

INTRODUCTION TO CHARACTERIZATION AND TESTING OF CATALYSTS

表征催化剂 与测试

J. R. 安德森等 著

烃加工
出版社



催化剂表征与测试

[澳]J.R.安德森 K.C.普拉特 著

庞礼 李琬 李国英 王建国 译

烃加工出版社

内 容 提 要

本书从实用角度出发,对催化剂研究中通用的各种表征和测试技术作了概述,阐明了表征和测试技术的物理原理。一些重要操作都是通过实例加以说明,给出了许多实用的提示。文中大量地引用了关键性的参考文献,为读者提供了深入探讨研究的线索。本书最后还附有必要的物理常数表以及市场供应的催化剂表征用的仪器目录,以备查用。

本书理论密切结合实际,是一本有关催化剂表征和测试有用的参考书,可供从事催化剂科研工作者和大学催化专业教师以及学生阅读、参考。

INTRODUCTION TO CHARACTERIZATION AND TESTING OF CATALYSTS

J. R. Anderson

K. C. Pratt

ACADEMIC PRESS AUSTRALIA

1985

*

催化剂表征与测试

[澳] J. R. 安德森 著
K. C. 普拉特

庞 礼 李 琬 李国英 王建国 译

*

经加工出版社出版
北京京辉印刷厂排版
北京京辉印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开本 13⁷/₈印张 373千字 印1—1500

1989年7月北京第1版 1989年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-063-4/TQ·050 定价: 5.85元

中文版序言

欣闻《催化剂表征及测试》一书中译本出版，这将使广大中国科学工作者更能方便地阅读此书。催化在近代化学工业中具有极其重要作用，^多我们希望在化学工业和研究单位工作的科学家们能从本书获得很大益处。最后，谨向组织出版中译本的中国烃加工出版社的编辑和做了艰辛翻译工作的译者们表示感谢。

J. R. Anderson

K. C. Pratt

1987.10.

译 者 的 话

本书系根据 J. R. Anderson 教授在北京大学讲学时赠送的“Introduction to Characterization and Testing of Catalysts”一书翻译的。

虽然催化剂的表征和测试对催化科学和工业有极其重要的意义，但由于催化科学的边缘性，表征催化剂的技术主要依靠多种学科和工业技术的理论知识，而所用的实验方法、文献又很分散，要深入理解和掌握所有的这些技术比较困难，因此迄今系统介绍这方面资料的专著并不多见。本书作者在长期从事催化研究的丰富经验和专门学识的基础上，对通用于催化中的表征和测试技术，以及最新的物理仪器方法作了系统的论述和应用实例的说明，并引用了大量关键性文献。我们深感本书理论与实际应用密切结合，并能使读者从中获得许多有益的启示，是一本催化工作者需要的好书，特将其译出，献给国内读者。

本书由庞礼、李琬、李国英、王建国等合译。原文中有些笔误在译文中已改正。内容中个别错误是按原作者来信修改的。由于时间仓促，译文中难免有疏漏和错译之处，热诚欢迎读者批评指正。

译者

1987年10月

引 言

需要对催化剂进行表征的理由很多，仅用两个例子就足以说明。从一方面看，表征可能是出于商业上的需要，一个催化剂制造商需要说明他的产品符合所给定的一整套规格。从另一方面看，催化剂的表征是任何一项重要催化研究和开发规划不可缺少的部分。使用一个性能不甚了解的催化剂去进行催化研究，无异于当反应物之一尚属未知时就去研究一个化学反应，应该尽可能避免这样做。

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表示：元素组成；可能呈现的单个相的组成、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、单个小丸）的大小和形状、孔结构、总表面积、物相间相互排列的方式。机械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。

显然，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转化的能力。其本质是说明一个量，如单位数量催化剂上反应速率或与反应速率有关的某个量。要考虑到许多催化反应并不仅仅生成某一种分子产物，说明活性时必须包括产物的选择性。

