吸附与催化

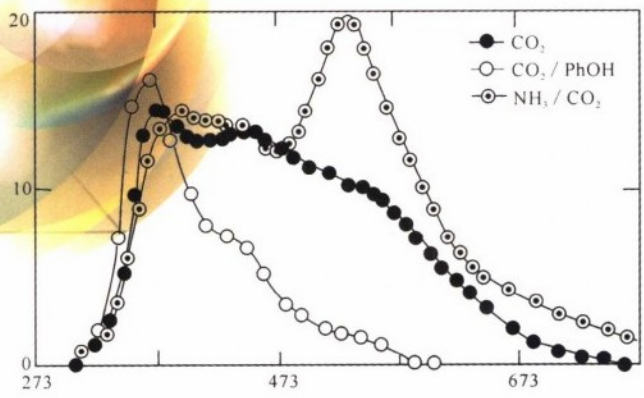
陈诵英 孙予罕
丁云杰 周仁贤 著
罗孟飞

河南科学技术出版社



XIFUYUCUIHUAXIFUYUCUIHUAXIFUYUCUIHUAXIFUYUCUIHUA

吸附与催化
XIFUYUCUIHUA XIFUYUCUIHUA



ISBN 7-5349-2494-4
9 787534 924941 >
责任编辑 韩家显　封面设计 霍维深
ISBN 7-5349-2494-4/O · 7　定价：60.00 元

吸附与催化

陈诵英　孙予罕　丁云杰
周仁贤　　罗孟飞　著

河南科学技术出版社

内 容 提 要

本书介绍了吸附的基本理论及其在催化剂研究中的应用，包括催化剂性质的测定和催化动力学研究等方面的科研成果和最新的进展。全书共分 8 章：吸附；吸附及吸附等温线的测量；催化剂的孔结构；小分子气体在催化剂表面上的吸附；程序升温技术；吸附与表面反应动力学；不同吸附物种在催化反应中的作用；吸附和催化反应过程中的溢流现象等。

本书对从事催化剂研究、制备工作的科研人员具有一定的参考价值，也可供高等院校化学、化工、环境保护等相关专业的本科生、研究生阅读和使用。

图书在版编目（CIP）数据

吸附与催化/陈诵英等著 .—郑州：河南科学技术出版社，2001.8

ISBN 7-5349-2494-4

Ⅰ.吸… Ⅱ.陈… Ⅲ.①吸附-理论②吸附-应用-催化-研究 Ⅳ.①0647.3②0643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2001）第 26297 号

责任编辑 韩家显 责任校对 王艳红

河南科学技术出版社出版

郑州市经五路 66 号

邮政编码：450002 电话：（0371）5737028

河南第一新华印刷厂印刷

全国新华书店发行

开本：787×1092 1/16 印张：23 字数：508 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

印数：1—2 000

ISBN 7-5349-2494-4/O·7 定价：60.00 元

前　言

吸附过程和催化作用在国民经济和环境保护方面具有重要的意义。它们是化学工业、石油炼制以及国民经济其他领域内最活跃的研究课题之一。这两个领域涉及的都是表面现象，使用的都是多孔性固体，人们最关心的是它们的速率问题。从本质上说，吸附和催化两者都是动态过程，用于研究它们的动态方法和技术（即非稳定态方法和技术）最近一二十年来得到快速发展，而且成为研究的热点之一。吸附是催化反应得以发生的最关键步骤之一，通过它揭示催化作用本质和研究催化剂性质愈来愈受到人们的重视，因此许多在线原位动态测量技术得以快速发展。本书介绍了吸附及其在催化研究中的应用，包括催化剂性质的测定和催化动力学研究等方面的成果和最新的进展。

由于吸附和催化本身涉及的内容非常丰富，有关的文献很多，并已有为数不少的专著讨论吸附，有关催化方面的专著则更多。本书不求内容全面，但希望在吸附及其在催化研究中的应用特别是非稳定态研究方法和技术方面反映出自己的特色。在涉及吸附与催化、化学与化工、非稳定态与稳定态、催化动力学与催化剂性质等相邻领域时，立足于这些相邻学科的交叉面是本书写作的基点并有所侧重，这也是本书的最显著特色。

本书共分两部分、8 章：第一部分为物理吸附及其在多孔固体孔结构研究中的应用，包括吸附，吸附测量方法和技术，催化剂的孔结构等 3 章；第二部分为化学吸附及其在催化剂性质表征和催化反应动力学研究中的应用，包括小分子吸附及其在金属分散度、催化剂酸碱性和催化剂活性位性质测控中的应用，程序升温技术及其在催化研究中的应用，研究催化动力学的非稳定态方法和技术及其应用，可逆和不可逆吸附物种的测量及其在催化反应中的作用，催化过程中的溢流现象等 5 章。各章编写人员如下：

第 1～3 章：陈诵英（浙江大学理学院催化研究所）；

第 6～7 章：陈诵英和孙予罕（中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室）；

第 4 章：周仁贤（浙江大学理学院催化研究所）；

第 5 章：罗孟飞（中国科学院大连化学物理研究所）；

第 8 章：丁云杰（中国科学院大连化学物理研究所）。

各章的编者都有长时间相关内容的研究经历和经验积累，在内容和写作上反映了各自的特色和体会。本书由陈诵英任主编，最后由陈诵英统一定稿。由于编者水平所限，定会存在不少不尽如人意的地方，乃至缺点和错误，敬请同行专家和广大读者批评指正和不吝赐教。

作者非常感谢中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室和宁夏华辉活性炭开发有限公司，由于他们的支持本书才得以顺利

出版。

最后，请允许作者对家人的全力支持和帮助表示衷心的感谢，只有他们的无私奉献，才使本书的写作得以顺利完成。

作　者

2001 年 1 月

目　录

第1章　吸附 …… (1)
1.1　绪论 …… (1)
1.1.1　历史回顾 …… (1)
1.1.2　物理吸附和化学吸附 …… (1)
1.1.3　吸附等温线 …… (2)
1.1.4　吸附力 …… (4)
1.2　Langmuir 理论 …… (6)
1.3　BET 理论 …… (8)
1.3.1　概述 …… (8)
1.3.2　表面积计算和单层覆盖的意义 …… (11)
1.3.3　BET 方程的数学性质 …… (13)
1.3.4　BET 方程的可靠性 …… (15)
1.3.5　单点 BET 方法 …… (16)
1.3.6　吸附质分子的截面积 …… (18)
1.3.7　有关 BET 理论的争论 …… (19)
1.4　Polanyi 的位能理论和 Dubinin 的体积充填理论 …… (20)
1.4.1　Polanyi 的位能理论 …… (20)
1.4.2　Dubinin－Radushkevich 方程 …… (21)
1.4.3　Dubinin－Astakhov 方程 …… (23)
参考文献 …… (24)
第2章　吸附及吸附等温线的测量 …… (26)
2.1　静态法 …… (27)
2.1.1　体积法 …… (27)
2.1.2　重量法 …… (28)
2.2　动态法 …… (29)
2.2.1　连续流动法 …… (29)
2.2.2　双气路法 …… (29)
2.2.3　色谱法 …… (30)
2.2.4　程序升温法 …… (33)
参考文献 …… (34)

第 3 章　催化剂的孔结构 …… (35)
3.1　多孔固体 …… (35)
3.1.1　孔产生的根源和多孔固体的分类 …… (36)
3.1.2　复合孔结构 …… (38)
3.1.3　孔体系的分类 …… (39)
3.1.4　孔大小的分类及多孔固体的主要孔结构参数 …… (40)
3.2　总表面积 …… (41)
3.3　中孔孔结构分析 …… (42)
3.3.1　原理 …… (42)
3.3.2　Kelvin 方程 …… (43)
3.3.3　Kelvin 方程的应用 …… (44)
3.3.4　BJH 法 …… (45)
3.3.5　简化法 …… (46)
3.3.6　无模型计算法 …… (47)
3.3.7　Broekhoff－de Boer 方法（BdB 法） …… (48)
3.3.8　Kelvin 方程可靠性的范围 …… (50)
3.4　微孔结构分析 …… (54)
3.4.1　Dubinin－Radushkevich－Stoeckli 方程（D－R－S 方程） …… (54)
3.4.2　微孔分析法（MP 法） …… (58)
3.4.3　H－K 方法 …… (61)
3.5　标准等温线及系统化的孔结构分析法 …… (67)
3.5.1　标准等温线概念 …… (67)
3.5.2　标准等温线和 BET 理论的关系 …… (76)
3.5.3　基于标准等温线的系统化的孔结构分析方法 …… (78)
3.5.4　改进的微孔分析法（MMP 法） …… (82)
3.5.5　*DE* 曲线的应用——非微孔分布计算 …… (86)
3.5.6　系统化的孔结构分析方法及其可靠性 …… (91)
3.6　密度函数法 …… (94)
3.6.1　密度函数理论 …… (94)
3.6.2　模型等温线和实验等温线的卷积拟合 …… (96)
参考文献 …… (99)
第 4 章　小分子气体在催化剂表面上的吸附 …… (102)
4.1　小分子气体在金属表面上的吸附 …… (102)
4.1.1　概述 …… (102)
4.1.2　氢在金属表面上的吸附 …… (105)
4.1.3　一氧化碳在金属表面上的吸附 …… (109)
4.1.4　氧在金属表面上的吸附 …… (115)
4.1.5　氮在金属表面上的吸附 …… (118)

4.1.6 乙烯和乙炔在金属表面上的吸附 …… (120)
4.2 金属分散度的测定 …… (124)
4.2.1 概述 …… (124)
4.2.2 金属分散度测定的实例 …… (125)
4.3 小分子气体在氧化物表面上的吸附 …… (128)
4.3.1 概述 …… (128)
4.3.2 氧的吸附 …… (129)
4.3.3 氢的吸附 …… (132)
4.3.4 烯烃的吸附 …… (133)
4.3.5 一氧化碳的吸附 …… (134)
4.3.6 一氧化氮的吸附 …… (135)
4.4 固体催化剂酸碱性质的测定 …… (136)
4.4.1 概述 …… (136)
4.4.2 催化剂表面的酸性质 …… (136)
4.4.3 催化剂表面的碱性质 …… (141)
4.5 催化剂活性中心性质的测定（中毒法） …… (144)
4.5.1 催化剂表面酸性中心的测定（强碱中毒法） …… (144)
4.5.2 催化剂活性中心的测定 …… (144)
4.5.3 催化剂活性中心数目的测定 …… (145)
4.5.4 催化剂活性中心原子组合数的测定 …… (145)
参考文献 …… (146)
第5章 程序升温技术 …… (152)
5.1 程序升温脱附技术 …… (152)
5.1.1 基本原理 …… (152)
5.1.2 实验装置和谱图定性分析 …… (153)
5.1.3 实验条件的选择和对 TPD 的影响 …… (155)
5.1.4 程序升温脱附过程的数学分析 …… (157)
5.1.5 TPD 法研究催化剂实例 …… (162)
5.1.6 程序升温脱附红外检测（TPD－IR） …… (171)
5.2 程序升温表面反应 …… (174)
5.2.1 研究反应条件下的表面吸附态 …… (174)
5.2.2 考察反应机理 …… (174)
5.3 程序升温还原 …… (176)
5.3.1 实验装置和影响 TPR 峰的因素 …… (176)
5.3.2 还原过程热力学和机理 …… (177)
5.3.3 TPR 表征催化剂实例 …… (181)
5.4 程序升温氧化 …… (186)
5.4.1 负载铜催化剂的氧化行为 …… (186)

5.4.2 钴/氧化铝催化剂表面积炭研究 …… (188)
参考文献 …… (189)
第6章 吸附和表面反应动力学 …… (191)
6.1 概述 …… (191)
6.2 色谱条件下的一级反应动力学 …… (195)
6.2.1 理论推导 …… (195)
6.2.2 Bassett 方程的应用 …… (196)
6.2.3 Bassett 方法与中毒法结合研究金属催化剂的活性位的性质 …… (197)
6.3 色谱条件下的非一级反应动力学 …… (200)
6.3.1 数学关系 …… (200)
6.3.2 非一级反应动力学方程的应用 …… (204)
6.3.3 Langmuir 和 Hinshelwood 动力学 …… (205)
6.4 考虑传质影响的瞬态反应动力学 …… (212)
6.4.1 催化反应色谱技术理论 …… (212)
6.4.2 若干简化情形 …… (217)
6.4.3 表面反应动力学参数的计算及其他柱参数和操作参数对它的影响 …… (219)
6.4.4 催化反应色谱技术的应用 …… (221)
6.4.5 数据处理方法与实验条件的匹配 …… (225)
6.4.6 时间分辨催化反应色谱技术（TRCRC） …… (227)
6.5 断流色谱 …… (228)
6.5.1 概述 …… (228)
6.5.2 断流色谱理论 …… (228)
6.5.3 断流色谱应用实例 …… (230)
6.5.4 复杂反应的断流色谱 …… (233)
6.6 流向转换色谱 …… (236)
6.6.1 概述 …… (236)
6.6.2 流向转换色谱理论分析 …… (238)
6.6.3 流向转换色谱应用实例 …… (241)
6.6.4 空穴色谱法 …… (245)
6.7 动态－稳态法 …… (246)
6.7.1 概述 …… (246)
6.7.2 动态－稳态过程的理论分析 …… (246)
6.7.3 动态－稳态法的应用实例 …… (247)
6.8 三相催化反应的吸附和表面反应速率 …… (249)
6.8.1 概述 …… (249)
6.8.2 理论分析 …… (250)
6.8.3 应用实例 …… (251)

参考文献 …… (255)
第 7 章　不同吸附物种在催化反应中的作用 …… (259)
7.1　可逆和不可逆吸附物种的测量 …… (260)
7.1.1　静态化学吸附测量法 …… (260)
7.1.2　迎头色谱测量法 …… (260)
7.1.3　程序升温迎头吸脱附测量法 …… (260)
7.1.4　加压迎头色谱技术 …… (262)
7.2　可逆吸附物种在非均相催化反应中的作用 …… (263)
7.2.1　概述 …… (263)
7.2.2　在实际反应条件下可逆吸附物种存在的证据 …… (264)
7.2.3　可逆吸附物种在重整反应中的作用 …… (270)
7.2.4　可逆吸附物种在烃类加氢反应中的作用 …… (271)
7.2.5　可逆吸附物种在一氧化碳加氢反应中的作用 …… (272)
7.2.6　可逆吸附物种在氧化反应中的作用 …… (273)
7.3　不可逆吸附物种在催化反应中的作用 …… (276)
7.3.1　概述 …… (276)
7.3.2　研究不可逆吸附物种在多相催化反应中的作用的实验方法 …… (277)
7.3.3　不可逆吸附氢在催化反应中的作用 …… (277)
7.3.4　不可逆吸附氢在一氧化碳加氢反应中的作用 …… (278)
7.3.5　不可逆吸附物种在不饱和烃加氢反应中的作用 …… (279)
7.3.6　不可逆吸附一氧化碳在加氢反应中的作用 …… (282)
7.4　迎头反应色谱技术理论 …… (283)
7.4.1　概述 …… (283)
7.4.2　迎头反应色谱的理论——反应物的流出曲线 …… (283)
7.4.3　迎头反应色谱的理论——产物的流出曲线 …… (289)
7.4.4　迎头反应色谱的理论——串行反应的流出曲线 …… (291)
7.4.5　迎头反应色谱技术理论的应用 …… (292)
7.5　非均相催化研究中的过渡应答方法 …… (293)
7.5.1　概述 …… (293)
7.5.2　过渡应答实验用反应器 …… (294)
7.5.3　非均相催化的数学描述 …… (296)
7.5.4　基元反应中各未知参数的求取 …… (297)
7.5.5　过渡应答方法的应用 …… (298)
7.5.6　TAP 反应器系统的数学基础 …… (301)
参考文献 …… (303)
第 8 章　吸附和催化反应过程中的溢流现象 …… (307)
8.1　溢流现象的发现及研究回顾 …… (307)
8.2　溢流及其相关过程 …… (308)

8.2.1 溢流 …… (308)
8.2.2 表面扩散 …… (309)
8.2.3 溢流物种的反应 …… (310)
8.3 吸附过程中的溢流现象 …… (310)
8.3.1 氢的化学吸附 …… (311)
8.3.2 氢脱附 …… (313)
8.3.3 氢滴定 …… (314)
8.4 实际催化过程中的溢流现象 …… (315)
8.4.1 原油精制 …… (315)
8.4.2 选择氧化 …… (317)
8.4.3 甲醇合成 …… (318)
8.4.4 环境催化 …… (318)
8.5 溢流物种及溢流形式 …… (319)
8.5.1 载体表面上的氢溢流 …… (319)
8.5.2 金属与金属间的溢流 …… (321)
8.5.3 氧溢流 …… (322)
8.5.4 反溢流 …… (322)
8.6 溢流物种的反应 …… (325)
8.6.1 同位素交换 …… (326)
8.6.2 同位素交换定量计算 …… (328)
8.6.3 溢流物种与固相的反应 …… (331)
8.6.4 分子物种的溢流 …… (333)
8.6.5 合成气反应中的分子物种溢流 …… (333)
8.6.6 溢流氢的加氢反应 …… (336)
8.6.7 催化活性中心的遥控 …… (339)
8.6.8 遥控反应的数学模型 …… (341)
8.7 溢流产生的催化作用 …… (342)
8.7.1 溢流产生的加氢活性 …… (343)
8.7.2 溢流产生的其他催化反应 …… (344)
8.7.3 溢流氧产生的催化活性 …… (346)
8.8 溢流的速率、溢流物种的浓度及溢流的距离 …… (346)
8.8.1 金属表面上的扩散 …… (347)
8.8.2 氧化物表面上的扩散 …… (347)
8.8.3 溢流速率 …… (348)
8.8.4 溢流距离 …… (348)
8.8.5 活性相浓度 …… (349)
8.8.6 表面向气相的扩散 …… (349)
参考文献 …… (349)

[General Information]
书名=吸附与催化
作者=陈诵英等著
页数=355
SS号=11122663
出版日期=2001年08月第1版
出版社=河南科学技术出版社

封面
书名
版权
前言
目录
目录
第1章吸附
1.1绪论
1.1.1历史回顾
1.1.2物理吸附和化学吸附
1.1.3吸附等温线
1.1.4 吸附力
1.2 Langmuir理论
1.3 BET理论
1.3.1概述
1.3.2表面积计算和单层覆盖的意义
1.3.3BET方程的数学性质
1.3.4BET方程的可靠性
1.3.5单点BET方法
1.3.6 吸附质分子的截面积
1.3.7有关BET理论的争论
1.4 Polanyi的位能理论和Dubinin的体积充填理论
1.4.1 Polanyi的位能理论
1.4.2 Dubinin-Radushkevich方程
1.4.3 Dubinin-Astakhov方程
参考文献
第2章吸附及吸附等温线的测量
2.1静态法
2.1.1体积法
2.1.2重量法
2.2动态法
2.2.1连续流动法
2.2.2双气路法
2.2.3 色谱法
2.2.4程序升温法
参考文献
第3章催化剂的孔结构
3.1多孔固体
3.1.1 孔产生的根源和多孔固体的分类
3.1.2复合孔结构
3.1.3孔体系的分类
3.1.4孔大小的分类及多孔固体的主要孔结构参数
3.2总表面积
3.3中孔孔结构分析
3.3.1 原理
3.3.2 Kelvin方程
3.3.3 Kelvin方程的应用
3.3.4 BJH法
3.3.5 简化法
3.3.6无模型计算法
3.3.7 Broekhoff-de Boer方法（BdB法）
3.3.8 Kelvin方程可靠性的范围
3.4微孔结构分析
3.4.1 Dubinin-Radushkevich-Stoeckli方程（D-R-S方程）
3.4.2微孔分析法（MP法）
3.4.3 H-K方法
3.5标准等温线及系统化的孔结构分析法
3.5.1标准等温线概念
3.5.2 标准等温线和BET理论的关系
3.5.3基于标准等温线的系统化的孔结构分析方法
3.5.4改进的微孔分析法（MMP法）
3.5.5 DE曲线的应用——非微孔分布计算
3.5.6 系统化的孔结构分析方法及其可靠性
3.6密度函数法

3.6.1 密度函数理论
3.6.2 模型等温线和实验等温线的卷积拟合
参考文献
第4章小分子气体在催化剂表面上的吸附
4.1小分子气体在金属表面上的吸附
4.1.1概述
4.1.2氢在金属表面上的吸附
4.1.3 一氧化碳在金属表面上的吸附
4.1.4 氧在金属表面上的吸附
4.1.5氮在金属表面上的吸附
4.1.6 乙烯和乙炔在金属表面上的吸附
4.2金属分散度的测定
4.2.1 概述
4.2.2金属分散度测定的实例
4.3小分子气体在氧化物表面上的吸附
4.3.1 概述
4.3.2 氧的吸附
4.3.3氢的吸附
4.3.4烯烃的吸附
4.3.5一氧化碳的吸附
4.3.6一氧化氮的吸附
4.4固体催化剂酸碱性质的测定
4.4.1概述
4.4.2催化剂表面的酸性质
4.4.3催化剂表面的碱性质
4.5催化剂活性中心性质的测定（中毒法）
4.5.1 催化剂表面酸性中心的测定（强碱中毒法）
4.5.2催化剂活性中心的测定
4.5.3催化剂活性中心数目的测定
4.5.4催化剂活性中心原子组合数的测定
参考文献
第5章程序升温技术
5.1程序升温脱附技术
5.1.1基本原理
5.1.2 实验装置和谱图定性分析
5.1.3 实验条件的选择和对TPD的影响
5.1.4程序升温脱附过程的数学分析
5.1.5 TPD法研究催化剂实例
5.1.6程序升温脱附红外检测（TPD-IR）
5.2程序升温表面反应
5.2.1研究反应条件下的表面吸附态
5.2.2考察反应机理
5.3程序升温还原
5.3.1 实验装置和影响TPR峰的因素
5.3.2还原过程热力学和机理
5.3.3 TPR表征催化剂实例
5.4程序升温氧化
5.4.1 负载铜催化剂的氧化行为
5.4.2 钴／氧化铝催化剂表面积炭研究
参考文献
第6章吸附和表面反应动力学
6.1概述
6.2色谱条件下的一级反应动力学
6.2.1 理论推导
6.2.2 Bassett方程的应用
6.2.3 Bassett方法与中毒法结合研究金属催化剂的活性位的性质
6.3色谱条件下的非一级反应动力学
6.3.1 数学关系
6.3.2 非一级反应动力学方程的应用
6.3.3 Langmuir和Hinshelwood动力学
6.4考虑传质影响的瞬态反应动力学
6.4.1 催化反应色谱技术理论
6.4.2若干简化情形
6.4.3 表面反应动力学参数的计算及其他柱参数和操作参数对它的影响

6.4.4催化反应色谱技术的应用
6.4.5数据处理方法与实验条件的匹配
6.4.6 时间分辨催化反应色谱技术（TRCRC）
6.5断流色谱
6.5.1概述
6.5.2断流色谱理论
6.5.3 断流色谱应用实例
6.5.4复杂反应的断流色谱
6.6流向转换色谱
6.6.1概述
6.6.2流向转换色谱理论分析
6.6.3流向转换色谱应用实例
6.6.4 空穴色谱法
6.7动态－稳态法
6.7.1概述
6.7.2 动态－稳态过程的理论分析
6.7.3 动态－稳态法的应用实例
6.8三相催化反应的吸附和表面反应速率
6.8.1 概述
6.8.2理论分析
6.8.3 应用实例
参考文献
第7章不同吸附物种在催化反应中的作用
7.1可逆和不可逆吸附物种的测量
7.1.1静态化学吸附测量法
7.1.2迎头色谱测量法
7.1.3程序升温迎头吸脱附测量法
7.1.4加压迎头色谱技术
7.2可逆吸附物种在非均相催化反应中的作用
7.2.1概述
7.2.2在实际反应条件下可逆吸附物种存在的证据
7.2.3 可逆吸附物种在重整反应中的作用
7.2.4 可逆吸附物种在烃类加氢反应中的作用
7.2.5可逆吸附物种在一氧化碳加氢反应中的作用
7.2.6 可逆吸附物种在氧化反应中的作用
7.3不可逆吸附物种在催化反应中的作用
7.3.1概述
7.3.2研究不可逆吸附物种在多相催化反应中的作用的实验方法
7.3.3 不可逆吸附氢在催化反应中的作用
7.3.4 不可逆吸附氢在一氧化碳加氢反应中的作用
7.3.5不可逆吸附物种在不饱和烃加氢反应中的作用
7.3.6不可逆吸附一氧化碳在加氢反应中的作用
7.4迎头反应色谱技术理论
7.4.1概述
7.4.2迎头反应色谱的理论——反应物的流出曲线
7.4.3迎头反应色谱的理论——产物的流出曲线
7.4.4迎头反应色谱的理论——串行反应的流出曲线
7.4.5迎头反应色谱技术理论的应用
7.5非均相催化研究中的过渡应答方法
7.5.1概述
7.5.2过渡应答实验用反应器
7.5.3非均相催化的数学描述
7.5.4基元反应中各未知参数的求取
7.5.5过渡应答方法的应用
7.5.6 TAP反应器系统的数学基础
参考文献
第8章吸附和催化反应过程中的溢流现象
8.1溢流现象的发现及研究回顾
8.2溢流及其相关过程
8.2.1溢流
8.2.2表面扩散
8.2.3 溢流物种的反应
8.3吸附过程中的溢流现象
8.3.1 氢的化学吸附

8.3.2　氢脱附
8.3.3　氢滴定
8.4实际催化过程中的溢流现象
8.4.1　原油精制
8.4.2选择氧化
8.4.3　甲醇合成
8.4.4　环境催化
8.5溢流物种及溢流形式
8.5.1　载体表面上的氢溢流
8.5.2　金属与金属间的溢流
8.5.3　氧溢流
8.5.4反溢流
8.6溢流物种的反应
8.6.1　同位素交换
8.6.2　同位素交换定量计算
8.6.3溢流物种与固相的反应
8.6.4分子物种的溢流
8.6.5　合成气反应中的分子物种溢流
8.6.6溢流氢的加氢反应
8.6.7催化活性中心的遥控
8.6.8遥控反应的数学模型
8.7溢流产生的催化作用
8.7.1溢流产生的加氢活性
8.7.2　溢流产生的其他催化反应
8.7.3溢流氧产生的催化活性
8.8溢流的速率、溢流物种的浓度及溢流的距离
8.8.1金属表面上的扩散
8.8.2氧化物表面上的扩散
8.8.3溢流速率
8.8.4　溢流距离
8.8.5活性相浓度
8.8.6表面向气相的扩散
参考文献

第1章

吸　　附

1.1 绪　　论

有许多物理现象和化学现象发生于两相的界面上，而另一些现象则是由界面引起的。因此极有必要了解发生于这些边界表面上的现象，以便说明发生于自然界的许多重要过程，如非均相催化、固体的溶解、结晶过程、电极过程以及与胶体状态有关的现象等。

吸附是基本的表面现象之一，它不仅是了解许多主要工业过程的基础，而且是表征固体颗粒表面和孔结构的主要手段。吸附也是催化反应的基元步骤之一，通过它可以研究固体催化剂的结构性质和反应动力学。鉴于催化反应和催化过程在国民经济中的重要性，有必要介绍吸附基本理论、研究方法及其在催化研究中的应用。本章简要介绍吸附的概念、分类和理论[1~22]。

1.1.1 历史回顾

很早以前，人们就知道多孔固体能捕集大量的气体，例如在18世纪已有人注意到热的木炭冷却下来会捕集几倍于自身体积的气体。稍后，又认识到不同的木炭对不同的气体所捕集的体积是不一样的，并指出木炭捕集气体的效率有赖于暴露的表面积，进而强调了木炭中的孔的作用。现在，人们认识到吸附现象中的两个重要因素即表面积和孔隙率不仅在木炭中有，在其他多孔固体颗粒中也有。所以，可以从气体或蒸汽的吸附测量，来获得有关固体表面积和孔结构的信息[1~3]。

“吸附”这个词最早由Kayser在1881年引进，用于描述气体在自由表面的凝聚。它与“吸收”不一样，吸附只发生于表面，吸收则指气体进入固体或液体本体中。1909年，McBain提议用词“吸着”（Sorption）来指表面吸附（adsorption）、吸收（absorption）和孔中毛细凝聚的总和。国际上对上述三个词已有严格的定义。一般而言，吸附包括表面的吸附和孔中的毛细凝聚两部分[1~10]。

1.1.2 物理吸附和化学吸附[1~7,10,13,15~16,21~22]

吸附的发生是由于吸附质分子与吸附剂表面分子发生相互作用。根据这种相互作用强度的大小，一般把吸附过程分为两大类：化学吸附和物理吸附。当相界面上存在不平

衡的物理力时发生物理吸附，而当相邻相的原子和分子在界面形成化学键或准化学键时发生化学吸附。化学吸附的特征是有大的相互作用位能即有高的吸附热。化学吸附，通常是不可逆吸附，即是单层的和定域化的吸附。大量的光谱数据和其他数据表明，化学吸附发生时，在吸附质分子与表面分子间有真正的化学成键，因此常在高于吸附质临界温度的较高温度发生，需要活化能，但有高的吸附势，其值接近于化学键能，而且其特定性特强。化学吸附的另一特点是，它常被用于研究催化剂活性位性质和测定负载金属的金属表面积或颗粒大小。

与化学吸附相反，物理吸附的吸附热很低，接近于吸附质的冷凝热。物理吸附时不会发生吸附质的结构变化，而且吸附可以是多层的，以至于吸附质能充满孔空间。高温下一般很少发生物理吸附。物理吸附通常是可逆的，吸附速率很快，以至于无须活化能就能很快达到平衡。但在很小的孔中吸附时，吸附速率可能为扩散速率所限制。与化学吸附不同，物理吸附没有特定性，能自由地吸附于整个表面。物理吸附的这些特点特别适合于固体颗粒的表面积和孔结构测量。物理吸附与化学吸附的主要差别如表 1.1 所示。

表 1.1　物理吸附和化学吸附的主要差别

物理吸附	化学吸附
由范德华力引起（无电子转移）	由共价键或静电力引起（有电子转移或共享）
吸附热 10～30kJ/mol	吸附热 50～960kJ/mol
一般现象，如气体冷凝	特定的或有选择性的
用抽真空可除去物理吸附层	只有同时用加热和抽真空的方法才能除去化学吸附层
低于吸附气体临界温度时发生多层吸附	永不超过单层
仅在其临界温度时明显发生	通常在较高温度时发生
吸附速率很快，瞬间发生	吸附速率可快可慢，有时需要活化能
整个分子吸附	常常解离成原子、离子或自由基
吸附剂影响不强	吸附剂有强的影响（形成表面化合物）
在许多情况下两者的界线不明显	

在许多文献中，吸附也常被分为可逆吸附和不可逆吸附，或者称为弱吸附和强吸附。可逆吸附是指吸附后在给定的吸附温度下能被抽真空或吹扫除去的吸附物种，而不可逆吸附是指在该吸附温度下不能被抽真空或吹扫除去的吸附物种。不可逆吸附物种只能通过提高温度和抽真空才能除去。可逆吸附与吸附剂、温度和吸附质压力有关；不可逆吸附只与吸附剂和吸附温度有关，而与吸附压力无关。因此，可逆吸附与不可逆吸附是可以定量测量的，从而有可能研究它们在催化反应中所扮演的不同角色。

1.1.3　吸附等温线[1~4]

当一吸附剂固体，例如活性炭，在一定温度下与吸附质气体或蒸汽接触时，如果用石英弹簧秤称吸附剂重量，而且把吸附质密封于一容器中，则能够观察到吸附剂重量增

加而吸附质气体压力减小。一段时间后，吸附质重量不再增加，压力不再减小，我们说吸附达到了平衡。实验发现，平衡时吸附剂固体吸附吸附质气体或蒸汽的量与吸附剂质量成比例，平衡吸附量取决于吸附温度 T，气体或蒸汽压力 p 以及吸附剂固体和吸附质气体的性质。如用 n 表示每克吸附剂固体吸附的气体的量（用 mol 表示），则有

$$n = f\ (T,\ p,\ \text{gas},\ \text{solid}) \tag{1.1.1}$$

对给定的吸附剂固体和吸附质气体，并在一定温度下吸附，上式简化为

$$n - f\ (p)_{T,\text{gas},\text{solid}} \tag{1.1.2}$$

如果吸附温度低于气体的临界温度，上式的压力项 p 常用相对压力 p/p_0 表示：

$$n = f\ \left(\frac{p}{p_0}\right)_{T,\text{gas},\text{solid}} \tag{1.1.3}$$

p_0 是在吸附温度下吸附质的饱和蒸汽压。

方程（1.1.2）和（1.1.3）是吸附等温线的表达式，它表示在恒定温度下吸附气体的量和吸附压力或相对压力间的关系。吸附气体的量可以用气体的质量（mg）或气体在标准状态下的体积［cm^3（STP)］或 mol 数表示。

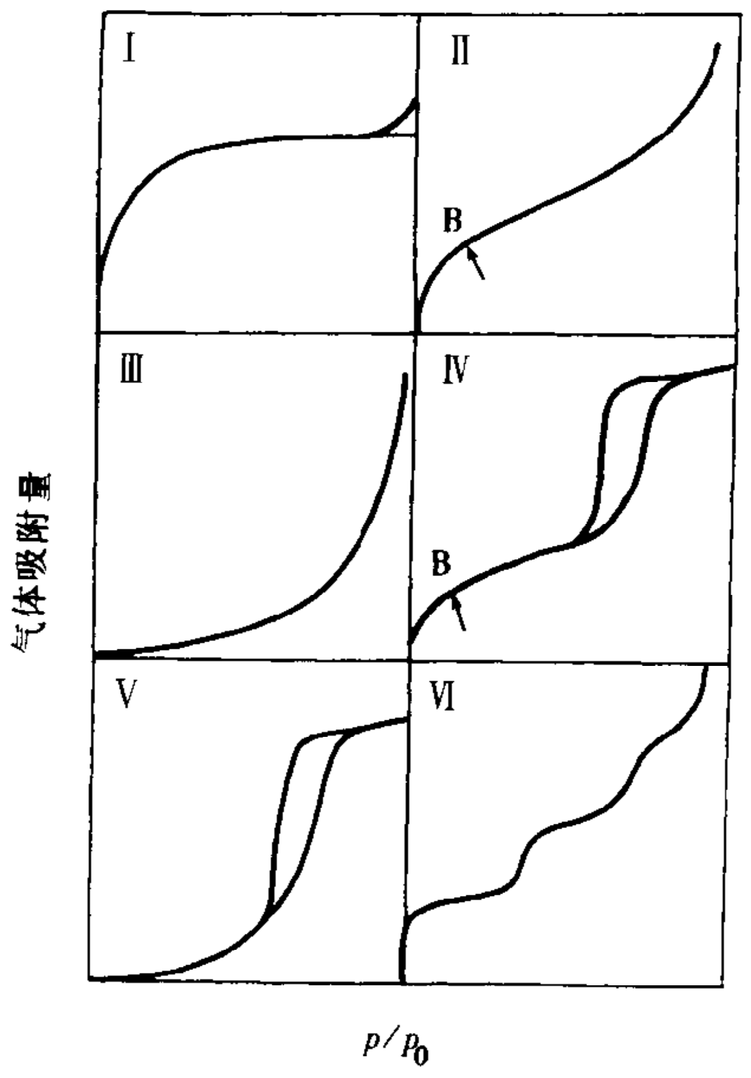


图 1.1　按 BDDT 分类的Ⅰ到Ⅴ型吸附等温线以及第Ⅵ型台阶状等温线[1~2]

在文献中已测定过的吸附等温线多达数十万条，使用多种吸附质和吸附剂固体颗粒。基于文献数据，Brunauer，Deming，Deming 和 Teller（BDDT）归纳出所有物理吸附等温线可以分为 5 类，即按 BDDT 分类，为Ⅰ型到Ⅴ型，如图 1.1 所示。每一类有其独特的情形。其中Ⅲ型比较少见，但有理论研究意义，也表示在图 1.1 中。Ⅳ和Ⅴ型吸附等温线以具有吸附回环为特征。

Ⅰ型吸附等温线限于单层或准单层，大多数化学吸附等温线和完全的微孔物质（如活性炭）和分子筛的吸附等温线属此类。因为在微孔物质中孔的大小只有几个分子大小，吸附剂孔壁形成重叠的强位能，在很低相对压力下有较大的吸附量。在较高相对压力下，因孔已被吸附质分子充满，增加的吸附量很少，所以Ⅰ型吸附等温线指出孔是微孔。Ⅱ型吸附等温线是最常碰到的，在无孔粉末颗粒或在大孔中的吸附常常是这类等温线。吸附等温线拐点通常发生于单层吸附附近，随相对压力增加，第二第三层吸附逐步完成，最后达饱和蒸汽压时，吸附层数变成无穷多。Ⅲ型吸附等温线的特征是吸附热小于吸附质液化热，因此随吸附的进行，吸附反而得以促进，这是由于吸附质分子间的相互作用大于吸附质分子与吸附剂表面的相互作用。Ⅳ和Ⅴ型吸附等温线是Ⅱ和Ⅲ型吸附等温线的变种，在较高相对压力下在某些孔中有毛细凝聚现象发生。

1.1.4 吸附力[1~4]

前已指出，气体在固体表面的吸附是吸附质分子和吸附剂表面分子相互作用（即它们间的吸引力）的结果。在理论上对这些力已进行过很多研究，最近有较大进展，但在性质上仍不够清楚，因此离达到理论计算吸附等温线还较远。但是，它们仍能提供有价值的线索以了解吸附过程的性质和影响因素。下面对吸附力作简单介绍。

吸附时吸附质的熵变肯定是负的，因为凝聚态比气态规整，失去了一个平动自由度。吸附过程的发生要求 Gibbs 自由能变化为负值，而一般假定在物理吸附时吸附剂不发生熵变，因此基于热力学关系伴随吸附的焓变也是负的，即吸附过程是放热的。

在气固界面发生相互作用的力总是包含“色散”（dispersion）力和短程排斥力，前者是吸引力。如果固体表面或气体分子在性质是极性的，则尚有静电（库仑）吸引力。色散力这个词来自光学上的色散作用，London 首次表征了它，这是因每个原子中电子云密度的快速变化诱导邻近原子产生电偶极矩，从而使两原子间产生相互吸引的“色散”力。London 应用量子力学摄动理论推导出相距 r 的两孤立原子间的位能 ε_D 的表达式：

$$\varepsilon_D = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \tag{1.1.4}$$

该式在两原子离开不太远时是可靠的。负号的意义表示力是引力，常数 C_1、C_2 和 C_3 表示与偶极－偶极、偶极－四极和四极－四极矩有关的色散常数。在实际使用中，因方程本身的确定性和近似性以及含 r^{-8}和 r^{-10}的项比较小，一般使用下述的简化方程：

$$\varepsilon_D = -C_1 r^{-6} \tag{1.1.5}$$

在两原子相距很近时，它们的电子互相渗透而引起的短程排斥力，其表达式也是从量子力学研究中导出的：

$$\varepsilon_R = B\exp(-ar) \tag{1.1.6}$$

式中，B 为常数。为数学上的方便，上式常简化为

$$\varepsilon_R = Br^{-m} \tag{1.1.7}$$

这里 B 是一经验常数，指数 m 通常取值为 12，于是两原子间的总位能 ε 为（令 $C_1 = C$）

$$\varepsilon = -Cr^{-6} - Br^{-12} \tag{1.1.8}$$

从两原子 A 和 B 的性质可计算参数 C，最著名的一个表达式为 Kirkwood－Miller 公式：

$$C = \frac{6mc^2\alpha_A\alpha_B}{\frac{\alpha_A}{\chi_A} + \frac{\alpha_B}{\chi_B}} \tag{1.1.9}$$

式中，c 为光速，α_A 和 α_B 及 χ_A 和 χ_B 分别为原子 A 和 B 的极化率和磁化率。其他有名的公式还有 London 表达式：

$$C = \frac{\frac{3}{2}\alpha_A\alpha_B h\nu_A^0\nu_B^0}{\nu_A^0 + \nu_B^0} \tag{1.1.10}$$

和 Slater－Kirkwood 表达式：

$$C = \frac{3eh\alpha_A\alpha_B}{4\pi m^{\frac{1}{2}}\ (\sqrt{\alpha_A N_A} + \sqrt{\alpha_B N_B})} \tag{1.1.11}$$

在上两式中，ν_A^0 和 ν_B^0 是与光色散有关的特征频率，h 为普朗克常数，e 和 m 为电子的电荷和质量，N_A 和 N_B 分别为每个原子 A 和 B 参与相互作用的电子数目。

要应用这些方程处理气体在固体表面的吸附，必须考虑由原子（或离子）组成的固体表面层与孤立气体分子的相互作用，然后把每个原子对气体分子的相互作用加和起来以获得一个气体分子相对于固体的位能。这是很复杂的，但实际上只要考虑有限数目的原子对气体分子的作用，因为位能随距离增大急剧减小，同时加和可用体积积分替代。

如果固体是极性的，例如固体由离子构成或含有极性基团或 π 电子，它会产生电场，从而诱导气体分子的偶极矩。

$$\Phi_F = -\frac{1}{2}\alpha F \tag{1.1.12}$$

式中，F 是分子中心的电场强度，α 为分子的极化率。如果气体分子本身有永久性偶极矩，它与电场相互作用又产生附加能量

$$\Phi_{F\mu} = -F\mu\cos\theta \tag{1.1.13}$$

式中，μ 为分子偶极矩，θ 为偶极矩与电场间的夹角。

最后考虑吸附分子有四极矩的情况，例如 CO、CO_2 和 N_2 分子，它要与电场梯度发生强的相互作用，以使能量进一步增加 Φ_{FQ}。这样，吸附分子与固体表面间总的相互作用位能可表示为

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_F + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} + \Phi_R \tag{1.1.14}$$

Φ_D 和 Φ_R 对应于方程（1.1.8）中的 r^{-6}和 r^{-12}项，这两项总是存在的，而其余三项可以存在或不存在。原另上可用方程（1.1.14）计算吸附的相互作用位能，但是，在实际上仅适用于简单的气体分子和理想化的固体表面，如惰性气体在氯化钾固体上的吸附，即便这样，仍有不确定性，仅是一个粗糙的近似。不管怎样，其一般形式的可靠性是毫无疑问的。

位能 Φ 不仅取决于吸附分子与固体表面的距离，也取决于它在平行于固体表面平面上的位置。已作过计算的一些结果证明，对给定位置的吸附能量，随吸附剂固体晶面而有极明显的变化。

在吸附层中的分子不仅与固体发生作用，也与吸附层中的邻近分子发生作用。在覆盖度很小时，后一相互作用可略去，但当覆盖度愈来愈大时，这一作用明显地增大了。一布满的单层能作为固体的延伸，将会进一步吸引气体分子。这一作用的后果，导致在较高相对压力下产生若干个分子厚度的吸附层即多层吸附。

Kiselev 等讨论了极化对相互作用能的增强作用，并以此区分非特定性吸附或特定性（special）吸附。凡包含 $\Phi_{F\mu}$和 Φ_{FQ}全部或部分的吸附叫特定性吸附，仅包含色散力和排斥力 Φ_D 和 δ 的吸附为非特定性吸附。他们把吸附剂分为三类：

（1）不含离子或正电荷基团（如石墨化碳）；

（2）有集中的正电荷（如在羟化氧化物上的—OH）；

(3) 有集中负电荷（如═O，═CO）。

吸附质分为四组：

a. 球形对称球壳或 σ 键（例如稀有气体，饱和烃）；

b. π 键（如不饱和烃、芳烃）或独对电子（例如醚季胺）；

c. 有正电荷集中于分子的外围；

d. 带有电子密度和正电荷的官能团集中于分子外围（例如有—OH 或═NH_2 的分子）。

由上述可能的吸附剂－吸附质组合得到的相互作用类型列于表 1.2 中。

表 1.2　特定性吸附和非特定性吸附

吸附质组	吸附剂类型		
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
a	非特定性吸附	非特定性吸附	非特定性吸附
b	非特定性吸附	特定性吸附＋非特定性吸附	特定性吸附＋非特定性吸附
c	非特定性吸附	特定性吸附＋非特定性吸附	特定性吸附＋非特定性吸附
d	非特定性吸附	特定性吸附＋非特定性吸附	特定性吸附＋非特定性吸附

1.2　Langmuir 理论[1~4,6]

在高相对压力下吸附量趋近一有限值的结果指出，Ⅰ型吸附等温线至多只有几个吸附分子层。在化学吸附的情形下只能有单层分子键合到表面上，因而化学吸附等温线几乎总是Ⅰ型吸附等温线。利用这类吸附等温线虽然也有可能计算覆盖单层所需分子的数目，但在选用吸附质分子横截面积时会碰到很大的困难。这些困难的产生是由于化学吸附分子与表面特定部位的紧密结合被区域化，以至于吸附分子占有的空间将取决于吸附剂的表面结构以及被吸附分子或原子的大小，而表面的特定部位是极分散的，单层吸附分子的数目要小于可能容纳的单层数目，因此获得的表面积要小于真实的表面积。

Langmuir 使用动力学理论来处理Ⅰ型吸附等温线。他作了如下的假设：第一，吸附剂表面是均匀的；第二，每个吸附位只能吸附一个分子且只限于单层，即吸附是定域化的；第三，吸附分子间的相互作用可以忽略；第四，吸附脱附过程处于动力学平衡之中。

按照气体的动力学理论，每秒粘到每平方厘米表面上的分子的数目为

$$N_c = \frac{Np}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \tag{1.2.1}$$

式中，p 为吸附质压力，M 为其相对分子质量，R 为摩尔气体常数，T 为绝对温度。令 θ_0 为未被覆盖表面的分数，则每秒在每平方厘米表面上碰撞在空白表面上的分子数为

$$N'_c = kp\theta_0 \tag{1.2.2}$$

式中，$k = N/(2MRT)^{\frac{1}{2}}$，于是被粘住即被吸附的分子数目

$$N_a = kp\theta_0 A_1 \tag{1.2.3}$$

式中，A_1 为粘结或凝集系数，它表示碰撞分子被表面吸附的几率。

而吸附分子离开每平方厘米表面的速率

$$N_d = n_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} \tag{1.2.4}$$

式中，n_m 为单层吸附的分子数目，θ_1 为吸附分子的表面覆盖度，E 为活化能，ν_1 是吸附质分子正交于表面的振动频率。实际上 $n_m\theta_1$ 表示每平方厘米上吸附分子的数目。乘以 ν_1 表示吸附分子离开表面的最大速率。$e^{-E/RT}$ 表示能克服表面净吸附位能的吸附分子的几率。

平衡时，吸附速率和脱附速率相等，因 $\theta_0 = 1 - \theta$，所以有

$$n_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} = kp\theta_0 A_1 \tag{1.2.5}$$

$$n_m \theta_1 \nu_1 e^{-E/RT} = kpA_1 - \theta_1 k_1 pA_1 \tag{1.2.6}$$

由此得

$$\theta_1 = \frac{kpA_1}{n_m \nu_1 e^{-E/RT} + kpA_1} \tag{1.2.7}$$

令

$$K = \frac{k_1 A_1}{n_m \nu_1 e^{-E/RT}} \tag{1.2.8}$$

代入式（1.2.7），得

$$\theta_1 = \frac{Kp}{1 + Kp} \tag{1.2.9}$$

由覆盖度的定义

$$\theta_1 = \frac{n}{n_m} = \frac{W}{W_m} \tag{1.2.10}$$

使方程（1.2.9）变为

$$\frac{W}{W_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{Kp}{1 + Kp} \tag{1.2.11}$$

上式即为Ⅰ型吸附等温线的 Langmuir 方程。它可以线性化为

$$\frac{p}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{p}{W_m} \tag{1.2.12}$$

以 p/W（或 p/V）对 p 作图能得到一条直线，其斜率为 $1/W_m$（或 $1/V_m$），截距为 $1/KW_m$（或 $1/KV_m$），从而可计算出 K 和 W_m（或 V_m）。

虽然 Langmuir 方程描述了化学吸附和Ⅰ型吸附等温线，但总的说来不适用于处理物理吸附和Ⅱ型到Ⅴ型吸附等温线。前面已说过，从Ⅰ型吸附等温线计算表面积有是物理吸附还是化学吸附的不确定性，数值仅表示活性表面积，这对负载金属催化剂的金属表面积测量是有用的，但对一般物理吸附数值偏小。Ⅰ型吸附等温线的另外一种可能性，表示在微孔物质如分子筛和某些活性炭上的吸附，但此时是否表示单层吸附则是有疑问的。

1.3 BET 理论

1.3.1 概述[1~4,7]

在物理吸附过程中，在非常低的相对压力下，首先被覆盖的是高能量位。具有较高能量的吸附位包括微孔中的吸附位（因为其孔壁提供重叠的位能）和位于平面台阶的水平垂直缘上的吸附位（因有两个平面的原子对吸附质分子发生作用）。此外，在由多种原子组成的固体表面上，吸附位能也会发生改变，这取决于暴露于表面的原子或官能团的性质。

但是，能量较高的位置首先被覆盖并不意味着随相对压力增高、能量较低的位置不能被覆盖，而只是说明在能量较高的位置上物理吸附分子的平均停留时间较长。因此，当吸附质压力升高时，表面逐渐被覆盖，气体分子吸附于空白表面的几率增加。显然，在表面被完全覆盖之前有可能形成第二吸附层或更多的吸附层。在实际情况下，不可能有正好覆盖单层的相对压力存在。而 BET 理论恰恰可以在不管单分子层吸附是否形成的条件下，能有效地从实验数据获得形成单分子层所需要的分子数目。

Brunauer、Emmett 和 Teller 在 1938 年提出多层吸附模型，如图 1.2 所示。他们把 Langmuir 的动力学理论延伸到多层吸附，所作的假设除了吸附不局限于单层而可以是多层外，与 Langmuir 理论所作的假设完全相同。在 BET 理论中，吸附在最上层的分子与吸附质气体或蒸汽处于动力学平衡之中。也就是说，表面由一层吸附质分子覆盖时，这一层与气相处于动力学平衡，如果吸附了二层，则上层与气相处于动力学平衡，依此类推。由于是动力学平衡，每一表面吸附位可被一层、二层或多层吸附质分子所覆盖，层数可以改变，但每层的吸附分子数目保持恒定。

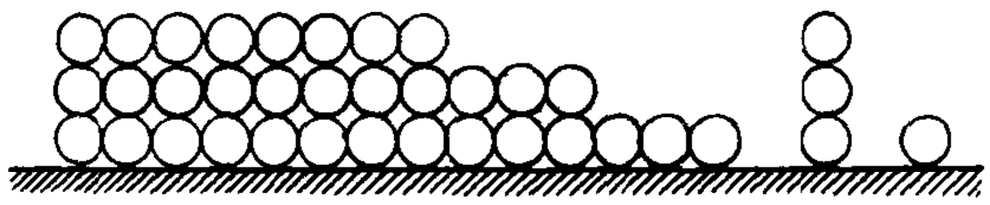


图 1.2　BET 吸附的多层模型

使用 Langmuir 理论，以它为出发点描述第一层的吸附分子与气相间的平衡：

$$n_m\theta_1\nu_1 e^{-E_1/RT} = kp\theta_0 A_1 \tag{1.3.1}$$

类似地，把它用于第二层，

$$n_m\theta_2\nu_2 e^{-E_2/RT} = kp\theta_1 A_2 \tag{1.3.2}$$

一般情况，对第 i 层有

$$n_m\theta_i\nu_i e^{-E_i/RT} = kp_{i-1}A_i \tag{1.3.3}$$

BET 理论假定第二层以上的振动频率 ν、活化能 E 和几率 A_2 相同，因为第二层以上都是相当于吸附质的液化过程，离表面愈远，愈接近于实际情况。使用这个假设，我们可以列出一系列的方程，用 A_2 表示第二层以上的几率，用 E_L 表示液化热

$$n_m\theta_1\nu_1 e^{-E_1/RT} = kp\theta_0 A_1 \tag{1.3.4}$$

$$n_m\theta_2\nu e^{-E_L/RT} = kp\theta_1 A_2 \tag{1.3.5}$$

第 i 层

$$n_m\theta_i\nu e^{-E_L/RT} = kp\theta_{i-1}A_2 \tag{1.3.6}$$

为方便起见，令

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{kpA_1}{n_m\nu_1 e^{-E/RT}} = \alpha \tag{1.3.7a}$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{\theta_3}{\theta_2} = \cdots = \frac{kpA_2}{n_m\nu e^{-E/RT}} \tag{1.3.7b}$$

$$\alpha = c\beta \tag{1.3.8}$$

于是有

$$\theta_1 = \alpha\theta_0 \tag{1.3.9a}$$

$$\theta_2 = \beta\theta_1 = \alpha\beta\theta_0 \tag{1.3.9b}$$

$$\theta_3 = \beta\theta_2 = \alpha\beta^2\theta_0 \tag{1.3.9c}$$

$$\theta_i = \beta\theta_{i-1}\alpha\beta^{i-1}\theta_0 \tag{1.3.9d}$$

平衡时总的吸附分子数目为

$$n = n_m\theta_1 + 2n_m\theta_2 + \cdots + in_m\theta_i = n_m\ (\theta_1 + 2\theta_2 + \cdots + i\theta_i) \tag{1.3.10}$$

把方程（1.3.9a）～（1.3.9d）代入式（1.3.10），得

$$\frac{n}{n_m} = \alpha\theta_0 + 2\alpha\beta\theta_0 + 3\alpha\beta^2\theta_0 + \cdots + i\alpha\beta^{i-1}\theta_0$$

$$= \alpha\theta_0\ (1 + 2\beta + 3\beta^2 + \cdots + i\beta^{i-1}) \tag{1.3.11}$$

由前述的定义有

$$c = \frac{A_1\nu}{A_2\nu_1}e^{(E_1 - E_L)/RT} \tag{1.3.12}$$

把 $c\beta$ 代入方程（1.3.11），得

$$\frac{n}{n_m} = c\theta_0\ (\beta + 2\beta^2 + 3\beta^3 + \cdots + i\beta^i\ \ )$$

由数学手册不难查得，括号内当 i 趋近无限大时的和为$\frac{\beta}{(1-\beta)^2}$，于是

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c\theta_0\beta}{(1+\beta)^2} \tag{1.3.13}$$

现在再来算 θ_0，按定义有

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \cdots + \theta_i = 1$$

即

$$\theta_0 = 1 - \ (\theta_1 + \theta_2 + \cdots + \theta_i)\ = 1 - \sum\theta_i \tag{1.3.14}$$

把式（1.3.14）代入方程（1.3.13），得

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c\beta}{(1-\beta)^2}\ (1 - \sum_{i=1}^{\infty}\theta_i)$$

利用方程（1.3.9d），上式可写为

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c\beta}{(1-\beta)^2}\ (1 - \alpha\theta_0\sum_{i=1}^{\infty}\beta^{i-1}) \tag{1.3.15}$$

因为 $\alpha = c\beta$，所以

$$\frac{n}{n_m}=\frac{c\beta}{(1-\beta)^2}\ (1-c\theta_0\sum_{i=1}^{\infty}\beta^i\ ) \tag{1.3.16}$$

由于

$$\sum_{i=1}^{\infty}\beta^i\ =\frac{\beta}{1-\beta}$$

代入方程（1.3.16），得

$$\frac{n}{n_m}=\frac{c\beta}{(1-\beta)^2}\ (1-c\theta_0\ \frac{\beta}{1-\beta}) \tag{1.3.17}$$

由方程（1.3.13）得

$$\frac{c\beta}{(1-\beta)^2}=\frac{n}{n_m\theta_0}$$

于是（1.3.17）变为

$$1=\frac{1}{\theta_0}\ (1-c\theta_0\ \frac{\beta}{1-\beta})$$

所以

$$\theta_0=\frac{1}{1+\frac{c\beta}{(1-\beta)}}$$

把上式回代到方程（1.3.13），得

$$\frac{n}{n_m}=\frac{c\beta}{(1-\beta)\ (1-\beta+c\beta)} \tag{1.3.18}$$

当 β 等于 1 时，n/n_m 变为无穷大，在实际情况下这是由于吸附质在表面上发生冷凝的情形，或者当 $p/p_0=1$ 时发生这种情形。

如果在前面的推导中用 p_0 代替 p，即有

$$1=\frac{kA_2p_0}{n_m\nu e^{-E_L/RT}}$$

$$\beta=\frac{kA_2p}{n_m\nu e^{-E_L/RT}}$$

两式相比可得

$$\beta=\frac{p}{p_0}$$

代入方程（1.3.18），得

$$\frac{n}{n_m}=\frac{c\ \frac{p}{p_0}}{(1-\frac{p}{p_0})\ (1-\frac{p}{p_0}+c\ \frac{p}{p_0})}$$

线性化，并令相对压力 $p/p_0=x$，有

$$\frac{x}{n\ (1-x)}=\frac{1}{n_mc}+\frac{c-1}{cn_m}x \tag{1.3.19}$$

用吸附重量 W 或吸附体积 V（STP）表示为

$$\frac{x}{W\ (1-x)}=\frac{1}{cW_m}+\frac{c-1}{cW_m}x \tag{1.3.19a}$$

和

$$\frac{x}{V\ (1-x)}=\frac{1}{cV_m}+\frac{c-1}{cV_m}x \tag{1.3.19b}$$

如果吸附层数不是无限多而受到孔的制约只能吸附 N 层，此时的三参数 BET 的方程为

$$\frac{n}{n_m}=\frac{cx}{1-x}\cdot\frac{[1-\ (N+1)x^N+Nx^{N+1}]}{[1+(c-1)x-cx^{N-1}]} \tag{1.3.20}$$

当 $N=1$ 时，方程（1.3.20）简化为单层的 Langmuir 方程；当 $N=\infty$ 时，它简化为两参数 BET 方程（1.3.19）。

1.3.2 表面积计算和单层覆盖的意义

应用 BET 理论计算表面积可直接应用方程（1.3.19）。利用实验数据，可以 $x/[\ln\ (1-x)]$ 对 x 作图，应得一直线，如图 1.3 所示。一般相对压力在 0.05～0.35 间确实能得到很好的直线。令 BET 作图的斜率为 S，截矩为 i，则有

$$S=\frac{c-1}{cn_m}\qquad i=\frac{1}{cn_m}$$

解方程得

$$n_m=\frac{1}{S+i} \tag{1.3.21}$$

$$c=\frac{S}{i}+1 \tag{1.3.22}$$

利用 n_m [或 W_m 或 V_m (STP)]，或用早先给出的方程计算表面积。

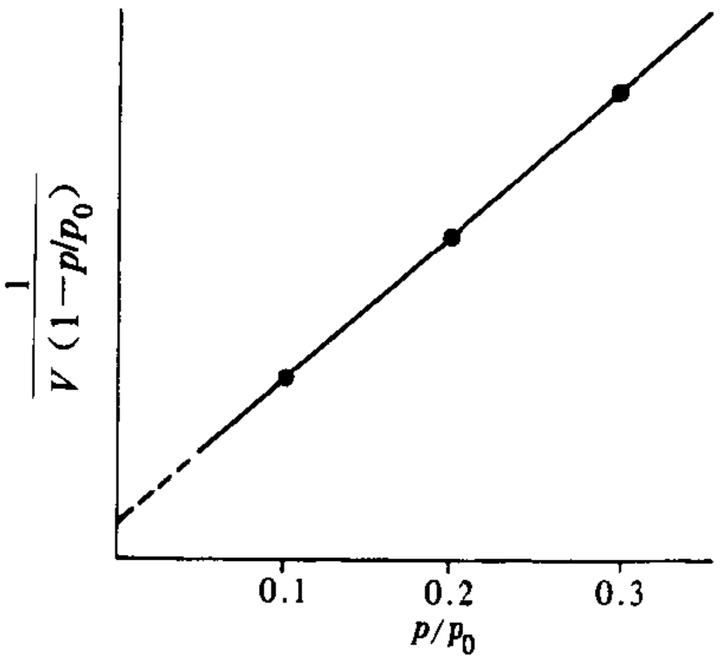


图 1.3 典型的 BET 作图

当已有足够的吸附发生时，吸附的量恰等于单层吸附量，此时未被覆盖的表面分数 $(\theta_0)_m$ 仅有赖于 BET 方程中的常数 c：

$$(\theta_0)_m=\frac{c^{1/2}-1}{c-1} \tag{1.3.23}$$

显然，虽然吸附量已达到单层容量，但总有一些表面未被覆盖，只有当 c 值趋近无穷大时 θ_0 才趋于零，即需要强的吸附质表面相互作用，如化学吸附情形。在正常的 c 值，如在 100 左右，当吸附量达到单层吸附容量时，未被表面覆盖的分数为 0.091，平均而言，每个被占吸附位含有 1.1 个吸附质分子。所以 BET 方程指出，虽然在物理吸附情形不可能形成均一的单层，但仍能获得在表面上形成单层需要的吸附质的量。

Lowell 导出了一个计算被一层或更多层吸附分子覆盖的表面分数

$$(\theta_0)_m=c\ (\frac{c^{1/2}-1}{c-1})^{i-1} \tag{1.3.24}$$

θ_i 指吸附量为单层吸附容量时，在深度为 i 层覆盖的表面分数。利用方程（1.3.23）（i

=0）和（1.3.24）计算的表面覆盖随 c 值的变化如表 1.3 所示。

更有意思的是，在吸附量等于单层吸附容量时（$n = n_m$），解 BET 方程（1.3.19）得到相对压力与常数 c 间的关系：

$$x_m = \frac{(c^{1/2} - 1)}{(c - 1)} \tag{1.3.25}$$

与方程（1.3.23）比较，可得

$$(\theta_0)_m = x_m \tag{1.3.26}$$

这说明使吸附量等于单层容量所需的相对压力也就是未被吸附质覆盖的表面的分数。

表 1.3　方程（1.3.23）和（1.3.24）给出的 $(\theta_i)_m$ 值

i	$c=1$	$c=10$	$c=100$	$c=1\ 000$
0	0.500 0	0.240 3	0.090 9	0.030 7
1	0.250 0	0.577 2	0.826 4	0.939 6
2	0.125 0	0.138 7	0.075 1	0.028 8
3	0.062 5	0.033 3	0.006 8	0.000 9
4	0.031 3	0.008 0	0.000 6	
5	0.015 6	0.001 9	0.000 1	
6	0.007 8	0.000 5		
7	0.003 9	0.000 1		
8	0.001 9			
9	0.000 9			
10	0.000 5			
11	0.000 2			
12	0.000 1			

最后，我们从 c 值的定义来看 c 的意义，由方程

$$c = \frac{A_1 \nu}{A_2 \nu_1} e^{(E_1 - E_L)/RT}$$

看出 c 是一指数函数，指前因子显然为正值。因此，按 BET 理论的假设，c 值的最小值为零，因为指数函数的最小值为零。如果应用 BET 方程（1.3.19）关联实验数据计算单层容量，发现 c 值为负，说明吸附层数为无限多的假设有问题，应使用有吸附层数限制的三参数 BET 方程（1.3.20），这种情形常发生于微孔吸附剂，如活性炭、分子筛类物质。由于原始的三参数方程（1.3.20）使用起来很麻烦，在实际使用过程中常采用比较方便的 Pickett 三参数方程：

$$\frac{x\ (1 - x^N)}{n\ (1 - x)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{c n_m} x \tag{1.3.27}$$

1.3.3 BET 方程的数学性质[2]

如果用 BET 方程（1.3.19），以常数 c 作参数，以 n/n_m（或 W/W_m，或 V/V_m）对 x 作图，得到一簇形状不同的吸附等温线曲线簇，如图 1.4 所示。可以看出，只有 c 值大于 2，得到的是Ⅱ型吸附等温线，而当 c 值小于 2 时得到Ⅲ型吸附等温线。而Ⅳ型

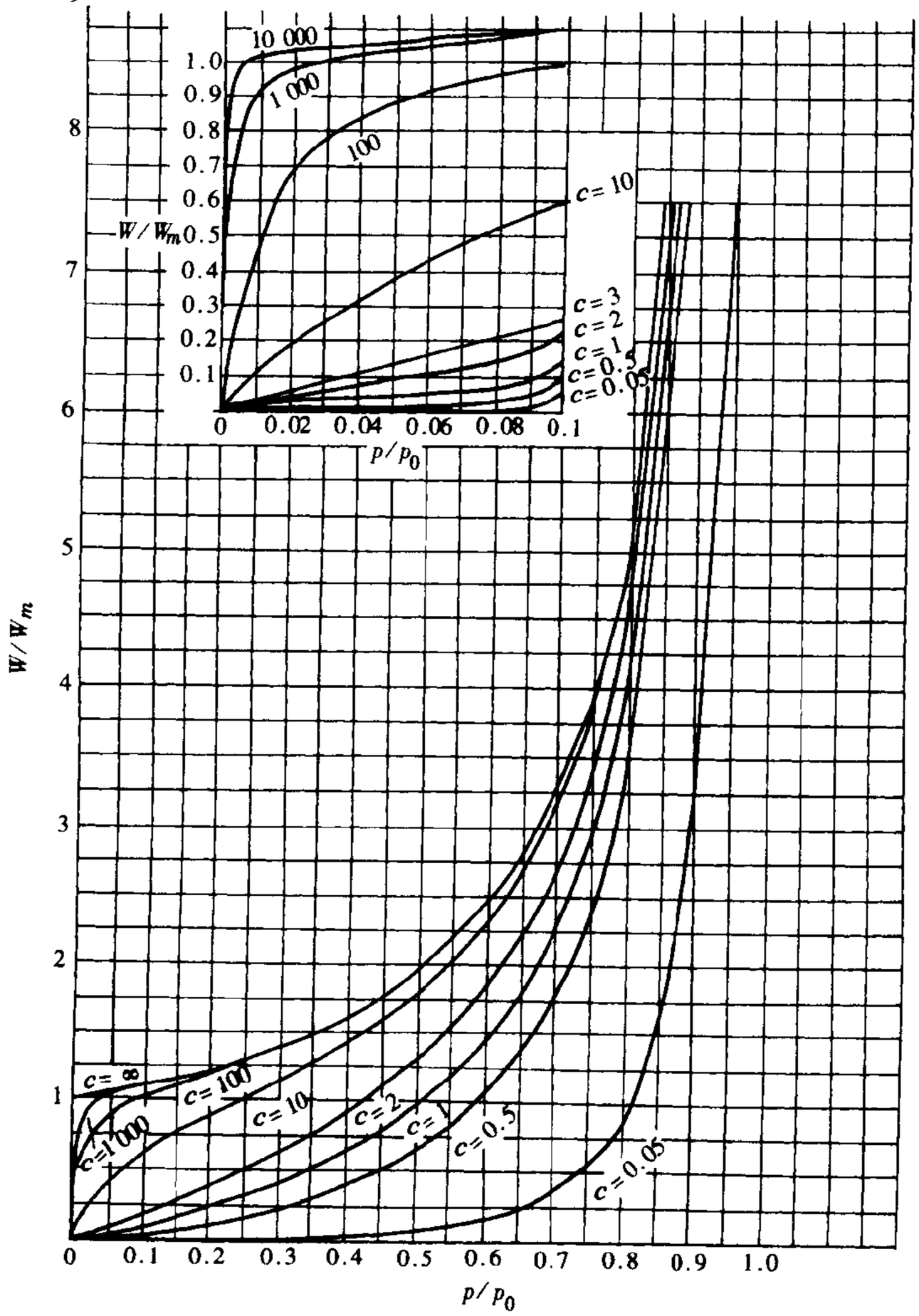


图 1.4　以 BET 方程 c 值作参数的吸附等温线形状

和Ⅴ型吸附等温线是Ⅱ型、Ⅲ型吸附等温线的修正型。如果考虑到前面指出的使用三参数 BET 方程（1.3.20），当 $n=1$ 时可以得Ⅰ型的 Langmuir 吸附等温线。这些都说明，BET 理论的数学形式在定性上能在整个相对压力范围内适合所有类型的实验测定的吸附等温线，确实为各类形状的吸附等温线提供了数学理论基础。同样有意义的事实是，在相对压力接近于形成单层所需的相对压力，即 $0.05 \leqslant x \leqslant 0.35$ 时，BET 理论与实验吸附等温线确实非常一致，从而为表面积测量提供了有力而极其有用的方法。

绝大多数物质单层吸附的完成是在相对压力范围 0.05～0.35 之间，这一事实反映

了最多数的 c 常数是在 3～1 000 之间。

为进一步讨论 BET 方程的数学性质，把方程（1.3.19）改写为

$$\frac{n}{n_m}=\frac{1}{1-x}-\frac{1}{1+(c-1)x} \tag{1.3.28}$$

这说明 BET 方程相当于两条矩形双曲线之差，这两条双曲线方程分别为

$$\frac{n}{n_m}=\frac{1}{1-x} \tag{1.3.29}$$

和

$$\frac{n}{n_m}=\frac{1}{1+(c-1)x} \tag{1.3.30}$$

方程（1.3.29）在 $x=1$ 时有渐近值 $n/n_m=0$，它与 n/n_m 相交于 $n/n_m=1$ 处。方程（1.3.30）在 $x=-1/(c-1)$ 处有渐近值 $n/n_m=0$，与前一双曲线相交于 n/n_m 轴的 $n/n_m=1$ 处。在图 1.5 中给出了这两条双曲线，虚线是两者之差。

从图 1.4 中可以看到，只要常数 c 值大于 2，从BET方程导出的吸附等温线总有一拐点存在，这一拐点处的吸附量约等于BET方程的单层吸附容量。这两者之间有相当有趣的关系，并可以用简单的数学处理得到阐明。

令 BET 方程中的 $n/n_m=y$，在数学上拐点处的二次导数等于零。于是可令 $d^2x/d^2y=0$，解出拐点处的 x 和 y 的值，令其为 x_F 和 y_F，则有

$$x_F=\left(\frac{p}{p_0}\right)_F=\frac{(c-1)^{2/3}-1}{(c-1)+(c-1)^{2/3}} \tag{1.3.31}$$

代入 BET 方程（1.3.29），可求得拐点处的 y_F 值：

$$y_F=\left(\frac{n}{n_m}\right)_F=\frac{1}{c}\left[(c-1)^{1/3}\right]\left[(c-1)^{2/3}-1\right] \tag{1.3.32}$$

图 1.6 中给出了不同 c 值时的 x_F 值。显然，拐点处的 n/n_m 值可以与 1 有相当的偏差。但在 $c=9$ 时，它精确地等于 1，即拐点处的吸附量等于单层吸附容量。当 c 值在 9 与无穷大之间时，拐点处的吸附量最多只超过 BET 单层吸附容量的 15%。当 c 在 9 和 2 之间时，两者差别愈来愈大。$c=2$ 时拐点消失，吸附等温线变为Ⅲ型了，此时拐点就没有什么意义了。

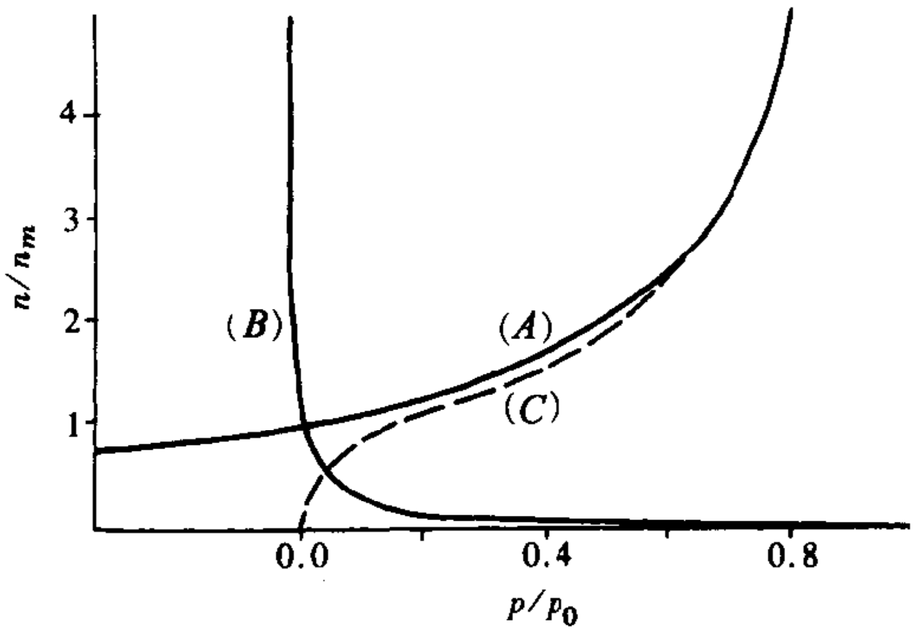


图 1.5　c 为 30 时的渐近线 $n/n_m=1/(1-x)$ (A)、$n/n_m=1/[1+(c-1)x]$ (B)和 BET 方程 (C)

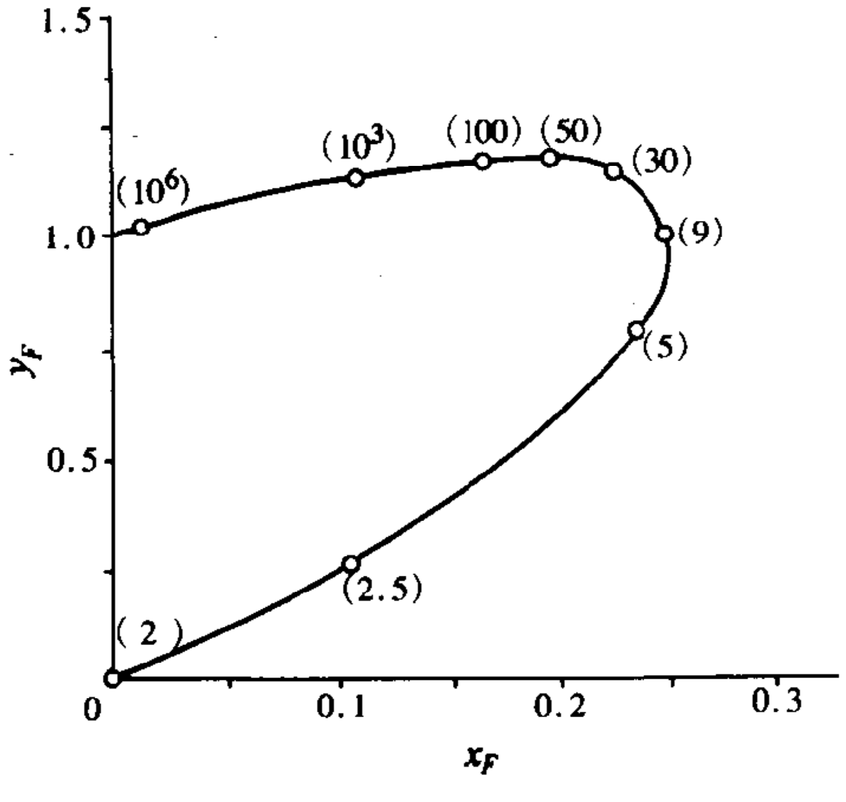


图 1.6　以 c 作参数时的 y_F 对 x_F 作图

1.3.4 BET 方程的可靠性[2]

支持 BET 单层吸附容量可靠性的第一个证据是吸附热与吸附量间的关系，有代表性的结果如图 1.7 所示。在 n 等于 n_m 处吸附热有明显的下降。表面的不均匀性会显著影响吸附热测量，使之在单层处没有明显的下降。

支持 BET 单层容量可靠性的第二个证据是吸附过程吸附熵变化的数据，如图 1.8 所示。在 $n = n_m$ 处熵显示最小值。

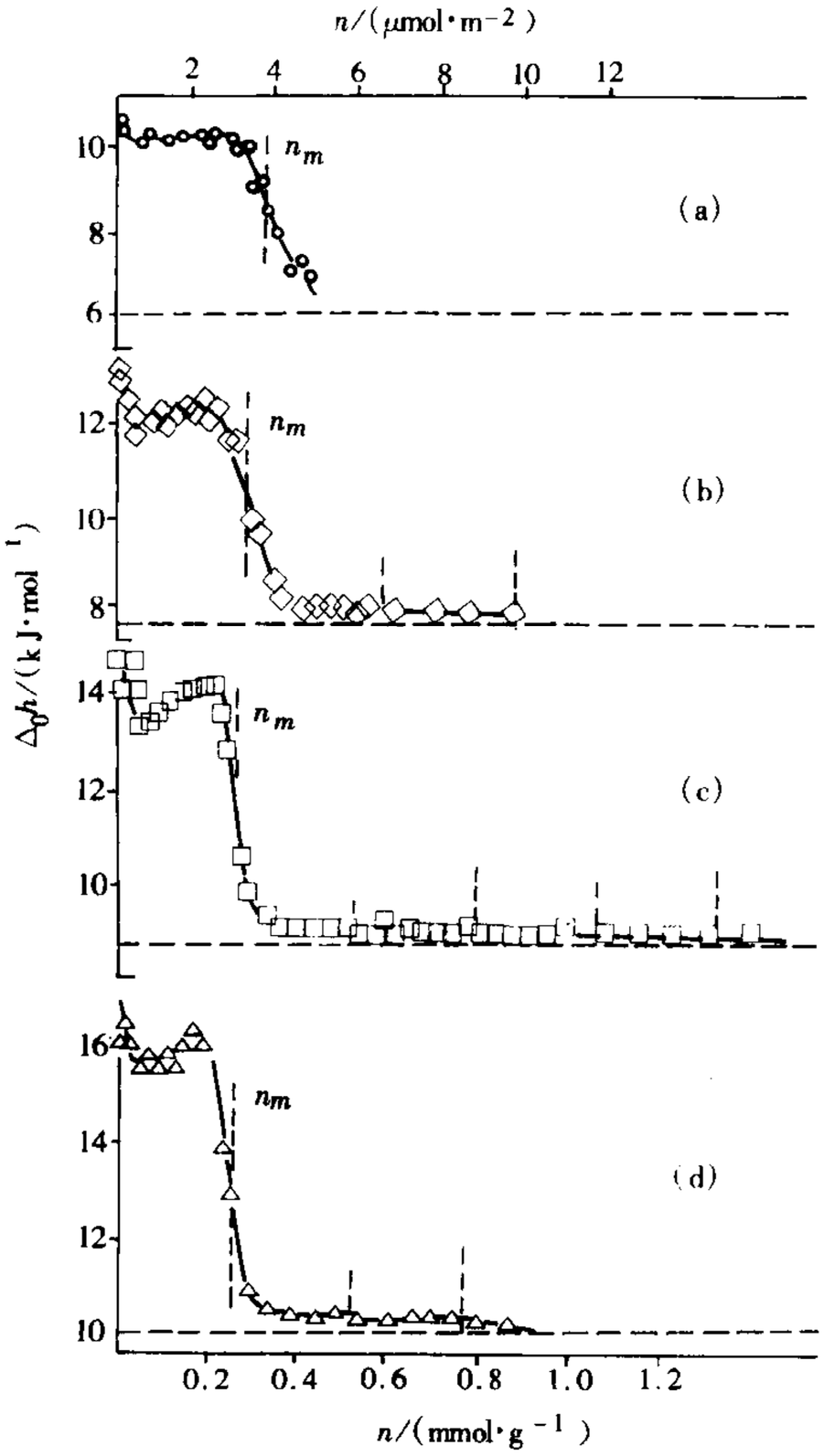


图 1.7　石墨碳上的微分吸附焓对吸附量作图

[图中指出了 $n = n_m$ 的点。吸附质为：(a) 正戊烷　(b) 正己烷　(c) 正庚烷　(d) 正辛烷]

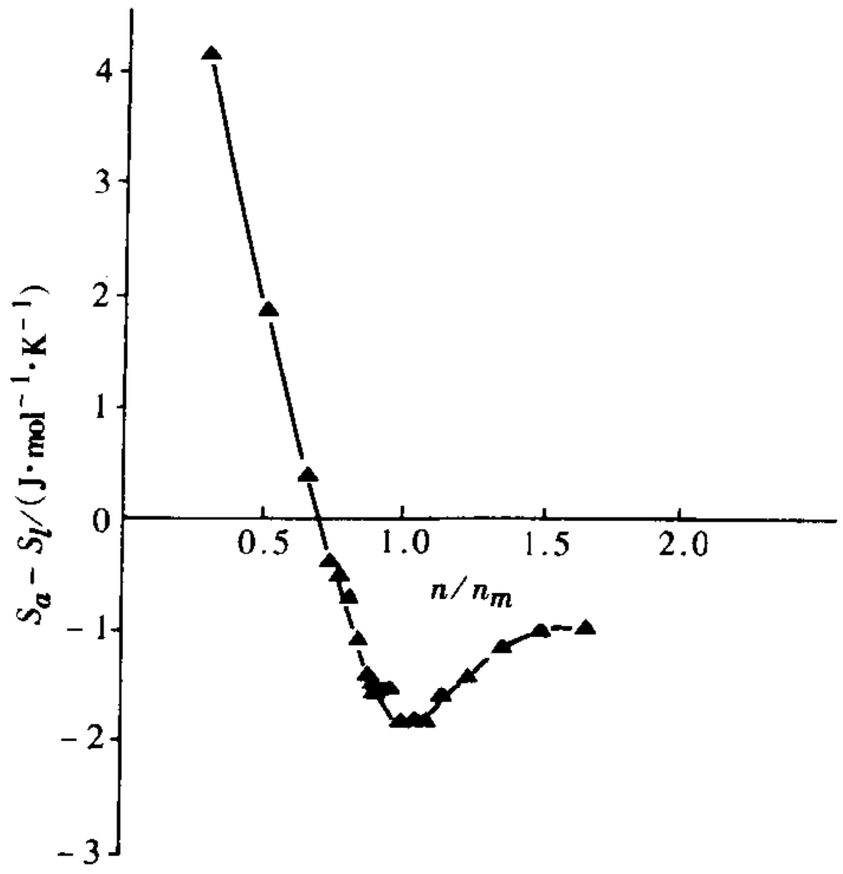


图 1.8　石墨碳上 −189.3℃ 时氮的摩尔吸附熵与吸附量间的关系

S_a = 吸附氮的摩尔熵　S_l = 液氮的摩尔熵

支持 BET 理论可靠性的最重要的证据，来自于从它计算的表面积与用其他物理方法测量的表面积间的一致。这类结果绝大多数来自于对无孔细粉末粒子的测量。有代表性的比较结果在表 1.4 和表 1.5 中给出。考虑到形状的不规则，不同方法获得结果间的一致性是非常好的。此外，不同吸附质间获得的 BET 表面积间的一致性也间接支持了 BET 理论的可靠性。

表 1.4　用电子显微镜和 N_2 吸附测量的表面积的比较

样品	Ae/ (m^2/g)	An/ (m^2/g)	Ae/An
炭黑 1	6.45	6.37	0.99
炭黑 CK	69.8	72.8	1.04

续表

样品	Ae/（m^2/g）	An/（m^2/g）	Ae/An
炭黑 A	46	44	0.96
炭黑 O	65	69.9	1.07
炭黑 C	101	126	1.24
炭黑 I	96	103.5	1.08
ZnO 1	4.3	4.2	0.98
ZnO 2	8.9	7.9	0.89
锐钛矿 1	9.5	10.3～11.0	1.08～1.16
锐钛矿 2	8.3～9.7	7.0	0.84～0.72
锐钛矿 3	6.7	5.6	0.84

表 1.5　用电镜（D_e）光散射（D_l）和 N_2 吸附测量粒子直径的比较

样品	D_e/nm	D_N/nm	D_l/nm
胶体氧化硅 1	16.5	14.7	17.5
胶体氧化硅 9	18.8	18.9	23.0
胶体氧化硅 18	21.1	21.8	30.0
胶体氧化硅 27	28.4	28.1	43.0
胶体氧化硅 35	35.2	32.5	53.0
胶体氧化硅 50	59.2	40.0	66.0

1.3.5　单点 BET 方法[1~4]

从 BET 方程（1.3.19）获得单层吸附容量需要用 $x/[n(1-x)]$ 对 x 作图，得到的截距一般是一小的数值。尤其是当 c 值比较大时，有时还会得到零截距。为了减轻实验工作量并快速测定表面积，应用单点法有其优越之处，当然应保持测量准确性不受损失或很少受到损失。

由于截距很小，略去这一项，使 BET 方程（1.3.19）简化为

$$\frac{x}{n(1-x)}=\frac{c-1}{cn_m}x \tag{1.3.33}$$

因为截距 $1/cn_m$ 已认为很小，可以略去，上式进一步简化为

$$n_m=n(1-x) \tag{1.3.34}$$

于是表面积等于

$$A=a_m n_m N \tag{1.3.35}$$

单点法表面积与多点法表面积的差别，可通过比较由方程（1.3.34）和（1.3.19）测定的 n_m 来判断。解方程（1.3.19），得

$$n_m = n\,\frac{1-x}{x}\,\left(\frac{1}{c}+\frac{c-1}{c}x\right) \tag{1.3.36}$$

比较式（1.3.36）与方程（1.3.34），可得

$$\frac{(n_m)_B-(n_m)_S}{(n_m)_B}=\frac{1-x}{1+(c-1)\,x} \tag{1.3.37}$$

脚注 B 指多点 BET 方法，S 指单点法。

表 1.6 给出了不同 c 和 x 值时两者的相对误差。最后一列是由下述方程给出的：

$$\frac{(n_m)_B-(n_m)_S}{(n_m)_m}=\frac{c^{1/2}-1}{c-1}=(\theta_0)_m=x_m \tag{1.3.38}$$

表 1.6　不同 x 和 c 值时单点 BET 和多点 BET 法的相对误差

c	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=x_m$
1	0.90	0.80	0.70	0.50
10	0.47	0.29	0.19	0.24
50	0.17	0.07	0.04	0.12
100	0.08	0.04	0.02	0.09
1 000	0.009	0.004	0.002	0.03

式（1.3.38）说明，如果使用达到单层吸附容量时的相对压力作为单点法的依据，则单点法和多点法的相对误差恰好等于所用的相对压力 x_m 或未被覆盖的表面分数。

前一节已分析过 BET 曲线拐点随 c 值的变化规律（图 1.6），如果取拐点作为单点法的依据，即所谓 B 点法，则当 c 大于 9 时，该点与单层容量的误差至多不大于 15%。方程（1.3.31）指出，拐点处的相对压力只与 c 常数值有关，似乎可以 c 值来决定所需要的单点法的相对压力。实际上未测量前无法正确知道 c 值，但可以对各类样品作粗略的估计，最常见的 c 值在 60～300 之间。另外，实验中也发现Ⅱ类吸附等温线常常有一段直线部分，如图 1.9 中的 BC 线段所示。拐点就处于直线段开始的 B 点，该点的吸附量作为单层吸附容量是 Emmett 和 Brunauer 首先提出的。前面的理论分析已指出，这样做误差是不大的，只要 c 值大于 9 即可。

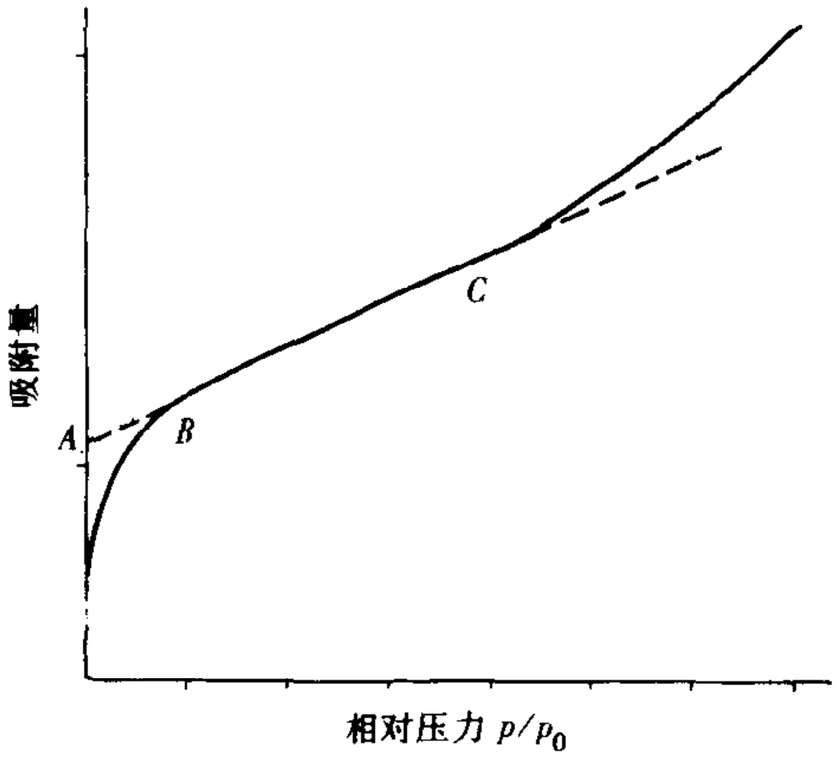


图 1.9　典型Ⅱ型吸附等温线上显示的“点 *A*”和“点 *B*”

方程（1.3.28）指出，当常数 c 值趋于无穷大时，它简单化为单点方程（1.3.34）。图 1.4 指出，当 c 值增加，BET 曲线趋近于单一曲线。对所有 c 值，单一曲线位于 BET 曲线之上，当相对压力达到 1 时，它们的差别消失。由于当 c 值增加时拐点处的曲线变得愈来愈尖锐，并且拐点向低相对压力移动；对较低的 c 值，为使单点表面积接近于多点法表面积，应使用较高相对压力点。表 1.5 已指出，随相对压力增加，两个方

法间的相对误差减小。理论上单点所用的相对压力愈高愈好，但因实际样品为多孔，高压力下会发生毛细凝聚，所以在单点法中一般采用的相对压力为 0.3。这对 c 值较大的大多数表面，单点法的误差小于 5%。例如，对 $c=100$ 的表面：

单点法：由方程（1.3.34）

$$n_m = 0.7 n_{0.3}$$

多点法：由方程（1.3.36）

$$n_m = n_{0.3}\ (3.33-1)\ (\frac{1}{100} - \frac{100-1}{100} \times 0.3)\ = 0.715 n_{0.3}$$

于是相对误差

$$\frac{0.715 n_{0.3} - 0.7 n_{0.3}}{0.715 n_{0.3}} = 0.02 = 2\%$$

1.3.6 吸附质分子的截面积

前面已指出，固体粒子的表面积是单层吸附的总分子数目和每个吸附质分子的截面积的乘积。单层吸附容量 n_m 能够使用 BET 方程从吸附等温线数据获得。要计算正确的表面积值还需要有吸附质分子的截面积值。

在假定吸附质分子为球形的基础上，Emmett 和 Brunauer 提出能从吸附质的摩尔体积来近似估算其分子的截面积：

$$a_m = f\ (\frac{M}{\rho_L N})^{2/3} \tag{1.3.39}$$

式中，f 为形状因子，N 为阿伏加德罗常数，ρ_L 吸附质液体密度，M 为其相对分子质量。如果每个球形吸附质分子有 12 个最近邻分子，其中 6 个在同一平面上，并按通常的紧密堆砌六角形排列，且表面上吸附的分子有完全相同的结构，则方程（1.3.39）中的形状因子 f 为 1.091。

$$a_m = 1.091\ (\frac{M}{\rho_L N})^{2/3} \tag{1.3.40}$$

对于 77K 下的氮，其密度为 0.18g/cm^3，代入上式得

$$a_m\ (N_2)\ = 16.2 \times\ (0.1\text{nm})^2 = 16.2 \times 10^{-20}\ (\text{m}^2)$$

除了氮以外，许多其他蒸气也被用于用 BET 方法测定表面积。这些物质包括氩、氪、氙、氧、苯、甲苯、低级饱和烃、氟里昂Ⅰ（$CHCl_2F$）、二氧化碳、氧化亚氮和水蒸气等。如果每种吸附质分子按方程（1.3.39）计算，则导致对同一多孔物质用不同吸附质测定的 BET 表面积有显著的差别；如果以氮作为标准使同一多孔物质的 BET 表面积一致，则从不同多孔固体得到 a_m 值又有相当大的差异。这是由于吸附质分子被吸附，其截面积受多种因素的影响，主要影响因素有：

（1）吸附质分子在表面上的运动会极大地影响吸附质分子在固体表面上的排列。

（2）复杂分子围绕若干键轴的转动会使其在不同表面上的构形发生变化，因此显示出不同的截面积。

（3）极性分子的定向性使其在表面的排列取决于吸附剂的极性。

（4）与固体表面的强相互作用导致区域化吸附，使有效吸附质分子截面积反映的是吸附位间的空间而不是实际吸附质分子尺寸。

（5）有些细孔，吸附质分子可能是不可接近的，因此测得的不是实际表面。对大吸附质分子更是这样。

总之，对给定吸附质，要使特征性的截面积 a_m 保持恒定，一则不能使吸附质分子发生区域化吸附，即要求 c 值足够低；另一方面不要使吸附质分子在表面发生运动以确保层间分离，这又要求 c 值足够高。对这两个相反的要求，一般吸附质都不易满足。而氮似乎能比较满意地满足这两个要求，而且适合范围相当广泛的固体。使用 $a_m = 16.2 \times 10^{-20}\text{m}^2$ 这一值使其能获得相对说来比较准确的表面积值。

除了氮以外，常用于测定表面积的还有氢、氪、氙、氧、烷烃、苯、二氧化碳等，Sing 对它们的优缺点作了比较详细的评论。对若干吸附质还作了推荐性的说明。

若干吸附质的近似截面积、所用温度和从密度计算的值如表 1.7 所示。

表 1.7　若干吸附质分子的近似截面积

吸附质	Ar	Kr	Xe	C_2H_6	C_6H_6	O_2	CO_2
吸附温度/K	77	77	77	77	R.T.	90	195
截面积/nm^2	0.166	0.195	0.170	0.227	0.423	0.154	0.206
由密度计算的值/nm^2	0.138	0.152	0.168	0.222	0.309	0.141	0.163

1.3.7　有关 BET 理论的争论[2,16]

虽然 BET 理论得到了广泛的应用，并在定性上能导出所有五类吸附等温线，但却受到了各种各样的批评。受到批评最多的是 BET 理论中关于固体表面能量均匀性的假设和不存在吸附质分子间的相互作用的假设。

Brunauer 回答这些批评时指出，随表面覆盖程度的增加，吸附质分子间的作用必定要增加。但是，直到单层覆盖前吸附质分子与表面间的相互作用随吸附量增加而减小。因为在能量不均匀表面上，高能吸附位可在较低的相对压力下被占据，到接近单层覆盖时才占据低能吸附位。如图 1.10 所示，两种作用相互补偿，使整个吸附能在直至单层覆盖完成前保持近似的恒定值，使 BET 模型的这两个假设基本可靠。

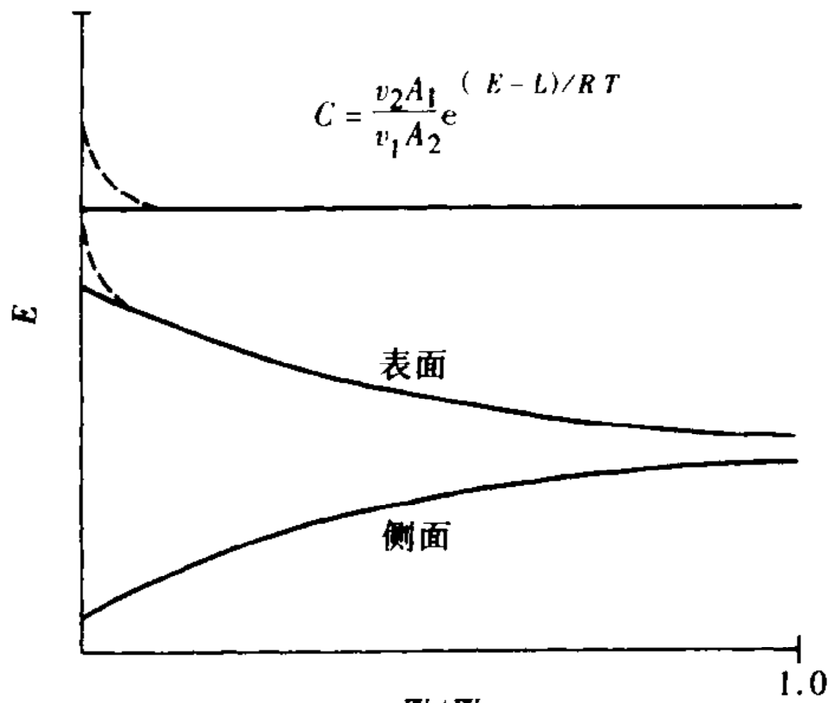


图 1.10　吸附相互作用位能与吸附分子间相互作用位能的变化

对 BET 理论的第三个批评是第二层和更高层的吸附热等于液化热的假设。这一批评是有道理的，第二层的极化力要高于第三层，等等，只有在若干层后吸附热才等于液化热。这也就是为什么在高相对压力区（$x > 0.35$）BET 理论不适用的原因。但是直至 $n/n_m = 1$ 的相对压力范围内，BET 方程中的

c 常数能给出合理的吸附热。因此，对大部分吸附等温线，在 0.05～0.35 相对压力范围内给出线性 BET 作图，说明在这区间内 BET 理论总体上讲是可靠的。

1.4 Polanyi 的位能理论和 Dubinin 的体积充填理论

1.4.1 Polanyi 的位能理论[15～16,21]

Polanyi 的位能理论指出，在吸附表面附近存在位能场，愈近表面位能愈大，可以画成如图 1.11 所示的等位能面。当一分子被吸附时，它进入零等位能面内被捕集于表面与零等位能面之间的某个等位能面上。在图 1.11 中 X 表示固体表面中的杂质，Y 表示孔。

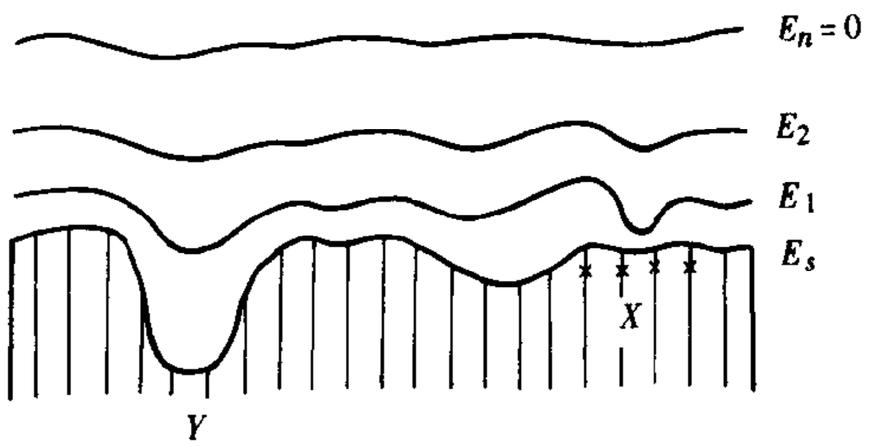


图 1.11 Polanyi 等位能面

按照位能理论，在不同温度范围内吸附的体积 V 是由吸附剂表面和等位能面 E_n 决定的。在吸附质临界温度以上吸附时，吸附质不能被液化，吸附仍为气体，但其密度在表面较大；在临界温度附近，吸附的吸附质在近表面处被看作是液体，但离表面较远时为气体；如吸附温度远低于吸附质临界温度（如 $T \leqslant 0.8T_c$），吸附的吸附质被认为全部是液体。此时吸附体积可写成

$$V = \frac{W}{\rho} \tag{1.4.1}$$

式中，W 为吸附的质量（g），ρ 为吸附质液体密度（g/cm^3）。

位能理论提出，当吸附质处于液体状态时，其吸附位能为

$$E = RT\ln\frac{p_0}{p} \tag{1.4.2}$$

按此方程，位能 E 是等温条件下把处于平衡压力 p 时的蒸气压缩到处于饱和蒸气压 p_0 下的在吸附区域内的液体所需做的功。

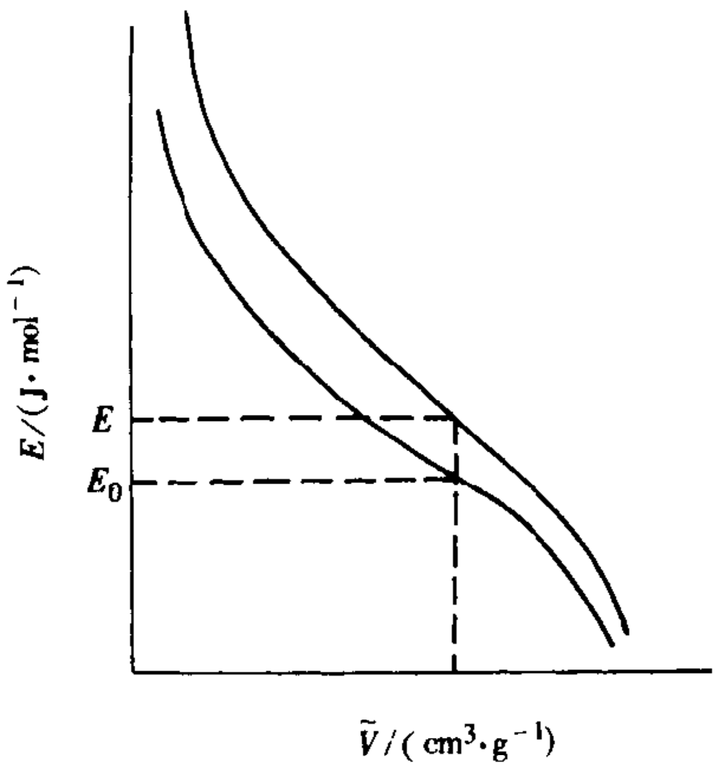


图 1.12 两种蒸气的吸附特征的曲线Ⅱ

方程（1.4.1）中的 V 和方程（1.4.2）中的 E 都能够从实验测定的等温线计算，于是有

$$V = f(E) \tag{1.4.3}$$

V 对 E 的作图称为吸附的特征曲线，其形式如图 1.12 所示。如果两种吸附质充满同样的吸附体积，如图 1.12 中虚线所示，则两种吸附质吸附位能 E 和 E_0 的差别仅仅是由于它们的分子性质差别造成的。因此 Dubinin 把吸附位能的比假定为常数，并且称此比为“亲和力系数”，它是一吸附质对表面亲和能力大小的一个量度，或者是它们在表面

的相对吸附能力的一个量度。令此常数为 β，则有

$$\beta = \frac{E}{E_0} \tag{1.4.4}$$

代入方程（1.4.3），得

$$V = f\ (\frac{E}{\beta}) \tag{1.4.5}$$

Dubinin 提议使用苯作为参考吸附质，即取苯的亲和力系数 β 为 1，对氮就为 0.33。Dubinin提出，可从等张比容计算不同吸附质的 β 值。

应该注意到，位能理论中的特征曲线的一个特点，如果对图 1.12 的两条位能曲线，用亲和力系数 β 对另一条作校正，则不同吸附质的特征曲线几乎都落于同一条特征曲线上，这就是所谓的特征吸附曲线的温度不变性，即

$$(\frac{\partial E}{\partial T})_V = 0 \tag{1.4.6}$$

或

$$E = RT_1 \ln \frac{p_{01}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{02}}{p_2} \tag{1.4.7}$$

脚注 1、2 指两种不同的吸附质。这一特性在实际测定中非常有用，只要测定一种吸附质的吸附等温线和两种吸附质的 β，就可从理论上计算出第二种吸附质的吸附等温线。例如，对军用毒气，无法直接测定其吸附等温线，因为它对人体有害，但只要知道其 β 值，就可从理论上计算出来，不仅使人免受毒害，还省了时间和钱财。

位能理论已被 Dubinin 等进一步发展成为研究微孔结构特别是活性炭的微孔结构非常有用的 Dubinin 体积充填理论。该理论大体上可以划分为三个不同的发展阶段，下面分别叙述。

1.4.2 Dubinin－Radushkevich 方程

由于特征吸附等温线形状上的类似性，在不同吸附位能值下为液体吸附质所占据的吸附体积的分数能够用一高斯函数来表示。如被占分数用 θ 表示：

$$\theta = \frac{V}{V_0} \tag{1.4.8}$$

V_0 是微孔固体中总的能被吸附质充满的微孔体积，即当 $E=0$ 时吸附的极限体积，V 是给定吸附位能 E 也即给定相对压力下已被充满的微孔体积（方程 1.4.5）。于是有

$$\theta = \exp\ [-k'\ (\frac{E}{\beta})^2] \tag{1.4.9}$$

式中，k'为常数，Dubinin 和 Radushkevich 发现该常数是由吸附剂的微孔结构（包括孔的形状、大小及其分布）决定的。方程（1.4.9）只能应用于微孔而不能用于较大的孔，因为只有稍大于分子直径的孔的孔壁产生的重叠位能才能使吸附位能得到可观的加强。

把方程（1.4.2）表示的位能表达式代入上式，得

$$V = V_0 \exp\ [-\frac{k'}{\beta^2}\ (RT\ln \frac{p_0}{p})^2] \tag{1.4.10}$$

用吸附质量表示

$$W = V\rho \tag{1.4.11}$$

方程（1.4.10）改写成

$$\ln W = \ln W_0 - k' \left(\frac{RT}{\beta}\right)^2 \left(\ln \frac{p_0}{p}\right)^2 \tag{1.4.12}$$

令

$$k = k' \left(\frac{RT}{\beta}\right)^2 \tag{1.4.13}$$

得到所谓的 Dubinin－Radushkevich（即 D－R）方程：

$$\ln W = \ln W_0 - k \left(\ln \frac{p_0}{p}\right)^2 \tag{1.4.14}$$

用被占分数 θ 表示，则有

$$\ln\theta = -k \left(\ln \frac{p_0}{p}\right)^2 \tag{1.4.15}$$

D－R 方程指出，如果用 $\ln W$ 对 $(\ln p_0/p)^2$ 作图，应得到一条直线，从截距可得极限吸附量 W_0，从斜率可得 k。k 中包含有微孔结构的信息。

按 Dubinin 和 Plavnik 的意见，方程（1.4.13）中的 k 表征的是标准吸附质如苯的特征吸附能量（在炭质吸附剂上）ε_0，其关系为

$$k' = \frac{1}{\varepsilon_0^2} \tag{1.4.16}$$

他们发现 ε_0 与微孔的惯性半径 R_i 间的关系如表 1.8 所示。

表 1.8　微孔惯性半径 R_i 和典型炭质吸附剂上苯的特征吸附能量 ε_0

活性炭编号	微孔			次微孔		
	R_i/nm	$E_{0,1}$/（kJ/mol）	$R_iE_{0,1}$	R_i/nm	$E_{0,2}$/（kJ/mol）	$R_iE_{0,2}$
D2	0.69	20.9	14.4			
E8	0.71	22.7	15.4			
D3	0.67	21.1	14.1	1.30	11.9	15.5
E4	0.68	22.3	15.2	1.22	12.3	15.0
E5	0.63	22.5	14.2	1.32	11.1	14.6

$$\varepsilon_0 R_i = 14.8 \pm 0.6\text{kJ}\cdot\text{nm/mol} \tag{1.4.17}$$

R_i 表示微孔的一种线性尺寸，对裂缝即平板孔，它与孔的半宽只差一因子，平均为 0.81，于是用 x 表示裂缝孔半宽，则有

$$x = \frac{k_0}{\varepsilon_0} \tag{1.4.18}$$

式中，k_0 对炭吸附质等于 $14.8\times0.81\approx12\text{kJ}\cdot\text{nm/mol}$。

把方程（1.4.16）～（1.4.18）代入D－R方程（1.4.12），得

$$W = W_0 \exp\left(-m' x^2 E^2\right) \tag{1.4.19}$$

式中，

$$m' = \left(\frac{1}{\beta k_0}\right)^2, \quad E = RT \ln \frac{p_0}{p} \tag{1.4.20}$$

方程（1.4.19）指出，D－R方程是代表均一微孔（即其大小为 x 的微孔）的吸附方程。

不少作者把D－R方程的极限体积 V_0 作为微孔单层吸附容量来计算表面积，除少数情形外一般都偏大。

D－R方程应用的相对压力范围一般为 10^{-4}～0.2，有代表性的线性作图如图1.13所示。

$$W = W_{0,1} \exp\left[-\left(\frac{E}{\varepsilon_1}\right)^2\right] + W_{0,2} \exp\left[-\left(\frac{E}{\varepsilon_2}\right)^2\right] \tag{1.4.21}$$

但是，D－R方程作图常常发生与线性的偏离，偏离的形式各种各样，如线两端向上弯曲或向下弯曲。偶尔也发现D－R作图形成两条直线，可认为吸附剂固体存在两种尺寸不同的微孔，此时把D－R方程写成两项，如方程1.4.21所示。

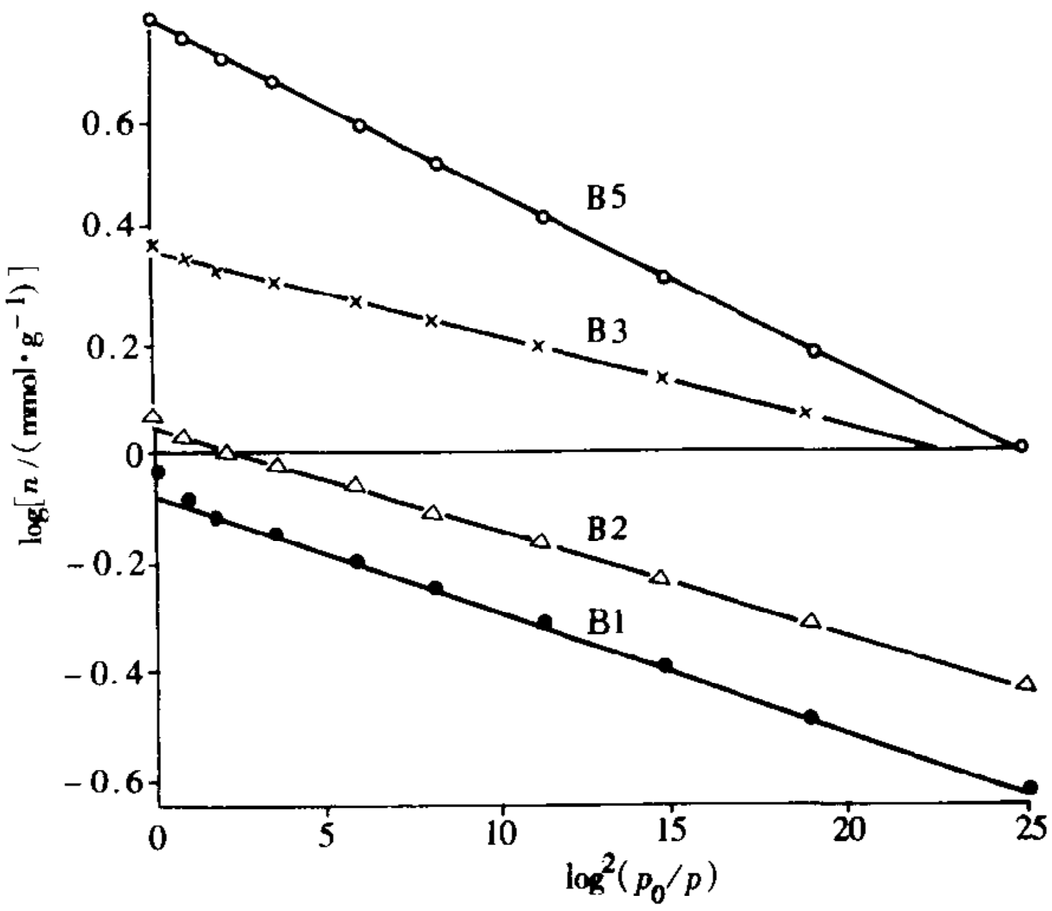


图1.13　一系列活化程度不同的活性炭上在20℃时苯吸附的 $\log n$（$\mathrm{mmol \cdot g^{-1}}$）对 $\log^2(p_0/p)$ 的D－R作图

文献上已发表不少用上述公式处理的结果，主要是在各类活化程度较高的活性炭上显示这类二元微孔结构。典型的结果如表1.9所示。

表1.9　AG活性炭的微孔结构

蒸气	第一结构		第二结构		$W_0 = W_{0,1} + W_{0,2}$ / (ml/g)
	$W_{0,1}$ / (ml/g)	ε_1 / (kJ/mol)	$W_{0,2}$ / (ml/g)	ε_2 / (kJ/mol)	
苯	0.219	22.98	0.221	12.68	0.440
环己烷	0.181	21.35	0.232	12.68	0.443

1.4.3　Dubinin－Astakhov方程

前面已指出D－R方程用于描述均匀微孔体系，而真实体系中均匀微孔是不多见的，多数还是不均匀微孔体系，所以常常碰到D－R作图与线性偏离的情况是不奇怪的。为描述非均匀微孔体系，Dubinin和Astakhov在20世纪60年代末至70年代初提出了把D－R方程中指数的二次方项改为任意的 m 次，即有

$$\theta = \exp\left[- \left(\frac{RT}{\beta \varepsilon_0} \ln \frac{p_0}{p}\right)^m \right] \tag{1.4.22}$$

或

$$\ln W = \ln W_0 - D \ln^m \frac{p_0}{p} \tag{1.4.23}$$

式中，

$$D = \left(\frac{RT}{\beta \varepsilon_0}\right)^m \tag{1.4.24}$$

这就是 Dubinin－Astakhov 方程，简称 D－A 方程。

不难看出，D－R 方程是 D－A 方程的特殊情形，即 $m=2$ 时 D－A 方程变为 D－R 方程。

应用 D－A 方程比 D－R 方程麻烦，因为多了一个未知数 m。可用试错法、迭代法和非线性回归方法来获得饱和微孔吸附量 W_0，表征最可几微孔尺寸的特征吸附能量 $\varepsilon = \beta\varepsilon_0$，以及代表微孔分布离散性的参数 m。

在 D－R 方程推导中假定吸附位能服从高斯分布，而 D－A 方程的吸附位能分布（相当于相应的孔分布）不再是高斯型分布而是 Weiball 型分布。

参 考 文 献

1 Oscik J. Adsorption. Warszawa Poland: PWN－Polish Scientific Publishers, 1979

2 Gregg S J, Sing K S W. Adsorption Surface Area and Porosity. 2nd Edition. London: Academic Press, 1982

3 Scarlett B, ed. Power Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Chapman and Hall Ltd., 1984

4 Mikhail R Sh, Robens E. Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface. Chichester: J. Wiley & Sons, 1983

5 Anderson A J, Boudart M, eds. Catalysis－Science and Technology, Vol. 2. New York: Springer－Verlag, 1983. 171～230

6 Langmuir I. J Am Chem Soc, 1918, 40: 1 631～1 640

7 Brunauer S, Emmet P H, Teller E. J Am Chem Soc, 1938, 60: 309～322

8 Lecloux A J, Pirard J P. J Coll Interf Sci, 1979, 70: 265～279

9 Kwauk M, ed. Particuology'88. Beijing: Science Press, 1988. 78～83

10 严济民，张启元. 吸附与凝聚－固体的表面与孔. 北京：科学出版社，1979

11 Linsen B G, ed. Physcal and Chemical Aspects of Adsorbent and Catalysts. London: Academic Press Inc, 1970. 1～62

12 Broekhoff J C P, De Boer J H. J Catal, 1978, 10: 153～172; 1978, 10: 368～391

13 刘希尧编著. 工业催化剂分析测试表征. 北京：中国石化出版社，1990

14 陈诵英. 化工学报，1985，34 (3)：373～379
催化学报，1982，3 (3)：165～171；1983，4 (2)：137～151
15 Dubinin M M，et al. Carbon，1989，27：457～472；1988，26：97～120；1988，26：267～278；1988，26：647～655；1987，25：321～329
16 Marsh H. Carbon，25：49～62
17 Stoeckli H F，et al. Carbon，1990，28：1～25
Adsop Sci Techn (Speci Iss)，1993，10～22
18 Horvath G，Kawazoe K. J Chem Eng Japan，1983，15 (6)：470～483
19 Staito A，Foley H. AIChEJ，1991，37：429～440
20 Cheng L S，Yang R T. Chem Eng Sci，1994，49：2 599～2 608
21 Paul A W，Orr C. Analytic Methods in Fine Particle Technology. Norcross：Micromeritics Instrument Corporation，1997
22 刘希尧. 石油化工，2000，29：63～75

第2章

吸附及吸附等温线的测量

吸附不仅是催化过程最重要的基元步骤之一，也是研究催化的最基本和最常用的手段之一。因此，吸附测量特别是吸附等温线的测量是催化研究中最实用的实验技术之一。吸附等温线中包含许多有关催化剂的信息。吸附等温线测量技术基本上可以分为两大类：静态法和动态法。在静态法中又可分为体积法和重量法。下面分别介绍。

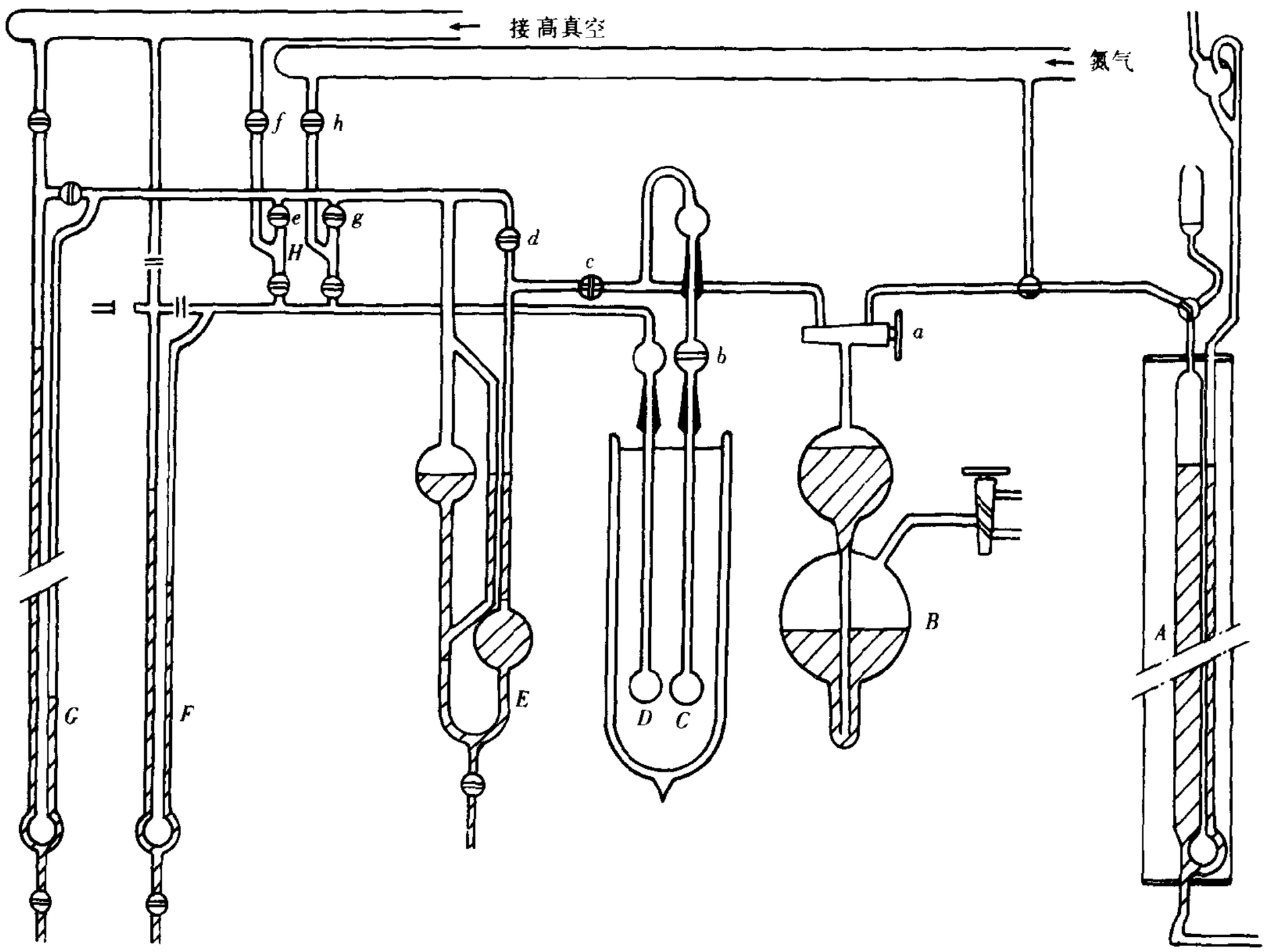


图 2.1　体积吸附测量设备

A. 100ml 气体量管　*B*. 汞管　*C*. 样品管　*D*. 氮气压计（测氮饱和蒸气用）　*E*. 毛细管压差计

F、*G*. 汞压力计　*H*. 考克［真空用机械泵和油扩散泵两级达到，真空用麦克劳压力计或真空规（Penning 压力计）来测量］

2.1 静态法

2.1.1 体积法

吸附等温线中需要测量的量包括温度、压力、催化剂质量和被催化剂吸附的气体的量即吸附量。其中最关键的是吸附量的测量，通常从压力和体积的测量值计算。为了使测量准确可靠，催化剂样品通常应在较高温度下作抽真空处理。因此，用于吸附等温线测量的静态体积法设备的基本单元有压力测量系统、真空系统、恒温浴、样品室和气体进样系统。

具有固定体积的体积法测量设备用于吸附测量已有 50 多年了，目前在许多实验室中仍在使用。有代表性的这类玻璃设备如图 2.1 所示[1]。为在真空下处理样品，有油扩散泵和机械泵，有送气体到样品室的带刻度的玻璃量管，有一支水银压力计和麦克劳压力规或其他压力测量装备，以及若干可拆卸的装催化剂的玻璃样品管和加热用的炉子。

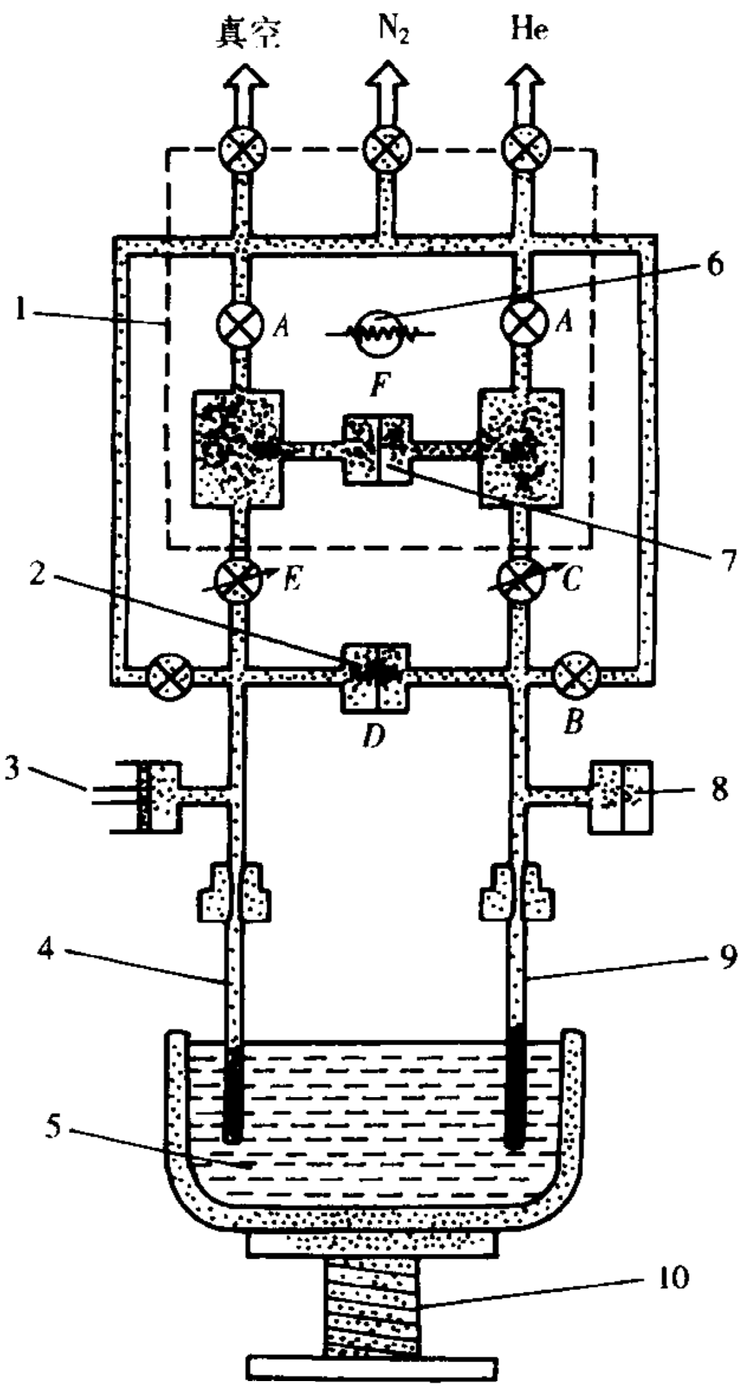


图 2.3 自动化吸附测量仪器

1. 绝热块 2. 压力平衡传感器 3. 体积平衡调节器 4. 平衡管 5. 液氮 6. 测温探头 7. 吸附体积传感器 8. 样品压力传感器 9. 样品管 10. 杜瓦瓶升降机

具体操作步骤如下：将精确称量的催化剂装入样品管，把样品管接到吸附设备上；对催化剂进行表面纯化处理（加热到一定温度并抽真空，在真空条件下保持一段时间）；在测量气体吸附量时，把已知量的纯吸附气体引入系统，催化剂吸附一部分气体，平衡时系统中未被吸附的气体能从已知的体系体积和压力计算。而催化剂样品管和设备的测量系统的自由体积或死体积可预先用非吸附气体如氦气测定。为测量整条吸附等温线，通常保持催化剂在恒定的温度下，逐渐增加吸附压力并测量不同压力下的吸附量。为测量化学吸附量，可在测量了总吸

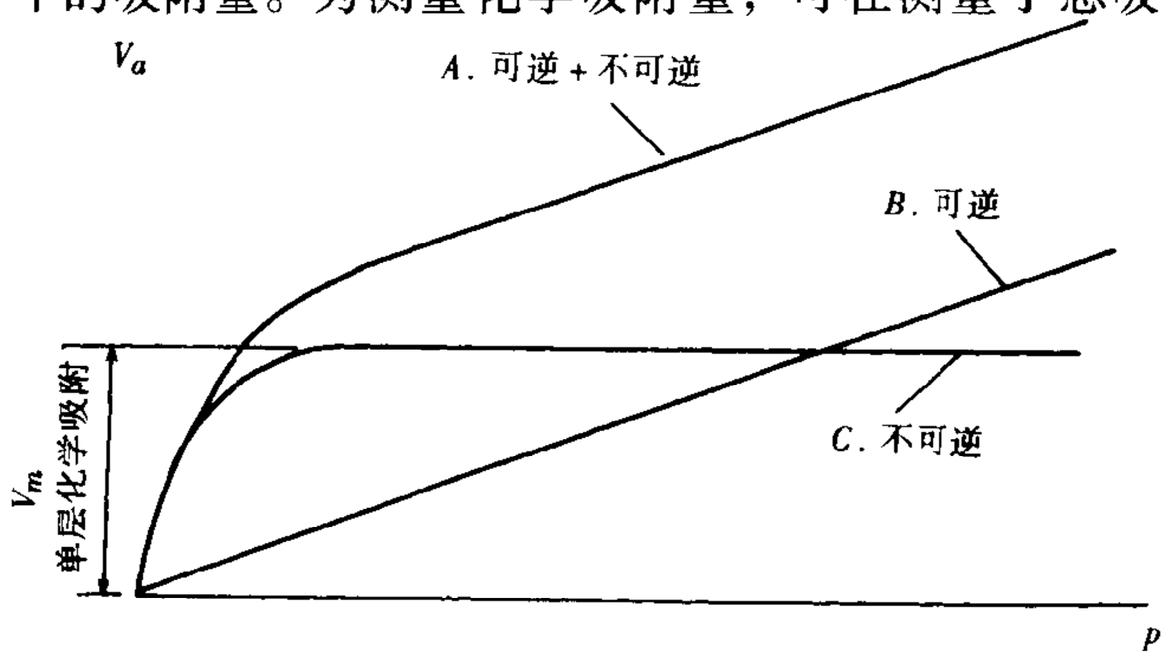


图 2.2 典型的化学吸附测量

附量后抽空脱除可逆的物理吸附部分，然后再进行吸附测量，得到如图 2.2 的两条曲线[1,2]，从总吸附中扣除物理吸附部分可得到化学吸附量。

现代科学仪器公司，如麦克公司和库尔特公司，设计了完全自动化的吸附测量设备，如图2.3所示[2]，并以商品仪器出售。这些自动吸附仪的特点是：除样品管外仪器由金属件构成，使用的是质量流量计、高精度的温度控制器和压力传感器以及不用油脂的电磁阀，自由空间或死体积因使用管路集成块而大为减小，能完全自动化操作等。

用于化学吸附测量的吸附仪在设计上与物理吸附仪有些差别。一般说来，化学吸附量要比物理吸附量小得多，因此化学吸附仪的死体积即自由空间应比物理吸附仪小。化学吸附测量对样品预处理的要求比较苛刻，相应的预处理配置比物理吸附测量要高。

2.1.2 重量法

原理上，重量法非常类似于体积法。仅有的差别是在重量法中吸附气体的量是用称量样品重量直接得到的，而在体积法中是从压力和体积测量计算得到的。早期的重量法使用的是石英弹簧天平，其伸长量和重量成比例，而其伸长量能够用读高仪精确测量。这类测量装置如图 2.4 所示[3]。在最近 30 年中，电子天平的使用愈来愈普遍，已有商品仪器供应。这类测量装置如图 2.5 所示[4]。

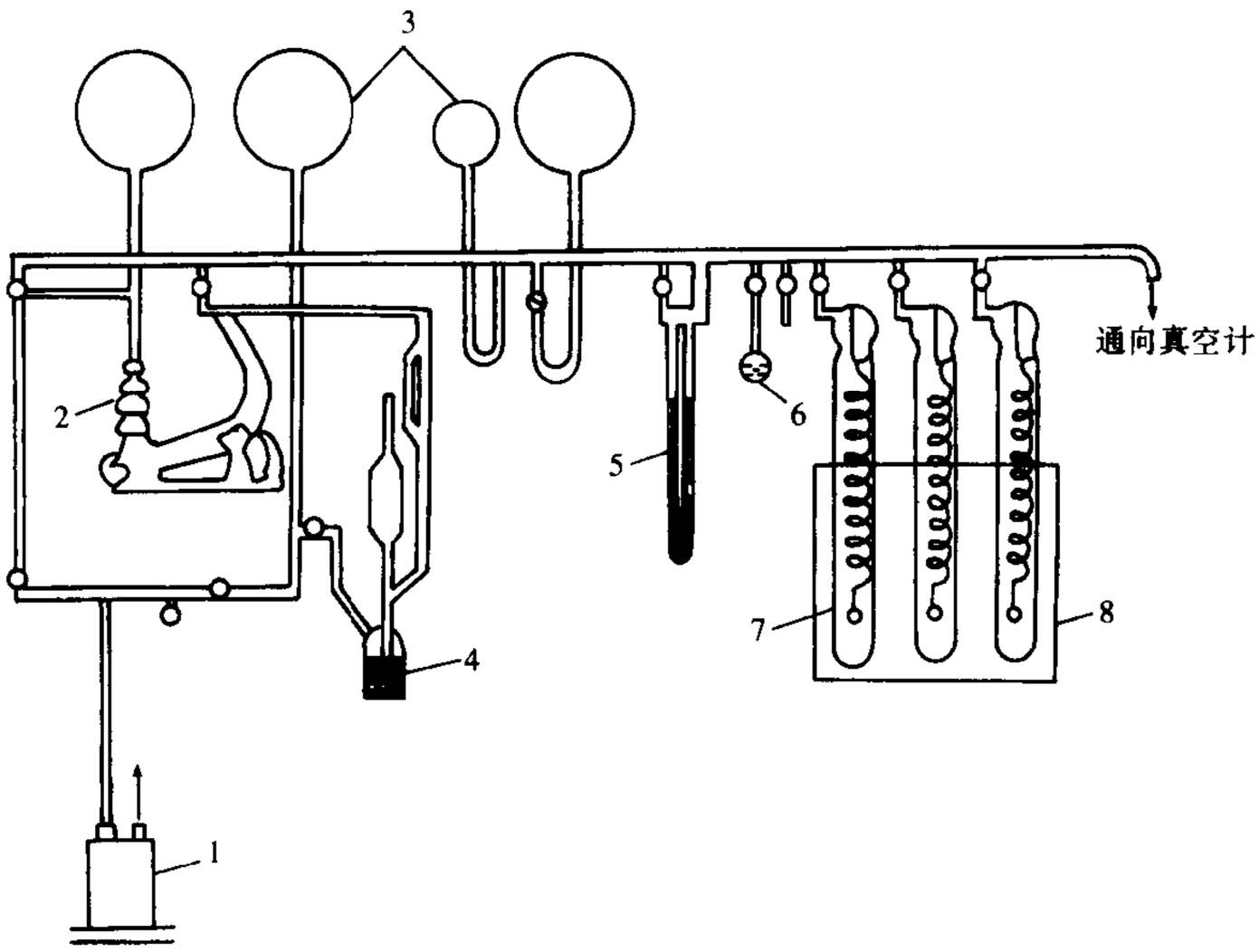


图 2.4 重量法吸附测量装置

1. 真空泵 2. 高真空泵 3. 缓冲瓶和贮气瓶 4. 麦克利奥德（Мак－Леод）压力计 5. 水银压力计 6. 装有液态吸附质的瓶 7. 弹簧秤 8. 恒温器

重量法无须作死体积的测量，但在高压下测量时需要作浮力校正。如用石英弹簧天平还需要考虑震动问题。吸附质的相对分子质量比较大时，用重量法测量较为精确；对小相对分子质量吸附质，用重量法测量较难得到可靠结果，此时用体积法测量较好。

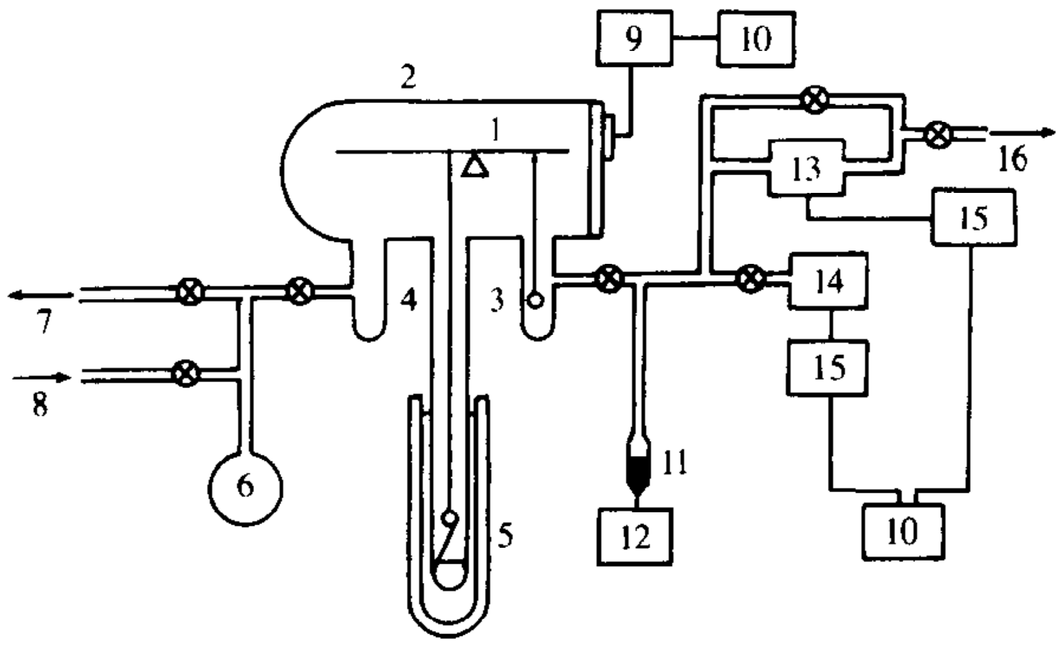


图 2.5　电子天平用于吸附测量的装置

1. 电子微天平　2. 玻璃管　3. 重量　4. 样品　5. 液氮瓶　6. 贮气泡　7. 接真空　8. 氮气进口　9. 控制部分　10. 记录部分　11. 离子真空压力计　12. 真空测量单元　13、14. 传感器　15. 测量单元（传感器）　16. 扩散泵

2.2　动态法

除了静态体积法和重量法外，动态法也能作吸附等温线的测量。动态法包括连续流动法、双气路法、色谱法和程序升温法等。这些动态法的好处是：无须真空系统和死体积测量，设备简单灵活，一般可自行设计和安装，操作方便、快速和易重复等。

2.2.1　连续流动法

Nelson 和 Eggertsen 首先提出用连续流动法来测量气体吸附量。在该法中，让一吸附气体和惰性气体的混合气体在大气压下通过样品室，样品吸附气体的量用一热导池检测器跟踪。其装置如图 2.6 所示[1]。混合气体在室温下先通过热导池参考臂，再通过样品室和热导池的另一臂，待建立基线平衡后，把样品的温度降低到吸附温度以促进吸附，热导池将记录下混合气体的浓度变化，当吸附达到平衡时基线也回到原来的平衡位置；而后使样品的温度上升到室温，被吸附的气体因脱附又放回到气流中使浓度增加，热导池再一次记录下这一浓度变化，但方向相反，脱附完全后基线又回到平衡位置。因吸脱附形成的峰的面积代表吸脱附的量，积分得到峰的面积（通常用脱附峰），经校正可获得被样品吸附的气体的量。相对压力可从吸附气体分压和它在吸附温度下的饱和蒸汽压力计算。改变混合气体中吸附气体的分压可获得不同相对压力下的吸附量。但是，因为热导池的非线性和温度变化大等原因，这类方法中相对压力最高不能超过 0.35。为了能用连续流动法测量整个相对压力范围的吸附量即吸附等温线，人们已发明了双气路法。

2.2.2　双气路法

为了克服连续流动法用混合气带出被吸附气体产生的缺点，在双气路法中改用另一

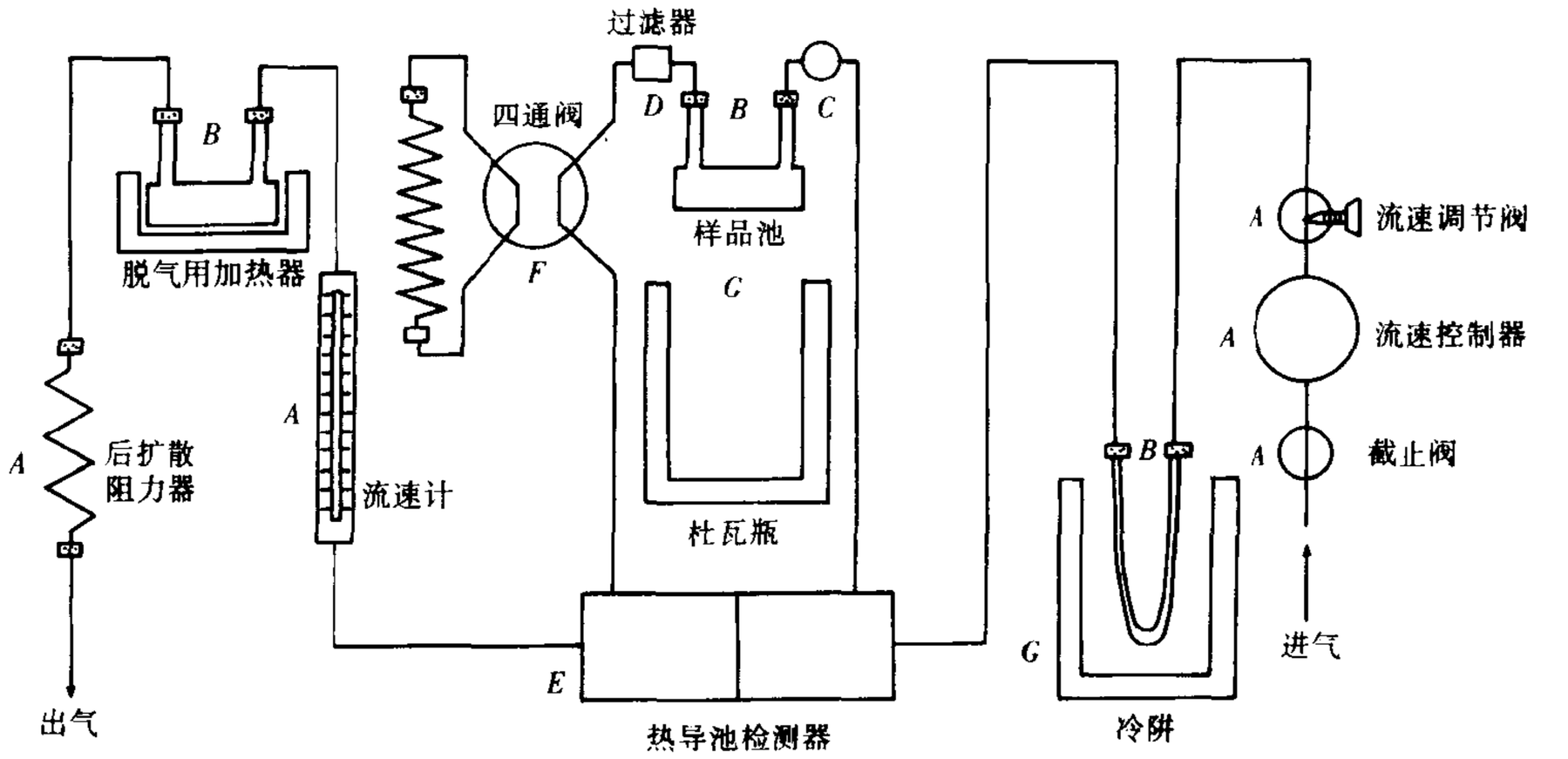


图 2.6　连续流动法装置

路纯载气来带出被吸附气体，需要用一六通阀来切换载气和吸附气气路，同时需要对样品管及其连接管路进行吸附温度下的死体积校正。其测量装置如图 2.7 所示[5]。测量前先对样品进行高温脱气（高温下用载气吹扫），净化处理，冷却到室温；在载气已有稳定基线后，让有一定分压的吸附气体的混合气通过已在吸附温度下的样品管，并使其达到吸附平衡（对低温氮吸附通常需约 15min），然后切换六通阀，同时移去套在样品管上的液氮冷阱以使样品快速升温并脱附被吸附的气体，热导池记录下载气中气体浓度的变化，算出峰面积，经校正后可得吸附量。改变混合气中吸附气的分压，用同样的方法测量吸附量，从而可以获得吸附等温线。如要获得脱附等温线，先在较高相对压力下使其达到吸附平衡，然后调整到要测量的相对压力（吸附气体的分压），让其再一次达到平衡。然后再切换六通阀，同时移去套在样品管上的液氮冷阱以使样品快速升温并脱附被吸附的气体。此时热导池也记录下载气中气体浓度的变化，算出峰面积，经校正后可得脱附量，改变吸附气体分压，重复同样的程序可得脱附等温线。

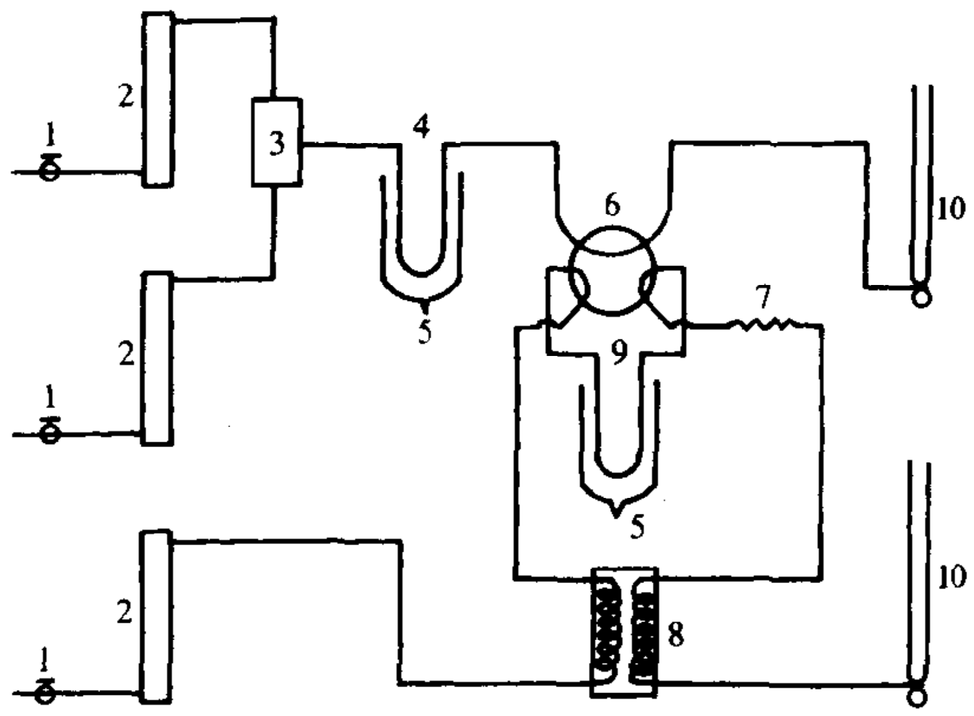


图 2.7　双气路法装置

1. 稳流阀　2. 流量计　3. 混合气　4. 净化管　5. 冷阱　6. 六通阀　7. 热交换管　8. 热导池　9. 吸附管　10. 皂膜流速计

2.2.3　色谱法

色谱分析具有简单、快速、方便、灵活的特点。如果分析柱内装填吸附剂，则可用于吸附测量，迎头色谱法多用于吸附等温线以及可逆和不可逆吸附测量，此时有两条气

路：一条是载气，另一条是吸附气（通常是载气中配有少量吸附气体的混合气），用四通阀切换。测量前先对样品进行高温脱气（高温下用载气吹扫），净化处理，冷却到吸附温度；待基线稳定后，切换四通阀，因气体组成的不平衡，热导池记录一迎头曲线（如图 2.8 中的 a 曲线），扣除死体积经校正后可得吸附量。变更吸附气组成，重复试验可获得吸附等温线。如果先用吸附气吸附饱和，然后切换成载气，则可获得脱附迎头

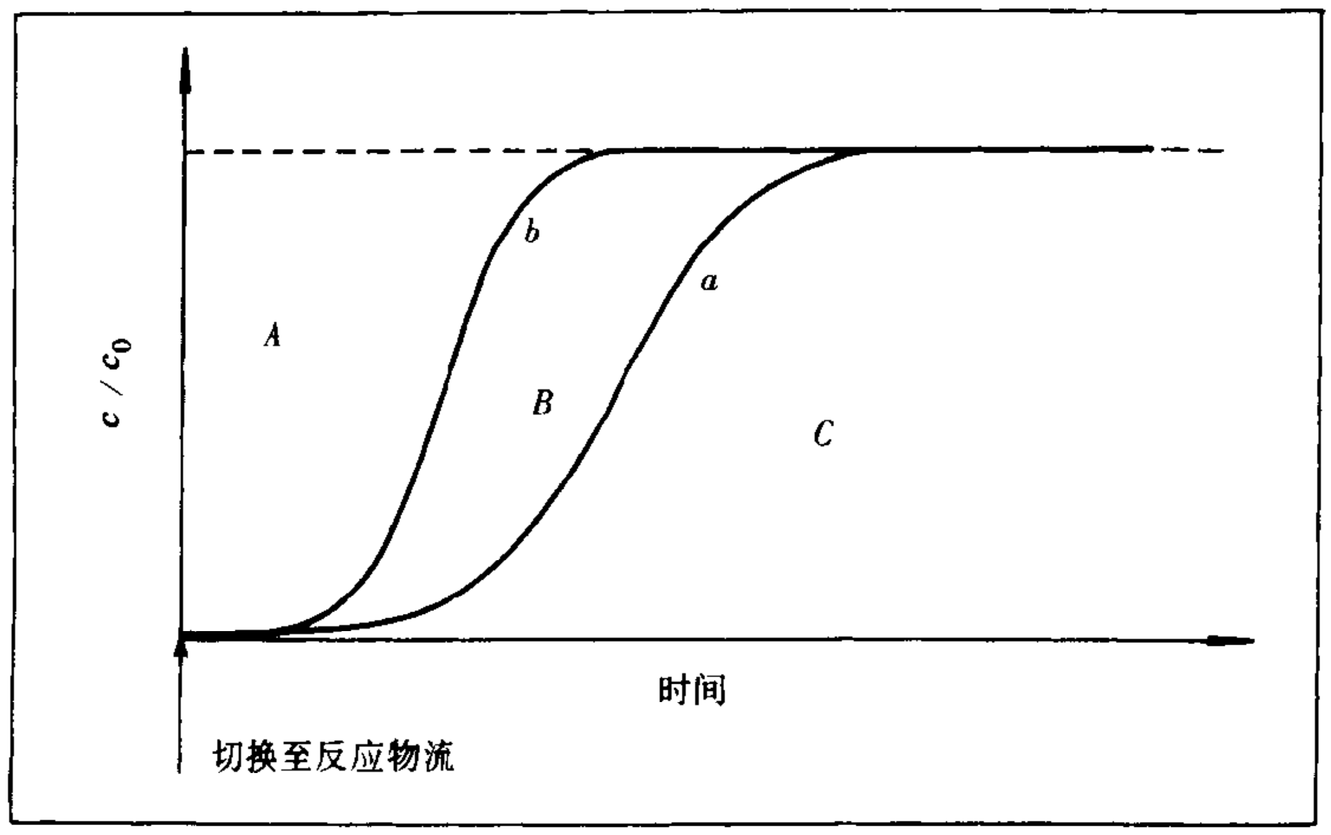


图 2.8　迎头色谱

曲线（如图2.8中的 b 曲线），同样扣除死体积经校正后可得脱附量，重复试验可测量脱附等温线。为了测量可逆和不可逆吸附测量，在测得吸附迎头曲线 a 后，再切换四通阀让载气吹扫吸附剂样品使可逆吸附物种脱附后，又一次切换四通阀让吸附气又吸附饱和得曲线 b，扣除死体积经校正后可算得可逆吸附量，曲线 a 和 b 围成的面积经校正后可得不可逆吸附量。所用装置是一台稍加改装的色谱仪。

迎头色谱法原则上也可用于研究非均相催化反应动力学以及可逆和不可逆吸附物种在催化反应中的作用。如果欲对不同时间的流出物的组成进行跟踪分析，只须对设备作不大的改装。由于有反应发生，流出物中包含有多种组分，应用合适的分析方法分析不同时间取出的样品，可以获得不同组分的流出曲线，这些流出曲线中包含了它们的吸附和反应动力学信息。应用不同的方法描述发生于反应色谱柱中反应物和产物的运动行为即数学模型，可以获得它们的定量信息。如果再改变实验条件，如不同反应物组成和浓度、温度等，从不同应答曲线可获得更多的信息。因此，该法受到众多科学家的重视，发展了诸如动态－稳态法、迎头反应色谱技术、过渡应答法、加压迎头反应色谱技术等，并推广应用于多相催化反应器，如浆态反应器中的动态分析。这些方法和技术将在第 6 和第 7 章中介绍。

除了迎头色谱法外，脉冲色谱法常用于化学吸附测量。此时用六通阀代替上述的四通阀以产生进样脉冲。脉冲化学吸附装置由气路、流速控制系统（稳压阀和稳流阀）、小体积进样环、流速计、反应管和加热炉以及热导池检测器组成。为了进行定量分析，须用已知精确体积的定量管进行校正。可用一台色谱仪自行改装，如图 2.9 所示[1]。目前也有完全自动化的商品化仪器可用，其构造如图 2.10 所示[2]。脉冲化学吸附测量的

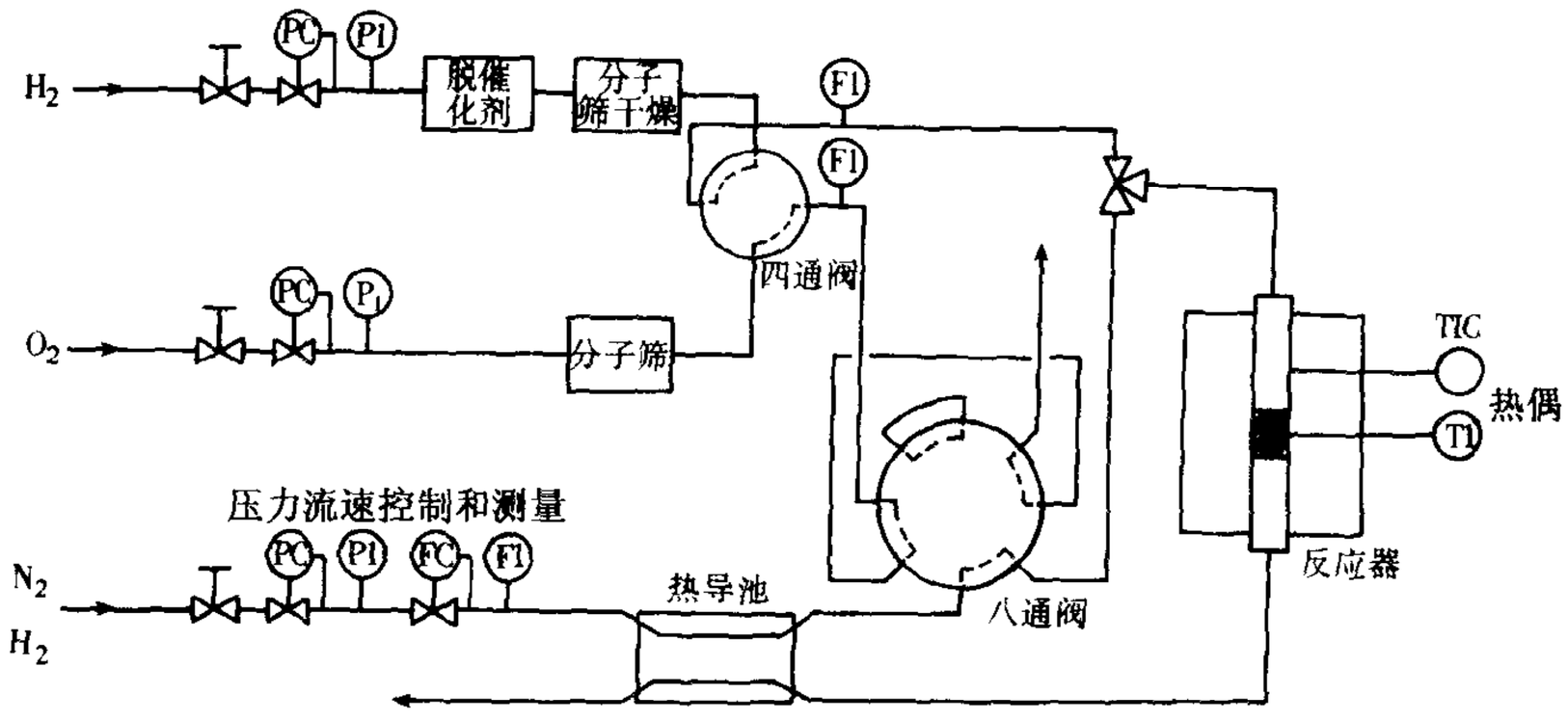


图 2.9　脉冲化学吸附装置

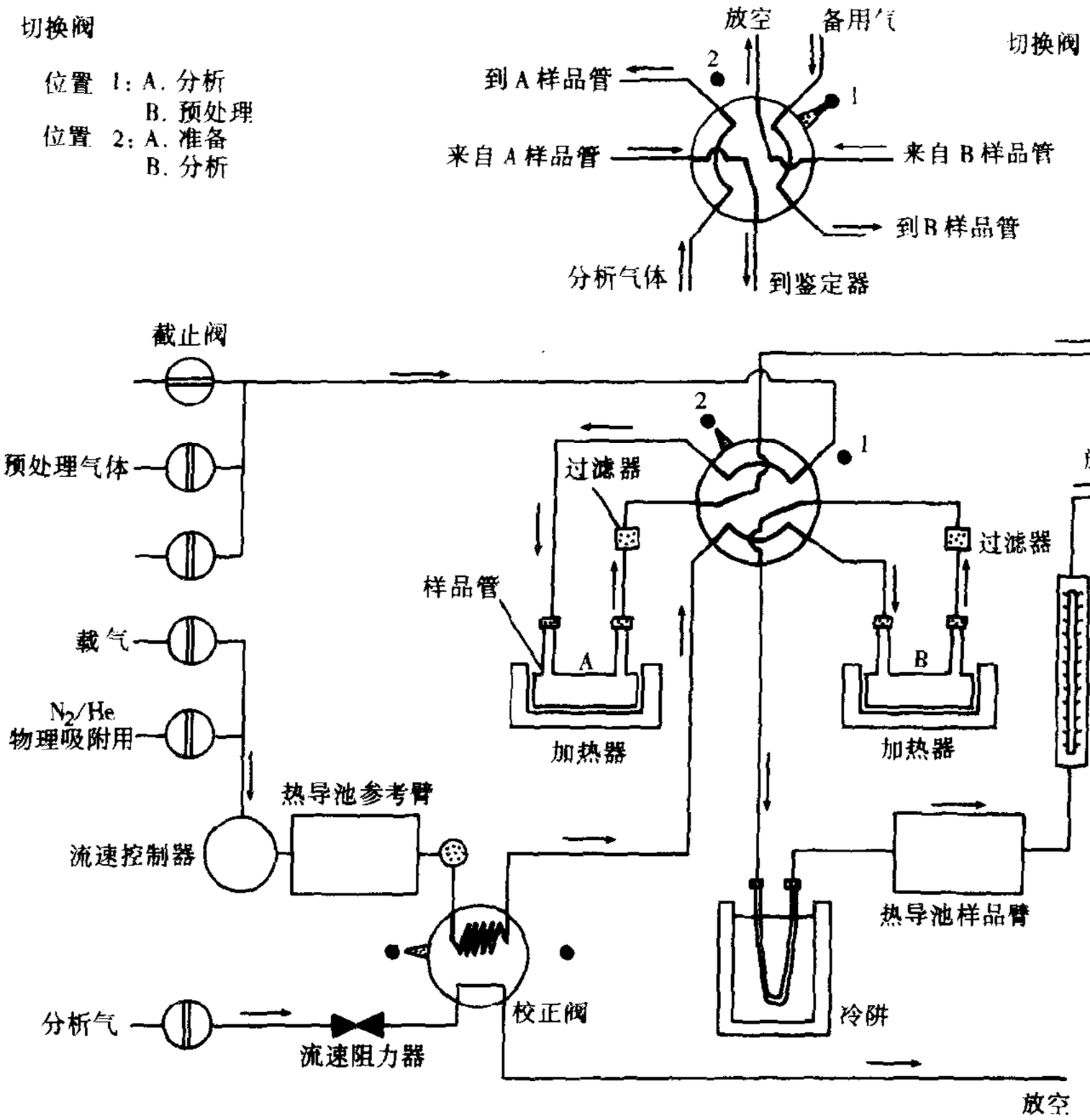


图 2.10　麦克公司的脉冲化学吸附装置

程序比较简单，样品经严格净化处理后，脉冲进样。要特别注意载气和样品气的净化。

脉冲法也已被广泛应用于研究催化反应动力学，因为应答曲线能够被记录而对设备不需太多的改进。由于理论上的发展，使之可以方便地测量吸附、表面反应速率和研究催化剂制备对动力学参数的影响，如巴萨特方法、催化反应色谱技术以及最近的产物瞬

态分析反应器（TAP）技术等。在第 6 章中将要详细介绍。

2.2.4 程序升温法

程序升温技术在催化研究中特别有用，而且是应用最广泛的技术之一。在第 5 章中将要作详细介绍。这里简要介绍设备组成和实验时应注意的事项。

程序升温设备可用一色谱仪自行改装，关键是要有能使催化剂床层温度按预定的程序升温，可以使用一程序升温仪来完成。但自装的设备一般难以定量和完全重复，又加上该仪器应用广泛，一些仪器公司已开发出商品化仪器，如美国的麦克仪器公司和加拿大的阿尔特米拉公司。它们在设计时考虑的因素较多，而且操作是完全自动化的，由计算机控制。它们的结构大同小异，如图 2.11 所示[2]。虽然是完全自动化，但仍应注意

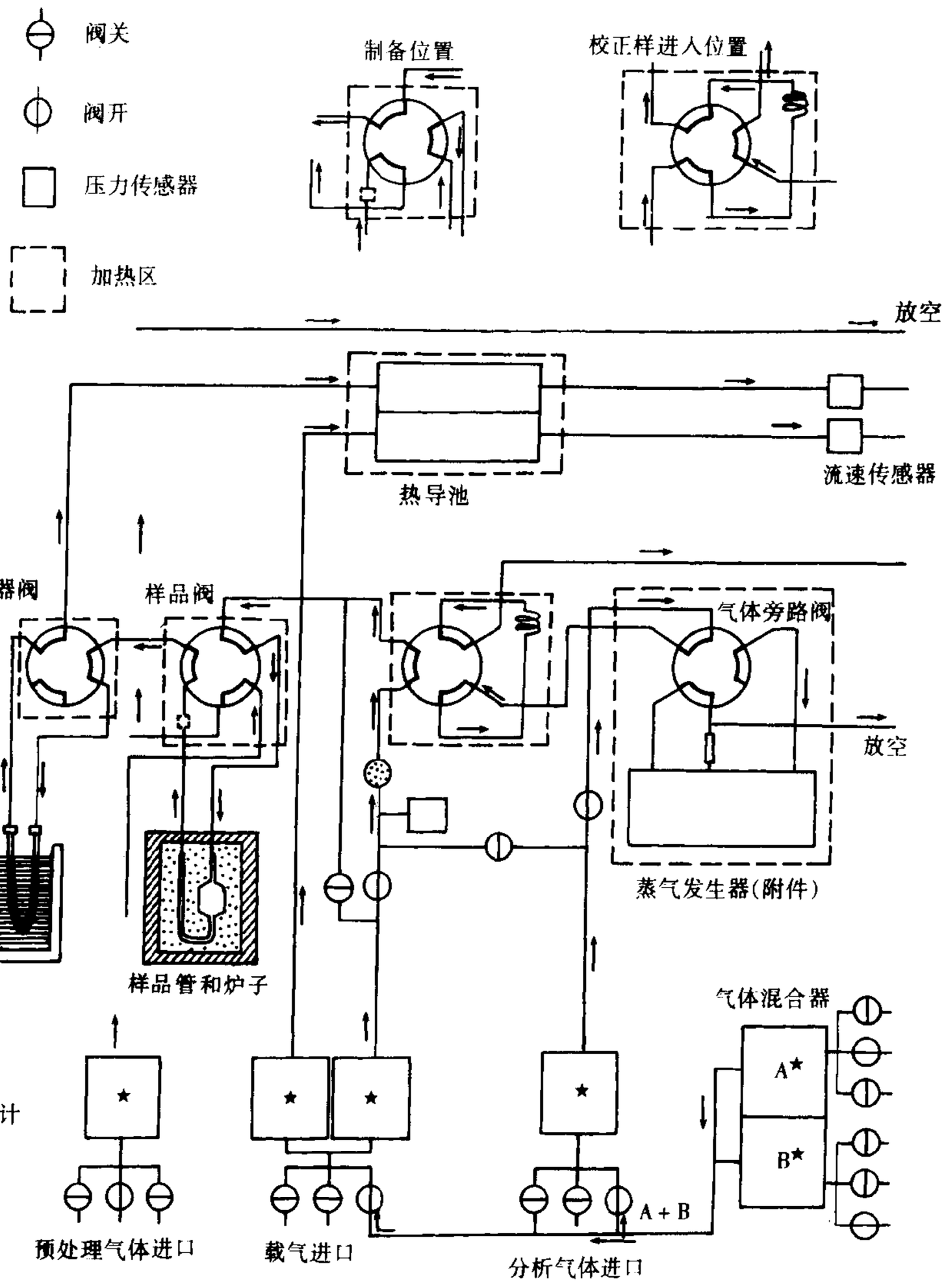


图 2.12　程序升温设备的流程图

如下若干问题:使用的气体纯度要高，样品预处理程序条件的选择、起始温度、升温速率和最高终点温度的选择等。程序升温技术中包括程序升温脱附（TPD)、程序升温还原（TPR)、程序升温氧化（TPO)、程序升温表面反应（TPSR)、程序升温硫化(TPS）等多种方法。吸附的其他测量方法如红外光谱法等将在有关章节介绍。

参 考 文 献

1 Delannay F，ed. Characterization of Heterogeneous Catalysts. New York: Marcel Dekker Inc，1984

2 Paul P A，Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation，1997

3 凯里泽夫编著. 吸附技术基础. 太原：国营新华化工厂设计研究所吸附翻译组翻译，1983

4 Horvath G，Kawazoe K. J Chem Eng Japan，1983，16（3)：470～475

5 严济民，张启元. 吸附和凝聚－固体的表面和孔. 北京：科学出版社，1979

6 刘希尧编著. 工业催化剂分析方法. 北京：中国石化出版社，1992

第3章

催化剂的孔结构

3.1 多孔固体

文献指出，即便对理想晶体其吸附能量也随晶面而异。一个真实固体颗粒一般是多晶的，暴露的不同晶面的比例不仅取决于晶格结构本身，而且也取决于晶体的性质，随结晶而异，因为它对样品固体制备是高度敏感的。因此，吸附剂固体颗粒的总行为不仅由其化学组成和性质决定，也由其制备条件决定。

在实际中碰到的不仅是两个或多个晶面暴露，而且固体颗粒样品暴露的表面也不会是理想模型所指出的那样，而是具有多种非理想性，包括断裂的台阶、位错和点缺陷等。这些非理想性的存在，使表面的能量发生非均匀性，即位能值的改变是不规则的，一个点一个样。这时表面状态最好用能量分布来描述，人们已经提出了不同形式的能量分布。但真实固体比这更为复杂。

考虑到实际中应用吸附方法研究的样品只能是极细的固体颗粒或多孔性固体，所以先讨论极细颗粒固体样品。对这类无孔固体颗粒，其给定质量的表面积反比于颗粒大小，在理想情况下，对边长为 1 的立方体，每克这类样品的表面积为

$$A = \frac{6}{\rho l} \tag{3.1.1}$$

式中，ρ 为固体的密度。例如，当 $\rho = 3\mathrm{g/cm^3}$，l 为 $1\mu\mathrm{m}$ 的粒子，比表面为 $2\mathrm{m^2/g}$。对实际的粉体颗粒，其大小和形状是不规则的，因此较为复杂，但此方程仍能用于估计比表面积。

在实践中，细的粉体颗粒（初级粒子）会彼此粘在一起或在表面力的作用下形成二级颗粒，聚集体易于再次破裂。在高温下或应用机械压力，初级颗粒可以刚性地粘在一起，二级颗粒是团聚物。

一个固体颗粒的孔系统由二级粒子中初级颗粒间的空隙和二级颗粒间空隙构成，孔系统中的孔与初级颗粒或二级颗粒的形状和大小有关。虽然从原理上讲初级颗粒可以具有任何形状，但在实践中较常碰到的只有两种实际的形状：球状和板状。例如，如采用合适的制备方法，硅胶的初级粒子近似球形且大小也近似相同。而氧化铁和氧化铝胶则像板状颗粒。而第一个例子中固体颗粒中的孔由球面构成，而第二个例子中孔由平面组成。当然，孔的详细形状有赖于粒子大小、分布和堆砌方式即平均配位条件。

3.1.1 孔产生的根源和多孔固体的分类

在讨论固体表面性质时，区分内表面和外表面是有好处的。图 3.1 中黑线指出的孔壁显然是内表面，而细线所指出的在性质上是外表面。但在不少情况下，这类区分是不清楚的，初级颗粒表面受非理想性影响而深入到内部的表面将是内表面，而超临界劈裂片将形成外表面。这类区分外表面和内表面的任意性，在实际中是很有用的，许多多孔固体的内表面要比外表面大几个数量级，总表面积实际上都是内表面积。为什么会这样？有必要讨论一下孔产生的根源，这样的讨论不仅对多孔固体分类有重要性，而且对下述问题具有重要意义：①孔结构的控制，例如对孔结构作裁剪以适应特殊应用；②引起变态的条件控制，用以在制备和以后贮存以及在实际使用时改进其结构；③帮助作孔结构分析时提供实际的孔模型。下面简要讨论一下成孔原因。

