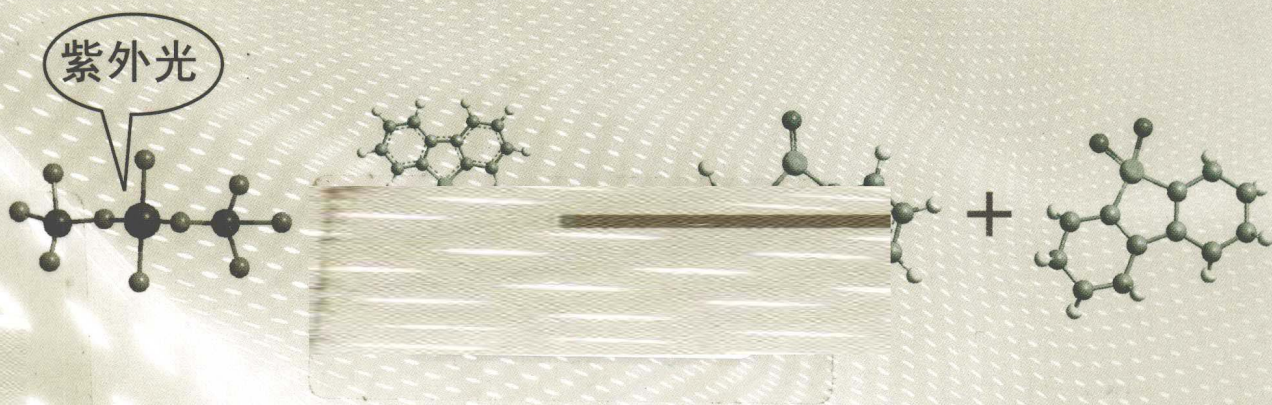


Evaluation and Characterization
of Catalysts

催化剂 评价与表征

赵地顺 等编著



化学工业出版社

Evaluation and Characterization of Catalysts

催化剂评价与表征

赵地顺 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

前 言

催化剂 (catalyst) 又叫触媒, 在整个现代化学工业中占有极其重要的地位, 现在几乎 80% 以上的化学品, 在其生产制造的过程中都采用催化剂。催化剂在能源利用、日用品生产、医药合成、环境保护等领域都发挥了重大作用。然而人们对催化剂的研究仍然远不够透彻, 其内在的作用机理还需继续深入研究, 因此催化剂的评价与表征就显得尤为重要。对催化剂全面细致的评价和表征, 可以揭示催化剂在化学反应中的作用机理, 明确催化剂组成、结构、形态对化学反应的影响, 进而可以指导催化剂的制备, 选择出活性高、选择性好、使用寿命长、廉价的高效催化剂。

本书第 1 章概括介绍了催化剂、催化反应基本原理、催化剂评价指标及表征方法。第 2 章对催化剂活性、选择性、稳定性评价方法进行了介绍, 并通过实例进行了深入分析。第 3 章讨论催化剂结构与性能表征, 催化剂表征分为宏观表征及微观表征, 宏观表征主要包括催化剂密度、颗粒分析、孔结构以及机械强度; 微观表征主要是借助于现代物理表征技术。现代物理手段的介入极大地丰富了催化剂表征的手段, 对深入研究催化剂, 指导催化剂合成及大规模生产都会起到极其重要的作用, 主要包括热分析技术、化学吸附与程序升温技术、X 射线衍射技术、能谱技术、电镜技术、核磁共振技术及光谱技术等。还应说明的是结合笔者的研究工作, 本章介绍了离子液体催化剂, 并对其表征方法进行了探讨。第 4 章至第 11 章分别对现代物理表征技术的基础理论进行介绍, 结合具体应用实例进行详尽阐述, 尽可能地 向读者传递该技术可以用来得到催化剂的何种性质信息等。每一章都尽可能介绍最新的表征技术, 特别是原位表征技术。原位技术可以在真实的条件下, 揭示催化剂反应过程的内在机理, 该技术的出现大大推进了催化剂的表征, 带动了整个催化剂的发展, 被认为是最有效的、也是最具发展前景的表征手段。由于电子计算机的飞速发展, 电子计算机已经成功地应用在催化剂的表征上, 在原子水平上帮助人们认清催化剂的物理化学本质, 促进和充实了催化剂理论, 提高了催化剂的预见性。第 12 章对计算机模拟技术进行了较深入介绍, 并通过应用实例阐明了该技术的重要性。

本书第 1 章由赵地顺编写, 第 2 章由段二红编写, 第 3 章由赵地顺、刘冉、王建龙编写, 第 4 章由孙智敏、李博编写, 第 5 章、第 10 章、第 11 章由陈爱兵编写, 第 6 章由李博、翟学良编写, 第 7 章由翟学良编写, 第 8 章由张娟、王亚楠编写, 第 9 章由李发堂编写, 第 12 章由张星辰编写。本书的编写工作由赵地顺教授负责, 全书由赵地顺教授统稿。

本书在资料收集、插图绘制及撰写过程中, 得到了笔者在天津大学指导的博士研究生周二鹏、王金龙, 在河北科技大学指导的硕士研究生李洪胜、申晓兵、李倩、杨洁、张妍、吕斌、董兰芬、李贺、付林林、刘猛帅、付江涛等同学的大力支持。河北省分析测试研究中心主任刘润静教授, 河北科技大学化学与制药工程学院于奕峰教授、胡永琪教授、赵风清教授高级高级工程师、徐智策讲师、王春芳高级实验师, 石家庄焦化集团总工程师任培兵教授级高级工程师, 石家庄新宇三阳实业有限公司李银江总经理, 河北迈尔斯通电子材料有限公司总工程师仲锡军高级工程师, 石家庄合佳保健品有限公司刘振强总经理, 石家庄新华科技兽药

有限公司梁策总经理等对本书的编写给予了大力支持并审阅了部分书稿，提出了宝贵意见。在此，对他们卓有成效的工作表示衷心的感谢。

本书编写的研究成果是在国家自然科学基金（20276015，20576026，20906019，20976107，20806021，21076060）的资助下取得的。本书的出版得到了河北科技大学学术著作出版基金的资助，在此一并表示衷心的感谢。

