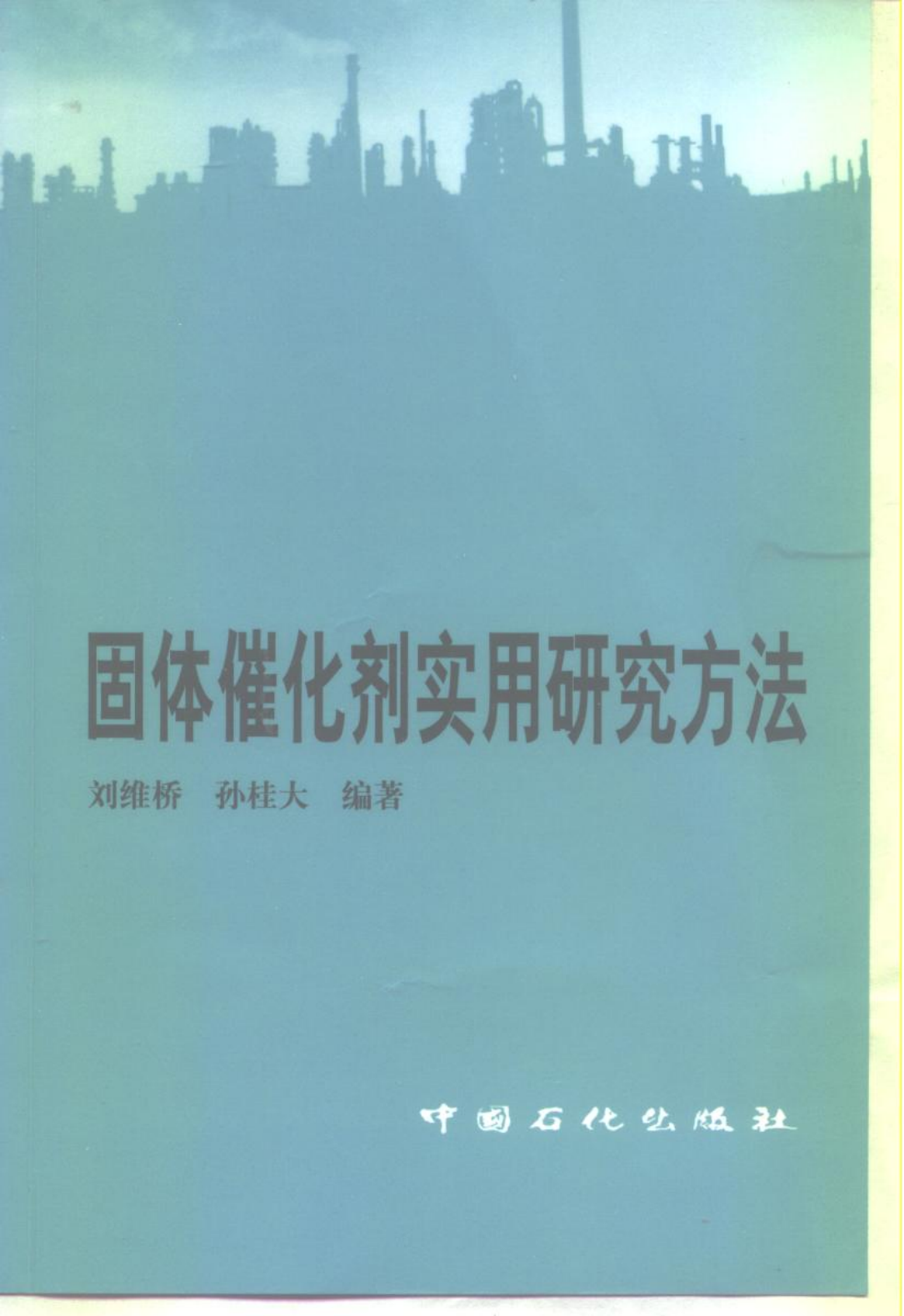




固体催化剂实用研究方法

刘维桥 孙桂大 编著

中国石化出版社

固体催化剂实用研究方法

刘维桥 孙桂大 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了固体催化剂的常用测试方法,其中包括催化剂活性的测试,催化剂比表面积和孔结构测定,催化剂金属分散度和酸性测定,多晶X射线衍射技术,热分析技术,红外光谱法,电子显微镜法,电子能谱方法以及核磁共振和时间微分扰动角关联等核物理技术。书中对各种方法的基本原理、所用仪器装置特点、实验技术以及各种方法的应用情况都作了详尽的介绍。

