

國外催化劑發展概況

(6)

催化研究中的測試方法及其應用

上海科學技術情報研究所

国外催化剂发展概况

(6)

催化研究中的测试方法及其应用

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 2 字数: 42,000

1974年2月第1版 1974年2月第1次印刷

印数: 1—4,800

代号: 151634·160 定价: 0.35 元

(只限国内发行)

前 言

催化剂与化工生产具有密切的关系,据统计,约有80%的化学反应都与催化剂有关,化学工业的发展在很大程度上依赖于催化剂的开发。因此各国对催化剂的研制、生产都予以较大的重视,近几年来有了较快的进展。我国催化剂在解放初期还是空白点,60年代随着石油化工的发展,从事催化剂研究和生产的队伍不断扩大,并在仿制及创制新型催化剂方面已取得了不少成绩。

为了配合我国石油化工的迅速发展,遵循毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,我们与市化工局一起,组织了高桥化工厂、吴泾化工厂、燎原化工厂、曙光化工厂、上海合成树脂研究所、上海化工研究院、上海石油化学研究所、复旦大学、化工专科学校、上海化工学院等单位的同志,在上海图书馆的热情支持下,查阅了近几年来的有关文献,编译了“国外催化剂发展概况”一书,全书共分六册出版:1. 综述;2. 催化剂的应用;3. 络合物催化剂;4. 氨合成、硝酸、硫酸、甲醇催化剂的进展;5. 固体催化剂制备方法的进展;6. 催化研究中的测试方法及其应用。以供从事有关科研、教学及生产部门的同志们参考。

由于我们水平有限,错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

1973.10.

目 录

1. 引言.....	(1)
2. 气体吸附法(附压汞法).....	(1)
3. 气相色谱法.....	(5)
4. 红外光谱法.....	(9)
5. X 射线分析法.....	(11)
6. 电子显微镜.....	(14)
7. 差热分析法(DTA)	(14)
8. 磁性测定法.....	(17)
9. 电子顺磁共振(ESR 或 EPR)	(18)
10. 核磁共振(NMR)	(20)
11. 电子探针.....	(21)
12. Mossbauer 效应	(22)
13. 低能电子衍射和 Auger 电子光谱.....	(25)

1. 引言

化学工业,特别是石油化学工业的发展主要取决于催化剂的发展。因此,催化剂对石油化学工业关系重大。

评定一种催化剂的特性,主要是催化活性、稳定性(热稳定性和机械稳定性)、选择性和催化剂寿命。目前,在催化剂的选择、研制和使用中,还没有完善的理论来指导,在很大程度上还是依靠经验和大量的实践。但几十年来,随着科学技术的不断发展,各国从事催化研究的人员,利用种种科学研究的工具和方法,研究了引起并影响催化剂的活性、稳定性、选择性和催化剂寿命的各种因素,获得了重大的成果。证明催化剂的制备条件与活性组分的浓度、催化剂的几何结构与物理化学性质、助催化剂和载体的种类与性质等等对催化剂的活性、稳定性、选择性和寿命都有很大的关系。

工业催化剂的种类很多,其中大多数是

固体催化剂,结构因素(总表面积、活性表面积、化学组成、晶体结构、孔结构、微晶大小、相变化、酸度、结合状态等等)对于固体催化剂的特性有很大的影响。同时,催化作用的原理也很复杂。因此,在催化剂研究中需要一些近代的实验技术和方法对催化剂进行综合性测试。

目前,用于催化和催化剂研究的实验技术和方法大致有:气体吸附法(物理吸附和化学吸附)、压汞法、气相色谱法、红外光谱法、X射线法(X射线衍射、小角度X射线散射、X射线荧光分析、X射线K吸收限)、电子显微镜、差热分析、磁性测定、电子顺磁共振、核磁共振、电子探针、Mössbauer能谱、低能电子衍射和Auger电子光谱等等。

下面将每一种测试方法的基本原理及其应用作一简单介绍。有关工业催化剂的机械强度的评定方法不包括在内。

2. 气体吸附法

气体吸附法用于测定催化剂的表面积(总面积和活性表面积)和孔结构。

表面积的测定是确定工业用催化剂品质的一种最基本的措施。而催化反应速度和选择性与催化剂的孔半径和孔分布有密切的联系。

一、测定固体催化剂的表面积^[1]

1. 物理吸附——测定总表面积

测定表面积的方法很多,目前应用最广的是经典BET法,它是公认的标准方法,BET法是根据多分子层吸附等温式计算的。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

式中 P ——被吸附气体在吸附温度下的平衡压力,

P_0 ——被吸附气体在吸附温度下的饱和蒸汽压,

V ——平衡压力为 P 时被吸附气体的体积,

V_m ——单分子层覆盖催化剂表面时所需气体的体积,

C ——常数。

将 $\frac{P}{V(P_0-P)}$ 对 $\frac{P}{P_0}$ 绘图, 可得到一直线, 其斜率为 $\frac{C-1}{V_m C}$, 截距为 $\frac{1}{V_m C}$, 由此算出 V_m 。然后将 V_m 乘上被吸附气体分子的平均截面积就能求出催化剂的总表面积 S 。

$$S = A \times \frac{N_A}{22400} \times V_m$$

此处, N_A 为阿佛加德罗常数, A 为吸附质气体的截面积 ($\text{\AA}^2$)。

$A = 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2}d \cdot N_A} \right)^{2/3}$ 。式中, M 为吸附质气体的分子量, d 为吸附气体的密度 (通常采用其温度与测定温度相同的液相或固相的密度)。各种气体分子截面积列于下表:

气体分子截面积

气 体	固 体			液 体		
	d	$^{\circ}\text{C}$	$\text{\AA}^2$	d	$^{\circ}\text{C}$	$\text{\AA}^2$
N_2	1.026	-252.5	13.8	0.571 0.808	-183 -195.8	17.0 16.2
O_2	1.426	-252.5	12.1	1.14	-183	14.1
Ar	1.65	-233	12.8	1.374	-183	14.4
CO		-253	13.7	0.763	-183	16.8
CO_2	1.565	-80	14.1	1.179	-56.6	17.0
CH_4		-253	15.0	0.392	-140	18.1
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$				0.601	0	32.1
NH_3		-80	11.7	0.688	-36	12.9
SO_2					0	19.2