催化剂评价与表征内容丰富，知识更新快，本书在编写时力求注意科学性、前沿性和创新性，但由于编著者水平和时间有限，疏漏之处在所难免，恳请读者和同行批评指正。

赵地顺
2011年2月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.4 机械强度	55
1.1 催化剂	1	3.4.1 压缩与拉伸强度	55
1.1.1 催化剂的定义	1	3.4.2 横向断裂强度	56
1.1.2 催化剂的组成	2	3.4.3 抗压碎强度	56
1.2 催化反应	3	3.4.4 冲击强度	57
1.2.1 均相催化	3	3.4.5 抗机械磨损和磨耗性能	57
1.2.2 多相催化	3	3.5 离子液体催化剂的结构表征	58
1.2.3 生物催化	3	3.5.1 离子液体的熔点	58
1.2.4 催化反应热力学和动力学	3	3.5.2 离子液体的密度和黏度	59
1.3 催化剂评价指标和表征方法	5	3.5.3 离子液体的酸碱性	59
1.3.1 催化剂评价指标	5	3.5.4 离子液体的导电性和电化学窗口	60
1.3.2 催化剂表征方法	7	3.5.5 离子液体的热稳定性和化学稳定性	60
参考文献	8	3.5.6 离子液体的结构测定	61
第 2 章 催化剂评价	9	3.6 催化剂表征技术简介	61
2.1 催化剂活性和选择性评价	9	3.6.1 显微分析法	61
2.1.1 催化剂活性和选择性	9	3.6.2 热分析技术	64
2.1.2 催化剂评价装置	12	3.6.3 程序升温分析技术	65
2.1.3 催化剂的活性和选择性评价实例	13	3.6.4 X 射线衍射分析法	66
2.2 催化剂稳定性和寿命评价	26	3.6.5 电子能谱技术	66
2.2.1 催化剂稳定性和寿命	26	3.6.6 分子光谱法	67
2.2.2 催化剂稳定性评价实例	29	3.6.7 共振谱技术	69
参考文献	37	3.6.8 原位技术	70
第 3 章 催化剂结构与性能表征	40	参考文献	72
3.1 催化剂密度	40	第 4 章 热分析技术	74
3.1.1 表观堆积密度	40	4.1 热分析技术简介	74
3.1.2 表观颗粒密度	41	4.1.1 热分析技术的概念	74
3.1.3 真密度	41	4.1.2 热分析技术的发展	74
3.2 催化剂颗粒分析	42	4.1.3 热分析技术的分类	74
3.2.1 颗粒尺寸	42	4.2 几种常见的热分析技术	75
3.2.2 平均粒径、粒径分布	42	4.2.1 差热分析法 (DTA)	75
3.2.3 粒度分析注意事项	43	4.2.2 差示扫描量热法 (DSC)	76
3.2.4 粒度分析方法	44	4.2.3 热重法 (TG)	78
3.3 孔结构	44	4.3 热分析联用技术	79
3.3.1 吸附平衡等温线	44	4.3.1 热分析与质谱联用	80
3.3.2 比表面测试表征	45	4.3.2 热分析与傅里叶红外光谱联用	80
3.3.3 孔结构表征	46	4.3.3 热分析与气相色谱联用	80
3.3.4 介孔分子筛孔结构表征	48	4.3.4 热分析技术之间联用	80
3.3.5 分子筛吸附技术应用	49	4.4 热分析在催化研究中的应用	81
3.3.6 物理吸附仪器简介	54		

4.4.1	催化剂制备条件的选择	81	6.3.5	残余应力的测定	136
4.4.2	催化剂组成的确定	84	6.3.6	小角 X 射线散射 (SAXS)	137
4.4.3	活性组分单层分散阈值的确定	85	6.3.7	薄膜试样的测定	138
4.4.4	研究活性金属离子的配位状态及其分布	87	6.3.8	高、低温原位分析	139
4.4.5	研究活性组分与载体的相互作用	88	6.3.9	X 射线吸收精细结构谱分析	139
4.4.6	固体催化剂表面酸碱性表征	88	6.3.10	Rietveld 方法衍射峰形拟合	139
4.4.7	离子液体的热稳定性表征	89	6.4	X 射线衍射技术在催化剂研究中的应用	140
	参考文献	91	6.4.1	在沸石分子筛催化剂研究中的应用	140
第 5 章	化学吸附与程序升温技术	93	6.4.2	在介孔材料研究中的应用	143
5.1	化学吸附技术	93	6.4.3	在负载型/复合型催化剂研究中的应用	146
5.1.1	化学吸附的基本原理	94	6.4.4	在非晶态合金催化剂研究中的应用	151
5.1.2	化学吸附的特点及其在催化研究中的应用	97	6.4.5	在插层组装结构催化剂研究中的应用	151
5.1.3	吸附热的研究在催化研究中的应用	98	6.4.6	晶粒尺寸及微观应力的实验及计算	154
5.1.4	吸附速度与吸附活化能在催化研究中的应用	99		参考文献	156
5.1.5	化学吸附法测定催化剂表面“活性基团”原子数的方法	99	第 7 章	电子显微技术与 X 射线能谱技术	159
5.1.6	应用化学吸附进行研究中的几个问题	100	7.1	电子显微镜概述	159
5.1.7	化学吸附研究方法的展望	100	7.2	扫描电子显微镜	159
5.2	程序升温分析技术	100	7.2.1	扫描电子显微镜的工作原理	159
5.2.1	程序升温脱附 (TPD)	101	7.2.2	扫描电子显微镜的构造与特点	159
5.2.2	程序升温还原 (TPR)	105	7.2.3	扫描电子显微镜的操作程序	161
5.2.3	程序升温氧化 (TPO)	107	7.2.4	扫描电子显微镜在催化剂研究领域的应用	162
5.2.4	程序升温硫化 (TPS)	107	7.3	透射电子显微镜 (TEM)	169
5.2.5	程序升温表面反应 (TPSR)	108	7.3.1	透射电子显微镜的工作原理	169
5.2.6	程序升温技术在其他方面的应用	109	7.3.2	透射电子显微镜的构造与特点	171
5.3	结语	110	7.3.3	透射电子显微镜的操作程序	171
5.4	程序升温图谱应用	110	7.3.4	透射电子显微镜在催化剂研究中的应用	172
	参考文献	121	7.4	其他电子显微技术及其在催化剂研究中的应用	177
第 6 章	X 射线衍射技术	124	7.4.1	分析电子显微镜 (AEM)	177
6.1	晶体学基础	124	7.4.2	扫描透射电子显微镜 (STEM)	180
6.2	晶体的 X 射线衍射基础	126	7.4.3	扫描探针显微镜 (SPM)	180
6.2.1	X 射线衍射方向	126		参考文献	181
6.2.2	粉末法的 X 射线衍射强度	128	第 8 章	光谱技术	183
6.2.3	多晶 X 射线衍射	129	8.1	红外光谱技术	183
6.3	多晶 X 射线衍射技术	131	8.1.1	红外光谱的基本原理	183
6.3.1	定性相分析	131	8.1.2	红外光谱仪	185
6.3.2	定量相分析	132			
6.3.3	晶粒尺寸和微观应力的计算	134			
6.3.4	结晶度的测定	135			

