

催化剂的表征

[英] J·M·托马斯 R·M·兰伯特著 · 化学工业出版社



催化剂的表征

〔英〕 J. M. 托马斯 著
R. M. 兰伯特

黄仲涛等译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书在表面科学新成就的基础上,突出地论述了工业多相催化剂、催化反应的动态行为和接近反应条件下的“现场”表征技术。书中系统而又完整地论述了各种催化剂的表征技术,包括中子散射、EXAFS、穆斯鲍尔(Mössbauer)能谱和其它类型的能谱、电子显微镜和循环伏安技术等较新的方法,以及放射性同位素交换技术、表面积和孔体积测定等经典的方法,这些技术都可用于工业催化剂的表征。

本书可供催化剂研究和使用部门的科研人员以及高等院校师生参考。

Characterisation of Catalysts

J. M. Thomas and R. M. Lambert

(Department of Physical Chemistry University of
Cambridge)

John Wiley & Sons Ltd., 1980

催化剂的表征

黄仲涛等译

责任编辑:潘正安

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张11字数242千字印数1—2,470

1987年7月北京第1版1987年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3916定价2.30元

译者的话

催化剂的表征是催化领域中的一个重要方面，尤其是催化体系的原位表征更是催化工作者近年来热衷于研究的课题。随着表面科学的发展，为催化剂的表征研究提供了多种有效的手段和方法，就是在这样的背景下出版了这本专著。有关催化剂的表征，零星地见到一些文章，象本书这样完整而又系统地论述这个专题，到目前为止尚未见到。本书的执笔者都系所涉及领域内的专家和学者，他们所提供的材料简明扼要，鉴于国内目前尚无这方面的专门著作，我们冒昧地将这本书推荐给读者，以便为国内催化科学与技术的发展做点添砖加瓦的工作。

本书由华南工学院黄仲涛、李浩明、庞先燊、王乐夫、万邵琥、高荫瑜等译成。译文中错误和不妥之处在所难免，敬请各方面的专家和同志们批评指正。

译者

前 言

与几年以前占主导地位的情况不同，现在已有几种有效的技术用于催化剂的现场动态研究。到目前为止，所有用于催化剂表征的方法，实质上不是归类于善后的（Post-mortem）就是归类于诞生前的（Pre-natal），在这种意义上说，进行试验所针对的，或是失效的、中毒的或者部分损耗的催化剂，或是新制备的、超前的或者“模拟的”固体。由于多相催化剂持续地起着关键作用的化学工业的突飞猛进，在这方面取得了巨大的进展。

幸运的是目前在扩大象红外和拉曼光谱以及放射性同位素交换技术等传统方法方面，已经作出了富有意义的进展。但是，在开发新的技术方面，例如应用中子束、强X射线源和其它方法等甚至取得了更大的进展。现在有很好的理由相信，在工业过程的实际条件下，催化剂和催化作用的动态研究，很快将或多或少地成为常规方法。

基于这种认识，促使我们于1979年夏天在剑桥的皇家学院（King's college）组织了一次催化剂表征的简短赏识性的课程。由于参加者及许多其他人的响应和赞助，我们就着手编写该课程中所推荐的大多数内容，经补充加以重印，并与其它篇章一起概括了所有重要的现行技术，它们是今天催化剂制造者、使用者和研究者所必须熟悉的。

这里推荐得相当突出的是更新的方法，尤其是中子散射、EXAFS、穆斯鲍尔（Mössbauer）能谱和其它类型的

能谱、电子显微镜和循环伏安技术。但是也评价了各种基础的和经典的技术，如放射性同位素交换技术、表面积和孔体积测定等。

本书是针对所有对多相催化的理论和实践有兴趣的人们，预计不会超过大学化学课程。所包括的技术都可用于工业催化剂的表征，或者说对它们很贴切。它们都经过公认的专家严格检查和讨论，引用了他们使用过的许多特例。希望这将能帮助研究工作者估价其范围和相对优点，如有需要可加以采用，并且将其推广到适合于自己的特定需要中去。