吸附量的测定法

测定吸附量的方法有重量法、容量法和气相色谱法。

重量法是借助测高仪来测定由于试样吸附气体的重量增加而引起石英弹簧的伸长, 从而求得吸附量。

容量法是测定已进入装置的气体体积和平衡时残留在死空间的气体体积之差, 借以决定吸附量的方法。容量法又有使体积和温

度不变而求压力变化的定容法和保持温度和压力不变而测定体积减少的定压法。

色谱法的特点是不需要高真空装置, 方法简单、迅速。

2. 化学吸附——测定活性表面积

根据物理吸附的 BET 法测得的表面积是催化剂的总面积。对于无载体催化剂, 例如就金属粉末或金属氧化物而言, 其 BET 表面积就是活性表面积。但是, 催化反应中经常遇到的是由若干组分组成的催化剂或者是载于惰性载体上的催化剂。因此, 必须测定多组分体系中各别组分所占的表面积或载体上活性组分的表面积, 而活性表面积只是总面积中的一个极小部分, 也就是说, 载体表面活性组分的浓度很低, 所以不能用 BET 法。

选择性化学吸附成功地用于测定多组分催化剂体系中的活性表面积^[2~14]。

化学吸附法是根据各种气体 (主要是 H_2 、 CO 、 O_2) 对体系中各别组分发生特定的吸附作用, 在一定条件下, 测量催化剂表面某组分原子的化学吸附气体的体积, 就可算出活性表面积。

选择性化学吸附测定催化剂的活性表面积主要分为如下几类;

(1) 氧化铝或氧化硅载体上的铂催化剂

根据 H_2 、 O_2 和 CO 气体的化学吸附测定载体上铂的表面积已进行了广泛的研究。由于铂具有下面几个特点, 所以在所有载体上的金属催化剂中, 只有铂催化剂得到的结果最满意。

① Pt 的热稳定性较高, 温度在 500°C 以上才有明显的烧结现象。因此, 有可能在较高温度下除去表面气体而得到清洁的催化剂表面。

② $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 Pt/SiO_2 对 H_2 和 CO 化学吸附有很高的选择性。因为载体 Al_2O_3 和 SiO_2 对 H_2 和 CO 气体的吸附很少。

③ 气体 (特别是 CO) 在 Pt 中的溶解度

很低。

④ 由于载体表面 Pt 的浓度很低。因此, 由于晶体重迭而影响计算结果的可能性降低了。

i. H_2 的化学吸附。

根据大量的实验结果表明, H_2 在各种浓度 Pt 的 Pt/Al_2O_3 催化剂上的化学吸附是以原子氢发生吸附的。也就是说, 每一个铂原子上吸附一个氢原子。因此, H/Pt 之比等于 1。如果假定载体上铂是以微晶形式存在, 晶面上铂原子的平均密度为 $1.12 \times 10^{15}/\text{厘米}^2$, 则 1 克铂占有的表面积

$$A = \frac{6.02 \times 10^{23}}{195.09 \times 1.12 \times 10^{15}} = 276 \text{ 米}^2/\text{克铂}$$

然后将 1 克铂占有的面积乘上铂原子的覆盖度即 H/Pt 之比, 就能求得铂的有效表面积。

在足够大的平衡压力下, 用氢的饱和化学吸附量可以求得 H/Pt 之比。

测定饱和吸附量的最精确方法是根据 Langmuir 吸附等温式计算的。

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{bV_m P^{1/2}}$$

式中 V ——压力为 P 时被吸附气体的体积,

b ——常数,

V_m ——单分子层体积。

将 $\frac{1}{V}$ 对 $\frac{1}{P^{1/2}}$ 作图, 得到的直线外推, 就能得到单分子层被吸附气体体积 V_m 。

也有一些文献报道^[15~17] H_2 和 O_2 在各种浓度 Pt 的 Pt/Al_2O_3 催化剂上化学吸附, 得到的 H/Pt 和 O/Pt 之比大于 1。

这种现象可能是由于下述原因:

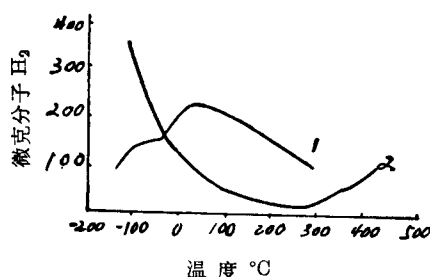
a) 如果 Pt 的浓度很低, 很可能每一个 Pt 原子上化学吸附的氢原子不止一个, 这种假设在几何上是可能的;

b) 在很高的实验温度下, 有部分氢溶解于 Pt;

c) 不考虑载体上的吸附。

H_2 在以氧化硅为载体的 Pt 催化剂上的化学吸附, 其测定的温度范围比以氧化铝为载体的 Pt 催化剂低。因为高温下 SiO_2 吸附气体的能力比 Al_2O_3 强。

绘制 H_2 在 SiO_2 上的吸附等压线和 H_2 在 Pt 上的吸附等压线进行比较, 确定 H_2 在载体上吸附量最小的条件, 选择最适当的试验温度, 消除高温下载体的吸附(图 1)。



1. 在 0.25 克 Pt 上化学吸附
2. 在 50 克 SiO_2 上化学吸附

图 1 H_2 化学吸附等压线

ii. O_2 的化学吸附

O_2 在载体 Pt 催化剂上的化学吸附的研究比较少。因为氧的活性较低, 而且氧是部分不可逆吸附, 所以测定前催化剂试样必须抽气。

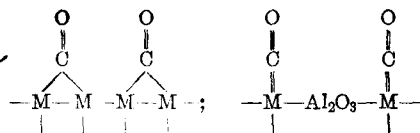
iii. O_2-H_2 滴定法^[8,9,11,13]

O_2-H_2 滴定测定载体上 Pt 的分散度, 是将 Pt/Al_2O_3 催化剂先在室温下吸附氧, 然后再吸附氢, 氢气和氧气作用生成的水被载体吸收, 用静态或动态容量法测定所消耗的氢的数量, 进而求得 Pt 的分散度(或表面积)。认为 O_2-H_2 滴定法得到结果的精确度比 H_2 或 O_2 化学吸附法都高, 灵敏度比 H_2 或 O_2 化学吸附法高 3 倍。

iv. CO 化学吸附

用 CO 化学吸附测定载体上 Pt 催化剂的表面积, 由于 CO 即使在较高温度下也不溶于 Pt, 因此具有一定优点。但是, 由红外光谱发现 CO 有两种吸附机理存在, 使计算造

