化　学

合成氨反应条件下氮、氢吸附与反应速度的关系

——反应速度与吸附等温线

刘建业　张大煜　郭燮賢　吕永安

多相催化反应是吸附与反应同时进行的过程，因此，多相催化反应除了具有一般的化学吸附和气相反应的共同性外，还表现出由吸附和反应相互联系而引起的特殊性．要比较全面地认识多相催化反应的基本性质，必须既注意到它和一般吸附与气相反应的共同方面，又注意到它的特殊方面．到目前为止，虽然化学吸附的研究已经对催化剂表面的宏观和微观性质积累了大量而深入的知识，多相催化反应动力学研究也进行得极为广泛，但化学吸附和多相反应动力学之间的联系还缺乏深入的研究．为了更好地研究吸附与反应的联系的特殊性，比较直接的方法是在反应条件下同时考察吸附作用和反应速度．Tamaru[1] 在 1959 年提出了一种考察反应条件下吸附作用的实验方法，并对合成氨、甲酸分解等反应进行了研究．这些研究工作引起了不少催化研究者的兴趣，近年来这种同时考察吸附与反应的工作有了新的发展[2,3]．我们认为这种实验方法可以为化学吸附与动力学之间起有效的桥梁作用，因此值得十分重视．

多相催化反应中必须有催化剂表面上的吸附分子参与反应，因此，反应速度与吸附量或覆盖度 θ_i 直接相关．催化作用的质量作用定律应该表示为覆盖度 θ_i 的函数，即

$$\text{反应速度}\quad r = f(\theta_i, P_i) \qquad (1)$$

当反应在定态进行时，覆盖度 θ_i 又是气相分压 P_i 的函数，所以反应速度可以间接地表示为：

$$r = \phi(P_i) \qquad (2)$$

虽然我们可以象在气相反应的情况那样，从气相的分压与反应速度的关系得到如 (2) 式所表示的形式动力学公式，但是，在多相催化反应中 (2) 式不是质量作用定律的直接形式．因此，这样得到的动力学规律往往只有关联数据的意义，而不能反映反应机理的基本性质．要从动力学的研究去认识反应机理必须使反应速度与覆盖度联系起来．当沒有掌握反应条件下的覆盖度数据时，我们只能采用假定或推算的方法求得分压与覆盖度的关系，然后在这种假定或推算的基础上来讨论反应机理．在多相催化反应中常常发生这样的情况：从不同的吸附规律出发可以推导出相同的或相近的动力学公式[4]．因此，在假定或推算的基础上得到的动力学和吸附规

律的一致性很可能仅仅是形式上的结果．在这种基础上来判断反应机理是不够严格的．如果我们能直接测定反应条件下的吸附与分压的关系，我们就可得到与实际吸附情况一致的动力学规律，从而对反应机理作出更严格的判断．因此，我们根据测定反应速度的需要，改进了 Tamaru 的实验方法，并以合成氨反应为对象考察了反应条件下铁催化剂上氮、氢吸附与反应动力学的关系．

实验在密封流动循环系统中进行，此装置中安装了一个由单向阀控制的自动供气系统以使反应能在定态下进行．实验用的催化剂是工业用多组份铁催化剂，每次实验之前，催化剂以纯化过的氢气在 500℃ 仔细还原．

我们在 200℃ 和256℃ 测量了纯氮、纯氢吸附等温线，并在固定氢分压(300mm Hg)或固定氮分压（100mm Hg）下，分别测定了氮分压或氢分压改变时反应速度和吸附量的变化．

固定氮分压改变氢分压测得的反应下氢、氮吸附及反应速度随氢分压的变化如图 1、图 2 和图 3 所示．固定氢分压改变氮分压测得的反应下氮、氢吸附量及反应速度随氮分压的变化如图 4、图 5 和图 6 所示．

