

催化研究中的实验方法

第 二 卷

实用催化剂的制备及检验

〔美〕 R. B. 安德森 P. T. 道森 编

科学出版社

催化研究中的实验方法

第 二 卷

实用催化剂的制备及检验

〔美〕 R. B. 安德森 P. T. 道森 编

中国科学院长春应用化学研究所催化研究室 译

科学出版社

内 容 简 介

《催化研究中的实验方法》，详细叙述现今催化研究中的最新研究技术，共三卷，本书是其中的第二卷，全书共七章。第一、二章是关于催化剂的制备；第三章是关于电子探针显微分析器在催化中的应用；第四章介绍透射和扫描电子显微术；第五章叙述 Mössbauer 谱学；第六章叙述近代微量天平；最后一章介绍单片扩散反应器。本书可作为有关催化的科学研究人员、大专院校师生参阅的工具书。

EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYTIC RESEARCH

Vol. II

Preparation and Examination of Practical Catalysts

Edited by

R. B. Anderson and P. T. Dawson
Academic Press, New York, 1976

催化研究中的实验方法

第 二 卷

实用催化剂的制备及检验

【美】R. B. 安德森 P. T. 道森 编

中国科学院长春应用化学研究所催化研究室 译

责任编辑 王丽云 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

1983 年 10 月第 一 版 开本：787×1092 1/32
1983 年 10 月第一次印刷 印张：10 1/4
印数：0001—4,250 字数：230,000

统一书号：13031·2415

本社书号：3297·13—4

定 价： 1.60 元

序 言

在本世纪内，催化已从实验室的探索研究发展成为化学和石油工业的一个重要的组成部分。催化在生产代用液体燃料的新过程中，仍将起同样重要的作用。最初，催化剂的开发是一种神秘的技艺，需要艰苦而经验式的试验。这些试验今后可能仍是催化剂开发工作的一部分，但是，通过利用目前可以得到的、大量贮存的科学的和实践的资料，并使用现代研究工具，这个过程可以加快进行。与应用开发同时，新的研究工具已被用于催化剂和催化反应的研究。有些新的实验方法是专为催化研究发展起来的，而其他一些方法则取自化学和物理学。这些改进了的研究工具以及因使用这些工具而产生的概念已使催化作用中的许多神秘方面得以消除；然而，它们也揭示了许多新的、有待解决的问题。

自从 1935 年以来，用于催化研究中的实验方法在数量和复杂性方面都已有所增加，因此要精通所有可用的技术是困难的。第二、三卷对这些方法提供了有益的说明，它们是由专家们撰写的。和第一卷一样，每一章包括一种方法及其基本原理的说明、所使用的装置、得到的数据及数据解释，最后是与催化研究有关的专题讨论。第二卷是实用催化剂的制备与检验，第三卷则是表面与吸附物种的表征。

第二卷的前两章是关于催化剂的制备；第一章介绍把商品沸石分子筛改性为有用催化剂的方法。第二章叙述制备浸渍金属催化剂的技艺，并对许多有关的复杂过程提供了科学基础。第三章指出，虽然电子探针显微分析器的分辨力很有

限，但在应用催化中对于许多问题的研究还是有用的工具。冶金学家是利用电子显微镜全部性能的能手，因此我们选择两位冶金学家叙述第四章的内容。第五章叙述 Mössbauer 谱学；对于铁及别的 Mössbauer 核素，这是一种测定它们化学结构与环境的极好方法。第六章叙述近代微量天平，它们是灵敏而能准确测定吸附的强有力的仪器。最后，第七章介绍单片反应器。这种简单而尚很少使用的技术能提供有关速度、传递和中毒现象的可靠信息，而在通常的实验中这些信息是不可能得到的。

我们要求作者们面对各自领域中无经验的物理化学工作者，在其能够理解的水平上，来叙述他们的专业。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已经达到。编者一般接受了由作者们选定的单位制；这些单位很可能就是读者在特定领域的当代文献中将会遇到的。

编者对 H. C. Chen 博士和 W. N. Delgass 教授为各章的审阅以及对 John Freel 博士、F. E. Massoth 和 Indresh Mathur 教授为第三章提供未发表数据表示感谢。