J. M. 托马斯

R. M. 兰伯特

目 录

I. 表面科学的现代发展趋势及其对催化剂表征的影响	1
1. 引言	1
2. 后续章节的编排	3
3. 现场表征	5
3.1. 中子和其它轰击粒子、放射性同位素、EXAFS以及 动力学测定	5
3.2. 其它可行的现场技术	7
(a) 拉曼光谱	7
(b) 红外光谱	9
(c) 磁性共振	10
参考文献	13
II. 利用物理吸附测定表面积和孔径分布	14
1. 引言	14
2. 实验过程	15
3. 吸附等温线的分类	18
4. 表面积的测定	20
5. 微孔率的评定	25
6. 间隙孔大小分布的评定	28
7. 总的结论	33
参考文献	34
III. 用ESCA研究工业催化剂的表征	37
1. 引言	37
2. 用于化学分析的电子能谱	38
3. 综述的目的	40

4. 重要的工业催化剂	41
5. 催化剂制备的ESCA研究	41
6. 催化剂的活化	49
6.1. 还原成金属的活化	50
6.2. 还原成低价氧化物的活化	53
6.3. 经硫化的活化	55
7. 通过ESCA鉴定活性催化剂的活性中心	58
8. 结论	60
参考文献	61
IV. 催化剂的表征: 目前工业中的实践	63
1. 引言	63
2. 过程设计	65
3. 催化剂设计	75
4. 催化剂制备和工业放大	79
5. 过程事故辨识	82
参考文献	85
V. 催化剂的表征应用于催化剂的开发和使用中出现的问题	86
1. 引言	86
2. 表面和吸附质	88
3. 催化相	92
4. 分散	93
5. 载体材料的本征性质	95
6. 载体聚集特征	98
7. “意外”的表面物种	98
8. 结论	99
参考文献	100
VI. 用透射电子显微镜研究载体催化剂	101
1. 引言	101
2. 检测仪器	101

2.1. 扫描电子显微镜	101
2.2. 常规透射电子显微镜	103
2.3. 扫描透射电子显微镜	104
2.4. 其它仪器设备	105
3. 透射电子显微镜中的成像	105
3.1. 基本技术	105
3.2. 散射过程	107
3.3. 亮场衍射对比	108
3.4. 暗场映象	109
3.5. 物象对比映象	111
4. 扫描透射电镜技术	114
4.1. 映像对比	114
4.2. 显微衍射图象	115
4.3. 能量损失谱	115
5. 结论	117
参考文献	117
VI. 多相聚烯烃催化剂的表征 显微镜研究	120
1. 引言	120
2. 高聚物的结构	121
3. 催化剂的残存与形态	122
4. 生长过程	125
5. 齐格勒—纳塔体系	129
6. 结论	130
参考文献	131
VII. Mössbauer光谱在催化剂表征中的应用	132
1. 引言	132
2. Mössbauer效应	133
3. 用Mössbauer谱研究催化剂系统的例子	142
4. 结束语	156

参考文献	156
IX. 用温度和电压的程序控制来表征催化剂	159
1. 引言	159
2. 工艺技术	161
2.1. 程序升温还原 (TPR) 和相关技术	161
2.2. 循环伏安法: 基本情况	164
2.3. 循环伏安法的实验装置	168
3. 这些技术在催化剂表征中的应用	170
3.1. 光滑的贵金属和合金	170
3.2. 高度分散的铂催化剂	175
3.3. 高度分散的双金属催化剂	187
参考文献	197
X. 表征催化剂的粒子束法 第一部分: 中子	200
1. 引言	200
2. 非弹性散射	204
3. 准弹性散射	207
4. 结构研究和小角散射	210
5. 现场分析	214
6. 中子衍射	216
参考文献	217
XI. 第二部分: 离子束在催化剂研究中的应用	219
1. 引言	219
2. 离子加速器和靶室	221
3. 质子诱发的 X 射线发射 (PIXE)	223
4. 用瞬变核反应鉴定轻元素	230
5. Rutherford 反散射谱仪	233
5.1. 应用 Rutherford 反散射谱仪测量单晶表面的松弛 效应	237
5.2. 应用共振离子束反散射测量催化剂颗粒中的孔径	