理论上，测定催化剂活性的条件应该与催化剂实际使用时的条件完全相同。但这常常不可能，因为催化剂最终是要用在规模

很大的反应器内。由于经济上和方便的原因，最好甚至是必须在不同于大规模生产的反应条件下，小规模地进行活性评价。在小规模装置上评价的活性，常常不可能用来准确地估计大规模装置内的催化性能，必须将两种规模下获得的数据加以经验的关联。总之，评价催化活性时必须弄清催化反应器的性能，以便正确判断所测数据的意义。

在反应条件下，所有的催化剂都有至少是某种程度的累进失活。失活作用实际上限制了催化剂的寿命，而有效的寿命是一个很有经济意义的参数。一般来讲，失活是由于加入或丢失某些物质而导致催化剂组成的改变，或是由于催化剂的纹理和结构发生变化，或者这些因素兼而有之。假如了解了失活的原因，就有可能设计使之再生的步骤，但是在许多情况下不可能再生，或者只能再生到有限的程度。显然，有关失活和再生的任何研究，必然要包括测定原来催化剂测定过的同样的表征参数。

原则上讲，描述催化剂表征方法要引用范围很广的科学和工业技术。可以这样认为，材料科学所用的每一种技术实际上都具有某种潜在的价值，此外还有许多类型的测量技术专门用于催化科学。然而经验证明，在上述广阔的范围中，相对来讲只有有限数量的技术和测量方法为最重要。本书的内容力图只限于这些通用的方法。即使如此，这个领域还是很大，而且在许多情况下，还有其他可供选择的技术。在某些情况下，我们推荐了其中较好的一种方法。这并不意味着所指定的是一种公认的标准方法，只是根据作者的经验，用这个方法得到过最好的结果，或者说已具有供选择的充分根据。

假若是处理一种分散很细的催化剂（如粉末、微球等，还有必要提一下取样的问题。许多催化剂都是工业上大量生产的产物，因此重要的一点是供表征所用的试样，必须尽可能具有整体产物的代表性。在这个情况下，取样的手续通常是与催化剂制备过程的结尾，大批量处理时所用的方法有关。

现已有两条取样的指导原则：

(1) 必须当物料处在运动时取样；

(2) 最好是取短周期中全部流出物，而不是取长周期中流出物的一部分。

另外，要尽量避免静态下取样，例如从一堆粉末上取样。即使是按照历史悠久的圆锥法或四分法，如果粒子大小的分布范围很宽也是危险的。为了从各种条件下的流出物中取样，现已设计了许多种技术和设备，可以参阅文献中有关资料^①。

^① Allen, T. "Particle Size Measurement", Chapman and Hall, London (1975)。在这本书中有关于取样技术和设备的一览表。

2.01/02
目 录

引言

第一章 表面积测定	1
第一节 气体的物理吸附——总表面积.....	1
第二节 气体的化学吸附.....	6
第三节 测量吸附的方法.....	31
参考文献.....	46
专题分类文献.....	47
第二章 粒子大小	51
第一节 粒子大小的表达.....	51
第二节 粒子大小的测定.....	54
参考文献.....	97
专题分类文献.....	98
第三章 孔结构	101
第一节 总孔容.....	102
第二节 由物理吸附测定孔结构.....	105
第三节 由汞孔率计测定孔结构.....	126
第四节 X-射线小角散射.....	132
第五节 中子小角散射.....	132
参考文献.....	133
专题分类文献.....	133
第四章 整体性质	163
第一节 密度.....	163
第二节 机械性质.....	166
第三节 热性质.....	183

参考文献	191
专题分类文献	192
第五章 化学表征	194
第一节 表面酸性	194
第二节 表面碱性	217
第三节 各种表面基团功能性的特性	219
第四节 热分析方法	222
第五节 双金属催化剂的化学表征	232
参考文献	239
专题分类文献	241
第六章 催化剂活性的测试	245
第一节 催化剂活性测试的目标	245
第二节 实验室反应器中的速率和限制因素	248
第三节 实验室反应器的类型	279
第四节 辅助装置	312
第五节 自动反应器	322
第六节 现用的催化剂测试装置	326
第七节 催化剂活性测试方法的标准化的	327
第八节 实验室安全	328
参考文献	330
专题分类文献	335
第七章 物理仪器研究方法	339
第一节 电子显微镜	340
第二节 电子能谱	348
第三节 X-射线发射和吸收	360
第四节 离子束方法	365
第五节 穆斯鲍尔谱	370
第六节 磁共振谱	373
第七节 振动光谱	389