目 录

第一章 分子筛沸石	1
I. 引言.....	1
II. 分子筛沸石.....	2
A. X和Y型	3
B. A型	3
C. 丝光沸石	5
D. L型沸石	5
E. 羊毛沸石	6
F. α 型沸石	6
III. 沸石纯度的测定.....	8
A. X射线结晶度	8
B. 表面积的测定	14
C. 用氧吸附测定沸石的纯度	14
IV. 沸石的改性.....	16
A. 离子交换	16
B. 剩余碱金属阳离子的脱除	27
C. 热处理效应	30
D. 阳离子水解	37
E. 稳定化的Y型	43
V. 催化活性组分的引入.....	45
参考文献	49
第二章 负载型金属催化剂的制备和特性的表征	50
I. 引言.....	50
II. 材料.....	52

A. 金属化合物	52
B. 载体的选择	54
C. 载体	60
III. 制备方法	65
A. 从溶液吸附	65
B. 浸渍	73
C. 沉积	75
D. 沉淀/共沉淀	76
E. 制备手续	78
IV. 特性的表征	81
A. 通论	81
B. 用选择化学吸附测定金属的面积	83
C. 用仪器法测定金属的分散和位置	92
D. 活性组分的本质	104
V. 结束语	105
参考文献	107
第三章 电子探针显微分析器在催化中的用途	111
I. 引言	111
II. 电子探针显微分析器	112
A. 操作原理和空间分辨力	113
B. 获得增加空间分辨力的方法	118
C. 定量的显微分析	120
III. 电子探针显微分析器在催化中的应用	125
A. Rancy 镍合金及其活化	128
B. 合成氨铁催化剂	134
C. 氧化铝上浸渍氧化铬的浓度分布	145
D. 催化中 EPMA 的其他例子	152
IV. 结论	155
参考文献	156
第四章 透射和扫描电子显微术	158

引言	158
I. 电子光学仪器	159
A. 引言	159
B. 电子枪	161
C. 磁透镜系统	162
D. 透射电子显微镜的基本特性	163
E. 扫描电子显微镜的基本特性	165
II. 透射电子显微术原理	167
A. 工作规范	167
B. 晶体材料在电子显微镜中的衍射	169
C. 晶体材料中的成象	175
D. 透射电子显微术的分辨力	185
III. 扫描电子显微术 (SEM) 原理	188
A. SEM 的分辨力	188
B. 电子的反向散射	192
C. 次级电子发射	193
D. SEM 中的组成分析	196
E. SEM 中的图象记录和分析	198
F. SEM 在催化研究中的应用	199
IV. 透射电子显微术的样品制备	201
A. 研磨和分散	201
B. 切片机	201
C. 复制品技术	202
D. 离子稀释	204
E. 解理	204
F. 电抛光(以及化学抛光)	204
符号一览表	205
参考文献	207
第五章 Mössbauer 谱学	209
I. 引言	209

II. 理论	210
A. γ 射线的共振吸收	210
B. 同质异能移	213
C. 四极相互作用	216
D. 磁相互作用	220
III. 仪器	223
A. Doppler 驱动装置	224
B. γ 射线源和检测	227
C. 实验技术	231
IV. 应用	234
A. 微晶的大小	235
B. 表面动态学	238
C. 化学吸附	239
D. 离子交换材料	244
E. Mössbauer 核素作为探针	246
V. 提要	247
参考文献	249
第六章 吸附和催化中的微量天平	251
I. 引言	251
II. 微量天平	253
A. McBain 螺旋弹簧秤	253
B. 杠杆型微量天平	256
C. 石英晶体微量天平	261
III. 应用	270
A. 表面积和孔度的测定	270
B. 物理吸附的其他有关类型	272
C. 化学吸附	277
D. 在催化中的应用	280
IV. 提要	282

参考文献	284
第七章 单片扩散反应器	288
I. 引言	288
II. 运算理论	289
III. 实验装置	292
IV. 多孔催化剂参数的测定	298
V. 催化剂失活机理的确定	302
VI. 结论与短评	310
参考文献	311
索引	312

第一章 分子筛沸石

A. P. BOLTON

Union Carbide Corporation Central Scientific Laboratory
Tarrytown Technical Center Tarrytown, New York

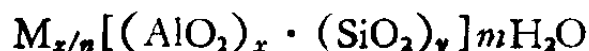
I. 引言

合成分子筛沸石对多相催化无论在技术上还是在工业上都产生了重大影响。有关沸石催化的科学出版物已从1963年的几篇，增加到十年后的几百篇。含沸石的催化剂已在石油与化学工业的催化裂解、加氢裂解、烷烃和烯烃的异构化以及芳烃烷基化等方面大量使用。