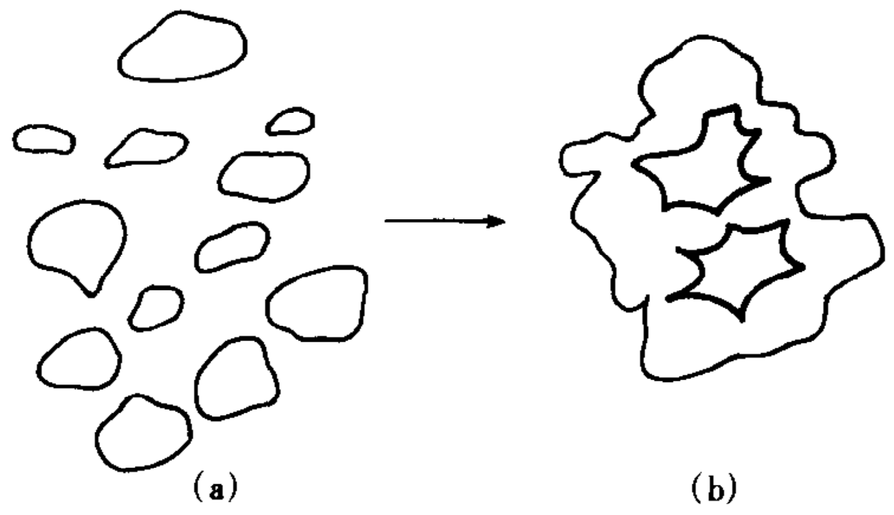


图 3.1 固体的外表面和内表面

(a) 单个粒子的外表面

(b) 团聚物的内表面

3.1.1.1 挤压粉末成型中的孔

在由球形无孔粉末颗粒挤压成型的大颗粒中，会形成很好发展的较为均匀的孔结构，孔空间由粉末粒子间隙构成，孔体积与粒子大小和平均配位数目有关。在实际中，几乎没有可能由均匀球构成的理想堆砌，非理想性产生的原因主要有三个：①粒子几乎不可能是大小和形状均一的球；②平均配位数目极难像紧密堆砌固体那样是 12（六角形紧密堆砌和面心立方晶格），配位数为 8 或更小的局部区域的分布一般是无规则的；③这类团体的结构受压力和温度的影响极大。前两个原因是无须说明的，我们只简单讨论温度和压力的影响。

当温度升高时要发生烧结。烧结过程先是粉末粒子内孔隙的消除，然后粒子相互粘结，最后发生收缩，产生不规则的孔隙。

挤压压力不仅使孔体积减小，在大多数情况下也使表面积减小，这是因为对很细的粒子，挤压时粒子相互粘结的缘故。已发现压力的影响极大地有赖于固体粒子的机械性质。例如，对氯化钠，结构受塑性变形支配；而对蔗糖和煤，挤压对结构影响受粒子的断裂支配。对糖，碎片移动以挤掉可利用空间；而煤碎片倾向于保持楔形，这类挤压有助于结构的封闭。因此，挤压压力只引起表面积的中等程度的变化。有时，压力引起断裂，因而所需烧结温度降低。

总而言之，挤压成型的多孔固体粒子在形状上总是不规则的，大小不均匀的，不可能形成规则的排列，平均配位数一般小于 12 而无规则分布，因而多孔固体的孔结构是无规则的、难以预测的。粒子愈不规则，平均配位数愈低，不规则空隙愈大愈多。这类不规则空隙在烧结时有相当一部分会保留，另一些则会消除。在大小不等的粒子挤压时，孔结构就更复杂了。

3.1.1.2 胶体中的孔

从溶液制备的金属氢氧化物、水合氧化物胶和沉淀能产生极不相同的孔结构。一旦胶体形成，开始老化即进行不可逆结构和性质的变化，直至液相除去以后。老化也分为三个步骤：①凝聚；②聚集硬化；③晶体长大和再结晶。步骤①通常伴随大表面积的发展和微孔孔隙率的产生；步骤②使表面积特别是微孔受到损失，使中孔发展；步骤③使孔消失，最终产生稳定的低或无空隙率的结晶固体，这是一个慢过程，但加热可使其加速。

除去胶体中的液相一般使这三个步骤速率减慢。在特定情况下，液体的消去本身可产生不一般的特征孔结构。例如，超临界方法除去液相而得的气溶胶，有稳定的大的孔体积和表面积。这样的颗粒其平均配位数很低，一般在 2～2.5 之间。当加热时孔体积显著减小，但表面积变化不大。

不溶化合物的沉淀也生成胶体，但不同于氢氧化物，沉淀后的老化步骤比较简单，主要由晶体长大以及较小、较不完整晶体的消失组成。从这类沉淀得到的多孔固体的孔结构，类似于挤压粉末粒子形成固体的孔结构，而不同于氢氧化物胶体的孔结构。

在某些情况下，初级固体能够与水发生进一步的化学作用，通过拓扑化学和溶液机理形成胶体。这类胶体在充水的初级结构中沉淀，然后进一步发生组成变化并收缩，产生特征性的微孔结构。最典型的例子是水泥和石膏。这类固体的孔结构特别重要，因为它直接影响水泥糊和石膏糊的机械和其他工程性质。

3.1.1.3 稳定晶体中的孔

这类固体的典型例子是众所周知的沸石和“分子筛”。其晶内微孔结构是由晶体内的孔道、缝或笼组成的且有均匀的尺寸和规则的形状。在沸石中，笼里由直径 0.4～1nm 的窗口相连。由于沸石的热稳定性，它已被广泛用作催化剂和吸附剂，因为在高温和压力下，小分子能进入其晶体内部。

另一类与沸石行为不一样的是笼形包合物（clathrate)。它只有孤立的笼，客体分子不在时其结构是不稳定的，一旦晶格形成客体分子就被捕集，只有整个结构分解时，客体分子才能放出来。

另一类在技术上有潜在应用价值的多孔矿物是温石棉（chrysotileasbestos)。它有纤维形的几何形状，在空气中不仅能石棉化，而且能产生间断节（mesothelioma)。化学上它是纯硅酸镁，形成螺旋层的分子绕成直径约 20nm 的纤维（图 3.2)。纤维紧密叠成直径数微米的纤维圈以作过滤器或垫圈之用。这类毡子的空隙具有大孔尺寸，而纤维轴方向上纤维间隙和洞具有中孔或微孔尺寸大小。毡子层间的空隙，一般气体分子难以接近，因此是超微孔。

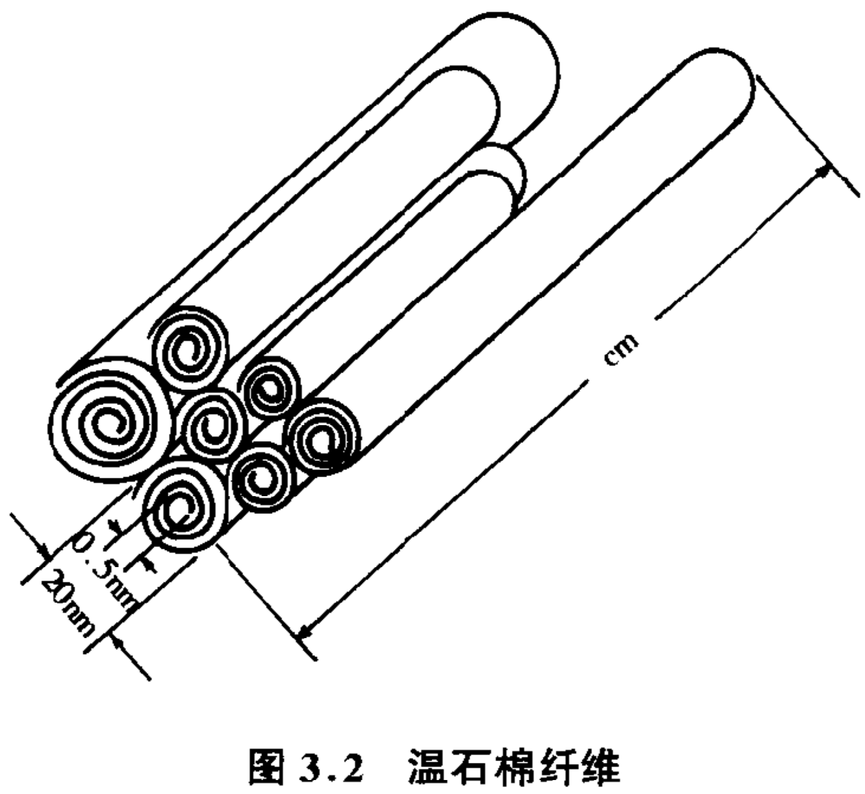


图 3.2 温石棉纤维

（该图表示轴向长度比螺旋直径大几个数量级，轴向长度的单位以“cm”表示，无具体数字）

3.1.1.4 由热过程和化学过程产生的孔

(1) 焙烧：当固体母体 A 被煅烧产生固体产品 B 和气体 C 时，一般能得到有孔隙的固体产品，并使表面积增加，尽管 A 是无孔的。例如氢氧化物、碳酸盐和草酸盐的煅烧。一般认为，在分解时，每一 A 晶体产生许多 B 晶体，其数目与母晶中核的数目有关。生成的 B 晶体是亚稳态的或是 A 的准晶体，如果温度较高或受热时间过长，易于再结晶和烧结。活化（分解）和烧结（再结晶）两过程的同时作用，使表面积对煅烧温度关系曲线有一最大值。水的出现常使烧结加速。这是焙烧占支配地位的最普遍的机理。

这一组固体孔结构的控制是不容易的。外部变量是温度、加热时间和气氛，基本的内部变量是分解母体物料的晶核数目，这也是不易控制的。

(2) 化学处理：欲使非多孔或不活泼固体产生孔隙，可用化学试剂处理它，使某些组分溶解，形成多孔的骨架。最熟知的例子是用酸处理耐热耐融玻璃。这类固体的孔结构至少与两个变量有关：①动力学因素如浓度、温度、反应时间和速率常数；②母体的物理结构。化学处理固体产生的孔结构主要取决于母体物料的结构。

化学处理产生孔隙率的另一个著名例子是 Raney 镍的生产。此类固体的孔结构与前述情形不同，也与无机胶体产生的孔结构不同，而且极难控制。这类产品有高的熔点，在水中的稳定性极低，因固态扩散和溶液传输的晶体长大机理，不可能得到在通常制备条件下的高活性。而且保有局部电池反应，以阳极氧化、阴极还原作为传输机理。在有 OH^- 离子和铝酸盐离子存在时，金属镍的电化学机理是非常复杂的，它与通常反应条件下镍的行为是很不相同的。

(3) 联合热和化学过程：热裂解是生产活性炭的常用过程。在无空气条件下产生的炭是低表面积的，可用蒸气或二氧化碳活化。在后一步骤，碳中孔隙率的发展是由于化学和热反应联合作用的结果，氧化烧去某些组分，共同作用使表面积增加并产生吸附活性位。有时在这些过程中使用有催化作用的化学添加剂。仔细调整反应条件，产品中的孔可以包括大孔、中孔和微孔等整个范围的孔，最终的孔结构也取决于活化前固体的性质。

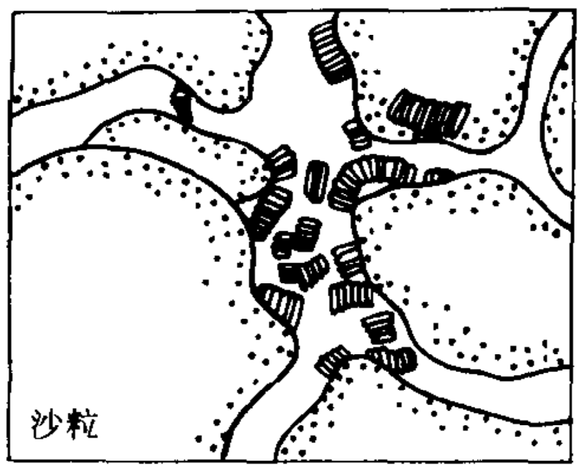
如果被热解的初始固体里交联聚合物，在加热分解时可保留许多原始构形，发展的固体的表面张力在决定孔构形时不起重要作用；如果是线型聚合物被热裂解成低相对分子质量物质，如煤的热解，加热时物质挥发前就聚合，分解完成前形成软化固体或非常黏的液体。逸出的气体形成气流，表面张力使孔基本为球形。最后发生交联，使总孔结构得以形成。这类固体因表面积低、孔很大，在催化和吸附过程中无法发挥作用。

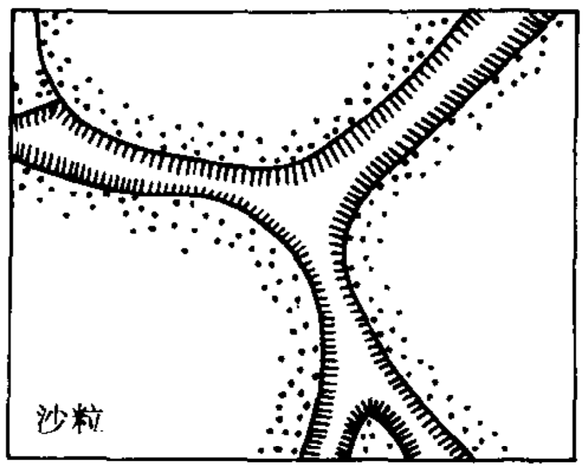
总之，只有使聚合交联和分解等化学反应很好地平衡，才能由热裂解方法获得有用的多孔固体，最后的活化可增加其表面积。

3.1.2 复合孔结构

前已说明，实际体系的孔结构都是复杂的，由不同类型孔组成，例如水泥糊胶体中的微孔和纸张中的复杂孔体系。纸张、毡化纤维形成大孔体系，而细胞壁形成的是中孔或微孔。另一类次级孔由所谓的“内绒毛”（internal fuzz）构成。内表面在分子尺度上

几乎是不光滑的。图 3.3 指出，常有直径小于有效孔直径的晶体物质出现，这类物质的化学组成可与基本固体相同或不同。组成不同的例子是黏土或多孔石灰。图 3.4 和 3.5 显示基本结构与次结构有不同复杂程度的一些模型。





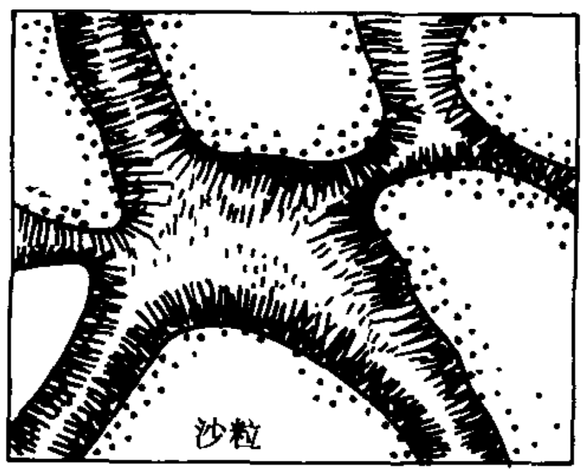


图 3.3　在沙土、黏土中的孔形貌的三种基本类型

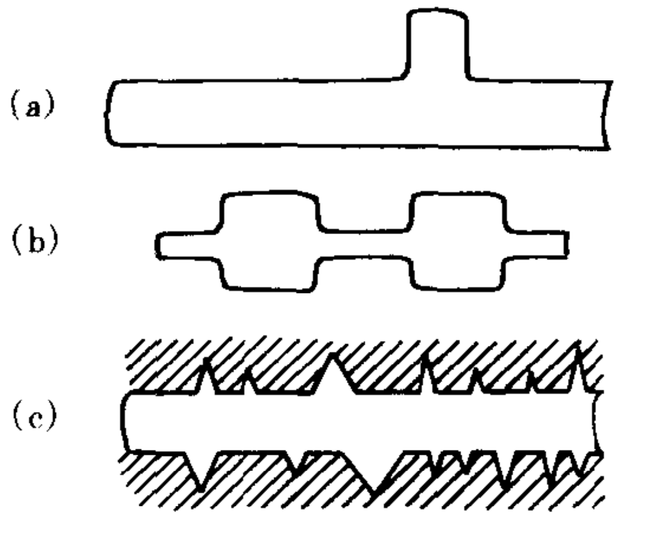


图 3.4　基元孔的简化分类和孔类型的组合（海绵概念）
(a)圆柱孔　(b)连接气泡孔　(c)有楔形裂缝的圆柱孔　(d)有边孔的圆柱孔　(e)任意相连的管状孔　(f)有绒毛的圆柱孔　(g)墨水瓶孔　(h)相连的墨水瓶孔

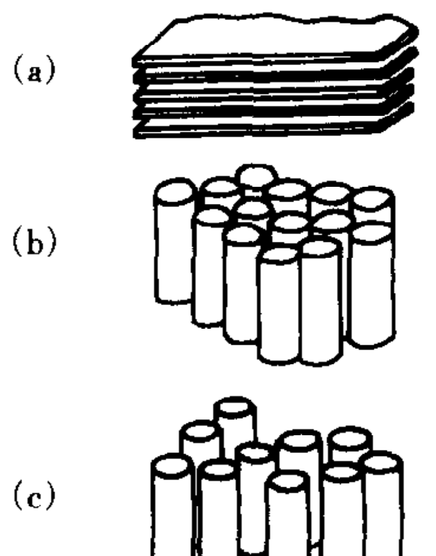


图 3.5　粒子间的孔（颗粒型概念）
(a)平行板间的裂缝孔　(b)堆砌圆柱棒　(c)孤立圆柱棒　(d)相交的棒　(e)堆砌球　(f)灰尘气体

3.1.3　孔体系的分类[1]

孔结构的分类可从几个基本类型开始，然后建立它们的各种组合。下面在模型过程如流体流动、液体渗透及气体在单层多层区吸附的基础上，作简单的分类叙述。

基于“孔或海绵概念”，图 3.4 中的模型表示了在固体中空隙的存在。图 3.4（a）是典型的圆柱孔，并加了一个大小与主孔相同的分支，在分支点处孔壁的曲率半径可与孔本身的半径相比较，这类孔模型在某些基元计算中是有用的。图 3.4（b）是一串相连的泡。在含有液体流的计算中它是一个有用的模型，对流动的阻力在颈口部分，容量在泡部分。当然，大泡的连接部分可以是有分支的孔模型［图 3.4（d）～（f）］。这样一来，得到的是比较接近某些真实孔的孔结构，如在烧结、粉末化固体中出现的孔结构。图 3.4（c）是边孔具有楔形缝的孔或锥形或棱锥形空隙的孔模型，其中心孔的一

端为边孔所堵塞。这个模型可作为某些固体孔结构的代表。这类固体由球形或多面体粒子挤压固化但还未有烧结而成，因此还未除去与粒子相接触的点或面，保持着粒子间的桥接状态。所画的中心圆柱孔代表在固体局部区域中最大直径的通过孔。这一孔模型和图 3.4（d）和（f）中所指出的模型在 Washburn 的流体孔渗透处理中是有用的，因它在固体上形成非零的接触角。图 3.4（d）明显与图 3.4（c）有关，只是楔形或锥形缝为与其他孔相连的直通孔所代替。图 3.4（e）中，使用不同直径的无规则分布连接管道来代替楔形缝，它可用于流体通过多孔体系的渗透或流动的统计计算。图 3.4（f）表示粒子（棒或薄片）中存在盲孔并从孔壁延伸至内部时的孔模型。

对多孔物料描述的另一种处理（即“颗粒型概念”）来自于粒子间有接触和有堆砌而形成的粒间空间。这类模型的一个例子是众所周知的如图 3.5（a）所示的裂缝模型。这一模型是讨论溶胀现象和凝聚现象计算的基础，它与圆柱孔模型是不同的。图 3.5（b）是一组相接触的圆柱体，其中的配位平均数目小于紧密堆砌的配位数。图 3.5（c）表示圆柱的无规则排列而不是接触，这些圆柱对应于锚定在孔壁上的纤维。图 3.5（d）代表交联棒的体系，显然棒间空隙是相当复杂的几何体。图 3.5（e）是相接触的均匀球的结构，其排列类似于图 3.5（b）。

Karnaukhov 强调了每一个固体/孔体系在数学上能转化到对应的孔/固体体系的思想。这一点很重要，因为粒子间的孔几何体要比粒子本身复杂得多。按照转换规则，对体系的一碎片的描述能为其他碎片提供完整的信息。用这个方法，Karnaukhov 计算某些大小均匀粒子的简单几何体系的表面积、空隙率和孔充满曲线。使用颗粒型概念的最一般处理是“灰尘气体”（dusty gas）模型。这里不再详细介绍。

总而言之，按空隙形状观点对孔体系分类，其最简单的形式有：①相接触粒子中的孔隙，其形状有赖于固体的形态和配位数目。在大多数情况下球形粒子得到准圆柱孔或孤立的笼或像螺管洞那样的孔隙，与堆积模式有关。片状粒子在多数情形下得到裂缝状孔隙。②螺管网状孔隙，在拓扑学上可认为是直的相互连接的圆柱孔，但在一端是封闭的。③上述各类孔隙都有孔颈。孔颈是较大孔隙的颈口，即墨水瓶孔。④沸石类型孔隙，它是稳定的但为“颈口”控制，可认为是圆柱孔和墨水瓶孔的中间状况。⑤在热塑性固体和热固性固体中的孔隙，大多数是球形气泡状的。⑥复合孔隙结构。

综上所述，四种最普通的孔隙形态是球形、圆柱形、裂缝形和墨水瓶形，第五种较不普遍，是圆柱与墨水瓶形的中间态。

3.1.4 孔大小的分类及多孔固体的主要孔结构参数

上一节较详细地讨论了固体中孔产生的根源和按形状对孔体系的分类。但实际应用中更重要的是孔的大小。根据国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）在 1971 年的建议，按孔的大小可以分为三类：即微孔（micropore），其孔尺寸小于 2nm；中孔（mesopore），孔尺寸大于 2nm 小于 50nm 的孔；大孔（macropore），孔尺寸大于 50nm 的孔。

这样分类的基础，是每一范围的孔对应于吸附等温线中所表明的特征吸附效应。在微孔中，由于壁的作用其相互作用位能明显地大于较宽孔中的位能，使在给定相对压力下的吸附量显著增加。在中孔中，随着特征吸附回环的出现，发生毛细凝聚现象。在大

孔范围内，由于相对压力趋近于1，孔非常大，因此无法获得详细的吸附等温线。

不同孔大小范围的边界不是截然的，有赖于吸附分子的性质和孔的形状。因此，在发生吸附增强的最高吸附量处，是微孔范围的上限，它的位置随吸附体系而变。

在微孔区还常常发生相互作用位能增强趋势，但它在发生吸附回环之前消失。于是孔又被划分为发生增强效应的超微孔（ultramicropore）和次微孔（supermicropore）两类，次微孔是超微孔和中孔间的中间孔区。

值得强调的是，作为固体整体，已发现某些固体有很宽的连续分布的大小不同的孔，即从大孔、中孔到微孔。因此提供每一个孔范围的孔结构参数，将能避免连续分布的麻烦，获得简明的固体孔结构特征。每个孔范围的孔结构参数包括表面积、孔体积、孔大小分布和平均孔大小（一般用半径表示）。由于无法用吸附方法测得大孔的详细等温线，所以在孔结构分析中把大孔和中孔放在一起统称为非微孔，并提供它们的孔结构参数是有好处的。表3.1给出了多孔固体的主要孔结构参数和孔范围。

表3.1　固体中的主要孔结构参数

孔范围	表面积	孔体积	孔分布	孔平均尺寸
微孔<2nm	S_{mp}	V_{mp}	D_{mp}	R_{mp}
非微孔>2mm	S_W	V_W	D_W	R_W
总的全部	S	V	D	R

3.2　总表面积

成功的表面积测量首先有赖于预测精确覆盖固体单层所需的吸附质量。它的正确测量同样也取决于每个吸附分子的横截面积或每个在表面上吸附的分子覆盖的有效表面积。如果已知上述两个量，固体表面积等于覆盖单层所需分子数目与每个吸附质分子的有效截面积的乘积，即

$$A = n_m a_m N \tag{3.2.1}$$

式中，n_m 是单层吸附量（mol/g），a_m 为吸附分子截面积（nm^2），N 为阿伏加德罗常数。

式（3.2.1）也可写成

$$A = \frac{x_m}{M} a_m N \times 10^{-20} \tag{3.2.2}$$

式中，M 为吸附质相对分子质量，x_m 是每克固体吸附的吸附质克数。

在实际测量中，单层吸附容量常用每克固体吸附的吸附质体积（转化到标准状态）V_m 表示，此时上述方程改写为

$$A = \frac{V_m}{22\ 414} a_m N \times 10^{-20} \tag{3.2.3}$$

式中，V_m 的单位为ml（STP）/g。

要讨论的问题是如何获得单层吸附容量的理论及吸附质分子的有效截面积。前者可从吸附等温线测量，用第一章中讨论过的 Langmuir 理论、BET 理论和 Dubinin 理论来计算；后者也已在 BET 理论一节作了讨论，此处不再重复。

3.3 中孔孔结构分析

3.3.1 原理

中孔固体的孔结构研究是与Ⅳ型吸附等温线的分析紧密相连的。在低相对压力后，它与Ⅱ型吸附等温线相同。但在某一压力后，它偏离Ⅱ型向上翘。Ⅳ型吸附等温线的最重要特征是具有回环，在回环区，在同一相对压力下，脱附等温线上的吸附量总是大于吸附等温线上的吸附量；反过来，在同一吸附量时有两个相对压力值。回环的存在为解释它提出了一个相当复杂的问题，也为中孔结构的分析提供了可能。

很难发现有不闭合的回环，一般它们在相对压力为 0.3～0.4 处闭合，相当于孔的尺寸在 1.5～2nm。而单层吸附的完成通常也在相对压力 0.3 处，这相当于 1～2 个分子直径。在这些孔区范围，描述毛细凝聚现象的 Kelvin 方程是不适用的。在这以前的低相对压力区域内，吸附、脱附沿同一条路径，不会有回环出现。

在相对压力大于 0.3～0.4 的高相对压力区，因吸附、脱附等温线不沿同一路径进行，脱附线总在吸附线之上而形成回环，在这一区域内用于描述毛细凝聚作用的 Kelvin 方程能相当可靠地描述在这类中孔范围发生的吸附质的凝聚和解聚现象。吸附质在同一孔内的凝集和解聚现象发生于不同的相对压力，因而解释了回环的出现。

按照 de Boer，回环也可以被分为五个类型，它们与形状不同的孔相关联，如图 3.6 所示。图中所示的回环形状已被理想化，实际的情况要复杂得多。

从原理上讲，A 型回环对应于两端开口的圆柱孔内的凝聚和解聚过程。这是由于在已形成的圆柱形弯曲面上发生凝聚引起的，该曲面的一个半径是除去先前已形成的吸附膜后的孔半径，曲面的另一个半径是孔的长度，基本是无限的。而脱附时这一个曲面是半球面。根据这一模型，在吸附期间圆柱膜厚度随相对压力而增加，余留的体积和面积变化分别为

$$dV = -2\pi r_k l\, dr_k \qquad dS = -2\pi l\, dr_k$$

式中，r_k 是未充满部分即圆柱孔孔核的半径，l 为孔的长度。上两式相除得

$$\frac{dV}{dS} = r_k \tag{3.3.1}$$

如果应用 Kelvin 方程，有

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{ads} = -\frac{\gamma V_m}{r_k RT} \tag{3.3.2}$$

式中，r 为吸附液体表面张力，V_m 为摩尔体积。

在脱附时，吸附质从半球形曲面孔核蒸发，此时 Kelvin 方程为

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{\mathrm{des}} = -\frac{2\gamma V_{\mathrm{m}}}{r_k RT} \tag{3.3.3}$$

显然，发生向孔核的凝聚和从孔核的蒸发时有

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{\mathrm{ads}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)_{\mathrm{des}} \tag{3.3.4}$$

所以，对一有近似圆柱孔的真实体系，对给定半径的孔，凝聚时的相对压力要高于解聚时的相对压力。B 型回环与裂缝孔或平移板间的空间相联系。C 型回环的产生是由于两端开口的锥形孔的存在。D 型回环也是由于锥形孔而产生的，但其一端或两端有一狭窄的颈口。E 型回环是由于墨水瓶孔的存在。在这类形状的孔中其宽阔内部液体的解聚在脱附时被狭窄的颈口所延缓，所以其脱附曲线在高相对压力时有小的斜率，而当内孔解聚时其曲线的斜率大为增加。与各类回环相联系的孔的可能形状也在图 3.6 中给出。

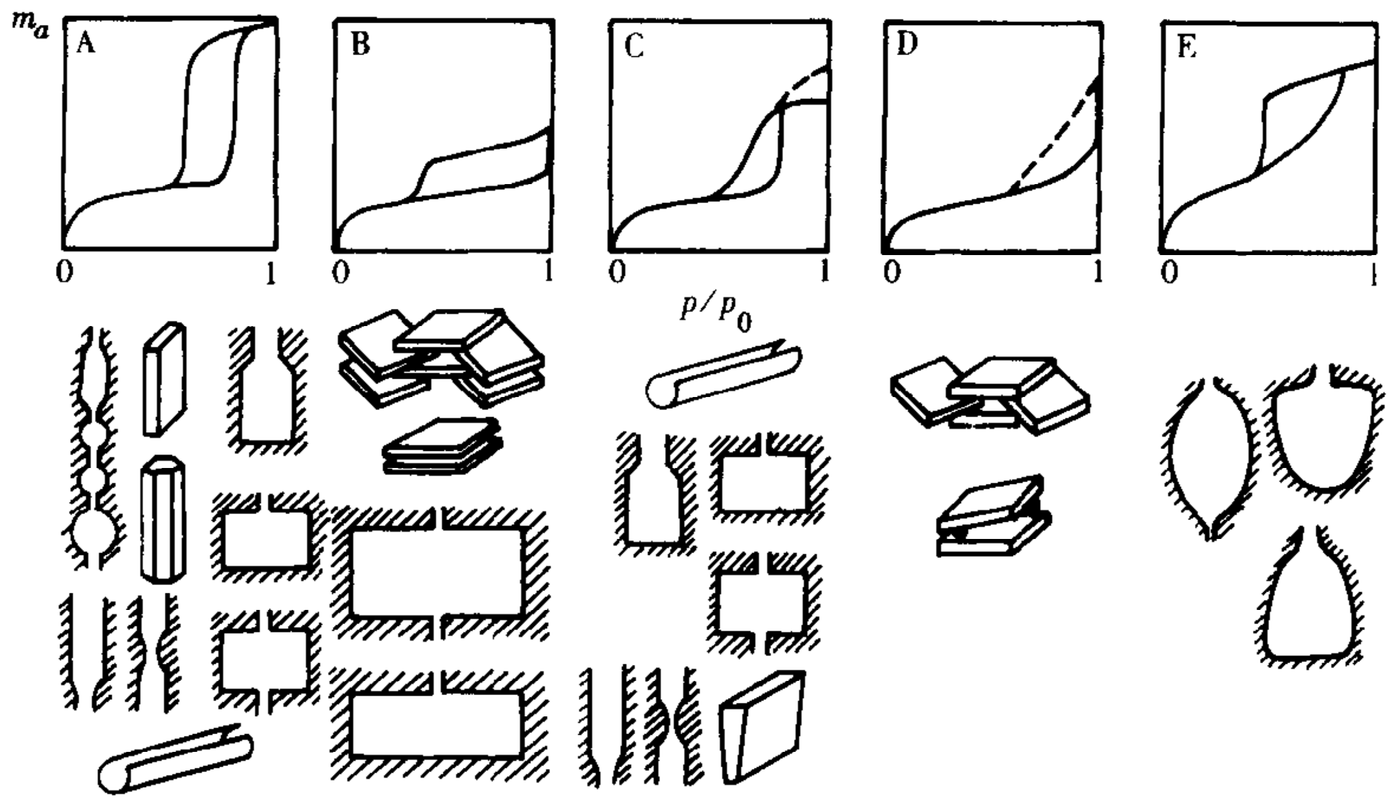


图 3.6　根据 de Boer 孔模型区分的五类回环

3.3.2　Kelvin 方程

Kelvin 方程是用于描述毛细现象的众所周知的方程。我们先来讨论毛细凝聚过程。

对一纯液体 α 与其蒸气相 β 处于平衡之中，从物理化学理论可知，两相处于平衡化学位 μ 相等，有

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \tag{3.3.5}$$

$$\mathrm{d}\mu^{\alpha} = \mathrm{d}\mu^{\beta} \tag{3.3.6}$$

应用 Gibbs－Duhem 方程，有

$$S^i \mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}^i \mathrm{d}p^i + \mathrm{d}\mu^i = 0 \quad (i = \alpha,\ \beta) \tag{3.3.7}$$

式中，S^{α}、S^{β} 和 V_{m}^{α}、V_{m}^{β} 分别为两相的摩尔熵和摩尔体积。

在恒定温度下，从方程（3.3.6）和（3.3.7）可得

$$V_{\mathrm{m}}^{\alpha}\mathrm{d}p^{\alpha} = V_{\mathrm{m}}^{\beta}\mathrm{d}p^{\beta} \tag{3.3.8}$$

从 Young－Laplace 方程有

$$\mathrm{d}p^{\beta} - \mathrm{d}p^{\alpha} = \mathrm{d}\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) \tag{3.3.9}$$

把方程（3.3.8）代入式（3.3.9），得

$$\mathrm{d}\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{V_{\mathrm{m}}^{\alpha} - V_{\mathrm{m}}^{\beta}}{V_{\mathrm{m}}^{\alpha}}\mathrm{d}p^{\beta} \tag{3.3.10}$$

因为与蒸气相比，液体的摩尔体积是小的，可略去。又假定蒸气相 β 服从理想气体定律，上式简化为

$$\mathrm{d}\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT\mathrm{d}p^{\beta}}{V_{\mathrm{m}}^{\alpha}\ p^{\beta}} \tag{3.3.11}$$

在区间（r_m，p）和（∞，p_0）间积分上式，得

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_{\mathrm{m}}}{r_m RT} \tag{3.3.12}$$

式中，V_{m}（$= V_{\mathrm{m}}^{\alpha}$）为吸附质液体的摩尔体积，$p_0$ 为其饱和蒸气压。

方程（3.3.12）即通常所称的 Kelvin 方程。假设 V_{m} 与压力无关，即液体是不可压缩的，液体与毛细管壁的接触角为 0°。

上式说明，在一定压力 p 下在半径为 r_m 的孔中蒸气要“毛细凝聚”为液体。

3.3.3 Kelvin 方程的应用

必须记住的一点是，在吸附等温线测量中，当毛细凝聚现象在孔中发生时，孔壁上已覆盖了一层吸附质分子的膜，其厚度为 t。因而毛细凝聚不直接发生于孔壁而是发生于孔内核中，如果凝聚液体的接触角是 0°，用 Kelvin 方程计算的是孔内核的半径。如果接触角不是 0°而是 θ，则孔核的半径即 Kelvin 半径 r_k，与由方程（3.3.12）计算的半径 r_m 间有如下的关系：

$$r_k = r_m\cos\theta \tag{3.3.13}$$

而孔的半径还要加上吸附膜的厚度，即

$$r_p = r_k + t \tag{3.3.14}$$

还有一点应该注意的是，在前面的讨论中，把吸附层的化学位看成是液体本体的化学位，这样做对较大的孔不会带来太大的误差，但对接近微孔区的小孔，会带来相当的误差。如果考虑吸附膜对化学位的贡献，则两相在等温条件下平衡时有

$$(\mu_{\mathrm{g}} - \mu_{\mathrm{a}})\ \mathrm{d}N + \gamma\mathrm{d}A = 0 \tag{3.3.15}$$

式中的吸附相化学位 μ_{a} 为

$$\mu_{\mathrm{a}} = \mu_{\mathrm{L}} - F\ (t) \tag{3.3.16}$$

F（t）是吸附膜对液相化学位的贡献或修正。代入方程（3.3.15），有

$$(\mu_{\mathrm{g}} - \mu_{\mathrm{L}} + F\ (t))\ \mathrm{d}N + \gamma\mathrm{d}A = 0 \tag{3.3.17}$$

应用 Kelvin 方程，更一般地应用方程（3.3.17）从吸附等温线计算固体样品的孔分布。自 20 世纪 40 年代以来已提出了许多种方法，大多数方法的差别仅在于所用吸附膜厚度关联式和所用孔模型不一样，有的则是引进一些附加的量以减少计算工作量。除很早期的工作外，其基本原理都是 Wheeler 提出的；用 Kelvin 方程计算孔核半径，再加上相应的吸附膜厚度作为孔的半径。下面介绍若干在作者看来具有代表性的孔分布计算法，包括 BJH 法[2~4]、简化法[5]、无模型计算法[6~9]和 BdB 方法[10~13]。

3.3.4 BJH 法

BJH 法是由 Barrett、Joyner 和 Helena 最早提出的最经典方法。在他们的方法中，略去吸附膜对液体化学位贡献，应用简单的几何方法导得了应用 Kelvin 方程（3.3.12）计算孔大小分布的方法。由 Kelvin 方程计算 Kelvin 半径：

$$r_k = -\frac{2\gamma V_m}{RT\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \tag{3.3.18}$$

假定为圆柱孔，孔半径 r_p 为 r_k 及吸附膜平均厚度 t 之和，即

$$r_p = r_k + t \tag{3.3.19}$$

在 BJH 法中由于假定吸附层厚度 t 只与相对压力有关而与孔半径无关，因此 t 的计算是简单的：

$$t = t_m \frac{n}{n_m} \tag{3.3.20}$$

式中，t_m 为单层吸附膜的厚度，而 $\frac{n}{n_m}$ 则表示在给定压力下的平均吸附膜的层数。

对常用的氮吸附质，t_m 由氮的摩尔体积和表面积计算。

$$t_m = \frac{3.46\times10^{24}}{97.5\times10^{23}} = 0.354\ (\text{nm}) \tag{3.3.21}$$

它与吸附剂无关，可由获得的统计层数与相对压力的关系曲线由相对压力得 $\frac{n}{n_m}$ 的值，然后由方程（3.3.20）计算 t。

但在 BJH 的原始文献中是使用 Haley 方程计算平均吸附膜厚度：

$$t = 0.354\left(-\frac{5}{\ln\frac{p}{p_0}}\right)^{1/3} \tag{3.3.22}$$

有了 r 及 t 后，用他们导得的公式计算孔体积：

$$\Delta V_j = R_j\left[\Delta v_j - (t_{j-1} - t_j)\sum_{i=1}^{j-1} C_i A_i\right] \tag{3.3.23}$$

式中，ΔV_j 为 j 组孔的孔体积，Δv_j 为 j 组孔实测的吸附体积。R_j 和 C_i 及 A_i 分别为

$$R_j = \left(\frac{\bar{r}_{pj}}{\bar{r}_{pj} - \bar{t}_j}\right)^2 \tag{3.3.24}$$

$$C_i = \frac{\bar{r}_{pi} - \bar{t}_j}{\bar{r}_{pi}} \tag{3.3.25}$$

$$\bar{r}_{pi} = \frac{r_{p,j} + r_{p,j-1}}{2},\quad \bar{t}_j = \frac{t_j + t_{j+1}}{2} \tag{3.3.26}$$

$$A_j = \frac{2\Delta V_j}{\bar{r}_{pi}} \tag{3.3.27}$$

严济民等应用数学上的中值定理，较为严格地导得了与方程（3.3.23）相同（形式上稍有不同）的孔体积计算递推公式[3]：

$$\Delta V_j = R_j \left(\Delta v_j - 2\Delta t_j \sum_{i=1}^{j-1} \frac{\Delta V_i}{\bar{r}_i} + 2\Delta t_j \bar{t}_j \sum_{i=1}^{j-1} \frac{\Delta V_i}{\bar{r}_i^2}\right) \tag{3.3.28}$$

式中，$\Delta t_j = t_{j-1} - t_j$。

如果假定孔为平板孔，则相应的公式为

$$\Delta V_j = R'_j \left(\Delta v_j - 2\Delta t_j \sum_{i=1}^{j-1} \frac{\Delta V_i}{\bar{d}_i}\right) \tag{3.3.29}$$

式中，

$$R'_j = \frac{\bar{d}_j}{\bar{d}_j - 2\bar{t}_j} \tag{3.3.30}$$

利用方程（3.3.19）～（3.3.30）可以计算孔径体积分布和面积分布。具体步骤如下：

（1）把等温线按孔半径大小分成 N 个区间即 N 组孔。每组孔的实测吸附体积由两部分构成：因孔半径为该组的孔发生凝聚和蒸发所引起的孔体积的变化，以及由大于该组孔半径的孔因吸附层厚度的增加或减少所引起的吸附量的变化。

（2）从最大孔（最高相对压力）开始，计算每组孔两端点相对压力下的 r_{kj-1}、r_{kj}［方程（3.3.18）］及 t_{j-1}、t_j［方程（3.3.22）］，进而计算该组的平均 V_{pj} 及 t_j［方程（3.3.26）］。再计算该组孔的实测吸附量（或脱附量）Δv_j。

（3）用方程（3.3.23）～（3.3.25），计算该组的孔体积 ΔV_j。

（4）用方程（3.3.27）计算该组孔的表面积 A_j。

（5）计算孔体积分布或面积分布。

用手算是相当费时的。计算机的发展，为此类计算提供了方便。有 BASIC 和 FORTRAN 编制这类孔分布程序是很简单的，计算时间很短。文献上也有这些程序。

3.3.5 简化法

为了避免 BJH 法中繁琐费时的计算，1967 年 Roberts 提出了所谓简化计算法。他在与 BJH 法有相同的假设条件下，引进了一个新的变量

$$\omega_j = v_0 - v_j \tag{3.3.31}$$

式中，v_0 是饱和吸附量，v_j 是第 j 组孔的吸附量。

他导出的孔体积计算公式中引进了因子 θ_{ji}：

$$\Delta V_j = Q_{jj} \left(\omega_j - \sum_{i=1}^{j-1} \frac{\Delta V_i}{Q_{ji}}\right) \tag{3.3.32}$$

式中，对于圆柱孔

$$Q_{ji} = \left(\frac{\bar{r}_{pj}}{\bar{r}_{pj} - t_i}\right)^2 \tag{3.3.33}$$

对平板孔

$$Q_{ji} = \frac{\bar{d}_j}{\bar{d}_j - 2t_i} \tag{3.3.34}$$

从手算角度看，方程（3.3.32）比方程（3.3.33）的工作量要小，因为前者的加和要比后者简单得多。为了进一步简化计算，Roberts 编制了用于计算 θ_{ji} 值的表，这样孔

分布的计算更简单了。

3.3.6 无模型计算法

在以前讨论的计算孔分布方法中，都需要预先假定孔的形状，一般都假设圆柱孔，因为圆柱孔简单，也比较接近实际。也有假设平板孔的。但在实际样品中孔的形状不可能只是一种，也很难是规则的。所以假设孔模型所得的孔分布至多只是粗糙的近似。为消除孔分布计算对孔模型的依赖，更能反映样品中孔的实际情况，Brunauer 等提出用水力半径来代替孔分布计算中的 Kelvin 半径。孔的水力半径 r_h 定义为孔的体积与其表面积之比：

$$r_h = \frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}A_p} \tag{3.3.35}$$

Brunauer 等不使用 Kelvin 方程，而是在假定吸附膜的化学位贡献可略去的情况下直接使用方程（3.3.22）。略去 $F(t)$，该式变为

$$-\gamma \mathrm{d}A = (\mu_g - \mu_l)\,\mathrm{d}N \tag{3.3.36}$$

当蒸气相为理想气体时，它与相平衡的液相化学位之差

$$\mu_g - \mu_l = -RT\ln\frac{p}{p_0} \tag{3.3.37}$$

方程（3.3.36）变为

$$\gamma \mathrm{d}A = -RT\ln\frac{p}{p_0}\mathrm{d}N$$

重排并积分

$$A_i = -\int_{N_{i-1}}^{N_i} \frac{RT}{\gamma}\ln\frac{p}{p_0}\mathrm{d}N \tag{3.3.38}$$

这是所谓的 Kiselev 方程。

Brunauer 等的无模型计算法就是利用 Kiselev 方程来代替 Kelvin 方程，先计算孔核表面积而不是孔核半径 r_k。

从给定相对压力范围内的实测吸附体积 Δv_i 计算孔核体积

$$V_{ki} = \Delta v_i - \sum_{j=1}^{i-1} A_j\,(t_{j-1} - t_j) \tag{3.3.39}$$

从 V_{ki} 和 A_i 计算水力半径

$$r_{hi} = \frac{V_{ki}}{A_i} \tag{3.3.40}$$

利用方程（3.3.38）～（3.3.40）的无模型计算法的计算步骤如下：

（1）利用吸附等温线上不同相对压力下的吸附体积由下式计算出吸附的摩尔数 N：

$$\frac{v_i}{V_m} = N_i \tag{3.3.41}$$

或把方程（3.3.38）改写成

$$A_i = -\int_{v_{i-1}}^{v_i} \frac{RT}{\gamma V_m} \ln x \, dv \tag{3.3.42}$$

作 $\ln x \sim N$ 或 $\ln x - v$ 图。

（2）把横坐标 N 或 v 分成 M 个区间。

（3）从最大吸附量开始往吸附量减少方向计算，按方程（3.3.38）和（3.3.42）计算每间隔的表面 A_i，如间隔分得很小，方程积分可近似用梯形面积来代替。对氮吸附，有

$$A_i = -1.642\ 4\ (\ln x_i - \ln x_{i-1})\ \Delta v_i \tag{3.3.43}$$

（4）如不作吸附层厚度校正，则从 Δv_i 直接计算孔的水力半径。

$$r_{hi} = 31.11 \frac{\Delta v_i}{A_i} \tag{3.3.44}$$

如作吸附层厚度校正，对平板孔应用方程（3.3.35）计算孔核体积 V_{ki}，再计算孔核水力半径 r_{hi}。

（5）以 Δv_i 对 r_{hi} 作图或 $\frac{\Delta v_i}{\Delta r_{hi}}$ 对 r_{hi} 作图得孔分布。

在无模型计算法中，如引入吸附层厚度的校正，则变为仍需要孔模型假设的校正无模型方法。这样虽然精度会有提高，但会失去原无模型计算法本身所具有的无须假设孔模型的特殊优点。那样做还不如用孔模型计算法。

3.3.7 Broekhoff－de Boer 方法（BdB 法）

Broekhoff 和 de Boer 通过热力学计算证明，在前面介绍的 BJH 法、简化计算法和校正无模型方法中，用于作吸附层厚度校正的吸附膜厚都是在平面上的吸附膜厚，即假设了吸附液膜的化学位 μ_a 等于液体本体的化学位 μ_l。但在实际孔中的吸附膜化学位 μ_a，如方程（3.3.16）所指出的那样是不等于 μ_l 的。

按方程（3.3.17），要使吸附相稳定，应满足热力学稳定平衡的要求，即

$$\frac{d^2 G}{dN^2} \geqslant 0 \tag{3.3.45}$$

G 为吉布斯自由能，对等温等压的吸附体系，它等于方程（3.3.17）的左边。把它写成 Kelvin 方程形式，有

$$RT \ln x - F\ (t)\ = \frac{\gamma V_m}{(r_p - t)} \tag{3.3.46}$$

对吸附膜 t 微分，得热力学稳定平衡条件

$$-\frac{dF\ (t)}{dt} - \frac{\gamma V_m}{(r_p - t)} \geqslant 0 \tag{3.3.47}$$

如略去 $F\ (t)$ 项，则上式恒有

$$-\frac{\gamma V_m}{(r_p - t)^2} \leqslant 0 \tag{3.3.48}$$

即不能满足热力学稳定平衡条件（3.3.45）。这说明，吸附相化学位与液体本体化学位

是有差别的，即吸附膜厚度不仅与相对压力有关，也与吸附膜曲度即孔半径有关。上述的讨论也指出，虽然前面讨论的孔分布计算法特别是 BJH 法已成为普遍接受的经典方法，但它在热力学上是不稳定的。

Broekhoff 和 de Boer 在上述讨论基础上提出一个能满足热力学稳定平衡条件的 BdB 计算法。

他们应用的氮吸附层厚度 t 的经验式为：

$t<1\text{nm}$

$$\log\frac{p_0}{p}=\frac{0.139\ 9}{t^2}-0.034 \tag{3.3.49}$$

$t>0.5\text{nm}$

$$\log\frac{p_0}{p}=\frac{0.161\ 1}{t^2}-0.168\ 2\exp\ (-0.113\ 7t) \tag{3.3.50}$$

以上是对平行板孔的，因此 t 只与相对压力有关。

但对圆柱孔，t 的关联式为：

$t<1\text{nm}$

$$\log\frac{p_0}{p}=\log\frac{1}{x}=\frac{0.139\ 9}{t^2}-0.034+\frac{0.202\ 5}{r_p-t} \tag{3.3.51}$$

$t>0.5\text{nm}$

$$\log\frac{1}{x}=\frac{0.161\ 1}{t^2}-0.168\ 2\exp\ (0.113\ 7t)\ +\frac{0.202\ 5}{r_p-t} \tag{3.3.52}$$

Lecloux 在讨论和总结 BdB 方法时引入了一孔形状因子 f，把它一般化了。下面的讨论中 $f=1$ 为平板孔，$f=2$ 为圆柱孔，$f=3$ 为墨水瓶孔，即球孔。

（1）在相对压力为 x、半径为 r_p 的孔中吸附厚膜度 t 为

$$-\ln x+F\ (t)\ =\frac{(f-1)\ \gamma V_{\mathrm{m}}}{RT\ (r_p-t)} \tag{3.3.53}$$

式中，$F\ (t)$ 为经验的相对压力与吸附层厚度的关系，如应用 Halsey 公式时

$$F\ (t)\ =-5\ (\frac{t_m}{t})^3 \tag{3.3.54}$$

对方程（3.3.49）和（3.3.51）

$$F\ (t)\ =-\frac{13.99}{t^2}+0.034 \tag{3.3.55}$$

对方程（3.3.50）和（3.3.51）

$$F\ (t)\ =-\frac{16.11}{t^2}+0.168\ 2\exp\ (-0.113\ 7t) \tag{3.3.56}$$

（2）吸附时，在临界厚度 $t=t_{cr}$ 时发生凝聚，其值为

$$\frac{\mathrm{d}F\ (t)}{\mathrm{d}t}=\frac{(f-1)\ \gamma V_{\mathrm{m}}}{RT\ (r_p-t_{cr})^2} \tag{3.3.57}$$

此时的相对压力 x 由方程（3.3.53）（$t=t_{cr}$）计算。

（3）脱附时，在相对压力 x、孔半径 r_p 中凝聚，液体蒸发时有

$$r_p - t_e = \frac{f\gamma V_m}{-RT\ln x} + \frac{\int_{t_e}^{r_p} f\ (r_p - t)^{f-1} F\ (t)\ \mathrm{d}t}{(r_p - t_e)^{f-1}\ln x} \tag{3.3.58}$$

t_e 由方程（3.3.49）计算。上式叫修正 Kelvin 方程。

为计算孔分布，把等温线划分为 N 个区间，计算区间的相对压力用平均相对压力表示。计算从饱和压力开始，对第 i 个间隔，以压力 x_i、表面积 A_i、孔体积 V_i、孔半径 r_{pi}表示，则有

$$A_i = \frac{fr_{pi}^{f-1}}{r_{pi} - t_{i,i}} \left\{ \sigma \Delta v_i - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{A_j}{fr_{pj}^{f-1}} \left[(r_{pj} - t_{j,i})^f - (r_{pj} - t_{j,i-1})^f \right] \right\} \tag{3.3.59}$$

$$V_i = \frac{A_i r_{pi}}{f} \tag{3.3.60}$$

式中，σ 为吸附质在液体中的摩尔体积对气相时的摩尔体积之比，对氮 $\sigma = 0.001\ 547$。

考虑孔半径对吸附膜厚度的影响，BdB 法的计算除平板孔外都要比 BJH 复杂得多，但利用计算机计算，这点复杂算不了什么。况且 BdB 法比其他方法具有若干显著的优点：①BdB 法满足了热力学上有稳定吸附膜的条件。②BdB 法计算结果与电镜获得的一致性比其他方法要好。如果用 Brunauer 提出的判别孔大小分布计算方法好坏的两个标准，即 A_i/A_e 和 V_i/V_{exp}来比较的话，BdB 方法的这两个比值都比其他方法所得比值更接近于 1。③用 BdB 方法和脱附分支计算的结果基本相同，而其他方法是达不到的。④BdB 方法可适用于各种孔模型，但对平板孔只能用脱附分支，对圆柱孔吸附、脱附分支都能用，对球孔只能用吸附分支。

3.3.8 Kelvin 方程可靠性的范围

大家都已认识到，对只有几个分子直径大小的非常细的孔，Kelvin 方程变得非常不可靠。不仅表面张力 γ 和摩尔体积 V_m 的值要与本体液体的这些值发生较大偏差，而且半 月面的基本概念最终也变得无意义了。长期争论的一个问题是对孔分布计算产生显著影响的曲率（度）值应是多少。在小孔中直接测量 γ 和 V_m 的值是不太可能的，只能用间接方法。Guggenheim 应用统计力学计算指出，当孔径小于 50nm 时，液体表面张力开始与表面的曲度有关。

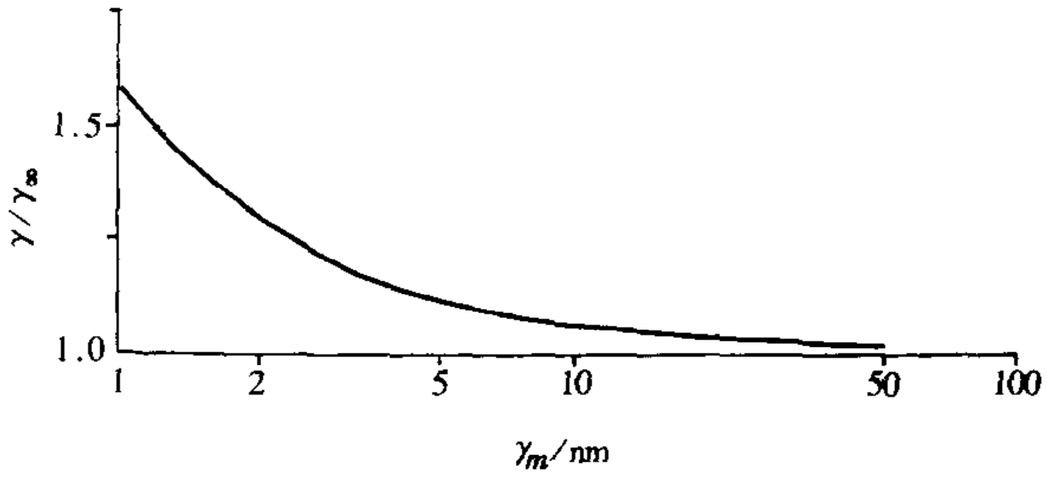


图 3.7 半月面曲率对表面张力的影响，以 γ/γ_∞ 对 γ_m 作图

（γ_∞表示平面上的张力，而 γ 是半月面曲率为 r 时的表面张力）

Melrose 导得了一个 γ/γ_∞随曲率半径变化的表达式，作成图形，如图 3.7 所示，γ_∞是本体液体的表面张力。当孔径为 10nm 时，γ 比 γ_∞大 10%；当孔径为 2nm 时，γ 比 γ_∞大 30%。即实际的孔大小可能是 11nm 和 2.7nm 而不是 10nm 和 2nm。

Chang 等也指出，$r = 14.8$nm，$\gamma/\gamma_\infty = 1.05$，而在 $\gamma = 2$nm 时，比值高达 1.49。

这些计算指出，对大多数中孔范围 r 的实际值要比 r_∞ 大，正确的孔径计算值有赖于正确的 r/r_∞ 比值的使用。但实际上用 γ/γ_∞ 还不成熟，目前使用的 γ 值获得的孔径值肯定比实际值要低些，特别对微孔误差更大。从这一点看，应用修正 Kelvin 方程 (3.3.58) 要比 Kelvin 方程 (3.3.12) 计算的孔径正确些。因此一般认为，在微孔区，Kelvin 方程不再适用。

Kelvin 方程在微孔区的不适用性的第二个证据来自于对吸附质液体的临界抗张强度的研究。大家都知道这样的事实，吸附等温线的回环都在一定相对压力范围以上就闭合，例如对氮，回环都在 x 为 0.42～0.5 范围内闭合，而对苯吸附质，回环闭合点在相对压力

$$p^{g} - p^{l} = \frac{2\gamma}{r_m} \tag{3.3.61}$$

为 0.17～0.20 处。对这一现象，目前普遍接受的解释是吸附质液体的抗张强度和临界张力的存在。根据 Young－Laplace 方程，在发生毛细凝聚或蒸发条件下，蒸气相的压力 p_g 小于液体相的 p_l，而液体相的压力相当于液体张力：

$$\tau = -p^{l}$$

因而有

$$\tau = \frac{2\gamma}{r_m}$$

应用 Kelvin 方程得

$$\tau = -\frac{RT}{V_m}\ln\frac{p}{p_0} = \ln x \tag{3.3.62}$$

它指出，当 x 减小即 r_m 减小时，张力增加。如果张力大于液体的最大张力即它的抗张度 τ_0 时，毛细凝聚的液体将不能再存在，此临界点对应的最小相对压力 x_h 应为

$$\ln x_h = -\frac{V_m}{RT}\tau_0 \tag{3.3.63}$$

对给定吸附质和吸附温度，该最小值应不随吸附剂而变，这已为大量实验事实所证实。对应此最小相对压力的 Kelvin 孔半径 r_m 为

$$r_{m,h} = -\frac{2V_m\gamma}{RT}\ln x_h \tag{3.3.64}$$

它表示低于 x_h 时，即孔半径为 $r_{m,h}$ 时孔内的液体全部都蒸发了，使回环闭合。即相对压力低于回环闭合点的相对压力时，孔内液体已不复存在，当然 Kelvin 方程的应用也就毫无意义了。这说明 Kelvin 方程最多只能应用到回环闭合点的最低相对压力。对氮吸附，闭合点在 $x=0.42$～0.50，即 Kelvin 方程至多能用于计算 r_m 大于 1.78nm 的孔，而按修正 Kelvin 方程 (3.3.58)，则只能用于计算半径大于 2.25～2.60nm 的孔。

支持抗张强度 τ_0 假设的证据目前有两个：①是用 (3.3.59) 从回环闭合相对压力计算 τ_0 与从液体本体测定的相比较。Burgess 等从范德华状态方程计算了 $T/T_c \sim \tau_0/p_c$ 的理论曲线，脚注 c 表示临界值。在同一张图上给出由方程 (3.3.59) 计算的点，如图 3.8 所示。它在范德华方程与 Berthelot 方程理论曲线之间，落于 Guggenheim 方程的曲线上。②Kadlec 和 Dubinin 在理论上利用吸附力方程计算了抗张强度 τ_0，得到如下方程：

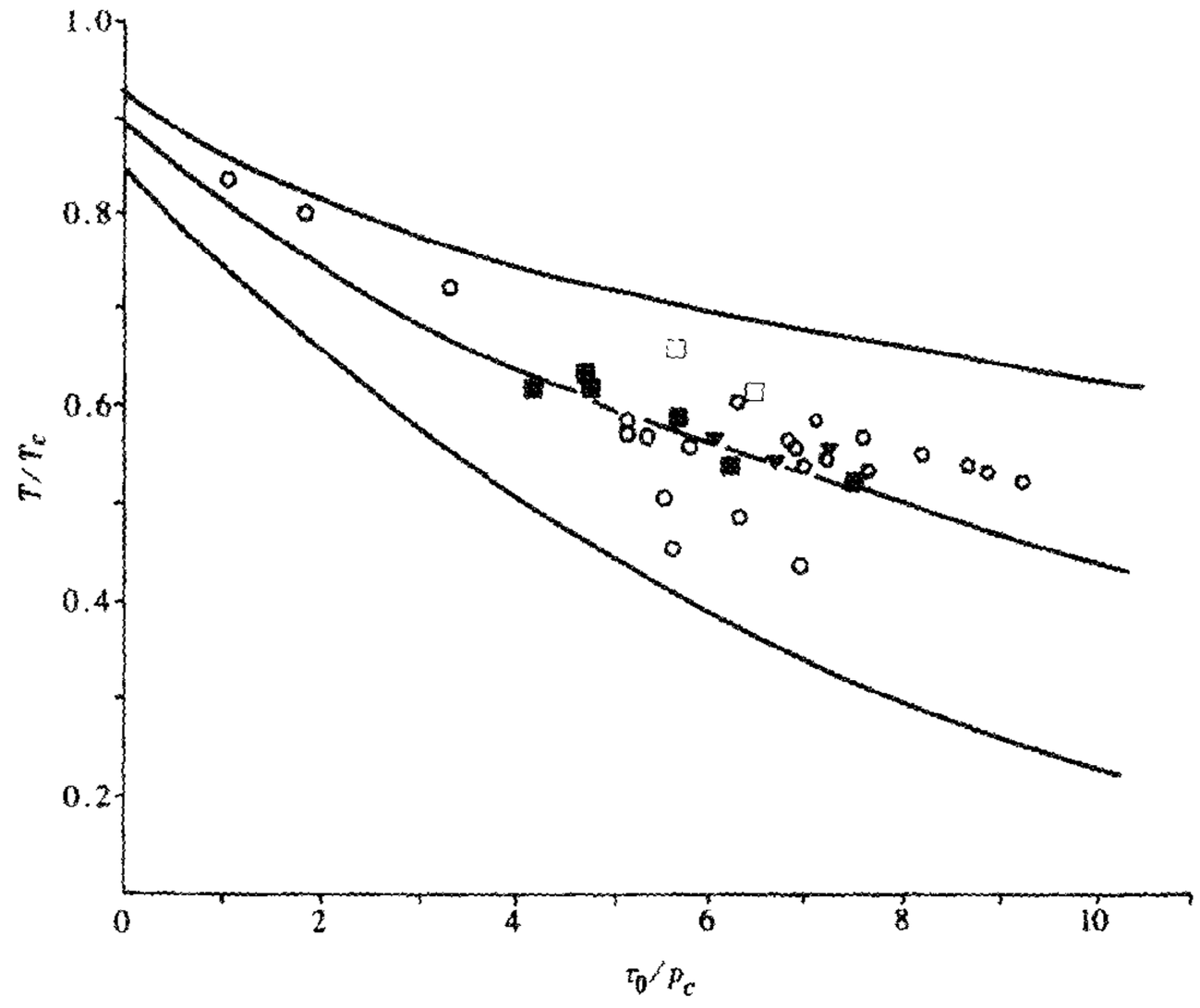


图 3.8　“抗张强度”理论试验 T/T_c 对 τ_0/p_c 作图

（p_c 是吸附质临界压力，τ_0 是用回环闭合点计算的抗张强度）

$$\tau_0 = \frac{2.06\gamma}{d_0} \tag{3.3.65a}$$

式中，d_0 是液体本体中最近邻分子间的距离，可从液体计算。

比较方程（3.3.63）和（3.3.64）得

$$\tau_0 = \frac{2\gamma}{r_{m,h}} \tag{3.3.65b}$$

代入上式，得

$$\frac{d_0}{r_{m,h}} = 1.03 \tag{3.3.66}$$

上式对所有吸附体系都适用。五个不同体系的结果给于表 3.2。表中的结果说明，除水以外其余的值基本保持为常数，虽然与理论值 1.03 相差仍远，Dubinin 和 Kadlec 认为实验值与理论值间一致性令人满意，支持了抗张强度的理论[1]。它较满意地说明了吸附等温线回环的闭合对某一吸附质在某一温度下是一定值与吸附剂无关的事实，也说明了在微孔区 Kelvin 方程的不可应用性。

表 3.2　“抗张强度”理论的验证吸附质

吸附质	d_0/nm	$r_{m,h}$/nm	$d_0/r_{m,h}$
氩	0.387	1.09～1.19	0.32～0.36
苯	0.560	1.30～1.54	0.36～0.43
正己烷	0.400	1.68	0.38
二甲胺	0.537	1.51	0.36
水	0.330	1.10～1.55	0.30～0.46

上面的计算指出了 Kelvin 方程能应用的下限。对孔大小分布的计算，它的上限在理论上不受限制，但是实验上却受到限制。这是因为当相对压力接近于 1 时，温度稍稍的改变例如千分之一二的改变，孔范围改变数倍，如表 3.3 所示。因此，只要吸附剂温度稍有波动就将给测量带来大的误差，尤其对氮吸附，因为吸附温度远低于室温。表 3.4 给出了吸附温度相差 0.05K 时，带来的孔径测量的误差。吸附法的这一实验上的误差导致压汞法的发展[1]。

表 3.3　77.35K 时 x 值和 r_m 值

r_m/nm	R_m/μm	x
20	0.02	0.953 2
50	0.05	0.981 0
100	0.10	0.990 4
200	0.20	0.995 2
1 000	1.0	0.999 0
5 000	5.0	0.999 8

表 3.4　0.05K 温度误差对计算 r_m 值的影响

r_m（正确）/nm	r_m（近似）/nm	r_m（正确）/r_m（近似）
2	1.98	0.99
10	9.47	0.95
20	18	0.90
50	39.3	0.79
100	64.6	0.65

为便于非氮吸附质的使用，表 3.5 中给出一些吸附质的 γ 值、V_m 值及 $\gamma V_m/T$ 的值，表 3.6 给出了不同吸附质在若干孔径时的相对压力 x 的值[1]。

表 3.5　典型吸附质的值

吸附质	T/K	γ/（mN/m）	V_m/（$10^{-6}m^3$/mol）	$\gamma V_m/T$/［$10^{-6}m^3$Nm/（mol·K）］
氮	77.3	8.88	34.7	3.95
氩	87.5	13.20	28.53	4.30
甲醇	293	22.60	40.42	3.12
四氯化碳	293	26.75	96.54	8.72
苯	293	28.88	88.56	8.76

表 3.6　若干吸附质在某些孔径时的 r_m 值和 t 值

r_m/nm	x			t/nm		
	N_2	C_6H_{14}	CCl_4	N_2	C_6H_{14}	CCl_4
2	0.51	0.26	0.32	0.60	0.55	0.24
3	0.67	0.42	0.465	0.70	0.71	0.37
5	0.80	0.605	0.64	0.86	0.98	0.55
10	0.90	0.795	0.815	1.25	1.52	0.84

3.4　微孔结构分析

按照 IUPAC 的分类，孔尺寸小于 2nm 的孔为微孔，其大小只相当于数个分子直径。在微孔中，其位能因孔壁力场的重叠而增大，因而微孔固体与气体分子间相互作用也得到加强，以至于在很低的相对压力下有可能把孔充满，从而使等温线在低压发生变形，导致在微孔固体中的吸附一般产生Ⅰ型等温线。Ⅰ型吸附等温线的存在标志该固体为微孔固体。

微孔物质在吸附和催化中占有重要地位，它们的应用愈来愈广泛，特别是在环境保护工业中。最重要的微孔固体，是活性炭和结晶形的分子筛，它们的广泛应用有赖于它们的微孔结构和表面性质。经过特殊制备的金属和非金属氧化物的干凝胶，有许多也属微孔物质，如氧化硅、氧化钛、氧化铝和氧化锡干凝胶，甚至某些盐类如钼酸铵也能制成微孔固体。

鉴于微孔物质的重要性，讨论其孔结构特别是微孔结构是很必要的。

3.4.1　Dubinin－Radushkevich－Stoeckli 方程（D－R－S 方程）[14]

在第 1 章中介绍了基于微孔体积填充（the volume filling of micropores，VMF）理论为依据的 D－R 和 D－A 方程，它们可用于微孔分析。虽然 D－A 方程解决了 D－R 作图的非线性问题，但使用比较麻烦，再加上 n 值的意义不明确，限制了它的发展。为了使 Dubinin 的体积充满理论更一般化，基于用量热法[15]和小角度 X 光衍射对微孔的测量结果[16~20]，在 20 世纪 70 年代末发展出更一般化的 D－S 方程和 D－R－S 方程。具体推导如下：

考虑 D－R 方程

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{E}{\beta \varepsilon_0}\right)^2\right] \tag{3.4.1}$$

由于微孔的不均匀性，Dubinin 假定微孔体积对吸附特征能量倒数的导数服从正态分布，即

$$\frac{dW_0}{d\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}=\frac{{W_0}^0}{\Delta\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(\frac{1}{\varepsilon_0}-\frac{1}{\varepsilon})^2}{2\Delta^2}\right] \tag{3.4.2}$$

式中，ε_0 是参考吸附质苯的平均吸附特征能量，Δ 是其均方差。

对方程（3.4.1）微分

$$dW=dW_0\exp\left[-\left(\frac{E}{\beta\varepsilon_0}\right)^2\right] \tag{3.4.3}$$

代到方程（3.4.2）并积分，得

$$W=\frac{{W_0}^0}{\Delta\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty\exp\left[-\frac{(\frac{1}{\varepsilon_0}-\frac{1}{\varepsilon})^2}{2\Delta^2}\right]\cdot\exp\left[-\left(\frac{E}{\beta\varepsilon_0}\right)^2\right]d\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \tag{3.4.4}$$

积分的结果获得对任何吸附剂都适用的非均匀微孔分布计算公式 Dubinin 方程：

$$W=\frac{{W_0}^0}{2\sqrt{1+2D^2}}\exp\left[-\frac{1}{1+2D^2}\left(\frac{E}{\beta\varepsilon_0}\right)^2\right]\times\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2}\varepsilon_0\Delta\sqrt{1+2D^2}}\right)\right] \tag{3.4.5}$$

式中，erf（x）为误差函数，其中的

$$D=\frac{\Delta\varepsilon}{\beta} \tag{3.4.6}$$

对均匀的微孔 $\Delta=0$，erf（∞）$=1$，方程（3.4.5）简化为 D－R 方程。

对炭质吸附剂，且有裂缝孔的特殊情况，应用如下方程[21~22]：

$$x=\frac{k_0}{\varepsilon},\quad x_0=\frac{k_0}{\varepsilon_0} \tag{3.4.7}$$

把上述方程代入 Dubinin 方程，得

$$W=\frac{{W_0}^0}{2\sqrt{1+2m'\delta^2E^2}}\exp\left[-\frac{m'x_0^2E^2}{1+2m'\delta^2E^2}\right]\times\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{x_0}{\delta\sqrt{2\ (1+2m'\delta^2E^2)}}\right)\right] \tag{3.4.8}$$

这就是 Dubinin－Stoeckli 方程的积分形式，简称为 D－S 方程。m' 由下面方程给出

$$m'=\ (\frac{1}{\beta k_0})^2 \tag{3.4.9}$$

$$\delta=k_0\Delta \tag{3.4.10}$$

对苯吸附于炭质吸附剂上的数据，前已指出 $k_0=12.0\mathrm{nm}\cdot\mathrm{kJ/mol}$。

方程（3.4.5）和（3.4.3）给出微孔体积 W_0 随 x 的分布，式中 ${W_0}^0$ 是总的微孔体积，x_0 是微孔分布曲线中最大处的微孔宽度，δ 是离差。

$$\frac{dW}{dx}=\frac{{W_0}^0}{\delta\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(x_0-x)^2}{2\delta^2}\right) \tag{3.4.11}$$

方程（3.4.11）中的三个参数 ${W_0}^0$、x_0 和 δ 可从实验数据用方程作非线性回归来获得。也可用 D－A 方程作非线性回归获得 W_0、ε_0 和 m 值，再用方程（3.4.7）从 ε_0、x_0 计算，而 Dubinin 提供了从 m 值计算 Δ 值进而用方程（3.4.10）计算 δ 值的经验关联：

$$m = 2.00 - 1.76 \times 10^6 \Delta \tag{3.4.12}$$

以上都是对炭质吸附剂而言，对其他微孔吸附剂还没 k_0 的经验值。

在 Stoeckli 等的原始文献中，D－R－S方程写成如下形式

$$W = W_0{}^0 \exp\left[- B_0 y - \frac{y^2 \Delta^2}{2} \right] \frac{[1 - \mathrm{erf}\ (z)]}{2} \tag{3.4.13}$$

式中，

$$z = \left(y - \frac{B_0}{\Delta^2} \right) \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \tag{3.4.14}$$

$$y = \left(\frac{T}{\beta} \ln \frac{p_0}{p} \right)^2 \tag{3.4.15}$$

而 B_0 是以写成如下形式的 D－R 方程的系数：

$$\ln W = \ln W_0{}^0 - B_0 \left(\frac{T}{\beta} \ln \frac{p}{p_0} \right)^2 \tag{3.4.16}$$

此时微孔体积随 x 的分布取稍有不同的形式：

$$\frac{\mathrm{d}W_0}{\mathrm{d}x} = \frac{W_0{}^0 M x}{\Delta \sqrt{2\pi}} \exp\left[- \frac{M^2 \ (x_0^2 - x^2)^2}{2\Delta^2} \right] \tag{3.4.17}$$

他们提供了从 k_0 计算 M 的经验式：

$$M = \left(\frac{0.019\ 15}{k_0} \right)^2 \tag{3.4.18}$$

应用 D－R－S方程计算的有代表性的微孔分析，如图 3.9 所示。

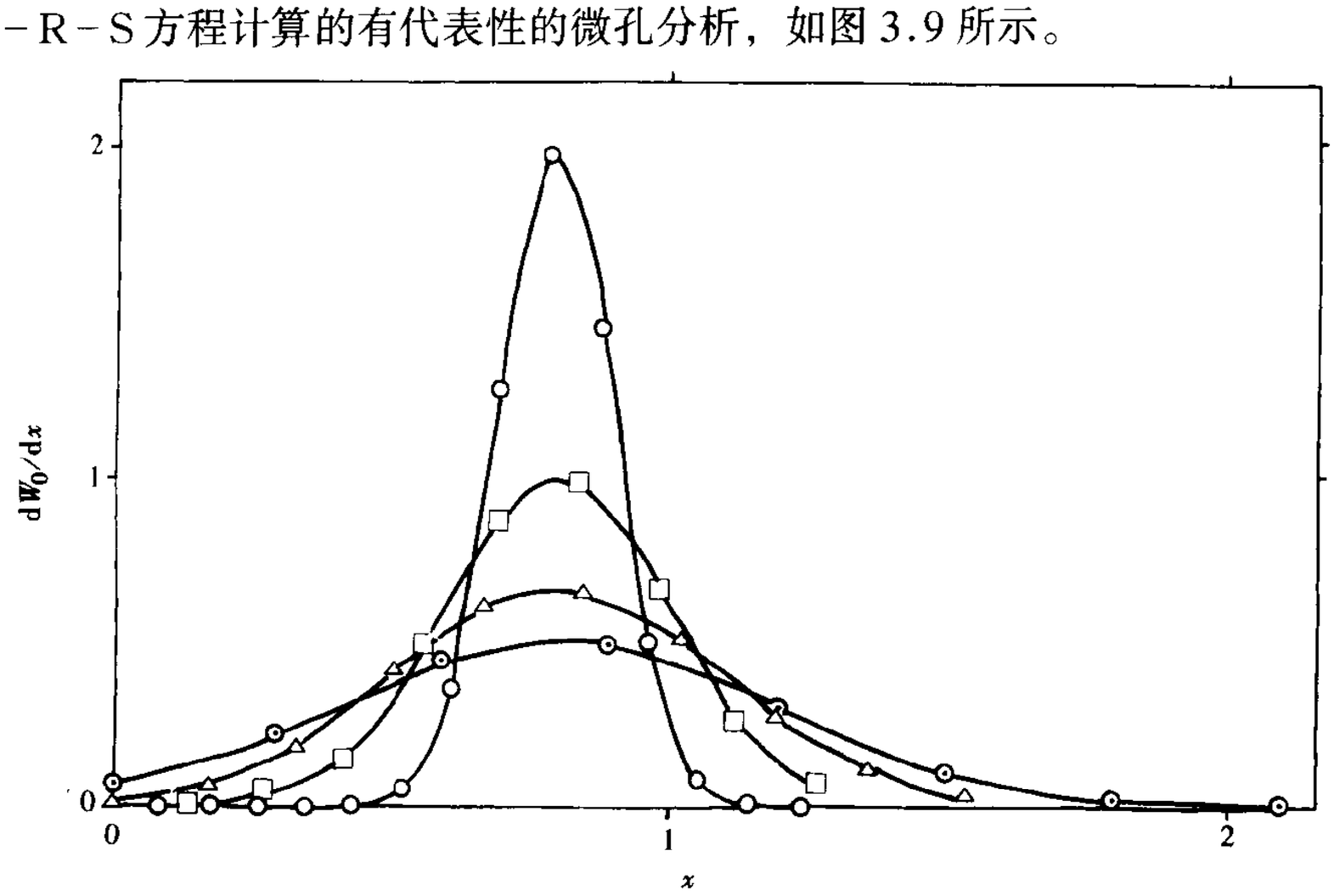


图 3.9　模型炭质吸附剂的微孔大小分布

$W_0{}^0 = 0.50\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$，$x_0 = 0.80\mathrm{nm}$，$\delta = 0.10\mathrm{nm}$（○），$0.20\mathrm{nm}$（□），$0.30\mathrm{nm}$（△）和 $0.40\mathrm{nm}$（⊙）

以上是用 Polanyi－Dubinin 理论来获得微孔结构参数的方法。主要有总的微孔体积、微孔半径和微孔分布，但不包括微孔表面积，因为以 Dubinin 为代表的体积充满理

论的倡导者和拥护者认为，在微孔区层层吸附的表面积概念是没有意义的。但多数学者认为，微孔表面积仍是很有意义的孔结构参数，而且可用各种方法来计算它。

前面已提到，不少学者用 D－R 方程的总微孔体积 V 作为单层吸附容量 V_m，从而计算微孔表面积。其依据是 1959 年由 Kaganer 修正 D－R 方程而得的 D－R－K 方程，就是用覆盖度来代替 W 和 W_0，进而表示为 n 和 n_m，实质上 D－R－K 方程与 D－R 方程完全一样。但这样算得的表面积，有的与 BET 表面积相符，有的则大于或小于 BET 表面积。

$$\ln\theta = \ln\frac{W}{W_0} = \ln\frac{n}{n_m} = -D\left[\ln\frac{p_0}{p}\right]^2 \tag{3.4.19}$$

20 世纪 70 年代中期，Spitzer 等[23]把 de Boer－Custers 方程引进 D－A 方程，获得了计算微孔表面积的方法：

$$A_{\text{mic}} = W_0 f\left(\frac{\varepsilon}{k_0}\right)^{1/3}\Gamma\left(1+\frac{1}{3m}\right) \tag{3.4.20}$$

式中，A_{mic}为微孔表面积，W_0、ε 和 m 是 D－A 方程中的饱和吸附量、特征吸附能量和指数，可用关联实验数据回归获得。f 为孔形状因子，对圆柱孔 $f=2$，对球孔 $f=3$。Γ（n）为 Γ 函数。

活性炭 Z 的 γ/F 作图如图 3.10 所示。

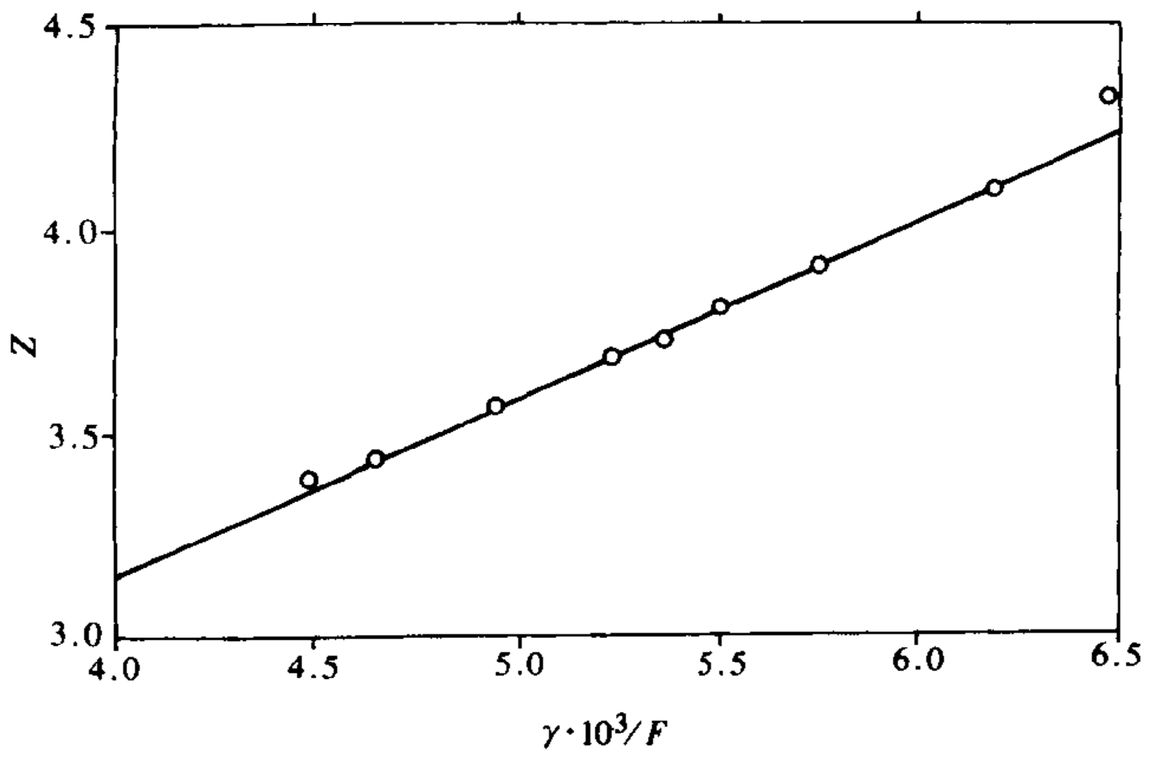


图 3.10　活性炭 Z 的 γ/F 作图

以上理论用于完全是微孔的物质。如果多孔固体中除微孔外还有非微孔，为使获得的微孔结构参数比较正确，须对吸附量作非微孔的校正。Dubinin等[24]在 1975 年提出应用 John 方程作非微孔校正：

$$V = V_i + A_{\text{me}}\cdot t \tag{3.4.21}$$

式中，V 和 V_i 分别为吸附量和微孔吸附体积，A_{me}为非微孔表面积。

在相对压力为 0.3～0.6 时，按上式作图为一直线，从截距得总微孔体积，从斜率得非微孔表面积。但在微孔充满区即相对压力低于 0.3 时，V_i 是改变的，为了应用方程（3.4.21），我们可引入变量

$$F = \frac{V}{V_i} = \exp\left[-\left(\frac{E}{\beta E_0}\right)^2\right] \tag{3.4.22}$$

则方程（3.4.21）变为

$$\frac{V}{F} = V_0 + A_{\text{me}}\cdot\frac{t}{F} \tag{3.4.23}$$

上式可应用相对压力低于 0.3 时的数据来决定非微孔表面积。为此 Dubinin 给出在无孔

炭黑上的 t 值，如表 3.7 所示。近来，Dubinin 等提出，对炭吸附质，可不用 t 值而用 $-\gamma$ 来代替能获得更好的结果。γ 值可计算如下：

表 3.7　在 1 223K 处理炭黑上的 t 值（nm）

相对压力	0.025	0.05	0.075	0.10	0.125	0.15	0.175	0.20	0.25	0.30
氮（77K）	0.27	0.321	0.342	0.359	0.377	0.39	0.411	0.43	0.46	0.50
苯（298K）	0.197	0.258	0.301	0.337	0.367	0.39	0.417	0.44	0.48	0.51

$$\gamma = 9.16 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{E}{9.35}\right) \tag{3.4.24}$$

上式适用于相对压力在 10^{-3}～0.3 间的炭吸附质。此时，方程（3.4.23）变为

$$\frac{W}{F} = W_0 + \frac{\gamma}{F} A_{me} \tag{3.4.25}$$

应用（3.4.23）、（3.4.22）和（3.4.25）作非微孔校正时，先利用吸附等温线数据用 D－R方程初算 ε_0，然后从方程（3.4.22）及（3.4.25）求出 A_{me}，再应用下式校正微孔吸附量：

$$W = W_{mea} - \gamma S_e \quad (t \cdot S_e) \tag{3.4.26}$$

然后应用校正后的 W，再应用 D－R 方程关联以获得 W_0 及 ε_0，并比较两次获得的 ε_0 或 W_0，看其是否在误差范围内。如果超出误差范围，则应用新的 ε_0 计算 F 值，再利用方程（3.4.21）或（3.4.25）第二次计算非微孔表面积 A_{me}，再用校正的 W 计算 W_0 及 ε_0，直至相符为止。图 3.10 是应用方程（3.4.25）来进行作图的一个例子。应用 Dubinin 理论来研究炭质吸附剂的微孔结构获得了极大的成功，但用于研究非炭吸附剂，虽然也能获得方程中的常数，但其意义一直无法明确，故 Dubinin 理论目前只限于研究炭质吸附剂的微孔结构。

3.4.2　微孔分析法（MP 法）[25]

上一节讨论了以 Polanyi－Dubinin 为依据的微孔结构分析法。他们不认为微孔中的表面积有意义，但也能应用 BET 理论来分析多孔固体的微孔结构。BET 理论的倡导者和拥护者认为，微孔区层层吸附的表面积仍然是表征微孔结构的一个有用且有意义的参数。

在接受微孔区存在表面积而且 BET 理论在微孔区仍然适用的基础上，Mikhail Brunauer 和 Bordor 在 1967 年延伸 de Boer 的 t 方法，发展了能用于所有微孔物质进行微孔分析的微孔分析法[25]。为了把微孔分析法（简称 MP 法）说得更清楚，先简单介绍一个 t 方法。

t 方法也就是吸附层厚度法，是 de Boer 等[26]在 1965 年提出来的，用于计算非微孔物质的孔表面积。MP 法基于 t 曲线，即吸附层的统计厚度 t 对相对压力的作图所得曲线。t 值可从无孔吸附剂的吸附数据得到，也能从 Halsey 公式得到。

以实测等温线的吸附体积 V 对相应的 t 作图可得狭孔和宽孔的表面积，还可计算

狭孔分布。有代表性的这类作图给于图3.11中。图中指出，对较小的 t，$V-t$ 曲线的斜率给出样品的总表面积，由下式计算：

$$A=\frac{V}{t}\times 10^3 \qquad (3.4.27)$$

式中，V 以 cm^3/g 为单位，t 以 nm 为单位。

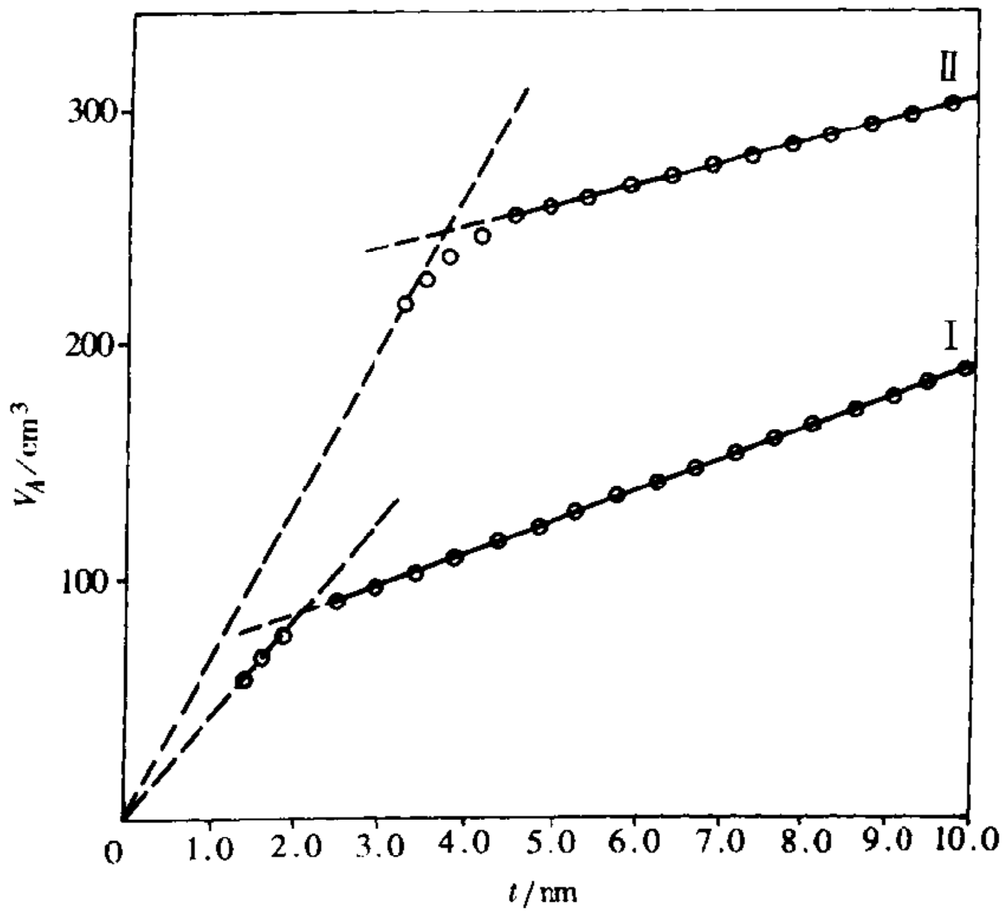


图 3.11　有代表性的 $V-t$ 作图

初始斜率能代表总表面积，是因为此时的 t 表示在大孔中的吸附膜和较小孔中的完全充满。在较高 t 值，$V-t$作图仍有一段直线，从该直线的斜率用同样的方程计算非微孔的表面积。总表面积与非微孔表面积之差为微孔的表面积。如果这两个直线部分截然相交，如图 3.11 中的曲线Ⅰ所示，这说明只有一个狭孔半径的微孔。如果两直线部分间有一段弯曲的曲线如曲线Ⅱ所示，说明微孔有一分布。

Mikhail 等[25]的微孔分析法是把方程（3.4.27）推广应用于曲线Ⅱ中的曲线部分。并用曲线的斜率即 dV/dt 来代替 V/t，即有

$$A_i=\left(\frac{dV}{dt}\right)_i\times 10^3 \qquad (3.4.28)$$

这个 MP 法有若干优点。首先用它能获得微孔体积、微孔表面积和它们的分布。用于 MP 法的实验数据不像 Dubinin 理论那样需要在很低相对压力下进行实验测量，MP 也无须假设吸附位能量分布或吸附体积分布函数。但在 MP 法中假定，吸附膜统计厚度 t 为微孔的半径，即把 Dubinin 的体积充满理论引入到微孔吸附膜中，即吸附膜填满了微孔。这就是说，微孔分析法巧妙地把 BET 多层吸附理论中的吸附膜厚度概念与 Polanyi－Dubinin 理论中的微孔体积充满概念结合起来，统一于吸附层统计厚度 t 上。

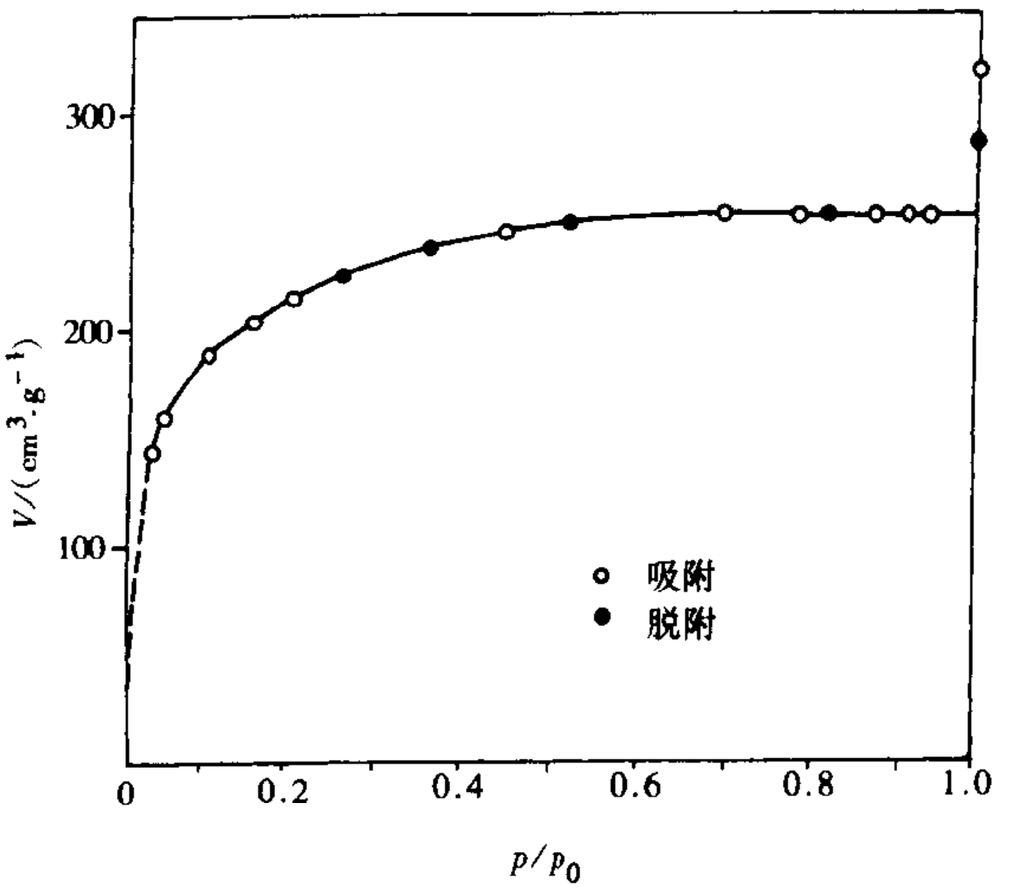


图 3.12　Davison 03 硅胶上的低温 N_2 吸附等温线

按照 BET 理论，吸附膜的统计厚度可以从吸附的液氮体积与 BET 表面积计算：

$$t=\frac{V_E}{S_{BET}}\times 10^3 \qquad (3.4.29)$$

大量实验数据证明，t 只与相对压力有关，而与吸附剂无关。3.5 节将详细证明，在低相对压力范围内，吸附层统计厚度的数值与 BET 方程常数 c 有关，c 值反映了吸附剂与吸附质相互作用的强弱。因此，应取与微孔固体的 BET 常数相近的 c 值下的 t 作为微孔分析法的依据。

为说明 MP 法，考虑 Brunauer 等给出的在微孔硅胶上的氮吸附的经典例子。其吸附等温线如图3.12所示，而 $V-t$ 作图如图 3.13 所示。所选用的 t 值取自 de Boer 提供的所谓“通用 t 曲线”（标准等温线的一种）。由 $V-t$ 图初始斜率获得的表面积值与 BET 表面积的误差不超过 1.4%。很显然，图 3.13 说明该硅胶内的微孔有一分布，应用方程（3.4.28）先计算初始斜率线 1 给出的表面积即总表面积 A_0。然后计算斜率线 2 所给出的表面积 A_1，即为在孔水力半径（吸附层统计厚度 t）4～4.5nm 的孔被充满后的表面积，所以 r_h 为 4～4.5nm 的孔所提供的表面积为 $\Delta A_1 = A_0 - A_1 = 792 - 520 = 272 m^2/g$。$r_h$ 为 4.5～5nm 的第三条斜率线的斜率为 0.036 0，所以该范围内的孔的表面积为 $\Delta A_2 = A_1 - A_2 = 520 - 360 = 160 m^2/g$。这样一直往下计算，直至线的斜率不再减少时为止。每组孔的孔体积由其贡献的表面积 ΔA_i 和平均吸附层厚度 t_i 的乘积给出，即

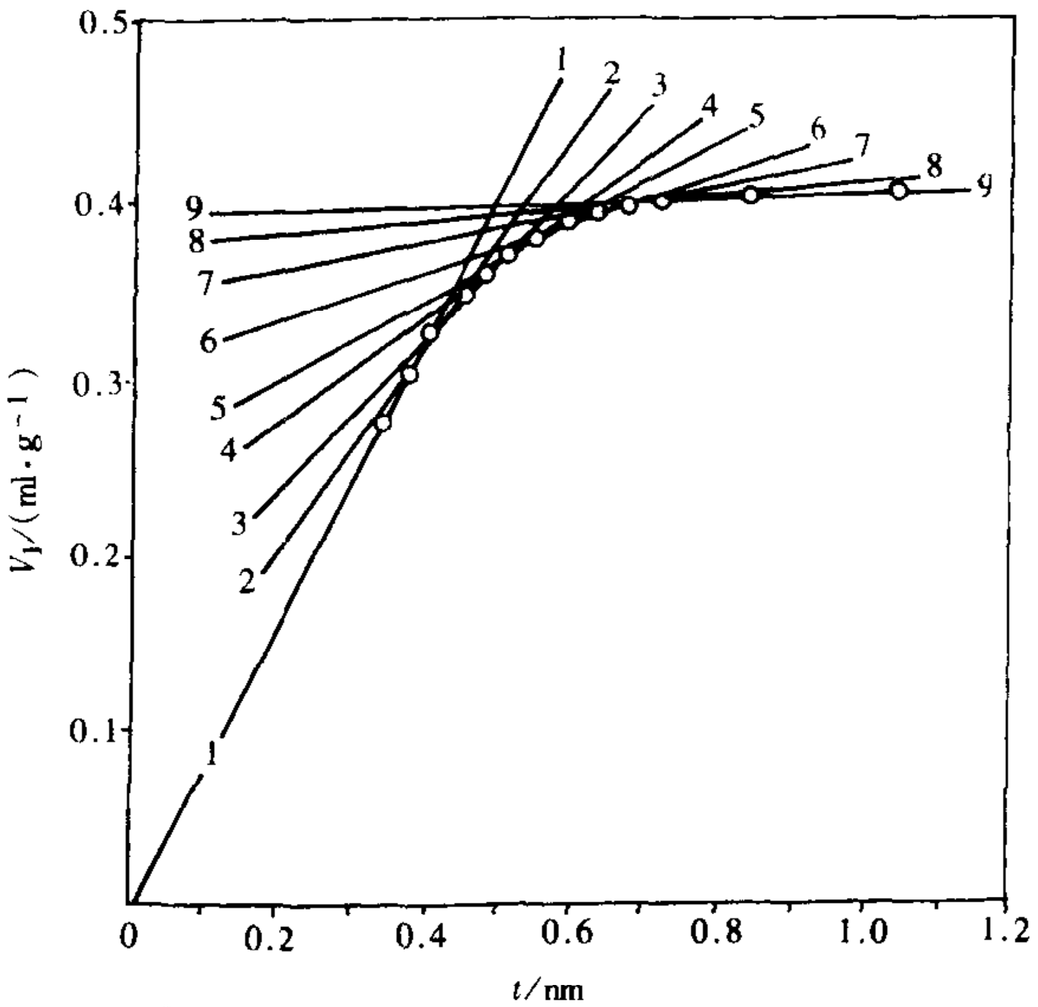


图 3.13　Davison 03 硅胶的 $V-t$ 曲线

$$V_i = \Delta A_i \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \times 10^{-3} \tag{3.4.30}$$

例如，对第一组孔

$$V_1 = (792 - 520) \times \frac{4.5 + 4}{2} \times 10^{-3} = 0.115\ 6$$

这样的计算常常列成如表 3.8 的形式。

表 3.8　微孔分析法计算表

孔组	A_i/（m^2/g）	ΔA_i/（m^2/g）	平均 r_h/nm	V_i/（ml/g）
1	520	272	0.425	0.115 6
2	360	160	0.475	0.076 0
3	280	80	0.525	0.042 0
4	200	80	0.575	0.046 0
5	140	60	0.625	0.037 5
6	80	60	0.675	0.040 5

续表

孔组	A_i/（m^2/g）	ΔA_i/（m^2/g）	平均 r_h/nm	V_i/（ml/g）
7	20	60	0.725	0.043 5
8	10	10	0.775	0.007 7
$\Sigma\Delta A_i = 782$		$\Sigma V_i = 0.408\ 8$		
$A_{BET} = 793 m^2/g$，$V - t$ 面积 $= 782 m^2/g$，$\Sigma V_i = 0.408\ 8 ml/g$，$V_t = 0.403\ 4 ml/g$				

在 3.5 节将要说明作微孔分析时标准等温线即吸附层统计厚度的选择是很重要的，由于对微孔物质用经典的两参数关联常得到负的 c 值，为获得正的 c 值不得不使用修正三参数 BET 方程或减小关联用的相对压力范围。

由上述可知，应用 MP 作微孔分析时的计算步骤如下：

（1）根据 BET 方程的常数 c 值或化学类似性选用合适的吸附层厚 t 曲线；

（2）利用选定的 t 曲线和实测等温线作出 $V - t$ 图；

（3）以适当的 t 间隔等分 t 轴，用作图法或平均值法求得每一 t 间隔内 $V - t$ 曲线的斜率；

（4）由斜率用方程（3.4.28）计算该间隔的表面积，对于氮

$$A_i = 1.547 \times \frac{\Delta V_i}{\Delta t_i} \tag{3.4.31}$$

式中，V 以 cm^3（STP）/g 计，t 以 nm 计。

（5）计算相邻间隔的表面积之差

$$\Delta A_i = A_{i-1} - A_i \tag{3.4.32}$$

（6）由间隔端点的 t 值计算该间孔的水力半径

$$\bar{t}_i = \frac{t_{i-1} + t_i}{2} = r_{hi} \tag{3.4.33}$$

（7）从 ΔA_i 和 r_{hi} 计算孔体积

$$V_i = \Delta A_i \cdot r_{hi} \times 10^{-3} \tag{3.4.34}$$

（8）以 $V_i/(t_{i-1} - t_i)$ 对 r_{hi} 作图，即微孔体积分布曲线。

（9）最后把体积和面积加和起来，$\sum V_i$ 和 $\sum \Delta A_i$ 即为计算的总的微孔体积和微孔表面积。

除了从 Dubinin 和多层吸附理论获得微孔体积和表面积外，微孔表面积可以从吸附 BET 表面积和压汞法表面积之差求得。而微孔体积可以由氦密度仪测定的体积与压汞法测定的样品体积之差来求得。

3.4.3 H-K 方法

3.4.3.1 H-K 方程[27]

1983 年，Horvath 和 Kawazoe 发展了用于从吸附等温线计算碳分子筛微孔分布的 H-K方法。该方法虽然局限于裂缝孔但已得到广泛应用。该方法假定：①充满给定大小的微孔，需要一定的压力。如吸附压力小于该压力则该微孔是完全空的；反之，则被完全充满。②吸附相在热力学上的行为为二维理想气体。经相对简单的热力学讨论，获

得

$$RT\ln\ (p/p_0)\ = U_0 + P_a \tag{3.4.35}$$

式中，U_0 是吸附剂－吸附质相互作用表达式，P_a 是吸附质－吸附质－吸附剂相互作用的隐含表达式。

对方程（3.4.35）右边的吸附位能，作者借用描述两石墨碳原子构成的平面间吸附质分子位能的 Everett 和 Powl（E－P）模型[28]：

$$e\ (z)\ = Ke^*\left[-\ (\frac{\sigma}{z})^4 + \ (\frac{\sigma}{z})^{10} - \ (\frac{\sigma}{l-z})^4 + \ (\frac{\sigma}{l-z})^{10}\right] \tag{3.4.36}$$

式中，E 是相互作用位能，r 是吸附质分子与裂缝壁表面原子间的距离，K 是常数，e^* 是最小位能，σ 是零位能处表面原子与吸附分子间的距离，l 是核－核间的宽度。

如果该位能不涉及分布，在裂缝孔空间中取用 E－P 方程的算术平均值，然后积分以获得平均相互作用位能。这样获得的表达式即是 H－K 方程[27]：

$$RT\ln\ (\frac{p}{p_0})\ = K\left[\frac{N_aA_a + N_AA_A}{\sigma^4\ (l-d)}\right]\left[\frac{\sigma^4}{3\ (l-\frac{d}{2})^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\ (l-\frac{d}{2})^9} - \frac{\sigma^4}{3\ (\frac{d}{2})^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\ (\frac{d}{2})^9}\right] \tag{3.4.37}$$

式中，l 应该大于d_0，K 是阿伏加德罗常数，d_0 是吸附剂原子和吸附质分子直径的算术平均值，N_a 和 N_A 分别为单位表面积的原子和分子数。而 A_a 和 A 是：

$$A_a = \frac{6mc^2\alpha_a\alpha_A}{\frac{\alpha_a}{\chi_a} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}} \tag{3.4.38}$$

$$A_A = \frac{3mc^2\alpha_A\chi_A}{2} \tag{3.4.39}$$

式中，m 是电子的质量，c 是光速，α_a、χ_a 和 α_A、χ_A 分别是吸附剂原子和吸附质分子的磁化率和极化率。

σ 值可由下式计算：

$$\sigma = 0.858d_0 \tag{3.4.40}$$

Cheng－Yang 对上述 H－K 方程进行了修正[29]。他们考虑了吸附等温线的非线性。在一般情况下，吸附时的焓变：

$$\Delta H = -q - RT + \frac{T\beta}{\theta}\ (\frac{\partial\pi}{\partial T})_\theta \tag{3.4.41}$$

式中，θ 为覆盖度或孔隙填充率，π 是二维气体表面压力，β 为二维范德华方程中的常数“b”。

在原始 H－K 方程中，假设方程（3.4.41）右边最后一项为 RT（即吸附相为二维理想气体）；而 Cheng－Yang 的修正假定吸附相遵从 Langmiur 型状态方程，即

$$\pi = \frac{RT}{\beta}\ln\ (\frac{1}{1-\theta}) \tag{3.4.42}$$

如果在原始 H－K 方程中考虑此假设，则方程（3.4.37）的左边变为

$$RT\ln\ (\frac{p}{p_0})\ + \ (RT - \frac{RT}{\theta}\ln\frac{1}{1-\theta}) \tag{3.4.43}$$

这一修正，不仅可用于裂缝孔而且也可应用于下述的圆柱孔（H－K－S－F方程）和球孔（H－K－C－Y方程）。

为了使用H－K方程，需要某些吸附剂原子和吸附质分子的物性常数。对氮和氩吸附质以及炭和某些氧化物离子，这些物性常数给于表3.9中[30]。

表3.9　H－K法计算微孔分布的若干物性参数

物质	吸附质		吸附剂				
	氮	氩	炭	硅酸铝	磷酸铝	八面沸石	5A分子筛
直径/nm	0.3	0.336	0.34	0.276	0.26		
极化率 $\alpha/\mathrm{cm}\times10^{24}$	1.46	1.63	1.20	2.5	2.5		
磁化率 $\chi/\mathrm{cm}\times10^{29}$	2.0	3.24	13.5	1.3	1.3		
$N_a\times10^{14}$	6.7	8.52					
$N_A\times10^{-14}$			38.45	13.1	11.4	8.48	8.73

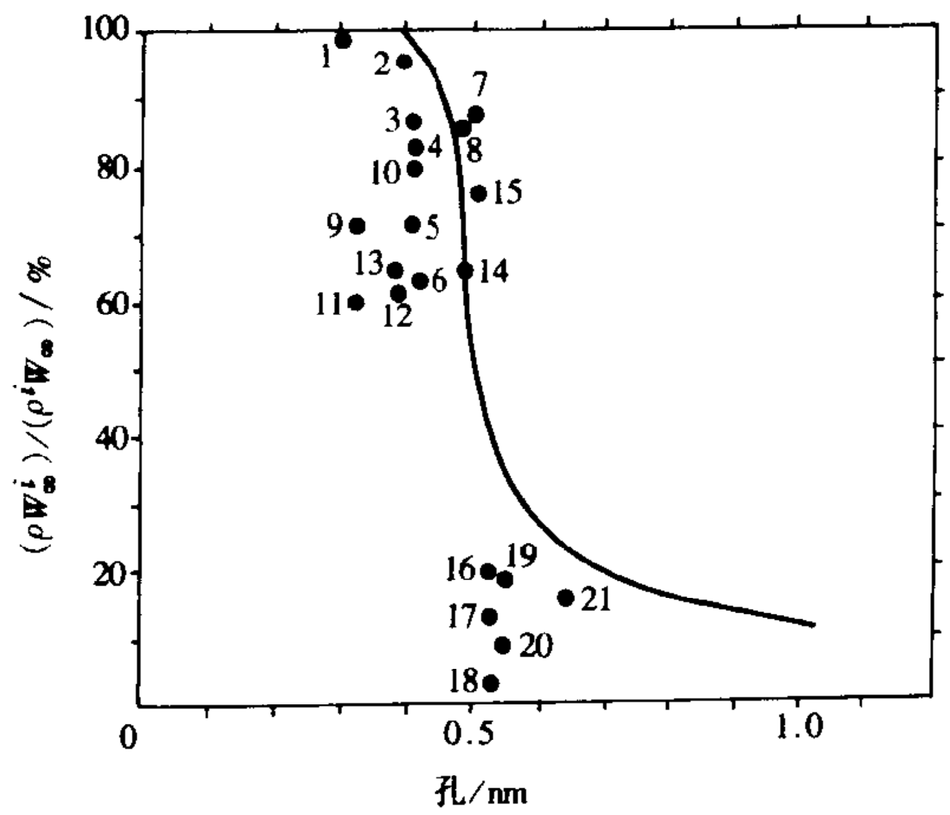
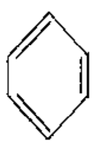
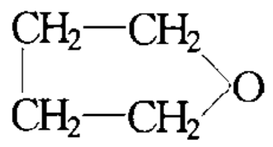
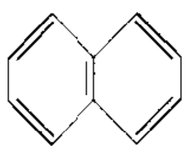
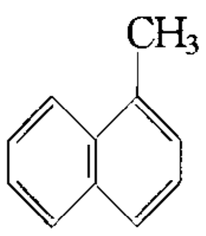
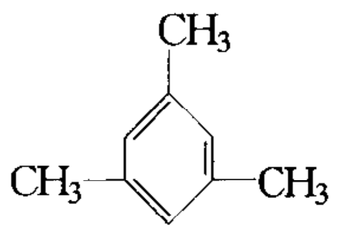
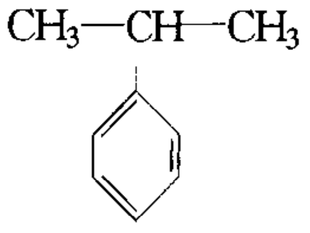
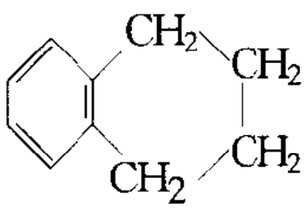
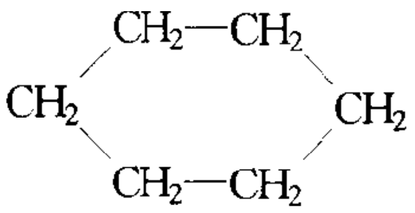
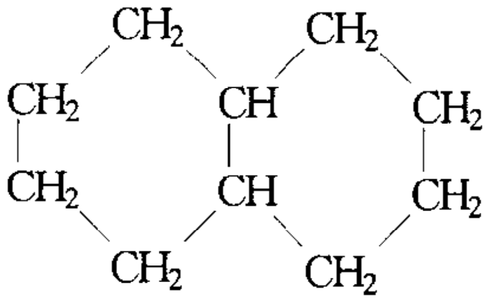


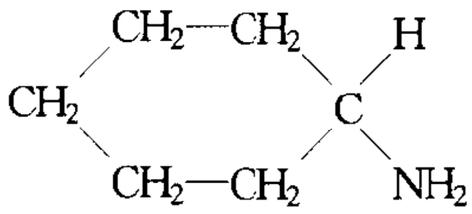
图3.14　计算的炭分子筛有效孔大小分布与探针分子大小的比较

1. N_2　2. CH_2Cl_2　3. $CH_3(CH_2)_2CH_3$　4. $CH_3(CH_2)_3CH_3$　5. $CH_3(CH_2)_5CH_3$

6. $CH_3(CH_2)_8CH_3$　7. $CH_3(CH_2)CH(CH_3)_2$　8. $CHCl_3$　9.  　10. 

11.  　12.  　13.  　14. 

15.  　16.  　17. 

18.  　19. $CH_3C(CH_3)_2—OH$

20. $CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—CH(CH_3)_2$　21. CCl_4

对苯或氩－活性炭体系，文献已给出具体的 H－K 方程[30]。

对前者：

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{72.619}{l-d_0}\left[\frac{2.874\times10^{-3}}{(l-\frac{d_0}{2})^3}-\frac{7.76\times10^{-7}}{(l-\frac{d_0}{2})^9}-0.055\ 67\right] \tag{3.4.44}$$

对后者：

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{62.38}{l-d_0}\left[\frac{1.895\times10^{-3}}{(l-\frac{d_0}{2})^3}-\frac{2.708\ 7\times10^{-7}}{(l-\frac{d_0}{2})^9}-0.050\ 14\right] \tag{3.4.45}$$

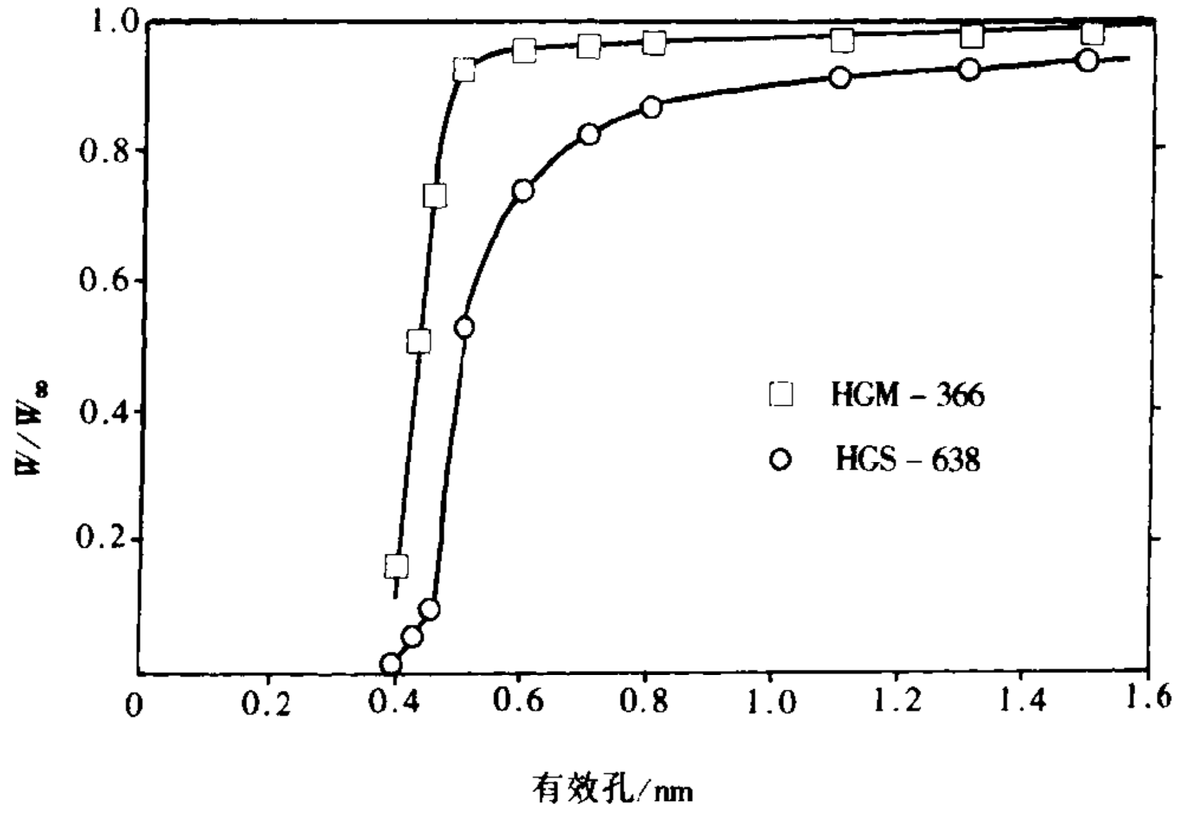


图 3.15　计算的两个炭分子筛样品的有效孔大小分布

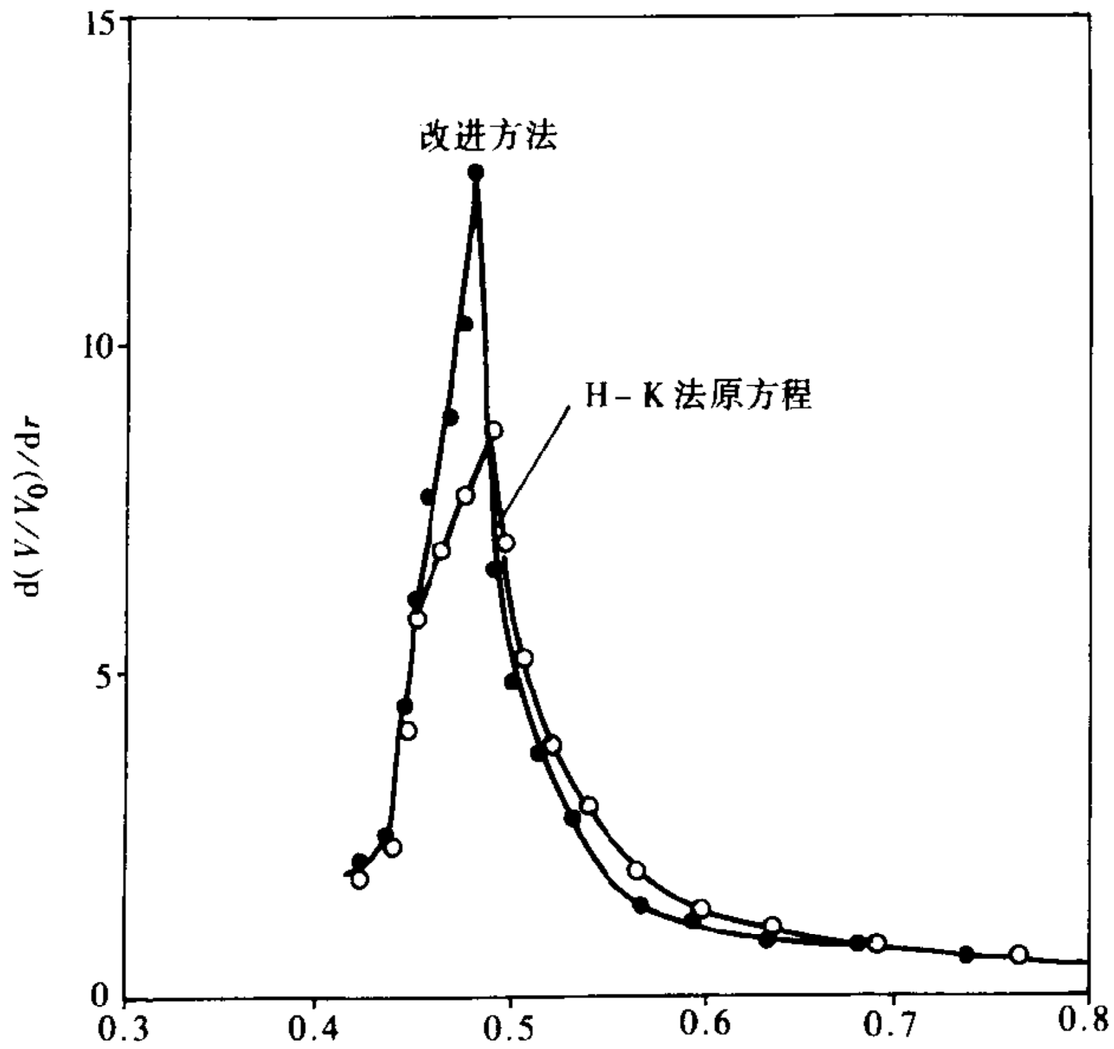


图 3.16　炭分子筛的微孔分布（狭缝孔模型）

Horvath 和 Kawazoe 用 H－K 方程(3.4.37) 计算的一个炭分子筛样品的有效孔大小分布与探针分子的大小比较如图 3.14[27]所示，数据的一致性相当好。计算的两个炭分子筛样品的有效孔大小给于图 3.15中[27]。计算数据表明，在中孔区有大的差别，因此 H－K 法是一类微孔分析法。用 H－K 方程 (3.4.37) 和经方程 (3.4.43) 修正过的方程计算的炭分子筛和八面沸石分子筛的微孔分布分别给于图 3.16 和图 3.17[30]中。说明改进的 H－K 方程要好于原方程。

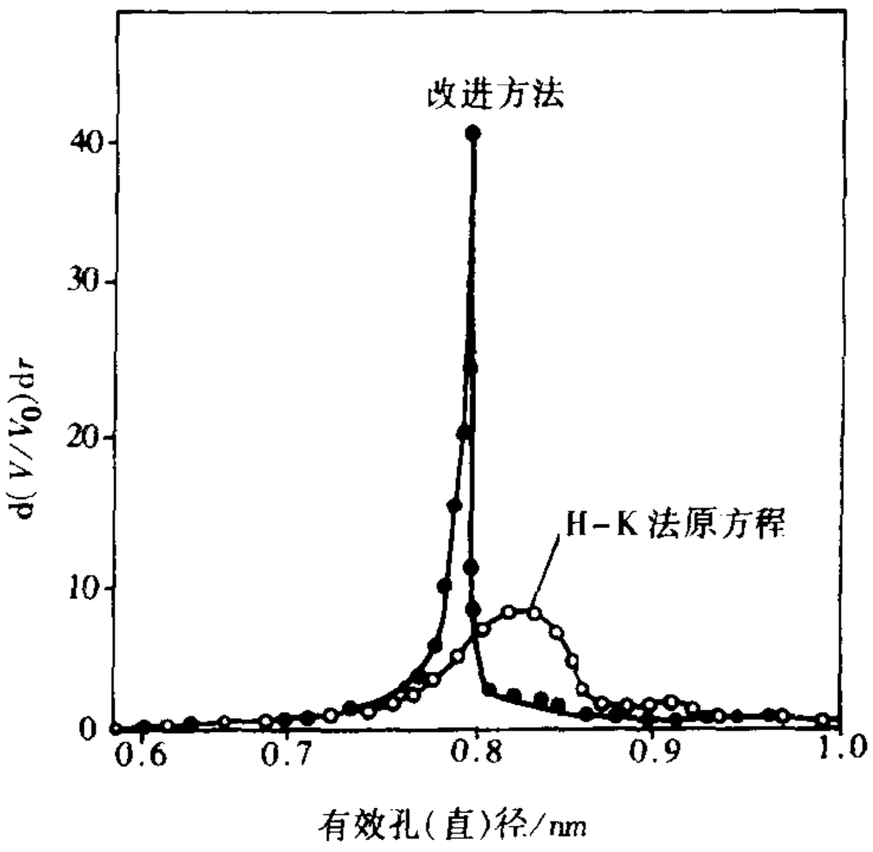


图 3.17　八面沸石分子筛的微孔分布（狭缝孔模型）

3.4.3.2　H－K－S－F 方程[31]

为了使 H－K 法能用于分子筛的微孔分布计算，Saito 和 Foley 把只能用于裂缝孔的 H－K 方程扩展到圆柱孔[31]。Saito－Foley 方程也是基于 Everett－Powl 的位能表达式(圆柱孔)，其推导遵循 H－K 的逻辑，所作的假设也与 H－K 相似：①充满给定大小的微孔，需要一定的压力。如吸附压力小于该压力则该微孔是完全空的，反之，则被完全充满。②吸附相在热力学上的行为被处理作二维理想气体。③圆柱孔是理想的而且长度是无限的。④圆柱内壁具有连续相互作用位能的单原子层。与裂缝孔的 H－K 模型一样，假定圆柱孔内的平均位能可用吸附自由能表示，其面积平均位能通过如下步骤得到：在有效孔半径内积分位能 $E(r)\,2\pi r\mathrm{d}r$，被孔的有效横截面积除得平均值。最后得到的对圆柱孔的 H－K－S－F 方程是

$$RT\ln\frac{p}{p_0}=\frac{3\pi K}{4}\left[\frac{N_{\mathrm{a}}A_{\mathrm{a}}+N_{\mathrm{A}}A_{\mathrm{A}}}{(2d_0)^4}\right]\times\sum\left\{\frac{1}{2k+1}\left(1-\frac{2d_0}{r}\right)^{2k}-\left[\frac{21\alpha_k}{32}\left(\frac{2d_0}{r}\right)^{10}-\beta_k\left(\frac{2d_0}{r}\right)^4\right]\right\} \tag{3.4.46}$$

式中，k 是加和的正整数，r 是圆柱微孔的半径，参数 α 和 β 是从（E－P 模型方程中）k 的 Γ 函数计算的。其余符号的意义与 H－K 方程中的相同。

同样，方程 (3.4.46) 的左边也可用方程 (3.4.43) 修正。用 H－K－S－F 和修正的 H－K－S－F 方程计算的 ZSM－5 分子筛的微孔分布给于图 3.18 中，结果令人满意。

3.4.3.3　H－K－C－Y 方程[29]

有不少沸石分子筛含有笼状结构，如 5A 分子筛和八面沸石分子筛。为了能计算这些笼的孔分布，Cheng 和 Yang 扩展 H－K 方程到球孔[29]。在 C－Y 模型中，所作的假设是：①只考虑吸附质与沸石球形笼壁表面的氧原子间的相互作用。②笼壁是由原子的单一晶面构成的。用这些假定，Cheng 和 Yang 把 LJ 位能在球形笼空间内积分得到球形笼内的吸附质－吸附剂位能。与 H－K 处理一样，结合这一吸附质－吸附剂位能项和从 LJ 位能获得的最小能量表达式，并积分之，得到球形笼内的平均位能能量。得到的H－

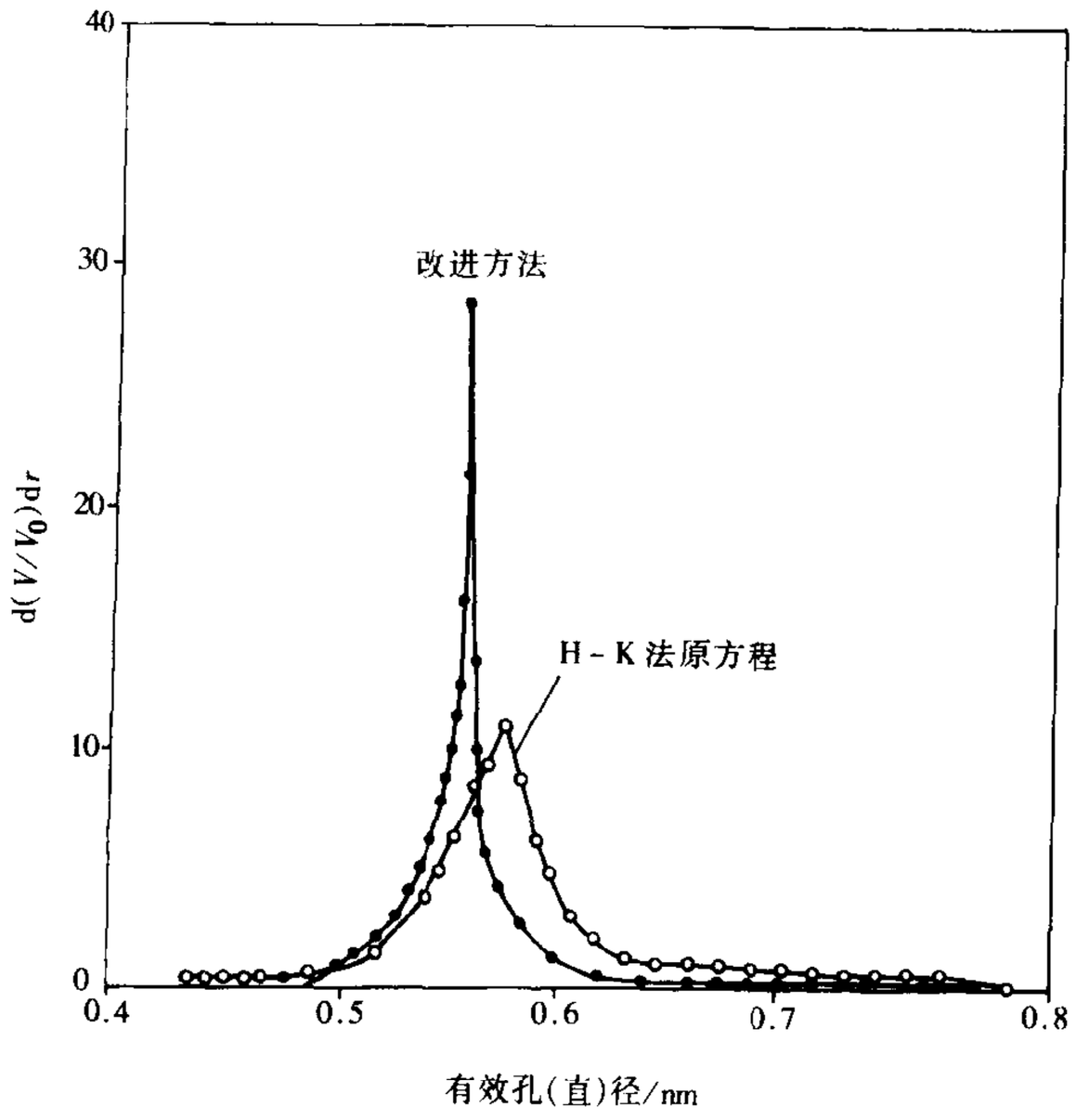


图 3.18　ZSM－5 分子筛的微孔分布（圆柱孔模型）

K－C－Y方程是

$$RT\ln\frac{p}{p_0}=\frac{6l^3(N_1\varepsilon_{1,2}^*+N_2\varepsilon_{2,2}^*)}{(l-d_0)^3}\times\left[-\left(\frac{d_0}{l}\right)^6\left(\frac{T_1}{12}+\frac{T_2}{8}\right)+\left(\frac{d_0}{l}\right)^{12}\left(\frac{T_3}{90}+\frac{T_4}{80}\right)\right] \tag{3.4.47}$$

式中，N_1 和 N_2 分别是笼壁表面上的氧原子和笼内吸附质分子的数目，$\varepsilon_{1,2}$和 $\varepsilon_{2,2}$分别是最小的吸附剂－吸附质和吸附质－吸附质相互作用位能能量，l 是球孔的半径，d_0

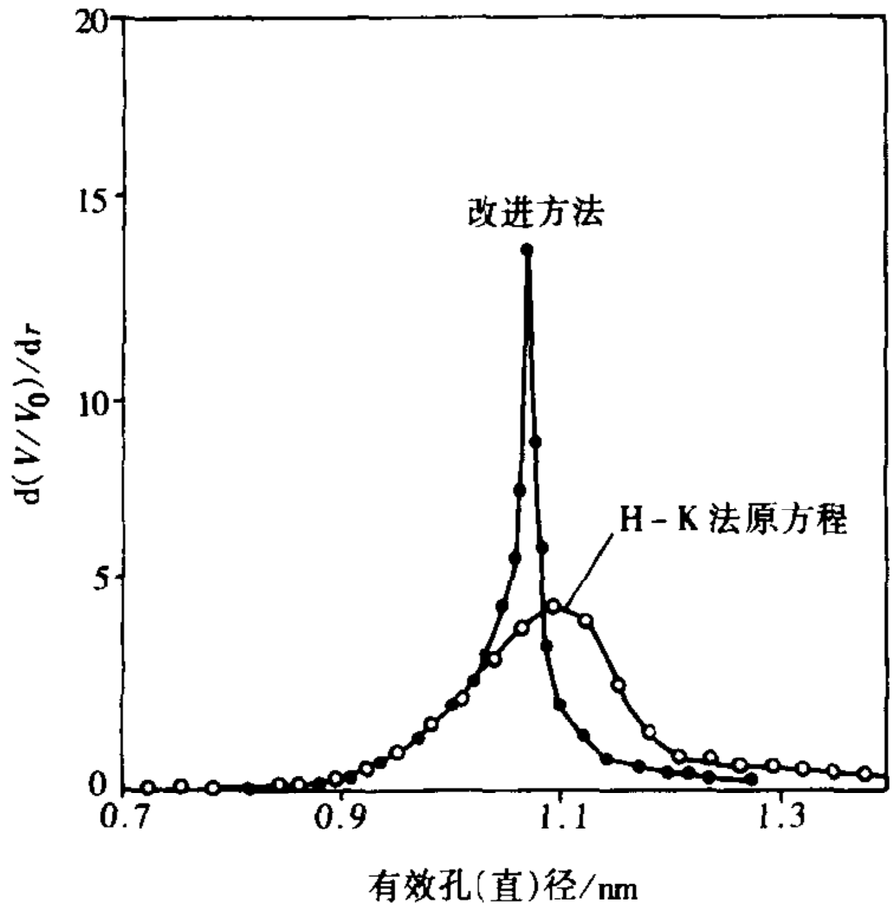


图 3.19　5A 分子筛的微孔分布（球形孔模型）

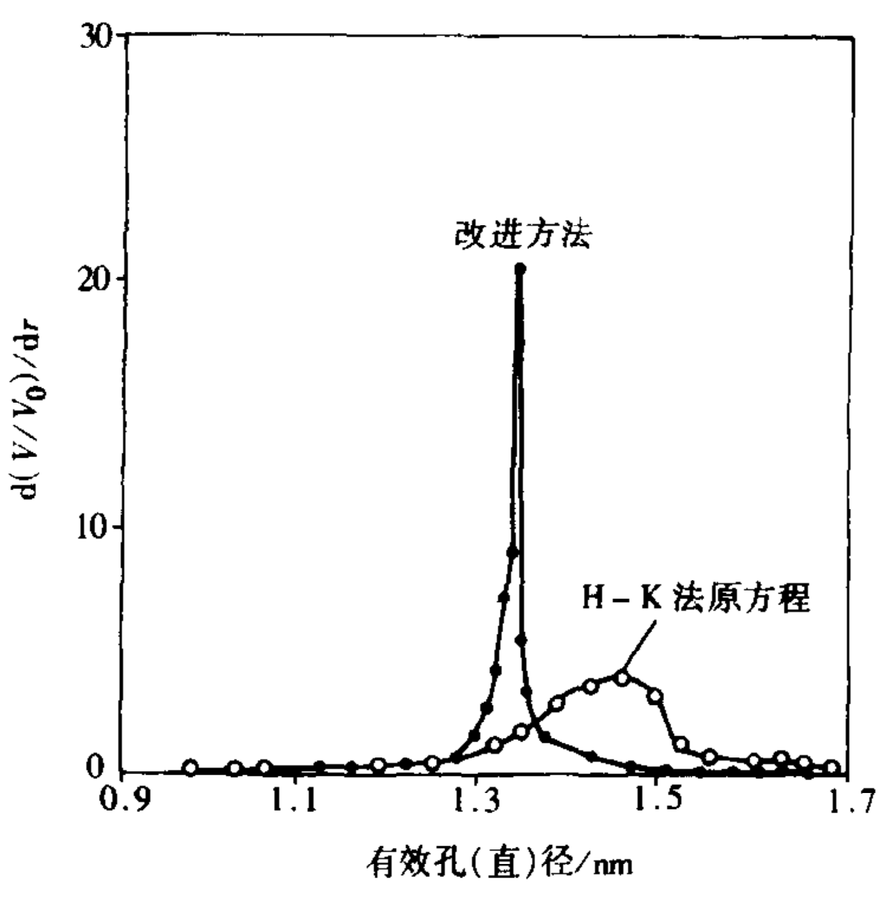


图 3.20　八面沸石分子筛的微孔分布(球形孔模型)

是吸附质原子和吸附剂分子直径的算术平均值，T_1、T_2、T_3 和 T_4 是无因次项，其一般表达式是[32]对 T_1、T_2、T_3 和 T_4，n 的值分别取 3、2、9 和 8。

$$T_i = \frac{1}{\left(1 + (-1)^n \frac{l - d_0}{l}\right)^n} - \frac{1}{\left(1 - (-1)^n \frac{l - d_0}{l}\right)^n} \tag{3.4.48}$$

同样，方程（3.4.47）的左边也可用方程（3.4.43）修正。用 H－K－C－Y 和修正的 H－K－C－Y 方程计算的 5A 分子筛和八面沸石分子筛的微孔分布给于图 3.19 和图 3.20 中，结果令人满意。

3.5 标准等温线及系统化的孔结构分析法

前面几节已分别介绍了获得中孔和微孔孔结构的各种方法及其理论基础。每一种方法一般只能用于获得单一类孔至多有两类孔的孔结构，例如 Kelvin 方程在理论上可用于获得中孔和大孔的孔结构，而 Polanyi－Dubinin 理论及微孔分析法只能获得微孔结构，最有用的 BET 理论也只能获得表面积数据等。但许多实际的多孔固体同时含有这三类孔。且不说各类方法本身的局限性，要使用不同方法获得的各类孔的孔结构能很好相互衔接就不是一件容易的事。可以这样说，到目前为止已有的孔结构分析方法是不系统的。另外，若干已有方法中的某些不足之点也有待克服。因此，发展一套有坚实理论基础的比较系统化的孔结构分析是大家希望达到的目标。与 BET 理论紧密相连的标准等温线概念的提出，为发展比较系统化的孔结构分析方法奠定了基础。

3.5.1 标准等温线概念[1]

所谓标准等温线实质上是一大类参考等温线，它是于 20 世纪六七十年代，在对大量实验结果的归纳处理基础上提出来的。所谓参考等温线，一般是指在无孔极细粉末粒子上作吸附测量得到的物理吸附等温线。如果以某种形式把众多的这类物理吸附等温线归纳为某种标准化形式，就形成了所谓标准等温线。因对影响参考等温线的主要因素看法不同及观察归纳的角度不同，标准等温线有三种主要表示形式：t 曲线、α 曲线和 n 曲线。下面分别介绍之。

3.5.1.1 通用 t 曲线及 t 方法[26]

在 20 世纪 50 年代中到 60 年代中，许多学者相继发现，在大量固体上测定的低温氮吸附等温线能够用单一条曲线表示。例如用 Halsey 型方程表示：

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{b}{\theta^s} \tag{3.5.1}$$

Pierce 发现，$b = 2.99$，$s = 2.75$，θ 为表面覆盖度。1965 年，de Boer 等在大量实验工作基础上，再加上前人在大量无孔粉末粒子上测定的氮吸附等温线（尽量排除毛细凝聚现象的发生），经过归纳提出了所谓的“通用 t 曲线”[26]。该曲线是以吸附层厚度 t 对相对压力作图。t 由下式计算，对于氮，单层吸附厚度取 0.354nm：

$$t = \frac{W}{W_m} \times 0.354 \tag{3.5.2}$$

式中，W_m 为 BET 的单层吸附容量。

利用上式计算的吸附层厚度 t 与吸附剂的基本性质无关，只要求这些吸附剂为无孔固体粒子。

t 曲线能被用于计算多孔固体的表面积，其基本原理是把在给定多孔固体上获得的吸附等温线与相同类型的非多孔固体的等温线即 t 曲线作比较。以给定相对压力的吸附体积 V 对同样相对压力下的 t 值作图，从这个 $V-t$ 图上我们能够得到有关该多孔吸附剂的孔结构信息。

只要吸附质形成多层吸附且表面积不被减少，则 $V-t$ 作图是通过原点的一条直线，其斜率 V/t 肯定等于 V_m/t_m，因为

$$\frac{V}{V_m} = \frac{t}{t_m} \tag{3.5.3}$$

$$V = \frac{t}{t_m} V_m \tag{3.5.4}$$

式中，V_m 为单层吸附容量，t_m 是单层厚度。

$$\frac{V}{t} = \frac{V_m}{t_m}$$

$$A = \frac{V_m a_m N}{22\,414} = \frac{a_m V N t_m}{22\,414 t} \tag{3.5.5}$$

如果 t_m 取 0.354nm，对氮 a_m = 0.162nm^2，$N = 6.023 \times 10^{23}$，则上式简化为

$$A = 1.547 \times \frac{V}{t} \tag{3.5.6}$$

式中，吸附量 V 用 cm^3（STP）/g 为单位，t 以 nm 为单位。

典型的 $V-t$ 作图，如图 3.21 所示。

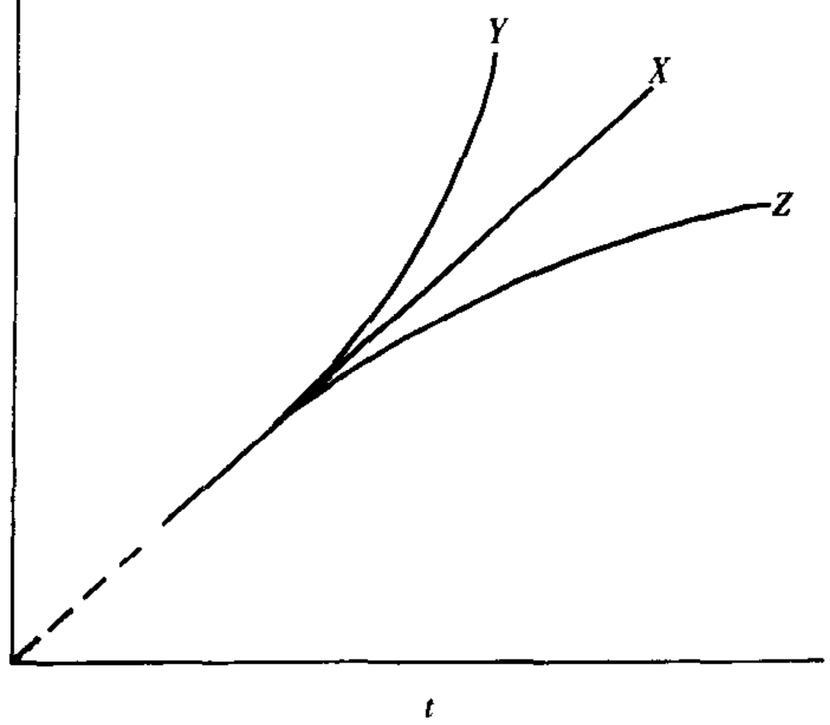


图 3.21　$V-t$ 曲线的基本形状

在较高相对压力即较大的 t 值时，$V-t$ 直线有可能偏离直线发生弯曲，如图 3.21 中 Y 和 Z 两条曲线。如发生向上弯曲（Y 曲线）则说明吸附剂孔中发生了毛细凝聚，Ⅳ型等温线即属此类偏离；如发生向下弯曲（Z 曲线）说明吸附剂中存在微孔。

以上说明 $V-t$ 作图在孔结构研究中是一有用工具，它能提供表面积和孔形状的信息。

后来在实际使用中发现，一些样品的 $V-t$ 作图不能通过原点，这可能是由于吸附剂、吸附质间相互作用强度不同造成的，也就是说使用单一条 t 曲线是不合适的。为此，人们提出了两种不同的解决办法。一种是 Sing 等[1,33]提出的，依据吸附剂化学性质的类似性来建立不同的标准等温线，例如对硅胶类需要一条标准等温线，对氧化铝、炭质吸附剂需要各不相同的标准等温线。它们强调了吸附剂的作用，而 de Boer 的通用

t 曲线强调的是吸附质的作用，对一种吸附质只需一条标准等温线。克服 t 曲线的不适合性的另一种方法是由 Lecloux 等[34]提出来的，他们提出了以不同的吸附剂、吸附质相互作用强度来区分的一套标准等温线。前者是 α_s 曲线，后者 n 曲线。

3.5.1.2 α_s 曲线和 α_s 方法[1,33]

α_s 曲线和 α_s 作图方法是由 Sing 等提出的。他们认为，从实验标准等温线可靠性的目的看，没有必要使用吸附层的厚度这个数值，只须使用一个归一化因子就可以了。他们认为归一化用的吸附量可以是一任意值，但为了避免微孔充满和毛细凝聚现象，建议使用相对压力为 0.4 时的吸附量作为归一化量。当用从无孔粉末参考样品上获得的归一化量 $n/n_{0.4}$对相对压力作图时即获得所谓的标准 α_s 曲线。α_s 曲线也能像 t 曲线一样被用于构造试验样品的 α_s 作图，它也像 t 作图一样可被用于计算实验样品的表面积。如果 α_s 作图是通过原点的一条直线，则说明实验样品的等温线的形状与标准参考样品的等温线相同，从其直线的斜率可得到相对压力为 0.4 时的吸附量，从而可以计算实验样品的表面积。

Sing 等认为，α_s 方法的好处在于其应用性不局限于氮吸附质，这样为检定在同一组吸附剂样品上不同吸附质的吸附等温线在形状上的一致性提供了一个简单而有效的方法。也就是说，Sing 提出的 α_s 曲线是以同类吸附剂为标准的，对同一类吸附剂，不管其吸附质如何，可以用同一的 α_s 曲线。像 t 曲线一样，当存在微孔或发生毛细凝聚时，α_s 作图也会发生如图 3.21 所示的向上弯曲或向下弯曲的情况。

为利用 α_s 作图计算试验样品的表面积，我们应认识到试验样品的斜率 b_α 与参考样品的斜率间有如下关系：

$$\frac{b_\alpha\ (\text{实验})}{b_\alpha\ (\text{参考})}=\frac{n_{0.4}\ (\text{实验})}{n_{0.4}\ (\text{参考})}=\frac{A\ (\text{实验})}{A\ (\text{参考})} \tag{3.5.7}$$

$$A\ (\text{实验})=\frac{b_\alpha\ (\text{实验})}{b_\alpha\ (\text{参考})}\cdot A\ (\text{参考}) \tag{3.5.8}$$

因此，如参考样品的表面积 A 已知，则可从 α_s 作图计算实验样品的表面积。Sing 认为，利用 α_s 作图可无须知道单层吸附容量 n_m 就能计算表面积，因此可使用各种吸附质来测量表面积而不管其 BET 方程 c 常数值多么小。α_s 方法可应用于Ⅲ型吸附等温线样品的表面积计算。如表 3.10 所示。

表 3.10 BET 方法和 α_s 方法计算的无孔氧化硅的表面积

样品	表面积/（m^2/g）			
	氮气		四氯化碳	
	BET 法	α_s 法	BET 法	α_s 法
Fransil	38.7		18	
TK70	36.3	35.6	27	35.8
TK800	154	153	69	153
气溶胶 200	194	193	116	190

综上所述，可以看到所谓 α_s 曲线，即

$$\alpha_s = \frac{V}{V_{0.4}} = \frac{n}{n_{0.4}} \tag{3.5.9}$$

从 α_s 作图得的表面积：

$$A_{as} = kV_{0.4} = K\frac{V}{\alpha_s} \tag{3.5.10}$$

对于氧化物类，$k=2.89$，如果 V 以 ml（STP）/g 为单位，则 A_{as} 以 m^2/g 为单位。

为便于应用，把氮和氩在氢氧化物上的 α_s 值分别给于表 3.11 和表 3.12 中。

表 3.11　在无孔氢氧化物硅胶上低温 N_2 吸附的标准数据

相对压力 (p/p_0)	单位面积吸附/ (mol/m^2)	$\alpha_s = n/n_{0.4}$	相对压力 (p/p_0)	单位面积吸附/ (mol/m^2)	$\alpha_s = n/n_{0.4}$
0.001	4.0	0.26	0.30	13.9	0.90
0.005	5.4	0.35	0.32	14.2	0.92
0.01	6.2	0.40	0.34	14.5	0.94
0.02	7.7	0.50	0.36	14.8	0.96
0.03	8.5	0.55	0.38	15.1	0.98
0.04	9.0	0.58	0.40	15.5	1.00
0.05	9.3	0.60	0.42	15.6	1.01
0.06	9.4	0.61	0.44	16.1	1.04
0.07	9.7	0.63	0.46	16.4	1.06
0.08	10.0	0.65	0.50	17.0	1.10
0.09	10.2	0.66	0.55	17.8	1.14
0.10	10.5	0.68	0.60	18.9	1.22
0.12	10.8	0.70	0.65	19.9	1.29
0.14	11.3	0.73	0.70	21.3	1.38
0.16	11.6	0.75	0.75	22.7	1.47
0.18	11.9	0.77	0.80	25.0	1.62
0.20	12.4	0.80	0.85	28.0	1.81
0.22	12.7	0.82	0.90	37.0	2.40
0.24	13.0	0.84			
0.26	13.3	0.86			
0.28	13.6	0.88			

表 3.12　在无孔硅凝胶上低温 Ar 吸附的标准数据

相对压力（p/p_0）	$\alpha_s = n/n_{0.4}$	相对压力（p/p_0）	$\alpha_s = n/n_{0.4}$	相对压力（p/p_0）	$\alpha_s = n/n_{0.4}$
0.01	0.243	0.18	0.719	0.50	1.123
0.02	0.324	0.19	0.733	0.52	1.148
0.03	0.373	0.20	0.748	0.54	1.172
0.04	0.413	0.22	0.773	0.56	1.198
0.05	0.450	0.24	0.801	0.58	1.225
0.06	0.483	0.25	0.813	0.60	1.250
0.07	0.514	0.26	0.826	0.62	1.275
0.08	0.541	0.28	0.851	0.64	1.300
0.09	0.563	0.30	0.876	0.66	1.327
0.10	0.583	0.32	0.900	0.68	1.354
0.11	0.602	0.34	0.923	0.70	1.387
0.12	0.620	0.36	0.948	0.72	1.418
0.13	0.638	0.38	0.973	0.74	1.451
0.14	0.657	0.40	1.000	0.76	1.486
0.15	0.674	0.42	1.022	0.78	1.527
0.16	0.689	0.44	1.064		
0.17	0.705	0.46	1.098		

虽然 α_s 方法比 t 方法作了某些改进，但仍然不能避免 t 作图存在的不通过原点的问题，对 α_s 作图也会发生 α_s 在低相对压力部分的直线不通过原点的问题。这是因为 α_s 方法只考虑了吸附过程中吸附剂的作用，因而也像 t 方法只考虑吸附质作用一样具有片面性。要克服不通过原点的问题必须克服上述片面性，即应考虑吸附过程中吸附质和吸附剂两方面的作用，这正是 Lecloux 的 n 方法的出发点[34]。

3.5.1.3　n 曲线和 n 方法[34]

n 曲线最早是由 Pierce 提出的[35,36]，这里的 n 是指吸附质在参考非多孔固体上吸附的平均吸附层数，它定义为

$$n = \frac{V}{V_m} \tag{3.5.11}$$

式中，V_m 是指 BET 方程中的单层吸附容量。该值对相对压力作图即所谓的 n 曲线。它也像 t 曲线和 α_s 曲线一样，能被用于对实验样品的比较：

$$\frac{b_n\ (\text{实验})}{b_n\ (\text{参考})} = \frac{V_m\ (\text{实验})}{V_m\ (\text{参考})},\quad V_m\ (\text{实验}) = b_n\ (\text{实验})\ \frac{V_m\ (\text{参考})}{b_n\ (\text{参考})} \tag{3.5.12}$$

如果实验样品的吸附等温线的形状与参考样品的形状相同，则也得到一条通过原点的直线，由斜率间的关系可计算实验样品的单层吸附容量。于是表面积

$$A = V_m \sigma N = \frac{V}{n} k' \tag{3.5.13}$$

对于氮吸附质，$k' = 4.37$，即

$$A = 4.37 \frac{V}{n} \tag{3.5.14}$$

式中，V 以 ml（STP）/g 为单位，A 的单位为 m^2/g。

在 1979 年，Lecloux 等[37]在进一步延伸 t 方法和 α_s 方法的基本原理即比较实验等温线和标准等温线的基础上，发展了 n 曲线和 n 方法，并提出了选择标准等温线的一般化准则。他们指出，在无孔固体上吸附的吸附层的平均厚度不仅取决于相对压力，而且也取决于吸附剂、吸附间质的相互作用，这一情况在低相对压力时更为明显。因此，选择标准等温线的标准应该是吸附剂、吸附质相互作用的强弱，而不能单方面依靠实验样品的化学性质或吸附质性质来选择。因为吸附现象的发生是吸附剂、吸附质相互作用的结果。他们认为，表示吸附剂、吸附质相互作用强度的最容易且简单的一个方法是使用 BET 方程中的常数 c 值。

基于大量的实验数据，包括前人的和他们自己为此专门目的设计的实验数据，Lecloux 等提出一组五条的标准等温线（n 曲线）[34,37]，每一条与一定的 c 值范围相对应：n_1，$c > 300$；n_2，$300 > c > 100$；n_3，$100 > c > 40$；n_4，$40 > c > 30$；n_5，$30 > c > 20$。这五条 n 曲线的标准数据如表 3.13 所示。它们的实验数据如图 3.22～图 3.24 所示。若表示成数学式子，则有

$$n = \frac{V}{V_m} = f\left(\frac{p}{p_0},\ c\right) \tag{3.5.15}$$

表 3.13　标准等温线 n 的标准数据

p/p_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
0.02	0.972	0.805	0.593	0.503	0.401
0.03	0.992	0.853	0.669	0.575	0.489
0.04	1.017	0.893	0.718	0.635	0.545
0.05	1.034	0.920	0.763	0.686	0.602
0.06	1.048	0.946	0.802	0.730	0.647
0.07	1.062	0.966	0.839	0.768	0.692
0.08	1.076	0.992	0.870	0.804	0.729
0.09	1.090	1.011	0.901	0.838	0.768
0.10	1.102	1.037	0.929	0.868	0.808
0.12	1.127	1.068	0.983	0.924	0.872
0.14	1.155	1.105	1.028	0.976	0.932
0.16	1.184	1.136	1.071	1.022	0.983
0.18	1.209	1.167	1.113	1.066	1.034

续表

p/p_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
0.20	1.234	1.203	1.153	1.110	1.082
0.22	1.260	1.234	1.192	1.154	1.127
0.24	1.285	1.263	1.232	1.195	1.175
0.26	1.311	1.297	1.266	1.235	1.218
0.28	1.339	1.325	1.305	1.275	1.257
0.30	1.367	1.356	1.339	1.320	1.299
0.32	1.395	1.384	1.373	1.370	1.342
0.34	1.427	1.415	1.407	1.407	1.384
0.36	1.452	1.452	1.444	1.444	1.424
0.38	1.480	1.480	1.472	1.472	1.460
0.40	1.511	1.511	1.508	1.508	1.497
0.42			1.536		
0.44			1.565		
0.46			1.630		
0.48			1.667		
0.50			1.757		
0.55			1.864		
0.65			1.983		
0.70			2.217		
0.75			2.280		
0.80			2.528		
0.85			2.853		
0.90			3.588		
0.95			5.621		

n_1，$c_{BET}>300$；n_2，$300>c_{BET}>100$；n_3，$100>c_{BET}>40$；n_4，$40>c_{BET}>30$；n_5，$30>c_{BET}>20$

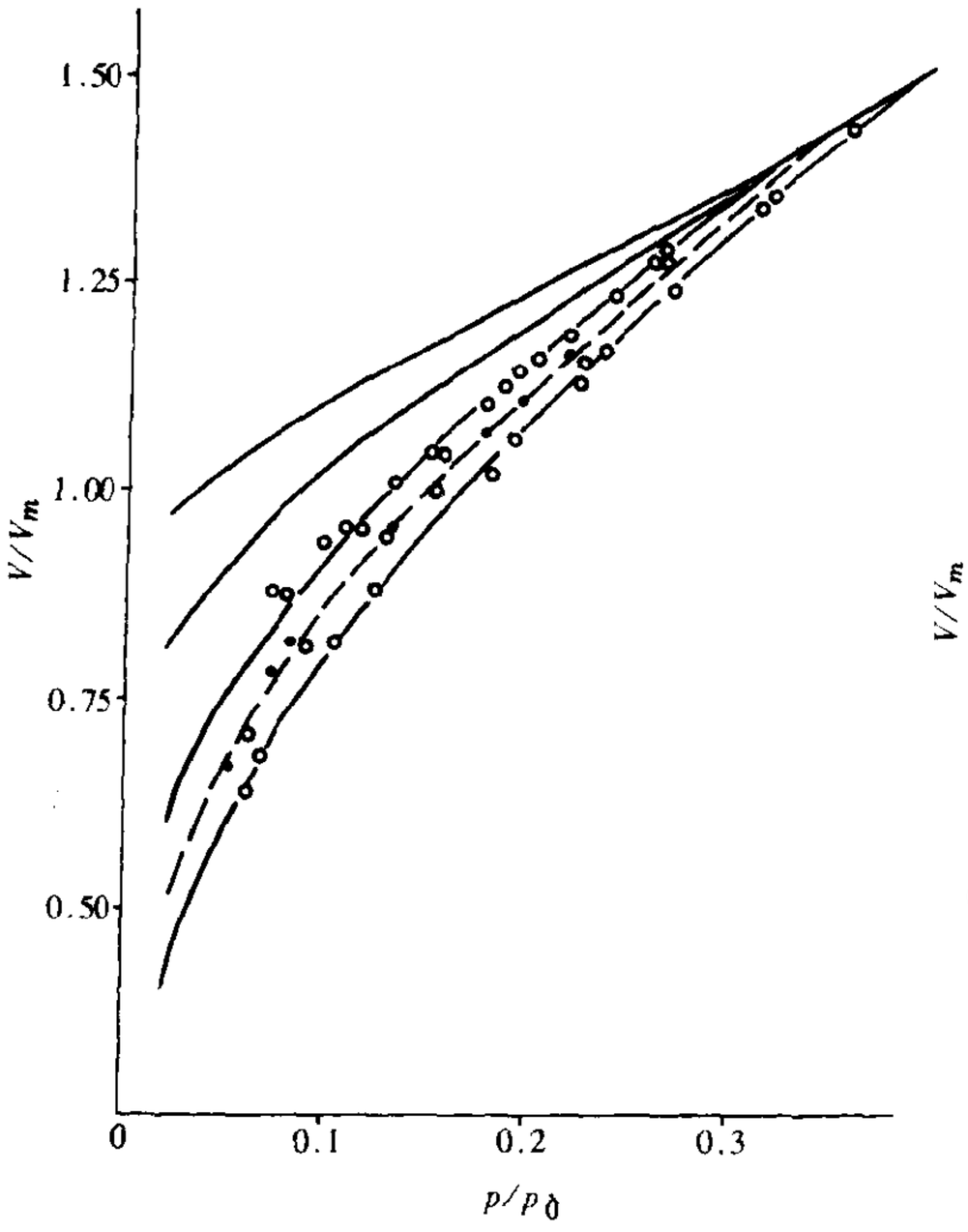


图 3.22　在 MgO 上 N_2、Ar、CO、CO_2、O_2 吸附等温线的 V/V_m 对 p/p_0 作图

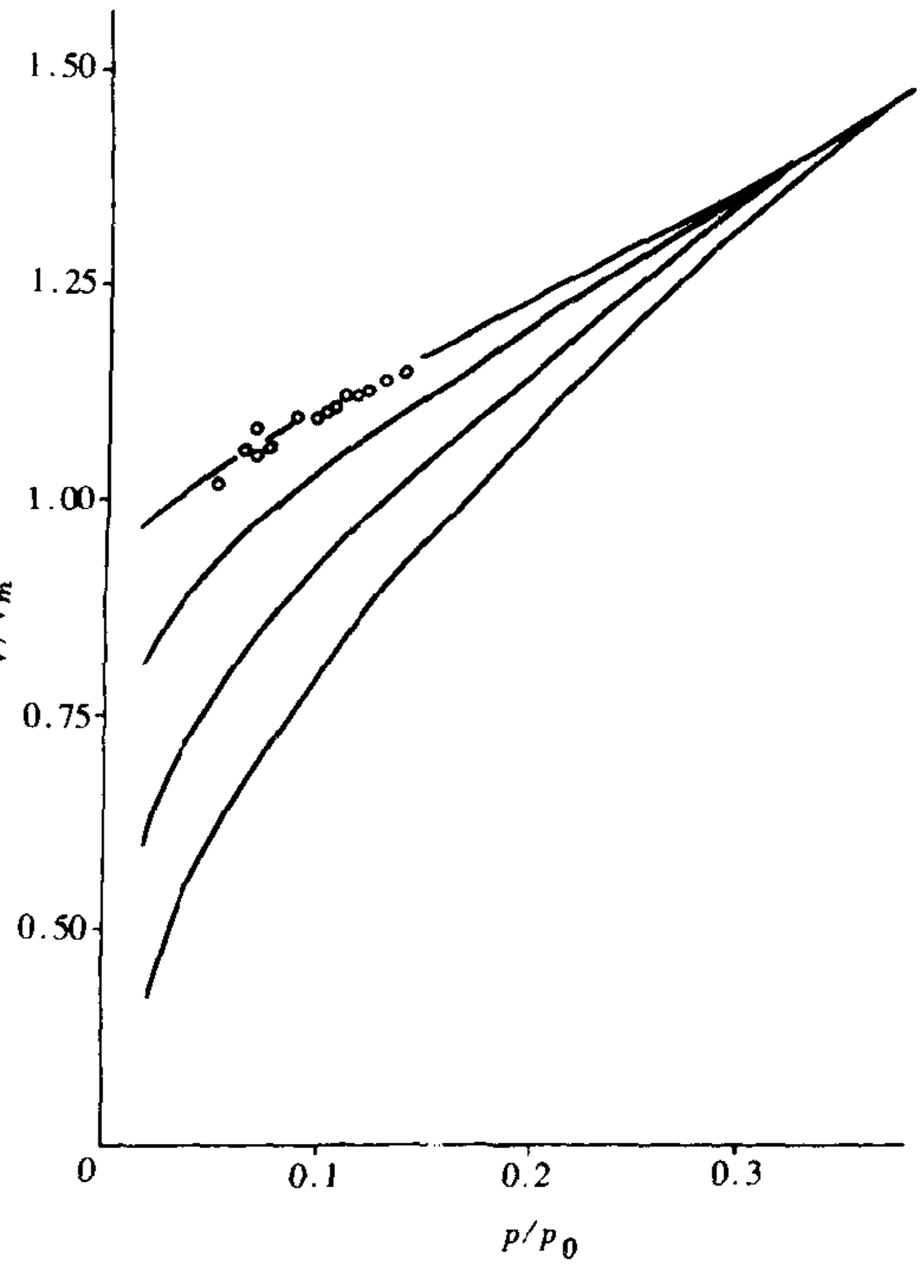


图 3.23　在炭黑上 N_2、Ar、O_2 吸附等温线的 V/V_m 对 p/p_0 作图

图 3.22～图 3.24 中的符号：$20<c_{BET}<30$（▲），$30<c_{BET}<40$，$40<c_{BET}<100$（·），$100<c_{BET}<300$（△），$300<c_{BET}$（○）

n 方法与 t 方法和 α_s 方法完全相同，仅有的不同是在比较实验等温线和标准等温线时，应根据实验等温线的特征常数 c 值来选用五条 n 曲线中的哪一条。得到的 $V-n$ 的解释也与 $V-t$ 作图和 $V-\alpha_s$ 作图类似，通过原点的直线表示多层吸附，从其斜率可按方程（3.5.14）计算实验样品的比表面；如果 $V-n$ 曲线偏离直线向上翘则表明有毛细凝现象发生；如偏离直线向下弯曲则表示有微孔存在。

Lecloux 的 n 方法作出的 $V-n$ 图的最大优点是，只要正确选择 n 曲线，$V-n$ 作图初始部分的直线总是通过原点，不会发生 $V-t$ 作图和 $V-$

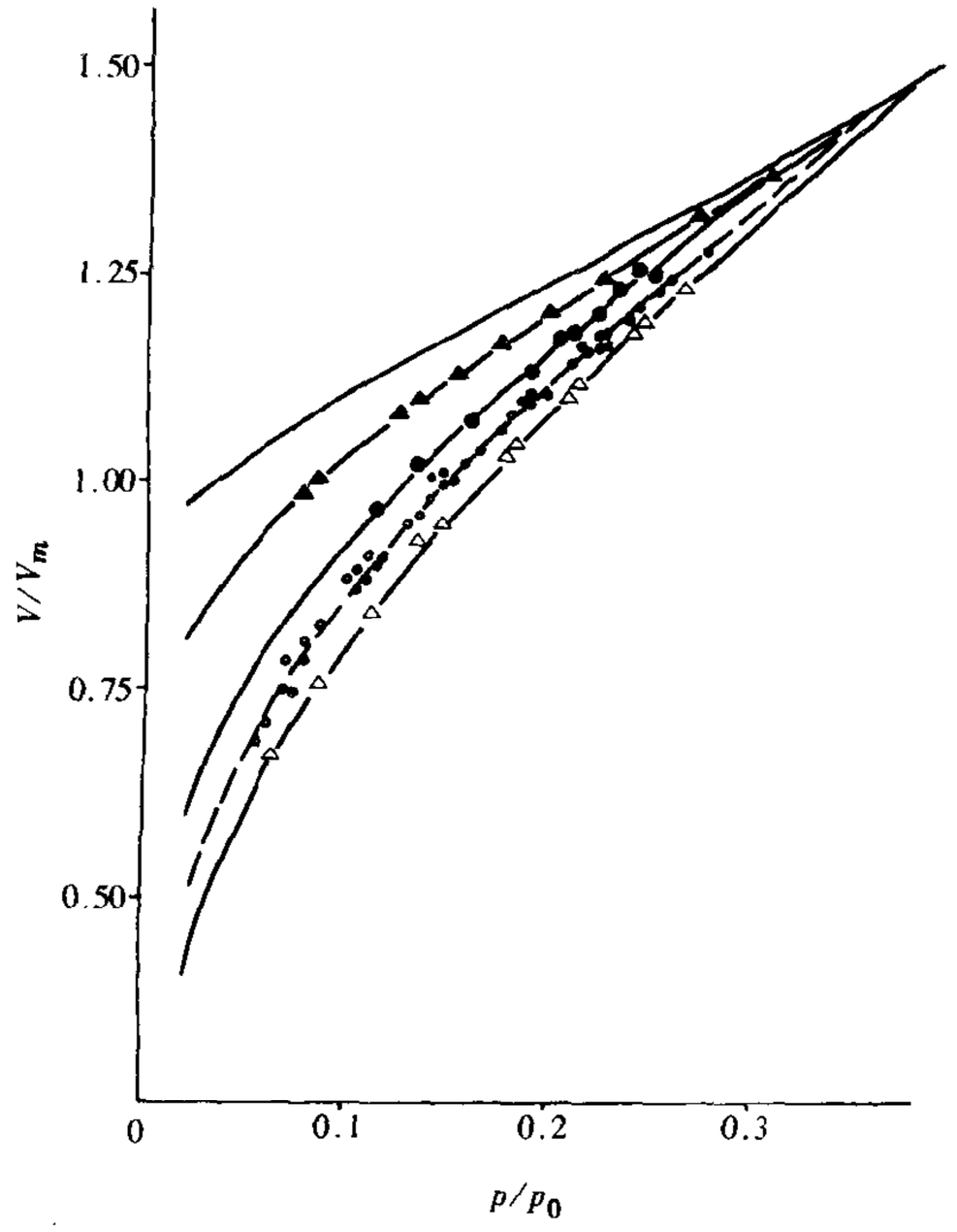
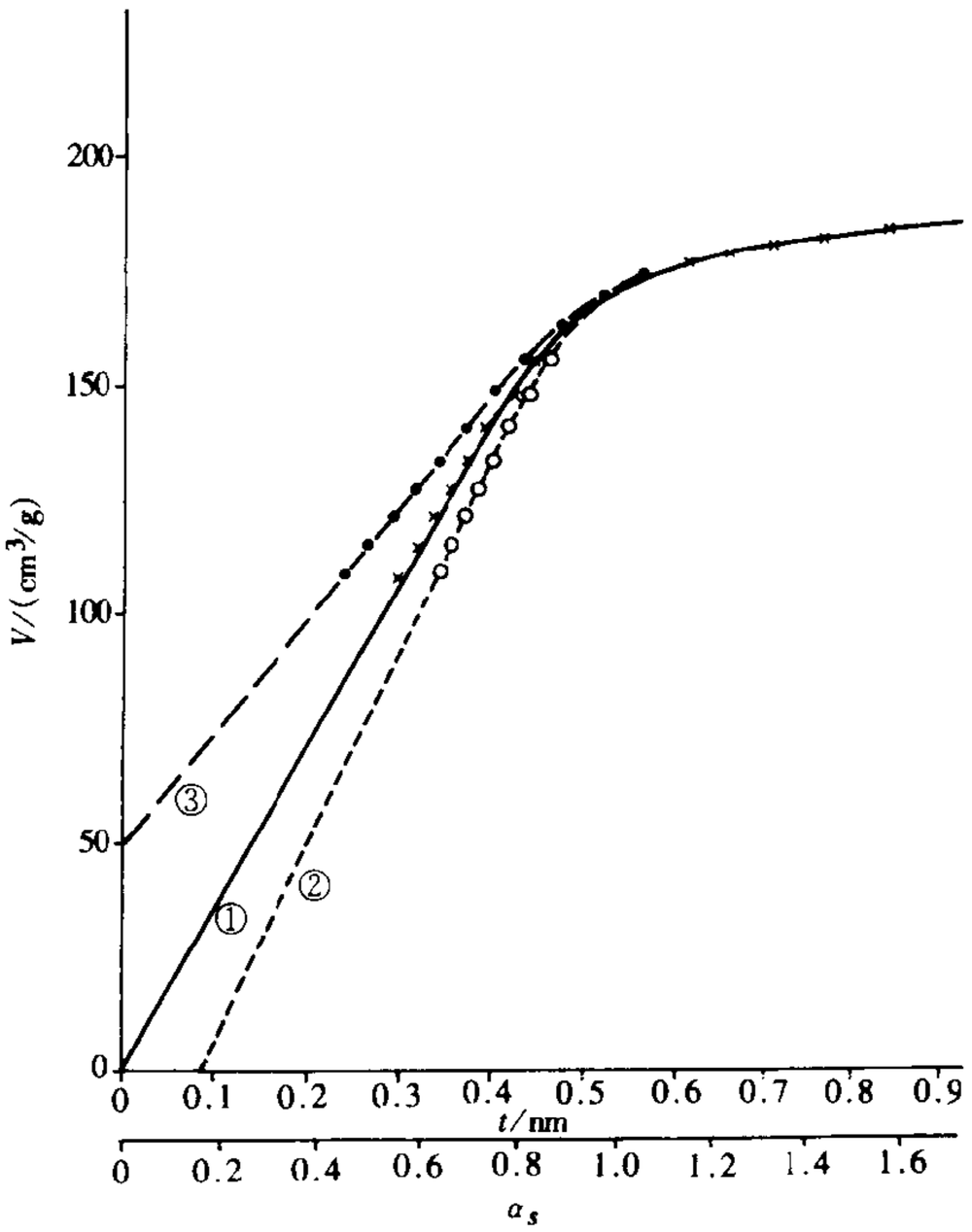


