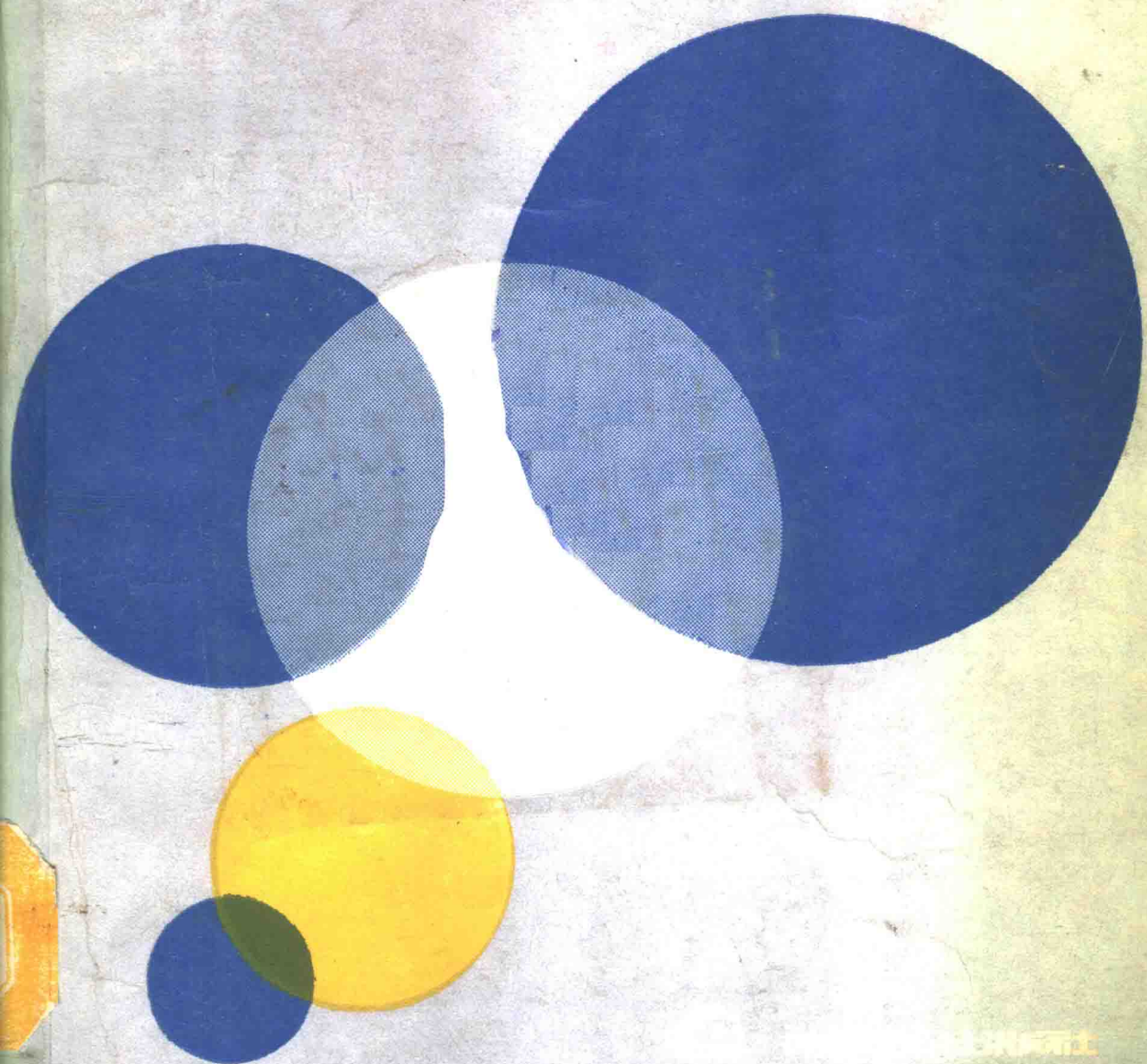


工业催化剂分析测试表征

刘希尧 等编著



上海科学出版社

工业催化剂分析测试表征

刘希尧等 编著

烃加工出版社

内 容 提 要

本书比较系统全面地介绍了固体催化剂的分析、测试、表征方法。从理论基础、仪器结构、实验方法直到以工业催化剂，尤其以石油化工催化剂为背景的具体应用都作了较详尽的阐述。全书共分九章：催化剂宏观物性测定，催化剂孔结构测定，X射线衍射分析，X射线荧光光谱分析，电子显微分析，表面分析，热分析，多相催化剂酸性与金属分散度测定，化学元素常规分析。

本书适于催化剂研究、生产和使用部门的专业技术人员，以及高等院校师生参阅。

工业催化剂分析测试表征

刘希尧 等 编著

•
轻工业出版社出版
振南印刷厂排版
海丰印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

•
787×1092毫米 16开本 27 1/4印张 3插页 698千字 印1—1450

1990年4月北京第1版 1990年5月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-091-X/TQ·060 定价：11.40元