8.1.3 红外光谱在催化剂表征的应用	185	表面酸性	249
8.2 紫外光谱技术	194	10.4.2 采用吸附剂研究催化剂表面酸性	250
8.2.1 概述	194	10.5 固体高分辨 NMR 技术在多相催化反应研究中的应用	253
8.2.2 紫外漫反射光谱工作原理	195	10.5.1 固体高分辨 NMR 技术在多相催化反应研究中的应用	253
8.2.3 仪器	195	10.5.2 催化反应过程中催化剂结构变化的研究	253
8.2.4 标准物的选择	196	10.5.3 研究分子筛晶体孔道中吸附有机物的化学状态	254
8.2.5 样品的处理	196	10.5.4 确认活性中心	255
8.2.6 影响漫反射光谱的因素	197	10.6 超极化 ¹²⁹ Xe 核磁共振技术及其在多孔催化材料表征中的应用	255
8.2.7 在催化剂表征中的应用	197	10.6.1 孔结构研究	256
8.2.8 小结	202	10.6.2 探测多孔材料中客体物种的分布	257
8.3 拉曼光谱技术	202	10.6.3 吸附与扩散行为的研究	258
8.3.1 拉曼散射的经典理论	202	10.6.4 原位反应过程的检测	258
8.3.2 拉曼散射的量子理论	203	10.7 固体高分辨 NMR 技术研究催化剂失活	258
8.3.3 激光拉曼光谱仪	203	10.7.1 ¹³ C MAS NMR 研究分子筛结炭	258
8.3.4 新拉曼光谱技术在催化研究中的应用	204	10.7.2 ²⁹ Si 和 ²⁷ Al MAS NMR 研究分子筛结炭	259
参考文献	216	10.7.3 ¹ H MAS NMR 研究分子筛结炭	260
第 9 章 电子能谱技术	219	10.8 原位固体高分辨 NMR 技术	261
9.1 电子能谱的基本原理	219	10.9 结束语	262
9.2 X 射线光电子能谱 (XPS)	221	参考文献	262
9.2.1 谱图特征	221	第 11 章 电子顺磁共振技术	264
9.2.2 XPS 谱图分析技术	222	11.1 电子顺磁共振原理	264
9.2.3 XPS 在催化研究中的应用	225	11.2 EPR 在催化研究中的应用	265
9.3 紫外光电子能谱 (UPS)	230	11.2.1 吸附物种的确定	266
9.3.1 谱图特征	230	11.2.2 表面活性中心的表征	267
9.3.2 振动精细结构	231	11.2.3 金属氧化物载体 Tammann 温度的测定	269
9.3.3 自旋-轨道偶合	232	11.2.4 催化剂中金属离子间的电子传递	270
9.3.4 自旋-自旋偶合	233	11.2.5 催化活性中心中毒研究	270
9.3.5 UPS 在催化研究中的应用	234	11.2.6 表面顺磁物种的动态性质	271
9.4 俄歇电子能谱 (AES)	234	11.2.7 催化反应动力学研究	271
9.4.1 俄歇过程和俄歇电子能量	235	11.3 原位 EPR 技术	272
9.4.2 俄歇谱图	235	11.4 结语	274
9.4.3 化学效应	236	参考文献	274
9.4.4 俄歇电子能谱的应用	237	第 12 章 计算机模拟技术	276
参考文献	240		
第 10 章 固体核磁共振技术	242		
10.1 核磁共振技术	242		
10.2 固体高分辨核磁共振技术	242		
10.3 固体高分辨 NMR 技术在多相催化研究中的应用	245		
10.3.1 ²⁹ Si MAS NMR 研究	245		
10.3.2 ²⁷ Al MAS NMR 研究	246		
10.3.3 其他核研究	247		
10.4 固体高分辨 NMR 在催化剂酸性表征中的应用	249		
10.4.1 ¹ H MAS NMR 研究催化剂			

12.1	催化剂理论研究计算方法	276	12.3	催化机理计算	300
12.1.1	量子力学法	276	12.3.1	催化机理计算实例 1	300
12.1.2	分子力学方法	281	12.3.2	催化机理计算实例 2	302
12.1.3	分子动力学模拟	282	12.4	催化剂设计计算	305
12.1.4	Monte Carlo 模拟方法	283	12.4.1	传统的催化剂设计方法	305
12.1.5	量子力学/分子力学组合方法	284	12.4.2	反应工程与催化剂的设计	306
12.2	催化剂模型研究	286	12.4.3	专家系统设计	306
12.2.1	有机小分子催化模型	286	12.4.4	人工神经网络设计	307
12.2.2	气-固相吸附催化模型	289	12.4.5	计算机分子水平设计	307
12.2.3	团簇催化模型	292	12.4.6	催化剂设计考虑的因素	308
12.2.4	层状催化模型	294	12.4.7	催化剂设计实例	308
12.2.5	配合物催化模型	297	参考文献		312

第 1 章 绪 论

1.1 催化剂

1.1.1 催化剂的定义^[1~3]

化学反应是原料化学键断裂和产物分子化学键形成的过程，其实现一般需要一定的活化能，活化能越大，反应越难进行。有些反应由于活化能较大或过小，以致反应速率极慢或极快，实用意义较差。因而改变反应活化能，提高或降低热力学上可行化学反应速率具有重要意义。