图 3.24　SiO_2 上 N_2、Ar、O_2 吸附等温线的 V/V_m 对 p/p_0 作图



3.25　无定型 $SiO_2-Al_2O_3$ 的 t 和 α_s 作图（$c_{BET}=68$）

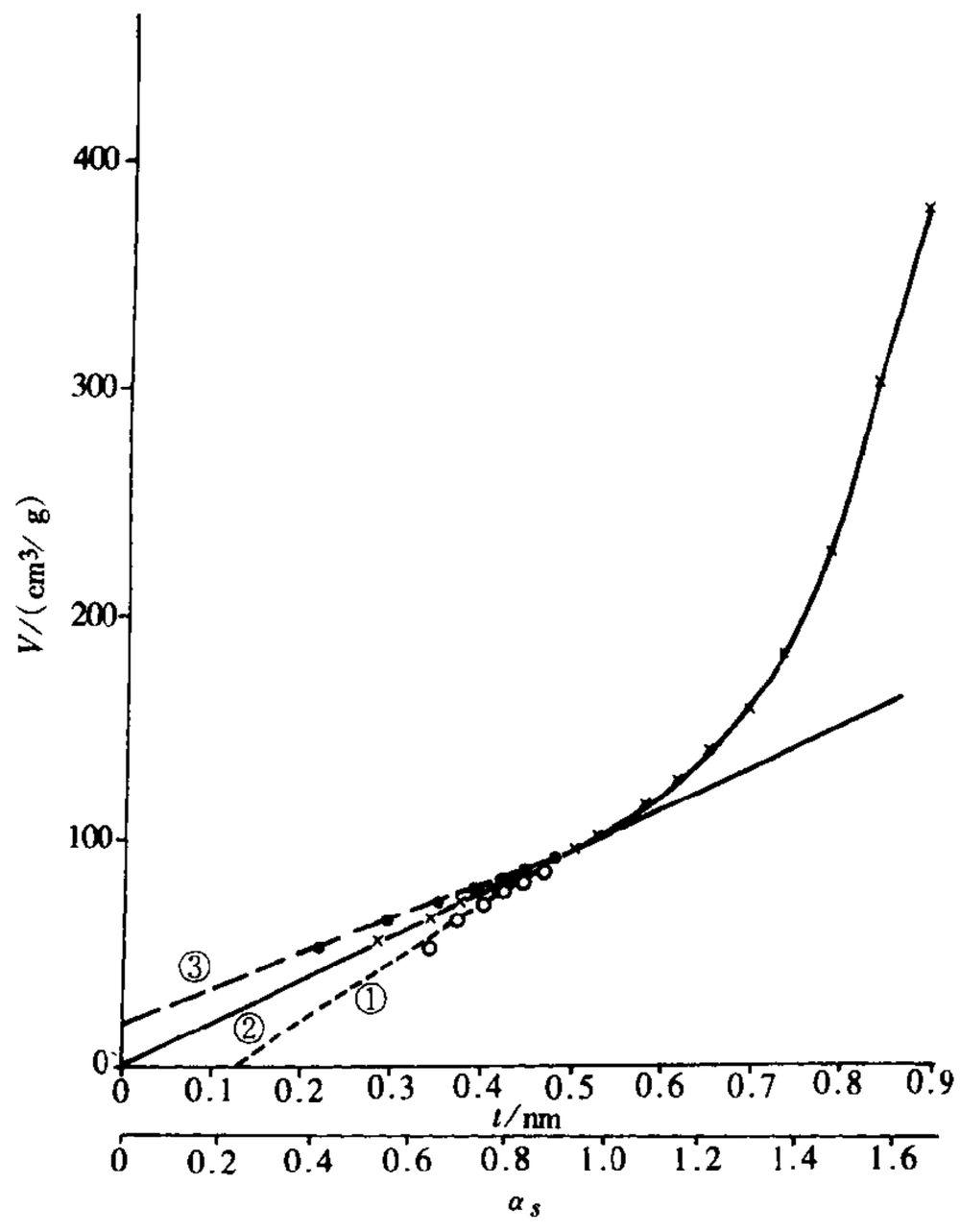


图 3.26　SiO_2 的 t 和 α_s 作图（$c_{BET}=170$）

α_s 作图不通过原点的情况。即 Lecloux 的 n 方法克服了 t 方法和 α_s 方法存在的片面性。如图 3.25～图 3.27 所示。

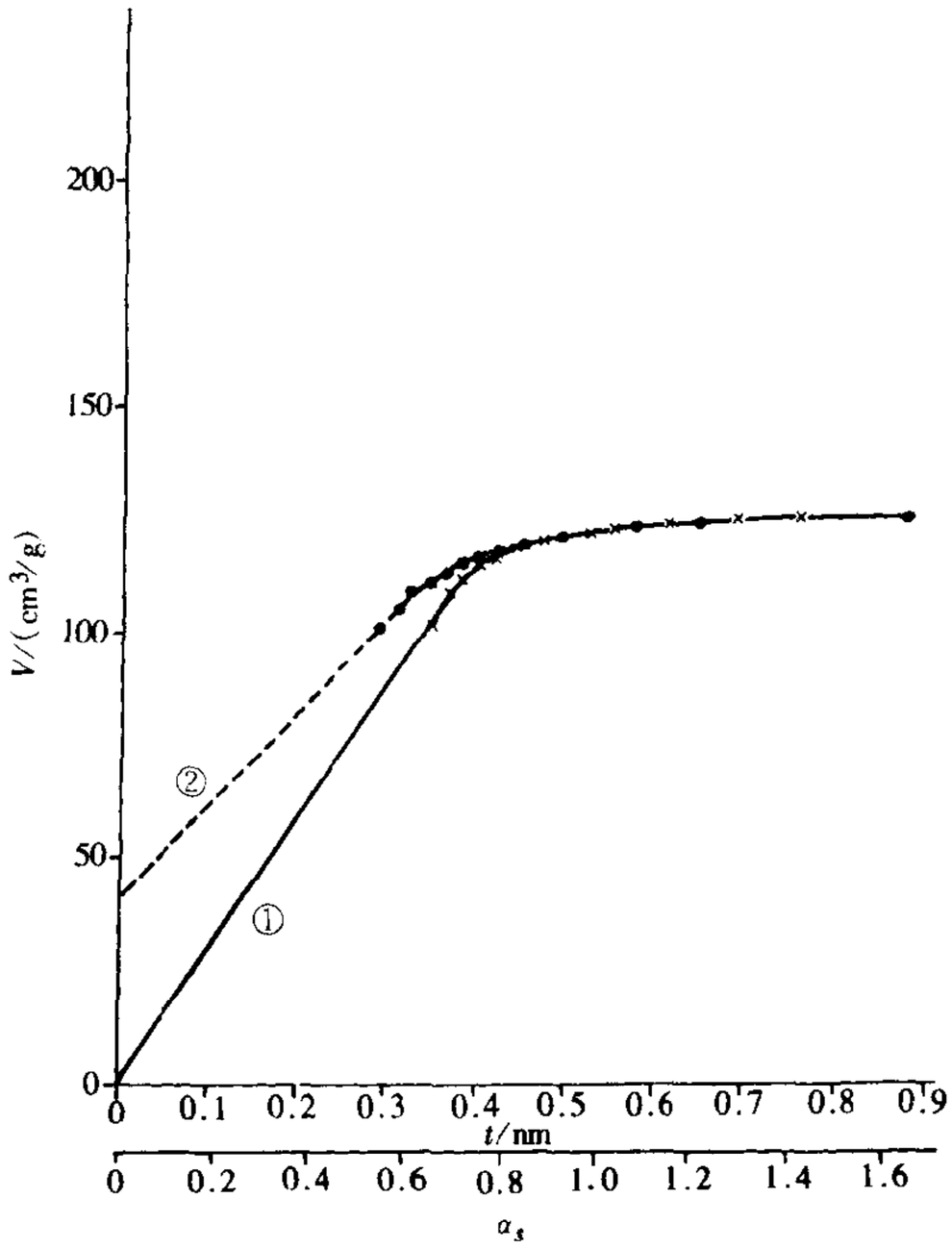


图 3.27　炭黑的 t 和 α_s 作图（$c_{BET}=650$）

最近，Lecloux 指出[38]，大量的实验表明，n 曲线随吸附剂、吸附质相互作用强度 c 值的变化是连续的，而不是前面五条曲线所指出的间断形式的变化。他提出用如下方程来计算 n 曲线：

$$n\ (x,\ c)\ =\frac{V}{V_m}=\frac{kx}{1-kx}\frac{\left[1-\ (m+1)\ (kx)^m+m\ (kx)^{m+1}\right]}{\left[\frac{1}{c}+\frac{c-1}{c}kx-\ (kx)^{m+1}\right]} \tag{3.5.16}$$

式中，k 和 m 分别为常数，取 0.95 和 4.18。该方程适用范围为相对压力 x 在 0～0.65 之间，准确度在 5%以内。

用 $V-n$ 作图计算表面积时，要使 A_n 与 A_{BET}保持一致的惟一条件是 n 曲线的正确选择。

3.5.2　标准等温线和 BET 理论的关系

从前面 t 曲线和 n 曲线的定义不难看出，它们是与 BET 理论紧密相连的。这不仅因为它们包含了 BET 方程中的最基本特征量之一的单层吸附容量，而且因为这些标准等温线是从非多孔固体样品上的吸附数据获得的。BET 多层吸附理论，从理论上描述了在多孔固体样品上的多层吸附现象，特别是非多孔粉末样品上获得的Ⅱ型等温线。同时，标准等温线则从经验的角度用不同的方法描述了这类等温线。标准等温线与 BET

理论描述的是同一件事即多层吸附现象，因此它们是密切相关的。

惟一需要进一步说明的是 α_s 曲线，因为它的提出者 Sing 宣称，因 α_s 使用 $V_{0.4}$来代替 V_m，因此认为 α_s 不像 t 曲线和 n 曲线那样与 BET 理论中的单层吸附容量 V_m 密切相连，而与它无关。但 Lecloux 以有力的事实证明，α_s 曲线与 t 曲线和 n 曲线一样，是与 BET 理论紧密相连的。

对于 t 曲线，有

$$t = 0.354 \frac{V}{V_m} = f_1\ (x，\text{吸附质}) \tag{3.5.17}$$

对于 α_s 曲线，同样有

$$\alpha_s = \frac{V}{V_{0.4}} = f_2\ (x，\text{吸附质}) \tag{3.5.18}$$

而对于 n 曲线，同样有

$$n = \frac{V}{V_m} = f_3\ (x，c) \tag{3.5.19}$$

大量的在非多孔粉末粒子样品上获得的等温线（Ⅱ型）数据表明，$V_{0.4}$与 V_m 之比为一常数，即

$$\frac{V_{0.4}}{V_m} = 1.52 \pm 0.04 \tag{3.5.20}$$

因此，Lecloux 认为 n 方法是 t 方法和 α_s 方法的一般化表述[34,37~38]。t 值和 α_s 值与 n 值只差一简单的比例因子，同时 n 值考虑了吸附剂、吸附质的相互作用，排除了吸附剂、吸附质影响，而 t 方法和 α_s 方法则必须考虑特定的吸附质和吸附剂。因此它们间的简单比例因子的数值需对一定体系而言，对 77K 时的氮，有

$$t = 0.354n \tag{3.5.21}$$

$$t = 0.538\alpha_s \tag{3.5.22}$$

$$\alpha_s = 0.658n \tag{3.5.23}$$

综上所述，标准吸附等温线的三种常用表达形式实质上是一样的，它们表征的是多层吸附现象，与 BET 多层吸附理论密切相关。它是多层吸附现象的另一种经验表达方式，而且是从大量实验数据中归纳总结出来的。因此它使标准等温线具有显著的经验性和统计性，是 BET 理论即多层吸附现象的经验表达。所以凡是能用 BET 理论的地方定能使用标

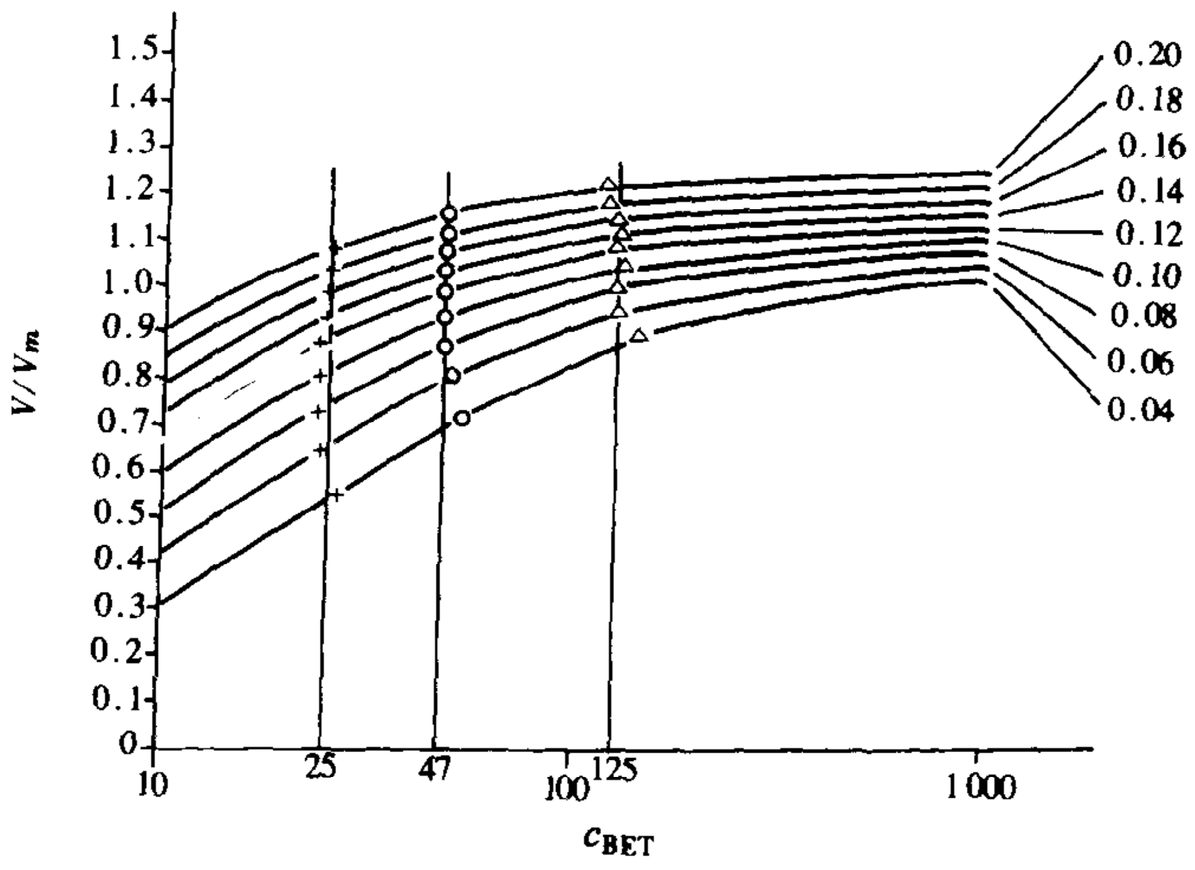


图 3.28　BET 理论与参考等温线间的比较曲线

准等温线。例如，对非微孔样品的等温线，用 BET 理论分析及用标准等温线分析，总是能够获得极为一致的结果，这进一步说明了标准等温线与 BET 理论间的密切关系。

前面已指出，BET 方程的常数 c 值是选用正确标准等温线的一个正确的参数，如果这一点是真的话，各类实验标准等温线应有赖于 BET 理论。Lecloux 用比较的方法证明了这一点。他对实验简化等温线与从 BET 理论计算出来的理论简化等温线作了比较，如图 3.28 所示。图中以 V/V_m 作纵坐标，c 值作横坐标，以相对压力作为参数。实线为理论曲线，点表示实验点。对每一个相对压力，测定了三个不同 c 值的标准数据点，而每组近似有相同 c 值的标准数据点都有实验点，三个 c 值平均为 125、47 和 25，相应于五组 n 曲线中的三组 n_2、n_3 和 n_5。从图 3.28 可清楚地看到，相对压力为 0.04～0.2 时，三条实验标准等温线完全遵从 BET 理论模型。因此其余 c 值的标准等温线可以有把握地从 BET 理论推出。这更清楚地说明标准等温线不仅是 BET 模型的经验表示，而且它能够从 BET 理论导出。

3.5.3 基于标准等温线的系统化的孔结构分析方法[39～41]

综上所述，标准等温线是表征多层吸附的，具有经验性和统计性及使用简单的特点，而且已成功地应用于分析非微孔的表面积。

Lecloux 指出，标准等温线可以作为孔结构分析的有效工具，不仅可用于表面积分析也可用于微孔结构分析。虽然他再三强调选用标准等温线的标准是 c 常数值，但他没有说明对微孔样品，BET 常数 c 为负时如何正确选择标准等温线，因为微孔样品的 c 常常为负值。虽然 Lecloux 没有解决标准等温线在孔结构分析中更广泛的应用问题，但他提出的以吸附剂、吸附质相互作用强度作为选用正确标准等温线的概念和标准等温线所具有的特点，为它在孔结构分析中的应用创造了极好的条件。

3.5.3.1 三参数 BET 方程[42]

由于选择标准等温线的正确参数是 BET 方程中的 c 常数值，因此，要使标准等温线在孔结构分析中发挥更广泛的作用，其关键是获得能用以正确选择标准等温线的正的 c 常数值。经常使用的经典的两参数 BET 方程，是在假定吸附层数为无限条件下导出的，从而用于关联微孔样品的等温线时常导致得负的 c 值。在微孔样品中由于孔中吸附分子的层数是有限的，因此当使用吸附层数被限于 N 层时的三参数 BET 方程，有可能解决负的 c 值问题。从理论上讲，c 值在 BET 模型中是一指数函数，其最小值为零，不可能为负值，负的 c 值的出现说明理论模型有缺陷，需要修正。应用三参数 BET 方程是对经典两参数 BET 方程的一种修正，从而得到满足理论要求的正的 c 值。

原始三参数 BET 方程使用比较复杂。在文献中为关联微孔样品等温线提出过若干个修正三参数 BET 模型。为了使用方便，物理意义又简洁明确，我们建议采用 Pickett 提出的修正三参数 BET 方程[42]：

$$\frac{x\ (1-x^N)}{V\ (1-x)}=\frac{1}{cV_m}+\frac{c-1}{cV_m}x \tag{3.5.24}$$

式中，N 为吸附层数限制。

不难证明，当 N 趋于无限大时，它简化得经典的二参数 BET 方程；当 $N=1$ 时，

它简化得单层吸附的 Langmuir 方程。

用它关联等温线数据时，需要用试错方法先假定 N 值，然后计算方程左边的值 Y，以 Y 对 X 作线性回归，得关联系数值。一般随 N 的变化，关联系数在某处会出现最大值。这样做虽然比较麻烦，计算工作量也大，但能获得正的 c 值，用以选用正确的标准等温线。也可获得平均吸附层数 N 的用以计算样品总表面积的单层吸附容量 V_m。

对一般样品，我们的经验指出[39~40,43]，关联用的相对压力范围以 0.01～0.6 为宜。用三参数 Pickett 方程关联等温线数据而获得的 V_m 计算的比表面积，与由此得到 c 值选用标准等温线从 $V-n$ 作图计算的比表面积极为一致，一般误差不超过 3%。其代表性的比较结果如表 3.14 所示。

表 3.14　三参数 BET 表面积 A_{3BET} 与 $V-n$ 作图表面积 A_n 的比较

样品	1#	2#	3#	4#
A_{3BET}/ (m^2/g)	217.9	129.4	202.6	166.7
A_n	218.5	128.6	202.7	167.1

3.5.3.2　基于标准等温线的实测等温线的 $V-n$ 作图[39~40,43]

当应用修正三参数 BET 方程（3.5.25）来关联多孔样品，即既含有微孔又含有非微孔的样品的吸附等温线时，常能获得线性化关联系数为最佳时的 V_m、N 及 c 常数值。因此 c 常数的值，按 Lecloux 的意见是选用标准等温线的正确参数，可得到正确的标准等温线［在低、中相对压力部分也可用方程（3.5.25）计算］。依此标准等温线数据，可从实测等温线作出 $V-n$ 作图。对一般样品，这样的 $V-n$ 作图如图 3.29 所示。由图看出，$V-n$ 曲线有四个部分：两条直线 AB、CD 和两条曲线 BC、DE。按照标准等温线的性质，偏离直线向下弯的表示有微孔充满现象发生，因此曲线 BC 应可以用于分析实验样品的微孔分布，分析的方法将在下一节介绍。而偏离直线向上弯曲，则表示有毛细凝聚现象发生。鉴于标准等温线表征的是多层吸附现象，因此，曲线 DE 应可以用于计算实验样品的非微孔分布。基于此发展的两个计算非微孔分布方法，也将在后面介绍。

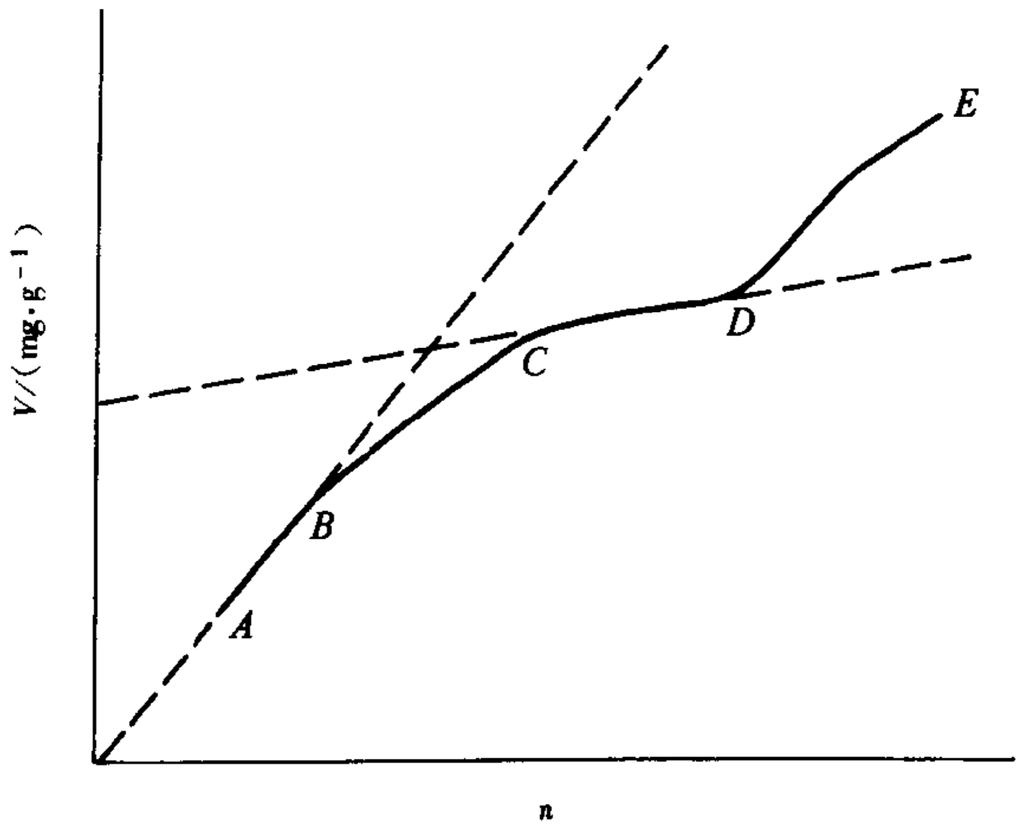


图 3.29　$V-n$ 作图

发展的系统化孔结构分析方法指出，如果无须孔大小分布的话，则试验样品的主要孔结构参数能从分析 $V-n$ 作图上的两条直线 AB 和 CD 得到，这包括总表面积，微孔和非微孔表面积，它们的体积以及平均孔半径。

实际的作图，正如 Lecloux 所阐述的那样，只要选用的是正确的标准等温线，$V-n$ 作图的初始直线部分即低相对压力部分总是通过原点的，利用该直线部分的斜率可计

算总表面积 A_n。对于 N_2 吸附质

$$A_n = 4.37\left(\frac{V}{n}\right)_{AB} \tag{3.5.25}$$

吸附量 V 以 ml（STP）/g 为单位。前已指出，A_n 与三参数方程单层容量计算的表面积 S_{3BET}极为一致，一般误差不超过 3%～5%。

而对另一直线 CD，则可应用 John 方程：

$$V = V_{mp} + A_e \cdot t \tag{3.5.26}$$

对于氮吸附质，有

$$V = V_{mp} + A_e \frac{n_{CD}}{4.37} \tag{3.5.27}$$

V_{mp}是总微孔体积，A_e 为非微孔表面积。

由于已知实验样品的总表面积，总孔体积 V_t 能从饱和吸附量（相对压力接近 1 时的吸附量）计算，于是可得微孔表面积 A_{mp}和非微孔体积 V_e：

$$A_{mp} = A_n - A_e \tag{3.5.28}$$

$$V_e = V_t - V_{mp} \tag{3.5.29}$$

由此不难获得平均微孔水力半径 r_{hmp}、非微孔半径 r_{he}和总水力半径 r_h：

$$r_{hmp} = \frac{V_{mp}}{A_{mp}} \times 1.547 \tag{3.5.30}$$

$$r_{he} = \frac{V_e}{A_e} \times 1.547 \tag{3.5.31}$$

$$r_h = \frac{V_t}{A_n} \times 1.547 \tag{3.5.32}$$

用这样的方法成功地分析了玻璃纤维样品的孔结构，获得的主要孔结构参数如表 3.15 所示，而其 $V-n$ 作图的两条直线如图 3.30 和 3.31 所示。

表 3.15　不同酸腐蚀的玻璃纤维样品的主要孔结构参数

样品号	总表面积/（m^2/g）	微孔表面积/（m^2/g）	非微孔表面积/（m^2/g）	微孔体积/（ml/g）	非微孔体积/（ml/g）	平均微孔半径/nm
H1	12.5	0	12.5	0	0.017 42	—
H2	14.7	6.2	8.5	0.002 1	0.028 24	0.68
H3	139.4	135.2	4.4	0.047 9	0.073 4	0.71
H4	183.8	174.2	9.6	0.060 3	0.312	0.69
F1	9.5	7.3	2.2	0.003 58	0.002 26	0.98
F2	24.7	17.0	7.7	0.006 84	0.010 11	0.97
F3	31.6	2.7	28.8	0.003 1	0.032 66	0.97
F4	10.7	9.6	1.6	0.005 13	0.006 22	0.97

* 总孔体积按 $p/p_0 = 0.93$ 时的吸附量计算。

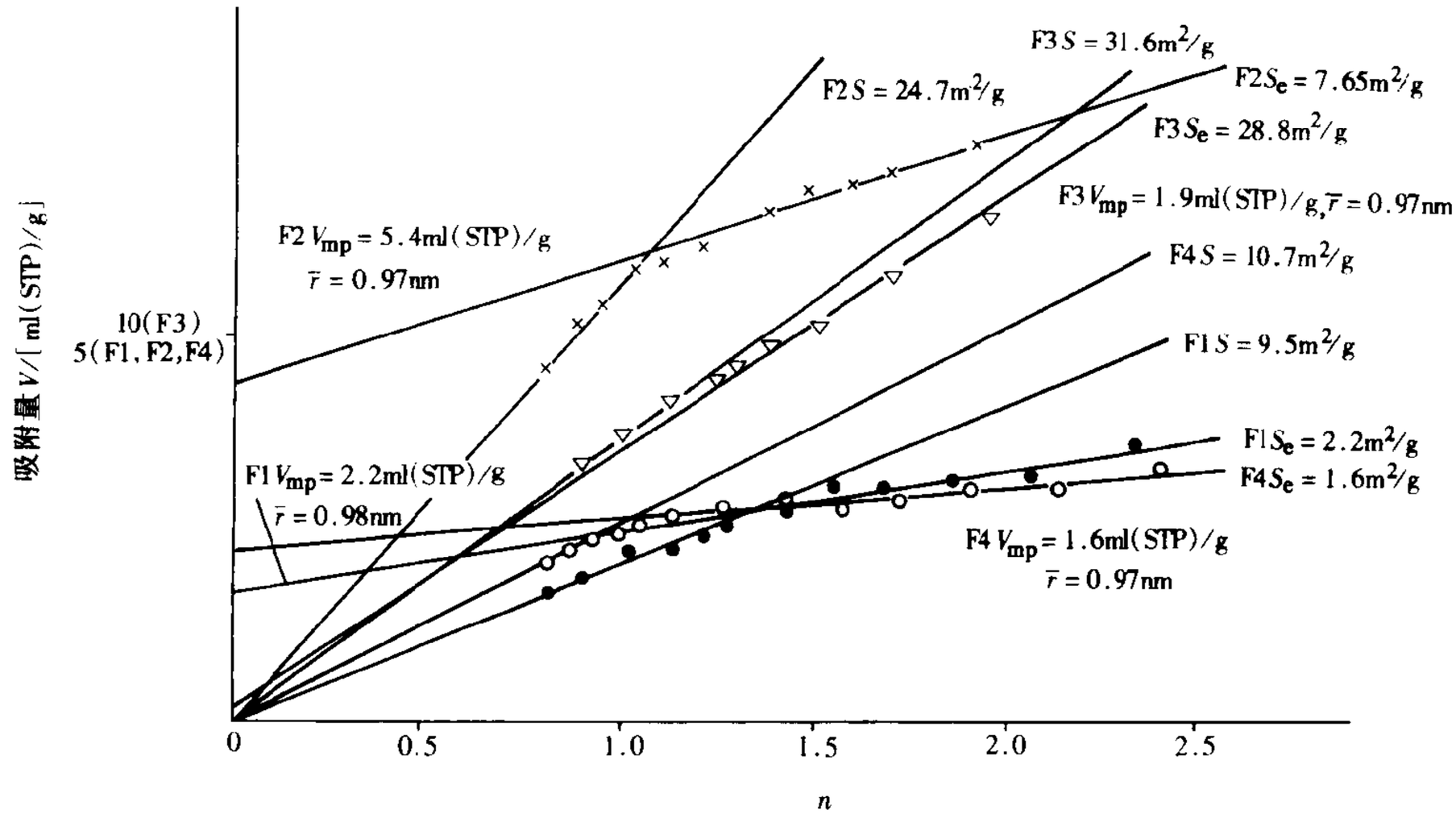


图 3.30　HF 处理的玻璃纤维的 $V-n$ 作图

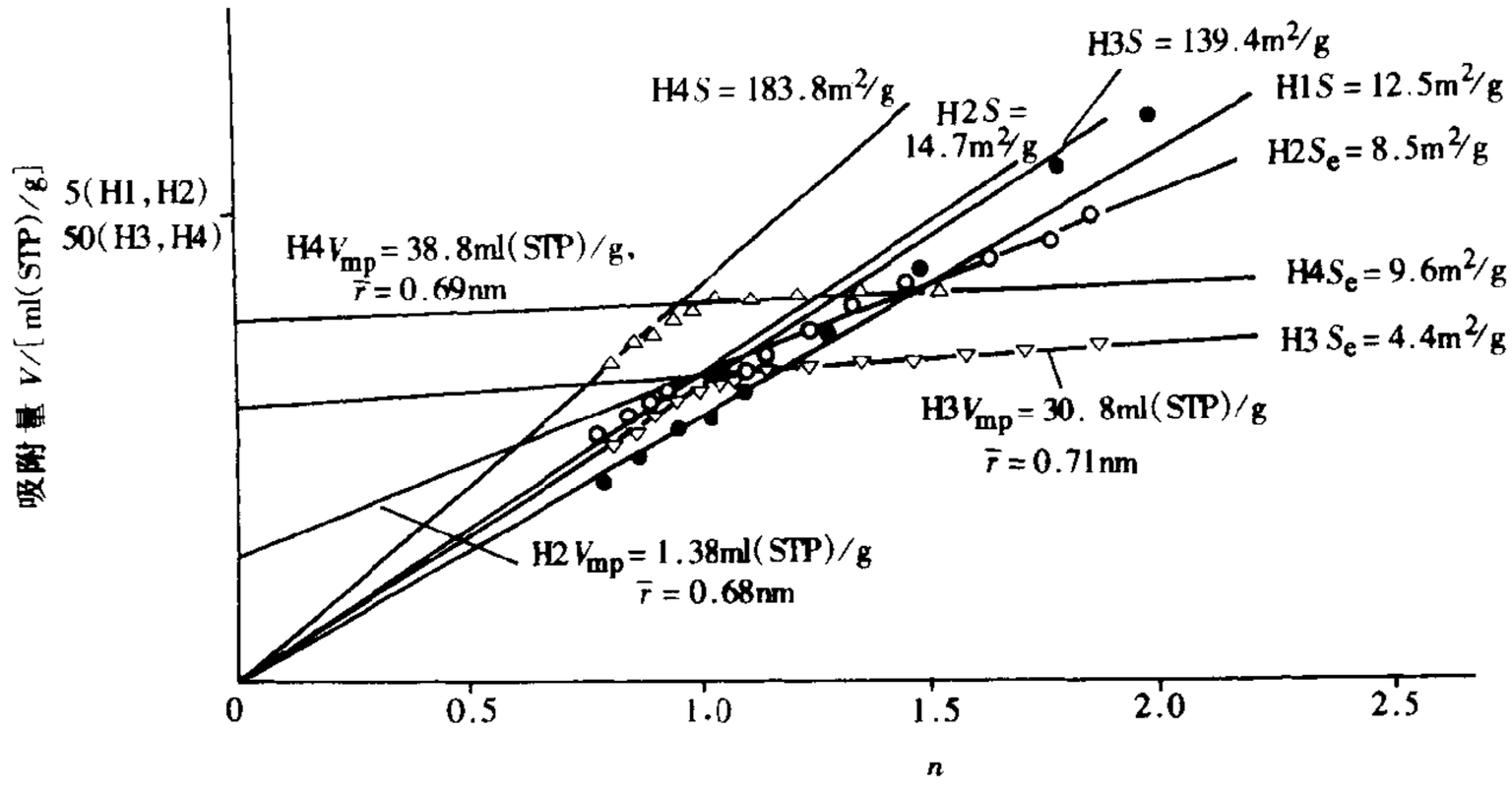


图 3.31　盐酸处理后玻璃纤维的 $V-n$ 作图

3.5.3.3　$V-n$ 用于多孔固体的分类

从 $V-n$ 作图的四个部分可以列出与其相对应的四个部分的相对压力范围。对不同的样品，四个区的相对压力范围是极不相同的，如表 3.16 所示。对完全是微孔的样品，如表中的 DX09－1－1，*DE* 曲线部分消失；对不含微孔的样品，如 Mo－Co/Al_2O_3 和 FAL25－1－2，*BC* 曲线消失，直线 *AB* 和 *CD* 合并为一条直线。对某些样品，如 BCAT、Zr－429 和 BC603，直线 *CD* 不明显出现。这可能暗示，在这附近的相对压力范围内，可能存在同时发生微孔充满和毛细凝聚现象。因此，由表 3.16 的 $V-n$ 作图四个区域的相对压力范围，能清楚地指出样品所属的类别。因而该表的数值可作为区分样品为微孔样品或非微孔样品的准则。

表 3－16　$V-n$ 作图中四个部分的相对压力范围

样品	*AB*	*BC*	*CD*	*DE*
SB	0.05～0.23	0.23～0.55	0.55～0.63	0.63～0.99
DX09－1－1	0.02～0.10	0.10～0.92	0.92～0.99	
BCAT	0.02～0.07	0.07～0.57		0.57～0.99
SL	0.05～0.25	0.25～0.55	0.55～0.63	0.63～0.99
Zr－429	0.03～0.095	0.095～0.36		0.36～0.98
Al－501	0.03～0.15	0.15～0.30	0.30～0.50	0.50～0.98
BC603	0.02～0.11	0.11～0.82		0.82～0.98
SDF	0.02～0.08	0.08～0.47	0.47～0.57	0.57～0.98
C_{22}	0.02～0.04	0.04～0.31	0.31～0.63	0.63～0.98
Mo－Co/Al_2O_3	0.05		0.41	0.41～0.99
FAL25－1－2	0.05		0.43	0.43～0.99

3.5.4　改进的微孔分析法（MMP 法）[44]

前面已讨论了系统化孔结构分析法中两直线 *AB* 和 *CD* 的应用以及用于样品的分类。直线部分的分析不能获得孔分布数据。而 $V-n$ 作图中的两曲线 *BC* 和 *DE* 正好用于孔分布计算。本节首先讨论 *BC* 曲线的应用。

在标准等温线作图中，偏离直线向下弯表示有微孔充满现象发生。而 *BC* 曲线就是偏离直线 *AB* 向下弯的曲线。如果标准等温线采用通用 t 曲线的形式，则 *BC* 段已被 Brunauer 等用于发展微孔分析法（MP 法）。但 MP 法不能用于 $V-n$ 作图，如要应用则需要有单层吸附时的厚度 t_m 的数值；而且 MP 法还要假定吸附层厚度为孔尺寸的大小（即半径）。为克服这些有争议的问题以及便于根据吸附剂、吸附质相互作用强弱来选用正确的标准等温线（这一点对微孔分析特别重要），我们在 MP 法的基础上发展了经过改进的微孔分析法，简称为 MMP 法。所改进的地方在于不需吸附单层厚度 t_m 的数值而用水力半径（即微孔体积与表面积之比）来代替，并去掉吸附层厚度即为孔尺寸的假设而直接使用微孔充满的概念，改用可根据吸附剂、吸附质相互作用强度大小的 c 值来选择的 n 曲线

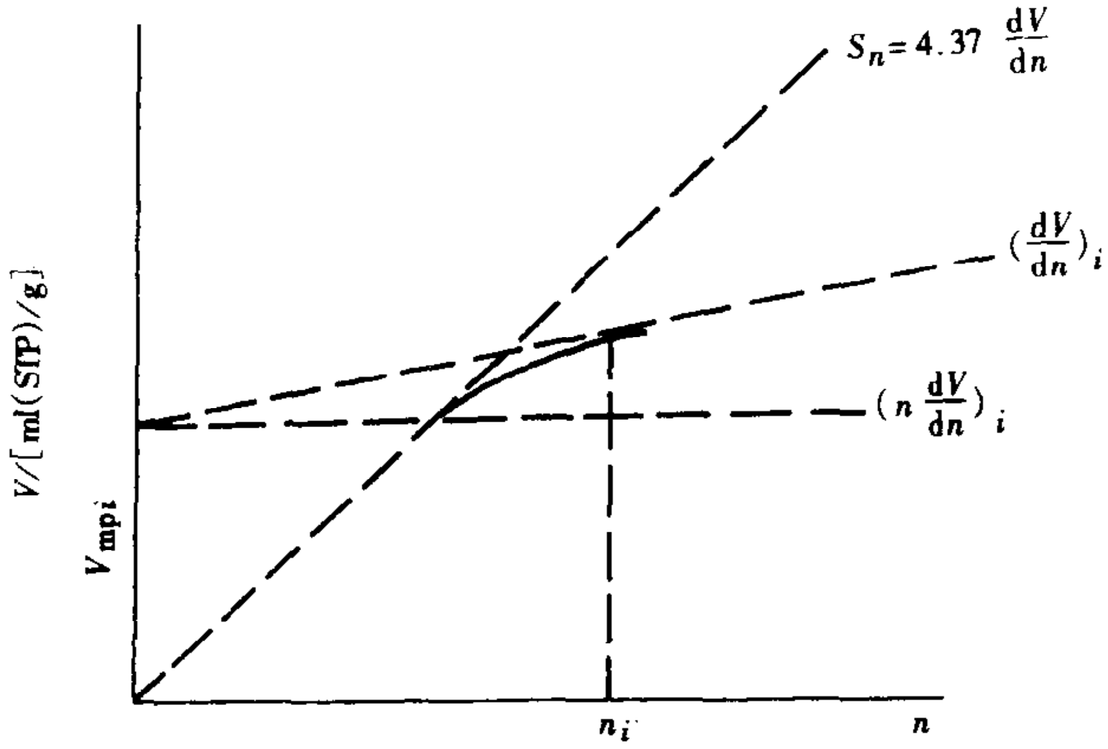


图 3.32　MMP 法公式推导示意图

代替 t 曲线，对 $V-n$ 作图中的 BC 曲线进行分析。

在 MMP 法中把直线 AB 的斜率表征孔表面积的事实推广用于整个 BC 曲线，当然曲线上每点的斜率用该点的切线的斜率代替。像 MP 法一样，把 BC 曲线分成 N 个区间，为推导 MMP 法的计算公式，考虑图 3.32 的情形。

对曲线上的第 i 区间，在两个端点 $i-1$ 和 i 处的切线的斜率为 $(\mathrm{d}V/\mathrm{d}n)_{i-1}$ 和 $(\mathrm{d}V/\mathrm{d}n)_i$，按标准等温线的性质，可计算它们的表面积，对氮吸附质：

$$A_{i-1}=4.37\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_{i-1},\quad A_i=4.37\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_i \tag{3.5.33}$$

该区间的一组孔的表面积为

$$\Delta A_i=A_{i-1}-A_i=4.37\left[\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_{i-1}-\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_i\right] \tag{3.5.34}$$

这两点的切线分别交纵坐标 V 轴于 $V_{\mathrm{mp}i}$ 和 $V_{\mathrm{mp}i-1}$ 处，根据 John 方程的性质，它们分别表示孔径小于该两点处孔的微孔体积：

$$V_{\mathrm{mp}i}=V_i-\left(n\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_i$$

$$V_{\mathrm{mp}i-1}=V_{i-1}-\left(n\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_{i-1} \tag{3.5.35}$$

于是第 i 区间内的微孔体积 ΔV_{mpi} 为

$$\Delta V_{\mathrm{mp}i}=V_{\mathrm{mp}i}-V_{\mathrm{mp}i-1} \tag{3.5.36}$$

写成易于使用的递推公式，$V_{\mathrm{mp}i-1}$ 可写成

$$V_{\mathrm{mp}i}=\sum_{j=1}^{i-1}\Delta V_{\mathrm{mp}j} \tag{3.5.37}$$

于是（3.5.35）变为

$$\Delta V_{\mathrm{mp}i}=V_i-\left(n\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}n}\right)_i-\sum_{j=1}^{i-1}\Delta V_{\mathrm{mp}j} \tag{3.5.38}$$

该 i 区间内的平均微孔尺寸用水力半径表示（因为是微孔充满区），则有

$$r_{\mathrm{mp}hi}=\frac{\Delta V_{\mathrm{mp}i}V_{\mathrm{m}}}{\Delta A_i} \tag{3.5.39}$$

式中，V_{m} 为吸附质在吸附温度下的摩尔体积，则 77K 下的氮吸附方程（3.5.36）写成

$$r_{\mathrm{mp}hi}=\frac{\Delta V_{\mathrm{mpi}}}{\Delta A_i}\times 1.547 \tag{3.5.40}$$

式中，ΔA_i 以 m^2/g 为单位，$\Delta V_{\mathrm{mp}i}$ 以 ml（STP）/g 为单位，$r_{\mathrm{mp}hi}$ 以 nm 为单位。

由上述不难看出，由 $V-n$ 作图中 BC 曲线应用 MMP 法计算试样微孔分布的步骤如下：

（1）按要求把 BC 曲线以横坐标 n 分为 N 个区间；

（2）应用图解微分或数值微分计算各端点的斜率和截距；

（3）应用方程（3.5.38）、（3.5.36）和（3.5.40）计算各区间的微孔体积、表面积和水力半径；

（4）按需要作出体积分布 $\Delta V_{\mathrm{mp}i}-r_{\mathrm{mp}hi}$，或面积分布 $\Delta A_i-r_{\mathrm{mp}hi}$，或它们的微分

分布 $d\Delta V_{mpi}/dr_{mphi}$ 和 $d\Delta A_i/dr_{mphi} - r_{mphi}$ 的孔分布图。

应用 MMP 法由 *BC* 曲线计算微孔分布通常列成表格形式，即使编成计算机程序用计算机计算，输出也多采用表格形式。有代表性的硅胶、ZSM－5 分子筛及活性炭样品的微孔分布计算表格列入表 3.17～表 3.19 中。其体积微分微孔分布曲线如图 3.33～图 3.35 所示。

表 3.17　Davidson 03 硅胶的微孔分布

孔组	S_i/（m^2/g）	ΔS_i/（m^2/g）	ΔV_i/（ml/g）	r_{hi}/nm		$d\Delta V_i/\Delta S_i$/[ml/(g·nm)]
				MMP 法	MP 法	
1	520	272	0.117 7	0.433	0.425	2.354
2	360	160	0.073 74	0.461	0.475	2.633
3	280	80	0.040 97	0.512	0.525	0.803
4	200	80	0.044 8	0.560	0.575	0.933
5	140	60	0.036 48	0.608	0.625	0.76
6	80	60	0.036 95	0.662	0.675	0.684
7	20	60	0.042 9	0.715	0.725	0.809
8	10	10	0.008	0.80	0.775	0.094 1

表 3.18　ZSM－5 的微孔分布

孔组	V_i/[ml (STP)]	S_i/(m^2/g)	ΔS_i/(m^2/g)	ΔV_i/[ml (STP) /g]	r_{hi}/nm	$d\Delta V_i/\Delta S_i$[ml/ (g·nm)]
1	105.5	244.5	232.2	49.88	0.333 9	11.57
2	111.8	174.8	69.67	16.86	0.376 4	0.617
3	114.9	105.3	69.48	18.68	0.416 2	0.695
4	119.2	65.46	39.89	11.41	0.444 7	0.67
5	120.8	55.17	10.29	3.675	0.555 1	0.051
6	122.0	33.37	2.079	8.393	0.598 7	0.3

表 3.19　DX09－1－1 活性炭的微孔分布

孔组	V_i/[ml (STP)]	S_i/(m^2/g)	ΔS_i/(m^2/g)	ΔV_i/[ml (STP) /g]	r_{hi}/nm	$d\Delta V_i/\Delta S_i$[ml/ (g·nm)]
1	433.0	1 770	114.2	25.86	0.352 0	0.745
2	475.1	1 626	144.1	35.81	0.386 2	1.63
3	510.5	1 183	422.3	120.2	0.422 6	5.12
4	562.3	634.0	549.7	165.8	0.468 9	5.82
5	574.9	317.2	316.8	110.2	0.541 0	3.28

续表

孔组	V_i/ [ml (STP)]	S_i/ (m^2/g)	ΔS_i/ (m^2/g)	ΔV_i/ [ml (STP) /g]	r_{hi}/nm	$d\Delta V_i/\Delta S_i$ [ml/ (g·nm)]
6	584.4	176.3	140.8	53.72	0.593 0	1.606
7	590.1	98.46	77.9	33.67	0.672 2	0.661
8	593.1	48.78	49.67	23.19	0.726 1	0.67
9	594.6	27.97	20.81	10.80	0.807 5	0.21
10	597.4	20.17	7.796	4.845	0.966 4	0.05
11	598.0	3.257	16.91	11.21	1.030	0.22
12	598.2	1.519	1.738	1.434	1.283	0.27

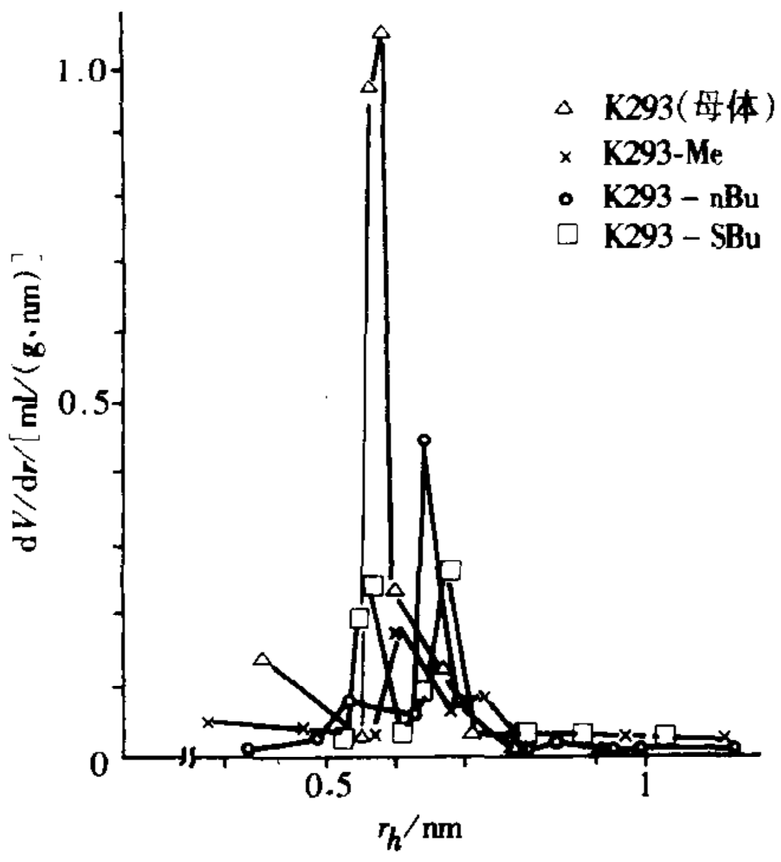


图 3.33 K293 及醇处理硅胶 S 样品的微孔分布

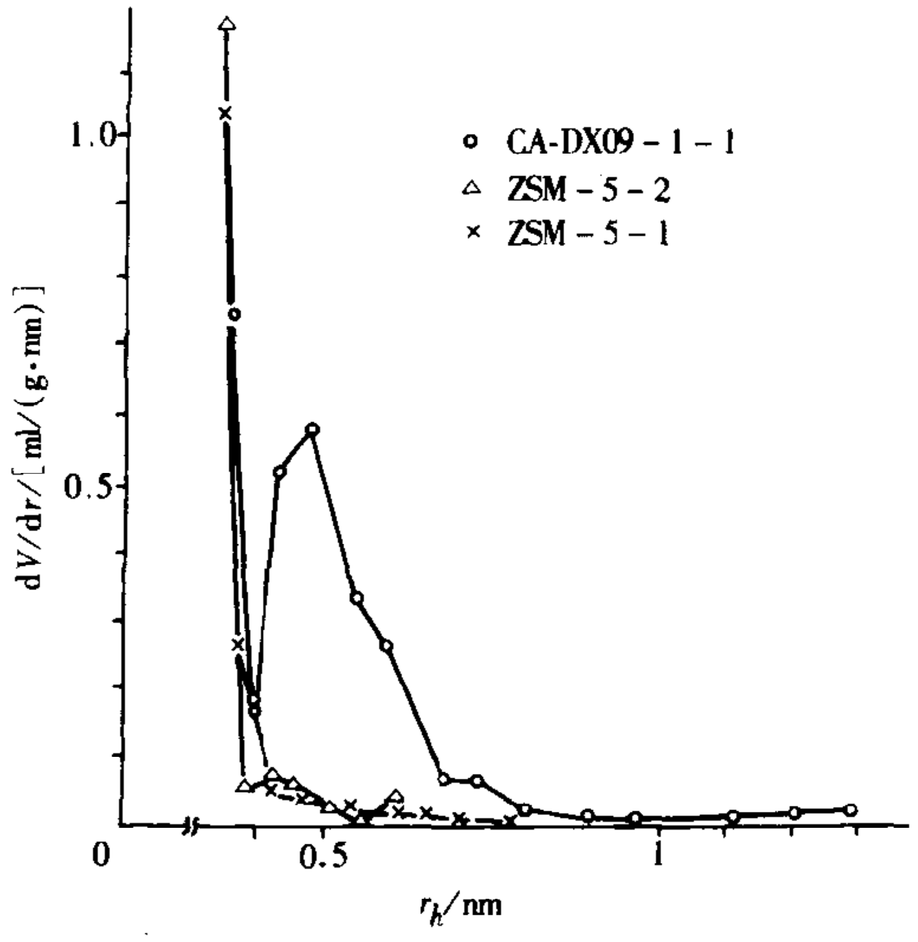


图 3.34 活性炭和 ZSM－5 分子筛的微孔分布

MMP 法有如下特点：①MMP 法不仅延伸了用于获得表面积的 $V-t$ 作图法，且延伸了 John 方程到 *BC* 曲线区用于获得微孔体积，因此 MMP 法的经验性更强。②MMP 法用水力半径表征孔大小，避免了使用吸附层厚度作孔尺寸大小和吸附单层厚度值的假设，因此理论上更为严密。但 MP 法与 MMP 法结果的比较（如图 3.35 所示）说明，MP 法所作的假设基本上是可靠的。③MMP 法可使用任何一种形式的标准等温线，且能依据 c 值大小来选用正确的标准等温线。④MMP 法构成了基于标准等温线的系统化孔结构分析方法中的不可缺少的一环。

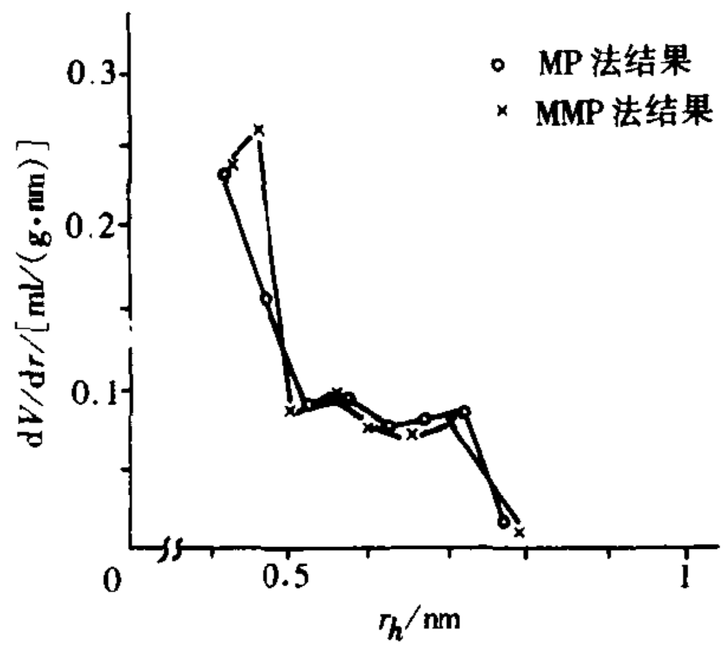


图 3.35 Davidson 03 硅胶的微孔分布

3.5.5 *DE* 曲线的应用——非微孔分布计算

在系统化孔结构分析法的 $V-n$ 作图的四个区域中，两条直线 *AB* 和 *CD* 以及曲线 *BC* 用于分析孔结构的方法已在前面作了详细讨论，现只留下另一曲线 *DE*。这是偏离直线 *CD* 往上弯曲，根据标准等温线表征多层吸附的性质，这部分吸附量的增加是由于在孔中发生了毛细凝集现象所致。因此该 *DE* 曲线能应用于计算试样中的非微孔分布。我们发展了应用 *DE* 曲线计算非微孔分布的两个不同方法：利用实测等温线和标准等温线之差计算孔分布的新的简捷方法[45]和完全无模型孔分布计算法[46]。

3.5.5.1 新的简捷孔分布计算法[45]

孔中的吸附量由两部分构成：多层吸附部分和毛细凝聚部分。本节介绍的新的简捷孔分布计算法中，多层吸附部分用标准等温线表示，而毛细凝聚部分由实测等温线与标准等温线之差来获得，进而用 Kelvin 方程来计算 Kelvin 孔半径，从而形成新的简捷的孔分布计算法。

为推导新方法计算孔分布的递推公式，我们考虑如图 3.36 的情形。其中通过原点的直线为标准等温线在 $V-n$ 作图上的表示，而向上弯曲的曲线即为表示有毛细凝聚现象发生的实测等温线在 $V-n$ 作图上的曲线 *DE* 部分。从直线与曲线开始分离的那一点的 n 值开始，把横坐标 n 分成 N 个等间隔区间。考虑第 i 个区间的两个端点 $i-1$ 和 i，其 n 值为 n_{i-1} 和 n_i，相应的相对压力为 x_{i-1} 和 x_i，应用 Kelvin 方程计算它们的 Kelvin 半径 r_{ki-1} 和 r_{ki}，并取其平均值作为该区间内的 Kelvin 半径：

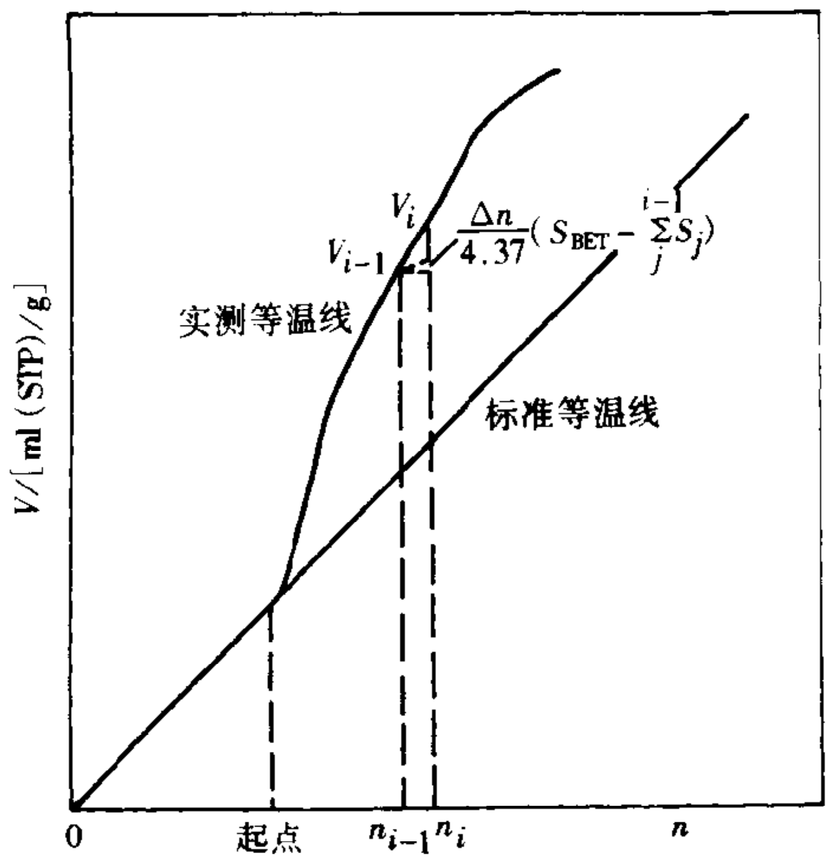


图 3.36 实测等温线和标准等温线的 $V-n$ 作图

$$\bar{r}_{ki}=\frac{r_{ki-1}+r_{ki}}{2}=\frac{f\gamma V_m\cos\theta}{RT}\left(\frac{1}{\ln x_{i-1}}+\frac{1}{\ln x_i}\right) \tag{3.5.41}$$

对于氮吸附质，77K 时表面张力 γ 为 8.85×10^{-7}J/cm^2，摩尔体积 V_m 为 34.5cm^3/mol，摩尔气体常数 R 为 8.314J/（mol·K）。f 为孔的形状因子，对平板孔 $f=1$，圆柱孔 $f=2$，球形孔 $f=3$。该两端处的吸附膜厚度为 t_{i-1} 和 t_i，平均膜厚为（对于氮）

$$\bar{t}=\frac{t_{i-1}+t_i}{2}=\frac{0.354}{2}(n_{i-1}+n_i) \tag{3.5.42}$$

于是该 i 区间内的孔半径 r_i 为

$$r_i=\bar{r}_{ki}+\bar{t}_i \tag{3.5.43}$$

该 i 区间内发生毛细凝聚的吸附体积可从实测等温线和标准等温线之差计算。如图 3.36 所示，该区间实测吸附量为 V_i-V_{i-1}，而多层吸附量为

$$(A_{\mathrm{BET}}-\sum_{j=1}^{i-1}A_j)\cdot\frac{n_i-n_{i-1}}{4.37} \tag{3.5.44}$$

A_{BET}为样品总的 BET 表面积，如该样品有微孔，则该 A_{BET}为 A_{e}，即非微孔表面积，而 ΣA_j 为在该区间前已被毛细凝聚所填满的孔的表面积，于是该 i 区域内的孔被毛细凝聚产生的吸附体积 ΔV_i 为

$$\Delta V_i=V_i-V_{i-1}-(A_{\mathrm{BET}}-\sum_{j=1}^{i-1}A_j)\cdot\frac{n_i-n_{i-1}}{4.37} \tag{3.5.45}$$

式中，V_i 为吸附的体积［ml（STP）/g］。

真正孔体积与毛细凝聚体积相差一校正因子 Q_i，即该 i 区域的孔体积

$$\Delta V_i=Q_i\frac{\Delta V_i}{V_{\mathrm{m}}} \tag{3.5.46}$$

$$Q_i=\left(\frac{r_i}{r_i-t_i}\right)^f \tag{3.5.47}$$

式中，V_{m} 为吸附质在吸附温度下的摩尔体积，对于氮，有

$$\Delta V_i=0.001\ 547Q_i[\ V_i-V_{i-1}-(A_{\mathrm{BET}}-\sum_{j=1}^{i-1}A_j)\ ]\cdot\frac{n_i-n_{i-1}}{4.37} \tag{3.5.48}$$

从孔体积 ΔV_i 和孔半径 r_i 可计算该 i 区域中孔的表面积：

$$A_i=\frac{\Delta V_i}{r_i}\times 1.547f \tag{3.5.49}$$

对于平板和圆柱孔，$f=2$；对于球孔，$f=3$。

而微分孔体积分布为

$$\frac{\mathrm{d}\Delta V_i}{\mathrm{d}r_i}=\frac{\Delta V}{r'_i-r'_{i-1}} \tag{3.5.50}$$

式中，r_i 和 r_{i-1}为两个端点的孔半径。

$$r'_i=r_{ki}+0.354n_i$$

$$r'_{i-1}=r_{ki-1}+0.354n_{i-1} \tag{3.5.51}$$

方程（3.5.41）～（3.5.51），是新孔分布计算法的计算公式。计算步骤如下：①分 DE 曲线的 n 坐标为 N 个等间隔区间；②应用 Kelvin 方程计算每个点的 r_{ki}和 t_i，得每间隔的孔半径 r_i；③应用方程（3.5.47），并用 A_{e} 代表 A_{BET}计算每间隔的孔体积 ΔV_i；④应用方程（3.5.50）计算每间隔孔的表面积 A_i；⑤由方程（3.5.51）得微分孔体积分布。计算结果通常列成表格形式，如表 3.20 所示。表中前四项相对压力 p/p_0、t_i、r_i、Q_i（如孔形状选定）可预先计算好，而 $A_{\mathrm{BET}}-\Sigma A_j$ 可依次相减，无须作加和计算，因此计算量极小。为进行比较，我们再列出 BJH 法的方程和简化法的方程：

$$\Delta V_i=Q_i[\Delta v_i-(\bar{t}_{i-1}-\bar{t}_i)\sum_{j=1}^{i-1}c_iA_i]$$

$$\Delta V_i=Q_{ii}\left(W_i-\sum_{j=1}^{i-1}\frac{\Delta v_i}{Q_{ij}}\right)$$

表 5.20　孔分布计算列表示例

样品　$S_{BET}=914m^2/g$　$S_t=920m^2/g$　$V_{exp}=2.02ml/g$								
p/p_0	t_i/nm	r_i/nm	Q_i	V_i	ΔV_i/(ml/g)	S_i/(m^2/g)	$S_{BET}-\Sigma S_j$/(m^2/g)	$\Delta V_i/dr_i$/[ml/(g·nm)]
0.36	0.496	1.358	2.402	333			914	
0.43	0.525	1.556	2.208	357	0.016 79	32.2	881.8	0.075 0
0.49	0.561	1.794	2.056	380	0.013 70	22.8	859.0	0.054 4
……	……	……	……	……				
……	……	……	……	……				

它们虽然与方程（3.5.47）一样只有一个累加项，但在累加号内各项因系数 c_i、Q_{ij}不一样，每次都得重新累加，而且前面的系数 Δt_i 每次都得计算，因此计算工作量比方程（3.5.47）大得多。事实上它无须作累加，每次减一个 A_{i-1}就可以了。我们的计算经验表明，如果用简单的计算器，用 BJH 法计算一孔分布要 8h，而用新方法计算仅需 1～2h，因此它是一个快捷简单的孔分布计算法。

为了验证新方法的可靠性，我们不仅使用自己测的样品，也采用文献中已用其他方法计算过孔分布的样品。孔分布图比较如图 3.37 所示，以 Brunauer 的两个判别孔分布计算方法好坏的指标 $\Sigma A_i/A_{BET}$和 $\Sigma\Delta V_i/V_{test}$为标准的比较列入表 3.21 中。从表和图的比较结果说明，新方法的准确性稍逊于 BdB 法，但与 BJH 法比较不相上下，甚至还稍优于它，因为两个指标的比值均在 0.9～1.1 之间，准确性令人满意。

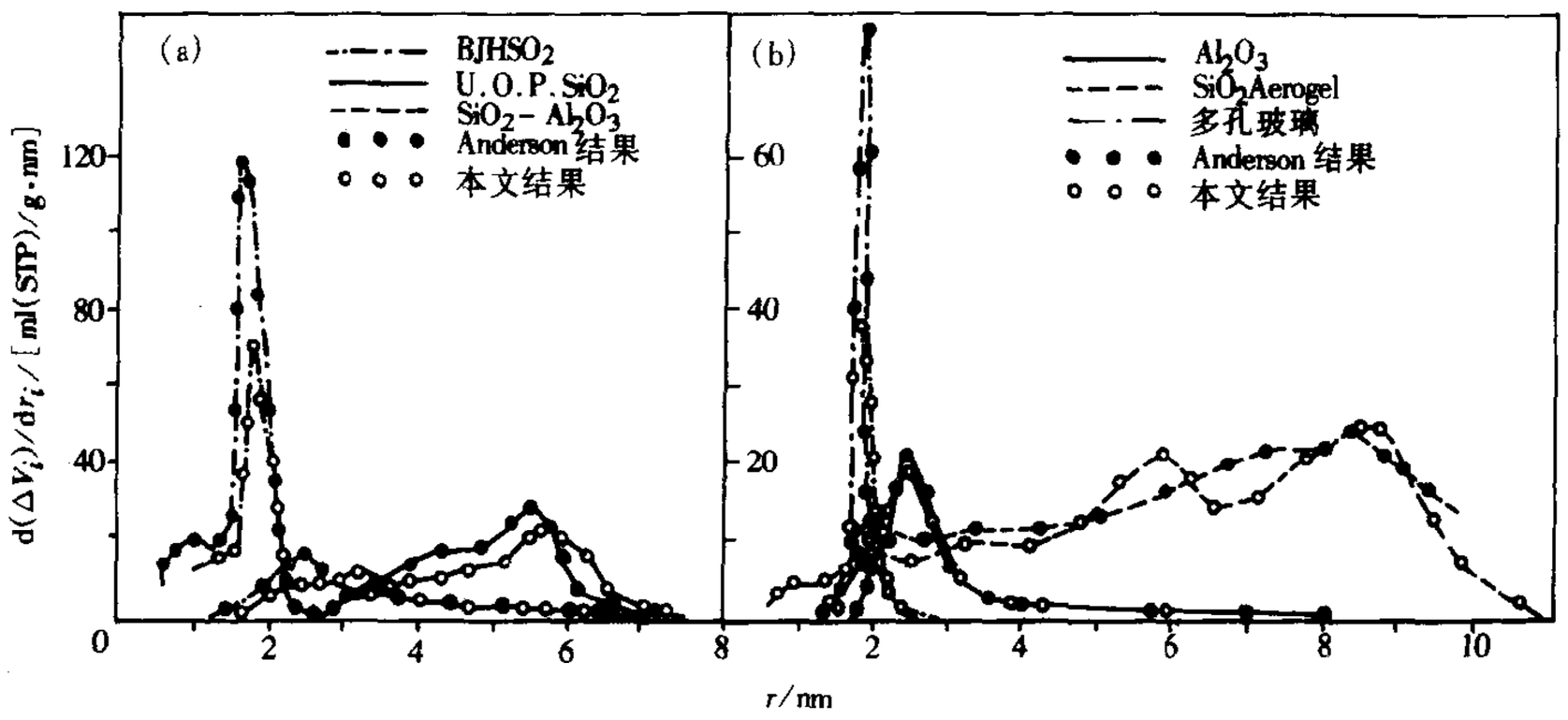


图 3.37　孔分布结果的比较（Anderson 的 6 个样品）

表 3.21　新方法与其他方法计算结果的比较

UOP SiO_2	0.92	S_{BET}/(m^2/g)	$\Sigma\Delta V_i/V_{exp}$			$\Sigma\Delta S_i/S_{BET}$		
			BJH 法	文献值	新方法	BJH 法	文献值	新方法
H－151	0.393	353	1.08p		1.00p	0.99p	1.05c	1.07p
		236	1.18c		1.00c	1.08c	1.08c	1.22c
Si－Al	0.443	288	1.14p		0.97p	0.97p	1.04c	0.98p
BJHSiO_2	0.661	858	0.96c		0.80c	0.74c	0.94c	1.00c
A－SiO_2	2.02	914	0.97c		0.96b	0.76c	0.90c	1.05b
P－7	0.211	255	0.93c		0.90b	0.75c	0.97c	1.19b
A120	1.982	609	0.96pc	0.99p	0.98p *	0.93p	1.15p	0.96p *
A450	2.042	414	1.08p	1.05p	1.05p *	1.09p	1.42p	1.32p *
A760	1.547	280	0.97p *	1.07p	1.02p *	0.94p	1.33p	1.00p *
Mo－Co	0.209	108	1.12c *		0.99p *	1.00p *		0.99p *
F－31－4	0.131	76	1.18c *		1.01c *	1.26c *		1.15c *
F－25－12	0.138	88.3	1.15p *		1.00p *	0.96p *		0.99p *
F－24－4	0.111	84	1.25c *		1.02c *	1.30c *		1.15c *
B－Al_2O_3	0.507	253	1.30c *		1.33p *	1.24p *		1.54p *

注：p：平板孔模型；c：圆柱孔模型；b：球形孔模型；*：用吸附等温线计算的结果。

利用实测等温线和标准等温线之差进行孔分布计算的新的简捷方法，除具有同时考虑毛细凝聚和多层吸附、可用于任何孔模型和增量 Δn 的大小与间隔数目可任意选择等优点外，还有若干新的特点：①计算增量不取用通常的孔半径而取吸附层数 n，并引入样品比表面积，使计算简单而快速。②与一般孔分布计算从高相对压力开始向低相对压力的程序相反，新方法从低相对压力向高相对压力计算，计算起点取 $V-n$ 作图发生向上偏离的那一点即毛细凝聚开始发生的那一点。只要标准等温线选择正确，从低相对压力开始计算有利于计算精度的提高。③由于多孔物质的表面积主要由低相对压力的细孔形成的，因此新方法对孔模型的选择敏感，一旦孔模型选择不当会造成累积表面积很快超出或远小于 BET 或非微孔表面积，有利于较快改换孔模型。④本法扩大了标准等温线的应用，使之能用于中孔分布的计算。当然新方法也有与他方法一样的缺点，作者对本方法与其他方法间产生差别的原因也作了讨论。

3.5.5.2　完全无模型孔分布计算法[46]

利用 $V-n$ 作图中 DE 曲线部分进行非微孔孔大小分布计算的另一个方法是所谓的

完全无模型孔分布计算法。该方法的思路与前面所述的新的简捷方法相同，也是利用实测等温线与标准等温线之差来计算孔核中因毛细凝聚所产生的附加吸附量即孔核中吸附量的。但与简捷方法所不同的是不用 Kelvin 方程来计算孔核半径，而是用更一般的 Kiselev 方程来计算孔核的表面积。

$$\Delta V_i = v_{i-1} - v_i - (A_{\mathrm{BET}} - \sum_{j=1}^{i-1} A_j) \cdot \frac{n_i - n_{i-1}}{4.37} \tag{3.5.52}$$

$$A_i = \int_{a_{i-1}}^{a_i} \frac{RT\ln x}{r} \mathrm{d}a \tag{3.5.53}$$

式中，a 是被吸附的吸附质的摩尔数。如果以 ml（STP）/g 表示吸附量，则上式可写成

$$A_i = \int_{v_{i-1}}^{v_i - (A_{\mathrm{BET}} - \sum_{j=1}^{i-1} A_j) \cdot \frac{n_i - n_{i-1}}{4.37}} \frac{RT\ln x}{22\,400\gamma} dV \tag{3.5.54}$$

然后引用水力半径表示孔核尺寸的概念，从吸附体积和表面积计算孔核水力半径 r_{ci}：

$$r_{ci} = \frac{\Delta V_i}{A_i} \times 1.547 \tag{3.5.55}$$

利用方程（3.5.45）和（3.5.53）～（3.5.55）可计算样品的孔核分布曲线，这是完全无须假设孔模型的，为与 Brunauer 的无模型方法相区别，称为完全无模型孔分布计算法。如果考虑到标准等温线的经验性质和统计平均性质以及它表征的是多层吸附的特征，则无模型的孔分布数据可按如下方程计算：

$$\Delta V_{pi} = \Delta v_i \times 0.001\ 547 + 3.54 A_i n_i \times 10^{-4} \tag{3.5.56}$$

$$r_{pi} = r_{ci} + 3.54 n_i \tag{3.5.57}$$

$$A_{pi} = \frac{\Delta V_i}{r_i} = A_i \tag{3.5.58}$$

方程（3.5.56）～（3.5.58）相当于 Brunauer 的“校正模型”方法，而这里只利用了标准等温线所具有的统计性质，无须作孔模型假设，而 Brunauer 是作了孔模型假设后才得到同样的结果。

利用孔核的体积 V_c、表面积 A_c 和水力半径 r_c，可用下述公式转换成有孔模型时的孔的体积 V_p、表面积 A_p 和半径 r_p：

$$V_p = \left(\frac{fr_c + 0.354n}{fr_c}\right)^f \cdot V_c \tag{3.5.59}$$

$$A_p = \left(\frac{fr_c + 0.354n}{fr_c}\right)^f \cdot A_c \tag{3.5.60}$$

$$r_p = fr_c + 0.354n \tag{3.5.61}$$

式中，f 为形状因子，平板孔 $f=1$，圆柱孔 $f=2$，球孔 $f=3$。

因此从完全无模型方法得到的孔分布数据能方便地应用方程（3.5.59）～（3.5.61）获得有孔模型时的孔分布数据。

我们用完全无模型方法分析了若干样品的孔分布数据，获得的结果是满意的，如表3.22所示，$\Sigma A_i/A_{BET}$和$\Sigma V_i/V_{exp}$值绝大多数在0.9～1.1之间。

表3.22　完全无模型方法与文献结果的比较

样品	完全孔分布方法				文献结果	
	核分布		孔分布		$\Sigma\Delta V/V_{exp}$	$\Sigma\Delta S/S_{BET}$
	$\Sigma\Delta V/V_{exp}$	$\Sigma\Delta S/S_{BET}$	$\Sigma\Delta V/V_{exp}$	$\Sigma\Delta S/S_{BET}$		
A－750	0.70	0.99	0.99	0.99	1.07	1.33
A－450	0.68	1.04	1.04	1.04	1.06	1.42
A－120	0.65	1.16	0.94	0.95	0.99	1.15
D－59	0.75	1.12	1.03	1.16	1.03	1.02
D－81	0.65	1.12	1.03	1.12	0.94	0.87
H－151	0.52	0.84	0.89	0.84		1.08*
MoCo/Al	0.66	1.01	1.00	1.01	0.99	0.99
纤31－4	0.52	0.83	0.85	0.83	0.99	0.99
纤24－4	0.61	1.27	0.96	1.27	1.02	1.15
UOPSiO$_2$	0.52	1.09	0.93	1.09		1.05*

* Anderson是在$\Sigma\Delta V/V=1$的条件下获得该数值的。

完全无模型孔分布计算法也具有前面新的简捷孔分布计算法的特点，如从低相对压力向高相对压力计算，以$V-n$图中的向上偏离的一点作为计算的起点等。本方法保持了Brunauer无模型方法的优点，同时克服了它的一些不足之处。但$V-n$作图碰到*CD*直线消失的情况时，本方法与前述的简捷方法一样，计算所得的结果偏差较大。这是因为对这类样品，可能同时存在毛细凝聚和微孔充满相对压力区的情况，因而两者之和抵消了向上偏离的程度，导致误差增大。

3.5.6　系统化的孔结构分析方法及其可靠性

在3.5.3～3.5.5中已详细地介绍了利用标准等温线性质所发展的系统化的孔结构分析方法。归纳起来，这个基于标准等温线的系统化孔结构方法由如下步骤组成：

（1）应用修正三参数BET方程即Pickett方程关联试验样品的等温线（一般的相对压力范围取0.01到0.6）以获得用于选择正确标准等温线的c常数值和用于计算总表面积值A_{3BET}的单层吸附容量V_m；

（2）用c值选择合适标准等温线，作出如图3.17那样的试验样品的$V-n$图；

（3）应用方程（3.5.27）从$V-n$图中的直线*AB*部分计算试样总表面积A_n；

（4）应用5.4节中介绍的MMP法从$V-n$图中的*BC*曲线计算试样的微孔分布；

（5）应用John方程（3.5.28）分析$V-n$图中*CD*直线部分计算，试样的总微孔体积和非微孔表面积；

（6）应用3.5.5中介绍的任何一个方法从$V-n$图中的*DE*曲线计算试样的非微孔

分布；

（7）把前面的结果合在一起给出试样的完全孔分布分析和孔结构参数。

用这一系统化孔结构分析方法已成功地分析了许多样品的完全孔结构。这样获得的某些样品的主要孔结构参数列入表 3.23，而若干样品的完全孔分布如图 3.38～图 3.39 所示。这些结果表明，这个基于标准等温线的孔结构分析方法（它体现于一张 $V-n$ 作图上，这四个部分使孔结构分析方法被系统化了）不但能够提供试样的完整的孔结构数据，而且解决了微孔分布与非微孔分布间的孔径衔接问题。当无须孔分布数据时，只要分析 $V-n$ 作图上的两条直线 AB 和 CD 就能获得试样的主要孔结构参数。

表 3.23　若干样品的完全孔结构分析结果（列出主要孔结构参数）

样品	S_n/(m^2/g)	S_{mpi}/(m^2/g)	V_{mpi}/(ml/g)	R_{mpi}/(nm)	V_{wpi}/(ml/g)	S_{wpi}/(m^2/g)	S_n/S_{3BET}	V_c/V_{exp}
SB	396	348	0.151	0.434	0.642	39.5	0.98	1.01
SL	658	450	0.214	0.476	0.427	127	0.88	0.98
Zr－429	212.5	313.1	0.048	0.361	0.144 5	43.6	0.82	0.75
AL－501	175.9	141.1	0.056	0.400	0.184	38.0	1.01	0.88
SDF	228.6	216	0.083	0.384	0.066	5.95	0.97	0.96
DX09－1－1	1 884	1 882.5	0.928	0.493			1.00	1.00
BCAT	519	473	0.197	0.417	0.156	17.1	0.94	0.98
C_{22}	1 700	1 573	0.676	0.430	0.506	243	1.07	0.99
Mo－Co－Al	108				0.198	106	0.99	0.99
FAL25－1－2	84				0.137	83.2	0.99	1.00
BC603	1 257	1 214	0.475	0.391	0.081 4	10.3	0.97	0.99

这些都足以说明，本节发展的基于标准等温线的孔结构分析方法，不仅极大地扩展了标准等温线在孔结构分析中的应用范围，而且成为一个完整、严格而系统的孔结构分析方法。除了这些特点之外，还应该指出，该系统化孔结构分析法是以标准等温线性质为依据的，前面已再三强调过标准等温线的性质和特征，即它的经验性质、统计性质和表征多层吸附即与 BET 理论密切相关的特点，因此系统化方法同样具有经验性质、统计性质，并且是与 BET 理论密切相关的。也可以说基于标准等温线的系统化孔结构分析方法是基于 BET 多层吸附理论的系统化孔结构分析方法，它进一步丰富了 BET 理论。正如 Brunauer 所说，BET 多层吸附理论的实际应用范围已远远超出理论假设所允许的应用范围，这些实际应用的结果证明了它的可应用性。

最后应该指出若干说明或支持系统化孔结构分析方法可靠性的实验证据或事实。首先，前几节的结果说明，用系统化方法获得的孔结构分析结果与用其他被公认方法获得的结果一样好，如 Brunauer 的两个指标 $\Sigma A_i/A_{BET}$ 和 $\Sigma\Delta V_i/V_{test}$ 都接近于 1，孔分布结果也基本一致。其次，由已知孔结构的分子筛样品的吸附等温线，应用系统化方法进行分析，获得的平均微孔尺寸与物理方法给出的结构尺寸极为一致，如对 ZSM－5 分子筛，物理方法给出的孔道尺寸及孔道相交空腔尺寸在0.55～0.92nm 之间，而本章的经方法分析所得平均微孔尺寸在0.62～0.78nm 之间，两者极为一致；Y 分子筛的结构数

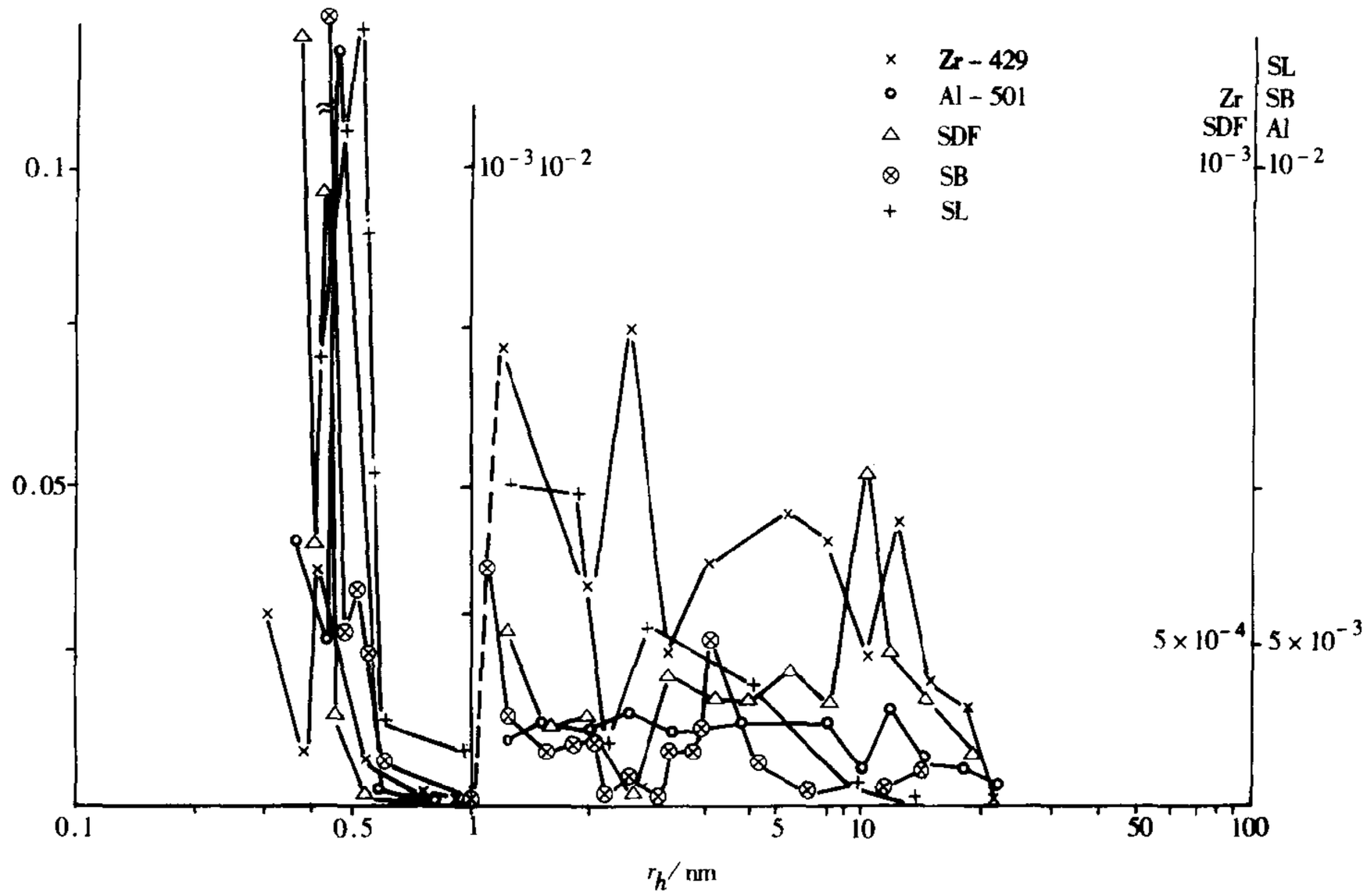


图 3.38　样品 I 的完全孔分布

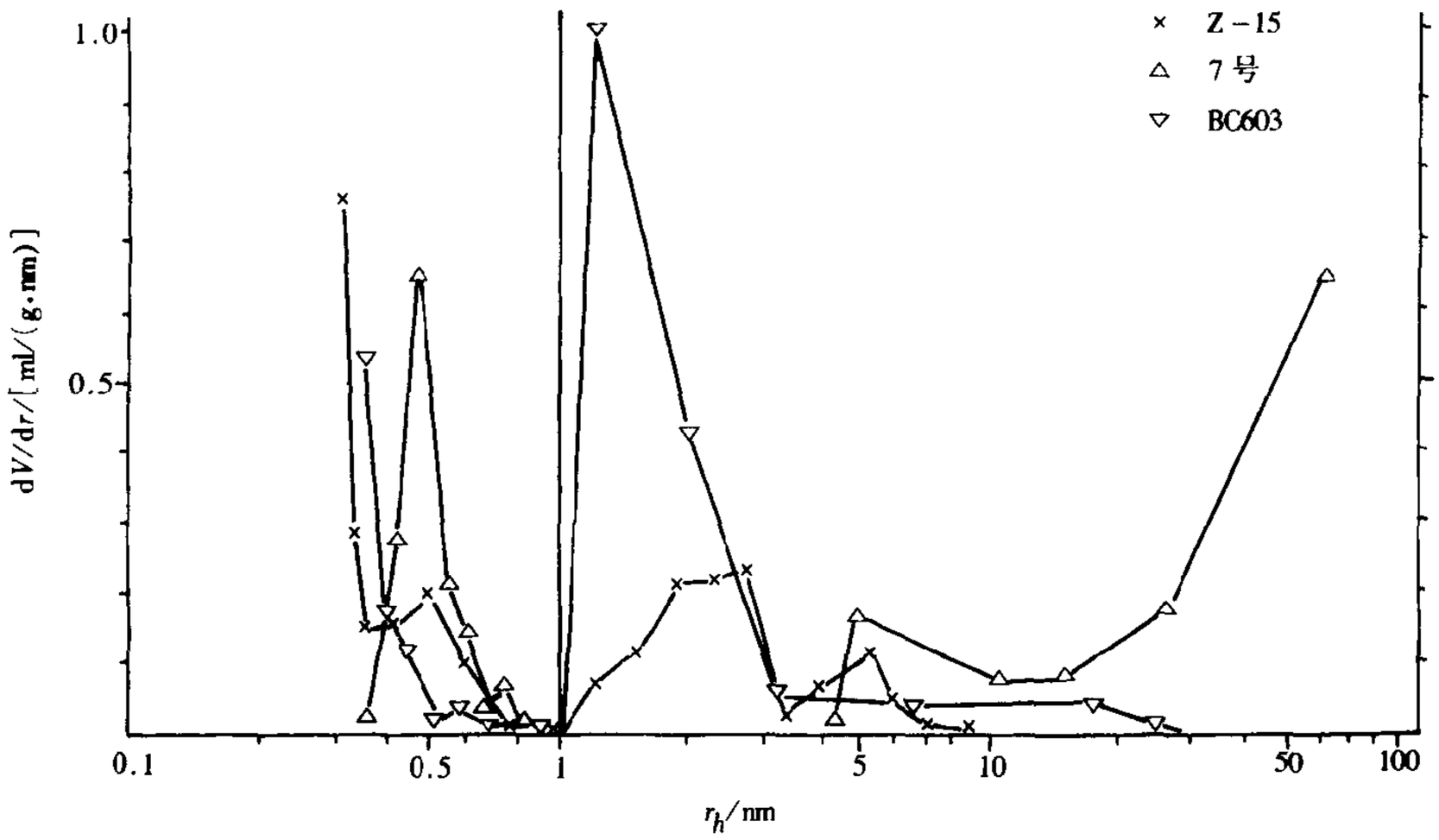


图 3.39　样品 II 的完全孔分布

据为0.72～0.88nm，而测得的平均微孔尺寸为 0.75～0.83nm，两者也非常一致。这是支持系统化孔结构分析方法的最强有力的证据。另外，如微孔分布与非微孔分布间的良好衔接以及对微孔样品微孔分布的标尺要比中孔分布大 1～3 个数量级，也反映了系统化方法能说明是微孔物质的事实。用 $V-n$ 作图四个部分的相对压力范围能确切区分样品是微孔物质或非微孔物质的事实，从另一个方面说明基于标准等温线的系统化孔结构分析方法的可靠性。

3.6 密度函数法

在前面讨论过的用于获得多孔固体的孔结构的所有方法，都是通过对物理吸附等温线的处理来获得需要的信息的。每一种理论和方法，都只能应用于特殊类型的吸附等温线，更为特别的是，限制于特定的压力范围。传统的吸附理论，都是用包含少量参数的等温线方程来描述实测等温线的，例如 BET 理论中的单层吸附容量 V_m 和气体－表面相互作用强度 c 值。在某些处理中，还含有考虑吸附分子彼此相互作用和吸附剂孔隙率影响的参数。人们早已熟知这些缺点，且是属于所作的不完全可靠的假设。

如果不使用传统的动力学或现象逻辑处理，是否有其他更好、更理想的理论来关联吸附等温线和固体的孔性质，包括流－固和流－流相互作用能量参数、孔大小、孔形状和温度呢？有的，基于分子水平统计热力学理论发展的密度函数理论就是这样的方法。

3.6.1 密度函数理论

为了构造这样的理论，做一个如下的假想实验是有帮助的：把一个含有单一宽度裂缝孔的固体样品放于已抽空的空间中。样品保持在固定的温度，把纯氩气一次一次加到样品空间中，开始时压力从它的初始值快速下跌并逐渐接近一稳定读数即平衡压力。吸附气体的量相当于被固体表面从主体气相移去的气体的量。在这样的条件下，随机进入孔空间的氩原子受固体表面的影响。这一影响是由于有一吸引力（色散力或范德华力），这一力使氩原子在平均意义上接近表面时要耗费较多时间。作为结果，平衡时靠近表面的空间中氩原子的平均密度要高于较远的空间。

如果靠近表面的气体原子的平衡分布能够表示为系统压力和系统组分分子性质的函数，则就能够为系统的吸附等温线构造出一个模型。现代物理化学有若干方法能计算这类分布。所有这些方法，都是以基本热力学定律为依据的。热力学定律告诉我们，一系统平衡时总是取最小自由能构型。此外，还需要有原子间成对的相互作用能 $U(s)$，通常由 Lennard－Jones 位能给出：

$$U(s) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{6}\right] \tag{3.6.1}$$

式中，ϵ 是吸附的特征能量，σ 为吸附分子的直径，s 为分离距离。

为计算系统中平衡时的气体分子的分布，普遍使用的计算方法有两个：分子动力学方法和 Monte Carlo 方法。这两个方法都用作参考方法，因为它们的结果对模型化条件被认为是准确的。用分子动力学方法取极短时间间隔（一般为 10^{-14}s），计算各个气体分子（在统计热力学中一般把它当作粒子）的位置和速度。虽然数学上是简单的，但计算工作量很大，即使只有数百个粒子也需要最快速的计算机。而 Monte Carlo 模拟所需计算时间比分子动力学模拟少相当多而且能得到同样的结果；但是，没有一个能提供计算完全等温线的实用方法。

密度函数理论（DFT）为 Monte Carlo 模拟和分子动力学模拟提供了一个实用方法。

当与分子模拟的参考方法比较时，这一理论为描述非均匀系统提供了一个准确的方法，而仅仅需要很少的计算时间。由于这一理论能提供准确的方法和只要很少的计算工作量，因此在实际上可以用台式计算机进行，所以美国 Micromeritics 公司的密度函数方法研究小组开发了 DFT 软件 DFT plus。

许多把密度函数理论应用于吸附过程的基础工作指出[47~52]，状态方程的解允许人们预测多孔固体的吸附等温线，并导致产生一新的表征方法。最简单系统是一个单一孔，它由距离为 H 的两平行壁分开。孔是开口的并浸于处于固定温度和压力下的单组分流体（吸附质）中。在这样的条件下，流体和孔壁达到平衡，此时流体中每一点的化学位相等并等于主体流体的化学位，主体流体是有恒定密度的均相系统；它的化学位是由系统的压力决定的。靠近壁的流体不具有恒定密度，平衡时每一点必须加和到与主体流体有同样的化学位值。

在平衡时系统有最小的（Helmholtz）自由能，也即是热力学上的基态位能，可表示为

$$W\left[\rho\left(r\right)\right]=F\left[\rho\left(r\right)\right]+\int\left[\rho\left(r\right)\right]\left[V\left(r\right)-\mu\right]\mathrm{d}r \qquad (3.6.2)$$

式中，$\rho\left(r\right)$ 是一般化三维坐标 r 中的平衡密度，$V\left(r\right)$ 是作用处分子的位能，μ 为化学位。F 为 Helmholtz 自由能，表示为气体在平衡时的分子密度分布 $\rho\left(r\right)$ 的函数 $F\left[\rho\left(r\right)\right]$。在右边第二项中的阴含式是理想气体项，来自流体－流体相互作用的贡献。表达式 $F\left[\rho\left(r\right)\right]$ 能够展开成两项，一项表示由分子间排斥力引起的自由能，另一项来自吸引力的贡献：

$$F\left[\rho\left(r'\right)\right]=F_{\mathrm{hs}}\left[\rho\left(r'\right)\right]+\frac{1}{2}\int\left[\rho\left(r\right)\right]\left[U\left(r,\ r'\right)\right]\mathrm{d}r \qquad (3.6.3)$$

右边第一项 $F_{\mathrm{hs}}\left[\rho\left(r'\right)\right]$，表示硬球排斥力。对于三维流体，硬球自由能函数不能精确地知道，因此常应用相对简单的近似表达式：

$$F_{\mathrm{hs}}\left[\rho\left(r'\right)\right]=\int f_{\mathrm{hs}}\left[\rho\left(r\right)\right]\mathrm{d}r \qquad (3.6.4)$$

式中，$f_{\mathrm{hs}}\left[\rho\left(r\right)\right]$ 是使用合适状态方程计算的均一硬球流体的 Helmholtz 自由能。特别假定，在不均一系统中的局部具有与密度均一系统相同的自由能密度，因此用词“局部密度近似”。因为局部密度近似是不精确的，已发展出按平均方法以提供准确的描述。这些方法包含一个已光滑化的平均密度 ρ_{avg}。方程（3.6.3）中的第二项是吸引能量的平均场计算。$U\left(r,\ r'\right)$ 是一在 r 处的分子与系统中 r' 处的所有其他流体分子成对吸引位能之和。$U\left(r,\ r'\right)$ 从 Lennard－Jones 6～12 次方关系计算：

$$u\left(r\right)=-4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r'}\right)^{6}-\left(\frac{\sigma}{r'}\right)^{12}\right] \qquad (3.6.5)$$

式中，ϵ 是分子内位能阱的深度（nm），σ 为分子直径（nm）。

因此

$$U\left(r,\ r'\right)=\int\rho\left(r'\right)\ u\left(r\right)\mathrm{d}r \qquad (3.6.6)$$

方程（3.6.2）描述（用能量和分子分布密度）了在特定温度和压力下并有特定孔

大小的原子分子系统。如上所述，密度函数理论描述热力学基态位能作为单一粒子密度分布的函数。所以，按定义，计算密度分布即最小基态能量获得平衡密度分布。用通过 Euler－Lagrange 方程的最小化原理来得到解。裂缝孔模型 $\rho\ (r)$ 仅依赖于正交于表面的 z 坐标。最小化的方程是

$$RT\ln\ (\rho\ (z))\ +\Delta\Psi\ [\rho_{\text{avg}}\ (z)]\ +\int \rho_{\text{avg}}\ (z)\ \Delta\Psi'\ [\rho_{\text{avg}}\ (z)]\ \frac{\delta\rho_{\text{avg}}}{\delta\rho}+U\ (z)\ +V\ (z)\ =\mu \tag{3.6.7}$$

方程（3.6.7）的解即为平衡密度分布。在整个空间坐标内（从壁向外）积分并扣除没有壁力存在时吸附质的量（即是主体气体的贡献），可获得单位表面积吸附的量。由于获得分析解是不可能的，这类问题只能用数值迭代方法来解。虽然使用这些方法计算仍然需要超常的计算速度，但对宽范围孔大小的许多吸附等温线压力点的计算仍然是可完成的。

应用上述过程，在从超低到饱和的宽压力范围内建立平衡密度分布，同时保持恒定孔宽度，需要对特定大小的孔创建单一的模型等温线。在一孔大小范围内创建一套模型等温线要求把孔大小从气体分子大小逐渐增大，直到自由表面并对整个压力范围内的每一孔大小进行一系列的重复计算。图 3.40A 表示氩（87.3K）在具有 4nm 的单一裂缝孔的等温线，它是由 Micromeritics 公司用上述方法创建的。其余的一套表示吸附质在壁上的计算密度（分子密度对距离）是如何随压力而变的。当压力从最小逐渐增加时，A 图（对应于等温线上的 A 点）表明几乎所有吸附分子都在从表面开始的一个分子的距离内，因此形成单层。在 B 点，第一层是这样的满以至于更有利于分子开始新的一层。点 C 是这一裂缝孔的临界充满压力；在点 D 凝聚已经发生，孔被充满了。应注意的是，从 A 图到 C 图，用曲线表示的密度在从孔壁开始的数个分子距离内降低到基线（气体密度）；但在 D 图中，密度收敛到主体液体的密度，指出发生相转变也即孔被液体充满了。

对特定的吸附温度、吸附质分子、吸附剂物料和孔形状，某些研究者已创建了多套模型等温线。一套中的每一条，如图 3.40A 所指出的，代表一独特孔大小。这些模型等温线尔后被用于卷积实验等温线，这将在下一小节介绍。

与某些经典的微孔和中孔分析方法不同，DFT 方法无须任何校正，可以应用于等温线的整个范围，对压力范围或孔大小没有任何限制。但是，计算工作量很大，必须有高速计算机。

3.6.2 模型等温线和实验等温线的卷积拟合

影响吸附过程的因素很多，如孔隙率、表面能、表面电场等，而典型物质的实测等温线则是吸附过程的一个卷积。使用这一思想，Ross 和 Olivier 首先得到了表面能分布的一般化数学表达式[53]，这是一个吸附的积分方程。对单组分吸附，积分方程的一般形式能够写作：

$$Q\ (p)\ =\int q\ (p,\ a,\ b,\ c,\ \cdots)\ f\ (a,\ b,\ c,\ \cdots)\ \mathrm{d}a\mathrm{d}b\mathrm{d}c\cdots \tag{3.6.8}$$

式中，$Q\ (p)$ 是在压力 p 下单位质量吸附的总量；a，b，c，…为分布性质；$f\ (a$，

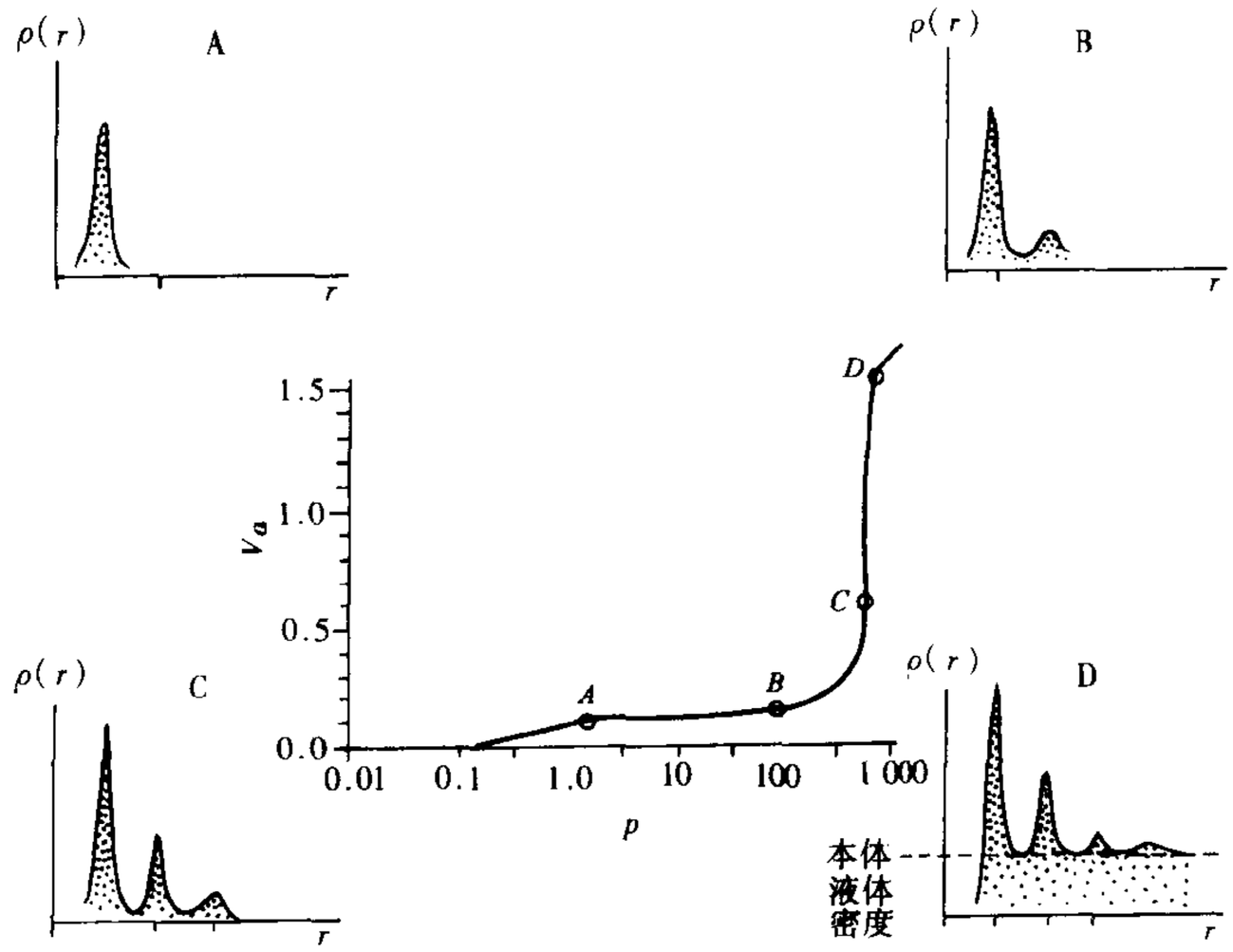


图 3.40　用 DFT 创建模型等温线

b,c，…）为性质的分布函数；q（a，b，c，…）是单位物质表面在固定性质 a，b，c，…下描述吸附等温线的关键函数。

使用单一性质例如孔隙率，方程（3.6.8）简化为

$$Q\ (p)\ =\int q\ (p,\ H)\ f\ (H)\ \mathrm{d}H \tag{3.6.9}$$

式中，q（p，H）是在一个大小为 H 的理想孔中在压力 p 下单位表面积吸附的量，f（H)为样品中大小为 H 的孔的总表面积。

但是多孔固体从来不会是用单一孔尺寸表征的，相反总是显示出或多或少的宽孔分布。所以多孔固体样品是用它的孔大小分布来表征的。假定每一个孔是独立发生作用的，此时在间断的意义上，可以把实验等温线看作是在分析压力范围内每一压力（p)、每一孔大小（H）下各个别吸附的量（q）的贡献的和。如果吸附函数已知，保持孔大小恒定，计算所有压力值下吸附的量产生一模型等温线。

在模型等温线中，关键函数 q（p，H）的数值能够从现代统计力学如密度函数理论（已在前一部分中讨论过）或分子模拟导出，或从多个基于 Kelvin 方程的经典理论中的一个计算得到。

图 3.41 示出了 5 条模型等温线，它们是利用氩在 87.5K 吸附于炭上用密度函数理论创建的[32]。按照创建它们所依赖的理论基础，虽然所有的参数相等，但得到的模型等温线的形状会稍有不同。使用者应该记住，利用这些模型等温线的卷积方法仅仅提供拟合机理，并不能克服所用理论的固有缺陷。

用模型等温线来处理实验等温线需要有一套适合于样品物质气体和温度的模型等温线，这些早先已经建立，也已有合适的数据拟合技术可以利用。虽然创建一套模型等温线对一般实验室计算机来说仍然是一项艰巨的任务，但一旦创建，可以形成模型等温线的数据库，计算任务简化为只是把合适的模型等温线拟合成分析数据。这一任务可按下

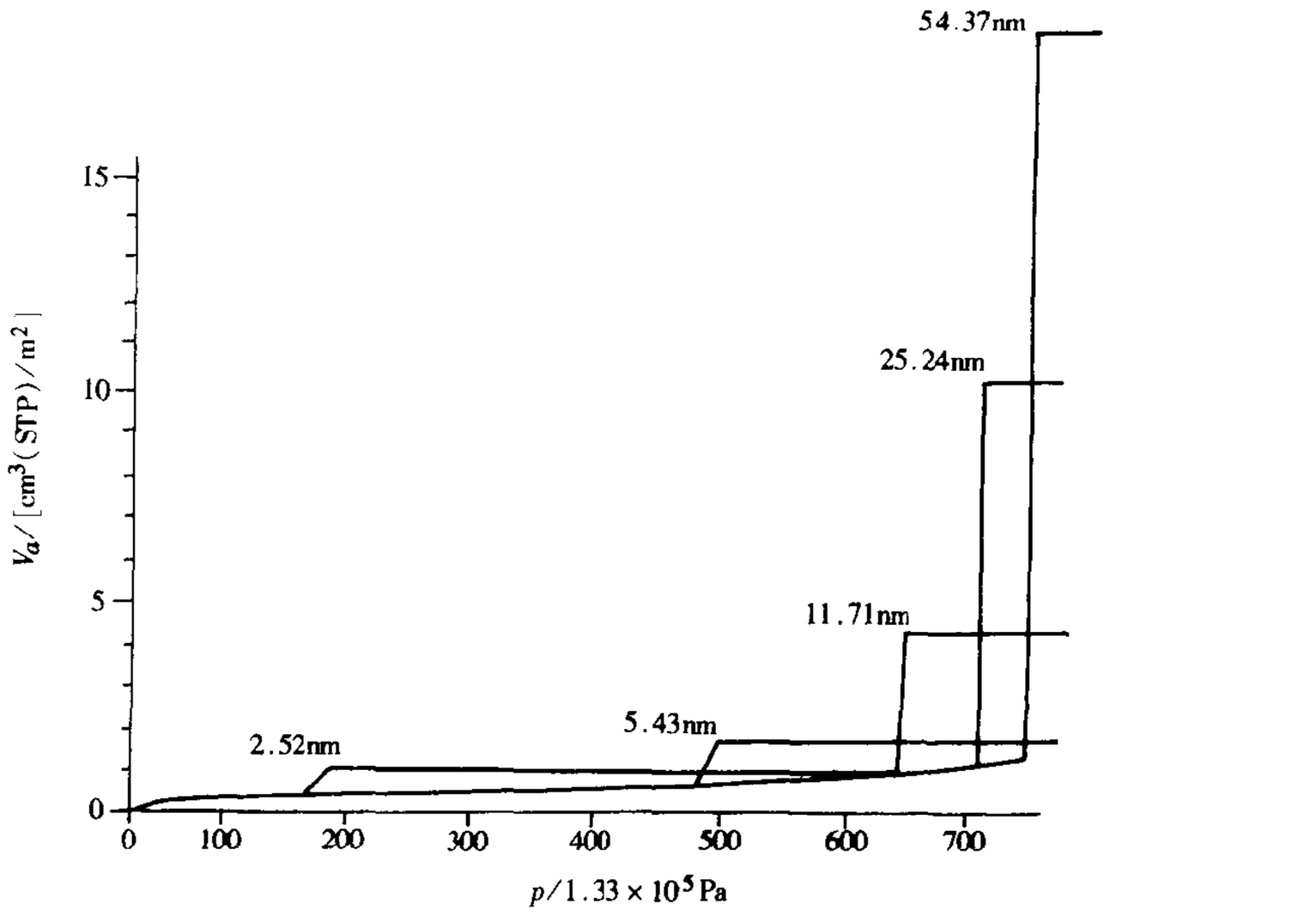


图 3.41　用 DFT 创建的较大裂缝孔的模型等温线

述程序进行：

在一套模型等温线中的每一个元素被反复多次地量度，并与这一套中的其他所有元素加和，直到实验等温线用最小二乘法拟合误差最小也即使它几乎完全重合为止。换句话说，每一模型等温线在每一个压力点吸附量度量之和与相应压力下的实验点一致。一特定模型等温线的量度因子可以是零但不能为负值，因为负值是毫无物理意义的。用这个方法，样品的孔大小、体积和面积分布能从量度因子计算出。

DFT 法的优点是无须校正，且没有孔大小和相对压力的限制，适用于整条吸附等温线。对能量分布相对均一的石墨活性炭，Oliver 等[53~55]采用方程（3.6.9）的间断形式：

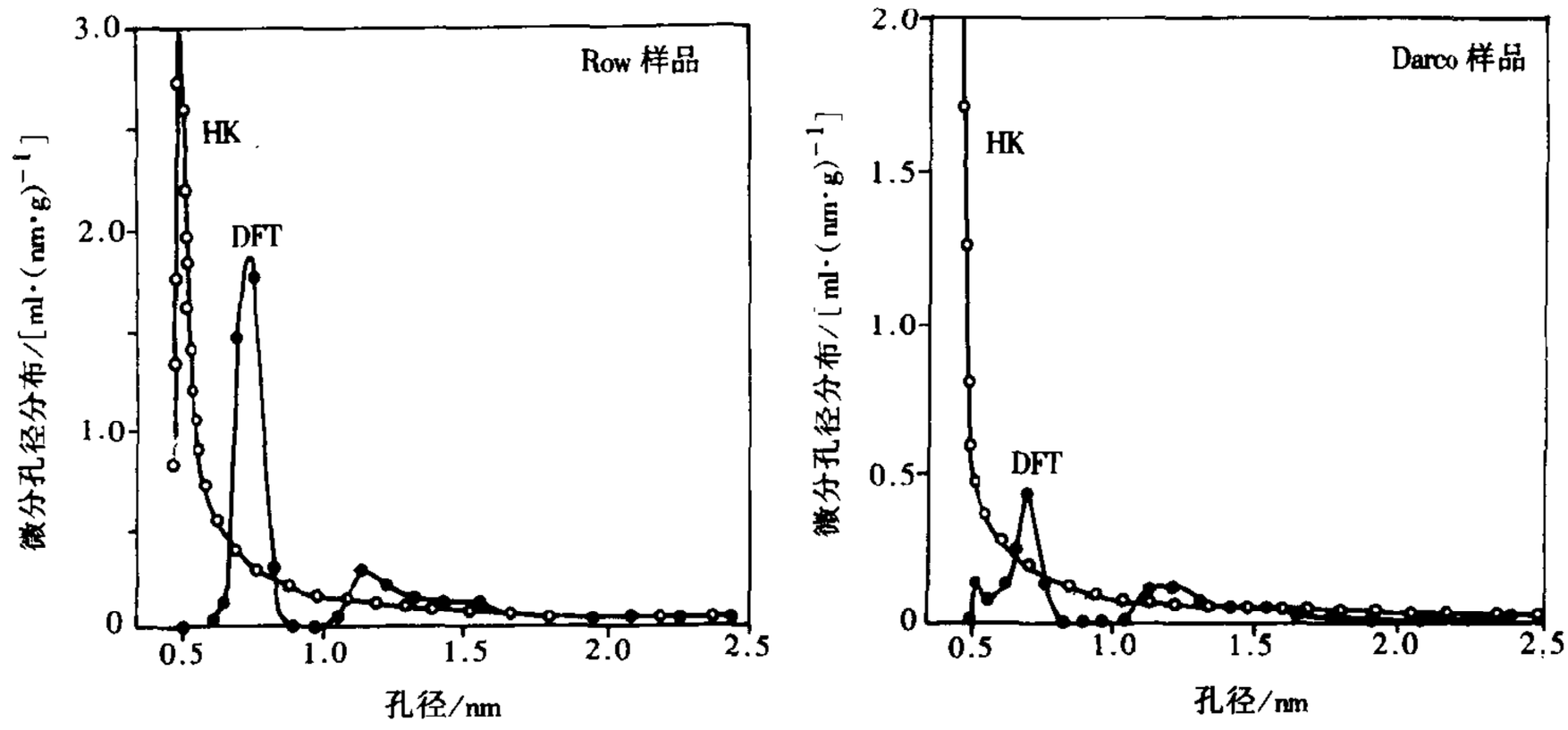


图 3.42　H－K 法和 DFT 法计算的活性炭样品的微孔分布

$$Q\ (p) = \sum_i q\ (p,\ H_i)\ f\ (H_i)\ \Delta H_i \qquad (3.6.10)$$

这是一个矩阵运算。在计算狭缝孔的等温线时，H 是一可变的孔宽度。图 3.42 是对同一活性炭样品用 DFT 法和 H－K 法计算的微孔分布的比较[56]。两者还是有一定差别的。

参 考 文 献

1 Gregg S J，Sing K S W. Adsorption Surface Area and Porosity. 2nd Edition. London: Academic Press，1982

2 Barrett E P，Joyner L G，Halerda P P. J Am Chem Soc，1951，73：373～381

3 严济民，张启元. 吸附与凝聚－固体的表面与孔. 北京：科学出版社，1979

4 Eley D D，et al，eds. Advances in Catalysis and Related Subjects. New York: Academic Press，1959

5 Roberts B F. J Coll Interf Sci，1967，23：267～275

6 Brunauer S，Mikhail R Sh，Bordor E E. J Coll Interf Sci，1967，24：451～459

7 Brown M G，Cadenhead D A. J Coll Interf Sci，1970，70：139～148

8 陈诵英，吕秀莲，彭少逸. 石油炼制，1983，No 3：33～39

9 陈诵英，吕秀莲，彭少逸. 催化学报，1983，4：138～144

10 Linsen B G，ed. Physical and Chemical Aspects of Adsorbent and Catalysts. London: Academic Press Inc，1970，1～62

11 Broekhoff J C P，De Boer J H. J Catal，1976，9：915～922

12 Broekhoff J C P，De Boer J H. J Catal，1978，10：153～172；1978，10：368～391

13 Ihm S K，Ruchenstein E. J Coll Interf Sci，1977，61：46～54

14 Dubinin M M. Carbon，1989，27：457～469

15 Steckli H F，Kraehenhuehl F. Carbon，1981，19：353～362

16 McEnaney B. Carbon，1987，25：69～82

17 Dubinin M M. Dokl Akad Nauk SSSR，1984，275：1 442～1 452

18 Dubinin M M，Efremov C M，Kataeva L I，et al. Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim，1985，225～236

19 Stoeckli H F. Carbon，1990，28：1～25

20 Stoeckli H F，et al. Adsop Sci Techn (Speci Iss)，1993，10～22

21 Dubinin M M，Efremov C M，Kataeva L I，et al. Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim，1979，1 691～1 701

22 Plavnik G M，Dubinin M M. Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim，1966，620～631

23 Spitzer Z，Biba V，Kadlec O. Carbon，1976，14：151～160

24 Dubinin M M. Carbon，1987，25：593～616

25 Mikhail R Sh, Brunauer S, Bordor E E. J Coll Interf Sci, 1979, 26: 45～54
26 Lippen B C, de Boer J H. J Catal, 1964, 3: 32～50; 1965, 4: 319～327
27 Horvath G, Kawazoe K. J Chem Eng Japan, 1983, 15 (6): 470～483
28 Everett D H, Powl J C. J Chem Soc Faraday Trans, 1976, 72: 619～627
29 Cheng L S. Yang R T. Chem Eng Sci, 1994, 49: 2 599～2 608
30 刘希尧. 石油化工, 2000, 29: 63～75
31 Staito A, Foley H. AIChEJ, 1991, 37: 429～441
32 Paul A W, Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997
33 Sing K S W. Chem Ind. 1968, Nov: 1 520～1 529
34 Anderson A J, Boudart M, eds. Catalysis - Science and Technology, Vol.4.New York: Springer - Verlag, 1983, 171～230
35 Pierce. J Phys Chem, 1959, 63: 1 076
36 Pierce C. J Phys Chem, 1965, 72: 3 673～3 679
37 Lecloux A J, Pirard J P. J Coll Interf Sci., 1979, 70: 265～279
38 Anderson A J, Boudart M, eds. Catalysis - Science and Technology, Vol. 2. New York: Springer - Verlag, 1981, 175～192
39 Kwauk M, ed. Particuology'88. Beijing: Science Press, 1988, 78～83
40 陈诵英. 化工学报, 1985, 34 (3): 373～379
41 陈诵英, 吕秀莲, 彭少逸. 催化学报, 1982, 3 (3): 165～170; 1983, 4 (2): 145～151
42 Pickett G. J Am Chem Soc., 1945, 67: 1 958～1 964
43 陈诵英. 石油炼制, 1985, 增刊: 19～26
44 陈诵英. 石油炼制, 1985, 增刊: 57～63
45 陈诵英. 催化学报, 1983, 4: 146～151
46 陈诵英. 石油炼制, 1985, No. 12: 19～27
47 Tarazona P. Physical Review, 1985, 31: 2 672～2 682
48 Tarazona P, Marconi U M B, Evans R. Molecular Physics, 1987, 60: 543～550
49 Tarazona P. Molecular Physics, 1984, 52: 847～855
50 Seaton N A, Walton J P R B, Quirke N. Carbon, 27: 853～861
51 Peterson B K, Walton J P R B, Gubbins K E. J Chem Soc, 1986, 82: 1 789～1 799
52 Ross S, Oliver J P. On Physical Adsorption. New York: Interscience Publishers, 1964
53 Oliver J P, Conklin W B. International Symposium on Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids. Poland: Kazimierz Dolny, 1992
54 Oliver J P, Conklin W B, Von Szombathely M. Characterization of Porous Solids Ⅲ. Amsterdam: Elsevier, 1994

55 Oliver J P. Carbon, 1998, 36: 1 469～1 480
56 Kruk M. et al. Carbon, 1998, 36: 1 447～1 456
57 Scarlett B, ed. Power Surface Area and Porosity. 2nd Edition. London: Chapman and Hall Ltd., 1984
58 Mikhail R S, Robens E. Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface. Chichester: Wiley & Sons, 1983
59 Langmuir I. J Am Chem Soc., 1918, 40: 1 631～1 640
60 Brunauer S, Emmett P H, Teller E. J Am Chem Soc., 1938, 60: 309～322
61 Oscik J. Adsorption. Warszawa. Poland: PWN－Polish Scientific Publishers, 1979
62 刘希尧编著. 工业催化剂分析测试表征. 北京：中国石化出版社，1990
63 Marsh H. Carbon, 1987, 25: 49～62

第4章

小分子气体在催化剂表面上的吸附

多相催化工艺为表面态和表面位置理论提供一个特别有启发性的应用，在化工领域中起着非常重要的作用。小分子气体（O_2、H_2、CO_2、N_2、CO、C_2H_2 等）在金属或氧化物表面的吸附，其催化作用与其表面对反应物的化学吸附紧密相关，通过研究吸附态分子与表面的作用以及吸附态分子的相互作用来揭示其本质。

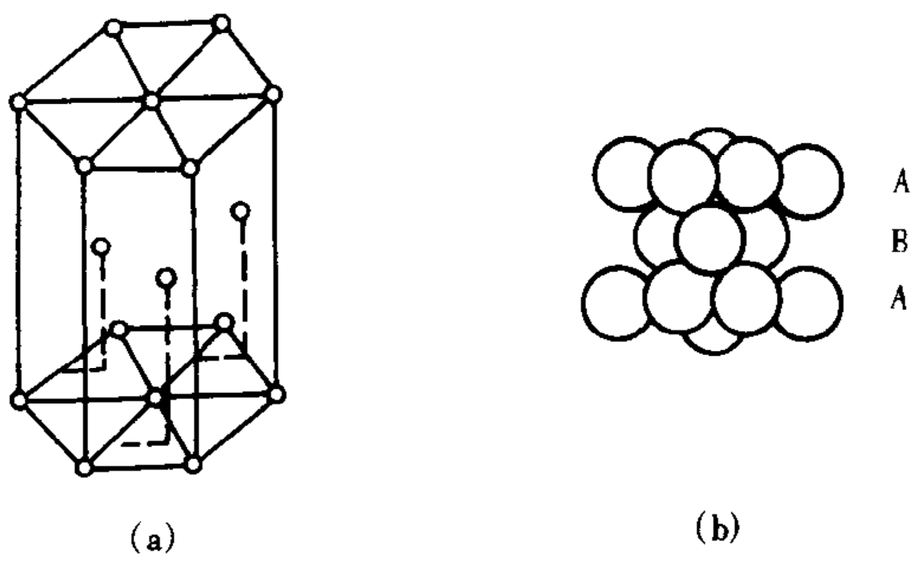
一般固体表面都具有一定的吸附能力，这主要是因为固体表面层的分子恒受到指向内部的拉力。这种不平衡力场的存在，导致表面吉布斯函数的产生，使系统的 $dG<0$，故吸附作用可自动进行。一定条件下一种物质的分子、原子或离子能自动地粘附在固体表面上的现象或者说任意两相之间的界面层中，某种物质的浓度可自动发生变化的现象称为吸附。根据吸附作用力性质的不同，吸附又可分为物理吸附和化学吸附。普遍存在于一切分子间的范德华力是物理作用，若吸附剂界面分子靠这种力来吸引其他分子则发生的是物理吸附；而化学吸附类似于化学反应，其作用力是化学键力，一般化学吸附不易解吸，吸附和解析的速率都较小且不易达到吸附平衡。在多相催化反应过程中，反应物在催化剂表面上的化学吸附起着相当重要的作用，有的甚至是反应速率的控制步骤。

近年来高真空工艺以及结合光谱和衍射技术的巨大发展，使化学吸附已成为表面化学的独立领域，人们研究的兴趣也不是直接针对催化了。强调分子水平的近代化学吸附增加了对催化过程表面化学的认识的深度和广度，有助于催化领域的发展。

4.1 小分子气体在金属表面上的吸附[35]

4.1.1 概述

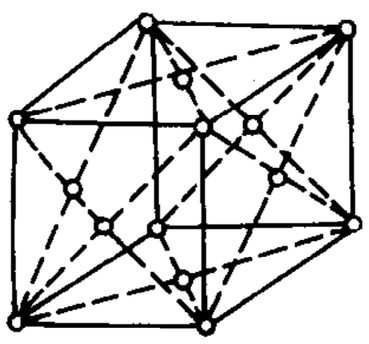
金属的吸附与催化性能在很大程度上取决于暴露于气相的特定的金属表面。典型的金属晶体的结合主要靠负电子云和正离子实之间的库仑力相互作用，即金属键力。金属键没有方向性，每个原子中电子的分布基本上是球形对称的，自由电子所起的“胶合作用”，使球形的



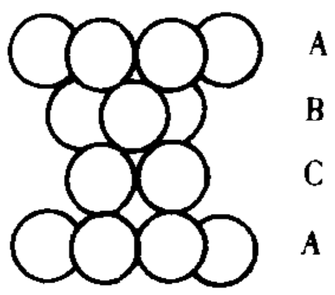
(a) (b)

图 4.1 (a) 六方密堆积晶格的晶胞
(b) 六方密堆积原子的堆积模型

金属原子作密堆积形成能量较低的稳定体系。金属晶格有六方密堆积（图 4.1）、立方面心（图 4.2）、立方体心（图 4.3）三种结构。

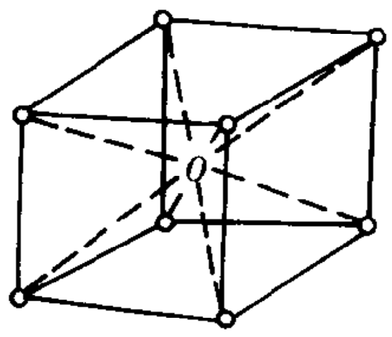


(a)

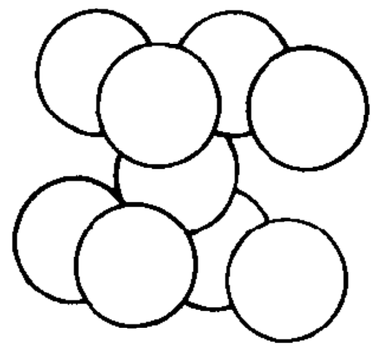


(b)

图 4.2　(a) 立方面心晶格的晶胞
(b) 立方面心原子的堆积模型



(a)



(b)

图 4.3　(a) 立方体心晶格的晶胞
(b) 立方体心原子的堆积模型

这三种结构的某些性质和参数列于表 4.1 中，而具有这些结构的典型金属列于表 4.2 中。但有些金属的晶体结构可以有几种存在形式，可以出现比上述三种典型结构更为复杂的结构。

表 4.1　六方密堆积、立方面心和立方体心晶格结构的参数

	六方密堆积结构	立方面心结构	立方体心结构
最邻近数	12	12	8
次邻近数	6	6	6
次邻近距离 a	$d\sqrt{2}$	$d\sqrt{2}$	$2d\sqrt{3}$
每个晶胞原子数	2	4	2
晶胞大小	$c=2d\sqrt{2}/\sqrt{3}(a:b:c=d)$	立方体边长 $d\sqrt{2}$	立方体边长 $2d\sqrt{3}$
堆积密度	74%	74%	68%

a：其中 d 为最邻近距离。

表 4.2　金属晶体的结构

立方面心	六方密堆积	立方体心
Ag，Al，Au，α－Ca，β－Co，Cu，γ－Fe，Ni，Pb，Pt，Sr，Th	α－Be，γ－Ca，Cd，α－Ce，α－Co，β－Cr，Mg，Os，α－Ru，β－Sc，α－Ti，α－Tl，Zn，α－Zr	Ba，α－Cr，Cs，α－Fe，γ－Fe，K，Li，Mo，Na，Ta，β－Ti，V，β－W

在非过渡元素共价固体，如硅、锗上，最普通的成键形式是：与共价固体上悬空的 sp 杂化轨道结合，在吸附质和晶体表面原子之间形成简单的共价键。在表面上，原来电子就不成对的轨道是可利用的。例如，Ludeke 和 Koma[1]根据能量损失谱（ELS）得出结论：氧吸附在硅和锗上生成单纯双键结合的氧原子。对于过渡金属，在某些情况下概念也是类似的。例如，Bond[2]用氢的轨道和垂直于表面的 d 轨道之间简单的共价结合来描述氢在过渡金属上的吸附。但是，与 d 轨道成键一般是比较复杂的，为了更好地理解吸附质与 d 轨道的键合，需要确定一下金属表面上什么样的 d 轨道“瓣”可用于成键。Johnson[3]认为立方面心（或立方密堆积）和六方密堆积结构中经常暴露的表面应该是（1 1 1）面，在立方体心晶体中应该是（110）面。于是提出：

第Ⅰ类：Mo、W，有垂直于表面的空 d 轨道；

第Ⅱ类：Rh、Ir、Ru、Os、Tc、Re，具有与表面成 36°～45°的空 d 轨道；

第Ⅲ类：Fe、Co、Ni、Pd、Pt，有与表面成 30°～30°～36°的部分占据轨道；

第Ⅳ类：Zn、Ga、Cd、In、Ge、Sn、Pd，d 轨道呈现不对称性。

Ni（100）－CO 体系[4]可作为两电子相互作用的一个很好例子，我们看到从 5σ 到表面的电荷转移以及表面对 $2\pi^*$ 的电荷反转移，数据列于表 4.3 中。

表 4.3　c（2×2）CO－Ni（1 0 0）中的一些电子密度

	Ni（1 0 0）	c（2×2）CO－Ni（1 0 0）	CO
5σ		1.62	2.0
$2\pi^*$		0.74	0.0
d_σ^a	1.93	1.43	
d_π^a	3.81	3.31	
CO		10.25	10.0
Ni[a]	10.17[b]	9.37	

a. 对 CO 下方的表面原子。

b. 此数不是 10.0，因为表面层相对于内。

催化合成绝大多数都涉及小分子 O_2、H_2、CO_2、N_2、CO、C_2H_2 等，对它们化学吸附的了解是极为重要的，关于小分子在各种金属表面上的化学吸附已有许多研究，表 4.4 摘自 Whyte[5]等人的工作。

表 4.4　气体在金属上的化学吸附

金属	N_2	CO_2	CH_4	H_2	C_2H_4	C_2H_2	CO	O_2
Ca, Ba, (Mg, Sr)	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+	+
Re	+		+	+				
Co, Ni, Cr	−	+	+	+	+	+	+	+
Rh, Pd	−	−	+	+	+	+	+	+
Ir			+	+	+	+		
Pt	−		+	+	+	+	+	+
Mn	−	+		+	+	+	+	+
Cu, Ag, Au	−		+	−	+	+	+	+
Zn, Cd, Sn, Pb	−		−	−	−	−	−	+
Al	−			−		+	+	+
K (Li, Na, Rb, Cs)	−			−		+		+
In (Ga, Te)	−	−		−	−	−	−	+

+ 表示化学吸附，− 表示没有化学吸附。

表 4.5 列出了一些 $\Delta H_{吸}$ 的实验值[6]，对有些情况，还有在不同晶面上的 $\Delta H_{吸}$ 值的变化，一般不超过 15%。

表 4.5　O_2、H_2、N_2 和 CO 在几种金属表面上的化学吸附热

气体	金属	$\Delta H_{吸}$/（kJ/mol）	气体	金属	$\Delta H_{吸}$/（kJ/mol）
H_2	Ta	188.3	O_2	W	811.7
	W	188.3		Mo	719.6
	Cr	188.3		Rh	493.7
	Mo	167.4		Pd	280.3
	Ni	125.5		Pt	292.9
	Fe	133.9		Ag	80.0
	Rh	117.2	CO	Ti	640.2
	Pd	66.9		W	334.7
	Mn	71.1		Ni	167.4
	Ir	92.0		Mo	251.0
C_2H_4	W	426.4		Fe	146.4
	Ta	576.8		Co	192.5
	Ni	244.5		Pt	184.1
	Fe	284.2		Rh	184.1
N_2	W	399.5		Pd	167.4
	Ta	585.8		Mn	318.0
	Fe	292.9			

一般来说，大的吸附热是和高粘着系数相联系的，因而可以获得如下式所示的大表面覆盖度；这样的覆盖度可以在比室温高的温度下保持，这就使研究高温过程成为可能。

$$\sigma = \tau\ (\mathrm{d}Ns/\mathrm{d}t) \approx 2.6\times 10^{20} p\tau_0\ (MT)^{-0.5} \mathrm{e}^{\Delta H_{吸}/RT}$$

式中，M 是相对分子质量，T 是绝对温度，p 为压力，$\tau_0 \approx 10^{-12}$s。

4.1.2　氢在金属表面上的吸附

用各种方法研究氢吸附的工作大多数是在Ⅷ族金属上进行的，这是因为这些金属在加氢和氢解反应中都有最高活性，同时，在这些金属上的化学吸附热 Q_H 最小。H_2 在许多金属表面上要离解，原子 H 则占有专一的部位。由于氢原子的电子密度不大，用 LEED 技术很难观察到氢原子本身。因此须用一些高灵敏的分析手段（如 HREELS 和 EELS）才能得到 H_2 在金属表面吸附的光谱表征。氢原子在单晶表面上顶位吸附的例子至今仅来源于氢在半导体体系（Si、Ge、GaAs、IrAs 等）。这些体系不属于催化领域，感兴趣者可参阅文献［7］。

氢原子以桥式吸附在两个表面原子上的例子是 H/W（100）体系。Probst 和 Piper[8]早期的 EELS 数据和 Froitzheim 等[9]用改进后的仪器得到的 EELS 数据是一致的，都得出 H 原子占据 $C_2\upsilon$ 对称的双配位中心。当 $\theta_H \approx 0.4$ 时在 155meV 得到一损失峰，在 $\theta_H = 1.0$ 时，又出 130meV 峰。Willis 和他的小组[10]对此体系也进行了 HREELS 的研究，他们不但证实了早期工作的结果，而且提供了新的信息，系统地进行了非镜面测量，揭示出附加振动模式在 80meV、160meV 和 260meV 处，归属 80meV 和 160meV

的峰为桥位吸附 H 原子非简并的平行振动，归属 260meV 峰为 130meV 峰的倍频，并对 H/W（100）面上吸附 H 原子的振动特性做了详细描述[11]，画出了 W（100）面上吸附氢原子的可能表面振动模式（图 4.4）。

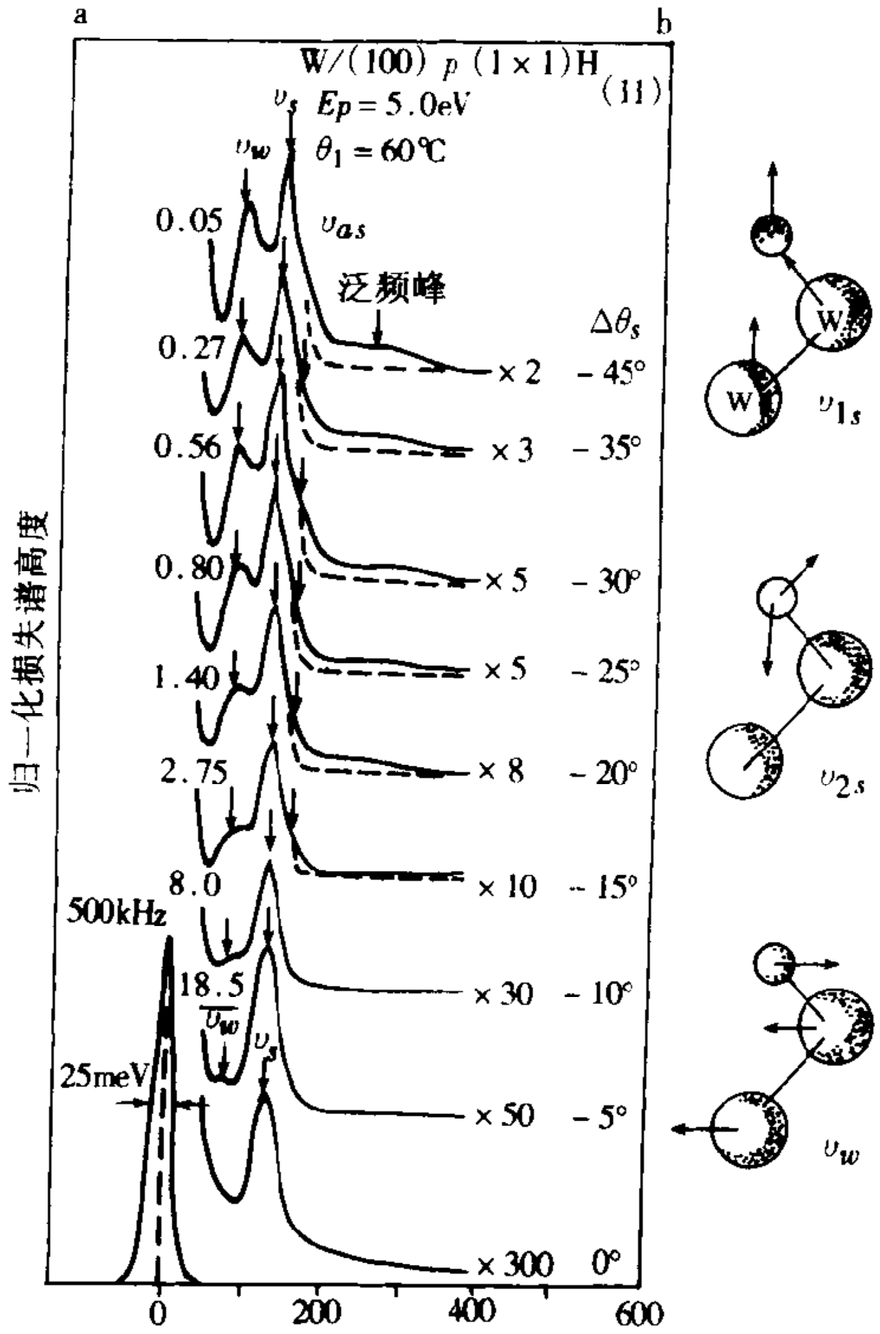


图 4.4　W（100）面上 p（1×1）11 层的 HREELS 谱的角度依赖关系

$\Delta\theta_s$ 为离开镜面散射角度。υ_s 表示垂直于表面的伸振

υ_{as} 和 υ_w 分别为平行于表面的不对称伸振和摇动模式

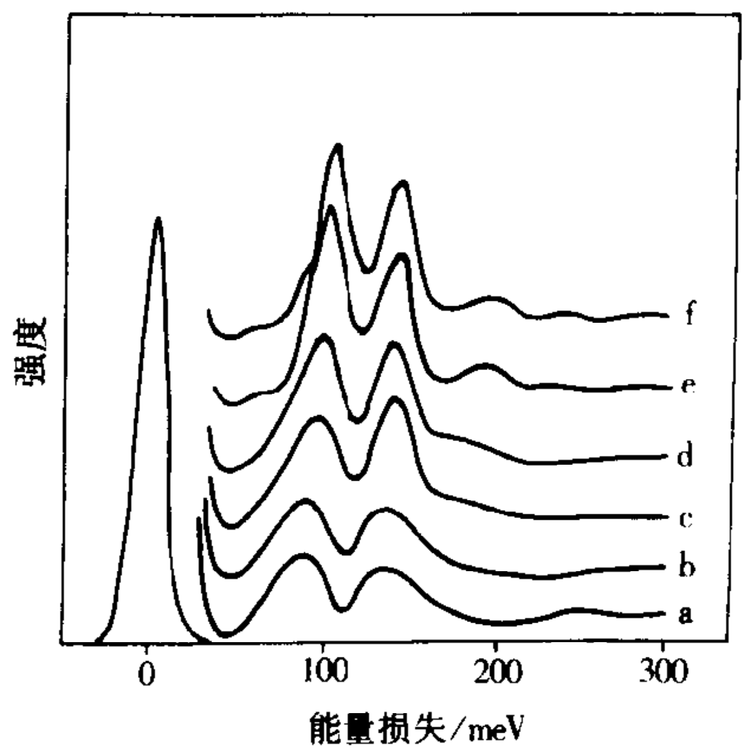


图 4.5　T = 115K 时 Ru（0001）面上吸附不同覆盖度氢的 HREELS 谱

θ/θ max = 0.020（a），0.35（b），0.53（c），0.78（d），0.92（e），1.0（f）。

初始电子能量 E_p = 5.5eV，入射角约 40°，测量角偏离镜面反射 10°。

Conrad 等[12]提供了 H 在 Ru（0001）表面上以三配位吸附形式存在。图 4.5 示出了在 115K 时吸附在 Ru（0001）面上氢的 HREELS 谱。在低氢覆盖度时，有两个损失谱在 86meV 和 133meV 处，在高氢覆盖度时分别位移到 102meV 和 141meV。由于灵敏度高的原因，都是在非镜面反射条件下做的。此条件下只得到两个基本损失谱，说明既不是非对称三配位吸附，也不是对称的桥位吸附，如果是对称顶位键合应导致更高的振动频率，因此很可能占据对称的三配位吸附，归属 102meV 和 141meV 峰分别为平行和垂直于表面的振动模式。在 H/Ni（111）[13]、H/Pd（111）[14]、H/Rh（111）[15]和 H/Pt（111）[16]体系也得到了类似的结果。总之，带有 C_{3v} 对称的吸附体系能产生两个振动峰，平行于表面的振动频率在 500～850cm^{-1}，垂直于表面的振动频率在 950～1250cm^{-1}，后者是偶极活性的。

氢在 Ni（100）[17]、Pd（100）[18]、Rh（100）[19]表面上的吸附具有 C_{4v} 点群的四配位吸附位置。如前所述，氢在 Ni（100）面上仅得到一个损失峰（74meV ± 1meV），不但说明氢是解离吸附，也说明只有一种吸附物种。比较实验上观察到的和理论上预期的

损失峰频率位置，可以得出氢吸附在 4 个底面原子的中间。根据底面金属种类和覆盖度，四配位吸附的伸振偶极活性模式在 500～700cm^{-1}之间。

吸附能和力常数的估计，从 H 以不同类型吸附在各种金属表面上获得的损失谱位可以估计吸附能和力常数（表 4.6）。

表 4.6　H 在 Ni（100）表面吸附参量[20]

吸附位置	E/eV	h_0/nm	$h_{\omega L}$/meV
顶位	2.6	0.150	157
桥位	2.5	0.115	105
四重对称位	2.3	0.075	69

E 为吸附能，$h_{\omega L}$为振动能，h_0 为距离表面的平衡位置。

表 4.6 中四重对称位置的 $h_{\omega L}$与 HREELS 实验数据（74meV）比较接近。

表 4.7 列出了用 LEED、EELS 和其他技术已获得的吸附 H 层的结构。

表 4.7　用 LEED、EELS 和其他技术得到的吸附 H 层的结构

表面 hkl	H 相	氢原子的局部配位	M—H 层距/nm	M—H 键长/nm	方法	参考文献
Fe（110）	p（2×1）	3－重轴	0.09±0.01	0.175±0.005	LEED	[21]
	3×12H	3－重轴	0.09±0.01	0.175±0.005	LEED	[21]
Co（110）	2×1P2m	3－重轴			LEED	[22]
Ni（111）	c（2×2）	3－重轴	0.115±0.005	0.184±0.006	LEED	[23]
Ni（100）		4－重轴			EELS	[24]
	1×1	4－重轴			He 散射	[25]
Ni（110）	2×1P2m	3－重轴	0.041±0.01	0.172±0.01	LEED	[26]
	2×1P2m	3－重轴			He 散射	[27]
Ru（0001）	1×1	3－重轴		0.191	VLEED	[28]
		3－重轴			EELS	[29]
Rh（110）	1×12H	3－重轴	0.08±0.01		LEED	
Pd（111）	$c(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$	3－重轴			相图计算	[30]
Pd（100）	c（2×2）	4－重轴			EELS	[31]
Pd（110）	2×1P2m	3－重轴	0.06±0.005	0.20±0.01	LEED	[32]
W（100）	$\sqrt{2}\times\sqrt{2}$	2－重轴			EELS	[13]
W（110）		2－重轴			ARUPS	
					EELS	[33]
W（112）	1×1				LEED	[34]
Pt（111）	1×1	3－重轴	0.071	0.176	EELS	[16]
	1×1	3－重轴	0.10	0.19	He 散射	[33]
Ta（110）	1×1				LEED	[34]
Ta（112）	1×1				LEED	[34]

Krasser 和 Renouprez[36]利用拉曼光谱也获得了低温下 Ni/SiO_2 催化剂上吸附氢的振动信息，并用 D_2 吸附进一步确证了所得结果，其拉曼谱图归属列于表 4.8。

表 4.8　Ni/SiO_2 上 H_2 和 D_2 化学吸附的拉曼光谱数据

$H_2/Ni-SiO_2/cm^{-1}$	$D_2/Ni-SiO_2/cm^{-1}$	归　　属
2 028	1 410	υ (Ni－H)；υ (Ni－D)
1 999	1 334	υ (Ni－H)；υ (Ni－D)
1 600	1 150	υ $(Ni-H)_{asym}$；υ (Ni－D) 多重键合物种
950	740	υ $(Ni-H)_{aym}$；υ (Ni－D) 多重键合物种
725		δ (Ni－H)
692		δ (Ni－H)

气相 H_2 分子的拉曼振动频率为 4 400cm^{-1}，而 H_2 在 Ni/SiO_2 上吸附后给出的拉曼峰频率最高者为 2 028cm^{-1}，与气相 H_2 分子的伸缩振动频率相差甚远，故把 2 028cm^{-1} 和 1 999cm^{-1}等峰归属解离吸附氢在 Ni 中心上的振动。

关于 M—H 键的化学本质，显然，需要借助于多种方法才能确定。例如，对在 Pt（111)晶面上的氢吸附，通过热脱附、UPS、LEED、场发射以及脱出功等方法的研究，得到了脱出功 φ 开始时增大（负电荷），而后又减少（正电荷）的结论。这个结果和由多晶 Pt 上测得的经典结果相一致[37]，这里负电荷是用原子吸附 $Pt—H^{\delta-}$，而正电荷则是用分子吸附 $Pt—H_2^{\delta+}$ 解释的。但是在平滑的 Pt（111）晶面上所得热脱附的结果表明，所有吸附氢都是带正电荷的，而在 Pt 的阶梯晶面 9（111）×（111）上则都是带负电荷的[38~39]。因而认为氢先在阶梯表面的棱附近吸附并带有负电荷，而后再在平面上吸附，生成带弱正电荷的原子型氢。

$$\begin{array}{ccccc} & & H^{\delta-} & & H^{\delta-}H^{\delta+} \\ PtPtPtPt & \xrightarrow{H_2} & H^{\delta-}PtPtPt & \xrightarrow{H_2} & H^{\delta-}H^{\delta-}PtPtPt \\ PtPtPtPtPt & & PtPt\ PtPtPt & & Pt\ Pt\ PtPtPt \end{array}$$

也就是说，这样的阶梯平面在加氢和 $H_2—D_2$ 交换反应中是活性的[40]。活性中心可能是强化学吸附 H_2 的中心，即位于这些阶梯棱上的 Pt 原子。

除此之外，根据接触电位差测得的脱出功 $\Delta\varphi$ 的变化，还发现对大多数过渡金属有相同的规律[37]：氢的吸附，至少在覆盖小于 0.5 单层时，能使电子脱出功 φ 增大。$\Delta\varphi$ 值对 W 可达 0.48eV，Fe 为 0.45eV，Ni 为 0.35eV，Pt 为 0.14eV。这充分说明有表面结合的原子型氢层生成，同时，电子部分地转向氢原子，形成 $M^{\delta+}\cdots H^{\delta-}$。

近来，从金属表面上和配合物中氢化物物理性质和化学性质的研究中发现，它们的金属—氢键有着极好的相似之处。例如，比较一下它们的生成能，发现不仅有类似的值，而且还和金属表面及配合物本身有关（参见表 4.9)[41]。在金属表面上形成的金属—氢键，由于对 IR 只有弱吸收；对 Ir、Pt、Pd 位于 2 100cm^{-1}[42]，对在 2 050cm^{-1}处的谱还未能最后确定。许多 $H_2IrX(CO)L_2$，$HPtXL_2$ 和 $HPdXL_2$（$L=PR_3$；X = Cl、Br、I 等）等结构衍生物中的 M—H 键，其红外光谱也位于上述同一范围内[43~44]。另外，也还有位于低频率区的报道（1 700～1 900cm^{-1}），但这是由配位界中某些配体的强反位效应引起的，而这种因素在金属表面上并不存在。

表 4.9　金属表面上和配合物中 M—H 键的生成能

金属	E_{M-H}/（kJ/mol）	配合物	E_{M-H}/（kJ/mol）
Ir，Rh，Ru	~270.3	$Ir(PPh_3)_2(CO)_x$	267.8
Pt，Pd	~274.5	$IrL_2(CO)Cl$	~263.6
Co	266.1	$(\pi-C_5H_5)Mo$	~242.7
Fe	288.6	$Co(CN)_5^{3-}$	238.5
Ni	280.3		

4.1.3　一氧化碳在金属表面上的吸附

CO 分子偶极活性大，并在催化反应中占有重要位置，人们对 CO 吸附物种进行了广泛的研究。通常，当 CO 分子在金属表面上吸附时，键在碳原子和金属之间形成，仍旧可以见到 C—O 的稍有位移的拉伸振动，有时甚至能看到整个 CO 分子对金属的振动。已经证实，CO 分子在垂直于和碳端紧挨着的表面的四重位上。CO 在过渡金属上吸附的机理都是借 IR 光谱研究所得结果证明的。CO 吸附时的 C—O 振动频率位于 1 800～2 000cm^{-1}范围之内。Nguyen 和 Sheppard[45] 用红外光谱仪研究了 CO 在高分散载体催化剂上的吸附物种，得出如下结论：M_1—CO 伸振峰在 2 130～2 000cm^{-1}处，M_2—CO 伸振峰在 2 000～1 880cm^{-1}处，M_3—CO 伸振峰在 1 880～1 800cm^{-1}处，＜1 800cm^{-1}的峰归属为 M_4—CO 振动模式。图 4.6 给出的是一个典型的在 Pd（111）晶面上吸附 CO 的红外光谱图。

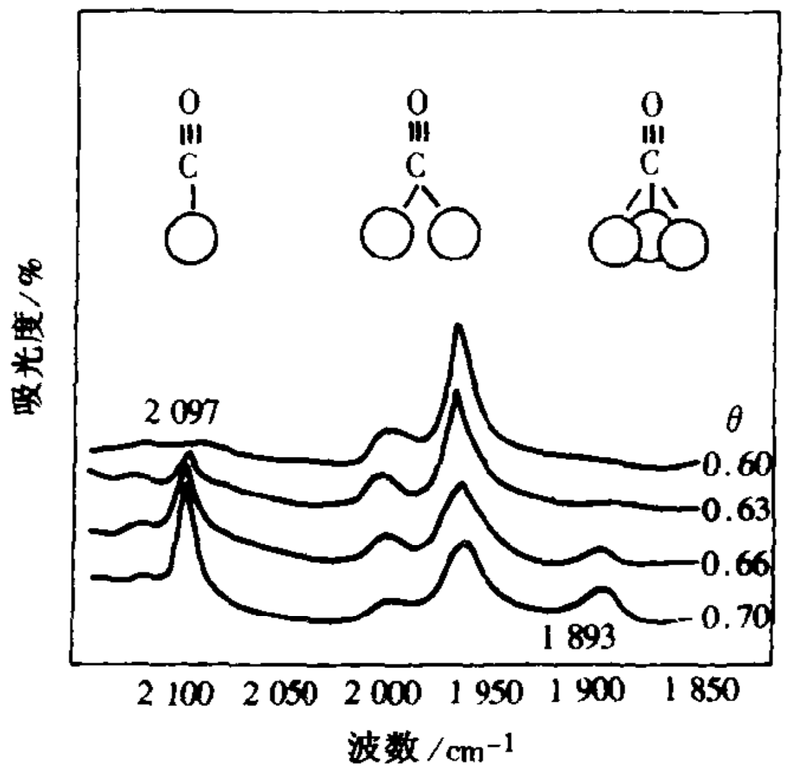


图 4.6　在 Pd（111）晶面上吸附 CO 的红外光谱

吸附在金属催化剂，包括金属载体催化剂、单晶及原子簇上的 CO，根据红外光谱推定的结构归纳成表 4.10、表 4.11。可见，CO 吸附的形式因金属而异。

表 4.10　在金属—载体催化剂上化学吸附 CO 的结构

金属	载体	吸收带/cm^{-1}	强度	结构的归宿
Fe	SiO_2	1 960	强	Fe—C≡O
Cu	SiO_2	2 120	强	Cu—C≡O
		~1 830	弱	C≡O Cu C≡O
Ag	SiO_2	2 170	强	Ag—C≡O
Pt	SiO_2	2 070	强	Pt—C≡O
Ni	SiO_2	2 030	弱	Ni—C≡O
		1 905	强	Ni C＝ Ni

续表

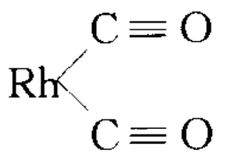
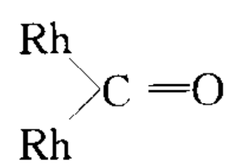
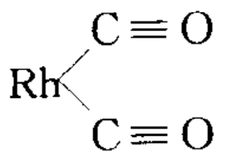
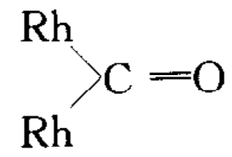
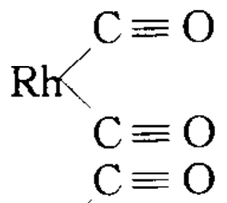
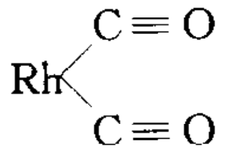
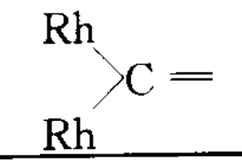
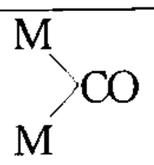
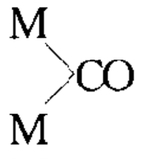
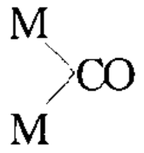
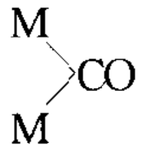
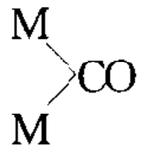
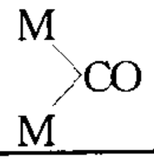
金属	载体	吸收带/cm^{-1}	强度	结构的归宿
Pd	SiO_2	2 050	弱	Pd—C≡O
		1 920	强	Pd>C=O
		1 827	肩	
Rh	$\gamma-Al_2O_3$	2 100	强	
		2 040		
		2 045	强	Rh—C≡O
		1 925	中	
Rh	$\gamma-Al_2O_3$	2 100	强	
		2 030		
		2 000	强	Rh—C≡O
		1 850～1 900	中	
Rh	沸石	2 116	强	
		2 044		
		2 103	强	
		2 106		
Ru	SiO_2	1 990	强	Ru—C≡O
		2 100	弱	

表 4.11　在金属单晶表面上化学吸附 CO 及原子簇中 CO 的结构

金属及晶面	吸收带/cm^{-1}	结构的归宿	金属及晶面	吸收带/cm^{-1}	结构的归宿
中性原子簇	～2 150～1 950	M—CO	中性原子簇	1 880～1 740	
Ni（100）	2 070	M—CO	Ni（111）	1 815～1 910	
Pt（111）	2 065～2 101	M—CO	Ni（100）	1 900～1 935	
Ru（0001）	1 980～2 080	M—CO	Ni（110）	1 880～1 935	
Cu（111）	2 076	M—CO	Pt（111）	1 870，1 872	
Cu（100）	2 100，2 090	M—CO	Pd（100）	1 895～1 949	

续表

金属及晶面	吸收带/cm^{-1}	结构的归宿	金属及晶面	吸收带/cm^{-1}	结构的归宿
Cu（110）	2 093	M—CO	Pd（210）	1 818～1 950	M >CO M
Fe（110）	1 890～1 895	M—CO	中性原子簇	1 840～1 600	M >CO M
			Ni（110）	1 817～1 910	M >CO M
			Pd（111）	1 823～1 936	M >CO M

由 IR 光谱获得的结果，和由别种方法特别是表面电位测得的结果相当一致[46]。在大多数情况下，发现 CO 吸附时，电子的脱出功也随之增大：$\Delta\varphi$ 的最大值在 Fe 上为 +1.33eV,在 Ni 上为 +1.35eV，在 W 上为 +0.82eV，在 Ta 上为 +0.67eV。而对 IB 族金属，$\Delta\varphi$ 值则相反，即 CO 在 Cu、Ag、Au 上吸附时，脱出功反而减小，分别为 −0.28eV、−0.31eV 和 −0.92eV。在 Pt 上，脱出功则减小得很少。在 W 上，随着 CO 覆盖的增加，在覆盖达 0.5 单层时，脱出功增大到 0.82eV，而后再逐渐减小[47]。在铜上，脱出功随覆盖增加而减小，但在 $\theta=0.1\sim0.5$ 单层时，发现 φ 几乎是常数[48]。

利用高分辨电子能量损失谱（HREELS 或 EELS）研究 CO 在单晶晶面上的吸附时，确实测到了 C—O 键和 M—C 键的振动频率[49]。在低覆盖的 Pt（111）晶面上，在 58meV（474cm^{-1}）和 258meV（2 075cm^{-1}）两处观察到了最大值。在覆盖度 $\theta>0.2$ 时，还出现 45meV（367cm^{-1}）和 232meV（1 870cm^{-1}）的谱带。将 2 075cm^{-1}的振动归属于线型羰基，而 1 870cm^{-1}的振动归属于桥型羰基。那么，其他的将是对 Pt—C 键价振动的支持。在对 C 只和一个 Pt 原子结合的低配位中心处，υ_{C-O}应有较大的值。

图 4.7[45]示出了在 Ni（111）和 Pt（111）面上吸附半单层 CO 时的 HREELS 谱。在图 4.7 的条件下两种面上都形成 c（4×2）LEED 图案。根据 IR 光谱结论和 LEED 图案，极易画出 CO 在两种表面上吸附键的位置（如图 4.7 右边所示）。

但问题并非如此简单。例如 CO/Cu（100）体系，IR 谱和 HREELS 谱在各种 CO 覆盖度仅得到 2 080cm^{-1}左右的峰[50]。当覆盖度为 0.5 时得 c（2×2）结构；当覆盖度稍大于 0.5 时，立即变成 c（72×2）$R45°$的结构。如果在 Cu（100）面上等距吸附 CO 成 c（72×2）$R45°$LEED 图案，只有图 4.8 中的（a）和（b）方式[51～52]，显然应出现顶位和桥位吸附，但 IR 谱和 HREELS 谱仍然只有 2 080cm^{-1}一个峰。为了解决这个矛盾，Gaudano 等[53]提出一个只有顶位，但不是等距吸附在表面上的如图 4.8 中（c）的方式。这就使图 4.7 中归属的吸附键位变得不确定。还应注意的是，如果吸附是不等距的，近邻表面原子上吸附的 CO 分子相互排斥，产生倾斜吸附，能增加弯曲振动的模式。CO 在 Fe（110）上的吸附已证明了这一点。

根据 HREELS 谱列出了各种单晶表面上 C—O 和 M—C 伸振频率（见表 4.12）。

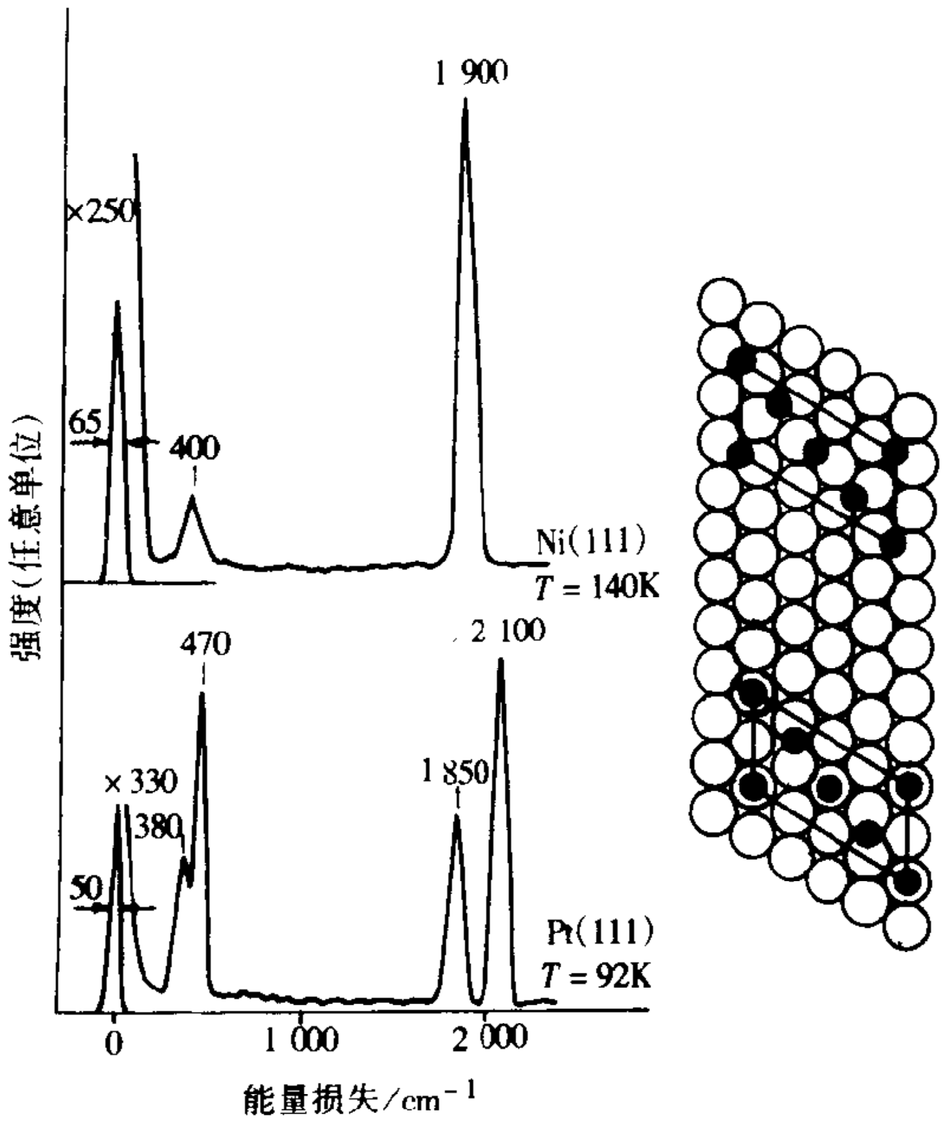


图 4.7　在 Ni（111）和 Pt（111）面上吸附 0.5 单层 CO 时的 HREELS 谱

此时 LEED 图案是 c（4×2）

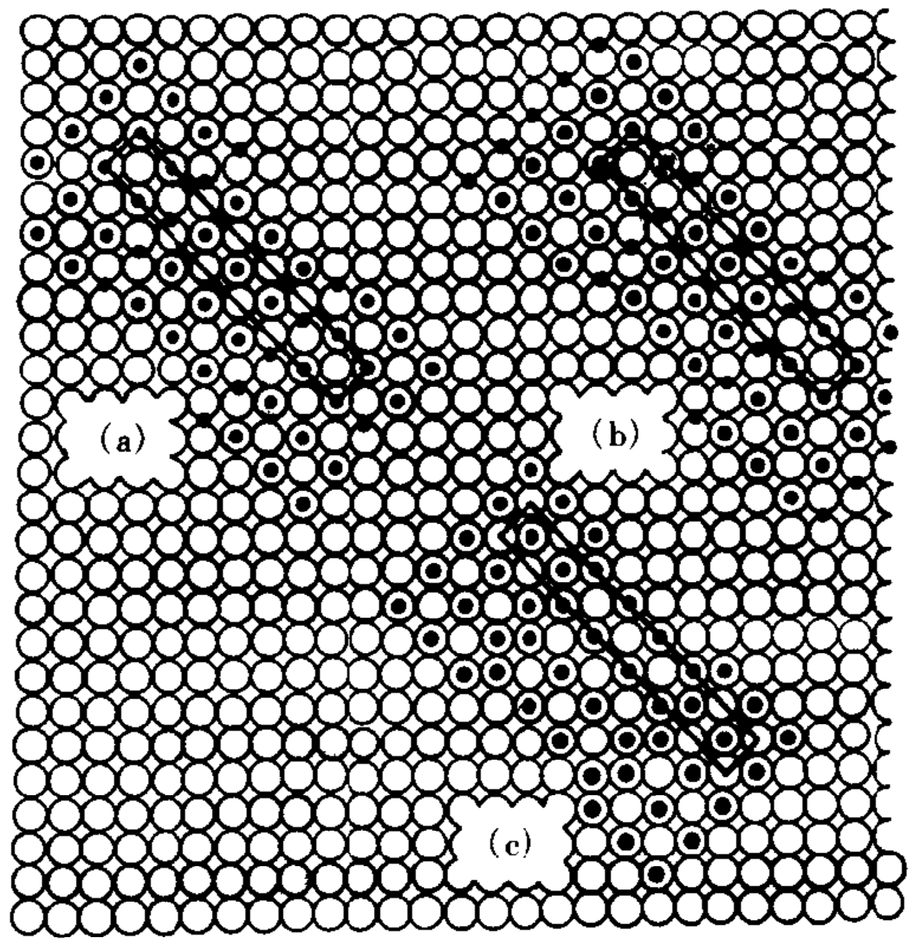


图 4.8　Cu（100）面上吸附 CO 形成 c（$7\sqrt{2}\times\sqrt{2}$）$R45^\circ$LEED 图案的 3 种结构模型

图中空心圆圈代表 Cu 表面原子，实心圆圈代表吸附的 CO 分子

表 4.12　单晶表面上吸附 CO 的伸振频率

表面	ν_{M-C}/cm^{-1}	ν_{C-O}/cm^{-1}	吸附位	参考文献
Fe（110）	455	1 890	顶位	[54]
Ni（100）	480	2 065	顶位	[55]
	360	1 930	桥位	
Ni（111）	400	1 810	三配位	[56]
Cu（100）	340	2 090	顶位	[50]
Ru（001）	445	1 990	顶位	[57]
Rh（111）	480	1 990	顶位	[58]
Pt（111）	480	2 105	顶位	[59]
	380	1 870	桥位	[60]
W（100）	365	2 080	顶位	[61]

利用 LEED 也曾对 CO 在过渡金属上的吸附作过广泛研究，所得结论是 CO 在金属上吸附时形成桥型结构最为可能[48]。但是，值得指出的是，LEED 的许多数据严格说来仅属于 CO 吸附层的结构，并不能表征下层金属的结构[62]。例如，对于吸附在钯（100）上的 CO，已观察到其 IR 谱和 LEED 的实验结果间存在令人满意的关联。在 IR 谱中覆盖度直到 $\theta_{CO}=0.5$ 的全部范围内只记录到一个单吸收带；当 θ 从低值增加到 0.5 时，这个带的频率按通常方式随覆盖度的增加从频率 1 895cm^{-1}增加到 1 949cm^{-1}，表明 CO 是桥位键合结构。而且 Pd（100）面上表面原子的平面排列的一个特点是，对

于和仅有的一个IR吸收带相对应的、单一的一套表面位置，只有在CO放在桥位上才能得到。LEED强度数据的动力学分析给出了原子距离和表面结构（图4.9）[67]，可看到与IR谱推论完全一致。