序

《工业催化剂分析测试表征》一书是刘希尧同志在为石油化工科学研究院的研究生讲授《催化剂物化研究法》课程的基础上编写的，全书共八章并附有参考文献，主要是以石油化工催化剂为背景，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。内容实用，概念清楚，层次分明，理论密切结合实际操作，通读全稿以后，我深感这是一本对催化科研和教学人员很有用的参考书。

催化作用科学技术是建立近代化学工业的基石，半个世纪以来，工业催化过程的迅速发展是与石油加工和石油烃类催化转化工艺的兴起紧密关联的。在应用开发的同时，许多新技术被用于催化剂和催化反应的研究，从而发展了一整套测试催化剂宏观物性，催化剂体相和表面组成结构，表面吸附物种，表面基团功能和密度，以及催化性能的实验方法。这些方法是目前催化基础研究，应用和开发工作赖以取得进展的重要手段。

催化剂测试和表征方法的数目和复杂性仍不断在增加，有些方法是专为催化研究发展起来的，另外一些则是来自其他学科，涉及到多方面的专业知识和专门技术。催化工作者想要精通所有可以应用的方法是困难的，但是对于所用的每种方法，正确理解其基本原理，使用的装置，适用的范围，数据的解释，以及与催化专题的关联又是十分必要的。因此殷切期望能有从催化工作者易于理解的水平来介绍各种测试方法的参考书给以指导。《工业催化剂分析测试表征》一书不仅在内容编写上力求满足上述需要，而且包括作者多年从事实用催化剂分析测试工作的实践经验和深刻体会，这是很可珍贵的。相信本书正式出版将会受到广大催化工作者的欢迎。

庞礼

1987年1月20日于北大

绪 言

石油加工和石油化工的多数工艺过程，都是多相催化过程，因此，近代石油化学工业的迅速发展与催化科学及催化剂研制技术的重大进展密切相关。在后者的发展过程中，促进了催化剂分析、测试、表征方法的进步，体现在以下三个方面：

1. 催化基础研究

多相催化过程涉及气（或液）相携带的反应物分子在固（催化剂）-气（或液）相界面处发生催化转化，表现为反应物分子的特定转化具有一定的转化率和选择性，而反应转化过程则包含了一系列现象，为了认识这些现象，以控制所需的反应转化，则必须进行下列各项基础研究：

（1）研究催化剂的体相和表面组成情况，即研究它们在催化反应过程中的化学变化、表面与体相间原子交换和烧结（活性相在载体表面上分散状况变化）等；

（2）研究气（或液）相组分的变动及动力学情况，及研究催化剂表面非均匀性对动力学行为的影响；

（3）研究吸附物种及其与催化剂表面间键合的界面性质。

一般通过对近似于实际催化剂的简化模型对催化剂进行表征来实现这些研究，并且提供有关催化机理方面的信息。

2. 工业催化剂开发和使用

表征催化剂某些性能在催化反应过程中所起的作用，常常是新的工业催化剂开发工作的重要组成部分；分析、测定催化剂在使用过程中的各种性能变化，并与催化剂制备科学和技艺知识以及操作经验结合，研究失活原因，不仅可为催化剂延长使用期限，改进已有性能提供依据，而且也可为新的工业催化剂的优化设计和开发提供重要信息。兰州化学物理研究所研制新型丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂就是一个很好的例证。为了改善他们已经工业化的钼酸铋催化剂，运用多种分析、测试手段考察催化剂失活原因^①。取自生产装置中不同运转阶段的催化剂（B至E）和新鲜催化剂（A）的对比分析结果列于表1，从中可见：催化剂活性随表面积和接受电子中心的数目下降而下降，但选择性变化不大，这表明催化剂活性下降仅和反应中心数有关，而与反应中心的性质无关；钼流失量少时表面积下降不大，钼流失量大（例如42%）时，由于化学组成Bi/Mo变动大而促使晶相重构为 γ 相，于是伴随着表面积大幅度下降。根据这些研究结果，采取恰当措施防止钼大量流失，似应解决问题；然而当进一步对流化床反应器分布板附近的凝结物和高温下经丁烯加氢处理后的催化剂进行分析，发现大型流化床中温度和氧分布异常会引起催化剂中参与反应的晶格氧短缺，因此导致还原气氛下加速晶格重构而丧失催化剂活性表面。这种信息反映了钼系催化剂的实质性缺点很难解决。铁系氧化脱氢催化剂的特点引起了人们的注意。由于铁系氧化脱氢反应条件下容易得失氧，因而反应温度低、活性高、副产品含氧化合物少，氧化碳产量高。为此选择 $ZnFe_2O_4$ 、 $ZnCrFeO_4$ 和 $ZnCrFeO_4/SiO_2$ 三种代表性铁酸盐催化剂研究它们的氧化脱氢活性^②，发现经过还原后，三种催化剂的丁二烯收率和氧化碳总量均分别下降和增大；加Cr的第二种催化剂反