提高化学反应速率可以采用加热的方法，随着温度的升高，分子运动速率加快，化学键断裂和形成速率增加，反应进程加快，反应速率提高。但是此法耗能高且难以保证化学选择性。而利用催化剂来提高反应速率同时实现反应选择性成为现代工业生产最经济有效的一种手段。在化学工业生产中催化过程占全部化学过程的 80% 以上，而且当前人们对生活质量和环境问题日益重视，许多现代的低成本且节能的环境技术都同催化技术相关。因此催化剂和催化作用的研究发展对能源和环境的可持续发展具有非常重要的作用。

催化剂 (catalyst) 又叫触媒，德国化学家 W. Ostwald 于 20 世纪初曾最早定义“催化剂是一种可以改变一个化学反应速率，而不存在于产物中的物质”。在这种表述中改变二字意味着催化剂两方面作用：加速和抑制，即催化剂有正、负两类之分。

国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 于 20 世纪 70 年代曾对催化作用公布了一个定义，“催化作用是一种化学作用，是靠用量极少而本身又不被消耗的一种称为催化剂的外加物质来加速化学反应的现象”。进一步又提出解释，催化剂的作用是能使反应按新的途径进行，这种新途径往往包括一系列的基元反应，而催化剂是其中第一步的反应物，也是最后一步的产物。可见催化剂并非不参与反应，只不过经过一条化学循环的途径后又恢复原来的组成。但实际上催化剂在反应体系中的含量并非必定是“少量的”。

现代对催化剂的定义是：催化剂是一种能够改变一个化学反应的速率，却不改变化学反应热力学平衡位置，本身在化学反应中不被明显地消耗的化学物质。能使化学反应速率加快的催化剂，叫做正催化剂；使化学反应速率减慢的催化剂，叫做负催化剂。一般如不特别说明，都是指正催化剂。

催化剂一般具有如下特点：大多数催化剂都只能加速某一种化学反应，或者某一类化学反应，而不能被用来加速所有的化学反应；催化剂并不会在化学反应中被消耗掉；不管是反应前还是反应后，它们都能够从反应物中被分离出来；催化反应一般都是多步反应，从反应物到产物都经过多种中间产物，催化剂参与了中间产物的形成，但最终并不进入产物，所以催化剂在反应终了时并不消耗或不显示在产物中；不过，它们有可能会在反应的某一个阶段中被消耗，然后在整个反应结束之前又重新产生。

催化剂对化学反应速率的影响非常大，有的催化剂可以使化学反应速率加快到几百万倍以上。例如，酯和多糖的水解，常用无机酸作正催化剂，如二氧化硫氧化为三氧化硫，常用五氧化二钒作正催化剂，这种催化剂是固体，反应物为气体，形成多相的催化作用。而在食用油脂里加入 0.01%~0.02% 没食子酸正丙酯，就可以有效地防止油脂腐败，这里没食子

2 催化剂评价与表征

酸正丙酯就是一种负催化剂（也叫做缓化剂或抑制剂）。

催化剂在化学催化中根据催化机理可分为氧化还原型催化剂和酸碱型催化剂；按反应类型可分为加氢-脱氢、氧化、水合-脱水、异构、羰化、烷基化、聚合、裂解等类型的催化剂，这种分类法虽然涉及化学键变化的化学实质，但未涉及催化作用的本质，目前，对催化剂作用机理还没有完全弄清楚。在大多数情况下，人们认为催化剂本身和反应物一起参加了化学反应，改变了反应所需要的活化能。有些催化反应是由于形成了很容易分解的“中间产物”，分解时催化剂恢复了原来的化学组成，原反应物就变成了生成物。有些催化反应是由于吸附作用，吸附作用仅能在催化剂表面最活泼的区域（活性中心）进行。活性中心的区域越大或越多，催化剂的活性就越强。

1.1.2 催化剂的组成^[4~6]

催化剂可由单一组分组成，如某些金属，Ni, Pt, Pd, …；某些盐，ZnCl₂, CuCl₂ …；某些氧化物，ZnO, Al₂O₃, …。催化剂也可由多组分组成，如 CuO-Cr₂O₃, Fe₂O₃-TiO₂ 等。一般而言，工业上用的催化剂往往不是单一的物质，而是由多种单质或化合物组成的混合物，因此常把催化剂分成主体和载体两部分，主体由主催化剂、共催化剂和助催化剂构成。

(1) 主催化剂 主催化剂是起催化作用的根本性物质，没有它就不存在催化作用。例如合成氨的催化剂是由金属铁、Al₂O₃ 和 K₂O 组合而成的多组分混合物，其中，无论有无 Al₂O₃ 和 K₂O，金属铁总是有催化活性的，只是催化活性的大小和寿命的长短不同而已。但是，如果催化剂中没有铁，则根本没有催化活性。因此，铁在合成氨催化剂中是主催化剂。

主催化剂也是催化剂中产生活性的主要部分，一般来说，只有催化剂的局部位置才产生活性，它称作活性中心或活性部位（active site）。固体催化剂的表面是不均匀的，表面各处的物理、化学性质不尽一致，即使以纯金属作催化剂情况下，处在不同部位的原子也有不同的催化性能，如在缺陷处、棱上及角上的原子都不同于处在面上的原子，以及不同晶面的原子催化能力也不同，以上现象称为催化剂的非均匀性。

活性中心可以是原子、原子团、离子、离子缺位等，形式多种多样。在反应中活性中心的数目和结构往往发生变化。验明活性中心的化学本性是一个困难的，但却是重要的研究课题。

(2) 共催化剂 如果在某一反应的催化剂中，含有两种单独存在时都具有催化活性的物质，但各自的催化活性大小不同，则活性大的为主催化剂，活性小的为共催化剂，并且由于二者的组合使用导致催化活性大大提高。例如，在脱氢催化剂 Cr₂O₃-Al₂O₃ 中，单独使用的 Cr₂O₃ 就有较好的活性，而单独的 Al₂O₃ 活性则很小，如将二者复合使用时其催化活性明显高于单一催化剂，因此，Al₂O₃ 可称为共催化剂。有时也有两种物质单独存在时各自的催化活性都很小，难分主次的情形，但二者组合起来却可制出活性很高的催化剂，此时则彼此互为共催化剂。