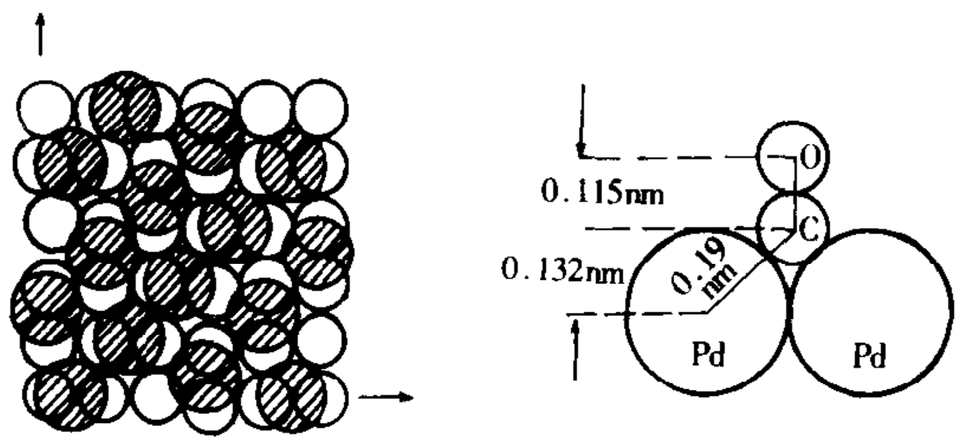


图4.9 CO吸附在Pd（100）面上的结构模型
CO占据桥位，在［CO］/［Pd］=0.5时形成一个（$2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$）$R45°$结构

由LEED和别的方法对吸附在（111）晶面上的CO得到的数据进行对比，可以发现随着覆盖度增大到$\theta=1/3$时，脱出功是直线增加的（$\Delta\varphi=1.1$eV），吸附热从125kJ/mol降到110kJ/mol，而在LEED图中，相应于所谓（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）$R30°$结构的反射强度也是增加的。进一步增大覆盖度到$\theta=0.53$，脱出功略有增大（$\Delta\varphi=+1.31$eV），因是相互排斥的关系，吸附热减少到85kJ/mol，而粘着系数几乎从1减小到0。在LEED图中，结构（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）$R30°$变为由定向不同的c（4×2）微畴组成的结构。Mo、Ta以及W上吸附CO的LEED数据中还发现有相当量的CO离解[63]，并得到了用EELS法研究吸附分子的振动光谱的支持[64]。

自1971年Eastman[65]等作者报道洁净和吸附CO的Ni（100）晶面的UPS光谱以来，出现了许多用UPS研究金属表面能级因CO吸附而变化的报道。最典型的吸附分子的UPS光谱如图4.10所示[66]。

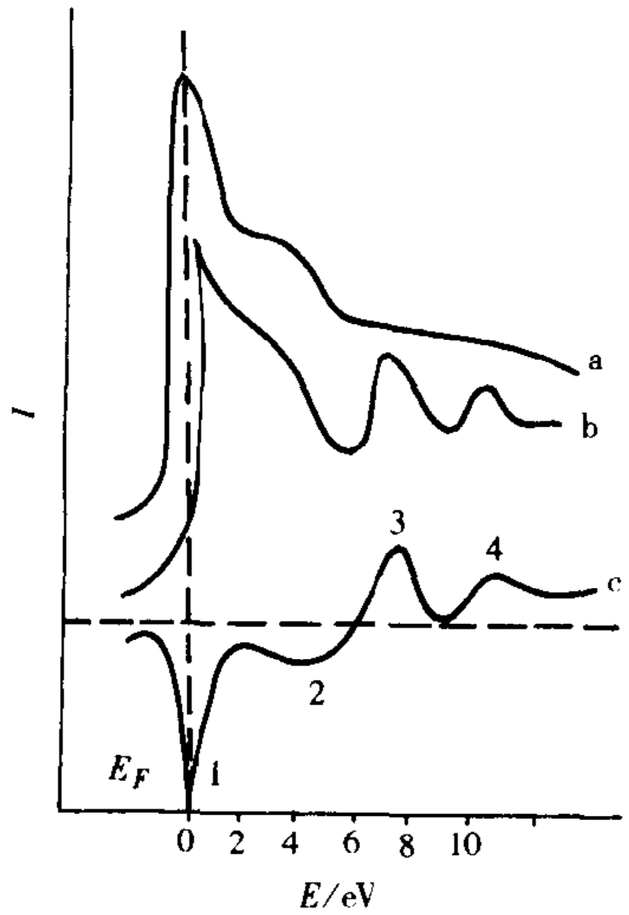


图4.10 吸附在Pd（110）晶面上的CO的UPS光谱
a. 洁净（110）晶面
b. 吸附CO后
c. 为a和b的光谱差（$h\nu=40.8$eV）

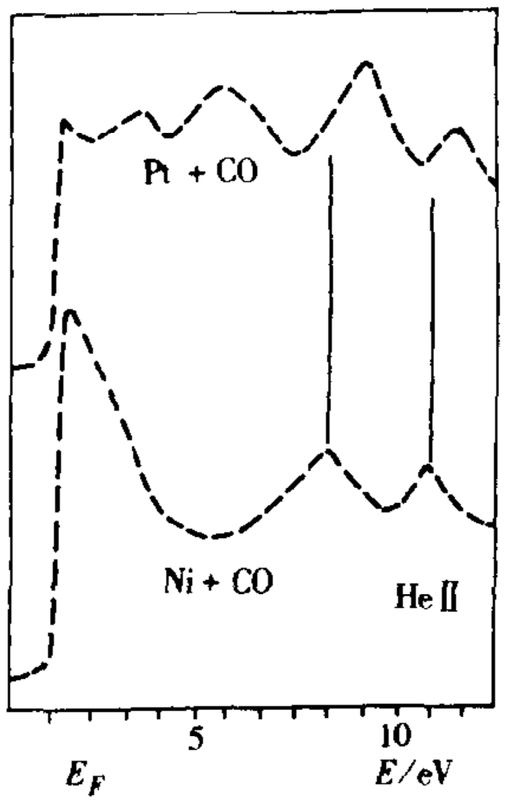


图4.11 CO在过渡金属上吸附时UPS光谱中的最大值

图4.11则是CO在过渡金属上吸附的典型光谱图。CO在不同金属上的吸附光谱相当类似，只在个别光谱带的强度以及用不同能源激发发射时的相对强度方面略有不同。其主要特点乃是有两个峰：一个在比Fermi能级EF低8eV±0.6eV处（α峰），而第二个在11eV±

0.5eV 处（β 峰）。峰值变化不大和被研究金属的脱出功 $\Delta\varphi$ 的变化相对应。和金属的本质关系不大，可能和电子直接由吸附 CO 的能级发射有关。

现在已有三种 CO 的吸附模型用来描述这一光谱特点。按照 Eastman 和 Cashion[65] 的模型，α 峰属于和 CO 气体 5σ 分子轨道相当的化学吸附位。而 β 峰属于和 CO 气体的 1π 分子轨道相当的化学吸附位。根据 Batra 等人的意见[68]，轨道的次序刚好相反：α 峰为 1π 轨道，而 β 峰为 5σ 轨道。最后，按照第三个模型[66]，这是以 Doyen 和 Ertl 的量化计算为根据[69]，α 峰和 CO 的（$5\sigma+1\pi$）二个能级相当，而 β 峰为 4σ 轨道。现在，最后一个模型已为大家所接受。确实，在高分辨 UPS 光谱中，α 峰可分裂成二个峰。例如，在 Ir（100）晶面上吸附的 CO 的光谱中，α 峰在 8.5eV 及 7.2eV 处有两个最大值[70]。其中第一个峰被确定为 1π 轨道，而第二个为 5σ 轨道。根据以上实验，轨道按能量排列的次序为 5σ、1π、4σ。

Joyner 等根据 UPS 以及 XPS 的研究结果[71]，也认为吸附的 CO 只有三种结构（分子状态及离解状态），由于金属的类型及温度不同，吸附的类型也不同。在 W、Mo、Ti 以及高温下的 Fe、Ni 催化剂上，根据 XPS 的结果，表示 CO 归属的 O_{1s} 的峰和吸附氧的峰接近，在 530eV 处，而 C_{1s} 的峰则和金属碳化物的峰相接近，结合能为 283eV。这个事实说明，CO 呈解离吸附。另外，在室温下，在 Pt、Ni、Cu、Fe、Rh 等催化剂上，CO 呈分子状态吸附。随着吸附热的增大，吸附 CO 的 O_{1s} 结合能就减小，逐渐接近于吸附氧的值，即 M—CO 的峰愈强，CO 就愈容易解离。这是因为 CO 分子中有两对非共有电子，其中一对属于氧原子，在一定的 s 性的大轨道上，所以相对地说比较稳定。另一对则在碳原子上，有较高的 p 性，而这个轨道又恰好位于 C—O 轴氧原子的对面，且有较高的能量，不能对电子束缚得过牢。吸附时这一轨道除了能向金属表面的空轨道（s、p、d 轨道）提供自身的电子形成 σ 键（M←C）外，金属的 d 轨道在一定的条件下也能向碳原子的反键轨道（π^* 轨道）反馈电子，形成（M←C）π 键，使 CO 键减弱。这个过程如图 4.12 所示。

由 UPS 对气体和吸附 CO 求得的以 Fermi 能级为标准的各种轨道的能级（eV）如下：

	5σ	1π	4σ
CO 气体	9.15	12.06	14.87
吸附 CO	8.8	7.1	11.7

这些结果揭示：不仅吸附时能级的次序发生了变化（$5\sigma-1\pi$），而且 1π 与 4σ 的相对值（~4eV）也发生了变化。表 4.13 列出了由 UPS 求得的一系列金属表面上吸附 CO 的 1π 与 4σ 的相对值 $\Delta(1\pi-4\sigma)$，这个值可以作为吸附 CO 离解难易的判据。确实 Δ 值较大的 Ni、Fe、Mo、W 等，吸附 CO 较易发生解离。除此之外，吸附 CO 在 295K 可以发生解离的还有 Mn、Ta、Nb 等。

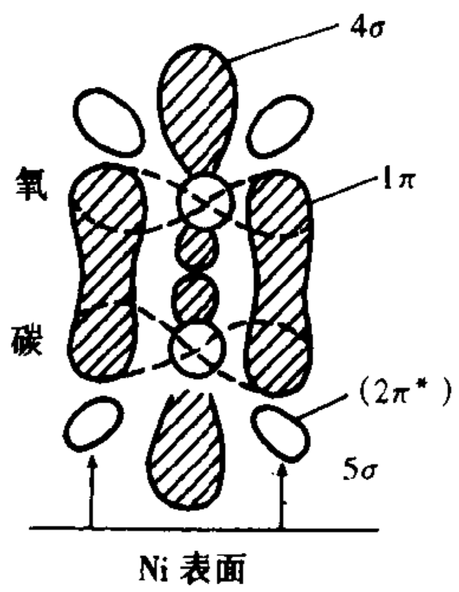


图 4.12 在垂直取向中，金属表面上的 CO 分子轨道
（主要是 3σ、$2s$ 的键合轨道）

表 4.13　吸附 CO 的 1π 和 4σ 轨道的能级差

催化剂	测定温度	$\Delta(1\pi-4\sigma)$ /eV	催化剂	测定温度	$\Delta(1\pi-4\sigma)$ /eV
Ir（100）	常温	2.7	Ni（110）	常温	3.0
Ir（100）	常温	2.8	Ni（110）	常温	3.0
Pt（100）	常温	2.6	Ru（111）	常温	3.2
Pt（多晶）	常温	2.6	R（001）	常温	3.1
Pd（多晶）	常温	2.9	Fe（100）	$T<230$K	3.5
Pd（100）	常温	2.9	Mo（多晶）	77K	3.5
Ni（111）	常温	3.1	W（110）	常温	3.2
Ni（100）	常温	3.2	W（100）	$85<T<115$K	3.3－3.8
Ni（多晶）	常温	3.0	W（110）	α状态	3.0
Ni（111）	常温	3.0	CO（气体）		2.75

利用激光拉曼光谱，Krasser 等[72]也曾对 CO 在 Ni/SiO_2 上的吸附态作过广泛研究。图 4.13 和图 4.14 分别给出了 2 050～2 110cm^{-1}、1 700～1 880cm^{-1}范围的拉曼谱图。可以看出 CO 在 Ni 上存在两种线式吸附态，2 080 和 2 070cm^{-1}；一种桥式吸附态，1804cm^{-1}。该作者认为线式 CO 吸附在 5 个 Ni 原子的中心上，而桥式 CO 吸附在 4 个 Ni 原子的中心上，表面位置群都为 C_{4v}，据此进而归属了低于 1 700cm^{-1}的其他拉曼峰，并利用 FG 矩阵方法计算了 CO 在 Ni 上吸附态的力常数。

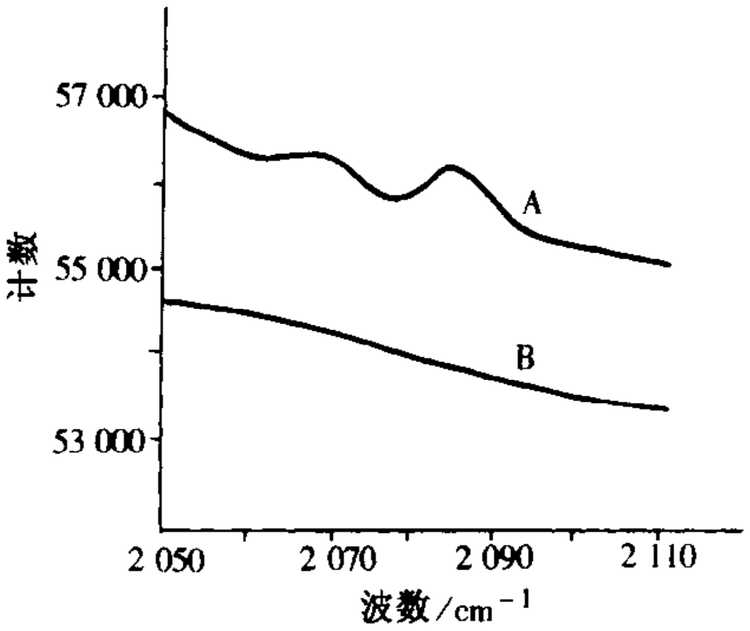


图 4.13　CO 线式吸附态的拉曼光谱（$p_{CO}=0.13$kPa，－50℃）

A. 熔融石英 + CO + Ni/SiO_2　B. 本底，熔融石英 + Ni/SiO_2

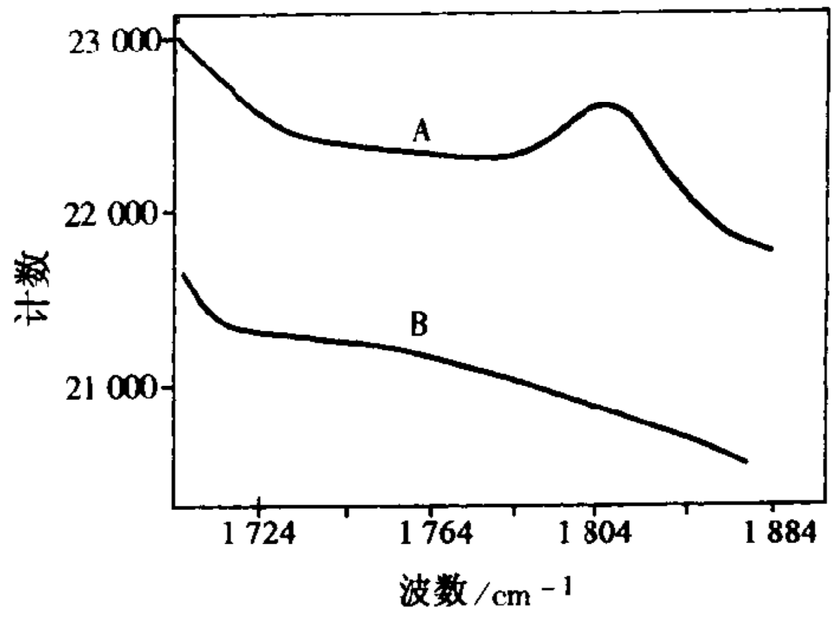


图 4.14　CO 桥式吸附态的拉曼光谱（$p_{CO}=0.13$kPa，－50℃）

A. 熔融石英 + CO + Ni/SiO_2　B. 本底，熔融石英 + Ni/SiO_2

4.1.4　氧在金属表面上的吸附

吸附氧的可能形式大大超过氢，有不带电荷的原子型和分子型、带电荷的 O_2^-、O_2^{2-}、O^-和 O^{2-}。氧在接近室温下于洁净金属表面上吸附时，第一步总是和电子脱出功（φ）的显著增加相联系，因此我们可以应用场发射和 XPS 在超高真空下研究单晶洁净表面上的氧吸附，获得各个晶面上的 $\Delta\varphi$ 值。

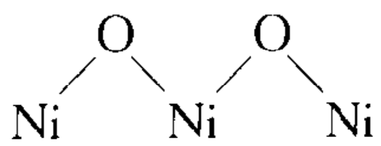
粘着系数在多晶及阶梯表面上特别大。Gland 等人[73]曾对平滑 Pt（111）晶面和阶梯 Pt［12（111）×（111）］晶面的吸附性质作过比较。对阶梯表面，室温时的粘着系数 S 等于 0.4，随着覆盖度的增加，S 可降低至 0.01，相当于平滑表面 $\theta=0.5$ 时的值。如果考虑到起始时的 S 并未涉及整个表面，而只和阶梯棱上的原子有关，那么，其值甚至可以大至 1。显然，几乎所有和光滑晶面（111）碰撞的 O_2 分子都将进一步转移至棱上，而后在那里进行离解的化学吸附。

根据 LEED 和 Auger 能谱的数据，O_2 在 Pt、Au、W 等的阶梯表面上吸附时，开始先在棱上形成二维结构。例如，在 Pt［12（111）×（111）］阶梯表面的棱上，每个氧原子和每二个棱上的原子相结合[74,78]。用角分布电子受激脱附法在阶梯表面上的有序结构中还证明存在着 O^+ 离子[75]。在大多数情况下，甚至在低温和低覆盖度时，也可以观察到 LEED 的衍射图，这就只能归因于原子型吸附。对立方晶面上吸附层的结构已进行过详细研究。在低覆盖度时，最多的是结构（a）（2×2）；而在覆盖度适中时，则为结构（b）C（2×2）：

MMMMM	MOMOM
MOMOM	OMOMO
MMMMM	MOMOM
MOMOM	OMOMO
(a)	(b)

按照计算当量，LEED 衍射图上和结构 2×2 相当的最大强度应于覆盖度 $\theta=0.25$ 时出现，而 C（2×2）结构，则在 $\theta=0.5$ 时出现。在（2×2）的结构中，氧原子直接分布在金属原子之中，这可以用来说明为什么 O_2^- 吸附一开始 φ 有很大的增加。在 C（2×2）结构中，氧原子则位于由四个金属原子组成的正方形的中心。这当然也能导致 φ 的增大，但要比（2×2）结构的 φ 小些。上述两种结构已在 O_2 在 Ni[76]、Pt[77]、Cu[78]以及 Fe[79]的立方晶面上观察到。

在覆盖度较大的情况下，将形成 1×1结构，即在每个金属原子上有一个氧原子。在 Pt（100）晶面上还观察到（2 × 1）和（4 × 1）[80]，在 Mo（100）晶面上为 C（2×2）、（1×1）以及（6×2）的结构[81]。当氧在二个金属原子之间形成桥型结构时，将稍微溢出表面，如在（110）晶面的（2 × 1）结构上，形成：



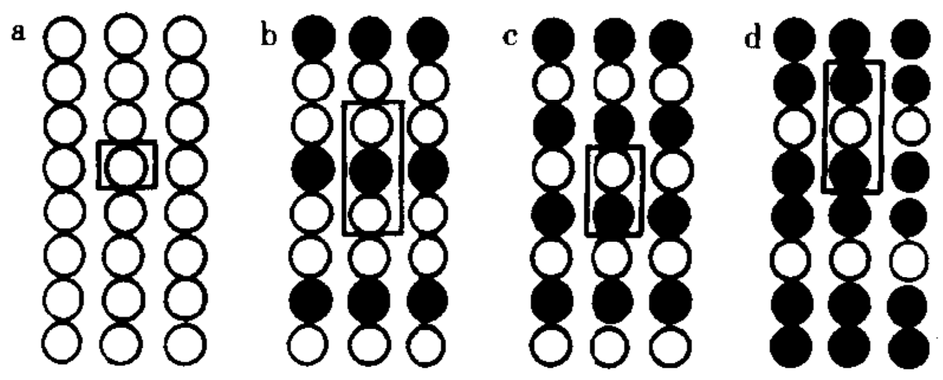


图 4.15　室温下 O_2 在 Ni（110）晶面上吸附时结构的变化

a. 洁净表面　b. 氧原子覆盖 1/3 单层　c. 覆盖 1/2单层　d. 覆盖 2/3 单层

黑圈为氧原子，空圈为镍原子

这时，键长为 0.192nm，同时，在立方晶面的（2×2）结构上为 0.197nm。由实验求得的金属上化学吸附氧的 M—O 键长与 M 及 O 的共价半径之和十分接近，这个结果

表明化学吸附键主要是共价性的[82]。

借助于 LEED 还可以观察到二维相转化形式的再构作用。由（2×2）结构转化成 C（2×2）结构的再构表明，氧原子由金属表面上的状态转化成了“淹没”在晶格中的状态，这时，氧和金属原子形成了 M—O—M 桥型键，并位于同一平面之内。图 4.15 给出的是 O_2 在 Ni（110）晶面上于室温下吸附的 LEED 电子谱[35]。它们也是通过二维相的转化机理实现的。随着氧在表面上的集结，表面依次再构成（3×1）、（2×1）以及（1×3）结构，即形成不同的二维氧化物相。进一步研究发现，晶格周期有几十纳米的超结构。

在高温下还可以观察到另一些结构，图 4.16 给出了 Ni（110）晶面于 300℃吸附 O_2 时的变化[35]。很明显，在 θ 从 0.555～0.625 很窄的单层覆盖范围内，形成了四种相互之间可以进行互相转化的超结构，这些结构为（9×1）、（7×1）、（5×1）和（8×1），覆盖了几个纳米，大大超出了晶格的体相参数。O_2 在 Cu、Pd 和 Fe（110）面上吸附时也发现有类似的变化[83]。

LEED 研究还发现，由于氧的渗入，金属表面以及晶格的再构而引起的脱出功降低，往往可以在表面上生成新的氧原子层时重新恢复，如 O_2 于 760℃在钨膜上的吸附（图 4.17），可见变化具有间断的特性。在研究 O_2 在 Ru 上的吸附时，也发现过 φ 先增加而后降低，以后又增大的现象[84]。

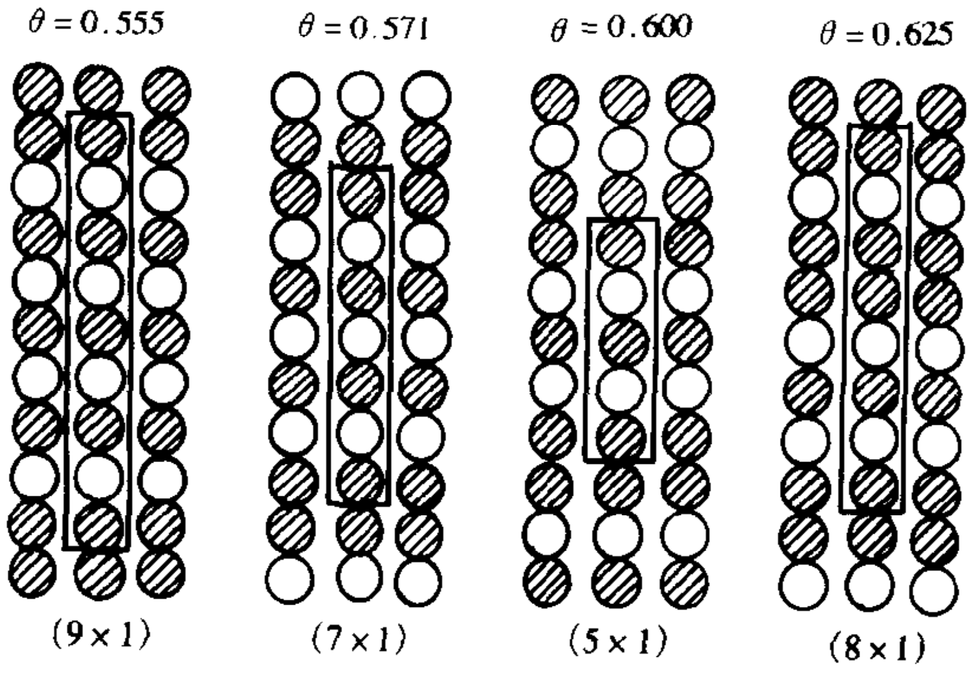


图 4.16　根据 LEED 数据，Ni（110）晶面于 300℃吸附 O_2 时结构的变化

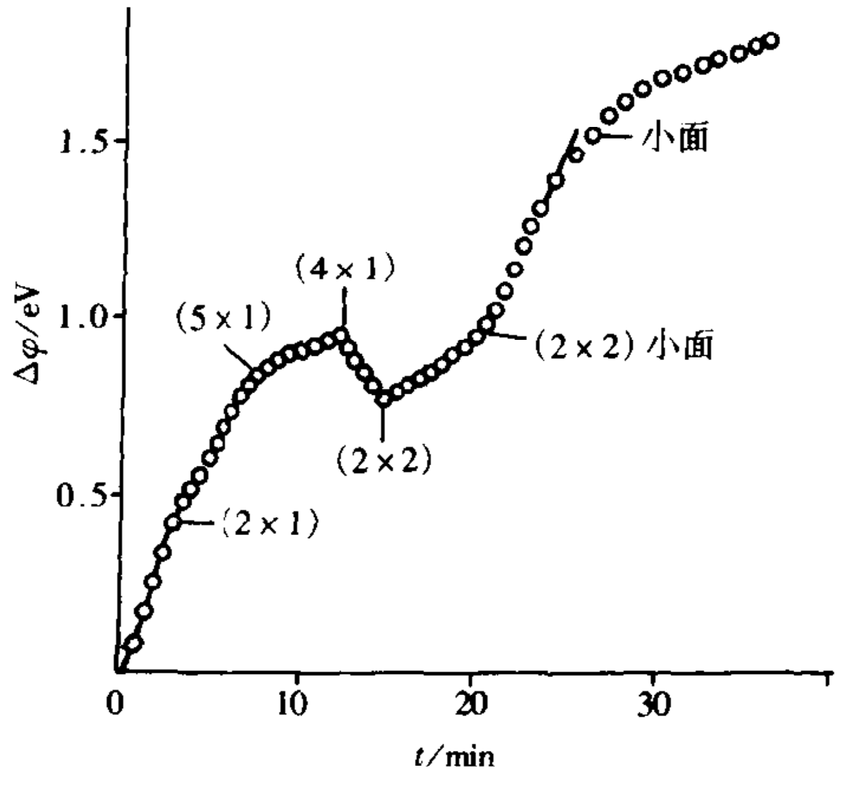


图 4.17　O_2 在钨上于 760℃吸附时，脱出功变化 $\Delta\varphi$ 随时间的改变

用 UPS 研究 Ni[85]、Co[86]、Fe[87]、Cu[86]、Mo[87]、W[88]、Ir[89]以及 Pt[89]表面上吸附氧的表面能级时所得的结果，进一步支持了上述氧吸附以及过渡金属氧化的机理。吸附开始时，在低于 Fermi 能级 0～2eV 的区域内观察到了 d 能级的峰强度略有下降，同时还发现了和吸附氧 $2p$ 能级相应的强度为 5.6～5.9eV 的强峰。在表面层发生再构和氧化时，就有相应于金属原子被氧化的新峰出现。

应用高分辨电子能量损失谱（HREELS）研究氧在 Pt（111）上的吸附时，观测到在 870cm^{-1}处有一强带；当氧是原子态时，强带在 490cm^{-1}处。前一个较高频带归属于表面过氧离子 O_2^{2-}，在这些过氧离子中，金属电子已给予 O_2 的反键 π 轨道。有趣的

是，氧分子轴取向被认为是平行于表面，这个取向对于镜面散射电子通常是非活性的。它的激活可能是由于禁阻的 O—O 伸缩振动与允许的 M—O 伸缩振动混合引起的，Pt—O 伸缩振动是在 490cm^{-1}的原子氧谱带。当覆盖度增加时，它不会发生频率位移。高温态“氧化物”在 760cm^{-1}有强吸收，这归于与氧化铂声子振动的耦合。

银对氧的吸附具有独特的行为，它可能是能使氧在高温下成分子状态吸附的惟一的金属。在室温下，根据场发射的数据[90]，单晶银晶面为氧覆盖的次序为：开始时为（111）、（100）、（211）及（533），而后是（110），最后是（210）、（310）和（320），氧成分子型吸附的基本证明来自 IR 光谱[91]，氧在 Ag 上吸附后的谱带 870cm^{-1}可归属于 υ_{O-O}振动。这已为分子$^{18}O_2$ 和$^{18}O^{16}O$ 之间的同位素交换所证明。利用 LEED、XPS 以及 UPS 方法在经高真空净化的银上也获得氧在 Ag 上成原子型吸附的信息[92]。

4.1.5 氮在金属表面上的吸附

分子氮在金属上，特别是在某些过渡金属上的化学吸附是一个比较复杂的过程。如在 Fe 上，发现在低温下是一个容易进行的弱可逆化学吸附，而在室温或较高温度下，则是一个相当难于进行的、在热力学上的强化学吸附过程[93]。Ti、Zr、Ta 和 W 也有和 Fe 相同的行为。Ⅷ族过渡金属（Ni，Pt，Pd，Rb）只显示出很弱的化学吸附。

强化学吸附和分子氮的离解以及形成表面氮化物有关，而弱化学吸附仍是以分子氮的形式出现为主。每个氮分子被认为和两个表面金属原子相结合的弱化学吸附的本质，人们利用 IR 光谱曾进行过较详细的研究[94]。表 4.14 给出了某些金属表面氮化物和双氮金属配合物中金属—氮键的性质。

表 4.14 金属表面氮化物和双氮金属配合物的 IR 光谱数据

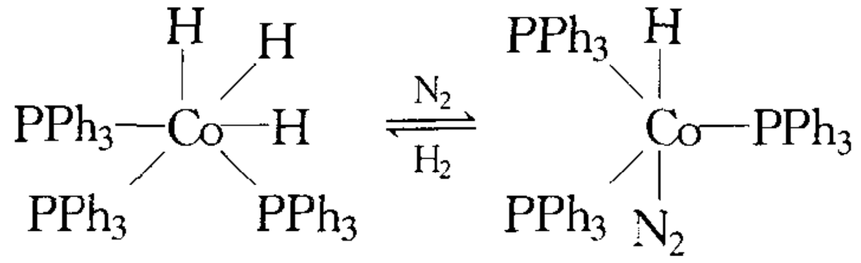
金属表面氮化物	$\nu_{N\equiv N}$/cm^{-1}	双氮金属配合物	$\nu_{N\equiv N}$/cm^{-1}
Fe	2 080	$IrCl(N_2)(PPh_3)_2$	2 105
Ni	2 202	$FeH_2N_2(Ph_3)_3$	2 074
Pt	2 230	$CoH(N_2)(PPh_3)_3$	2 083
Pd	2 260	$ReCl(N_2)[(Ph)_2P-$	
Ru/Al_2O_3	2 020	$CH_2CH_2P(Ph)_2]_2$	1 975
$Ru-K_2O/Al_2O_3$	1 996～1 998	$ReCl(N_2)[P(CH_3)_2$	
$Ru-Na_2O/Al_2O_3$	2 026～2 030	$-(Ph)]_4$	1 924
$Rh-K_2O/Al_2O_3$	2 040	$N\equiv N$	2 331
$Re-K_2O/Al_2O_3$	2 024		

上述结果表明，金属表面和金属配合物之间有相似的性质，在各金属表面上，弱化学吸附的氮分子与相对位于分子氮非活性振动的低频方向均有相当大的位移，这一谱带的强度以及频率被归结为氮分子和表面的化学作用，但分子氮并未离解，只是略带正电荷而已，氮分子只起一个 σ 供电子配位作用。对大量的金属氮配合物的研究表明，氮分子是和金属成垂直结合的，起着 σ 双电子供体的作用。在 π 反馈不很强的情况下，拉伸 $\upsilon_{N\equiv N}$位于 2 100～2 200cm^{-1}处。只有在有强反位配体和有利于 π 反馈的情况下，

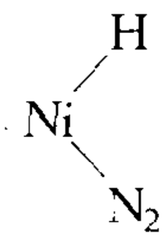
拉伸频率 $\nu_{N\equiv N}$才能低至 1 750～1 800cm^{-1}。

金属表面和金属配合物之间另一个有意义的类比，还可举双氮配合物对氢没有任何活性为例，这是因为，分子氮的弱化学吸附并不能使氮活化后加氢。

确实，当把氢加至为氮所覆盖的镍时，仅能观察到 2 202cm^{-1}处的谱带降低[95]。这种用来度量氢加成的 2 202cm^{-1}谱带，在强度上的减小说明氮和氢之间有 1:1 的相互关系。据此，认为在它们之间只发生交换作用，这一过程已在金属配合物反应中观察到[96]：



加入过量的氢（或者氨或烃类），可以使 2 202cm^{-1}谱带先是位移到 2 231cm^{-1}，而后再位移到 2 254cm^{-1}（低强度的），这可能形成了表面“配合物”：



类似的实验现象也发现 N_2 在 Fe 催化剂上吸附的激光拉曼研究结果[97,98]。图 4.18a 是 Fe 催化剂在 450℃合成氨反应进行 8h 后冷到室温后摄取的拉曼光谱。图中所标出的 5 个峰分别归属如下：2 331cm^{-1}为气相 N_2 分子的伸缩振动，1 902cm^{-1}和1 951cm^{-1}可能为两种不同的 Fe—H 伸缩振动，1 940cm^{-1}和 2 035cm^{-1}为吸附态的 N≡N 伸缩振动。为了使活性位上吸附氮物种的浓度增大，将二元助剂熔铁催化剂（A101－3）在合成氨反应条件工作 8h 后，又换以 $10N_2/1H_2$ 混合气流 15min，然后迅速冷至室温进行拉曼散射，其谱图如图 4.18b 和图 4.18a 所示。1 940cm^{-1}的峰强度显著增加，同时在 1 150cm^{-1}和 895cm^{-1}处出现两个新峰。在上述气氛中升温到 450℃，Fe—H 振动的两个峰 1 951cm^{-1}和 1 902cm^{-1}大大减弱直至最后消失。而在另一方面如图 4.18c 所示，属于吸附的 N≡N 伸缩振动峰 2 030cm^{-1}和 1 940cm^{-1}，尤其后者逐渐增大。这说明表面的吸附氢被吸附氮取代，因为气相中 N_2/H_2 比较高。有趣的是，当这个样品在 450℃暴露于纯 N_2 气流中约 20min 后，1 940cm^{-1}峰消失，同时 895cm^{-1}也减弱，但 1 090～1 150cm^{-1}区的峰似乎增强（如图 4.18d 和图 4.19b 所示）。895cm^{-1}和 1 090～1 150cm^{-1}峰原位合成氨反应状态下却检测不到（图 4.19c），降到室温也检测不到（图 4.19d）。表明这两个峰只有在 N_2 中含少量 H_2 的条件下才能在表面检测到。上述实验结果可总结如下：在合成氨反应条件下，吸附的 N 和 NH 的浓度低于拉曼检测限，只是在 N_2 中含少量 H_2（例如 $10N_2/1H_2$）时，才可检测到；分子态吸附的 N_2 物种（$\nu_{N\equiv N}$，2 040cm^{-1}和 1 940cm^{-1}；$\nu_{Fe—N}$，423cm^{-1}和 443cm^{-1}），在合成氨反应条件下是表面上最丰的含氮物种，并认为，这种物种是合成氨反应在控制步骤之前的最主要活性含氮物种。

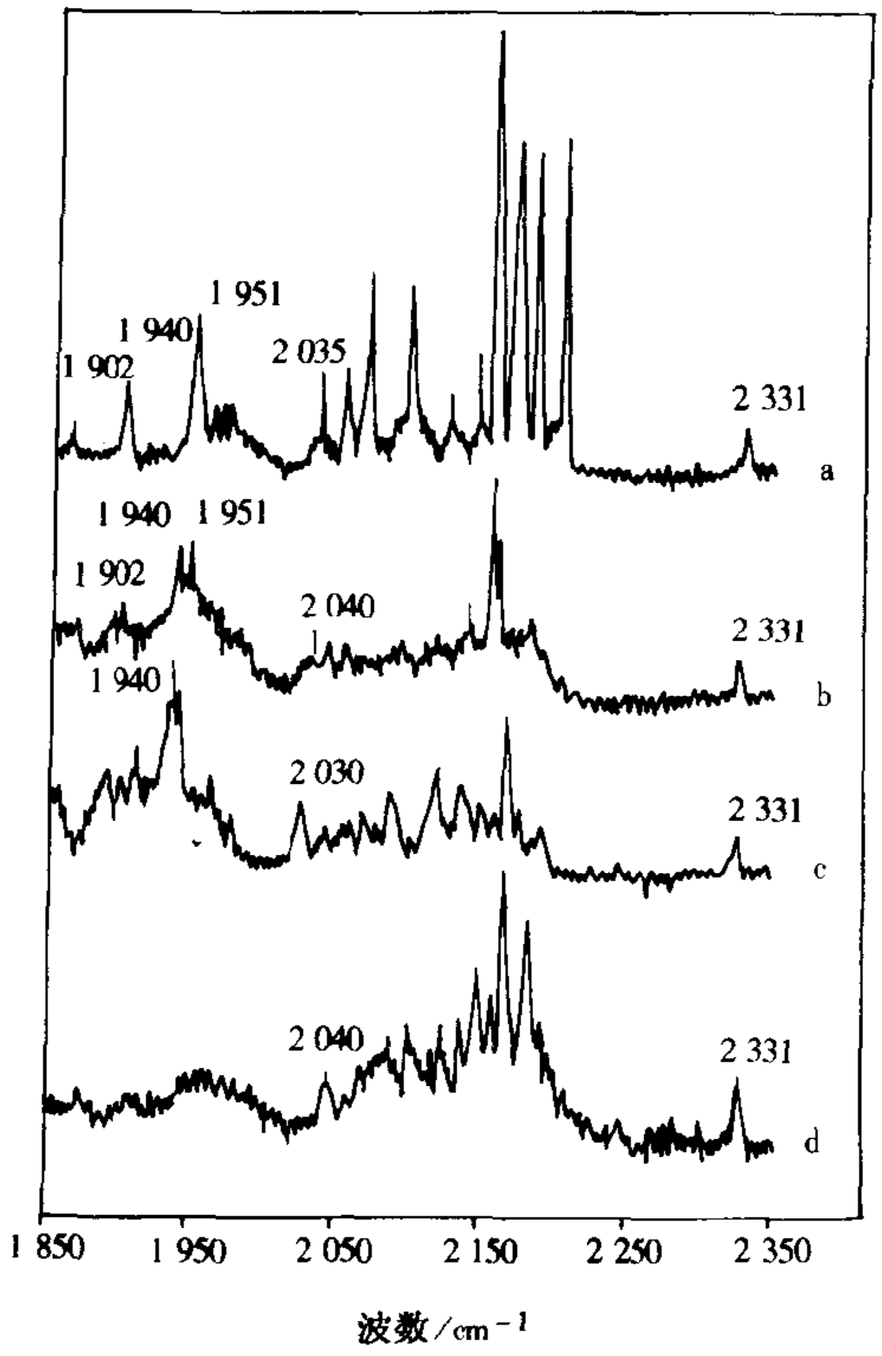


图 4.18 铁催化剂上吸附物种的拉曼光谱(室温)

a. 在 $1N_2/3H_2$ 气流中，450℃合成氨反应 8h 后

b. 在 a 之后，450℃暴露样品于 $10N_2/1H_2$ 中 15min 后

c. 在 b 之后加热 20min

d. 在 c 之后，450℃暴露样品于 N_2 中 20min 后

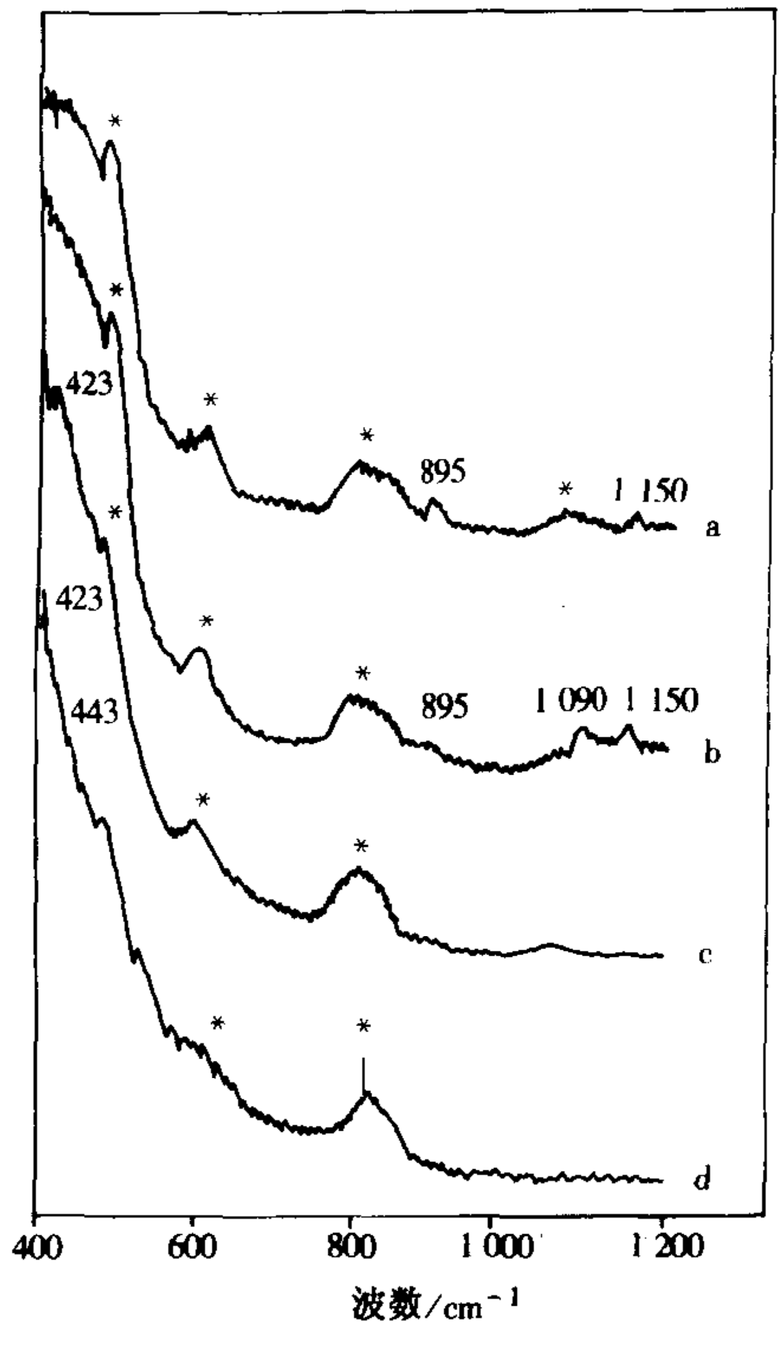


图 4.19 铁催化剂上吸附物种的拉曼光谱

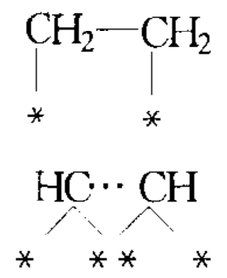
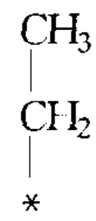
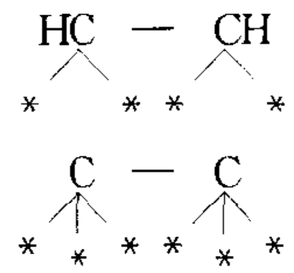
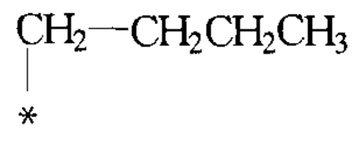
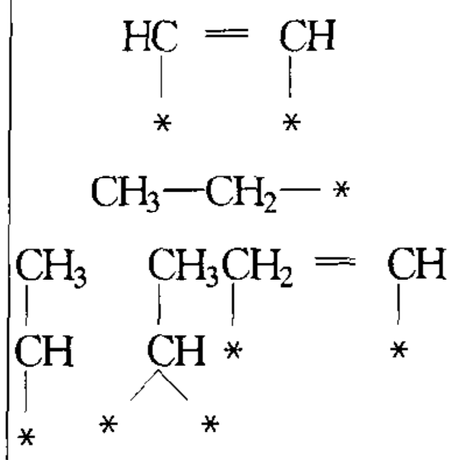
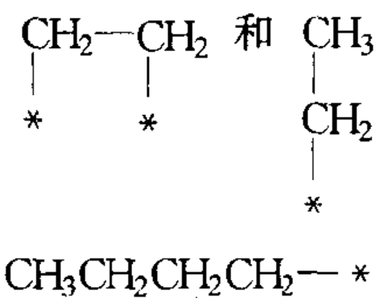
a. 如图 18b b. 如图 18d c. 在 450℃ $1N_2/3H_2$ 混合气中

d. 在 c 之后降到室温，图中标 * 的峰来自石英

4.1.6 乙烯和乙炔在金属表面上的吸附

金属催化剂乃是烃类转化中最重要的催化剂，研究烃类，特别是小分子乙烯或乙炔在金属表面上的吸附形式及相互作用的本质尤为重要。根据红外吸收光谱数据而推定的吸附乙烯的结构，列于表 4.15 中。由表可见，双点吸附时的烯烃—金属键是由二个 σ 键所组成。当然，也有认为成 π 配合物型吸附的，例如，N.Sheppard 等在以氢吸附饱和了的 Pt 和 Pd 的 SiO_2 载体催化剂上，用高灵敏的干涉红外分光法研究了乙烯的吸附状态，确认 1，2－双 σ 键和 π 键二种类型的键是同时存在的[99]，而且这两种吸附态都很容易加氢，π 配合物型的反应性还大些。通过 LEED 和 XPS 的研究，甚至还发现，吸附在 Pt（111）晶面上的乙烯可以转化成—C—CH_3（次乙基 ethylidyne）[100]。从金属来说，烷基在 Ni 表面上一般要比在 Pt 上稳定些。

表 4.15　担载在 SiO_2 上的各种金属上吸附乙烯的结构

金属表面状态	吸附 C_2H_4 后	吸收带/cm^{-1}	归　宿	结　构
Ni 为 H_2 所覆盖		3 030 2 940（肩） 2 880 1 448	═CH 拉伸 饱和 C—H 拉伸 $—CH_2$ 弯曲	无相应结构 
Ni 为 H_2 所覆盖	加 H_2	2 955 2 920 1 458 1 378	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_3 非对称弯曲 CH_3 对称弯曲	
Ni 裸露		3 070 1 970 2 910 2 860	烯烃型 CH 拉伸 饱和 C—H 拉伸	无相应结构 解离吸附 
Ni 为 H_2 所覆盖	加 H_2	2 955 2 920 2 860	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_3、CH_2 对称拉伸	
Pd 为 H_2 所覆盖		3 030 2 970 2 870	═CH 拉伸 CH_3 非对称拉伸 CH_3 对称拉伸	
Pd 为 H_2 所覆盖	加 H_2	2 950 2 920 2 850	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_3、CH_2 对称拉伸	等量的 

1978～1981 年间，有 6 个小组研究了C_2H_4或 C_2H_2/Pt（111）体系，至少提出了 5

种表面物种。Kesmodel等[101]用 LEED 研究室温 C_2H_2/Pt（111）体系，加热到 400K 在 1h 得到 2×2 图案，称做“稳态丙炔”。他们又在实验中得到 I～V 线与计算比较[102]，最早假设表面吸附物种是 C_2H_2。Ibach 等[103]用 HREELS 得到了图 4.20 的谱。说明室温下吸附 C_2H_4 的谱与低温吸附 C_2H_2 并在 H_2 气氛中加热得的谱基本一致，并与 $CH_3—CHCl_2$ 谱比较，认为表面吸附物种是 $CH_3—CH$，显然 3 050cm^{-1}的拖尾峰在归属中起决定作用。同时 Kesmodel 等[104]用电子衍射研究此体系，从理论和实验上一致推出 C—C 间距为 0.15nm，并垂直吸附在 3 配位上，认为可能是 $CH_3—C$，而不是 $CH_3—CH$，因为后者不易垂直吸附，振动峰的归属列于表 4.16。Demuth[105]发现加热此体系到 300K，从表面上放出的氢量是总氢量的 1/4，说明存在 C_2H_3 物种，他们认为是—$CH_2—CH$。Lehwald[106]在低温下暴露表面到 C_2H_4 气氛中，然后在 0.13×10^{-4}kPa 氢中加热到 450K，得到的 HREELS 谱与图 4.20 比较，得到了 1 130cm^{-1}、1 360cm^{-1}和 2 900cm^{-1}相同的峰，但缺少 900cm^{-1}和 3 050cm^{-1}峰，说明后两个峰不是 C_2H_3 吸附物种的特性。Skinner[107]等研究了 $CH_3CCo_3(CO)_9$ 的 IR 谱，并做出了归属。看出 A1 对称的振动在表面上有偶极活性，而 E 振动在离开镜面散射实验中才能看到，从而得出结论，认为表面物种是 $CH_3—C$。后经 Gavezotti[108]和Anderson[109]等计算，确认吸附物种是 $CH_3—C$。

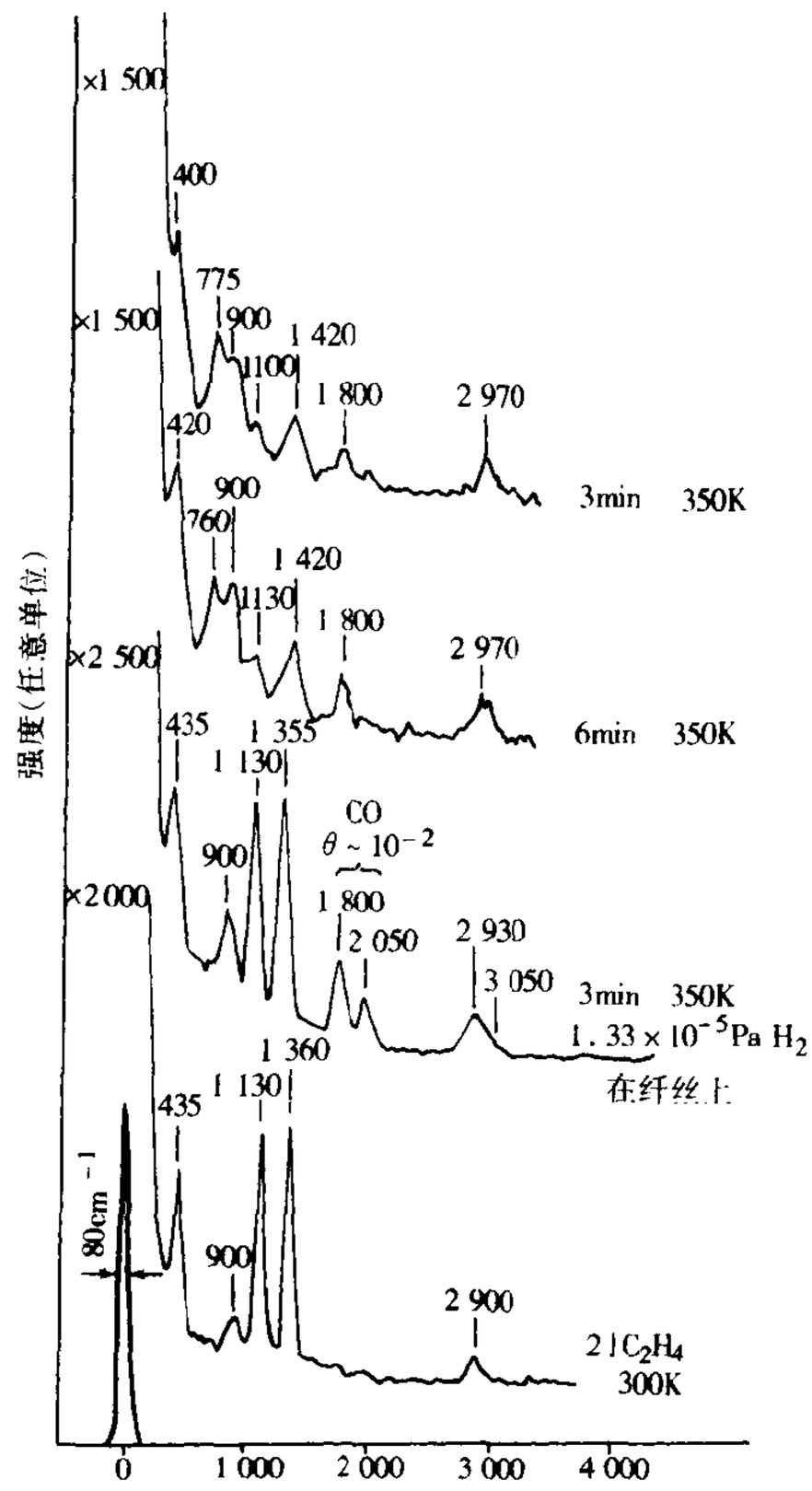


图 4.20　T = 140K Pt(111)面上吸附 2L C_2H_2 后在真空和 H_2 气中加热后的 HREELS 谱

表 4.16　C_2H_4/Pt（111）的室温 HREELS 谱和几种假设原归属

ν_w /cm^{-1}	说明	[110] $CH—CH_3$	[111] $C—CH_3$	[113] $CH—CH_2$	[115] $C—CH_3$
3 050	偶尔看到	$\gamma - CH$	$\gamma a - CH_3$	$\gamma a - CH_2$	
2 890	镜向	$\gamma - CH_3$	$\gamma - CH_3$	$\gamma s - CH$	$\gamma s - CH_3$
2 950	非镜向			$\gamma s - CH_2$	$\gamma - CH_3$
1 420	非镜向	$\delta d - CH_3$	$\delta d - CH_3$	$\delta - CH_2$	$\delta d - CH_3$
1 350	镜向	$\delta s - CH_3$	$\delta s - CH_3$	$\delta - CH$	$\delta s - CH_3$
1 130	镜向	$\delta - CH$	$p - CH_3$	pw/pt $- CH_2$	$\gamma - CC$
980	非镜向				$p - CH_3$
900	镜向有时看不到	$\gamma - CC$	$\gamma - CC$	$\gamma - CC$	

表 4.17 给出的是化学吸附乙炔的结构，这也是由 L.H.Little 根据红外吸收光谱作出的推论[110]。除此之外，J.E.Demuth 等用 UPS 研究了乙炔于低温下（＜180K）在 Pd（111）、Pt（111）和 Ni（111）上的吸附状态。得到了如下的信息：在 180K 以下低温时生成的是 π 键配合物，而在室温附近，发现有新的物种生成，在 Pd（111）和 Pt（111）面上，吸附种的结构和乙烯中所见到的相同，为双 σ 键吸附乙烯型，但是在 Ni（111）面上，则为乙炔的离解吸附产物，有 C—C、C—H、$—CH_2$ 以及 $—C_2H$ 自由基[111]。而 L.L.Kesmodel 等人在 300～350K 于 Pt（111）面上吸附乙炔时，根据 LEED 和 EIS 研究的结果，认为形成的是次乙基 $—C—CH_3$[112]。

表 4.17　金属/SiO_2 催化剂上吸附乙炔的结构

金属表面状态	C_2H_2 吸附后的处理	吸收带 /cm^{-1}	归　宿	结　构
Ni 为 H_2 覆盖及裸露的		2 960 2 920 2 860	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_3、CH_2 对称拉伸	$CH_3—CH_2—*$ C — C * * * * * *
Ni，为 H_2 覆盖及裸露的	加 H_2	2 960 2 920 2 860	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_3、CH_2 对称拉伸	$CH_3CH_2—CH_2—*$
Pd，裸露		3 090 3 030	$=CH_2$ 非对称拉伸 $\equiv CH$ 拉伸	H H C + HC═CH C * * * * $(CH=CH_2)—*$ $(CH\equiv CH)_2—*$ H C═CH— * H
Pd，裸露	加 H_2	2 960(弱肩) 2 910 1 850	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_2 对称拉伸	$CH_2—CH_2$ * * $CH_3—CH_2—*$ $CH_3—(CH_2)_5—*$
Cu Ni Pd		2 955～2 959 2 925 2 860	CH_3 非对称拉伸 CH_2 非对称拉伸 CH_2 对称拉伸	

4.2 金属分散度的测定

4.2.1 概述

把具有催化活性的金属担载在诸如氧化铝、活性炭、二氧化硅等载体上有很多优点：金属多半能以微晶的形式高度分散在载体的整个表面上，使单位质量的金属能产生较大的活性表面。这不仅可提高金属的利用率（这一点对贵金属特别重要），而且有可能真正比较催化剂的优劣（基于单位活性表面）。金属在载体上分散的好坏通常用“分散度”（dispersion）这一量来衡量。金属分散度 D 被定义为暴露于表面金属原子数目与样品中总金属原子数目之比，一般以百分数表示。按照 IUPAC 的规定，“暴露的百分数”（percentage exposed）应比“分散度”这一词要好。该定义可写作：

$$D = N_s / N_t \tag{4.2.1}$$

式中，N_s 和 N_t 分别是催化剂中暴露于表面的活性原子数目和总的活性原子数目。

对负载金属催化剂，分散度与金属粒子大小 d 有如下简单关系：

$$D = 1/d \tag{4.2.2}$$

式中，d 以 nm 为单位。

金属粒子大小与金属表面积 S 之间又有如下关系：

$$d = f V / S \tag{4.2.3}$$

式中，V 是活性金属所具有的体积，f 是金属粒子的形状因子，对立方体或球体取 6，圆柱体取 4，平板体取 1 或 2。

金属分散度的测定方法很多[113]，其中化学吸附和化学滴定方法可以直接测定，X 光谱线宽化、电子显微镜、X 光小角散射和磁学等方法测定的是晶粒大小，通过换算获得分散度。其中以化学吸附和化学滴定法应用最普通，局限性也最小，也更符合本书的主题。下面简要介绍之。

第 3 章介绍的低温氮吸附用于测量固体的总表面积，形成单层的选择性化学吸附则用于测定金属的表面积。用它测得的是接近的表面金属原子数目，不一定等于催化活性位的数目。化学吸附法的关键在于要有一种气体，它以已知的方式化学吸附在金属上，而不吸附在载体上。其次，要使选择性化学吸附法成功，表面原子数目必须简单地等于只化学吸附于金属表面的分子（解离或非解离）数目乘以“化学吸附计量系数（stoichiometric ceofficient）”。表 4.4 指出了在各种金属上哪些气体形成化学吸附层。表 4.18 指出了用于化学吸附测量的不同吸附质的优缺点。

表 4.18 化学吸附测量分散度时所用吸附质的优缺点

吸附质	优点	缺点	适用金属	适用温度/K
氢气	较简单化学吸附，几乎不发生物理吸附，不吸附于载体	可能有溶解，对杂质敏感，还原后可能有残留的氢（溢流氢）	铂，镍	273～293 195，78

续表

吸附质	优点	缺点	适用金属	适用温度/K
CO	难解离	低温时有物理吸附，有多个吸附物种，有生成羰基化合物的可能	钯，铂，镍，铁，钴	298 195，78 195，78
氧气	在氧化物上只有少量吸附	低温时有物理吸附，较高温度时会与多种金属形成氧化物	铂，镍，银	(298) (473)
H_2S，CS_2，噻吩	较少危害性	物理吸附，吸附机理复杂，不能进入很小孔中	镍	(313)
N_2O 的解离吸附			铜，银	(298)

化学吸附量的测定方法在第 2 章里已有较详细的介绍，有经典的静态高真空容量法和重量法。这些方法测定的数据准确可靠，但在做高温吸附时，就会带来一些缺陷，例如吸附质可能发生分解。另一种是应用也很广泛的动态脉冲色谱法[114]，虽然所测数据不如静态法准确，但和静态法结果相当一致[115]，尤其值得指出的是色谱法可以在接近反应温度的条件下做吸附实验而不用担心吸附质会发生分解。但是，选择性化学吸附法也存在某些局限性，比如：①在化学吸附测定中，虽然尽量选择使能实现专一化学吸附的条件，但仍不能避免在低温下伴生物理吸附，在高温发生溢流或其他副反应。②化学计量数的不确定性，也给测量结果造成相当大的误差。化学计量数通常是由块状金属化学吸附的单层容量与 BET 表面积求出，然后假定在高度分散状态时仍服从这样的化学计量数，实际上这一假定是不可靠的。例如由于催化剂形态的不同，氧与表面 Ni 的化学计量比可在 1～4 之间变动，因此应用这一方法必须注意。除化学吸附法之外，化学滴定法、中毒法和程序升温法也能用于金属分散度的测定，其原理与化学吸附法相同，只是实验方法有所不同。

4.2.2 金属分散度测定的实例

Emmett 和 Brunauer 首先用 CO 测定合成氨催化剂的表面铁原子的数目。吸附是桥式的，即化学计量系数（CO/Fe）为 1:2。而对 Pt 和 Pd 为 1:1。

化学吸附是一种表面上发生的化学过程，有些气体如 H_2、O_2、CO 等能选择性地吸附在金属表面上，通过测定化学吸附在金属表面上的气体吸附量可以计算出金属的分散度。中毒法也是化学吸附法的一种，比如吸附一个 CS_2 分子中毒时，掩盖的恰好是一个活性位即 m 个活性原子，则从完全中毒所需 CS_2 分子数和 m 值可计算暴露的活性原子数，从而计算出金属分散度。其他有关的方法是一些滴定法[116～118]。化学滴定法的道理和化学吸附法相似，其根据是表面上吸附的物种发生的表面反应，例如铂、钯等金属表面上吸附氢后，气相中的 O_2 能和表面上吸附的氢发生表面反应；反之，上述金属表面上吸附的氧，也能和气相中的氢发生表面反应。利用这种性质所建立的方法称为化学

滴定法，比如氢氧滴定法就是其中的一种。

氢化学吸附法和氢氧滴定法，是测定金属分散度的常用方法。以 Pt 为例，H_2 和 O_2 在 Pt 上的吸附，是以 H_2 和 O_2 在 Pt 表面上进行的表面反应，可用下列反应式表示：

$$Pt(s) + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Pt(s)H$$

$$Pt(s) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Pt(s)O$$

$$Pt(s)H + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow Pt(s)O + \frac{1}{2}H_2O$$

$$Pt(s)O + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow Pt(s)H + H_2O$$

根据 H_2 和 O_2 在 Pt 上（还有其他金属如 Ni、Pd 等）发生的上述反应，可以采用脉冲色谱法测定金属的分散度。

如果氢、氧在金属上的吸附量分别用 V_a^H 和 V_a^O 表示，而用氢、氧滴定金属表面饱和吸附的氧所消耗的体积用 V_T^H 表示，即可用下列公式计算金属的分散度 D（%）：

$$\text{氢吸附法 } D\text{（%）} = \frac{2Va^{H}M \times 10^{-3}}{22.4WP} \times 100 \tag{4.2.4}$$

$$\text{氧吸附法 } D\text{（%）} = \frac{2Va^{O}M \times 10^{-3}}{22.4WP} \times 100 \tag{4.2.5}$$

$$\text{氢氧滴定法 } D\text{（%）} = \frac{2V_T^{H}M \times 10^{-3}}{3 \times 22.4WP} \times 100 \tag{4.2.6}$$

式中，M 为金属的相对分子质量，W 为催化剂质量，P 为催化剂中金属的百分含量（%）。

陈诵英等[120]测定了 Pd/Al_2O_3 催化剂中 Pd 的分散度，比较了用不同方法测得的分散度结果，有较好的一致性，见表 4.19～表 4.21[121]。

表 14.19　不同方法测得分散度结果的比较

方法	0.05%Pd/Al_2O_3	0.15%Pd/Al_2O_3	0.45%Pd/Al_2O_3
CS_2 中毒	0.104	0.110	0.073
H_2 化学吸附	0.114	0.102	0.072
浆化反应器中 H_2-O_2 滴定	0.09～0.14		

注：0.05%、0.15%、0.45%为质量分数。

表 4.20　化学吸附法与 X 光射线宽化法结果的比较

方法	X 光射线宽化法		氢化学吸附		氢－氧滴定	
催化剂	A	C	A	C	A	C
1.17Pt/S	3.3	2.5	2.7	2.5	3.3	3.0
1.48Pt/I	5.4	3.9	4.0	3.6	5.5	5.0
1.48Pt/L	6.1	4.3	5.0	4.6	7.4	6.8
1.91Pt/S	13.7	13.7	15.6	14.2	22.4	20.4

粒子大小的单位：nm。

A. 球形粒子；C. 立方体粒子。

表 4.21　不同方法测得金属镍粒子大小（nm）的比较

催化剂	化学吸附*	TEM*	TEM**	X光射线宽化法**
15%Ni/Al_2O_3	5.4	3.7	4.6	4
23%Ni/Al_2O_3	6.0	6.0	6.4	9.1
2.7%Ni/SiO_2	1.9	2.9		
3.6%Ni/SiO_2	2.6	2.7		
13.5%Ni/SiO_2	4.4	4.1	4.5	3.7
15%Ni/SiO_2	5.1	8.1	9.4	16
28%TiO_2	8.8	5.5		
15%TiO_2	24.2	9.9	11.5	13

* 从面积计算；** 从体积计算。

无论氢吸附法或氢氧滴定法都须采用超高纯气体（H_2 和 N_2），气体的含 O_2 量应控制在百万分之几，为此须对高纯氢（99.99%）和高纯氮（99.99%）再进一步严格除 O_2、H_2O 和其他杂质。用 Pd/分子筛、Pt/碳纤维或 Ni/水泥渣等催化剂可以达到上述除 O_2 要求，氢气和氮气的纯度是影响测定分散度结果的最重要因素。

色谱法测定金属分散度以用脉冲法较好。试样粒度一般取 40～60 目标准筛目，试样量视金属含量而异。以 Pt－Al_2O_3 催化剂为例，Pt 的含量为 0.6%（质量分数）时，可取 1g 试样量。样品经用 H_2 高温还原（还原温度应取能使金属还原完全的所需温度），在上述温度下改通 N_2 气，以除净气相及金属表面的 H_2，然后降至室温。如用氢吸附法，降至室温即可定量注入氢气，直至不吸附氢为止。如用滴定法，即须先使氧气饱和吸附在金属表面，然后定量注入氢，直至不消耗氢为止。

氢的吸附量（或滴定量）按下式计算：

$$Va^{H}\ (V_T^{H}) = V_s/A_s\ [\ (A_s - A_1) + (A_s - A_2) + \cdots \qquad (4.2.7)$$

式中，A_1，A_2，……表示第一次、第二次……注入氢时显示的峰面积。A_s 表示标准峰面积，即相当于注入体积为 V_s 的 H_2。

色谱法测定金属分散度和静态法一样，由于吸附机理的不确定性使计算遇到困难。除了可用氢、氧等测定金属分散度外，也可用 CO、C_2H_4 等气体进行测量[119]。测定金属分散度时温度是一个很重要的条件。Pt 可在室温做；Pd 在室温下能大量溶解氢，所以不能在室温时做，实验证明在 120℃ 吸附结果最好。

铜和银的分散度不易测定，曾有人报道，以 N_2O 为吸附质测定铜的分散度可得到较满意的结果。它所依据的反应如下：

$$N_2O\ (g) + Cu \rightarrow [O]\ (a) + N_2\ (g)$$

实验温度以 293～325K 最好，以氦、氮混合气为载气，过剩的 N_2O 用干冰使之冷却，或用分子筛将它吸附，这样就可从测得的氮气量计算铜的分散度。也可以用 CO 测定铜的分散度。银的分散度一般用氧吸附法测定，吸附温度为 373～443K。

4.3 小分子气体在氧化物表面上的吸附

4.3.1 概述

金属氧化物和金属相比，应该说是一种应用更加广泛的催化剂，这是因为它既可以和金属一样应用于许多氧化－还原反应之中，例如，氧化（V_2O_5，CoO，NiO，…）、加氢（Ln_2O_3，…）、脱氢（Cr_2O_3，MgO，…）等，而且，还可以在一般不为金属所催化的酸－碱型反应中使用，如裂解（$Al_2O_3-SiO_2$，…）、脱水（Al_2O_3，ThO_2，…）等。不仅如此，金属氧化物还可以组合成多种多样的多组分氧化物，这类氧化物不仅种类之多无法估算，而且在不同的反应中又都有独特的催化功能。

元素周期表中，绝大多数元素能以多种形式和氧结合成氧化物，还有多种元素同时和氧结合成复合氧化物的情况，所以，氧化物晶体的数目相当大。就组成元素之间的结合键而言，也可以从强离子键至强共价键，情况相当复杂[122]。由离子键构成的晶体（离子晶体）是由电负性较大的氧原子和电负性较小的金属组成的化合物，这里离子的大小乃是对结构起重要作用的因素之一。由共价键构成的晶体（共价晶体），则是电负性比氧不过分大的元素的氧化物，SiO_2 就是其中之一。共价晶体中氧和金属之间的键，通过原子轨道的杂化而成。当然，不会有纯粹的离子或者共价晶体，实际的氧化物大都介于两者之间，这种结构当然很复杂。根据单独氧化物结构上的特点，氧化物的分类如表 4.22 所示。

表 4.22 金属氧化物的晶体结构

结构类型	组成式	配位数 M	配位数 O	晶体结构	例　子
立体结构	M_2O	4	8	反萤石型	Li_2O，Na_2O，K_2O，Rb_2O
		2	4	Cu_2O 型	Cu_2O，Ag_2O
	MO	6	6	岩盐型	MgO，CaO，SrO，BaO，TiO，VO，MnO，FeO，CoO，NiO，CdO，EuO
		4	4	纤锌矿型	BeO，ZnO
		4	4	β－BeO	BeO（高温）
		4	4	NbO 型	NbO
		4	4	PbO 型	PbO，PtO，CuO，(AgO)
	M_2O_3	6	4	刚玉型	Al_2O_3，Ti_2O_3，V_2O_3，Fe_2O_3，Cr_2O_3，Rb_2O_3，Ga_2O_3
		4	4	A－M_2O_3 型	4f，5f 氧化物
		7 和 6	4	B－M_2O_3 型	
		6	4	C－M_2O_3 型	Mn_2O_3，Sc_2O_3，Y_2O_3，In_2O_3，Tl_2O_3
				复杂的 C－M_2O_3 型	Bi_2O_3（α，β，γ 相）
		4	2	B_2O_3 型	B_2O_3

续表

结构类型	组成式	配位数 M	配位数 O	晶体结构	例　　子
立体结构	MO_2	8	4	萤石型	ZrO_2，HfO_2，CeO_2，ThO_2，UO_2
		6	3	金红石型	TiO_2，VO_2，CrO_2，MoO_2，WO_2，MnO_2，GeO_2，SnO_2
		4	2	氧化硅型	SiO_2，GeO_2
	MO_3	6	2	ReO_3	ReO_3，WO_3
层状晶格	M_2O	3	6	反碘化镉型	Cs_2O
	MO	4	4	PbO（红色）型	PbO（红色），SnO
	M_2O_3	3	2	As_2S_3 型	As_2O_3
	M_2O_5	5	1，2，3		V_2O_5
	MO_3	5	1，2，3		MoO_3
链状结构					HgO，SeO_2，CrO_2，Sb_2O_3
分子结构					RuO_4，OsO_4，Te_2O_7，Sb_4O_6

金属氧化物表面上的吸附部位、金属氧化物的表面，通常由于水的离解吸附，总是以表面羟基的形式存在；样品处理时，表面上的 OH^- 和 H^+，将按如下的反应消失，并在表面上留下一些配位不饱和的金属离子和氧离子：

$$2\ \underset{|}{M}\ \longrightarrow M^+ + \underset{|}{M} + H_2O$$

这样形成的配位不饱和部位，显然对吸附和表面反应有着十分重要的意义。当然，金属氧化物表面上的配位不饱和部位也可以通过吸附氧和 CO_2 等的脱附形成。

小分子气体在氧化物上的吸附比在金属上的吸附更复杂：若气体吸附时形成负离子，这意味着从氧化物上拉出电子，在 n 型氧化物上就是消耗型化学吸附，其电导下降；在 p 型氧化上就是累积型化学吸附，电导增加。反之，若化学吸附时分子释放出电子给氧化物，则在 n 型上是累积型的，而在 p 型氧化物上是消耗型的。因此，若已知氧化物的类型，即可自化学吸附时电导的改变获得有关化学吸附的类型及其与表面成键的信息。此外，氧化物有两种吸附中心，即金属离子和氧离子，这也增加了复杂性。

4.3.2　氧的吸附

在氧化物表面上，因操作条件的不同可能形成多种表面吸附氧种：O_2、O_2^-、O^- 以及 O^{2-}。一般来说，氧是以电子受体的形式被吸附在氧化物表面上的，温度愈高，愈易依次形成后继的氧种。

根据 ESR 和 IR 谱的研究结果，在氧化物表面上，分子状态的吸附氧种 O_2^- 有端接型（end－on）和侧接型（side－on）二类。由于这种氧种的 π_Y^* 轨道上只有一个电子，所以对 ESR 具有活性，可以给出具有三个 g 值的各向异性谱。主要金属氧化物上的 O_2^- 的 g 值列入表 4.23 中，利用吸附质中的同位素 ^{17}O，令人信服地证实了上述三重峰

的出现确实是由 O_2 所致。因此，这些数据可以用来表征不同氧化物上的吸附氧种 O_2^-[123]，其中，MgO[124]、ZnO[125]、TiO_2[126]、SnO[127]以及 Ce_2O_3[128] 上的 O_2^- 认为是呈侧接型的。通过检测 O_2^- 三重峰的变化，可知 O_2^- 与另一些共吸附物发生反应的活性。例如，在室温下加入 NO 时 O_2^- 的信号就消失了，但是当加入氢或乙烯时，却没有引起信号的变化。

表 4.23　主要金属氧化物上的 O_2^- 的 g 值

氧化物	g_1	g_2	g_3
Na_2O	2.175	2.000	2.000
MgO	2.077	2.007	2.001
Al_2O_3	2.038	2.006	2.006
SiO_2	2.025	2.002	2.002
TiO_2	2.009	2.009	2.003
ZnO	2.042～2.052	2.008	2.002
ZrO	2.027	2.008	2.003
SnO_2	2.025	2.009	2.004
CeO_2	2.018	2.012	2.010
SiO_2/Al_2O_3	2.024	2.007	2.002
Mo/Al_2O_3	2.017	2.010	2.004
CdO/Al_2O_3	2.039	2.009	2.002
CeO/Al_2O_3	2.030	2.014	2.011
Ti/SiO_2	2.020	2.009	2.003
V/SiO_2	2.023	2.011	2.004
Mo/SiO_2	2.017	2.010	2.004
Ce/SiO_2	2.027	2.018	2.011
Na－Y 分子筛	2.068	2.002	2.002
Ca－Y 分子筛	2.046	2.011	2.002
Sc－Y 分子筛	2.030	2.009	2.002
Ba－Y 分子筛	2.057	2.009	2.005
La－Y 分子筛	2.044	2.009	2.007
GaAs	2.035	2.007	2.007
AlSb	2.041	2.005	2.002
KCl	2.436	1.951	1.955

表 4.24　主要氧化物上的 O^- 的 g 值

氧化物	g_1	g_2	g_3
BeO（单晶）	2.002 6	2.015 5	2.015 5
MgO（单晶）	2.003 2	2.038 5	2.038 5
CaO（单晶）	2.002 1	2.065 7	2.069 7
SrO（单晶）	2.001 3	2.070 5	2.070 5
ZnO（单晶）	2.002 4	2.009 3	2.009 3

续表

氧化物	g_1	g_2	g_3
ZnO（粉）	2.003	2.021	2.021
Al_2O_3（粉）	2.988	2.033	2.033
MgO（粉）	2.001 3	2.042	2.042
SiO_2（粉）	2.003	2.007	2.029
As_2O_5/SiO_2（粉）	2.005 5	2.005 5	2.005 5
MoO_3/SiO_2（粉）	2.006	2.020	2.020
WO_3/SiO_2（粉）	2.012	2.026	2.026
V_2O_5/SiO_2（粉）		2.026	2.026
Cr/SiO_2（粉）	2.024	2.030	2.030
Al_2O_3/SiO_2（粉）	2.003	2.012	
P_2O_5/SiO_2（粉）	2.007 6	2.013	2.019
B_2O_3/SiO_2（粉）	2.002	2.012	2.038
MoO_3/Al_2O_3（粉）	2.008	2.024	2.024

同样，目前也已拥有不少关于 O^- 的 ESR 谱研究结果，主要氧化物的数据列于表 4.24 中。和上述 O_2^- 的情形相似，可以借谱线的稳定性来研究 O^- 同其他吸附气体的反应活性。O^- 很活泼，其 ESR 谱线的强度随着 H_2、CH_4、C_2O_6 或 CO 的吸附而变化。Naccache[129]也曾研究过 O^- 的活性，他发现：在 MgO 上 O^- 与 CO 反应生成 CO_2^-，与 C_2H_4 反应生成 $C_2H_4O^-$。Yoshida 等[130]比较了 O_2^- 和 O^- 对 C_3H_6 在 V_2O_5 上氧化反应的活性。他们发现 O^- 反应很迅速，但其产物在室温下不能脱附，而在 O_2^- 位置上发生的反应却生成容易脱附的产物。总之，如所预料，O^- 离子的反应活性比 O_2^- 离子的反应活性高得多。除此之外，还有关于由 O_2^- 和 O^- 与分子氧再结合而成的 O_4^- 和 O_3^- 等自由基的 ESR 研究报道[131]。比如，在 ^{17}O 存在的情况下分析超精细分裂效应，证实了 MgO 上存在着 O_3^-。氧在 MgO 上的离子吸附情况相当特殊。如同多数绝缘体一样，不能期望 MgO 的导带和价带能同多数吸附质交换电子，因为在能带图中导带太高而能带太低。在这些实验中，是光子把电子激发到表面能级上的。经过下述一系列特殊的处理步骤，才在 MgO 上得到了 O_3^-。首先，利用辐射把电子俘获在表面上；其次，使 N_2O 与俘获的电子产生 O^-；第三，在低压下引入氧以使氧分子与 O^- 结合，于是观察到 O_3^-。此外，在 V_2O_5 上也发现有 O_3^-。

金属氧化物上氧的吸附类型、吸附量显然因氧化物种类[132]以及制备方法[133]而不同。用程序升温脱附（TPD）和 ESR 研究相结合的方法，可以在一定程度上获得有关这些问题的信息。例如，清山哲郎等[134]对不同氧化物所作的研究表明，在不同氧化物上氧的脱附峰是多种多样的，如果把这些氧的脱附峰和 ESR 研究结果相对照，就有可能把表面上的吸附氧种区分出来。以氧化锌为例，由室温下吸附氧获得的 O_2^- ESR 信号（图 4.21）于 200℃ 排气后即行消失，而与此同时，以 Zn^+ 为归宿的 $g=1.959$ 的信

号却明显增加。和测得的O_2的 TPD 图相对照，不难看出，最高峰温 $T_M = 190℃$ 的脱附峰和 O_2^-相当，而且 O_2^-的形成和解离与 Zn^+（F 中心）有着密切的关系。

H. Chon 等的[135]研究表明，O_2^-和 O^-都可在 ZnO 上形成，认为在低于 175℃时每个氧分子从导带夺取一个电子（即在低于 175℃时氧的吸附形态是 O_2^-），但在高于 225℃时每个氧分子从导带夺取两个电子（即此时形成了 O^-）。Tanaka 等[136]研究发现，ZnO 上有两个氧的 TPD 峰，认为在 185℃附近的峰是 O_2^-的脱附峰，在 285℃附近的峰是 O^-的脱附峰。

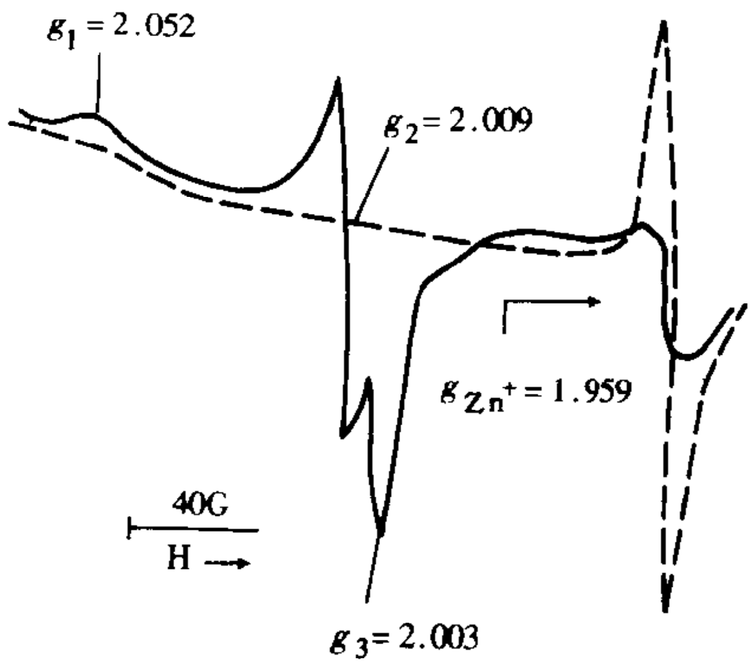
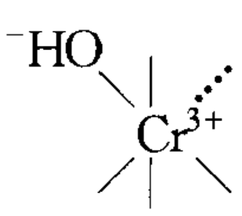
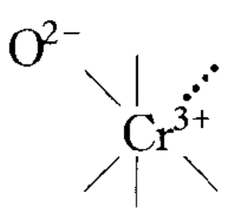
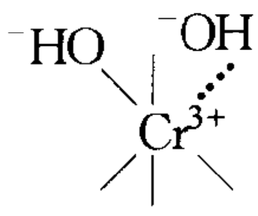
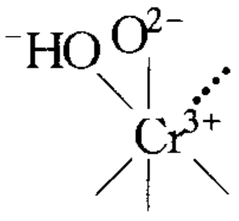
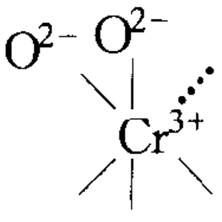


图 4.21　ZnO 于室温下吸附氧时的 ESR 谱
（虚线为排气后的谱）

由于 ESR 并非对所有氧化物都是适用的，所以还可以采用一些测定表面过剩氧的化学方法[137]ESCA 等分光光谱法或同位素交换法等与 TPD 相结合以获得表面氧种的信息。例如，利用这些方法，相当成功地确定了氧化镍的 O_2 - TPD 谱上 T_M 为 35℃，335℃以及 425℃的脱附峰分别和 O_2、O_2^-和 O^-的脱附峰相当[138]。

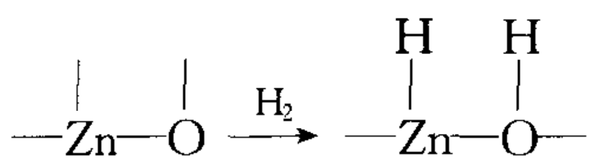
关于氧的吸附部位，根据 Zecchina 等人的结果[139~141]，如氧可在室温下在 $\alpha - Cr_2O_3$ 上进行离解吸附，吸附部位是 Cr^{3+}_{LC}。这时，氧的吸附是在有一定程度脱水的表面上进行的。Cr^{3+}和氧的伸缩振动，除在 1 024～980cm^{-1}范围内保持原有的吸收外，在 1 024～1 016cm^{-1}处有 2 个特征吸收，在 996～980cm^{-1}处有 3 个特征吸收，认为这是和氧分别在  和  以及  、  、  上吸附相对应的吸收峰。

实验表明，氧在 p 型氧化物上的吸附要比在 n 型氧化物上的吸附广泛得多。这是因为在 p 型氧化物上有可能从 Ni^{2+}离子中拉出电子以促进 O^-（吸附的）生成，而在 n 型氧化物上从 Zn^{2+}离子中就不可能有这种结构。在 n 型氧化物上，只有事先将表面还原，才能真正化学吸附氧以补充还原时所失去的氧离子。值得指出的是，这两类氧化物吸附氧的能力不同是它们催化性质差别很大的主要原因。

4.3.3　氢的吸附

H_2 在金属氧化物上，通常在液氮温度下即能观察到有吸附发生，几乎不需要活化能，吸附速度很快。在室温以上时就发生活化吸附。前者如 H_2 在 Cr_2O_3 上于 -183℃吸附时吸附热为 21.3kJ/mol[142]，由于比氢的蒸发热 0.75kJ/mol 要大得多，因此认为这已是化学吸附。另外，由于在这样的温度下，还发现除 Cr_2O_3 之外，Co_3O_4 以及 NiO 等对 $H_2 - D_2$ 交换反应也都有活性，因而甚至认为，在这样的温度下，H_2 在这些氧化物上吸附时已完全解离了。氢在室温以上在氧化物上吸附时，同时存在着比较快的和稍慢的

二种吸附，但都是解离吸附，并且它们只能以水的形式脱附。而吸附状态，根据Eischen等人由 IR 谱在 ZnO 上获得 Zn—H 以及 O—H 的信息，认为属于异裂解离吸附[143]。这时 Zn—H 为氢化物，而 O—H 则以质子的形式存在[144]：

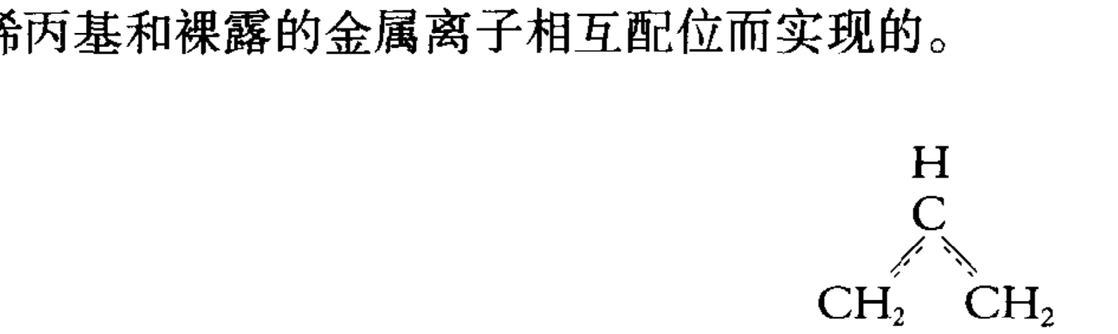


关于这个问题，和在金属上的异裂解离吸附不同，根据 Dent 等人[145]的意见，由 IR 谱检测到的这种 Zn—H、O—H 和上述的 Zn—H、O—H 相比较，对应于快速吸附。

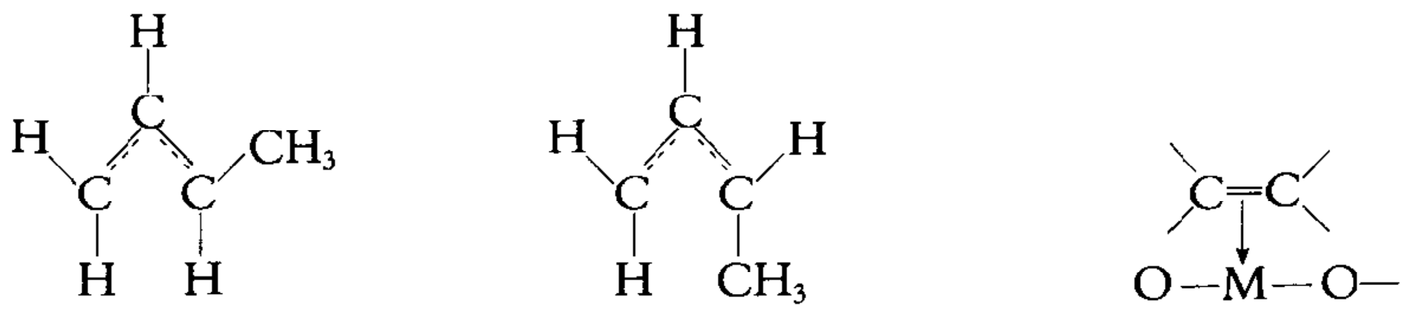
4.3.4 烯烃的吸附

许多氧化物对乙烯、乙烷等碳氢化合物有化学吸附和催化活性，Rideal 等[146]注意到，碳氢化合物在氧化物表面上和在金属表面上的行为相似，提出化学吸附是通过碳氢化合物与金属离子的键合。这种吸附机理可以对碳氢化合物的催化脱氢和芳构化反应作出一些解释。

在金属氧化物上由丙烯制丙烯醛和己二烯［1，5］，以及由丁烯制丁二烯等的反应，众所周知，均为烯丙基型的氧化反应。这些反应通过在 Cu_2O 以及 $Bi_2O_3-MoO_3$ 等催化剂上示踪原子法的研究，确认系经烯丙基吸附物种实现的[147]。而直接检测到这种吸附烯丙基的实验证据则是由 Kokes 等人提供的[148]。他们首先在 ZnO 上通过对吸附丙烯的 IR 光谱研究，确认存在着 π－烯丙基；这是由氧化物中的氧从丙烯的甲基中除去氢，而 π－烯丙基和裸露的金属离子相互配位而实现的。



对丁烯－1，由 IR 谱确认则有顺式和反式多种 π－烯丙基吸附物种。除此之外，烯烃在金属氧化物上的吸附态还有非解离的 π 配位吸附。



（顺）π－烯丙基　　（反）π－烯丙基　　π 配位吸附

烯烃在氧化物上吸附被看作电子供体，吸附后带有正电荷。利用这一性质，可以通过测定吸附时表面电势以及导电率的变化对吸附态作出某种判断。

4.3.5 一氧化碳的吸附

化学吸附的 CO 有可逆的和不可逆的两类，前者以 CO 形式脱附，后者以 CO_2 的形式脱附。室温下 CO 在 ZnO 上的化学吸附是完全可逆的；在 Cu_2O 和混合氧化物 $ZnO\cdot Cr_2O_3$ 上是部分可逆、部分不可逆的；在 $Mn_2O_3\cdot Cr_2O_3$ 上是完全不可逆的。一般来说，可逆吸附的比例随温度的降低而增大。例如，在 Cr_2O_3 上，室温时大部分是不可逆的，但在液体空气温度下主要是可逆的。此外，低温下的可逆吸附是快而弱的，而高温下的不可逆吸附则是慢而强的。

金属氧化物表面和吸附 CO 之间的键的性质，其主要特点可概括为：

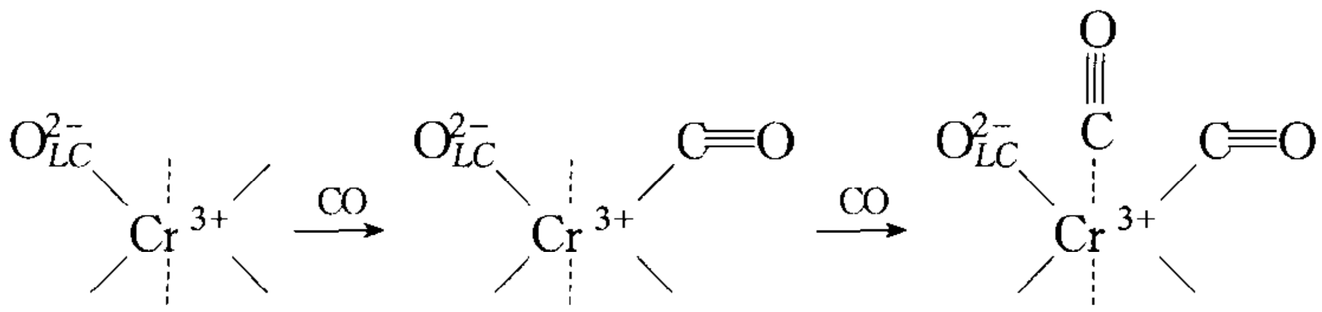
（1）CO 必定在碳原子一侧吸附。

（2）在氧化物上，由吸附 CO 的碳原子和金属离子形成键时，几乎都是由 CO 向金属离子提供电子（σ 键），没有由金属离子向 CO 反键 π 轨道（π^*）反馈电子（π 键）的。

（3）和（2）相关联，CO 是作为电子供体吸附在金属氧化物上的，因此，当 CO 在 n 型半导体上吸附时，导电率将有所增大，而在 p 型半导体上吸附时则相反，导电率减小。

上述（1），由 CO 的分子轨道即可理解。这里，由于 CO 的最高已占分子轨道（HOMO）系由碳原子的 $2s$ 和 $2p_x$ 原子轨道所组成，而这个轨道则被碳原子上原来的孤对电子所占有。关于（2），已知在金属上吸附的 CO 以及金属羰基配合物，它们除了和电子供体形成 σ 键之外，还外加反馈的 π 键，所以，金属－碳键的强度较大。这里，与之相对照，可从 CO 碳－氧键拉伸频率在 IR 谱图上的峰位置的变化加以分析。在有反馈的情况下就涉及到 CO 的反馈 π^* 轨道，故 CO 的拉伸频率应向低波数一侧移动。吸附在氧化物上的 CO，其拉伸频率通常都出现在 2 200cm^{-1}附近的高波数处[149]，而金属上吸附的 CO 以及金属羰基化合物中 CO 的拉伸频率，则位于 2 100～1 900cm^{-1}范围之内；低于气相 CO 的拉伸频率2 143cm^{-1}。2 200cm^{-1}附近的波数高于气相 CO 的2 143 cm^{-1}以及文献中关于只有 σ 键的结论，应该说还是有依据的。不过，虽然 CO^+ 已在氧化钍上由 ESR 检测了出来[150]，而直接和 2 200cm^{-1}这样高的波数相关的模型至今还没有提出来。与此相对应，在金属 Pt 上，由 Auger 以及 XPS 研究确实证明了有电子自金属表面向 CO 的转移。据此，CO 在金属和金属氧化物上的吸附确实不同，这很可能和氧化物中的金属离子有关。

Zecchina 等人[154]曾以 $\alpha-Cr_2O_3$ 的（001）晶面为主，用 IR 技术追踪过 CO 在其上的吸附过程。研究表明 CO 的吸附部位是 Cr^{3+}_{LC}，CO 不能在羟基化的表面上吸附，但在与表面羟基脱附温度相对应的温度范围 200℃时 CO 开始吸附，在该温度以上排气时吸附则迅速增大。在 CO 吸附时，随着覆盖度的增大，IR 谱图中 C═O 拉伸振动峰的位置发生红移，这种现象可以用存在二个空配位部位加以说明。



4.3.6 一氧化氮的吸附

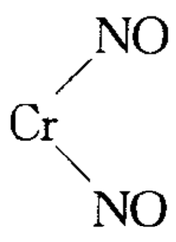
最近，由于消除 NO 的污染问题，引起了催化工作者对 NO 的吸附、催化转化等的广泛兴趣。NO 比 CO 多一个价电子，存在于反键轨道 π^* 上。因此它和金属离子的配位（或者吸附）要比 CO 复杂，可以因 π^* 电子的转移，或者加入 NO 中的氮原子一侧还存在着高轨道能的孤对电子，这样的电子对可以作为电子的供体，与金属离子配位也相当容易。

NO 在不同氧化物上的吸附，根据 H. C. Yao 等的意见[151]，如在 CuO、NiO、Fe_2O_3、Co_3O_4 等金属氧化物上，室温时每个表面金属离子可吸附 1 个 NO 分子，而且吸附比 CO 强。另外，在大多数情况下，还原状态下的吸附更为强而迅速。例如，$Cr^{3+}>Cr^{6+}$，$Fe^{2+}>Fe^{3+}$。

关于 NO 在氧化物上的吸附状态也已有不少报道。例如，J. W. London 等人认为在 CuO/SiO_2 上吸附的 NO 是 M—NO^+（1 890cm^{-1}），另外还有 M—O—NO_2 和 M—O—N—O（1 650cm^{-1}），M^+—NO_2^-（1 575cm^{-1}）以及 M^+—O—NO_2^-（1 510cm^{-1}）等。在 NO 与 CO 之间则存在着竞争吸附[152]。

H. Niiyama 等在 CoO_x/SiO_2 上吸附 NO 时，发现在 ν_{NO}为 1 850cm^{-1}和1 790cm^{-1}处有两种吸附物种。后者为较强的吸附物种，是还原表面和 NO 反应的中间体[153]。该频率在 NO 和碱性物质（例如 NH_3、H_2、CO 等）共吸附时向低波数一侧位移，而和酸性物质（例如 HCl 等）共吸附时则向高波数一侧位移，这被认为是由于 Co 向 NO 反馈电子引起的。

Zecchina 等人曾对 NO 在 Cr_2O_3/SiO_2 上的吸附作过详细研究[154]。在 1 865 cm^{-1}、1 810cm^{-1} 以及 1 747cm^{-1}处观察到了 IR 吸附（图 4.22），其中 1 865cm^{-1}以及1 747cm^{-1}处的吸收，无论改变吸附量还是改变样品处理条件都表现出有完全相同的行为，因此被认为是同一种吸附物种。另外，由于 NO 在铬离子上的吸附量刚好是 2mol，因此可归宿为



（对称及非对称的 NO 拉伸频率）。1 810cm^{-1}是一个配位部位空着的没有吸附 NO 的铬离子的吸收，可记作 Cr－NO，前者比较稳定，在 200℃排气时依然有相当的量残存在表面上，而后者在排气过程中即能完全脱附。由图 4.22 可见，经室温下用 O_2 处理过的样品，就不能再生成前一种吸附物种，这显然是由于铬的空配位部位在处理时被堵塞了的原故。另外，在实验中还发现经高温排气处理的

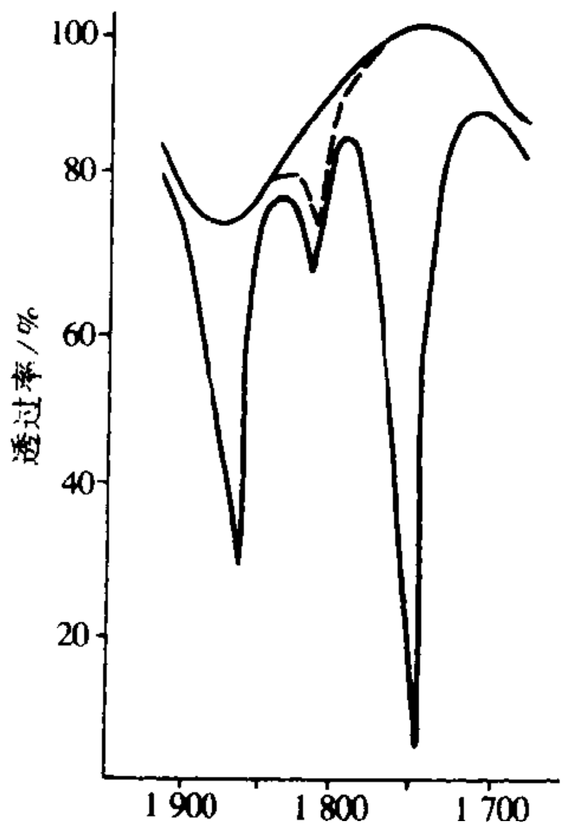
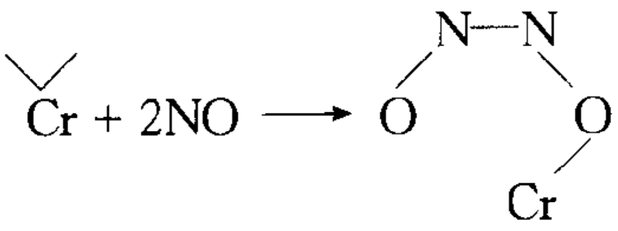


图 4.22 吸附 NO 的 IR 光谱图

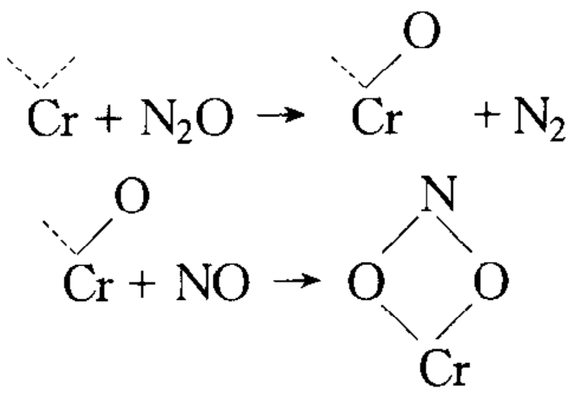
—：NO 在 0.5% 还原样品上的吸附（9.3Pa）；－－－：NO 在吸附前经氧处理过（室温，5.3×10^3Pa）的样品上的吸附（9.3Pa）

样品，由于表面状态的变化，对前一种吸附种的吸附部位减少了，而对后一种吸附物种的吸附部位则有所增加。J. B. Peri 对吸附在 Cr_2O_3/Al_2O_3（Cr 的担载量为 0.3%～5%）上的 NO 也进行了同样的研究，可是，所得结果和上述 Zecdhine 的归宿不同[155]。

Kugler 等人和 Zecchina 等人一样，在 Cr_2O_3/SiO_2 上吸附 NO 后也观察到同样的三个吸收峰，即1 875cm^{-1}、1 800cm^{-1}和 1 745cm^{-1}。不仅对 1 800cm^{-1}吸收的归宿与 Zecchina 的相同，而且对二聚体 $(NO)_2$ 还提出了如下吸附形式[156]：



对这种假设，他们还从同位素^{14}NO 和^{15}NO 在波数上产生的位移得到了实验上的支持。除此之外，他们还在低波数 1 285cm^{-1}以及 1 180cm^{-1}处观察到二个吸收峰。这是在经过 N_2O 处理后的样品上发现的，因此把它们归为如下的合型 N_2O 吸附物种：



概言之，NO 在 Cr_2O_3 上的主要吸附和 1 750cm^{-1}、1 870cm^{-1}两个强吸收相对应。其中 2 个 NO 分子强吸附在 1 个表面铬离子上这点大体上已经一致，但吸附物种的形态如何，尚不能确定。

4.4 固体催化剂酸碱性质的测定

4.4.1 概述

大多数金属氧化物以及它们组成的混合和复合氧化物，都具有酸性或者碱性，有的甚至同时具有这两种性质。固体表面有两类酸（碱）性位置，即能给出质子的 Bronsted 酸（简称 B 酸）或者可从反应物接受电子对的 Lewis 酸（简称 L 酸）；固体上的碱性位置则刚好与此相反，系指能接受质子的 B 碱或能给出电子对的（L 碱）。

固体催化剂的催化性能与催化剂的酸碱性质密切相关。众所周知，在醇类的脱水和脱氢反应中，不同氧化物对这两个反应具有不同的选择性，其原因就是由于它们具有不同的酸、碱性质。因此，研究和测定固体催化剂的酸碱性质对于研究催化的本质有着重要意义。

4.4.2 催化剂表面的酸性质

4.4.2.1 固体表面酸强度和数量

按照沃林的描述，固体催化剂的酸强度是指固体表面将吸附于其上的中性碱分子转

变为它的共轭酸的能力。如果这一反应是通过表面质子从固体表面转移到被吸附质分子上，则酸强度可用哈默特（Hammett）酸度函数 H_0 来表示[157]：

$$H_0 = pK_a + \log [B] / [BH^+]$$

式中，[B] 和 $[BH^+]$ 分别代表中性碱及其共轭酸的浓度。如果反应是通过电子对从被吸附质转移到固体表面，则 H_0 可表示为：

$$H_0 = pK_a + \log [B] / [AB]$$

式中，[AB] 表示中性碱分子和表面 Lewis 酸中心或电子对受体 A 作用后生成 AB 的浓度。

测定固体表面酸即酸度的问题，目前，一般都采用在液相滴定、在气相吸附的方法进行[158]。

（1）用指示剂的液相滴定法：利用某些指示剂吸附在固体表面上显示的颜色，可测定该固体的酸强度。如果指示剂显示酸型色，那么固体表面酸强度函数 H_0 一定等于或低于指示剂的 pK_a。显然 H_0 值越低，相应的酸强度越大。因此，以这种方式变色的指示剂，其 pK_a 值愈小，则所测的固体表面酸强度越强。例如某固体能使苄叉乙酰苯变黄（$pK_a = -5.6$），而却不能使蒽醌变色，其酸强度函数 H_0 必然在 -5.6 与 -8.27 之间。测定酸强度常用的指示剂列于表 4.25 中，一般称为 Hammett 指示剂。利用这套 Hammett 指示剂，通过正丁胺滴定，即可测定表面固体酸的强度分布。测定的实验细节，诸如滴定时间的影响、指示剂用量、孔道大小以及水分等对测定酸量的影响可参见文献［159］。

在溶液中滴定时，既可以将固体催化剂悬浮于水或有机溶剂中，直接用适当的碱液进行滴定，也可以先将固体表面的 B 酸通过中性盐（如乙酸盐）的离子交换，然后再用碱液中和滴定游离的 H^+ 离子。由于对固体酸来说，水是一种强碱，在水溶液中一般不能正确测定固体酸的真正酸量，因此，通常都在苯、环己烷、十氢萘等非极性溶剂中以正丁胺作碱进行滴定。如 Johnson 根据这一原理，以二甲黄（$pK_{BH^+} = +3.3$）为指示剂，在苯溶液中测定了各种 $SiO_2 - Al_2O_3$ 催化剂的表面酸量，并在酸量和丙烯叠合活性之间得到了很好的直线关系（见图 4.23）[160]。

用滴定法测定表面酸强度分布的例子很多，例如 Tanabe[161] 曾利用此法测定了 ZnO 和 Al_2O_3 以不同比例的 $ZnO - Al_2O_3$ 的酸强度分布，得到如图 4.24 所示的结果。ZnO 含量在 10%mol 时，酸量出现极大值，而且在任何酸强度下均是如此。

表 4.25　测量酸强度用的碱性指示剂及其 pK_a 值

指示剂	pK_a	指示剂	pK_a
中性红	6.80	4－氯－2－硝基－*N*－甲基苯胺	－1.49
甲基红	4.60	对－硝基二苯胺	－2.48
苯偶氮基萘胺	4.00	双亚肉桂基丙酮	－3.00
p－二甲氨基偶氮苯	3.30	2，4－二氯－6－硝基苯胺	－3.32
对－氨基偶氮苯	2.77	对－硝基偶氮苯	－3.47

续表

指示剂	pK_a	指示剂	pK_a
间－硝基苯胺	2.50	2，4－二硝基苯胺	－4.53
2，4－二氯苯胺	2.00	苄叉乙酰苯	－5.60
苯偶氮二苯胺	1.42	β－苯甲酰萘	－6.04
对－硝基苯胺	0.99	6－溴－2，4－二硝基苯胺	－6.71
二苯胺	0.78	蒽醌	－8.27
对硝基苯偶氮－（对硝基二苯胺）	0.43	2，4，6－三硝基苯胺	－9.41
2，4－二硝－*N*，*N*－二甲基苯胺	0.18	对硝基甲苯	－10.46
2,6－二氯－4－硝基－*N*,*N*－二甲基苯胺	－0.23	硝基苯	－11.38
邻－硝基苯胺	－0.29	2，4－二硝基甲苯	－12.78
4－氯－2－硝基苯胺	－1.03	对硝基氯化苯	－13.60
		2，4－二硝基氟化苯	－14.52
		1，3，5－三硝基甲苯	－16.04

催化剂	A	B	C	D	E	F	G
Al_2O_3 含量（质量%）	0.12	0.30	1.04	2.05	3.56	10.3	25.1

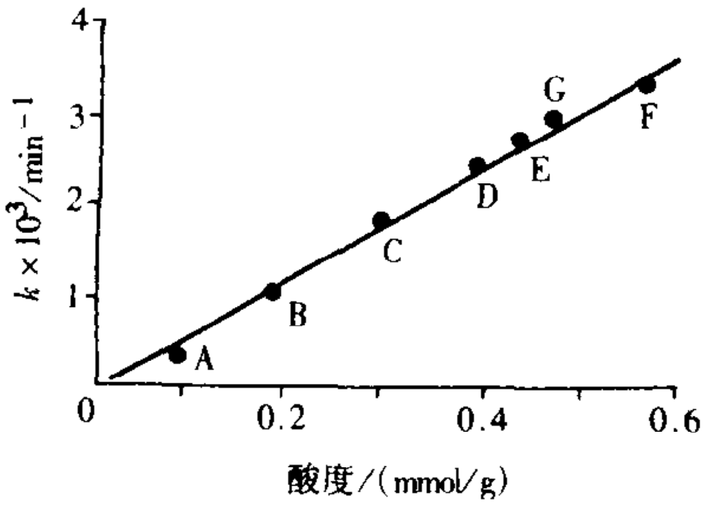


图 4.23　丙烯叠合中硅铝催化剂酸性与活性的关系

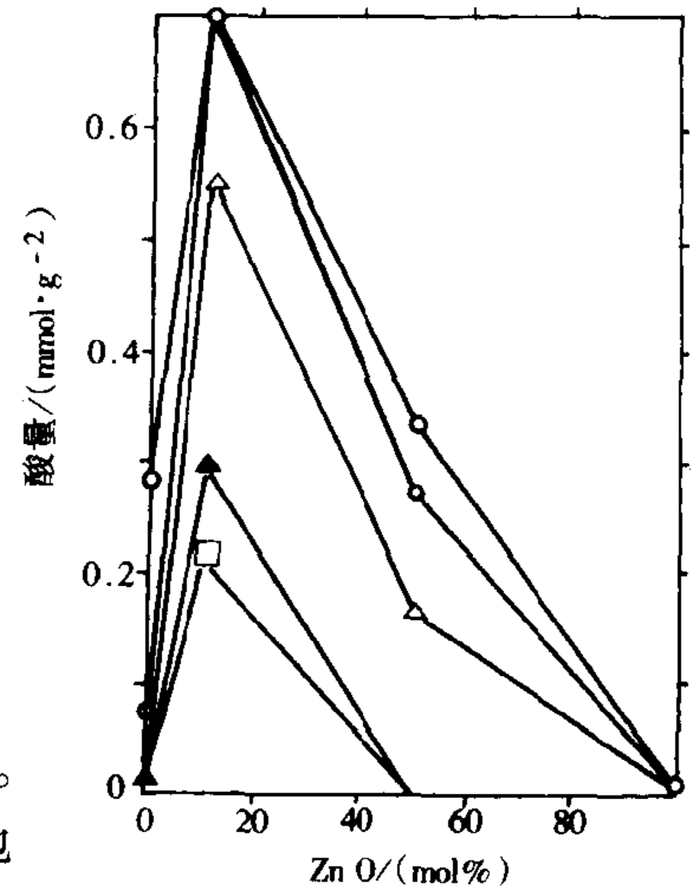


图 4.24　$ZnO-Al_2O_3$ 中不同酸强度的酸量和 ZnO mol%的关系

－○，$H_0 \leqslant 4.8$；－●－，$H_0 \leqslant 3.3$；－△－，$H_0 \leqslant 1.5$；－▲－，$H_0 \leqslant 3.0$；－□－，$H_0 \leqslant -5.6$

从胺滴定法测得的酸量，是 B 酸和 L 酸的总和。该法虽然受到各种因素的限制，但是它能够很方便地测出相对的酸强度。当催化剂样品本身是有色的或黑色时，通常的颜色变化是难于观察的。但是，通过把催化剂样品和已知酸度的白色物质混合在一起，或者使用分光光度法，就可以把观察颜色的困难减少到最低程度。

由用指示剂的胺滴定法测得的酸度值大都是在室温下获得的，往往不能反映出反应条件下的真实情况，加之在溶液中测定时要求吸附迅

速达到平衡也不那么容易，所以用指示剂滴定测定酸量和酸强度，在方法上还存在一些值得进一步研究的问题，但是30多年来这方面的进展并不明显。与此相反，近年来众多的实验室都已采用气体吸附法，以氨、吡啶以及正丁胺为碱性吸附剂，在一定条件下进行吸附，通过吸附量算出酸量和通过不同的吸附（或脱附）温度区别酸强度[162]，高温吸附量大，表明酸的强度大。

（2）碱性气体吸附法：某些碱性气体在酸中心上吸附时，吸附在强酸中心上比吸附在弱酸中心上稳定，且较难脱附。当提高温度促使吸附的碱从酸中心脱附时，吸附在弱酸中心上的那些碱将优先脱附。因此，利用在不同温度下脱附的吸附碱相对量可以测定酸中心强度。

从气相中化学吸附的碱量相当于该固体表面的酸中心数。当固体样品放在石英弹簧秤上并抽真空时，可以把有机碱蒸气（例如吡啶或三甲基胺）引进去吸附。当将样品连续抽真空到质量恒定时，则保留在样品上的碱就可理解为是化学吸附上去的。

近来，碱性分子（如氨、吡啶、正丁胺等）的程序升温脱附（TPD）常用于表征固体表面的酸中心强度和酸中心数。图4.25示出了阳离子交换的ZSM－5上吸附氨的程序升温脱附（TPD）曲线。HZSM－5的TPD曲线上有两个清晰的谱峰，表明有强酸中心（峰值为723K）和弱酸中心（峰值为463K）的存在。阳离子交换后ZSM－5的酸强度次序是H＞Li＞MgO/Li＞Na，酸中心数可从各个谱峰的面积中得出。有关TPD方法的详细实验操作可参见文献［163］。

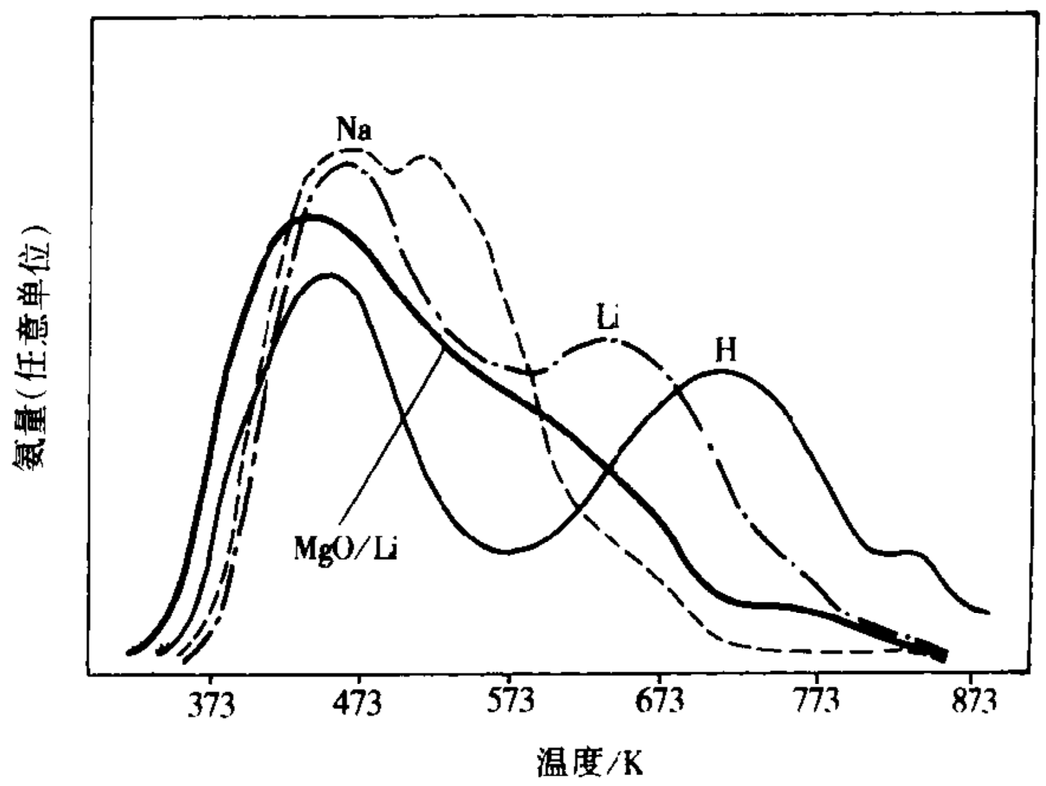


图4.25　阳离子ZSM－5（Si/Al＝44）沸石上吸附氨的TPD谱

氨、吡啶和正丁胺都广泛地用作气体碱来测定固体酸的强度和酸量[159]，可是氨和正丁胺，其中有与氮原子连接的氢原子，易于解离（亦即$NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + H^+$），所以既可吸附于酸中心也可吸附于碱中心上，这完全取决于固体的种类和吸附条件。为此，三乙基胺曾被推荐用作吸附质，因为三乙基胺很难解离[164]。使用吡啶时必须注意，因为发现它可在强碱中心上吸附生成阴离子吡啶基[165]。因此，必须对碱分子的吸附态，用IR谱或ESR谱进行鉴定。

使用气体碱吸附－脱附的测定方法，优点是可在高温（几百摄氏度）下测定固体表面酸量，或在催化剂实际操作条件下测定其酸量。此法甚至可用于有色样品的测定。但其缺点是：难于区别物理吸附和化学吸附，也难于区分不同酸强度中心的酸量，也不能区分B酸和L酸。因此，需要利用红外等光谱才能区别。

4.4.2.2　B酸和L酸中心

前面所讨论的酸量和酸强度的测定方法，并没有对B酸和L酸中心加以区别。所

测得的只是某种酸强度下 B 酸和 L 酸的总和。事实上，在许多反应中，催化活性与表面不同酸性之间有着密切的关系。例如，在异丁烷裂解反应中，$SiO_2-Al_2O_3$ 催化剂表面上的 L 酸浓度和活性之间有很好的直线关系[158~159]（图 4.26）。因此，酸型反映酸中心和反应物之间相互作用的本质，通常必须区别酸型是 B 酸或 L 酸。目前可通过各种测试方法，如红外光谱法、紫外光谱法、ESR 谱法等已能确定固体表面上的酸型。因此，对发生在固体表面酸中心上的酸催化反应的机理也已能从本质上有所了解。

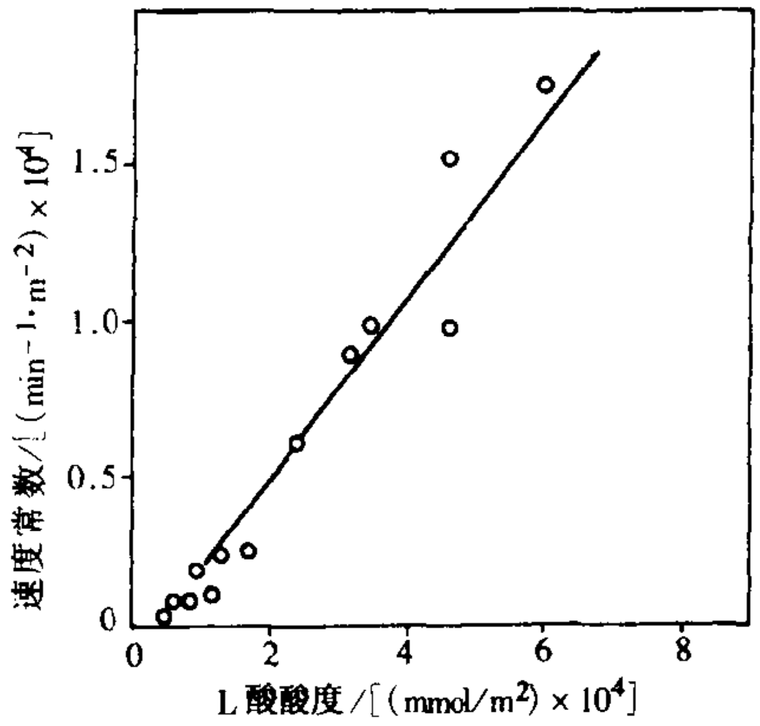


图 4.26　$SiO_2-Al_2O_3$ 催化剂在异丁烷裂解中的活性和 L 酸浓度的关系

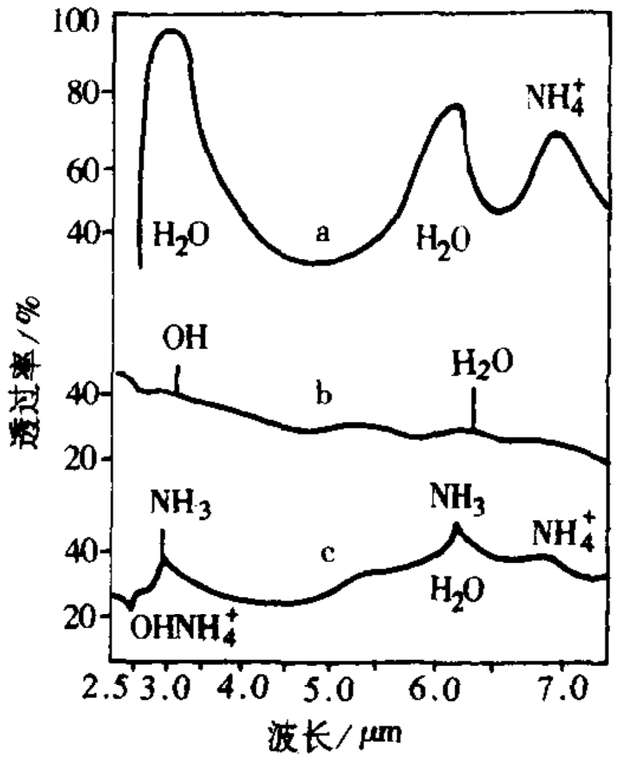


图 4.27　吸附在 $SiO_2-Al_2O_3$ 上的 NH_3 的 IR 光谱

a. 催化剂排气焙烧前吸附 NH_3 时的 IR 光谱　b. 500℃ 排气焙烧后的催化的 IR 光谱　c. 吸附 NH_3 后的 IR 光谱

目前，确定固体酸酸型最常用的方法是红外光谱法，它主要着眼于特定键的振动。借助于小分子在固体表面上的吸附，从特定键的各种振动频率的变化以确定不同性质的酸。这方面 Eischen[166]、Parry[167]以及 Basila[168]等做了大量工作，获得了很好的结果。例如，Eischen 在研究 NH_3 在 $SiO_2-Al_2O_3$ 上的吸附时，得到了如图 4.27 所示的红外光谱图。在 IR 吸收曲线上显示出了 NH_3 以及 NH_4^+ 的特征吸收。前者表示 NH_3 中 N 原子上的孤对电子和固体表面 L 酸有配位作用发生：

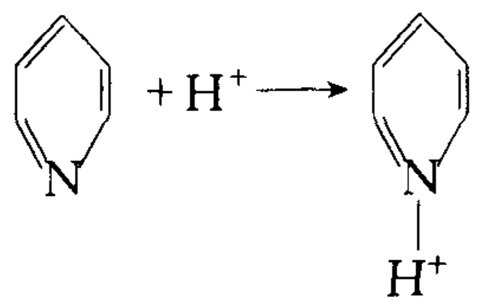
$$NH_3 + L \rightarrow H_3N \rightarrow L$$

而后者则表示 NH_3 已和 B 酸相结合：

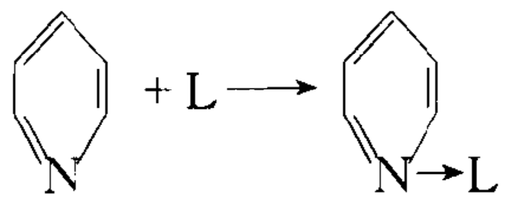
$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

通过在体系中添加 H_2O，还可以观察到这两个峰强度的变化，反映了 B 酸和 L 酸之间的转变过程。

另外，利用吡啶作吸附剂[167]也可以得到类似的结果。当吡啶和 B 酸结合时将形成吡啶基离子：



这在红外光谱～1 550cm^{-1}处有一特征峰。相反，如L酸配位，将得到一种配位化合物：



这在～1 450cm^{-1}处有一特征峰。图4.28给出了用吡啶测定$SiO_2-Al_2O_3$表面酸性所得的结果。由图可见，在1 540cm^{-1}附近出现的吡啶离子镓峰，于1 455～1 459cm^{-1}处的强配位吡啶峰分别和B酸和L酸相当。因此，根据吸收峰的位置和强度即可判别和定量表面上的B酸和L酸。利用吡啶吸附法，还得到了Al_2O_3表面只含L酸以及$SiO_2-Al_2O_3$于500℃焙烧后L酸/B酸的比值为1.25的结论[168]。

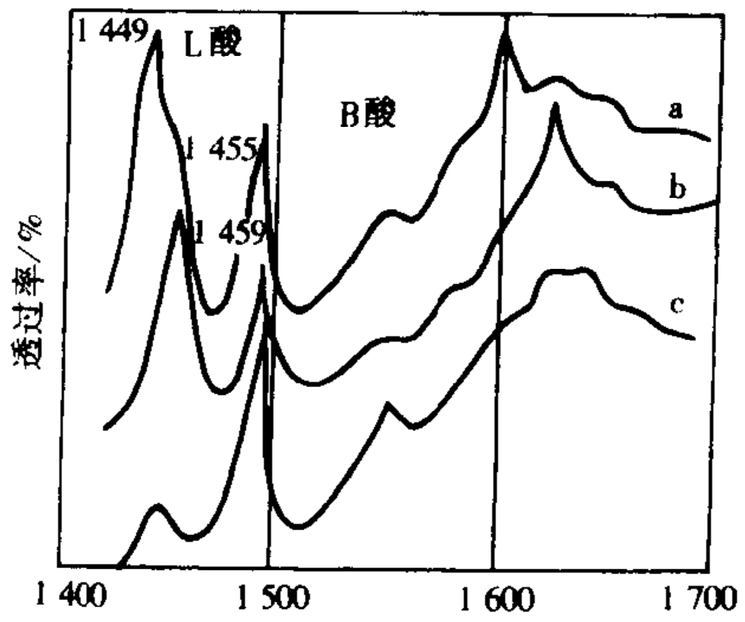


图4.28 $SiO_2-Al_2O_3$上吸附吡啶的IR光谱
a. 室温排气后吸附 b.300℃排气后吸附
c. 引入0.05mmol H_2O后吸附

用吡啶作吸附质的红外光谱法是目前广为应用的，也是最可靠的一种测定方法，吡啶在固体表面酸中心上的红外谱带范围列于表4.26[167]。

表4.26 固体催化剂上吸附吡啶的红外光谱

吡啶氢键合	吡啶络合键合	吡啶阳离子
1 400～1 447（VS）	1 447～1 460（VS）	
1 485～1 490（W）	1 488～1 503（V）	1 485～1 500（VS）
		1 540（S）
1 580～1 600（S）	1 580（V）	
	1 600～1 633（S）	1 620（S）
		1 640（S）

谱带强度：VS，很强；S，强；W，弱；V，可变。

除了用红外光谱之外，还可以用紫外－可见光谱核磁共振、激光拉曼光谱以及ESR谱等方法来测定固体表面酸的酸型。

Freude曾报道，吸附吡啶和吸附乙腈的高分辨^{15}NNMR谱可用来检测HY沸石上的B酸和L酸中心[169]。Schrader和Hill[170～171]曾报道了吡啶在SiO_2上吸附的拉曼光谱。图4.29显示了拉曼光谱随吡啶覆盖度不同的变化（覆盖度由吡啶气相压力表示），随温度升高也得到了随压力降低类似的变化趋势。低压时，检测到两个强峰：1 006cm^{-1}和1 036cm^{-1}，它们与10%吡啶水溶液中吡啶的拉曼频率几乎相同，故归属为与表面羟基相连的吸附吡啶。而在高压时，谱图上出现991cm^{-1}和1 032cm^{-1}两峰，归属为物理吸附吡啶的振动。由图4.29结果可得到表面上在一定条件下物理吸附和氢键作用吸附的吡啶的相对比例。在氧化铝上吸附吡啶的拉曼研究表明，除上述两种吸附态外，还有第三种配位在L酸中心上的吡啶，其特征峰在1 010cm^{-1}附近。

4.4.3 催化剂表面的碱性质

固体催化剂表面的碱强度可定义为固体表面的碱中心使其吸附的电中性酸转变成它

的共轭碱的能力。固体催化剂上碱度和碱强度的测定原理和方法，与测定固体催化剂上酸中心的酸度和酸强度的原理和方法相同，但所用吸附分子、指示剂等需满足测定碱中心的要求。有两种主要的测定方法：指示剂苯甲酸滴定法和气体酸吸附法。

4.4.3.1 指示剂苯甲酸滴定法

当非极性溶剂中一电中性酸指示剂吸附到固体碱上时，如固体上碱中心强度足可提供一对电子给吸附酸，那么酸指示剂的颜色由酸性色变成其相应共轭碱的颜色。因此，根据该酸指示剂在 $pK_a = pK_{BH}$ 值范围内所显示的颜色的变化确定碱强度。

碱强度可由下述式子给出：

$$H_0 = pK_a + \log [B^-] / [BH]$$

式中，[BH] 为指示剂酸式的浓度，而 $[B^-]$ 为其碱式的浓度。

固体表面上吸附的指示剂呈中间颜色时，其表面碱强度的近似值就等于该指示剂的 pK_{BH} 值[172]。表 4.27 列出了此法所用的各种指示剂[172~174]。常用的一些非极性溶剂，如苯和异辛烷可作指示剂的溶剂。

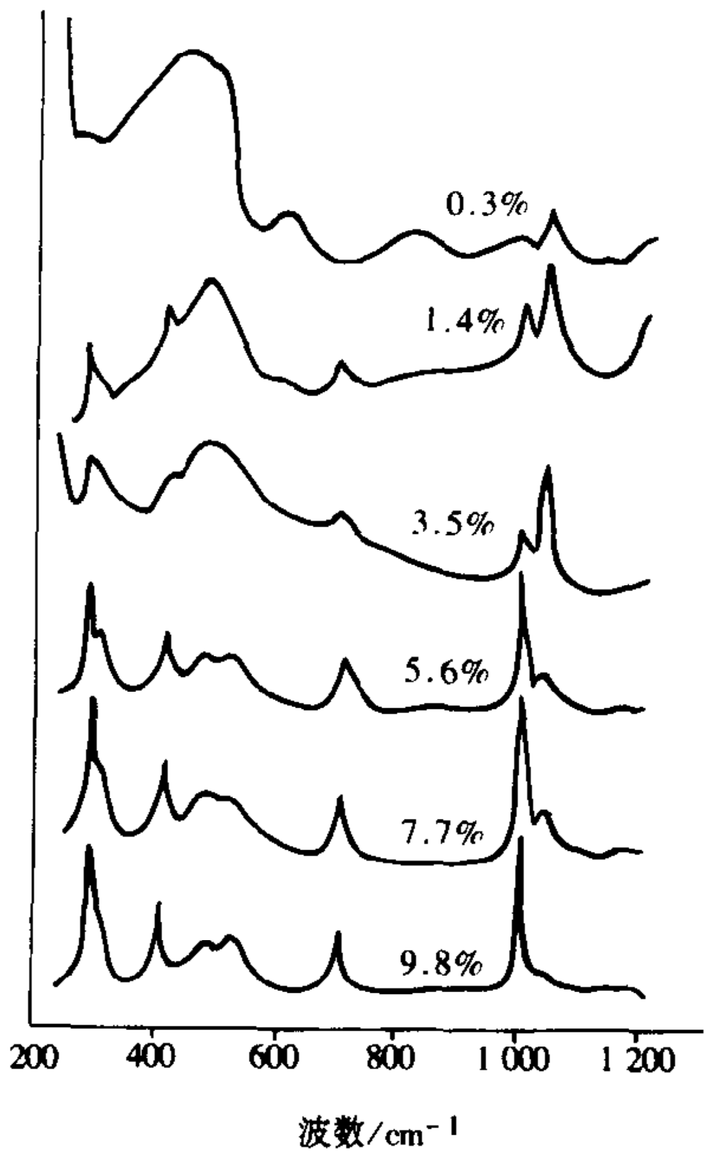


图 4.29 在 SiO_2 上吸附吡啶随覆盖度变化的拉曼光谱

[图中数字为气相压力（单位为：133Pa)]

表 4.27 用来测量表面碱性的各种指示剂

指示剂	pK_b	酸性色	碱性色
溴百里酚蓝	7.2	黄色	绿色
酚酞	9.3	无色	红色
2，4，6－三硝基苯胺	12.2	黄色	红橙色
2，4－二硝基苯胺	15.0	黄色	紫色
4－氯－2－硝基苯胺	17.2	黄色	橙色
4－硝基苯胺	18.4	黄色	橙色
4－氯基苯胺	26.5	无色	粉红色
二苯基甲烷	35.0	无色	黄橙色
异丙苯	37.0	无色	粉红色

碱中心数则可用苯甲酸滴定法测定。该法首先将吸附有指示剂的固体悬浮于苯溶液中，此时指示剂呈其共轭碱形式，然后用苯甲酸的苯溶液进行滴定。苯甲酸的滴定量便相当于具有该指示剂 pK_{BH} 值碱强度的碱中心数，可以用 mmol/g 或 mmol/m^2 表示。和酸强度的测定一样，由指示剂颜色的变化即可测得碱强度低于与 pK_b 值相应的碱强度的全部碱量，显然这也包括所有表面上的碱中心。

图 4.30 示出了苯甲酸滴定法测得的 CaO 上各种碱强度的碱中心数（碱度）的分

布，横坐标轴是 CaO 在空气中的焙烧温度（K）。当升高焙烧温度时，碱强度为 $pK_{BH}=7.1\sim18.4$ 的碱中心数迅速增加，达到极值后又下降。

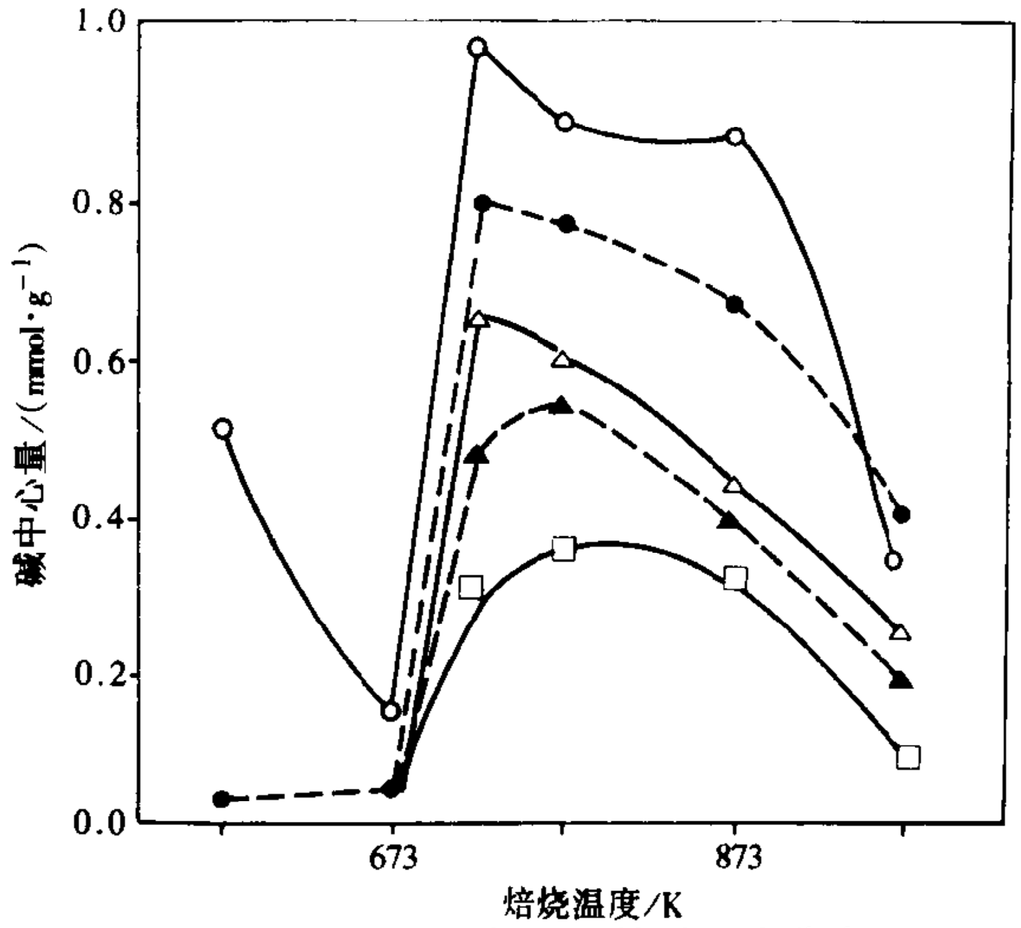


图 4.30　空气中不同焙烧 CaO 的碱强度分布

○：$H_0\geqslant7.1$；●：$H_0\geqslant12.2$；△：$H_0\geqslant15.0$；▲：$H_0\geqslant17.2$；□：$H_0\geqslant18.4$

CaO 以及 MgO 等碱金属氧化物均为典型的固体碱，Tanabe 等人研究指出，碱中心大部分为氧化物表面上的 O^{2-}，具有较强的碱性。将经过在真空中排气处理的 CaO、MgO 作为正丁烯－1 异构化催化剂时发现，其活性比 $Al_2O_3-SiO_2$ 要大 100 倍，而且在生成的丁烯－2 中顺/反比 MgO 为 11，CaO 为 8，具有较高的顺位选择性[180]。另外，在双丙酮醇分解反应中[181]，碱土金属氧化物上的活性序列（BaO＞SrO＞CaO＞MgO）和碱强度序列也是一致的。

除了滴定法之外，碱度和碱强度还可以用酸性气体，如酚、二氧化碳等的吸附进行测定。

4.4.3.2　酸性气体吸附法

此法原理与碱性气体吸附法相同，因而所有气体吸附法都可应用。至于吸附质的选择，如二氧化碳、氧化氮和苯酚蒸气都曾使用过。苯酚吸附法测定碱性并不太好，因为苯酚易于离解，可同时吸附于酸中心及碱中心上[175~176]，表面酸性将影响苯酚的吸附。氧化氮常用来测定强碱中心。CO_2 的不可逆吸附量是量度固体碱表面碱中心数的好方法。碱土金属氧化物表面吸附 CO_2 的程序升温脱附（TPD）图谱，如图 4.31 所示[177]。因为酸性 CO_2 需在较高的温度下才能从强碱中心上脱附下来，故碱强度可按如下序列排列：BaO＞SrO＞CaO＞MgO。在利用 CaO 的情况下，有人报道 CO_2 在比较高的压力下以单齿络合物形式吸附在碱中心上，而低压下，则以双齿络合物形式，既在碱中心又在酸中心上吸附[178]（图 4.32）。可是，在 ZrO_2 上不管 CO_2 压力大小，CO_2 都只能以单齿络合物形式吸附[179]。

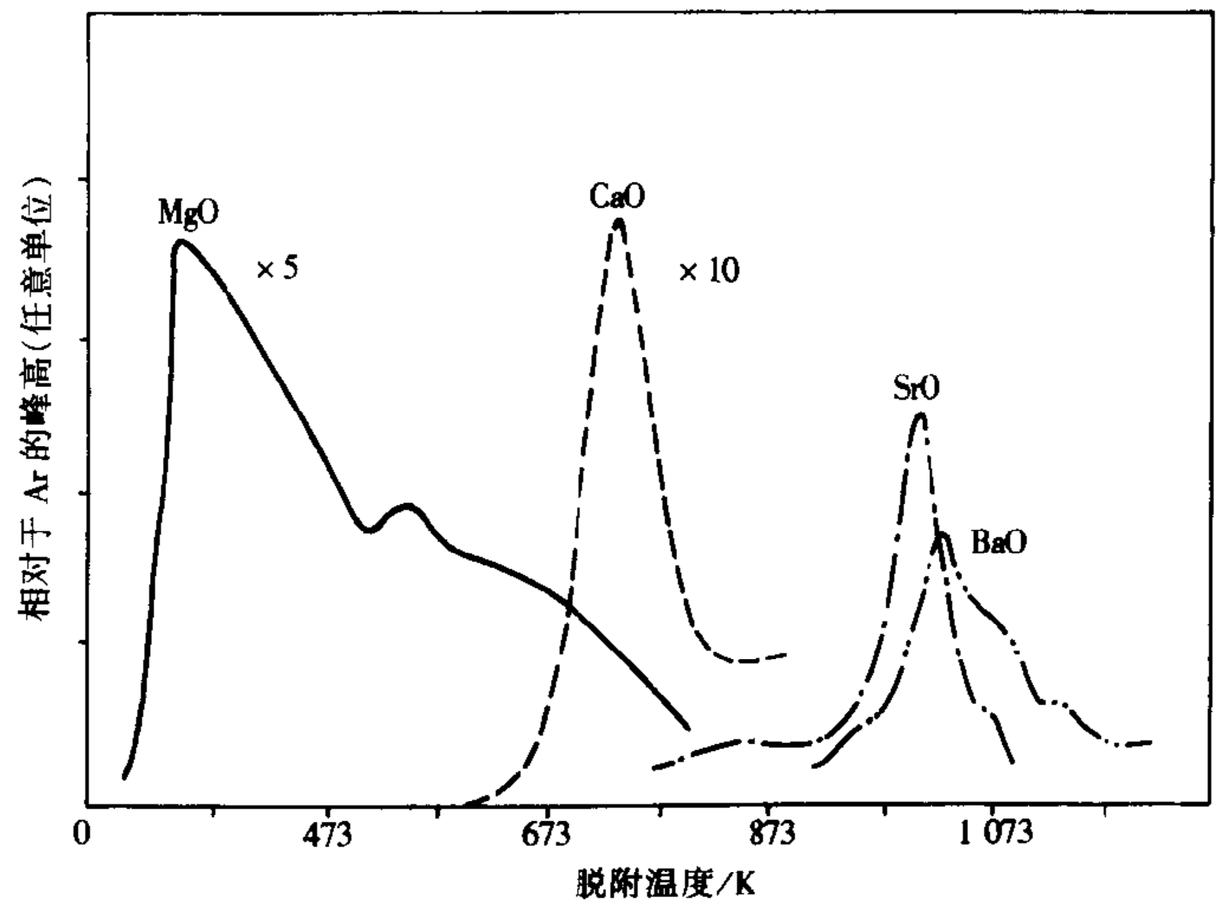


图 4.31　各种碱土金属氧化物上的 CO_2－TPD 谱



图 4.32　CO_2 在 CaO 上的吸附态

4.5　催化剂活性中心性质的测定（中毒法）

催化剂的活性中心是指催化剂表面（固体催化剂）那些能起催化作用的特殊部位，是催化剂的活性起源。催化剂活性中心性质的含意是多方面的，其中，包括活性中心的强度、类型、密度以及组成、结构等。活性中心性质的测定有诸多方法，其中催化中毒法是较为有效的方法之一。催化中毒法通常采用脉冲色谱技术。下面是这种方法的几个应用实例。

4.5.1　催化剂表面酸性中心的测定（强碱中毒法）[182]

此法可把活性测定和酸性测定结合起来进行。酸性催化剂的活性和酸性有关，将表面酸性用碱中和掉，催化剂的活性就要失去。将催化剂活性全部中毒所用的碱量表示催化剂的表面酸性数目。

测定时采用脉冲色谱技术，在一定反应温度下测定新鲜催化剂活性，然后逐渐脉冲碱性物质（如喹啉、吡啶、胺等），加一定量碱性物质，就有相对应的活性，一直脉冲至催化剂活性趋近于零为止。用这种方法可以比较催化剂的酸性中心数目。

应用有机碱（如喹啉、吡啶、2，6－二甲基吡啶等）作为毒物研究分子筛催化剂的酸性中心，是公认的很好的研究手段[183]。以异丙苯裂解作为标准反应，用脉冲技术为工具，异丙苯和有机碱交替脉冲导入催化剂，由于催化剂不断中毒，活性逐渐下降，直至完全失活。此时注入的碱的累计量，就相当于酸性中心数。应用 2，6－二甲基吡啶为毒物时，因它选择性地吸附在质子酸中心上，故测得的酸中心数就是质子酸中心数。裂化反应主要在质子酸中心上进行，所以用此法直接把质子酸中心数和活性联系起来，这是别的方法所不及的。

4.5.2　催化剂活性中心的测定

在一些情况下，特殊毒物，如 H_2S 和碱性氮化物等的效应可通过交替脉冲反应物和毒物来考察。这些实验，可提供有关一个特定反应的活性中心性质的信息[184]。

恰当地选择毒物，可区别测定中毒的部位。例如，在沸石催化作用方面，选择一个不能进入孔结构的较大的毒物分子，由它仅仅可以毒掉外表面的活性中心。主要的问题在于毒物吸附的化学计量，即每个活性中心必须要用多少个毒物分子确定。

中毒法测定催化剂活性中心的另一个例子是 $\gamma-Al_2O_3$ 活性中心的测定。C_2H_4 在

$\gamma-Al_2O_3$ 上的 TPD 表明，$\gamma-Al_2O_3$ 有两个吸附中心：第一个中心较弱，在 100℃ 左右 C_2H_4 就脱附；第二个中心为强吸附中心，C_2H_4 在此中心的脱附温度约为 200℃。用脉冲技术以 CO_2 预先把 $\gamma-Al_2O_3$ 中毒，发现 $\gamma-Al_2O_3$ 确有两个吸附中心：一个中心能被 CO_2 所中毒，从而失去交换反应的能力；另一个中心不被 CO_2 所中毒，它仍具有异构化反应的能力。这说明 $\gamma-Al_2O_3$ 上具有两个活性中心，一个是交换反应的活性中心，另一个是异构化反应的活性中心。

中毒法也被成功地应用于多相催化剂溢流作用的研究中。如 Rh/Al_2O_3 中 Al_2O_3 的表面羟基易于与 D_2 发生氢－氘交换，但若 Rh 预先被 CO 中毒（即预饱和吸附 CO）后，则氢－氘交换速率大大下降。由此说明，在交换反应中，D_2 首先在 Rh 表面上吸附、活化，流至 Al_2O_3 表面再与羟基中的氢原子发生交换，即 Rh 为反应的活性相。

4.5.3 催化剂活性中心数目的测定

使用滴定技术，交替地脉冲反应物和毒物，直至反应性能下降至零，在理论上，这有可能测定一个反应的活性中心的实际数目，如前述酸性催化剂活性中心数目的测定。当然，实际应用并不限于此。

4.5.4 催化剂活性中心原子组合数的测定

反应分子与催化剂上的活性原子接触而实现分子转化的过程，始终服从统计规律，即活性原子组成活性位是一个不断组合的过程，因此，反应分子在催化剂上进行的反应的速度常数是活性原子数和原子组成的函数[185]，即

$$K=f\ (N_a,\ m) \tag{4.5.1}$$

式中，N_a 为每克金属上的活性原子数，m 为原子组成数。

对于 $m=1$ 的催化剂，表面上所有金属原子都有活性，则

$$K=K^*N_{Me}=K^*N_a\cdot m \tag{4.5.2}$$

式中，K^* 为每个活性原子上的速率常数，N_{Me}为每克金属上的表面金属原子数。

如果 $m>1$，则不是所有的原子都有活性，这时应用

$$K=K^*\left(\frac{N_a}{N_{Me}}\right)^{m-1}N_{Me}^m \tag{4.5.3}$$

则 $$K=K^*N_a^{m-1}N_{Me} \tag{4.5.4}$$

或 $$\lg K=\ (\mathrm{m}-1)\ \lg N_a{}^{+}常数 \tag{4.5.5}$$

活性位数 $N_c=N_a/M\ (m>1)$

活性位的强度用活性频率 AF 表示：

$$AF=K/N_c \tag{4.5.6}$$

式中，AF 为单位时间在每一个活性位上发生转化的反应物的物质的量（mol）。

对一级反应，如环己烷脱氢，其动力学方程为

$$K'=p_aF_cN/p_sRTW\ln\left[1/\ (1-x)\right] \tag{4.5.7}$$

式中，K'为表观速率常数，单位时间内每克金属上的转化物质的量（mol）；F_c 为室温下测得的色谱柱后载气流速（$ml\cdot s^{-1}$）；p_a 为大气压（kPa）；p_s 为体系压力（kPa）；T

为室温（K）；W 为催化剂中金属的质量（g）；N 为阿伏加德罗常数；x 为反应的转化率。

杨锡尧在研究环已烷脱氢反应时，成功地用中毒法测定和研究了 $Pt-Al_2O_3$ 的活性性质[186]。实验装置采用脉冲催化色谱装置。第一个脉冲用的是环已烷，测得新鲜催化剂的活性，然后逐次脉冲进二硫化碳－环已烷溶液，直至催化剂完全失活。催化剂活性用 K' 表示，以 K' 对 CS_2 注入量（分子数）作图，得中毒曲线。曲线和横坐标的交点相当于催化剂全部中毒所需的 CS_2 的量，用 $\sum N_{CS_2}$ 表示。因为一个 CS_2 分子吸附在两个 Pt 原子上[187]，所以 $\sum N_{CS_2}$ 的 2 倍等于活性原子数 N_a，即

$$N_a = 2\sum N_{CS_2} = (2c\sum V \times 10^{-3} \times \rho_{CS_2} \cdot N) / WM_{CS_2} \tag{4.5.8}$$

式中，$\sum V$ 为 CS_2－环已烷溶液的总注入量，c 为 CS_2 的体积浓度，ρ_{CS_2} 为 CS_2 的密度，M_{CS_2} 为 CS_2 的相对分子质量，W 为催化剂中金属的质量（g）。将上述常数值代入式(4.5.8)，得

$$N_a = (2c\sum V \times 10^{19}) / W \tag{4.5.9}$$

以 $\lg K'$ 对 $\lg N_a$ 作图，从直线斜率可算出活性中心的原子组成数 m。应用上述方法证明了环已烷脱氢反应和环戊烷氢解反应[188]都在双位 Pt 中心上进行。

从以上讨论可知，中毒法在测定催化剂活性中心性质方面不失为一种有效的方法。关于一级反应速率常数的测定，在 6.1 节中将作详细讨论。

参 考 文 献

1 Ludeke R, Koma A. Phys Rev Lett, 1975, 34: 1 170～1 176
2 Bond G C. Surf Sci, 1969, 18: 11～20
3 Johnson O. J Catal, 1973, 28: 503～512
4 Mulliken R S. J Chem Phys, 1955, 23: 1 833～1 837; 1955, 23: 2 343～2 349
5 Whyte T E. Catal Rev, 1973, 8: 117～145
6 Garner W F. Chemisorption. London: Butterworth Sci Publ, 1957
7 Froitzheim H, et al. Phys Rev B27, 1983, 2 278～2 295
8 Probst F M, Piper T C. J Vac Sci Technol, 1967, 4: 53～60
9 Froitzheim H, et al. Phys Rev Lett, 1976, 36: 1 549～1 555
10 Willis R F, et al. Surf Sci, 1979, 80: 593～600
11 Palmer R E, Willis R F. Ibid, 179: L1～6
12 Conrad H, et al. J Chem Phys, 1984, 81: 637 1～6 377
13 Ibach H, Bruchmann H D. Phys Rev Lett, 1980, 44: 36～43
14 Conrad H, et al. J Etectron Spectrosc Relat Phenom, 1986, 38: 289～295
15 Mate C M, Somorjai G. Phys Rev B34, 1986, 7 414～7 432
16 Baro A M, et al. Surf Sci, 1979, 88: 384～392

17 Anderson S. Chem Phys Lett, 1978, 55: 185~192
18 Nyberg C, Tengstal C G. Phys Rev Lett, 1983, 50: 1 680~1 985
19 Richter L J, Ho W. J Vac Sci Technol, 1987, 14: 67~74
20 Fassaert D J M, Van der Avoird A. Surf Sci, 1976, 55: 291~299
21 Moritz W, et al. J Chem Phys, 1985, 83: 1 959~1964
22 Ernst K H, Christmann K. Verhandl DPG2, 1987
23 Christmann K, et al. J Chem Phys, 1979, 70: 4 168~4 173
24 Karison P A, et al. Surf Sci , 1986, 175: L759~L764
25 Rieder K H, Wilsch H. Surf Sci, 1983, 131: 245~262
26 Reimer W, et al. Ibid, 1987, 186: 45~53
27 Engel T, Rieder K H. Ibid, 1981, 109: 140~145
28 Lindroos M, et al. Ibid, 1987, 180: 237~243
29 Barteau M A, et al. Ibid, 1983, 133: 443~449
30 Felter T E, et al. Ibid, 1986, 171: L379~L384
31 Nyberg C, Tengstal C G. Solid State Commun, 1982, 44: 251~258
32 Skottke M, et al. J Chem Phys, 1991, 82: 2 389~2 394
33 Blanchet G B, et al. Surf Sci, 1982, 118: 496~501
34 Batra L P, Barka A B, et al. J Vac Sci Technol, 1984, 24: 943~949
35 吴越. 催化化学. 北京: 科学出版社, 1998
36 Krasser W, Renouprez A. J Raman Spectrosc, 1979, 8: 92~100
37 Mignolet J C P. Chemisorption. London: Butterworth, 1957
38 Niewenhans B E. Sur Sci, 1976, 59: 430~437
39 Christman K, Ertl G, Pigner T. Ibid, 1976, 57: 157~164
40 Sonorjai G A. Principles of Surface Chemistry. New Jersey: Prentice-Hall, 1972
41 Ugo R. Catal Rev-Sci Eng, 1975, 11 (2): 225~297
42 Primet M, Basset J M, Mathicu M V, et al. J Catal, 1973, 28: 368~376
43 Mutterties E D. Transition Metal Hydrides. New York: Dekker, 1973
44 James B R. Homogeneous Hydrogenation. New York: Wiley, 1973
45 Nguyen T T, Sheppard N. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy Vol. 5. London: Heyden, 1978
46 Culver R V, Yompkins F C. Adv in Catal, 1959, 11: 67~104
47 Young P L, Gomer R. J Chem Phys, 1975, 61: 4 955~4 961
48 Korn K, Pritchard I. Surf Sci, 1976, 55: 701~708
49 Anderson S. Solid State Comm, 1977, 21: 75~83
50 Anderson S. Surf Sci, 1977, 89: 477
51 Tracy J C. J Chem Phys, 1972, 56: 2 748~2 753
52 Pritchard J. Surf Sci, 1979, 79: 231~239
53 Gaudano R, Gilles R, Lucas A A, et al. Vibrations at Surfaces. New York:

Planum, 1982
54 Erley W. J Vac Sci Technol, 1981, 18: 472～480
55 Anderson S. Solid State Commun, 1979, 21: 75～82
56 Erley W, et al. Surf Sci, 1979, 80: 612～620
57 Thomas G E, Weinberg W H. J Chem Phys, 1979, 70: 954～958
58 Dubois L H, Somorjai G A. Surf Sci, 1980, 91: 514～521
59 Baro A M, Ibach H. J Chem Phys, 1979, 71: 4 812～4 819
60 Steininger H. Thesis Technische Hochschule Achen, to be published.
61 Froitzeim H, et al. Surf Sci, 1977, 63: 56～63
62 Gonrad H, Ertl G, Kuppers I, et al. Surf Sci, 1976, 57: 475～481
63 Steinbragel C, Gomer K. Sur Sci, 1979, 67: 21～29
64 Froitzheim H, Ibach H, Lehwald S. Surf Sci, 1977, 63: 56～62
65 Eastman D E, Cashion I K. Phys Rev Lett, 1971, 27: 1 520～1 527
66 Kuppers J, Conrad H, Ertl G, et al. Japan J Appl Phys Suppl 2 Part 2, 197 4, 225～233
67 Ertl G. Pure Appl Chem, 1980, 52: 2 051～2058
68 Batra J P, Robaux O. J Vac Sci Technol, 1975, 12: 248～253
69 Doyn G, Ertl G. Surf Sci, 1974, 43: 197～205
70 Broden G, Rhodin T N. Solid State Comm, 1976, 18: 105～110
71 Joyner R W. Surf Sci, 1977, 63: 291～298
72 Krasser W, et al. J Catal, 1980, 62: 94～102
73 Gland J L, Korchak V N. Surf Sci, 1978, 76: 733～740
74 Chesters M A, Somorjai J G. Surf Sci, 1975, 52: 21～30
75 Madey T E, Yates Jr J T. Ibid, 1977, 63: 203～210
76 Dalmai－Imelik G, Bertolini J C, Rousseau J. Surf Sci, 1977, 63: 67～72
77 Hopkins B J, Watts G D, Jones H R. Ibid, 1975, 52: 715～722
78 Wilf M, Dawson R T. Surf Sci, 1977, 65: 399～407
79 Brucker C F, Rhodin T N. Ibid, 1976, 57: 523～529
80 Somorjai G A, Szalkowski F J. J Chem Phys, 1971, 54: 389～396
81 Riwan R, Guillot C, Paigue J. Surf Sci, 1975, 47: 183～189
82 Buchholz J C, Somorjai G A. Acc Chem Res, 1976, 333～340
83 Ertl G. Surf Sci. 1967, 7: 309～319
84 Madey T E, Engelhardt H, Menzel D. Ibid, 1975, 48: 304～311
85 Evans S, Parry D E, Thomas J M. Disc Faraday Soc, 1975, No 60: 102～110
86 Evans S, Pielaszek J, Thomas J M. Surf Sci, 1976, 56: 644～650
87 Norton P R. Surf Sci, 1974, 47: 98～106
88 Bradshaw A M, Menzel D, Steinkilberg M. Japan J Appl Phys Suppl 2, 1974, 841～848

89 Boden G, Rhodin T N. Disc Faraday Soc, No 60: 112～121
90 Block J H. Japan J Appl Phys Suppl 2, 505～513
91 Kilty P A, Rd N C, Sachtler W M H. Proc 5th Intern Cong Catal Vol. 2, Amsterdam: North－Holl Publ, 1973, 929～933
92 Rovida G, Pratesi F. Surf Sci, 1975, 52: 542～549
93 Heyward D D, Trapnell B M W. Chemisorption 2nd ed. London: Butterworths, 1964, 245～247
94 Kelley M J, et al. J Mol Catal, 1983, 20: 235～242
95 Kinoshita N, Domen K, et al. Appl Surf Sci, 1984, 18: 342～349
96 Allen A D, Harris R O, Losher B R, et al. Chem Rev, 1973, 73: 11～49
97 廖代伟等. 中国科学, 1987, 15: 246～256
98 Zhang H B, Tsai K R. Catal Lett, 1989, 3: 129～135
99 Prentice J D, Lequinas A, Sheppard N. J Chem Soc Chem Commun, 1976, 76～82
100 Kesmodel L L, Dubios L H, Somorjai G A. J Chem Phys, 1979, 70: 2 180～2 188
101 Kesmodel L L, et al. Phys Rev Lett, 1971, 36: 1 316～1 321
102 Kesmodel L L, et al. Surf Sci, 1977, 66: 299～306
103 Ibach H, Lehwald S. J Vac Sci Technol, 1978, 15: 407～413
104 Kesmodel L L, et al. J Chem Phys, 1978, 70: 2 180～2 189
105 Demuth J E. Surf Sci, 1979, 80: 387～393
106 Lehwald S, Private Communication.
107 Skinner P, et al. J Chem Soc Faraday Trans, 1978, 11: 77～87; 1978, 11: 1 203～1 213
108 Gavezotti A, Simonetta M. Surf Sci, 1980, 99: 453～560
109 Anderson A B, Hubbard A T. Ibid, 1980, 99: 384～390
110 Little L H. Infrared Spectra of Adsorbed Species. New York: Acad Press, 1966
111 Demuth J E. Chem Phys Lett, 1977, 45: 12～20
112 Kesmodel L L, Stair P C, et al. Phys Rev Lett, 1976, 36: 1 316～1 321
113 Whyte T E. Catal Rev, 1973, 8: 117～145
114 Brooks C S. Anal Chem, 1969, 41: 103～108
115 Freel J. J Catal, 1972, 25: 139～148
116 Gruber H L. J Phys Chem, 1962, 66: 48～53
117 Wilxon G R, W K Hall. J Catal, 1972, 24: 306～316
118 Freel J. J Catal, 1972, 25: 139～148
119 Lee E. J Catal, 1968, 12: 314～325
120 陈诵英. 分子催化, 1990, 4 (1): 34～45
121 Delannay F, et al. Characterization of Heterogeneous Catalysts. New York: Marcel Dekker Inc, 1985

122 Well A F. Strutral Inorganic Chemistry, 5th ed. Oxford: Clarendon Press, 1984, Chapters 12～13
123 Che M, Tench A J. Adv Catal, 1983, 32: 1～32
124 Tench A J, Holrog P J. Chem Commun, 1968, 471～475
125 Tench A J, Lawson T. Chem Phys Lett, 1971, 8: 177～184
126 Naccache C, Meriaudeau P, Che M, et al. Trans Faraday Soc, 1971, 67: 507～515
127 Meriaudeau P, Naccache C, Tench A J. J Catal, 1971, 21: 208～217
128 Che M, Kibblewhite J F J, Tench A J, et al. Trans Faraday Soc, 1973, 69: 857～863
129 Naccache C. Chem Phys Lett, 1971, 11: 323～340
130 Yoshida S, et al. Bull Chem Soc Jap, 1974, 47: 1 564～1 569
131 Che M, Tench A J. Adv Catal, 1982, 31: 97～132
132 岩本正和，与田幸，江诚等. 触媒，1975，17：144～151
133 笠成光，英世. 触媒，1988，30：44～52
134 Codell M, Gisser H. J Phys Chem, 1968, 72: 2 460～2 466
135 Chon H, Pajares J. J Catal, 1969, 14: 257～263
136 Tanaka K, Blyholder G. J Chem Soc Commun, 1971, 1 343～1348
137 范淑蓉，吴越. 石油化工，1988，17 (9)：595～561
138 Iwamoto M, Yoda Y, Egashira M, et al. J Phys Chem, 1976, 80: 1 989～1 995
139 Zecchina A, Colluccia S, Guglielminotti E, et al. J Phys Chem, 1971, 75: 2 783～2 789
140 Zecchina A, Colluccia S, Cerruti L, et al. J Phys Chem, 1971, 75: 2 775～2 782
141 Zecchina A, Colluccia S, Guglielminotti E, et al. Ibid, 1971, 75: 2 790～2 797
142 Beebe R A, Dowden D A. J Am Chem Soc, 1938, 60: 2 912～2 919
143 Eischen R P, Pliskin W A, Low M J D. J Catal, 1962, 1: 80～89
144 Ugo R. Catal Rev, 1975, 11: 225～264
145 Dent A L, Kokes R J, J Phys Chem. 1969, 73: 3 772～3 778
146 Herington E F G, Rideal E K. Proc Roy Soc, 1945, A184: 434～352; 1947, A190: 289～296
147 诸良彦. 石油学会志，1973，16：600～610
148 Dent A L, Kokes R J. J Am Chem Soc, 1970, 92: 6 709～6 717
149 Meriaudeau P, Breeysse M, Claudel B. J. Catal, 1974, 35: 184～195
150 Clarke T A, Masson R, Twscari M. Proc Roy Soc, 1972, A331: 321～330
151 Yao H C, Shelef M. The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides. Oxford: Plenum Press, 1975
152 London J W, Bell A J. J Catal, 1973, 31: 96～107
153 Niiyama H, Edigoya E. J Catal, 1975, 38: 238～347
154 Zecchina A, Garrone E, Morterra C, et al. J Phys Chem, 1975, 79: 978～983

155 Peri J B. J Phys Chem, 1974, 78: 588~593
156 Kugler E L, et al. J Catal, 1975, 36: 142~152
157 Hammett L P, Deyrup A J. J Am Chem Soc, 1932, 54: 2 721~2 728
158 吴越, 范淑蓉. 化学通报, 1965 (2): 1~6
159 Tanabe K. Solid Acids and Bases. Tokyo : Academic Press, 1970
160 Johnson O. J Phys Chem, 1985, 59: 827~834
161 Tanabe K, et al. New Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties. Tokyo: Kodarsha, 1989
162 内田熙, 天间正子. 触媒, 1962, 4: 353~361
163 Wang G, Itoh H, et al. J Chem Soc, Faraday Trant, 1983, 79: 1 373~1 382
164 Shimazu K, Hattori H, Tanabe K. J Catal, 1977, 48: 302~312
165 Iizuka J, Tanabe K. Bull Chem Soc Jpn, 1975, 48: 2 527~2 535
166 Mapes J E, Eischen R P. J Phys Chem, 1954, 58: 1 059~1 064
167 Parry E P. J Catal, 1963, 2: 371~380
168 Basila M R, Kantner T R, Rhee K H. J Phys Chem, 1964, 68: 3 197~3 203
169 Freude D. Advan Colloid and Interface Sci, 1985, 23: 21~30
170 Schrader G L, Hill C C. Rev Sci Instrum, 1975, 46: 1 335~1 355
171 Schrader G L, Hill C C. Annu Meet 69th AICHE, Chicago, 1976
172 Tanabe K, Yamaguchi T. J Res Inst Catal, Hakkaido Univ, 1964, H: 179~187
173 Take J, Kikuchi N, Yoneda Y. J Catal, 1971, 21: 164~172
174 Suzukamo G, Fukao M, Minobe M. Chem Lett, 1987, 585~592
175 Tanabe K, Nishizaki T. Proc 6th Intern Congr Catal, 1977, 2: 863~873
176 Xu B, Yanaguchi T, Tanabe K. Materials Chem Phys, 1988, 19: 291~300
177 Zhang G, Hattori H, Tanabe K. Appl Catal, 1988, 36: 189~197
178 Fukuda Y, Tanabe K. Bull Chem Soc Jpn, 1973, 46: 1 616~1 625
179 Sato M, Acnuma T, Shiba T. Proc 3rd Intern Cong Catal. Amsterdam: North-Holland, 1965, 396~403
180 Hattori H, Yoshii N, Tanabe K. Proc 5th Intern Cong Catal. Vol 2. Amsterdam: North-Holl Publ, 1973
181 Tanabe K, Saito K. J Catal, 1974, 35: 247~256
182 杨锡尧. 石油化工, 1973, 2: 144~150
183 杨锡尧. 石油化工, 1977, 5 (6): 597~603
184 安德森等著. 催化剂表征与测试. 庞礼等译. 北京: 石油出版社, 1986. 287~291
185 尹元根编. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1983, 115~117
186 杨锡尧. 化工学报, 1979 (2): 177~184
187 Turkeish J. J Phys Chem, 1977, 81: 1 399~1 404
188 杨锡尧. 催化学报, 1984, 5: 19~25

第5章

程序升温技术

当固体物质或预吸附某些气体的固体物质，在载气中以一定的升温速率加热时，检测流出气体组成和浓度的变化或固体（表面）物理性质和化学性质变化的技术，称为程序升温技术。根据预处理条件和气体性质不同，可分为程序升温脱附（TPD）、程序升温表面反应（TPSR）和程序升温还原（TPR）等。程序升温技术，在固体表面和催化研究中占有异常重要的地位。它可以得到其他方法难以得到的众多信息。

5.1 程序升温脱附技术

热脱附技术，广泛用于研究金属丝[1~3]和催化剂[4~5]的表面性质和脱附动力学。这一技术可分为两种：一种是在超高真空条件下使吸附物从快速加热的金属丝上脱附，称为闪光灯丝脱附（闪脱）。闪脱技术对于清洁金属表面的气体吸附已提供了大量有价值的资料。但是它仅适用于导热、导电性能良好的金属材料。另一种是在真空体系或在惰性载气中，以较慢的加热速率使吸附物脱附，通常称为程序升温脱附（Temperature Programmed Desorption，简称 TPD）。流动体系的程脱技术是 Cvetanovic 和 Amenomiya[5~8]在闪脱技术基础上发展起来的，即，在惰性载气（氦或氮）的流动下使样品升温速率保持均匀，检测脱附产物及其浓度随温度的变化。这样，可以在接近实际使用条件下研究催化剂，还可以得到催化剂表面反应的某些信息。常用的检测手段有色谱、质谱等。由于具有设备简单、应用灵活性大等优点，程序升温脱附是研究固体表面和催化性质重要手段之一。下面主要介绍程序升温脱附技术及其在多相催化研究中的应用。

5.1.1 基本原理[9]