通过有效地改变孔的大小、阳离子的种类、硅-铝比和水合度，就可能有控制地改变分子筛的物理化学性质。有控制地改变这些参数，能够制备出具有不同活性和选择性的连续系列的催化剂。沸石的这种特性在多相催化中大概也是绝无仅有的。在研究人员之间的偶然的 inconsistency 和在文献中发现的催化活性和选择性的非再现性，很可能就是由于不完全了解沸石改性中所遇到的可变因素和使用了纯度不够满意的沸石样品的结果。实验室合成沸石，不仅常常出现各种各样的非晶态杂质，而且还出现可以改变催化活性的其他结晶相。大规模工业生产的高纯度的X型沸石、Y型沸石、羊毛沸石(erionite)和丝光沸石(mordenite)，可以解决后一个问题。这一章的目的就是企图阐明在沸石改性中遇到的困难。

II. 分子筛沸石

沸石这个术语是描述一族晶态硅酸铝的矿物学名称。在结构上,沸石是以无限扩展的、由 AlO_4 和 SiO_4 四面体借氧原子的共有化而连接起来的三维空间网状结构为基础的。在化学上,沸石结晶的晶胞结构式可以通过氧化物来表示,



其中M是化合价为 n 的阳离子, m 是水分子数, x 和 y 的总和是晶胞中四面体的总数。

沸石骨架含有为阳离子和水分子所占据的孔道 (channel) 和互相连通的空洞 (void)。通常这些阳离子是可动的,可在不同程度上通过与其他阳离子的交换而被取代。晶体内的水能被脱除,有时是可逆的。许多沸石在脱水后含有非常小的孔道系统,它们不再互相连通,并可含有扩散阻碍物 (diffusion block)。对许多沸石来说,完全的脱水会不可逆地扰乱骨架结构和金属阳离子的定位,这样就发生部分结构的破裂。由于在实际应用中需要结构上稳定的沸石,所以已经经过大量科学研究、且可作为吸附剂和催化剂而引起工业上充分兴趣的沸石,相对来说,为数不多。

对烃类催化转化有最重要意义的那些结构是大孔沸石,如 X、Y、L、Q 型沸石和丝光沸石。孔较小的结构,如 A 型和羊毛沸石也是有意义的,特别是对“择形” (shape selective) 催化。对这些材料的突出的物理和化学性质将简单地加以叙述。关于这些课题的更详细的资料已由 Breck^[1] 综合地报道了。

A. X 和 Y 型

X 和 Y 型的骨架构造在拓扑学上与矿物八面沸石 (faujasite) 有关。晶胞是尺寸很大的接近 $25 \text{ \AA}$ 的立方体, 并含有共计 192 个 SiO_4 和 AlO_4 的四面体。其非常稳定而坚固的骨架结构、含有任何已知的沸石中最大的空洞空间, 此空间总量可超过晶体体积的 50%。X 和 Y 型的化学组成随合成条件的不同, 在一定极限内变化。X 型的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比是 2 和 3 之间, Y 型则在 3 和 6 之间。骨架可以用如图 1 所示的骨架四面体组成的模型来说明。结构是由平截八面体组成的, 后者则由六元环连接的 SiO_4 和 AlO_4 四面体所构成。晶胞含有八个大孔穴 (cavity)。每一个孔穴的自由直径约为 $13 \text{ \AA}$ 。大孔穴由自由直径约 $7.4 \text{ \AA}$ 的 12 元氧环的小孔互相连通。大孔体系是三维的, 并且吸附测定表明孔口大到足以容纳多取代烷基苯。