第八节 紫外-可见扩散反射光谱.....	400
第九节 光声谱 (PAS)	404
参考文献	407
专题分类文献	411
附录	416

第一章 表面积测定

理想地说，催化剂的表征包括测定样品暴露的总表面积，并且测定可能存在的每个不同化学相所暴露的表面积。能否达到这种理想的情况取决于催化剂样品的组成，特别是取决于存在的各种相的数目及其本性。本章旨在讨论一些已经相当透彻地研究过，而且在使用中较有把握的主要方法。

在许多实用的催化剂中，催化剂单粒（例如，催化剂小球或片）都是多孔的，显然孔结构和总表面积是有关联的。确实，总表面积和孔径分布二者都可以由物理吸附来测定。但是，在本章中宜首先讨论孔内毛细凝聚引起的复杂性还不太重要时测定表面积的方法。测定孔结构的方法在第三章中讨论。

第一节 气体的物理吸附——总表面积

测定样品的总表面积需要非选择性的物理吸附^[1,2]。用简单的非极性分子（如稀有气体或氮）能最近似地达到这种预期的情况，并且已被广泛利用。然而，如果样品中存在金属相，则选用氮是不明智的，因为它会被某些金属化学吸附。至于稀有气体，就所需要的温度和压力范围而言，氦和氖最合适。在某些测定低表面积的情况，用氩有其优越性，因为在其他方面都相同时，它的蒸气压较低，所以死空间校正也较小。

物理吸附中观察到的等温线可以有很大的变化。基本的类型如图 1-1 所示。在自由表面上，物理吸附由次单分子层区连续地向超单分子层区转变。所以，在自由表面上物理吸附不会形成 I 型等温线，I 型等温线是微孔固体的特征（孔宽度 $\leq 2\text{nm}$ ）。微孔

固体的孔径和吸附质分子的大小属同一数量级，故对能形成的吸附层的数目给予极严格的限制。Ⅰ型和Ⅲ型等温线适用于在自由表面或大孔固体（孔宽度 $>50\text{nm}$ ）的准自由表面上多分子层的物理吸附。Ⅳ型和Ⅴ型等温线适用于中孔固体（孔宽度为 $2\sim 50\text{nm}$ ）上吸附；在其孔中发生毛细凝聚，所以Ⅳ型和Ⅴ型等温线总伴随着滞后环的出现。实际工作中Ⅰ型和Ⅳ型等温线最为常见，而且它们是能够获得合理可信的表面积数据的唯一的一类等温线。

下面的讨论，我们将假定不存在毛细凝聚。有滞后环等温线

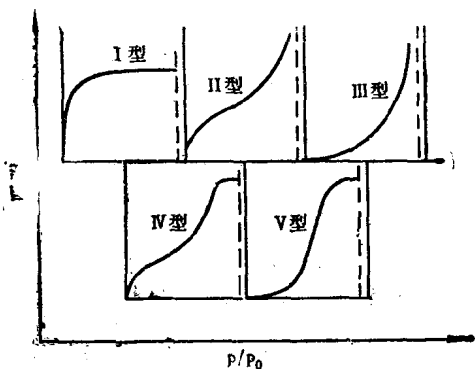


图 1-1 物理吸附的五种一般等温线图形

垂直虚线表示 $p/p_0=1$, p/p_0 —相对压力; p_0 —饱和蒸气压; p —吸附质的压力

的分析留待下一章讨论。

BET方法

BET方法是分析多分子层物理吸附最常使用的方法。对于自由表面上的吸附，BET方程给出

$$n^* = \frac{n_m^* C p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (1.1)$$