固体物质加热时，当吸附在固体表面的分子受热至能够克服逸出所需要越过的能垒（通常称为脱附活化能）时，就产生脱附。由于不同吸附质与相同表面，或者相同吸附质与表面上性质不同的吸附中心之间的结合能力不同，脱附时所需的能量也不同。所以，热脱附实验结果不但反映了吸附质与固体表面之间的结合能力，也反映了脱附发生的温度和表面覆盖度下的动力学行为。其参数包括脱附活化能（E_d）、脱附过程的级数（n）、频率因子（γ_n）。脱附过程的变量包括表面覆盖度（θ）、时间（t）、温度（T）。

当 E_d 与 θ 无关时，表面是均匀的；当 E_d 是 θ 的函数时，表面是不均匀的。一般来说，对于某一个吸附态，脱附速度可以按照 Wigner－Polanyi 方程来描述：

$$N = -V_m \mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t = A\theta^n \exp\left[-E_d(\theta)/RT\right] \tag{5.1.1}$$

式中，V_m 为单层饱和吸附量，N 为脱附速率，A 为脱附频率因子，θ 为单位表面覆盖度，n 为脱附级数，$E_d(\theta)$ 为脱附活化能（是覆盖度 θ 的函数），T 为固体表面温度。

通过测定固定温度下的脱附速度，可以得到吸附在固体表面气体的脱附活化能和活化熵。但是，在 TPD 中，温度是连续改变的，速度同时依赖于时间和温度，并且温度与时间呈直线变化。

当预吸附分子的固体按线性方式连续升温时，吸附分子的脱附速率按照方程式（5.1.1）变化。脱附速率取决于温度和覆盖度。开始升温时，覆盖度很大，脱附速率急剧地增加，脱附速率主要取决于温度；随着吸附分子的脱出，覆盖度 θ 值也随之下降，当小至某值时，脱附速率由 θ 决定，同时，脱附速率开始减小；最后当 $\theta=0$，速度也变成零。如果把催化剂置于 He、Ar 或 N_2 等惰性载气流中，并在流路的下游设置热导鉴定器或其他分析仪器（如质谱仪）进行监测，则可以得到如图 5.1 所示的脱附速率与温度的关系图，称为 TPD 图谱。

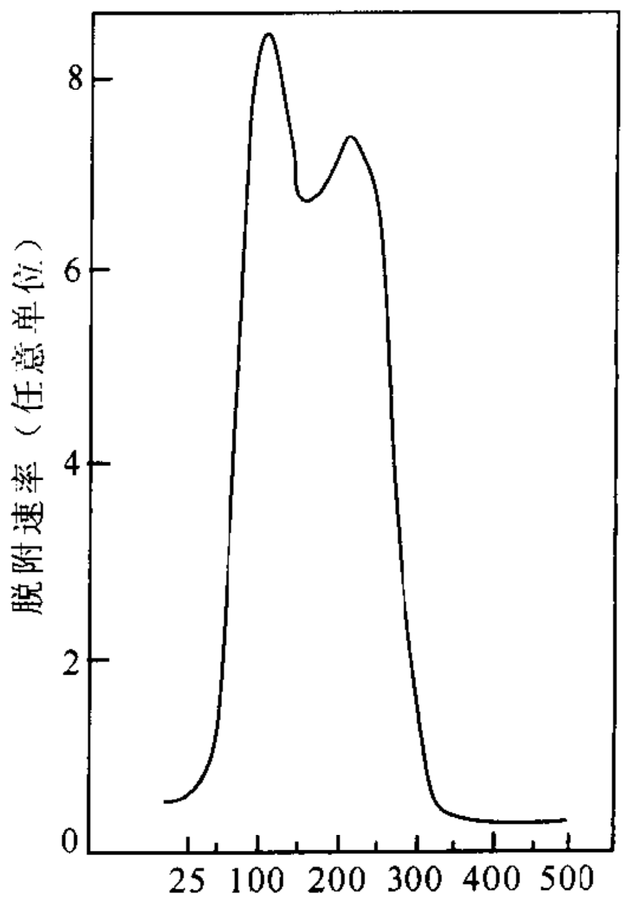


图 5.1　TPD 图谱

从 TPD 图谱可以获得以下定性信息：①吸附类型（活性中心）的数目；②吸附类型的强度（能量）；③每个吸附类型中质点的数目（活性中心密度）；④脱附反应级数（吸附质点的相互作用）；⑤表面能量分布（表面均匀性程度）。TPD 法的主要优点在于：①设备简单；②研究范围大，几乎可包括所有的实用催化剂；③原位地考察吸附分子和固体表面的反应情况，可提供有关表面结构的众多信息。

5.1.2　实验装置和谱图定性分析

5.1.2.2　实验装置

通常，程序升温分析的实验系统（装置）有两种：一种是流动态实验系统，另一种是真空实验系统。流动态实验系统由于操作灵活，可模拟催化反应的真实工作条件，使用最为广泛。图 5.2 是流动态实验系统的流程图。整个系统由三部分组成：①气体净化和切换单元；②反应和控温单元；③分析测量单元。一般使用高纯 He 或 Ar 作载气，TPD 反应管中催化剂装量为 100mg 左右，升温速度控制在 5～25℃/min。脱附物的检测手段一般采用热导检测器（TCD）和质谱检测器（MS）两种。为提高检测灵敏度和有效地监控脱附过程的化学变化，最好采用质谱作为检测器。对程序升温表面反应的研究时，必须使用质谱检测器，否则很难对表面反应的真相作出准确的判断。

流动态实验系统的具体操作如下：切换六通阀 7 使载气不经过待测的固体物质，只

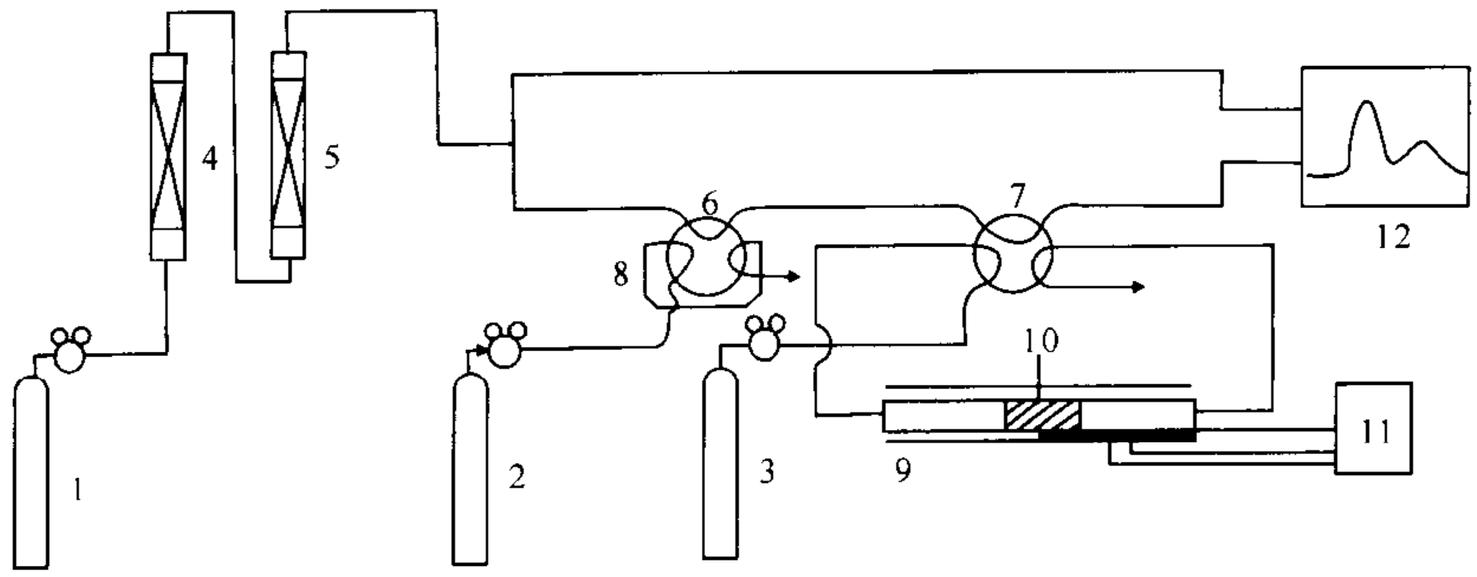


图 5.2　流动态 TPD 实验系统

1. 高纯 He 或 N_2　2. 吸附气体　3. 预处理气体　4. 脱氧剂　5. 脱水剂（5A 分子筛）　6、7. 六通阀　8. 定量管　9. 加热炉　10. 固体物质　11. 程序升温控制系统　12. 热导检测器或质谱检测器

让预处理气体通过。选择一定的温度、一定的气体对固体物质预处理，预处理完成后使固体物质保持某一温度，切换六通阀 7 使载气流经固体物质，通过六通阀 6 脉冲进吸附气体。当脉冲进样时，由于固体物质的吸附作用，第一个脉冲出来的峰面积最小（或没有峰），随着脉冲次数增加，峰面积增大，直到峰面积不变时，可以认为固体物质表面已被吸附质吸附饱和（图 5.3）。

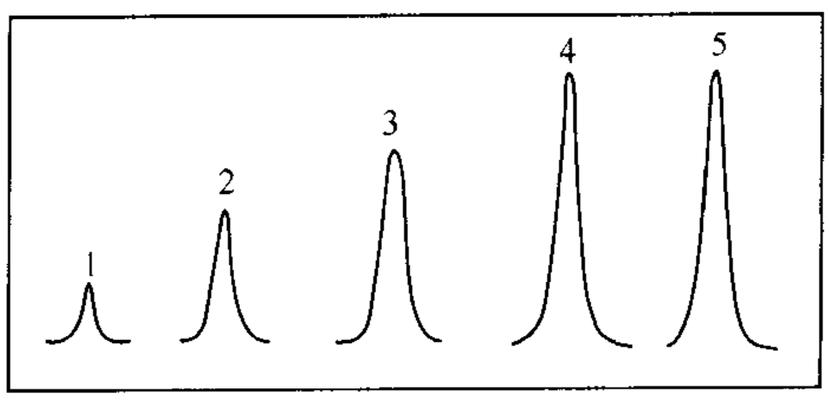


图 5.3　脉冲次数和峰面积变化情况

取达到饱和时的峰面积为标定峰（以 A_0 表示），已知每次脉冲进入的气体量体积（标准状态）为 V_0，固体物质的吸附量可按下式计算：

$$V=\frac{V_0}{A_0}\left[(A_0-A_1)+(A_0-A_2)+(A_0-A_3)+\cdots\right] \quad (5.1.2)$$

待吸附饱和后，继续用载气吹扫至热导基线平衡，以脱除物理吸附，然后进行程序升温。随着固体物质温度上升，预先吸附在固体物质表面的吸附分子，因热运动开始脱附。检测流出气体中脱附物的浓度变化，可得到 TPD 曲线（如图 5.1）。

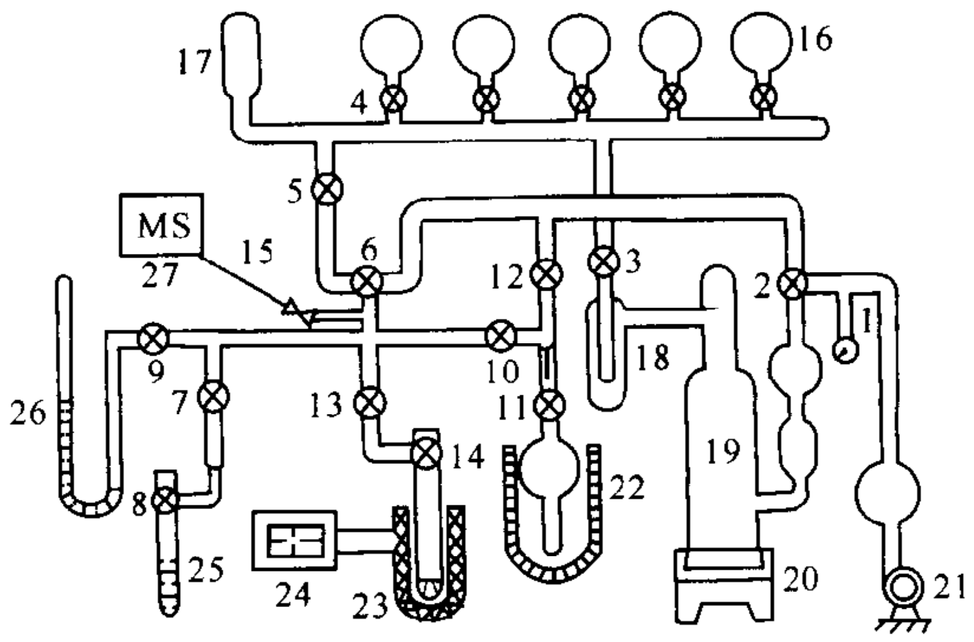


图 5.4　真空 TPD 实验体系[10]

1～14. 真空阀　15. 隙漏阀　16. 贮气瓶　17. 电离规　18. 冷阱　19. 油扩散泵　20. 电炉　21. 机械真空泵　22. 液氮冷阱　23. 加热炉　24. 程序升温控制仪　25. 吸附质样品管　26. 水银压差计　27. 质谱仪

图 5.4 是一种简单的真空 TPD 实验系统[10]。升温脱附时的工作压力通常控制在 10^{-3}Pa，由于在真空状态下进行吸附，可准确地控制吸附时的分压；由于排除了水分

和空气的干扰，可较准确地控制初始覆盖度；另外，再吸附和扩散的影响也大大地减弱。因此，真空 TPD 实验系统更适合于进行 TPD 的研究。真空 TPD 实验必须用质谱检测，并且实验装置比流动态复杂。

对于 TPD 实验除了对脱附产物进行 TCD、MS 检测外，还可用 IR 光谱对样品表面脱附过程和吸附物种进行原位检测，也称为 TPD－IR。另外，还可用热重分析仪来检测升温脱附过程质量的变化。

5.1.2.2 谱图定性分析

对于特定的 TPD 谱可以作如下定性分析：脱附峰的数目表征吸附在固体物质表面不同吸附强度吸附物质的数目；峰面积表征脱附物种的相对数量；峰温度表征脱附物种在固体物质表面的吸附强度。

5.1.3 实验条件的选择和对 TPD 的影响[9~10]

要获得一个客观的程序升温分析谱图，必须排除传质（扩散）和再吸附的影响。为此需要对操作参数进行最佳化，其中重要的有以下 6 个参数：①载气流速（或抽气速率）；②反应性气体/载气的比例（TPR）；③升温速率；④催化剂颗粒大小；⑤吸附（反应）管体积和几何形状；⑥催化剂的“体积/质量”比。

许多文献对 TPD 体系中传质的影响进行了分析，提出了用无因次群评判 TPD 实验中传质效应（见表 5.1），并对无因次群的作用作了较为详细的总结性分析。

表 5.1 实验选择操作参数的判据

无因次群	定 义	评判对象	限制值
$\frac{V\beta\varepsilon_B}{F(T_f-T_i)}$	平均停留时间	床层压差	<0.01
$\frac{\beta l^2\varepsilon_p}{D(T_f-T_i)}$	扩散孔道的时间常数	催化剂孔中的压差	<0.01
$\frac{Fl^2}{DV}$	径向反混值	床层轴（径）向浓度差	<0.1

注：V. 床层体积（m^3）；β. 升温速率（K/s）；T_f. 最高温度（K）；T_i. 起始温度（K）；l. 床层高度（m）；ε_p. 颗粒孔容率（m^3/m^3）；D. 有效扩散系数（m/s）；F. 载气流速（m^3/s）；ε_B. 床层空隙率（m^3/m^3）。

许多文献报道过用程序升温方法研究吸附－脱附的机理，测量这些过程的焓变、活化能、指前因子甚至反应的级数，然而，如果实验的设计和操作不是严格地控制在表 5.1 所列的限制范围，所得到的实验结果将和真实的动力学行为相距甚远。

可见影响 TPD 的因素很多。除了载气流速、固体物质的粒度和装量外，特别要注意升温速率。升温速率过大时，TPD 峰容易重叠，造成信息损失；而升温速率过小时，既会使 TPD 信号减弱，也会使实验时间延长。因此，选择合适的实验条件很重要。现以 Pt－Sn 催化剂为例来说明试验条件的影响[9]。

5.1.3.1 预处理条件的影响

催化剂在 0℃ 吸附 H_2 后，为了排除物理吸附和气相氢，可从载气 Ar 吹扫时间对

TPD 峰的变化来判断，结果列于表 5.2。

表 5.2　Ar 吹扫时间的影响*

吹扫时间/h	T_M/℃		峰面积/[任意单位/（克·催化剂）]	各峰所占比例/%	
	峰 1	峰 2		峰 1	峰 2
3	62	526	1 235	6.44	93.5
4	63	526	1 096**	7.38**	92.6**
5	63	524	1 075	6.51	93.5

* 脱附最终温度 550℃；** 二次平均值。

由表 5.2 看出，当吹扫时间超过 3h 后，各峰 T_M 值和所占的比例以及总脱附氢量均不变。故可以认为，系统内的气相氢和表面物理吸附氢已基本脱除干净，在脱附图上所得到的峰形，是化学吸附氢的表现。

5.1.3.2　载气流速的影响

T_M 值与载气流速的关系是检查是否发生再吸附的实验标志。图 5.5 是改变载气流量对 TPD 谱的影响。表 5.3 是从图 5.5 中的 TPD 峰获得的参数。

表 5.3　载气流速的影响*

载气流速/(ml/min)	T_M/℃		峰面积（任意单位）	各峰所占份数/%	
	峰 1	峰 2		峰 1	峰 2
60	62	530	965	8.4	91.6
50	64	545	1 011	7.1	92.9
40	63	544	1 218	7.4	92.6
30	72	550	1 540	6.0	94.0

* 脱附最终温度 565℃。

从图 5.5 和表 5.3 看出，当载气流速超过 40ml/min 以后，T_M 值的变化在实验误差以内。因而可以认为，基本上抑制了再吸附现象。对总脱附量来说，由于吸附条件相同，其值也应一致。但在该实验中发现，随着载气流速的减小，脱附量有增加的趋势。估计可能与热导池检测器的灵敏度有关。

5.1.3.3　升温速率的影响

按 Cvetanovic 和 Amenomiya[4~5] 的分析，对于均匀的表面，脱附动力学参数可由 $\log(T_M^2/\beta)$（β 为升温速率）对 $1/T_M$ 作图的方法来求得。为此，在 11.7～53.8℃/min 之间进行了改变 β 的试验。结果示于图 5.6。图 5.6 表明，随着 β 增大，峰形变得尖锐了。在小于 35℃/min 时，峰高随 β 剧增。其后，则变得缓慢了。这意味着脱附速度受表面覆盖度减小的影响，因而说明，表面至少存在着部分不均匀性，动力学参数不能按简单的方法求出。从图 5.6 还可看出，随着升温速率的加快，峰的相互重叠趋势增加。

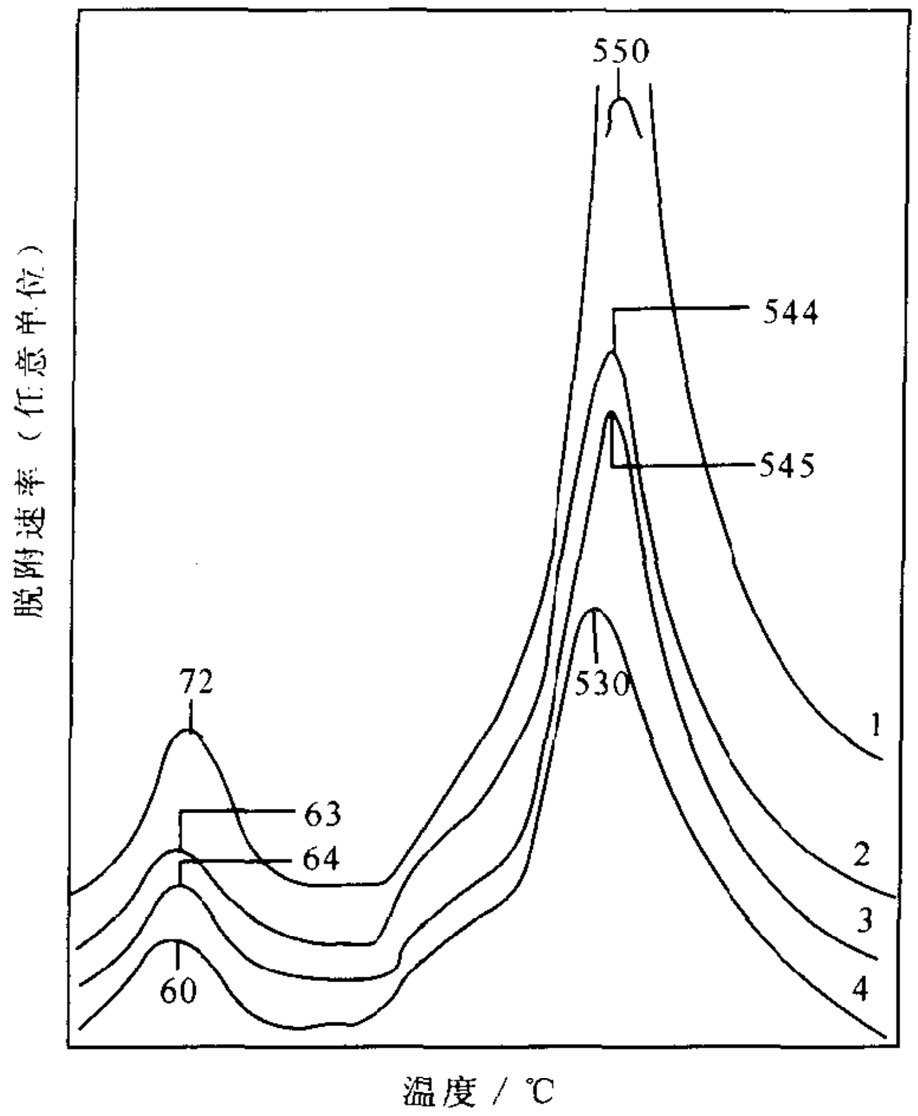


图 5.5　不同载气流速下的 TPD 谱（脱附最终温度 565℃）

1．30ml/min　2．40ml/min　3．50ml/min　4．60ml/min

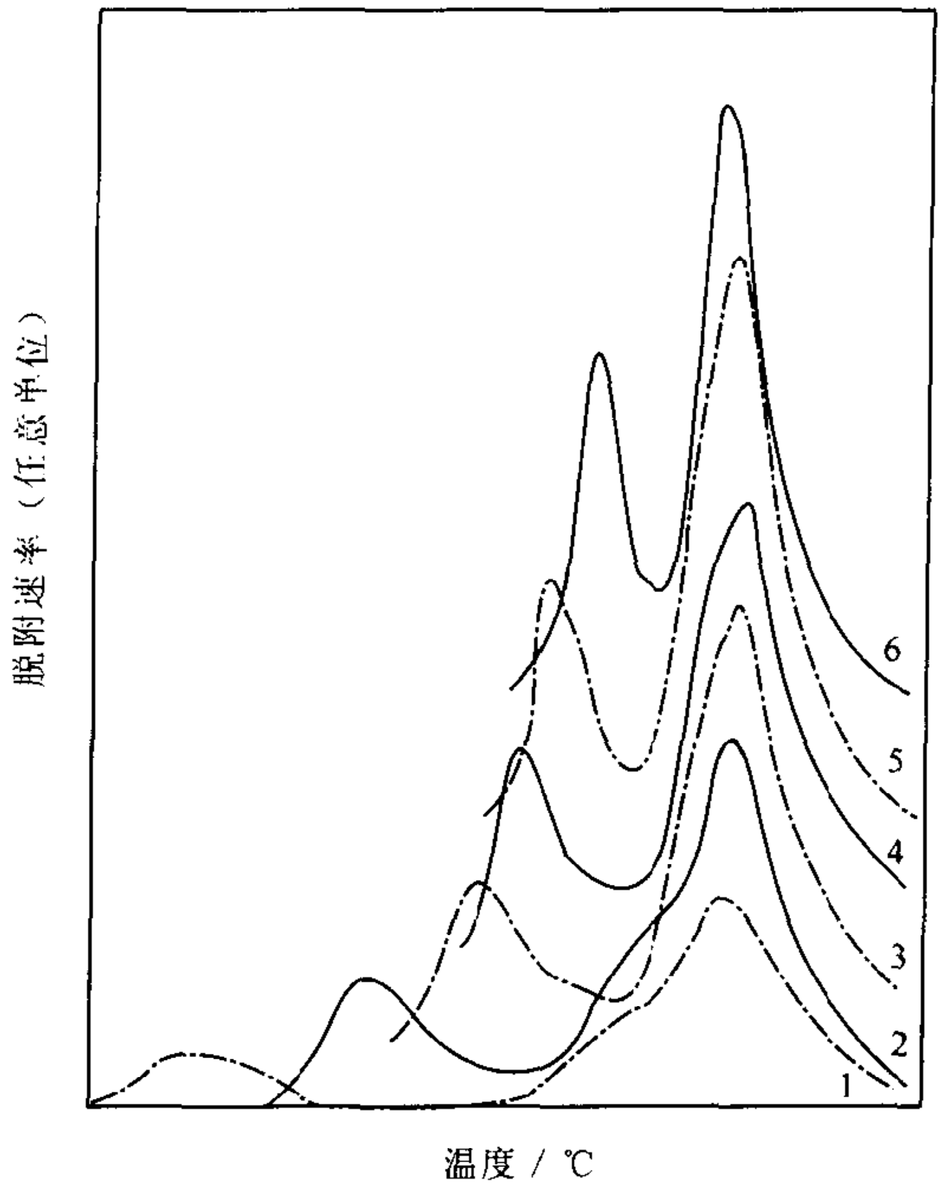


图 5.6　不同升温速率下的脱附曲线

1．11.7℃/min　2．17.8℃/min　3．25.0℃/min　4．30.5℃/min　5．36.4℃/min　6．53.8℃/min

5.1.4　程序升温脱附过程的数学分析

5.1.4.1　通过改变升温速率求取 TPD 动力学参数[5]

Cvetanovic 和 Amenomiya[4~5]于 1967 年提出了另一种处理 TPD 动力学的方法。为了简化理论处理，他们提出以下简化假设：①脱附过程不发生再吸附；②脱附为一级脱附过程；③固体表面是均匀的；④不存在扩散过程。吸附分子在固体表面的脱附速率可用下式表示：

$$N = -\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_d\theta - k_a c\ (1-\theta) \tag{5.1.3}$$

$$-V_m\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = V_m k_d\theta - k_a c\ (1-\theta) \tag{5.1.4}$$

和

$$F_c = V_s\ [V_m k_d\theta - k_a c\ (1-\theta)] \tag{5.1.5}$$

式中，V_m 为当表面覆盖度 $\theta=1$ 时单位体积固体相的饱和吸附量，k_d 和 k_a 分别为脱附和吸附速率常数，c 为载气中吸附质的浓度，F 为载气流速，θ 为覆盖度，V_s 为固体相的体积。从式（5.1.5）可以得到：

$$c = \frac{V_s V_m k_d\theta}{F + V_s k_a\ (1-\theta)} \tag{5.1.6}$$

因程序升温，即

$$T = T_0 + \beta t \tag{5.1.7}$$

式中，T_0 为初始温度（K），β 为升温速率（K/s），t 为升温时间（s）。

将式（5.1.7）代入式（5.1.4），得

$$-V_m\beta\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}=V_mk_d\theta-k_ac\ (1-\theta) \tag{5.1.8}$$

从式（5.1.5）和（5.1.8）可得

$$c=-\frac{V_sV_m\beta}{F}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T} \tag{5.1.9}$$

对于均匀表面，脱附速率 k_d 与表面覆盖度无关，只与温度有关，即

$$k_d=A\mathrm{e}^{-E_d/RT} \tag{5.1.10}$$

由于吸附过程不发生再吸附，即

$$V_sk_a\ (1-\theta)<<F \tag{5.1.11}$$

因此，式（5.1.6）可简化为

$$c=\frac{V_sV_mk_d\theta}{F} \tag{5.1.12}$$

将式（5.1.12）代入式（5.1.9），得

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}=-\frac{k_d\theta}{\beta} \tag{5.1.13}$$

将式（5.1.10）代入式（5.1.13），得

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}=-\frac{\theta A}{\beta}\mathrm{e}^{-E_d/RT} \tag{5.1.14}$$

从式（5.1.9）和式（5.1.14）的关联中，可求得

$$c=-\frac{V_sV_m\beta}{F}\cdot\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}T}=-\frac{V_sV_m\beta}{F}\left[-\frac{\theta A}{\beta}\mathrm{e}^{-E_d/RT}\right]=V_sV_m\cdot\frac{A}{F}\cdot\theta\mathrm{e}^{-E_d/RT} \tag{5.1.15}$$

在 TPD 曲线的峰顶处，

$$\mathrm{d}c/\mathrm{d}T=0$$

因此

$$\frac{\partial c}{\partial T}-\frac{V_sV_mA}{F}\cdot\frac{\mathrm{d}\ (\theta\mathrm{e}^{-E_d/RT})}{\mathrm{d}T}=0$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\ (\theta\mathrm{e}^{-E_d/RT})}{\mathrm{d}T}=0 \tag{5.1.16}$$

解此微分方程，得

$$(k_d)_M=\beta E_d/RT_M^2 \tag{5.1.17}$$

根据式（5.1.10），得

$$(k_d)_M=A\exp\ (-E_d/RT_M)\ =\beta E_d/RT_M^2 \tag{5.1.18}$$

这里 M 指 TPD 峰的最高点。

在已知加热速率 β 时，假定指前因子 A 也已知，从方程（5.1.18）可看出，脱附活化能和 T_M 具有对应关系。表 5.4 给出了不同脱附活化能 E_d 和比值 A/β 时的 TPD 峰顶温度 T_M。从表 5.4 可见，T_M 主要受 E_d 值的影响，而 A/β 值的变化对 T_M 的影响较小。方程（5.1.18）可写成：

$$2\ln T_M-\ln\beta=E_d/RT_M+\ln\ (E_d/AR) \tag{5.1.19}$$

原则上，改变 β 值，便有相应的 T_M 值。在不知道 A 值的情况下，通过 $2\ln T_M - \ln\beta$ 对 $1/T_M$ 作图，就可得脱附后活化能 E_d。实际上，β 值通常有波动，E_d 值也总是偏低。因此，在不知道真正 A 值的前提下，通过作图法，只能获得近似的 E_d 和 A 值。图 5.7 是烯烃吸附在氧化铝上程序升温脱附得到的（$2\lg T_M - \lg\beta$）对 $1/T_M$ 作图的例子[4]。由式（5.1.19）算出的 E_d 和 A 列于表 5.5 中。

表 5.4　脱附活化能 E_d（kJ/mol）和 A/β 值对 TPD 峰顶温度的影响[5]

	T_M/K									
E_d	$A/\beta=10^9$	10^{10}	10^{11}	10^{12}	10^{13}	10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}	10^{18}
20.93	112.7	102.9	94.7	87.6	81.5	76.1	71.4	67.3	63.5	60.2
41.87	219.1	200.6	184.8	171.3	159.6	149.3	140.3	132.2	125.0	118.6
62.80	323.4	296.4	273.4	253.7	236.5	221.4	208.2	196.3	185.7	176.2
83.74	426.4	391.1	361.1	335.2	312.7	292.9	275.5	259.9	246.0	233.4
104.67	528.4	485.0	448.0	416.1	388.3	363.9	342.3	323.1	305.9	290.4
125.60	629.6	578.3	534.4	496.5	463.5	434.5	408.9	386.0	365.5	347.1
146.54	730.3	670.9	620.3	576.5	538.4	504.9	475.2	448.7	425.0	403.6
167.47	830.3	763.2	705.8	656.2	612.9	574.9	541.2	511.1	484.2	459.9
188.41	930.0	855.0	791.1	735.6	687.2	644.7	607.0	573.4	543.2	516.0
209.34	1 029.2	946.6	875.8	814.7	761.3	714.3	672.7	635.4	602.1	572.0
230.27	1 128.0	1 037.7	960.4	893.6	835.2	783.7	738.1	697.4	660.9	627.9
251.21	1 226.5	1 128.7	1 044.8	972.2	908.8	853.0	803.4	759.3	719.6	683.7
272.14	1 324.8	1 219.3	1 129.0	1050.7	982.3	922.1	868.7	821.0	778.1	739.4
293.01	1 422.7	1 309.8	1 212.9	1 129.0	1 055.7	991.1	933.8	882.6	836.6	795.0
314.01	1 520.4	1 400.0	1 296.7	1 207.1	1 128.9	1 059.9	998.7	944.1	894.9	850.6
334.94	1 617.9	1 490.0	1 380.2	1 285.1	1 202.0	1 128.7	1 063.6	1 005.4	953.2	906.0
355.88	1 715.2	1 579.8	1 463.7	1 363.0	1 274.9	1 197.3	1 128.3	1 066.7	1 011.4	961.4
376.81	1 812.2	1 669.4	1 546.9	1 440.7	1 347.8	1 265.8	1 193.0	1 128.0	1 069.5	1 016.7
397.75	1 909.1	1 758.9	1 630.0	1 518.3	1 420.4	1 334.2	1 257.6	1 189.1	1 127.5	1 071.9

表 5.5　烯烃在 Al_2O_3 上的脱附活化能和指前因子

吸附剂		C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8
氧化铝中心 I	E_d/（kJ/mol）	112.21	59.45	50.66
	A/s	1.6×10^5	6.8×10^5	1.2×10^4

当 $n>1$ 时，T_M 依赖于 θ_M，而 θ_M 又依赖于起始覆盖度 θ_0。式（5.1.19）变成：

$$2\ln T_M - \ln\beta = \frac{E_d}{RT_M} + \ln\frac{E_d}{A_n R_n \theta_M^{n-1}} \tag{5.1.20}$$

因此，必须在起始覆盖度相同的情况下，才能用式（5.1.20）来计算脱附速度参数。当用截距计算 A 值时，必须先求出 θ_M。但使用热导池检测器时，由于基线的漂移，用前面提到的峰面积比的方法，往往不容易准确测定 θ_M。此时，若用和程序升温脱附系统相连的容量法装置，则容易较准确地测出吸附量，从而可求出 θ_0。这样，式（5.1.20）中的 θ_M 应改用 θ_0，公式为[11]

$$2\ln T_M - \ln\beta = \frac{E_d}{RT_M} + \ln\left[\frac{E_d}{A_n R{\theta_0}^{n-1}}\right] \tag{5.1.21}$$

或

$$\ln(\beta/T_M^2) = \ln(RA_n{\theta_0}^{n-1}/E_d) - E_d/RT_M \tag{5.1.21a}$$

Lord 等[12]利用计算机模拟热脱附曲线的分析证明，在保证 θ_0 相同的条件下，对 $n=2$ 的脱附活化能可以从（$2\ln T_M - \ln\beta$）对 $1/T_M$ 作图求出，而不致产生严重误差。用这种方法求活化能的误差将随 E_d、A 和 θ_0 减小而增大，但一般情况下，在实际工作中都能得到满意的结果。

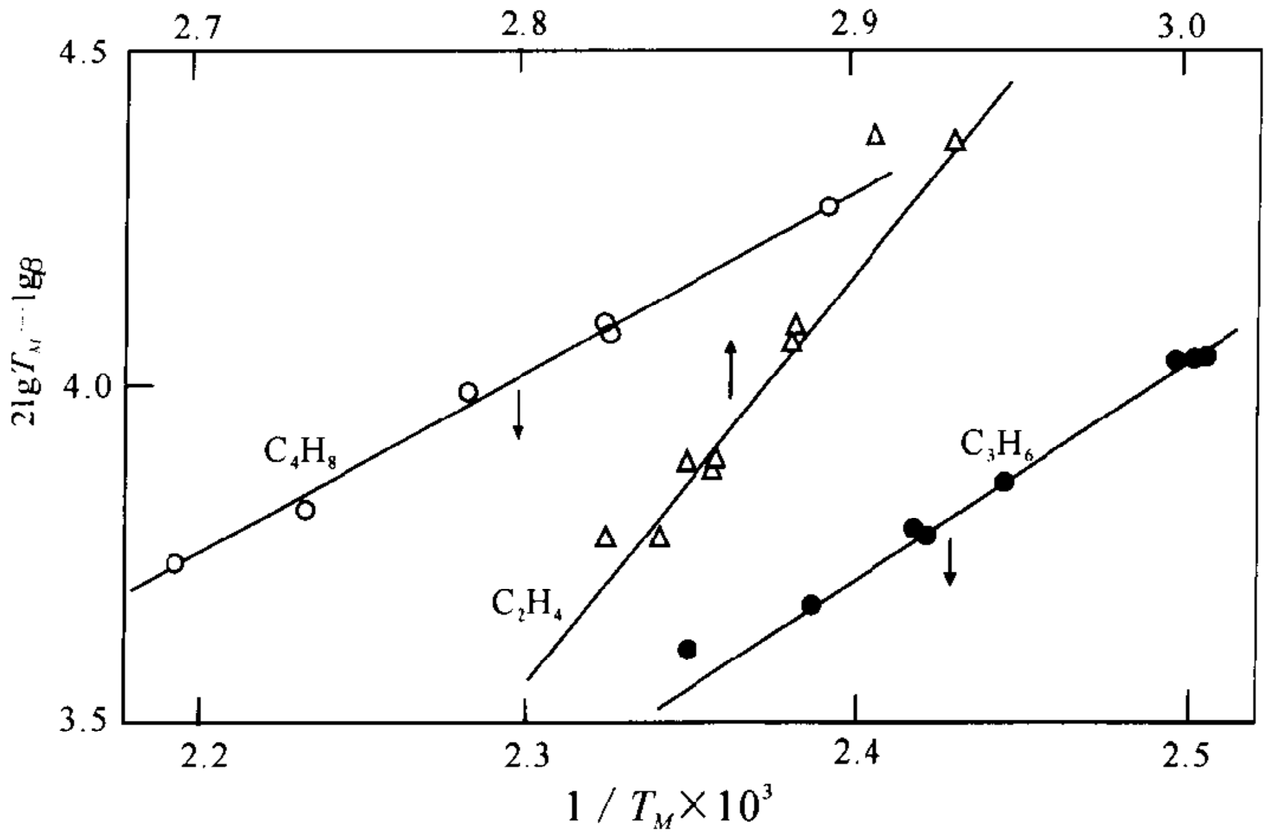


图 5.7　氧化铝Ⅰ中心上的 C_2H_4、C_3H_6 和 C_4H_8 的（$2\lg T_M - \lg\beta$）与 $1/T_M$ 的关系图

已经证明，通过改变升温速度的方法，可以由热脱附曲线计算脱附（或表面分解反应）的速率参数。但只有 β 值变化很大（接近或超过两个数量级）时，结果才是准确的。实际上，这样大的变化很难实现，尤其在程序升温脱附中，当使用导热性能很差的样品时，最大升温速度一般不能超过 50℃/min。这就限制了升温速度的可变范围。因而，要求出活化能，必须有相当高的实验精确度。

5.1.4.2　从一条 TPD 谱线求取动力学参数[13]

前述 TPD 动力学的处理方法，需测定不同升温速率 β 时的峰顶温度 T_M，用作图法求脱附活化能 E_d 和指前因子 A。实验比较繁琐，需要一套 TPD 数据。由于缺乏对 TPD 理论处理的有力手段，有人虽然得到了一幅很好的 TPD 谱，只能对 TPD 谱作简单而直观的分析，而主要的 E_d、A 等动力学参数都抛弃了。知道固体物质表面存在着不同的吸附物种的相对数量固然重要，但是，对于研究催化剂而言，知道吸附质在各吸附位上的吸附强弱（E_d 和 A 值），则更为重要。харламов[14]于 1976 年提出了用一条 TPD 谱线求 E_d 和 A 的方法，很快在苏联国内得到应用。下面简单介绍杨上闰提出的处理一

条 TPD 谱线的方法，即谱线重叠法[13]。

设某吸附剂吸附了一种吸附质，将吸附达到平衡后的该体系置于惰性气流中作程序升温热脱附研究，可得一条 TPD 谱线。若该图为一理想单峰谱图（理想条件指无再吸附存在，吸附在均匀表面上的分子之间没有相互作用，所有分子的脱附活化能都一样，即脱附活化能与表面覆盖度无关），且热脱附反应为一级，则谱线形状应如图 5.8 所示，其脱附速度可表示如下：

$$-\frac{dN_a}{dt}=k_0\exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)\cdot N_a \qquad (5.1.22)$$

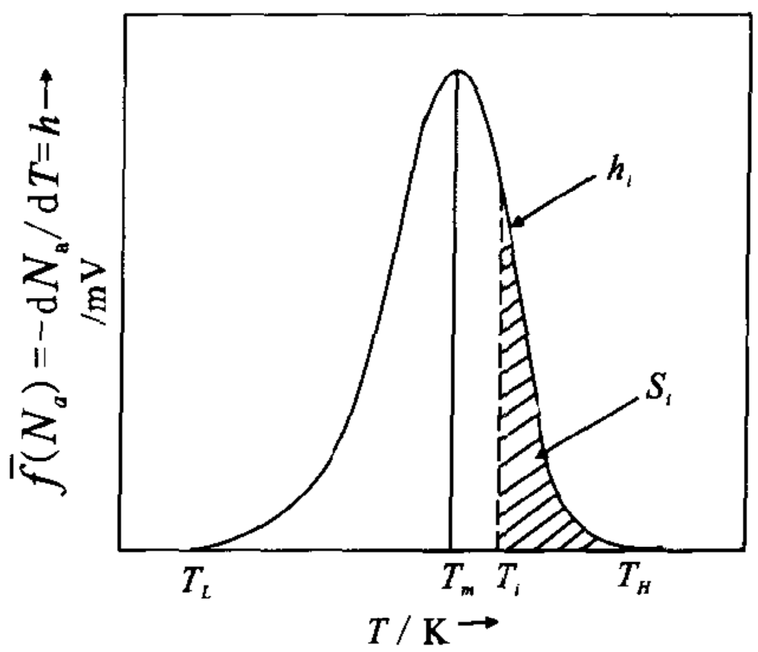


图 5.8　一级脱附反应的 TPD 谱线

式中，N_a 为被吸附物质的量，t 为时间，R 为摩尔气体常数，T 为绝对温度。因为温度是线性升高的，故

$$T=T_0+\beta t \qquad (5.1.23)$$

式中，β 为吸附剂的升温速率。

式（5.1.23）经微分后代入式（5.1.22），得到

$$\ln\left(\frac{-dN_a/dT}{N_a}\right)_{T_i}=\ln\frac{k_0}{\beta}-\frac{E_d}{RT_i} \qquad (5.1.24)$$

式中，N_a 为 T_i 时的残留吸附量，可根据图 5.8，用图解积分法求得

$$N_a=\int_{T_i}^{T_H}\int(N_a)dT=aS_i \qquad (5.1.25)$$

$$\int(N_a)=-dN_a/dT=ah \qquad (5.1.26)$$

$\int(N_a)$ 的值表示温度 T，且 $dT\to 0$ 时，单位温度升高的热脱附量正比于 TPD 谱线上各点的高度 h。A 为比例常数或标定系数（mol/mm^2），S_i 为 $T\geqslant T_i$ 处的面积。

将式（5.1.25）、式（5.1.26）代入式（5.1.24），得

$$ln\frac{h_i}{S_i}=ln\frac{k_0}{\beta}-\frac{E_d}{RT_i} \qquad (5.1.27)$$

式（5.1.27）和式（5.1.24）均为线性方程。以等式左边的值对 $1/T_i$ 作图，应得一直线，如图 5.9 所示。从直线的斜率和截距可求得 E_d 和 k_0。一条 *TPD* 谱线只能有一条对应的 *ln*（h/S）～1/T直线。图 5.9 中平行的各直线 a_1，a_2，a_3，…分别对应于相同的 E_d 和不同的 k_0/β。而对于一组截距相同的直线 a_1，β_1，c_1，…，则分别对应于相同的 k_0/β 和不同的 E_d。由于谱线重叠法只需做一

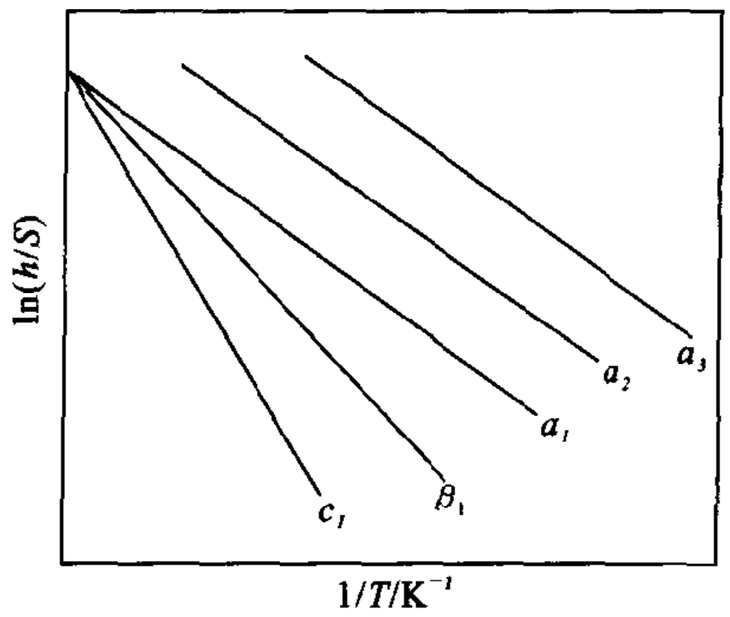


图 5.9　ln（*h*/*S*）～1/*T*

次 *TPD* 实验，即可求得 E_d、A 等参数，实验工作量大为减少。有关该法的详细内容请参考文献［13］。

上面介绍了一级脱附的 *TPD* 谱线处理方法，对于二级脱附可作如下处理[15]：

图 5.10 是理想单峰的二级脱附 *TPD* 谱线，脱附速率可表示为

$$-\frac{d\theta}{dt}=k_0 exp\ (-E_d/RT)\cdot\theta^2 \tag{5.1.28}$$

式中，θ、t、k_0、E_d、R 和 T 分别为表面覆盖度、时间、指前因子、脱附活化能、摩尔气体常数和绝对温度。

当温度自 T_0 开始，以速率 β 等速升高时，有

$$T=T_0+\beta t \tag{5.1.29}$$

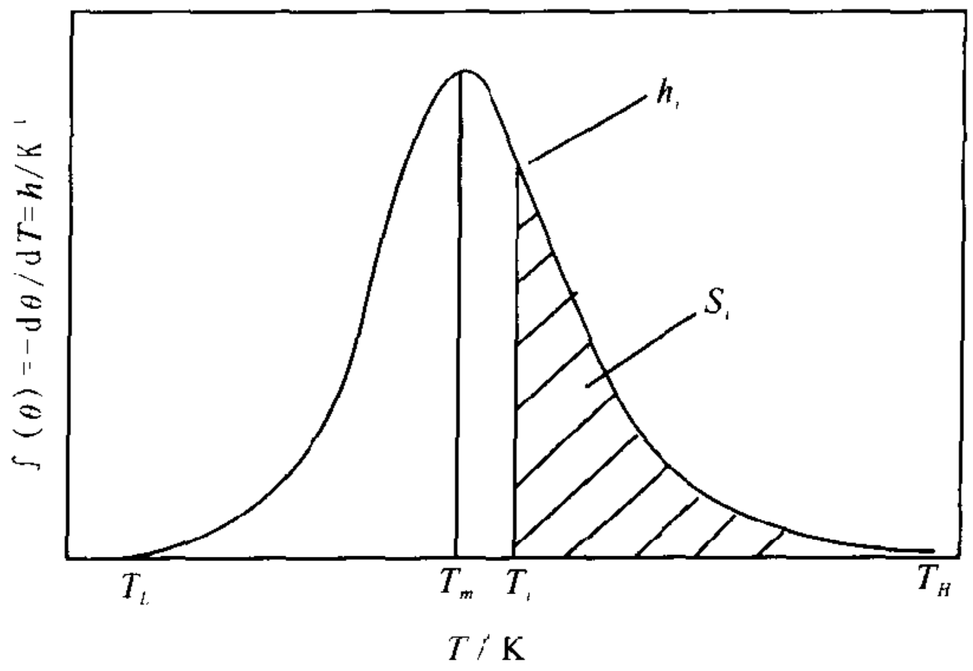


图 5.10　二级脱附反应的 TPD 谱线

式（5.1.29）经微分后代入式（5.1.28）中，得

$$ln\left(\frac{-d\theta_i/dT}{\theta_i^2}\right)_{T_i}=ln\ \frac{k_0}{\beta}-\frac{E_d}{RT_i} \tag{5.1.30}$$

式中，θ_i 为 T_i 时的覆盖度。

若程序升温脱附自单分子层饱和吸附开始，可将谱线下的面积归一化，即令 $S_0=1$，则有

$$\theta_i=\int_{T_L}^{T_H} f(\theta_i)dT=S_i/S_0=S_i \tag{5.1.31}$$

$$f\ (\theta_i)\ =-d\theta_i/dT=h_i \tag{5.1.32}$$

式中，T_H 为脱附干净时的一个高温值（见图 5.10，图中 T_L 为未发生脱附时的一个低温值）。f（θ_i）值表示温度为 T_i，且 $dT\to 0$ 时，单位温度升高的 θ 降低值，相当于谱线高度 h_i。S_i 为 $T\geqslant T_i$ 处的峰面积。当 $S_0=1$ 时，S_i 为 θ_i。

将式（5.1.31）和式（5.1.32）代入式（5.1.30），得

$$\ln\frac{h_i}{S_i}=\ln\frac{k_0}{\beta}-\frac{E_d}{RT_i} \tag{5.1.33}$$

因 k_0、β 和 E_d 均为常数，故式（5.1.33）为一直线方程，以 ln（h_i/S_i）对 $1/T_i$ 作图应得一直线，由直线的截距和斜率可求 k_0 和 E_d。

5.1.5　TPD 法研究催化剂实例

5.1.5.1　Pt/Al_2O_3 催化剂中加入其他金属时对 TPD 谱的影响[9]

为考察各种负载金属催化剂活性中心的特征，选择 Pt/Al_2O_3，$Pt-Au/Al_2O_3$，$Pt-Re/Al_2O_3$，$Pt-Re-Au/Al_2O_3$ 样品和 $Pt-Sn/Al_2O_3$，$Pt-Ir-Al-Ce/Al_2O_3$ 两种工业催化剂进行了H_2的 TPD 试验。结果示于图 5.11。

从图 5.11a 看出，对于 Pt/Al_2O_3，除了 84℃、229℃ 和 450℃ 出现三个峰外，在

370℃附近有一个小的肩状峰。

$Pt-Au/Al_2O_3$ 脱附曲线的特征类似于 Pt/Al_2O_3。但峰温向低温方向移动，且总脱附量也有所减少（表5.6）。这说明，具有较强正电性的金，不仅参加了与 Pt 的合金化作用，还抑制了 Pt 对 H_2 的吸附性能。因此，它在重整催化剂中，可能起着活性阻抑剂的作用。

Re 的引入，使 Pt 的 229℃ 峰消失，且最大特征峰向高温移动（480℃），出现一个宽的谱带。同时，总脱附氢量增加，显示出更为良好的金属分散性（较 Pt 催化剂高出大约 27.6%）。这与 Pt－Re 催化剂在重整反应中具有高活性、高稳定性的行为相一致。

Pt－Re－Au 催化剂，除了基本上保持着 Pt 在低温（84℃）和高温（450℃）下的特征峰外，在 404℃ 和 505℃下出现两个明显的肩状峰，实际上是 Pt－Au 和 Pt－Re 最大特征峰（分别为 418℃和 480℃）的变异。这说明，在 Pt、Re 和 Au 三个元素之间必然发生相互作用，但又不是完全融为一体，从而在 Al_2O_3 载体上形成特殊的能态分布。由于 Au 的引入不改变 Pt－Re 催化剂的氢吸附量，可以认为 Au 不改变 Pt 和 Re 的分散程度；但由于峰温改变，表明 Au 的引入改变了活性中心的结构。

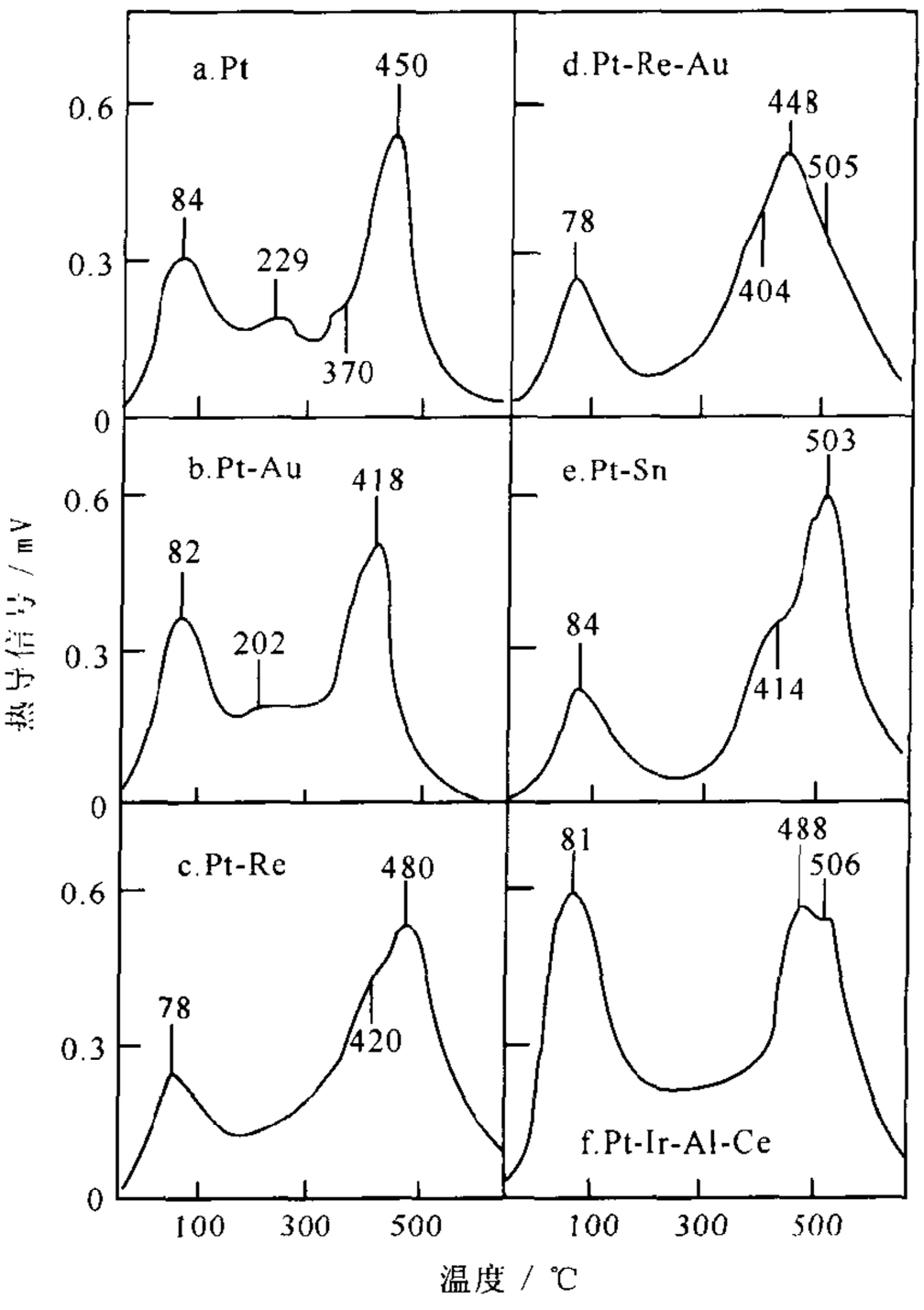


图 5.11　Al_2O_3 负载贵金属催化剂的 H_2－TPD 图谱

表 5.6　各种负载金属催化剂的 H_2 脱附结果

催化剂（含 Pt 0.5%）	特征峰的 T_M 值/℃							峰面积/［任意单位/（克·催化剂）］
Pt	84	229	370*		450			5 361
Pt－Au	82	202		418				5 080
Pt－Re	78			420*		480		6 847
Pt－Re－Au	78			404*	448		505*	6 876
Pt－Sn	84			414*			509	5 265
Pt－Ir－Al－Ce	81					488	506*	8 611

* 肩状峰。

Pt－Sn 催化剂有着与 Pt－Re 类似的谱图特征，而总脱附氢量却与 Pt/Al_2O_3 相同。由此可见，带有较强负电性的 Sn，并未改变金属的分散程度，但却增加了化学吸附强度（在脱附时高温峰 T_M 值更向后移），使活性中心的分布和结构特征产生变化。

Pt－Ir 系催化剂有着特别大的低温特征峰和较宽的高温特征峰。可见，Ir 的引入，使低温峰明显增加，且吸附量也增加。Ir 的引入，不但改变活性中心结构，且提高了 Pt 的分散度。

从对上述 6 种类型催化剂的观察得知，它们都保持着与 Pt/Al_2O_3 相同的低温特征峰（78～84℃）。这说明，这一活性中心可能是 Pt 的某种结构所特有的。除了与 Pt 同族的 Ir 可以使这个中心数目增加之外，第二或第三金属组元的引入，则主要是改变了高能中心的结构特征，从而使之在重整反应中表现出不同的活性、稳定性和选择性。这说明，用 TPD 法不仅能从数量上考察各种催化剂活性中心的情况，还可从结构特征上看出各类金属的相互作用。如果对这些谱图进一步解析，并与每种中心的反应性能相关联，则可能得到有关催化剂制备的更有指导意义的知识。

5.1.5.2 NH_3、C_2H_4 和 1－C_4H_8TPD 研究含硼分子筛的酸性质[16]

由于不同的催化反应所需要酸的强度和性质不同，因此分子筛的酸中心类型和酸中心数目对分子筛的催化作用起着重要作用。可用于表征固体物质的酸性的方法很多，其中碱性气体脱附法是研究固体物质酸性质的常用方法之一。Xu 等报道了用 NH_3、C_2H_4 和 1－C_4H_8TPD 研究含硼分子筛的酸性质[16]，这三种吸附质的碱性强度为 NH_3＞1－C_4H_8＞C_2H_4。实验选用的 6 种分子筛的组成，见表 5.7。

表 5.7　不同 B 和 Al 取代的 ZSM－5 和 ZSM－11 分子筛的组成

样　品	结　构	Al 含量（百万分之一）	B 含量（百万分之一）	Si/(Al＋Si)
A	[B]－ZSM－5	0	2 400	75
B_1	[Al，B]－ZSM－11	330	2 200	77
B_2	[Al，B]－ZSM－11	330	2 800	61
C_1	[Al，B]－ZSM－5	330	2 500	50
C_2	[Al，B]－ZSM－5	330	5 200	34
D	[Al，B]－ZSM－5	3 000	710	58

图 5.12 是分子筛上 NH_3－TPD 图谱，所有样品在 438K 处均有一个脱附峰，而样品 D 在 635K 高温处有一个较弱的脱附峰。没有观察到样品 B_1、B_2、C_1 和 C_2 的高温峰，是由于样品中 Al 含量太低。图 5.13 是分子筛上丁烯（1－C_4H_8）TPD 图谱。样品 A 或样品 Na－D（样品 D 经钠交换）没有丁烯脱附峰，对于 B_1、B_2、C_1 和 C_2 样品，丁烯脱附峰强度随着硼含量俱增。B_1 和 B_2 样品只有一个峰，C_1 和 C_2 样品有两个峰，而样品 D 的两个峰明显向低温移动。图 5.14 是乙烯的 TPD 图谱。样品 A 或样品 Na－D 没有乙烯脱附峰，B_1 和 B_2 也没有任何脱附峰，而样

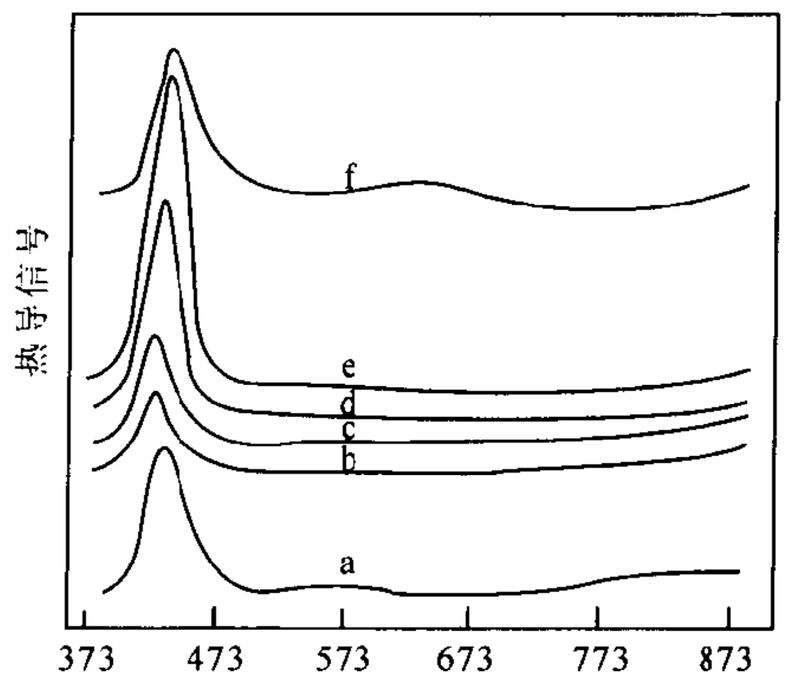


图 5.12　NH_3－TPD 图谱

a.A　b.B_1　c.B_2　d.C_1　e.C_2　f.D

品 C_1、C_2 和 D 有两个脱附峰。比较样品 C_1 和 C_2 可以看出，乙烯峰随着硼含量的增加而增加。从图可以看出，不同样品的脱附峰有较大区别，这表明硼和铝的含量对分子筛酸性影响较大。

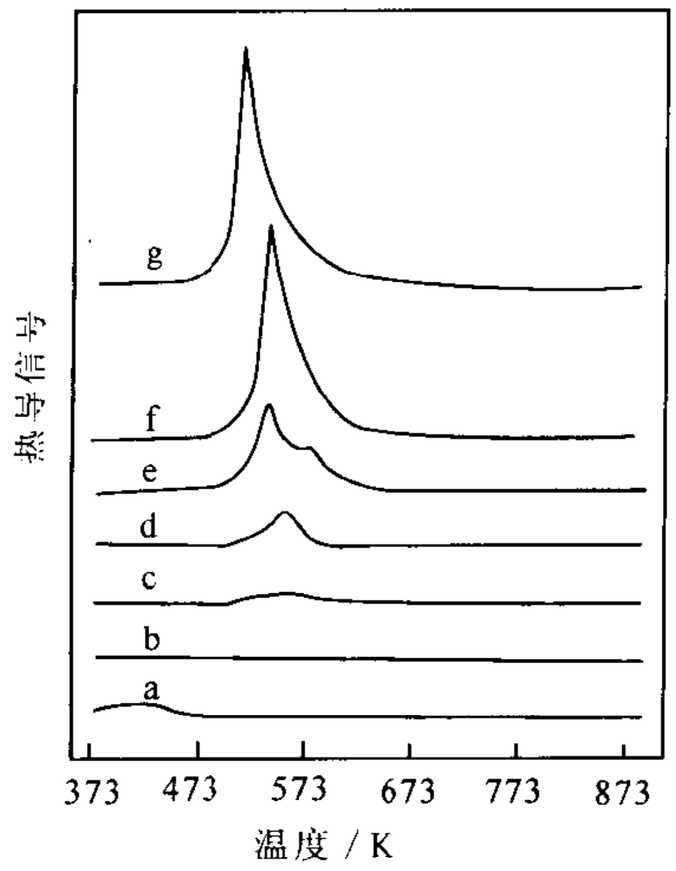


图 5.13　丁烯－1－TPD 图谱

a.Na－D　b.A　c.B_1　d.B_2　e.C_1　f.C_2　g.D

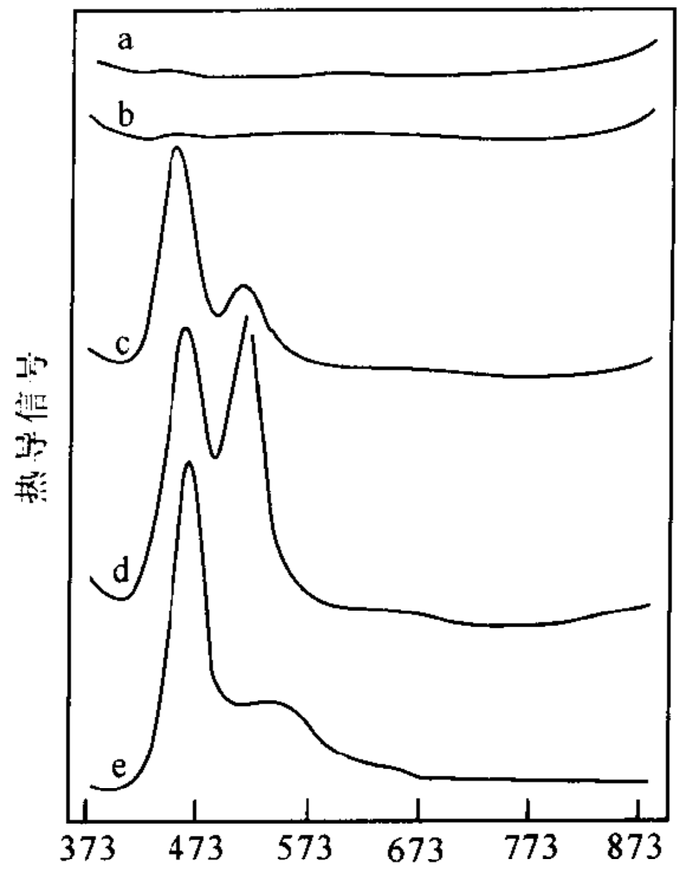


图 5.14　乙烯－TPD 图谱

a.B_1　b.B_2　c.C_1　d.C_2　e.D（信号/8）

表 5.8 是 NH_3、C_2H_4 和 C_4H_8 在分子筛上的吸附数据。Xu 等[16]认为，NH_3 是酸位的定量探针分子，NH_3 吸附量对应于 B 和 Al 元素取代的骨架数；而乙烯和丁烯则不同，样品 A 和 Na－D 不吸附丁烯，样品 B_1 和 B_2 的丁烯吸附量明显低于 NH_3 吸附量，而 C_1 和 C_2 样品对丁烯吸附量则大于 Al 和 B 的化学计量数。样品 D 的丁烯吸附量是 NH_3 的 5 倍，这表明在丁烯分子筛表面发生了聚合，每个酸位吸附了 5 个丁烯分子。对于乙烯也可作类似解释。应该注意，用热导检测到的信号是脱附物质热量的信号总和，并不能说明脱出物种的化学组成。表 5.9 是 C_2H_4 的脱附产物经冷阱收集后，用 FID 分析的结果。由此可见，脱出物中除原始吸附物外，还有许多其他物质，且相对分子质量均大于乙烯，表明乙烯脱附过程在催化剂表面发生了聚合。

表 5.8　NH_3、C_2H_4 和 C_4H_8 的吸附数据

样品	(B+Al) /u.c.	NH_3/u.c.	C_2H_4/u.c.	C_4H_8/u.c.
A	1.28	1.30	0.00	0.00
B_1	1.25	0.73	0.00	0.30
B_2	1.56	1.01	0.00	0.69
C_1	1.94	2.00	0.51	2.18
C_2	2.85	2.99	1.17	4.37
D	1.02	1.02	8.06	5.08

注：u.c. 为 unit cell 的缩写，指单位晶胞。

表 5.9　C_2H_4 - TPD 脱出物中的产物分布

脱出物	A	B_1	B_2	C_1	C_2	D
乙烯	100.00	98.15	97.71	96.72	91.40	14.54
丙烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	7.80
丁烯 - 1	0.00	1.49	1.55	0.56	5.11	2.15
异丁烯	0.00	0.00	0.15	0.32	0.26	11.88
顺丁烯	0.00	0.10	0.19	0.23	0.47	4.33
反丁烯	0.00	0.27	0.40	0.49	1.05	11.45
戊烯	0.00	0.00	0.00	0.90	0.62	26.00
己烯	0.00	0.00	0.00	0.77	0.74	21.85

根据氨、乙烯和丁烯的 TPD 结果，Xu 等[16]认为，分子筛表面有三种吸附位（如图 5.15）。吸附位Ⅱ能吸附氨、丁烯和乙烯；吸附位Ⅰ能吸附氨和丁烯，不吸附乙烯；吸附位 0，只能吸附氨，不吸附丁烯和乙烯。由于样品 A 不吸附丁烯和乙烯，故只有吸附位 0，没有吸附位Ⅰ和Ⅱ；同理可以认为，样品 B_1 和 B_2 既有吸附位 0，又有吸附位Ⅰ，就是没有吸附位Ⅱ；然而，样品 C_1 和 C_2，由于丁烯的吸附量远大于氨吸附量，故认为样品 C_1 和 C_2 没有吸附位 0。由此可见，采用碱强度不同的吸附质，可表征催化剂表面酸位的种类。

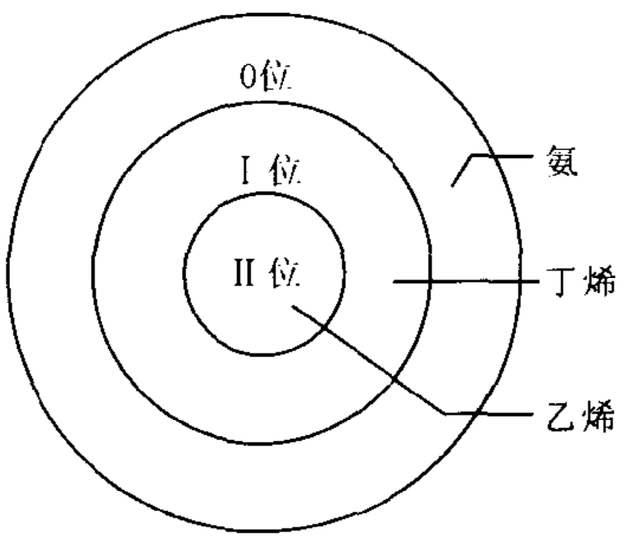


图 5.15　分子筛表面的三种吸附位

吸附位 0 吸附氨；吸附位Ⅰ吸附氨和丁烯；吸附位Ⅱ吸附氨、丁烯和乙烯

5.1.5.3　NO - TPD 研究催化剂表面 NO 分解机理及动力学[17]

由于固体表面吸附的 NO 在脱附过程中会发生分解等反应，脱附产物比较复杂，所以脱附产物常用质谱检测。

图 5.16～图 5.17 是 Rh/SiO_2 吸附 NO 后脱附产物的 TPD 图谱。从图可见，脱附产物除 NO 外，还有 N_2、N_2O 和 O_2，且 O_2 的脱附温度远高于其他物质。可见 NO 在催化剂表面发生了解离。可以认为，NO 解离主要发生在 TPD 过程。

NO 脱附和分解过程可用下列表面反应来描述：

$$NO + S \xrightarrow{k_1} NO_a$$

$$NO_a \xrightarrow{k_2} NO + S$$

$$NO_a + S \xrightarrow{k_3} N_a + O_a$$

$$N_a + N_a \xrightarrow{k_4} N_2O + 2S$$

$$N_a + N_a \xrightarrow{k_5} N_2 + O_a + S$$

$$N_a + N_a \xrightarrow{k_6} N_2 + 2S$$

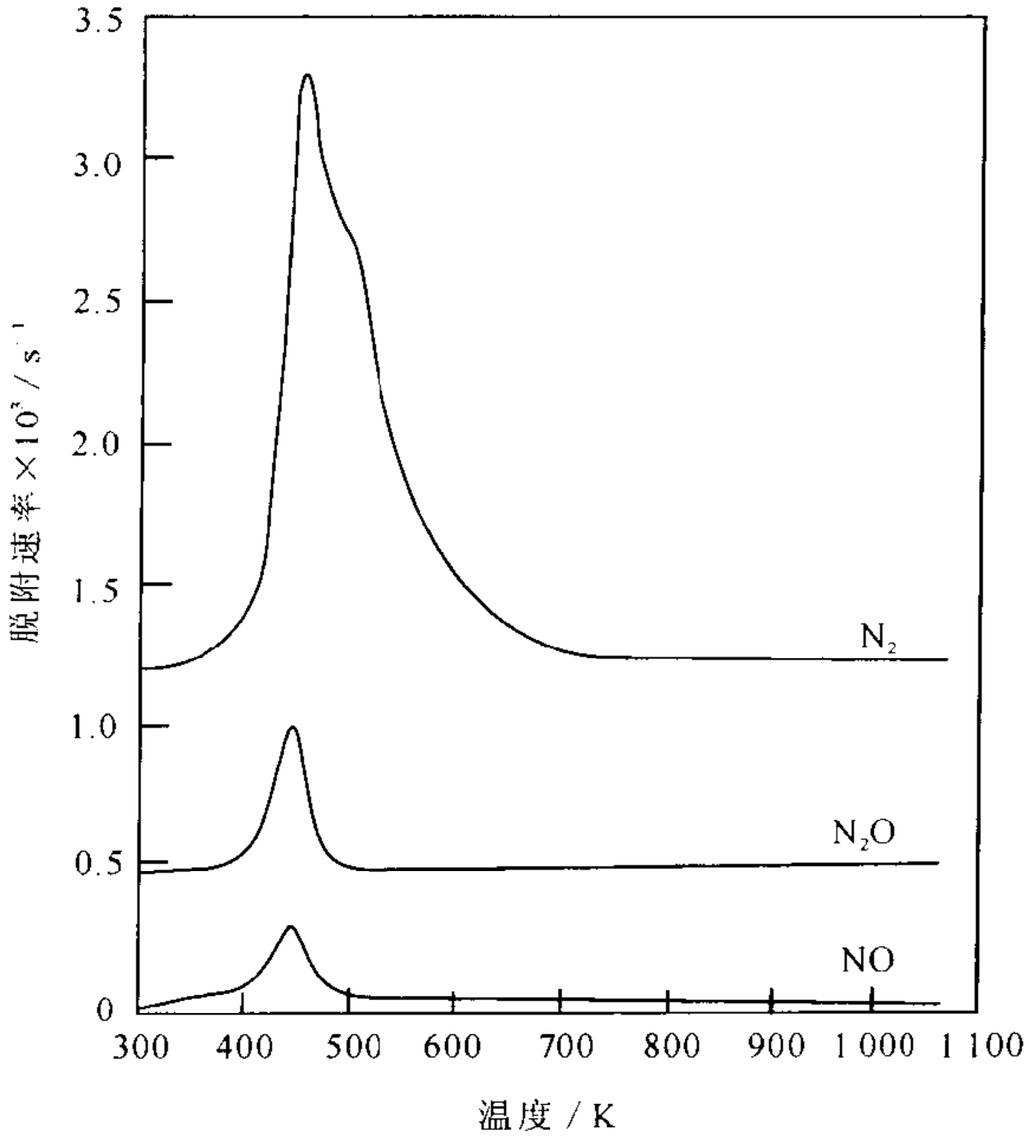


图 5.16　Rh/SiO_2 吸附 NO 后，N_2、N_2O 和 NO 的 TPD 图谱（$\beta = 1K/s$）

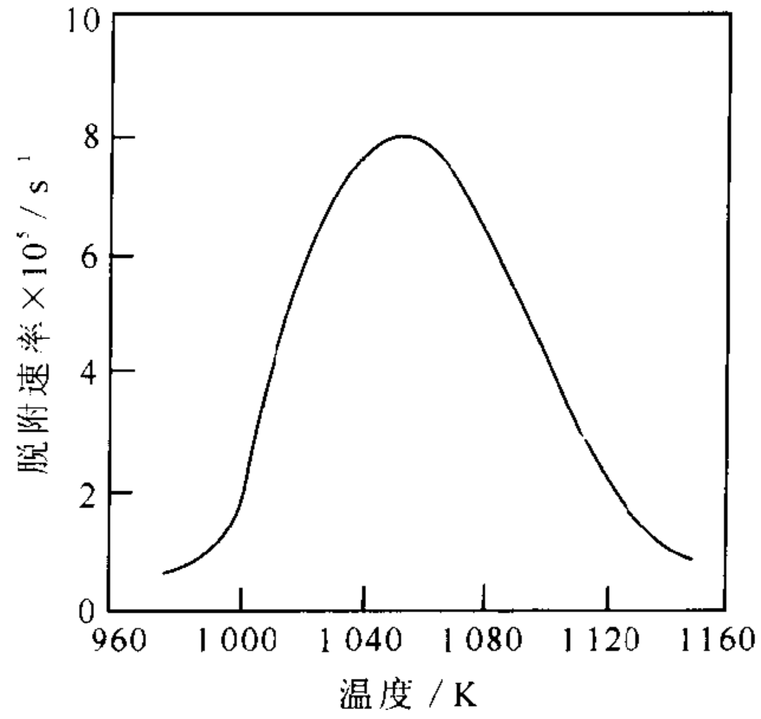


图 5.17　吸附 NO 后，O_2 的 TPD 图谱（$\beta = 0.5K/s$）

高温 N_2 峰归属于原子态 N 之间的化合，即 $2N_a \rightarrow N_2 + 2S$。低温 N_2 峰归属于吸附态 N 原子和吸附态 NO 分子的反应，这个过程可用如下反应来描述：$N_a + NO_a \rightarrow N_2 + O_a + S$。$N_2O$ 形成的可能机理是 $N_a + NO_a \rightarrow N_2O + 2S$。在 NO 分解脱出 N_2 和 N_2O 时没有发现 O_2 脱附，是由于 NO 分解产生的 O_a 进入 Rh 的微晶中，只有当温度更高时才会发生脱附。

用计算机对实验的 TPD 进行了模拟，得到与实验图谱较为接近的模拟 TPD 谱。根据模拟的 TPD 谱，求得 NO－TPD 过程中基元反应的动力学参数，结果见表 5.10。

表 5.10　基元反应的动力学参数

速率常数	活化能/（kJ/mol）
$k_1 = 5 \times 10^{-13} T^{1/2} cm^3 s^{-1}$	$E_1 = 0$
$k_2 = 1 \times 10^{15} s^{-1}$	$E_2 = 99.23$
$k_3 = 1 \times 10^{3} s^{-1}$	$E_3 = 33.09$
$k_4 = 1 \times 10^{7} s^{-1}$	$E_4 = 77.46$
$k_5 = 8 \times 10^{7} s^{-1}$	$E_5 = 77.46$
$k_6 = 1 \times 10^{9} s^{-1}$	$E_6 = 94.20$

图 5.18 是 CeO_2 吸附 NO 后的 TPD 图谱[18]。从中可看出，脱附产物除 NO 外，还有 N_2、N_2O 和 O_2。CO_2－TPD 表明 CeO_2 有两种 CO_2 吸附中心。由于 CO_2 是固体表面碱中心探针分子，因此认为 CeO_2 表面有两种强度不同的碱中心。图 5.19 分别是 CeO_2

预先吸附 CO_2 后再吸附 NO 的 TPD 图谱[18]。预吸附 CO_2 后，阻碍了 NO 吸附，表明 NO 和 CO_2 吸附在同一类吸附中心上。由此来看，NO 吸附在 CeO_2 碱中心的表面。笔者认为，NO 热脱附机理类似于 Rh/SiO_2 催化剂。由此表明，通过竞争吸附的 TPD 图谱和原图谱比较，可以作为判断吸附位的依据。

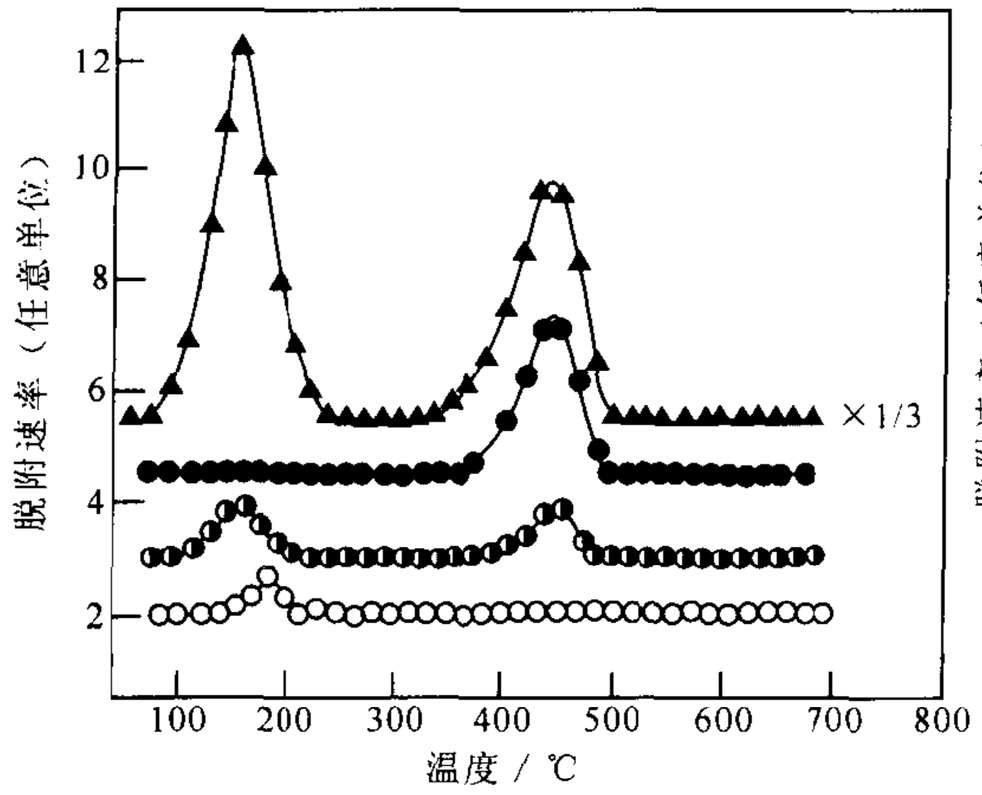


图 5.18　CeO_2 吸附 NO 后的 TPD 图谱

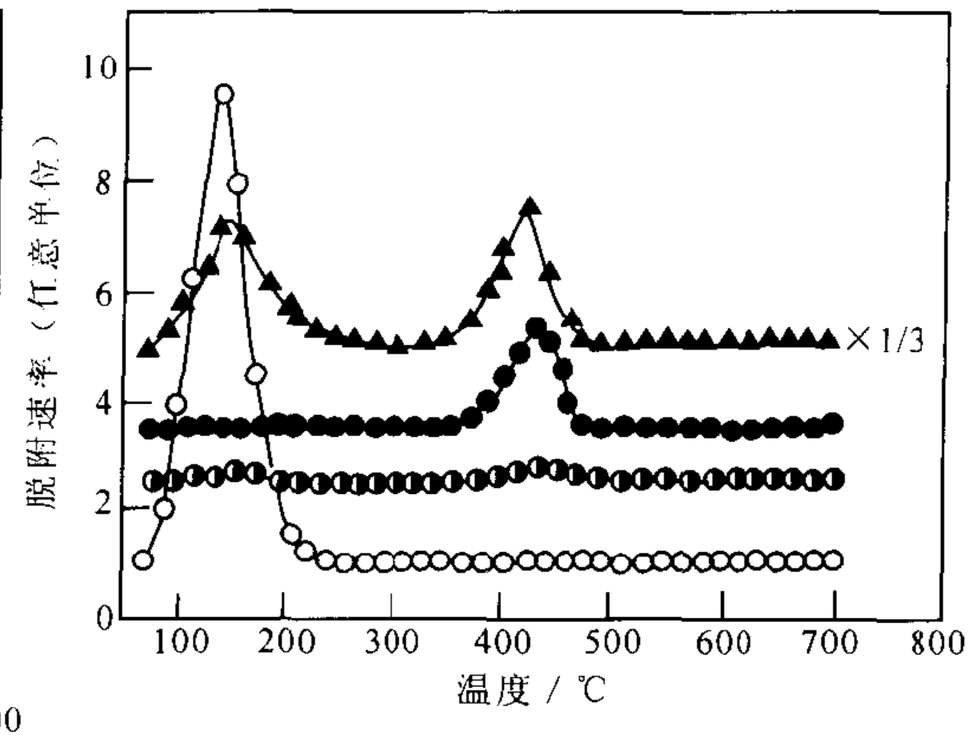


图 5.19　CeO_2 预吸附 CO_2 再吸附 NO 后的 TPD 图谱

5.1.5.4　CO、CO_2 和催化剂的相互作用[19]

当吸附在催化剂表面的 CO 和 CO_2 脱附时，由于 CO、CO_2 和催化剂发生相互作用，引起脱附产物的变化，如吸附在催化剂表面的 CO 可以与催化剂表面或体相氧反应，生成 CO_2。因此，脱附产物中除 CO 外，还有 CO_2。通过对脱附产物的分析，有利于解释催化反应机理。

图 5.20 是在不同条件下预处理的 $LaMnO_3$，经吸附 CO 后的 CO 和 CO_2 TPD 图谱。由图可见，$LaMnO_3$ 表面吸附的 CO 脱附产物由 CO 和 CO_2 组成。随着 $LaMnO_3$ 初始还原度的增加，CO 脱附峰面积增加，而 CO_2 脱附峰变化正好和 CO 相反。Tejuca[19]结合 IR 光谱认为，CO 脱附峰是 Mn^{2+} 上线式或桥式吸附 CO 的脱附，而 CO_2 来自于和 Mn^{3+} 相互作用的单配位碳酸盐和双配位碳酸盐的分解。可见，CO 和催化剂中的氧物种反应以 CO_3^{2-} 形式存在，在一定温度分解脱出 CO_2。

图 5.21 是在不同条件预处理的 $LaMnO_3$，经吸附 CO_2 后的 CO 和 CO_2 TPD 图谱。随着还原速度的增加，低温 CO_2 峰强度下降且峰温向低温方向移动；而高温 CO_2 峰随还原速度俱增。低温 CO_2 峰归属为和 Mn^{3+} 相互作用的单配位 CO_3^{2-}，而高温 CO_2 峰为与 Mn^{3+} 或 La^{3+} 相互作用的双配位 CO_3^{2-}。经高温还原的、在高温处有较强的 CO 脱附峰，是由 CO_3^{2-} 和低价锰反应生成的。

5.1.5.5　双组分共吸附 TPD 表征 ZrO_2 表面酸碱作用性质[10]

通常用吸附 NH_3 的 TPD 表征固体催化剂的酸性；用吸附 CO_2 的 TPD 表征固体的碱性。TPD 图谱上相应的脱附峰的数目是不同强度酸中心或碱中心种类的反映。然而在某些固体催化剂表面同时存在酸中心和碱中心，表现为酸碱双功能。实验是在真空系统中进行的，各组分的脱附行为用质谱检测。图 5.22 是 ZrO_2 表面 NH_3 和 CO_2 共吸附的 TPD 谱。结果表明，先吸附 NH_3（或 CO_2）对在其后吸附的 CO_2（或 NH_3）不仅毫

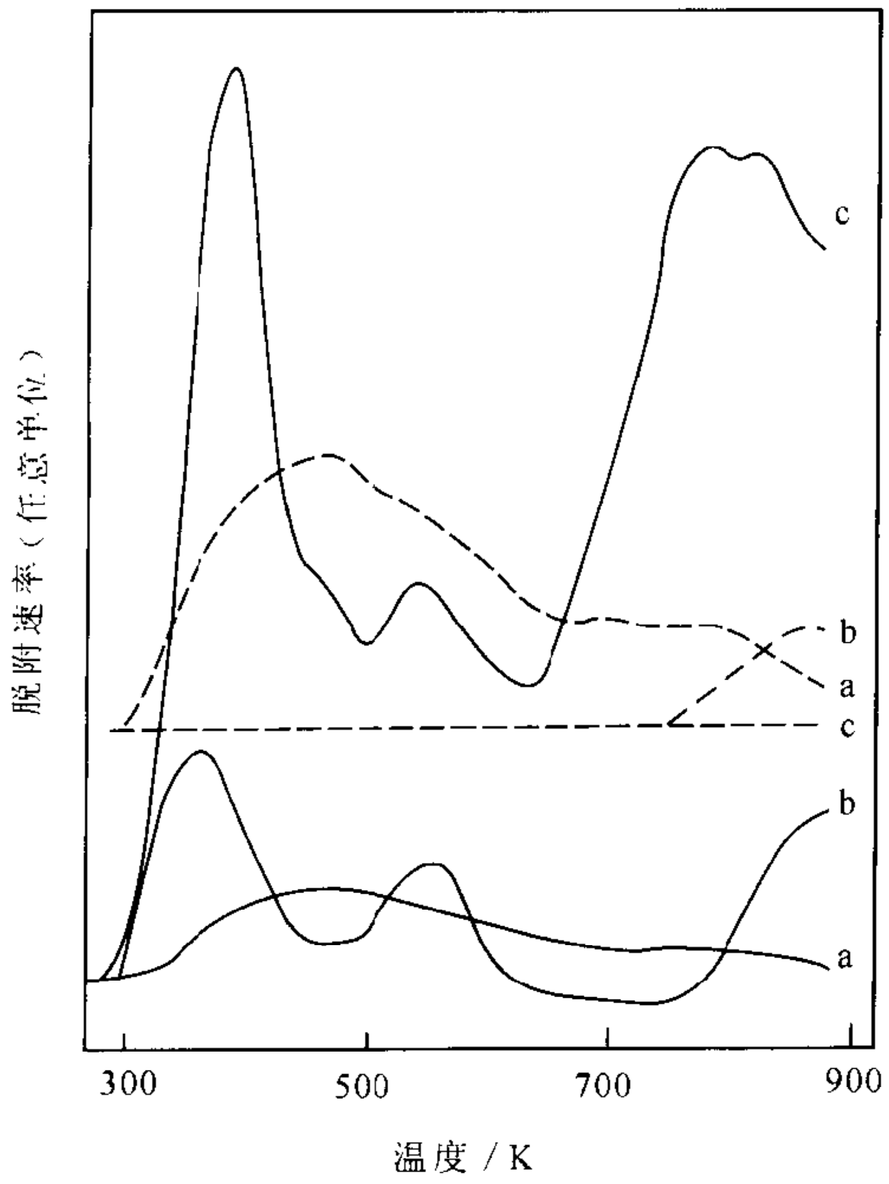


图 5.20　$LaMnO_3$ 吸附 CO 后的 CO（——）和 CO_2（- - -）TPD 图谱

a.873K 氧化　b.573K 还原　c.723K 还原

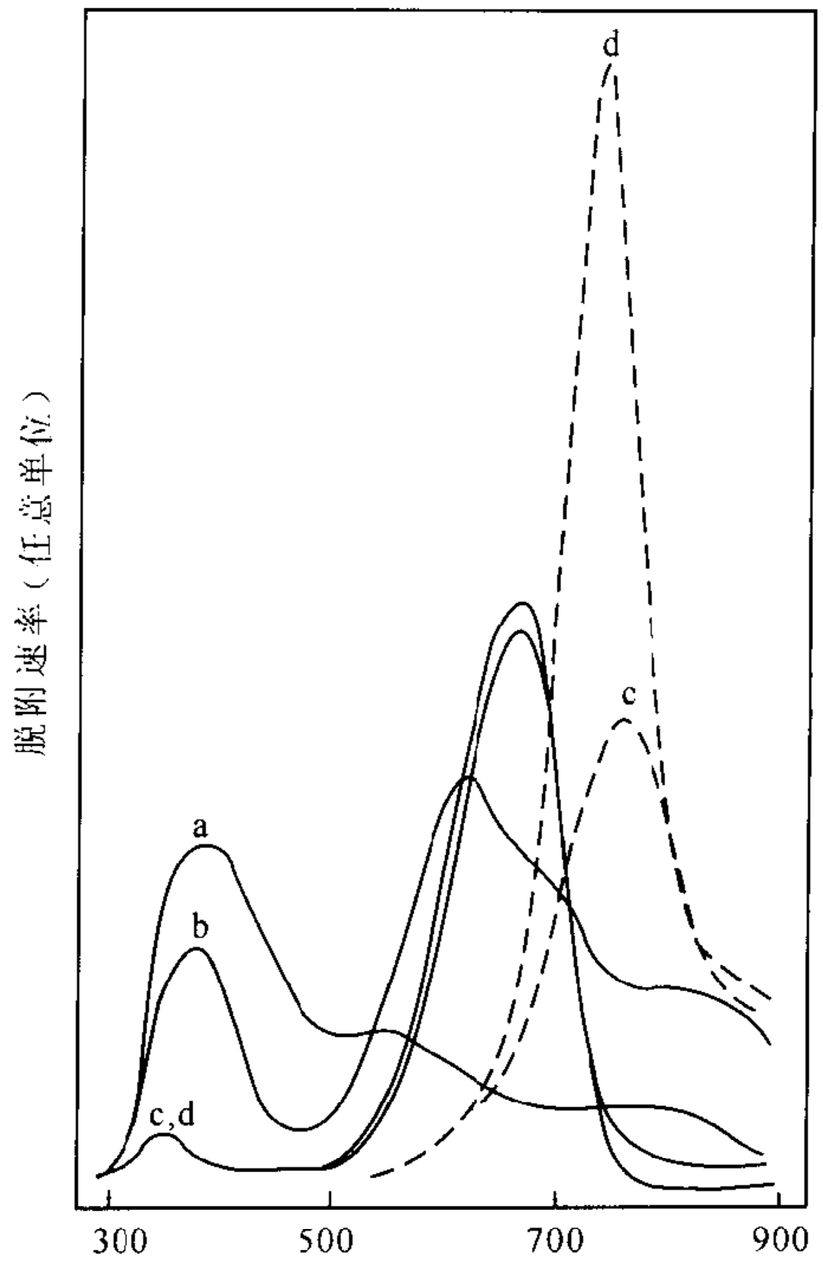


图 5.21　$LaMnO_3$ 吸附 CO_2 后的 CO（- - -）和 CO（——）TPD 图谱

a.873K 氧化　b.573K 还原　c.723K 还原　d.873K 还原

无阻碍，相反，它会使后吸附 CO_2（或 NH_3）在最高程序升温脱附峰温区（＞273℃）的脱附量明显增加。表明 ZrO_2 表面不仅有相互独立的酸中心和碱中心，而且部分酸、碱中心之间还存在着较强的相互作用。

在 IR 谱上这种双组分共吸附效应表现为 NH_3 预吸附诱导了一种新的 CO_2 吸附态生成（即在碱中心上形成单座碳酸根物种）；另一方面，CO_2 吸附又强化了 NH_3 与表面 Lewis 酸（配位不饱和 Zr^{4+}）中心的配位键合。这些结果证实在 ZrO_2 表面上有相互邻接的酸中心和碱中心（即表面酸碱对，$Zr^{4+}-O^{2-}$ 中心）。图 5.22 的结果表明，CO_2 和 NH_3 的共吸附效应本质上是一种表面键极化诱导的酸（Zr^{4+}）－碱（O^{2-}）相互作用。

苯酚（PhOH）和 CO_2 或 NH_3 的共吸附 TPD 研究也证实了 ZrO_2 表面的极化和诱导作用。ZrO_2 上苯酚解离（O—H 断裂）吸附形成很强的化学吸附物类，它们只有在＞300℃时才能逐渐脱附，并在 500℃ 附近也出现脱附峰。图 5.23 比较了 CO_2 在与 NH_3 和 PhOH 共吸附时的 TPD 曲线。这些结果表明：一方面苯酚可以取代表面上已经存在的 CO_2 或 NH_3 的吸附态物类而吸附；另一方面，表面剩余和 CO_2 或 NH_3 的吸附物类又能通过表面的键极化和诱导使其邻近的一些表面原子活化，成为能够吸附苯酚的酸碱中心。共吸附时苯酚吸附量增加近一倍的事实说明 ZrO_2 表面有相当一部分的酸、碱中心可因极化和诱导作用而形成。

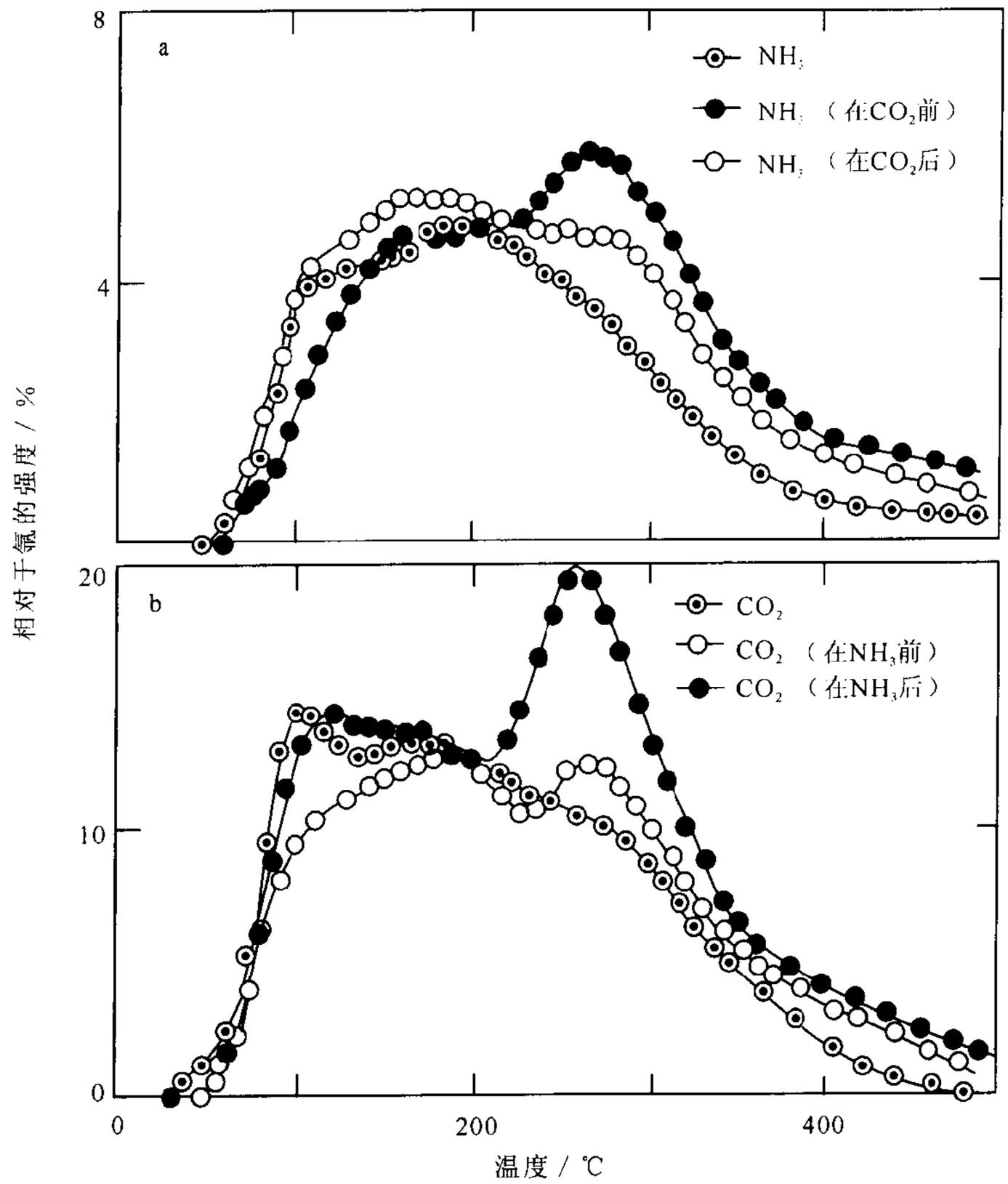


图 5.22　NH_3 和 CO_2 双组分共吸附 TPD 图谱

a.NH_3 脱附　b.CO_2 脱附

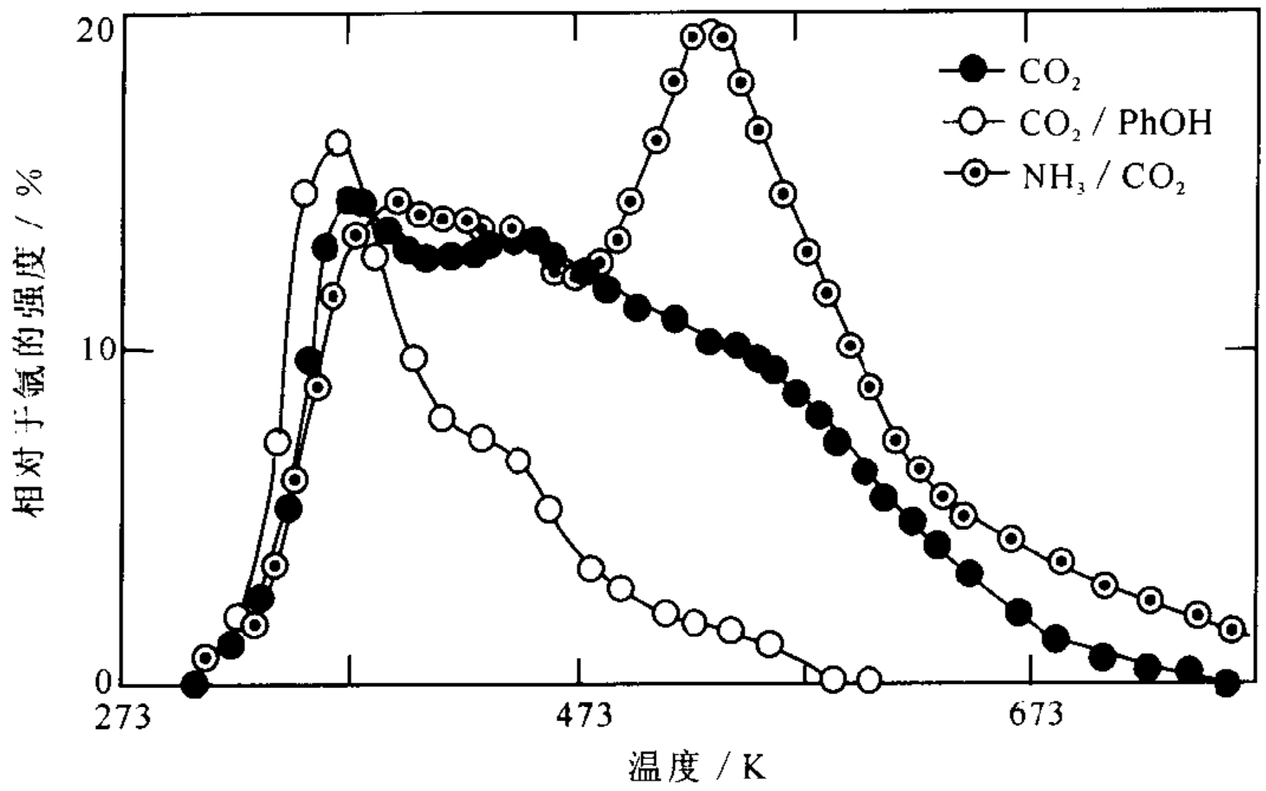


图 5.23　CO_2-NH_3 和 CO_2-PhOH 双组分共吸附 TPD 时 CO_2 脱附的比较

●CO_2 单独吸附　⊙CO_2 在 NH_3 吸附后吸附　○CO_2 吸附后吸附 PhOH

应当指出，双组分共吸附 TPD 实验同样也适用于表征其他性质的表面活性中心，只要所选择的两种吸附组分和它们的吸附物类之间不发生化学反应。这类方法可有效地表征不同性质吸附中心之间的关系，以证明它们之间是相互独立，还是互为影响或相互作用，甚至是可以彼此转化。共吸附物类的 TPD 分析还表明，在真实的催化反应体系，催化剂的性质（如酸碱性质）可能因吸附某些（种）反应物或产物而得到某种“修饰”。也许正是这种动态的表面性质，决定了催化剂的活性和选择性。由于多数工业催化反应是多种催化功能综合的结果，可以预料双组分共吸附程序升温分析技术将成为表征多功能催化剂表面动态的重要手段。

5.1.5.6 甲醇分解中的溢流[20]

通过检验 TPD 过程脱附产物及浓度的变化，还可以确定吸附物的分解机理。下面简单介绍 Ni 在 Ni/Al_2O_3 催化剂分解 CH_3OH 中的作用。

图 5.24 是 Al_2O_3 吸附 CH_3OH 后脱附的产物分布。从图可见甲醇脱附产物比较复杂，有 $(CH_3)_2O$、H_2O、CO_2、CO 和 H_2。低温（～560℃）处主要是 $(CH_3)_2O$ 和 CH_3OH，高温（～780℃）处主要是 CO 和 H_2；而 Ni/Al_2O_3 催化剂上脱附产物和分布发生明显改变（图 5.25）。脱附产物主要为 CO 和 H_2，还有少量 $(CH_3)_2O$ 和 CH_4，脱附峰温度为 530℃左右，高温区没有脱附峰。表明 Ni 促进 CH_3OH 的分解。Chen[20]认为，Ni/Al_2O_3 上 CH_3OH 容易脱附，其原因是脱附物种的反溢流至 Ni 表面或 Ni/Al_2O_3 界面。

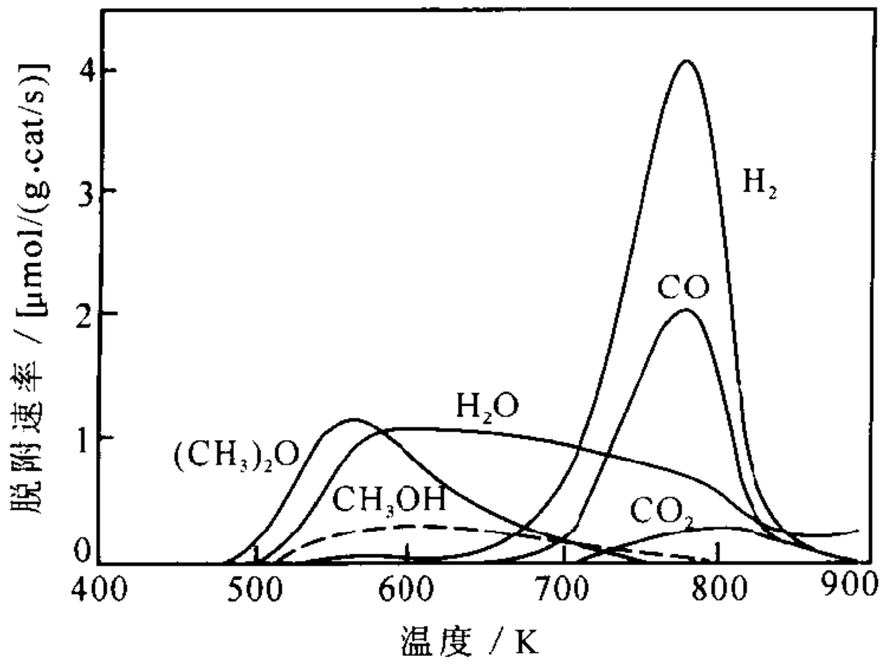


图 5.24 Al_2O_3 吸附 CH_3OH 后脱附产物分布

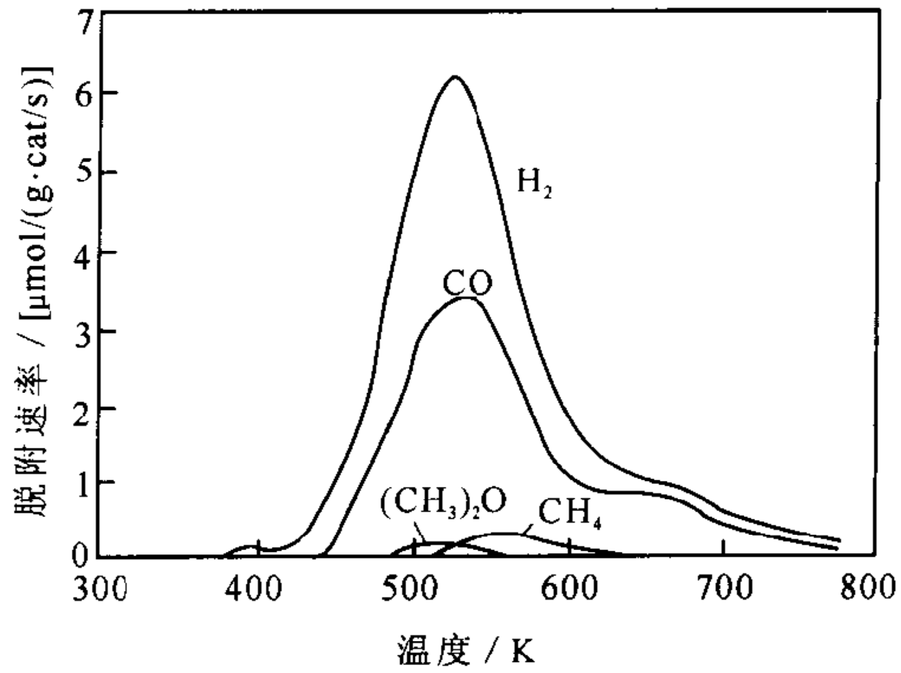


图 5.25 Ni/Al_2O_3 吸附 CH_3OH 后脱附产物分布

5.1.6 程序升温脱附红外检测（TPD－IR）[21]

红外光谱是一种鉴别表面吸附物种的有力手段。对于许多不同类型的表面反应，人们已利用红外光谱鉴别了各种各样的表面吸附物种，这些物种包括吸附的反应物、产物和反应中间物，从而大大地丰富了对表面反应的认识。但是如果能够观察到表面吸附物种的演变规律以揭示反应机理比鉴别表面吸附物种更为重要。而一般的吸附态红外测定技术不能提供吸附态动态行为方面的结果。为此，将程序升温技术与原位红外光谱结合为 TPD－IR 动态方法，则可研究吸附物种的动态行为，包括反应物分子的活性、相互

作用以及反应中间物的形成及转化的过程，从而为反应机理的确立提供直接的和系统的证据。

下面以 Rh 簇衍生的高分散催化剂上三种 CO 吸附态在真空程序升温脱附过程，来说明 CO 吸附态的动态行为和 CO 歧化。

5.1.6.1 真空脱附过程中三种 CO 吸附态的动态行为

CO 在 Rh 催化剂上有线式（2 060cm^{-1}）、桥式（1 830cm^{-1}）和孪生（2 090cm^{-1} 和 2 015cm^{-1}）三种吸附态。在一般情况下，三种吸附态同时存在。

图 5.26 是 0.7%Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD（真空中）- IR 动态过程。由图可知，室温 CO 吸附只观察到 2 086cm^{-1}和 2 012cm^{-1}两个尖而强的谱带，即孪生 CO 谱带。TPD（真空中）动态过程中，随着温度升高，2 086cm^{-1}和2 012cm^{-1}两谱带强度逐渐同步减少而无位移，最后同时消失，无任何新谱带出现。且当孪生 CO 谱带完全消失后，降至室温重新吸附 CO，又观测到和原来相同的结果。动态过程中 2 086cm^{-1}和 2 012cm^{-1}两谱带强度同步逐渐减弱和同时消失而无位移的行为表明：①2 086cm^{-1}和 2 012cm^{-1}两谱带确实对应于一种吸附方式即孪生吸附方式 $CO-Rh^{I}-CO$，这与理论分析的结果：如果2 086cm^{-1}和2 012cm^{-1}是代表一种吸附方式的不同的振动模式，则在动态过程中应具有相同的行为相一致的。即2 086cm^{-1}和2 012cm^{-1}两谱带的动态行为表明 $CO-Rh^{I}-CO$ 的归属是正确的。②动态过程中 2 086cm^{-1}和 2 012cm^{-1}两谱带无位移即覆盖度影响不存在，表明孪生吸附中心（Rh^{I} 中心）之间不存在明显的相互作用。Rh^{I} 中心确实属于“孤立的”中心。③过程中无新谱带出现则表明 Rh^{I} 中心是稳定的，无 Rh 离子的聚集现象发生。

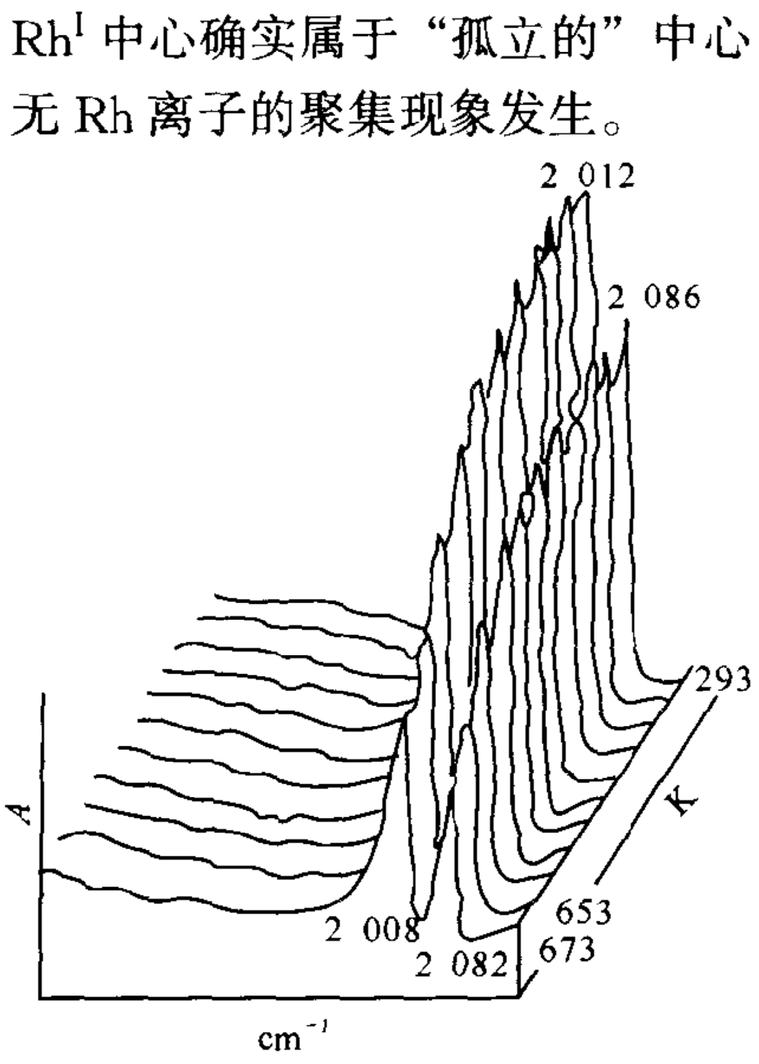


图 5.26 在 0.7%Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD（真空中）动态过程的红外光谱

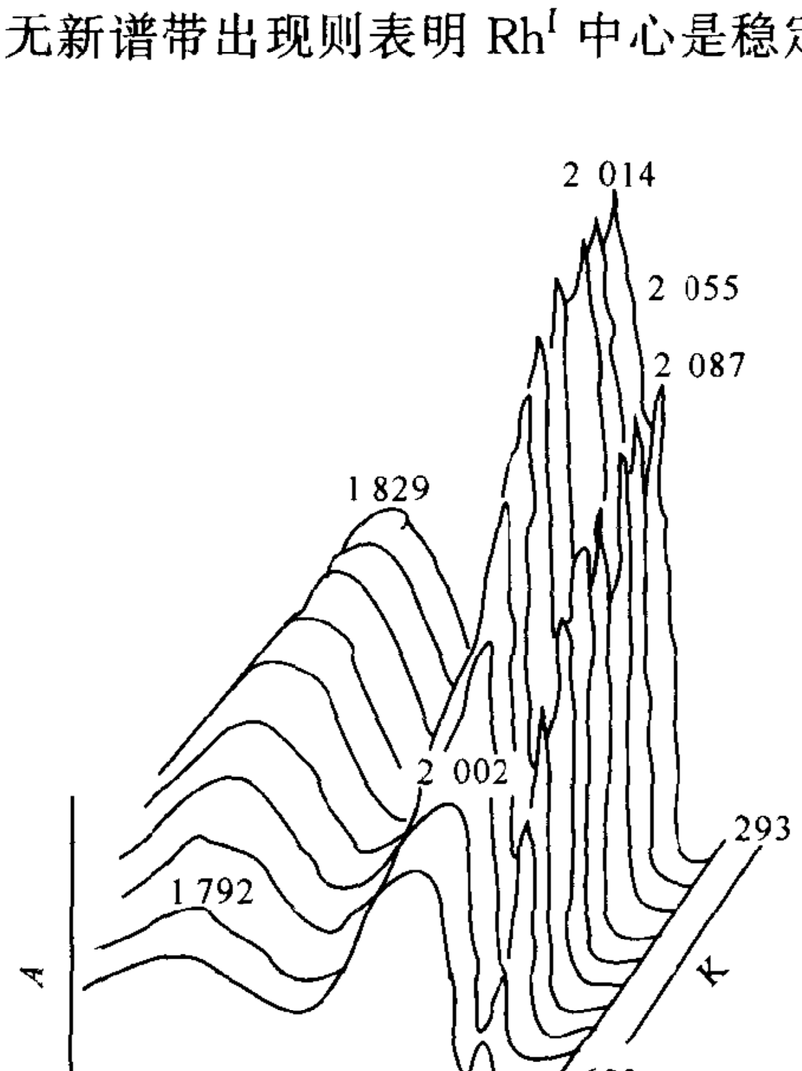


图 5.27 在 3%Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD（真空中）动态过程红外光谱

图 5.27 是 3% Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD（真空中） - IR 动态过程。由图可知，孪生 CO 谱带的动态行为与 0.7% 样品相同。线式 CO 谱带随着脱附温度升高，强度逐渐减少，并伴随着向低频位移。从 2 055cm^{-1}（293K）到 2 002cm^{-1}（653K），桥式 CO 谱带的行为与线式谱带相同。在强度逐渐减少的同时从 1 829cm^{-1}位移到 1 792cm^{-1}。上述结果表明线式和桥式 CO 谱带的强度和位置均受 CO 覆盖度的影响。这是由于线式和桥式中心对应的 Rh 粒子较大，每个粒子吸附着多个 CO 分子，粒子上各吸附中心的状态（能量）对 CO 分子来说并不完全等同。随着脱附温度的升高，必然有的吸附中心上的 CO 分子要先脱附，这样就使得 Rh 粒子向未脱附的 CO 分子反馈电子的能力逐渐增强。从而在 TPD（真空中）动态过程中观测到线式和桥式 CO 谱带的强度逐渐减少的同时向低频位移。表明线式和桥式中心不是“孤立的”中心。整个动态过程的结果表明，Rh_4/Al_2O_3 上的三种 CO 吸附中心可分成两类：其中孪生中心为一类，是所谓的“孤立的”中心，吸附中心之间无明显的相互作用，很可能是一个孪生中心对应于一个很小的 Rh 粒子。另一类包括线式和桥式中心，吸附中心之间有明显的相互作用，一个 Rh 粒子对应于多个吸附中心。

5.1.6.2 CO 歧化

一些研究者认为，CO 加氢生成烃类首先是 CO 歧化，$2CO(a) \rightarrow C(a) + CO_2$；随后是表面碳的加氢。作者利用 TPD - IR 动态方法研究了 Rh_4/Al_2O_3 上 CO 歧化发生的条件及表面碳对三种吸附中心的影响。

0.7% Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD（CO 中） - IR 动态过程的结果，如图 5.28 所示。与图 5.26 明显不同，孪生 CO 谱带强度不是逐渐减小，而是在 293～533K 范围内保持不变，533K 以上孪生 CO 谱带同步强度锐减，延长处理时间两谱带同时消失。3% 样品动态过程的结果，如图5.29所示。由图可知，在 293～533K 温度范围内线式、桥

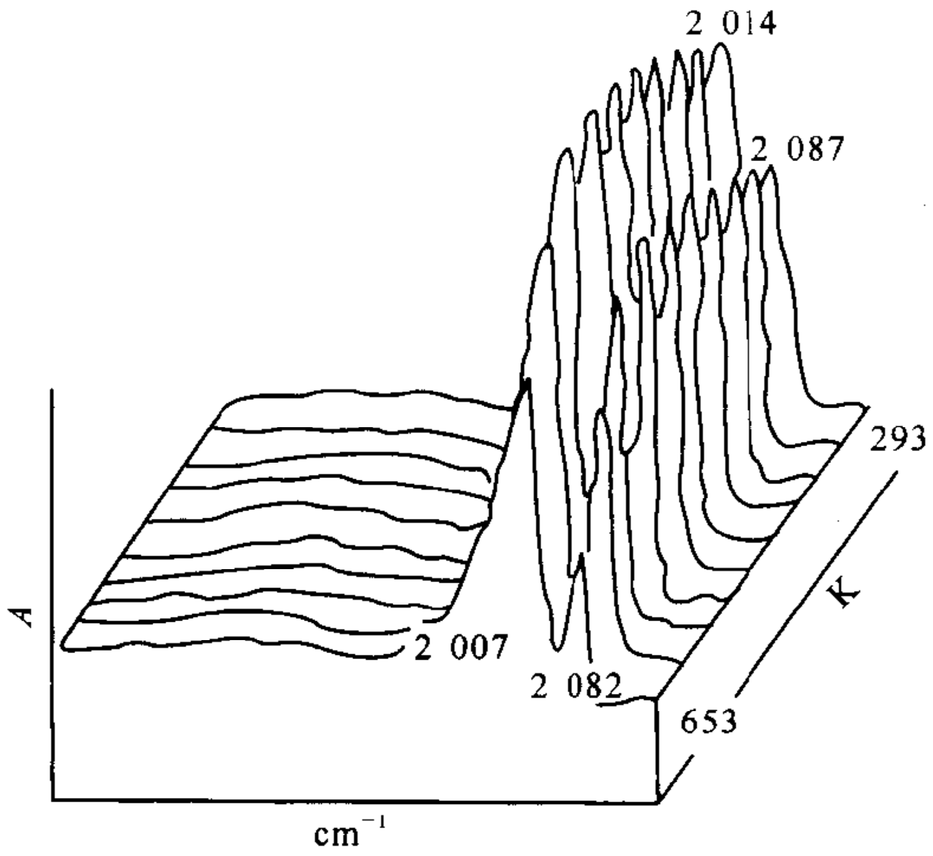


图 5.28 在 0.7% Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD（CO 中） - IR 动态过程红外光谱

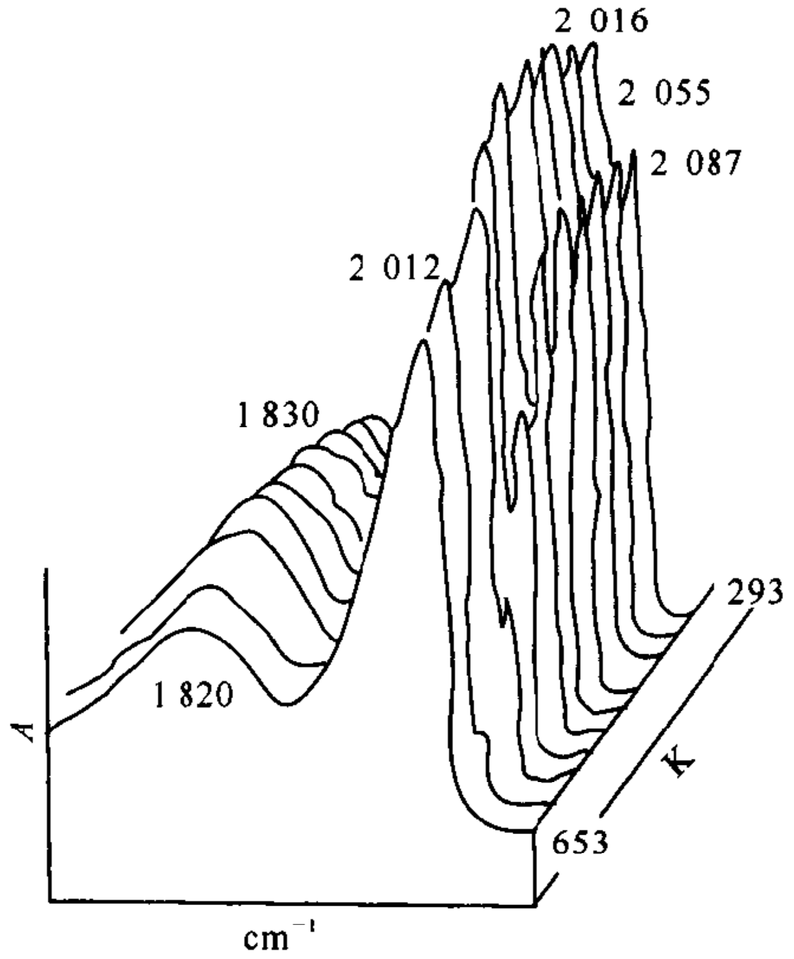


图 5.29 在 3% Rh_4/Al_2O_3 上 CO 吸附 - TPD(CO 中) - IR 动态过程红外光谱

式和孪生CO谱带均保持不变。在 533K 以上线式谱带在强度减小的低频位移，从 2 055cm^{-1}位移到 2 012cm^{-1}，桥式 CO 谱带的行为与线式 CO 谱带相同，从 1 830cm^{-1} 位移到 1 820cm^{-1}。两个样品在此动态过程中的行为表明：①533K 以上线式、桥式和孪生 CO 谱带强度减小是由 CO 歧化产生的表面碳覆盖吸附中心引起的（过程中在气相检测到 CO_2，同时可明显观测到样品片变黑，表明有碳沉积）。②对于不同的吸附中心，表面与吸附中心的相互作用是不同的。由于孪生中心是“孤立的”中心，每个中心上吸附两个 CO 分子。CO 歧化产生的表面碳，很容易完全覆盖孪生中心，使其失去再吸附 CO 的能力。故在动态过程中（533K 以上）只观测到孪生 CO 谱带的强度减小而无位移和新谱带出现。而线式和桥式中心对应的 Rh 粒子较大，CO 歧化形成的表面碳只能覆盖部分吸附中心，不容易完全覆盖整个 Rh 粒子。表面碳覆盖部分吸附中心，相当于起着减少 CO 覆盖度和给电子（对 Rh）的作用。故在动态过程中（533K 以上）观测到线式和桥式 CO 谱带在强度减小的同时向低频位移。

5.2 程序升温表面反应[22]

所谓程序升温表面反应（TPSR），系指在程序升温过程中，在催化剂表面同时发生表面反应和脱附。使用此技术大致有两种做法：一是首先将已经过预处理的催化剂在反应条件下进行吸附和反应，然后从室温程序升温至所要求的温度，使在催化剂上吸附的各表面物种边反应边脱附出来；二是用作脱附的载气本身就是反应物，在程序升温过程中，载气（或载气中某组分）与催化剂表面上反应形成的某吸附物种一面反应一面脱附。显然，不论是哪种方式，都离不开吸附物种的反应和产物的脱附。实际上 TPD 和 TPSR 没有严格的区分。在上述 TPD 的例子中有些也可归为程序升温表面反应。

5.2.1 研究反应条件下的表面吸附态

如前所述，TPSR 是研究反应条件下吸附态的重要手段。Minoru[23]等曾结合研究在钌催化剂上一氧化氮加氢反应，对 TPD 和 TPSR 的结果作了比较。图 5.30 是 NO 在 303K 连续吸附 30min 后的 TPD 谱。图 5.31 是 NO 在 303K 吸附 30min 后与流动氢反应的 TPSR 谱。二者虽都有一个大的 N_2 脱附峰，但峰的位置和形状明显不同。前者峰温在 830K，峰形较宽；后者峰温在 500K，峰窄而尖。显然，由于氢的存在，氮的脱附才有了如此大的变化。文献进一步证实，产生这种差异是由于纯NO吸附时，N_2 是由解离吸附的氮原子结合而成。而当有氢存在时，可生成部分加氢的氮物种 NH、NH_2，再由它们相互作用生成 N_2。后者的活化能比前者低，所以气相中的 H_2 会大大降低 N_2 的生成温度。

5.2.2 考察反应机理

Zagli[24]研究了一氧化碳在 Ni/Al_2O_3 催化剂上的甲烷化反应动力学。为此，按如下程序进行实验（吸附都是在室温下进行）：①将饱和吸附CO的催化剂脉冲引入 H_2，直

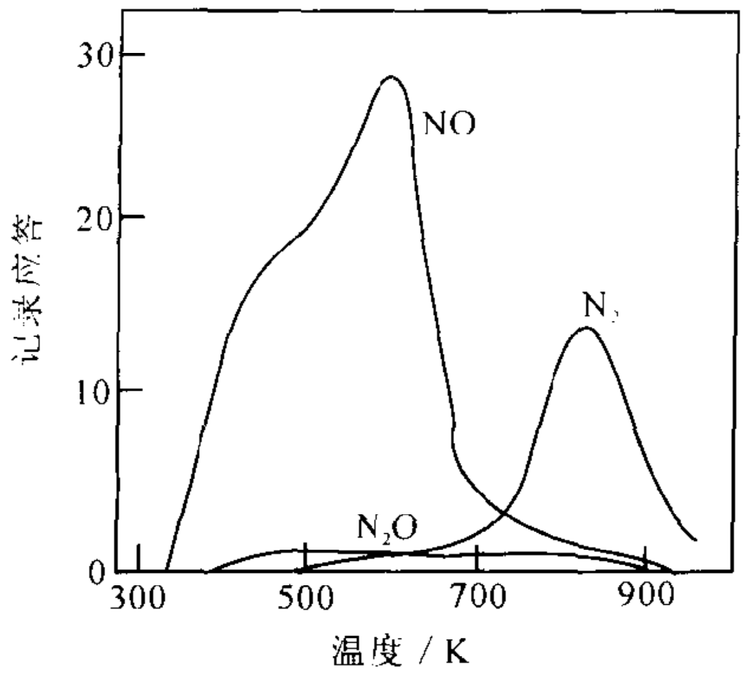


图 5.30　NO 在 303K 连续吸附 30min 后的 TPD 图谱

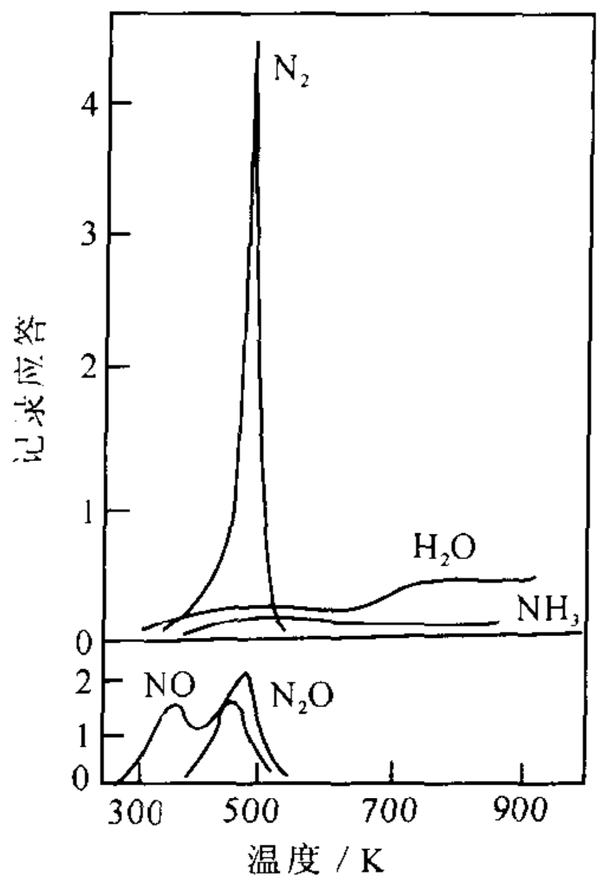


图 5.31　预吸附 NO 与 H_2 在还原 Ru 上反应的 TPSR 图谱

至不再吸附为止。在He载气流中进行 TPSR。②催化剂用含 25% H_2 和 75% He 气流中的 CO 饱和吸附，然后在 H_2 – He 气流中进行 TPSR。图 5.32 是实验①的结果。CH_4 在 340℃ 出现一个宽峰。H_2O 峰的起始温度与 CH_4 基本相同，拖尾明显。有 CO 和 CO_2 脱附峰。图 5.33 是实验②的程序升温表面反应图谱。CH_4 在 225℃ 出现一个窄峰。有两个 H_2O 峰，低温峰峰形和峰温与 CH_4 相同；而高温峰则从 350℃ 开始，只在150℃ 附近有一个宽大的CO峰；然而，未见有 CO_2 脱附。

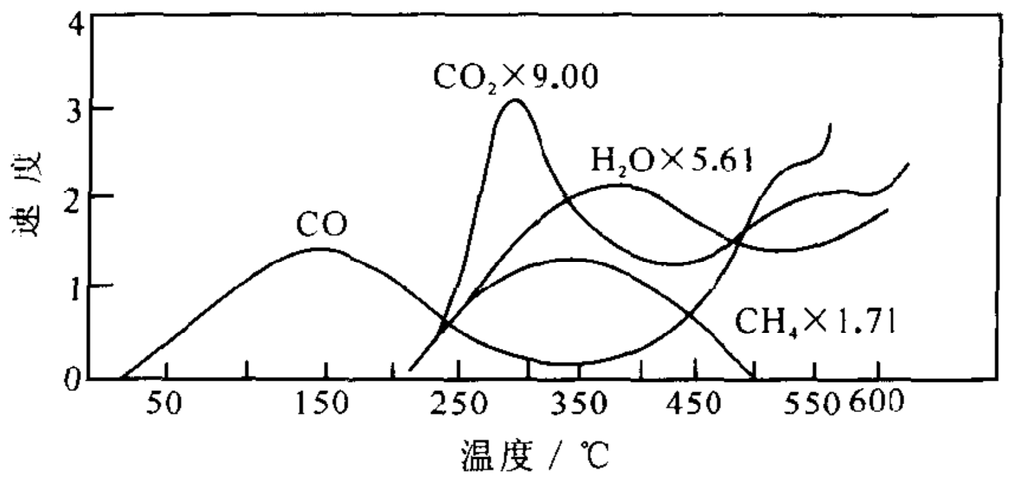


图 5.32　CO 和 H_2 共吸附在催化剂上的程序升温反应谱

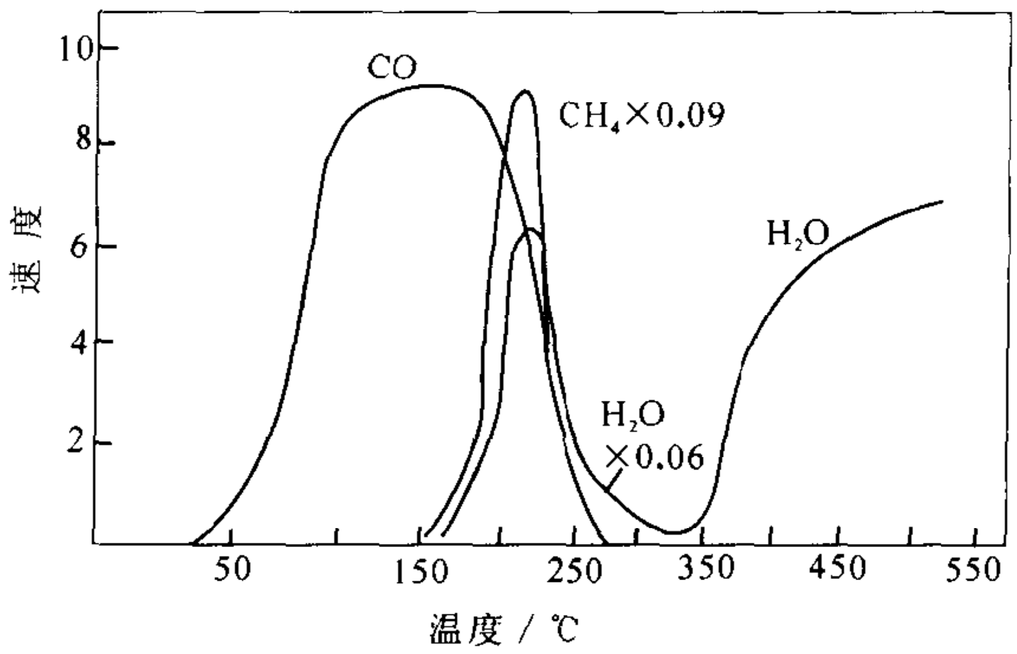


图 5.33　吸附 CO 与流动 H_2 的程序升温反应谱

从上述共吸附结果看，催化剂即使饱和吸附了 CO，也还能吸附大量氢。这说明 CO 和 H_2 吸附在两种不同中心上。且甲烷在开始生成 CO_2 的温度下出现。对在流动氢中的程序反应，在相同温度下，以相同峰形生成了等量甲烷和水（指第一个 H_2O 峰）。这意味着甲烷和水生成速度受相同基元步骤控制。文献提出，若表面碳是甲烷化的中间物，则同时生成甲烷和水的速度步骤控制就不可能是这种碳（或氧）与吸附氢的反应。因为氧和吸附氢的反应速度很快。故认为速度步骤控制必然是 CO 的 C—O 键断裂。笔者还指出，反应包括

下列步骤：

(1) CO (g) ⇔CO (a)

(2) CO (a) ⇔C (a) +O (a)

(3) CO (a) +O (a) →CO_2 (a) →CO_2 (g)

(4) 2H (a) +O (a) →H_2O (a) →H_2O (g)

(5) C (a) +4H (a) →CH_4 (a) →CH_4 (g)

显然，对步骤（1），由于没有足够的氢，使反应（3）能以与（5）相当的速度进行。对步骤（2），反应（5）要比（3）快得多。这就是为什么在共吸附实验中能见到 CO、CO_2、CH_4 和 H_2O 脱附，在流动氢中则能见到 CO、CH_4 和 H_2O 脱附的缘故。

5.3 程序升温还原

程序升温还原（TPR）技术是在 TPD 基础上发展起来的，是表征催化剂还原性能的简单、有效方法。还原金属氧化物的温度，除了取决于金属本身的性质外，与该氧化物的周围环境、粒度大小等因素有关。因此，通过表征催化剂的还原性能，可以推测混合物中各组分之间的相互作用。

5.3.1 实验装置和影响 TPR 峰的因素

5.3.1.1 实验装置

常见的 TPR 装置流程图与 TPD 装置流程图类似。其区别在于，TPR 的载气是惰性气体（如 N_2，He）和还原性气体（如 H_2，CO，CH_4）的混合物。例如 H_2 - TPR，载气为H_2 - N_2 或 H_2 - Ar 混合气。催化剂经预处理（一般用 O_2）后，降温至合适的温度（在该温度时，H_2 不与催化剂中氧化物发生反应），切换成 H_2 - N_2 混合气。待热导基线平衡后，使催化剂以一定的升温速率进行程序升温。当催化剂中的氧化物与 H_2 反应时，气相中 H_2 浓度降低，热导检测到耗氢速率，得到 TPR 曲线，如图 5.34 所示。

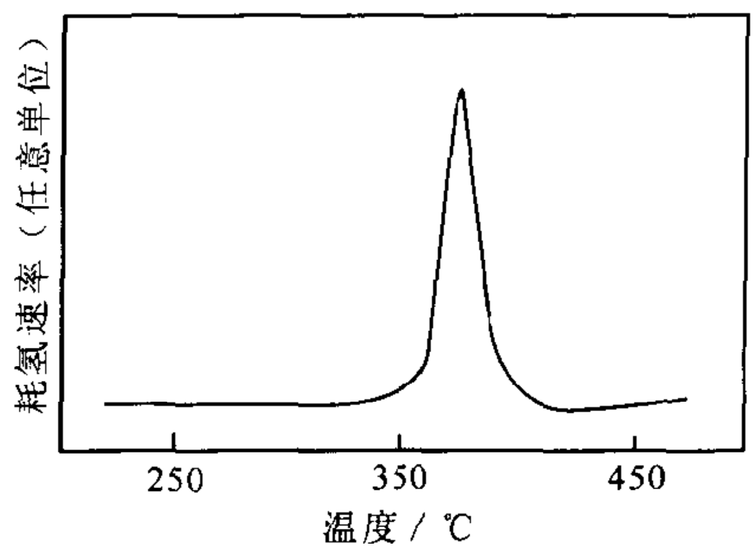


图 5.34 典型的 TPR 曲线（CuO）

常规的 TPR 实验以 H_2 作为还原气，但是有些特殊情况，也可用 CO 和 CH_4 作为还原气。由于 CO、CH_4 和氧化反应后的产物相对比较复杂，因此，一般用质谱来检测流出气体中各组分的浓度变化。TPR 实验过程的控制条件（以 H_2 - TPR 为例）通常为：①载气组成：H_2 - N_2 或 H_2 - Ar 混合气，H_2 浓度（体积分数）为5%～10%（气体必须纯化脱除 O_2）；②升温速率：5～20℃/min；③催化剂用量：10～50mg；④催化剂粒度：＜60 目；⑤载气流速：30～50ml/min。

TPR 曲线的形状、峰的大小及其峰顶温度 T_M 与催化剂的组成和可还原物种的性质有关。从定性角度，可作如下分析：

5.3.1.2 影响 TPR 的因素[25]

(1) 载气流速：增加载气流速可降低还原峰的峰顶温度 T_M。例如，载气流速从 10ml/min 增加到 20ml/min，T_M 降低 15～30℃。

(2) 催化剂重量：理论上，T_M 不受催化剂重量的影响。实际上，催化剂装量过多，不但会使 TPR 峰数目减少，而且使 T_M 升高。例如，当升温速率 $\beta = 9.1$℃/min，还原气为含 4% H_2 的 H_2-N_2 混合气时，(Cu，Na) －x－50 分子筛装量 50mg 时，有两个还原峰；当增加到 400mg 时，只检测到一个还原峰。这主要是由于催化剂装量过多时，会造成检测温度和催化剂实际温度的偏差，且还原时催化剂床层内形成 H_2 浓度的梯度。

(3) 升温速率：增加升温速率，除了引起 T_M 升高外，还原峰会相互重叠，从而使峰数目减少；升温速率太低，不但使实验时间延长，而且峰强度减弱。因此，为防止 TPR 峰重叠，应选择合适的升温速率。

5.3.2 还原过程热力学和机理[25]

5.3.2.1 还原过程热力学

金属氧化物 (MO) 和氢气反应生成金属 (M) 和水，通常可用以下化学反应式表示：

$$MO(s) + H_2(g) \rightarrow M(s) + H_2O(g)$$

图 5.35 是一些常见的氧化物还原反应标准自由能 ΔG^0 和温度的关系。对于标准自由能 ΔG 小于零的氧化物，还原反应在热力学上是可行的。然而，根据如下 ΔG 的计算式：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(p_{H_2O}/p_{H_2})$$

对于 $\Delta G^0 > 0$ 的反应，由于 TPR 实验过程生成的 H_2O 不停地从反应区域被带走，p_{H_2O}很低。因此，在高温度时，ΔG 可能小于零。因此，一些 ΔG^0 大于零的氧化物也有可能获得 TPR 图谱。

5.3.2.2 机理

等温条件下，一般可用成核模型和球收缩模型来解释。球形金属氧化物和 H_2 反应生成金属和 H_2O 的过程为 $MO(s) + H_2(g) \rightarrow M(s) + H_2O(g)$。

(1) 成核模型：当氧化物和 H_2 接触开始反应，经过时间 t_1 后，首先形成金属核；由于核变大和新核的形成增加，使得反应界面（金属核和氧化物之间的界面）增加，反应速度加快。但是，当核进一步增加和扩大，核之间相互接触，这时，反应界面开始变小，反应速度减慢。图 5.36 是还原过程的成核机理和 $\alpha \sim t$、$d\alpha/dt \sim \alpha$ 的变化。

(2) 球收缩模型：球收缩模型认为，反应开始界面最大，随后不断下降。即开始反应时，迅速成核并形成很薄的金属层，随着反应不断深入，r_1 逐渐变小（即反应界面变小），反应速率下降。此模型与成核模型的区别在于：球收缩模型成核速度很快，并形成金属薄层。图 5.37 显示了球收缩模型和按球收缩模型还原过程 $\alpha \sim t$、$d\alpha/dt \sim \alpha$ 的变化情况。

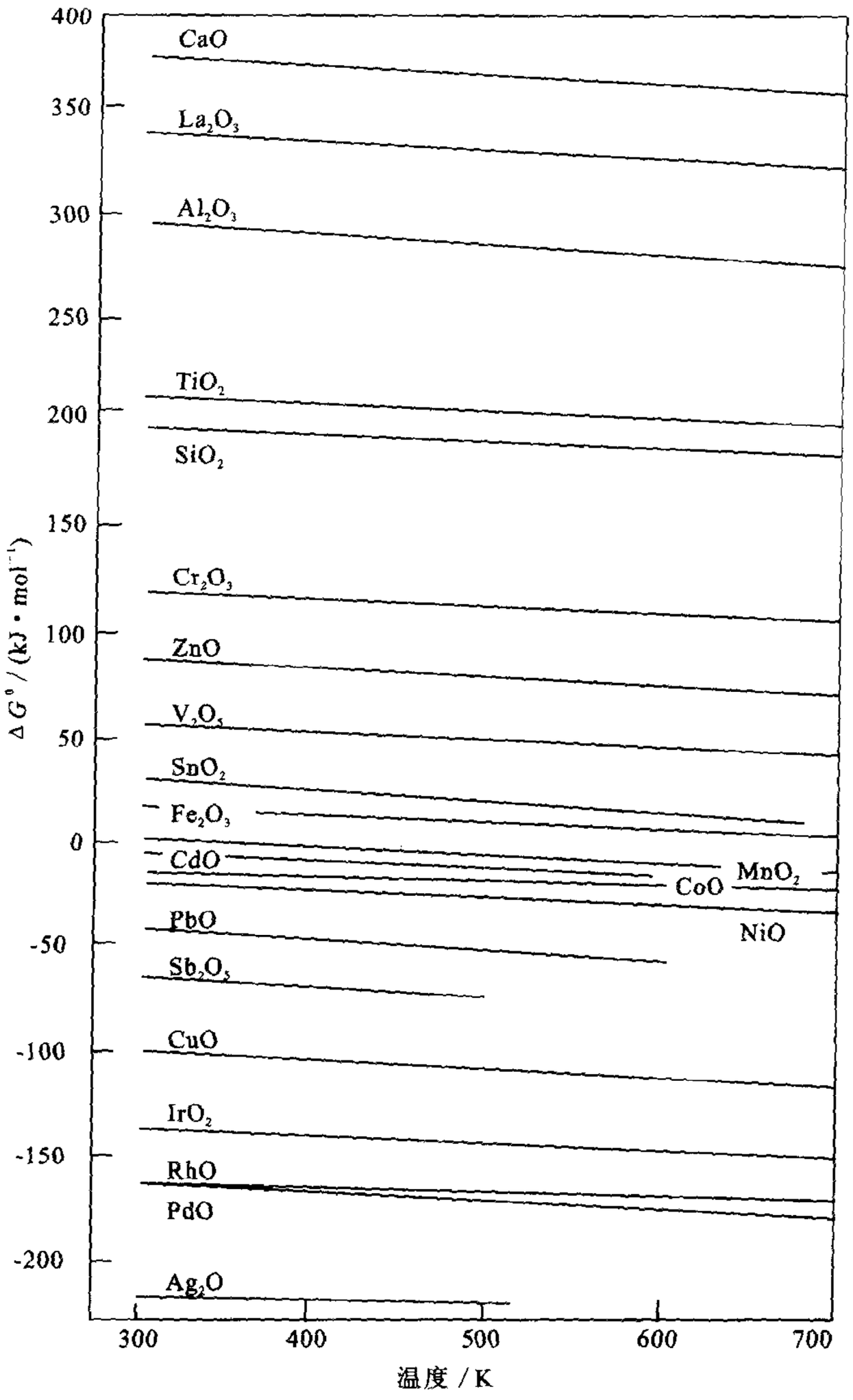


图 5.35　常见氧化物还原反应标准自由能 ΔG^0 和温度的关系

（反应过程为：金属氧化物 + H_2→金属 + H_2O）

5.3.2.3　非等温还原理论

我们将 TPR 过程的还原反应写成：

$$G+S\rightarrow P$$

式中，G 表示 H_2，S 表示氧化物，P 表示产物。

某一温度下的反应速率可表达为：

$$\text{Rate}=\frac{d[G]}{dt}\text{或}\frac{d[S]}{dt}=K\ [G]^p\ [S]^q \tag{5.3.1}$$

根据 Arrhenius 方程：

$$K=Ae^{-E/RT} \tag{5.3.2}$$

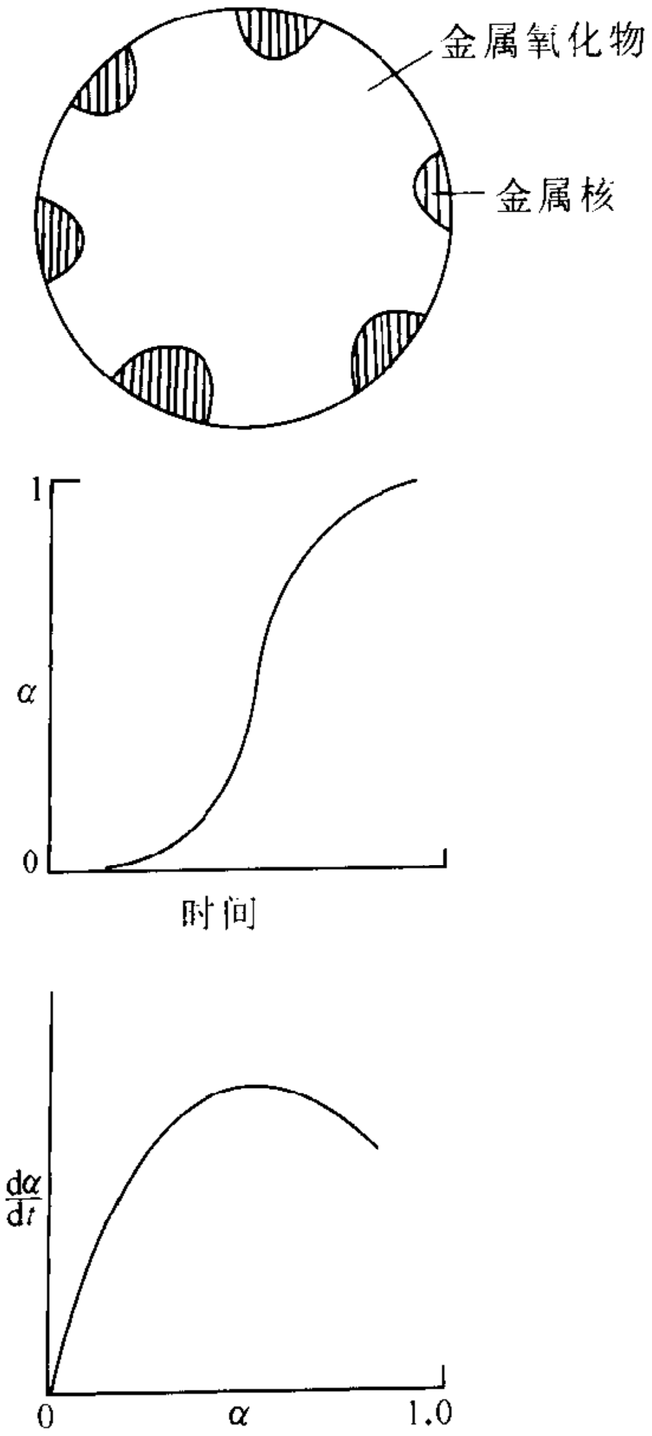


图 5.36　成核机理还原过程

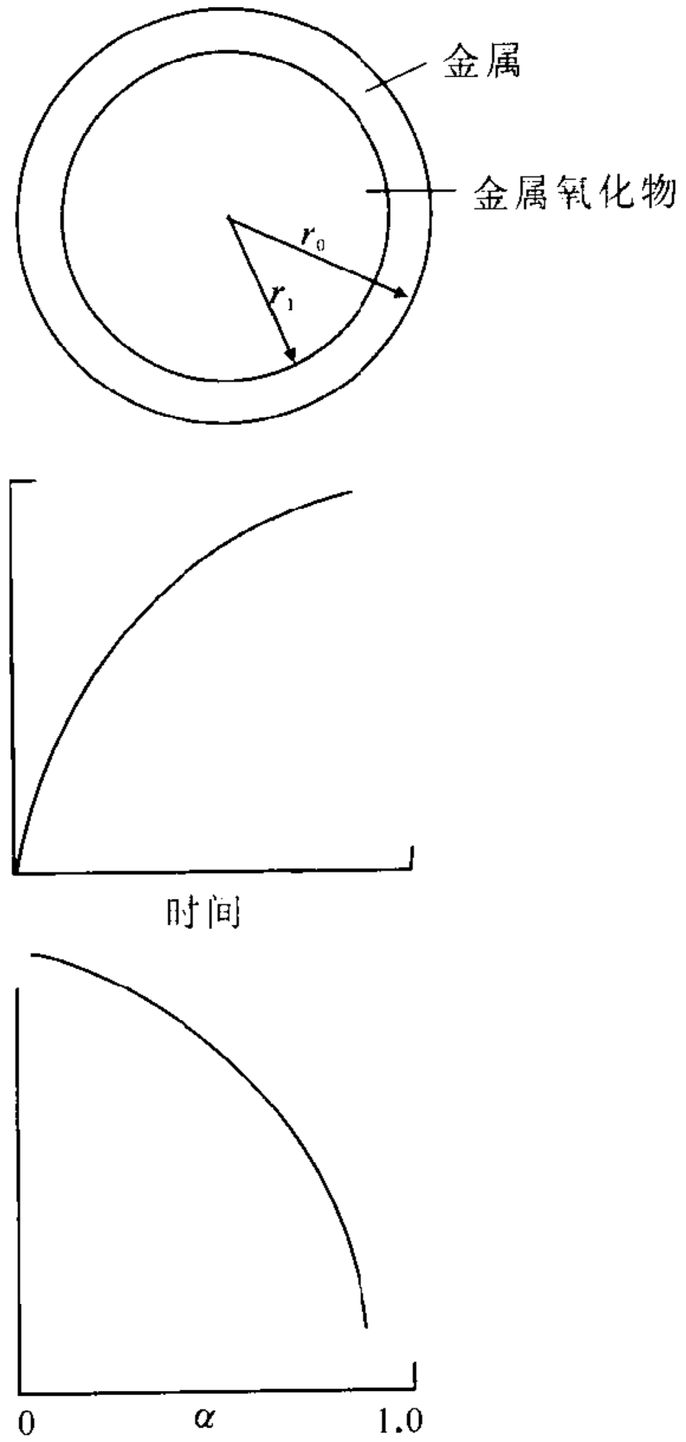


图 5.37　球收缩模型反应过程

对于程序升温还原，温度是时间的函数，即 $\beta \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$　　(5.3.3)

式中，β 是线性加热速率。所以

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{G}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{\beta \mathrm{d}\,[\mathrm{G}]}{\mathrm{d}T} \tag{5.3.4}$$

或

$$-\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{\beta \mathrm{d}\,[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}T} \tag{5.3.4a}$$

在这些条件下，反应与气体浓度无关，方程（5.3.1）可写成

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = K\ (1-\alpha)^q \tag{5.3.5}$$

式中，α 是时间，t 是还原分数。结合方程（5.3.2）、(5.3.3）和（5.3.5），积分可得

$$\int_0^{\alpha} [\mathrm{d}\alpha/(1-\alpha)^q] = \left(\frac{A}{\beta}\right)\int_0^{T} \mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}T \tag{5.3.6}$$

对右边积分，进行近似处理，可得

$$\frac{1-\ (1-\alpha)^{1-q}}{1-q} = \frac{ART^2}{\beta E}\left[1-\frac{2RT}{E}\right]\mathrm{e}^{-E/RT} \tag{5.3.7}$$

取对数（$q \neq 1$）：

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-q}}{T^2(1-q)}\right]=\ln\frac{AR}{\beta E}\left[1-\frac{2RT}{E}\right]-\frac{E}{RT} \tag{5.3.8}$$

当 $q=1$ 时，由式（5.3.6）得

$$\ln\left[-\ln\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\frac{AR}{\beta E}\left[1-\frac{2RT}{E}\right]-\frac{E}{RT} \tag{5.3.9}$$

然而，这种方法并不实用，因为获得的 TPR 信息大多数是还原气（如 H_2）浓度与温度的关系。这种 TPR 图谱由几个峰（或一个）组成。对于流动反应体系，用下式表示可还原过程 H_2 浓度的变化：

$$\Delta[G]=[G]_{进}-[G]_{出}$$

假定气流是“活塞”流，在反应器 dz 单元中，H_2 的消耗速率可表示为

$$r=f\mathrm{d}x/\mathrm{d}z \tag{5.3.10}$$

式中，f 是气体进气速率，dx 是在 dz 单元中的转换分数。在低转化率时，通过反应器后的气相组成保持常数。这样，上式积分得到

$$r=fx$$

其中

$$f=F[G]$$

$$x=\Delta[G]/[G]$$

速率可写成

$$r=F\Delta[G] \tag{5.3.11}$$

将方程（5.3.1）对 T 微分：

$$\frac{\mathrm{d}(r)}{\mathrm{d}T}=A\exp(-E/RT)\left[[G]^p[S]^q\frac{E}{RT^2}+q[G]^p[S]^{q-1}\frac{\mathrm{d}[S]}{\mathrm{d}T}+p[G]^{p-1}[S]^q\frac{\mathrm{d}[S]}{\mathrm{d}T}\right] \tag{5.3.12}$$

在最大速率处：

$$\mathrm{d}(r)/\mathrm{d}T=0 \tag{5.3.13}$$

方程（5.3.10）为

$$\mathrm{d}[G]/\mathrm{d}T=0 \tag{5.3.14}$$

最大速率处的参数用下标 M 表示，即方程（5.3.12）可写成

$$\frac{E}{RT_M^2}+\frac{q\mathrm{d}[S]_M}{[S]_M\mathrm{d}T}=0 \tag{5.3.15}$$

结合方程（5.3.1）、(5.3.2)、(5.3.4）和（5.3.15）得到

$$\frac{E}{RT_M^2}=\frac{A[G]_M^p q[S]_M^{q-1}}{\beta}\exp(-E/RT)$$

两边取对数，整理后，得

$$2\ln T_M-\ln\beta+p\ln[G]_M+(q-1)\ln[S]_M=E/R_{TM}+常数 \tag{5.3.16}$$

这样，如果已知 p 和 q 值，方程(5.3.16)左边对 $1/T$ 作图，直线的斜率为 E/R。

理论上，可以将 p 和 q 代入式（5.3.16）获得气体和固体的反应级数。然而，固体的反应级数经常是分数，且方程（5.3.16）对 q 值不敏感。如果假定 $q=1$，方程

(5.3.16) 可写成

$$2\ln T_M - \ln\beta + p\ln [G]_M = E/RT_M + 常数 \tag{5.3.17}$$

对于 CuO 还原,发现 $p=0$ 时,E 与 H_2 浓度有关;然而,当 $p=1$ 时,E 值与浓度无关。

5.3.2.4 氢溢流

溢流是指在某一物质表面形成的活性物种，并转移到在相同条件下自身不能吸附或不能形成活性物种的另一物质表面。在多相催化剂中，溢流现象相当普遍，将在第八章中详细介绍。这里简单介绍一下与 TPR 有关的氢溢流。

在多组分催化剂中，由于活性组分性质不同，有的氧化物容易还原。因此，当容易还原的氧化物在较低温度时还原生成金属后，如果该金属对 H_2 具有解离活化作用，那么，H_2 在金属表面解离成还原活性更强的原子氢。原子氢经过金属－氧化物界面，溢流到氧化物表面和氧化物反应，使氧化物还原。由于原子氢的还原性比分子氢强，因此，存在氢溢流时，氧化物的还原温度会明显降低；同样，如果催化剂由金属－氧化物组成，且该金属具有解离氢的能力，结果也相同。具有这种功能的金属很多，如 Pt、Pd、Ag、Cu、Ni 等。其中，贵金属的氢溢流作用尤其突出。溢流过程，如图 5.38 所示。

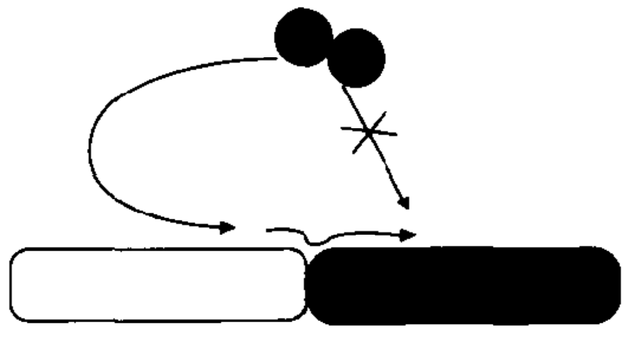


图 5.38 溢流过程

由于 TPR 过程很难避免氢溢流，为图谱分析带来了某些复杂因素。因此，对实验得到的 TPR 谱，应综合分析，全面考虑。有时，为了消除氢溢流对还原行为的影响，应选择溢流作用较小的 CO。用 CO 替代 H_2 作为还原气，称为 CO－TPR。

5.3.3 TPR 表征催化剂实例

5.3.3.1 氧化铈、氧化铜表面的氧物种[26]

图 5.39 是 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 和 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 试样在 600℃/h 升温速率时的 TPR 结果。对于 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 试样，存在 α_1 和 β_1 峰。将 α_1 峰归属为表面氧还原峰，β_1 峰归属为体相氧还原峰。$10\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 试样的情况也类似，α_2 峰是表面氧还原峰，β_2 峰为体相氧还原峰。

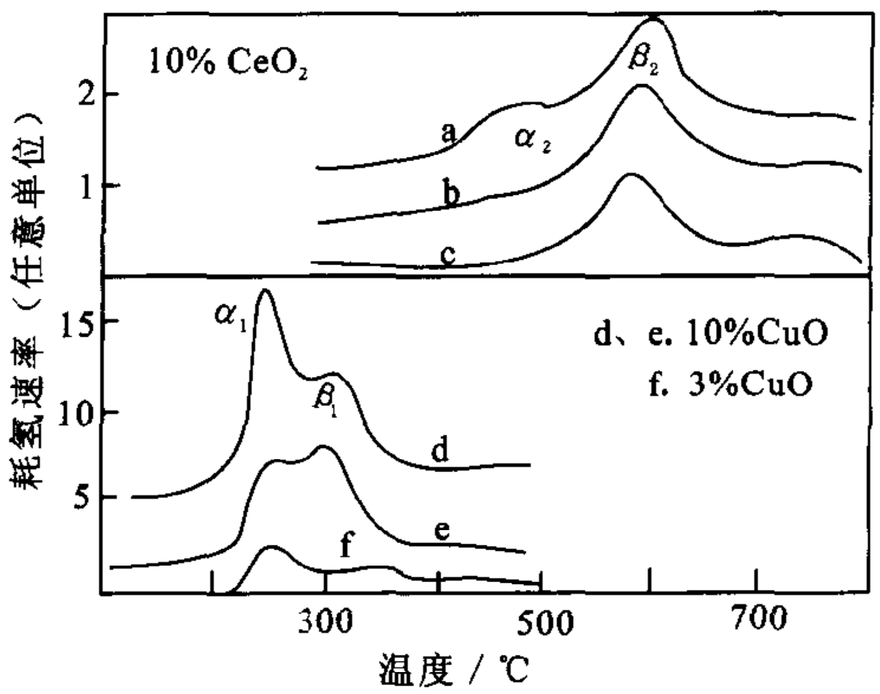


图 5.39 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 和 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 的 TPR 谱

a、d、f. 新鲜样品　b.650℃用空气预处理 0.5h　c.600℃用 N_2 预处理 0.5h　e.450℃用 N_2 预处理 0.5h

在不同升温速率下对 $10\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 和 $3\%CuO/\gamma-Al_2O_3$ 的试样进行 TPR。表 5.11 汇总了升温速率和 TPR 曲线峰顶温度（T_M）。求得的反应活化能为：

$3\%CuO/\gamma-Al_2O_3$

α_1 峰，$E_R=67$ (kJ/mol)

$10\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$

α_2 峰，$E_R=134$（kJ/mol）

β_2 峰，$E_R=155$（kJ/mol）

表 5.11　升温速率与 TPR 峰顶温度（T_M）的关系

升温速率/（℃/h）	$3\%CuO/\gamma-Al_2O_3$	$10\%CeO_2/\gamma-Al_2O_3$	
	T_M/K（α_1 峰）	T_M/K（α_2 峰）	T_M/K（β_2 峰）
900	531	726	847
700	520	710	839
500	511	703	823
300	498	693	809

根据活化能值的大小，可以认为 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 的表面氧物种为 O^- 吸附态。CeO_2 的表面吸附氧为 O_2^-。CeO_2 的 β_2 峰是体相氧的贡献，故由之生成 H_2O 的反应活化能要大些；但 α_2 和 β_2 的 E_R 值只相差 21kJ/mol，有可能是晶格氧转化成 O_2^- 参与反应。在较高的温度条件下，体相氧亦有直接参加反应的可能。因此，TPR 作为一种非稳态技术可用于表面吸附氧物种的表征，尤其在一个已知表面氧吸附态的试样作为参比，来求得另一不知价态的吸附氧时，效果尤佳。

5.3.3.2　CuO/CeO_2 催化剂的氧物种和 Redox 性能[27]

图 5.40 是 CuO/CeO_2 催化剂的 H_2-TPR 图谱。从图可见，当负载量低于 5%时，只观察到两个还原峰；负载量≥5%时，出现第三个还原峰。三个还原峰分别用 α、β、γ 表示。随着负载量从 0.5%增加到 3%，α 和 β 峰的温度向低温移动，且强度有所增加；但是当负载量≥5%时，α 和 β 峰的位置

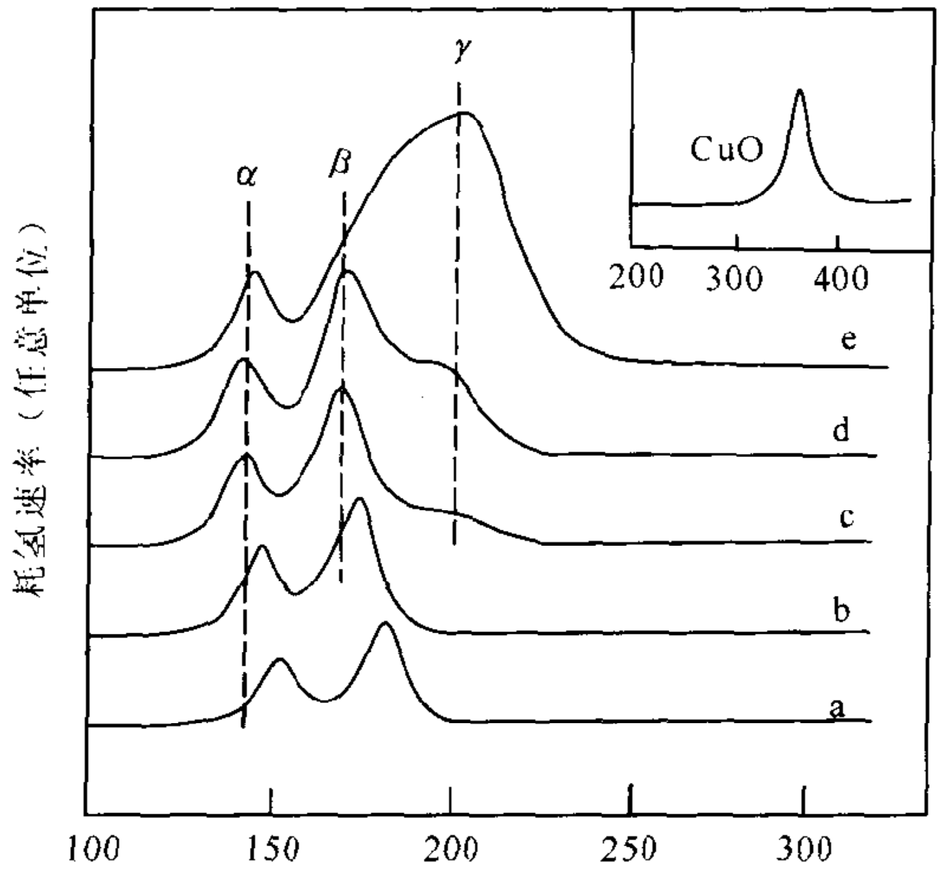


图 5.40　CuO/CeO_2 催化剂的 TPR 谱

a.2%　b.3%　c.5%　d.10%　e.15%

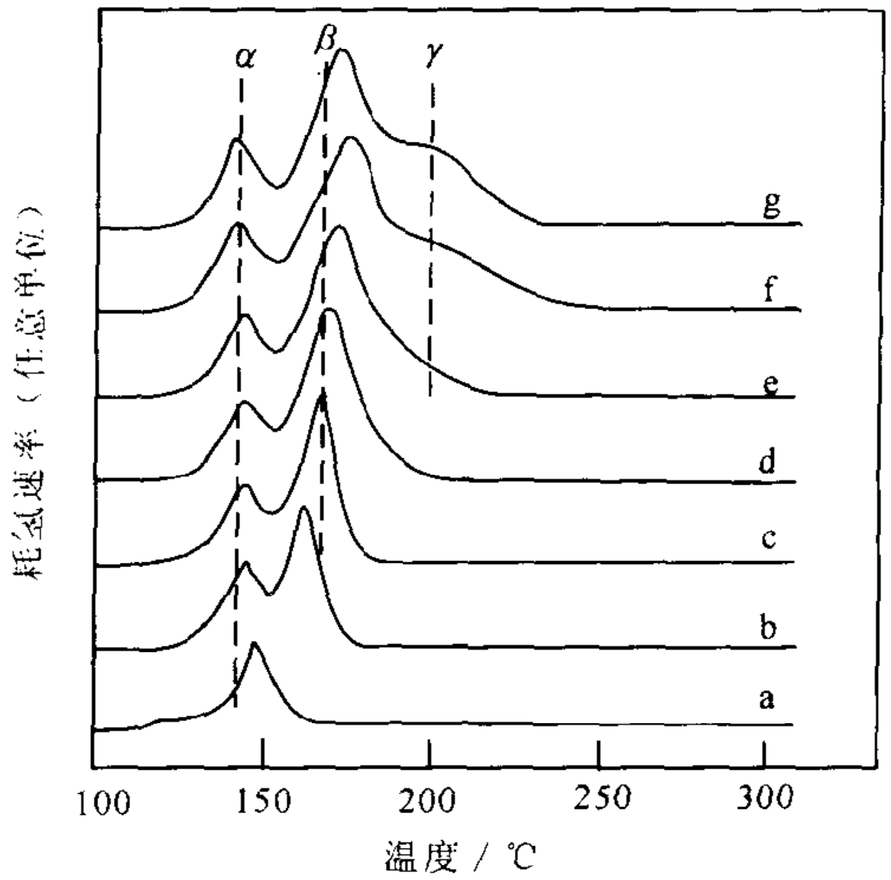


图 5.41　还原态的 CuO/CeO_2（10%）催化剂经不同温度再氧化处理的 TPR 谱

a.20℃再氧化（$5\%O_2$）　b.20℃（空气）　c.100℃　d.150℃　e.200℃　f.300℃　g. 新鲜催化剂

和强度均基本保持不变，出现 γ 峰且其强度随负载量剧增。催化剂的 XRD 结果表明，负载量低于 5% 时，没有观察到晶相 CuO；当负载量≥5% 时，才开始出现晶相 CuO。因此，可认为 α 和 β 峰是小晶粒 CuO 的，这些小晶粒的 CuO 呈高分散，且和 CeO_2 相互作用；而 γ 峰是大晶粒 CuO 的，还原温度较高。对照催化剂 CO 的氧化活性，初步推测 α，β－CuO 物种为 CO 氧化的活性物种，γ－ CuO 物种对 CO 活性没有贡献。