① 兰州化学物理研究所，中国科学，(5)，531 (1978)。

② 汪汉卿等，中国科学，(9) 875 (1979)。

表 1 新鲜与不同运转阶段Bi-Mo催化剂的物化性质对比

	催 化 剂				
	A	B	C	D	E
	性 质				
钼流失量, %	0	28.8	25.1	28.7	42.6
XRD数据					
d, Å	3.20, 2.80, 1.95	3.15, 2.74, 1.92	3.15, 2.74, 1.93, (3.40)	3.15, 2.75, 1.93, (3.41)	3.15, 2.74, 1.92
I 晶相	180, 51, 39 β	213, 51, 45 γ	191, 52, 42.4 γ(少量MoO ₂)	162, 40, 36, 12 γ(中量MoO ₂)	250, 75, 61 γ
电子自旋共振吸电子中心数 个/g	3.9 × 10 ¹⁷	7.1 × 10 ¹⁶	3.8 × 10 ¹⁶	5.0 × 10 ¹⁶	1.0 × 10 ¹⁶
IR衰减全反射峰位置, cm ⁻¹ 及强度	570(W), 730(M), 830(M), 900(Sh)	560(Sh), 700(M), 800(M), 980(Sh)	560(Sh), 800(M), 970(Sh)	560(Sh), 800(M)	560(Sh), 800(M), 970(Sh)
表面积, m ² /g	155	95	73	70	42
反应性能评价					
丁烯转化率, %	82.6	57.4	48.7	45.1	40.9
丁二烯收率, %	75.0	52.1	44.5	40.7	37.6
丁二烯选择性, %	90.8	90.8	91.5	90.0	91.9

应500小时后活性仍然稳定, 比第一种催化剂性能改善; 但有载体SiO₂的第三种催化剂, 仅60小时后反应活性即下降30%, 而第二、三两种催化剂在相同丁烯氧化条件下的初活性基本相同。通过XRD、Möss、ESR等(见表3)技术进行分析、表征, 解析了其中原因。相鉴定证明三种催化剂含有两种相成分, 主要是在反应和还原处理时含有稳定的八面体正尖晶石铁酸锌, 另有少量α-Fe₂O₃, 后者在还原条件下不稳定, Möss测定证明是由于相变为难以逆转成α-Fe₂O₃的Fe₃O₄, 由此还原时催化剂显现活性下降, 说明催化活性与存在于ZnFe₂O₄和α-Fe₂O₃两相中Fe³⁺的顺磁中心有关。经ESR进一步分析, 证明ZnFe₂O₄中的Fe³⁺呈高自旋态, ZnCrFeO₄中的Cr取代部分Fe³⁺位置, 有利于增加α-Fe₂O₃和稳定Fe³⁺于高自旋态, 从而使该催化剂经500小时反应后活性不变; 但此催化剂一经引入载体SiO₂, 在反应气氛下又会促使部分(CrFe)O₃相变为无序固溶体而伴生Fe₃O₄, 因而催化剂活性下降(见表2)。这些

表 2 铁酸盐催化剂分析、表征结果

催化剂	状态	XRD相分析结果 ^①	g ^② 值	ΔH值, G	反应活性变化
ZnFe ₂ O ₄	新鲜	有α-Fe ₂ O ₃	2.058	468	下降
	还原	α-Fe ₂ O ₃ 消失	2.051	533	
ZnCrFeO ₄	新鲜	α-Fe ₂ O ₃ 增多	2.047	550	保持
	500小时反应后	α-Fe ₂ O ₃ 同上	2.047	620	
	还原	α-Fe ₂ O ₃ 消失	2.051	810	
ZnCrFeO ₄ /SiO ₂	新鲜	α-Fe ₂ O ₃ 增多	2.010	415	下降
	60小时反应后	α-Fe ₂ O ₃ 大部分消失	2.152	1152	
	还原	α-Fe ₂ O ₃ 消失	2.137	1209	

