

催化研究中的实验方法

第一卷

(美) R. B. 安德森 编

科学出版社

催化研究中的实验方法

第 一 卷

〔美〕 R. B. 安德森 编

中国科学院大连化学物理研究所. 等 译

科 学 出 版 社

1 9 8 7

内 容 简 介

《催化研究中的实验方法》详细叙述了现今催化研究中的最新研究技术,共三卷。本书是这套丛书的第一卷,分为四部分。第一部分(第一章),介绍测定催化反应动力学的各种方法,标记分子的使用以及中毒。第二部分(第二章),介绍催化剂的物理结构和测定它们的表面积及孔的几何形状的各种方法。第三部分(原书的第三章到第九章),介绍测定表面的化学及物理特性以及吸附物种的性质的各种方法。第四部分(第十及第十一章),介绍用常规技术及电子自旋共振对催化剂磁学性质的测量及解释。本书可作为从事催化工作的科学研究人员及大专院校师生参阅的工具书。

EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYTIC RESEARCH

Volume I

Edited by R. B. Anderson

ACADEMIC PRESS, New York, 1968

催化研究中的实验方法 第一卷

【美】R. B. 安德森 编

中国科学院大连化学物理研究所 等 译

责任编辑 尚久方 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 3 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/32

1987 年 3 月第一次印刷 印张: 14 3/4

印数: 0001—2,650 字数: 332,000

统一书号: 13031 · 3457

本社书号: 4419 · 13—1

定价: 3.45 元

译 者 的 话

由 Robert B. Anderson 主编的《催化研究中的实验方法》一书于 1968 年出版, 1976 年又由 Robert B. Anderson 和 Peter T. Dawson 二人主编, 出版了第二卷及第三卷, 原书就成了第一卷。此次将三卷一起译出。第一卷中的“低能电子衍射”及“吸附物种光谱学”两章由于在第三卷中有更新的材料, 故在翻译时删去。

实验方法和技术对近代科学研究的促进很大, 在催化研究中亦是这样。催化能够在近一、二十年从基本上是个工艺逐渐发展成为一门科学, 实验方法的改进、完善和创新起了重要的作用。本书除对如催化剂表面积及孔结构的测定以及催化剂的制备等传统的实验技术有比较详细的介绍外, 还对许多在六十年代后期和七十年代方才开始使用的新方法、新技术, 如 Mössbauer 能谱及考察固体表面的电子能谱等, 亦作了不同深度的介绍。所接触到的范围是比较广的, 通过这些介绍, 可以使人们对于在催化研究中常用的各种实验方法和技术有个概括的了解, 在此基础上就可以逐步深入掌握, 从而在工作中发挥作用。

丛书的第一卷由中国科学技术大学王其武、林培琰及中国科学院大连化学物理研究所章素、陆世维、臧璟龄、郑禄彬、陈荣、赵亚平、陈怡萱、胡皆汉、郭燮贤、王弘立、卢喜先等同志参加译校(第二卷和第三卷分别由中国科学院长春应用化学研究所和中国科学院兰州化学物理研究所翻译)。译文难免有欠妥或错误之处, 欢迎读者指正。

序 言

催化在本世纪内已经从实验室的研究探索发展成为化学和石油工业的重要组成部分。催化剂的研制起先是一种神秘莫测的技艺,需要烦琐的经验性测试。这种类型的测试今后可能仍是研制催化剂的一个部分,但是通过利用目前所能得到的大量科学和实践的资料,并使用现代研究工具,这个过程可以迅速进行。在发展实用催化的同时,新的研究工具已应用于催化剂和催化反应的研究。在这些新的实验方法中,有些是专门为研究催化作用而发展起来的,而其他一些方法则是从化学和物理学科领域中搬用过来的。这些改进了的研究工具及因使用这些工具而产生的新的理论概念,已经消除了催化上许多神秘的方面;但是从中也揭示了许多新的和亟待解决的问题。自从1935年以来,用于催化研究的实验方法在数目及其复杂程度方面都有所增加,因此要掌握所有可用的技术是困难的。本书各章分别由催化研究的不同领域的专家执笔,在一本书内为各种方法提供了有用的描述。每章均包括对方法及其原理的介绍、所用仪器、所得到的数据及其解释,以及最后对催化研究有关的特殊问题的说明。

我们要求各章作者以这样一种水平来叙述他们的专业,即使得在这个领域内没有经验的物理化学工作者也能理解。这些叙述无论对实验方法还是对理论都要能提供适当的介绍。这些目的在很大程度上是达到了。