成困难^[18]。



(2) 载体上钯催化剂

用选择性化学吸附法测定 Pd 的比表面与载体上 Pt 催化剂基本相似。但是, 由于 H_2 在 Pd 中的溶解度较大, 因此用 H_2 化学吸附比较麻烦。

有人认为, 用乙炔化学吸附测定 Pd 的表面积十分合适。Pd 浓度为 10% 的 Pd/ Al_2O_3 催化剂上乙炔的饱和吸附量达 27.8 微克分子/克催化剂^[19]。

用 O_2-H_2 滴定法测定 Pd 的表面积^[20]。

用 CO 化学吸附测定 Pd/ Al_2O_3 、Pd/ SiO_2 、Pd/C 催化剂的表面积时, 也由于 CO 有两种吸附机理而使计算带来困难^[21,22]。

(3) 载体上金属氧化物催化剂

用气体化学吸附法测定载体上金属氧化物催化剂表面积的文章不多。主要原因是:
① 对每一个组分要求特殊的化学吸附体系;
② 载体上活性组分的浓度高, 而表面上只有一部分活性组分发生化学吸附。

由于 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂在异构化反应、加氢脱烷基反应、脱氢反应中十分重要。因此, 比较详细地研究了 O_2 在 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂上的化学吸附^[25]。

(4) 载体上镍催化剂

各种载体上 Ni 催化剂的表面积和粒子大小已有系统的研究^[23]。

有人认为, 用共沉淀法得到的 Ni 催化剂, 从粒子大小和分布来看, 得到的微晶最均匀。例如 Ni/MgO 催化剂。

用 CO 和 H_2 化学吸附测定了骨架镍催化剂的比表面^[24]。

用选择性化学吸附法测定各种载体上金属催化剂的分散度参阅文献 [14] 中表 (4)。

二、气体吸附法测定催化剂的孔半径和孔分布

就多相反应而论, 工业上所用的催化剂多数是成型的, 这样的催化剂, 不仅测定表面积是必要的, 而且还要测定它的多孔结构。因为在多数情况下, 多孔结构不仅对反应速度有影响, 而且与催化反应选择性也有密切的联系。

多孔物质的内孔大小大致分为两类: 半径小于 100 Å 的孔称为细孔, 半径大于 100 Å 的称为粗孔。

测定催化剂的细孔半径和细孔分布, 一般采用气体吸附法。而测定催化剂的粗孔半径和分布一般采用压汞法。

气体吸附法测细孔半径及分布^[26~32]

气体吸附法测定细孔半径及分布是以毛细管凝缩理论为基础, 由 Kelvin 公式计算孔半径。Kelvin 公式表示如下:

$$r_k = - \frac{2V\sigma \cos \theta}{RT \ln P/P_0}$$

式中 r_k ——孔半径,
 V ——吸附物的克分子体积,
 σ ——表面张力,
 θ ——接触角,
 P/P_0 ——相对压力。

测定孔径分布首先要求出吸附或脱附等温线, 并用 Kelvin 公式求得吸附物的气体体积和孔半径的关系, 然后由吸附量随孔径变化的关系即 $\frac{dV}{dr_k}$ 对 r_k 作图就可得到孔分布曲线。

三、压汞法

压汞法测定粗孔半径及分布

气体吸附法不能测定较大的孔隙, 而压汞法可以弥补吸附法的不足。压汞法是 Ritter 和 Drake 首先提出的^[33]。这一方法的

基本原理如下:假定细孔为圆柱形,并且具有表面张力为 σ 的液体浸入半径为 r 的孔隙内,如果液体与固体催化剂之间的接触角为 θ ,因为当压力为 P 时压入液体的力为 $\pi r^2 \cdot P$,而表面张力产生的压出方向的力为 $-2\pi r \sigma \cos \theta$,平衡时,这两个对抗的力相等,则

$$\pi r^2 P = -2\pi r \sigma \cos \theta$$

所以
$$P = -\frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

现在就汞而言,因汞的表面张力 $\sigma = 480$ 达因/厘米²,接触角一般取 140° 附近的数值,将这些数值代入上式则

$$r = \frac{75000}{P}$$

式中 P ——压力(公斤/厘米²),

r ——孔半径($\text{\AA}$),

由上述关系式可知,如压力加至1,000公斤/厘米²,就可求得 $75 \sim 75,000 \text{\AA}$ 的孔分布。实验中的主要问题是测量在汞中浸有多孔物质时,外压改变所引起的汞容积的微小变化。这个容积变化是在膨胀仪中进行电测。关于压汞法的仪器和操作方法参阅文献[33、26]。

压汞法存在的问题是:①必须假定试样孔都是圆柱形的;②计算是在接触角和表面张力恒定不变的假定条件下进行的,没有考虑到因压缩而产生的变化;③汞的压缩率是靠空白试验来校正,至于试样的压缩率和形变并不清楚。

3. 气相色谱法

气相色谱法是近二十年发展起来的一种新型的分离分析技术。它在化学分析中的应用是众所周知的。色谱理论和技术的发展,使气相色谱法也能用于催化研究中。例如,测定催化剂的吸附性能、宏观结构、表面性质、以及催化反应机理与动力学数据等等^[34]。

一、高温下用流动脉冲色谱法测定催化剂的吸附热

静态法由于吸附质在高温下长时接触会分解,因此用流动脉冲色谱法研究反应条件下催化剂的吸附特别有效。

测定催化剂的吸附热,对于了解催化剂的表面作用,表面结构以及催化反应机理,具有重要意义。

测量脉冲的保留时间和保留体积就能求得吸附热。

1. 根据下面公式用保留时间计算吸附

热 ΔH ^[35]。

$$\log t'_m = a - \frac{\Delta H}{2.303RT_c}$$

而
$$t'_m = t_m \frac{T_c}{T_f} \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right]$$

式中 T_c ——柱温($^\circ\text{K}$)、

T_f ——流量计温度($^\circ\text{K}$)