(3) 助催化剂 助催化剂本身催化活性极低或并无催化活性，但只要在催化剂中添加少量的助催化剂，与活性组分产生某种作用，就能提高主催化剂的活性、选择性以及改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能。例如合成氨的铁催化剂中，除铁以外的 Al₂O₃ 和 K₂O 就是助催化剂。

(4) 载体 载体是固体催化剂特有的组分，主要是作为沉积催化剂的骨架。很多物质虽然具有明显的催化活性，但难以制成高分散的状态，或者即使能制成细分散的微粒，但在高

温条件下也难以保持大的比表面积，因而仍不能满足工业催化剂的基本要求。人们最初使用载体的目的是为了增加催化活性物质的比表面积。人们认为载体是只对活性组分起承载作用的物质，本身没有或有极少活性。但是后来发现载体的作用是复杂的，它并非是惰性物质。在大部分情况下，载体与活性组分间存在着相互作用，有时甚至是强相互作用，在这种作用的影响下，活性组分的性能有较大变化。有时载体对反应物也有直接的化学作用。

1.2 催化反应^[7~12]

催化反应通常可以划分为生物催化和非生物催化两大领域，生物催化 (biocatalysis) 是指主要用酶或有机体 (细胞、细胞器等) 作为催化剂进行化学转化的过程，又称生物转化 (biotransformation)。而非生物催化通常称为化学催化，按照催化体系的形态，化学催化可分为均相催化和多相催化两类。

1.2.1 均相催化

均相催化包括气相均相催化 (如用 NO 催化 SO₂ 氧化为 SO₃) 和液相均相催化 (如用酸碱催化醇与酸的酯化反应)，其中以液相催化反应为多。均相催化活性高、选择性好，但催化剂与产物分离难。均相催化剂是以分子或离子水平独立起作用的，可分为包括 Lewis 酸、碱在内的酸、碱催化剂；可溶性过渡金属化合物 (盐类和配合物) 催化剂；以及如 I₂、NO 之类的少数非金属分子催化剂等几种催化剂类型。

1.2.2 多相催化

多相催化分为气-液相催化 (如环己烷氧化制环己酮)，气-固相催化 (如苯加氢制环己烷)，液-液相催化 (如 [Bmim] [BF₄] 离子液体催化汽油柴油中含硫化合物氧化脱硫)，液-固相催化 (如银催化过氧化氢溶液的分解)，气-液-固相催化 (如钯催化硝基苯加氢制苯胺) 等，其中以气-固相催化体系最常见。均相催化体系不存在相界面，而多相催化体系都存在一个或多个相界面，其催化反应是在相界面上进行的。多相催化的催化剂易与产物分离，可实现大规模生产和连续生产，但一般在高温高压下进行，能耗高，活性和选择性较低。

1.2.3 生物催化

生物催化中常用的有机体主要是微生物和酶，其本质是利用微生物细胞内的酶催化非天然有机化合物的生物转化，又称微生物转化 (microbial biotransformation)。酶催化具有反应条件温和、活性高、专一性好和能耗低等特点，但是酶本身成胶体，均匀分散在溶液中，难与产物分离，需固定化。由于酶催化反应的反应物是从酶表面上积聚开始反应的，因此酶催化反应同时具有多相和均相的特征。

1.2.4 催化反应热力学和动力学

催化剂是提高化学反应速率和控制反应方向最有效的办法。在工业中有用的化学反应，首先是反应能否进行，并能进行到什么程度，其次是反应进行得多快，需多长时间能达到平衡状态。前者属于化学热力学范围，后者则是化学动力学要回答的问题。从实用角度看就是反应的产率和速度。一个工业上有价值的化学反应必须同时具备有利的产率和速度。

催化反应与普通化学反应相类似，都受反应物转化为产物过程中的能量变化所控制，而热力学是描述物理和化学过程中能量变化的规律，著名的热力学第一定律和热力学第二定律正是对该规律的解释。将焓的概念引入热力学第一定律，阐明了能量在物质间的转化形式，即一个体系从初始态到终态，其能量的转化具有相应的当量关系，但是有关变化的方向性和

4 催化剂评价与表征

反应进行的程度(限度)则不能单凭热力学第一定律进行回答。经过人们长期的探索,终于找到一个物理量——熵,利用它的变化来描述反应的方向性和限度问题,这就是热力学第二定律,即在隔离或绝热条件下,系统进行自发过程的方向总是熵值增大的方向,直到熵值达到最大值,此时系统达到平衡状态。而在封闭系统中要判断反应能否自发进行,则需要依据吉布斯自由能变化。

反应动力学是研究化学反应速率的科学,研究诸多因素对反应速率的影响,推断反应机理,探索反应物转化为产物的历程。对于一般的化学反应,例如单分子反应速率可通过阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程表示,对于有催化剂参加的催化反应,反应催化剂和反应物影响反应速率的经验规则并不多,但对于常见的均相催化反应,例如酸碱催化剂催化反应,曾得出布朗斯特(Brønsted)法则。化学反应在催化剂作用下得以加速的原因是由于催化剂参与了反应,并且在反应生成产物的最后阶段催化剂并未消失,而是重复还原,所以便有了中间化合物学说。现在,无论是均相催化、多相催化还是酶催化,都与中间化合物学说相吻合,所以在催化反应的过程中总包括一个由催化剂和反应物生成中间化合物的步骤。多相催化动力学包括物理(吸附、扩散)和化学(表面化学反应)多个步骤,每一步骤都有它们各自的历程和动力学规律,所以研究一个多相催化过程的动力学,既涉及固体表面的反应动力学问题,也涉及吸附和扩散动力学问题,还涉及产物被吸附、双分子吸附反应问题等,因本书宗旨和篇幅所限,这里对催化反应动力学和热力学不做深入探讨,读者可参阅其他专著。