分布	240
6. 低能离子散射	241
7. 离子诱发的光发射	244
8. 薄层活化	247
9. 结论	250
参考文献	250
XI. 评价催化剂特性的放射性同位素及其相关技术	253
1. 引言	253
2. 静态吸附	254
2.1. 乙炔、乙烯和一氧化碳在催化剂上的吸附	254
2.2. 金属和相伴随的物种	259
2.3. 氢的行为	261
2.4. 表面下的物种, 小平面	262
3. 催化期间的吸附	262
3.1. 催化期间的吸附	263
3.2. 吸附和催化并行研究的例子	264
3.3. 并行研究用的现代放射方法	266
3.4. 乙烯在铈/二氧化硅上的加氢	266
3.5. 氯苯在氢解期间的吸附	270
3.6. 二氧化硅	271
3.7. 蒸汽重整	271
4. 外激电子	274
5. 结论	278
参考文献	278
XII. 负载催化剂的延伸X射线吸收精细结构 (EXAFS) 研究	282
1. 引言	282
2. EXAFS技术	283
2.1. 理论方面	283
2.2. 实验方面	288

2.3. 荧光和表面EXAFS	290
3. EXAFS在催化剂研究中的应用	290
3.1. 贵金属催化剂	290
3.2. 氧化铝负载的过渡金属催化剂	297
3.3. 其它研究	299
参考文献	302
XIV. 钨催化剂的EXAFS研究	304
1. 引言	304
2. 分析技术的比较	305
3. 实验程序	309
4. 结果和讨论	310
5. 结论	314
参考文献	315
XV. 延伸X射线吸收精细结构的物理基础及其解释中的问题	316
1. 引言	316
2. EXAFS现象的数学描述	316
2.1. 干扰项	317
2.2. 反散射的振幅和相位	318
2.3. 非弹性损失项	320
2.4. Debye-Waller因子	321
2.5. 光电子波矢量的起源	321
2.6. 多电子激发	322
2.7. 精细结构函数	322
3. 从EXAFS中导出结构信息	323
3.1. 用于比较的技术	323
3.2. 直接计算	325
4. 结论	326
参考文献	326

XVI. 总结性评论 一个化学工程师的意见	328
参考文献	334
XVII. 总结性评论 一个物理化学家的意见 展望和预测	336
参考文献	340
附 单位换算表	341

I. 表面科学的现代发展趋势 及其对催化剂表征的影响

J. M. Thomas

1. 引言

在固体表面的研究中，学术上把握方向的研究人员，近年来已取得了有意义的进展，并且在工业科学家活动的领域里受到普遍的关注甚至赞赏。过去的十年中，已经发明了几种灵巧的方法，用来证实吸附剂和催化剂最外几层的组成、晶态结构和电子性质（或者说吸附物种的亚单分子层吸附量），这主要应当感谢多种新技术的出现，如光电子能谱，俄歇（Auger）能谱和电子能量损失谱仪，离子散射技术，低能电子衍射（LEED）以及较常规一些的如红外光谱和拉曼（Raman）光谱的新的发展。

然而，无可否认的是在实际操作条件下，能够利用来研究“有活力的”催化剂的技术一旦感到贫乏时，即使没有遭到挫败，有时也会有接近于犬儒主义的某种失望之感遍及催化剂学术界。某些个人或团体，其工作就是设计新的催化剂或者改良现有的催化剂，他们已变得热衷于这种热潮：当宣布发明另一种有效的、能克服多种困难的技术时，他们便经常去侵袭（或者压倒）纯表面化学家或化学物理学家。对于鉴定那些远离工业催化反应条件（如几百大气压和几百开尔文）、而只在超高真空条件（典型的为 $10^{-10} \sim 10^{-4}$ 托）下存

1100-93

在的表面束缚分子的新状态或者新的“电子表面态”，持怀疑态度。

没有人否认学术上基本原理的极端重要性，实际上，“对事物的性状研究得越深入，所得到的效益就越大”这一格言，是普遍有效的。如若不注意基础，人们就会不可能肯定或者否定吸附作用或者催化作用的合理模型，而不管模型所应用的条件与给定的、所期望的一组条件是否相去甚远。常常有这样一种情况：在允许的误差范围内，在一组较好确定的条件下鉴定的某种效应或特征，实际上在另一组条件下同等有效。因此，如果无可争辩地建立（例如，用EXAFS法）活性金属催化剂的金属原子，以某种给定的方式或者在适合的氧化物载体上分布，是筏状排列而不是三维的排列（簇状物），那么，有“活力的”催化剂，在实际的真正寿命条件下，这些筏状排列也有可能存在。显然，这里主要之点是要知道，与筏存在的有关事实是否实际上已经无可争辩地确立了。