P_i, P_0 ——色谱柱进口和出口处压力(毫米汞柱)。

a ——常数,它与吸附熵、柱的体积和载气流速有关。

如果这些因素固定,则校正过的保留时间 t'_m 的对数对绝对柱温 T_c 的倒数作图,由得到的直线斜率求得吸附热 ΔH 。

2. 根据下面公式用保留体积计算吸附热 ΔH ^[36]。

$$\log V_R = a - \frac{\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T_c}$$

$$V_R = t'_m \cdot F \frac{T_c}{T_f} \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right]$$

将 $\log V_R$ 对 $1/T_0$ 作图, 得到一直线, 由直线斜率求得吸附热 ΔH 。

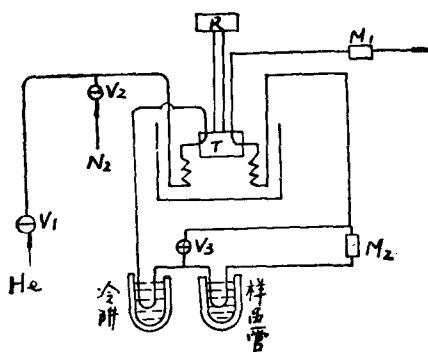
二、测定催化剂的表面积

在气体吸附法中已叙述了测定表面积的方法。但是该法设备条件要求比较高, 需要高真空装置, 操作也比较复杂, 普遍应用有一定困难。而气相色谱法设备简单, 操作方便, 测量速度较快, 易于实验室推广应用。

最初, 气相色谱法用于测定催化剂的表面积是在平衡条件下进行的^[37]。目前已发展了在非平衡色谱条件下测定表面积。

1. 流动色谱法测定催化剂的表面积^[38]

该法实验装置如图 2 所示。在液氮温度



V_1, V_2 —针形阀, V_3 —三通活塞, M_1, M_2 —流量计, T —热导池, R —搅拌器。

图2 色谱法测定表面积装置

下, 催化剂从已知组成的氮-氮混合气流中吸附氮得到吸附色谱曲线, 取下液氮冷阱, 进行脱附, 得到脱附色谱曲线, 吸附-脱附曲线示于图 3。由脱附曲线测定对应相对压力下氮的吸附量。然后在不同的氮分压下重复测量

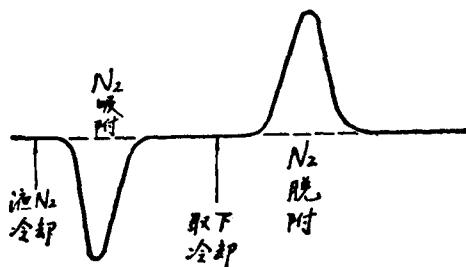


图3 吸附-脱附曲线

三次、由 BET 公式确定催化剂表面单分子层氮的吸附量, 进而计算表面积。

计算表面积需要的数据如下

W ——抽气后的催化剂重量(克),

f ——校正因子(毫升/峰面积厘米²),

P_0 ——大气压(毫米汞柱),

P_0 ——氮气饱和蒸气压,

R_T ——总流速(毫升/分),

R_{He} ——氦气流速(毫升/分),

R_{N_2} ——氮气流速(毫升/分), $R_{N_2} = R_T - R_{He}$

$A_{测}$ ——测出峰面积(厘米²),

$A_{校}$ ——校正过峰面积(厘米²) = $A_{测} \times \frac{R_T}{50}$

(50 表示载气流速为 50 毫升/分)。

V_A ——被吸附氮气的体积(毫升) $V_A = A_{校} \times f$

P ——氮分压 = $\left(\frac{R_{N_2}}{R_T}\right) \times P_0$,

$\left(\frac{P}{P_0}\right)$ ——氮的相对压力。然后以 $P/V(P_0 - P)$ 对 P/P_0 作图, 用 BET 公式计算表面积

2. 测定催化剂的活性表面积

催化剂的活性表面积(它是总表面积中涉及化学吸附的那一部分表面积, 也可以用催化剂上活性中心总数目表示)一般是用化学吸附法测定。而化学吸附量的测量, 通常采用容量气体吸附法和重量气体吸附法。但是, 在高温下这些方法会受到限制。因为化学吸附的吸附质在高温下会分解。为了避免这一缺点, 许多研究者成功地使用了气相色谱法^[39~42, 44, 45, 51]。

例如, 根据一氧化碳的化学吸附, 用脉冲色谱法测定了金属或载体上金属的活性表面积。

脉冲法的基本原理是: 将催化剂与一氧化碳脉冲反复接触, 直至达到特定温度下一氧化碳不可逆吸附的饱和值, 然后根据被吸附的一氧化碳的数量和它的有效截面积算出

催化剂上金属表面积或活性表面积。假定催化剂上每一个活性中心只吸附一个分子的吸附质,那末,根据化学吸附的吸附质的分子数也能算出以温度为函数的催化剂上以活性中心总数目表示的活性表面积。

脉冲色谱技术可避免可逆物理吸附的校正。

三、测定催化剂的孔结构和细孔分布

① 用流动色谱法在液氮温度下测量氮的吸附等温线,然后由氮的吸附量计算平均孔径、孔分布和孔容积^[46]。

② 用惰性载气——He,在动态条件下,排代被吸附的氮,得到脱附等温线,然后由脱附等温线求得细孔分布和总孔体积^[47]。

四、测定催化剂的活性中心和活性中心数目

气相色谱和微型催化色谱技术能用于测定催化剂的活性中心和活性中心数目。

1. 脉冲法

将一微量的反应物与惰性载气通过微型反应器中的催化剂,然后经过气相色谱柱,这时反应物的总脉冲分成产物的脉冲和未反应物脉冲。如果向反应物脉冲中注入毒物(吡啶、喹啉或噻吩),由于毒物在催化剂的活性中心发生不可逆吸附而堵塞了活性中心,结果使催化剂的活性下降。如果继续注入毒物,直至使催化剂的活性降到零值。假定每一个活性中心只吸附一个毒物分子,那末,根据毒物的分子数就能算出催化剂上活性中心数目。例如根据这种方法,用噻吩作毒物可测定苯的脱氢反应中镍催化剂的活性中心数目^[48]。