① ZnFe₂O₄相在各种状态催化剂中均稳定存在。

② g值表示电子自旋共振位置, 是共振条件下的频率与场强比的函数, 对于自由电子, 其g值为兰德(Lande) g因子, 即2.002319。

表 3 催化剂分析、测试、表征技术名称

缩写符号	名称
AAS	原子吸收光谱(Atomic Absorpted Spectroscopy)
AFM	分析电镜(Analytical Electron Microscopy)
AES	俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy)
AS	原子散射(Atom Scattering)
BET	BET表面积测定法
CA	化学分析法(Chemical Analysis)
Chemisorp	化学吸附
DTA	差热分析(Differential Thermal Analysis)
EPMA	电子探针显微分析(Electron Probe Microanalysis)
ESR	电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance)
EXAFS	扩展X射线吸收精细结构分析(Extended X-ray Adsorption Fine Structure)
FEM	场发射显微镜(Field Emission Microscopy)
FTM	场离子显微镜(Field Ion Microscopy)
HREELS	高分辨电子能量损失谱(High-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)
ICP	电感耦合等离子光谱(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)
IMP	离子探针(Ion Micro Probe或Ion Probe Microanalysis)
IR	红外光谱(Infrared Spectroscopy)
ISS	离子散射谱(Ion Scattering Spectrometry)
LEED	低能电子衍射(Low Energy Electron Diffraction)
Magn	磁性测量法(Magnetic Susceptibility Measurements)
Merc	压汞测孔法(Mercury Poresimetry)
Möss	穆斯堡尔谱(Mössbauer Spectroscopy)
NMR	核磁共振谱(Nuclear Magnetic Resonance)
PAS	光声光谱(Photoacoustic Spectroscopy)
Physisorp	物理吸附
RED	辐射电子分布谱(Radial Electron Distribution)
Ram	拉曼光谱(Raman Spectroscopy)
SEM	扫描电镜(Scanning Electron Microscopy)
SEXAFS	表面灵敏EXAFS(Surface-sensitive EXAFS)
SIMS	二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy)
TEM	透射电镜(Transmission Electron Microscopy)
TG	热重分析法(Thermogravimetric Methods)
TPD	程序升温脱附(Temperature-Programmed Desorption)
TPR	程序升温还原(Temperature-Programmed Reduction)
UPS	紫外光电子能谱(Uv-Photoelectron Spectroscopy)
Uv-vis	紫外-可见光谱(Ultraviolet-visible Spectroscopy)
XRF	X射线荧光光谱(X-ray Fluorescence Spectroscopy)
XPS	X光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	X射线衍射(X-ray Diffraction)

结果揭示了铁酸盐系催化剂的结构特点, 与其催化本质的内在关系。这些对兰州化学物理研究所近年开发铁系尖晶石新型丁烯氧化脱氢制丁二烯催化剂方面起了重要作用。

3. 工业催化剂生产控制

分析、测试技术在控制工业催化剂的生产过程与中间产品和最终产品的质量监测方面所起的作用是显见的。此外, 使用现有的表征技术也可以了解催化剂制备流程中的某一环节对性能的影响, 从而可以减少或消除生产、放大中出现的问题。

近代催化剂分析、测试、表征涉及到催化剂的各个方面: 从体相到表面, 从广域到局域

(微区), 从化学组成到晶体结构, 从物相变化到孔隙特征, 从静态吸附行为到动态反应性能, 以及原子的化学环境与键合等, 内容十分丰富。实际分析、表征路线, 可根据研究目的, 提供信息类别或测试技术进行选择, 图1为表征参考网络图。当分析了化学元素组成之

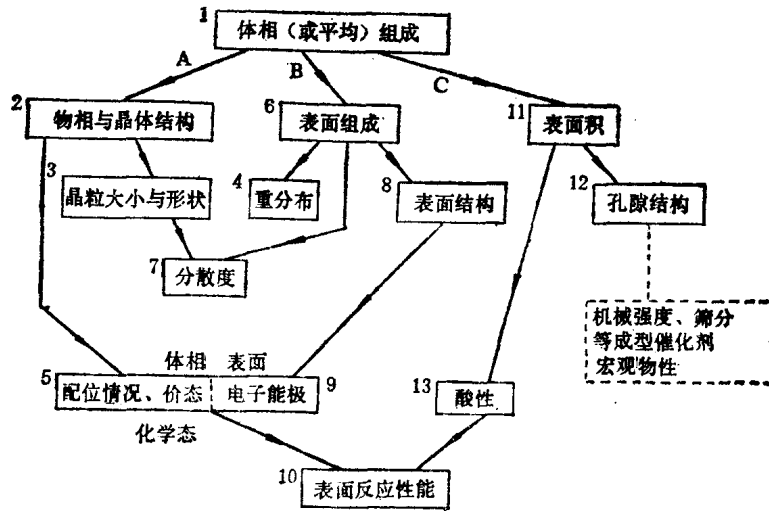


图 1 多相催化剂表征网络概图

后, 按照侧重于体相性质或表面性质的不同要求, 可以分别选取A和B两种分析路线。路线C的各项分析、测试内容, 则可为A和B提供补充信息。路线A一般有三个分析、表征方向: ①物相分析与晶体结构研究(例如分子筛); ②各相晶粒大小、重分布(各粒子在固体中的分布与相互位置)和表面分散度; ③原子的化学环境与化学价态、电子能级。路线B也有三个分析、表征方向: ①表面组成与重分布; ②表面结构; ③表面原子化学状态。路线C包括三个独立的分析内容: ①表面积(总体表面积与活性相表面积); ②孔结构(孔形状、孔径大小及分布); ③酸性。无论何种分析路线, 都须与表面反应性能相关联, 后者应当是各种表征信息的综合反映。图2是实现图1各目的的相应分析、测试、表征技术, 包括经典的化学分析法、物理化学分析法、机械测试法和近代物理实验方法。对于其中的近代物理实验方法, 尤应注意以下选择原则:

- (1) 适用于孔性多晶固体。如象LEED、AS、FIM、FEM、ISS等仅用于研究单晶, HREELS、UPS要求非常苛刻的超高真空度, 作为孔性多晶体的实际催化剂很难使用。
- (2) 选择的技术要容易实现。一般催化剂研究实验室, 应当选择已有的商品仪器, 并且价格适中。对于象使用中子流的EXAFS和SEXAFS等技术, 虽然可以提供十分有价值的信息, 但价格昂贵、设备庞大, 只能配备在少数高级研究中心。
- (3) 释谱容易。XPS与ESR都能给出原子化学态方面的信息, 但XPS的谱图诠释和数据处理都比较简易。因而应用比ESR普及。
- (4) 提供信息量大。RED提供的信息是环绕中心原子的各固体原子权重平均电子密度, 仅适用于二元体系, 而EXAFS在选定中心原子后则可选择性地探知每一元素的化学环境, 因此使用转靶X射线源的EXAFS取代了前者。

石油加工和石油化工催化剂各种分析、表征目的, 大致如下:

体相元素组成分析: 石油加工和石油化工催化剂的基体物质, 大部分是人工合成(硅酸铝无定形和结晶沸石分子筛)、氧化铝、氧化钛、IIA族氧化物、以及它们的复合氧化物, 还

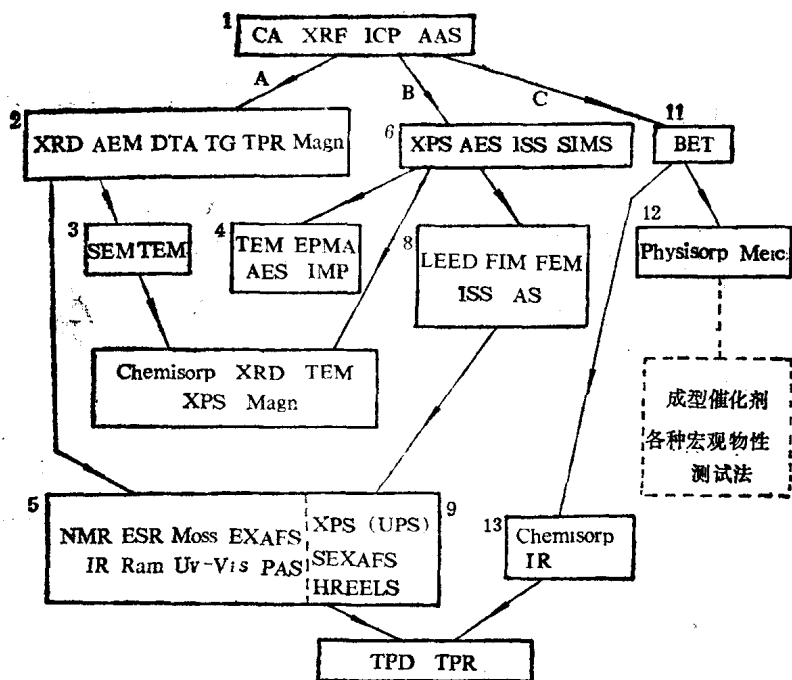


图 2 实现图1目的的相应分析、测试、表征技术

有相当数量的天然矿物，活性组分元素，主要为过渡元素、难熔元素、贵金属和F、Cl、P、S等非金属元素，涉及周期表中元素达半数以上。除贵金属（一般约含 $0.x \sim 0.0x\%$ ）、少数杂质元素（可能 $0.0x\%$ ）外，这些元素含量一般约为 $xx \sim 0.x\%$ ，基本上属于常量-微量分析，可以借鉴岩矿分析法和冶金分析法，但是因为元素分析是催化剂中间产品和最终产品质量监控的重要内容，催化剂研制工作的初期也需要筛选不同配方，因此方法必须准确、快速、简单。目前一般单元素分析法趋向标准化，多元素快速分析主要采用XRF和发射光谱（尤为ICP），而Pt、Pd、Rh等贵金属的微量分析，仍以化学分析的比色法为主。一直未能得到很好解决的问题，依然是样品前处理繁琐、费时和某些易挥发元素在此过程中跑损。

物相性质分析：物相表征技术大体有四种：XRD、热分析、AEM和Magn。其中Magn仅用于Ni、Fe等磁性物质的催化剂；AEM把TEM和电子衍射结合起来适用于研究局部区域的相特征（例如相偏析、合金、新固溶体等），HRTEM甚至可以研究晶格晶面（已经得到分子筛的晶格象）；热分析利用固体热变化性质指示相变，但仅是一种研究相结构的补充技术，其中DTA操作简便，应用普遍，TPR对固体的微小变化检测灵敏，也可作为物相表征方法；多晶X射线衍射是相鉴定、相定量和晶体结构测定的最有用技术，主要进展是：①计算机检索衍射谱图，提高相定量分析精确度和精确计算结构参数；②仪器功率大、自动、而且小型化，③重要的相分析方法趋向标准化。

