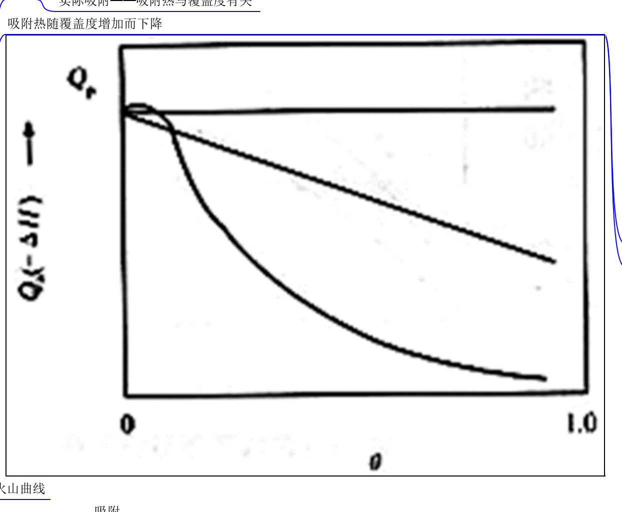
催化作用原理

- **基本概念**
  - 分类
    - 应用方向...
    - 一般
      - 均相催化
      - 多相催化
      - 酶催化
  - 重要指标
    - 催化活性
    - 稳定性
    - 选择性
  - ❗ 核心概念：活性中心
  - 注意
    - 催化剂不改变热力学平衡
- **吸附作用**
  - 分类
    - 物理吸附
    - 化学吸附
  - 吸附位能曲线
    - 一维
      - L-J曲线
    - 二维
      - 活化吸附
      - 非活化吸附
  - 化学吸附-分子轨道
  - 吸附态与化学键
    - 氢吸附
      - 解离吸附
    - 氧吸附
      - 缔合吸附
      - 解离吸附
      - 表面氧化物
    - CO吸附
      - 缔合吸附
        - 线式
        - 桥式
      - **高温**：解离吸附
    - 烃吸附
      - 缔合吸附
        - 线式
        - 桥式
      - **高温**：解离吸附
  - 吸附粒子表面运动
    - 定位吸附
      - 振动
    - 非定位吸附
      - 各吸附中心转移
  - 溢流效应
    - 在一个相（**给体相**）表面上吸附或产生的活性物种向另一个在同样条件下**不能吸附或产生该活性物种**的相（**受体相**）表面上迁移的过程。
    - e.g. H_2, CO, O_2, NCO
  - 吸附热
    - 分类
      - 积分吸附热
      - 微分吸附热
      - ❗ 等量（等容）吸附热
      - 起始吸附热
        - 吸附量趋于0
    - 化学吸附**放热**
    - 覆盖度
      - 分类
        - 理想吸附——吸附热与覆盖度无关
        - 实际吸附——吸附热与覆盖度有关
      - 吸附热随覆盖度增加而下降



        - 催化剂表面不均匀性，吸附优先发生于**活性高**吸附位
        - 化学吸附的吸附粒子之间排斥作用
    - Balandin火山曲线
  - ❗ 吸附速率与脱附速率
    - 基本
      - 吸附
        - $r_{ads} = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi MRT}} f(\theta)\exp(-\frac{E_{ads}}{RT})$
      - 脱附
        - $r_{des} = k' f'(\theta)\exp(-\frac{E_{des}}{RT})$
    - 分类
      - 理想
        - 单种分子A2缔合吸附
        - 单种分子A2解离吸附
        - 混合组分A和B缔合吸附
      - 真实
        - Elovich
        - Kwan
  - ❗ 吸附平衡
    - Langmuir
      - $\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{\lambda p}{1+\lambda p}$
      - 化学吸附与物理吸附
    - Freundlich
      - $\theta = kp^{\frac{1}{n}}, \quad n > 1$
      - 化学吸附与物理吸附
    - Temkin
      - $\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{f}\ln a_0 p$
      - 化学吸附
    - BET
      - $\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\frac{p}{p_0}$
      - 多层物理吸附
- **气固多相催化反应动力学**
  - 基本概念
    - 反应速率
    - 速率方程
    - 动力学参数
    - 速率控制步骤
    - ❗ 表面质量作用定律
      - $r = k\theta_A^{\alpha}\theta_B^{\beta}$
      - 吸附物种**表面浓度**用**覆盖度**代替
  - 速率方程
    - 机理模型法
      - 理想
        - 速率 $= \frac{(动力学项)(推动力项)}{(吸附项)^n}$
          - 表面反应=速控步
            - 单分子
            - 双分子
          - 吸附/脱附反应=速控步
          - 无速控步-稳态近似
          - 机理模型总结

反应类型与机理	速控步骤	动力学项	推动力项	吸附项	n
A⟶B					
Ⅰ. A + * ⇌ A*	Ⅰ	$k_Ⅰ$	$p_A - \frac{p_B}{K}$	$1+\frac{\lambda_A}{K}p_B+\lambda_B p_B$	1
Ⅱ. A* ⇌ B*	Ⅱ	$k_Ⅱ\lambda_A$	$p_A - \frac{p_B}{K}$	$1+\lambda_A p_A+\lambda_B p_B$	1
Ⅲ. B* ⇌ B + *	Ⅲ	$k_{-Ⅲ}K$	$p_A - \frac{p_B}{K}$	$1+\lambda_A p_A+\lambda_B K p_B$	1
A+B⟶C					
Ⅰ. A + * ⇌ A* Ⅰ'. B + * ⇌ B*	Ⅰ	$k_Ⅰ$	$p_A - \frac{p_C}{K p_B}$	$1+\lambda_A\frac{p_C}{K p_B}+\lambda_B p_B+\lambda_C p_C$	1
Ⅱ. A* + B* ⇌ 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* ⇌ 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。

          - 表观活化能
            - 表面反应活化能
            - 吸附热
          - 补偿效应
            - **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。
      - 实际
        - 合成氨...