式中 n^* ——在平衡压力 p 时吸附气体的数量；

p_0 ——在吸附温度下处于凝聚态吸附质的蒸气压；

n_m^* ——单分子层复盖时的 n^* 值；

C ——一个与第一层吸附热 (ΔH_1) 和吸附质凝聚热 (ΔH_0) 有关的常数；

$$C = \mathcal{A} \exp\left[-\frac{\Delta H_0 - \Delta H_1}{RT}\right] \quad (1.2)$$

式中 \mathcal{A} ——常数，近似地为 $\frac{j_s}{j_0}$ ；

j_s ——分子处于第一吸附层时内部自由度的分配函数；

$j_{0\bar{m}}$ ——分子处于凝聚相时的相应数量。

BET方程可以写成

$$\frac{p}{n^*(p_0 - p)} = \left(\frac{C-1}{n_m^* C}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{n_m^* C} \quad (1.3)$$

所以当把 $\frac{p}{n^*(p_0 - p)}$ 对相对压力 $\frac{p}{p_0}$ 作图时就得到一条直线。由

斜率 $\frac{C-1}{n_m^* C}$ 和截距 $\frac{1}{n_m^*}$ 可以求得 n_m^* 的值。

吸附剂的表面积 A 由下式给出

$$A = a_m n_m^* \quad (1.4)$$

式中 a_m ——单分子层中每个分子的有效面积；

n_m^* ——以吸附分子数为单位的单分子层平均吸附量。

常数 C 决定了等温线的形状。 C 值越大等温线越趋向于 I 型 (图1-1)， C 值越小它越趋向于 III 型。虽然只有 I 型等温线才能给出可信的 n_m^* 值，但是幸亏稀有气体或氮的吸附通常都给出这种等温线。对于许多实用目的而言，一般 BET 方程在 $p/p_0 = 0.05 \sim 0.3$ 的范围内与数据相符合。

用于 BET 测定中的气体的某些参数于表 1-1 中列出。尽管此表列出了 a_m 的“一般推荐值”，但应认识到 a_m 总是和吸附剂的本性有某些关系。

一般最好避免采用明显非球形的吸附质分子 (例如，二氧化

碳，正丁烷），并尝试地调节温度，以便使吸附的分子具有较高级别的可移动性。对于大多数目的来说，氮（77.4K）、氩（77.4 K）或氦（90.2K）可能是最佳选择。

吸附进行的温度应该加以测定而不是譬如说“假定”，液氮暴露于空气中时可使氧冷凝，而液氮的温度与特定压力下的液态和气态之间建立的平衡有关。在实践中，液氮浴应该保持沸腾状态，而真实的温度应该用蒸气压温度计加以测定。

表 1-1 在 BET 测定中使用的某些气体

气 体	典型的 吸附温度 K	p_0 , 吸附温度下的饱和 蒸气压 Pa	a_m , 单分子层中每个吸附 分子的面积, $\text{nm}^2/\text{分子}$ ①	
			范 围	最佳常用值
氮	77	1.013×10^5 在 77.4K(液)	0.13~0.20	0.16 ₀ ②
氩	77	2.78×10^4 在 77.4K(固)	0.13~0.17	0.15 ₀
氦	77	239(固); 338(液)③ 在 77.4 K	0.17~0.22	0.20 ₀
氙	90	8.25 在 90.2K(固)	0.18~0.27	0.23 ₀
甲烷	90	1.08×10^4 在 90.2K(固)	0.15~0.17	0.16 ₀
正丁烷	273	1.013×10^5 在 272.7K(液)	0.32~0.57	0.44 ₀
二氧化碳	195	1.013×10^5 在 194.7K(固)	0.14~0.20	0.20 ₀

①一般推荐值是用 Livingstone, H.K., *J. Coll. Sci.* 4.447 (1949); 和 Gregg, S.J 以及 Sing, K.S.W. 著的“吸附. 表面积和孔隙性”. Academic Press, London (1967) 中提供的数据给定的。数据已经按其绝对可信度四舍五入至其有效数字位数。面积测定的相对精度比它高，并要求保留三位数字。