本书可作为高等院校催化专业的本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供催化剂研究、生产和使用部门的专业技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体催化剂实用研究方法/刘维桥,孙桂大编著.
-北京:中国石化出版社,1999

ISBN 7-80043-824-1

I. 固… ①刘… ②孙… III. 催化剂,
固态-研究方法 N. TQ45-3

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第70398号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

北京金剑照排厂排版

北京京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168毫米 大32开本 9印张 239千字 印1—1500

2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷

定价:14.00元

前 言

催化剂是催化反应工艺和工程的核心。研究催化剂就是为了揭示寻找其内在的规律，以便制备出活性高、选择性好和寿命长的优良工业催化剂。

催化剂本身的结构、物理化学性质、催化作用及其催化反应过程都是极其复杂的。到目前为止，催化理论的发展还远远不能达到直接从理论上可以完全预见的水平。就是说，至今对催化作用的研究还处在积累资料、摸索规律阶段，多种多样的催化现象还远远不能得到满意的解释，人类实践所取得的成就和经验还有很大的局限性。因此，迫切地需要催化工作者有目的、有意识地采取各种研究技术和方法，通过大量的实验研究来揭示催化作用的规律和机理，加速催化剂的研制过程，为催化事业做出贡献。

由于催化科学的边缘性，表征催化剂的技术主要依靠多种学科和工业技术的理论知识，所用的实验方法比较分散，要深入理解和掌握所有这些技术比较困难。目前系统介绍这方面资料的专著不是很多，特别是适合于大专院校学生易于学习理解的关于催化剂各种研究方法的参考书和教科书就更少了。

本书的编写正是基于以上考虑，并在作者为抚顺石油学院的本科生和研究生讲授《催化剂研究方法》的基础上，结合作者多年从事催化剂分析测试工作所常用的催化剂研究方法和实践经验及体会编写而成。全书比较系统地介绍了通用于固体催化剂的基本分析测试方法和一部分最新的物理测试技术。对各种测试方法和技术的介绍主要包括：各种方法的基本原理、所用仪器、装置特点，操作的技术要点、应用实例及方法的有效范围等方面，以便读者能系统了解这些方法。本书由孙桂大拟定写作提纲，第一章至第八章和第九章第一部分由刘维桥执笔，第九章第二部分由孙

· 桂大执笔，并由孙桂大对整个书稿进行了审阅修改。这本书的出版是抚顺石油学院催化教研室有关同志共同努力的结晶。

本书承蒙北京大学李宣文教授审阅全稿，在学术内容和文笔等方面提出了许多宝贵意见，并得到北京石油化工科学研究院何鸣元院士的关心和帮助。中国石油化工集团公司人教部对本书的编写出版给予了大力支持，并主持召开了本书的审阅定稿会，由胡永康院士对本书进行了审定把关。作者在此一并致以衷心感谢。

由于编者水平所限，书中疏漏甚至错误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 催化剂反应性能的测试	1
1.1 催化剂反应性能的测试目标	1
1.1.1 催化剂的活性	2
1.1.2 催化剂的收率和选择性	4
1.2 催化剂活性测试方法	4
1.2.1 流动法	4
1.2.2 微量催化色谱法	5
参考文献	8
第二章 催化剂比表面积和孔结构测定	9
2.1 物理吸附理论简单介绍	9
2.1.1 吸附现象及其描述	9
2.1.2 吸附等温方程	12
2.2 表面积计算	15
2.2.1 BET 法	15
2.2.2 B 点法	17
2.2.3 经验作图法	18
2.2.4 其他方法	20
2.3 孔容和孔分布计算	20
2.3.1 比孔容积	21
2.3.2 孔分布及其计算	23
2.4 蒸气吸附实验技术	27
2.4.1 容量吸附法	27