组分重分布：组分分布包括两方面：催化相在成型催化剂粒片上的分布和活性物质在催化剂上的定域位置。前者一般以催化剂粒片横断面上的组分分布表征，EPMA是测定它的主要手段，近年来采用计算机校正误差，改善了分析精确度，当以线分布或面分布图的模式与SEM联用时，更可显示直观表征组分分布的优点。此外也可使用IMP，具有弥补EPMA不能检测氢的优点，但定量分析不够准确。活性物质的定域表征主要使用电子显微术，HRTEM显微象可用以研究金属原子、原子簇、或nm级粒子在催化剂孔隙内和孔口的分布状况。

化学态表征：催化组元原子的外层电子结构和这些原子所处的化学环境，是它们催化行为的化学本质。近20年来许多催化工作者在这方面作了大量研究，并且取得了很大进展，但到目前为止，仍然限于采用多种近代物理技术在特定条件下获取部分信息。其中 EXAFS 表征催化剂虽然处于初期阶段，但是能够应用于各种元素，具有很大潜力；光声光谱应用范围还比较小，处于积累经验的阶段；已经广泛使用的研究单个原子化学环境的主要技术是 NMR、ESR 和 Möss 三种，分别适用于含有核磁矩、顺磁性物种和穆斯堡尔核效应物种的催化剂表征，尤为固体 NMR 近年在魔角自旋技术方面取得颇大进展，为研究分子筛结构原子的化学环境展示了良好前景。此外，Uv-vis 漫反射谱也可提供过渡元素原子的配位情况，但基本上是定性表征，多用作其它技术表征的佐证。需要特别指出 XPS，它是近十多年发展最为迅速的一种光电子能谱，广泛用于各类催化剂研究，可以直接提供原子价态和电子能级的信息。作为分子光谱的 IR 和 Ram，主要用来表征吸附物种及其与催化剂表面的键合性质，但所提供的固体振动模信息，对于研究沸石分子筛骨架和 Mo、W 氧化物结构也很有价值。

表面分析：表面分析技术主要有 XPS、AES、ISS、SIMS、LEED 五种。表征表面二维几何结构的 LEED 在实际催化剂研究中很少应用，表面化学态信息主要由 XPS 提供 (AES 也可提供少许信息)，实际上，表面分析的主要内容是以 XPS、AES、SIMS 和 ISS 四种技术进行表面组成分析。选择其中何种技术，是依据分析目的、样品性质和这些技术本身的探测灵敏度、定量分析可能性、信息来源深度、可否兼有化学态信息、线分辨率等技术特点 (见表 4)。XPS 比 AES 多获得化学态信息，AES 的定量分析精确度和线分辨率则优于 XPS，尤其是扫描俄歇探针 (SAM) 更可获得元素的表面分布象，直观提供表面组成分布的信息。SIMS 的灵敏度高，能分析除 H 以外的轻原子，而 ISS 探测重原子的灵敏度高，二者可互为补充，但 SIMS 峰强度变化受表面氧含量影响甚大，给催化剂定量应用带来较大困难。上述四种表面分析技术如与 Ar⁺ 轰击技术相结合，可以实现样品的纵剖面分析，但是它们有一个共同缺点，即实验时产生绝缘体荷电效应 (XPS 比其它技术较易消除)。

表 4 表面组成分析技术比较

技 术	信息来源深度(单层数)	检测灵敏度, %	可否定量分析	化学态信息	线分辨率
XPS	2~20	0.1~1	可	有	5nm
AES	2~20	0.1~1	可	少许	0.1 μ m
ISS	1	0.1~1	?	无	50 μ m
SIMS	1~3	1~10ppm	否	?	10 μ m

分散度：负载相的分散度对于研究负载型催化剂的制备、老化、烧结、中毒、以及反应动力学都具有重要意义。测量技术主要有化学吸附法、XRD、TEM 和 XPS 四种。化学吸附法最宜于测量金属分散度；TEM 通过测量金属粒子大小换算分散度；XRD 和 TEM 比较适于测量非金属催化剂的分散度和金属催化剂在制备过程中的金属前身物分散度；XPS 则可通用于各类催化剂，但须考虑组分重分布的影响。

孔隙结构和其它物理性质：孔结构与传质直接相关，分析方法主要是气-固物理吸附法和压汞法两种。对于物理吸附法，比表面的测定国内外均已实现标准化，中孔分布计算方法不

断改进，亦已趋近标准化。为了适应分子筛的表征要求，微孔吸附研究已经引起广泛重视，与此相比，压汞法的进展还比较缓慢，主要问题是不同物质的汞接触角变动带来的测量误差很大。成型催化剂机械强度和筛分是两种重要宏观物性，它们虽不属于催化剂表征内容，但却直接影响工业上使用，因此是工业催化剂的最重要规格指标和测试项目；然而至今这方面研究甚少，主要进展是在累积经验的基础上逐步实现标准化。