另一种极端的情况是少数催化剂专家可能要证明：在考查现场条件下，即充分脱气、纯化良好的超纯金属，当环境气压临近 10^{-4} 托时，通过低能电子衍射预示了某种给定的表面再构的存在。由此得出结论说，表面再构的相同状态会持续到反应物气氛的高压状态（比如说100atm）。目前并无充分的事实说明，当外推到其它条件时，哪些原因会产生问题；更确切地说目前尚未揭示出什么样的条件可以极好地应用到实际的催化操作条件中去而不会引起怀疑。鉴于这一点和其它的理由，人们正以极大的精力探索在高温高压下现场研究催化剂的方法。当反应气氛处于几百大气压下，催化剂表面会有什么样的键合状态呢？在高压、高温和反应混合物

的综合条件下存在哪种相应的或者决定性的物相呢？

2. 后续章节的编排

本专著中讨论的所有技术，在不同程度上都可应用于或者适合于工业催化剂的表征。其中有一些是经典的、已较好地建立的，而且得到了广泛应用。例如，表面积和孔体积的测量，对催化剂的评价和规范化方面起到如此基本的作用，因而必须谨慎地重新审定现行实践的实质，并且检查表面积和孔体积测量所依据的原理。第 I 章由这一领域的著名开拓者 Sing 撰写，并将该课题放在适当的位置上予以展望。

接下去的两章分别从工业用户 (Sampson) 和制造商 (Acres) 的观点评价了催化剂表征的若干状况。这些章节举例说明了宁可使用各种技术也不要贪图一些便利的结果。一些关键过程的联合使用，在下面的章节中详细地描述，这显然是很必要的，而 Acres 的叙述着重揭示了一批最适合于制造商的方法。

电子显微技术在过去的十年中有所发展。在常规的透射电子显微镜 (TEM) 方面，不仅加速电压有所增加，镜片设计和性能有了很大改进，而且一种完全不同类型的电子光学仪器——扫描透射电子显微镜 (STEM) 也已经问世，其聚焦电子的微孔孔径截面不大于 5 \AA ，该仪器可以在超高分辨率的条件下对供研究的表面进行扫描。除了从衍射图谱或者靠直接成像获得的结构信息以外，它可能进行超局部的微量分析。无论是采用 X 射线发射 (电子束激发的) 还是采用电子能损失信号，都可以测出小到 10^{-20} 克的数量 (比方说金属 Cu 或者 Ru 负载于二氧化硅载体上)。Howie 详细地研

究了电子显微技术揭示的有关催化剂的大量信息。Murray 提供了有关聚烯烃催化剂的典型工业应用的简短报道。

X射线透发光电子能谱学XPS或者化学分析用的电子能谱学(ESCA)的最重要的属性之一,就是它有极高的灵敏度,若与其它的一些涉及离子束(而不是光子)的技术一起使用,甚至能够检测出在单晶表面上有极少量单分子层吸附存在,除检测外还可以完成更多的测定。通常经光电子能谱的研究可以推断出价态,电子迁移进出表面的性质以及新相的存在,但由于关联到电子平均自由程所带来的限制,这些技术不太可能用于现场的催化条件中。然而,它对于我们了解催化剂的行径还是有很多贡献的,尤其是跟踪催化剂在活化过程中表现出来的细小组成变化(包括中毒)特别有用。Edmonds总结了XPS/ESCA在这方面的应用。他在工业生产中的经验大大帮助了他在这方面的的工作,虽然ESCA对催化剂的表征是一种事后的调查研究手段,但它对助催化剂作用和催化剂选择性的有关问题提供了相当透彻的了解。

穆斯鲍尔(Mössbauer)光谱学作为研究催化剂的一种可行的工具出现,初看来似乎有点离奇。著名的Mössbauer效应涉及到高能 γ -光子的共振发射-吸收,并且从它首次用于解释固态现象时起,就被认为是一种体相技术。人们较少知道的事实是,某些处于激发态Mössbauer核(^{57}Fe 是其中之一),通过伴有显著的内转换过程得以松弛。这就意味着来自核外轨道上的电子由于共振而释放出来。只有当多普勒(Doppler)调幅样品中的核满足共振条件的时候,才有电子发射。在这一章里, Jones描述了如何通过测定这些内转换电子(有时称为反散射电子)建立一种表面灵敏的仪器,它适用于研究含铁,锡和其它元素的催化剂,他还讨论了对