B. A 型

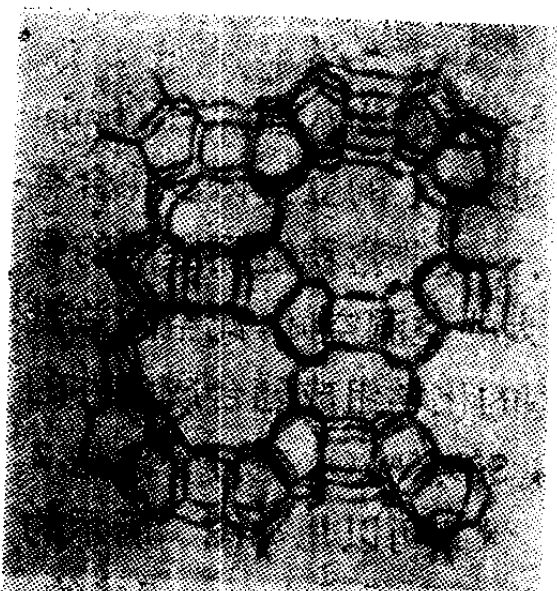
既然 X 和 Y 型的晶胞是由两个六元环连接的平截八面体组成的, 那末 A 型晶胞就是由两个四元环连接的平截八面体所构成 (图 1)。三维的孔道系统由自由直径约 $11 \text{ \AA}$ 的大孔穴组成, 并为八元氧环形成的小孔所隔开。自由直径为 $4.2 \text{ \AA}$ 的这些孔排斥除正烷烃和线状烯烃以外的所有烃类。A 型从异构烷烃中选择性地吸收正烷烃的特性是 Isosiv 正烷烃分离工艺的基础。A 型中的某些阳离子位于小孔附近, 改变阳离子的类型就能实质性地改变孔的大小, 从而改变吸附剂的特性。例如, 用钾交换的 A, 其孔的大小将能容纳水而排斥所有的烃类。



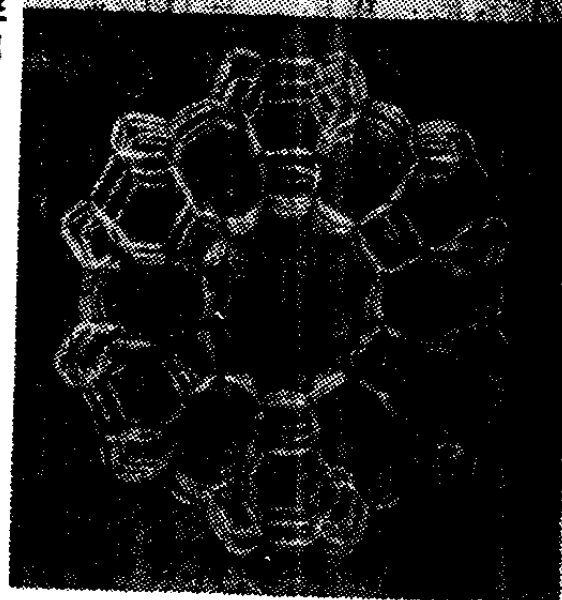
A型



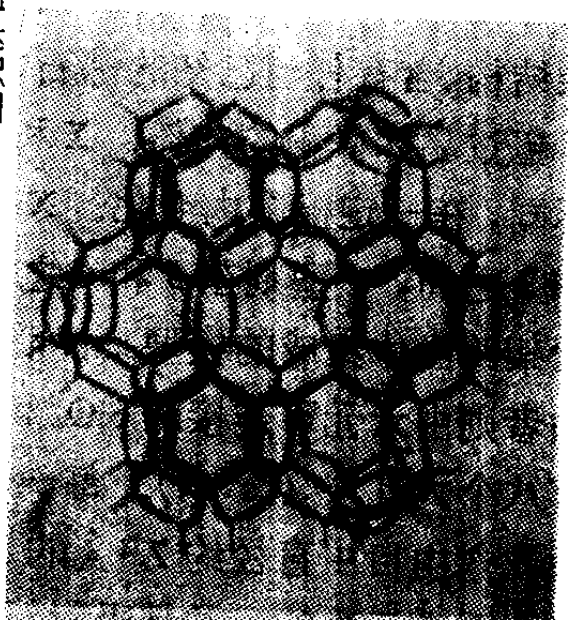
X和Y型



丝光沸石



L型



羊毛沸石

图1 一些沸石结构的投影图.