2.4.2 重量吸附法	29
2.4.3 动态法	30
参考文献	36
第三章 催化剂金属分散度与酸性测定	37
3.1 负载型催化剂金属分散度测定	38
3.1.1 氢吸附法	38
3.1.2 HOT 法	42
3.2 多相催化剂酸性及其测定方法	44
3.2.1 固体表面的酸和碱	44
3.2.2 Hammett 指示剂法	46
3.2.3 碱性气体吸附-脱附法	49
参考文献	55
第四章 多晶 X 射线衍射技术	57
4.1 X 射线的产生及性质	57
4.1.1 X 射线的产生	57
4.1.2 X 射线与物质的相互作用	59
4.2 晶体几何学基本知识	61
4.2.1 晶体	61
4.2.2 点阵、格子	62
4.2.3 晶胞	63
4.2.4 晶面及晶面指数	66
4.2.5 晶面间距	67
4.3 X 射线衍射的基本原理	68
4.4 X 射线粉末衍射技术	71
4.4.1 X 射线衍射仪	71
4.4.2 样品制备	74
4.4.3 衍射数据的测量	75

4.4.4 实验条件的选择	76
4.5 物相鉴定及物相定量	77
4.5.1 物相鉴定	77
4.5.2 物相定量	80
4.6 晶胞参数测定	85
4.7 线宽法测平均晶粒大小	87
参考文献	89

第五章 热分析 90

5.1 差热分析(DTA)	91
5.1.1 基本原理	91
5.1.2 差热分析实验装置	92
5.1.3 差热曲线	94
5.1.4 差热曲线的应用	95
5.1.5 影响 DTA 曲线的因素	99
5.2 差示扫描量热法(DSC)	106
5.2.1 基本原理	106
5.2.2 差示扫描量热计及其工作原理	107
5.2.3 差示扫描量热曲线	108
5.2.4 DSC 曲线的应用	109
5.3 热重法(TG)	112
5.3.1 热天平及其工作原理	113
5.3.2 热重曲线	114
5.3.3 热重曲线的应用	116
5.3.4 热重曲线的影响因素	117
5.4 热分析在催化研究中的应用	121
5.4.1 催化剂组成的确定	122
5.4.2 催化剂制备条件的选择	124
5.4.3 催化剂活性的评价	126

5.4.4	研究活性组分与载体的相互作用	127
5.4.5	研究催化剂的中毒和老化	129
5.4.6	催化剂积炭行为的研究	130
5.4.7	固体催化剂表面酸性测定	131
参考文献		132

第六章 红外吸收光谱法 133

6.1	红外光谱基本理论	134
6.1.1	红外光谱的产生	134
6.1.2	分子振动方程式	135
6.1.3	分子振动形式	137
6.1.4	红外光谱的吸收强度	139
6.1.5	影响吸收峰峰位的因素	139
6.2	吸附分子的红外光谱	140
6.3	红外光谱仪	141
6.3.1	双光束光学自动平衡式红外光谱仪	141
6.3.2	双光束电学自动平衡式红外光谱仪	143
6.3.3	计算机红外光谱仪	144
6.3.4	傅立叶变换红外光谱仪	144
6.4	红外光谱的实验技术	147
6.4.1	样品制备	147
6.4.2	红外吸收池	149
6.5	红外光谱在催化研究中的应用	150
6.5.1	固体表面酸性的测定	150
6.5.2	双金属催化剂的化学表征	152
6.5.3	金属-载体间相互作用研究	156
6.5.4	作为探针分子的 CO 吸附态	157
6.5.5	反应动态学的研究	158
参考文献		162