    - *经验模型法*
      - 直接用某种函数（幂函数）表达动力学数据
      - 方法
        - 尝试法
        - 孤立法
        - 线性回归法
  - ❓ 动力学数据测量
    - 连续进料搅拌槽式反应器
    - 柱塞流管式反应器
      - 积分反应器
      - 微分反应器
  - 动力学方法反应机理实例...
  - ❗ 机理模型法动力学方法
    - 压力检定法
    - 程序升温技术
    - 过渡应答法
      - A-A应答
      - A-B应答
      - A-C应答
  - 扩散与反应
    - 分类
      - 外扩散
      - 内扩散
        - 体相扩散/容积扩散
        - Knudson扩散
        - 圆柱孔反应-Thiele理论
        - 任意形状颗粒
        - 球形颗粒一级反应
        - ❗ 对反应动力学影响
          - 反应级数
          - 速率常数
          - 表观活化能
    - 温度影响
      - 反应发生区间
        - 动力学区
          - 动力学研究要确保反应在**动力学区**进行
        - 内扩散区
        - 外扩散区
    - ❓ 扩散影响识别和估计
      - 外扩散
      - 内扩散
        - 任意形状颗粒催化剂上一级反应
        - 球形颗粒Thiele模数
    - 选择性影响
      - 两个独立一级反应
      - 平行反应
      - 连续反应
    - 催化剂中毒影响
      - 均匀中毒
      - 孔口中毒
- **催化剂组成**
  - 活性组分
    - 活性组分
      - 活性中心
    - 主催化剂
    - 共催化剂
      - 共存的两种活性组分
  - 助催化剂
    - 结构性助剂
      - 特点
        - 不与活性组分发生反应形成固溶体
        - 高度分散性
        - 高熔点
      - 判断方法
        - 比表面
    - 调变性助剂/电子性助剂
      - 判断方法
        - 化学吸附强度
        - 反应活化能
    - 晶格缺陷助剂
      - 增加氧化物晶格缺陷活性中心和催化活性，如掺杂
    - 选择性助剂
      - 抑制副反应
    - 扩散助剂
      - 制备过程中加入受热易挥发或易分解的物质
  - 载体
    - 作用
      - 降低催化剂成本
      - 提高催化剂机械强度
      - 提高催化剂的活性和选择性
      - 延长催化剂寿命
        - 提高耐热性
          - 防止烧结
        - 提高耐毒性
          - 使组分高分散
          - 载体吸附/分解毒物
        - 提高传热系数
          - 防止催化剂床层过热
        - 催化剂活性组分稳定化
    - 种类
      - 比表面积
        - 低比表面
          - 对负载活性组分影响不大
          - 无孔
          - 有孔
        - 高比表面
      - 酸碱性
        - 碱性
        - 两性
        - 中性
        - 酸性
    - 典型
      - 氧化铝
      - 硅胶
      - 硅藻土
      - 活性炭
      - 二氧化钛
      - 层状化合物
      - 碳化硅
    - 分子筛
      - 择形性
        - 反应物选择性
        - 产物选择性
        - 过渡态受阻，反应选择性
        - 分子运行机制
          - 反应物先行，产物后行
        - 孔窗静电效应选择性
          - 孔窗处**电场与反应物分子偶极矩**作用
- **催化剂基本类型**
  - 过渡金属催化剂
    - Balandin火山曲线
      - 前提：**表面反应**是速控步
      - 内容：吸附能过高过低，都将使催化活性降低
      - 反应物吸附后，中间物种相对稳定性（中等吸附最佳）
    - 电子结构
      - 价键理论
      - 能带理论
      - **过渡金属**杂化键d轨道百分数
    - 几何结构
      - 等径球堆积
      - ❓ Balandin多位理论
        - 几何对应原则
          - 反应分子反映部分与多位体的作用，多位体中原子必须正确排列组合
          - e.g.
