以 N_2 为主要吸附态;在双促进铁催化剂上,以 N 为主要吸附态,但并不排斥还有少量 N_2 吸附态。静态平衡实验是让 N_2 在催化剂上足够长时间内分解,它不同于在氨合成反应条件下的动态平衡。在 H_2 存在下, N_2 在常压下在双促进催化剂上的主要吸附态虽可能是 NH_x ,随着压力的增加,吸附度的增加,铁的输功随之增加, $\text{N}_2^{-\delta}$ 的解离速率随之减慢,那么 $\text{N}_2^{-\delta}$ 的含量可能增加。平衡态 NH_x 的存在已有 XPS 的数据^[12,13],动态 $\text{N}_2^{-\delta}$ 的存在则有待光谱实验技术的进展。

还有一些重要的实例说明在双促进催化剂上,氮分子的解离并非是通过 N_2 的自动解离。

(1) 氨合成反应的氢反同位素效应^[14],早先用 NH 为最丰富吸附态解释,而重氢 D_2 在热力学上有利于生成较多的 ND (对比 NH),因而反应速度在重氢中更快。这最丰富态的假设已与实验事实有出入^[12]。而应用本文中的机理与动力学方程可作出解释²⁾。

(2) Dumesic, Boudart 等^[15],说明用纯 N_2 活化的催化剂所生成的氮化铁,其初期氨合成速度较慢于用 N_2 , H_2 共存下活化的催化剂的初期氨合成速度,故 N 的加氢速度比 NH_x , $\text{N}_2^{-\delta}$ 的加氢速度来得慢。

(3) Ozaki 指出^[2a],在双促进铁催化剂上,低温氮分子吸附态 (N_2) 的加氢速度,反而比高温下的原子吸附态 N 的加氢速度来得快,说明活性分子吸附态存在。

1) 同 303 页脚注。

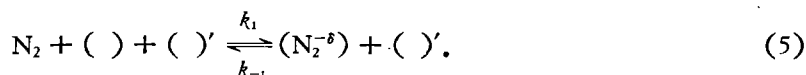
2) “从绝对反应速率理论计算在铁催化剂上氨合成反应中氢的同位素效应”(1979 年厦门大学科学讨论会论文,待发表)。

四、动力学方程式的推导

Temkin-Pyzhev 1939 年发表的氨合成反应动力学方程式已著名于世, 但其所根据的动力学机理仍存在疑问. 同时, 在推导方程中要依据某些实验的经验规律, 它不过是一种经验的动力学方程. 此外, Temkin 也发现此方程不能描述低压下的宏观动力学. 1963 年他提出新的动力学推广式^[4]. 然而, 他所假设的 (N_2H_2) , (N_2H_4) 平衡态, 在双促进催化剂上, 与已有实验事实不符^[12,13]. 他假设气相 H_2 不经活化就能与吸附 N_2 直接作用似有疑问, 因为 H_2 的解离能为 103 千卡/克分子. 我们的目的在于提出一个既能在中压及低压下描述宏观动力学, 符合最近 XPS 所测平衡态, 而微观机理又较合理的氨合成反应动力学方程.

按前节所述历程, 各单元步骤的微分速率可分别表示如下:

1. N_2 的吸附



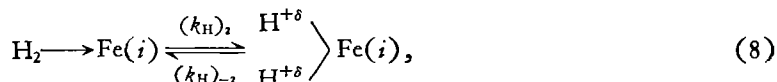
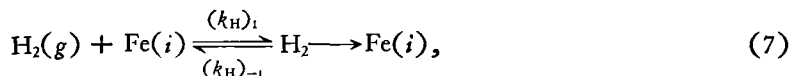
其中以 $()$ 表示活性中心的 A set, $()'$ 表示活性中心的 B set^[3a]. 吸附速度与脱附速度之差可表达为:

$$R = k_1 P_{N_2} [()] [()'] - k_{-1} [(N_2)] [()'], \quad (6)$$

或为

$$R = k_1 P_{N_2} \theta_A \theta_B - k_{-1} \theta_{N_2} \theta_B. \quad (6a)$$

2. 氢的活化吸附



其中 $Fe(i)$ 为吸附 $N_2^{-\delta}$ 末端邻近两侧的任一个 Fe 原子. 吸附迅速达到平衡时,

$$(k_H)_1 P_{H_2} (1 - \theta_{H_2} - \theta_H) = (k_H)_{-1} \theta_{H_2}, \quad (9)$$