本书分四部分。第一部分,即第一章,介绍测定催化反应动力学的各种方法(包括由传质及传热所引起的复杂情况

得以避免或使之减小到最低限度的实验用反应器), 标记分子的使用以及中毒。第二部分, 即第二章, 介绍催化剂的物理结构, 和测定它们的表面积及孔的几何形状的各种方法。第三部分, 即原书的第三章到第九章, 介绍测定表面的化学及物理特性以及吸附物种的性质的各种方法, 包括接触电位, 吸附分子光谱和表面的酸性。这一部分还介绍了电子及场离子发射显微术、低能电子衍射、超高真空研究, 以及催化物质电学性质测定等各种特殊技术。第四部分, 即第十及十一章, 介绍了用常规技术及电子自旋共振对催化剂磁学性质的测量及解释。

对于象现代催化研究这样宽广的课题, 要把所有有关的题目都包括在一本书内是不可能的。催化剂的制备就没有包括进去, 因为这个题目似乎已经在五十年代 Emmett 的《催化作用》一书中充分地介绍过了。不过, 结晶的硅酸铝的制备已经出现了一个新的方法。常规的电子显微术以及 X 射线和电子衍射都没有介绍, 因为这些方法在近年来并没有什么重要的变化。还有一些研究工具由于各种原因而没有列入, 其中包括电子探针微分析器, 研究电极反应的仪器, X 射线吸收现象, 以及穆斯堡尔 (Mössbauer) 效应等。

最后, 编者认识到 Paul H. Emmett 教授对多相催化, 特别是在新研究工具的发展和使用方面的杰出贡献。三十多年来, Paul H. Emmett 一直对许多中青年催化化学家给予了诚挚而友好的指导。

R. B. 安德森

加拿大安大略省汉密尔顿

一九六八年三月

【王弘立译】

目 录

第一章 催化反应动力学	1
I. 引言	1
II. 反应速率及选择性的定义	4
III. 小实验反应器的类型	6
A. 流动反应器	7
B. 静态反应器	18
IV. 小反应器系统的某些细节	22
A. 反应器	23
B. 加热介质与控制装置	24
C. 液体进料泵	27
D. 气体循环泵	29
V. 催化动力学实验的简短讨论	30
A. 催化剂的预处理	30
B. 蒸发金属膜的制备	32
C. 动力学实验中标记分子的使用	33
D. 速率数据的经验分析	35
E. 中毒实验	37
参考文献	44
第二章 催化剂表面积和孔结构的测定	48
I. 引言	48
A. 概论	48
B. 术语和方程式	48
II. 物理吸附方法	52
A. 引言	52

B. 亨利定律区域	52
C. 单分子层区域	59
D. 单分子层以后区域	64
E. 孔隙率和密度	71
F. 吸附装置	75
G. 混合液体的选择吸附	85
H. 润湿热	86
III. 压汞法	88
IV. 化学吸附法	89
V. X射线法	91
A. 引言	91
B. 小角度散射	92
C. 谱线宽化法	92
VI. 显微镜法	93
VII. 放射性同位素法	94
VIII. 流速法和扩散法	95
A. 通过填充床的强制流动	95
B. 通过催化剂颗粒的扩散流动	96
IX. 其他方法	96
A. 引言	96
B. 催化活性	96
C. 溶解速度	97
D. 电解极化	97
E. 沉降法	98
F. 光干涉法	98
G. 从孔中置换液体	98
H. 顺磁法	98
X. 各种方法的比较	99
XI. 具有分子大小孔的物质	99
符号表	99

参考文献	104
第三章 表面电位	113
I. 一般原理	113
A. 功函数	113
B. 接触电位差	115
C. 温度引起的功函数变化	116
D. 吸附引起的功函数变化	117
II. 功函数和表面电位的测量原理	119
A. 一般问题	119
B. 振动电容器	120
C. 静态电容器法	121
D. 热离子发射和二极管特性	121
E. 磁控管法	125
F. 量热计法	125
G. 光电法	126
H. 场发射法	130
I. 电子反射法	132
III. 实验方法	133
A. 概述	133
B. 测量表面的制备	133
C. 参比表面	136
D. 振动电容器法	139
E. 静态电容器法	152
F. 二极管法	156
G. 光电法	165
IV. 应用于催化问题	173
A. 化学吸附态	173
B. 吸附质的可动性	176
C. 化学吸附物种的浓度和状态	177
D. 催化剂表面结构的改变	178

E. 中间表面络合物的形成和性质	179
F. 应用于非金属催化剂	180
G. 结论	181
参考文献	181
第四章 场电子及场离子发射显微镜	186
I. 引言	186
II. 场发射显微镜	186
A. 场电子发射显微镜原理	186
B. 场发射显微镜的操作和应用	199
III. 场离子显微镜	218
A. 场致电离理论	220
B. 场离子显微镜的操作和应用	223
IV. 总结	230
V. 附录	230
参考文献	234
第五章 超高真空系统中的化学吸附	236
I. 引言	236
II. 闪脱谱法	237
A. 原理	237
B. 实验	247
C. 结果	260
III. 蒸发膜	278
IV. 结束语	281
参考文献	282
第七章 催化剂的半导性、光电导性以及有关性质的测量	285
I. 电导	292
II. 光催化现象和光电导的测量	303
III. 加热发光曲线	308
IV. 霍尔系数的测定	312