图 5.41 是还原态的 CuO/CeO_2（10%）催化剂经不同温度再氧化处理后的 TPR 图谱。从图可见，还原催化剂在 20℃ 下，经 5%O_2 氧化后，只观察到一个 α 峰，随着再氧化温度提高，β 和 γ 峰依次出现，这表明还原态催化剂中三个铜物种的再氧化次序为 α－β－γ，这个次序与氧化铜物种的还原顺序相一致。

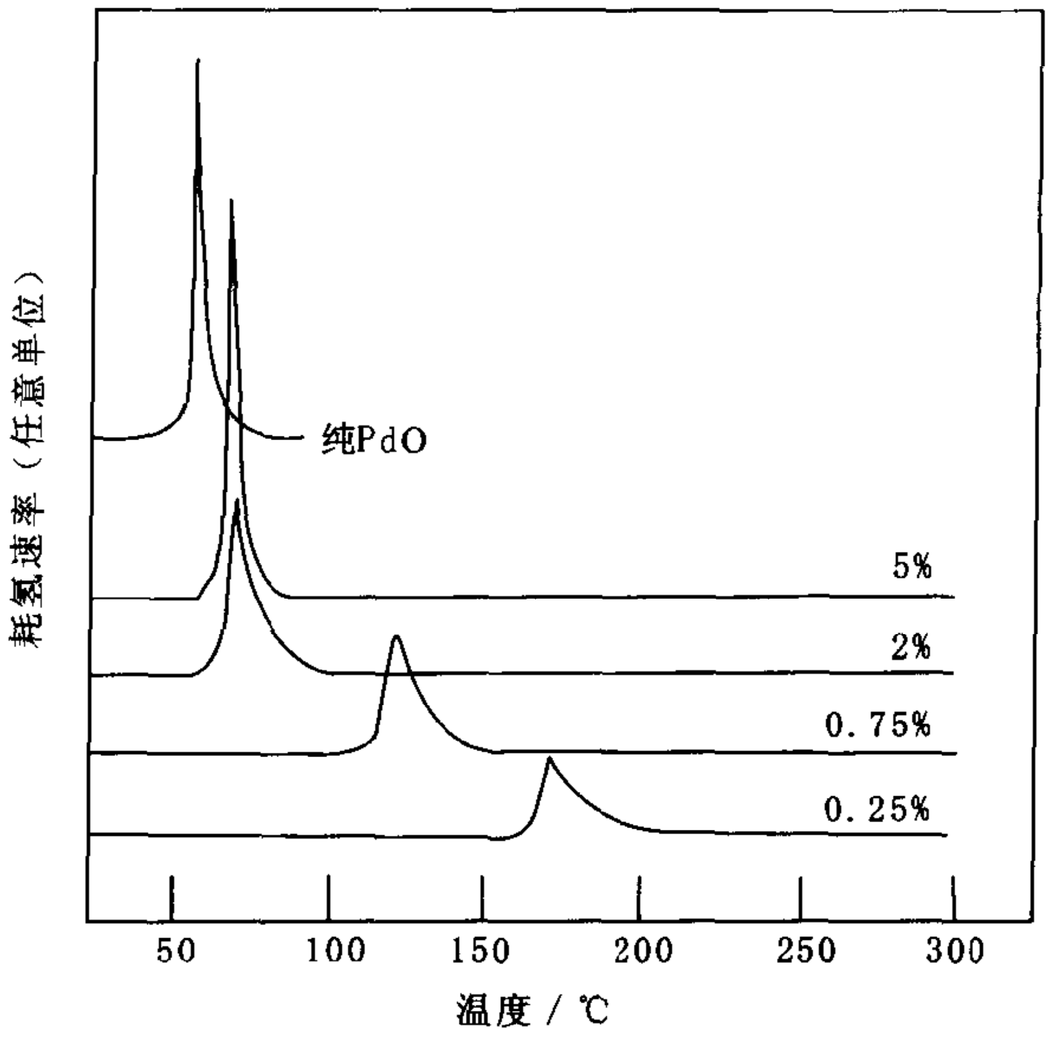


图 5.42　PdO/CeO_2 催化剂的 H_2－TPR 图谱

5.3.3.3　PdO/CeO_2 催化剂的还原性能[27]

图 5.42 是 PdO/CeO_2 催化剂的 H_2－TPR 图谱。纯 PdO 只有一个还原峰，峰顶温度 55℃。所有的 **PdO/CeO_2** 催化剂均只有一个还原峰，且峰顶温度均高于纯 PdO。这表示 CeO_2 抑制了 PdO 的还原，随着负载量的增加，还原峰温逐渐向低温方向移动，并且峰形变窄。负载量超过 2% 后，TPR 峰顶温度不变。催化剂还原温度与 CO 氧化活性具有对应关系。如果 TPR 峰顶温度与 CO 氧化活性存在的这种对应关系成立，那么，纯 PdO 的 CO 氧化活性应该高于 PdO/CeO_2 催化剂。此外，PdO/Al_2O_3 催化剂的还原温度低于 PdO/CeO_2 催化剂[28]，但是后者的 CO 氧化活性明显高于前者。显然，上述还原温度与 CO 氧化活性的对应关系不能成立。XRD 结果表明：CeO_2 表面 Pd 物种以晶相和非晶相两种形式存在。低负载量时还原温度升高意味着分散态的 PdO（非晶相）与 CeO_2 相互接触且被 CeO_2 所隔离。这种分散程度越大，PdO－CeO_2 之间的相互作用也越强，这可能是 PdO 较难还原的原因之一。

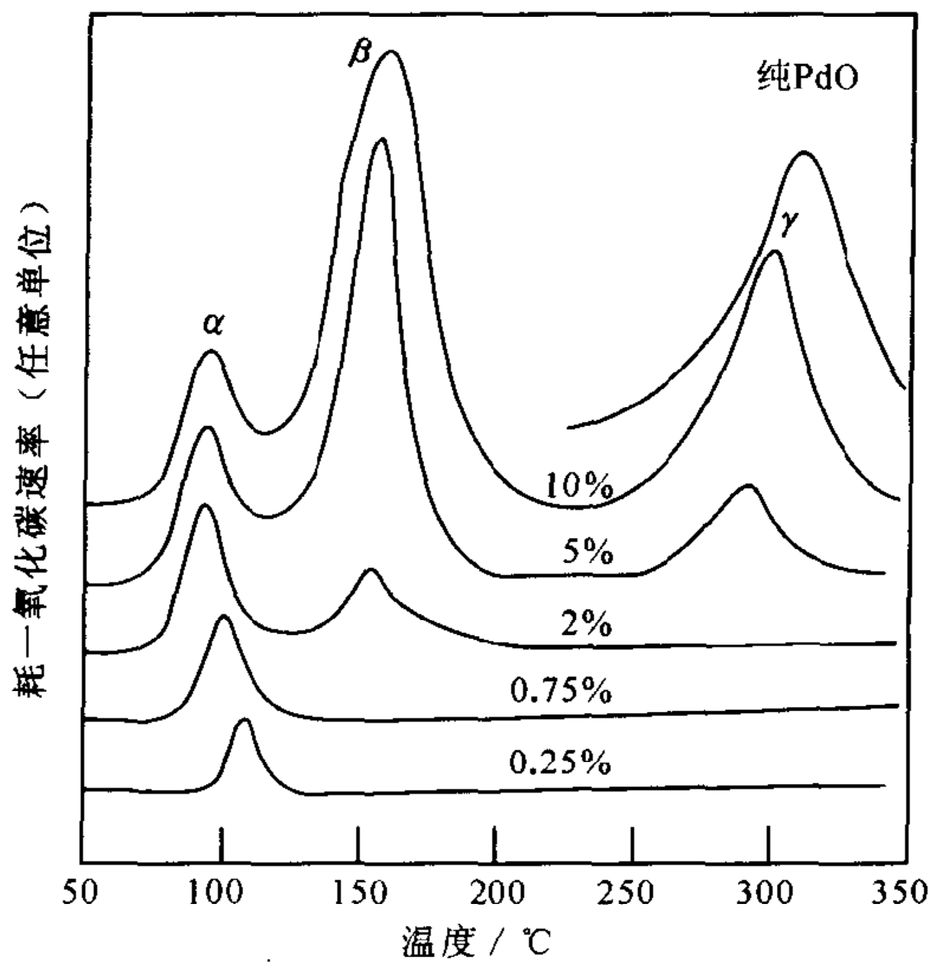


图 5.43　PdO/CeO_2 催化剂的 CO－TPR 图谱

由于所有催化剂的 H_2－TPR 结果均

只有一个还原峰，所以，不能由通过 H_2－TPR 来区别催化剂表面高分散的 PdO 物种和晶相 PdO。主要原因是 Pd 的氢溢流作用。

由于催化剂表面可能存在金属 Pd，而金属 Pd 又有较强氢溢流作用，无法从 H_2－TPR 谱来区别催化剂中晶相和高分散 PdO。因 CO 不能解离，且溢流比 H_2 困难。所以，我们用 CO 作为还原剂进行 CO－TPR。图 5.43 是 PdO/CeO_2 催化剂的 CO－TPR 图谱。在实验温度范围内，没有发现 CeO_2 消耗 CO 信号；而纯 PdO 在 320℃处出现一个 CO 消耗峰。有趣的是，当用 CO 作还原剂时，PdO/CeO_2 催化剂有三个 CO 消耗峰（用 α、β 和 γ 表示）；而用 H_2 为还原剂时，只有一个还原峰。从图 5.43 可见，当 Pd 负载量为 5%和 10%时，观察到三个 CO 消耗峰（α，β，γ）；负载量降低到 2%时，γ 峰消失；进一步降至 0.75%和 0.25%时，只有一个 α 峰。随着 Pd 负载量增加，α 峰向低温方向移动，且峰面积也随之增加，γ 峰向高温方向移动，而 β 峰温度基本不变。但负载量超过 2%时，α 峰面积则保持不变。因此，α 峰存在饱和现象，γ 峰温度接近纯 PdO 的 CO 消耗峰温度。根据以上实验结果，可以分析推测，α 峰可能是高分散 PdO 物种，该物种是低温 CO 氧化的活性物种；γ 峰归属为晶相 PdO；β 峰的归属比较困难，可能是晶粒比 γ 物种小的晶相 PdO。由于 CH_4 氧化活性与 α 峰不存在任何对应关系，故 α 物种不可能是 CH_4 氧化活性中心；而 β 物种和 γ 物种可能是 CH_4 氧化活性中心，因为 β、γ 峰变化与 CH_4 氧化活性有一定的对应关系。所以，可以认为高分散的 PdO 是 CO 氧化的活性物种，晶粒较大的 β（或 γ）物种是 CH_4 氧化活性物种。

从 H_2－TPR 和 CO－TPR 比较可以发现，由于氢溢流，有时会给 H_2－TPR 的结果带来许多复杂因素。因而，选用 CO－TPR，能提供更丰富的还原物种信息。但高温时，CO 容易发生歧化反应而生成 CO_2。这一点在实际操作中应特别注意。

5.3.3.4 Cu－Pd 和 Cu－Mn 双金属氧化物间的相互作用[29]

图 5.44 是 CeO_2 负载 CuO－PdO 双金属氧化物及其单金属氧化物催化剂的 TPR 图谱。从图可见，$CuO－PdO/CeO_2$ 催化剂的 TPR 峰形与单组分 PdO/CeO_2 相同，但峰温明显提高。双组分催化剂与单组分 CuO/CeO_2 的 TPR 峰形和峰位有明显的差异。双组分催化剂中未出现相应的 CuO/CeO_2 催化剂还原峰。从峰位的变化来看，显然不是简单的叠加。双组分催化剂的还原峰温度处在相应的单组分催化剂中间，随着 CuO 相对含量增加，还原峰温度逐渐提高，铜的存在抑制了 PdO 的还原。相反，Pd 的存在对 CuO 的还原具有明显的促进作用。可见，易还原的 PdO 和较难还原的 CuO 共存于 CeO_2 表面时，在催化剂制备过程发生了相互作用，从而改变了各金属氧化物的还原特性。双金属催化剂中没有发现相应的 CuO 还原，可能是 PdO 首先被还原成金属 Pd；由于 Pd 具有强

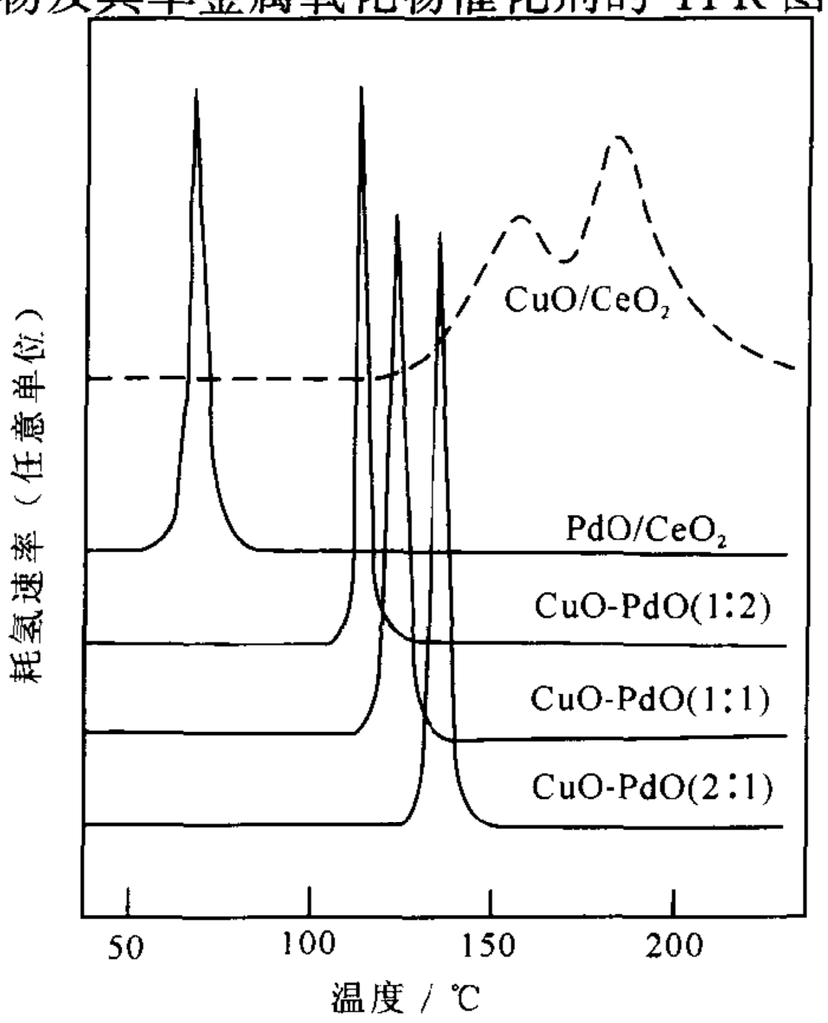


图 5.44 CuO－PdO/CeO_2 催化剂的 TPR 图谱

吸附和解离氢的作用，从而使氢可从 Pd 溢流到 CuO 的表面，促使 CuO 还原。

在不同升温速率下，对 CuO/CeO_2、PdO/CeO_2 和 $CuO-PdO/CeO_2$（2∶1）催化剂进行 TPR 实验。表 5.12 是对应于不同升温速率的 TPR 曲线峰顶温度。假定表面是均匀的，无再吸附发生，那么，通过 $2\ln T_M - \ln\ln\beta$ 对 $1/T_M$ 作图，可求得反应活化能 E_R。活化能计算结果为：

CuO/CeO_2	α 峰：$E_R=66$（kJ/mol）
	β 峰：$E_R=82$（kJ/mol）
PdO/CeO_2	$E_R=70$（kJ/mol）
$CuO-PdO/CeO_2$（2∶1）	$E_R=68$（kJ/mol）

从活化能结果可见，对于 CuO/CeO_2 催化剂，低温还原峰的活化能低于高温还原峰的活化能，而双组分催化剂的活化能处在相应的单组分催化剂中间。

表 5.12　升温速率与 TPR 峰顶温度（T_M）的关系

β/（℃/min）	T_M/℃			
	CuO/CeO_2		PdO/CeO_2	$CuO-PdO/CeO_2$（2∶1）
20	157（α）	188（β）		
10	152（α）	152（β）	70	136
7.5	146（α）	175（β）	66	130
5	139（α）	168（β）	60	124
3			56	114

5.3.3.5　CeO_2-ZrO_2 间的固相反应[30]

图 5.45 是等摩尔的CeO_2和 ZrO_2 粉末经不同时间高能球磨后的 TPR 图谱。从图可见，随着球磨时间增加，高温峰逐渐下降；而低温峰则逐渐上升，且峰顶温度向高温方向移动。这表明随球磨时间延长，CeO_2-ZrO_2之间发生了某种反应。样品的 XRD 结果[30]表明，经长时间球磨后，CeO_2-ZrO_2 相互发生固相反应，生成具有立方结构的 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$固溶体。从 TPR 图谱就可清楚地看出 CeO_2 和 ZrO_2 之间的反应。因此，TPR 图谱也可作为表征固相反应的一种辅助手段。又如从 CuO/Al_2O_3 催化剂经高温焙烧后

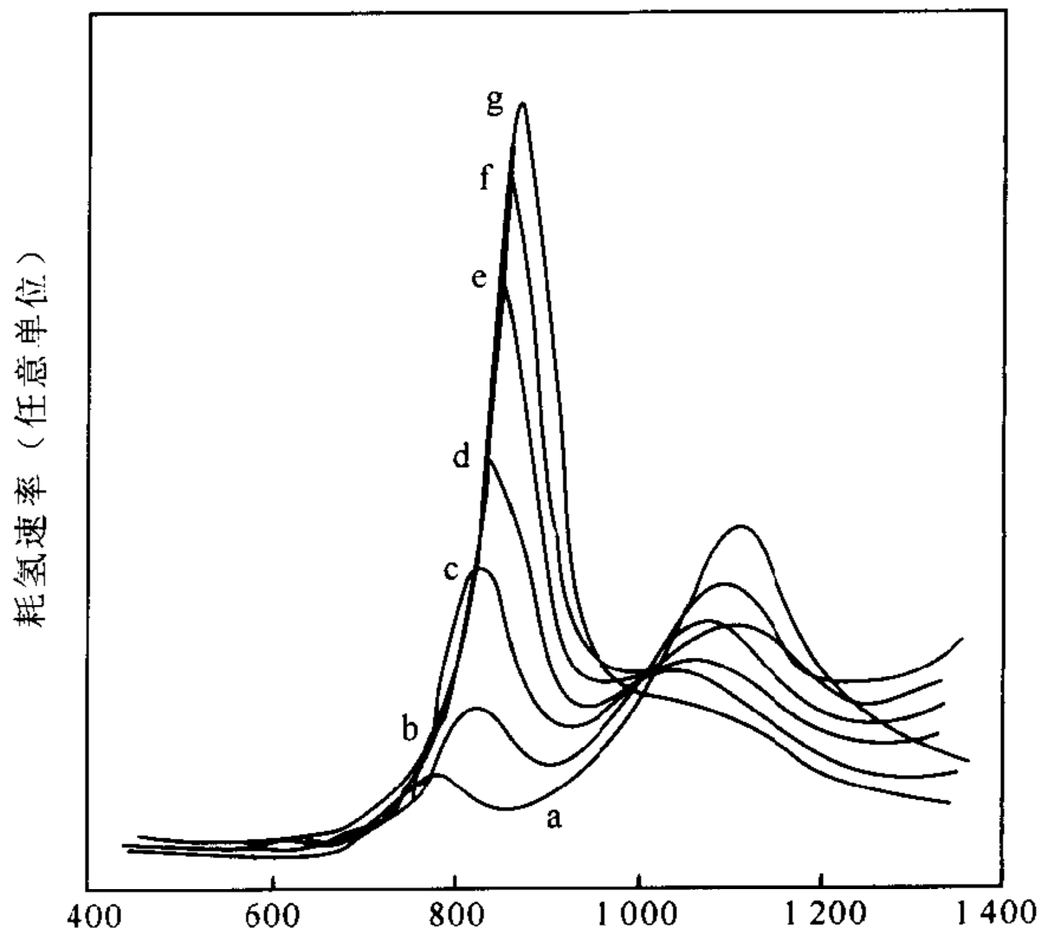


图 5.45　球磨时间对 CeO_2-ZrO_2（50%mol）混合物的 TPR 图谱的影响

a.0h　b.0.5h　c.1h　d.2h　e.3h　f.9h　g.24h

TPR 峰的变化，可判断有无 $CuAl_2O_3$ 尖晶石的生成[31]。

5.4 程序升温氧化

程序升温氧化（TPO），是在程序升温过程中催化剂或催化剂表面沉积物（或吸附物等）发生的氧化反应。其实验装置与程序升温还原相似，所不同的是气氛为氧化性气氛，一般用 O_2 - He 混合气代替 TPR 中的 H_2 - Ar 混合气即可。可用 TCD 或 MS 检测。该技术用于研究金属催化剂的氧化性质、催化剂表面积炭及催化剂表面吸附有机物的氧化性质。由于实验装置与程序升温还原相似，这里不再赘述。下面主要介绍如何灵活运用该技术。

5.4.1 负载铜催化剂的氧化行为[32]

CuO(5%)/TiO_2、CuO(5%)/Al_2O_3 和 CuO 经 250℃ H_2 预还原 0.5h 后的 TPO 结果见图 5.46。由图可见，TiO_2 和 Al_2O_3 两种载体上 Cu 的起始氧化温度明显降低，说明载体对 Cu 的良好的分散作用有利于氧化。但不同的载体上 Cu 的氧化行为表现出明显差异。在 TiO_2 上有十分明显的三个氧化峰，其峰面积之比大致为 7:37:56。用 XRD 方法考察还原后样品 TPO 至 200℃时的物相结构，发现主要衍射峰为 Cu_2O，原来 Cu 的峰几乎消失，没有观察到 CuO 谱线。因此可以认定，200℃以前的峰

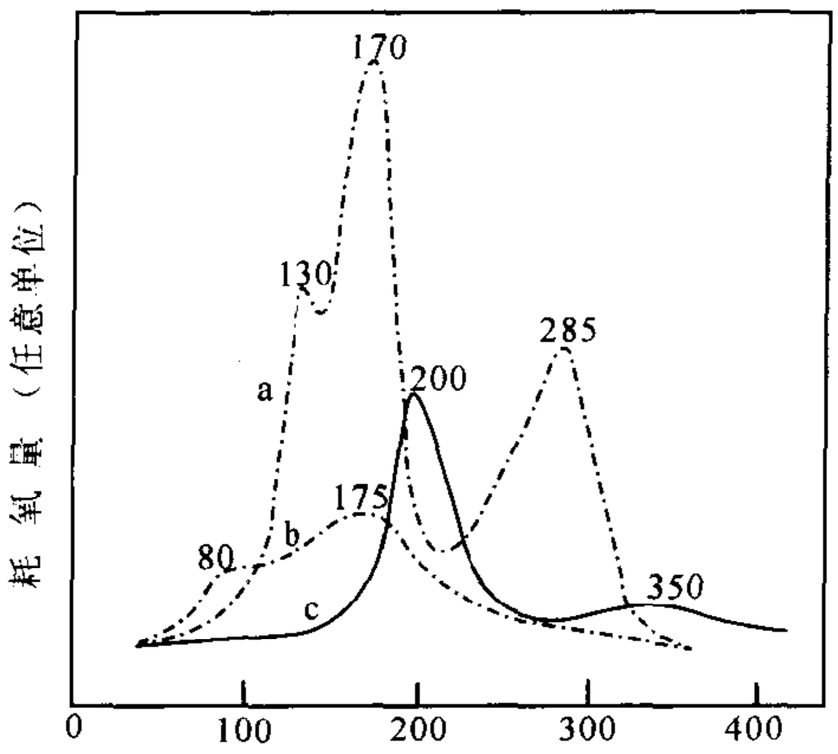


图 5.46 不同载体上 CuO 经 250℃ H_2 还原后的 TPO 图谱

a.CuO（5%）/TiO_2　b.CuO（5%）/Al_2O_3　c.CuO

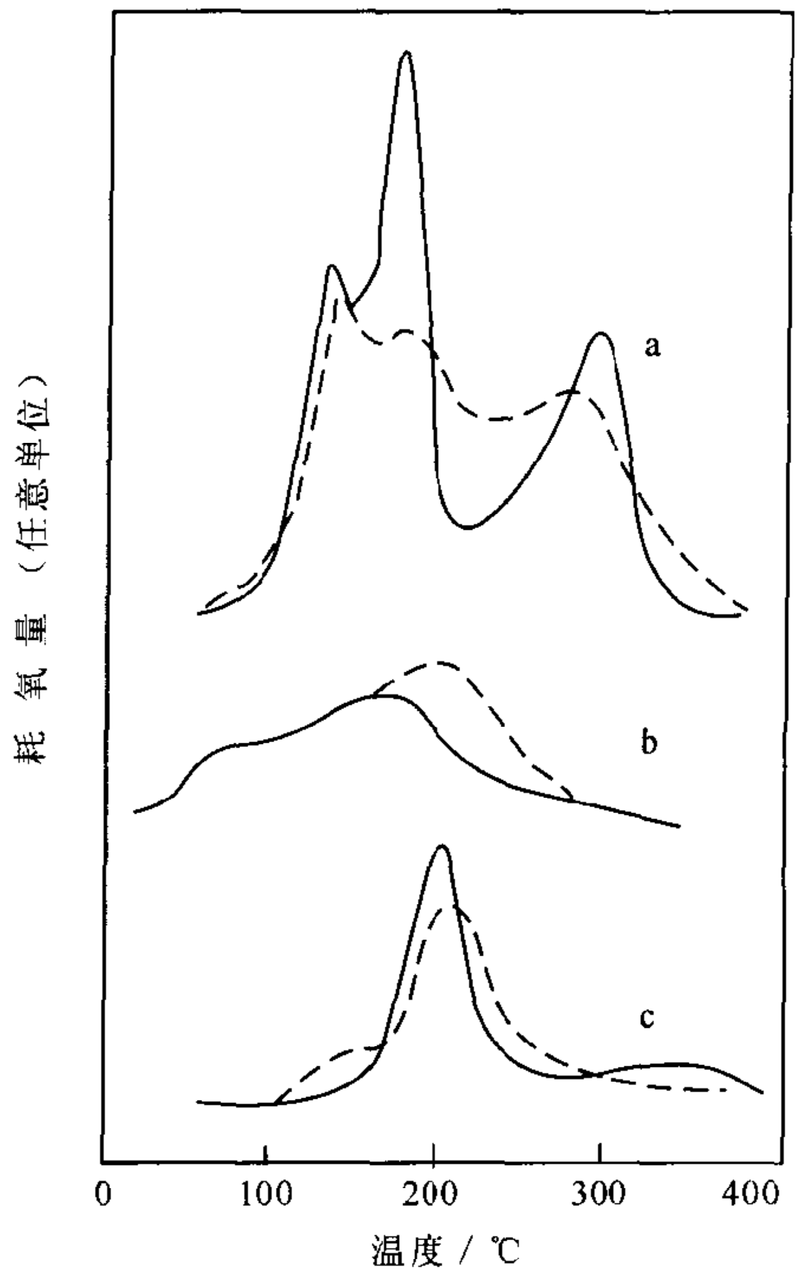


图 5.47 担载 Pd 催化剂经 250℃ H_2 还原后的 TPO 图谱

a.—CuO/TiO_2；－－－Pd－CuO/TiO_2

b.—CuO/Al_2O_3；－－－Pd－CuO/Al_2O_3

c.—CuO；－－－Pd－CuO

Pd：质量分数 0.5%　CuO：质量分数 5%在 a、b 中

为 $Cu^0 \rightarrow Cu^+$ 的氧化峰，第三个峰为 $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ 的氧化峰，从第二峰和第三峰分离情况可以得出 $Cu^0 \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ 的两步过程是很明显的，只有当几乎全部 Cu 氧化成 Cu^+ 后才开始生成 Cu^{2+}。在 Al_2O_3 载体上没有观察到 300℃ 附近的高温峰，XRD 也检测不到 Cu_2O 的明显存在，而且总的峰面积只有 TiO_2 载体的 1/3，这表明经 250℃ H_2 预还原 0.5h 后 CuO/Al_2O_3 中只有部分 CuO 被还原。

CuO/TiO_2 和 CuO/Al_2O_3 样品分别经 200℃、300℃ 和 500℃ H_2 还原后的 TPO，发现在 TiO_2 载体上各氧化峰温未发生明显变化。但是 CuO/Al_2O_3 样品，经 500℃ 还原后再氧化峰面积明显增加，表明 Al_2O_3 上的 CuO 需要较高的还原温度，但 CuO/Al_2O_3 在 TPO 过程中的耗氧量仍未达到计算值（见表 5.13），说明 Al_2O_3 载体上 Cu^0 和 Cu^{2+} 之间相互转化较为困难。

图 5.47 为担载少量金属 Pd 的 CuO/TiO_2、CuO/Al_2O_3 样品和 CuO 经 250℃ H_2 还原后的 TPO 图谱，并和无 Pd 的对应样品相比较。从图 5.47a 看出，TiO_2 载体上担载少量金属 Pd 后 Cu 的氧化温区基本不变，但峰形变化较为明显，峰的重叠部分加大，第三氧化峰降低约 30℃。图 5.47b Al_2O_3 载体上担载 Pd 后 Cu 的氧化峰面积向外增大近三分之一。$Pd-CuO/TiO_2$ 和 CuO/TiO_2 相比，前者因催化剂各组分间相互作用，使 $Cu^0 \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ 过程中分步氧化的阶段性变得较为模糊。现将以上各种样品不同条件还原后的 TPO 过程中耗氧量列于表 5.13。

表 5.13　各样品在 TPO 过程中耗氧量

编号	载体	组成	H_2 还原温度/℃	O_2 耗氧量/(ml/0.1g)	实验值与计算值之差/(ml/0.1g)
1	TiO_2	CuO 5%	200	0.89	+0.01
2	TiO_2	CuO 5%	300	0.93	+0.05
3	TiO_2	CuO 5%	500	0.94	+0.06
4	TiO_2	CuO 2%	200	0.34	−0.01
5	TiO_2	CuO 2%	500	0.36	+0.01
6	TiO_2	Pd 0.5%	250	0.92	+0.04
7	TiO_2	CuO 5%	500	0.90	+0.02
8	Al_2O_3	CuO 5%	200	0.24	−0.64
9	Al_2O_3	CuO 5%	300	0.29	−0.59
10	Al_2O_3	CuO 5%	500	0.43	−0.45
11	Al_2O_3	CuO 2%	200	0.17	−0.18
12	Al_2O_3	CuO 2%	500	0.24	−0.11
13	Al_2O_3	Pd 0.5%	250	0.46	−0.42
14	Al_2O_3	CuO 5%	500	0.62	−0.26
15		CuO 100%	250	6.65	−8.36
16		CuO 100%	500	10.26	−4.62
17		Pd 0.5%	250	6.65	−8.36
18		CuO 99.5%	500	14.08	−0.01

由表 5.13 可以看出：①在 TiO_2 载体上，TPO 过程中耗氧量与计算值较为一致，说明主要是 CuO 发生还原后再氧化，而 TiO_2 体相基本不变，且 Cu^{2+} 和 Cu^0 之间相互转换比较完全；②Al_2O_3 载体上耗氧量总是小于计算值，说明反应不完全，H_2 还原温度提高，则偏差减小，少量金属 Pd 的引入有利于 Cu^{2+} 和 Cu^0 之间相互转换；③纯 CuO 经 500℃ H_2 还原后，TPO 至 700℃仍未完全氧化，只有当 Pd 引入后才在高温下完成氧化过程。

5.4.2 钴/氧化铝催化剂表面积炭研究[33]

13%（质量分数，下同）Co/Al_2O_3 和 8% Co/Al_2O_3 催化剂经 400℃ H_2 还原 2h 后，通过 $CH_4/CO_2 = 0.93$ 的混合气在 700℃反应 1h 积炭后进行 TPO 研究。结果，见图 5.48、图 5.49。从图可见，13% Co/Al_2O_3 催化剂在 130℃、270℃和 536℃附近分别出现三个 CO_2 峰；148℃、218℃和 275℃附近处出现三个 H_2O 峰；在 266℃和 540℃附近出现两个 O_2 的消耗峰。而 8% Co/Al_2O_3 催化剂的 CO_2、H_2O 和 O_2 峰相对简单，高温峰消失。作者结合 CH_4/CO_2 的 TPD 实验，认为低温（<150℃）出现的 CO_2 峰是催化剂表面吸附 CO_2 引起的，较高的温度出现的 CO_2 则是由催化剂表面积炭引起的。因此，在相应的温度上出现耗氧峰。而H_2O峰来源于两个方面：一方面由于反应过程中发生水煤气逆变换反应，生成的 H_2O 吸附在催化剂上，升温时脱附（该 H_2O 峰不与 CO_2 脱附峰伴生，和 O_2 的消耗峰伴生）；另一方面反应过程中的催化剂表面结焦形成 C_xH_y（$x > y$），从而 TPO 过程中 CO_2 和 H_2O 脱附峰及耗 O_2 峰同时出现。

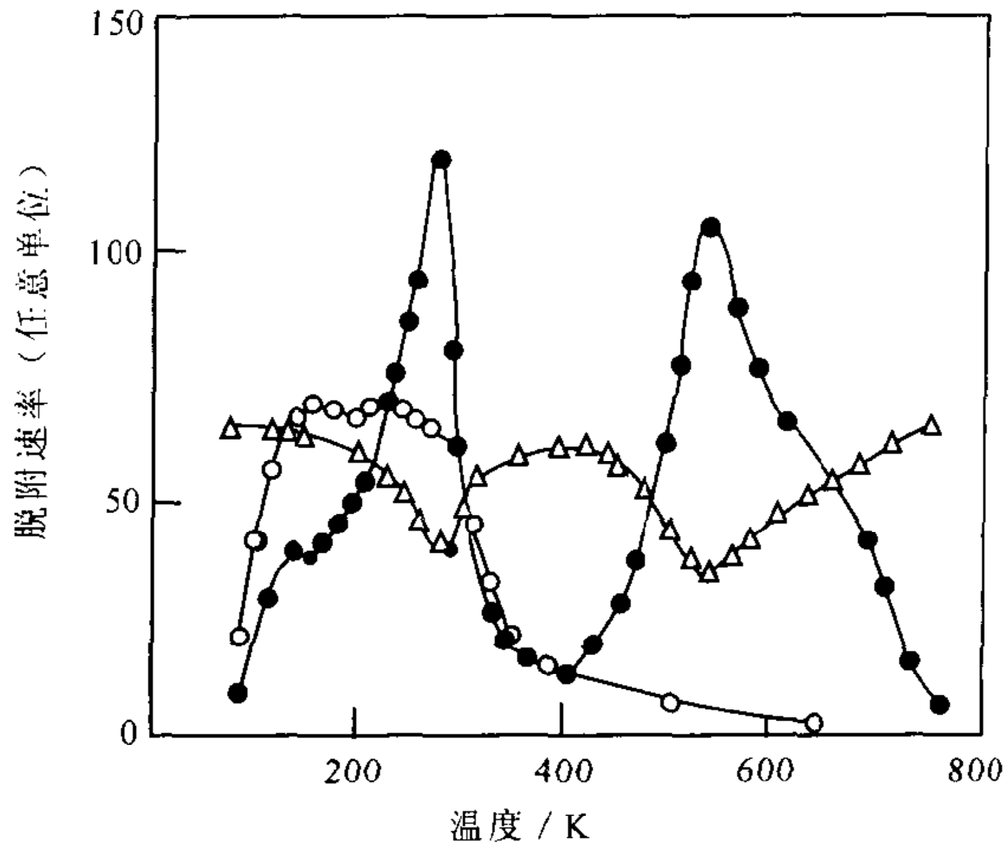


图 5.48 13%（质量分数）Co/Al_2O_3 催化剂的烧炭的 TPO 图谱

○H_2O ●CO_2 ΔO_2

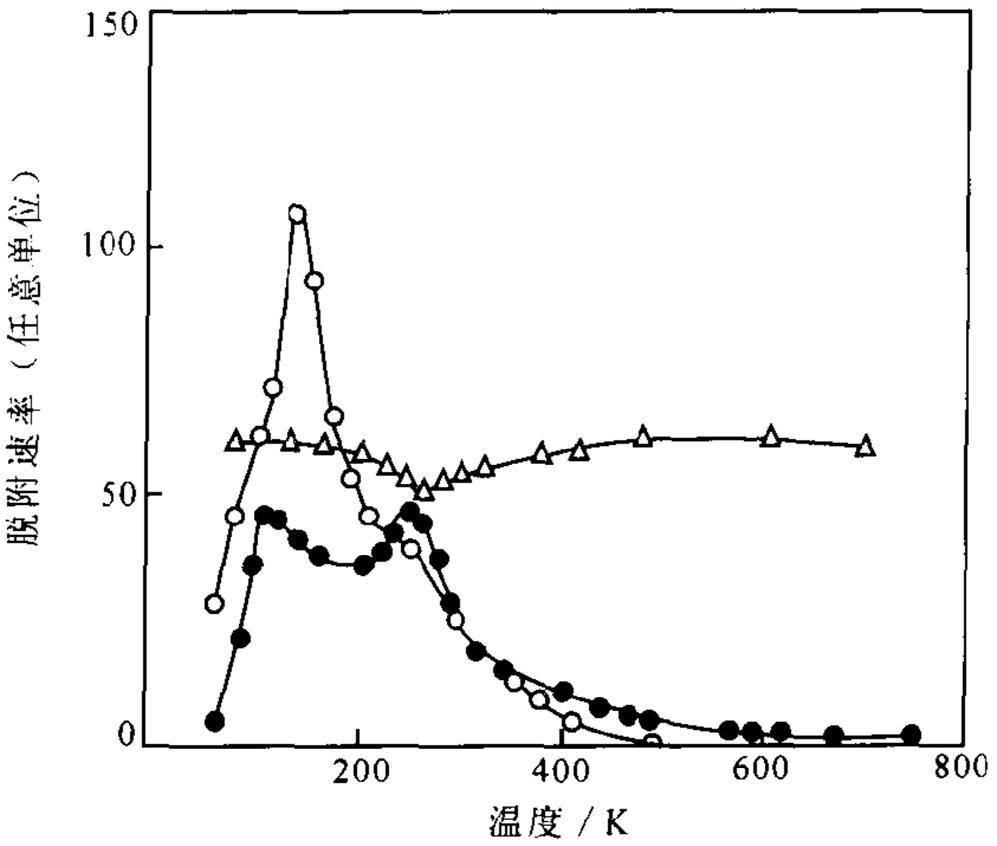


图 5.49 8%（质量分数）Co/Al_2O_3 催化剂的烧炭的 TPO 图谱

○H_2O ●CO_2 ΔO_2

从 Co/Al_2O_3 的烧炭过程的分析得到，13% Co/Al_2O_3 上有两种积炭(结焦）中心，而 8% Co/Al_2O_3 上只有一种积炭（结焦）中心，这些中心

与催化剂表面存在的 Co 与 Al_2O_3 不同的作用程度有关。

程序升温技术，本质上是一种热谱或称温度谱，它的研究对象是特定的探针或反应物分子与催化表面特定部位的相互作用。这样程序升温分析技术所反映的正是催化研究特别感兴趣的催化剂表面特定部位，以及它们间相互作用的性质。表面反应机理是催化研究的一个重要方面。由于程序升温技术能获得吸附态分子之间的相互作用及其化学变化，成为表面反应机理研究的一种重要手段。特别是近年来质谱数据处理功能的强化和稳定同位素化合物使用，使程序升温分析技术更是功效倍增。许多催化剂特别是氧化催化剂的催化性能往往取决于活性组分的氧化－还原性质，而程序升温还原和程序升温氧化技术是目前研究催化剂氧化－还原性能最为有效和方便的手段。因此，程序升温分析技术在催化的基础研究和应用研究中得到了十分广泛的应用。

强调程序升温分析技术的意义和重要性决不是贬低其他表征技术。相反，催化研究者正在努力把更多的表征技术和程序升温分析技术结合起来。这样，催化现象中最模糊或最难以捉摸的环节，才有可能在我们面前科学和明快地展现出来。

参 考 文 献

1 Smith A W，Aranoff S. J Phys Chem，1958，16：684～692

2 Ehrlich G. J Appl Phys，1961，32：4～9

3 Redhead P A. Vacuum，1962，12：203～211

4 Cvetanovic R J，Amenomiya Y. Adv Catal，1967，17：103～144

5 Cvetanovic R J，Amenomiya Y. Catal Rev，1972，6：21～56

6 Amenomiya Y，Cvetanovic R J. J Phys Chem，1963，67：144～153

7 Amenomiya Y，Cvetanovic R J. J Phys Chem，1963. 67：2 046～2 045

8 Amenomiya Y，Cvetanovic R J. J Phys Chem，1963，67：2 705～2 084

9 刘君佐. 石油化工，1980，9：13～20

10 徐柏庆，徐奕德，黄家生等. 原位技术在催化研究中的应用学术讨论会论文集. 大连：1992，368～370

11 王吉祥，谢筱帆. 催化学报，1980，9：299～307

12 Lord F M，Kittejberger J S. Surf Sci，1974，43：173～181

13 杨上闰. 催化学报，1983，4：57～66

14 Харламов В В，ИпР. ЖФХ，1976，54：365～376

15 杨上闰. 催化学报，1983，4：57～66

16 Xu W Q，Suib S L，O'Young C L. J Catal，1993，144：285～297

17 Chin A A，Bell A T. J Phys. Chem，1983，87：3 700～3 706

18 Luo M F，Zhong Y J，Zhu B，et al. Appl Surf Sci，1997，115：185～193

19 Tejuca L G，Bell A T，Fierro J G，et al. J Chem Soc Faraday Trans Ⅰ，1987，83：3 149～3 162

20 Chen B，Falconer J L. J Catal，1993，144：214～227
21 陈耀强，辛勤. 原位技术在催化研究中的应用学术讨论会论文集. 大连：1992. 92～94
22 王晓鸣. 石油化工，1984，13：132～138
23 Minoru Uchida et al. J Catal，1979，60：204～215
24 Zagli A E，et al. J Catal，1979，56：453～465
25 Hurst N W，Gentry S J，Jones A，et al. Catal Rev Sci Eng，1982，24：233～275
26 卢冠忠，汪仁. 化学通报，1993，(10)：35～41
27 罗孟飞. CeO_2 和 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 负载 CuO、PdO 催化剂的结构及催化性能研究：[学位论文]. 杭州：浙江大学催化研究所，1999
28 罗孟飞，边平凤，郑小明. 应用化学，1998，15 (4)：114～150
29 钟依均，边平凤，罗孟飞等. 第九届全国催化学术会议论文集. 北京：1998. 100～102
30 Trovarelli A，Zamar F，Llorca J，et al. J Catal，1997，169：490～512
31 钟依均，陈平，周碧等. 应用化学，1997，14 (1)：75～80
32 魏昭彬，陈怡萱，李文钊. 物理化学学报，1988，4：8
33 费金华，吴念慈，周烈华等. 催化研究进展. 厦门：厦门大学出版社，1996. 648

第6章

吸附和表面反应动力学

6.1 概　　述

非均相催化反应动力学研究的两个主要目标，是建立反应速率与操作条件参数间的定量关系，并提出正确的反应机理以阐明和预测因反应条件改变时速率的变化。动力学研究结果是催化反应器设计的基本依据，也为探索催化反应本质提供重要线索，为改进和开发高效催化剂提供有用的信息。因此，动力学研究在催化研究中始终占有极重要的地位，直至目前仍然是一个极为活跃的催化研究领域。

非均相催化反应动力学研究中最常用的是稳定态流动法。关联数据最常用的动力学方程有两类：指数型的方程和 Langmuir－Hinshelwood－Hougen－Watson（LHHW）型的方程。前者多是经验性的，主要用于工程设计；后者是在假设催化反应机理为吸附－表面反应－脱附的基础上建立的。由于 LHHW 模型不仅能够很好地关联动力学数据，而且为反应机理能提供某些定量信息，因此应用极其广泛[1]。这说明催化反应的吸附－表面反应－脱附的机理是为大家普遍接受的。随着计算机科学技术和计算数学的发展，使研究动力学的稳定态流动法和 LHHW 模型的应用范围更趋广大，因为可以从反应数据计算获得吸脱附和表面反应速率的定量数据[2]。但是在稳定态流动法中，各个速率步骤的速率是相同的，获得的是总包结果。从这个总包结果来建立动力学模型，然后获得模型中的参数有相当大的任意性。在众多模型中鉴别出真实的模型是困难的[2]。因为，可能有多个 LHHW 模型与实验获得的速率数据的拟合程度一样好。进行模型鉴别和参数计算需要作如下的假设：在基元步骤的速率中有一个是速率控制步骤，但已有实验数据证明关于速率控制步骤的假设可能是不可靠的[3~4]。在稳定态流动法中不可能完全排除传递过程对速率的影响，目前在同时考虑传递过程影响的情况下来获得吸附和表面反应速率是稳态流动法无法办到的事情。

与稳定态流动法相反，在动态方法中由于催化剂表面上吸附物种的浓度随时间而变化，因而各速率过程的速率在动态过程中是不一样的。所以，动态分析方法的结果有可能提供稳定态流动法所不能提供的有关各机理步骤的速率的信息。特别是吸附和表面反应步骤的速率信息，因为吸脱附是非均相催化反应赖以进行的关键步骤之一，又可以是独立进行的过程。只有通过吸附才能彻底了解非均相催化反应动力学。有鉴于此，自 20 世纪 60 年代以来，众多的科学家致力于动态技术的研究和开发。同时平行发展的有

两类不同的动态技术[2~8]：一类是在考虑传递过程影响的前提下应用两步反应机理——吸附和表面反应，来获得吸附和表面反应速率分离值的动态方法，这类方法往往以矩量分析法来处理动态实验数据[3~4,8]。另一类方法则是不考虑传递过程影响，主要研究催化反应表面反应机理的动态方法。这类方法往往使用数值积分和优化方法，从应答曲线来计算各表面基元步骤的速率参数。这类方法习惯上已称为过渡应答（Transient Response）方法。

这两类动态方法各有特色，互为补充。过渡应答方法可以提供较多的发生于催化剂表面上各反应机理步骤的速率信息。但由于该方法的某些弱点，它至今还不能用于研究催化剂制备变量对反应机理中各步骤速率的影响。过渡应答方法自 20 世纪 60 年代提出以来，基本原理、实验技术和数据处理方法等改变不大，但在研究体系上愈来愈广泛。值得一提的是采用质谱作为检测手段和使用计算机控制，使方法更成熟了[9~10]。前述的第一类方法我们称它为动态应答技术。该技术在 20 世纪 80 年代前主要用于测定传递系数和吸附系数，而且已成为许多乐于采用的研究多相催化的有力的新工具[11~15]。自 20 世纪 70 年代以来，动态应答技术被用来研究多相催化反应，进展很快，应用范围已扩大到研究催化剂制备变量对吸附和表面反应速率的影响。动态应答技术使用的催化反应器一般是微催化反应器。

Kokes 等[1]首先使用微催化反应器研究气相催化反应。Hall 和 Emmett 进一步完善了微催化反应器[2]，并指出直接应用气相色谱技术来研究多相催化反应的可能性，列举了这样做具有快速、简单、方便和灵活等特点。而后，Keulemans 和 Voge[3]，Ettre 和 Brenner[4]以及 Hartwing[5]描述了类似的微催化反应器。许多作者，如 Borer 等[6]，Dhont 等[7~8]，Fortina[9]和 Rummens[10]，为更好控制流动而特别设计了微催化反应器系统。Nicolesau 等[11]设计了用于研究催化剂电导率的微催化反应器系统；Littlewood评述了微催化反应器与色谱仪的联用[12]；Girard 和 Harkness 描述了使用脉冲技术的微催化反应器[13]。随着微催化反应器技术的迅速发展，不少自动化反应器系统和多用反应器系统相继出现。Hall 等[14]设计了半自动化微催化反应器，有可能对催化剂性能进行简单的微观评价；Harrison 等[15]完成了全自动化的精密微反应器系统，有利于获得反应动力学数据，研究催化剂性能，评价催化剂活性和比较催化剂的好坏。Yushchenko-Shaperinskaya 等[16]描述了可同时用连续流动和脉冲法研究催化反应的微反应器系统。而 Celler[17]描述了可以用静态脉冲、流动脉冲、连续流动和循环流动法评价催化剂效率的微反应器系统；目前，自动化的带数据处理的微反应器系统已作为商品大量销售。微催化反应器技术已在石油化学工业得到了极其广泛的应用。

微催化反应技术通常可以以两种不同的方式操作：①气栓（或脉冲）技术，②尾气技术。这两种操作方式的框图如图 6.1 所示[18]。

在脉冲技术中，少量反应物被载气带入并通过反应器（内装有少量小颗粒状催化剂），反应产物被载气直接带入色谱柱中分析。有时在反应粒和色谱柱之间置一冷阱收集反应产物或者使反应产物吸附于一多孔物料上，一定时间后快速加热冷阱使产物流入色谱柱。这种方式对慢反应特别有用。在脉冲或气栓技术中，只有一个脉冲的反应物通过反应器，因此反应物与催化剂和反应产物间不一定能达到平衡。这在许多情况下是有

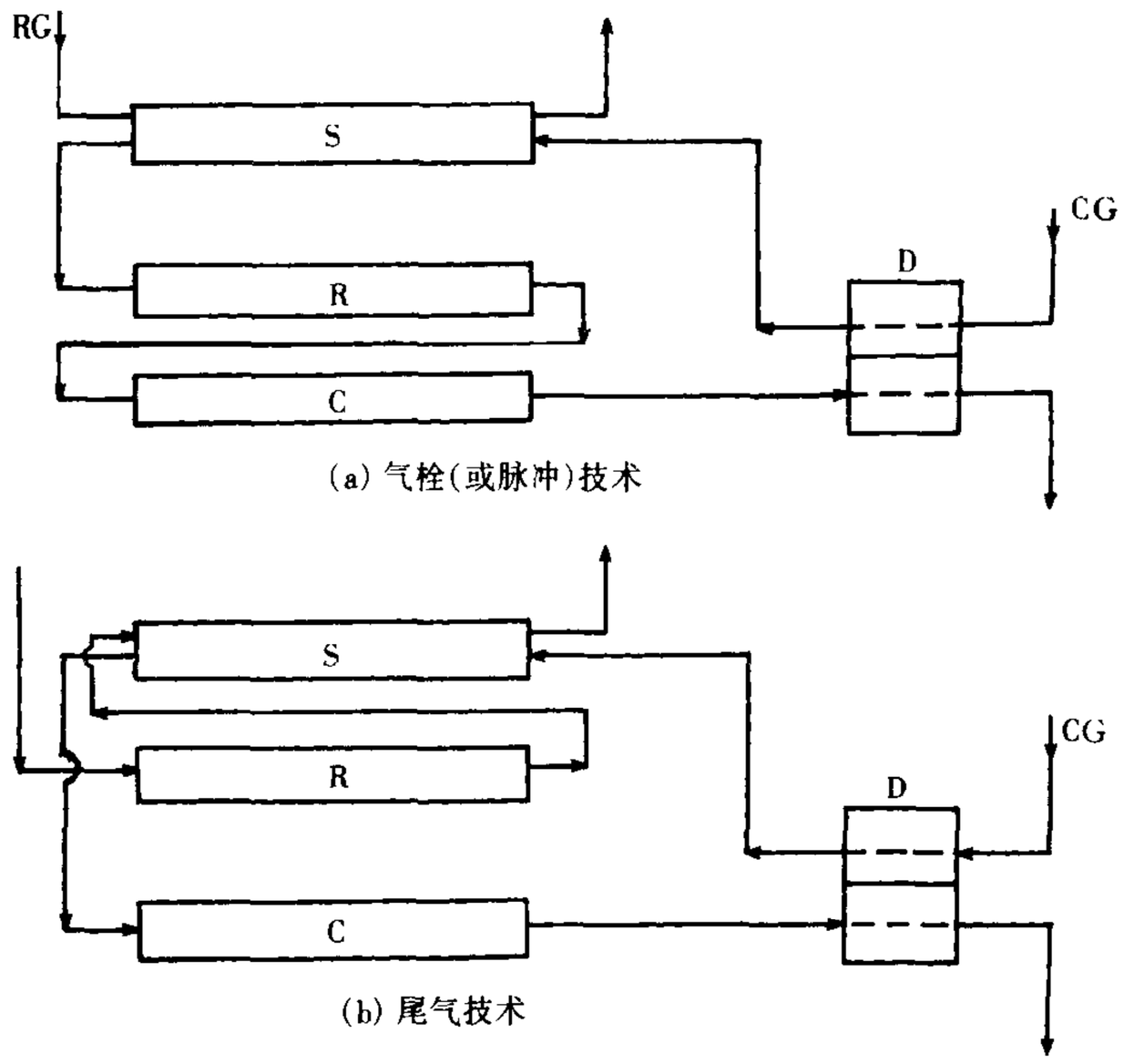


图 6.1　气栓和尾气技术框图

RG. 反应物　S. 取样器　C. 色谱柱　CG. 载气　K. 微反应器　D. 监定器

用的。但在另一些情况下，需要使用流动型反应器。

在尾气技术中，反应物是连续流过反应器的，反应产物也连续流出。如果定时取这一尾气送入色谱柱中分析，则就是所谓尾气技术。催化反应器与气相色谱仪联用已广泛地用于催化剂性能和催化反应动力学以及机理的研究。

脉冲微催化反应技术一个明显的优点是，在很短的时间内能获得大量的动力学和催化剂性能的数据。另一好处是，使人们能更深入地研究初速率、中毒效应、催化剂失活和其他有关现象。催化反应器在同位素示踪剂研究中也有优越之处，因为它只需要少量的反应物。

微催化反应器和气相色谱技术联用，研究催化反应主要有两方面的用途：①筛选和评价催化剂，与稳态反应器比较可以节省大量时间和物料；②研究催化反应动力学和机理。例如：Norton[19]进行了 100 多个试验来测定 5A 和 10X 分子筛的烯烃聚合、解聚和异构在不同温度时的催化活性；Stein 等[20]研究在不同条件下不同催化剂使甲烷和汽车废气氧化的能力；Norton 和 Moss[21]评价各种金属氧化物的选择脱烷基的活性；Mourgues 等[22~23]研究不同硅铝催化剂对异辛烷和异丙苯的裂化活性；Hartwing[5]，研究不同 Pd 含量的催化剂在不同温度下的石蜡烃类的异构和加氢裂解活性；而 Owens 和 Amberg[24]研究了比较复杂的反应，即在负载型铝－铜催化剂和铬催化剂上噻吩的加氢脱硫活性；Barbull 等[25]使用釜式反应器、脉冲和连续进料的流动态反应器同时对重整催化剂环已烷脱氢和正戊烷异构活性进行了测定；Topchieva 等[26]应用脉冲技术来研究催化剂的活性；Romanovskii[27]应用脉冲技术研究了催化剂的中毒；Yanovskii 和 Gaziev

详细地研究了在氧化铬催化剂上丁烷脱氢反应的活性、选择性和最佳反应温度[28]；Bonder 等[29]应用色谱方法研究了合成甲醇催化剂；Antipina[30]也应用脉冲技术研究了某些催化剂的活性。这方面的应用，还可以列举很多。对于尾气技术，色谱技术的应用也仅限于分析，只不过把连续过程微型化。因此，我们的重点是放在脉冲技术方面，特别是应用脉冲技术来研究催化反应动力学和机理方面，也就是动力学参数的测定方面。

应用色谱技术评价催化剂是与动力学参数的测定密切相关的。Hattori 等在理论研究的基础上提出[31~32]，在应用脉冲技术筛选、评价催化剂时，应注意到它的结果与连续流动法结果间的差别。他们得到的结论是只有对线性反应体系，脉冲技术与连续流动法结果才是一致的。

在应用色谱技术研究催化反应动力学和机理方面，Bassett 和 Habgood[33]首先获得了环丙烷异构反应的动力学参数，Sica 等[34]获得了非线性苯加氢反应的动力学参数，Scott 等用它研究了加氢裂化反应动力学[35]；英国化学会在 1980 年对色谱技术在催化反应研究中的应用召开了专门的学术讨论会[36]；我国在 1989 年和 1994 年两次召开了全国性的动态分析学术会议，可见应用之广泛。

在较详细地介绍这些动态技术以前，先简单介绍这些动态方法的基础之一的两步机理。

发生于固体表面上的非均相催化反应，其真实的反应机理是非常复杂的。利用其推导动力学方程也是极其复杂的，无法应用。为了简化非均相催化动力学处理方法，并能在动态测量中分离吸附和测量表面反应速率，Boudart 等[37]提出了两步机理的概念。所谓两步机理就是反应物的吸附和表面反应。他们详细证明：①只要在催化剂表面存在最丰反应中间物（most abundant reaction intermediate，mari），②有一个速率控制步骤（rate determining step，rds），对大多数单一路径非均相催化反应，其动力学方程能够容易地从两步机理导出。如果 rds 消耗 mari，后者的浓度能从可利用的平衡关系获得；如果两步骤实际上是不可逆的，可用准稳态近似的关系获得所需要的解。在如下三种情况下，可把反应机理处理成两步机理：①如果机理步骤中，rds 产生或消耗 mari，该机理可简化为两步：吸附平衡和速率控制步骤，其余步骤无动力学意义；②如果所有步骤实际上是不可逆的，且在催化剂表面存在最丰反应中间物，机理也可简化成两步：吸附和 mari 的反应（或脱附）步骤，其余步骤无动力学意义；③如果产生 mari 的步骤也是 rds 步骤，则在其前或其后的所有步骤都可以放在一起形成一总的平衡步骤。陈诵英等通过速率方程的比较和速率参数物理意义的阐述证明[38]，动态方法能够测量任何一个多相催化反应的吸附和表面反应速率系统。如果该催化反应的动力学方程能够用两步机理导出，则测定的参数有明确的物理意义。由于动态分析技术具有简单、快速和方便的特点，它可用于研究催化剂制备参数对这些动力学参数的影响以优化催化剂制备技术和催化过程。下面介绍近 20 年中发展起来的用于测量动力学参数的若干动态技术。

6.2 色谱条件下的一级反应动力学

在假定所有传递过程都可以忽略和反应物在催化剂上的吸附瞬时达到平衡条件下，Bassett 和 Habgood[33]首先获得了色谱条件下的一级不可逆反应动力学方程，并研究了若干催化反应的动力学。

6.2.1 理论推导

考虑某一时刻在色谱柱中的一小部分，该部分里含有 δ_Wg 催化剂，反应物脉冲连续流过柱子的这一部分，该部分中所含的反应物由两部分组成：一部分在气相中为 $V_g\delta_W$，另一部分吸附于催化剂中。V_g 是含 1g 催化剂的反应器中的气相体积。如果反应物的分压为 p_A，吸附平衡常数为 K（mol/Pa·g），假定吸附是线性的，则总的反应物摩尔数

$$n = p_A V_g \delta_W / RT + K p_A \delta_W \tag{6.2.1}$$

吸附平衡常数 K 与 1g 催化剂的色谱保留体积有关，如果保留体积 V_R 是在柱温下测量的并已对死体积作过校正，则有

$$K = V_R / RT \tag{6.2.2}$$

于是方程（6.2.2）变为

$$n = p_A (V_g + V_R) \delta_W / RT \tag{6.2.3}$$

假定表面反应是速度控制步骤，k（s^{-1}）是一级表面反应速率常数，则所考虑的催化剂部分吸附反应物的瞬时反应速率为

$$-\frac{dn}{dt} = kKp_A\delta_W = \frac{kKnRT}{V_g + V_R} \tag{6.2.4}$$

由于分数转化率与反应物的分压无关，所以可以将上式积分，并考虑初始条件 $t=0$ 时反应物浓度为 n_0，可得

$$-\ln\frac{n}{n_0} = \ln\frac{1}{1-x} = \frac{kKRT}{V_g + V_R}t \tag{6.2.5}$$

$$x = \frac{n_0 - n}{n_0} \tag{6.2.6}$$

式中，t 是反应物在该催化剂部分的停留时间，也就是脉冲的停留时间。如果在反应器内载气的流速是 F（ml/s），则反应物脉冲在催化剂柱子中的停留时间为（$V_g + V_R$）W/F，W 是催化剂的总重量。于是方程（6.2.5）变为

$$\ln\frac{1}{1-x} = \frac{RTW}{F}kK \tag{6.2.7}$$

式中，F 是反应温度 T 及平均柱子压力下的载气流速，如果校正到室温 t_0 下的流速 F_0，则有

$$F_0 = \frac{273 + t_0}{T}F \tag{6.2.8}$$

如果柱子压降比较大，则保留体积应使用 James 和 Martin 压力校正因子 f_2 校正：

$$f_2 = \frac{3p^2 - 1}{2p^3 - 1} \tag{6.2.9}$$

式中，p 是反应柱进口压力 p_i 与出口压力 p_a 之比 p_i / p_a。

把方程（6.2.8）和（6.2.9）代入方程（6.2.7）并重排可得

$$kK = \frac{F_0}{(273 + t_0)\ RWf_2} \ln \frac{1}{1 - x} \tag{6.2.10}$$

当柱子压降不大时，上式可写成

$$kK = \frac{F_0}{(273 + t_0)\ RW} \ln \frac{1}{1 - x} \tag{6.2.11}$$

这就是 Bassett 和 Hanged 的一级反应脉冲色谱的动力学方程式。

以 $\ln kK$ 对 $1/T$ 作图，从直线斜率可得表观活化能 E_a，如果以 $\ln V_R$ 对 $1/T$ 作图，从其斜率可得吸附热 ΔH。表面反应的真活化能 E_t 可用下式计算

$$E_t = E_a + \Delta H \tag{6.2.12}$$

6.2.2 Bassett 方程的应用

Bassett 和 Habgood 研究了环丙烷的异构动力学，用 $\ln (1 - x)^{-1} \sim 1/F_0$ 作图是否具有线性来检验假定一级反应的可靠性，并由此图的斜率获 kK 的值，这类作图如图 6.2 所示。再以 $\ln (1 - x)^{-1} \sim 1/T$ 作图，从其斜率获得表观活化能，对环丙烷在 13X 钠型分子筛上的异构反应，他们获得的表观活化能为 91.2kJ/mol，这类作图如图 6.3

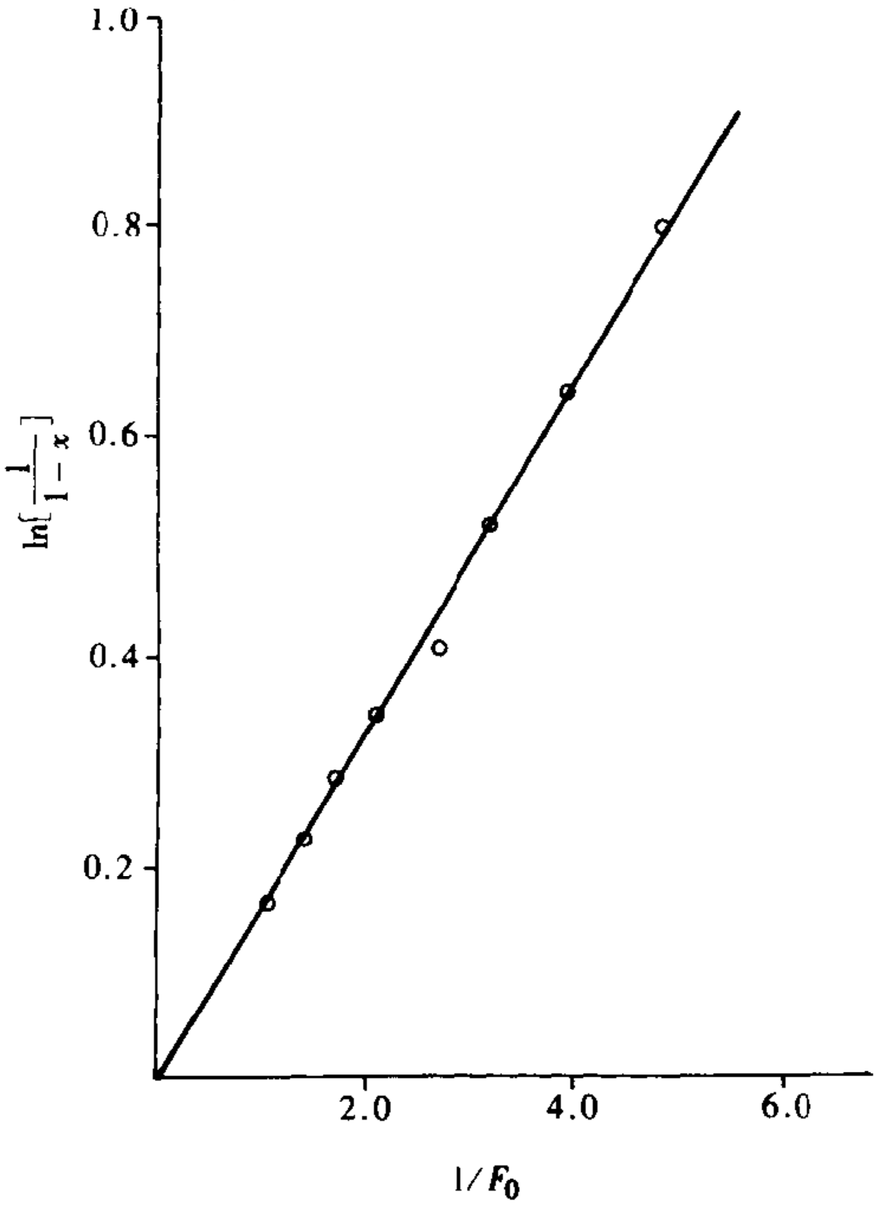


图 6.2　在 Na 沸石上环丙烷异构反应的一级动力学试验

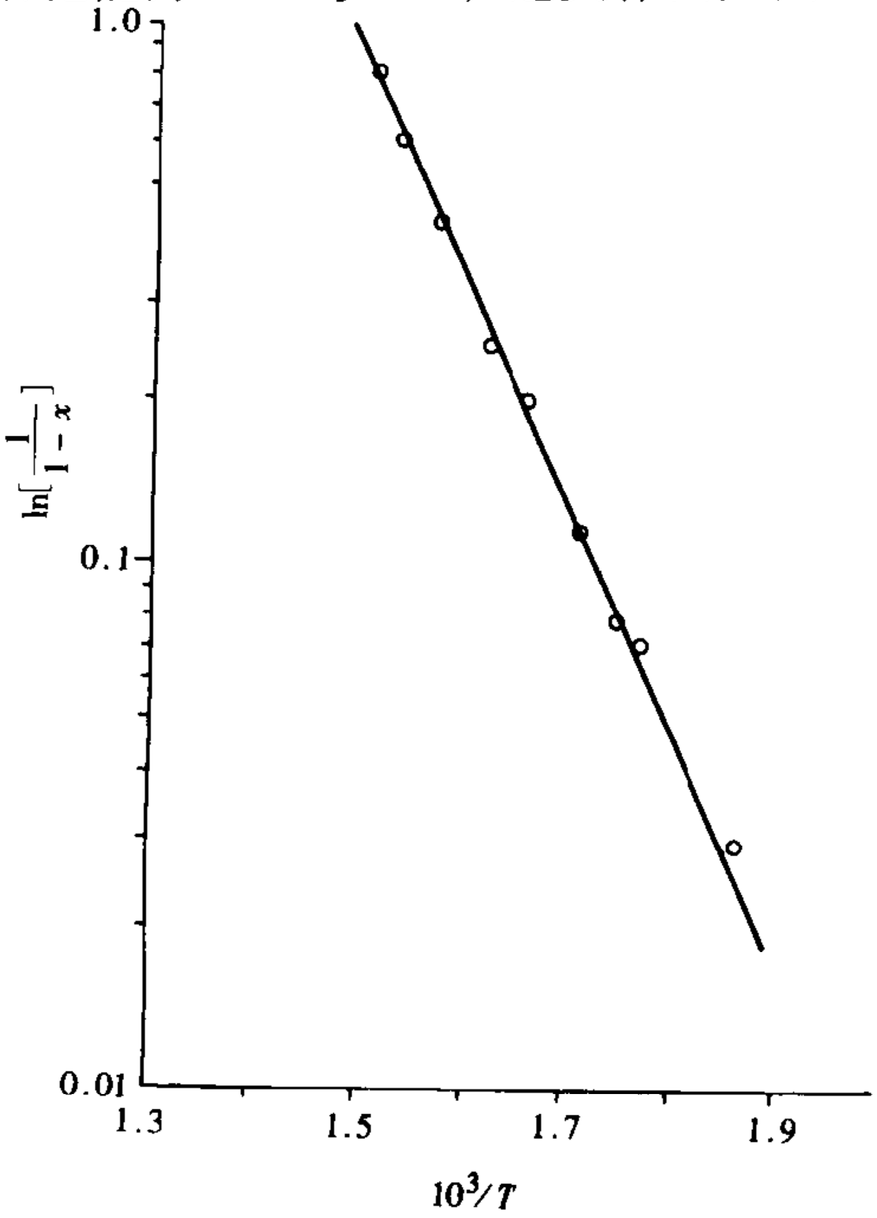


图 6.3　$\ln (1 - x)^{-1} \sim 1/T$ 作图
（环丙烷异构总活化能 = 91.2kJ/mol）

所示。他们的结果可用下面的式子表示：

$$K = 1.7 \times 10^{-3} \exp\ (11\ 000/RT),\ k = 1.3 \times 10^{10} \exp\ (-30\ 000/RT)$$

Bassett 方程已被广泛地用于研究一级反应动力学，因为脉冲色谱法简单、快速、方便、灵活，例如环丙烷加氢[39]、环已烷脱氢[40~42]、噻吩氢解[43~44]、异丙苯裂解[45]、烷烃裂解[46]和甲醇脱氢[45]等。

用脉冲色谱法研究催化反应动力学的装置比较简单，基本上是一台气相色谱仪，只要把色谱柱换成催化剂柱子就可以了。最好由六通阀用定量管进样，对峰面积作定量校正后即可进行动力学试验。脉冲催化色谱装置的框图，如图 6.4 所示。

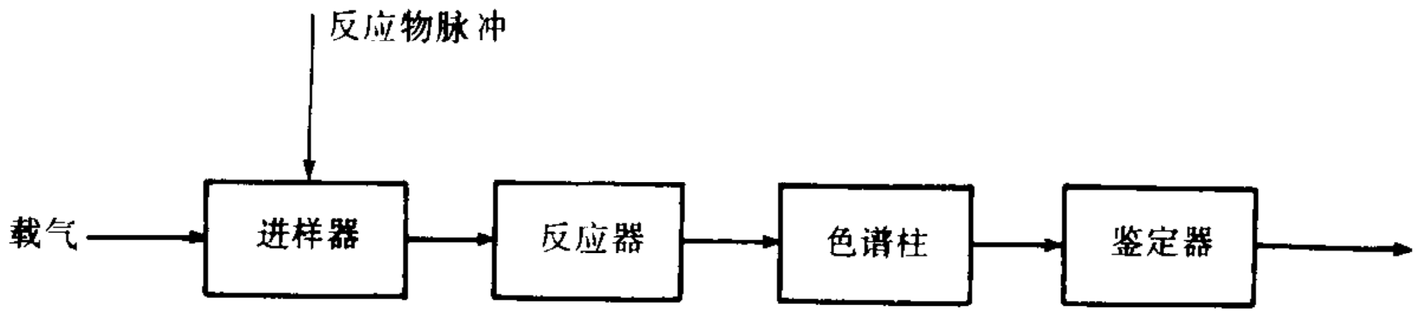


图 6.4　脉冲催化色谱框图

6.2.3　Bassett 方法与中毒法结合研究金属催化剂的活性位的性质[42]

为了正确阐明催化剂的基本特征及金属催化剂的动力学特性，首先应该获得活性部位强度的定量数据。只有知道活性部位数目和每个活性部位是由多少个金属原子组成之后，才能更好地了解催化反应的机理。根据杨锡尧和庞礼的意见[42]，每个活性部位的原子数目被称为活性部位的原子组合数（number of multiplet atoms），而金属催化剂活性部位的强度可以用活性频率（active frequency）或单位时间单位活性部位转化的反应物分子数目来表示。

用催化中毒法可以测定活性部位的数目，首先是由 Turkevich 等[48]提出的。杨锡尧等[42]使用二硫化碳中毒的方法结合 Bassett 方程，以环已烷脱氢作为模型反应测定了重整催化剂的活性部位数目和活性部位的原子组合数。他们认为，反应物分子和活性原子接触而实现转化的过程是服从统计规律的，也就是说，活性原子构成活性部位不是一成不变的，而是一个不断组合的过程。因此，反应物分子在催化剂上进行反应的反应速率常数是活性原子数目和原子组合数的函数，即

$$k = f\ (N_a,\ m) \tag{6.2.13}$$

式中，N_a 是活性原子的数目（原子数/克金属），m 是活性部位的原子组合数。

作者在最近的一篇著作中[49]指出，所谓原子的组合数实质上是完成一催化反应循环使反应物分子变为产物分子所需的活性原子数目。对原子组合数 $m = 1$

$$k = k^* N_s = k^* N_a \tag{6.2.14}$$

式中，k^* 是每个活性原子上的反应速率常数，N_s 是暴露于表面的金属原子数目（原子数/克金属）。

如果原子组合数 $m > 1$，也就是说，完成一个反应循环需要 2 个以上的表面活性原子，即 $N_a < N_s$，对此情形作者基于 Hougen 和 Wotson 以及 Bernack 的思想，给出如下推导：

$$m=2 \qquad k=k^{*}SN_s/2! \;=k^{*}N_a{}^{2}$$

$$m=3 \qquad k=k^{*}S^{2}N_s/3! \;=k^{*}N_a{}^{3}$$

$$m=n \qquad k=k^{*}S^{(m-1)}N_s/m! \;=k^{*}N_a{}^{m} \tag{6.2.15}$$

式中，S 是紧邻每个表面活性原子的活性原子数目。$N_a{}^{m}$ 中的 m 指每个表面活性中心包含的表面活性原子数目。

当催化剂中毒时，我们可以假定

$$S=S^{0}\ (1-\frac{N_p}{N_p^{0}}),\ N_s=N_s^{0}\left\{1-\frac{N_p}{N_p^{0}}\right\} \tag{6.2.16}$$

式中，N_p、$N_p{}^{0}$ 为部分中毒和完全中毒催化剂所需的毒物分子的数目。

代入式（6.2.15），有

$$k=k^{*}\frac{S^{0m-1}N_s^{0}}{m!}\left\{1-\frac{N_p}{N_p^{0}}\right\}^{m} \tag{6.2.17}$$

对上式两边取对数

$$\begin{aligned}\lg k &= m\lg\ (1-\frac{N_p}{N_p^{0}})\ + 常数\\ &= m\lg\ (N_p^{0}-N_p)\ + 常数\\ &= m\lg N_a + 常数\end{aligned} \tag{6.2.18}$$

如果以 $\lg k$ 对 $\lg N_a$ 作图，应得一直线，从直线的斜率可得出 m。从它可以计算每克金属的活性部位数目：

$$N_c=N_s/m \tag{6.2.19}$$

单位活性部位上的反应速率常数，定义为活性频率 AF 数，即单位时间、单位活性部位转化的分子数：

$$AF=k/N_c \tag{6.2.20}$$

具体实验方法是将催化剂粉碎筛分，选取 40～60 目的筛分的催化剂 50～250mg；氢气流速为 25ml/min，以 5℃/min 升温至 500℃，然后在 500℃恒温还原 2h，降温至实验温度 280～300℃。先测定环已烷在新鲜催化剂上的脱氢转化率，然后定量注入 1.0μl 的二硫化碳的环已烷溶液（二硫化碳的体积浓度为 1/200～1/1 000），再测定环已烷的转化率。注入 1.0μl 二硫化碳溶液，再注入环已烷测定其脱氢转化率。如此循环，直到环已烷的脱氢转化率趋近于零。

环已烷在重整催化剂上的表观反应速度常数 k 用 Bassett 方程（6.2.10）计算，不过用平均压力比 p_a/p 来代替 Martin 压力校正因子 f_2，p_a 为大气压，p 是系统的平均压力。然后计算不同 k 值时注入的二硫化碳的分子数目 N_{CS_2}，CS_2 中毒程度表示为每克铂金属上 CS_2 分子数目。在催化剂对环已烷脱氢活性为零时注入的二硫化碳分子数目的两倍等于总的活性原子数目 N_a，因为一个 CS_2 分子吸附于两个铂原子上[45]。

$$N_a=2N_{CS_2}=\frac{2c\sum V\times 10^{-3}\times\rho_{CS_2}\times N}{WM_{CS_2}} \tag{6.2.21}$$

式中，c 是 CS_2 浓度，V 是每次注射 CS_2 的微升数，ρ_{CS_2}是二硫化碳密度，M_{CS_2}是 CS_2

的相对分子质量，N 是阿伏加德罗常数（6.23×10^{23}），W 是催化剂中铂的重量。

把常数值代入

$$N_a=\frac{2c\sum V\times10^{19}}{W} \tag{6.2.22}$$

这样可以作出中毒曲线 $k\sim N_{CS_2}$ 和活性原子数分布曲线 $k\sim N_a$，这类曲线如图 6.5 和图 6.6 所示。如果在活性完全为零前催化剂快速中毒，则从中毒曲线在横坐标的截距可计算完全中毒时所需的二硫化碳的分子数目。然后按方程（6.2.17）作图，可得每一个活性部位的原子组合数 m。结果列入表 6.1 中。发现有两类活性部位 α 和 β，活性频率用方程（6.2.20）计算，结果也列入表 6.1 中。由表 6.1 可以看出，活性部位是由两个铂原子组成的，因此在重整催化剂上的脱氢是按双位脱氢机理进行的。

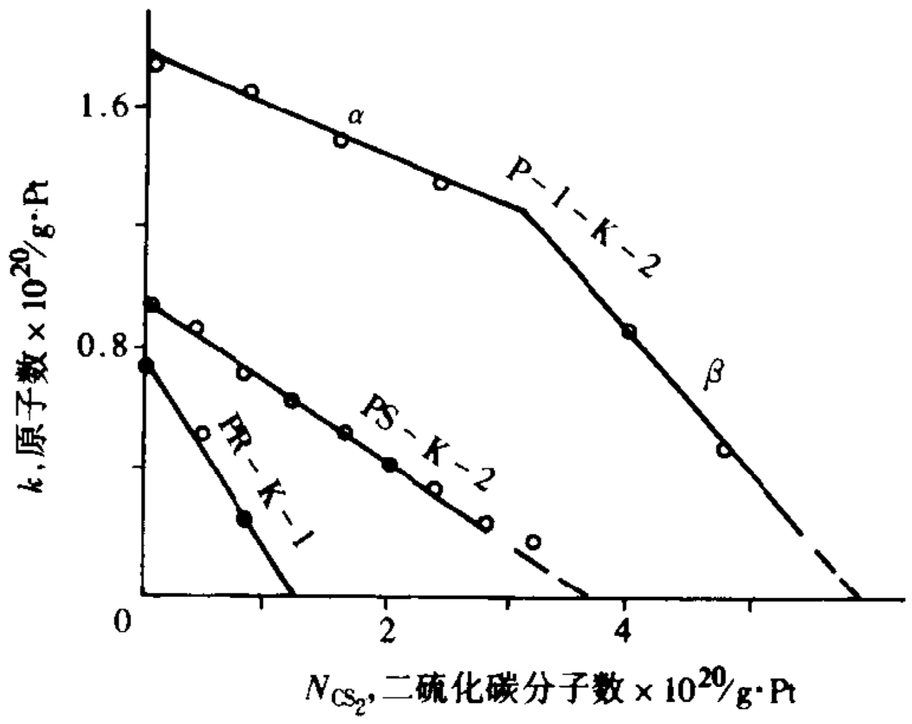


图 6.5　工业 $Pt-Al_2O_3$ 催化剂的中毒曲线

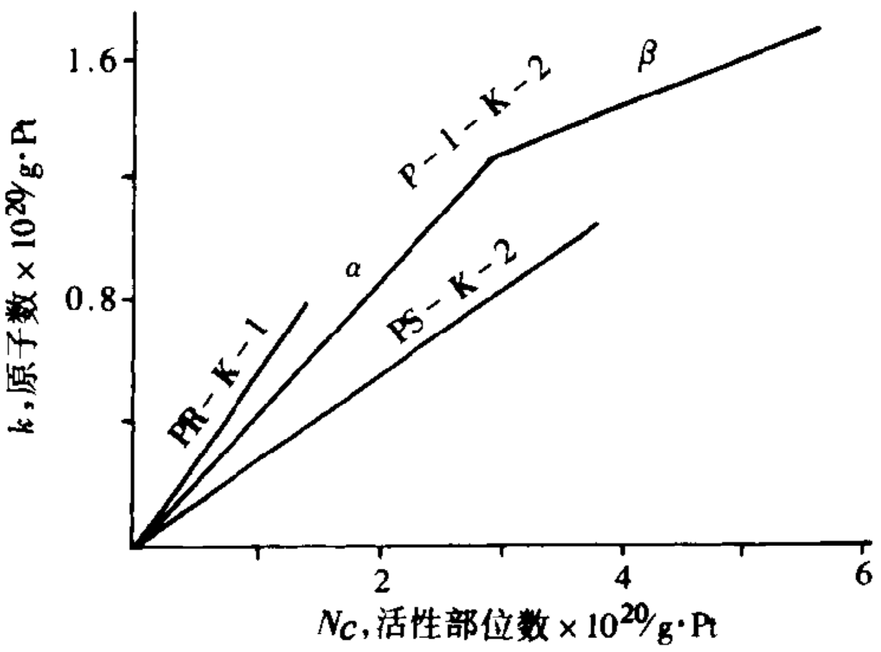


图 6.6　工业 $Pt-Al_2O_3$ 催化剂活性部位分布曲线

表 6.1　在工业 $Pt-Al_2O_3$ 催化剂上的活性部位

催化剂	$N_c/10^{20}$		AF		m	
	α	β	α	β	α	β
P－1－K2	3.10	2.90	16.0	43.2	1.98	1.98
PS－K2		3.75		28.3		1.94
PR－K－1		1.30		58.4		1.94

再举一个脉冲技术研究催化反应机理的例子。这就是乙烯在银催化剂上氧化成环氧乙烷的反应机理，这是 Mikami、Satoh 和 Kobayashi 的工作[49]。乙烯在银催化剂上氧化时，除生成环氧乙烷以外，还生成二氧化碳和水这样的深度氧化副产物。在什么情况下乙烯被深度氧化呢？Mikami 等首先用脉冲色谱法研究氧在银上的吸附状态和它们的反应特征。先将乙烯和空气在 200℃ 和 104gcat·h/g·molC_2H_4 一起通过催化剂床层［接触时间为 W/F，W 为催化剂的重量（g），F 为重量流速（g/s)]，使催化剂稳定后，停止通入乙烯和空气，切换成惰性的氦气。在气相中不再含氧后，以脉冲方式通入乙烯，产物中有环氧乙烷，也有 CO_2 和 H_2O。随着脉冲乙烯次数的增加，产物越来越少，最后至没有产物生成。如果再通入空气后，又脉冲入乙烯，又会生成环氧乙烷、CO_2 和水。这些脉冲实验说明，在反应温度下，氧是被吸附于银的表面的。但在脉冲乙烯不再生成产物后，进一步通乙烯，然后改用氦气，脉冲氧进入，发现并无氧化产物生成，说明乙烯并不是吸附于银催化剂的表面上。同样，在脉冲乙烯不再生成产物后改通环氧乙烷，然后切换成氦气，再脉冲氧进入，同样没有发现氧化产物，所以环氧乙烷并不是吸附于银催化剂表面。而 CO_2 是吸附于氧化型的银催化剂上，但不吸附于已脱除了氧的银催化剂上。

对吸附了氧的银催化剂，他们用氢还原。随还原程度的增加，脉冲乙烯的转化减少，但生成环氧乙烷的量的减少比生成 CO_2 和水的量的减少更快。这表明氧在银催化剂上的吸附有两种：一种较强，这种吸附较强的氧有利于使乙烯深度氧化生成 CO_2 和水；另一种氧吸附较弱，这种吸附氧有利于生成环氧乙烷。

这些结果说明了乙烯是和吸附于银催化剂表面上的氧进行反应生成环氧乙烷、CO_2 和水的。这两个反应是平行进行的，弱吸附氧是生成环氧乙烷的活性部位，而强吸附氧是生成 CO_2 和水的活性部位。环氧乙烷不是气相氧和吸附乙烯反应的结果，而 CO_2 和水也不可能是吸附环氧乙烷进一步氧化而生成的。

快速研究反应机理是脉冲色谱法的特点，而且该方法往往可以给出直观的结果，所以在催化研究中被广泛地应用。许多作者已对一级反应的脉冲技术作了理论分析[31,50~53]。有兴趣的读者可参阅所列文献。

6.3 色谱条件下的非一级反应动力学

6.3.1 数学关系

除了一级反应外，在实践中常常碰到非一级反应，因此研究脉冲条件的非一级反应动力学的行为是必要的。一些作者讨论了非线性反应动力学的情况[32,34,51,53~58]。

6.3.1.1 活塞流情形

Hattori 和 Murakami[32]在假设为活塞流，传递影响可以略去，床层等温和线吸附平衡的条件下，详细地讨论了不同进样条件下的非线性反应动力学。在色谱条件下的物料平衡为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{r_i}{1+K_i} \tag{6.3.1}$$

式中，c_i 为 i 组分在气相中的浓度（mol/cm^3），u_i 为 i 组分在床层移动的特征速度（cm/s），K_i 是 i 组分的吸附平衡常数。

u_i 定义为

$$u_i = \frac{u}{1+K_i} \tag{6.3.2}$$

式中，u 是载气的线速度（cm/s）。

反应物和产物的边界条件如下：

对于反应物　$x=0$，$c_i = c_i{}^0 \varphi_i\ (t)$　　(6.3.3)

对于产物，　　$c_i = 0$　　(6.3.4)

$\varphi\ (t)$ 是输入脉冲形状，是时间的函数，对矩形脉冲

$$0 > t \geqslant t_0,\ \varphi\ (t) = 0;\ t_0 \geqslant t \geqslant 0,\ \varphi\ (t) = 1 \tag{6.3.5}$$

对于三角形脉冲

$$t_0 \geqslant t \geqslant 0,\ \varphi\ (t) = t/t_0;\ 2t_0 \geqslant t \geqslant (2-t)/t_0;\ t > 2t_0,\ \varphi = 0 \tag{6.3.6}$$

对于误差函数脉冲

$$\varphi\ (t) = \exp\ [-\pi\ (t-t')^2/t_0^2] \tag{6.3.7}$$

t_0 是脉冲宽度，定义为

$$t_0 = \int_0^\infty \varphi(t)\mathrm{d}t \tag{6.3.8}$$

所以反应物的注入量为 $c_0 t_0$，c_0 是反应物的最大浓度。如果用变量 w 替换 x：

$$w = x - u_i t \tag{6.3.9}$$

对于反应物

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_w = \frac{r_A}{1+K} \tag{6.3.10}$$

对于产物

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial t}\right)_w = -\ (u_R - u_A)\ \left(\frac{\partial c_R}{\partial W}\right)_t + \frac{r_R}{1+K_R} \tag{6.3.11}$$

对于指数律动力学反应

$$r_A = -kK^n c^n \tag{6.3.12}$$

代入方程（6.3.10）得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{kK^n}{1+K} c^n \tag{6.3.13}$$

用方程（6.3.1）的初始条件，并以反应物的停留时留 L/u_A 代替时间 t，可得到反应物 A 的浓度分布：

$$c = c_0 \varphi\left(t - \frac{L}{u_A}\right)\left[1 + (n-1)kK^n {c_0}^{n-1} \exp\left(\varphi\left(t - \frac{L}{u_A}\right)\frac{L}{u_A}\right)^{n-1}\right]^{\frac{1}{n-1}} \tag{6.3.14}$$

对于 $n=1$

$$c = c_0 \varphi\ \left(t - \frac{L}{u_A}\right)\ \exp\ \left(-kK\ \frac{L}{u_A}\right) \tag{6.3.15}$$

对于 $n \neq 1$，转化率 x 为

$$x = 1 - \frac{1}{c_0 t_0}\int_0^{\infty} c(t,x)\mathrm{d}t = 1 - \frac{1}{t_0}\int \varphi(t)\left[1 + (n-1)kK^n {c_0}^{n-1}\frac{L}{u_A}\varphi^{n-1}(t)\right]^{\frac{1}{n-1}}\mathrm{d}t \tag{6.3.16}$$

对于矩形脉冲输入，脉冲色谱的转化率 x_p 相当于连续流动法的转化率 x_f，因为 $\varphi(t) = 1$

$$x_p = x_f = 1 - \left[1 + (n-1)kK^n {c_0}^{n-1}\frac{L}{u_A}\right]^{\frac{1}{1-n}} \tag{6.3.17}$$

但对非矩形脉冲，因初始浓度的差别，脉冲色谱的转化率将不同于连续流动法的转化率。如果以平均浓度代替输入脉冲的最大浓度，则任意形状脉冲的转化率近似等于连续流动法的转化率。平均初始浓度定义为

$$\bar{c}_0 = \frac{c_0}{t_0}\int_0^{\infty}\varphi^n(t)\mathrm{d}t \tag{6.3.18}$$

对于 1/2 级反应，$(1-x)^{1/2}$对 x/L 作图如图 6.7 所示。对于三角形脉冲和误差函数脉冲，比连续流动法转化率的误差低 8%，且与脉冲宽度无关。

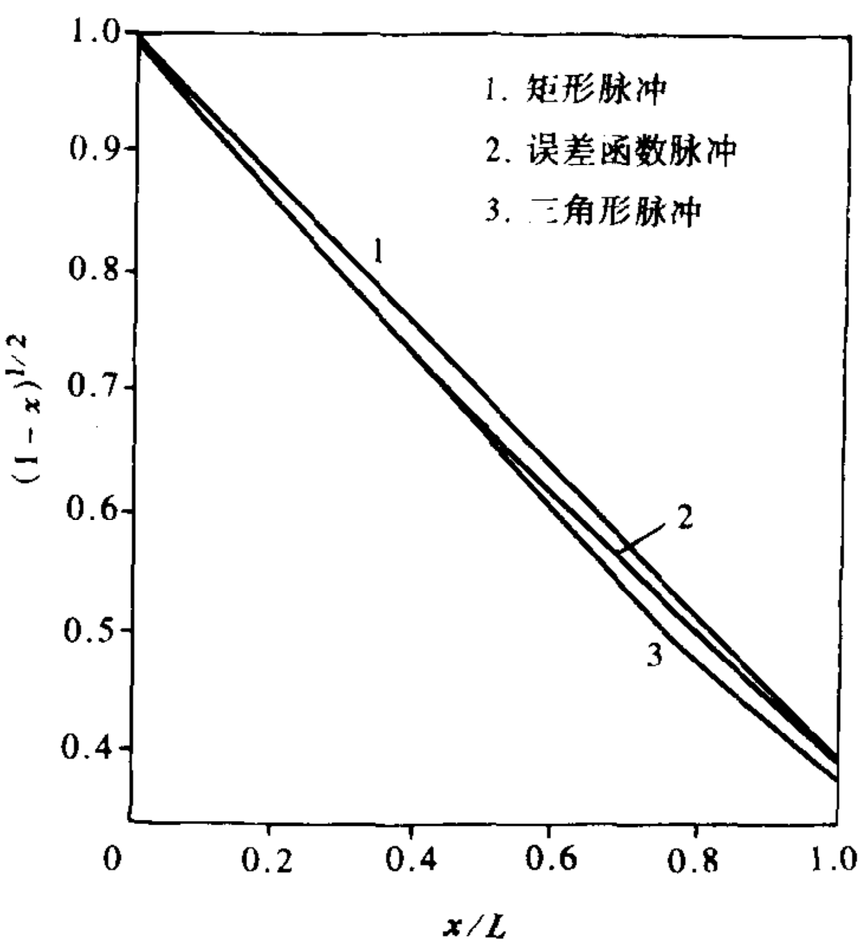


图 6.7　$(1-x)^{1/2}$对 x/L 作图

对于一级反应，则有

$$1 - x = \exp\left(-kKL/u_A\right) \tag{6.3.19}$$

取对数，则得 6.2 节中用其他方法获得的 Bassett 方程：

$$\ln\frac{1}{1-x} = kK\frac{L}{u} \tag{6.3.20}$$

在低转化率下，方程（6.3.17）可改写为

$$1 - x = \left[1 + (n-1)\,kKc_0^{n-1}\frac{L}{u_A}\right]^{1/1-n} \tag{6.3.17a}$$

式（6.3.17a）左边可看成是 $\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ 的近似值，而右边可展开只保留 $(n-1)$ $kK{c_0}^{n-1}L/u_A$ 的一次项，于是

$$\ln\frac{1}{1-x} = kK{c_0}^{n-1}\frac{L}{u_A} \tag{6.3.21}$$

这就是 Blanton 等[59]用数值计算讨论过的公式。他们的结果指出，对于二级反应和 1/2 级反应，在转化率低于 40%～50%时，对方程（6.3.21）取对数后其线性很好。也就是说对非一级反应，转化率只要小于 40%～50%，方程（6.3.21）的线性是很好的。

方程（6.3.21）左边是 $n=1$ 时 $\int(1-x)^{-n}\,\mathrm{d}x$ 的积分值。当进样是矩波时，$\int(1-x)^{-n}\mathrm{d}x$ 对 $kKc_0{}^{n-1}L/u_A$ 作图是一直线；但其他进样，如三角形和脉冲进样，则需作校正：

$$\int_0^x(1-x)^{-n}\mathrm{d}t = mkKc_0{}^{n-1} \tag{6.3.22}$$

Blanton 等[59]给出了形状校正因子 m 的值，如表6.2所示。只有当转化率大于50%时，脉冲反应器的结果才与方程（6.3.22）发生偏差。

表 6.2　指数律动力学脉冲反应器中斜率校正因子[59]

反应级数（n）	0.5	1	1.5	2
斜率校正因子（m）	4/3	1	3/4	2/3

Hattori 和 Murakami[32]详细考察了非一级反应动力学在脉冲色谱中与连续流动法中的差别。他们的结论是，造成差别的主要原因是初始浓度的差别，因在床层中移动速度的不同使产物浓度降低和因吸附强度不同造成的分离。他们研究异丙苯在氧化硅－氧化铝催化剂上的脱烷基和歧化反应[58]，说明他们的结论是正确的：脉冲宽度减小时转化率增加（图6.8）；接触时间与转化率间的关系类似于一级不可逆反应（图6.9）。而二异丙苯的产率与脉冲宽度无关，说明它来自于异丙苯的歧化反应。他们从0脉冲宽度时的转化率发现脱烷基反应的活化能为117.1kJ/mol。

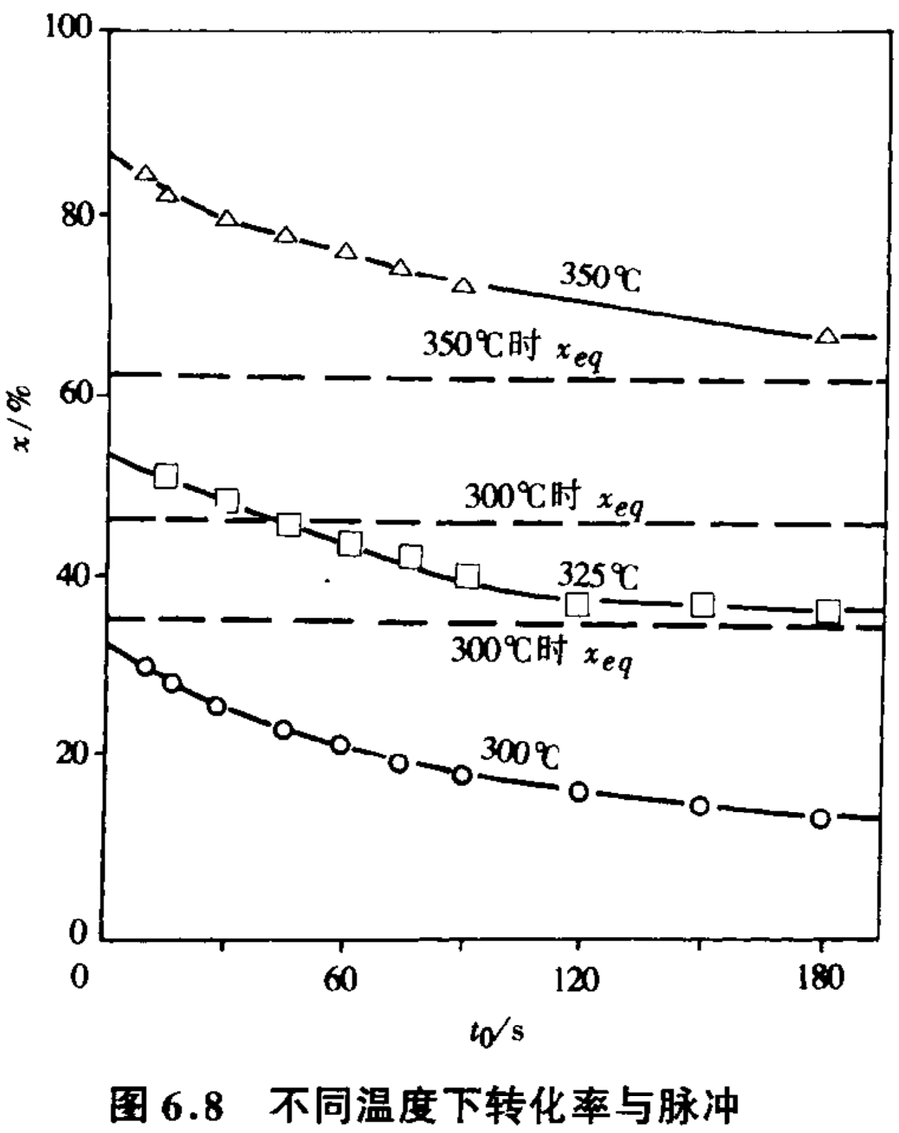


图 6.8　不同温度下转化率与脉冲宽度间的关系

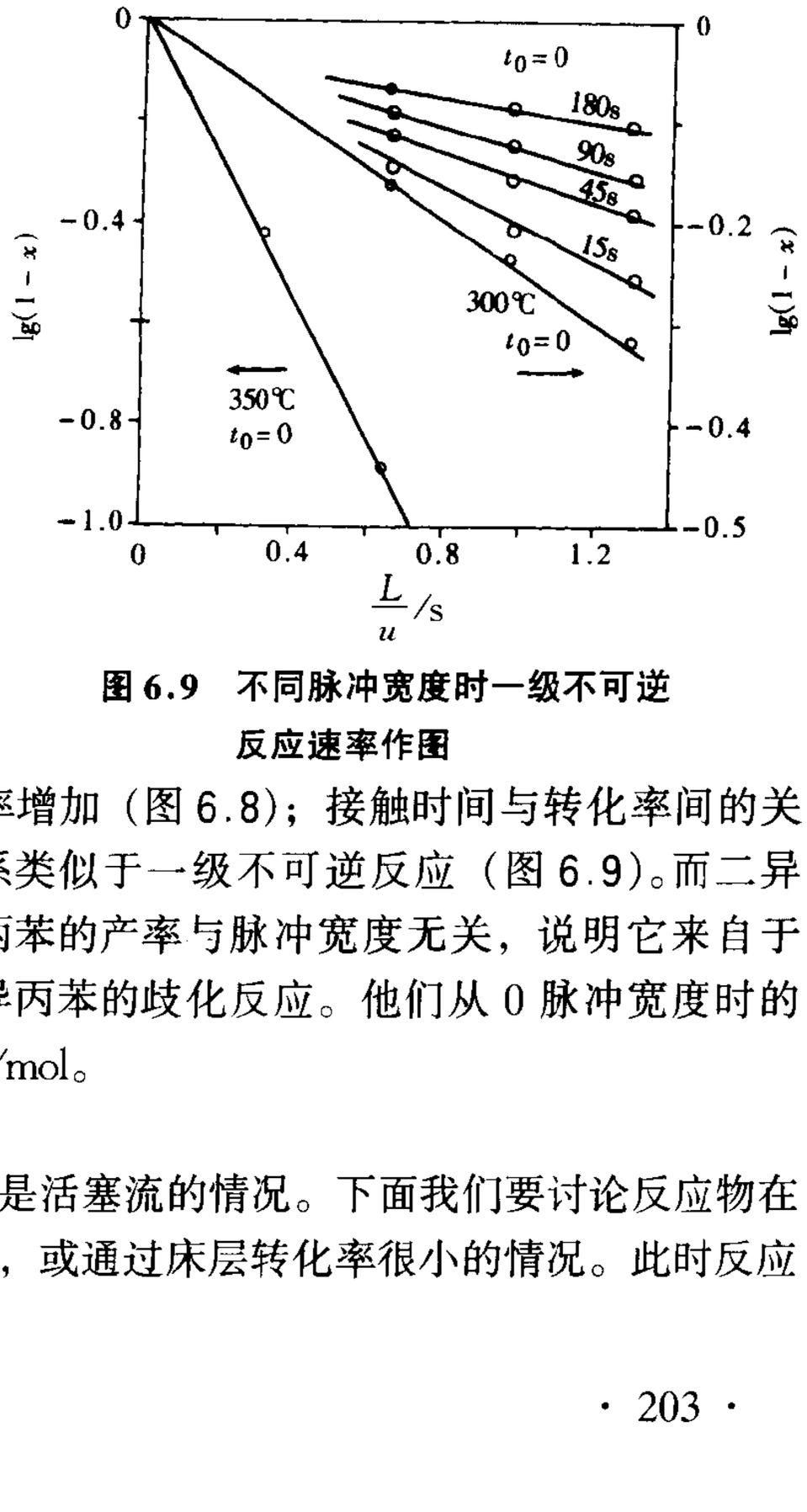


图 6.9　不同脉冲宽度时一级不可逆反应速率作图

6.3.1.2　完全混合情形

以上讨论的是反应物在反应器中的流动是活塞流的情况。下面我们要讨论反应物在反应器内是完全混合，也就是反应床层很短，或通过床层转化率很小的情况。此时反应物在床层中的运动方程可简单地写为

$$-\frac{dc}{dt}=r_A \tag{6.3.23}$$

$$r_A=kK^nc^n \tag{6.3.24}$$

积分方程（6.3.23）和（6.3.24），并代入初始和边界条件。对于 $n\neq1$，有

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{c^{n-1}}-\frac{1}{c_0^{n-1}}\right]=kK^n\frac{L}{u} \tag{6.3.25}$$

$$\frac{c_0^{1-n}}{n-1}\left[\left(\frac{1}{1-x}\right)^{n-1}-1\right]=kK^n\frac{L}{u} \tag{6.3.26}$$

以上结果也是在假定床层等温、无传质效应和吸附平衡条件下得到的，L 是反应柱柱长。在低转化率 x 下，可用近似式子：

$$\left(\frac{1}{1-x}\right)^{n-1}=1+(n-1)x$$

代入方程（6.3.26）

$$x=kK^nc_0^{n-1}\frac{L}{u} \tag{6.3.27}$$

由上述可以看出，在恒定接触时间 L/u 下变更 c_0，可以以 $\ln x$ 对 $\ln c_0$ 作图得反应级数，也可在恒定 c_0 下变更 L/u，以 x 对 L/u 作图来获得反应动力学常数 kK^n。以 $\ln\ln x$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可计算反应活化能 E。从而可以获得非一级反应的动力学方程。

6.3.2 非一级反应动力学方程的应用

蔡仲铄和张福芝[54~56]研究了甲苯在丝光沸石上的歧化反应的反应动力学。对小转化率

$$\frac{1}{1-x}=1+2\frac{c_B}{c_T} \tag{6.3.28}$$

式中，c_B 和 c_T 分别为苯和甲苯的浓度。

代入（6.3.26）

$$\frac{c_B}{c_T}=\frac{1}{2}kK^nc_{0T}^{n-1}\frac{l}{u} \tag{6.3.29}$$

前面已指出，如果 c_{0T} 用平均浓度代替，则脉冲法的转化率近似等于连续流动法转化率。甲苯的平均浓度可以以甲苯进样体积 V_0、密度 ρ、载气流速 u、进样时间 t 及相对分子质量 M 来计算：

$$\bar{c}_{0T}=\frac{V_0\rho}{uM\tau} \tag{6.3.30}$$

代入方程（6.3.29），得

$$\frac{c_B}{c_T}=\frac{1}{2}kK^nL\left(\frac{V_0\rho}{M\tau}\right)u^{-n} \tag{6.3.31}$$

由于 L、M、ρ 为常数，如进样时间 τ 也恒定，令

$$b=\frac{1}{2}L\left(\frac{\rho}{M\tau}\right)^{n-1} \tag{6.3.32}$$

于是有

$$\frac{c_B}{c_T} = kK^n bV_0{}^{n-1} u^{-n} \tag{6.3.33}$$

两边取对数

$$\ln\frac{c_B}{c_T} = \ln kK^n + \ln b + (n-1)\ln V_0 - n\ln u \tag{6.3.34}$$

甲苯和苯的浓度比可由它们的峰面积和校正因子 f_B、f_T 计算：

$$\frac{c_B}{c_T} = \frac{f_B}{f_T}\cdot\frac{h_B\Delta t_{0.5B}}{h_T\Delta t_{0.5T}} \tag{6.3.35}$$

$$Y = \ln\frac{h_B\Delta t_{0.5B}}{h_T\Delta t_{0.5T}} = \ln\frac{A_B}{A_T} \tag{6.3.36}$$

$$Z = \frac{f_T}{f_B}\cdot kK^n bV_0{}^{n\ \ 1} u^{\ \ n} \tag{6.3.37}$$

式中，A_B 和 A_T 分别为苯和甲苯的峰面积。

把方程（6.3.35）～（6.3.37）代入（6.3.33），得

$$Y = \ln Z \tag{6.3.38}$$

对方程（4.3.37）取对数，从不同次实验可得

$$\ln\frac{\tau_1}{\tau_i} = \frac{\ln Z_i - \ln Z_1}{n-1} - \ln\frac{V_{0i}}{V_{01}} \tag{6.3.39}$$

他们在床层长度为 12.5～50mm，内径 3.7（∅4mm×0.15mm）mm 的柱子上，在进样体积为 0.2～1.2μL 范围内，发现 τ_1/τ_i 可以恒定在 1.0 左右，如表 6.3 所示。

表 6.3　进样体积与进样时间的关系

V_{0i}/V_{01}	1.00	2.00	4.00	6.00
Z_i/Z_1	1.00	1.36	1.76	2.26
τ_1/τ_i	1.00	1.00	0.94	1.06

利用方程（6.3.34）和方程（6.3.38），以 $Y\sim L$（或 W，催化剂重量 $W = S\cdot L\cdot \rho_b$，S 为床层截面积，ρ_b 为催化剂堆密度），$Y\sim \ln V_0$ 和 $Y\sim 1/T$ 作图分别可计算出 Z、反应级数 n 和活化能 E。这类有代表性作图如图 6.10～图 6.12 所示。张仲铄等用这个方法获得了合成丝光沸石、天然丝光沸石和工业催化剂的动力学方程：

$$-\frac{dc_T}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = kc_T{}^{1.44,E} = 46.10\text{kJ/mol}$$

$$-\frac{dc_T}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = kc_T{}^{1.42,E} = 54.43\text{kJ/mol}$$

$$-\frac{dc_T}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = kc_T{}^{1.14,E} = 81.64\text{kJ/mol}$$

6.3.3　Langmuir 和 Hinshelwood 动力学

在动力学研究中，经常使用的动力学方程除指数律动力学方程外，Langmuir 和

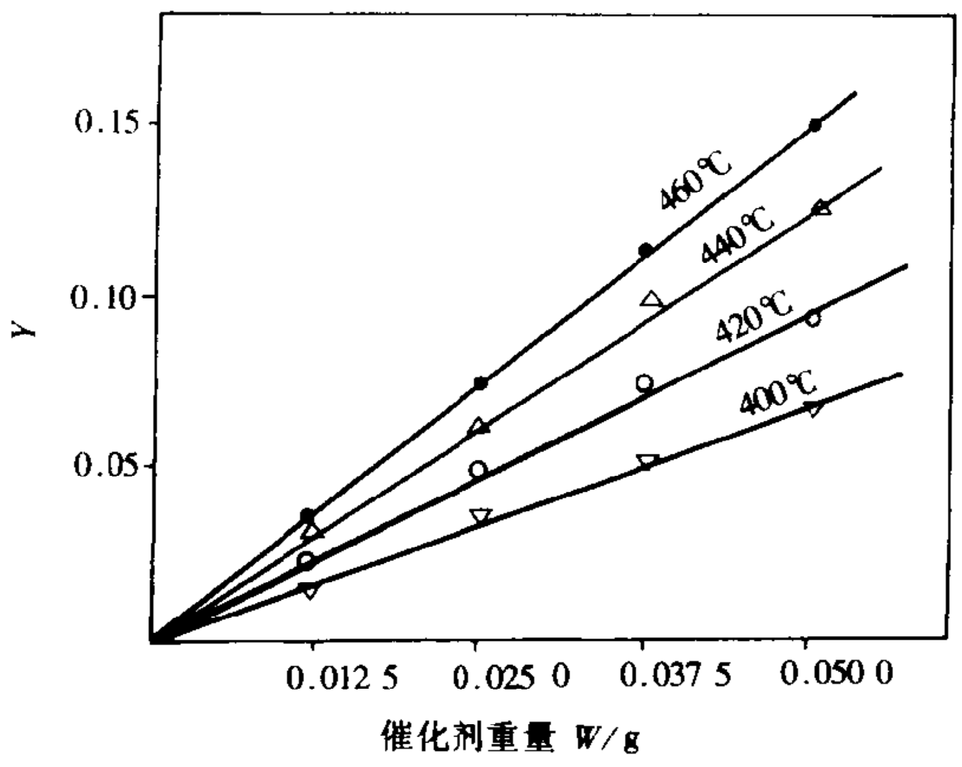


图 6.10 $Y \sim W$ 图（H_2 流速：140ml/min，进样量：0.8μL）

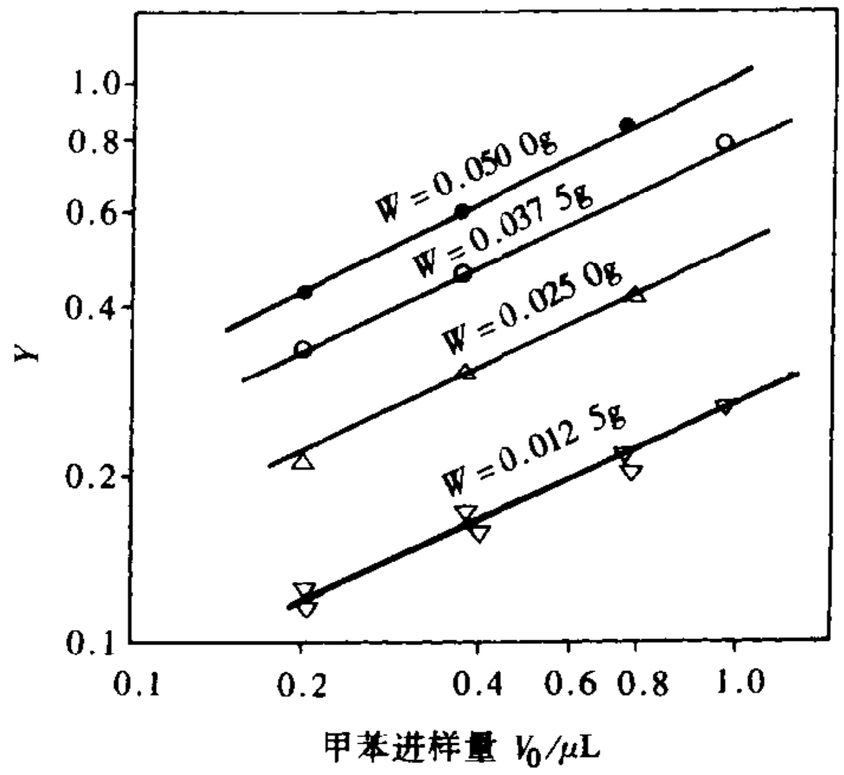


图 6.11 $Y \sim \lg V_0$ 作图（H_2 流速：ml/min，进样量：0.8μL）

Hinshelwood动力学也是普遍使用的。用脉冲色谱如何来研究具有 Langmuir 和 Hinshelwood型的动力学，一些作者做了一些尝试[34,53,57~59]，并取得了一定程度的成功。

Hightower 和 Hall[57] 在假定无传质效应、等温床层、产物分压的影响可忽略的条件，推导用于 Langmuir－Hinshelwood 动力学研究的线性化公式。

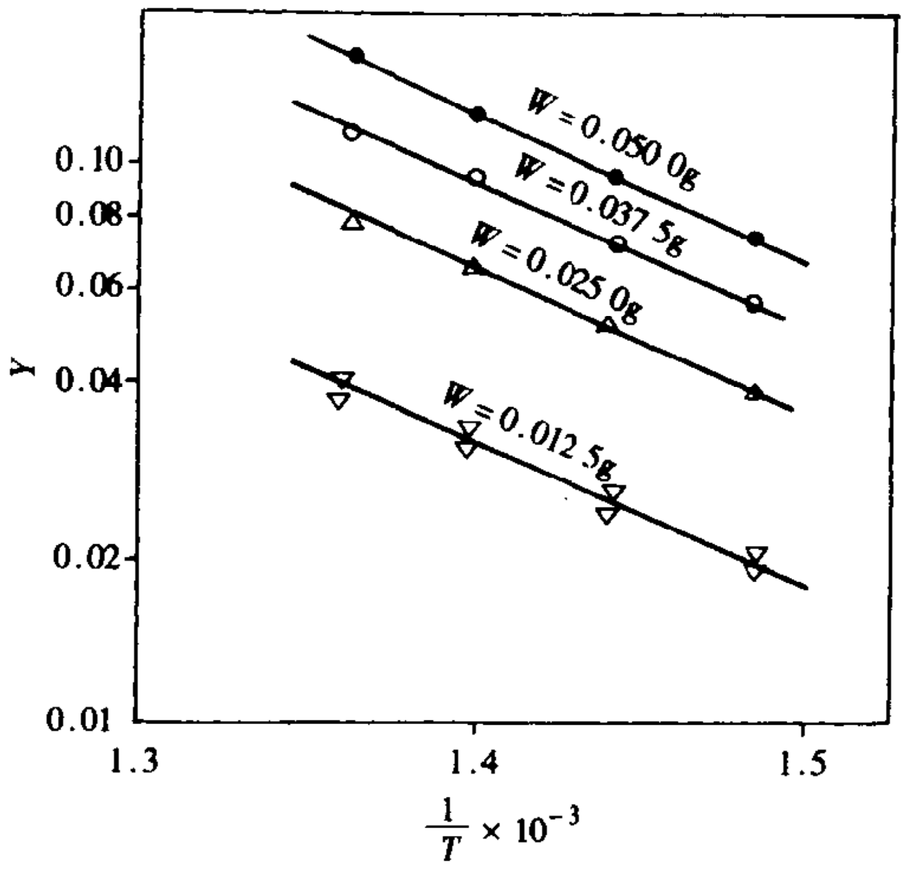


图 6.12 $Y \sim 1/T$ 作图（H_2 流速：ml/min，进样量：0.8μL）

令 V 是 1cm 长的床层中（含 Wg 催化剂）未被充满的体积（cm^3），吸附的反应物量Q与其压力的关系为

$$Q = \frac{KQ_m p}{1 + Kp} \qquad (6.3.40)$$

式中，Q_m 是吸附的单层容量（mol/g），K 是吸附平衡常数。

于是 1cm 长床层中含有总摩尔数为

$$N = \frac{pV}{RT} + \frac{KQ_m W p}{1 + Kp} \qquad (6.3.41)$$

如果反应速度与吸附量成比例，即表面反应是控制步骤，反应速率为

$$-\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = kQW = k\,\frac{KQ_m W p}{1 + Kp} \qquad (6.3.42)$$

微分方程（6.3.41），得

$$\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = \left[\frac{V}{RT} + \frac{KQ_m W}{1 + Kp} - \frac{K^2 Q_m W p}{(1 + Kp)^2}\right] \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} \qquad (6.3.43)$$

在低转化率下，脉冲色谱反应器近似微分反应器，即 $p \to p_0$，于是

$$(\mathrm{d}p/\mathrm{d}t)_0 = -\left(\frac{V}{RT} + \frac{KQ_mW}{1+Kp_0} - \frac{K^2Q_mWp_0}{(1+Kp_0)^2}\right)^{-1}\left(\frac{kKQ_mWp_0}{1+Kp_0}\right) \tag{6.3.44}$$

在低压力时，$Kp_0 << 1$，上式简化为

$$-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_0 = \frac{kKQ_mWp_0RT}{V + KQ_mWRT} \tag{6.3.45}$$

而在高压力时，$Kp_0 >> 1$，则式（6.3.44）简化为

$$-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_0 = \frac{kQ_mWRT}{V} \tag{6.3.46}$$

如果转化率 $\mathrm{d}x = -\mathrm{d}(N/N_0)$，由方程（6.3.41），当 $p = p_0$ 时 $N = N_0$，用它除方程（6.3.42）并重排，得

$$\left(\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x}\right)_0 = \frac{1}{k} + \frac{V}{kKQ_mWRT} + \frac{p_0V}{kQ_mWRT} = D + Ep_0 \tag{6.3.48}$$

$$D = \frac{1}{k} + \frac{V}{kKQ_mWRT} \tag{6.3.49}$$

$$E = \frac{V}{kQ_mWRT} \tag{6.3.50}$$

对给定的催化剂和温度，D 和 E 应为常数，所以初速只是 p_0 的函数。对某一组试验，初速可被归一化到最低初始分压 p_0 时的初速（它相当于最大的初始反应速率）$(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$。即有

$$\frac{\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_0^0}{\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)_0} = \frac{D + Ep_0}{D + Ep_0{}^0} = \frac{D}{D + Ep_0{}^0} + \frac{Ep_0{}^0}{D + Ep_0{}^0}\frac{p_0}{p_0{}^0} \tag{6.3.51}$$

应该注意，p_0 是反应物脉冲被部分物理吸附后的初始反应物的分压。

他们研究环丙烷在氧化硅－氧化铝上的异构，获得了按方程（6.3.51）的作图，如图 6.13 所示，图中还给出了稳态流动法的结果。两者是非常一致的。图 6.14 给出了一级反应作图，除了低转化率区，明显地偏离了直线。

Yushchenko 和 Antipina[58]用类似的方法研究异丙醇在 γ－氧化铝上脱水的 Langmuir 吸附动力学和在沸石 NU 上的异丙苯裂解 Langmuir 动力学。

Blanton 等[59]用数值计算研究了 Langmuir－Hinshelwood 动力学

$$-r_A = \frac{kK^nc}{1 + Kc^q} \tag{6.3.52}$$

在脉冲色谱条件下的行为。利用下式两个特征参数 K' 和 K'' 给出了在不同 n 和 q 值下的转化率与 K' 和 K'' 间的关系。

$$K' = kK^nc_0^{n-1}L/u = kK^nc_0^{n-1}V/Q \tag{6.3.53}$$

$$K'' = Kc_0{}^q \tag{6.3.54}$$

这些关系如图 6.15～图 6.17 所示。因为对 Langmuir－Hinshelwood 动力学，脉冲色谱结果与稳定流动态结果没有简单关系，因此只能用拟合图 6.15～图 6.17 的方法来获得方程中的参数。

他们以乙烯在氧化铝上的加氢为例来说明如何用图6.15～图 6.17 从脉冲反应数据

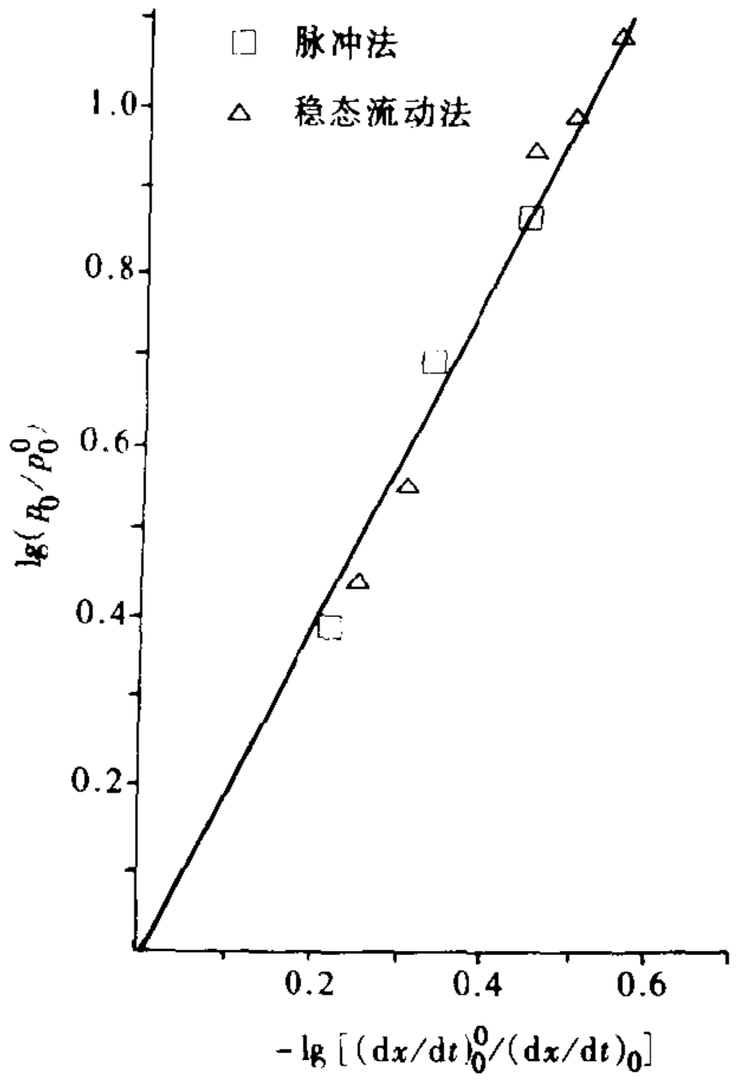


图 6.13　初始压力对初速作图

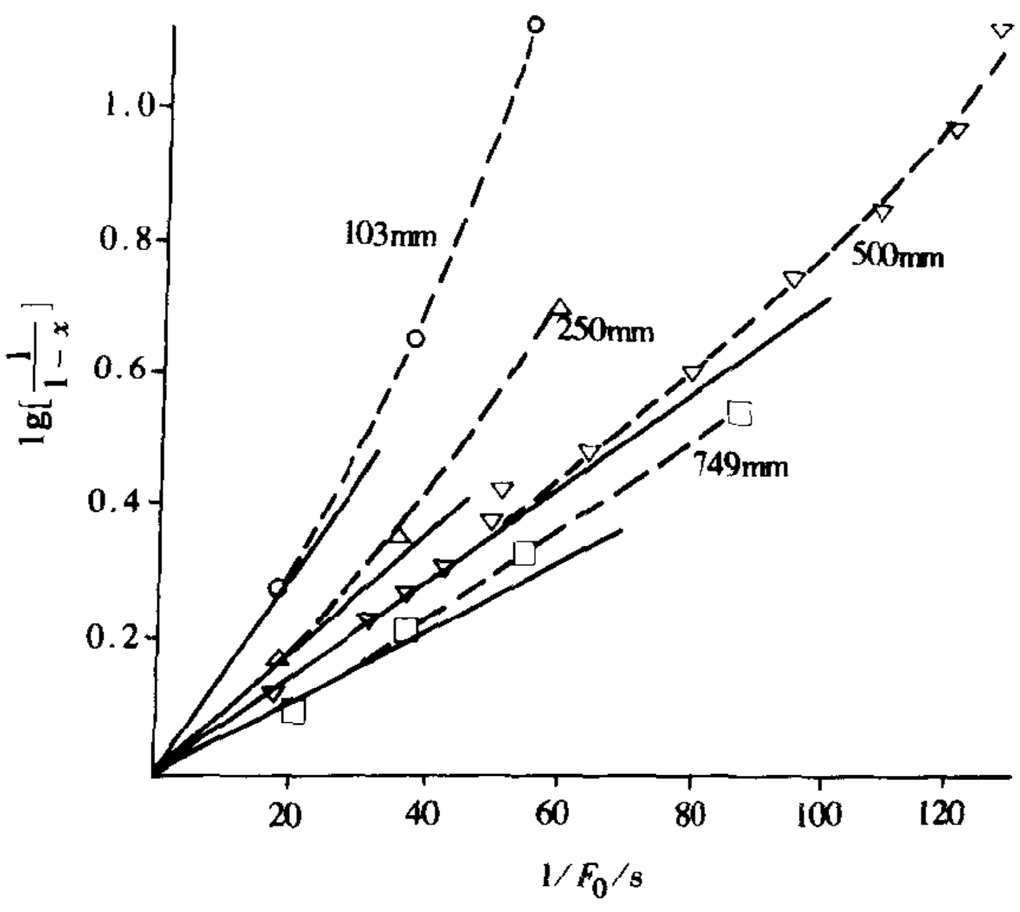


图 6.14　不同脉冲大小的一级反应作图（环丙烷在 Si－Al 上异构）

来获得Langmuir－Hinshelwood 动力学参数和实验这些结果的可靠性。其所用设备的流程图，如图 6.18 所示。

实验条件能变更脉冲输入浓度 c_0 在 2 个数量级以上，流速 Q 变化了 3 倍，氢压变化范围在 $1.33\times10^5\sim2.00\times10^5$Pa 之间，它相当于体系总压，因为乙烯反应物的分压要比它至少低一个数量级，温度变化范围为 100～350℃。

对一级 Langmuir－Hinshelwood 动力学，即 $n=1$，$q=1$，有

$$-r=\frac{k'c_HP_H}{1+Kc_H} \tag{6.3.52a}$$

两个无因次特征系数 K'和K''为

$$K'=kK^nc_0{}^{n-1}V/Q=k'p_HV/Q \tag{6.3.53a}$$

$$K''=Kc_0{}^q=Kc_0 \tag{6.3.54a}$$

动力学方程中的常数 k'和K 用如下方法获得：以 c_0 对转化率作图，并重叠到计算曲线图 6.15 上，得到的作图如图 6.19 所示”由于 k'中含有 K^n，”所以从 k'和K 可计算表面反应速度常数 k，由不同温度下的 k 和K 可以计算吸附热和活化能。他们的结果指出，活化能在整个温度范围内是恒定的，这与 Sinfelt[61]的指数律的动力学得到的活化能随温度有一转折的结果不一样。但用指数律动力学分析实验

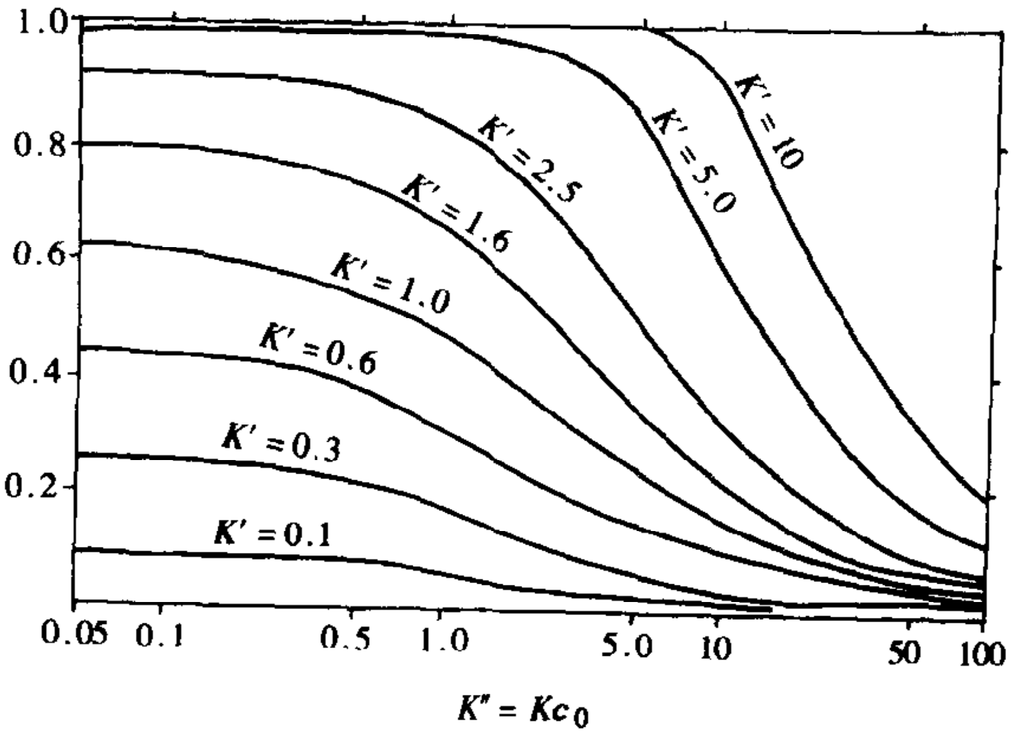
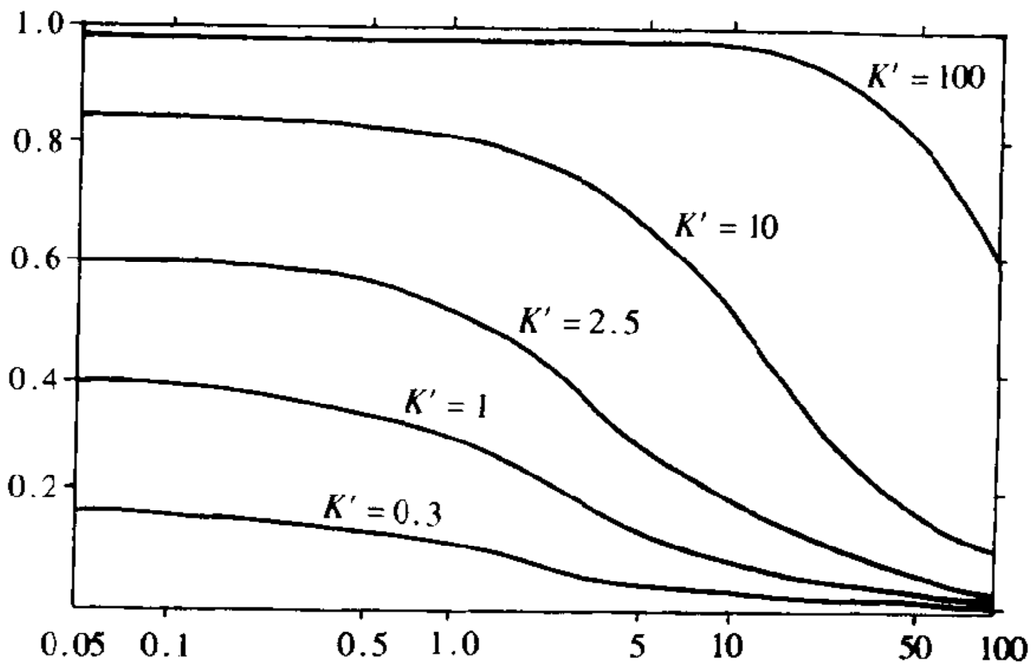


图 6.15　一级 LH 动力学计算结果（$n=q=1$）

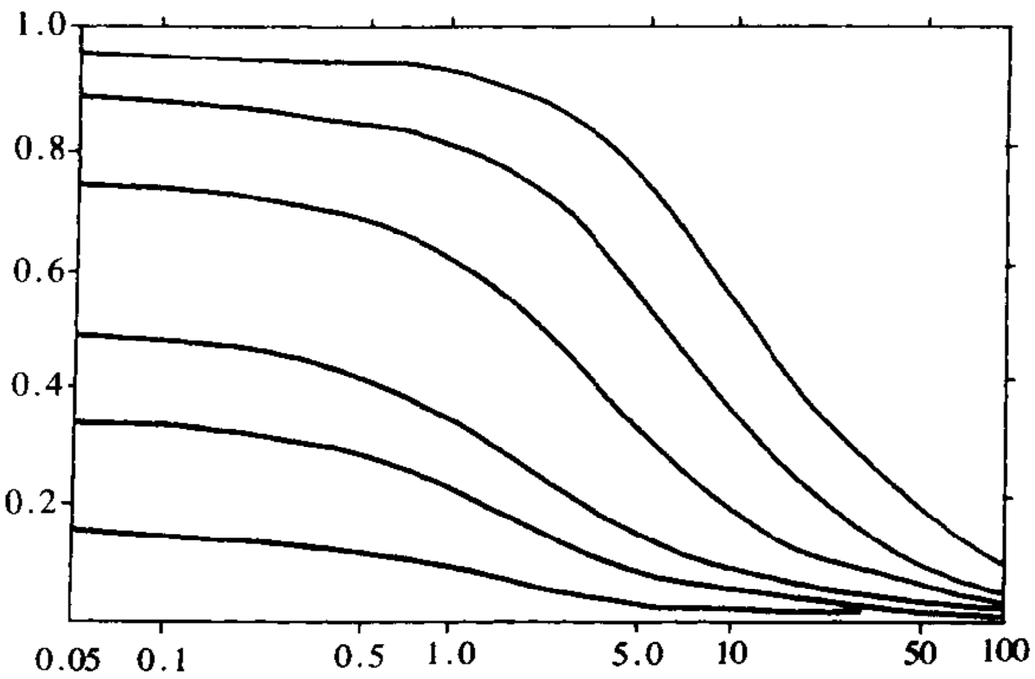
结果，则脉冲法获得的结果与Sinfelt[61]的稳态流动法结果相当一致。

Toyota 和 Echigoya[62]，用脉冲色谱法研究了在镍－氧化硅催化剂上环己烷的脱氢和异丙苯的裂解，结果说明异丙苯裂解与稳态流动法非常一致，而环己烷脱氢一致性稍差些，他们假定脉冲是三角形的。10 年后，Sica 等[34]在镍－硅藻土催化剂上用脉冲色谱法研究了苯加氢反应动力学，他们也假定脉冲是三角形的，而且假定反应前后峰形变化不大。在此基础上，他们导得了指数律动力学和Langmuir－Hinshelwood 动力学的计算公式。



$K'' = Kc_0$

图 6.16　LH 动力学计算结果（$n=2$，$q=1$）



$K'' = Kc_0^{1/2}$

图 6.17　LH 动力学计算结果（$n=3/2$，$q=1/2$）

对三角形脉冲可用方程(6.3.6)表示，基本方程仍是(6.3.1)，应用无因次变量 $T = ut/L$，$c = c_B/c_0$，$Y = x/L$，并用苯的特征速度，方程（6.3.1）可变换为类似于（6.3.13）的形式：

$$\frac{\partial c}{\partial Y} + Kc^n = 0 \qquad (6.3.55)$$

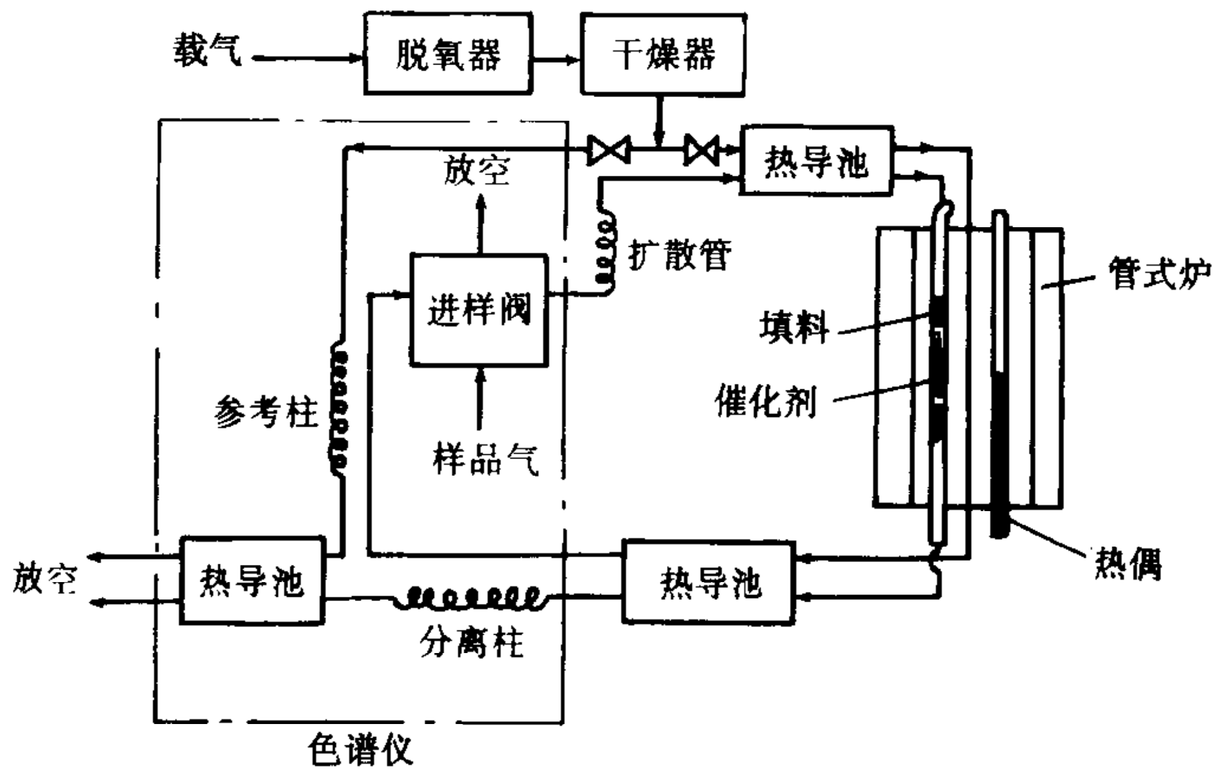


图 6.18　改进型微催化反应器系统流程图

式中，K 由方程（6.3.53）给出。

对芳烃加氢的指数律动力学方程

$$r = kp_H{}^m c_B{}^n = k' c_B{}^n \qquad (6.3.56)$$

$n \neq 1$ 时，方程（6.3.55）的解为

$$c\ (Y,\ T)^{1-n} = [F\ (T-Y)^{1-n} + \ (n-1)\ KY] \tag{6.3.57}$$

于是苯的转化率

$$x_B = 1 - \frac{\int_{T_1}^{T_2} [F(T-Y)^{1-n} + (n-1)KY]^{\frac{1}{1-n}} \mathrm{d}T}{\int_0^{\frac{H}{2}} F(T)\mathrm{d}T} \tag{6.3.58}$$

式中，$T_1 = 1 + \frac{H}{2}[K(1-n)]^{\frac{1}{1-n}}$ (6.3.59a)

$$T_2 = 1 + \frac{H}{2} \tag{6.3.59b}$$

H 为无因次脉冲宽度，而

$$F\ (T)\ = 2T/H \tag{6.3.60}$$

为三角形脉冲的无因次表达式。

同样，对 Langmuir - Hinshelwood 动力学

$$r = \frac{kK_a p_H{}^m c_b}{(1+K_a c_B)} = \frac{k'K_a c_B}{1+K_a c_B} \tag{6.3.61}$$

方程（6.3.55）的解为

$$c\ (T)\ = \ [F\ (T-1)]\ \exp\ [k_a\ (F\ (T-1)\ -c\ (T))\ -K] \tag{6.3.62}$$

式中，$K = \frac{kK_a p_H^m V}{Q} = \frac{k'K_a}{Q}$ (6.3.63a)

$$k_a = K_a c_0 \tag{6.3.63b}$$

k 为表面反应速率常数，K_a 为吸附平衡常数，V 为反应体积，Q 为载气体积流速，c_0 为苯脉冲浓度。

方程（6.3.58）的预测值与实验结果符合得很好。计算程序如表 6.4 所示，$K' = c_0{}^{n-1}/Q$。对 LH 动力学，由方程（6.3.62）和下述的转化率方程一起用试错方法解。从最好的拟合来计算反应级数和速率常数 n 和 k'。

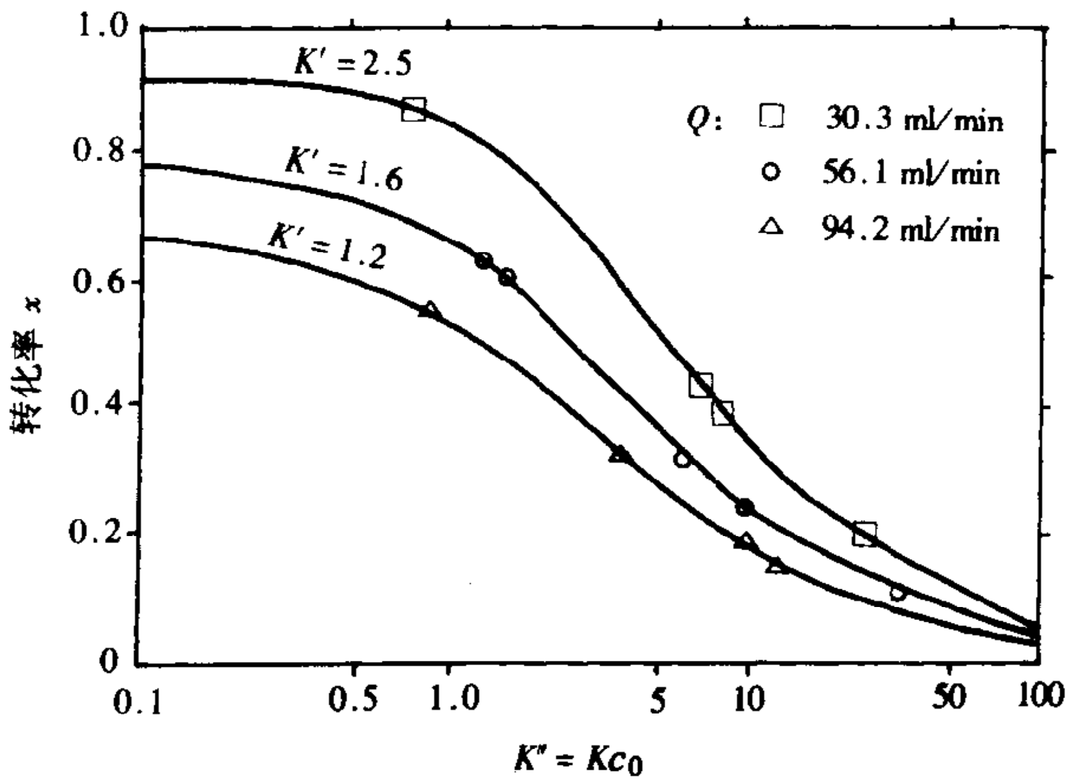


图 6.19　乙烯加氢数据的 LH 动力学拟合

$$x_B = 1 - \frac{\int_{T_1}^{T_2} c(T)\mathrm{d}T}{\int_0^{\frac{H}{2}} F(T)\mathrm{d}T} \tag{6.3.64}$$

指数律动力学和 LH 动力学拟合实验数据，如图 6.26 和图 6.27 所示。他们获得的结果是：

对于指数律动力学方程

表 6.4　典型实验的数据和计算方法*

转化率（x_B）	K'_m	K^{**}	$k'=K/K'\times10^2$
1.000	323.6	1.36	4.20
0.874	201.5	0.84	4.17
0.743	158.3	0.66	4.17
0.661	136.5	0.568	4.16
0.698	143.3	0.60	4.18
0.815	173.5	0.72	4.15
0.624	119.6	0.50	4.18
0.534	98.7	0.418	4.19
0.483	94.4	0.39	4.13
0.450	85.6	0.357	4.17
0.514	140.6	0.437	4.17
0.722	150.6	0.63	4.18

* 催化剂量 0.378g，$t=116.5$℃。

* * 从方程（6.3.58）计算。

$k_m'=1.1\times10^{-2}\text{mol}^{0.7}\text{ml}^{0.3}/(\text{min}\cdot\text{g})$

$$k'=0.001\ 7\exp(-10\ 100/RT)\ \text{mol}^{0.7}\text{ml}^{0.3}\cdot\text{Pa}^{1.25}/\text{min}$$

对于 Langmuir－Hinshelwood 动力学

$$K_a=90.4\exp(7\ 600/RT)\ \text{ml}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$K'=0.000\ 86\exp(-12\ 500/RT)\ \text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Pa}^{1.25}$$

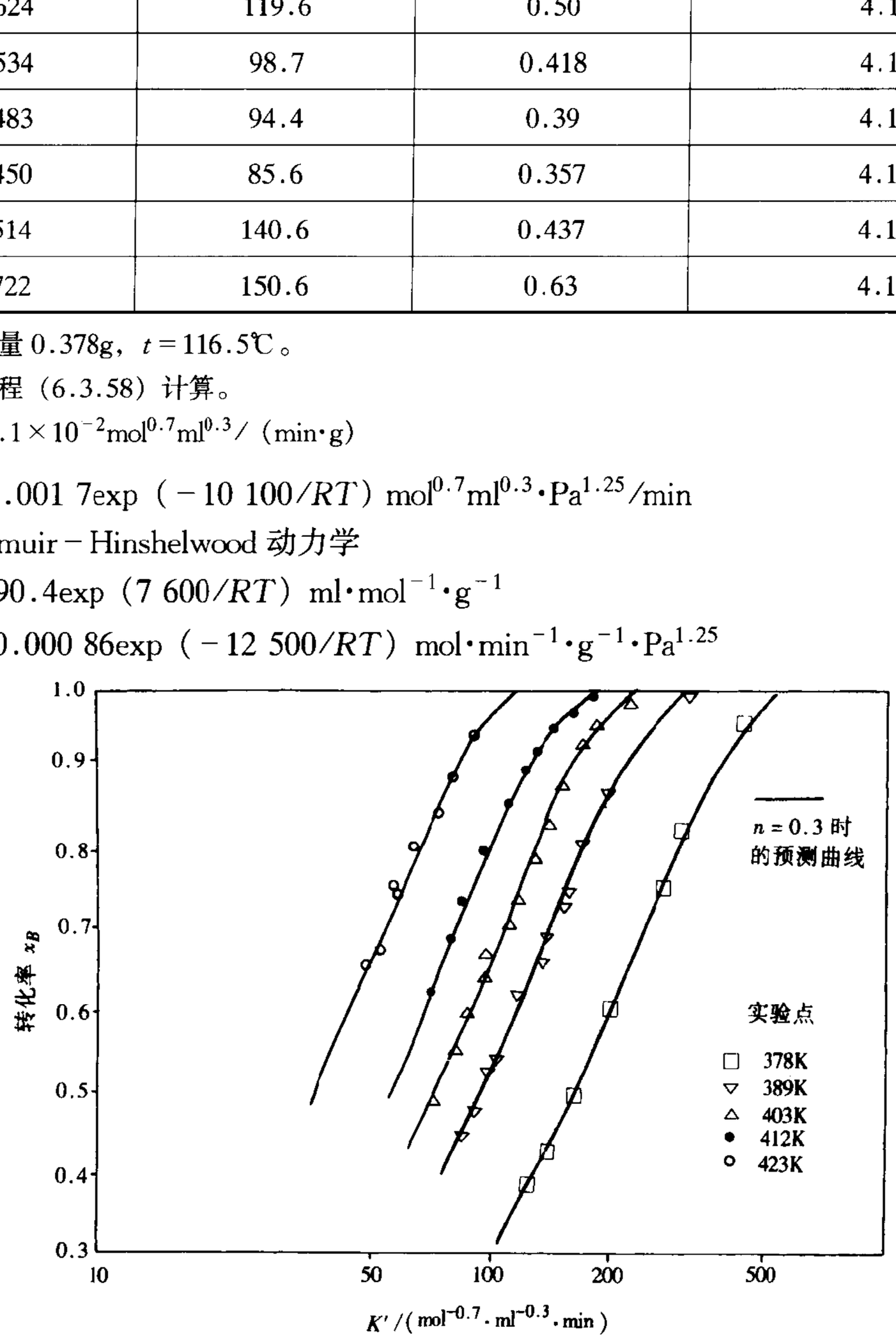


图 6.20　指数律动力学拟合实验数据

把非一级动力学测定方法与中毒法结合起来，也能研究催化剂活性部位的性质。最

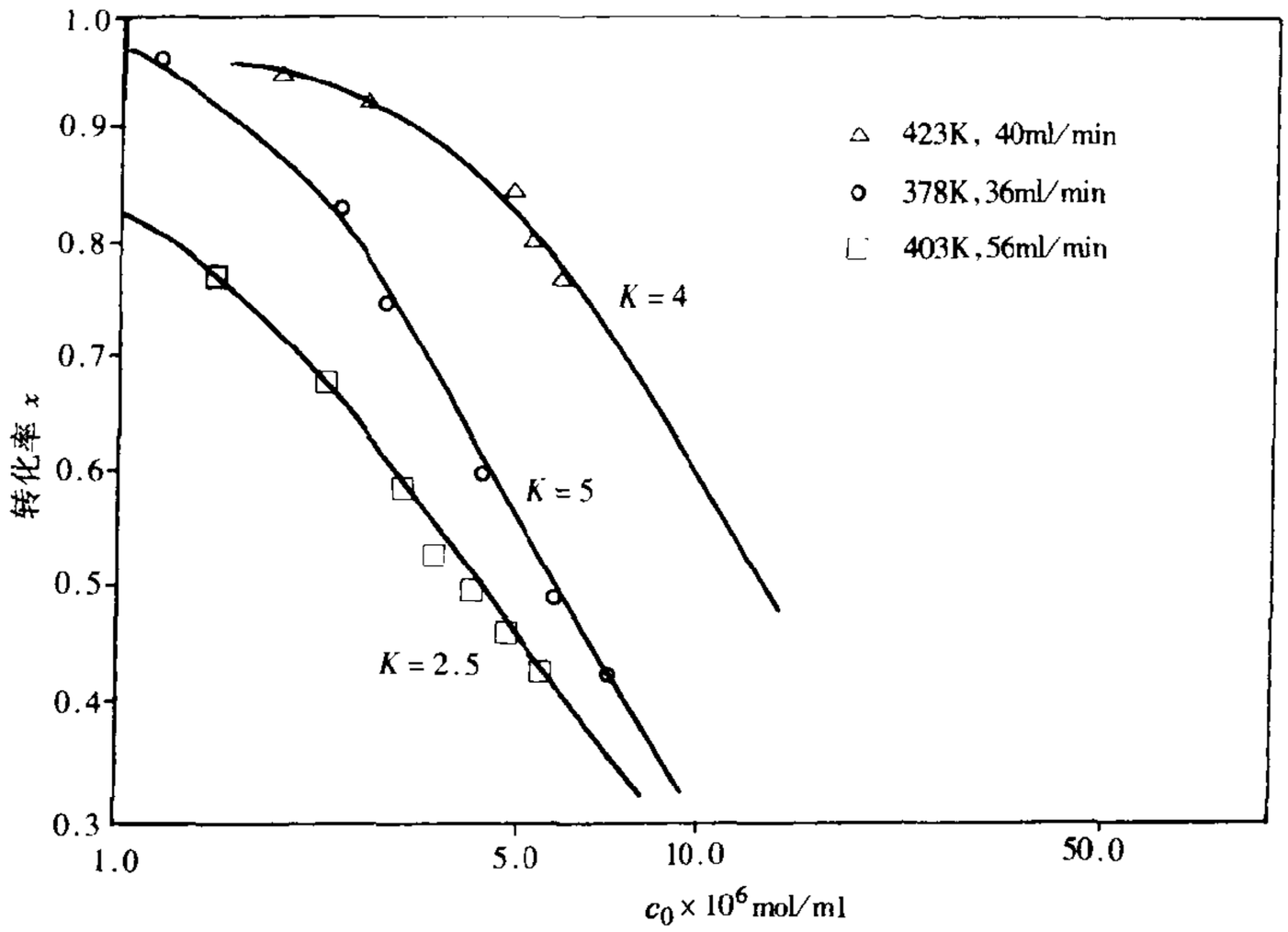


图 6.21　Langmuir－Hinshelwood 动力学拟合实验数据

出色的例子，是脉冲催化色谱中毒法测定酸性部位数目[63~66]。具体方法是以有机碱如吡啶等吸附于酸性部位上使之中毒，然后测定酸部位的反应活性。使活性丧失所需的碱量，即相当于酸性部位数目。做法完全类似于前面介绍过的用二硫化碳中毒法研究重整催化剂的情形，这里不再重复。

6.4　考虑传质影响的瞬态反应动力学

前面两节，我们在假定床层中的传质影响可以略去的条件下讨论了用色谱方法来研究催化反应动力学。但是，传质影响是存在的，略去它可能会给动力学参数的可靠性带来影响。因此若干作者[67~71]在考虑传递效应和吸附不平衡时，对应用色谱技术进行动力学研究作了理论分析，研究的是一级反应线性体系。这是因反应柱本身能使反应物和产物分离的体系并不少见。应用色谱方法来研究催化动力学的矩量分析法，Suzuki 和 Smith[71]已给出了详细的理论结果。在他们工作的基础上，我们在色谱理论研究的基础上[72~73]，提出了“催化反应色谱技术”（Catalytic Reaction Chromatography Technique）的新方法。该新方法把反应柱和用以分离反应物和产物的色谱柱作为整体来考虑，以便既考虑传质影响又不破坏反应物峰形，从而可以从色谱柱出口处反应物峰的矩量值返回计算出反应柱出口处反应物峰的矩量值，于是可以利用 Suzuki 和 Smith 的结果计算反应动力学参数[39,74~76]。下面详细地介绍这一技术。

6.4.1　催化反应色谱技术理论

催化反应色谱技术的原理如图 6.22 所示。

我们作如下一些假设：①反应柱和色谱柱都是等温的，因为以脉冲形式进入体系的

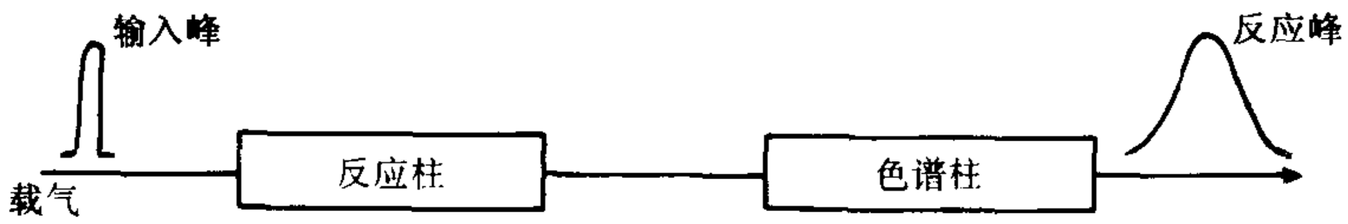


图 6.22　催化反应色谱技术原理

反应物量是很小的，反应热也很小；②反应物的吸附和表面反应都是一级过程，反应是不可逆的，这是因为反应物和产物为色谱作用所分离；③反应柱直径很小，径向梯度可略去；④催化剂粒子是均一的小球，它与整个床层比较是很小的，因此围绕粒子周围的气氛是均一的；⑤床层阻力降可用载气的平均流速来表示。于是反应物在反应柱中的行为可用如下一组偏微分方程描述[71]：

$$\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{3(1-\alpha)}{\alpha R}N_0 = 0 \tag{6.4.1}$$

$$\frac{D_e}{\beta}\left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right] = N_i + \frac{\partial c_i}{\partial t} \tag{6.4.2}$$

$$N_i = k_a\left(c_i - \frac{n}{K}\right) = \frac{\partial n}{\partial t} + r \tag{6.4.3}$$

$$r = k_r n \tag{6.4.4}$$

$$N_0 = D_e\left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\right)_R = k_f\left[c - (c_i)_R\right] \tag{6.4.5}$$

上述方程组可适用于如下的线性反应体系：

(1) A→B　　A + s→As　　As→B + s

(2) A + B→C　　A + s→As　　As + Bs→Cs　　C + s→C + s

B + s→Bs

(3) A↗B　　A + s→As　　As→B + C + s

A↘C

(4) A→B→C　　A + s→As　　As→B + Cs→B + C + s

(5) A + B→C + D　　A + s→As　　As + B→C + D + s

为推导简便，设初始边界条件为

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0,\quad r = R \tag{6.4.6}$$

$$t = 0,\quad x > 0,\quad c = c_i = n = 0 \tag{6.4.7}$$

$$x = 0,\quad \tau \leqslant t \leqslant 0,\quad c = c_0 \tag{6.4.7a}$$

对色谱分离柱，作相似的假设，不过色谱柱中只有吸附而无反应。此时反应物在色谱柱中的行为可用另一组偏微分方程来描述[70]。为与反应柱中的量相区别，我们在右下角加脚注 c：

$$\left[\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{3(1-\alpha)}{\alpha R}N_0\right]_c = 0 \tag{6.4.8}$$

$$\left[\frac{D_e}{\beta}\left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_i}{\partial r}\right)\right]_c = \left(\frac{G\rho_p}{\beta\rho_2}\frac{\partial c_l}{\partial t} + \frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_c \tag{6.4.9}$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \left[k_a\left(c_i - \frac{\gamma c_l}{K_{HC}}\right)\right]_c \tag{6.4.10}$$

$$\left[\left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\right)_{r=R}\right]_c = 0 \tag{6.4.11}$$

$$(N_0)_c = \left[D_e\left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\right)_R\right]_c = \left[k_f\ (c - (c_i)_R)\right]_c \tag{6.4.12}$$

初始条件为

$$t=0,\ x_c>0,\ c_c = c_{ic} = c_l = 0 \tag{6.4.13}$$

色谱分离柱的边界进样条件为反应色谱柱出口处的反应物的浓度分布。

催化反应色谱模型式（6.4.1）～（6.4.13）都是线性方程，可以应用拉普拉斯变换求解，拉普拉斯变换定义为

$$\bar{c} = \int_0^\infty c(t)\mathrm{e}^{pt}\mathrm{d}t \tag{6.4.14}$$

在拉普拉斯域的解为

对反应柱：

$$\bar{c} = \frac{c_0}{p}\ (1 - \exp\ (-p\tau))\ \exp\gamma x \tag{6.4.15}$$

$$\gamma = \frac{u - \sqrt{u^2 + \frac{4E}{\alpha}G\ (p)}}{2\,\frac{E}{\alpha}} \tag{6.4.16}$$

$$G\ (p) = p + \frac{3\ (1-\alpha)\ B_i D_e}{\alpha R^2}\left[1 - \frac{B_i}{A\ (p)\ + B_i}\right] \tag{6.4.17}$$

$$A\ (p) = \phi\coth\phi - 1 \tag{6.4.18}$$

$$\phi = R\sqrt{\frac{\beta}{D_e}K\ (p)} \tag{6.4.19}$$

$$K\ (p) = p + \frac{K_a k_a\ (p + k_r)}{(k_r + p)\ K_a + k_a} \tag{6.4.20}$$

$$B_i = \frac{k_f R}{D_e} \tag{6.4.21}$$

对色谱柱：

$$(\bar{c} = \frac{c_0}{p}\ (1 - \exp\ (-p\tau))\ \exp\ (\gamma x + \gamma_c x))_c \tag{6.4.22}$$

$$\gamma_c = \ (\frac{u - \sqrt{u^2 + \frac{4E}{\alpha}G\ (p)}}{2\,\frac{E}{\alpha}})_c \tag{6.4.23}$$

$$(G\ (p) = p + \frac{3\ (1-\alpha)\ B_i D_e}{\alpha R^2}\left[1 - \frac{B_i}{A\ (p)\ + B_i}\right])_c \tag{6.4.24}$$

$$(A\ (p) = \phi\coth\phi - 1)_c \tag{6.4.25}$$

$$(\phi = R\sqrt{\frac{\beta}{D_e}K\ (p)})_c \tag{6.4.26}$$

$$(K\ (p)\ = p + \frac{K_a k_a\ (p + k_r)}{(k_r + p)\ K_a + k_a})_c \tag{6.4.27}$$

$$(B_i = \frac{k_f R}{D_e})_c \tag{6.4.28}$$

由于统计矩与拉普拉斯范畴内的解有如下的关系：

$$m_n = \lim_{p \to 0}\ (-1)^n\ \frac{\mathrm{d}^n \bar{c}}{\mathrm{d}p^n} \tag{6.4.29}$$

$$\int_0^\infty c(t) t^n \mathrm{d}t\ =\ m_n \tag{6.4.30}$$

归一化的零级矩 μ_0 为

$$\mu_0 = \frac{m_0}{m_{0,x=0}} = \lim_{p \to 0} \exp \gamma x = \exp\left[\left(\frac{u - \sqrt{u^2 + \frac{4E}{\alpha} G\ (0)}}{\frac{2E}{\alpha}}\right) x\right] \tag{6.4.31}$$

式中，

$$G\ (0)\ = \frac{3\ (1-\alpha)\ B_i D_e}{\alpha R^2}\left[1 - \frac{B_i}{A\ (0)\ + B_i}\right] \tag{6.4.32}$$

$$A\ (0)\ = \phi\ (0)\ \coth \phi\ (0)\ - 1 \tag{6.4.33}$$

$$\phi\ (0)\ = R\sqrt{\frac{\beta}{D_e} K\ (0)} \tag{6.4.34}$$

$$K\ (0)\ = \frac{K_a k_a\ (p + k_r)}{k_r K_a + k_a} \tag{6.4.35}$$

m_0 表示流出峰的面积，也就是未反应的反应物的量，而 $m_{0,x=0}$表示进入反应色谱体系的反应物的总量，μ_0 表示反应物的分数，而（$1-\mu_0$）表示通过反应柱后的转化率。方程（6.4.31）指出，μ_0 与进样无关，这是一级反应的特征。如果略去传递效应和假定吸附平衡，则它与 Bassett 的结果方程（6.2.11）是一样的。

应用微分运算，可得归一化一级绝对矩 μ_1：

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{x}{u q_0}\left[1 + \frac{3\ (1-\alpha)\ \beta Bi^2 A_1\ (0)\ K'\ (0)}{2\alpha\ (A\ (0)\ + Bi)^2}\right] + \frac{x_c}{u_c}\ (1 + \delta_0)\ + \frac{\tau}{2} \tag{6.4.36}$$

式中，

$$q_0 = \sqrt{1 + \frac{4EG\ (0)}{\alpha u^2}} \tag{6.4.37}$$

$$A_1\ (0)\ = \frac{1}{\phi\ (0)} \coth \phi\ (0)\ - \mathrm{cosech}^2 \phi\ (0) \tag{6.4.38}$$

$$K'\ (0)\ = 1 + \frac{k_a^2 K_a}{(k_a + k_r K_a)^2} \tag{6.4.39}$$

$$\delta_0 = \ (\frac{1-\alpha}{\alpha}\beta)_c\ (1 + \frac{G\rho_p}{\rho_1 \beta_c \gamma} K_{HC}) \tag{6.4.40}$$

方程（6.4.36）可以重排为

$$\frac{\mu_1 - \frac{\tau}{2}}{\frac{x}{u}} = \frac{1}{q_0}\left[1 + \frac{3\ (1-\alpha)\ \beta Bi^2 A_1\ (0)\ K'\ (0)}{2\alpha\ (A\ (0)\ + Bi)^2}\right] + \frac{x_c u}{u_c x}\ (1 + \delta_0) \tag{6.4.36a}$$

按方程（6.4.36a），如果改变反应柱与色谱柱的长度比 x_c/x，在相似的实验条件下进行实验，然后以左边对 $x_c u/x$ 作图，则从所得直线的斜率可计算色谱柱贡献的矩量值，而从截距则可计算反应柱的矩量值。

同样，对二级中心矩 μ'_2 有

$$\mu'_2=\frac{x}{u}\left\{\frac{4E}{\alpha q_0{}^3}\left[\frac{\mathrm{d}G(p)}{\mathrm{d}p}\right]^2_{p=0}-\frac{1}{q_0}\left[\frac{\mathrm{d}^2G(p)}{\mathrm{d}p^2}\right]_{p=0}\right\}+\left\{\frac{2x}{u}\left[\delta_1+\frac{E}{\alpha u^2}(1+\delta_0)^2\right]\right\}_c+\frac{\tau^2}{12} \tag{6.4.41}$$

式中，

$$\left[\frac{\mathrm{d}G\ (p)}{\mathrm{d}p}\right]_{p=0}=1+\frac{3\ (1-\alpha)\ \beta}{2\alpha}\frac{Bi^2A_1\ (0)}{[A\ (0)\ +Bi]^2}\ [1+K'\ (0)] \tag{6.4.42}$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2G\ (p)}{\mathrm{d}p^2}\right]_{p=0}=\frac{3\ (1-\alpha)}{2\alpha}\frac{\beta Bi^2}{[A\ (0)\ +Bi]^3}\times$$

$$\left\{-\frac{R^2\beta}{2D_e}[2A_1{}^2(0)+(A(0)+Bi)A_2(0)]\cdot K'^2(0)+A_1(0)K''(0)[A(0)+Bi]\right\} \tag{6.4.43}$$

$$A_2\ (0)\ =\frac{1}{\phi\ (0)}\left[\frac{\coth\phi\ (0)}{\phi^2\ (0)}+\frac{\mathrm{cosech}^2\phi\ (0)}{\phi\ (0)}-2\mathrm{cosech}^2\phi\ (0)\ \coth\phi\ (0)\right] \tag{6.4.44}$$

$$K''\ (0)\ =-\frac{2\ (k_\alpha K_\alpha)^2}{(k_\alpha+k_rK_\alpha)^3} \tag{6.4.45}$$

$$\delta_1=\left\{\frac{1-\alpha}{\alpha}\beta\left[\frac{G\rho_pK_H^2}{\rho_l\beta\gamma^2k_\alpha}+\frac{R^2\beta}{15}\left(1+\frac{G\rho_pK_H}{\rho_l\beta\gamma}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{D_e}+\frac{5}{k_fR}\right)\right]\right\}_c \tag{6.4.46}$$