第七章 电子显微镜法	163
7.1 透射电子显微镜	163
7.1.1 电子显微镜的电子光学基础	163
7.1.2 透射电子显微镜(TEM)构造	172
7.1.3 透射电子显微图像的衬度原理	174
7.1.4 透射电子显微镜实验技术	181
7.1.5 TEM 在催化剂研究中的应用	186
7.2 扫描电子显微镜	192
7.2.1 扫描电镜成像原理	192
7.2.2 SEM 的操作形式及像衬度	194
7.2.3 SEM 的分辨力与放大倍数	197
7.2.4 SEM 仪器构造	197
7.2.5 SEM 在催化剂研究中的应用	199
7.3 电子探针显微分析(EPMA)简介	200
参考文献	202
第八章 电子能谱法	203
8.1 光电子能谱	204
8.1.1 光电子能谱和光电子能量公式	204
8.1.2 X 射线光电子能谱	208
8.1.3 谱峰位移	212
8.2 俄歇电子能谱(AES)	215
8.2.1 俄歇效应和俄歇电子能量公式	215
8.2.2 俄歇电子能谱	218
8.3 电子能谱仪和实验技术	220
8.3.1 仪器设备	220
8.3.2 实验技术	222
8.4 电子能谱在催化研究中的应用	223

8.4.1	组分鉴别	225
8.4.2	价态分析	226
8.4.3	半定量分析	229
8.4.4	金属分散度测定	230
8.4.5	酸性测定	232
8.4.6	催化研究中其他一些方面的应用	233
参考文献		234

第九章 核物理技术及其在催化研究中的应用 235

9.1	核磁共振技术及其在催化研究中的应用	235
9.1.1	核磁共振原理	235
9.1.2	核磁共振谱仪	245
9.1.3	实现核磁共振的方法和核磁共振谱	247
9.1.4	核磁共振技术在催化研究中的应用	248
9.2	时间微分扰动角关联技术	250
9.2.1	TDPAC 原理	251
9.2.2	TDPAC 实验装置	260
9.2.3	实验数据处理	263
9.2.4	同位素的选择和样品制备	265
9.2.5	TDPAC 在钼基催化剂表面结构研究中的应用	269
参考文献		274

第一章 催化剂反应性能的测试

1.1 催化剂反应性能的测试目标

催化剂活性的测试可以包括各种各样的试验，这些试验就其所采用的试验装置和解释所获信息的完善程度而有很大差别。因此，首先必须十分明确地区别所需要获得的是什么信息，以及用于何种最终用途。催化剂活性测试最常见的目的是：

(1) 催化剂制造厂家或用户进行的常规质量控制检验。这种检验可能包括在标准化条件下，在特定类型催化剂的个别批量或试样上进行的反应。

(2) 快速筛选大量催化剂。这种试验通常是在比较简单的装置和温和的条件下进行。根据单个反应参数的测定来作解释。

(3) 更详尽地比较几个催化剂。这可能涉及在最可能的工业应用范围的条件下进行测试，以确定各个催化剂的最佳操作区域。可以根据若干判据，对已知毒物的耐受性以及所测的反应气氛来加以评价。

(4) 测定特定反应的机理，这可能涉及标记分子和高级分析装置的使用。这种信息有助于建立合适的动力学模型，或在探索改进催化剂中提供有价值的线索。

(5) 测定在特定催化剂上反应的详尽动力学，失活或再生的动力学也是有价值的，这种信息是进行工业规模的工厂或演示装置所必需的。

(6) 模拟工业反应条件下催化剂的连续长期运转。通常是在

1107977

一个具有与工业体系相同结构的反应器中进行的，并且可能包括一个单独的模件(如一根与反应器管长相同的单管)或者是反应器实际尺寸缩小的形式。

在估量一个催化剂的价值时，通常认为有四个最重要的性能，它们是：(1)活性；(2)选择性；(3)寿命；(4)价格。

在实验室中催化剂检验的目的在于确定这些性能中前三个中的一个或几个。通常在确定一个催化剂对特定的应用所具有的潜力时，这些性能通常是最重要的，催化剂选择中的经济因素已超出本书的范围，它在专门文献中有所讨论。另外，催化剂的机械性质也是相当重要的。