$$(k_H)_2 \theta_{H_2} = (k_H)_{-2} \theta_H. \quad (10)$$

由 (9), (10) 式解得

$$\theta_H = \left[\frac{K'_{H_2} K''_{H_2} P_{H_2}}{1 + K'_{H_2} P_{H_2} + K'_{H_2} K''_{H_2} P_{H_2}} \right]^{1/2}, \quad (11)$$

其中

$$K'_{H_2} = \frac{(k_H)_1}{(k_H)_{-1}}, \quad K''_{H_2} = \frac{(k_H)_2}{(k_H)_{-2}}. \quad (12)$$

在 (7) 式分子氢的吸附中: 吸附后熵减小 ($\Delta S < 0$), 吸附放热不大 ($\Delta H < 0$), $\Delta Z^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K'_{H_2}$, 由此可得:

$$K'_{H_2} P_{H_2} \ll 1. \quad (13)$$

在 (8) 式吸附 H_2 的解离反应中: 解离后振动自由度增加, $\Delta S > 0$; 但是, 由于 H_2 的解离能为 103 千卡/克分子, 而且生成的 $Fe-H^{+\delta}$ 属于弱化学吸附键 ($Fe-H^{+\delta}$ 的 O.P. ≈ 0.2 , 而

Fe—H^{-δ}的 O. P. ≈ 0.6), 因而 $\Delta H > 0$, 则可得

$$K''_{H_2} P_{H_2} \ll 1. \quad (14)$$

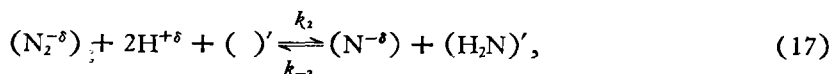
(13), (14) 式代入 (11) 式, 则

$$\theta_H = (K'_{H_2} K''_{H_2} P_{H_2})^{1/2} = K^{1/2}_{H_2} P^{1/2}_{H_2}. \quad (15)$$

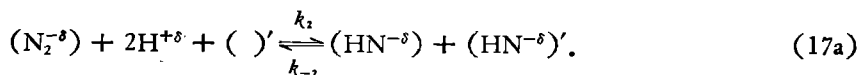
其中

$$K_{H_2} = K'_{H_2} K''_{H_2} = \frac{(k_H)_1}{(k_H)_{-1}} \cdot \frac{(k_H)_2}{(k_H)_{-2}}. \quad (16)$$

3. 吸附 N_2^δ 与其末端诱导吸附 $2H^\delta$ 的作用



或



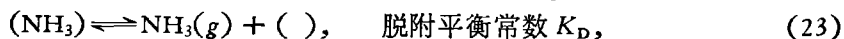
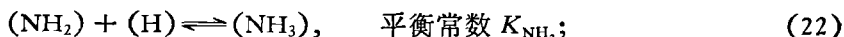
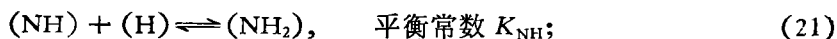
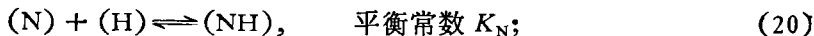
这二反应的正反速度之差, 可分别表达为:

$$R = k_2(\theta_{N_2})\theta_H^2\theta_B - k_{-2}\theta_N\theta'_{NH_2}, \quad (18)$$

$$R = k_2(\theta_{N_2})\theta_H^2\theta_B - k_{-2}\theta_{NH}\theta'_{NH}. \quad (19)$$