类似地，在相似实验条件下进行变更反应柱和色谱柱长度比 x_c/x 的实验，利用实验结果以方程（6.4.46）左边对 x_cu/x 作图也得一直线，从其斜率可计算色谱柱的二级矩，从截距可得反应柱的二级矩。有了反应物在反应柱出口的矩量值我们可以用 Suzuki 和 Smith[69]的结果计算吸附系数和表面反应动力学参数。

反应物在反应柱出口处的矩量值 μ_{0r}、μ_{1r}、μ'_{2r}可从实验的转化率 x 和色谱柱出口处反应物峰的矩量值计算：

$$\mu_{0r}=1-x \tag{6.4.47}$$

$$\mu_1=\frac{\int_0^\infty tc(t)\mathrm{d}t}{\int_0^\infty c(t)\mathrm{d}t} \tag{6.4.48}$$

$$\mu'_2=\frac{\int_0^\infty t^2c(t)\mathrm{d}t}{\int_0^\infty c(t)\mathrm{d}t}-\left(\frac{\int_0^\infty tc(t)\mathrm{d}t}{\int_0^\infty c(t)\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{6.4.49}$$

然后以方程（6.4.36a）和（6.4.41）作图，从截距值得 μ_{1r}、μ'_{2r}。它们与反应动力学参数的关系为

$$\mu_{0r}=\exp\left\{\left[\frac{u-\sqrt{u^2+4\frac{E}{\alpha}G\ (0)}}{2\frac{E}{\alpha}}\right]\cdot x\right\} \tag{6.4.31}$$

$$\mu_{1r}=\frac{x}{q_0 u}\ \left[1+\frac{3\ (1-\alpha)\ \beta Bi^2 A_1\ (0)\ K'\ (0)}{2\alpha\qquad (A\ (0)\ +Bi)^2}\right] \tag{6.4.50}$$

$$\mu'_{2r}=\frac{x}{u}\left\{\frac{4E}{\alpha q^3}\left[\frac{\mathrm{d}G\ (p)}{\mathrm{d}p}\right]^2_{p=0}-\frac{1}{q_0}\left[\frac{\mathrm{d}^2G\ (p)}{\mathrm{d}p^2}\right]_{p=0}\right\} \tag{6.4.51}$$

式中，其他值由方程（6.4.32）～（6.4.37），（6.4.37）～（6.4.39）和（6.4.42）～（6.4.45）给出。

6.4.2 若干简化情形

除了上述的一般情况外，Suzuki 和 Smith[71]还讨论了若干简化情形。

6.4.2.1 轴向扩散

可以忽略，即 $E\to 0$

此时有

$$\gamma=G\ (p)\ /u \tag{6.4.52}$$

于是矩值与参数间的关系为

$$\mu_{0r}=\exp\left\{-\frac{x}{u}\frac{3\ (1-\alpha)\ BiD_e}{\alpha R^2}\left[1-\frac{Bi}{A\ (0)\ +Bi}\right]\right\} \tag{6.4.53}$$

$$\mu_{1r}=1+\frac{3\ (1-\alpha)\ \beta Bi^2 A_1\ (0)\ K'\ (0)}{2\alpha\qquad (A\ (0)\ +Bi)^2} \tag{6.4.54}$$

$$\mu'_{2r}=\left\{-\frac{1}{q_0}\left[\frac{\mathrm{d}^2G\ (p)}{\mathrm{d}p^2}\right]_{p=0}\right\} \tag{6.4.55}$$

6.4.2.2 粒内扩散阻力

可忽略，即 $D_e\to\infty$

此时

$$N_0=\left(\frac{k_f k_a R\beta}{k_a R\beta+k_f}\right)\left(c-\frac{n}{K}\right) \tag{6.4.56}$$

矩值与参数间的关系为：

$$\mu_{0r}=\exp\left\{-\frac{\alpha u x}{2E}\left[\left(1+\frac{4E}{\alpha u^2}\frac{(1-\alpha)\ \beta}{\alpha}\frac{3k'_f K_a k_r}{3k'_f+R\beta K_a k_r}\right)^{0.5}-1\right]\right\} \tag{6.4.57}$$

$$\mu_{1r}=\left[1+\frac{(1-\alpha)\ \beta}{\alpha}\frac{k'^2_f K_a\cdot 9}{(3k'_f+R\beta K_a k_r)^2}\right]\left[1+\left(\frac{4E}{\alpha u^2}\frac{(1-\alpha)\ \beta}{\alpha}\frac{3k'_f K_a k_r}{3k'_f+R\beta K_a k_r}\right)\right]^{-0.5} \tag{6.4.58}$$

$$\mu'_{2r}=\frac{2E}{\alpha u^2 q'^3}\left[1+\frac{(1-\alpha)\ \beta}{\alpha}\frac{k'^2_f K_a\cdot 9}{(3k'_f+R\beta k_a k_r)^2}\right]^2-\frac{1}{q'}\frac{(1-\alpha)\ \beta}{\alpha}\frac{k'^2_f K_a^2}{(k'_f+R\beta K_a k_r/3)^3} \tag{6.4.59}$$

式中，

$$k'_f=\frac{k_a k_f R\beta}{3k_f+k_a R\beta} \tag{6.4.60}$$

$$q' = \left[1 + \frac{4E\ (1-\alpha)\ \beta}{\alpha^2 u^2} \frac{3k'_f k_r K_a}{3k_f + k_r K_a R\beta}\right]^{0.5} \tag{6.4.61}$$

6.4.2.3 粒内扩散和膜扩散阻力

可以忽略，即 $De \to \infty$ 和 $k_f \to \infty$

此时矩值与参数间的关系为：

$$\ln\mu_{0r} = -\frac{uxa}{2E}\ (q_0 - 1) \tag{6.4.62}$$

$$\mu_{1r} = \frac{H_0}{q_0} \tag{6.4.63}$$

$$\mu'_{2r} = \frac{2EH_0^2}{\alpha u^2 q_0} + \frac{3\ (1-\alpha)\ K''\ (0)}{2q_0\alpha} \tag{6.4.64}$$

$$q_0 = \left[1 + \frac{4E\ (1-\alpha)\ \beta K\ (0)}{\alpha^2 u^2}\right]^{0.5} \tag{6.4.65}$$

$$H_0 = 1 + \frac{(1-\alpha)\ \beta K'\ (0)}{\alpha} \tag{6.4.66}$$

6.4.2.4 只考虑粒内扩散和反应过程

即 $E \to 0$ 和 $k_f \to \infty$，可以忽略。

此时三个矩方程为：

$$\mu_{0r} = \exp\left[-\frac{3xD_e\ (1-\alpha)}{Ru\alpha} A\ (0)\right] \tag{6.4.67}$$

$$\mu_{1r} = 1 + \frac{3\ (1-\alpha)}{2\alpha}\beta A\ (0)\ K'\ (0) \tag{6.4.68}$$

$$\mu'_{2r} = \frac{3\ (1-\alpha)\ \beta}{2\alpha}\left[\frac{R^2\beta}{2D_e} A_2\ (0)\ K'\ (0) - A_1\ (0)\ K''\ (0)\right] \tag{6.4.69}$$

利用方程（6.4.67）的 μ_{0r} 值可由式（6.4.70）计算催化剂的有效因子

$$\eta = \frac{\dfrac{-u^{\ln\mu_{0r}}}{x}}{\dfrac{(1-\alpha)\ \beta K\ (0)}{\alpha}} = \frac{\dfrac{-3R^{\ln\mu_{0r}}}{x}}{\dfrac{\phi^2\ (0)}{F}} \tag{6.4.70}$$

$$F = \frac{\alpha R u}{3\ (1-\alpha)\ D_e} \tag{6.4.70a}$$

6.4.2.5 只考虑催化剂反应过程

此时可分为两种情形：

（1）吸附控制，即 $k_a << k_r K_a$，此时有

$$K\ (0) = k_a \tag{6.4.71a}$$

$$K'\ (0) = 1 \tag{6.4.71b}$$

$$K''\ (0) = -\frac{2k_a}{k_r^3 K_a} \tag{6.4.71c}$$

（2）表面反应控制，即 $k_a >> k_r K_a$，此时有

$$K\ (0) = k_r K_a \tag{6.4.72a}$$

$$K'\ (0) = 1 + K_a \tag{6.4.72b}$$

$$K''(0) = -\frac{2K_a}{k} \tag{6.4.72c}$$

6.4.3 表面反应动力学参数的计算及其他柱参数和操作参数对它的影响

为了从实验矩值计算吸附和动力学参数，必须预先测定若干柱参数，如床层空隙率 α，催化剂粒子孔隙率 β 和粒子半径 R，柱子长度 x，操作参数如载气流速 u，柱温和压降，进样时间 τ 等。传质系数如轴向扩散系数 E、膜扩散系数 k_f 及粒内有效扩散系数 D_e，虽然也可以与吸附系数和表面动力学参数一起计算，但为了使计算比较简单，同时也是为了提高吸附和反应动力学参数的准确性，最好还是从现有知识来计算为好。

有了上述一些值后，我们能够从零级退化矩 μ_{0r} 利用方程（6.4.31）～（6.4.35）计算 $G(0)$、$A(0)$、$\varphi(0)$ 和 $K(0)$；利用一级绝对矩 μ_{1r} 用方程（6.4.37）～（6.4.39）和（6.4.50）计算出 q_0、$A(0)$、$K'(0)$；从二级中心矩 μ'_{2r} 用方程（6.4.42）～（6.4.45）和（6.4.51）计算出 $A_2(0)$ 和 $K''(0)$。由于 $K(0)$、$K'(0)$ 和 $K''(0)$ 与吸附系数和表面反应动力学参数间有如下关系：

$$K(0) = \frac{k_a k_r K_a}{k_r K_a + k_a} \tag{6.4.35}$$

$$K'(0) = 1 + \frac{k_a^2 K_a}{(k_r K_a + k_a)^2} \tag{6.4.39}$$

$$K''(0) = -2\frac{k_a^2 K_a^2}{(k_r K_a + k_a)^3} \tag{6.4.45}$$

解上述联立方程，可得

$$k_r = \left[\frac{K'(0) - 1}{K(0)} - \frac{K''(0)}{2(K'(0) - 1)}\right]^{-1} \tag{6.4.73}$$

$$K_a = \frac{1}{(K'(0) - 1)}\left[K'(0) - 1 - \frac{K''(0)\,K(0)}{2(K'(0) - 1)}\right]^2 \tag{6.4.74}$$

$$k_a = K(0) - \frac{2(K'(0) - 1)^2}{K''(0)} \tag{6.4.75}$$

我们自编了一套用于催化反应色谱技术数据处理的 Basic 计算机程序。并用数值计算方法考察了若干柱参数和操作参数的影响，也考察了传递系数取值对吸附和表面反应动力学参数的影响。表 6.5～表 6.10 和图 6.23、图 6.24 给出这些计算结果。

结果表明，当 μ_{1r} 和 μ'_{2r} 都大于零时，只有考虑全部传递过程影响的一般情况下才能都为正值，而 μ'_{2r} 为负时，略去全部传递过程影响时，三个动力学参数才能为正值。此时假定吸附平衡是可靠的。于是从 μ_{0r} 和 μ_{1r} 可获得 $K(0) = k_r K_a$ 和 $K'(0) = 1 + K_a$。此外还得到若干初步看法：①柱参数和操作参数对动力学参数有影响，需尽可能正确测定它们；②μ_{0r} 主要影响表面反应速率常数 k_r，μ_{1r} 影响全部动力学参数值，吸附平衡常数 K_a 主要决定于 μ_{1r}，μ'_{2r} 主要影响吸附速率常数；③只要全部矩值为正值，传递系数可以在数个数量级内变化而三个动力学参数基本保持不变；④k_a 较难正确获得，因为 μ'_{2r} 的测定误差较大，虽然如此，总比没有该值要好。

表 6.5　α 对动力学参数计算值的影响

（$\mu_{0r}=0.840\ 2$，$\mu_{1r}=3.307\ 7$s，$\mu'_{2r}=0.518$s^2，$E=0.01$cm^2/s，$k_f=20$cm/s，$D_e=0.001$cm^2/s，$u=87.05$cm/s，$\beta=0.4$，柱温=250℃）

α	0.288	0.388	0.488
k_a/（1/s）	23.7	43.1	70.3
K_a/（ml/ml）	4.13	7.05	11.3
k_a/（1/s）	0.108	0.105	0.103

表 6.6　β 对动力学参数计算值的影响（$\alpha=0.388$，其余值同表 6.5）

β	0.30	0.40	0.50
K_a/（1/s）	61.6	43.1	32.0
K_a/（ml/ml）	9.72	7.05	5.45
K_a/（1/s）	0.102	0.105	0.109

表 6.7　u 对动力学参数计算值的影响（其余值同表 6.5、表 6.6）

u/（cm/s）	70.05	87.05	101.05
K_a/（1/s）	29.1	43.1	54.3
K_a/（ml/ml）	5.17	7.05	8.54
K_a/（1/s）	0.112 7	0.105 1	0.101 4

表 6.8　μ_{0r}对动力学参数计算值的影响（其余值同表 6.5、表 6.6）

μ_{0r}	0.790 2	0.840 2	0.890 2
k_a/（1/s）	43.1	43.1	42.7
K_a/（ml/ml）	7.16	7.06	6.95
k_a/（1/s）	0.144 5	0.105 1	0.067 0

表 6.9　μ_{1r}对动力学参数计算值的影响（其余值同表 6.5、表 6.6）

μ_{1r}（s）	1.037	2.037	3.037	4.037	5.037
k_a/（1/s）	2.037	43.1	119	235	390
K_a/（ml/ml）	0.284 4	0.150 1	0.063 3	0.045 4	0.035 2
k_a/（1/s）	5.13	7.05	11.57	16.15	20.74

表 6.10　μ'_{2r}对动力学参数计算值的影响

μ'_{2r}/（s^2）	0.051 1	0.511	1.511	2.511	3.511	4.511
k_a/（1/s）	367 3	119.9	39.1	23.6	17.02	13.0
K_a/（ml/ml）	0.064	0.063 3	0.062 5	0.618	0.061	0.060 3
k_a/（1/s）	11.44	11.57	11.87	12.17	12.48	12.79

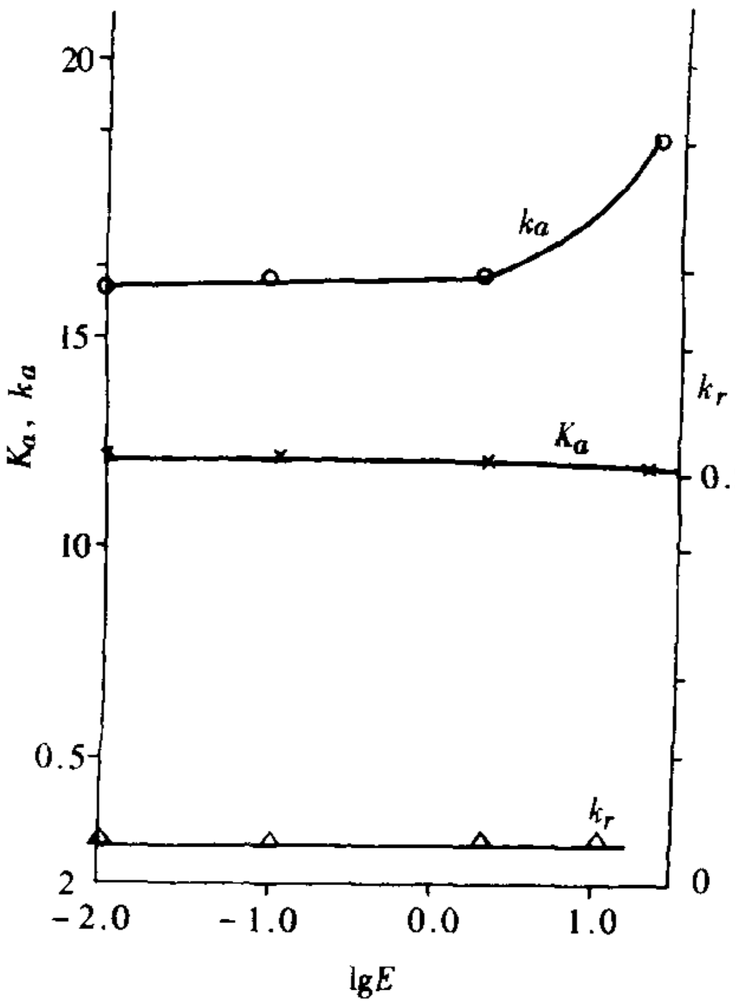


图 6.23a　E 对动力学参数的影响

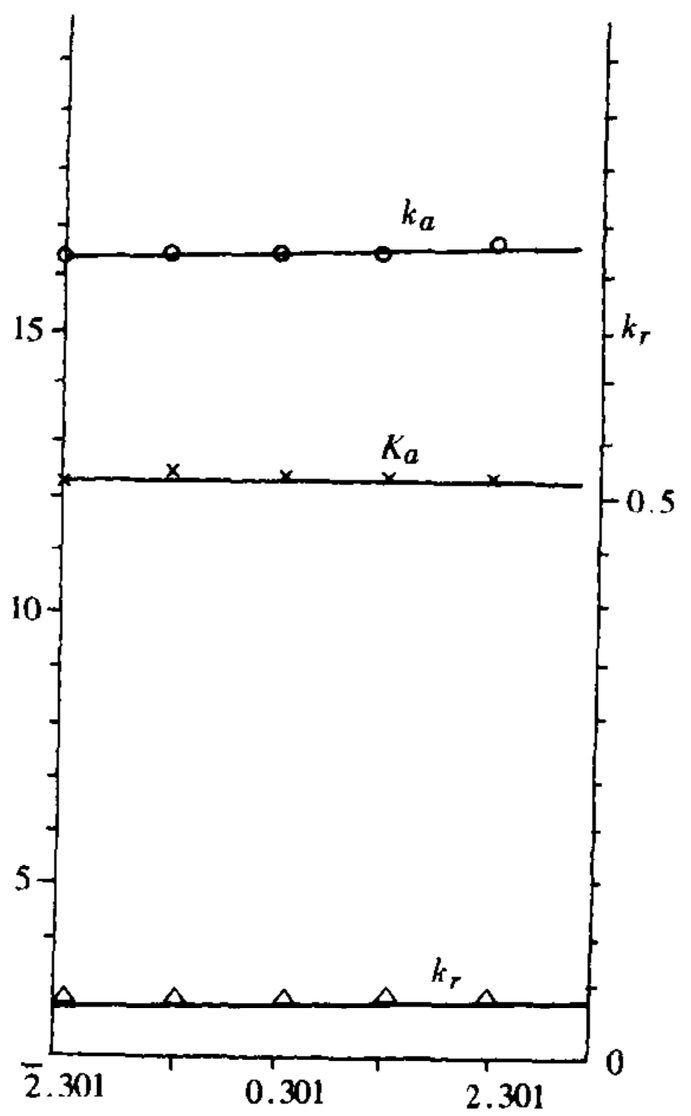


图 6.23b　k_f 对动力学参数的影响

6.4.4　催化反应色谱技术的应用[41]

利用催化反应色谱技术，测定了噻吩在钼酸钴催化剂上的氢解和环己烷在重整催化剂上脱氢的结果。实验设备基本上是一台气相色谱仪，如图 6.25 所示。选用 40～60 目的催化剂装成均一的三根不同长度的柱子。噻吩氢解反应柱和色谱柱长度比为 0.75、1.5m 和 1，而环己烷脱氢反应柱和色谱柱长度比为 2、3.3 和 6.6。色谱柱和反应柱都是 ϕ3.5mm×0.15mm 等的紫铜管。反应柱温度为 250℃、270℃ 和 290℃，载气为氢气，经脱氧干燥净化后进入反应柱，然后进入色谱柱。反应物用分析纯噻吩和环己烷，用微量注射器注入，进样量为 2～25μl。载气流速为 45～120ml/min。实验条件和催化剂性质如表 6.11 和表 6.12 所示。实验获得的色谱柱的矩值列入表 6.13 中。对噻吩氢解的一级矩和二级矩作图如图 6.26 和图 6.27 所示。由这些作图获得的矩值 μ_{0r}、μ_{1r}和 μ'_{2r}如表 6.14 所示。图 6.26 和图 6.27 指出前

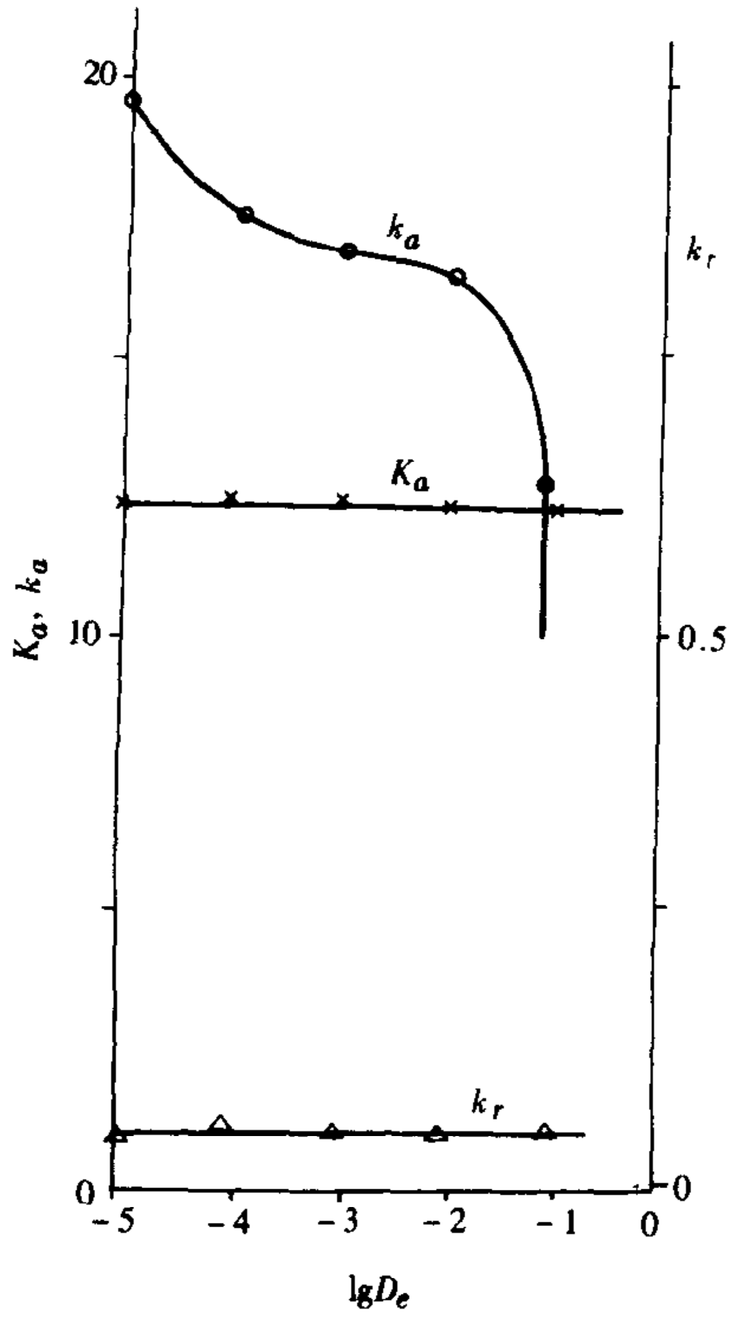


图 6.24　D_e 对动力学参数的影响

述的理论推导是正确的，线性关联系数大于 0.99 以上。μ_{0r}由转化率 x 计算的。由反应柱出口计算的反应动力学参数列入表 6.15 和表 6.16 中。由不同温度数据获得的吸附热和活化能与其他方法给出的值如表 6.17 所示。

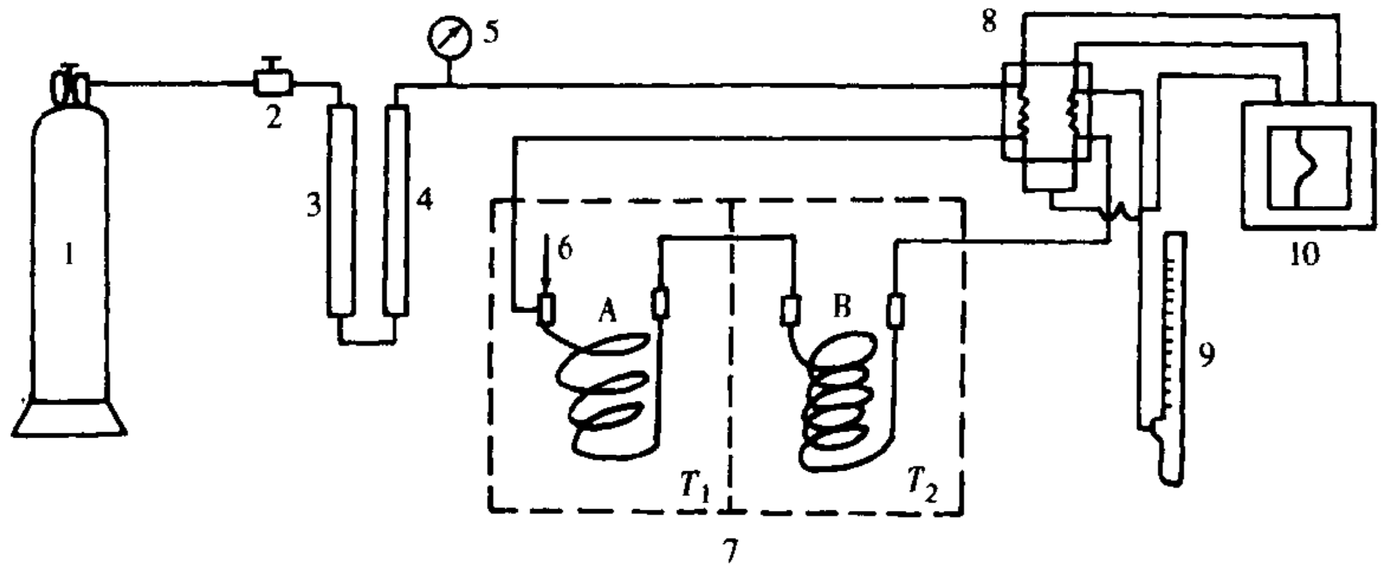


图 6.25　催化反应色谱流程图

1. 氢气瓶　2. 稳压阀　3. 净化器　4. 流量计　5. 压力表　6. 进样口　7. 恒温箱　A. 反应柱　B. 色谱柱　8. 热导池　9. 皂泡流速计　10. 记录器

表 6.11　反应研究的实验条件

反应	环己烷脱氢	噻吩氢解
温度/℃	250，270，290	250，270，290
柱长比	2，3.3，6.6	0.75，1，1.5
载气流速/（ml/min）	45	120
进样量/μL	23	25

表 6.12　催化剂和床层的基本性质

催化剂	$Mo-Co/Al_2O_3$	$Pt-Al_2O_3$
比表面积/（m^2/g）	240	
平均孔径/nm	4～5	
粒子直径/mm	0.45～0.50	0.45～0.50
床层空隙率 α	0.388	0.39
粒子孔隙率 β	0.41	0.40

表 6.13　色谱柱出口处的矩值

反应		噻吩氢解			环己烷脱氢		
柱长/m		1.98	1.50	1.00	0.50	0.30	0.15
250℃	μ_{0r}	0.818	0.824	0.909 6	0.966	0.977	0.978
	μ_{1r}	267.8	259.1	229.3	127.0	125.6	122.5
	μ_{2r}	375.2	346.4	229.3	39.98	35.15	35.37

续表

反应		噻吩氢解			环己烷脱氢		
270℃	μ_{0r}	0.720	0.741	0.858	0.893	0.955	0.955
	μ_{1r}	255.9	252.9	224.8	125.4	124.0	122.5
	μ_{2r}	271.9	255.5	251.9	39.2	34.2	34.6
290℃	μ_{0r}	0.515	0.538	0.760	0.698	0.905	0.902
	μ_{1r}	236.8	231.4	212.4	124.1	128.1	122.5
	μ_{2r}	195.2	189.9		34.5	34.2	34.6

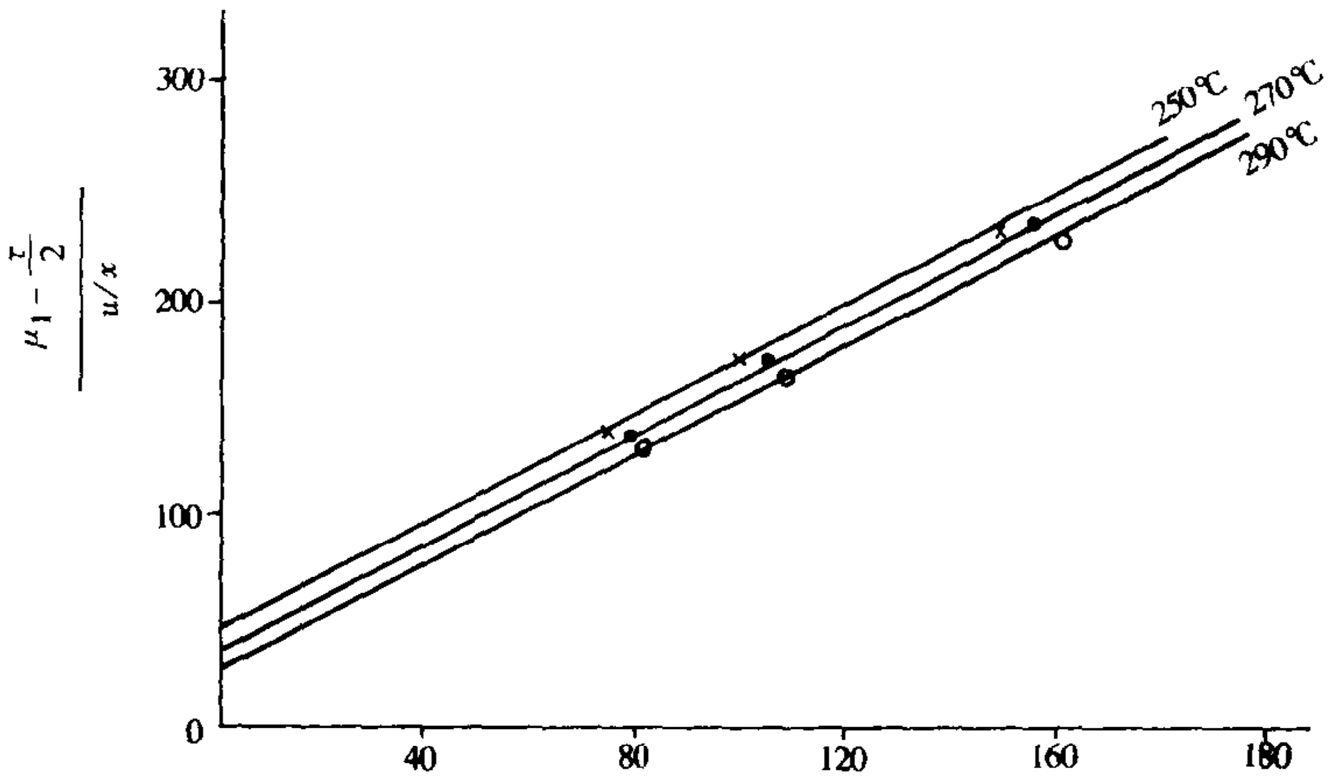


图 6.26　$(\mu_1 - \tau/2) / (u/x)$ 对 $x_c u/x$ 作图

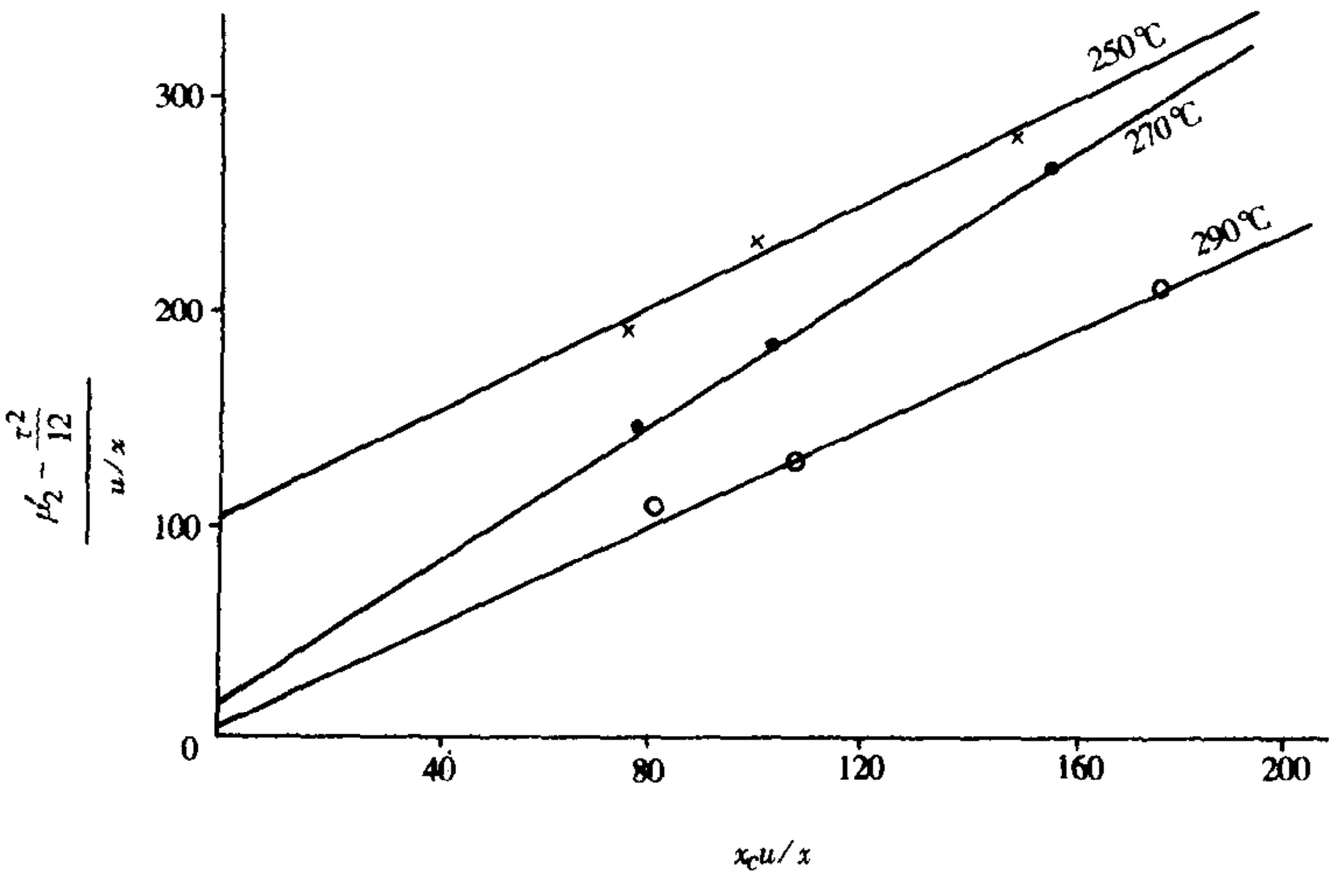


图 6.27　$(\mu'_2 - \tau^2/12) / (u/x)$ 对 $x_c u/x$ 作图

表 6.14　反应柱出口处反应物的矩值

反应		噻吩氢解			环己烷脱氢		
柱长/m		1.98	1.50	1.00	0.50	0.30	0.15
250℃	μ_{0r}	0.818	0.842	0.961	0.966	0.977	0.975
	μ_{1r}	86.16	65.29	43.5	7.26	4.15	1.98
	μ_{2r}	206.1	156.2	104.1	4.19	2.40	1.15
270℃	μ_{0r}	0.720	0.741	0.858	0.893	0.955	0.955
	μ_{1r}	73.4	55.6	37.1	4.25	2.43	1.13
	μ_{2r}	34.79	26.37	17.57	3.39	2.24	1.04
290℃	μ_{0r}	0.516	0.538	0.760	0.698	0.905	0.902
	μ_{1r}	52.2	39.2	36.1	4.15	2.37	1.10
	μ_{2r}	13.8	10.36	6.91			

表 6.15　噻吩氢解的动力学参数

温度/℃		250			270			290		
柱长		$k_a \times 10^{-2}$	K_a	$k_r \times 10^3$	$k_a \times 10^{-2}$	K_a	$k_r \times 10^3$	$k_a \times 10^{-2}$	K_a	$k_r \times 10^3$
1.98	1	0.604	65.0	1.16	4.62	56.6	3.11	7.28	41.2	10.7
	2	−65.5	65.7	2.38	−288	57.5	4.95	−374	42.1	13.1
	3	−65.6	65.7	2.38	−290	57.5	4.95	−374	42.1	13.1
1.50	1	0.605	65.2	1.28	4.63	56.6	3.28	7.09	40.8	14.0
	2	−65.5	65.8	2.69	−288	57.5	5.54	−374	41.7	16.4
	3	−65.6	65.7	2.69	−290	57.5	5.54	−374	41.7	16.4
1.00	1	0.604	65.0	1.65	4.62	56.6	3.27	7.08	40.8	8.4
	2	−288	65.7	2.23	−288	57.5	4.24	−370	41.7	10.9
	3	−65.6	65.7	2.23	−290	57.5	4.24	−370	41.7	10.9
平均	1	60.4	65.1	1.38	4.62	56.6	3.22	7.18	40.9	10.7

说明：1. 考虑全部传递过程的影响；2. 略去全部传递过程的影响；3. 略去 D_e 的影响。

表 6.16　环己烷脱氢的动力学参数*

温度/℃	250	270	290
K_a/（ml/ml）	5.29	2.98	3.00
k_r/（1/s）	0.003 22	0.005 35	0.105

*　k_a 值很大，可以认为是吸附瞬时达到平衡。

表 6.17　吸附热和活化能*

	环己烷脱氢			噻吩氢解		
	Q/（kJ/mol）	E_s/（kJ/mol）	E_a/（kJ/mol）	Q/（kJ/mol）	E_s/（kJ/mol）	E_a/（kJ/mol）
本方法	34.41	169.57	137.33	27.26	110.95	83.74
Bassett 方法	26.21	159.52	132.72	—	—	69.50
文献[38~39]	33.49～37.68	177.94	144.44	33.07	—	73.69

* Q. 吸附热；E_s. 表面反应活化能；E_a. 表观活化能。

6.4.5　数据处理方法与实验条件的匹配

脉冲技术是不稳定态技术，它的数学模型是

$$\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{3(1-\alpha)}{\alpha R}N_0 = 0 \tag{6.4.76}$$

式中，左边第一项是轴向扩散项，第二项是流动项，第三项是浓度随时间变化的项，第四项是流动相与催化剂固定相间的交换，N_0 中包含了表面反应、吸附粒内传递和气固间的传递等速率因素。严格说来，在一般实验条件下，使用脉冲技术获得的结果与稳定态流动技术的结果是不可能相同的，因为所有传递系数、吸附系数都要影响反应的结果。如果已知吸附等温线的数学形式、反应动力学方程式和各吸附及传递系数，可联立以边界进样条件进行数值解，然后与实验应答峰比较。这样做是非常复杂和费时的，而且不可能获得可靠结果，所以几乎没有人使用数值解方法来处理脉冲反应实验数据，除非是作理论研究。因此，实际使用的方程总是对方程（6.4.76）作某些简化，这样对实验提出了相应的与之简化条件配合的限制。下面我们讨论若干简化情况和实现这些简化的实验方法。

6.4.5.1　反应为一级不可逆，吸附是一级可逆的

此时方程将变为本节前面部分所介绍的情况，利用拉普拉斯变换可解出在拉普拉斯范畴内的解，从而可以利用矩方法来获得反应和吸附参数，即所谓催化反应色谱技术。这一技术对反应器没有任何要求，但要求严格控制实验条件，因为需要利用反应物峰形来计算参数，实验条件应保证不破坏峰形，任何干扰峰形的因素都要尽量排除和严格控制。本简化条件只能用于研究一级反应，实验应在线性动力学范围内进行。当然，本简化条件应能应用于准线性体系。本简化情形要求装数根柱子做多次试验，得到的是在考虑所有传递过程时在真实反应条件下测定的吸附系数和表面反应动力学参数。

6.4.5.2　所有传递因素（包括轴向扩散、膜扩散和粒内扩散）的影响可以忽略

假定表面反应步骤中只有一个速度控制步骤（或吸附，或表面反应，或脱附），此时方程（6.4.76）可简化：

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{3(1-\alpha)}{\alpha R}N_0 = 0 \tag{6.4.77}$$

无因次化，$r_i = -N_0$，$A = \dfrac{3(1-\alpha)}{\alpha R}$，$u_i = \dfrac{u}{1+K_i}$，于是

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u_i \frac{\partial c}{\partial t} - A \frac{r_i}{1 + K_i} = 0 \tag{6.4.78}$$

这就是6.3节讨论的基本方程，r_i 既可以是指律型的，也可以是 Langmuir－Hinshelwood 型的。Hattori 和 Murakami[32]证明，对于线型反应，脉冲技术得到的结果与稳定流动法结果相同。对简单的 n 级不可逆反应，进样是矩形脉冲时，结果与流动法相同，但其他形状的进样脉冲，两者结果有差异。如果用平均浓度代替最大浓度时，则脉冲转化率近似与流动法相同。对 Langmuir－Hinshelwood 动力学，Blanton 等[59]证明，也有类似情况。

这一简化情形略去了传递因素的影响。为使这一假定可靠，应保证反应器完全活塞流的，也就是要求反应器较长，载气流速较大，催化剂粒子要比较小。如果所研究的反应速率较慢，比较容易满足上述简化条件。由于色谱分离作用，反应为不可逆的假定一般总是容易得到满足的，特别是当转化率比较低时。由于在处理数据时以平均浓度代替最大浓度，因此，获得的参数带有一定的近似性。Sica 等[34]的处理，要求反应前后反应物峰形基本不变，因此要使进样脉冲展得相当宽，以便在床层中的宽化可以略去不计。当然，床层较短较易满足此要求。在实际上峰不展宽是办不到的，反应本身就会使峰形变化，因此他们获得的结果也只能是近似的。

6.4.5.3 传递因素可以忽略，且假定吸附平衡，反应是一级不可逆反应

在此简化情形下简化方程（6.4.76）简化为

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + AK_a k_r c = 0 \tag{6.4.79}$$

它的解为，$c = c_0 A\varphi\ (t - L/u)\ \exp\ (-k_r K_a L/u)$ (6.4.80)

转化率，$x = 1 - \dfrac{c}{c_0 A\varphi\ (t - L/u)} = 1 - \exp\ (-k_r K_a L/u)$ (6.4.81)

L/u 是接触时间 V/Q，即反应器体积与载气流速之比，可改变。这一结果就是6.2节中讨论过的 Bassett 方程。此时脉冲法结果与稳态流动法完全相同。早先的讨论指出，由于它的使用极其简单，只要改变载气流速即可获 kK 值，改变温度即可获活化能，因此实际应用非常广泛。实验条件不像第一种简化情形那样严格，因为它不需要反应物峰形，仅需要转化率 x，所以在反应柱和分析柱间可以加冷阱以收集产物。以转化率对 L/u 作图，由式（6.4.82）

$$\ln \frac{1}{1 - x} = k_r K_a \frac{L}{u} \tag{6.4.82}$$

就能得表观动力学参数。当然由于是一级反应，应用不算太广。但本节的结果指出，略去传递因素对 K_a 和 k_r 影响不大。表6.18的结果说明了这一点[78]。

表6.18 略去传递系数对 k_r 及 K_a 的影响

	略去 E	略去 k_f	略去 k_f，D_e	略去 E，k_f	不略去
k_r/（1/s）	0.045 4	0.064 7	0.064 7	−0.003 72	0.045 4
K_a/（ml/g）	12.6	12.38	12.38	58 870	12.16

6.4.5.4 传递因素影响可以全部忽略，吸附平衡

如果方程（6.4.76）中的 $u\frac{\partial c}{\partial x}$ 也可以略去，即认为反应器是完全混合型的。此时方程简化为

$$\frac{\partial c}{\partial t}+AN_0=0 \tag{6.4.83}$$

对指数律动力学，就是 6.3 节讨论过的情形。

由于这一情况相当于一搅拌釜反应器，要满足这一要求应使用薄的催化剂床层和大大加长进样时间，并且此时的转化率不要太高，最好相当于一微分反应器。所以，使用这一简化情形通常在反应器和进样器之间加一扩散管使进样大大加宽。同时为了略去传递因素，应使用较小的催化剂粒子和较高流速。

总之，使用脉冲方法来研究多相催化反应动力学时，应该特别注意所用的数据处理方法是否与获得实验数据的实验条件相匹配，采用简化处理，必须保证实验条件基本满足简化假设。为了不致获得错误信息，一般在获得动力学参数后，返回去说明实验条件是满足简化假设的。

一般说来，简化假设愈多，对实验条件的要求愈低，但获得信息愈少，但使用简便。简化条件少，要求实验严格，但获得信息较多。选用何种简化处理，通常视研究对象对数据准确性的要求以及是否仅作比较研究和实验条件而定。一般能采用简单的，尽量采用简单的。

6.4.6 时间分辨催化反应色谱技术（TRCRC）[6]

时间分辨催化反应色谱技术，是利用波谱技术中的时间分辨法在实验技术上改进我们早先发展的催化反应色谱技术[45]。催化反应色谱技术研究催化反应要求能够获得反应柱出口处的矩值，在早先发展的技术中利用改变反应柱和色谱柱温度的方法来计算所需的矩值，实验技术上要求相当苛刻且比较麻烦，不利于推广应用。引入时间分辨法后可以获得反应柱出口的不同组分的流出曲线。从流出曲线可以很容易地计算所需的矩值，而且丰富了的信息，还能进一步利用。

所谓时间分辨法，就是在保证实验能很好重复条件下重复做同一实验条件的脉冲实验，每次实验只分析流出曲线上特定时间上的产物组成，把不同点连起来就形成流出曲线。这一技术的关键是实验的重复性必须很好，实验中要保证反应柱温恒定和进样量恒定，最好用六通阀定量进样，这是最主要的两条，当然载气流速恒定等也是重要的。此外，应注意的是，实测点线最好用曲线拟合后从拟合曲线来计算矩值。

利用 TRCRC 不仅较好地重复了催化反应色谱技术的实验结果，而且在研究催化剂制备参数对环己烷脱氢和苯加氢反应的吸附和表面反应速率参数的影响方面获得了一些有用信息。更有意思的是在同一催化剂上比较了苯加氢和环己烷脱氢这一对互为可逆反应的反应动力学参数，首次从不同实验测量证明了加速正反应速率的催化剂同样也加速逆反应的速率。

6.5 断流色谱

6.5.1 概述

在 6.2 节和 6.3 节讨论中，用气相浓度的脉冲法得到的往往是吸附平衡常数和表面反应速率常数的乘积，而不是单独的表面反应速率常数。Phillips 等[79]进一步发展了上述的色谱技术，使用表面浓度来表示反应速率，因而可以得到真正的表面反应速率常数。这就是所谓的断流色谱（stop－flow chromato graphy）技术。断流色谱技术也是在非稳定态下进行的，催化剂柱子既起催化作用也起分离作用。其设备是一台具有高灵敏度检测器的气相色谱仪，在气路上有 1～2 个切换阀和稳压器。其装置框图如图 6.28 所示。

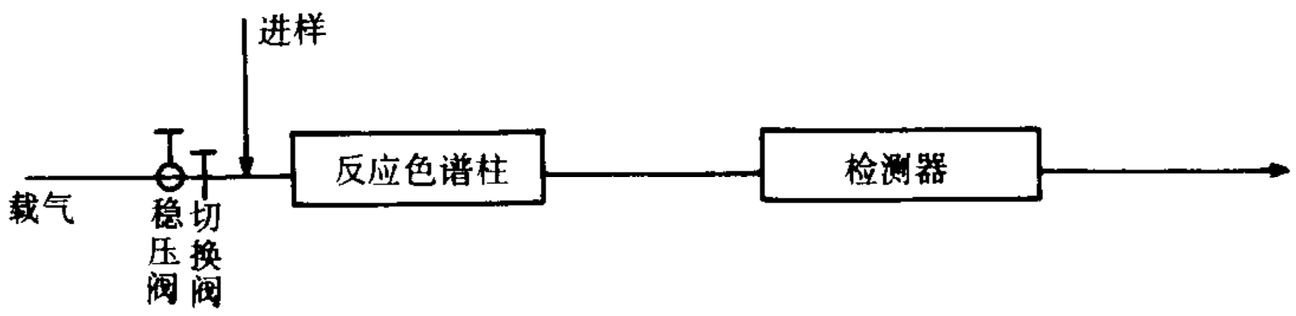


图 6.28　断流色谱装置框图

6.5.2 断流色谱理论

有一些催化剂既有催化作用也有分离反应物和产物的作用，因此，反应柱也是色谱分离柱。用它可以研究催化反应。在简单的脉冲流出技术中，在 A→B 或 A→B+（C）型反应中可形成如图 6.29 的色谱图，产物峰很宽，前缘很陡，随后是反应物峰（反应物峰较强，吸附于催化剂表面），对产物强吸附，色谱图却好反过来。作为一种近似，在时间 m_{tr}时，反应速率比例于产物和反应物峰最大处间的一个分数[79]，t_r 是反应物的保留时间。对一级反应，速率比例于柱子中的反应物量 $f\ (a-x)$，f 是在表面上的反应物分子的分数，即

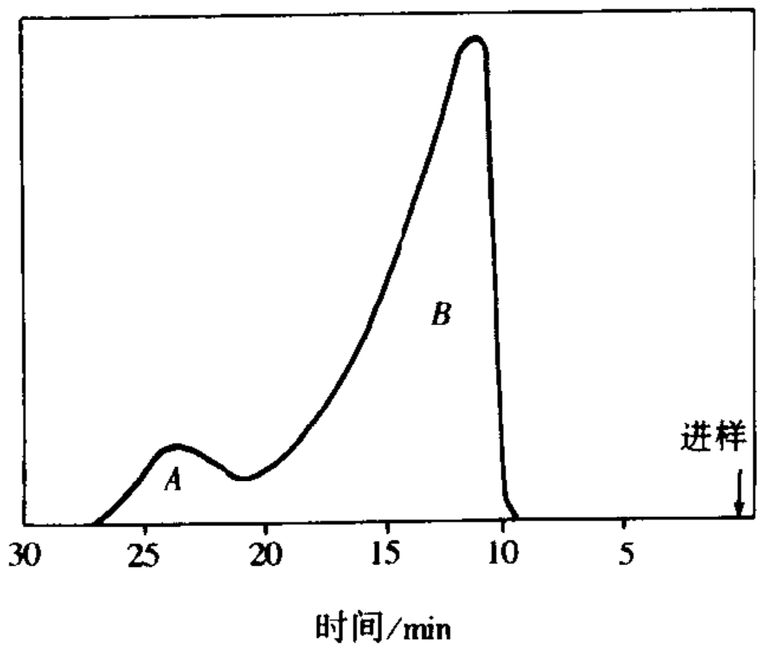


图 6.29　典型的反应色谱图

$$f=\frac{c_s V_s}{c_g V_g+c_s V_s}=\frac{KV_s}{KV_s+V_g} \tag{6.5.1}$$

式中，V_g 是气相保留体积，而 V_s 是反应物的保留体积，一般说来 $KV_s>>V_g$，所以 f 一般等于 1。a 是脉冲反应物的量，x 是在 t 时已分解的量。所以反应速率：

$$\frac{dx}{dt}=fk\ (a-x) \tag{6.5.2}$$

积分之

$$\ln(a-x) = -fkt + \ln a \tag{6.5.3}$$

因此，以 $\ln(a-x) - mt_r$ 作图，从斜率得到表面反应速率常数，而不是表观速率常数。

在断流色谱中，流过反应色谱柱的载气被周期性地截断和再流动，因此在每一次断流时间内生成的产物峰（尖锐的峰）叠加于连续流动时产生的很宽的产物峰之上，如图6.30所示。由于这些尖锐峰的面积表示在断流间隔内生成的产物的量，因此用它可以测量这一间隔内的反应速度。Phillips 等[79~80]指出，由于反应色谱柱对反应物和产物有相同的柱效，且扩散影响可以略去，因此每一次断流得到的产物峰的宽度相同。为了用断流色谱研究催化反应动力学，我们讨论一级反应 A→B 的情形。

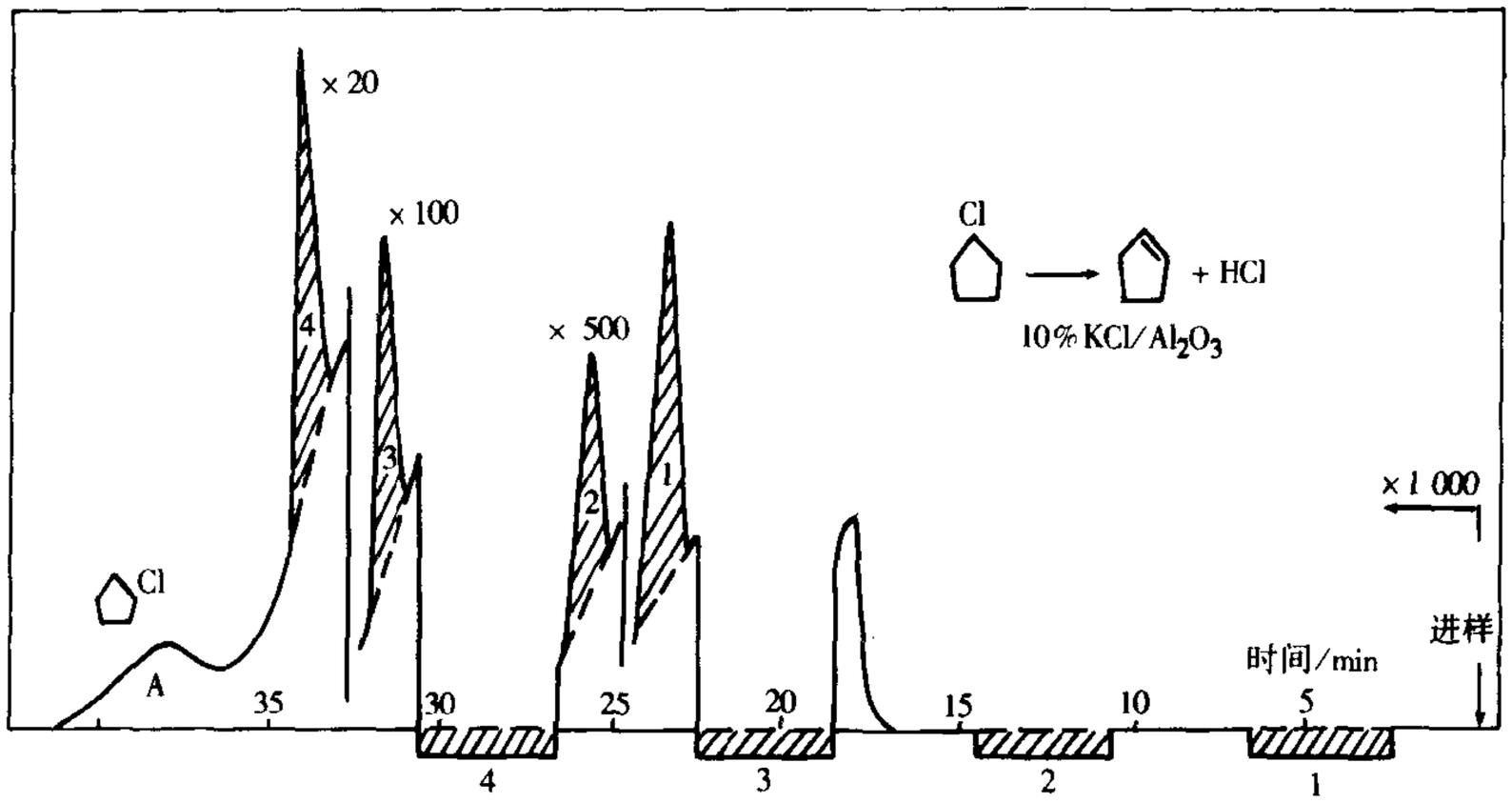


图 6.30　典型的断流色谱图

令每次断流间隔的中间时间为 T_i（$i=1, 2, \cdots$），而每次断流的间隔为 $2v_i$（$i=1, 2, \cdots$），于是第一次断流的开始时间为 $T_1 - v_1$，而结束时间为 $T_1 + v_1$，由于第一次断流峰的峰面积与第一次断流间隔时间内生成的产物量成比例［方程（6.5.2）］，从方程（6.5.3）可得

$$\frac{a-x}{a} = e^{-fkt} \tag{6.5.4}$$

$$x = a\left[1 - \exp(-kft)\right] \tag{6.5.5}$$

所以在断流间隔时间内生成的产物的量为

$$x_{T+v} - x_{T-v} = a\exp(-kfT)(e^{kfv} - e^{-kfv}) = 2ae^{-kfT}\sinh kfv \tag{6.5.6}$$

因此两次断流峰的面积为

$$S_1 = X_{T_1+v_1} - X_{T_1-v_1} = 2ae^{-kfT_1}\sinh kfv_1 \tag{6.5.7}$$

$$S_2 = X_{T_2+v_2} - X_{T_2-v_2} = 2ae^{-kfT_2}\sinh kfv_2 \tag{6.5.8}$$

对上两式取对数，然后相减得

$$\ln\frac{S_1\sinh kfv_2}{S_2\sinh kfv_1} = kf(T_2 - T_1) \tag{6.5.9}$$

当断流间隔很小，即 kfv 很小时，有

$$\sinh fkv \approx kfv \tag{6.5.10}$$

于是方程（6.5.9）简化为

$$\ln \frac{S_1 v_2}{S_2 v_1} = kf\ (T_2 - T_1) \tag{6.5.11}$$

由方程（6.5.11）可以看出，表面反应速率常数可以从断流峰的峰面积比来获得。由于 k 取决于面积比的对数，因此在大的面积比时，测量误差的影响就显得不重要了。如果取第一断流和最后一次断流值，$S_1 v_2 / S_2 v_1$ 比值通常大于 100，甚至 10 000。所以最精确的反应速率常数值应从第一断流峰和最后一个断流峰计算。如果测量误差为 $y\%$，则 k 值的误差仅 $0.1y\%$。而其他断流只用于校正柱子的均匀性和反应级数。

Phillips 等还讨论其他情形：A→B + C，如 C 不产生信号，则与 A→B 同，如产生信号，则两峰的面积接近；对 A→B 和 A→C，两产物峰随反应物往前走愈来愈接近，但 B 和 C 峰面积之比保持恒定，于是从两峰面积可得总 k，而 k_b/k_c 由两峰面积比决定；对 A→B→C，对每次断流 B 和 C 将产生相应的峰，但两峰随 A 向前移而愈来愈靠近，k_1 可用两峰面积来测定，而 k_2 最好由 B→C 来测定；对 A⇆B，无法简单地用断流技术来测定。

虽然关于断流色谱的详细推导[81]和一般化的断流方程及结果[82~83]也已给出，但对研究反应动力学，上述推导的结果已够用。所以详细的一般方程和推导这里暂不详述。下面我们先介绍几个有代表性的例子，说明如何应用断流色谱来研究反应动力学。

6.5.3 断流色谱应用实例

Phillips 等[79]用断流色谱研究了在 10% KCl/Al_2O_3 催化剂上卤化环戊烷的裂化反应 A→B + C 的动力学，用氮作载气，氢焰离子化检定器，进样量约 10μl。典型的结果列于表 6.19、表 6.20 及图 6.31 中。

表 6.19 100℃ 时卤化环戊烷在 10% KCl/Al_2O_3 上的断流实验结果

断流数目	1	2	3	4
T/s	540	900	1 440	2 340
$2v$/s	120	240	480	960
峰面积/mg	17.0	13.02	23.46	6.52
衰减	2 000	2 000	500	500
校正面积 S	34.0	26.04	11.73	3.26
$S/2v$	283	109	24.5	3.39

表 6.20 对表 6.19 结果的分析

断流数目		$(T_2 - T_1)$ /s	$\lg (S_1 v_2 / S_2 v_1)$	$\lg (S_1 \sinh kfv_2 / S_2 \sinh kfv_1)$	$kf^* \times 10^{-3}$/ (1/s)
峰 1	峰 2				
1	2	360	0.416 9	0.421 5	2.70 ± 0.13
2	3	540	0.646 7	0.666 1	2.84 ± 0.09

续表

断流数目		(T_2-T_1) /s	$\lg(S_1v_2/S_2v_1)$	$\lg(S_1\sinh kfv_2/S_2\sinh kfv_1)$	$kf^*\times10^{-3}$/(1/s)
峰 1	峰 2				
3	4	900	0.857 1	0.938 6	2.41±0.05
1	3	900	1.064 2	1.088 3	2.78±0.05
2	4	1 440	1.504 6	1.060 35	2.57±0.03
1	4	1 800	1.921 4	2.025 2	2.59±0.03

他们获得的表面反应动力学方程为：

对氯化环戊烷

$$k=10^{9.5}\exp(-21\ 100/RT)$$

对溴化环戊烷

$$k=10^{4.5}\exp(-12\ 000/RT)$$

对氯化环己烷

$$k=10^{11.5}\exp(-25\ 000/RT)$$

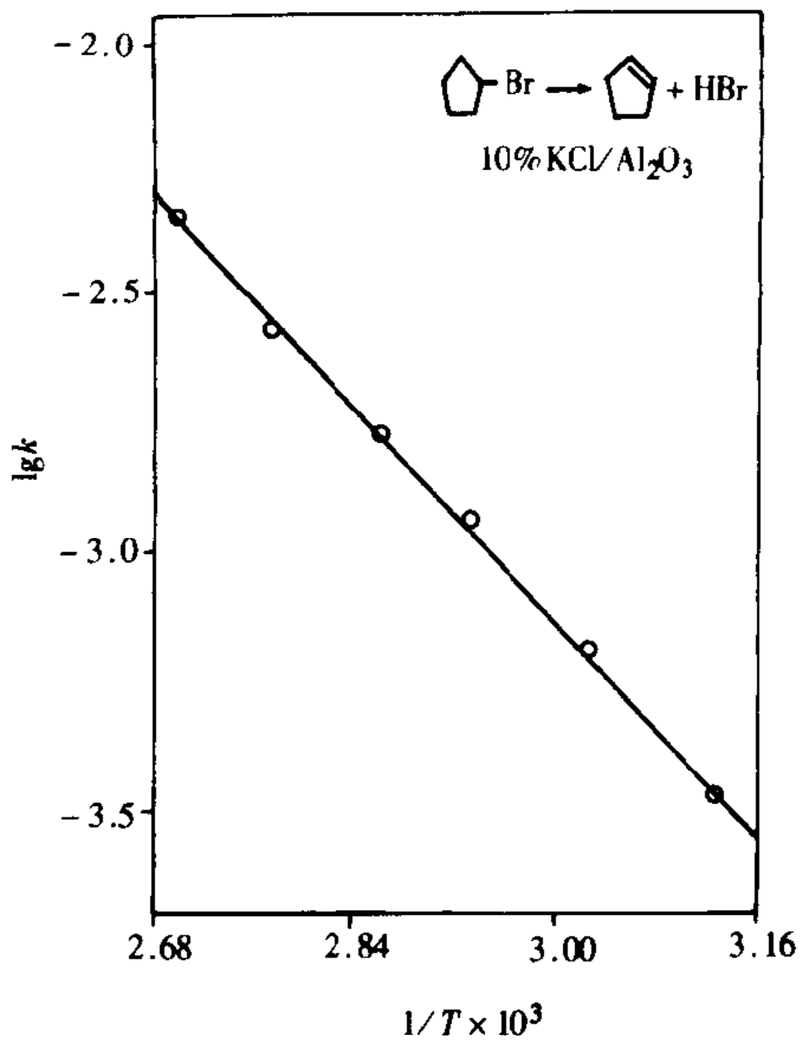


图 6.31　50～100℃在 10% KCl/Al_2O_3 上溴化环戊烷分解的阿累尼乌斯作图

Lane 等[80]利用断流色谱技术研究了醇在 KCl/Al_2O_3 催化剂上的脱水反应机理和动力学。醇脱水可以顺式或反式机理进行。它们利用过渡态理论预测：对反式消去机理，顺式烯烃过渡态有 7 个氢原子在催化剂表面上而反式烯烃仅有 6 个，因此产物中反顺烯烃比小于 1；对顺式消去机理，顺式烯烃有 5 个氢原子躺在表面上而反式烯烃有 6 个，因此产物中反顺烯烃比大于 1。如果—CH_2 的相互作用自由能为 2.64kJ/mol，则可得产物的预测比值。对反式消去机理：反/顺比为 0.6；对顺式消去机理：反/顺比为 1.8。表 6.21 是产物烯烃的预测和实验得到的比值。结果指出，大多数理论值与实验值一致，醇脱水以反式消去机理进行。

表 6.21　产物烯烃的预测和实验得到的比值

醇类	预测比（反/顺比）		观测值
	顺式消去机理	反式消去机理	
正庚醇－4	0.6	1.8	1.86
正丁醇－2	1.8	0.6	1.29*
正戊醇－2	1.8	0.6	0.83
正己醇－2	1.8	0.6	0.58

续表

醇类	预测比（反/顺比）		观测值
	顺式消去机理	反式消去机理	
正辛醇－2	1.8	0.6	0.60
二甲基正丁醇－2	烷基烯烃－1/烷基烯烃－2＝3		19
二甲基正戊醇	烷基烯烃－1/烷基烯烃－2＝1.5		1.53

* （烯－1＋反式）/顺式＝3.2，（烯－1＋顺式）/反式＝1.4。

他们的实验结果指出，醇在 KCl/Al_2O_3 催化剂上的脱水有两类活性中心，一类较快，一类较慢。如图 6.32 指出，用上一条直线的延长部分与对应曲线之差可画出另一条直线，这就是下面一条直线。而且这两类活性中心的相对活性受催化剂预处理条件的影响，如表 6.22 所示。他们还比较伯醇、仲醇和叔醇以及醇－1 和醇－2 的相对脱水活性，寻找其规律。他们将获得的各类醇脱水的活化能和 E 前因子给于表 6.23 中。他们从结果中还注意到了醇脱水的自催化现象。

表 6.22　柱子预处理条件对庚醇在 10%KCl/Al_2O_3 上脱水速率常数的影响

温度/℃	303.5	303.5	304	303.5	304	304	304
$k_f\times10^4$/（1/s）	13.9	13.6	15.4	12.2	20.1	14.0	13.7
$k_s\times10^4$/（1/s）	1.84	1.85	2.16	1.78	2.55	1.64	2.39
a_f/a_s	0.64	0.45	0.61	0.52	1.16	0.73	0.51
进样量/μL	2	2	2	2	3	2	1
N_2 清扫温度/℃	400	450	450	400	450	450	400
清扫时间	1h	50min	1h	过夜	1h	1h	过夜
平衡温度/℃	303.5	303.5	304	303.5	304	304	304
平衡时间	过夜	2 天	45min	1.5 天	40min	过夜	50min

表 6.23　醇在 10%KCl/Al_2O_3 上脱水的 E 前因子和活化能

醇类	活化能 E/（kJ/mol）	E 前因子
乙醇	45.2	3×10^{12}
正己醇	42.4	5×10^{11}
丙醇－2	33.2	6×10^{8}
正丁醇－2	31.5	2×10^{9}
正戊醇－2	29.4	2×10^{8}
二甲基丙醇－2	30.9	2×10^{8}
环己醇	24.8	3×10^{5}
乙醇（k_f）	21.2	1×10^{4}
正己醇（k_f）	17.7	9×10^{2}
正庚醇－4	30.4	5×10^{7}

刘炳麟等[84~85]用断流色谱研究了异丙苯在分子筛上的裂解动力学，而臧雅茹等[86]在活性氧化铝上研究了乙醇脱水反应的动力学。Katsanos[87~88]利用断流色谱技术研究了正丁烯和反丁烯－2在用二氯化铈改性的氧化铝表面上的脱附，获得了动力学参数，并发现有两类活性部位。

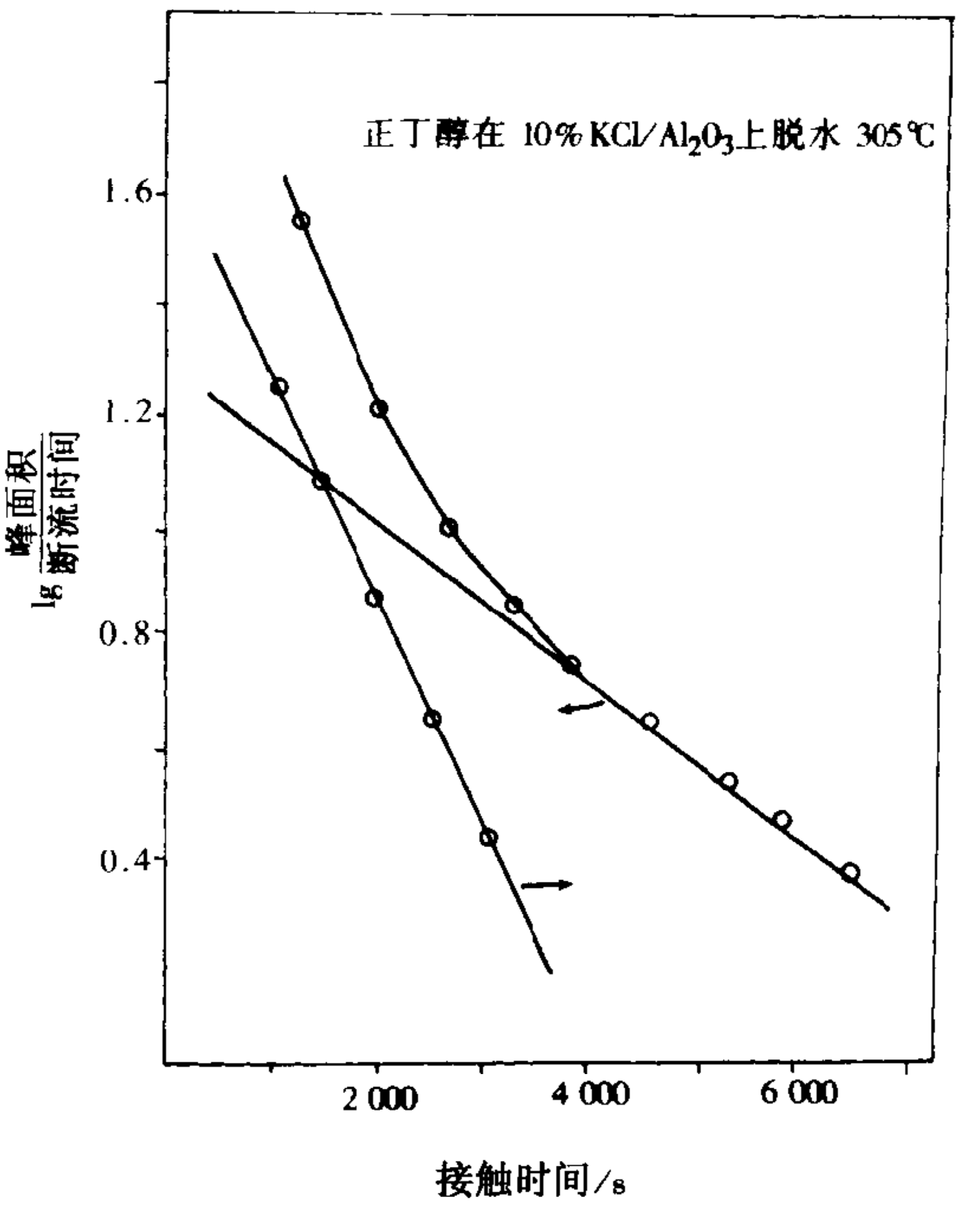


图 6.32　双位机理的正庚醇脱水动力学示意图

6.5.4　复杂反应的断流色谱

Hadeistelios 等[89]，Lycourghiotis 等[90~91]的实验研究说明，断流色谱的分析函数可能因复杂的反应机理或色谱过程的动力学特征而复杂化。因此，Katsanos 对断流色谱作了一般化的理论分析，理论分析指出只有极限情形下才导致 Phillips 的结果。

他们假定断流色谱研究的表面反应过程是如下的一般化过程：

$$A+S^{(1)}\leftrightarrows A-S^{(1)}\leftrightarrows B-S^{(1)}\rightarrow D-S^{(1)}\leftrightarrows D+S^{(1)}$$
$$A+S^{(n)}\leftrightarrows A-S^{(n)}\leftrightarrows B-S^{(n)}\rightarrow D-S^{(n)}\leftrightarrows D+S^{(n)} \tag{6.5.12}$$

式中，A 是反应物，D 是产物，是表面上的 n 类活性部位。

他们再假定：①所有活性部位上吸附等温线是线性的；②略去传质影响；③反应物以脉冲形式进入反应柱；④色谱过程是理想的；⑤反应柱是等温的。

（1）在流动时间 t 内，物料平衡式为：

对于 A 和 A－S（i）

$$\frac{\partial c_A}{\partial t}+r\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial q_A^i}{\partial t}=-u\frac{\partial c_A}{\partial x}-r\sum_{i=1}^{n}k_1^i q_A^i+r\sum_{i=1}^{n}k^i{}_{-1}q_B^i \tag{6.5.13}$$

对于 B－S（i）

$$\frac{\partial q_B^i}{\partial t}=k_1^i q_A-k^i{}_{-1}q_B-k_2 q_B^i \tag{6.5.14}$$

对于 D 和 D－$S^{(i)}$

$$\frac{\partial c_D}{\partial t}+r\sum\frac{\partial q_D^i}{\partial t}=-u\frac{\partial c_D}{\partial x}-r\sum k_2^i q_B^i \tag{6.5.15}$$

初始边界条件为

$$x=0,\ c_A=M\delta(t)$$
$$x>0,\ t=0,\ c_A=q_B^i=c_D=0 \tag{6.5.16}$$

而

$$q_A^i=K_A^i c_A,\ q_D^i=K_D^i c_D \tag{6.5.17}$$

对上述方程作拉普拉斯变换，得

$$\frac{\mathrm{d}\bar{c}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}x}+\frac{a}{u}\bar{c}_{\mathrm{A}}=0 \tag{6.5.18}$$

$$\bar{q}_{\mathrm{B}}^{i}=\frac{k_{1}^{i}K_{\mathrm{A}}^{i}\bar{c}_{\mathrm{A}}}{p+k_{-1}^{i}+k_{2}^{i}} \tag{6.5.19}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{c}_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}x}+\frac{b}{u}\bar{c}_{\mathrm{D}}=\frac{d}{u}\bar{c}_{\mathrm{A}} \tag{6.5.20}$$

式中，

$$a=\left(1+\sum_{i}k_{\mathrm{A}}^{i}\right)p+\sum_{i}k_{1}^{i}k_{\mathrm{A}}^{i}-\sum_{i}\frac{k_{-1}^{i}k_{1}^{i}k_{\mathrm{A}}^{i}}{p+k_{-1}^{i}+k_{1}^{i}} \tag{6.5.21}$$

$$b=\left(1+\sum_{i}k_{\mathrm{D}}^{i}\right)p \tag{6.5.22}$$

$$d=\sum\frac{k_{2}^{i}k_{1}^{i}k_{\mathrm{A}}^{i}}{p+k_{2}^{i}+k_{1}^{i}} \tag{6.5.23}$$

方程（6.5.18）的解为

$$\bar{c}_{\mathrm{A}}=M\exp\left(-\frac{ax}{u}\right) \tag{6.5.24}$$

代入方程（6.5.20），解得

$$\bar{c}_{\mathrm{D}}=\frac{Md}{a-b}\left[\exp\left(-\frac{bx}{u}\right)-\exp\left(-\frac{ax}{u}\right)\right] \tag{6.5.25}$$

为获得浓度分布需对 $\bar{c}_{\mathrm{A}}$ 和 $\bar{c}_{\mathrm{D}}$ 作反演。一般情况比较困难，但从统计概念出发，从流出峰面积可计算未反应掉的反应物量。

$$\mathrm{f}_{\mathrm{A}}=\int_{0}^{\infty}c_{\mathrm{A}}\mathrm{d}t=M\exp\left[-\left(\sum_{i}k_{1}^{i}k_{\mathrm{A}}^{i}-\sum_{i}\frac{k_{1}^{i}k_{\mathrm{A}}^{i}k_{-1}^{i}}{k_{-1}^{i}+k_{2}^{i}}\right)\frac{L}{u}\right] \tag{6.5.26}$$

但反应物 A 的保留时间 $t_{r,\mathrm{A}}$ 为

$$t_{r,\mathrm{A}}=\frac{m_{1}}{m}=\left[1+\sum_{i}k_{\mathrm{A}}^{i}+\sum\frac{k_{-1}^{i}k_{1}^{i}k_{\mathrm{A}}^{i}}{(k_{-1}^{i}+k_{2}^{i})^{2}}\right]\frac{L}{u} \tag{6.5.27}$$

（2）在断流间隔 $2v$ 内，$u=0$，于是对产物 D 和 D－S（i），有

$$\frac{\partial c_{\mathrm{D}}}{\partial t'}+\gamma\sum_{j}\frac{\partial q_{\mathrm{D}}^{j}}{\partial t'}=r\sum_{j}k_{2}^{j}q_{\mathrm{B}}^{j} \tag{6.5.28}$$

在 $2v$ 内积分

$$\Delta c_{\mathrm{D}}=c_{\mathrm{D}}-(c_{\mathrm{D}})_{t'=0}=\frac{2vr\sum k_{2}^{j}q_{\mathrm{B}}^{i}}{1+\sum k_{\mathrm{D}}^{j}} \tag{6.5.29}$$

式中，Δc_{D} 是气相中产物浓度的增加。Δc_{D} 也是 x、t 的函数，其分布与 q_{B}^{i} 同。

所以，把 Δc_{D} 强制带出可以看成是在 t' 时间的分布。

（3）重新起动后的流动时间 t'' 内，其产物的物料平衡为

$$\left(1+\sum_{j}k_{\mathrm{D}}^{j}\right)\frac{\partial\Delta c_{\mathrm{D}}}{\partial t''}=-u\frac{\partial\Delta c_{\mathrm{D}}}{\partial x} \tag{6.5.30}$$

取双重拉普拉斯变换，第一次对 t''，第二次对 t，可得

$$\frac{\mathrm{d}\Delta\bar{c}_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}x}+\frac{b'}{u}\Delta\bar{c}_{\mathrm{D}}=\frac{2vr\sum_{i}k_{2}^{i}\bar{q}_{\mathrm{B}}^{i}}{u} \tag{6.5.31}$$

式中，

$$b' = (1 + \sum_j k_D^j)\ p' \tag{6.5.32}$$

把方程（6.5.18）和（6.5.24））代入（6.5.31），得

$$\Delta \bar{c}_D = \frac{2vMd}{a - b'}\left[\exp\left(-\frac{b'x}{u}\right) - \exp\left(-\frac{ax}{u}\right)\right] \tag{6.5.33}$$

注意方程（6.5.33）在形式上完全与（6.5.25）相同，为了获得 Δc_D 必须对方程（6.5.33）作两次反演，对一般情形也是很困难的。

在一类活性中心的极限情形，

$$A + S \leftrightarrows A - S \rightarrow D - S \leftrightarrows D + S \tag{6.5.34}$$

则

$$a = (1 + k_A)p, b = (1 + k_B)p, d = k_1 k_A, b' = (1 + k_D)p$$

于是方程（6.5.24）可给出反演值：

$$c_A = M\exp\left(-k_1 k_A \frac{L}{u}\right) \cdot \delta\left[t - (1 + k_A)\frac{L}{u}\right] \tag{6.5.35}$$

由于 $t_{r,A} = (1 + k_A)\ L/u$，$k_A L/u = t'_{r,A}$（校正保留时间），所以

$$c_A = M\exp(-k_1 t'_{r,A}) \cdot \delta\ [t - t_{r,A}] \tag{6.5.36}$$

同样，方程（6.5.25）也能得反演结果：

$$c_D = Mk_1\lambda\begin{Bmatrix}\exp[-k_1\lambda\ (t - t_{r,D})] \cdot \delta_1\ (t - t_{r,D}) - \exp\ (-k_1 t'_{r,A}) \\ \exp[-k_1\lambda\ (t - t_{r,A})] \cdot \delta_1\ (t - t_{r,A})\end{Bmatrix} \tag{6.5.37}$$

式中，δ_1 为阶跃函数，即当 $t > t_{r,D}$时，$\delta_1 = 1$，否则为 0。

$$t_{r,D} = (1 + k_D)\frac{L}{u}$$

$$\lambda = \frac{k_A}{k_A - k_D} = \frac{t'_{r,A}}{t_{r,A} - t_{r,D}} = \frac{t'_{r,A}}{t'_{r,A} - t'_{r,D}} \tag{6.5.38}$$

当 $t < t_{r,D} < t_{r,A}$时，大括内值为 0，即无讯号。第一次出现讯号在 $t = t_{r,D} < t_{r,A}$时，第一项为 1，第二项为 0。最大讯号是 $c_{D,max} = Mk_1\lambda$。对于 $t_{r,D} < t < t_{r,A}$，讯号随 t 作指数下降。从方程（6.5.37）可得

$$\ln c_D = \ln Mk_1\lambda + k_1\lambda t_{r,D} - k_1\lambda t \tag{6.5.39}$$

因此，以 c_D 讯号高度的对数对 t 作图，应得直线，直线斜率为 $-k_1\lambda$，即为简单流出技术。当 $t > t_{r,A}$时，c_D 再一次为 0。

现在讨论方程（6.5.33），取二次反演，我们得

$$\Delta c_D = 2vMk_1 f\exp\ (-k_1 ft) \cdot \delta\left[t'' - t_{r,D}\left(1 - \frac{t}{t_{r,A}}\right)\right] \tag{6.5.40}$$

式中，f 为反应物 A 吸附于表面的分数：

$$f = k_A/\ (1 + k_A) \tag{6.5.41}$$

与方程（6.5.1）相当。方程（6.5.41）指出，仅在

$$t'' = t_{r,D}\ (1 - t/t_{r,A}) \tag{6.5.42}$$

有非零值。式（6.5.42）即断流峰的保留时间。这一保留时间是随时间改变的，当 $t = t_{r,A}$时变为零。仅当 $t \ll t_{r,A}$时 $t'' \approx t_{r,D}$，即断流峰的保留时间近似等于产物 D 的保留时

间。

以上结果说明，断流技术仅能用于研究反应物是强吸附物质的反应（即反应物的保留时间要很长，才能用断流技术）。而断流峰的面积 f_s 为

$$f_s = 2\upsilon M k_1 f \cdot \exp\left(-k_1 f t\right)\left[1 - \delta_1\left(t - t_{r,\mathrm{R}}\right)\right] \tag{6.5.43}$$

这与 Phillips 等的结果完全相同，以面积 f_s 的对数对 t 作图为一直线，从斜率可得 $k_1 f$ 的值。

6.6 流向转换色谱

6.6.1 概述

在 Phillips 的断流色谱技术的基础上，最近 Katsanos 等提出用反应色谱测定真正表面反应动力学常数的一个新方法，这就是所谓的流向转向转换色谱（reversed - flow chromatography）[92~93]。如果把断流色谱技术看成是测定真正表面反应动力学常数的积分反应器技术的话，则流向转换色谱是它的微分反应器技术。众所周知，在动力学研究中，微分反应器技术的主要优点是：它测量的是反应速率而不是作为时间函数的浓度。而在断流技术中，载气反复被截断和重新启动，也就从流动态变到静态，又从静态变到流动态，在静态时略去扩散可能会导致某些误差。而在新的微分技术即流向转换色谱中，不仅可在整个转化率范围内测定表面催化反应的速率，而且没有出现静态时造成的问题。

用于流向转换色谱技术的设备是很简单的，基本上是一台配有高灵敏检测器的气相色谱仪。其基本的设备流程图，如图 6.33 所示[92]。催化剂分别装于两根长度不同的色谱柱中并串联起来，进样装置位于两根反应色谱柱之间。两根反应色谱柱有相同的管子内径。利用四通阀或六通阀使载气能从两个相反方向在反应色谱柱内流动。因此，阀在一个位置（图上的实线位置）时，载气在 D_1 点进入，流过两根反应色谱柱，在 D_2 点进入鉴定器，我们把这个流动方向叫做向前流动 F。当阀切换到虚线位置时，载气自 D_2 点进入，流过反应色谱柱，在 D_1 点进入鉴定器，气体在反应色谱柱中的流动方向正好与上述位置相反，我们把这个流动方向叫做逆向流动 R。为保护氢火焰离子鉴定器，在进入鉴定器时装一个限制器或 1∶10 的分流器。

流向转换色谱的操作方法如下：催化剂在适当温度经过预处理，并恒定于反应温度，载气在某一方向流动。在每个流动方向都先注入几次反应物以使催化剂的活性达到稳定，而后开始动力学测量。若干微升的液体反应物用微量注射器注入反应色谱柱中，令此时的流动方向为 F。如果反应物的吸附比产物强，产物以不对称的流出曲线被记录器记录。经过一定时间后，这段时间应大于产物在柱长为 L 的反应色谱柱中的保留时间，使用流向转换阀使载气流动方向逆转过来。一定时间后，色谱流出曲线急剧上升，其形状反映表面反应机理，而后回到原来的或者在高度上稍有不同的连续曲线上，如图 6.34 中的峰①。再过一段时间，这段时间要大于产物在两根反应色谱柱 $L + L'$ 上的保

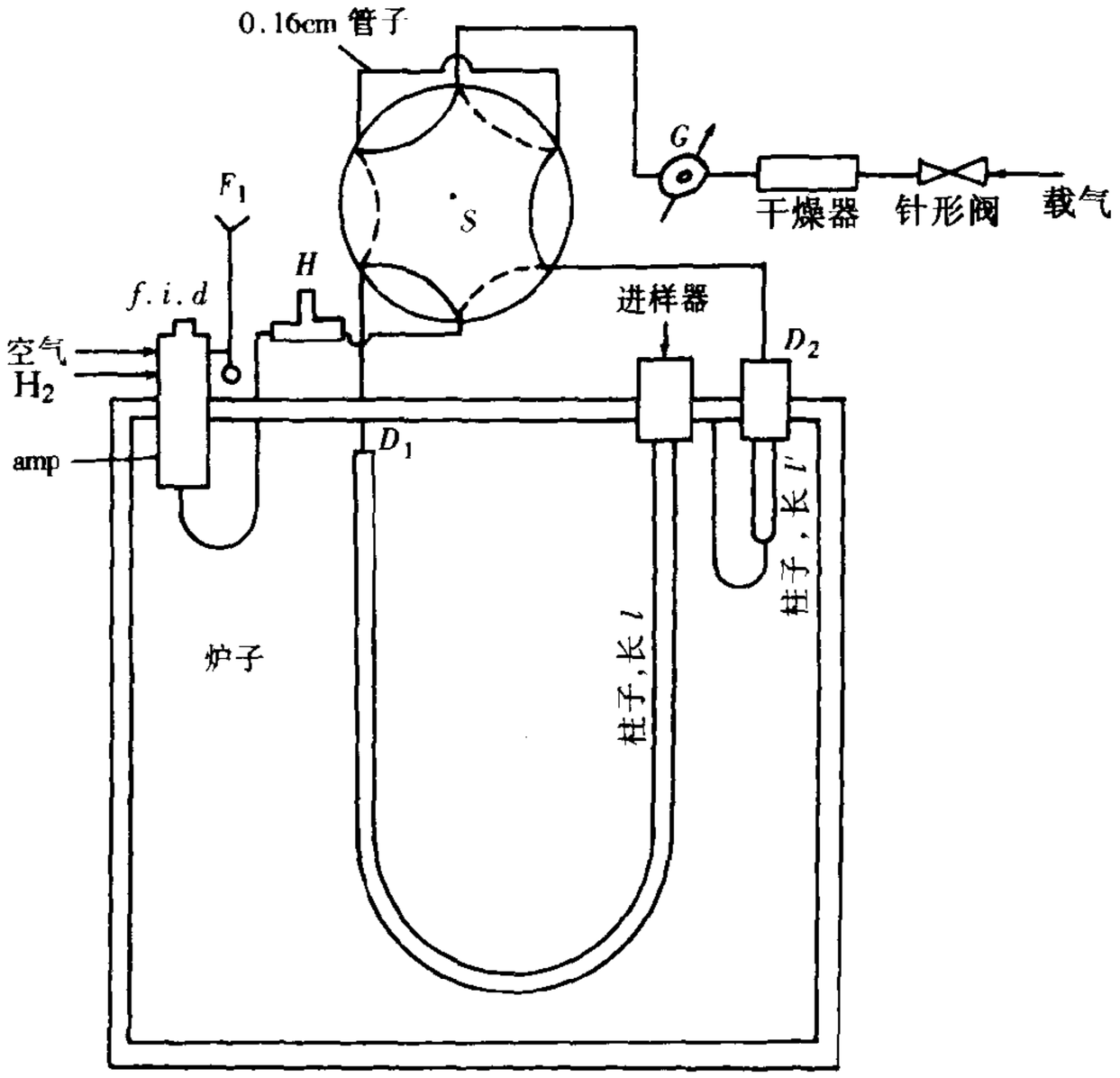


图 6.33　流向转换色谱设备流程

G. 稳流阀　S. 六通阀　H.1:10 分流器　F_l. 皂泡流速计　amp. 讯号放大器

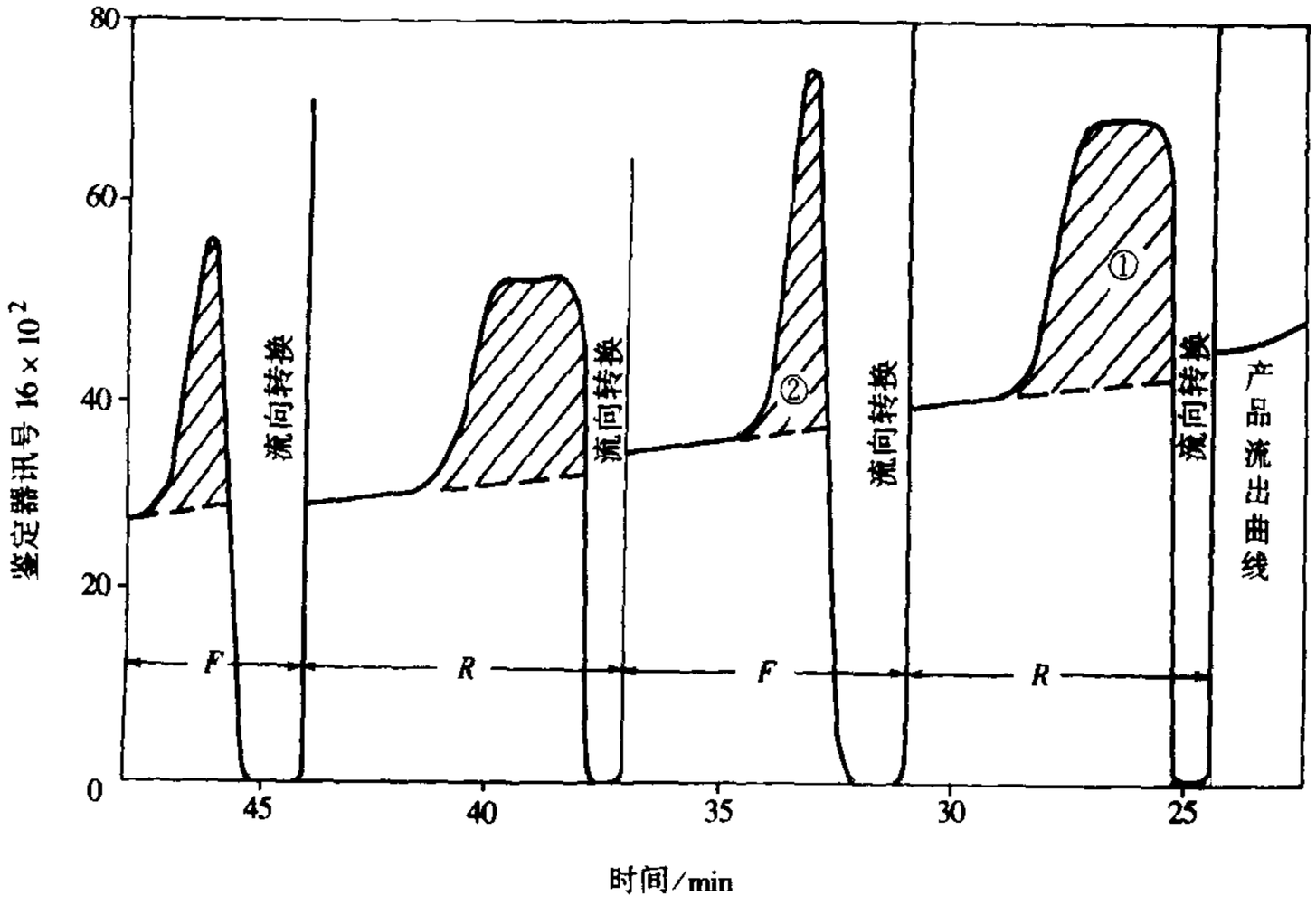


图 6.34　典型的流向转换色谱

（内径 3.8mm，玻璃柱 $l'=7$cm，$l=100$cm，内填 80～100 目 BX 分子筛，载气 N_2 的流速为 0.446ml/s，柱温 477.3K，进样量 0.5μl 丙醇－2，主要产物为二异丙醚）

留时间，载气再一次切换方向，回到原来的 F 方向，又有一个新的叠加峰出现，如图

6.34 中的峰②。这一程序重复若干次，以获得两组峰，一组是在 F 流动方向上获得的，另一组在 R 方向上获得，我们分别把它们叫为 F 峰和 R 峰。从这两组峰可以计算表面反应的速率常数。

6.6.2 流向转换色谱理论分析

两组流出峰的数学表达式，取决于表面反应机理以及反应物和产物的色谱参数。假定机理为

$$S+A\leftrightarrows A-S\rightarrow D-S\leftrightarrows D+S \tag{6.6.1}$$

假定：①床层等温；②传递效应可以略去；③吸附等温线为线性且吸附平衡；④反应物以脉冲形式进入反应色谱柱；⑤色谱过程是理想的；⑥反应物的吸附很强，即 $K_a\gg1$；⑦催化表面上只有一种类型的活性中心，且其数量与进入的反应物比较是大量过量的。在这些假定条件下，我们来建立产物的运动方程。

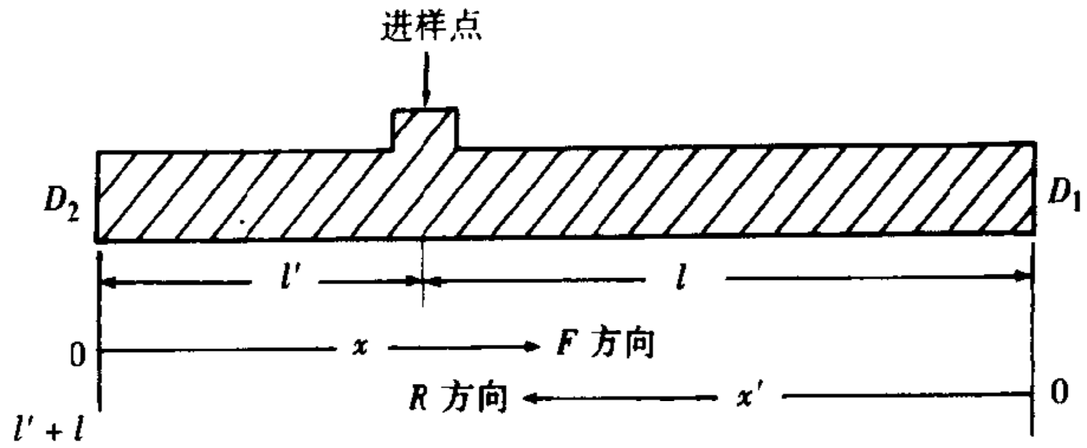


图 6.35 流向转换色谱中色谱过程的表述

考虑如图 6.35 的流向转换色谱过程。

(1) 在 F 流动方向，对产物 D 和 D－S 的质量平衡

$$\frac{\partial c_D}{\partial t_0}+\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\partial q_D}{\partial t_0}=-u\frac{\partial c_D}{\partial x}+r \tag{6.6.2}$$

式中，t_0 是从注入到第一次流向逆转的时间，α 床层空隙率。

$$q_D=K_Dc_D=\frac{1-\alpha}{\alpha}k_Dc_D \tag{6.6.3}$$

式中，q_D 是吸附产物的浓度，K_D 是产物的平衡常数，k_D 是产物的分配比。

一般说来，反应速率 r 是时间 t_0 和位置 x 的函数。但由于假定反应物强吸附，因此可以认为反应速率随位置的分布只决定反应物的初始分布，即 $r\ (t_0,\ x)=r\ (t_0)\ \delta\ (x-l')$，于是方程 (6.6.2) 改写成：

$$(1+k_D)\ \frac{\partial c_D}{\partial t_0}=-u\frac{\partial c_D}{\partial x}+r\ (t_0)\ \delta\ (x-l') \tag{6.6.4}$$

对 t_0 取拉普拉斯变换，考虑初始条件 $t=0$ 时 $c_D\ (x,\ 0)=0$。从方程 (6.6.4) 可得一常微分方程的解：

$$\bar{c}_D=\frac{\bar{r}\ (p)}{u}\exp\ (-p\theta)\ H\ (x-l') \tag{6.6.5}$$

$$\theta=\ (1+k_D)\ (x-l')\ /u \tag{6.6.6}$$

而 $H\ (x-l')$ 是阶跃函数，对 $x<l'$，$H=0$，对 $x>l'$，$H=1$。在鉴定器处，$x=l'+l$，对 $l>0$，$H\ (l)\ =1$，$\theta=t_{r,D}$，即产物在柱长为 l 上的保留时间。

反演方程 (6.6.5) 得

$$c_D=\frac{r\ (t_0-r_{r,D})}{u}H\ (t_0-t_{r,D}) \tag{6.6.7}$$

（2）第一次流向逆转在 $t_0 > t_{r,\mathrm{D}}$时，逆转后时间用 t'表示，位置用 x'表示，即

$$x' = l' + l - x \tag{6.6.8}$$

此时产物的浓度用 c_{D}'表示，其物料平衡式可写为

$$(1 + k_{\mathrm{D}}) \frac{\partial c'_{\mathrm{D}}}{\partial t'} = -u \frac{\partial c'_{\mathrm{D}}}{\partial x'} + r\ (t_0,\ t')\ \delta\ (x' - l) \tag{6.6.9}$$

取两重拉普拉斯变换（对 t_0，t'），然后用初始条件

$$\bar{c}'_{\mathrm{D}}\ (x',\ p,\ 0) = \frac{\bar{r}\ (p,\ 0)}{u} \exp\ (p,\ \theta')\ [1 - H\ (x' - l)] \tag{6.6.10}$$

$$\theta' = \ (1 + k_{\mathrm{D}})\ \frac{(x' - l)}{u} = -\theta \tag{6.6.11}$$

使方程转变为常微分方程，然后积分

$$\bar{\bar{c}}'_{\mathrm{D}} = \frac{\bar{r}(p,0)}{u(p' + p)} \{\exp(p\theta)[1 - H(x' - l)] + \exp(-p'\theta')H(x' - l) - \exp[-\frac{(1 + k_{\mathrm{D}})(pl + p'x')}{u}]\} + \frac{\bar{\bar{r}}(p,p')}{u} \exp(-p'\theta')H(x' - l) \tag{6.6.12}$$

这样在鉴定器处，$x' = l' + l$，$H\ (x' - l)$ 就变为 $l > 0$，$H\ (l)\ = 1$，θ'变为 $(1 + k_{\mathrm{D}})\ l'/u = t'_{r,\mathrm{D}}$，即产物在柱子 l'上的保留时间。于是上式简化为

$$\bar{\bar{c}}'_{\mathrm{D}} = \frac{\bar{r}\ (p,\ 0)}{u\ (p' + p)}\ \{\exp\ (pt'_{r,\mathrm{D}})\ - \exp\ [-p'\ (t'_{r,\mathrm{D}} + t_{r,\mathrm{D}})]\ \exp\ [-pt_{r,\mathrm{D}}]\} + \frac{\bar{\bar{r}}\ (p,\ p')}{u} \exp\ (-p't'_{r,\mathrm{D}}) \tag{6.6.13}$$

对上式取两重的反演，可得

$$c'_{\mathrm{D}} = \frac{r\ (t_0 - t')}{u}\ [H\ (\tau')\ - H\ (\tau' - t_{r,\mathrm{D}})]\ H\ (t_0 - \tau')\ + \frac{r\ (t_0 + \tau')}{u} H\ (\tau') \tag{6.6.14}$$

$$\tau' = t' - t'_{r,\mathrm{D}} \tag{6.6.15}$$

由于时间 t'是 t_0 的继续，所以 $r\ (t_0,\ t' - t'_{r,\mathrm{D}})$ 写成 $r\ (t_0 + \tau')$。

由式（6.6.14）看出，对 $\tau' < 0$（即 $t' < t'_{r,\mathrm{D}}$）时 $c_{\mathrm{D}} = 0$，即无讯号，直到 t'达到 $t'_{r,\mathrm{D}}$值，$H\ (\tau')\ = 1$，色谱峰急剧地上升到$\frac{r\ (t_0 - \tau')}{u} + \frac{r\ (t_0 + \tau')}{u}$，然后当 $\tau' > t'_{r,\mathrm{D}}$时讯号减小到$\frac{r\ (t_0 - \tau')}{u}$，也就是当 $t' \geqslant t'_{r,\mathrm{D}} + t_{r,\mathrm{D}}$时，方程（6.6.14）方括号内的值变为 0。但 $H\ (t_0 - \tau')$ 仍然等于 1，因为流向在 $t_0 > t_{r,\mathrm{D}}$时已逆转。因此，在 t_0 时间内产生的产物浓度$\frac{r\ (t_0)}{u}$也同时改变了流向。其改变使 $r_0\ (t_0 - \tau')$ 反向，并限制在 $0 \leqslant \tau' \leqslant t_{r,\mathrm{D}}$间隔内。所以它的浓度由开始时的$\frac{r\ (t_0)}{u}$，到结束时为$\frac{r\ (t_0 - t_{r,\mathrm{D}})}{u}$。这一外加讯号（$R$ - 峰）叠加在向前移动的色谱进样讯号上。

（3）第二次流向逆转。这时时间又变到 t，位置变到 x，由方程（6.6.8）给出了它与 x'间的关系。质量平衡又一次用方程（6.6.4）描述，以 t 取代 t_0。用类似的拉普拉斯变换求解，此时在 $t = 0$ 时的初始条件由方程（6.6.12）获得，由于 $\tau' > t_{r,\mathrm{D}}$时，方程（6.6.12）中除最后一项外其余各项全都为零，由最后一项对 p 取反演并变θ'为

$-\theta$ 和变 $H\ (x'-l)$ 为 $1-H\ (x-l')$ 得 $t=0$ 的初始条件。

$$t-0,\ c_{\mathrm{D}}\ (x,\ t_0,\ p,\ 0)\ =\frac{\bar{r}\ (t_0,\ p,\ 0)}{u}\exp\ (p',\ \theta)\ [1-H\ (x-l')] \tag{6.6.16}$$

用与解方程（6.6.9）的同样方法，即取双重拉普拉斯变换，使用初始条件（6.6.16）得一含 x 的常微分方程，于是有类似于（6.6.14）的解：

$$c_{\mathrm{D}}=\frac{r\ (t_t-\tau)}{u}\ [H\ (\tau)\ -H\ (\tau-t'_{r,\mathrm{D}})]\ H\ (t'-\tau)\ +\frac{r\ (t_t+\tau)}{u}H\ (\tau) \tag{6.6.17}$$

$$\tau=t-t_{r,\mathrm{D}} \tag{6.6.18}$$

$$t_t=t_0+t' \tag{6.6.19}$$

由于方程（6.6.17）类似于（6.6.14），其性质也类似。它指出 $\tau<0$，$c_{\mathrm{D}}=0$，$\tau>0$，色谱曲线是两项之和，一项是 $\frac{r_{(t_t)}}{u}$，它向前移动 τ 时间，不间断地进行。另一项被 τ 向后移，当 $\tau\geqslant t_{r,\mathrm{D}}$ 时该项消失。因此在 $0\leqslant\tau\leqslant t'_{r,\mathrm{D}}$ 间有一外加讯号加于连续色谱曲线之上，而在此间隔内 $H\ (t'-\tau)$ 保持为 1。

重复进行上述的流向逆转，可得一组 R 峰和一组 F 峰。全部 R 峰的浓度曲线由方程（6.6.14）描述，不过要以 t_t 代替 t_0；F 峰由方程（6.6.17）描述。由于这两个方程形式相同，取 F 和 R 又是任意的，所以只取其一就能描述全部峰了。以后我们用方程（6.6.17），但 t_t 取从进样开始后通过柱子的总时间。

从 F 峰或 R 峰计算表面反应速率常数可使用两个方程：第一个是用峰面积（以方程（6.6.17）中的最后一项作基线）；第二个是用两组峰的峰高，以连续色谱讯号为基线，即两个在 $\tau=0$ 和 $\tau=t'_{r,\mathrm{D}}$ 处的不连续点。令 c_{D} 是方程（6.6.17）的最后一项，这些峰的高度

$$h_{\tau=0}=\ (c_{\mathrm{D}}-c_b)_{\tau=0}=\frac{r\ (t_t)}{u} \tag{6.6.20}$$

$$h_{\tau=t'_{r,\mathrm{D}}}=\ (c_{\mathrm{D}}-c_b)_{\tau=t'_{r,\mathrm{D}}}=\frac{r\ (t_t-t'_{r,\mathrm{D}})}{u} \tag{6.6.21}$$

对最简单的反应机理

$$\mathrm{A+S\leftrightarrows A-S\rightarrow D-S\leftrightarrows D+S} \tag{6.6.22}$$

此时

$$r\ (t_t)\ =\frac{fkM}{\alpha}\exp\ (-kt_t) \tag{6.6.23}$$

代入方程（6.6.17），得第一个有用的方程，即使用峰面积

$$f_s=Mf\ [\exp\ (kt_{r,\mathrm{D}})\ -1]\ \exp\ (-kt_t) \tag{6.6.24}$$

以 $\ln f_s$ 对 t_t 作图，从该直线的斜率可得 k。如果改写方程成

$$f_s=Mf\ \{\exp\ [-k\ (t_t-t'_{r,\mathrm{D}})]\}\ -Mf\exp\ (-kt_t) \tag{6.6.24a}$$

则它的物理意义变得明显了，也就是当载气流动方向在 t_t 时改变，从色谱柱取了样，在时间 $t_t-t'_{r,\mathrm{D}}$ 和 t_t 之间生成的产物作为额外的叠加峰，所以短柱产生尖锐峰。

对串行一级反应机理

$$A+S\rightleftarrows A-S\rightarrow B-S\rightarrow D-S\rightleftarrows D+S \tag{6.6.25}$$

此时

$$r\ (t_t)=\frac{k_1k_2Mf}{k_2-k_1}\left[\exp\ (-k_1t_t)\ -\exp\ (-k_2t_t)\right] \tag{6.6.26}$$

应用峰高表示

$$h=\frac{k_1k_2Mf}{k_2-k_1}\left[\exp\ (-k_1t_t)\ -\exp\ (-k_2t_t)\right] \tag{6.6.27}$$

胺基环已烷的脱胺结果如图 6.36 和图 6.37 所示[94]。图 6.36 和图 6.37 的结果与上述方程一致。于是用该图的最后线性部分的斜率来获得较小的 k_1，然后从 h 项中减去由 k_1 贡献的 h'，从而可以获得 k_2。

方程（6.6.27）中的 E 前因子可以用注入已知重量的产品 D 来校正而获得其值。

6.6.3 流向转换色谱应用实例

Katsanos 已应用流向转换色谱技术来研究丙醇－2 脱水[94]，其方程（6.6.24a）的 $\ln f_s\sim t_t$ 作图如图 6.38 所示。Kotinopoulos 等[95]用流向转换色谱研究了在 13X 分子筛上的脱氨，应用的是峰面积，结果列入表 6.24，活化能和活化熵列入表 6.25 中，而按方程（6.6.24a）的作图如图 6.39 所示。Karaiskakis 等[96]用流向转换色谱研究了醇脱水，结果列入表 6.26，而活化能及正前因子数据列入表 6.27 中，正丁醇脱水的方程（6.6.24a）作图如图 6.40 所示。实验用柱长列入表 6.28 中。Katsanos 等还用流向转换色谱来研究

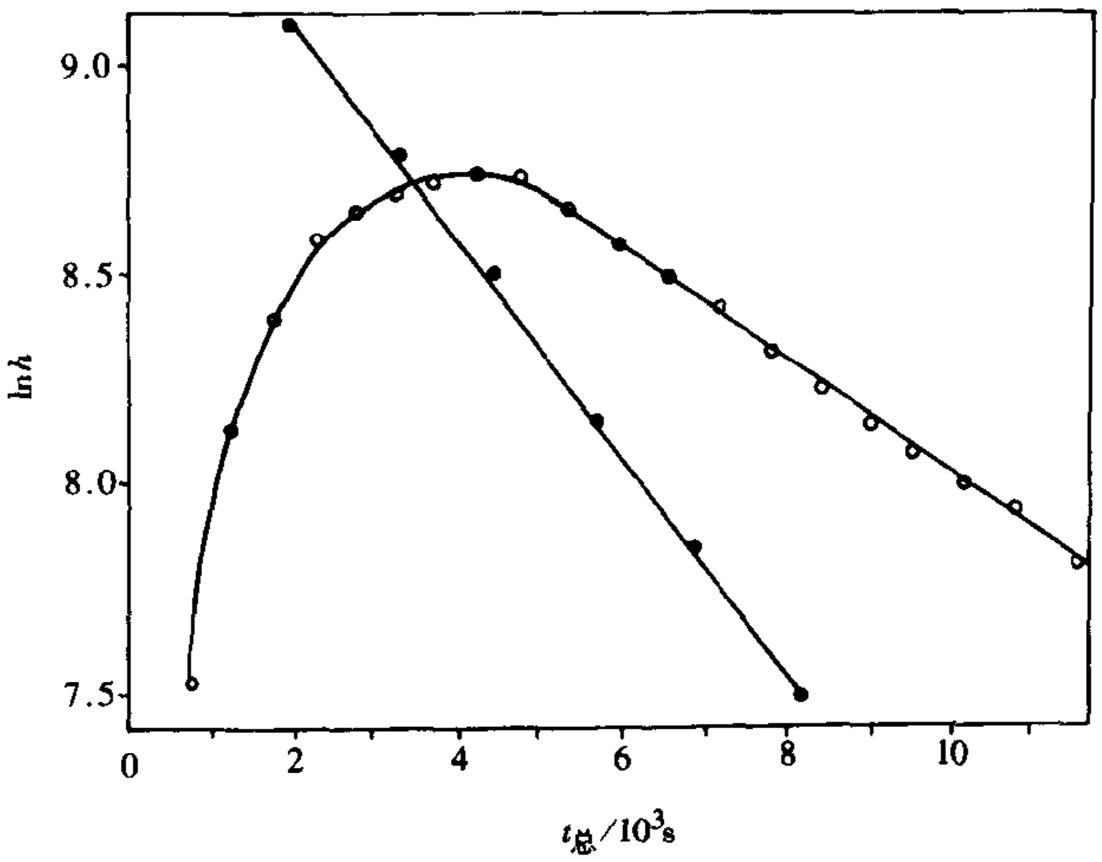


图 6.36 胺基环己烷脱胺（525K），$\tau=0$ 时 R 峰 $\ln h\sim t$ 作图

（柱子，$\gamma-Al_2O_3$，载气 N_2 的流速：ml/s，玻璃柱，$l'=l=40$cm，从 h 扣除 h' 后的实验点）

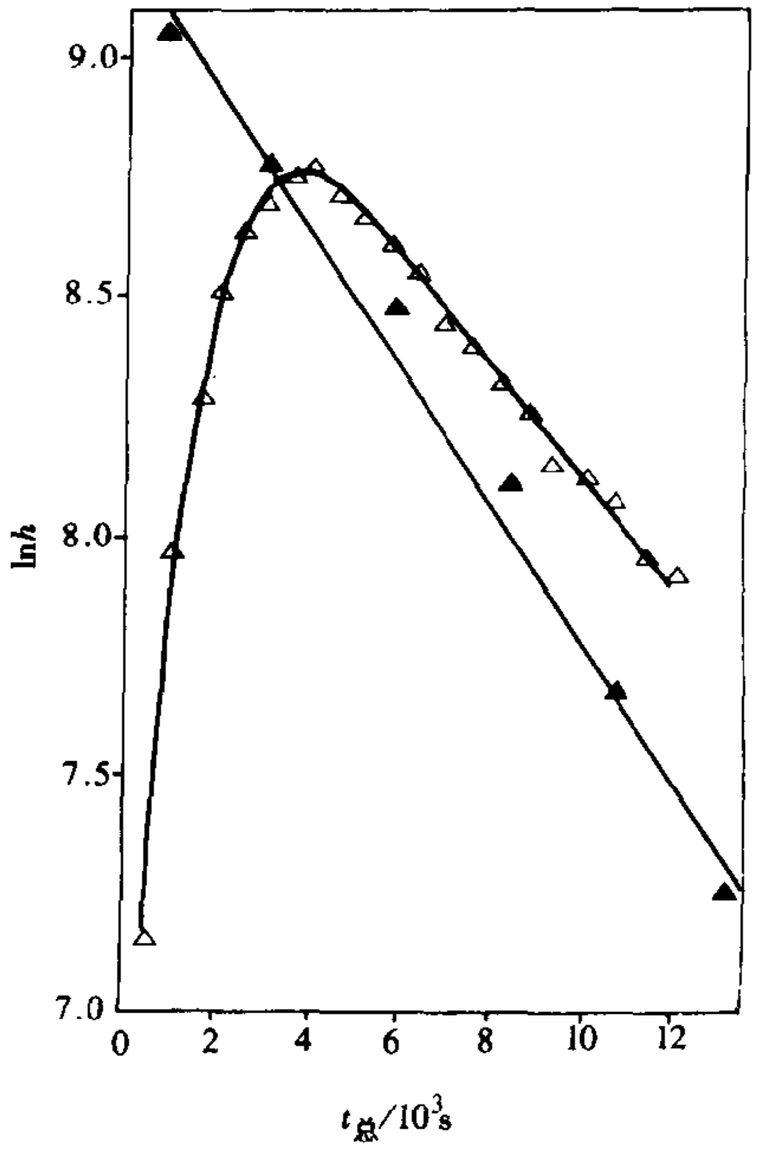


图 6.37 胺基环己烷脱胺，$\tau=0$ 时 F 峰的 $\ln h\sim t$ 关系

（柱子，$\gamma-Al_2O_3$，条件同图 6.36，从 h 扣除 h′后的实验点）

扩散系数[97]。

表 6.24　在 13X 分子筛上胺基烷烃于不同温度下脱氨的速率常数

胺	T/K	k_R^*	k_F^*	$100(k_R^* - k_F^*)/k_R^*$
丙胺－1	624	3.9∓0.6	4.3∓0.3	−10
	644	5.8∓0.5	6.6∓0.3	−14
	651	7∓1	8.0∓0.5	−14
	657	7.8∓0.3	7.9∓0.2	−1.3
丙胺－2	580	1.54∓0.02	1.64∓0.04	−6.5
	592	3.0∓0.1	3.0∓0.2	0.0
	611	7.0∓0.1	6.73∓0.06	3.9
	623	12.4∓0.3	12.1∓0.2	2.4
胺基环己烷	574	2.3∓0.3	2.22∓0.08	3.5
	586	3.3∓0.3	3.7∓0.3	−12
	597	7.3∓0.3	7.4∓0.3	−1.4
	604	10.9∓0.8	10.3∓0.5	5.5
	626	35∓1	32∓0.1	8.6

* R 表示逆向流动峰计算的，F 表示正向流动峰计算的，∓表示标准偏差。

表 6.25　在 13X 分子筛上胺的活化能和活化熵

胺	E/（kJ/mol）		$-\Delta S$/［J/（K·mol）］	
	R 峰	F 峰	R 峰	F 峰
丙胺－1	71±2	66∓9	212±3	218∓17
丙胺－2	144±3	138±3	84∓6	94∓6
胺基环己烷	162∓11	156±3	51∓7	59∓8

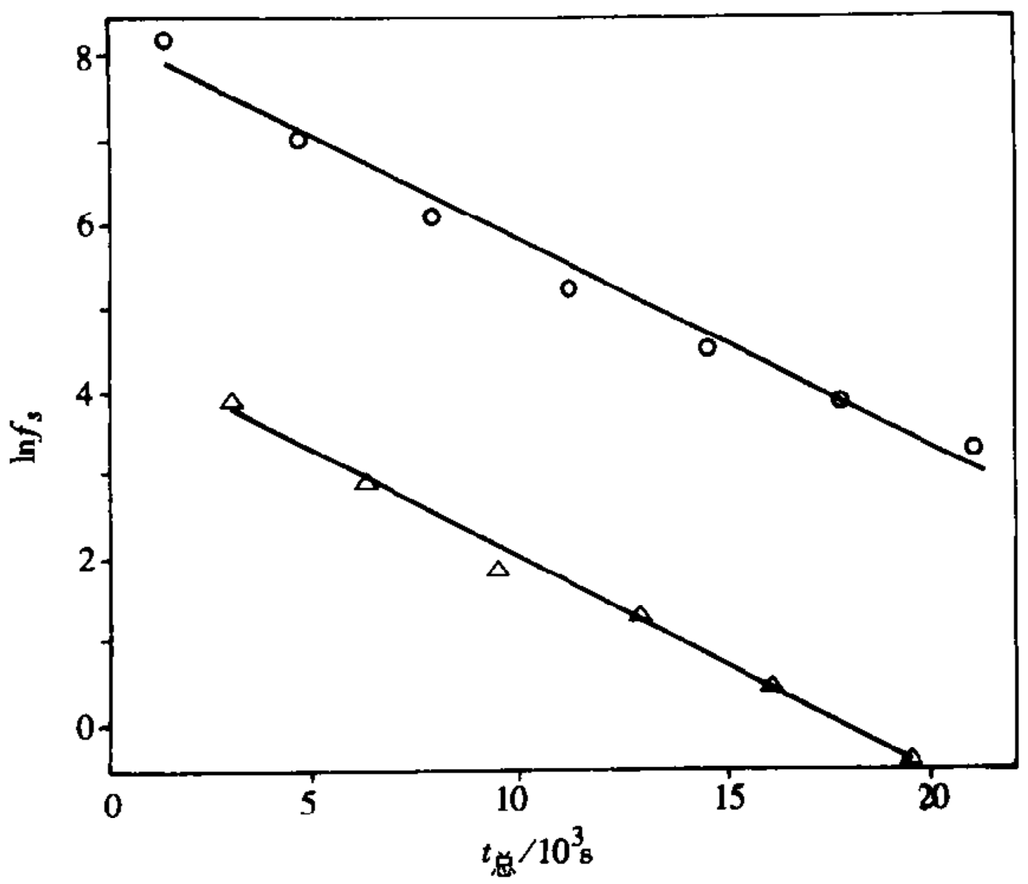


图 6.38　丙醇－2 脱水（452K，在 13X 分子筛柱子上 $l'=7$cm，$l=100$cm）的 $\ln f_s \sim t$ 作图

（N_2 载气 0.446ml/s，R 峰，F 峰）

表 6.26　在 13X 分子筛和 $\gamma-Al_2O_3$ 上醇脱水的速率常数

催化剂	醇类	T/K	$k_F/10^{-4}$1/s	$k_R/10^{-4}$1/s	误差/%
13X 分子筛	丙醇－1	492	3.5±0.2	3.2±0.2	8.6
		499	5.3±0.4	4.9±0.2	7.6
		510	8.2±0.6	8.1±0.4	8.2
		516	12±1	11.0±0.7	8.3
		522	14±2	13±1	7.1
		529	18±2	17.6±0.7	2.2
	丙醇－2	452	2.5±0.1	2.6±0.1	−4.0
		458	3.5±0.2	3.7±0.2	−5.7
		463	5.1±0.4	4.9±0.3	7.9
		471	8.3±0.7	8.2±0.4	1.2
		478	12±2	11.4±0.4	5.0
		485	18±3	18±3	0.0
	丁醇－1	522	3.4±0.2	3.6±0.2	−5.9
		530	5.8±0.3	6.0±0.1	−3.5
		538	9.4±0.7	9.9±0.9	−5.3
		547	13±1	13±1	0.0
		556	18±2	18.4±0.7	−2.2
$\gamma-Al_2O_3$	丙醇－1	506	1.24±0.04	1.19±0.09	4.0
		525	2.9±0.1	2.92±0.09	−0.7
		536	3.9±0.2	3.9±0.3	0.0
		544	4.8±0.3	5.2±0.3	−8.3
		553	6.1±0.3	6.1±0.4	0.0
	丙醇－2	485	7.8±0.3	7.3±0.3	6.4
		495	12.3±0.6	11.7±0.5	4.9
		508	23.0±1	22±1	4.4
		520	30±4	33±4	−10.0
		529	39±6	37±5	5.1

表 6.27　在 13X 分子筛和 $\gamma-Al_2O_3$ 上醇脱水的活化能和频率因子

醇/催化剂				
	R 峰	F 峰	R 峰	F 峰
丙醇－1/13X 分子筛	96±4	98±4	16±1	16.1±0.9
丙醇－2/13X 分子筛	110.6±0.3	107±3	21.1±0.1	20.1±0.7
丁醇－1/13X 分子筛	118±8	115±8	19±2	19±0.2
丙醇－1/$\gamma-Al_2O_3$	78±5	82±6	10±1	10±1
丙醇－2/$\gamma-Al_2O_3$	78±6	81±7	12±1	13±2

表 6.28　醇脱水用柱长及主要产物

体系编号	体系描述	l'/cm	l/cm	主要产物
1	丙醇－1/13X 分子筛	3.0	108	丙烯
2	丙醇－2/13X 分子筛	1.3	45	二异丙醚
3	丁醇/13X 分子筛	1.3	45	丁烯－1,丙烯
4	丙醇－1/$\gamma-Al_2O_3$	1.5	45	丙烯
5	丙醇－2/$\gamma-Al_2O_3$	1.5	45	丙烯

流向转换色谱，是 20 世纪 80 年代新发展起来的研究表面反应速率的微分方法。它与断流色谱技术一样，现在只能用于研究反应物是强吸附的反应，而且只限于线性体系，产物只能在检测器上产生一个讯号。虽然它们可以研究表面反应，但局限性较大，在色谱技术研究催化反应中仅能起到补充的作用。前面几节介绍的脉冲方法对强吸附反应物有时反而无能为力，所以这些方法是前面方法的必要补充。

断流技术和流向转换技术对基线稳定性的要求不高，测量误差对表面反应速度常数准确性的影响较小，而且受杂质干扰较少，因此技术上容易达到。尤其是催化剂活性不高、需要在低温进行的实验（低温有利于分离），则这两个技术比较适用。特别要指出的是，流向转换技术在催化反应工程上已发展成为一种节能的非稳态操作[99]，对强放热的催化反应尤其适用，已有许多文献发表。其中二氧化硫氧化已工业化。

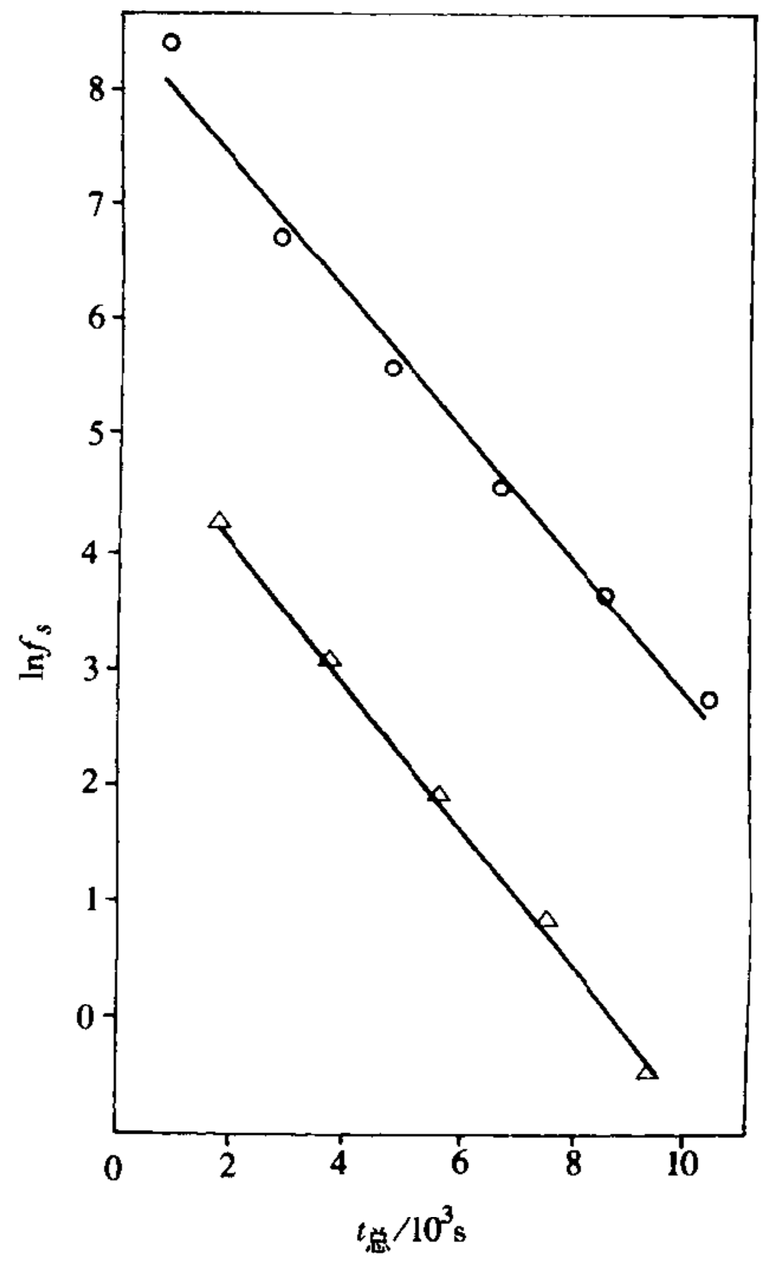


图 6.39　丁醇－1 脱水（13X 分子筛柱子，530K）的 $\ln f_s \sim t$ 作图（*R* 峰，*F* 峰）

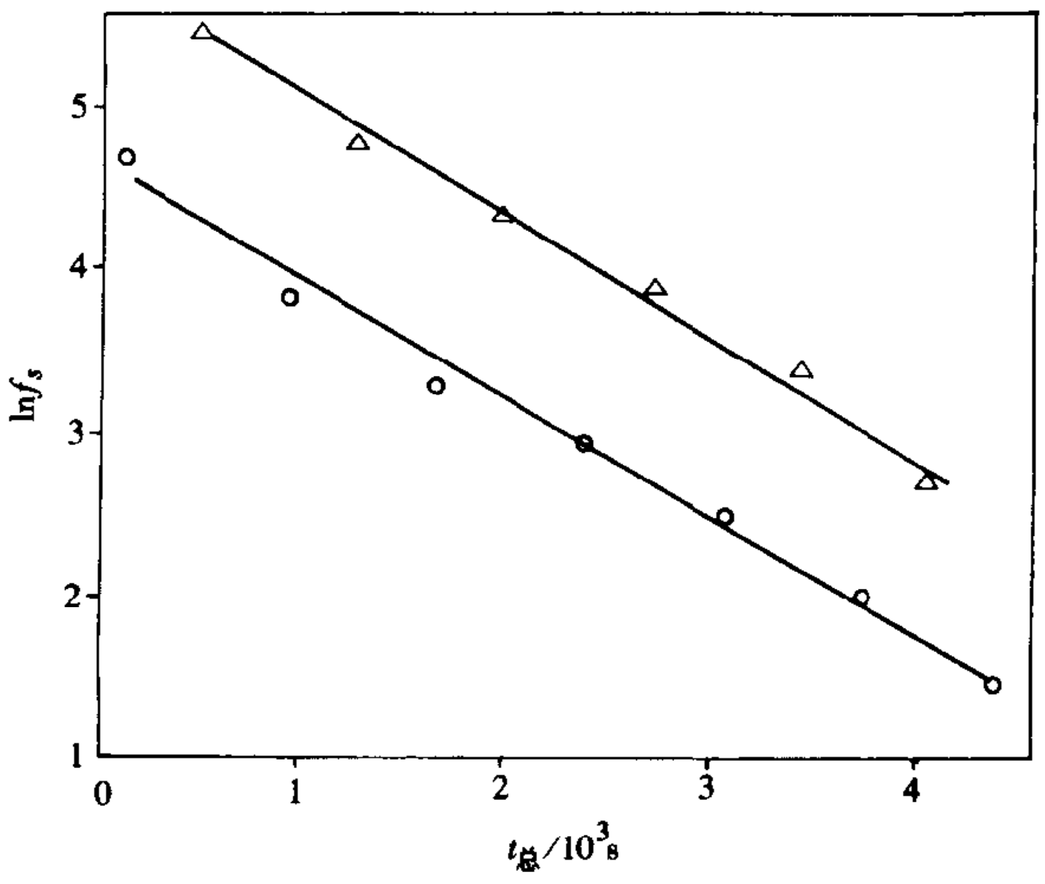


图 6.40　胺基环己烷脱胺（13X 分子筛，597K）的 $\ln f_s \sim t$ 作图（*R* 峰，*F* 峰）

6.6.4 空穴色谱法

Phillips 等[98]，在断流技术的基础上提出了空穴和样品空穴的技术，它与断流技术结合可用来研究催化反应。这个方法的流程如图 6.41 所示。他们用它研究了烯烃（环己烯、环戊烯和环庚烯）在硅橡胶中的扩散和庚烯－1 的加氢异构化，从样品空穴和空

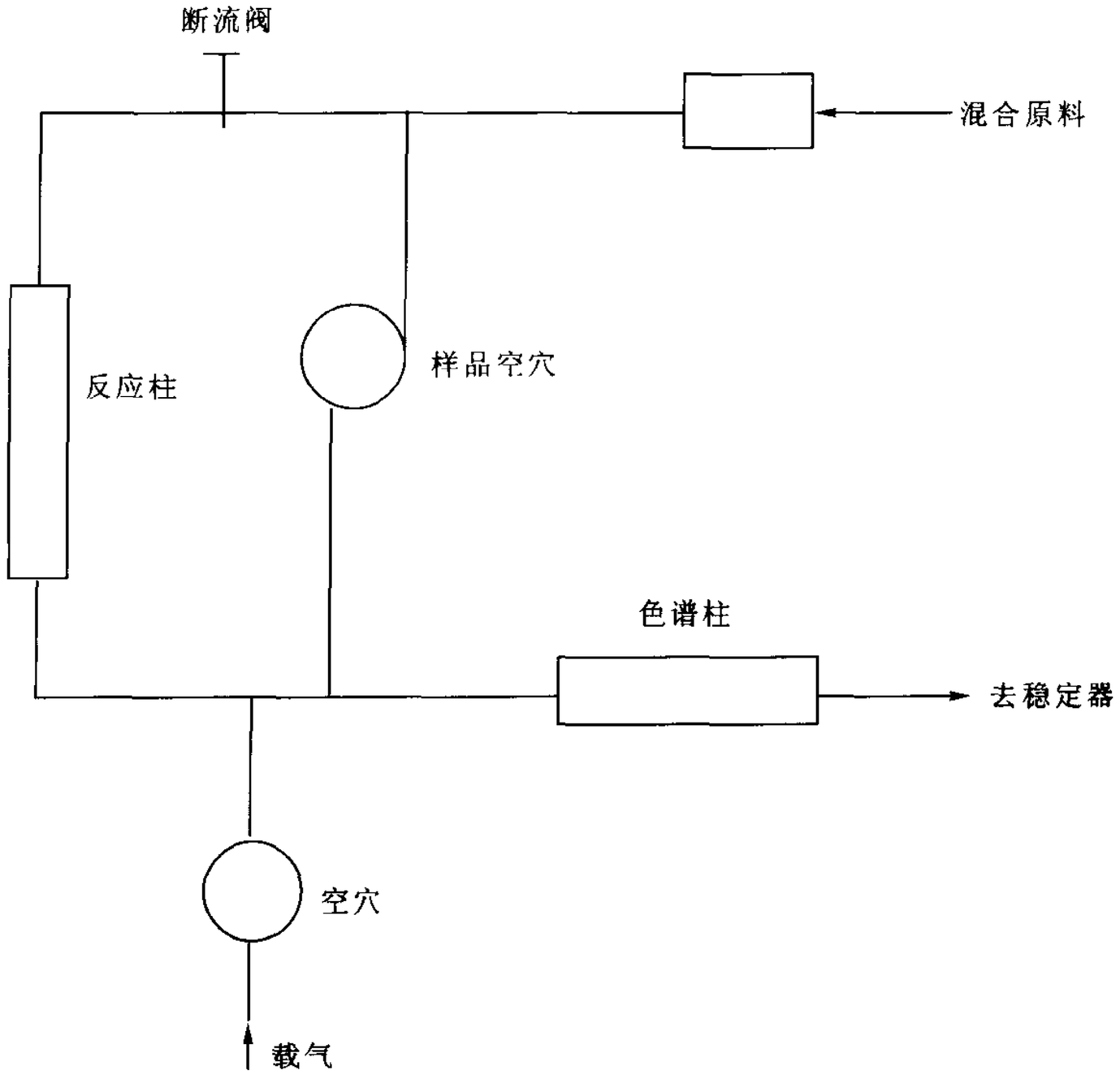


图 6.41　空穴色谱流程图

穴谱图的比较中可测定出杂质和裂解产物，如图6.42所示。他们还研究环戊烯在 Al_2O_3

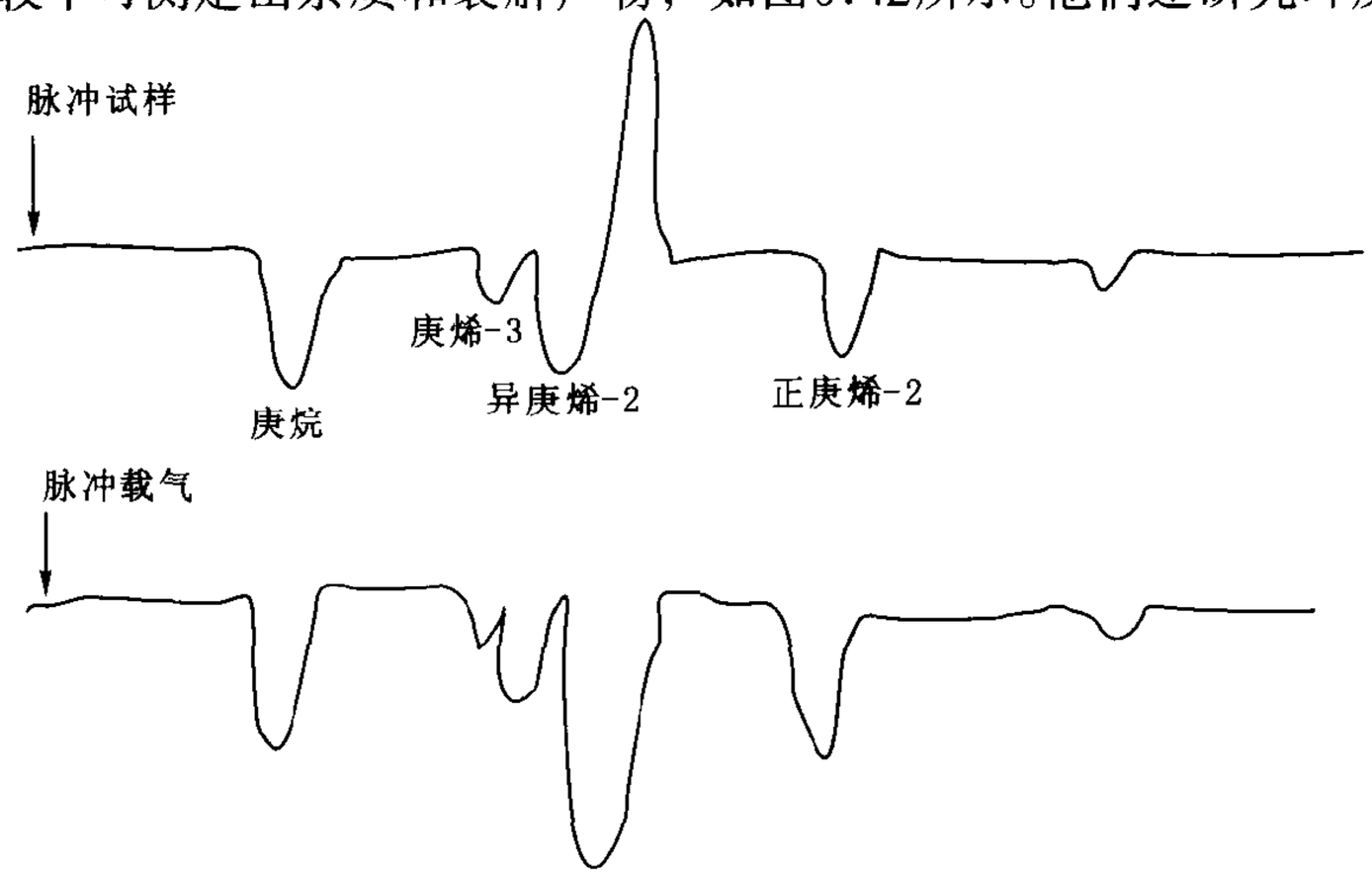


图 6.42　庚烯－1 加氢异构的样品空穴色谱图

上的聚合。反应在270℃达到稳定态后，在反应器后、色谱柱前给予一反应物脉冲，如果无讯号则环己烯不起反应，如果有环己烯正峰则表示环己烯有损失（结构聚合），如有反峰出现，则表明环己烯有异构。

样品空穴技术的优点，是反应不受杂质干扰，并可由生成物的物料平衡判断原料是否有不可逆吸附、聚合或结焦等的微量损失，也就是说，采用空穴色谱技术可以提高反应数据的精确度。

6.7 动态－稳态法

6.7.1 概述

在略去膜扩散和内扩散阻力时，彭少逸等发展了线性吸附和不可逆反应的动态－稳态法测定吸附系数和表面反应速率常数的理论[100~101]。谭蔚泓等用此理论测定了乙烯在钯/氧化铝催化剂上加氢时的吸附和表面反应速率[102]。动态－稳态法的特点，是同时利用动态和稳态条件下的实验结果以获得吸附平衡常数和表面反应速率常数，因此该方法采用阶梯形式的进样，也就是迎头反应色谱方法。

6.7.2 动态－稳态过程的理论分析

根据动态－稳态理论，应同时解不稳态和稳态方程。对不稳态，

$$\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\rho_p\ (1-\alpha)}{\alpha}\frac{\partial q}{\partial t} = 0 \tag{6.7.1}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K\frac{\partial c}{\partial t} + k_r q \tag{6.7.2}$$

稳态时

$$\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} - u\frac{\partial c'}{\partial x} - \frac{\rho_p\ (1-\alpha)}{\alpha}Kk_r c' = 0 \tag{6.7.3}$$

初始边界条件为

$$t=0 \quad x>0 \quad c=n=0 \tag{6.7.4}$$

$$t>0 \quad x=0 \quad c=c_0 \tag{6.7.5}$$

方程（6.7.3）的解为

$$c' = c_0\exp\left[L\cdot\frac{u-\sqrt{u^2+\dfrac{4\ (1-\alpha)}{\alpha^2}\rho_p EKk_r}}{2\dfrac{E}{\alpha}}\right] \tag{6.7.6}$$

重新整理可得

$$\left[\ln\frac{c'}{c}\right]^2 = \frac{\alpha L}{E}\left[u\ln\frac{c'}{c}\right] + \frac{L^2\rho_p\ (1-\alpha)}{E}k_r K \tag{6.7.7}$$

利用不同流速时的稳态结果，以 $[\ln(c'/c_0)]^2$ 对 $u\ln(c'/c_0)$ 作图，从其截矩 I 和斜率 S 可以计算 Kk_r 和 E 的值。

方程（6.7.1）和（6.7.2）以及（6.7.4～6.7.5）在拉普拉斯域内的解分别为

$$\bar{c}=\frac{c_0}{p}\exp\left\{L\cdot\frac{u-\sqrt{u^2+\frac{4E}{\alpha^2}\left[p+\frac{1-\alpha}{\alpha}\rho_p\left(K_p+Kk_r\right)\right]}}{2\frac{E}{\alpha}}\right\} \tag{6.7.8}$$

以方程（6.7.6）和（6.7.8）之差作为矩方程的目标函数求得的0级矩 m_0。

$$m_0=c'\frac{\frac{\alpha}{E}\left(1+\frac{1-\alpha}{\alpha}\rho_pK\right)\cdot L}{2\sqrt{\left(\frac{\alpha u}{2E}\right)^2+\frac{1-\alpha}{E}\rho_pKk_r}} \tag{6.7.9}$$

从方程（6.7.7）的斜率 S 和截矩 I 以及方程（6.7.9）的零级矩 m_0 可用下述公式计算 Kk_r 和 K 的值，从而也获得了 k_r 的值。

$$Kk_r=\frac{\alpha I}{SL\rho_p\left(1-\alpha\right)} \tag{6.7.10}$$

$$K=\frac{\frac{2m_0}{Sc'}\sqrt{\left(\frac{Su}{2L}\right)^2+\frac{I}{L^2}-1}}{\frac{1-\alpha}{\alpha}\rho_p} \tag{6.7.11}$$

6.7.3 动态－稳态法的应用实例

谭蔚泓等所用的设备由一带有参考反应器的微反应器组、色谱仪及相应的阀和管线组成，如图6.43所示。在钯/纤维氧化铝上获得的乙烯加氢曲线如图6.44和图6.45所

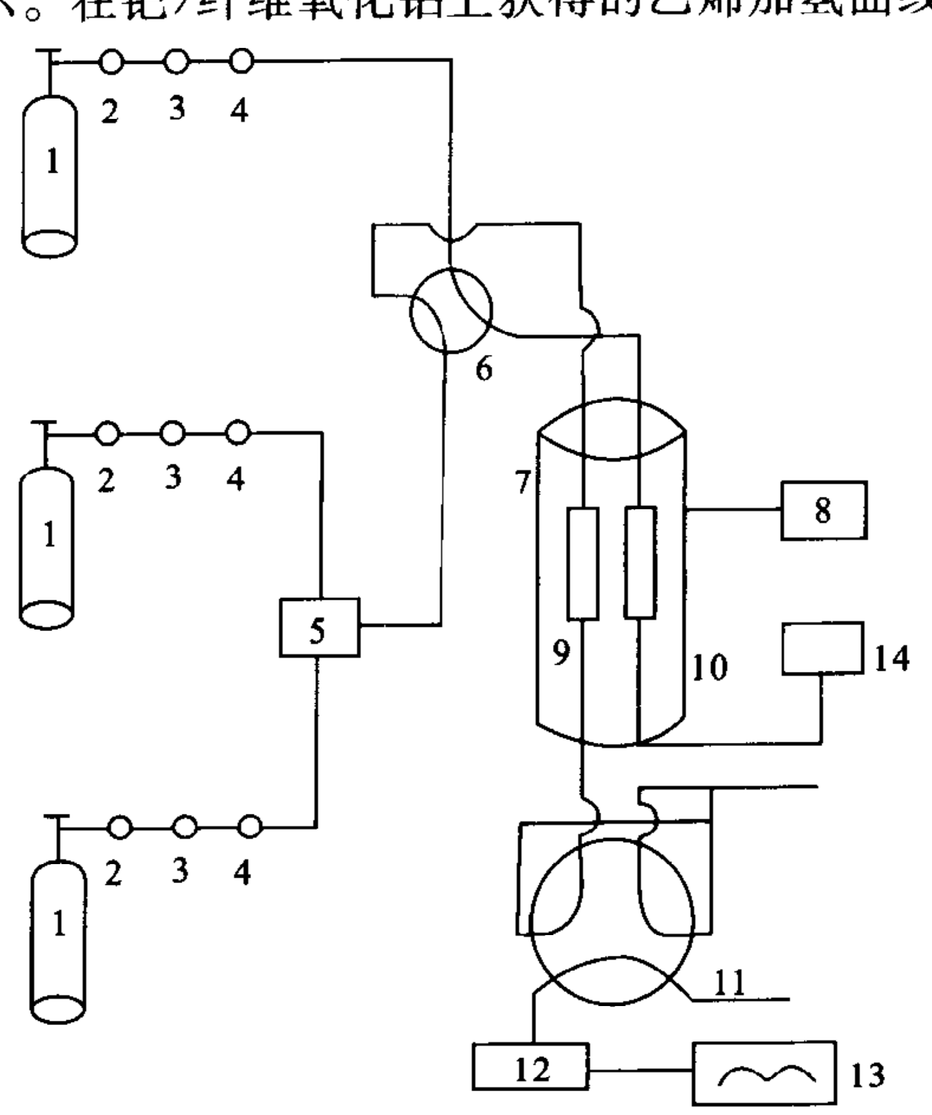


图6.43 动态－稳态法设备流程图

1. 气瓶 2. 气体净化器 3. 稳压阀 4. 稳流阀 5. 气体混合器 6. 四通阀 7. 炉子 8. 程序升温控制器 9. 反应器 10. 参考反应器 11. 六通阀 12. 气相色谱仪 13. 记录器

示。有代表性的结果如表 6.29 所示。

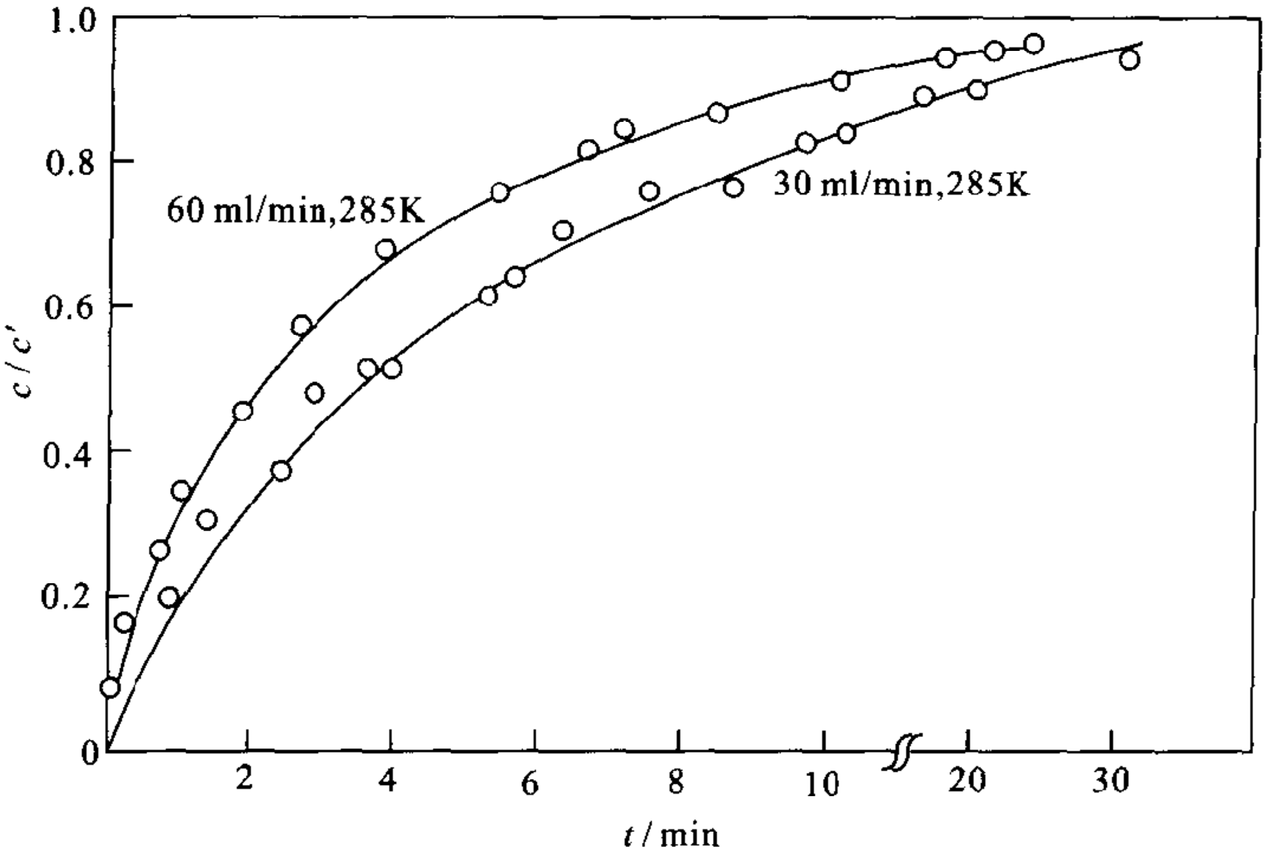


图 6.44　不同流速下的流出曲线

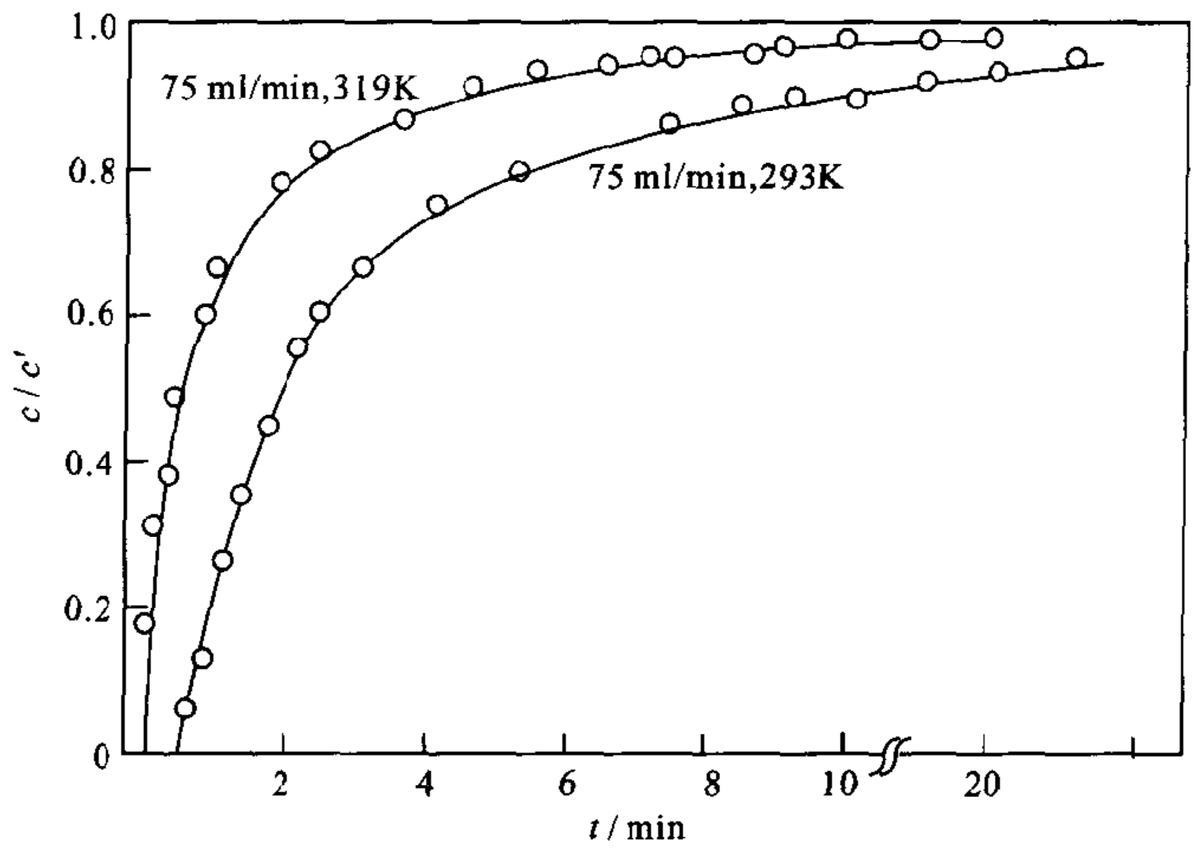


图 6.45　不同温度下的流出曲线

表 6.29　稳态和动态结果

温度/K	流速/（cm/s）	c'/c_0	转化率	计算结果	$M_0\times10^4$
293	1.84	0.746	0.254	$S=0.155$， $I=0.167$， $Kk_r=1.173$	14.69
293	2.54	0.778 4	0.222		9.943
293	3.23	0.795 5	0.205		8.253
293	4.62	0.814 0	0.186		3.144

表 6.30　乙烯在钯/氧化铝上的加氢

温度/K	Kk_r/［ml/（g·s）］	K/（ml/g）	k_r/（1/s）
285.3	0.851	35.16	0.024 2
293.3	1.176	25.28	0.464
308.3	1.225	12.89	0.095 3
318.3	1.456	8.34	0.114 5

表 6.30 是谭蔚泓等用动态－稳态法测定的乙烯在钯/氧化铝纤维催化剂上加氢的吸附平衡常数和表面反应速率常数[100]。

谭蔚泓等还尝试了用动态－稳态法研究乙烯在钯/氧化铝纤维催化剂上加氢的复杂反应[101]。彭少逸等进一步讨论了用动态－稳态法测定不可逆吸附反应物反应时的表面反应速率的可能性，并给出计算表面反应速率 k_r 的理论公式[101]：

$$\frac{1}{k_r}\int_0^{\infty} ce^{-pt}\mathrm{d}t + \frac{E}{\alpha u^2}\int_0^{\infty} c\,\mathrm{d}t = \frac{1}{p}\left[\int_0^{\infty} c\,\mathrm{d}t - \int_0^{\infty} ce^{-pt}\mathrm{d}t\right] \tag{6.7.12}$$

上式可从应答曲线用改变积分变换参数 p 的方法来计算 k_r。

谭蔚泓在他的硕士论文中用间断取样分析获得了钯/氧化铝上不可逆吸附乙烯加氢的流出曲线，并用公式（6.7.12）计算出乙烯加氢的表面反应速率常数，结果如表 6.31 所示。表 6.31 的结果说明，乙烯吸附温度对 k_r 没有影响，可以发现不可逆吸附乙烯加氢的表面反应速率常数只有总表面反应速率常数的数分之一。说明乙烯加氢反应中可逆吸附乙烯的反应是主要的。

表 6.31　不可逆吸附乙烯加氢的结果[37]

反应温度/K	乙烯吸附温度/K	表面反应速率常数/（1/s）
285.3	285.3	0.004
285.3	318.3	0.004 26
299.3	299.3	0.015 68
299.3	318.3	0.016 05

6.8　三相催化反应的吸附和表面反应速率

6.8.1　概述

在固定床催化反应器上发展“催化反应色谱技术”和“动态－稳态法”的同时，Smith 实验室里发展了在浆化反应器中分离测定吸附和表面反应速率的动态分析理论和技术[102~106]。三相浆化反应器在精细化学工业中有很广泛的应用，因此对精细化工反

应的吸附和表面反应速率的研究大有帮助。

6.8.2 理论分析

由于气泡在浆液中的运动形态对吸附和表面反应速率系数计算值影响不大[104~105]，所以只叙述全混时的模型[102]。

$$V_B V_L \frac{dc_g}{dt} = Q\ (c_{g0} - c_g)\ - k_L a_B V_L\ (\frac{c_g}{H} - c_L) \tag{6.8.1}$$

$$(1 - \frac{m_s \beta}{\rho_p})\ \frac{dc_L}{dt} = k_L a_B\ (\frac{c_g}{H} - c_L)\ - k_s a_s\ (c_L - \ (c_i)_R) \tag{6.8.2}$$

$$\beta \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] - \rho_p k_a\ (c_i - \frac{n}{K}) \tag{6.8.3}$$

$$\frac{dn}{dt} = k_a\ (c_i - \frac{n}{K})\ - k_r n \tag{6.8.4}$$

$$D_e\ (\frac{\partial c_i}{\partial r})_R = k_s\ (c_L - \ (c_i)_R) \tag{6.8.5}$$

其矩方程为

$$\frac{1}{1 - m_0} = \frac{Q}{V_L} \left[\frac{3 m_s k_s}{HR\rho_p} \left(1 - \frac{Bi}{Bi + \phi \coth \phi - 1} \right) \right]^{-1} + 1 + \frac{1}{K_L} \cdots$$

$$\mu_1 \frac{Q}{V_L} = \frac{V_0}{V_L} + \frac{1}{H} \left\{ \frac{3 m_s}{2} \left[\frac{\beta}{\rho_p} + \frac{K}{\left(1 + \frac{K k_r}{k_a} \right)^2} \right] \left[\frac{\coth \phi - \operatorname{csch}^2 \phi}{\phi \left(1 + \frac{\phi \coth \phi - 1}{Bi} \right)^2} \right] + 1 - \frac{m_s \beta}{\rho_p} \right\} \times$$

$$\left[m_0 \left(1 + \frac{1}{K_L} - \frac{1}{m_0 K_L} \right)^2 \right] \tag{6.8.6}$$

式中，

$$\phi = \frac{\rho_p R}{D_e} \left[\frac{1}{k_a} + \frac{1}{K k_r} \right]^{-1} \tag{6.8.7}$$

$$K_L = \frac{k_L a_B V_L}{HQ} \tag{6.8.8}$$

$$Bi = \frac{R k_s}{D_e} \tag{6.8.9}$$

对吸附实验，$k_r = 0$，则有

$$m_0 = 1$$

$$\mu_1 - \frac{V_L}{Q} \cdot \frac{(1 + m_s K)}{H} \tag{6.8.10}$$

此外，为了处理中毒动态实验的数据，陈诵英等发展了双活性部位模型以适应中毒后虽无反应能力但仍有吸附能力的情况[104]。为了考察浆化反应器中其他过程对吸附和表面反应速率计算值的影响，作者对此所作的研究指出[105]，液体本体、液固体和粒内传质对计算值的影响不大，因此无须很精确的 k_s 和 D_e 值。

在浆化反应器动态分析中，由于反应器上部死体积较大，实验测量的二级矩误差也较大，因此反应实验只使用零级和一级矩，吸附平衡常数由适当的吸附实验获得[3~4,38~41]。

6.8.3 应用实例

Ann 等[102]和 Recansen 等[103]使用阶梯进样测定了 SO_2 在活性炭催化剂上氧化时的吸附和表面反应速率。结果指出，既不是吸附也不是表面反应控制整个反应的速率。陈诵英等用脉冲进样研究了 Pd/Al_2O_3 催化剂还原温度对吸附和表面反应速率的影响。所用实验设备如图 6.46 所示[104~106]。结果如表 6.32 所示。结果指出，随还原温度升高，

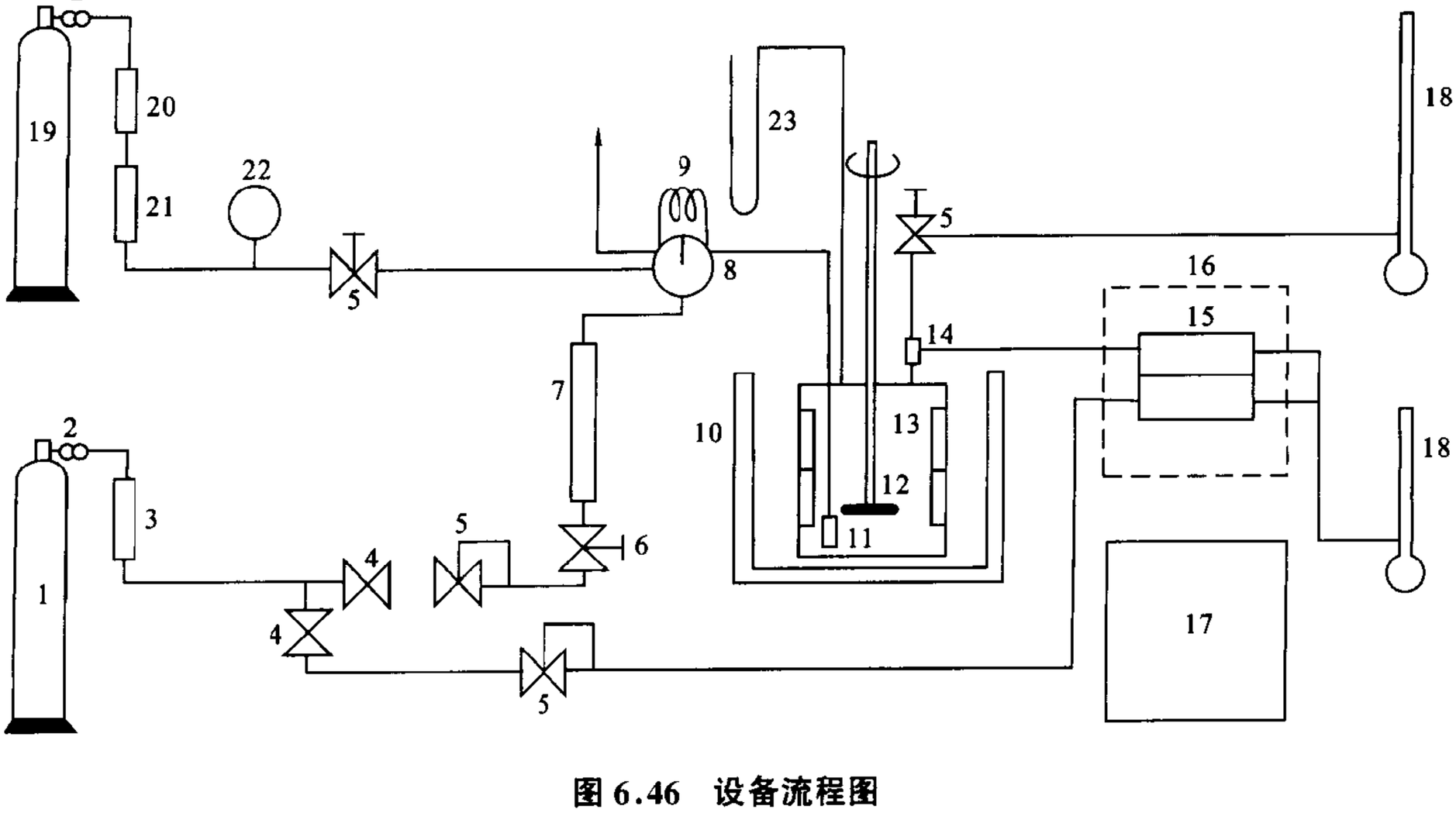


图 6.46 设备流程图

1. 氮气瓶 2. 稳压阀 3. 脱氧器 4. 阀 5. 稳流阀 6. 针形阀 7. 转子流速计 8. 六通阀 9. 样品环 10. 恒温水浴 11. 扩散管 12. 搅拌桨 13. 固定桨叶 14. 三通 15. 热导池 16. 恒温空气浴 17. 记录器 18. 皂泡流速计 19. 氢气瓶 20. 脱氧器 21. 干燥器 22. 压力表 23. 水银压力计

吸附平衡常数 K、速率常数 k_a 和 k_r 都减小，但吸附热和活化能基本不变，说明速率的下降是由于活性部位随还原温度升高而减少，可能是由于金属分散度下降之故。结果也说明，既不是吸附也不是表面反应控制加氢反应总速率。

表 6.32 不同还原温度时的吸附和表面反应速率

反应温度/℃		22	38	50	ΔH 或 E/(kJ/mol)
	还原温度/℃				
K/(ml/g)	250	15.9	10.9	9.3	$\Delta H=14.2$
	420	12.9	8.8	7.3	15.9
	510	9.5	6.4	5.4	15.9

续表

反应温度/℃		22	38	50	ΔH 或 E/（kJ/mol）
	还原温度/℃				
$k_r \times 10^3$/（1/s）	250	22.6	59.1	117	$E_r = 45.6$
	420	6.6	20.4	30.2	43.1
	510	5.4	16.2	20.6	38.0
k_a/［ml/（g·s）］	250	1.17	1.7	2.49	$E_a = 20.9$
	420	0.165	0.456	0.475	30.5
	510	0.278	0.216	0.433	10.5
k_0/［ml/（g·s）］	250	0.275	0.467	0.757	$E = 28.0$
	420	0.056 2	0.129	0.151	28.4
	510	0.043 3	0.070 7	0.088 5	20.9
Kk_r/k_a	250	0.307	0.379	0.437	
	420	0.516	0.394	0.464	
	510	0.185	0.480	0.251	

表 6.33　不同钯含量的吸附和表面反应速率

反应温度/℃		22	38	50	ΔH 或 E/（kJ/mol）
	钯含量（质量分数）/%				
K/（ml/g）	0.05	15.0	11.7	9.3	$\Delta H = 13.8$
	0.15	17.2	13.0	11.2	13.8
	0.45	19.8	16.3	13.1	13.4
$k_r \times 10^3$/（1/s）	0.05	25.6	60.5	112	$E_a = 34.0$
	0.15	42.7	85.6	136	39.0
	0.45	51.9	88.9	140	77.0
k_a/［ml/（g·s）］	0.05	1.29	4.91	3.16	$E_r = 48.0$
	0.15	1.89	2.52	6.54	40.
	0.45	2.05	7.16	18.7	32.0

续表

反应温度/℃		22	38	50	ΔH 或 E/(kJ/mol)
	还原温度/℃				
k_0/[ml/(g·s)]	0.05	0.296	0.582	0.783	$E=30.0$
	0.15	0.531	0.792	1.30	29.0
	0.45	0.685	1.20	1.67	29.4
Kk_r/k_a	0.05	0.298	0.144	0.289	
	0.15	0.389	0.442	0.233	
	0.45	0.501	0.202	0.098	

陈诵英等进一步研究了金属量和毒物对吸附和表面反应速率的影响[107~108]。不同钯含量的结果列入表 6.33 中，一个温度下的毒物影响结果如表 6.34 所示。表 6.33 的结果表明，所有吸附和表面反应速率随钯含量增加而增加，但每克钯对吸附和反应速率数值的影响却随钯含量的增加而下降。吸附热不随钯含量而变，由于吸附和表面活化能的相反效应使总反应活化能保持与钯含量无关。

$$k_0 = k^* N_0^t \left(\frac{N_a}{N_p}\right)^m \tag{6.8.11}$$

$$AF = \frac{k_0}{N_t} \tag{6.8.12}$$

表 6.34 的结果表明，表面反应速率 k_r 及总吸附平衡（$K + K_p$）不受毒物影响，而吸附速率及总反应速率随毒物量的增加而下降至催化剂完全中毒时的 0 值。Kk_r/k_a 的结果表明，当中毒程度增加时，由未中毒时的表面反应占主导地位转变为严重中毒时的吸附控制。从不同金属含量的催化剂中毒实验发现，总活性部位数目随钯含量的增加而增加，但每克钯的活性部位却随钯含量的增加而减少。每个活性部位的吸附和表面反应速率也随钯含量的增加而下降，如表 6.35 的结果所示。作者进一步用 Beranek 方法[109]处理数据，获得了完成每个催化循环平均包含的活性原子数目 m 及活性频率 AF。结果指出，在催化剂上含有两类活性不一样的金属相 α 相和 β 相，与 30 年前他人的结果一样[110~111]。这些活性部位的性质连同每个活性部位的吸附和反应速率一并如表 6.35 所示。从这些结果估算的钯金属分散度与化学吸附测量结果相当一致，如表 6.36 所示。这说明表 6.35 的结果是非常有意思的。

表 6.34　38℃时毒物对吸附和表面反应速率的影响

毒物 CS_2/μL	$(K+K_p)$/(ml/g)	k_r/(1/s)	k_a/[ml/(g·s)]	K/(ml/g)	k_0/[ml/(g·s)]	Kk_r/k_a
0	11.4	0.062 1	5.22	11.4	0.582	0.136
0.15	11.4	0.062 0	2.77	10.3	0.467	0.255