对于化学反应的热力学和动力学来讲,催化剂不能改变反应热力学性质,改变的是反应动力学性质,即表现为下面两个方面。

① 催化剂只能催化热力学上允许进行的反应,不能催化热力学上不可行的反应。热力学第二定律指出,凡是自发的过程都是不可逆的,而一切不可逆过程都可以归结为热转换为功的不可逆性。用 Gibbs 自由能判断等温化学变化来解释热力学第二定律即为, $\Delta_r G_m < 0$, 反应正向进行; $\Delta_r G_m = 0$, 反应可逆并且处于平衡状态; $\Delta_r G_m > 0$, 反应不能正向进行。当 $\Delta_r G_m \geq 0$ 时,无论采用何种催化剂均不能使反应正向进行。因此开发一种新化学反应的催化剂时,首先要对化学反应体系进行热力学分析,判断该反应是否热力学上可行。如果不可行,可以通过改变其中的反应原料等来实现催化反应,切不可直接进行催化反应。

② 催化剂只能加快或者减缓反应速率,使之趋于平衡,而不能改变平衡时反应物和产物的浓度,即反应平衡常数。

平衡常数与反应方向

$$(dG)_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-1)$$

$$\text{可转化成} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{T,p} = \sum \gamma_i \mu_i \quad (1-2)$$

$$\text{或} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right) = 0 \quad \text{即} \sum \gamma_i \mu_i = 0 \quad \text{和} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \right) > 0$$

引用活度系数 \bar{a}_i 后, $\prod (\bar{a}_i)^{\nu_i} = K$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum \gamma_i G_i^\ominus = -RT \ln K \quad (1-3)$$

反应平衡判据还是 $(\Delta G)_{T,p} \leq 0$, 并决定反应方向。 ΔG^\ominus 一般不等于零, ΔG^\ominus 大于零时,在不同产物与反应物浓度下, ΔG 仍可 < 0 , 而使反应得以进行。

不同类型反应的平衡常数 K 如下。

a. 气相反应:

$$K_f = \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\ominus} \right)^{v_i} \quad (1-4)$$

$$\text{若 } f_i^\ominus = 100\text{kPa}$$

$$K_f = \left(\frac{p}{100} \right)^{\sum v_i} \prod \hat{\phi}_i^{v_i} \prod \frac{v_i}{y_i} = \left(\frac{p}{100} \right)^{\sum v_i} K_\phi K_y \quad (1-5)$$

如果压力和逸度均以 atm 为单位 (1atm=101325Pa),

$$K_f = p^{\sum v_i} K_\phi K_y \quad (1-6)$$

b. 液体或固体混合物中的反应:

$$K_a = \prod a_i^{v_i} = \prod \gamma_i^{v_i} \prod X_i^{v_i} = K_r K_x \quad (1-7)$$

c. 溶液中溶质间的反应:

$$K_a = \prod \hat{a}_B^{v_B} = \prod \gamma_B^{v_B} \prod X_B^{v_B} \quad (1-8)$$

$$K_a = \prod \gamma_B'^{v_B} \prod m_B^{v_B} = K_r K_m \quad (1-9)$$

$$K_a = \prod \gamma_B''^{v_B} \prod c_B^{v_B} = K_r K_c \quad (1-10)$$

注意活度系数有所不同, 也注意 K_r , K_m , K_c 不仅决定温度, 也和压力有关, 但习惯上仍称为平衡常数。

不同的化学平衡体系, 其平衡常数不一样, 但是平衡常数与各相原料和产物相关, 与催化剂无关, 因而催化剂并不能改变反应的平衡点。对于可逆反应来说, 催化剂往往能同时催化正向反应和逆向反应, 例如脱氢反应催化剂也是加氢反应的催化剂等。

1.3 催化剂评价指标和表征方法

1.3.1 催化剂评价指标^[13~15]

催化剂的基本功能有活性、选择性和稳定性。一个优良理想催化剂最好能同时具有以上三个功能, 但是实际中很难找到如此兼顾的催化剂, 催化剂功能相对重要性顺序为: 选择性 > 稳定性 > 活性。

(1) 催化剂对反应具有选择性 正催化剂之所以能够加速反应, 是由于它为反应物分子提供了较易进行的反应途径, 降低了反应的活化能, 增加了反应活性, 使反应得以顺利进行。催化剂参与了反应过程, 部分或者全部参与了反应物的转化、反应中间体和产物形成, 因而催化剂对反应具有较高的选择性。当反应有多种选择性时, 催化剂对各个方向的活化能影响也不尽相同, 从而导致某一种主要反应得到加速, 而其他反应则被抑制, 这就是催化剂的专一性。利用催化剂的选择性和专一性, 可以选择不同的催化剂和改变反应参数, 可以从相同的反应物得到不同的或者不同比例的反应产物。

例如, 三乙烯二胺和哌嗪的合成过程。在不同的催化剂和工艺参数下, 所得的产物含量不同; 在不同的反应原料下, 需要不同的催化剂作用得到相同目标产物, 分别如图 1-1 和图 1-2 所示。

(2) 催化剂的稳定性 虽然催化剂定义是催化剂并不会在化学反应中被消耗掉, 反应前后催化剂仍然维持原来的化学状态, 且能继续起到催化作用。但是实际上它并不能无限期地使用, 因为它在一定温度、压力和化学反应作用下, 催化剂会发生一系列的物理和化学变化, 如催化剂破碎、晶格形变、孔结构和比表面积变化、活性组分流失、活性位被覆盖以及反应产物在表面上结焦、积炭等。因而催化剂在使用过程中, 效率会逐渐下降, 影响催化过