4. NH_x ($x = 0, 1, 2$) 的快速加氢平衡

在 A set 上的加氢



从 (20) → (23) 式可得:

$$\theta_N = \frac{P_{NH_3}\theta_A}{K_{NH_3}\theta_H^3}, \quad (24)$$

$$\theta_{NH} = \frac{K_N P_{NH_3} \theta_A}{K_{NH_3} \theta_H^2}, \quad (25)$$

$$\theta_{NH_2} = \frac{K_N K_{NH} P_{NH_3} \theta_A}{K_{NH_3} \theta_H}, \quad (26)$$

$$\theta_{NH_3} = \frac{K_N K_{NH} K_{NH_2} P_{NH_3} \theta_A}{K_{NH_3}} = \frac{P_{NH_3} \theta_A}{K_D}, \quad (27)$$

$$K_{NH_3} = K_N K_{NH} K_{NH_2} K_D. \quad (28)$$

在 B set 上的加氢, 同理可得 K'_N , K'_{NH} , K'_{NH_2} , K'_D , θ'_N , θ'_{NH} , θ'_{NH_2} , θ'_{NH_3} , K'_{NH_3} , 相应为 (20a) → (28a) 式。

5. 总反应微分方程式的推导

设反应的决定性慢步骤是氮的吸附及吸附 N_2^δ 的加氢。当反应处于稳定态时:

$$\frac{d[N_2^{-\delta}]}{dt} = 0,$$

则由(6a), (18) 或(19) 式可得

$$k_1 P_{N_2} (1 - \theta_{N_2}) \theta_B + k_{-2} \theta_{NH} \theta'_{NH_2} = k_{-1} \theta_{N_2} \theta_B + k_2 \theta_{N_2} \theta_H^2 \theta_B, \quad (29)$$

或

$$k_1 P_{N_2} (1 - \theta_{N_2}) \theta_B + k_{-2} \theta_{NH} \theta'_{NH} = k_{-1} \theta_{N_2} \theta_B + k_2 \theta_{N_2} \theta_H^2 \theta_B. \quad (29a)$$

将 θ_{N_2} (24) 式, θ'_{NH_2} (26a) 式, 代入(29) 式, 化简可求解得:

$$\frac{1 - \theta_{N_2}}{\theta_{N_2}} = \frac{k_{-1} + k_2 \theta_H^2}{\frac{P_{NH_3}^2}{k_1 P_{N_2} + k_{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{K_{NH_3} K'_{NH_2} K'_D \theta_H^4}}} = u. \quad (30)$$

如将 θ_{NH} (25) 式, θ'_{NH} (25a) 式, 代入(29a) 式, 同理可得

$$\frac{1 - \theta_{N_2}}{\theta_{N_2}} = \frac{k_{-1} + k_2 \theta_H^2}{\frac{P_{NH_3}^2}{k_1 P_{N_2} + k_{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{K_{NH_3} K_{NH_2} K_D K'_{NH} K'_{NH_2} K'_D \theta_H^4}}} = u'. \quad (30a)$$

如今

$$K = K_{NH_3} K'_{NH_2} K'_D, \quad (31)$$

$$K' = K_{NH} K_{NH_2} K_D K'_{NH} K'_{NH_2} K'_D. \quad (32)$$

K, K' 分别代入(30), (30a) 式, 可得相同的 $\frac{1 - \theta_{N_2}}{\theta_{N_2}}$ 形式, 进一步整理可得

$$\theta_{N_2} = \frac{\frac{P_{NH_3}^2}{k_1 P_{N_2} + k_{-1} \frac{P_{NH_3}^2}{K \theta_H^4}}}{k_1 P_{N_2} + k_{-1} + k_2 \theta_H^2 + k_{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{K \theta_H^4}}, \quad (33)$$

$$1 - \theta_{N_2} = \frac{k_{-1} + k_2 \theta_H^2}{k_1 P_{N_2} + k_{-1} + k_2 \theta_H^2 + k_{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{K \theta_H^4}}. \quad (34)$$

当反应处于稳定态, 总反应速度可写为单元步骤正速度与反速度之差, 如(6a) 式. 将(33), (34), (15) 式代入, 可得

$$R = \frac{k_1 k_2 K_{H_2} P_{N_2} P_{H_2} - k_{-1} k_{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{K K_{H_2}^2 P_{H_2}^3}}{k_1 P_{N_2} + k_{-2} \frac{P_{NH_3}^2}{K K_{H_2}^2 P_{H_2}^3} + k_{-1} + k_2 K_{H_2} P_{H_2}}. \quad (35)$$

k_1, k_2, k_{-1}, k_{-2} 均随表面吸附覆盖度(θ)而变化, 这种变化不能忽略. 仿照 Temkin 关于表面不均一性的处理方法^[1], 设速度常数随吸附度(θ)的变化为:

$$k_1 = k_1^0 e^{-\alpha f \theta}, \quad k_{-1} = k_{-1}^0 e^{\beta f \theta}, \quad k_2 = k_2^0 e^{\beta' f \theta}, \quad k_{-2} = k_{-2}^0 e^{-\alpha' f \theta}, \quad (36)$$