            - 二位体活性中心
            - 四位体活性中心
            - 六位体活性中心
        - 能量对应原则
          - 反应物分子中起作用的原子和化学键应与催化剂多位体有某种能量对应
    - 合金催化剂
      - 几何效应与电子效应协同
      - 集团效应 emsemble effect
        - 具有催化活性的原子组成的最小组合
      - 表面偏析
      - 电子转移
      - 协同效应
    - 负载催化剂
      - 载体作用
        - 分散作用
          - 使原子分散，增大暴露表面
            - e.g. 单原子催化剂
        - 催化作用
        - 金属-载体强相互作用 SMSI
      - 负载型双金属催化剂
      - ❓ 金属-载体强相互作用 SMSI
      - 烧结
        - 晶体生长机制
          - Ostwald Ripening——晶粒长大
          - Brownian Motion——扩散
        - 影响因素
          - 气氛
          - 金属和载体的本性
  - 过渡金属氧（或硫）化物催化剂
    - 类型
      - 计量化合物——本征半导体
      - ❓ 非计量化合物
        - 过量正离子
        - 过量负离子
        - 正离子缺位
        - 负离子缺位
          - F中心
        - 含杂质
    - ❓ 原理
      - 半导体能带结构
        - 电子共有化
        - ❓ 费米能级对导电性质的影响
        - 施主能级/受主能级
      - 吸附对费米能级的影响
      - 半导体导电性对催化活性的影响
        - N_2O的分解
        - ✓ CO的催化氧化
      - ❓ 氧化物催化剂脱出功与反应选择性的关系
    - 催化氧化反应
      - MVK机理
        - 氧化物晶格氧为活性氧物种
        - 前提
          - 需要两类活性中心
          - 必须含有可变价金属离子
      - 催化剂酸碱行为
        - 选择性
          - 改变吸附性质
      - 表面氧物种
        - 分类
          - O^-
          - O_2^-
          - 不吸附氧，盐特征
        - 催化氧化中作用
          - 氧活化过程亲电氧化
          - 烃活化为第一步的亲核氧化
      - 典例
        - 烃分子活化
        - ✓ 丙烯氧化制丙烯醛
          - 丙烯吸附
            - 同位素
            - 动力学同位素效应
            - 量化计算
            - 氧亲核进攻
            - $^{18}O_2$同位素研究
  - 过渡金属配合物催化剂
    - 分类（化学键）
      - 络合离子、分子
      - 金属配体
        - 成键情况与配体分类
          - 配体提供e，金属提供0，成σ键
          - 配体提供0.5e，金属提供0.5e，成σ键
          - 配体提供2e，金属提供0，成σ+π键
          - 配体提供e（成键），再提供e*（反键），金属相应？，成σ/π键
            - 先成σ键
            - 再成反馈π键
            - σ键使得距离缩短才可能成反馈π键
            - 调配体协调σ和π键
        - 典例：CO吸附模型
          - Chatt模型
            - CO或乙烯与金属作用的共同点
              - 金属的充满轨道内的电子向配体的反键轨道转移（反馈）
              - 配体成键轨道上的电子向金属的空d轨道转移
              - 这两种作用都导致配体CO和烯烃中重键的**削弱**
          - Blyholder模型
            - gas phase > on-top > twofold bridge > fourfold hollow (fcc(100) surface)
            - 定性趋势 qualitative trends
    - ✓ 反应
      - 配位取代/交换反应
      - 氧化加成/还原消除反应
      - 插入反应
    - 典例
      - 烯烃加氢
      - 乙烯氧化制乙醛——Wacker过程
      - Ziegler-Natta过程
      - Cosse-Ariman定向聚合模型
        - 活性中心形成
        - 单体络合
        - 插入反应
        - 空位复原
  - 固体酸催化剂
    - 酸定义
      - Bronsted酸碱
        - 质子
      - Lewis酸碱
        - 电子对
    - 测定
      - 酸类型（B/L）
      - ❓ 酸强度
        - H_0函数
        - 类型
          - 超强酸
        - 方法
          - 碱性气体脱附
            - ❓ 用碱性气体脱附温度表示酸强度时，该温度下的脱附峰面积表示该强度的酸量
          - 指示剂法
      - 酸浓度
        - 单位催化剂的酸量
    - 分类
      - 酸浓度
        - 天然黏土
        - 负载酸
        - 复合金属氧化物
        - 金属硫酸盐
    - 固体酸性结构