V. 光电磁效应	315
VI. 热电现象: 塞贝克效应	317
VII. 总结	319
参考文献	320
第九章 表面酸性的测量	325
I. 引言	325
II. 水相法	327
A. 水浆的苛性碱滴定	327
B. 离子交换	328
III. 非水液相法	330
A. 吸附指示剂滴定	330
B. 电位滴定	335
C. 浸润热	335
IV. 气相吸附	336
A. 氨	336
B. 喹啉	344
C. 吡啶中毒的气相色谱法	347
D. 乙硼烷	348
E. 二氧化碳	350
F. 烯烃	350
G. 酸性分子吸附物	351
V. 氢-氘交换反应	353
A. 微分氢分析	353
B. 竞争交换反应	355
VI. 指示反应	356
VII. 光谱法	359
A. 表面羟基的红外光谱	359
B. 吸附分子的红外光谱	360
C. 吸附分子的可见和紫外光谱	361

VIII. 新的不常用的方法	362
A. H 原子的低温 γ 辐射	363
B. 研究铝配位数的 X 射线发射光谱法	363
C. 吸附分子的介电常数	364
IX. 总结	365
参考文献	366
第十章 催化中的一般磁性测定方法	370
I. 磁性的种类	370
II. 磁性所产生的力	371
A. 磁矩	371
B. 抗磁体所受的力	372
C. 顺磁体所受的力	373
D. 作用于铁磁性物质上的力	376
III. 技术	380
A. 一般介绍	380
B. 古依系	383
C. 法拉第系	386
D. 磁感应方法	390
E. 用于校准的标样	392
IV. 应用	393
A. 抗磁性	393
B. 顺磁性	393
C. 铁磁性	395
V. 结论	401
符号表	401
参考文献	403
第十一章 电子自旋共振波谱学	405
I. 引言	405
II. 电子自旋共振波谱	408

A. 基本现象	408
B. 弛豫效应	411
C. 信号强度	414
D. 超精细相互作用	415
E. 相互作用	418
III. 固体中的共振	420
A. 过渡元素的离子晶体中的共振	420
B. 其他晶体中的共振	429
C. 分子自由基的电子自旋共振	431
IV. 各向异性效应	433
A. 单晶	433
B. 粉末与玻璃状物	434
V. 催化应用	439
A. 结构	439
B. 吸附分子的特性	443
C. 活性对比	444
VI. 结束语	445
参考文献	446
内容索引	450

第一章 催化反应动力学

Robert B. Anderson

Department of Chemical Engineering

McMaster University

Hamilton, Ontario

I. 引言

催化是一个动力学过程。大部分催化研究包括动力学现象的研究，即反应速率和影响速率因素的定量研究。催化剂增加反应速率，并且(或者)使反应向着生成所需产物的方向进行。对任何一种催化剂的价值的最终评定，要看它在所牵涉的有意义的化学反应中的行为如何；因此，动力学实验是重要的，并应合理地设计。动力学的最终目的是建立基本速率方程，该方程应与动力学数据相符合，并与反应机理的观察结果相一致。Burwell^[23] 把催化反应机理定义为“通过任何一种信息把其他可以想象的机理都排除以后所剩下的那个东西”。同样的判据也可用于基本速率方程。但是，像实用经验速率方程那样较有限的结果，对于催化过程的理解和应用也是有价值的。一般来说，由于动力学主要涉及反应过程的较慢的步骤，因此，只用动力学的测定结果不能对催化反应给出完整的描述。

催化反应速率的研究，对于从经验性的活性测试到工程研究到基础动力学研究的不同目的，可以各种不同的方式进

行。本章只涉及从实验室或小型反应器中获得可靠动力学数据的方法。

一般来说,获得催化剂表面反应动力学方程的工作是够困难的,因此,必须尽可能地避免传质和传热所引起的复杂情况。对于与传质和传热结合在一起的反应,中等复杂的模型体系的微分方程的解可以用数值方法得到,对这种情况,大量的文献可以利用,下列文献可作为初步参考^[65,67,79,81]。通常,对颗粒形状和孔结构性质作出使之简化的假定后,就可求得给定的速率方程的解。如果可能得到微分方程的精确解,与数值解相比常常也没有什么优越性,因为精确解对进行实验数据的简单作图来说,通常是太复杂了。研究者必须借助于作图法来匹配曲线,而这些曲线往往很少具有鲜明的特征。从这些讨论可作出的结论是:研究工作者在测定一个催化反应的动力学时,应当尽可能地避免传质和传热所带来的复杂性。一旦建立了动力学,其结果可用合理的近似外推到实际情况,此时传质和传热是重要的。在催化剂床中对传质和传热重要性进行估计的实用要领在文献上已有报道^[82]。因此,研究的目标应当是测定没有其他复杂因素时表面反应的动力学。