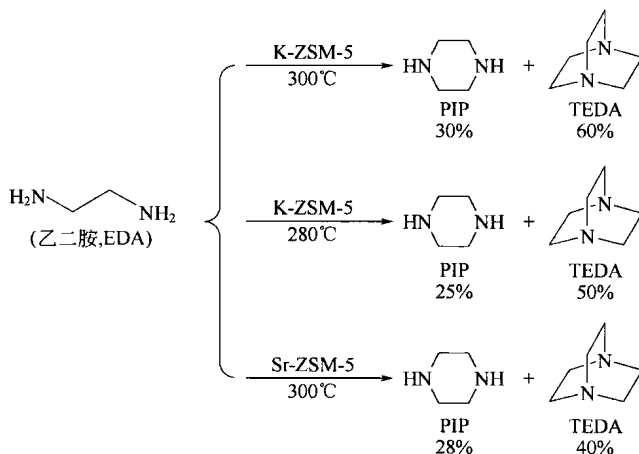


图 1-1 乙二胺催化合成哌嗪和三乙烯二胺

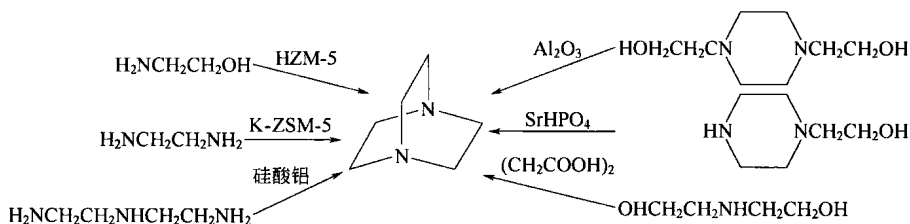


图 1-2 三乙烯二胺的催化合成路线

程的进行。例如因催化剂活性或催化剂选择性下降，以及因催化剂粉碎而引起床层压力增加等，均导致生产过程的经济效益降低，甚至无法正常运行。

引起催化剂效率衰减而缩短其寿命的原因很多，主要有：原料中杂质的毒化作用；高温时的热作用使催化剂中活性组分的晶粒增大，从而导致比表面积减小，或者引起催化剂变质；反应原料中的尘埃或反应过程中生成的碳沉积物覆盖了催化剂表面；催化剂中的有效成分在反应过程中流失；强烈的热冲击或压力起伏使催化剂颗粒破碎；反应物流体的冲刷使催化剂粉化吹失等。在化工生产中，不仅要考虑催化剂的费用，而且要考虑因更换催化剂停工所带来的损失，对于上述影响寿命的因素甚为敏感的催化剂，还要考虑其使用方法，为此常常需要增加工业装备的投资，保证免遭意外事故。有些催化剂中毒后可以再生，但多次再生后，出现了不可恢复的变化，致使催化过程的效率低于规定的指标，寿命遂即终止。

酶是生物催化剂，因而它既有与一般催化剂相同的性质，也有与一般催化剂不同的特点。酶与一般的催化剂相比最突出的是它的高效性和专一性。许多中毒性疾病，如有机磷中毒、氰化物中毒、重金属的中毒等，都是由于某些酶的活性被抑制所引起的。

(3) 催化剂的活性 活性高低表示催化剂对反应加速作用的强度。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 又称转换速率，是指反应在给定温度、压力、反应物比率，以及一定的反应度下在单位时间内，单位活性中心上发生反应的次数，以 V_i 表示。虽然这个表示活性的方法很科学，但测定起来却不容易。由于我们对许多催化剂活性中心的结构常常不完全了解或不了解，因此不能直接计算其活性中心数。 V_i 大体上只能是催化剂活性的平均值，因为暴露在表面上的原子中，也只是一部分具有活性，因此其平均值是相当于较低水准的真实活性。因此转换频率多用于理论方面的研究。

② 反应速率 反应速率表示反应的快慢,不同场合使用不同速率表示法。用反应速率比较催化剂的活性时,应保证反应进行时的温度、压力和原料组成等条件相同。

工业上常用时空收率表示催化剂的活性,其定义是每小时、每升催化剂所得产物量,它是一段时间内速率的平均值。虽然这种表示活性的方法不准确,但较实用。

③ 速率常数 用速率常数比较活性时,要求温度相同。在不同催化剂上反应,仅当反应的速率方程有相同的形式时,用速率常数比较活性大小才有意义。

④ 转化率 这也是常用的比较催化剂活性的参量,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。若为零级反应,由于转化率与反应物浓度无关,则不要求原料气浓度相同。

⑤ 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现活化能作比较。

⑥ 达到某一转化率所需的最低反应温度 最低反应温度高,表明催化剂的活性低,反之亦然。

总之,催化过程只有在较好地解决了催化剂本身的稳定性、活性、选择性以及采用合理的工艺条件的基础上,才能取得满意的经济效益。

1.3.2 催化剂表征方法^[2~4,16]

催化是一门综合性很强的学科,催化剂及催化反应研究涉及有机化学、无机化学、物理化学、生物化学、表面科学、测试技术、物理学、材料科学、化学工艺和化学工程等多门学科,它们彼此相互交叉、相互渗透、相互补充和相互促进,催化研究凭借其他学科的进步与发展,不断地将新理论、新技术移植到本学科领域,不断完善和发展本学科,这也是催化学科的主要特点。只有将各学科充分融合利用,才能将催化剂和催化作用过程和机理研究透彻,才能更好地设计和改进催化剂,从而提高催化剂的各项性能。

通常我们可以从化学反应机理、反应动力学、催化剂的评价和表征、催化体系的动态分析四个方面获得催化过程和催化剂作用的本质,其中对催化反应机理的研究最早用纯化学方法,在反应进程中从收集的产物中,分离和检测出含某种官能团的产物来推断反应机理,随着化学的发展,利用同位素的方法来进行推断。近来这些方法和色谱-质谱、傅里叶变换红外等多机联用,采用计算机处理数据能够测定动力学数据、吸附态的转化以及吸附中间态的结构,从而进一步了解反应物的化学路径。在动力学研究方面,目前采用色谱法、无梯度反应器等研究动力学已经非常普遍。

对催化剂进行表征具有很重要的意义,一方面,催化剂的表征可以验证其符合所给定的规格;另一方面,催化剂的表征是任何一种重要催化反应研究不可缺少的部分。表征催化剂可提供给人们三种不同的但又互相联系的信息,即化学组成和结构、催化剂纹理和机械性质,以及催化活性。化学组成和化学结构包括:元素组成,可能呈现单个相的组成、结构和含量,表面的组成,可能呈现的表面功能基的性质和含量。催化剂的纹理是指它的几何结构和形貌,包括最粗的宏观尺度和最细的微观尺度。例如,研究单个催化剂颗粒(如单个小粒)的大小和形状、孔结构、总表面积、物相间相互排列的方式。力学性质是指一个催化剂能在工业中应用必须具备的性质,如抗磨损性、机械强度和抗热冲击性。表征一个催化剂的活性是指在给定条件下,定量地测量一个催化剂促进某个化学反应的能力。其本质是说明某个量,如单位数量催化剂上反应速率或与反应速率有关的其个量,说明活性时必须包括产物的选择性,同时要考虑到许多催化反应并不仅仅生成某一种分子产物。