表面反应性能，使用TPD和TPR表征表面反应性能十分方便，不同吸附质(或反应物)的吸附、脱附性能可以和表面相加以关联，如将TPD和TPR与其它表征技术联用，有可能深入揭示催化剂制备条件-催化剂组成、结构特征-催化剂反应性能之间的关系。

近20年来，我国催化剂的分析、测试技术已经取得较大发展，积累了丰富经验，有待总结交流，同时为了适应我国石油化工科技事业飞速发展的形势，尚须不断学习日新月异的新技术和新方法；但是至今有关这方面的专著出版甚少，为此，作者期望通过编写本书用以和同行交流，以期促进这方面的繁荣发展。为了给从事石油化工催化剂分析、测试、研究、生产的专业技术人员和有关教学人员提供一本专业参考资料，作者在为石油化工科学研究院研究生部催化专业编写的讲义《催化剂物化研究法》基础上，经过充实内容、改写成本书，力求在内容上使基础理论与实际分析、测试操作相结合，并兼顾分析测试通用方法和近代物理技术。因此特别编写了一章专业书藉较少介绍的宏观物性测定和一章应用广泛的化学元素常规分析法。作者对ESR、Moss、EXAFS等波谱技术由于缺乏实际经验未敢涉及(请读者查阅有关原文或译文专著)。鉴于催化剂分析、测试、表征的内容浩繁，作者知识浅薄，难免有谬误和疏漏之处，敬请读者指正。

张晏清参与拟定本书写作提纲，王骏程、刘凤仁、许国琴、薛用芳、陶润丰分别参加第二章的部分和第八章、第三章、第四章、第五章的第二节、第七章初稿写作。在编写过程中，承蒙石油化工科学研究院闵恩泽副院长审阅写作提纲，北京大学教授庞礼先生审阅全书和给予指导，并作序，还得到本院物化室同仁的关心与支持，作者谨此一并致以衷心谢忱。

目 录

绪言	I
第一章 催化剂宏观物性测定	1
第一节 催化剂宏观物性与催化反应的关系	1
一、催化剂颗粒度、孔结构对催化反应的影响	1
二、颗粒度、孔结构对催化剂中毒的影响	4
三、催化剂机械强度对催化性能的影响	4
第二节 颗粒度测定	4
一、颗粒度和颗粒分布	4
二、筛分法	8
三、沉降法	13
四、显微镜法	23
五、其它颗粒度分析方法	25
六、颗粒度分析用的标准颗粒	28
第三节 密度和孔隙率测定	28
一、催化剂密度及其测试方法	29
二、孔体积	33
三、孔隙率	33
第四节 催化剂机械强度测定方法	34
一、压碎强度	35
二、磨损性能试验	37
参考文献	40
第二章 催化剂孔结构测定	42
第一节 引言	42
一、孔结构测定发展概况	42
二、孔大小分类	43
三、物理吸附与吸附等温线	43
第二节 吸附等温方程与表面积	44
一、单分子层吸附等温方程	44
二、多分子层吸附等温方程	45
三、表面积计算	47
第三节 孔分布及其计算	55
一、毛细凝聚与凯尔文方程	55
二、吸附回线	58
三、中孔分布	60

四、微孔分布	67
第四节 蒸气吸附实验技术	69
一、容量吸附法	69
二、重量吸附法	75
三、动态法	79
第五节 常规孔结构分析方法	83
一、比表面	83
二、孔体积	84
三、平均孔半径	86
第六节 压汞法测定孔结构	86
一、压汞测孔法原理	86
二、压汞孔率计(压汞仪)	88
三、压汞实验	89
四、影响压汞实验结果的因素	90
附录: 用于吸附研究的真空技术	91
参考文献	102
第三章 X射线衍射分析	105
第一节 X射线的产生与性质	105
一、X射线产生	105
二、X射线谱	106
三、X射线与物质的相互作用	108
第二节 晶体学基础	111
一、晶体结构与空间点阵	111
二、晶体对称性	114
第三节 X射线衍射几何定律与衍射强度	122
一、衍射方向	122
二、衍射强度	125
第四节 X射线衍射仪法	130
一、测角仪	130
二、强度记录系统	135
三、粉末衍射实验方法	139
第五节 催化剂物相分析实验方法	141
一、物相鉴定	141
二、相组分定量方法	144
三、催化剂相组分定量分析实验方法示例	153
四、晶粒大小测定	161
五、晶胞常数测定	169
附表Ⅱ-1 K系标识谱线的波长、吸收限和激发电压	175
附表Ⅱ-2 元素的质量吸收系数(μ_m)	177