2. 顶替法

顶替色谱法也可以用于测定特定催化反

应的比活性中心。因为吸附质在催化剂表面的吸附能力强或弱,取决于活性中心的性质,强度以及吸附质的性质。因此,用一种吸附能力很强的物质顶替吸附能力弱的物质,可以测定催化剂的比活性中心,然后用色谱法定量测定被顶替的吸附质的量,从而算出活性中心数目。例如,Al₂O₃和SiO₂-Al₂O₃催化剂的 α 中心是起异构化反应作用,用NH₃(它在 α -中心的吸附能力很强)顶替CO₂(它在 α -中心吸附能力较弱),能计算出Al₂O₃或SiO₂-Al₂O₃上的 α 活性中心。

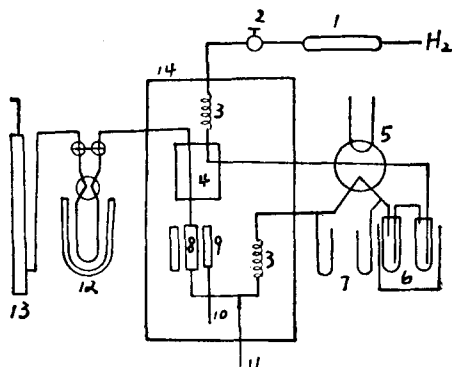
3. 程序升温法

利用程序升温脱附法,以乙烯在Al₂O₃和SiO₂-Al₂O₃上的吸附测定它们的活性中心^[49]。

五、测定催化剂的表面酸度和酸强度分布

1. 根据等吸附量吸附热 q_0 计算酸强度分布。

实验装置见图4所示。在催化剂操作温度下,将载气中的吡啶气流连续通过催化剂,然后用前沿色谱法测量被吸附的吡啶量 B ,吡啶吸附达平衡后,注入苯、测量苯的保留体



1—脱水管, 2—流速控制阀, 3—预热管, 4—热导池, 5—六通阀, 6—吡啶饱和器, 7—压力计, 8—催化剂柱, 9—加热炉, 10—温度计, 11—进样器, 12—收集产品的冷阱, 13—皂膜流量计

图4 等吸附量吸附热测定酸强度分布实验装置

积 V_R 。假定吡啶占据酸性中心是由强的中心到弱的中心, 那末, 根据 B 和 V_R 值由下面公式算出酸强度分布^[50]。

$$\log \frac{-\frac{dV_R(q_0)}{dB(q_0)}}{RT_0} = \log \frac{f}{P_0 T_0} + \frac{q_0}{RT_0}$$

式中 q_0 ——等吸附量吸附热(卡/克分子),
 T_0 ——吸附温度($^{\circ}\text{K}$),
 P_0 ——色谱柱出口处压力(毫米汞柱),
 f ——被吸附苯的分配函数,
 $V_R(q_0)$ ——苯在部分中毒催化剂上的保留体积(毫升/克催化剂),
 $B(q_0)$ ——被吸附吡啶的数量(克分子/克催化剂)。

在不同的温度下实验, 测得一系列 B 和 V_R 值。将 $\log \frac{-\frac{dV_R(q_0)}{dB(q_0)}}{RT_0}$ 对 $\frac{1}{T_0}$ 作图, 得到一直线, 由直线斜率求得 q_0 , 它就是酸强度的量度。当测定的温度范围较狭小时, 则 $\log \frac{f}{P_0 T_0}$ 的温度影响可忽略不计, 然后将测得的一系列 q_0 对 B 作图得到酸强度分布图。

2. 根据比保留体积确定分子筛的酸性

根据芳烃(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)和烯烃(乙烯)在去阳离子分子筛上吸附性质的不同, 用气相色谱法分别测量它们的比保留体积来确定分子筛的酸性^[51]。

实验表明, 苯在 67% 去阳离子分子筛上吸附的比保留体积是随分子筛的热处理温度升高而增加, 而乙烯的比保留体积却随分子筛热处理温度升高而下降。如果体系中加入水, 则乙烯的比保留体积增加, 而苯的比保留体积下降。这一现象与红外光谱研究吡啶在去阳离子分子筛上吸附所得到的结果, 即体系中加入水后, 分子筛表面的 Lewis 酸(路易斯酸)中心完全转变为 Brönsted 酸(质子酸)中心是一致的。因此, 得到的结论是: 在去阳离子分子筛上存在两种不同的酸中心, 乙烯

吸附在 Brönsted 酸中心, 而苯吸附在 Lewis 酸中心。

六、微型催化色谱技术

微型催化色谱技术目前已广泛用于研究催化剂的特性、催化反应动力学、催化反应机理以及催化剂活性评定。

微型催化色谱的方框图见图 5 所示, 微型催化色谱分为两种形式: 一种是周期型的脉冲色谱; 另一种是流动型的“尾气”色谱^[34]。

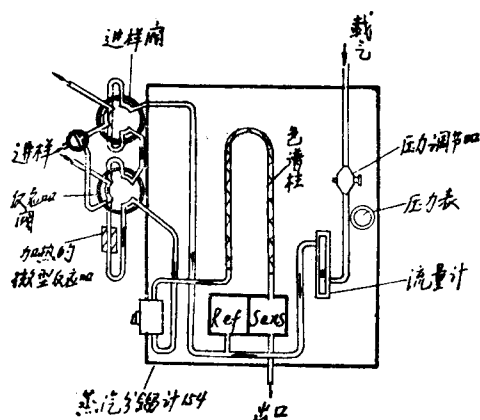


图 5 流动型微型催化色谱方框图

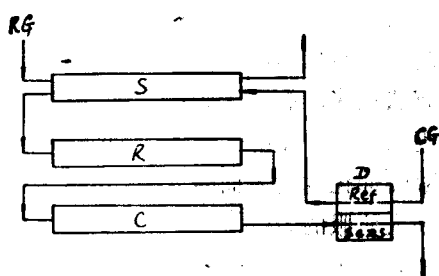
1. 脉冲色谱技术

该法是将少量的反应物试样被载气带入微型反应器, 反应产物直接进入色谱仪进行分析(图 6a)。有时, 在反应器与色谱柱之间放有冷阱, 以收集反应产物。冷阱中放有多孔固体, 用来吸附反应产物, 然后用火焰加热冷阱, 并与载气一起进入色谱柱, 这种特殊装置对慢反应有效。