      - 负载型固体酸酸性来自**所负载的酸**
      - 与催化作用关系
        - 酸类型
          - B酸催化反应
          - L酸催化反应
        - 酸强度
          - 酸强度从高到低，依次发生反应：裂化=烷基化>聚合>双键异构>顺反异构
        - 酸量
          - 一般地，催化活性随酸量增加而增加
    - 裂解催化剂
      - 硅铝催化剂
        - 制备
        - 酸性解释
          - 1
          - 2
        - Thomas规则（产生酸的原因）
          - 正离子配位数相同，价数不同
            - e.g. SiO_2-AlO_2
          - 正离子价数相同，配位数不同
            - e.g. $Al_2O_3-B_2O_3$
      - 沸石分子筛
        - 结构
        - 阳离子位置（4类）
        - 酸性
          - B酸来自沸石的结构羟基
            - 产生途径
              - 铵型沸石分解
              - 多价阳离子水和解离
          - L酸来自结构羟基脱除
    - 催化裂解（主要**正碳离子机理**）
      - 正碳离子机理
        - 依据
          - 所有裂解催化剂都具有酸性
          - 许多反应被**固体酸和液体酸催化**时具有类似产物分布
      - 正碳离子生成
        - 烯烃与B酸作用
        - 芳烃与B酸作用
        - 烷烃生成正碳离子
      - 碳离子稳定性
        - 叔>仲>伯>甲基正碳离子
      - 正碳离子反应
        - 异构反应
        - 聚合与裂解
          - 不同机理产物选择性
            - 自由基裂解->乙烯
            - 催化裂解->丙烯
          - 丙烯产率高是催化裂解的特征
        - 烷基化与脱烷基反应
      - 应用
        - 纯烃裂解
          - 链烷烃裂解
            - 影响因素
              - 链长
                - 链长易裂解
              - 分支链长（结构）
                - 易形成正碳离子的结构易裂解
        - 一般地，沸石活性高于硅铝催化剂
          - 沸石具有活性的酸中心浓度高
          - 沸石细孔吸附性能好
          - 沸石中强静电场使烃分子极化，促使正碳离子形成
    - 择形催化
      - 择形性——几何构型对反应方向的影响
        - 反应物
        - 产物
        - 反应中间物
      - ✓ ZEM-5
      - 笼结构
      - 分子筛
        - 孔内
        - 外表面
  - 双功能催化剂
    - 催化加氢
    - 催化脱氢
    - ...
- **催化剂宏观（结构）参量**
  - 表面积
    - 气体吸附法BET
      - 物理吸附，无选择性
    - 选择化学滴定
      - 化学吸附，有选择性，测活性表面
  - 孔结构
    - 密度
      - 量筒拍打
      - 汞填充
      - 真密度
      - 视密度
    - 孔容
    - 孔隙率
    - 平均孔半径
    - 平均孔长度
    - 孔径分布
      - 毛细管凝聚，Kelvin方程
        - McBain模型，墨水瓶
        - Cohan模型，双开口圆柱
      - 方法
        - 气体吸附BJH？
        - 压汞法
  - 颗粒大小及分布
    - 平均粒径
    - 金属分散度
- **催化剂性能**
  - 指标
    - 活性
    - 选择性
    - 寿命
  - 评价装置
    - 床
      - 固定床
      - 流化床
    - 分
      - 积分
      - 微分
    - 态
      - 静态
      - 动态
        - 流动式
        - 脉冲式
        - 无梯度
  - 失活
    - 可逆
    - 不可逆
    - 中毒
    - 中毒致使结构敏感
    - 积碳
    - 烧结
  - 再生
    - 流动、流化床
      - 同时反应，同时换，连续进行
    - 连续反应循环
      - 一部分反应，一部分换，半连续进行
  - 寿命
    - 在一定条件下，连续反应直至催化剂活性明显下降
- **催化剂设计**
  - 目标
    - 活性
    - 选择性
    - 稳定性/寿命
    - 可再生性
  - 理论
    - d特性百分数？
    - 未成对电子数
    - 半导体费米能与脱出功
    - 晶体场理论
    - 配位场理论
  - 组成
    - 活性组分
    - 助剂
      - 助催化剂
        - 活性中心
        - 特定骨架
    - 载体
  - 典例
    - 氢气活化
    - 氧气活化
    - 一氧化碳活化
    - 饱和烃分子活化
- **催化剂制备**
  - 浸渍法
  - 沉淀法
    - 影响因素
      - 沉淀剂
      - 溶液浓度
      - 沉淀温度
      - 加料顺序
      - pH值
      - 沉淀与母液分离
      - 晶型/非晶型沉淀？
- *典型催化反应...*
- *新催化材料*
  - 金属碳/氮化物
    - 与贵金属性质相似
  - 非晶态合金
    - 热力学不稳定，性能好，但稳定性不好