其中 f 为氮吸附热随吸附度(θ)线性变化有关的常数. 例如 N_2 吸附热: $Q_{N_2} = Q_{N_2}^0 - f R T_s$. α 和 β 相应为吸附活化能随吸附度(θ)的增加而增加, 以及脱附活化能随吸附度(θ)的增加

而减少的有关线性变化常数。例如, N_2 吸附活化能: $E_{N_2(A)} = E_{N_2(A)}^0 + \alpha fRT$; N_2 脱附活化能: $E_{N_2(D)} = E_{N_2(D)}^0 - \beta fRT$ 。由 $Q_{N_2} = E_{N_2(D)} - E_{N_2(A)}$, 可得 $\alpha + \beta = 1$ 。在微观上, 这是因为吸附度增加, 铁的输功增加 (生成 $N_2^{\delta-}$ 过程中电子由金属迁移到吸附氮的 π^* 轨道), 进一步送给待吸附的氮就需要较大能量。而脱附是其逆过程。

$N_2^{\delta-}$ 与 $H^{+\delta}$ 作用可能是金属重新得到部分电子的过程, 而且 $H^{+\delta}$ 所带正电荷愈大, 对 $N_2^{\delta-}$ 的作用力也愈大, 因而铁输功的增加 (即 s 的增加), 将降低此单元步骤活化能, 即 $k_2 = k_2^0 e^{\beta' f s}$, 其逆过程则为 $k_{-2} = k_{-2}^0 e^{-\alpha' f s}$, $\alpha' + \beta' = 1$ 。整个作用是在同一表面上, 所以, 可以假设 $\alpha \cong \alpha'$, $\beta \cong \beta'$ 。用序贯法处理动力学实验数据 (见下节), 可求得 $\alpha = 0.495$ 。其物理含义是, 一种高效催化剂, 必须兼顾及所有的反应慢步骤。在这里, 就是要求催化剂兼有电子施主与电子受主的双重性质。亦即: $\alpha = \beta \cong 0.5$ 。

将 (36) 式代入 (30) 式可得

$$ds = \frac{1}{f} \cdot \frac{du}{u}. \quad (37)$$

将 (36) 式代入 (35) 式, 并从 $s = 0$ 到 $s = 1$ 区间求积分, 再按 (37) 式换元法, 积分区间 $u = 0 \rightarrow u = \infty$ (相当于 $\theta_{N_2} = 1 \rightarrow \theta_{N_2} = 0$)。 $\theta_{N_2} = 1$ 的物理意义相当于最强的吸附中心都吸附, 即 $s = 0$ 时; $\theta_{N_2} = 0$ 的物理意义相当于最弱的吸附中心都空着, 相当于 $s = 1$ 时。仿照 Temkin 方法可求得

$$R = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \cdot \frac{(k_1^0 P_{N_2})^{1-\alpha} (k_{-1}^0)^{\alpha} \left(1 - \frac{k_{-1}^0 k_{-2}^0}{k_1^0 k_2^0} \frac{P_{NH_3}^2}{K K_{H_2}^3 P_{N_2} P_{H_2}^3} \right)}{\left(\frac{k_{-1}^0}{k_2^0 K_{H_2} P_{H_2}} + \frac{k_{-1}^0 k_{-2}^0}{k_1^0 k_2^0} \frac{P_{NH_3}^2}{K K_{H_2}^3 P_{N_2} P_{H_2}^3} \right)^{\alpha} \left(\frac{k_{-1}^0}{k_2^0 K_{H_2} P_{H_2}} + 1 \right)^{1-\alpha}}. \quad (38)$$