由图 1、图 3 可以看出，纯氢吸附和反应速度随氢压力的变化有相似的规律，由图

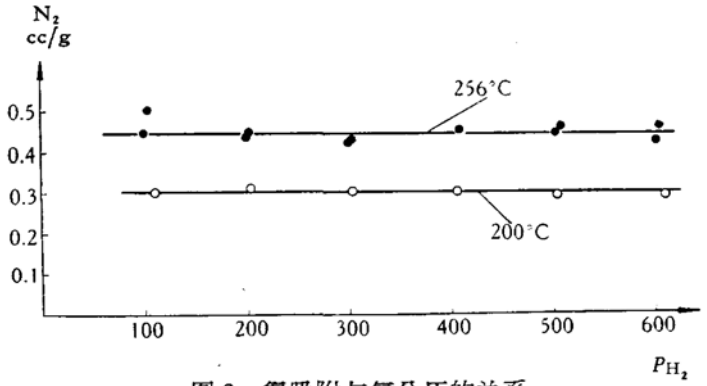

图 2　氮吸附与氢分压的关系

4、图 6 也可以看出，纯氮吸附和反应速度随氮压力的变化亦有相似的形式，这似乎说

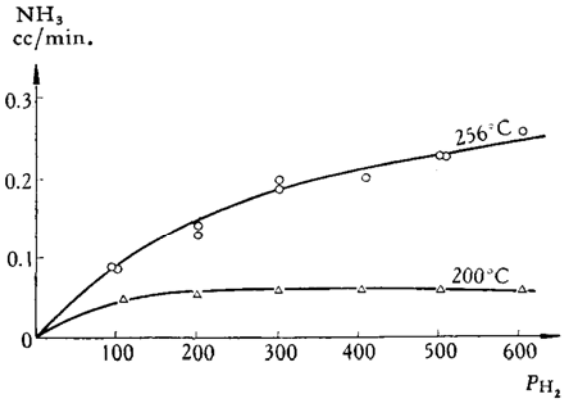

图 3　反应速度与氢分压的关系

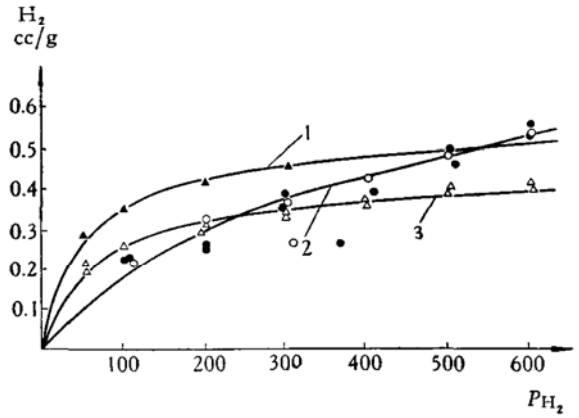

图 1　纯氢和反应条件下氢吸附等温线
1. 200℃ 纯 H_2；2. 200℃ 和 256℃ 反应条件下 H_2；
3. 256℃ 纯 H_2

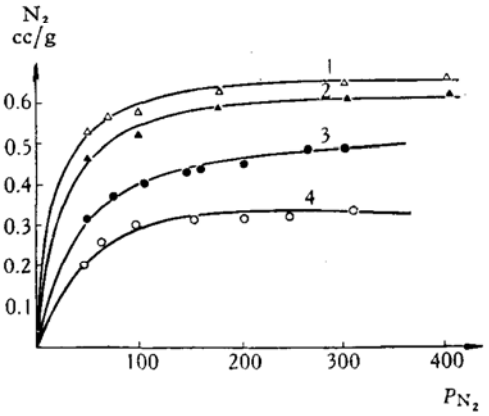

图 4　纯氮与反应条件下氮吸附等温线
1. 256℃ 纯 N_2；　2. 200℃ 纯 N_2；
3. 256℃ 反应下 N_2；　4. 200℃ 反应下 N_2

明纯吸附和反应速度随压力的变化有平行的关系．但是反应条件下测得的实验结果说明反应下的吸附与纯吸附有很大的差异．由图5可以看出氢分压固定时，氢吸附随氮分压增加而增加．由图1可以看出当氢分压足够高时，反应条件下氢吸附可以高于纯吸附．

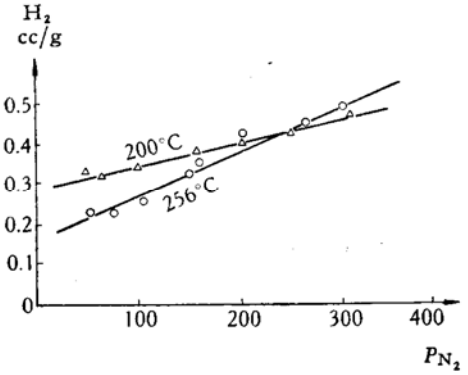

图5　氢吸附与氮分压的关系

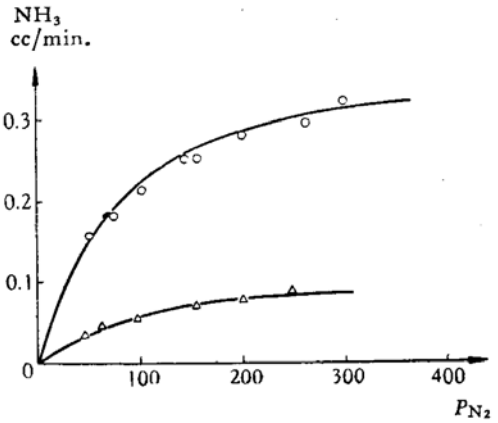

图6　反应速度与氮分压的关系

图1还说明纯氢的吸附等温线与反应条件下氢吸附等温线具有不同的形状．200℃、256℃时，纯氢吸附量的差别很大，但在反应条件下，这两个温度下的氢吸附量却差别很少．这说明反应时催化剂表面上除了有N、H之外还生成了NH、NH_2．这种NH、NH_2的量应该随温度的升高而增加，因而尽管纯氢吸附随温度升高而减少，但在实验温度范围内，反应下氢吸附却随温度的变化不大．此外，由图2可以看出在氮分压固定时氮的吸附量并不随氢压增加而增加．这点可以说明反应经历如下步骤：