C. 丝光沸石

丝光沸石的结构示于图 1，它是以氧原子的共有化交联的四面体的链所组成。每一个四面体在骨架中属于一个或多个五元环。丝光沸石的高热稳定性就是由于有大量的这些能量上有利的五元环的缘故。和 X 与 Y 型不同，丝光沸石不含有大的内孔穴，只有一束直径为 $6.7 \text{ \AA}$ 的一维孔，和一捆稻草相类似。脱水沸石具有可容纳小分子，例如水的二维孔道系统，但这种孔道系统对各种烃类分子是不适用的。丝光沸石矿的孔系统是部分地被外来杂质堵塞的。然而，一种称为“大口”的合成丝光沸石却具有和已知结构一致的吸附特性。合成丝光沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的克分子比在 9 和 10 之间。孔系统大得足以容纳象苯那样大小的分子。丝光沸石对酸具有高稳定性，因而有可能在不破坏结构的情况下用无机酸抽出大部分结构铝。

D. L 型沸石

虽然 L 型可由含钠和钾离子的体系合成，但在这种沸石中主要的阳离子组分是钾。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比在 5—7 范围内的 L 型已经合成出来。L 型结构是六方的，这一结构的基础是由双六元环把钙霞石 (cancrinite) 晶胞连接起来而成的棱柱体通过一些单氧桥和另外三个棱柱体相交联。这种排列示于图 1，它产生平面的十二元环，后者构成一种平行的一维孔道系统。这些孔道的自由直径约为 $1.7 \text{ \AA}$ 。虽然这种沸石的孔的大小接近于 X 和 Y 型的，但适用于烃类吸附的孔体积则不到 X 和 Y 型的一半。有 20% 的钾阳离子不能用于离子交换。

E. 羊毛沸石

这种沸石的骨架是由双六元环和单六元环组成的,如图1所示,它们排列在垂直于六重轴的平行平面中. 这就形成由六方棱柱体连接的钙霞石型笼 (cage), 由垂直于六重轴的一些单六元环交联起来. 这种排列产生了含有孔穴的三维孔系统,其内部尺寸为 $15.1 \times 6.3 \text{ \AA}$. 主要的小孔是由自由尺寸为 $3.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ 的八元氧环所形成,每一个孔穴有六个小孔. 羊毛沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比为 6, 它是含硅较多的沸石之一,也是对热最稳定的沸石之一,并且对酸的稳定性与丝光沸石差不多.

F. Ω 型沸石

Ω 型沸石的结构尚未确切证明,但认为是由钠菱沸石 (gmelinite) 型笼所组成,后者则通过六元环连接成平行于六重轴的棱柱体,并由氧桥交联. 孔系统是一维的,并由自由直径为 $7.5 \text{ \AA}$ 的十二元环所构成. 虽然孔的大小几乎与 X 和 Y 型的相同,但孔体积只有 $0.38 \text{ 厘米}^3/\text{厘米}^3$,是相当小的,和 L 型相接近. 虽然 L 和 Ω 型在结构上是不同的,但它们沿孔道的骨架结构的投影却是相同的.

Ω 型沸石是由含有四甲铵阳离子的体系合成的, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的克分子比为 5 到 12. 这些有机阳离子与同时存在的钠阳离子不同,对离子交换是无用的,只能通过热降解从结构中脱除.

这些沸石的组成和物理性质扼要地列于表 I.

不应该由于强调了各种类型的分子筛的孔道系统和孔的大小而得出这样的结论,即烃类必须吸附到分子筛内才会发生反应. 间二甲苯分子太大,因此不能进入羊毛沸石的孔内,

表1 一些沸石的化学组成和物理性质^[1]

沸石	化学组成	孔道系统	空洞体积 (厘米 ³ /厘米 ³)	密度 ^a (克/厘米 ³)	吸附容量(克/克)		
					H ₂ O (20托 RT)	异丁烷 (100托 RT)	最大吸 收分子
NaA	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 4.5H ₂ O	三维	0.47	1.54	0.28	不吸附	C ₂ H ₆
NaX	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2.5SiO ₂ · 6H ₂ O	三维	0.50	1.43	0.24	0.16	(C ₄ H ₉) ₃ N
NaY	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 5.0SiO ₂ · 8.9H ₂ O	三维	0.48	1.41	0.35	—	(C ₄ H ₉) ₃ N
丝光沸石	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 9—10SiO ₂ · 6H ₂ O	二维	0.28	1.80	0.15	0.043	C ₆ H ₆
KL	(Na, K) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 5H ₂ O	一维	0.32	1.70	0.20	0.067	(C ₄ F ₉) ₃ N
羊毛沸石	(Na, K) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 6H ₂ O	三维	0.35	1.67	0.22	不吸附	正烷烃
Q	(TMA ^b , Na) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 7SiO ₂ · 3.5H ₂ O	一维	0.38	1.69	—	0.022	(C ₄ F ₉) ₃ N

a 从水合沸石测得的密度和已知的水含量计算的。

b 四甲铵基。