此式中常数项可以进一步简化如下: 设 N_2 的吸附单元步骤平衡时, 可求得

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left[\frac{\theta_{N_2}}{P_{N_2} \theta_A} \right]_{eq}. \quad (39)$$

其中 $[P_{N_2}]_{eq}$ 表明吸附平衡时氮的分压, 它不同于反应过程中氮的分压 P_{N_2} , 下同。

同理, 设 $N_2^{\delta-}$ 加氢单元反应平衡时, 可求得:

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \left[\frac{\theta_{NH_3}}{\theta_{N_2} \theta_H \theta_B} \right]_{eq}. \quad (40)$$

由 (39), (40) 式, 并将 (36) 式代入, 可得

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{k_1^0 k_2^0}{k_{-1}^0 k_{-2}^0} = \left[\frac{\theta_{NH_3}}{P_{N_2} \theta_H \theta_A \theta_B} \right]_{eq}. \quad (41)$$

将 (24), (26a), (15) 式代入 (41) 式, 并将结果及 (31) 式代入下式, 整理可得

$$\frac{k_{-1}^0 k_{-2}^0}{k_1^0 k_2^0} \cdot \frac{1}{K K_{H_2}^3} = \frac{1}{K_{NH_3}^0}. \quad (42)$$

其中 $K_{NH_3}^0 = (P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3)_{eq} / K_{NH_3}$ 。同理可推得

$$\frac{k_{-1}^0 k_{-2}^0}{k_1^0 k_2^0} \cdot \frac{1}{K' K_{H_2}^3} = \frac{1}{K_{NH_3}^0}. \quad (43)$$

式中 K' 定义见 (32) 式。可见, 形式动力学尚难分辨 N_2 加氢解离为 (N) 与 $(NH_2)'$, 或 (NH)

与 $(\text{NH})'$ 。将 (42) 式代入 (38) 式, 得

$$R = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{(k_1^0 P_{\text{N}_2})^{1-\alpha} (k_{-1}^0)^{\alpha} \left[1 - \frac{P_{\text{NH}_3}^3}{K_{\text{NH}_3}^0 P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right]}{\left(\frac{k_{-1}^0}{k_2^0 K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_{\text{NH}_3}^0} \frac{P_{\text{NH}_3}^3}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)^{\alpha} \left(\frac{k_{-1}^0}{k_2^0 K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + 1 \right)^{1-\alpha}} \quad (44)$$

(44) 式为在双促进铁催化剂上的氨合成反应动力学方程。此方程在形式上与 Temkin 1963 年推广式一致, 仅差一氢吸附常数项, 但动力学机理与某些参数的物理意义则显然有重要的不同。由序贯法求出的动力学参数, 说明 (44) 式较 Temkin 推广式合理, (44) 式还可用来解释氢反同位素效应, 将另文发表¹⁾。

五、动力学方程的检验

从分子催化作用微观机理推导 (44) 式工作, 初稿于 1977 年冬完成, 当时得到南京化学公司研究院同志的大力支持²⁾。1979 年, 该院同志在 A110 催化剂上, 在 $70 \leq P(\text{atm}) \leq 300$, $320^\circ \leq t(^{\circ}\text{C}) \leq 500^\circ\text{C}$, $100 \leq V(\text{NTP/HR}) \leq 320$ 的范围内, 得到 24 组动力学数据。通过序贯法判别较著名的五种动力学微分速率模型^[16], 即 (1) Cappelli 方程, (2) Temkin-Pyzhev 方程, (3) 本文动力学方程 (44) 式[与 Temkin 1963 年的推广动力学方程形式一致], (4) Buzzi-Farraris 方程, (5) Nielsen 方程。结果表明, 第 (3) 种模型的后验概率最高 (如图 2 所示), 而且能较好地描述实际动力学数据。