1.1.1 催化剂的活性

活性高低表示催化剂对反应加速作用的强弱。表示催化剂活性的方法很多，常用的有以下几种：

(1) 转换频率(Turnover Frequency) 转换频率定义为单位时间内每个活性中心引发的总包反应的次数。虽然这个表示活性的方法很科学，但测定起来却不容易，目前只限于理论方面的应用。

(2) 反应速率 反应速率(r)表示反应的快慢，采取的基准不同，表示的形式也不同。一般有以下几种形式：

以催化剂装填体积为基准时，

$$r(V) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} \quad (1-1)$$

式中 dn_A ——反应物在 dt 时间内减少的物质的量；

dn_P ——反应产物在 dt 时间内增加的物质的量；

V ——反应器中催化剂的装填体积。

以催化剂的重量为基准时，

$$r(W) = -\frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{W} \frac{dn_P}{dt} \quad (1-2)$$



式中 W ——反应器中催化剂的装填重量。

以催化剂表面积为基准时，

$$r(S) = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dn_P}{dt} \quad (1-3)$$

式中 S ——反应器中催化剂的表面积。

在工业生产中，催化剂的生产能力往往以催化剂单位体积或单位重量为基准，而实验室往往以催化剂单位重量为基准，来表示催化剂的活性。因为实验室内所用催化剂样品量很少，测量体积常会带来很大误差。虽然用表面积为基准更能反应固体催化剂的固有催化性能，但是严格地说，还应考察表面上的活性中心的浓度，故一般不常用。若知道催化剂的堆密度和比表面的数值，则上述三种表示方法可以互相换算。

(3) 速率常数 用速率常数比较活性时，要求温度相同，在不同催化剂上进行同一反应时，仅当反应的速率方程在所测催化剂上有相同的形式时，用速率常数比较活性大小才有意义。

(4) 活化能 一般来说，一个反应在某催化剂上进行时活化能高，则表示该催化剂的活性低；反之，活化能低时，则表明催化剂的活性高，通常都是用总包反应的表观活化能作比较。

(5) 达到某一转化率所需的最低反应温度，最低反应温度数值大的，表明该催化剂的活性低，反之亦然。

(6) 转化率 这是常用的比较催化剂活性的参量。转化率(C)定义为：

$$C = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\% \quad (1-4)$$

在用转化率比较活性时，要求反应温度、压力、原料气浓度和接触时间(停留时间)相同。若为一级反应，由于转化率与反应物质浓度无关，则不要求原料气浓度相同的条件。转化率是针对反应物而言的。如果反应物不只一种，根据不同反应物计算所得的转化率数值可能是不一样的，但它们反映的都是同一客观事实。通

常我们所感兴趣的是关键组分的转化率。

1.1.2 催化剂的收率和选择性

转化率系针对反应物而言，收率(Y_R)则是对反应产物而言，其定义为：

$$Y_R = \left| \frac{\nu_A}{\nu_R} \right| \frac{\text{反应产物的生成量}}{\text{关键组分的起始量}} \times 100\% \quad (1-5)$$

ν_A 和 ν_R 分别为关键组分 A 和反应产物 R 的化学计量系数。式中引入化学计量系数比的原因是使收率的最大值为 100%。显然上式又可改写成如下的形式：

$$Y = \frac{\text{生成反应产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}} \times 100\% \quad (1-6)$$

评价复合反应时，除了采用转化率和收率外，还可应用反应选择性这一概念。反应物沿某一途径进行的程度，与沿其余途径进行反应的程度的比较，即为催化剂对某一反应的选择性。选择性(S)的定义式为：

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}} \times 100\% \quad (1-7)$$