用来表征催化剂的方法日新月异。例如研究固体催化剂物理、物理化学性质和表面物理化学性质的方法，几乎包括物理学中所有研究固体性质的方法。20世纪60年代特别是70年代以来，利用现代科学技术的成就，应用近代物理方法，如X射线衍射技术、色谱技术、热分析技术、电子显微镜、紫外光谱、红外光谱、电子能谱、电子顺磁共振、核磁共振；与经典的测试技术，如宏观物性测定、物理吸附、化学吸附等结合起来，使催化剂研究、开发的实验方法更趋全面和深入，应用催化科学已经确定的理论、规律、观念、概念，并借鉴现代的研究手段，使催化科学的研究从基本上是一门技艺逐渐发展成为一门科学，并逐步向着原子-分子的微观层次发展，逐步实现从分子水平上进行新型催化剂的开发。应该指出的是，借用计算机技术，将计算机模拟技术引入催化剂的设计和研究，已成为现代催化剂开发的发展方向之一。

目前，我们已经拥有很多能够评价、表征催化剂和催化作用的方法，有的给出宏观层次信息，有的给出微观层次信息。同时人们还在不断地探索将物理-化学新效应、新现象用于催化剂和催化过程的研究和表征，力求更精确地测定活性位的结构、数量，并向原子-分子层次发展，力求从时间-空间两个方面提高对催化剂表面所发生过程的分辨能力。催化剂的表征和评价所包含的范围极广，所以可以应用的方法也需要借助于范围更广的科学技术。

催化体系的动态分析是在工作条件下追踪反应物和催化剂的相互作用，观察催化过程的微观步骤，以及掌握过程中间状态结构上的和化学上的信息。自20世纪70年代以来，一系列分光光度分析法在固体催化剂的表面研究中获得应用，使对催化剂的表征从初期对体相特征，大踏步地进入了表面对表面特征的表征，为在动态条件下研究催化作用提供了更有力的工具。

参 考 文 献

- [1] Hagen J. *Industrial Catalysis; A Practical Approach*. New York: Wiley-VCH, 2006.
- [2] 王桂茹. 催化剂与催化作用. 第3版. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- [3] 李荣生. 催化作用基础. 北京: 科学出版社, 1990.
- [4] 尹元根. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [5] Prunier M L. *Catalysis of Organic Reaction*. Boca Raton: CRC press, 2008.
- [6] 贺泓, 李俊华, 何洪, 上官文峰, 胡春. 环境催化-原理及应用. 北京: 科学出版社, 2008.
- [7] Richardson J T. *Principles of Catalyst Development*. New York: Pledum press, 1989.
- [8] Satterfield C N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. New York: McGraw-Hill Inc, 1980.
- [9] Pearce R, Patterson W R. *Catalysis and Chemical Processes*. Glasgow: Blackle & Son Ltd Leonard Hill, 1981.
- [10] 吴越. 催化化学. 北京: 科学出版社, 1998.
- [11] 黄仲涛, 耿建铭. 工业催化. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [12] 吴越. 应用催化基础. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [13] 孙锦宜. 工业催化剂的失活与再生. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [14] 赵地顺. 精细有机合成原理及应用. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [15] 许越. 催化剂设计与制备工艺. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [16] 王幸宜. 催化剂表征. 上海: 华东理工大学出版社, 2008.

第2章 催化剂评价

催化剂的活性、选择性和稳定性是衡量催化剂的最直观和最有实际意义的参数，是催化剂性能评价的三个重要指标。

2.1 催化剂活性和选择性评价

催化剂活性和选择性评价是研发或生产过程中样品测试的基础方法。催化剂的活性评价可分为定性评价和定量评价。定性评价主要是了解催化剂在某个参数方面的大致情况，如参数的基本趋势或参数值的大概范围，它是一种粗略的评价方法；定量评价则以知道某个参数的准确值以及精度的高低为目的，这种情况往往对评价方法有较高要求。此外，催化剂的评价方法还可以从样品的来源划分，如分为工业样品评价法以及实验室样品评价法。工业样品来源于生产商、经销商或工厂，它们常以预测工业使用效果或者评比几种工业样品使用差异为目的；实验室样品评价则往往以研发符合工艺要求的、更优、更好的催化剂为目的。由此可见，各种评价方法的侧重点不同，目的也不一样，无论选择哪种评价方法都存在着一定的差异，加上在实施细节上的不同，很难找到一种统一的评价方法。本书主要描述实验室研究中的催化剂活性和选择性评价。

2.1.1 催化剂活性和选择性

2.1.1.1 催化剂活性

催化剂的活性是表示催化剂加快化学反应速率的一个量度，其实是指催化反应速率与非催化反应速率之差。相比之下，非催化反应速率可以小到忽略不计。因此，一般来说，催化剂的活性，实际上就相当于催化反应的速率。

催化剂的活性，可以用催化反应的比速率常数来表示，常称比活性，对于固体催化剂，则包括表面比速率常数（单位表面催化剂上的速率常数）、体积比速率常数（单位体积催化剂上的速率常数）和质量比速率常数（单位质量催化剂上的速率常数）。在排除温度梯度、浓度梯度的条件下，于催化剂衰变之前测得的起始比速率常数为真实（本征）比速率常数，其余都是表观比速率常数。以表面比速率常数为例，其本征比活性（ a ）可表示为：

$$a = k/A \quad (2-1)$$

式中， k 为本征速率常数； A 为表面积。而表观比活性（ a' ）则为

$$a' = k'/A = \eta k/A = \eta a \quad (2-2)$$

式中， k' 为表观速率常数； η 为效率因子。

速率常数的数值与所用的速率方程有关，这是因为同一个化学反应肯定存在几个不同形式的速率表达式，它们的可靠程度也不尽相同，所以使用时需加注意。

在实际应用中，人们常以某种主要反应物在给定反应条件下的转化率（ x ）来表示催化活性，其定义为：

$$x = \frac{\text{已转化的主要反应物的物质的量}}{\text{主要反应物进料的总物质的量}} \times 100\% \quad (2-3)$$

这样表示的活性，虽然意义上不够确切，但因计算简单方便，在实验过程和实际生产中