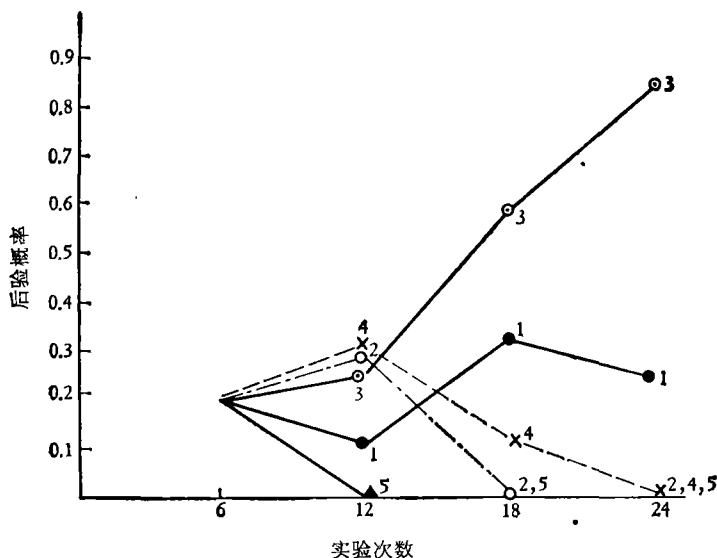


图2 序贯法对五种模型的判别

1.—●为 Cappelli, 2.—○为 Temkin (1939), 3.—○为本文 (44) 方程, 4.—×为 Buzzi-Farraris, 5.—▲为 Nielsen。

现在, 这方程已替代老的 Temkin 方程应用于工业设计。其优点是: 对实验的拟合程度

1) 见前 307 页脚注。

2) 1978 年初, 在该院印出初稿, 征求意见。

在宽度的范围内比较贴切,因此在对生产作拟合时,无论是产量、温度分布、活性分布都得到十分满意的结果。而老的 Temkin 模型在拟合时,活性系数随着催化剂床层具有异常分布。

我们的方程除了在生产上有上述和 Temkin推广式一样的优点外,而且由于方程中所列的参数具有比 Temkin 推广式较确定的物理定义,因此可能用序贯法精确估计参数,研究所添加组分对催化反应的实质影响,筛选新型催化剂。也可能研究杂质、反应条件对参数的影响,从而应用电子计算机控制最优生产条件或控制杂质含量。

本文是在蔡启瑞教授指导下进行的。南京化学公司研究院邹作民同志、厦门大学李基涛、许翩翩、傅锦坤同志协助部分工作,特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Temkin, M. E., et al., *Kin. and Catal. (USSR)*, 4(1963), 260, 563.
- [2] Post Congress Symposium on Nitrogen Fixation (Tokyo, July 5, 1980) (a) Ozaki, A., p. 1, (b) Boudart, M., et al., p. 2; (c) Ertl, G., p. 9; (d) Toyoshima, I., p. 5; (e) Tsai, K. R., p. 8.
- [3] 黄开辉, (a) Preprints of the 7th Intern. Cong. Catal. of Contributed Papers, 1980, A38. (b) 厦门大学学报(自然科学版), 3(1978), 112;130.
- [4] Emmett, P. H., in *The Physical Basis for Heterogenous Catalysis* (eds. Drauglis, E. & Jaffe), 1975, Plenum Press, New York, 3.
- [5] Morikawa, Y. & Ozaki, A., *J. Catal.*, 12(1968), 145.
- [6] Schmidt, W. A., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 7(1968), 139.
- [7] Brill, R., Jien, P., Schulz, G., *Z. Phys. Chem.*, 64(1969), 215.
- [8] Tamaru, K., *J. Chem. Soc. Japan*, 87(1966), 1007.
- [9] Topsøe, H., Dumesic, A. et al., Preprints of the 7th Intern. Cong. on Catal. of Contributed papers, 1980, A15.
- [10] Krylova, A. V., et al., *Proc. 6th Intern. Cong. on Catal.*, 1977, 717.
- [11] Morikawa, Y. & Ozaki, A., *J. Catal.*, 23(1971), 97.
- [12] Ertl, G., Preprints of the 7th Intern. Cong. on Catal. of Plenary Lectures, 1980, 2—9.
- [13] Ertl, G., *Appl. Surface Sci.*, 3(1979), 99.
- [14] Ozaki, A., Taylor, H. S. & Boudart, M., *Proc. Roy. Soc.*, 258(1960), 47.
- [15] Dumesic, J. V., Topsøe, H., Boudart, M., *J. Catal.*, 37(1975), 513.
- [16] 刘德明、赵志良、黄自兴、黄锡军, 化工学报, 2(1979), 133.