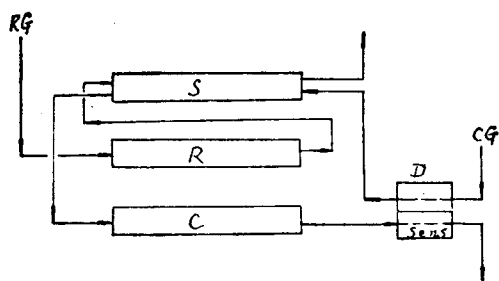
2. “尾气”色谱技术

该法是将反应物气体连续地通过微型反应器, 反应产物经反应器流出。设有专门的装置周期性地从“尾气”中取样, 进行色谱分析(图 6b)。

应用实例: 测定催化反应动力学数据。



a) 气栓(或脉冲)技术



b) 尾气技术

RG—反应物, S—取样器, R—微型反应器,
CG—载气, C—色谱柱, D—鉴定器

图6 脉冲和尾气技术

例如用微型催化色谱技术研究分子筛催化上环丙烷的异构化反应, 并导出一级催化反应速率方程式^[22]。

$$K'\beta = \frac{F^0}{273RW} \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)$$

式中 K' ——反应速率常数,

β ——吸附平衡常数, $\beta = \frac{V_R}{RT}$

F^0 ——校正过的载气流速(毫升/秒),

$$F^0 = F \times \frac{273}{T}$$

W ——催化剂的重量,

α ——转化率。

将 $\ln(K'\beta)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得到一条直线,

由直线斜率得到表观活化能 E_A (卡/克分子)。

由 $\ln \beta$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可求出吸附热 ΔH 。

因此表面反应的真实活化能 $E_s = E_A + \Delta H$ 。

4. 红外光谱法

一、基本原理和方法

1. 基本原理

红外吸收光谱主要是反映分子振动的特征。分子的振动频率和强度与组成分子的原子的质量、形成分子的化学键的类型, 以及分子的几何形状有关。因此, 结构不同的分子都有表示它们自己结构特征的振动频率。也就是说, 每一个分子都具有它自己独有的红外吸收光谱。

(1) 定性分析:

可采用两种办法, 一种是将试样得到的红外吸收曲线与纯物质的标准红外吸收曲线进行比较对照。另一种办法是利用各种分子基团各有特征频率的吸收特点来判断它的存

在与否。例如, 在 $1,850 \sim 1,640$ 厘米⁻¹ 区域内的谱线是属于 $C=O$ 基的吸收, 如光谱中在这区域内确有强的吸收, 则表明该分子结构中含有 $C=O$ 基团。

(2) 定量分析:

根据比尔定律。

$$I/I_0 = 10^{-cdk_\nu} \quad (1)$$

式中 I_0 ——入射光经过样品时的光强度,

I ——入射光经过样品之后光的强度,

c ——吸收物质的浓度,

d ——吸收物质的厚度,

k_ν ——吸收物质在频率 ν 时的分子消光系数。

将(1)式取对数则

$$\log I_0/I = cdk_\nu \quad (2)$$

$$\log I_0/I = D(\text{光密度})$$

$$D = cd k_v \quad (3)$$

对于给定的物质和给定的频率, k_v 有一定的数值, 由(3)式可知光密度与吸收物质的浓度有线性关系。

2. 实验方法

将催化剂试样于玛瑙研钵中轻轻碾细成直径为几个 μ 的粉末, 然后在高压下(每平方厘米数千公斤)压成薄膜圆盘(直径为几十毫米, 厚度为几毫克/厘米²) 然后放在红外光谱槽中加热、抽空、测量。红外光谱样品槽参考图 7^[18]。

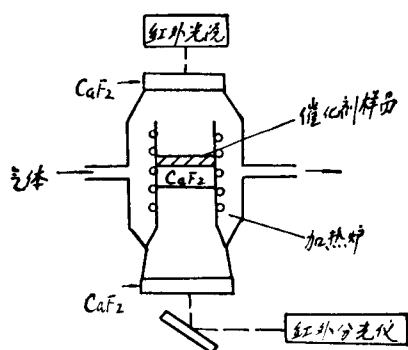


图 7 红外光谱样品槽

二、应用实例

目前, 红外光谱在催化研究中的应用相当普遍, 例如, 测定固体催化剂的表面酸度、研究吸附或反应过程中生成的表面化合物的结构和特性、研究催化反应机理、表面吸附现象和吸附分子间的相互作用等等。

1. 测定催化剂的表面酸度

在石油催化裂化以及其他有关反应中, 例如异构化、歧化、氢转移、脱氢、芳构化等。催化剂的活性与表面酸性有着密切的关系。分子筛、丝光沸石、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等是石油化学工业中重要的催化剂和催化剂载体。由于这些酸性催化剂表面存在 Brönsted 酸和 Lewis 酸, 而有些反应是前者起作用, 有些反应是后者起作用, 也有一些反应是两种酸都起作用。因此, 测定这些催化剂的酸度

(酸中心数、酸强度和酸的类型)是催化剂测试中的一个重要的项目。测定催化剂表面酸度的方法很多, 有正丁胺滴定法^[54]、碱性气体吸附法^[55,56]、气相色谱法。而红外光谱法测定酸性催化剂的表面酸度得到的数据认为是最令人信服的。

红外光谱测定酸性催化剂的表面酸度, 一般都以吡啶为吸附质, 测量被吸附吡啶离子和吡啶分子的特征红外光谱的频率, 来确定酸度和酸的类型。

吡啶离子的特征红外吸收谱带波数为 1545 cm^{-1} , 它是 Brönsted 酸的量度。配位键的吡啶分子的特征红外光谱带波数为 1455 cm^{-1} , 它是 Lewis 酸的量度。例如去阳离子 Y 型分子筛在低于 500°C 下焙烧不显出 Lewis 酸性, 只有在高于 600°C 焙烧后分子筛表面才显出 Lewis 酸性^[57]。

在高温下, 红外光谱研究吡啶在 H 型和不同阳离子交换过的丝光沸石上吸附, 表明其表面有三种类型的酸中心, H^+ 型或不完全阳离子化的样品具有 Brönsted 酸 (1545 cm^{-1}) 和 Lewis 酸 (1455 cm^{-1}), 甚至在中等温度下也存在 Lewis 酸, 温度升高, Lewis 酸性增加。加入水后, Lewis 酸会完全转变成 Brönsted 酸。而完全阳离子化的丝光沸石样品, 除了有 Lewis 酸外, 还有第三种类型的酸中心, 它是吡啶以强的氢键固定在催化剂表面^[58]。