$$N + H \rightleftharpoons NH$$
$$NH + H \rightleftharpoons NH_2$$
$$NH_2 + H \rightleftharpoons NH_3$$

因而NH、NH_2的生成是使表面上N的量减少，而表面上总的氮吸附量不受氢吸附的影响．

假如反应下的吸附和纯吸附的不同仅仅是由于NH、NH_2所引起，那末将图2、图5的直线延伸到氢、氮分压等于零时，应该得到纯氮、氢吸附量，但实际上直线的截距远远低于纯氮、氢吸附量．可见NH、NH_2的生成还不足以反映反应下吸附的复杂性．

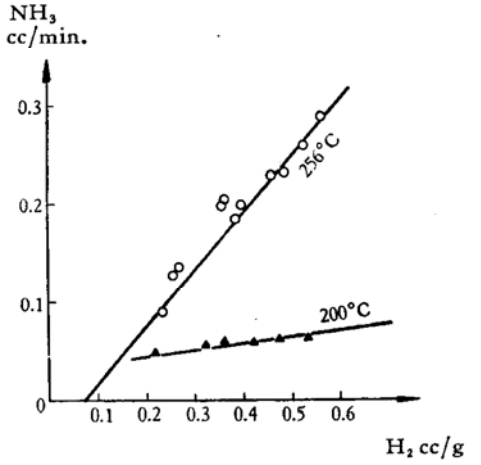

图7　反应速度与反应条件下氢吸附量的关系

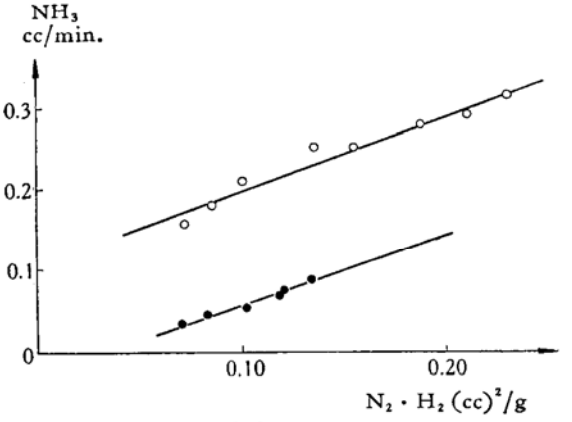

图8　反应速度与反应条件氮氢吸附量之积的关系

反应速度与吸附量的关系也说明这一点. 图7表示在固定氮压（此时氮的吸附量固定）时，反应速度与氢的吸附量成正比. 但在固定氢分压时，反应速度与氮吸附量作图不成线性关系，而与氢、氮吸附量乘积接近线性关系（图8）. 由于氮压固定时，氮的吸附量基本保持不变（图2），所以图7的结果可以说明氢压增加的影响主要是增加了表面上的H，而对 NH、NH_2 的影响较少. 另一方面，图8的结果则说明氮压增加时，不仅NH、NH_2 有所增加，而且表面上的H也增加了，因此，在反应条件下不但有 NH、NH_2 生成，而且氮氢的吸附还有相互作用，纯氮吸附平衡需几昼夜，反应达到定态时间只需几小时就够了也说明这一点. 这些现象是吸附与反应相互联系所引起的结果，是在单纯吸附和动力学研究中所不能揭示的.

虽然已有的合成氨反应机理和吸附的理论也提到了有关 NH、NH_2 的形成和吸附的相互作用问题，可以解析上述中的某些结果，但很难从已有的理论中得到与上述实验现象完全一致的解析，这可能是由于这些机理的理论大多是以假设或推算的吸附等温线为依据所致. 因此我们对合成氨反应机理提出了不同的设想，并进一步对上述实验结果进行了定量的处理.

参 考 文 献

[1] Kenzi Tamaru, *Trans. Faraday. Soc.*, **55**, 824 (1959).

[2] Kenzi Tamaru, *Nature*, **183**, 319 (1959).

[3] Scholten, J. J. F., Konvalinka, J. A. and Zwietering, P., *Trans. Faraday. Soc.*, **56**, 262 (1960).

[4] Boudart, M., *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 62 (1956); 杨光华，非均相催化反应动力学，第二次全国催化报告会，1963.