②常使用 $0.162 \text{ nm}^2/\text{N}_2$ 分子。

③用于过冷液体的外推值。

一些相应的蒸气压数据列在表 1-1 中，并且更详尽地列入表 1-2。对于氮的 p_0 值究竟应选用相当于固体或过冷液体的数值还没有普遍一致的意见，但更常用的是后者。

在吸附之前，样品必须加以足够程度的脱气，以保证放出的杂质气体对测定压力无影响。一般脱气的温度不应超过样品以前曾经受的最高温度，以避免因烧结而损失表面积。在许多场合下，在温度处于 300~400K 的范围内脱气至 10^{-2} Pa 一小时是适当的，

但脱气可接受的时间和温度的范围，则需要对每一类样品从实验中加以建立。

表 1-2 蒸气压随温度的变化

温度, K	蒸气压, Pa			
	氩	氮	氦	
			固 体	液 体 ^①
76.0	2.132×10^4	8.598×10^4	1.740×10^2	2.43×10^2
76.5			1.951×10^2	2.73×10^2
77.0	2.510×10^4	9.701×10^4	2.185×10^2	3.06×10^2
77.4		1.013×10^5	2.389×10^2	3.38×10^2
77.5		1.030×10^5	2.442×10^2	3.42×10^2
78.0	2.943×10^4	1.090×10^5	2.726×10^2	3.82×10^2
78.5		1.152×10^5	3.039×10^2	4.26×10^2
79.0	3.437×10^4	1.219×10^5	3.384×10^2	4.75×10^2
79.5		1.288×10^5	3.762×10^2	5.28×10^2
80.0	3.999×10^4	1.360×10^5	4.177×10^2	5.86×10^2
80.5		1.435×10^5	4.632×10^2	6.49×10^2
81.0	4.634×10^4	1.513×10^5	5.129×10^2	7.18×10^2
88.0			1.895×10^3	2.59×10^3
88.5			2.064×10^3	2.81×10^3
89.0			2.246×10^3	3.05×10^3
89.5			2.442×10^3	3.31×10^3
90.0			2.652×10^3	3.58×10^3
90.2			2.741×10^3	3.70×10^3
90.5			2.878×10^3	3.88×10^3
91.0			3.120×10^3	4.19×10^3
91.5			3.380×10^3	4.53×10^3
92.0			3.658×10^3	4.89×10^3
92.5			3.956×10^3	5.27×10^3
93.0			4.274×10^3	5.68×10^3

①用于过冷液体的外推值。

第二节 气体的化学吸附

一、金属的表面积

测定多组分金属催化剂（例如负载的）中金属的表面积，仅要求或主要要求在金属表面上发生吸附作用。氢、一氧化碳、氧和氧化亚氮的化学吸附是最常使用的方法^[3]。

利用化学吸附于表面积的测定主要是在一定条件下测定气体的吸附量，从实验的角度来说，它应是可信和可以重视的，而化学吸附的化学计量比也应是已经很确切的，因而可以测定金属表面原子数以及金属表面积。为此目的，必须依靠一种理想的单层模型。认识到用单层吸附来确定相应化学吸附化学计量比的模型是很重要的，尽管很明显它是高复盖度的情况。问题的关键是如何由实验等温线来确定单层吸附量。

单层复盖时的化学吸附的化学计量比 X_m ，其定义为平均每个吸附质分子所结合的表面金属原子数。如果 n_s 是单位表面积的金属原子数，而 n_m^a 是单层吸附质吸附量，则总金属表面积 A ，由下式给出

$$A = n_m^a X_m n_s^{-1} \quad (1.5)$$

要注意此处化学吸附的化学计量比是按吸附质分子加以定义的，所以如果象氢那样发生解离吸附，而且如果每个化学吸附的氢原子与一个表面金属原子结合，则化学吸附的化学计量比等于2。

对于多晶表面，通常是按假定表面由相等分数的主要低指数晶面构成来计算 n_s 的，这样求得的常用值收集在表1-3中。

（一）测定在金属组分上的吸附

在分散的金属催化剂上气体吸附常常具有一个缓慢成分，必须让它进行完全以达“吸附平衡”。为此所需的时间在很大程度上有赖于气体和催化剂的本性，并需要从经验上加以建立适当的