附表 III-3 L - P 因子 $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}\right)$	179
附表 III-4 倍数因子与晶系、 hkl 的关系	181
参考文献.....	182
第四章 X射线荧光光谱分析.....	183
第一节 X射线荧光分析原理.....	183
一、特征X射线与原子序数关系.....	183
二、X射线荧光.....	183
第二节 波长色散型X射线荧光谱仪.....	188
一、荧光激发源.....	188
二、晶体分光计.....	190
第三节 X射线荧光定量分析.....	193
一、X射线荧光定量分析的校正因子.....	193
二、常用的X射线荧光分析定量方法.....	194
三、实验样品准备.....	197
四、石油加工催化剂分析应用.....	198
附表 IV-1 L 系光谱中主要发射线和吸收限波长	203
附表 IV-2 M 系光谱中最强发射线的波长.....	205
参考文献.....	205
第五章 电子显微分析.....	207
第一节 电子显微物理基础.....	207
一、电子射线与光线的相似性.....	207
二、光学透镜.....	209
三、电子透镜.....	211
第二节 透射电子显微镜.....	217
一、透射电子显微镜 (TEM) 构造.....	217
二、透射电子显微镜成象衬度.....	219
三、透射电子显微镜 (TEM) 实验技术.....	222
四、TEM在催化剂测试中的应用.....	225
第三节 扫描电子显微镜 (SEM)	228
一、SEM基本原理和构造.....	228
二、SEM在催化剂测试中应用.....	232
第四节 电子探针显微分析 (EPMA)	234
一、电子探针显微分析原理与仪器构造.....	234
二、EPMA元素分析.....	240
三、EPMA在催化剂测试中的应用.....	251
参考文献.....	253
第六章 表面分析.....	255
第一节 表面、表面能谱概述.....	255
一、表面分析涉及的原子能级和固体能带的概念.....	255

二、固体表面及其特征	257
三、表面能谱及分类	259
第二节 光电子能谱	260
一、方法基础	260
二、化学位移与XPS定性分析依据	262
三、XPS定量分析	266
第三节 俄歇电子能谱 (AES)	268
一、基本原理	268
二、AES定量分析	270
三、AES的化学效应	272
四、AES微分谱	272
五、扫描俄歇显微探针 (SAM)	272
第四节 电子能谱仪器构造与实验技术	273
一、电子能谱仪构造原理	273
二、近代电子能谱仪	278
三、电子能谱实验技术	278
第五节 XPS和AES在催化剂表面分析中的应用	283
一、催化剂活性组元化学状态研究	283
二、表征催化剂组元的配位化学环境	285
三、测定催化剂表面组成	286
四、金属分散度测定	286
五、清净金属表面上吸附和催化反应的监测	288
六、酸性测定	288
参考文献	289
第七章 热分析	292
第一节 差热分析 (DTA)	292
一、热分析有关的一些热力学概念	292
二、差热分析 (DTA) 原理	293
三、差热分析实验装置	297
第二节 差热分析实验技术	300
一、DTA实验因素	300
二、DTA实验数据	303
三、DTA标定	304
第三节 热重分析 (TG)	305
一、热重分析原理	305
二、热天平	307
三、实验技术与误差因素	308
四、热重实验标定	311
第四节 差示扫描量热法 (DSC)	313
一、原理	313

二、DSC曲线及其特点	316
三、实验技术	317
第五节 热分析技术实际应用	319
一、差热分析实际应用	319
二、热重分析实际应用	328
参考文献	331
第八章 多相催化剂酸性与金属分散度的测定	333
第一节 多相催化剂酸性	333
一、固体酸和碱	333
二、固体酸性	334
三、石油化工催化剂酸性来源	337
第二节 固体酸性常规测定法	340
一、有机胺滴定法	340
二、电化学滴定法	343
第三节 碱性气体吸附-脱附法	344
一、氨吸附-差热法	345
二、气相色谱法	347
三、程序升温脱附法 (TPD)	349
第四节 红外光谱测定酸性	353
一、红外光谱表征表面羟基	353
二、红外光谱表征催化剂表面酸性	354
三、表面羟基和表面酸性的红外光谱半定量分析	355
四、红外光谱测试酸性的实验技术	358
第五节 化学吸附法测定金属分散度 (活性表面)	360
一、氢吸附法	360
二、氢氧滴定法	362
参考文献	364
第九章 化学元素常规分析	366
第一节 原子光谱分析法	366
一、原子的发射光谱	366
二、发射光谱法	369
三、原子吸收光谱	380
第二节 电化学分析	386
一、电势分析	386
二、选择性离子电极分析原理	387
三、影响选择性离子电极性能的因素	392
四、选择性离子电极分类	392
五、选择性离子电极分析实验方法	396
六、选择性离子电极实验仪器	399
第三节 石油化工催化剂化学元素常规分析方法	401

一、沸石和沸石催化剂分析.....	401
二、负载贵金属催化剂分析.....	411
三、金属氧化物催化剂分析.....	413
四、催化剂元素分析现状.....	415
参考文献.....	418