2. 研究表面化合物的结构和反应机理

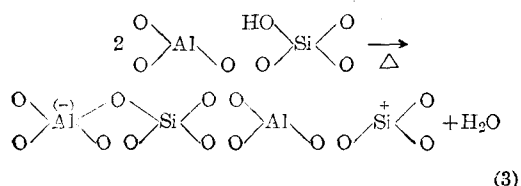
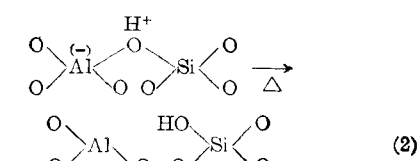
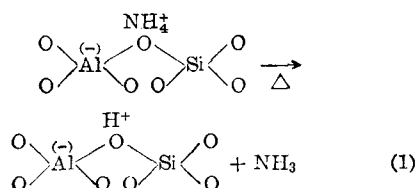
(1) 测定氧化硅载体上镍催化剂表面吸附羰基化合物的结构^[59~61]。

实验表明, 在短时间吸附后, 生成两种表面物质, 主要是 $(\text{CH}_3)_2\text{CM}\cdot\text{OM}$ (M 是表面金属原子) 及少量的含羰基物质。它可能是酮分子与羰基的碳原子生成相当弱的 σ -键合中间物, 或者是酮分子与羟基以 π -键合中间物定位于金属活性中心。长时间吸附后, 在 SiO_2 表面上生成 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{OSi}$ (Si 是载体表面 Si 原子), 这可能是由于酮还原为

R_2CHOH , 然后与 SiO_2 表面的 $SiOH$ 基作用的结果。

(2) 研究 NH_4Y 型分子筛的热分解机理^[62]

铵交换过的 Y 型分子筛的热分解过程可用下面形式表示:



认为 NH_4Y 型分子筛在加热过程中放出 NH_3 , 生成含自由质子的中间物, 然后自由质子与晶格氧原子生成羟基, 进一步加热, 两个羟基生成一个分子水, 得到脱羟基型分子筛。在 200°C 下红外光谱发现在波数 3640 cm^{-1} 和 3540 cm^{-1} 处出现强的吸收峰, 它相当于羟基的吸收频率。温度升至 400°C , 羟基浓度最大, 因此证实了 NH_4Y 型分子筛在热分

解过程中生成含羟基的中间物。当温度超过 600°C 时羟基浓度降为零。图 8 表示结构羟基谱带强度与温度的关系。

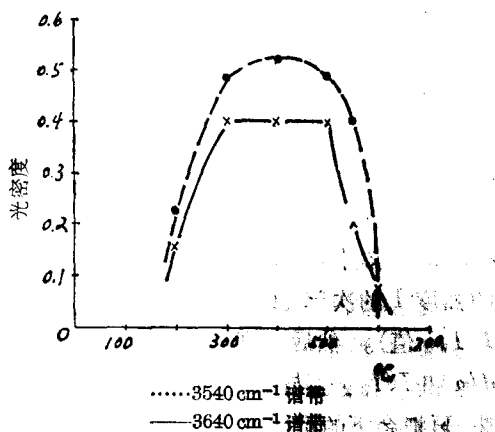


图 8 结构羟基谱带强度与温度关系
(97% NH_4 交换过的 Y 型分子筛 $SiO_2/Al_2O_3=5$)

3. 研究催化剂表面吸附分子之间的相互作用

例如: 用红外光谱研究了 H_2S 和 SO_2 在 $\gamma-Al_2O_3$; $NaOH$ 处理过的 $\gamma-Al_2O_3$; $Na-Y$ 型分子筛以及 HY 型分子筛表面的吸附和表面反应^[63]。实验证明, 对于 Claus 反应 ($2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$), 这四种催化剂都有活性, 并表明反应物分子是以强的氢键键合于催化剂表面的 OH 基团上的物理吸附, 而催化剂的作用主要是把反应物分子聚集于表面的合适位置上, 使反应物分子发生作用。

5. X 射线分析

一、X 射线衍射法

X 射线衍射法可用于测定催化剂的晶相结构、晶粒度大小以及晶胞常数等。

1. 催化剂的晶相鉴定

X 射线衍射分析的基本公式是布拉格——乌尔夫公式^[65]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

式中 n ——任意整数,
 λ ——入射 X 射线波长,
 θ ——衍射角,

d ——平行晶面间距。

如果入射到样品上的 X 射线是单色的, 即波长一定。那末根据上述公式, 由照相机或其他记录装置测量衍射角的大小, 就能求出平行晶面间距, 从而判断某一物质的晶相结构。

因为每一种晶态物质都有它结构所特有的一组粉末衍射图, 所以根据粉末衍射图上测得的衍射角 θ 和所用 X 光波长, 由 $d/n = \lambda/2 \sin \theta$ 求得 d/n 值, 并比较图上各衍射峰的强度 I 的次序 (以最强的峰为 100, 求出 $I/I_{\text{最强}}$ 值)。然后, 利用 ASTM 卡片, 找出 d/n 和 $I/I_{\text{最强}}$ 值与某一卡片相符合的物质来, 再把余下的谱线与另一卡片对照, 使每条谱线都得到解释, 都找到“归属”, 便可推测样品中可能是由那几种晶体构成。

例如 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 氧化催化剂 (丁烯氧化为丁二烯), 如不加助催化剂其活性很低, 加入助催化剂 BiPO_4 之后, 活性可大大提高。经 X 射线衍射分析表明, 在粉末衍射图上发现了新的谱线。将得到的谱线的 d/n 与 ASTM 卡片对照, 结果表明是加入助催化剂 BiPO_4 之后形成了新的晶相。其组成为 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3^{(66)}$ 。

2. 测定催化剂的微晶大小

用 X 射线衍射法 (或称 X 射线线宽法) 测定载体上金属催化剂的微晶大小是根据 X 射线反射线的宽度 (要扣除仪器的宽化作用) 反比于产生这些反射线的微晶的大小。X 射线线宽法计算微晶大小 $D(\text{\AA})$ 以下式为根据:

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (2)$$

式中 λ ——X 射线波长,

θ ——衍射角,

β ——校正了仪器宽化后的衍射线宽度。 β 有两种表示方法: 一种是用积分宽度表示, 其定义为积分强度除以最大强度; 另一种是取衍射线强度为极大值一半处的

宽度 $\beta_{1/2}$ 即“半峰宽度”表示, 一般都用半峰宽度表示。

K ——形状因子。 K 值接近于 1, 准确数值决定于量度 β 的方法。

D ——微晶的形状和测量特定的反射线。

在应用此法时必须测量一条或几条 X 射线反射线的宽度, 因此在研究载体上的金属组分时, 其最低要求为金属的反射线应该足够强, 能够在载体所提供的背景上量度。所以 Pt/SiO_2 催化剂是一个理想的体系。因为 X 射线反射线的强度近似地比例于原子序数的平方, 故即使试样中含 Pt 量仅 0.5% (重量), 在 SiO_2 提供的相当低的背景上, Pt 的强烈谱线还是容易辨识出来的, 而且 SiO_2 为无定形物质, 它不会产生混淆 Pt 晶体反射的衍射图样。

应用实例:

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是目前石油工业中广泛使用的重整催化剂, 它的催化剂活性与 Pt 的分散度 (或微晶大小) 有直接关系, 因此, 测定载体上 Pt 的微晶大小对于了解石油重整过程有十分重要的意义。近年来, 用 X 射线线宽法测定 Pt 的微晶大小及其分布已进行了广泛的研究^[13, 16, 17, 67~73, 78~81]。

3. 测定晶胞常数

晶胞常数及其变化与催化剂的特定活性有关。晶体的晶格大小是保持结晶的温度的函数, 当某元素或化合物与此结晶形成固态溶液时会引起晶格的变化。

例如分子筛的晶胞常数与硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 之间有一定的关系, 测定了分子筛的晶胞常数, 可确定其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 从而确知分子筛的类型。

如果知道反射面的 Miller 指数和粉末衍射图上谱线的位置或晶面间距。假定晶体为立方晶系, 则晶胞常数 a_0 以下式表示:

$$a_0 = \frac{\lambda}{\alpha} \frac{\sqrt{h^2 + K^2 + L^2}}{\sin \theta}$$

或
$$a_0 = d \sqrt{h^2 + K^2 + L^2} \quad (3)$$

为了消除测量 a_0 的种种误差, 提高测量的准确度, 可将(1)式对 θ 微分。

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$0 = 2 \frac{\delta d}{\delta \theta} \sin \theta + 2d \cos \theta.$$

所以
$$\frac{\delta d}{d} = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot \delta \theta = -\cot \theta \cdot \delta \theta.$$

说明测量晶面间距的精确度是随衍射角的增大而增加。就立方晶系而言、因

$$\log d = \log a_0 - \frac{1}{2} \log (h^2 + K^2 + L^2)$$

所以 $\delta d/d = \delta a_0/a_0$, $\delta a_0/a_0 = -\cot \theta \cdot \delta \theta$, 当测量衍射角的精确度为 $\delta \theta$ 时, 则 a_0 的精确度与 $\cot \theta$ 成正比, 显然当 $\theta = 90^\circ$ 时, $\cot \theta = 0$, a_0 的相对误差最小。一般取衍射角为 80° 附近的衍射线, 测得的晶胞常数 a_0 的精确度可达 0.1%。

二、小角度 X 射线散射法^[83]

因为载体上金属组分的浓度往往很低。例如铂重整催化剂 Pt/Al₂O₃ 上铂浓度一般都在 1% (重量) 以下, 所以金属在载体上的分散度是很高的。

X 射线衍射法(或线宽法)测定很小的微晶(如 20Å 以下), 往往由于衍射线越来越弥散, 使得线宽法测定微晶大小得不到很高的精确度。另外, 载体本身产生的衍射线可能与金属微晶的衍射线重迭, 粒子大小分布也可能会引起衍射线的形状和宽度的变化, 也会使 X 射线线宽法测定载体上金属催化剂造成困难。即使严格控制实验条件, 并对粒子大小及其分布的影响因素进行校正, 用 X 射线线宽法测定微晶大小大于 35Å 的微晶, 其绝对精确度也不会超过 25~30%。

人们认为, 小角 X 射线散射法结合遮蔽技术与数据的统计处理, 用于测定载体上金属催化剂的微晶大小是一种很得力的工具。

利用电子密度与 Al₂O₃ 载体相近的, 低浓度的有机液体 CH₂I₂ 或 C₄H₉I, 吸附在 Al₂O₃ 的微孔上, 用以消除 Al₂O₃ 微孔产生的散射背景的干扰。然后将处理过的 Pt/Al₂O₃ 催化剂用小角度 X 射线衍射仪测定。

三、X 射线荧光分析^[84]

X 射线荧光分析可用于测定催化剂的化学组份。此法的基本原理是用 W (或 Mo) 的对阴极作 X 射线源, 用比较高的电压(50 千伏)和电流(约 30 毫安)产生连续 X 射线。当含有某一元素的试样经 X 射线照射后, 被测元素因激发而发射特定波长的荧光 X 射线。然后用分光计研究其波长和强度, 从而确定试样中所含何种元素及其含量。一般采用 LiF(2d=4.05Å)作分析晶体, 它能检出原子序数为钾以上的元素。

X 射线荧光分析的特点是能有效地鉴别所含有的元素的均一性和杂质, 但需要较多的试样。缺点是不能全部测定化合物的结合状态和结构。

四、X 射线 K 吸收限^[84,85]

X 射线结构分析在催化中应用, 除了 X 射线衍射法、X 射线小角度散射法、X 射线荧光分析外, 还有 X 射线 K 吸收限。所谓 K 吸收, 是指 K 层电子吸收 X 射线能量之后激发到导带的现象, 激发所需要的能量称为 K 吸收限。

由于 K 吸收限与测定 X 射线吸收光谱相同, 因此, 可以使用 X 射线衍射仪进行测定。用 Cu 或 W 的对阴极作 X 射线源, 在电流为 25 毫安、电压为吸收限的 2 倍以下, 使之发生连续 X 射线, 将样品放在用作单色光镜的石英单晶上($d=3.343\text{\AA}$), 再将 X 射线滤波器放在样品位置上。在吸收限附近相隔 0.01° 处测定吸收谱线。使用 Norelco 衍射