反应选择性说明了主副反应进行程度的相对大小。结合式(1-4)、(1-6)及(1-7)可得转化率、收率和选择性三者的关系：

$$Y = S \cdot C \quad (1-8)$$

1.2 催化剂活性测试方法

催化剂活性的测定可以有各种各样的方法，即根据研究的目的不同，采用不同的测定方法，也可以根据反应的不同或反应条件要求的不同，而采取不同的测定方法。

1.2.1 流动法

流动法测定活性时，将反应物料以一定的空速通过充填催化

剂的反应器,然后分析反应后产物的组成,或者在某些情况下,分析一种反应物或一种反应产物。

由于反应物料在反应器中的运动状态比较复杂且依赖于反应器及催化剂的几何特征。人们从经验中得出一些流动法测催化剂活性的原则和方法,以便将宏观因素对活性测定和动力学研究的影响减到最小。为消除气流的管壁效应和床层过热,反应管直径 d_t 和催化剂颗粒直径 d_g 之比一般为: $6 < \frac{d_t}{d_g} < 12$ 。当管直径与粒径之比 $\frac{d_t}{d_g}$ 过小时,反应物分子与管壁频频相撞,严重影响了扩散速度;若 $\frac{d_t}{d_g}$ 过大,将给床层的散热带来困难。催化剂床层横截面中心与径向间温度差由下式决定:

$$\Delta t = \frac{\omega Q d_t^2}{16\lambda} \quad (1-9)$$

式中 ω ——单位催化剂体积的反应速度;

Q ——反应的热效应;

d_t ——反应管直径;

λ ——床层的有效传热系数。

可见, $\Delta t \propto d_t^2$, 在其他因素不变时,床层温度差随反应器直径的增加而迅速增加。

催化剂床层的高度和床层直径也要有适当的比例,一般要求层高应超过直径的2.5~3.0倍。究竟多大的 $\frac{d_t}{d_g}$ 和高径比合适,要视具体情况而定。此外,还要根据测试目的,考虑内外扩散的影响,即在排除内外扩散影响的基础上来测试催化剂活性。这方面的内容可参阅有关专著,在此不作详尽论述。

1.2.2 微量催化色谱法

色谱分析方法具有高效、高灵敏度、快速和易于自动化的优点。现已成为石油与化工生产和科研工作中最广泛采用的分析方

法。色谱分析法的基本原理是根据各种物质的吸附性能不同,进行分离,从而达到分析目的。利用色谱分析法的原理研究催化剂的活性和催化反应动力学的方法统称为微量催化色谱法。常用的方法有两种,即脉冲微量催化色谱法和稳定流动微量催化色谱法。前者在实验时每隔一定时间向反应器中加入反应物,因而催化剂层中的化学反应是周期性的以脉冲形式进行的,然后连接色谱仪进行分析,故称为脉冲色谱法。后者和一般的流动法相似,其差别仅在于实验装置与色谱仪相联结、周期取样在线分析。正是由于色谱法的灵敏度高,可以采用微型反应器,即催化剂的装量可以从几十毫克到几克,因此上述方法才称之为微量催化色谱法。下面将对这两种常用的微量催化色谱法分别进行介绍。

1. 脉冲微量催化色谱法

脉冲色谱法的实验方案有如下两种:

(1) 单载气流法 单载气流法就是通过反应器和色谱柱的载气为同一载气流。实验时将少量的反应物(气体或液体)用注射器注射到汽化室,与载气混合后被带进反应器。反应后的产物经输出管保持气相状态,进入色谱在线分析。这样就完成一次脉冲实验。

单载气流法的装置和操作比较简单,为许多工作者所采用。但此法存在着比较严重的缺点,即同一载气流经反应器和色谱柱,反应器中浓度梯度变化不能控制,这样就不便于用改变载气流速的办法来改变反应的接触时间,而又不破坏色谱柱的最佳操作条件,也不可能利用流经反应器和色谱柱的不同性质的载气流,例如,氧气通过反应器,而氢气通过色谱柱。当用两路载气分别通过反应器和色谱柱的双载气流法时,则可避免上述缺点。

(2) 双载气流法 双载气流法的实质是通过反应器和分析系统的载气互相独立、互不干扰。它的基本原理如图 1-1 所示,载气通过六通阀 1、反应器 2 和六通阀 3。当转动阀 1 时,反应混合物由校正了体积的定量管 5 流入反应器 2。反应产物进入色谱分析。