有用的反应器具有简单的流动型式,其中有不进行混合或完全混合两种类型。理想的催化剂床应当是恒温的,颗粒之间和颗粒内的传质和传热与反应速率和热产生速度相比,应该是很快的,并且流动型式应该是活塞型,或者是彻底的搅拌型。对简单动力学实验的其他要求是在相当长的时期内,最好是几天内,有稳定不变的催化行为,以及对某些或全部反应物和产物组分有精确的分析方法。

选择适当的反应器或用惰性颗粒稀释催化剂,则颗粒间传质和传热作为一个重要因素可被消除,而颗粒内传质和传热是催化剂的一种性质,但这一传递过程的影响可以通过把

颗粒度减小而减到最小*。这些问题有时可以在某种条件下测定动力学来避免,比如反应进行慢,或者在惰性圆球或圆柱中浸涂薄层“活性催化剂”^[24],而制成特殊的催化颗粒。但是,我们知道,在第一种条件下,例如,如果温度和压力大大降低的话,反应的动力学和机理可能变化;在第二种情况下,即使制备方法是类似的,专门做的催化剂可能并不能代表给定的实际催化剂。

实际工作中,研究人员应当首先做不同粒度催化剂样品的活性试验。如果单位重量催化剂的活性随粒度减小而增加,并且最终成为常数,那末活性为常数的粒度可能就不受颗粒内传质的限制了。颗粒内传质和传热的限制将改变速率方程常数与温度的关系。对传质限制,表观活化能将随温度增加而减小,而对传热限制来说,放热反应的表观活化能随温度的增加而增加,吸热反应的表观活化能随温度上升而减小。固定床中的总过热,除用惰性固体高度稀释的催化剂床外,可以通过直接测量温度或观察在一个温度范围内转化率随温度的变化来检测。如果在升高温度时,转化率由低而高剧烈上升,或者若在降低温度时发生相反的情况,则催化剂床显著地过热。

在这一章中只考虑固定床或搅拌反应器,因为只有这两种类型(当使用适当时)得到的数据,才能直接予以解释。小型流化床反应器对基础动力学研究是不合适的,因为气流与催化剂混合的型式很复杂,并且适当地流化只在很有限的气流大小范围内才出现,它们可能是同样重要的。

作者假定读者已具有一些反应器及实验系统组件的知识。在大多数情况下,只给出反应体系的一般描述,而未给予详述,因为任一反应与催化剂的组合都可能需要具有自己的

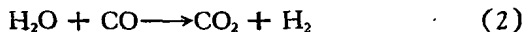
* 此段原文将“颗粒间”及“颗粒内”弄颠倒了,已更正。——译者注

特点。实验者针对自己的问题设计一反应系统，而不采用用于别的工作的装置，这常常是有利的。现在，对中压到高压操作系统，测量与控制的最好装置、可靠的阀和配件可利用现成商品；因此，这些部件就不加以考虑了。在整个这一章中，只描述了使用固体催化剂的体系；不过，搅拌静态反应器部分亦适用于均相及不溶混的液体催化剂。

首先给出微分反应速率与选择性的定义，接着描述流动态和静态反应器及解释速度数据的方法。第三部分研究一些小反应器系统的实验细节，如反应器及加热介质。这一章的最后一部分，提出了几项催化动力学选题，包括催化剂预处理、蒸发金属膜的制备、数据的经验分析，最后是一篇对中毒实验的中等篇幅的阐述。

II. 反应速率及选择性的定义

对任何一类反应器，必须选择某种或某些反应物或产物作为正向反应进程的指示。对于简单计量反应，如氨合成，可以选择任一反应物或产物组分用于计算反应速率。可是，出口气中氨的分数能够快速而准确地测定，因此，微分反应速率常以这一量为基础。对具有可变计量的更复杂的催化过程，组分的选择就有些任意了，可是，选择还必须是以利用具有中、高精度的简单分析方法为基础。在铁和钴上费-托（Fisher-Tropsch）合成是按下述连续反应进行的*：



此处，烃类分布在从甲烷到高分子量蜡的范围内变动，而且，用实验室反应器中的少量样品作烃类全分析也是不可能的，

* 实际情况常因生成脂肪烃及含氧分子而要更复杂一些。