续表

毒物 CS_2 /μL	$(K+K_p)$ / (ml/g)	k_r / (1/s)	k_a / [ml/ (g·s)]	K / (ml/g)	k_0 / [ml/ (g·s)]	Kk_r/k_a
0.45	11.4	0.068 2	0.72	8.0	0.263	1.05
0.75	11.4	0.058 0	0.11	5.6	0.040 9	6.09
1.05	11.4	0.060 7	0.10	3.4	0.009	7.17
1.5	11.4	0.062 2	0.0	0.0	0.0	∞

表 6.35　不同金属含量催化剂催化活性部位数目和性质

钯含量（质量分数）/%	0.05		0.15		0.45	
$N_t\times10^{17}$ / (活性位/g 催化剂)	1.16		3.20		5.52	
$N_t'\times10^{20}$ / [活性位/ (g·Pd)]	2.32		2.13		1.23	
$k_0^*\times10^{17}$ / [cm^3/ (活性位·s)]	0.26		0.17		0.14	
$k_a^*\times10^{17}$ / [cm^3/ (活性位·s)]	1.11		0.59		0.37	
$K\times10^{17}$ / (cm_t^3/活性位)	1.29		5.4		3.6	
	α 相	β 相	α 相	β 相	α 相	β 相
m / (原子/活性位)	2.6	2.4	5.1	2.2	5.6	2.4
$N_t\times10^{17}$ / (活性位/g 催化剂)	1.16	1.16	0.54	1.6	0.27	0.86
AF / [1/ (s·活性位)]	1.9	7.6	143	6.9	91.4	4.2

表 6.36　不同方法测定的分散度结果的比较

方法	动态中毒法	氢化学吸附法	氢氧滴定法
0.05%（质量分数）Pd/Al_2O_3	11.0%	11.4%	9%～14%
0.15%（质量分数）Pd/Al_2O_3	10.4%	10.2%	
0.45%（质量分数）Pd/Al_2O_3	7.3%	7.2%	

综上所述，可以这样说，20 世纪 80 年代发展起来的测定吸附和表面反应速率的新技术是值得我们重视的。因为它不仅能分别测定各反应步骤的速率，而且是研究催化剂制备对吸附和表面反应速率影响的有效工具，从而有利于对催化动力学和对催化剂制备规律的深入了解，为开发新的高效催化剂和催化反应工程学的发展提供极为有用的信息。但目前只限研究一级反应，不过用这类动态方法研究能用两步机理处理的一般催化

反应不是不可能的。

参 考 文 献

1 Kokes R J, Tobin H, Emmett P H. J Am Chem Soc, 1955, 77: 5 860~5 868

2 Hall W K, Emmett P H. J Am Chem Soc, 1957, 79: 2 091~2 097

3 Keullemans A J M, Voge H. J Phys Chem, 1959, 63: 476~480

4 Ettre L S, Brenner N. J Chromatogr, 1960, 3: 524~530

5 Hartwing M. Breast Chem, 1964, 45: 234~239

6 Borer K, Littlewood A B, Phillips C G S. J Inorg Nucl Chem, 1960, 15: 316~322

7 Dhont J H. Nature, 1963, 200: 882~889

8 Dhont J H. Analyst, 1964, 89: 71~78

9 Fortina L. Ann Chim, 1964, 54: 945~952

10 Rummens F. Rec Traw Chim, 1964, 83: 901~908

11 Nicolesau I V, Popescu A, Spinzi M, et al. Rev Chim Acad Rep Pop Roum, 1959, 4: 75~82

12 Littlewood A B. Chromatographia, 1968, 3~4: 133~140

13 Girard L, Harkness A C. J Gas Chromatog, 5: 516~521

14 Hall W K, MacIver D S, Weber H P. Ind Eng Chem, 1960, 52: 42~49

15 Harrison D P, Hall J W, Rase H F. Ind Eng Chem, 1965, 57: 20~28

16 Yushchenko-Shaprinskaya T M, Korneichuk G P, Ushakova-Stasevich V P, et al. Katal Katal, 1968, No 4: 154~161

17 Celler W. Przem Chem, 1967, 49 (2): 68~74

18 Choudhary V R, Doraswamy L K. Ind Eng Chem P R D, 1971, 10: 218~225

19 Norton C J. Chem Ind, 1962, 6: 258~273

20 Stein K C, Feeman J J, Hofer L, et al. US Bar Mines Bull, 1962, 608: 19~27

21 Norton C J, Moss T E. Ind Eng Chem P R D, 1964, 3: 23~30

22 Mourgues L dc, Fichet M, Chassaing G. Bull Chim Soc France, 1962, 1 918~1 925

23 Mourgues L de. Chim Anal Paris, 1963, 45: 103~109

24 Owens P J, Amberg C H. Advan Chem Ser, 1961, 33: 182~228

25 Barbull M, Serban Gh, Ghejan I, et al. Petrol Gaze, 1968, No3: 181~187

26 Topchieva K V, Rosolovskaya E N, Shahnovskaya O L. Vestn Mosk Univ Ser Ⅱ, 1968, 23 (1): 39~48

27 Romanovsksii A. Kinet Katal, 1967, 8: 921~929

28 Yanovskii M I, Gaziev G A. Probl Kinet Katal Akad Nauk USSR, 1968, 12: 227~230

29 Bonder P G, Sushchaya L E, Gernet D V. Kinet Katal, 1968, 9: 1 178～1 188
30 Yushchenko V V, Antipina T V. Zh Fiz Khim, 1969, 43: 540～547
31 斋藤弦太郎, 村上雄一, 服部忠. 化学工学, 1965, 29: 585～594
32 Hattori T, Murakami Y. J Catal, 1968, 10: 114～123
33 Bassett D W, Habgood H W, J Phys Chem, 1960, 64: 769～775
34 Sica A M, Valles E M, Gigola C E. Jcatal, 1978, 51: 115～127
35 Scott K F, Phillips C G S. J Chem Soc Farad Trans Ⅰ, 1980, 76: 683～694
36 Faraday Symposia of the Chemical Society. No15, Chromatography. London: Equilibrium And Kinetics, 1980
37 Boudart M, Mariadasson G D. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions. Princeton: Princeton University Press, 1982
38 Chen Songying, Peng Shaoyi, Yang Zhengping. J Chem Ind Eng China, 1992, 7 (1): 103～107
39 Wallace H F, Hayes K E. J Catal, 1970, 18: 77～89
40 姜炳南, 晏荆青, 刘伟成. 催化与动力学学术交流会论文集. 成都: 中国化学会, 1981
41 陈诵英, 高荫本, 关春梅. 催化学报, 1988, 9 (1): 77～86
42 Yang X Y, Pang L. Inter Chem Eng, 1982, 22: 125～131
43 高荫本, 关春梅, 陈诵英. 化学反应工程与工艺, 1988, 4 (4): 18～25
44 刘君佐. 石油化工, 1983, 12: 5～12
45 Jacobs P A, et al. J Catal, 1974, 33: 17～30; 1974, 34: 267～277
46 a Bensi H A. J Catal, 1967, 8: 368～376
b Jocobs P A, et al. J Catal, 1974, 33: 31～43
47 Schwab G M, Wasten A M. J Catal, 1965, 4: 570～582
48 Turkevich J, et al. J Phys Chem, 1977, 81: 1 399～1 406
49 Mikami J, Satoh S, Kobayashi H. J Catal, 1970, 18: 265～276
50 Roginskii S Z, Yanavskii M I, Gasiev G A. Kinet Katal, 1962, 3: 529～540
51 Gasiev G A, Filinovskii V Y. Ibid, 1963, 4: 688～699
52 Magee E M. Ind Eng Chem Fund, 1963, 2: 32～41
53 彭少逸. 中国科学 B 辑, 1984 (6): 485～498
54 蔡仲铄, 张福芝. 燃料化学学报, 1981, 9: 340～347
55 天津大学有机化工教研室. 科学通报, 1979 (2): 79～84
56 天津大学有机化工教研室. 石油化工, 1978, 7: 467～473
57 Hightower J W, Hall W K. J Phys Chem, 1968, 72: 4 555～4 561
58 Yushchenko V V, Antipina T V. Zh Fiz Khim, 1969, 43: 2 982～2 990
59 Blanton W A, Byers Jr C H, Merrill R P. Ind Eng Chem Fund, 1968, 7: 611～619
60 Murakami Y, Hattori T, Hattori T. J Catal, 1968, 10: 123～134

61 Sinfelt J H. J Phys Chem, 1964, 68: 232～238
62 Toyota K, Echigoya E. 化学工学, 1968, 32: 1 005～1 017
63 Denise B. Am Chem Soc Symp Ser, 1977, 40: 453～459
64 Bensi H A. J Catal, 1967, 8: 368～381
65 Jacobs P A, et al. J Chem Soc Farad Trans Ⅰ, 1975, 17: 1 545～1 557
66 蔡仲铄, 张福芝. 燃料化学学报, 1982, 10: 46～53
67 Kocirik M. J Chromatog, 1967, 30: 459～466
68 Kawazoe K, Sugigama I. Rept Inst Ind Sci Univ Tokyo, 1969, 31 (10): 1～11
69 Roginski S Z, Rozental A L. Kinet Katal, 1964, 5: 104～114
70 Denisova T A, Rozental A L. Ibid, 1967, 8: 441～452
71 Suzuki M, Smith J M. Chem Eng Sci, 1971, 26: 221～235
72 陈诵英, 彭少逸. 中德色谱会议论文集. 北京: 科学出版社, 1983, 313～324
73 陈诵英, 彭少逸. 色谱, 1984, 1: 6～13
74 陈诵英, 彭少逸. 化学反应工程与工艺, 1988, 4 (3): 89～101
75 陈诵英, 高荫本, 彭少逸. 石油学报 (石油加工), 1988, 4 (1): 29～38
76 a 高荫本, 关春梅, 陈诵英. 石油学报 (石油加工), 4 (2): 72～80
b 高荫本, 关春梅, 陈诵英. 石油学报 (石油加工), 8 (2): 71～76
77 陈诵英, 彭少逸, 钟炳. 化学工程, (1): 98～107
78 陈诵英. 脉冲技术中数据处理方法与实验条件间的关系, 未发表资料, 1983
79 Phillips C G S, Hart－Davis A J, Saul R G, et al. J Gas Chrowatog, 1967, 5: 424～431
80 Lane R M, Lane B C, Phillips C G S. J Catal, 1970, 18: 28～29
81 Katsanos N A, Lycourphiotis A. Chim Chron, 1976, 5: 137～146
82 Katsanos N A. J Chromatog, 1978, 152: 30～38
83 臧雅茹, 赵学庄. 催化学报, 1980, 1: 225～230
84 刘炳麟, 汪善仁, 潘声云. 石油化工, 1978, 10: 666～672
85 何大森, 刘炳麟. 燃料化学学报, 1983, 11: 92～99
86 臧雅茹, 张一宝, 郭薇等. 催化学报, 1980, 1: 146～152
87 Katsanos N A, Hadzistelios I. J Chromatog, 1975, 105: 13～24
88 Katsanos N A, Karaiskakis G, Karahasis I Z. Ibid, 1977, 130: 3～12
89 Hadeistelios I, Sideri－Katsanou H J, Katsanos N A. J Catal, 1972, 27: 16～27
90 Lycourghiotis A, Katsanos N A, Hadzistelios I. J Catal, 1975, 36: 385～398
91 Lycourghiotis A, Katsanos N A. React Kinet Catal letter, 1976, 4: 221～229
92 Katsanos N A. J Chem Soc Chem Commun, 1980, 242～246
93 Katsanos N A, Georgiadou I. Ibid, 1980, 640～645
94 Katsanos N A. J Chem Soc Farad Trans Ⅰ, 1982, 78: 1 051～1 062
95 Kotinopoulos M, Karaiskakis G, Katsanos N A. Ibid, 1982, 78: 3 379～3 390
96 Karaiskakis G, Katsanos N A, Georiadou G, et al. Ibid, 1982, 78: 2 071～2 083

97 Katsanos N A, Karaiskakis G. J Chromatog, 1982, 237: 1～9
98 Phillips C G S, et al. Anal Chem, 1973, 45: 782～789
99 Matros Y Sh, Bunimovich G A. Catal Rev Sci Eng, 1996, 38 (1): 1～68
100 谭蔚泓, 彭少逸, 谭长瑜. 催化学报, 1987, 8: 80～85
101 谭蔚泓, 彭少逸. 燃料化学学报, 1988, 16: 193～198
102 Ahn B J, McCoy B J, Smith J M. AIChE J, 1985, 31: 541～554
103 Recansens F, Smith J M, McCoy B J. Chem Eng Sci, 1984, 39: 1 469～1 480
104 Chen S Y, Smith J M, McCoy B J. Chem Eng Sci, 1987, 42 (2): 283～295
105 Chen S Y, Smith J M, McCoy B J. J Catal, 1986, 102 (2): 365～379
106 Chen S Y, McCoy B J, Smith J M. AIChE Journal, 1986, 32 (12): 2 056～2 068
107 陈诵英. 分子催化, 1990, 4: 34～46
108 陈诵英. 物理化学学报, 1989, 5: 760～765
109 Beranek L. Catal Rev, 1977, 16: 1～48
110 Pelejes T D, Hougen O A, et al. AIChE J, 1957, 3: 41～53
111 Babcock B D, Mejdel G T, et al. AICHE J, 1957, 3: 366～377

第 7 章

不同吸附物种在催化反应中的作用

多相催化是极其复杂的表面现象。一般认为，催化反应是通过吸附物种发生于固体催化剂表面，于是反应物的吸附成为多相催化反应赖以发生的最基本关键步骤之一。鉴于吸附的重要性，许多催化科学家对物质在固体表面上的吸附现象及其规律进行了大量广泛的研究。归纳起来，这类研究可分为两大类：一类是用以了解吸附现象的宏观行为，如吸附等温线、吸附热、吸附平衡等的测量和其规律性研究，这类研究一般不区分在表面上的不同吸附物种；另一类研究的目的是了解在不同吸附位上吸附的不同物种及其反应行为，这类研究一般都需在远离实际催化反应发生条件的洁净表面和超高真空条件下进行。显然研究的是不可逆吸附物种。这方面的研究对催化反应本质的了解虽然是极其重要的，但可能是不全面的。为了弥补这种片面性，也为了填平这类研究与真实催化反应的鸿沟，而且又能在接近实际催化反应条件下研究不同吸附物种的行为及其反应性，采用稍为宏观一些但仍能定量测量的两类吸附物种即可逆的和不可逆吸附物种来探索催化反应的本质[1~16]，可能是一种较为实际和较好的方法。这种中间层次（微观）的研究，一方面是在真实反应条件下进行的，另一方面对可逆和不可逆两类吸附物种又可更深入地研究它们在表面的各种不同形态及反应行为，因此成为实际与微观研究间的桥梁，从而更有利于对催化过程本质的深入而全面的了解。作者认为，对这种中间层次的研究应予以足够的重视[1~2]。

在本书第 1、2 章中已指出，吸附可分为物理吸附和化学吸附或者弱吸附和强吸附，它们之间的区别也已在第 4 章中作了说明。这两种分类的不足之处在于：①在不少情况下难以明确区分是属于哪一类吸附，也即它们之间没有截然的分界线；②一般情况下它们是难以作定量测量的。为了克服这些缺点，吸附也常被分为可逆和不可逆吸附。我们的研究指出[7~8,10,17]，这样分类的好处是不仅可以对它们进行定量测量，而且能够研究它们在催化反应中扮演的不同角色。因此，把吸附分为可逆吸附和不可逆吸附似乎对催化研究更合适。

应该进一步说明的是[1~2,7,17]：第一，这里所说的可逆和不可逆吸附物种是严格确定的，它们分别是指在催化反应实际发生的温度条件下能被抽空和吹扫脱出和不能脱出表面的吸附物种，也就是说可逆吸附物种是指只有体系中存在其气相压力时才存在于催化剂表面上的吸附物种，而不可逆物种是指移去气相压力后仍保留在表面上的吸附物种。因此，在吸附质和吸附剂一定的情况下，可逆吸附的量取决于温度和吸附质压力，而不可逆吸附的量仅有赖于吸附温度。第二，对可逆和不可逆吸附物种的测量和研究既

可以用价廉、快速、方便、灵活的动态分析方法[4,7~10]，也可以用现代分析仪器上的动态原位技术[18]。

应用动态分析方法对这一中间层次的可逆和不可逆吸附物种的性质及其反应性已进行了不少研究，取得一些非常有意义且令人感兴趣的结果[4,19~35]。

7.1 可逆和不可逆吸附物种的测量

可逆和不可逆吸附物种的测量，可采用静态和动态化学吸附仪、迎头色谱技术和程序升温迎头吸脱附技术加脉冲氢吸附三种方法。

7.1.1 静态化学吸附测量法[10,36~37]

该方法所用的设备是化学吸附测量仪，该仪器是在真空容量法基础上改进的，以适合于化学吸附测量，主要改进是测量精度的提高和干净表面的获得，包括：①测量占用的死体积大为减小；②可进行高温预处理和高温下的吸附测量；③预处理真空度提高等。该法的测量程序与一般的物理吸附测量相同，催化剂试样称量装好后先经净化、还原等预处理，再经真空脱气至表面干净，然后把测量温度调至实际催化反应发生的温度进行吸附测量。这样测得的是总吸附量，而后在该吸附温度下把已吸附有吸附质的试样抽空数小时以脱除可逆吸附物种。在同样的温度下再进行吸附测量，此时测量所得的吸附量为可逆吸附量。由总吸附量减去可逆吸附量得到不可逆吸附量。在这个方法中，真正测量的是总吸附量和可逆吸附量，不可逆吸附量由计算得到。

7.1.2 迎头色谱测量法[4,8,33~35]

迎头色谱技术已在第 2 章中作了较详细的介绍。设备可由一气相色谱仪改装，配备四通阀以供气路切换。为保证测量的可靠性，载气和吸附气这两路气都应配有稳压和稳流阀以及流速测量仪。用它测量可逆和不可逆吸附量的实验程序与化学吸附仪的测量程序相同，即将催化剂、试样装好后，对催化剂先作净化、还原等预处理使表面干净后，把反应管的温度调到实际反应温度，在该温度下做第一次迎头吸附测量：首先使载气通过反应管，当基线稳定后切换成吸附气，当再次达到稳定后就得到一迎头曲线，从这一实验迎头曲线的面积经校正实验（在完全相同色谱条件下用标准进样管定量）进行面积校正（扣除死时间部分）可计算得到总吸附量。然后切换成载气，在相同温度下用载气吹扫到无吸附质逸出为止（可逆吸附物种全部被脱除），此时又回到原来的基线，而后再一次切换成吸附气做第二次迎头测量，从所得曲线计算可逆吸附量。从两条迎头曲线围成的面积经校正可算出不可逆吸附量。

7.1.3 程序升温迎头吸脱附测量法[10]

程序升温迎头吸脱附技术（TPFSD）是另一个用于研究反应物在催化剂表面上吸脱附行为的动态技术。它是在含恒定比例吸附物质分压下进行的程序升温吸脱附，通常

采用热导池作鉴定器。为确保桥路的平衡，将上述含恒定比例吸附物质的气流先通过热导池的参考池。程序升温迎头吸脱附（TPFSD）方法在流程上类似于程序升温脱附（TPD）方法，除了用含一定量吸附气体的载气代替纯载气进行脱附外，在设备装置流程以及操作方法上与 TPD 完全相同（见第 5 章）。催化剂样品经净化、还原等预处理后，降至吸附温度吸附饱和，然后改用含一定比例该吸附气体的载气吹扫至基线平衡，进行程序升温吸脱附，得到 TPFSD 图谱。这类图谱对催化剂性质非常敏感，如图 7.1 和图 7.2 所示。为获得定量数据，须利用化学吸附仪测量的吸附数据作校正，从不同温

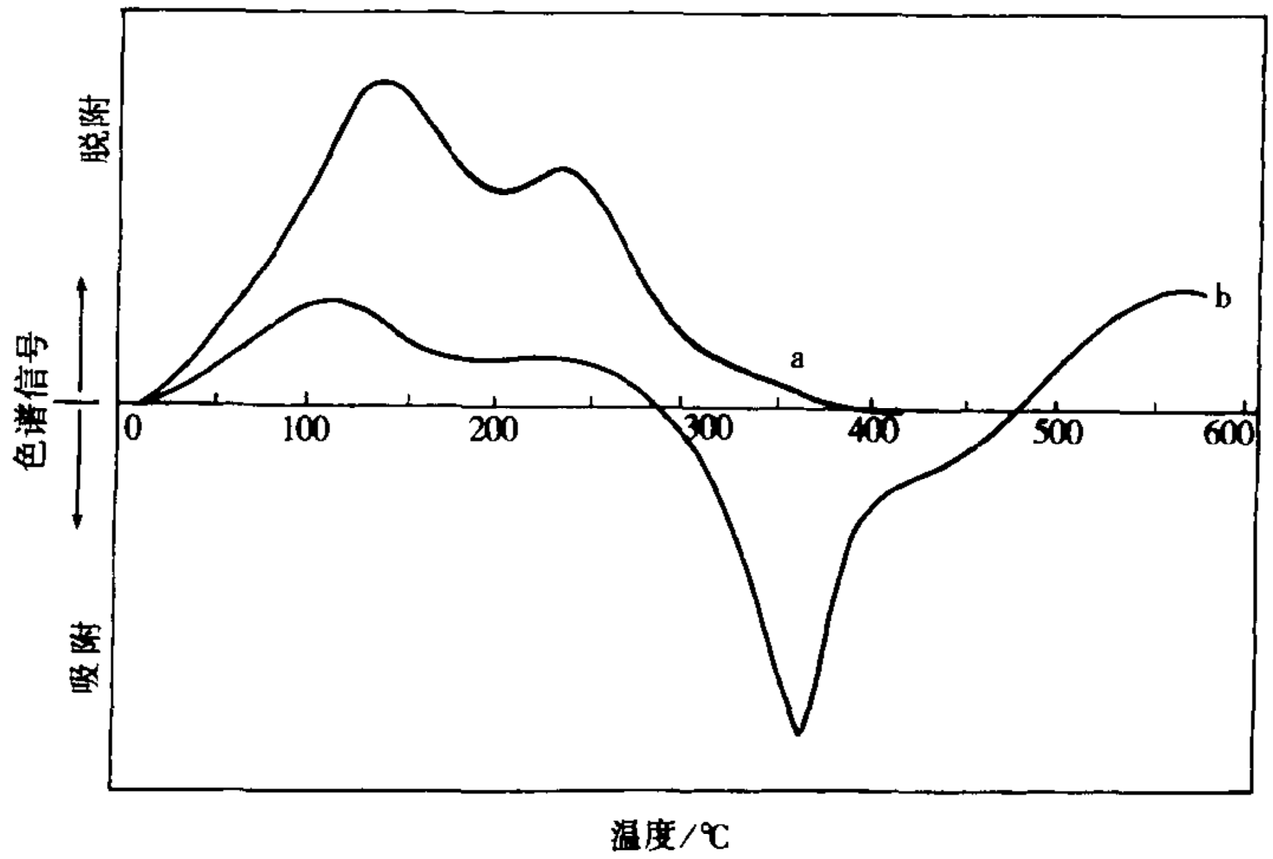


图 7.1　铂/氧化铝上的氢 TPD（a）和 TPFSD（b）曲线

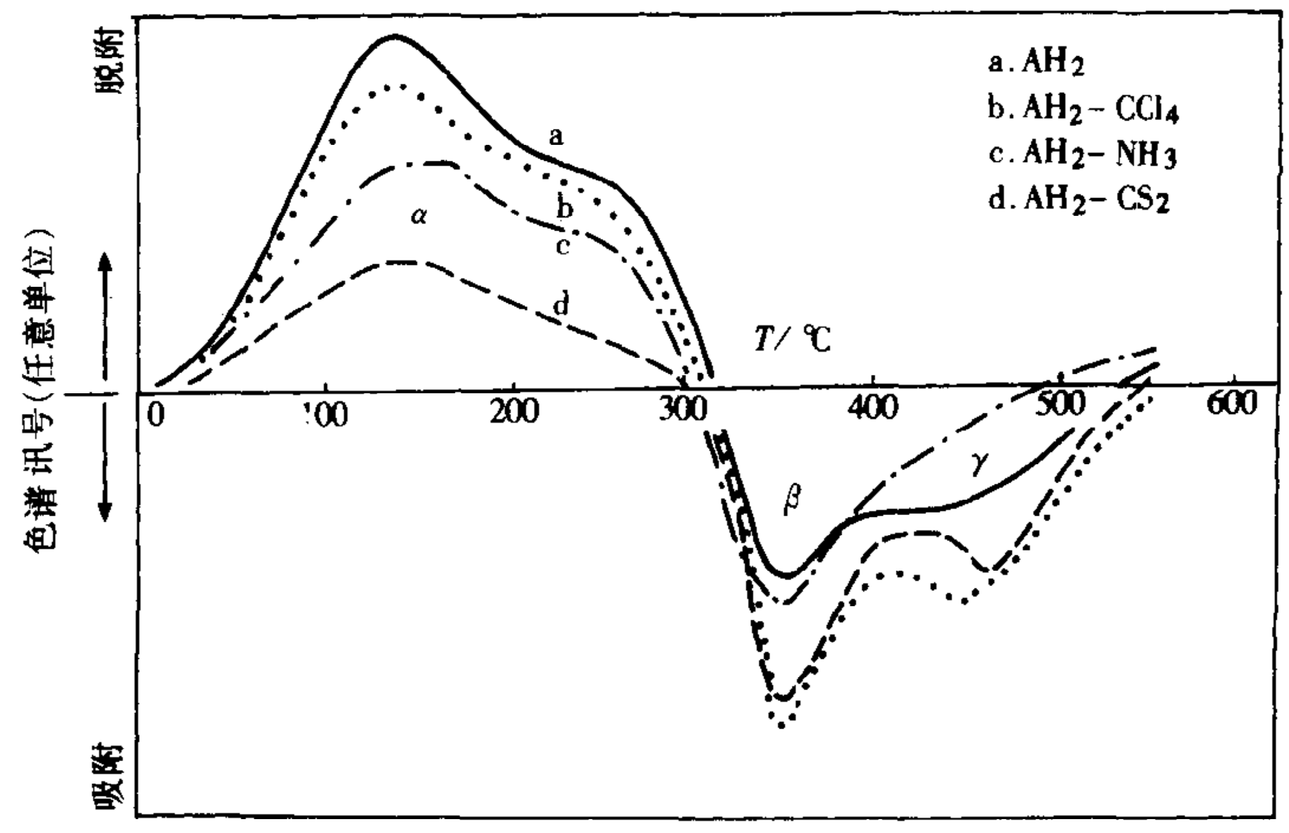


图 7.2　铂和铂/氧化铝催化剂上的氢 - TPFSD 曲线

度区间的峰面积计算总吸附量，再在同样温度下用脉冲方法测量不可逆吸附量，从总量中扣除不可逆吸附量可得可逆吸附量。例如用 TPFSD 可考察不同状态的吸附氢，它不受操作条件的影响。TPFSD 图谱实际上记录的是吸附物质如氢的吸附等压线。与脉冲吸附相配合，可研究不同状态吸附物质的可逆和不可逆部分。与静态容量法的 2800 化学吸附仪相配合，可从 TPFSD 图谱定量计算氢的总吸附量和可逆氢以及不可逆氢的吸附量。图 7.3 给出了用 TPFSD 法测量得到的氢压为 26.6kPa 和 0Pa（外推得到）时在

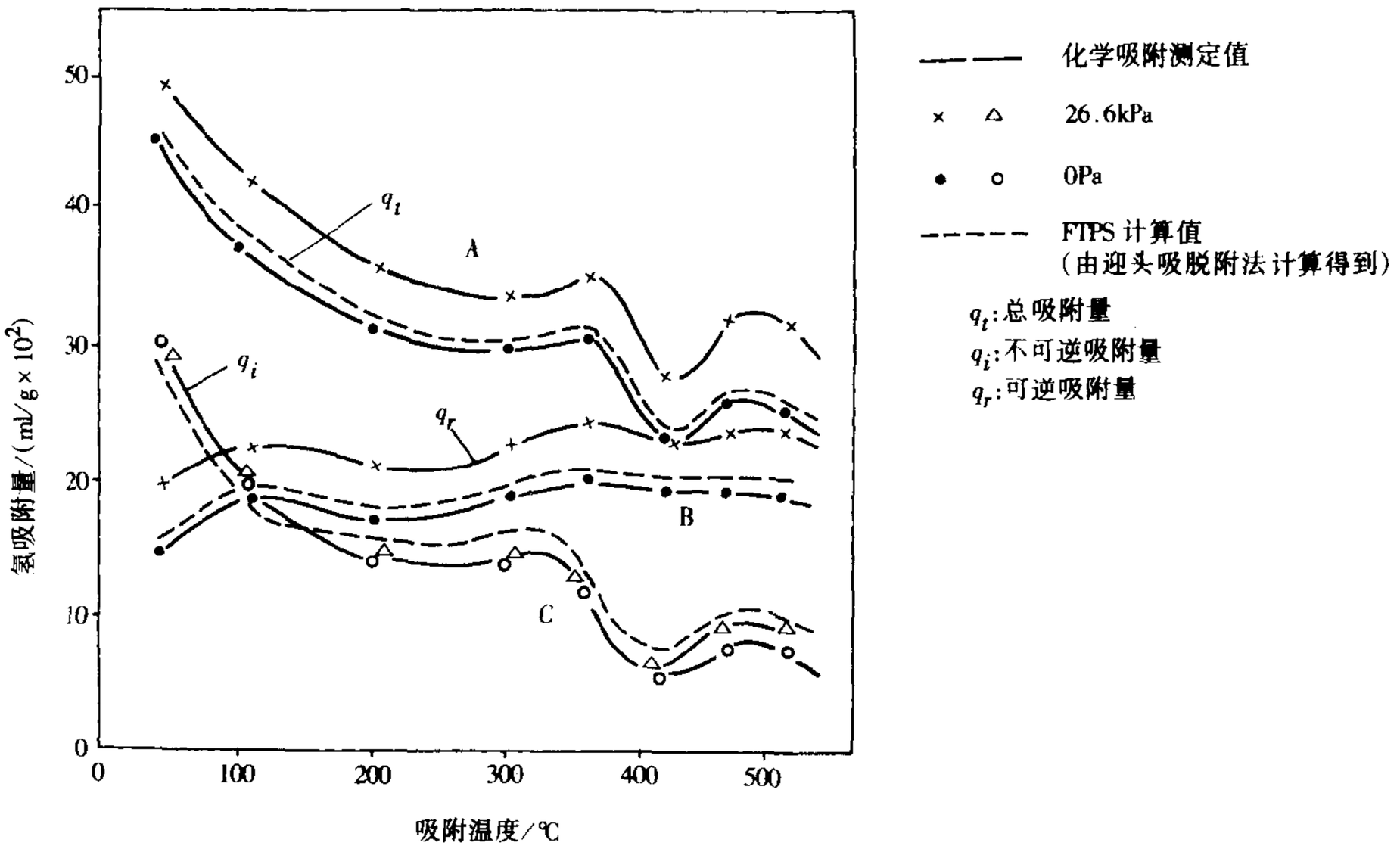


图 7.3　氢在铂/氧化铝催化剂上的吸附

A. 总吸附等压线　B. 可逆吸附等压线　C. 不可逆吸附等压线

铂/氧化铝上的总吸附等压线以及可逆和不可逆吸附等压线。图中还给出了用 2800 化学吸附仪测量的吸附等压线，可以看出两者的一致性是很好的。由于 TPFSD 方法简单快速，还可以考察催化剂制备对这些量的影响，从而为定量研究吸附数据与催化剂反应性能之间的关系开辟了道路。

7.1.4　加压迎头色谱技术[7]

已发展的动态技术，因为设备上的问题无法保持原流型，再加上鉴定器只能在常压使用，因此只能应用于常压操作。然而，许多催化反应需要在加压条件下进行，为了研究加压反应的动态行为以及压力对吸附物种及其反应性的影响，极有必要建立能在高压下进行吸附测量的动态分析设备即加压迎头反应色谱装置。建立高压下的吸附反应动态测量设备需要解决三个关键问题：①压力下精确的流速测量，这一点目前可采用精密质量流量计来解决；②能在压力下切换气路的四通或六通阀，采用高压液相色谱中使用的高压阀略作改进可以解决此问题；③保持流型不受影响条件下由高压到低压、常压的减压装置。我们在解决了这三个关键问题的基础上已成功地建立起第一套加压迎头反应色谱设备，如图 7.4 所示。

利用该加压迎头反应色谱设备，以一氧化碳加氢反应为对象，测量了不同一氧化碳和氢压力下它们的可逆和不可逆吸附的量并得到了它们的等温线。研究了这些可逆和不可逆吸附物种在一氧化碳加氢反应中的作用，已获得了一些结果。首先，证明了吸附气体压力对不可逆吸附物种的量无显著影响，但对可逆吸附物种的量的影响很大。它们在加氢反应中的作用将在后面介绍。其次，在甲烷化催化剂上发现，甲烷是不可逆吸附的一氧化碳和可逆吸附氢所生成。可逆吸附一氧化碳可生成高级烃类，而不可逆吸附氢有

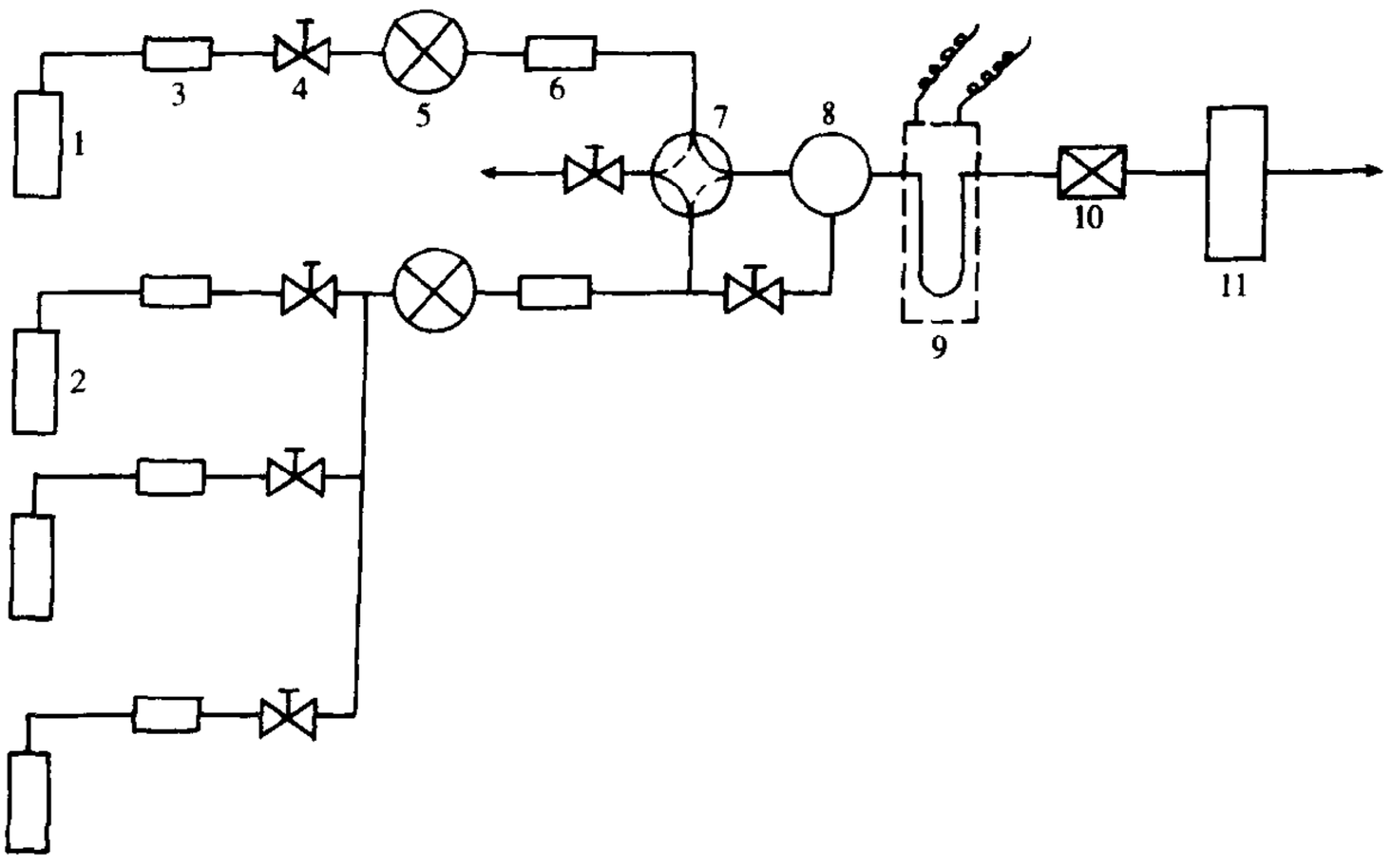


图 7.4　加压迎头反应色谱设备

1. 钢瓶　2. 净化器　3. 截止阀　4. 压力调节器　5. 稳流器　6. 四通阀
7. 反应器　8. 减压器　9. 检测器　10. 毛细管减压器　11. 鉴定器

两部分：一部分可为一氧化碳所顶替。而另一部分不能为一氧化碳顶替，如果把这部分不可逆吸附氢都除去，则甲烷化催化剂既不能吸附一氧化碳也没有甲烷化活性，说明不可逆吸附氢是甲烷化催化剂具有活性的必不可少的组分或促进剂。第三，在合成甲醇催化剂上发现，甲醇是由可逆吸附的一氧化碳和可逆吸附的氢反应生成。不可逆吸附一氧化碳生成二氧化碳和低级烃类，而不可逆氢像甲烷化催化剂上的一样分两部分，一部分能被一氧化碳顶替，而另一部分不能被一氧化碳所顶替。如果不可逆吸附氢完全被除去，则合成甲醇催化剂就不具有吸附一氧化碳而生成甲醇的活性，即不可逆吸附氢是有活性甲醇催化剂的一个必不可少的组分或促进剂。第四，从上述的结论中不难推论出，加压能增大可逆吸附物种在催化剂表面上的浓度。如果一个多相催化反应的关键反应吸附组分是可逆吸附物种则加压有利于反应；反之，如关键反应组分是不可逆吸附物种则该反应无须加压。因此，对一氧化碳加氢反应，关键反应组分是一氧化碳吸附物种，对甲烷化是不可逆吸附一氧化碳，无须加压（不可逆吸附物种在催化剂表面上的浓度与压力无关，只与温度有关）。而合成甲醇反应，由于是可逆吸附一氧化碳物种生成甲醇，因此必须加压。可以预料，费托合成介于这两者之间。

7.2　可逆吸附物种在非均相催化反应中的作用

7.2.1　概　述

众所周知，反应物的吸附在非均相催化反应中起着极为重要的作用。在一般教科书以及有关吸附催化的书中，通常把吸附区分为物理吸附和化学吸附两类。这两类吸附在性质上存在明显的差别，例如在吸附热、吸附特定性、吸附力、吸附温度范围和吸附速

率等之间的显著不同。在发生催化反应的一般温度下，物理吸附存在的可能性不大。因此，在非均相催化反应中起作用的是化学吸附物种的概念已广为人们所接受。在一般的概念中，总是把化学吸附当成不可逆吸附。在催化基础研究中，几乎全部研究工作都是针对不可逆吸附物种进行的。在现代催化作用基础研究中广为使用的现代表面分析工具，绝大多数需要超真空条件才能工作，这样就不可能研究可逆吸附物种而只能研究不可逆吸附物种，除非配备必要的反应附件。

然而，已有若干实验证据表明，在非均相催化反应中起作用的不仅仅是不可逆吸附物种，可逆吸附物种也起着主要作用。例如，田丸谦二等发现[13]，当有反应物的气相压力存在时，吸附物种的脱附速率或反应速率大为升高，他们把这种现象称为“吸附促进脱附”（adsorption assisted desorption）或“吸附促进反应”。我们的乙烯加氢的动态测量结果也表明[1,4,8]，当有气相乙烯压力存在时，其乙烯加氢反应的速率系数是不可逆吸附乙烯加氢的 5～10 倍。实验结果也证明，在加氢反应发生的实际条件下，在钯/氧化铝纤维催化剂表面上确实存在可逆吸附的乙烯[34～35]，它确实在乙烯加氢中起着重要作用。这些事实清楚地表明，在催化基础研究中，除了深入研究不可逆吸附物种的作用外，还必须深入研究可逆吸附物种在催化中所起的作用。

这里所说的可逆吸附，是指只有其气相压力存在时才存在于催化剂表面的那一类吸附，一旦气相压力被除去，例如用抽空或载气吹扫方法，它就完全脱附，离开表面。在真实反应条件下总有反应物气流流过，即总有气相压力存在，这时在真实催化剂表面肯定存在可逆和不可逆这两类吸附物种。我们在前一节中已指出，在催化剂表面的可逆和不可逆吸附物种的量（指反应条件下）可以定量地测量，而且可逆吸附和不可逆吸附物种在能量上是有显著差别的。可逆吸附物种可用抽真空或吹扫方法除去，而为了除去催化剂表面上的不可逆吸附物种，光有气相浓度提供的化学位还不行，还必须附加额外的能量如升高温度才能把它除去。显然，在催化剂表面上的可逆和不可逆吸附物种的量，与催化体系和反应条件即反应温度、压力、反应物组成、催化剂特性和反应物性质等因素有关。前已指出，对同一催化体系和相同的反应温度，不可逆吸附物种的量一般不随反应物气相压力而变，而可逆吸附的量随气相压力的增大而增加[20,22]。应该指出，这里所说的可逆吸附一般说来是非活化的化学吸附。

本节的目的，是要对若干体系中可逆吸附物种在催化反应中的作用进行介绍，以证明可逆吸附物种在催化反应中起着重要作用，并强调对可逆吸附物种作深入研究的重要性。当然，这一强调并不是要排除或贬低不可逆吸附在催化反应中的重要作用。要介绍的体系有可逆吸附氢在重整反应中的作用，可逆吸附乙炔和可逆吸附乙烯在加氢反应中的作用以及可逆吸附一氧化碳和氢在一氧化碳加氢反应中的作用。

7.2.2 在实际反应条件下可逆吸附物种存在的证据

7.2.2.1 可逆吸附氢的测量结果

孙予罕等用程序升温吸脱附方法和2800 化学吸附仪测量了负载铂催化剂上在不同温度下的可逆吸附氢的量，并获得了不同氢压下的吸附等压线[1～2,10]。如图 7.3 中 B 曲线所示。从图可以看到，用程序升温吸脱附方法测量，并用 2800 化学吸附仪测量的

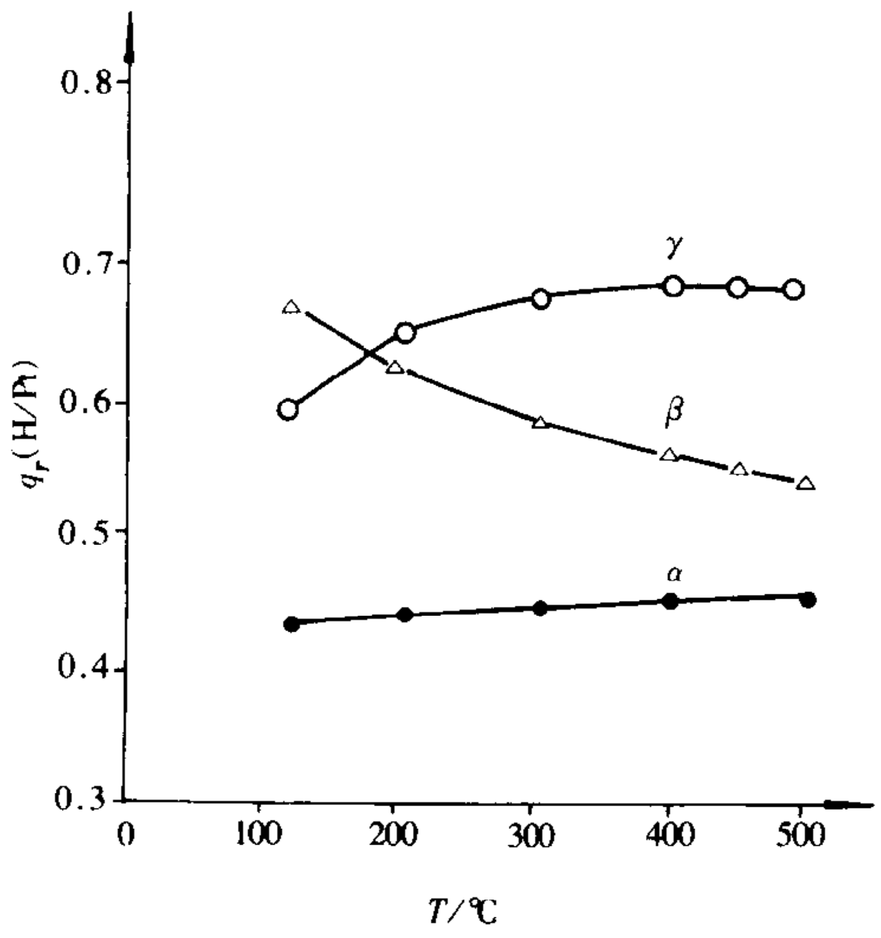


图 7.5　焙烧温度对可逆吸附氢的影响

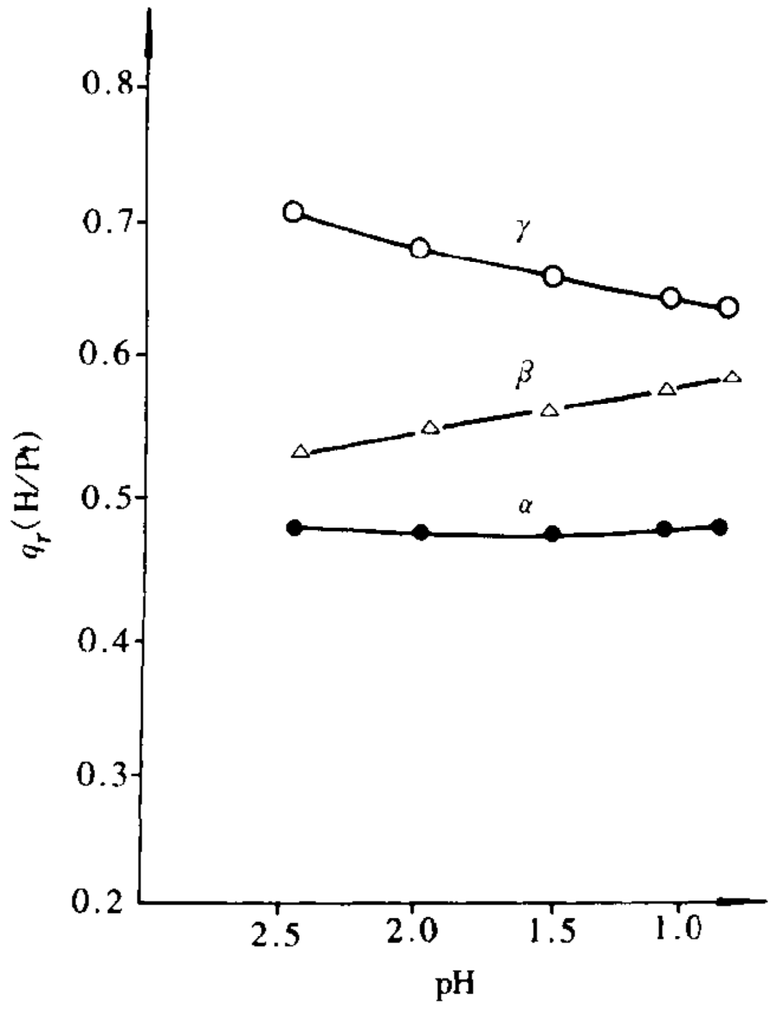


图 7.6　pH 对可逆吸附氢的影响

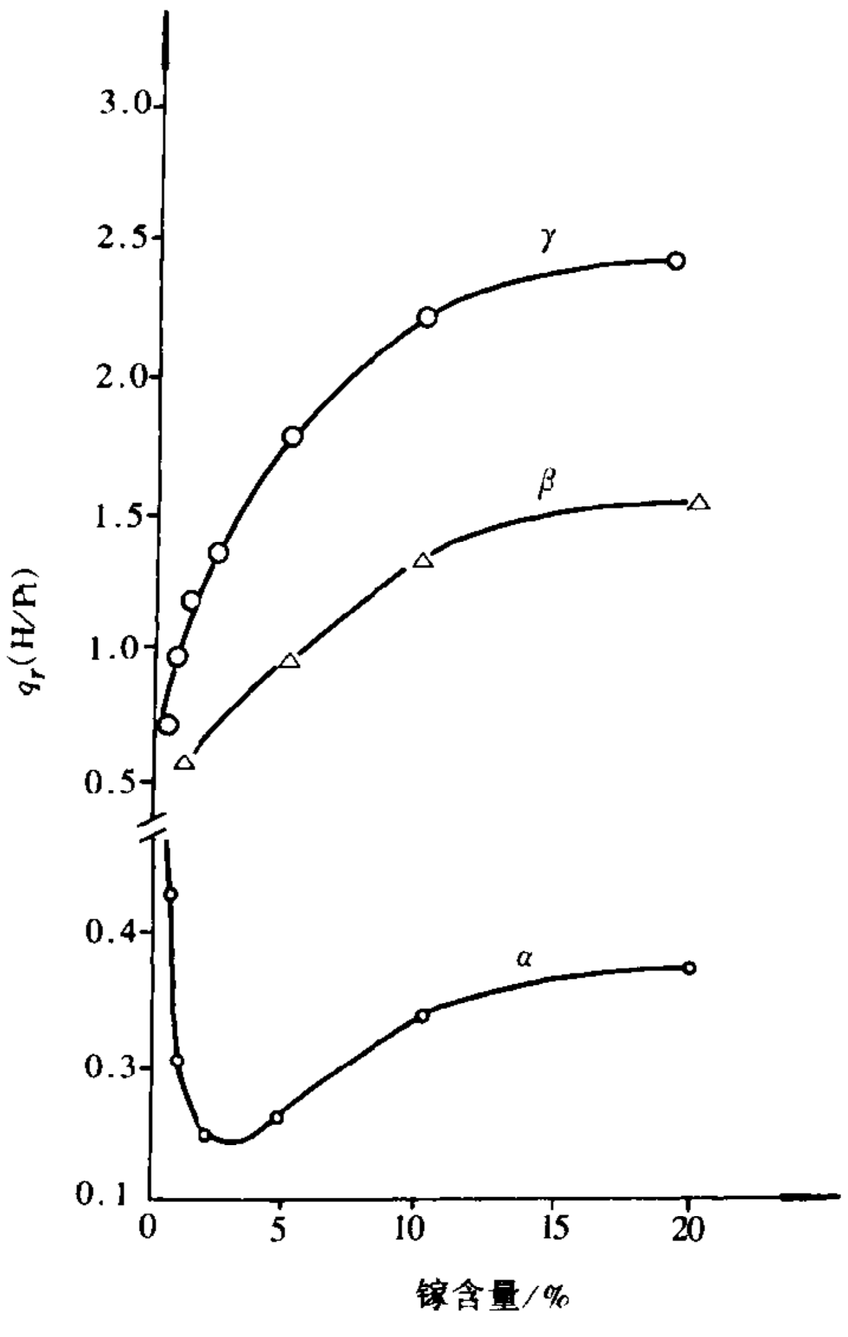


图 7.7　Ga 含量对可逆吸附氢的影响

量作标准校正获得的等压线，与用2800 化学吸附仪测量所得的吸附等压线是一致的；与传统观念不一样，可逆吸附氢量并不随温度升高单调减少，而是有升有降，但总趋势是增加的。

图 7.5～图 7.7 是他们得到的若干催化剂制备条件对各类可逆吸附氢量的影响。α 氢表示室温吸附的氢，β 氢表示 360℃ 附近的吸附氢，γ 氢表示 450℃ 附近的吸附氢，后两者处于重整反应发生的温度区间。由图看出，催化剂制备条件对可逆吸附氢有显著的影响。表 7.1 和表 7.2 更明确地表明制备参数对可逆吸附氢的显著影响。

卢根民等用迎头色谱法测量了铂和负载铂催化剂上在乙炔、乙烯加氢反应温度下氢的可逆吸附物种的量[1~2,8]。测量结果，如表 7.3 所示。它随温度增加而减少。周革等用他们自行设计的高压迎头色谱测量了在合成甲醇催化剂铜－锌/氧化铝和锌－铬催化剂以及

表 7.1　还原处理对可逆吸附氢的影响

催化剂	Pt/Al_2O_3	Pt/Al_2O_3	$Pt-Ga/Al_2O_3$	$Pt-Ga/Al_2O_3$
还原温度/℃	450	600	450	600

续表

催化剂		Pt/Al_2O_3	Pt/Al_2O_3	$Pt-Ga/Al_2O_3$	$Pt-Ga/Al_2O_3$
总吸氢量 q_t/（H/Pt）	β氢	0．91	2．36	1．25	1．49
	γ氢	1．12		1．64	1．91
可逆氢量 q_r/（H/Pt）	β氢	0．55	1．02	0．72	0．69
	γ氢	0．68		1．35	1．59
可逆氢分数 f_r/%	β氢	60．4	43．2	57．6	46．3
	γ氢	59．8		82．3	83．8

表 7.2　制备参数对可逆吸附氢的影响*

参数	吸氢总量 q_t		可逆氢量 q_r		可逆氢分数 f_r	
	β氢	γ氢	β氢	γ氢	β氢	γ氢
pH 值	+	+	+	−	+	−
焙烧温度	−	−	−	+	−	+
Ga 含量	+	+	+	+	+	+

* + 正影响，− 负影响。

表 7.3　不同加氢温度下负载铂催化剂的可逆吸附氢量*

温度/℃	0	5	15
可逆吸附氢量/（μmol/g）	2．714	1．856	1．482

* 氢压力为 933.25Pa。

甲烷化镍/氧化铝和钼/氧化铝催化剂上吸附的可逆和不可逆氢的吸附等温线。结果表明，可逆吸附量随吸附质的气相压力而增加，而吸附的不可逆氢的量与吸附质的气相压力无关。有代表性的结果如图 7.8～图 7.11 所示。他们还用同一装置测量了一氧化碳在这些催化剂上的可逆和不可逆吸附物种的量随气相一氧化碳压力变化而变化的规律，得到的结论与氢吸附一样。即可逆吸附的一氧化碳随气相压力而增加，而不可逆吸附的一氧化碳与气相压力基本无关，如图 7.12 和图 7.13 所示。他们发现的一个有趣的现象是：对这些一氧化碳加氢催化剂，后吸附的一氧化碳能顶替出一部分不可逆吸附的氢。被顶替出的不可逆吸附氢占总不可逆吸附氢的比例与催化剂性质有关，而与吸附氢的压力关系不大，如表 7.4 所示。

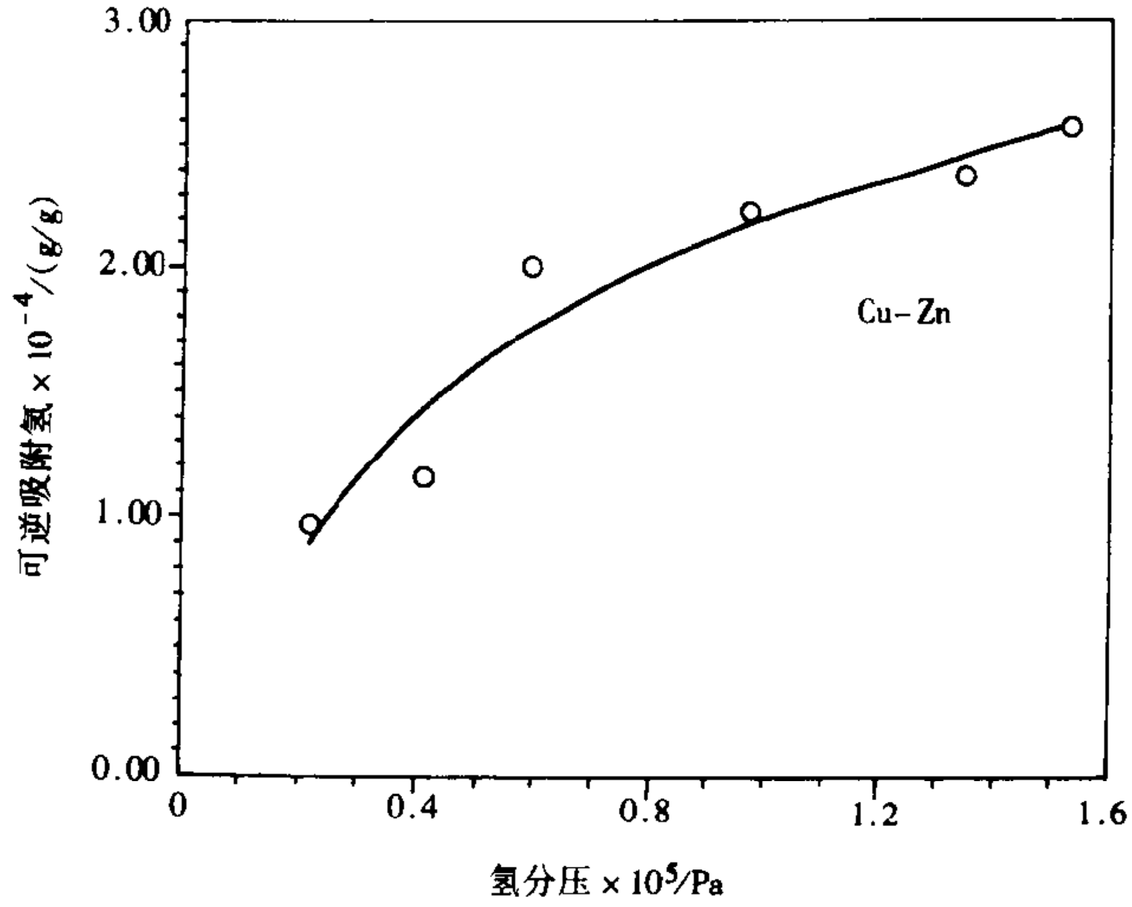


图 7.8　在铜－锌/氧化铝催化剂上可逆吸附氢与吸附氢压力间的关系

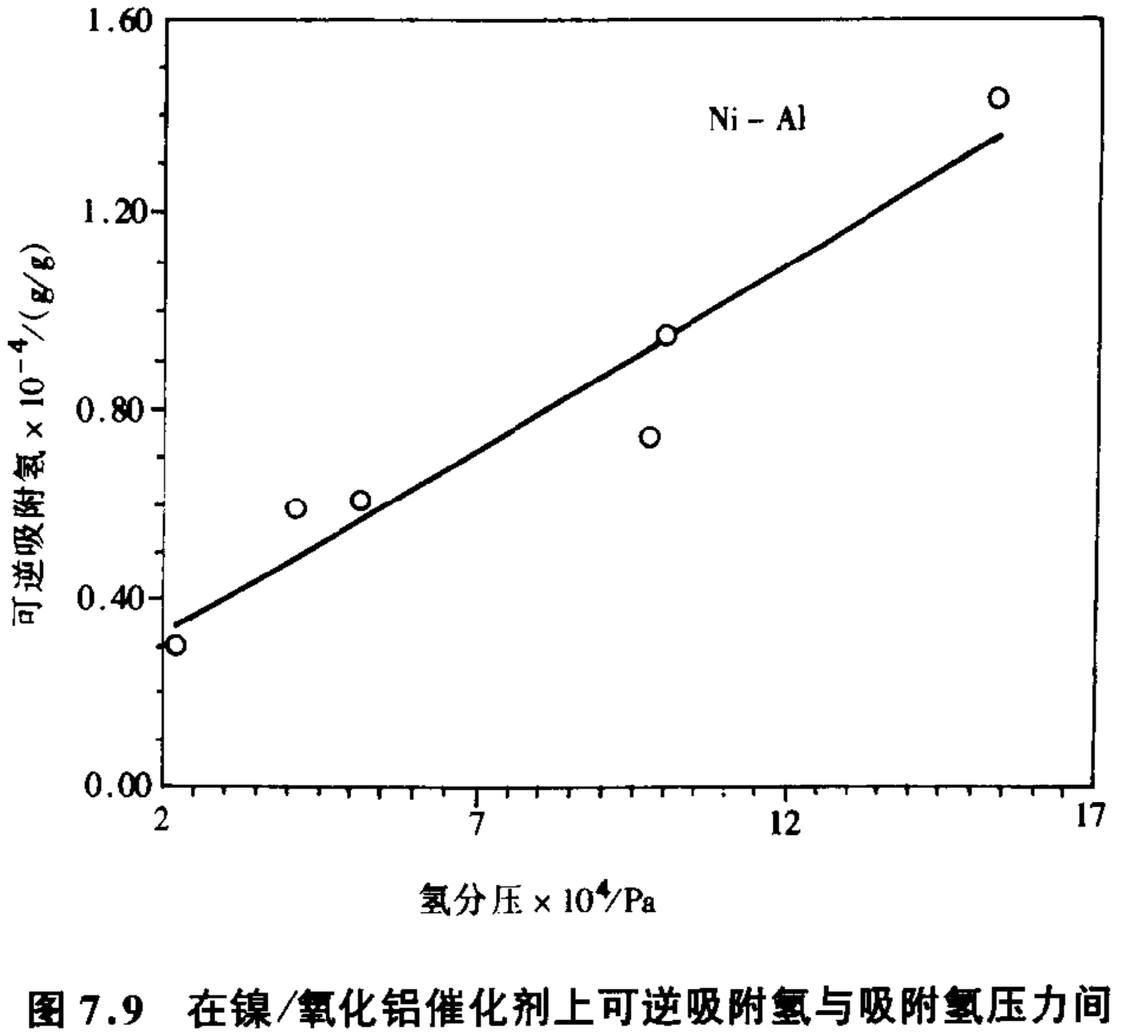


图 7.9　在镍/氧化铝催化剂上可逆吸附氢与吸附氢压力间的关系

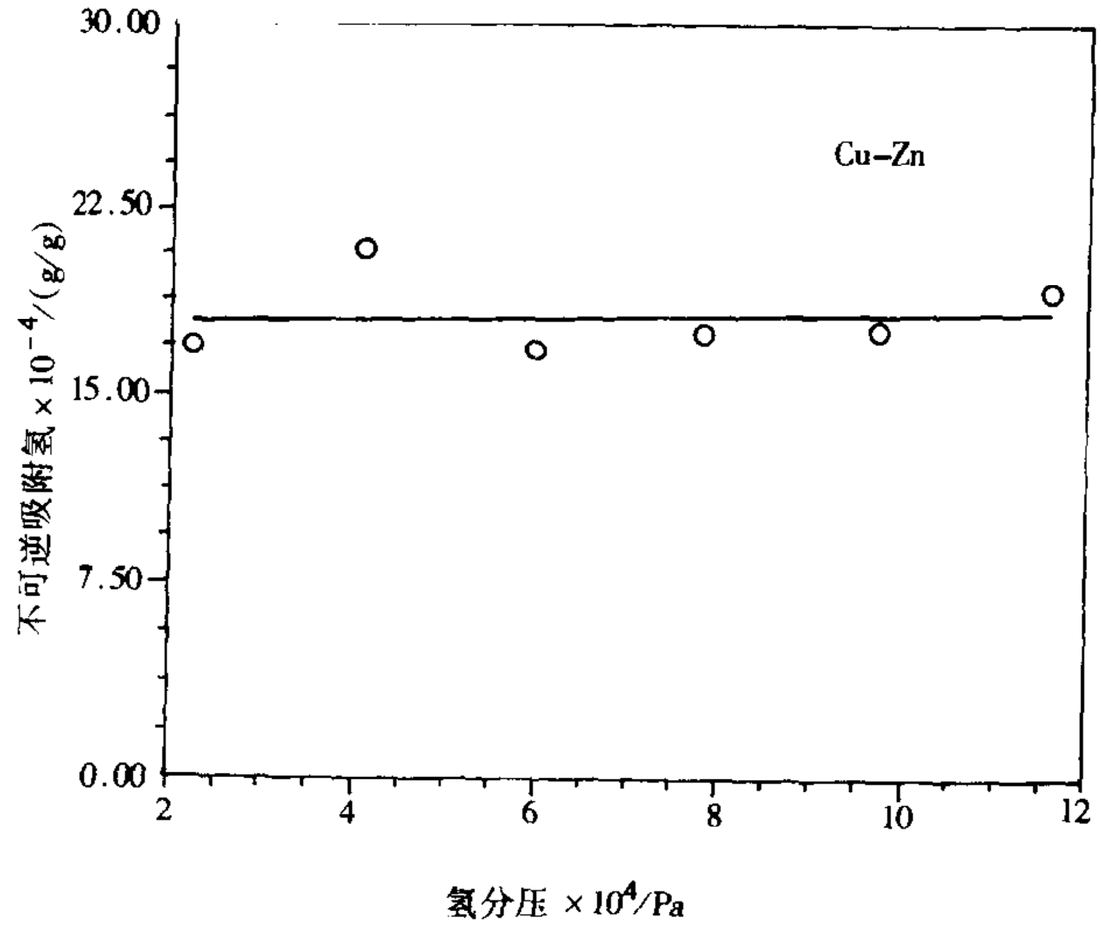


图 7.10　在铜－锌/氧化铝催化剂上不可逆吸附氢与吸附氢压力间的关系

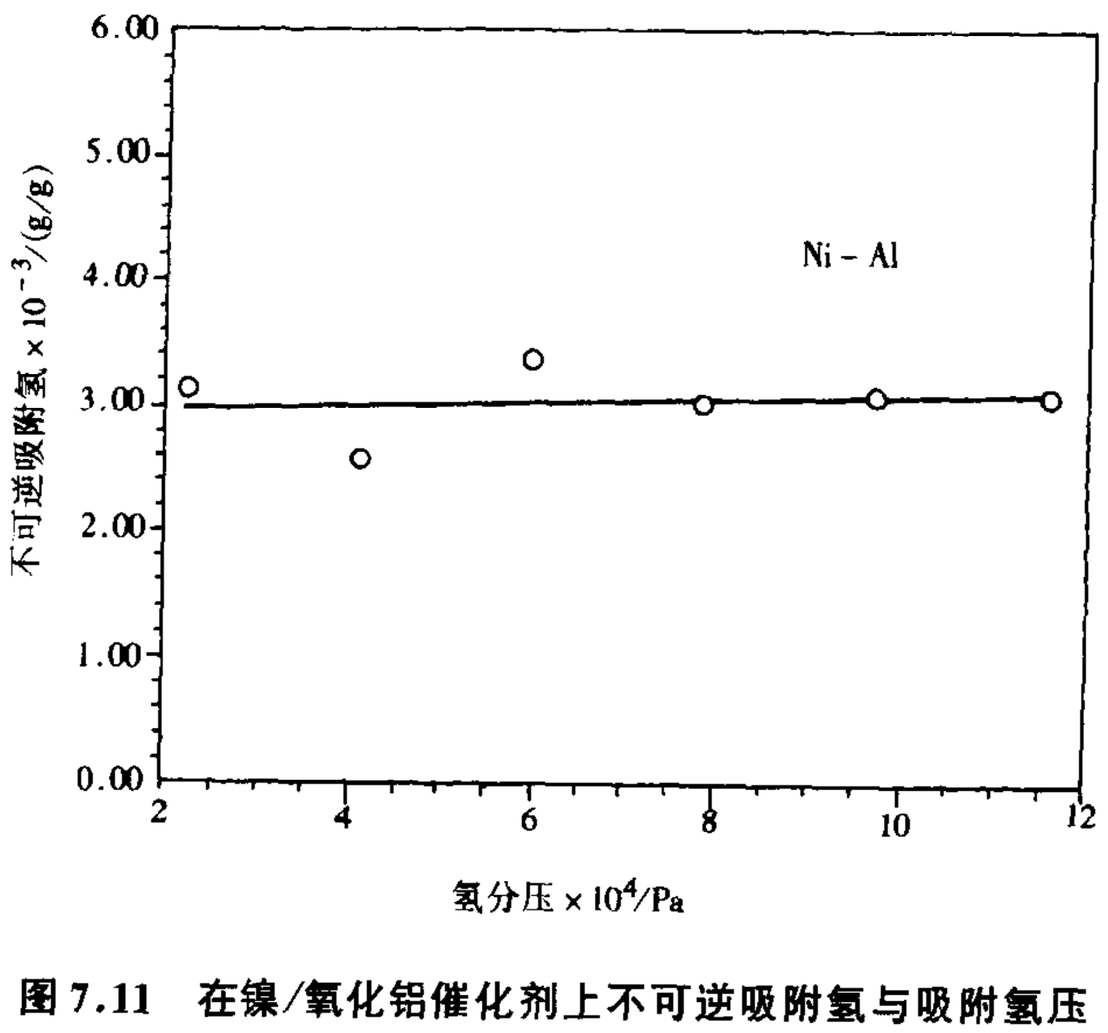


图 7.11　在镍/氧化铝催化剂上不可逆吸附氢与吸附氢压力间的关系

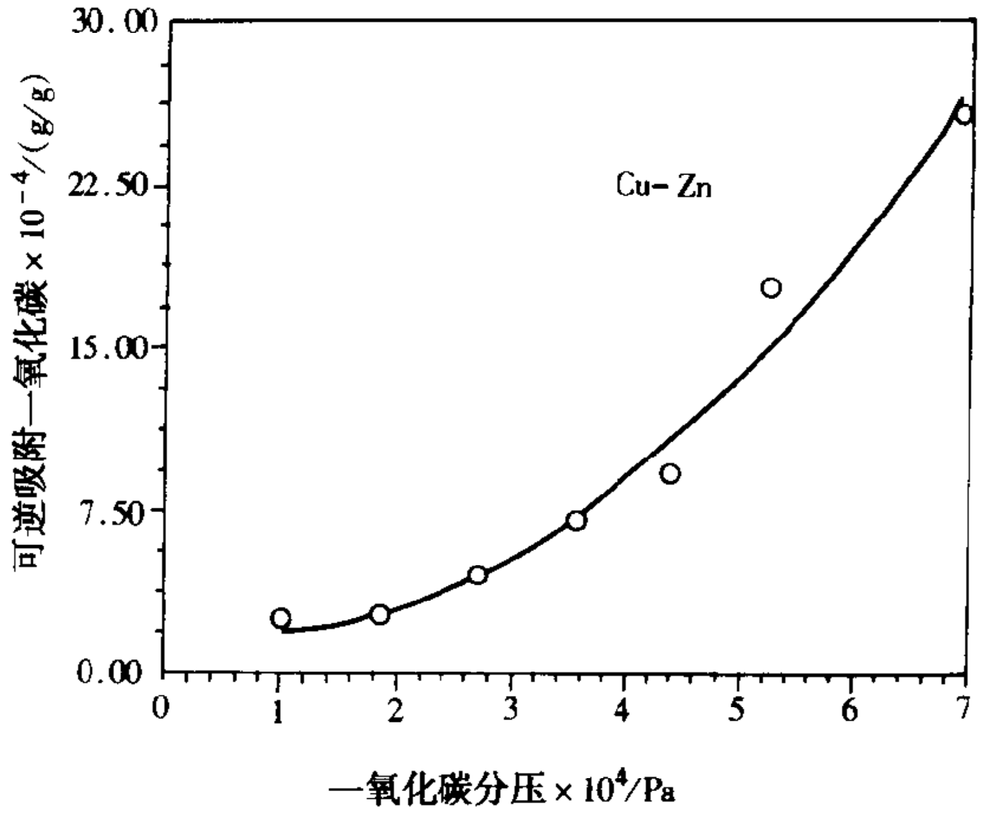


图 7.12　在铜－锌/氧化铝催化剂上可逆吸附一氧化碳与吸附氢压力间的关系

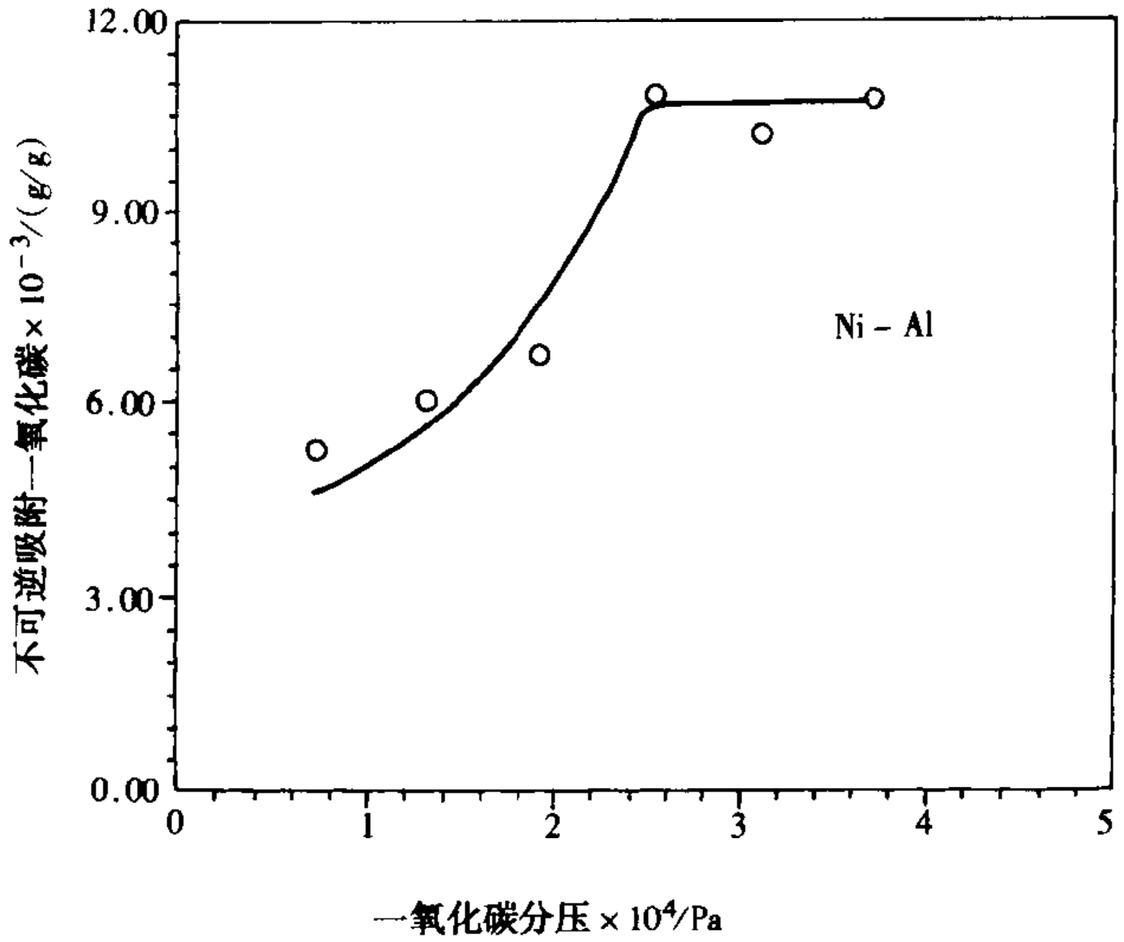


图 7.13　在镍/氧化铝催化剂上不可逆吸附一氧化碳与吸附氢压力间的关系

表 7.4　在铜－锌/氧化铝催化剂上在不同压力下被顶替出氢量的比例

氢压/MPa	0.224	0.041 1	0.059 8	0. 078 5	0. 115 9
被顶替出氢/总不可逆氢/%	53.8	51.7	52.9	50.0	50.9

7.2.2.2 可逆吸附烃的测量结果

(1) 可逆乙炔的吸附量：卢根民等应用类似的迎头色谱法测量了在不同加氢反应温度下在铂催化剂和氧化铝担体上的可逆吸附乙炔的吸附量，如表 7.5 所示[1,4,8]。由表看出，可逆吸附乙炔物种的量随温度有所减少，担体吸附的可逆吸附乙炔的量要远大于金属铂，这清楚地表明担体氧化铝在加氢催化剂中对乙炔吸附所起的重要作用。

表 7.5 铂催化剂和氧化铝上可逆吸附乙炔的量（$\mu mol/g^*$）

温度/℃	Pt	Al_2O_3	Pt/Al_2O_3
0	11.98	249.7	220.7
5	11.24	224.4	199.6
15	10.15	183.4	157.6

* 乙炔的压力为 933.25Pa。

表 7.6 铂催化剂和氧化铝上吸附的可逆吸附乙烯量（$\mu mol/g^*$）

温度/℃	Pt	Al_2O_3	Pt/Al_2O_3
0	29.95	133.3	107.4
5	27.41	114.5	125.6
15	24.76	88.0	96.3

* 乙烯的压力为 2 799.76Pa。

(2) 可逆吸附乙烯的吸附量：与乙炔一样，他们应用迎头色谱法也在加氢温度下测得了在铂催化剂和氧化铝担体上的可逆吸附乙烯的量，如表 7.6 所示[1,4,8]。由表可见，可逆吸附乙烯的量随温度升高而减少，Pt/Al_2O_3 催化剂上吸附可逆吸附乙烯的量也不是铂和氧化铝的简单加和，而且主要也是吸附于担体上的。

以上的结果证明，只要有气相压力存在，催化剂表面上总存在其可逆吸附物种，当然这要求吸附物种在反应温度下不分解。而且可逆吸附的量随温度升高不一定单调减少。对负载金属随催化剂，烃类在担体上的吸附一般比在金属上的吸附多，因此对担体在催化中的作用不可轻视。

7.2.3 可逆吸附物种在重整反应中的作用

不可逆吸附物种在催化中起着极为重要的作用，这是大家公认的。但可逆吸附物种是否在催化中起同样重要的作用，尚未有足够的实验证明它所起的作用。前已述及，在真实反应条件存在可逆吸附物种，本节提供它在催化中起重要作用的一些实验结果。

孙予罕等在常压流动反应器中获得了正己烷在负载铂催化剂上的反应转化率数据[2,10,27~31]。因催化剂的制备参数改变，催化剂的催化活性和各类反应的选择性及催化剂的稳定性也明显变化。令人惊奇的是，他们发现负载铂催化剂的上述反应性能竟与氢吸附有定量关系。对甲基环戊烷转化，他们也发现类似的定量关联。反应转化率、异构化选择性和芳构化选择性与不可逆吸附氢相关联。而加氢裂化加异构化的选择性以及催化剂失活速率与可逆吸附氢有定量线性关系，如图 7.14 和图 7.15 所示。这些线性关

系与制备参数变得无关了。450℃下正己烷转化的芳构化选择性 S_b、异构和加氢裂化选择性 S_{hi}（%）和失活速率 Δx（%），写成经验方程，有

$$S_b = 1.67\ [100 - f_r\ (\%)]\ - 3.34 \tag{7.2.1}$$

$$S_{hi}\ (\%) = 2.17 f_r\ (\gamma)\ (\%)\ - 104.72 \tag{7.2.2}$$

$$\Delta x\ (\%) = 32.2 - 15.0\ [\mathrm{H}_r\ (\gamma)\ /\mathrm{Pt}] \tag{7.2.3}$$

在 360℃，有

$$S_i = 2.68\ [100 - f_r\ (5)]\ - 83.54 \tag{7.2.4}$$

$$\Delta x\ (\%) = 12.02 - 8.3\mathrm{H}_r/\mathrm{Pt} \tag{7.2.5}$$

式中，H_r/Pt 为可逆吸附氢量，以 H/Pt 比表示，f_r 为可逆吸附氢分数。

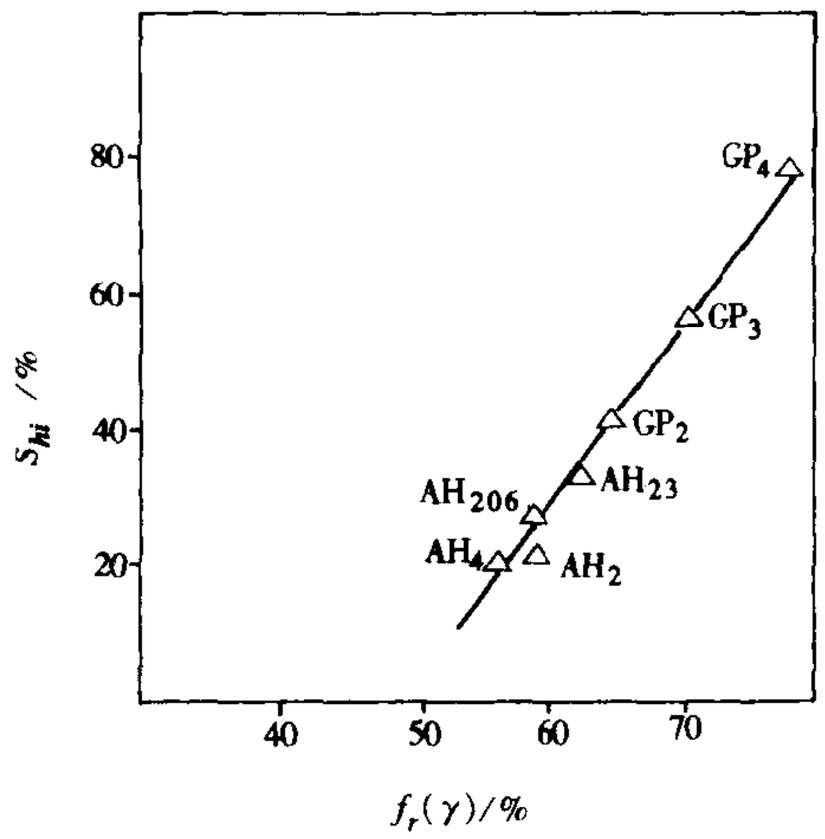


图 7.14　450℃ 正己烷加氢裂化加异构化选择性 S_{hi} 与可逆吸附氢分数间的关系

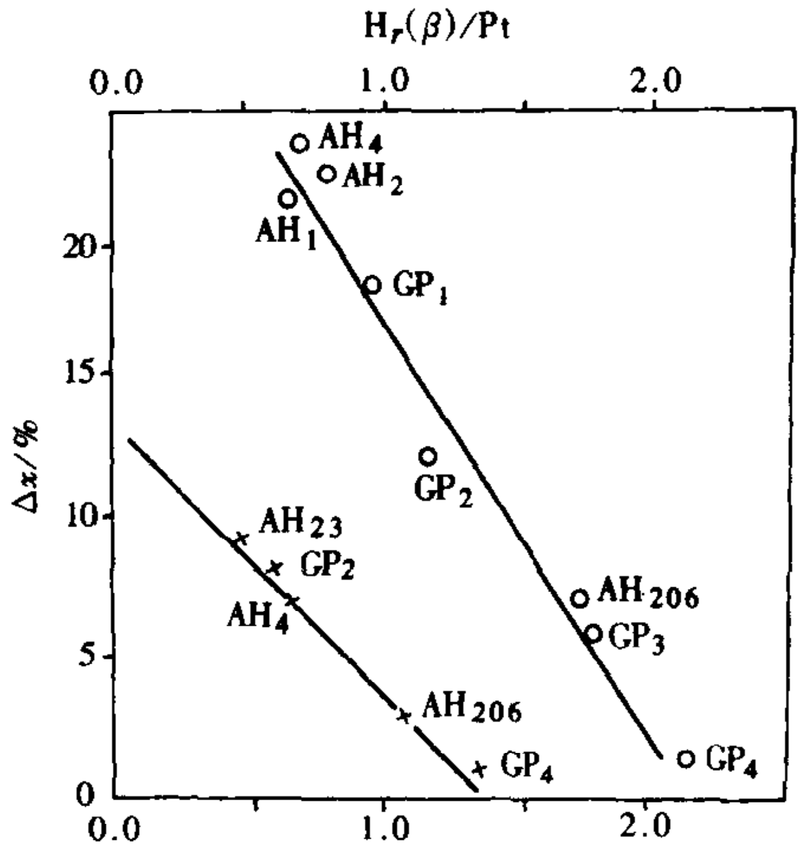


图 7.15　在 360℃（×）和 450℃（◦）下催化正己烷转化的失活速率 Δx（%）与可逆吸附氢量间的关系

上述的定量关系表明，在重整反应条件下，可逆吸附氢在重整催化剂的选择性和稳定性中起着至关重要的作用，否则是难以解释这类定量关系的。

7.2.4　可逆吸附物种在烃类加氢反应中的作用

乙炔和乙烯在铂催化剂上的加氢反应及其动力学测量在微型流动反应器上进行。由于目前还无法单独对可逆吸附烃类的反应动力学进行测量，故可逆吸附物种动力学由总包动力学减去不可逆吸附动力学而获得[1,4,8,34~35]。

实验结果指出，不可逆吸附乙炔的加氢产物不论在哪一反应温度，其产物均为乙烷。一旦气相中有乙炔，则产物中不仅有乙烷，大量的是乙烯。可以推想，乙烷的产生是由于可逆吸附乙烷转化为不可逆吸附乙烯再加氢产生，有气相乙炔说明催化剂表面上存在可逆吸附乙炔。结果也说明它的加氢产物与不可逆吸附乙炔加氢产物乙烷不同，而是乙烯。

应用我们提出的动态的分析理论（这将在后面一节讨论），在已知不可逆吸附乙炔

加氢反应速率常数（从不可逆吸附乙炔加氢动态实验测量）和乙炔总包加氢反应速率常数（从稳定态动力学实验计算）k_iq_{is}和k_i的条件下，卢根民等从乙炔加氢反应的动态－稳态实验可以获得可逆吸附乙炔的加氢反应速率常数k_r以及生成乙烯产物的速率常数K_r[3,4,8]。这些结果以及它们的比值列入表7.7中。由表中的数据可以看到，可逆吸附乙炔对加氢的贡献约占2/3，而不可逆吸附乙炔只占约1/3，而且可逆吸附乙炔中加氢生成乙烯的速率常数几乎等于可逆吸附乙炔的加氢速率常数。前已指出，少量乙烷是以可逆吸附物种作为前身物转变为不可逆吸附乙炔加氢而得。这些结果也指出，纯铂催化剂的可逆吸附乙炔对不可逆吸附乙炔加氢速率常数之比要显著地大于Pt/Al_2O_3催化剂，说明担体的存在对乙烯选择性不利，因此，可用改性担体的方法来提高乙炔加氢的选择性。

对乙烯加氢与乙炔加氢一样，卢根民等也获得了可逆和不可逆吸附乙烯加氢的反应速率常数k_r和k_iq_{is}[3~4,8]。这些值以及它们的比值如表7.8所示。由表可以看到，可逆吸附乙烯对总加氢反应的贡献差不多与不可逆吸附乙烯相等。

表7.7　可逆吸附乙炔在乙炔加氢反应中的作用

温度/℃	Pt/Al_2O_3			Pt		
	k_r/k_t	Kk_r/k_iq_{is}	k_r'/k_r	k_r/k_t	Kk_r/k_iq_{is}	k_r'/k_r
0	0.62	1.65	1.0	0.67	2.99	1.0
5	0.63	1.70	0.98	0.76	4.12	1.0
15	0.67	2.00	0.93	0.85	6.45	0.92

表7.8　可逆和不可逆吸附乙烯在催化剂上的加氢

温度/℃	Pt/Al_2O_3			Pt		
	k_rK	k_iq_{is}/c_0	c_0Kk_r/k_iq_{is}	k_rK	k_iq_{is}/c_0	c_0Kk_r/k_iq_{is}
0	31.62	30.50	1.04	405.27	511.41	0.79
5	42.63	42.16	1.01	700.08	776.44	0.90
15	72.46	50.27	1.44	968.7	843.3	1.17

7.2.5　可逆吸附物种在一氧化碳加氢反应中的作用

应用加压迎头色谱方法测量可逆吸附一氧化碳，用总的一氧化碳加氢反应结果减去不可逆吸附一氧化碳加氢的结果得到可逆吸附一氧化碳物种在加氢反应中的作用。周革等研究了可逆吸附一氧化碳在铜－锌/氧化铝和锌－铬/氧化铝催化剂上合成甲醇中的作用[7,20~22,25~26]。结果指出，甲醇是由可逆一氧化碳吸附物种与可逆吸附的氢物种生成的。

由上述结果不难看到，可逆吸附一氧化碳在合成甲醇中起着关键的作用，可逆吸附的烃对加氢反应的贡献一般要大于不可逆吸附，即它对加氢反应活性和中间产物如乙烯的选择性起着重要甚至是关键的作用。同时，可逆吸附烃的加氢产物可以与不可逆物种

完全不同，因此它是影响加氢反应选择性的决定性因素之一。

7.2.6 可逆吸附物种在氧化反应中的作用

在最近的文献中，俄罗斯科学家 Kiperman 等[12,38~39]提出了类似于可逆吸附物种的概念，他们把可逆吸附物种描述为“与金属催化剂表面微键合的氢和氧以分子形式吸附”（Molecular Adsorption of Hydrogen and Oxygen Slightly Bound with Metal Catalyst Surface)。基于自己的实验结果，他们认为，应把可逆吸附物种的作用考虑在非均相催化反应的机理和动力学中。在他们的文章中也研究了催化剂促进剂对可逆吸附的影响。

实验中，他们使用的催化反应器为特别设计的无梯度反应器，瞬态实验应用阶梯进样即迎头法。他们的研究工作的特色在于：①催化剂吸附饱和后用载气吹扫时间作变量，记录了不同长度的气吹扫时间后引入另一反应物时产物的流出曲线；②用动态－稳态法研究了氧化反应的多态性；③研究了考虑可逆吸附物种作用的反应动力学和反应机理。

他们用动态－稳态法研究了在铂/氧化铝催化剂上一氧化碳的氧化反应，二甲苯在钯/不锈钢载体催化剂上的氧化以及乙炔在钯/氧化铝和硫化镍/氧化铝催化剂上的选择加氢反应。对乙炔加氢反应，着眼于从动力学角度较多；但对不同吸附物种的作用方面，其深度研究不及谭蔚泓等和陈诵英等的工作。

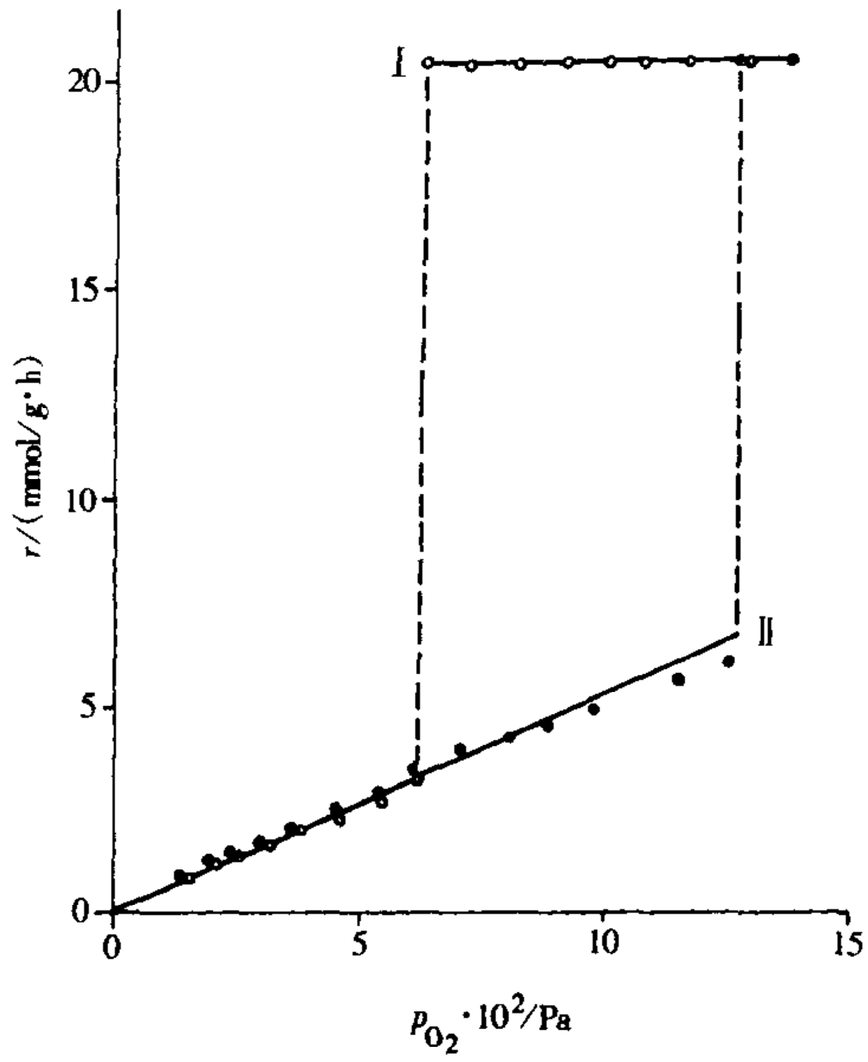


图 7.16 反应速率与氧分压间的关系

（温度 135℃，p^0_{CO} = 11kPa，·：初始氧浓度增加，○：初始氧浓度减小）

对二甲苯氧化反应，这些作者用动态稳态法获得的流出曲线与由理论公式模拟得到的曲线极为相似。但在一氧化碳氧化反应上，他们获得了极有意思的结果。图 7.16 表示了一氧化碳在铂/氧化铝催化剂上氧化反应的多解性；图 7.17 表示分别用不同反应物（一氧化碳或氧气）使催化剂表面预先吸附饱和后，经载气吹扫不同时间再引入另一反应时产物二氧化碳的流出曲线；图 7.18 表示用一氧化碳吸附饱和后经载气吹扫不同时间再引入一氧化碳和氧气的混合气时二氧化碳的流出曲线（a），和先用一氧化碳和氧气的混合气使催化剂表面稳定后经载气吹扫不同时间再引入一氧化碳时二氧化碳的流出曲线（b)；图 7.19 表示用氧气吸附饱和后经载气吹扫不同时间再引入一氧化碳和氧气的混合气时二氧化碳的流出曲线（a），和先用一氧化碳和氧气的混合气使催化剂表面稳定后经载气吹扫不同时间再引入氧气时二氧化碳的流出曲线（b)。从这些曲线中可以看到，二氧化碳的生成既可以来自于可逆吸附的一氧化碳和不可逆吸附的氧间的反应，也可以来自于不可逆吸附的一氧化碳和可逆吸附的氧间的反应，而且可逆吸附的一氧化碳可以与不可逆吸附的一氧化碳并存，氧的吸

附可以是分子形式的可逆吸附物种也可以是原子形式的不可逆吸附物种。基于这些结果，他们提出的一氧化碳在上述负载催化剂上的氧化反应机理是：

(1) $CO + S = COS$　　COS 为可逆吸附物种

(2) $CO + S = CO * S$　　$CO * S$ 为不可逆吸附物种

(3) $O_2 + 2S = 2OS$

(4) $OS = O * S$　　$O * S$ 为不可逆吸附物种

(5) $O_2 + S = O_2S$　　O_2S 为可逆吸附物种

(6) $COS + O * S = CO_2 + 2S$

(7) $CO * S + O_2S = CO_2 + OS + S$

其中 S 表示活性位。

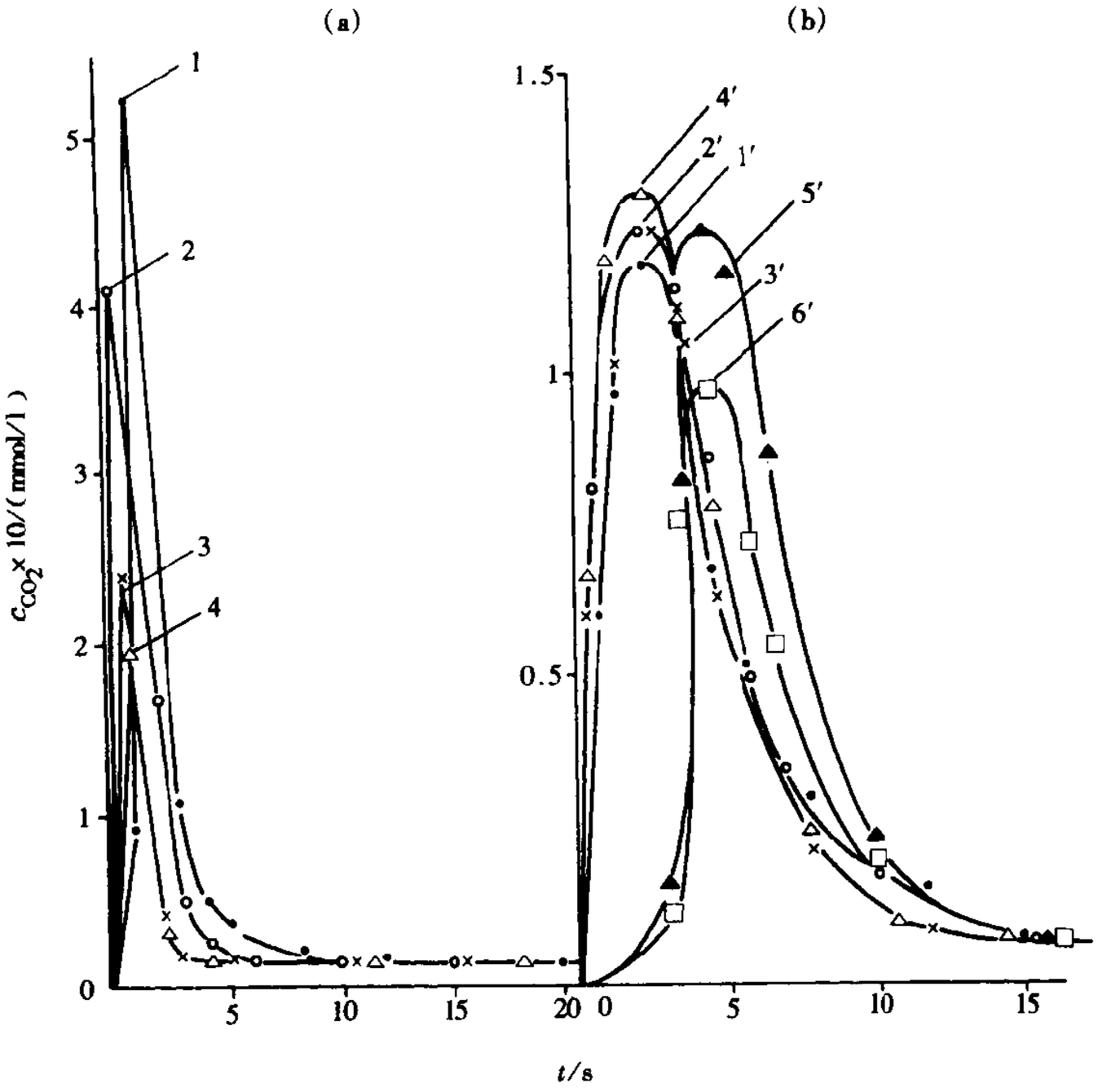


图 7.17　不同吹扫时间的 CO_2 流出曲线

(a) $(He + CO)$ /He/ $(He + O_2)$　　(b) $(He + O_2)$ /He/ $(He + CO)$

τ				
1	→	0	←	1′
2	→	1	←	2′
3	→	3	←	3′
4	→	5	←	4′
		180	←	5′
		600	←	6

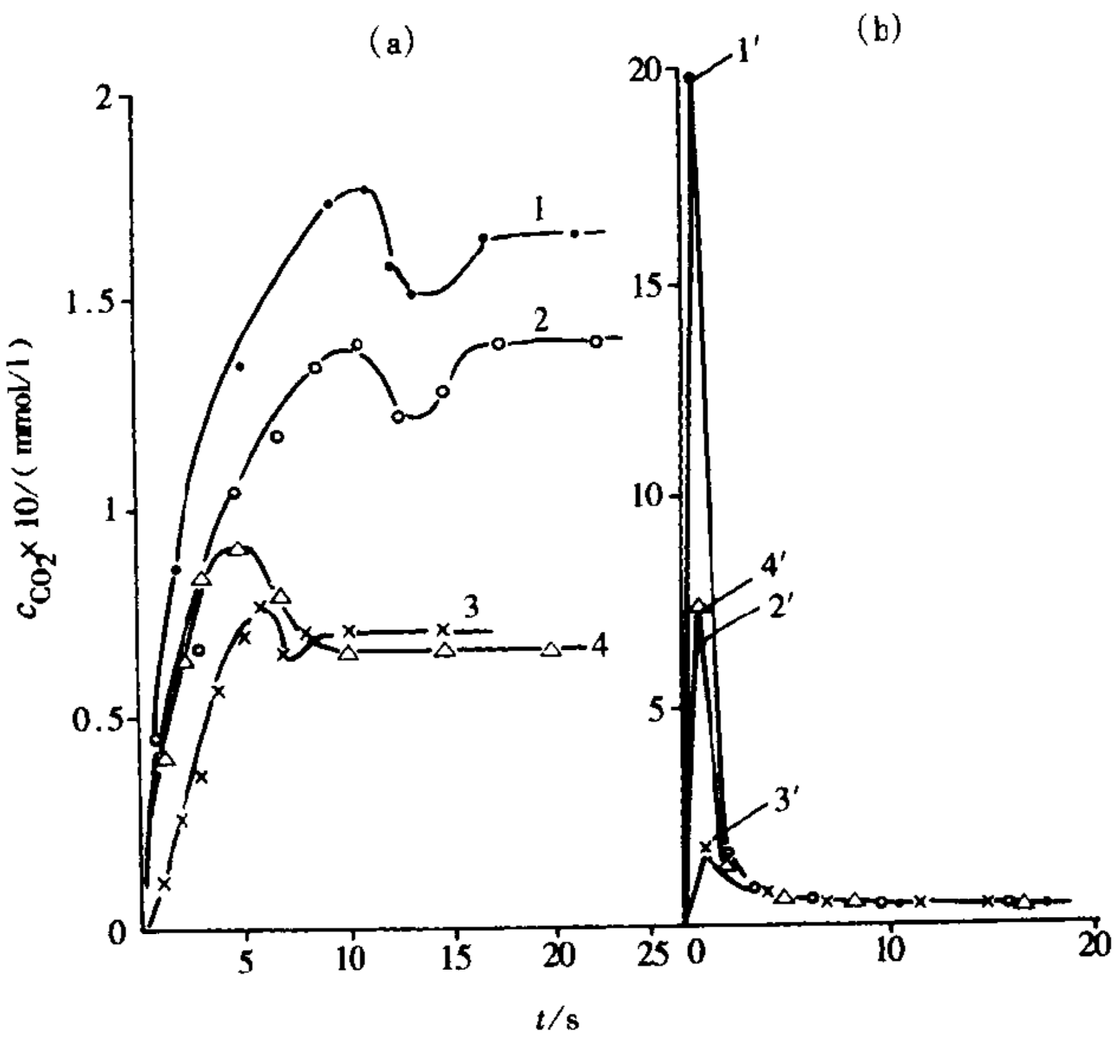


图 7.18　不同吹扫时间的 CO_2 流出曲线

(a) (He+CO) /He/ ($CO+O_2$)　　(b) ($CO+O_2$) /He/ (He+CO)

		τ		
1	→	0	←	1′
2	→	1	←	2′
3	→	3	←	3′
4	→	5	←	4′

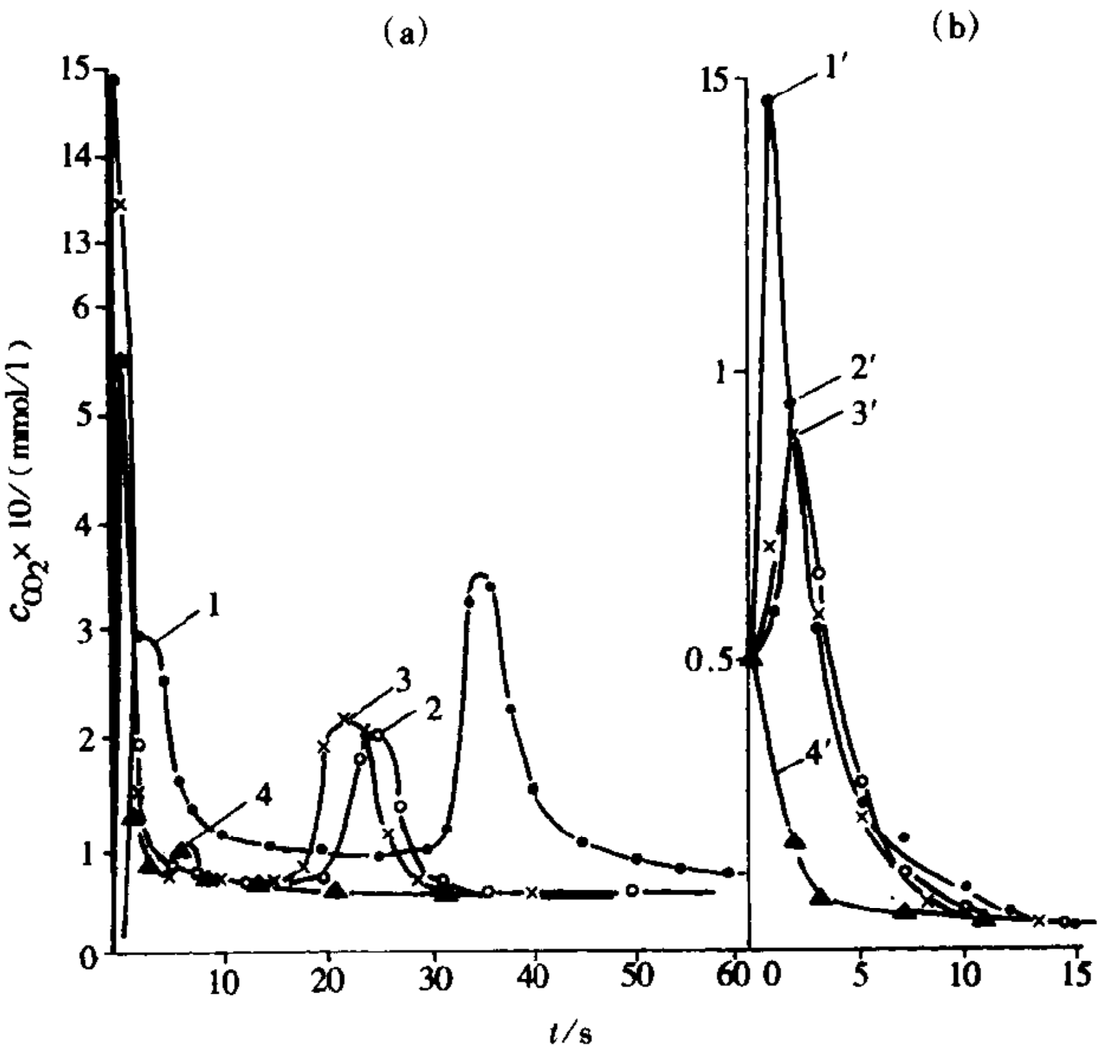


图 7.19　不同吹扫时间的 CO_2 流出曲线

(a) $(He+O_2)$ /He/ $(CO+O_2)$　　(b) $(CO+O_2)$ /He/ $(He+O_2)$

		τ		
1	→	0	←	1′
2	→	1	←	2′
3	→	3	←	3′
4	→	5	←	4′

综上所述，可逆吸附物种既可作为前身物又可直接在催化剂的活性、选择性和稳定性中起着很重要的作用。因此可以说可逆吸附物种在催化作用中起着举足轻重的作用。前面的结果已清楚地说明，可逆吸附物种在催化作用中扮演着重要角色。在催化作用本质研究中，仅研究不可逆吸附物种的作用显然是不全面的，应该对可逆吸附物种予以足够的重视。

研究可逆吸附物种在催化中的作用，不仅具有重要的理论意义，而且具有重要的实际意义。对它的了解可以提供改进催化剂性能（如选择性）和发展新的高效催化剂的新的路径和方法。例如，前面已提到改性担体也可以提高乙炔加氢的乙烯选择性。卢根民等，用重氮甲烷改性氧化铝担体使乙烯选择性提高到纯金属铂的水平，如表 7.9 所示[4,7]。另一可能的实际意义是，对可逆和不可逆吸附物种的研究能找出它与反应性能间的定量关系，可以用吸附来评价催化剂，进而找出催化剂制备与反应性能间的半定量关系，可为催化剂的计算机辅助设计提供一条可能的途径。总之，在真实反应条件下催化剂表面存在可逆和不可逆吸附物种。

表 7.9　担体改性对乙炔加氢中乙烯选择性的影响

催化剂	Pt	Pt/Al_2O_3	Pt/改性 Al_2O_3
选择性	0．78	0．62	0．77

7.3　不可逆吸附物种在催化反应中的作用

7.3.1　概述

前面已经多次指出，这里所说的可逆和不可逆吸附物种是严格确定的，它们分别是指在催化反应实际发生的温度条件下能被抽空和吹扫脱出和不能脱出表面的吸附物种，也就是说可逆吸附物种是指只有体系中存在其气相压力时才存在于催化剂表面上的吸附物种，而不可逆吸附物种是指移去气相压力后仍保留在表面上的吸附物种。同时也指出，这类中间层次的研究既可以在价廉、快速、方便、灵活的动态分析设备上进行，也能在现代分析仪器上用动态原位技术来做。

我国在应用动态分析设备对中间层次的可逆和不可逆吸附物种性质及其反应性进行了不少研究，取得一些非常有意义且令人感兴趣的结果。7.2 节中已对可逆吸附物种的测量及其在催化反应中的作用作了较详细的介绍。本节要重点介绍用动态方法测量和研究不可逆吸附物种，说明不可逆吸附物种和可逆吸附物种在对催化反应的活性、选择性

和稳定性做出贡献的同时，也还起着其他一些重要作用，如起催化剂的促进剂或表面助剂和反应前身物的作用。

7.3.2 研究不可逆吸附物种在多相催化反应中的作用的实验方法[7~8,10]

采用非稳态方法，催化剂经过净化、还原等预处理后，首先在真实反应温度下使一种反应物在催化剂上吸附饱和，在同一温度下用载气吹扫除去可逆吸附部分和气相中的反应物，只在催化剂表面保留不可逆吸附的反应物，然后切换气路使另一种反应物通过催化剂床层，记录产物和反应物的浓度随时间的变化曲线。分析这些曲线，可以判别不可逆吸附物种在催化反应中的作用。卢根民等[8]用这一实验方法研究了不可逆吸附乙炔和不可逆吸附乙烯在加氢反应中的作用；周革等[21,23,25~26]在高压下用同样的方法研究了不可逆吸附一氧化碳和不可逆吸附氢在甲醇合成和甲烷化反应中的作用。

7.3.3 不可逆吸附氢在催化反应中的作用[21,23~24,27~31]

氢是最简单的物质，也是许多催化反应中最普通和最重要的反应物。它在催化反应中的作用以及它在催化剂表面上的吸附已有许多研究，得到了许多有意义的信息。但在中间层次来研究反应条件的可逆和不可逆吸附氢及其在多相催化反应中的作用却不多见。

不可逆吸附氢的测量可采用 7.1 节中介绍的化学吸附仪、迎头色谱法和程序升温迎头吸脱附技术加脉冲氢吸附等几种方法。它们的设备装置及测量程序也已在 7.1 节中作了介绍，这里不再重复。下面讨论在负载铂催化剂上不可逆吸附氢在烃类重整反应中的作用[10,27~31]。

利用 2800 化学吸附仪、程序升温吸脱附法和脉冲法测量了在室温、360℃和 450℃时的不可逆吸附氢吸附量，利用流动微反应器测量催化剂的活性、选择性和稳定性。令人惊奇地发现，室温下的不可逆吸附氢与 360℃和 450℃时的正己烷转化率 x 有线性关系：

360℃ $$x\% = 0.36\mathrm{H}_i/\mathrm{Pt} + 12.34 \tag{7.3.1}$$

450℃ $$x\% = 0.43\mathrm{H}_i/\mathrm{Pt} + 55.52 \tag{7.3.2}$$

众所周知，室温下的不可逆吸附氢是 Pt 金属分散（或表面积）的量度，说明正己烷的转化活性取决于暴露的铂的金属表面大小。更令人惊奇的是，在反应温度下的可逆和不可逆吸附氢与重整反应的选择性和稳定性 Δx 有线性关系：

360℃反应 $$S_i = 2.68 f_i\% - 83.54 \tag{7.3.3}$$

$$\Delta x\% = 12.02 - 8.3\mathrm{H}_r/\mathrm{Pt} \tag{7.3.4}$$

450℃反应 $$S_b\% = 1.67 f_i\% - 3.34 \tag{7.3.5}$$

$$(S_i + S_h) = 2.17\,[100 - f_i\,(\%)] - 104.72 \tag{7.3.6}$$

$$\Delta x\% = 32.2 - 15.0\mathrm{H}_r/\mathrm{Pt} \tag{7.3.7}$$

这说明催化剂的失活随可逆吸附氢增加而减缓，达到一定量的可逆吸附氢，催化剂可以不失活。而反应选择性（异构化 S_i，芳构化 S_b，加氢裂化 S_h）是与催化剂表面上可逆与不可逆吸附氢间的相对比例有关。不可逆吸附氢比例的增加有利于 360℃下的异

构化和450℃下的芳构化，而可逆吸附氢比例的增加有利于异构和加氢裂化。这些事实充分说明重整反应是在吸附氢改性的催化剂表面上进行的，也说明了可逆和不可逆吸附氢在重整反应中扮演着重要的角色。

7.3.4 不可逆吸附氢在一氧化碳加氢反应中的作用[21,23~24]

7.3.4.1 在工业甲烷化催化剂上不可逆吸附物种的作用[24]

周革等用自行研制的加压迎头反应色谱设备[7]，对甲烷化的镍/氧化铝和钼/氧化铝催化剂的氢吸附及其在反应中的作用进行了研究。结果指出，在真实反应的条件（压力，温度）下甲烷化催化剂表面上都存在可逆吸附与不可逆吸附两类氢吸附物种，如前一节中指出的，可逆吸附氢物种中的量随氢分压的增加而增加。而不可逆吸附氢物种中，有一部分氢能被而后吸附的一氧化碳顶替出来，还有一部分氢不能被一氧化碳所顶替出。令人有兴趣的发现是，如果这一部分不能被一氧化碳顶替的氢用提高温度的方法把它除去，则这些甲烷化镍/氧化铝和钼/氧化铝催化剂在正常的反应温度和压力下不再吸附一氧化碳，也即失去了一氧化碳加氢活性，除非有氢压存在。把已失去活性的催化剂，再在合适温度下用氢处理，使之再获得已失去的不可逆吸附氢，则该催化剂又具有了吸附一氧化碳的能力，也即恢复了一氧化碳加氢的活性。这一现象说明了不可逆吸附氢可能是这类催化剂的必不可少的一个组分或助剂。对甲烷化的镍/氧化铝催化剂和钼/氧化铝催化剂，除这些组分外还须加上不可逆吸附氢，即甲烷化活性的催化剂的组成应是镍－氢/氧化铝和钼－氢/氧化铝。实验结果也指出，甲烷的生成来自于不可逆吸附一氧化碳（极可能已解离成碳）和可逆吸附氢。

7.3.4.2 在工业合成甲醇催化剂上不可逆吸附物种的作用[21]

在研究甲烷化反应的同时，周革等也对在铜－锌/氧化铝和锌－铬/氧化铝工业合成甲醇催化剂上不可逆吸附物种的作用进行了较详细的研究。结果同样指出，在真实反应的条件（压力，温度）下，在这方面两种合成甲醇催化剂表面上也都存在可逆吸附与不可逆吸附两类氢和两类一氧化碳吸附物种。如前一节中指出的，可逆吸附氢和一氧化碳物种的量随压力的增加而增加；不可逆吸附氢物种中，有一部分氢能被而后吸附的一氧化碳顶替出来，还有一部分氢不能被一氧化碳所顶替出；同样，如果这一部分不能被一氧化碳顶替的氢用提高温度的方法把它除去，则这两类合成甲醇催化剂在通常的反应温度和压力下不再吸附一氧化碳，也即失去了一氧化碳加氢合成产物的活性，除非有氢压存在。把已失去活性的催化剂再在合适温度下用含氢气体处理使之再获得已失去的不可逆吸附氢，则该催化剂又具有了吸附一氧化碳的能力，也即恢复了一氧化碳加氢的活性。与甲烷化催化剂一样，这一现象也说明了不可逆吸附氢可能是这类合成甲醇催化剂的必不可少的一个组分或助剂。对铜－锌/氧化铝和锌－铬/氧化铝催化剂，除这些金属和金属氧化物组分外还必须加上不可逆吸附氢，即铜－锌－氢/氧化铝和锌－铬－氢/氧化铝才是有合成甲醇活性的催化剂的组成。结果也指出，在这些催化剂上不可逆吸附的一氧化碳生成的产物不是甲醇而是副产物。

这些事实有力地说明，不可逆吸附氢虽不一定参与甲醇合成和甲烷化反应，但是它们是催化剂具有活性的必不可少的一个组分或叫促进剂。

7.3.5 不可逆吸附物种在不饱和烃加氢反应中的作用[1~4,7,34~35]

7.3.5.1 不可逆吸附氢的作用

卢根民等研究了不可逆吸附氢在乙炔和乙烯加氢中的作用[4,8]。他们发现，在乙炔加氢的铂催化剂上，不可逆吸附氢与乙炔反应的主要产物是乙烷，也生成一定量的乙烯，如图 7.20 所示，对负载铂催化剂还伴有化学振荡现象，如图 7.21 所示；对乙烯加氢也有类似振荡现象，但这一化学振荡现仅为负载铂催化剂所独有，对纯铂催化剂无此振荡现象。不可逆吸附氢与乙炔反应的速率系数，如表 7.10 所示。

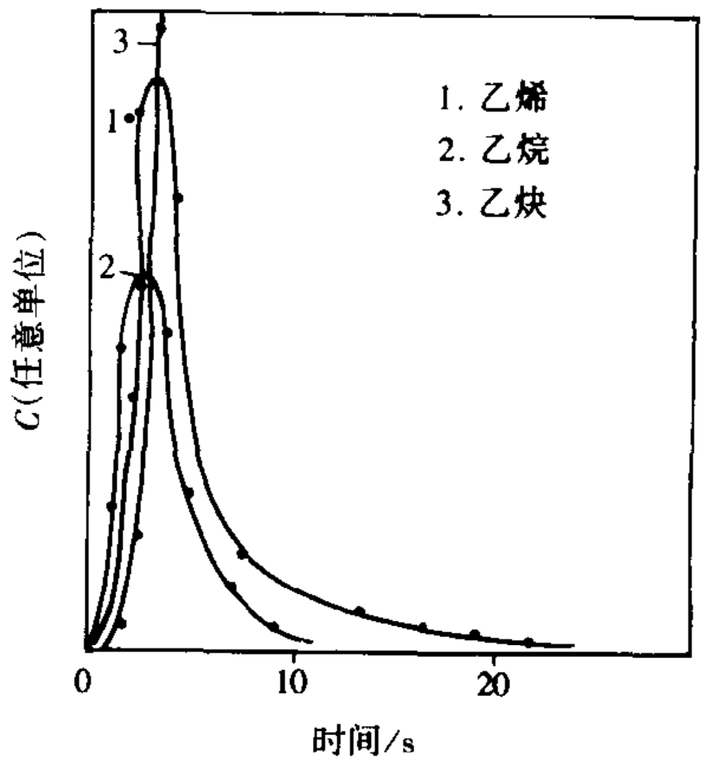


图 7.20 在铂黑催化剂上不可逆吸附氢和乙炔间的反应

以上事实已能说明，在反应条件下催化剂表面存在可逆和不可逆吸附氢物种，它们在反应中的作用不尽相同，可逆吸附氢作为反应物或不可逆吸附氢的前身，不可逆吸附氢既可是反应物又可是催化剂表面的修正剂和（或）促进剂。

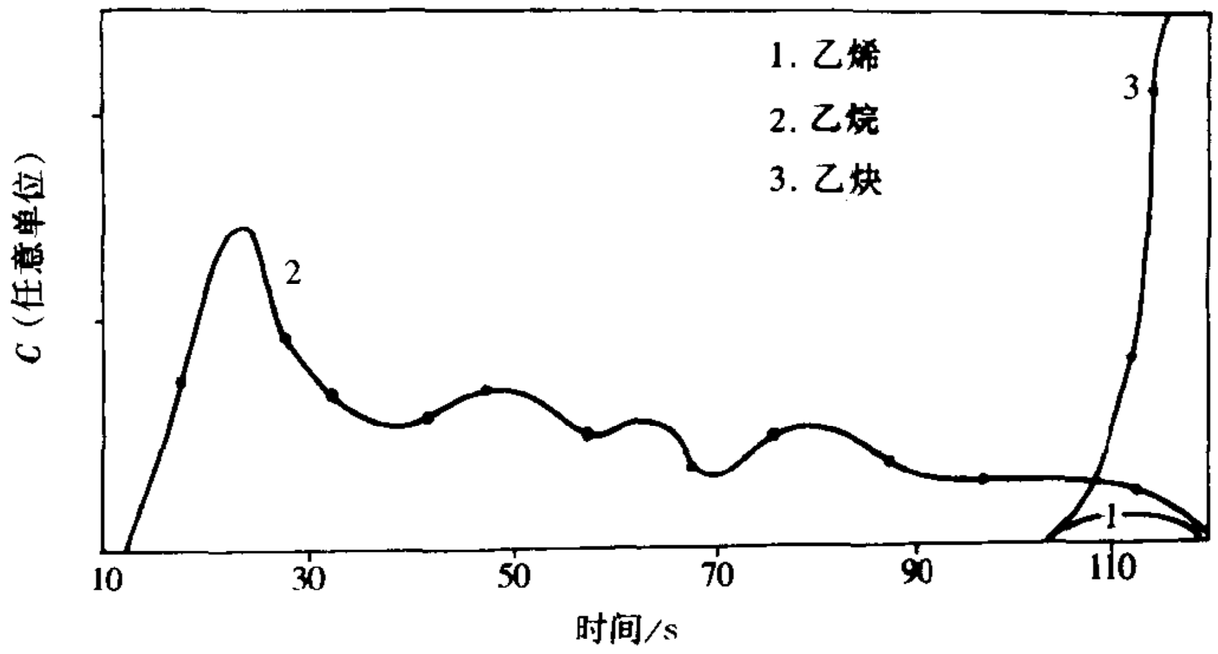


图 7.21 在负载铂催化剂上不可逆吸附氢和乙炔间的反应

表 7.10 铂催化剂上不可逆吸附氢与乙炔反应速率常数[5]

温度/℃	Pt/Al_2O_3		Pt	
	生成 C_2H_4 的 $k\times10^3$	生成 C_2H_6 的 $k\times10^2$	生成 C_2H_4 的 k	生成 C_2H_6 的 k
0	5.77	1.91	0.115	0.336
5	5.82	2.07	0.132	0.32
15	5.90	2.54	0.168	0.395

7.3.5.2 不可逆吸附烃的作用

在石油炼制和石油化学工业中，有许多反应涉及烃类，它们是非常重要的反应物。由于它们在较高温度下遇催化剂要发生反应，因此对其进行可逆和不可逆吸附物种及其反应性的研究都选用低温加氢反应。下面讨论乙炔、乙烯加氢[4,7,34~35]和苯加氢[9,32]

反应中这些烃类的吸附行为和反应行为。

烃类在加氢催化剂上的吸附，通常采用迎头色谱技术。催化剂经适当预处理后调整到加氢反应发生的温度，测量总包迎头吸附曲线计算总吸附量，然后在相同反应温度下用载气吹扫，除去可逆吸附的烃类，从脱附曲线可计算可逆吸附烃的量。为确证这一量，还可再进行一次迎头吸附。从第二次迎头曲线也能计算可逆吸附烃量。从总吸附量中减去可逆吸附烃量即为不可逆吸附烃量，如图 7.22 所示。

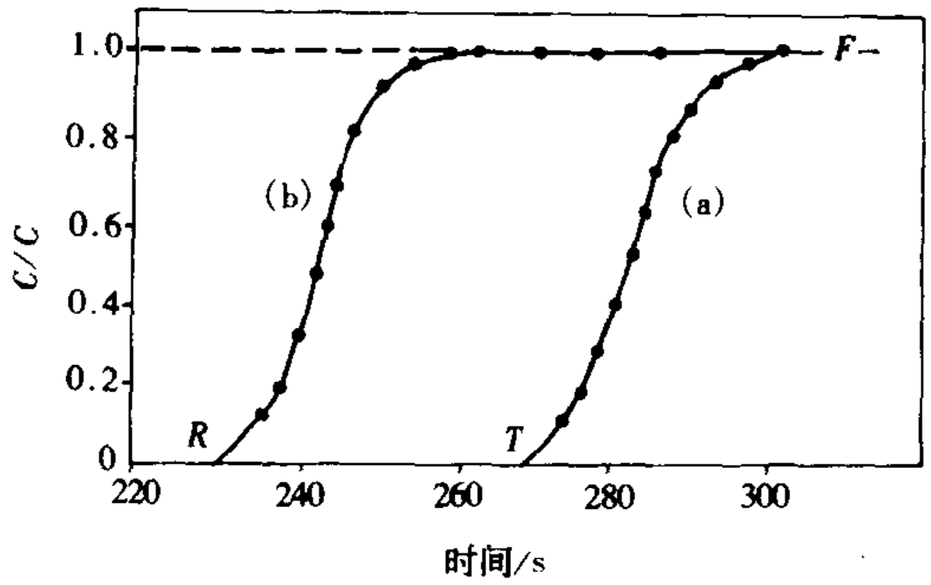


图 7.22　在铂/氧化铝催化剂上乙炔吸附的迎头流出曲线

(1) 不可逆吸附乙炔在乙炔加氢反应中的作用：不可逆吸附乙炔的量由迎头色谱测量，它们在加氢反应中的作用用迎头反应色谱研究。

吸附测量结果列入表 7.11 中，说明不管可逆吸附还是不可逆吸附乙炔，绝大部分都吸附于催化剂载体上。不可逆吸附乙炔的加氢产物只有乙烷，如图 7.23 和 7.24 所示。其速率常数 k 为

Pt/Al_2O_3　　$\lg k = -1\,578.69/T + 3.975$　　$E = 30.14\text{kJ/mol}$　　(7.3.8)

Pt　　$\lg k = -2\,473.61/T + 7.330$　　$E = 47.31\text{kJ/mol}$　　(7.3.9)

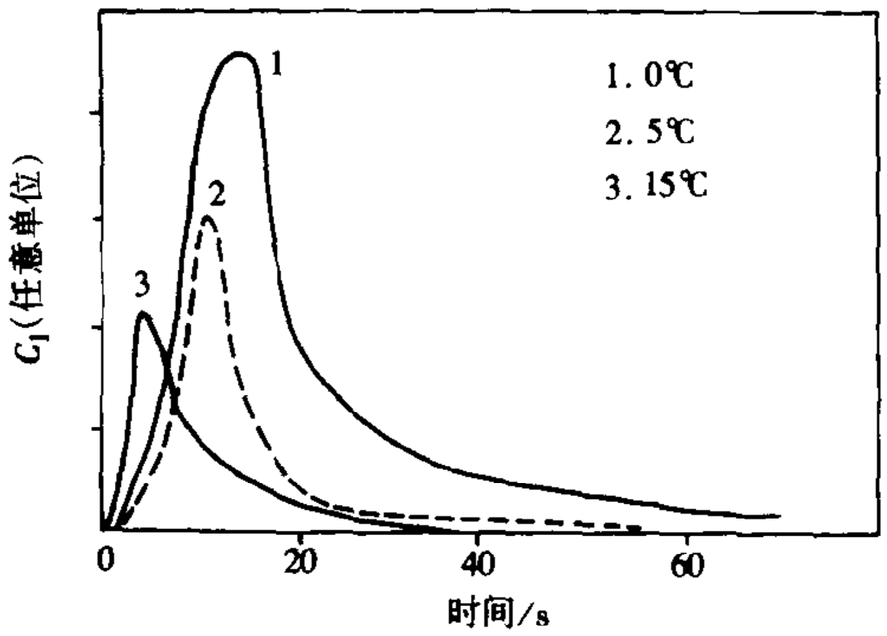


图 7.23　在负载铂催化剂上不可逆吸附乙炔的加氢流出曲线

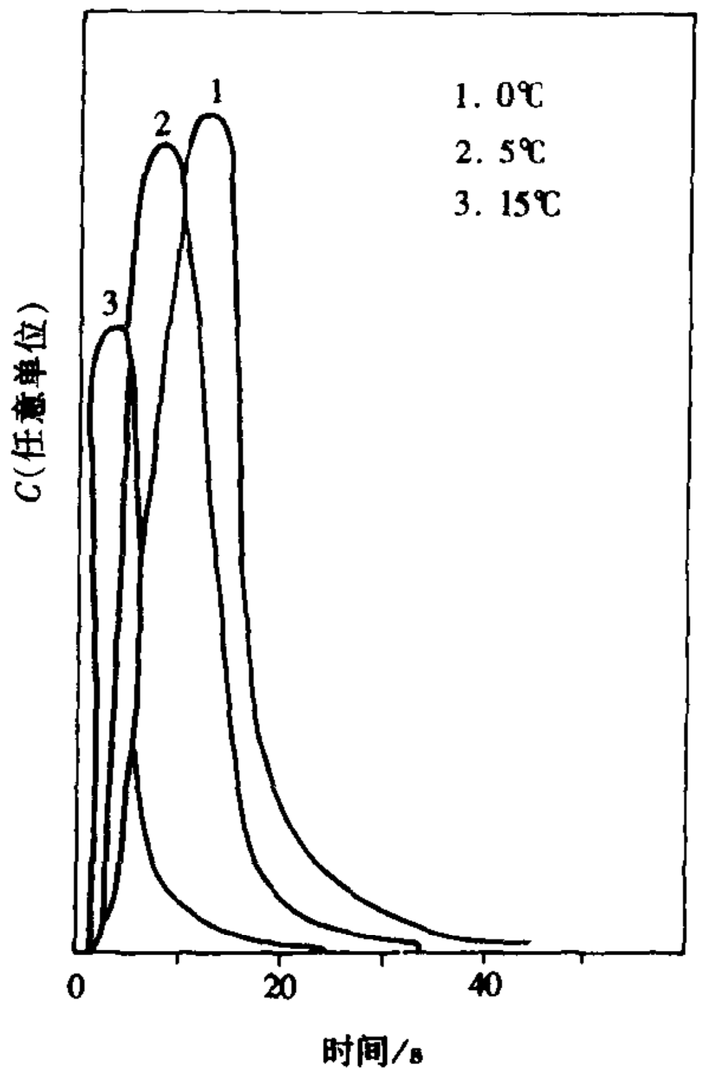


图 7.24　在负载铂催化剂上不可逆吸附乙烯的加氢流出曲线

而可逆吸附乙炔加氢几乎都生成乙烯。它们在加氢反应中的作用，如表 7.12 所示。由此不难看出，可逆吸附乙炔对乙炔加氢反应的贡献要远大于不可逆吸附乙炔，而对目的产物乙烯的贡献几乎都来自可逆吸附乙炔。它们的相对贡献，如表 7.13 所示。

表 7.11　在不同催化剂上不同吸附物种乙炔的吸附量（$\mu mol/m^2 \cdot cat$）

温度/℃	Pt/（3.89m^2/g）		Al_2O_3/（195.1m^2/g）		Pt/Al_2O_3/（150.1m^2/g）		
	可逆吸附	不可逆吸附	可逆吸附	不可逆吸附	可逆吸附	不可逆吸附	可加氢不可逆吸附
0	3.08	10.74	1.28	0.17	1.47	0.18	0.13
5	2.89	8.65	1.15	0.12	1.33	0.14	0.12
15	2.61	5.58	0.94	0.093	1.05	0.094	0.076

表 7.12　可逆和不可逆吸附乙炔在加氢反应中的作用

温度/℃	Pt/Al_2O_3				Pt			
	q_s^i/q_0^i	k_r/k_T	$k'_r/k^i q_s^i$	k'_r/k_r	q_s^i/q_0^i	k_r/k_T	$K'_r/k^i q_s^i$	k_r'/k_r
0	0.09	0.62	1.65	1.0	0.44	0.67	2.99	1.0
5	0.10	0.63	1.70	0.98	0.29	0.76	4.12	1.0
15	0.09	0.67	2.00	0.93	0.30	0.85	6.45	0.92

表 7.13　乙烯/乙炔相对吸附能力

温度/℃	Pt/Al_2O_3		Pt	Al_2O_3
	K_1/K_2	$q_1{}^i/q_2{}^I$	K_1/K_2	K_1/K_2
0	4.49	2.33	1.21	5.62
5	4.77	2.40	1.23	5.88
15	4.91	1.74	1.23	6.25

（2）不可逆吸附乙烯在加氢反应中的作用[4,7,34~35]：实验结果证明，在催化剂上乙烯的吸附一般比乙炔要弱，如表 7.13 所示。令人感兴趣的是，仅对负载铂催化剂不可逆吸附乙烯可部分为乙炔所顶替，如图 7.25 所示。不可逆乙烯的加氢曲线如图 7.20 所示。

在稳态条件下不可逆吸附乙烯和可逆吸附乙烯对其加氢反应的贡献差不多，如表 7.14 所示。但它们的反应性要比乙炔高得多，在 0℃、5℃和 15℃时，它们速率系数之比 k_2/k_1 分别为 2.75、4.61 和 8.57。然而在乙炔加氢反应中，由于乙炔的存在使乙烯反应性大为下降。不管是可逆物种还是不可逆物种加氢或是总速率，其差别很大，如表 7.15 所示。这说明了为什么在乙炔加氢反应中可高选择性地得到乙烯。

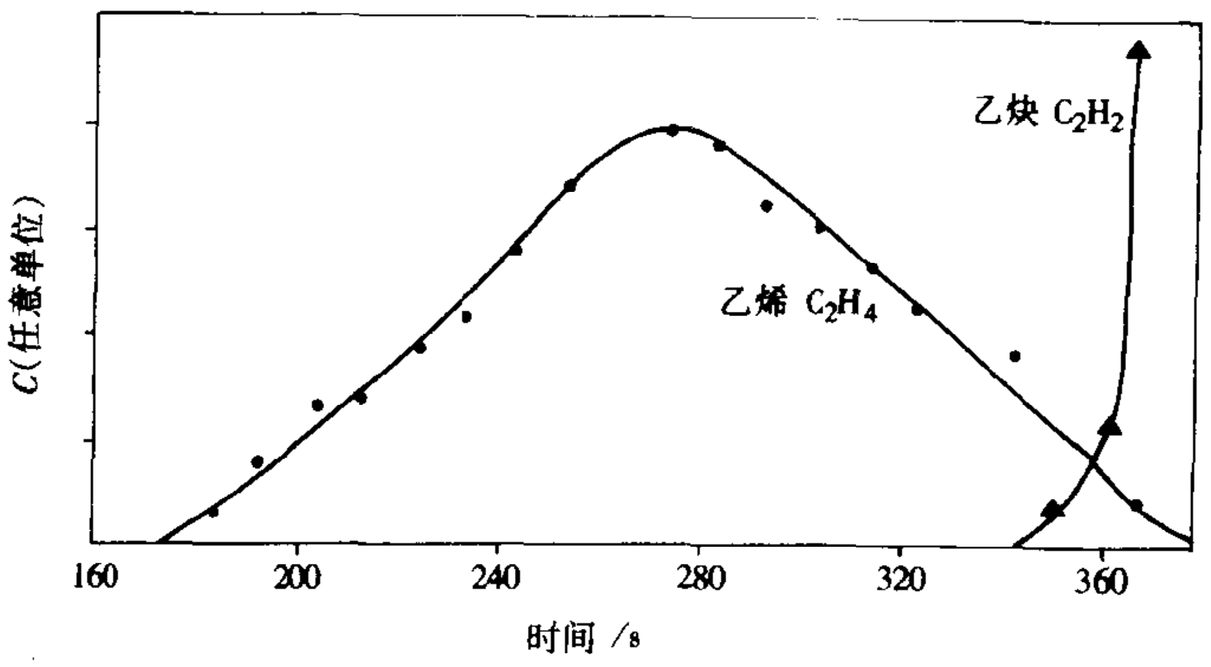


图 7.25　乙炔和不可逆吸附乙烯的竞争吸附

表 7.14　稳态条件下可逆和不可逆吸附乙烯加氢反应速率系数

温度/℃	Pt/Al_2O_3			Pt		
	k^rK	$k^iq_s^i/c_0$	$k^rK/(k^iq_s^i/c_0)$	k^rK	$k^iq_s^i/c_0$	$k^rK/(k^iq_s^i/c_0)$
0	31.12	30.05	1.24	405.3	511.4	0.79
5	42.63	42.16	1.01	700.1	776.4	0.90
15	72.46	50.27	1.44	986.7	843.3	1.17

表 7.15　单独乙烯加氢和乙炔加氢中的乙烯加氢的相对反应性*

温度/℃	Pt/Al_2O_3			Pt		
	$(k^rK)_1/(k^rK)_2$	$(k^iq_s^i)_1/(k_iq_s^i)_2$	$(k_T)_1/(k_T)_2$	$(k^rK)_1/(k^rK)_2$	$(k^iq_s^i)_1/(k^iq_s^i)_2$	$(k_T)_1/(k_T)_2$
0	83	764	851	2 610	14 600	17 500
5	110	958	1 070	2 750	6 980	10 000
15	175	503	738	3 480	4 490	8 240

(3) 吸附苯在加氢反应中的作用[9,32,33]：应用迎头色谱技术以氢焰作鉴定器时的测量结果证明，在工业负载镍苯加氢催化剂上几乎监测不出不可逆吸附苯的存在，只有可逆吸附的苯，虽然苯的完全脱出需要较长时间。因此，能加氢生成环已烷的是可逆吸附的苯，这一结果除迎头色谱结果外，还得到吸附苯的反应实验和程升温反应结果的支持。

7.3.6　不可逆吸附一氧化碳在加氢反应中的作用[7,25~26]

一氧化碳加氢反应不仅具有重要的科学意义，而且对若干工业重要反应具有很大的实际意义。一氧化碳加氢包括甲烷化反应、费－托合成反应和甲醇和低碳醇合成反应等。其加氢产物因催化剂和工艺条件不同而异。虽然对一氧化碳加氢反应已有许多研究，获得了许多重要信息，对一氧化碳的吸附及其反应性也做了许多研究，但在中间层次上来研究可

逆和不可逆吸附一氧化碳及其反应性的情况并不多见。最近我们实验室在自行设计研制加压迎头反应色谱设备上对甲烷化反应和合成甲醇反应进行了研究，结果发现：①在工业甲烷化催化剂上甲烷是由不可逆吸附的一氧化碳与可逆吸附氢间的反应生成，可逆吸附一氧化碳只对微量副反应有贡献；②在工业合成甲醇催化剂上，甲醇是由可逆吸附一氧化碳与可逆吸附氢间反应生成，不可逆吸附一氧化碳只导致微量烃类副产物的生成。从这些结果，以及可逆与不可逆吸附氢在一氧化碳加氢反应中作用，不难推测，在一氧化碳加氢反应中的关键反应物是吸附的一氧化碳。前一节的结果证明了以前提出的看法，不可逆吸附物种与压力无关，仅是温度的函数，而可逆吸附物种不仅与温度有关，而且与其自身的压力有关。这样就能较满意地解释为什么合成甲醇必须使用高压而甲烷化仅常压就行了。这意味着，压力作用的本质是增加可逆吸附物种的表面浓度。这些结果，为了解催化反应本质提供了有用的信息，为微观洁净表面上的分子水平研究和宏观研究间架起了桥梁。本章介绍了可逆和不可逆吸附氢在烃类重整反应，乙炔、乙烯和苯的加氢反应和一氧化碳加氢反应中的作用，可逆和不可逆吸附烃类在加氢反应中的作用，可逆和不可逆吸附一氧化碳在其加氢反应中的作用等。说明反应物的可逆吸附物种与不可逆吸附物种，都能为催化剂的活性、选择性和稳定性做出贡献。可逆吸附物种除作为反应组分外，还可能作为不可逆吸附物种的前躯体；而不可逆吸附物种除作为反应组分外，还具有修正催化剂表面和作为活性催化剂必不可少的促进剂的作用。

7.4 迎头反应色谱技术理论

7.4.1 概 述

迎头色谱是最早发展的色谱技术之一，在色谱理论和色谱分析技术的发展中起过重要的作用。但是，随着进样、检测和高效色谱柱以及电子技术的发展，迎头色谱在分析中的应用几乎完全被脉冲色谱所代替。然而，它在物质的物理性质、化学性质测量，特别是吸附等温线的测量中仍有广泛的应用[42~43]。吸附是多相催化反应中必不可少的关键步骤之一，因而当分析用的吸附柱为固体催化剂柱所替代时，色谱流出曲线中就包含有多相催化反应的许多信息。很显然，深入分析这类色谱流出曲线，使我们能更深入地了解催化反应。所以，色谱技术特别是迎头色谱技术，能在多相催化反应的研究中起重要作用[4,44]。一个催化反应的迎头色谱过程，既包含了稳态反应的信息又包含了它的动态过程信息，有可能给出反应物的不同吸附物种的反应动力学行为，因而愈来愈受到物理化学家特别是催化工作者的重视。谭蔚泓等[34~35]首先用迎头色谱测量了伴有催化反应的迎头色谱新理论及其用于研究可逆和不可逆吸附反应物物种在反应中的作用。

7.4.2 迎头反应色谱的理论——反应物的流出曲线[3~4,7]

迎头反应色谱理论作如下假设：①催化剂柱在迎头过程中处于等温，因引入的反应物浓度很低；②略去膜扩散和粒内扩散阻力，因催化剂粒子直径很小；③可逆吸附物种

与气相反应物浓度总处于平衡之中，即 $q_r = K_r c$；④不可逆吸附物种的吸附速率仅与催化剂表面空位成正比而与反应物气相浓度无关，即有 $r_{ia} = k_a\ (q_{it} - q_i)$；⑤不可逆吸附物种的表面反应为一级，即 $r_i = k_i q_i$；⑥可逆吸附的表面反应为零级，即 $r_r = k_r$。现对伴有催化反应的迎头色谱过程的理论模型进行讨论。先考虑不可逆吸附：

$$\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = r_{ia} - r_i = k_a\ (q_{it} - q_i)\ - k_i q_i \tag{7.4.1}$$

$$t = 0,\ q_i = q_0 \tag{7.4.2}$$

$$t = \infty,\ q_i = q_{is} \tag{7.4.3}$$

解得

$$q_i = q_{is} + \ (q^0 - q_{is})\ \exp\ [-\ (k_a + k_i)\ t] \tag{7.4.1a}$$

$$q_{is} = \frac{k_a}{k_a + k_i} q_{it} \tag{7.4.1b}$$

q_i 随时间的变化如图 7.26 所示。

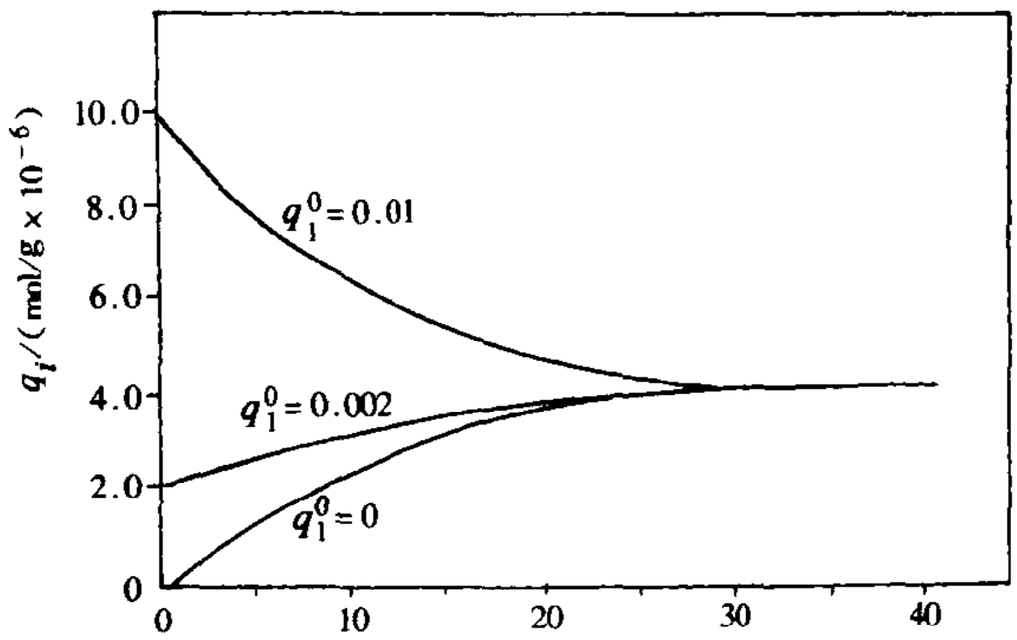


图 7.26　q_i 随时间的变化曲线

对于反应物

$$\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \rho\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \tag{7.4.4}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K\frac{\partial c}{\partial t} + k_r + \frac{1}{2}\ [k_a\ (q_{it} - q_i)\ + k_i q_i] \tag{7.4.5}$$

$$q_i = q_{is} + \ (q^0 - q_{is})\ \exp\ [-\ (k_a + k_i)\ t] \tag{7.4.6}$$

初始边界条件为

$$t = 0 \qquad x \geqslant 0 \qquad c = 0 \tag{7.4.7}$$

$$x = 0 \qquad t \geqslant 0 \qquad c = c^0 \tag{7.4.8}$$

式中，q_{is}为迎头稳态时表面上的不可逆吸附物种浓度，其余符号有通常的意义。

方程（7.4.1）～（7.4.4）的解为

$$c = \ [\frac{1}{2}c^0 + \frac{Gt}{2b} - \frac{Gx}{2a} + \frac{\gamma}{2b}]\ \mathrm{erfc}\ [\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}]\ +$$

$$[\frac{1}{2}c^0 + \frac{Gt}{2b} - \frac{Gx}{2a} + \frac{\gamma}{2b}]\ \mathrm{erfc}\ [\frac{x}{2\sqrt{t/b}} + \frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}]\ .\exp\ (ax)\ - \frac{\gamma}{2b}\exp\ [\frac{ax}{2} - \ (k_a + k_i)\ t]$$

$$\left\{\begin{array}{l}\exp\left[-x\sqrt{\dfrac{a^2}{4}-b\ (k_a+k_i)}\right]\ \mathrm{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b}}-\sqrt{\left(\dfrac{a^2}{4b}-k_a-k_i\right)\ t}\right]+\\ \exp\left[x\sqrt{\dfrac{a^2}{4}-b\ (k_a+k_i)}\right]\ \mathrm{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b}}+\sqrt{\left(\dfrac{a^2}{4b}-k_a-k_i\right)\ t}\right]\end{array}\right\}-$$

$$-\frac{\gamma}{b}\left[1-\exp\left(-\ (k_a+k_i)\ t\right]\right.-\frac{G}{b} \tag{7.4.9}$$

式中，

$$a=\frac{\alpha u}{E} \tag{7.4.10}$$

$$b=\frac{\alpha}{E}\ \left(1+\frac{1-\alpha}{\alpha}\rho K\right) \tag{7.4.11}$$

$$G=b'\ \left[k_r+k_i q_{is}\right],\ \ b'=\frac{\alpha}{E}\rho\ \frac{1-\alpha}{\alpha} \tag{7.4.12}$$

$$\gamma=b'\frac{k_a-k_i}{k_a+k_i}\ \left(q_{is}-q^0\right) \tag{7.4.13}$$

上述解的可靠性可从下面的结果得到证明：

当　　$t=0$　　$x\geqslant 0$　　$\mathrm{erfc}\ (\infty)\ =0$　　$c=0$　　(7.4.14)

　　$x=0$　　$t\geqslant 0$　　$\mathrm{erfc}\ (y)\ +\ \mathrm{erfc}\ (-y)\ =2$　　$c=c^0$　　(7.4.15)

7.4.2.1　稳态情形

从方程（7.4.5）可简化导得下述四种情形：

（1）稳态情形，即 $t\to\infty$时，$\mathrm{erfc}\ (\infty)\ =0$，$\mathrm{erfc}\ (-\infty)\ =2$。

$$\frac{c^0-c^s}{c^0}=\frac{\rho\ (1-\alpha)}{c^0\alpha}\ \left(k_r+k_i q_{is}\right)\ \frac{x}{u} \tag{7.4.16}$$

此时可得总反应速率常数 k_T，$k_T=k_r+k_i q_{is}$。

（2）不可逆吸附物种的表面反应，可得 $k_i q_{is}$。

（3）仅有可逆和不可逆吸附时，可得 k_a 和 q_{i0}。

（4）仅有可逆吸附时，可得 k_r。

7.4.2.2　不可逆吸附物种的表面反应情形

当催化剂表面被不可逆吸附物种所饱和时，而载气仅为另一种反应物时，即不可逆吸附物种的表面反应时，有

$$c^0=0,\ K=0,\ k_r=0,\ q_{is=0},\ k_a=0,\ a'=\alpha u/E',\ b'=\alpha/E',\ G=0,$$

$$\gamma'=\rho\ (1-\alpha)\ q^0/E' \tag{7.4.17}$$

得产物浓度 c' 的表达式：

$$-c'=\frac{\gamma'}{b'}\ (1-\mathrm{e}^{-k_i t})\ -\ \left[\frac{\gamma'}{2b'}\right]\ \left\{\mathrm{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b'}}-\frac{a'}{2}\sqrt{\frac{t}{b'}}\right]\ +\mathrm{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}}+\frac{a'}{2}\sqrt{\frac{t}{b'}}\right]\cdot\right.$$

$$\left.\cdot\exp\ (a'x)\right\}\ +\frac{\gamma'}{2b'}\exp\left[\frac{a'x}{2}-k_i t\right]\left\{\begin{array}{l}\exp\ \left(-x\sqrt{\dfrac{a'^2}{4}-b'k_i}\right)\ \mathrm{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b'}}-\sqrt{\dfrac{a'^2}{4b'}-k_i t}\right]\\ +\exp\ \left(x\sqrt{\dfrac{a'^2}{4}-b'k_i}\right)\ \mathrm{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b'}}+\sqrt{\left(\dfrac{a'^2}{4b'}-k_i\right)t}\right]\end{array}\right\} \tag{7.4.18}$$

$-c'$表示反应产物浓度。上式给出的流出曲线如图 7.27 所示。

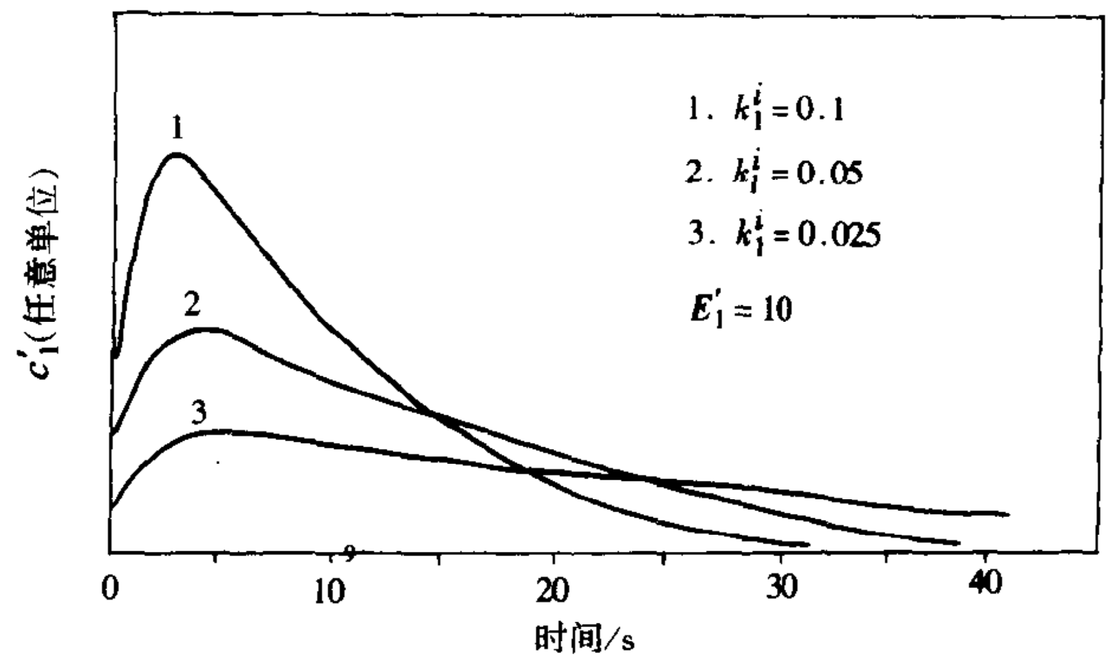


图 7.27　参数对表面反应流出曲线的影响

7.4.2.3　吸附情形

当催化剂表面为新鲜干净且载气仅含反应物 A 时，即为包括可逆和不可逆吸附的吸附迎头流出曲线，此时有

$$k_r = 0,\ k_i = 0,\ q^0 = 0,\ G' = 0,\ \gamma' = \rho\ (1-\alpha)\ \frac{q_{is}}{E} \tag{7.4.19}$$

$$c = \left[\frac{1}{2}c^0 + \frac{\gamma'}{2b}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}\right] + \left[\frac{1}{2}c^0\,\frac{\gamma'}{2b}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} + \frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}\right] \cdot$$

$$\cdot \exp(ax)\ -\frac{\gamma'}{2b}\exp\left[\frac{ax}{2} - k_a t\right] \left\{ \begin{array}{l} \exp\left(-x\sqrt{\dfrac{a^2}{4} - bk_a}\right) \operatorname{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b}} - \sqrt{\left(\dfrac{a^2}{4b} - k_a\right) t}\right] \\ +\exp\left(x\sqrt{\dfrac{a^2}{4} - bk_a}\right) \operatorname{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b}} + \sqrt{\left(\dfrac{a^2}{4b} - k_a\right) t}\right] \end{array} \right\}$$

$$-\frac{\gamma'}{b}\ [1 - \exp(-k_a t)] \tag{7.4.20}$$

其流出曲线如图 7.28 所示。

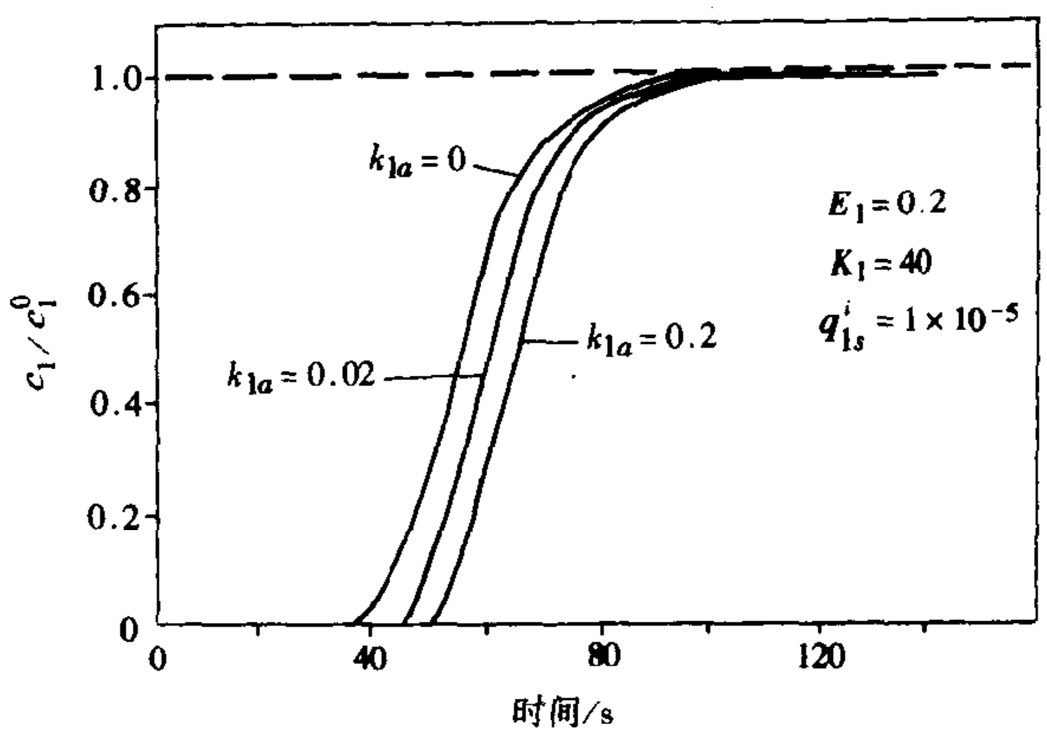


图 7.28　k_a 对迎头吸附流出曲线的影响

7.4.2.4　可逆吸附情形

当催化剂表面被不可逆吸附物种所饱和时，而载气仅为反应物 A 时，即为可逆吸

附流出曲线，此时有 $k_a=0$。方程（7.4.20）进一步简化为

$$c=\frac{1}{2}c^0\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t/b}}-\frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}\right)+\mathrm{e}^{ax}\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t/b}}+\frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}\right)\right] \tag{7.4.21}$$

其流出曲线如图 7.29 所示。

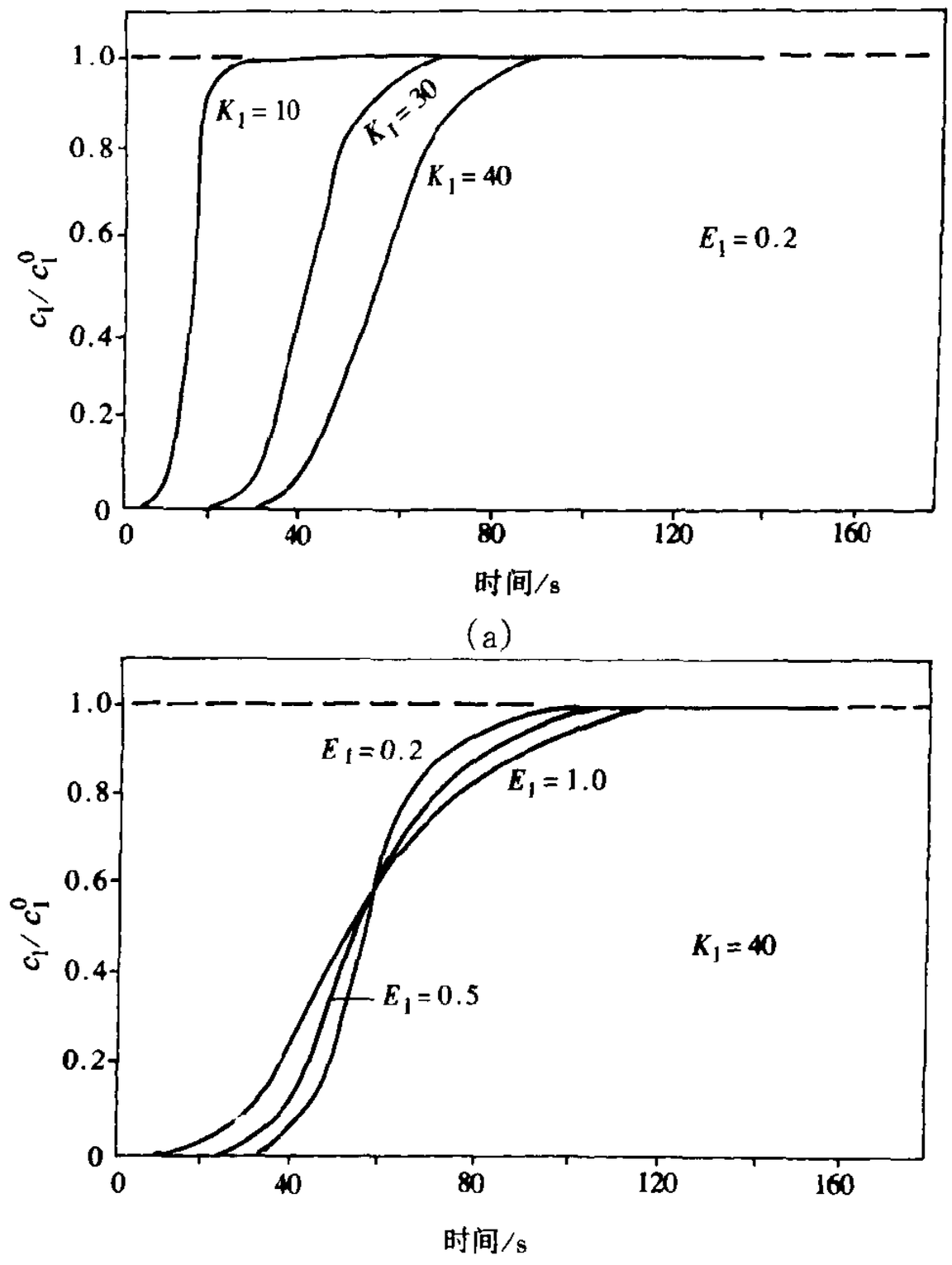


图 7.29　K 和 E 对迎头吸附流出曲线的影响

当 $q^0=0$ 和 $q^0=q_{it}$时，其反应的流出曲线如图 7.30 所示。

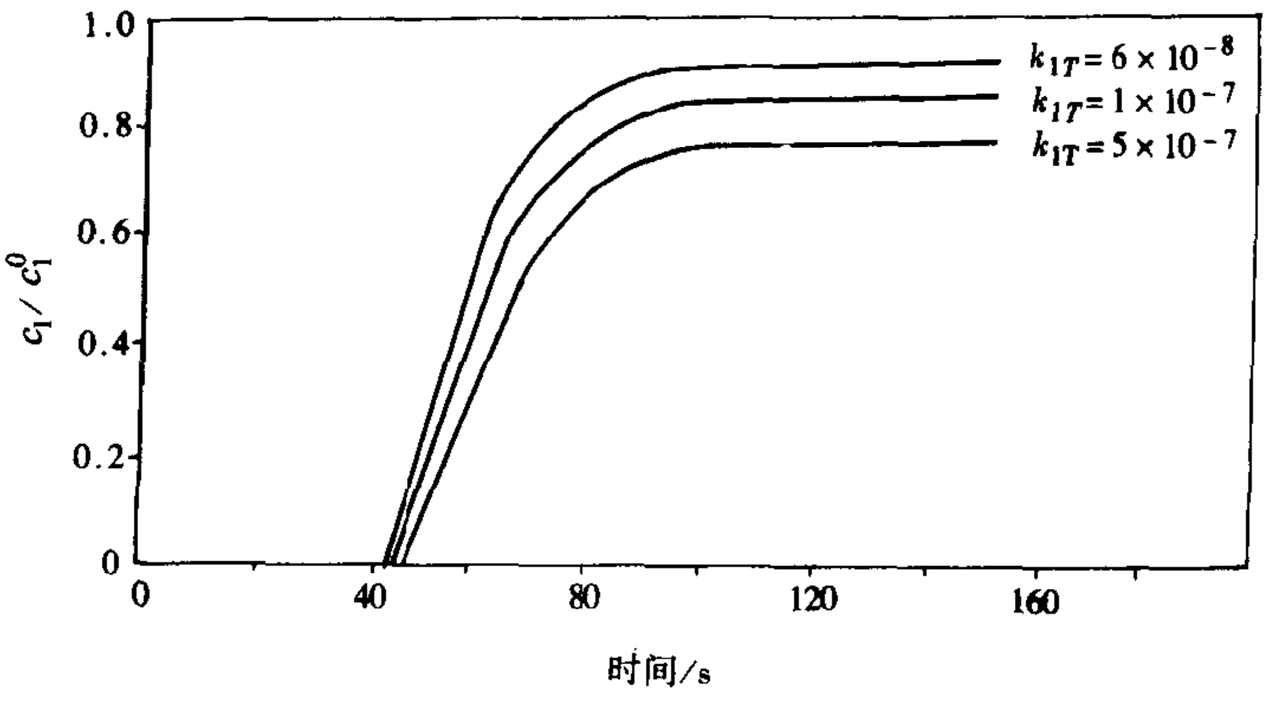


图 7.30　k_T 对 c 流出曲线的影响

7.4.2.5 考虑可逆吸附物种的情况

假设可逆吸附物种发生一级反应，

$$r_r = k_r q_r = k_r K c \tag{7.4.21a}$$

此时有如下方程组：

$$\frac{E}{\alpha}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \rho\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \tag{7.4.22}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K\frac{\partial c}{\partial t} + k_r K c + \frac{1}{2}\left[k_a\left(q_{it} - q_i\right) + k_i q_i\right] \tag{7.4.23}$$

$$q_i = q_{is} + \left(q^0 - q_{is}\right)\exp\left[-\left(k_a + k_i\right)t\right] \tag{7.4.24}$$

边界初始条件为

$$t = 0 \qquad x \geqslant 0 \qquad c = 0 \tag{7.4.25}$$

$$x = 0 \qquad t \geqslant 0 \qquad c = c^0 \tag{7.4.26}$$

其解为

$$\begin{aligned}
c = {} & \left[\frac{1}{2}\left(c^0 + \frac{\delta_1}{G_1}\right)\right]\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \frac{a}{2}\sqrt{\left(\frac{a^2}{4b} - \frac{G_1}{b}\right)t}\right]\exp\left(x\left[\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} + G_1}\right]\right) \\
& + \left[\frac{1}{2}\left(c^0 + \frac{\delta_1}{G_1}\right)\right]\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \frac{a}{2}\sqrt{\left(\frac{a^2}{4} - \frac{G_1}{b}\right)t}\right]\cdot\exp\left(x\left[\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} + G_1}\right]\right) \\
& - \frac{1}{2}\left[\frac{\delta_1}{G_1} + \frac{r_1}{G_1 - b\left(k_a + k_i\right)}\right]\exp\left(-\frac{G_1}{b}t\right)\left\{\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}\right] + \mathrm{e}^{ax}\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \frac{a}{2}\sqrt{\frac{t}{b}}\right]\right\} \\
& + \frac{1}{2}\left[\frac{\gamma_1}{G_1 - b\left(k_a + k_i\right)}\right]\exp\left[\left(k_a + k_i\right)t\right] \\
& \left\{\begin{array}{l}
\exp\left(x\left[\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} + G_1 - b\left(k_a + k_i\right)}\right]\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} - \sqrt{\left(\frac{a^2}{4b} + \frac{G_1}{b} - k_a - k_i\right)t}\right] \\
+\exp\left(x\left[\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + G_1 - b\left(k_a + k_i\right)}\right]\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b}} + \sqrt{\left(\frac{a^2}{4b} + \frac{G_1}{b} - k_a - k_i\right)t}\right]
\end{array}\right\} \\
& + \left[\frac{\delta_1}{G_1} + \frac{\gamma_1}{G_1 - b\left(k_a + k_i\right)}\right]\mathrm{e}^{-\frac{G_1}{b}t} - \frac{\gamma_1}{G_1 - b\left(k_a + k_i\right)}\mathrm{e}^{-\left(k_a + k_i\right)t} - \frac{\delta_1}{G_1}
\end{aligned} \tag{7.4.27}$$

式中，

$$a = \frac{\alpha u}{E} \tag{7.4.28}$$

$$b = \frac{\alpha}{E}\left(1 + \rho\frac{1-\alpha}{\alpha}K\right) \tag{7.4.29}$$

$$G_1 = \frac{\alpha}{E}\rho\frac{1-\alpha}{\alpha}K k_r \tag{7.4.30}$$

$$\gamma_1 = \frac{\alpha}{E}\rho\frac{1-\alpha}{2\alpha}\left(k_i - k_a\right)\left(q^0 - q_{is}\right) \tag{7.4.31}$$

$$\delta_1 = \frac{\alpha}{E}\rho\frac{1-\alpha}{\alpha}k_i q_{is} \tag{7.4.32}$$

(1) 稳态情形：

$$c_s = \left(c^0 + \frac{\delta_1}{G_1}\right)\exp\left[x\left(\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} + G_1}\right)\right] - \frac{\delta_1}{G_1}$$

$$= c^0 \exp\left(x\left[\frac{\alpha u}{2E} - \sqrt{\left(\frac{\alpha u}{2E}\right)^2 + \rho\frac{1-\alpha}{E}k_r K}\right]\right)$$

$$-\frac{k_i q_{is}}{k_r K}\left\{1 - \exp\left[x\left(\frac{\alpha u}{2E} - \sqrt{\left(\frac{\alpha u}{2E}\right)^2 + \rho\frac{1-\alpha}{E}k_r K}\right)\right]\right\} \tag{7.4.33}$$

(2) 不可逆吸附物种的表面反应及吸附流出曲线同前面的简化情形，稳态下转化率随床层长度的变化，如图 7.31 所示。

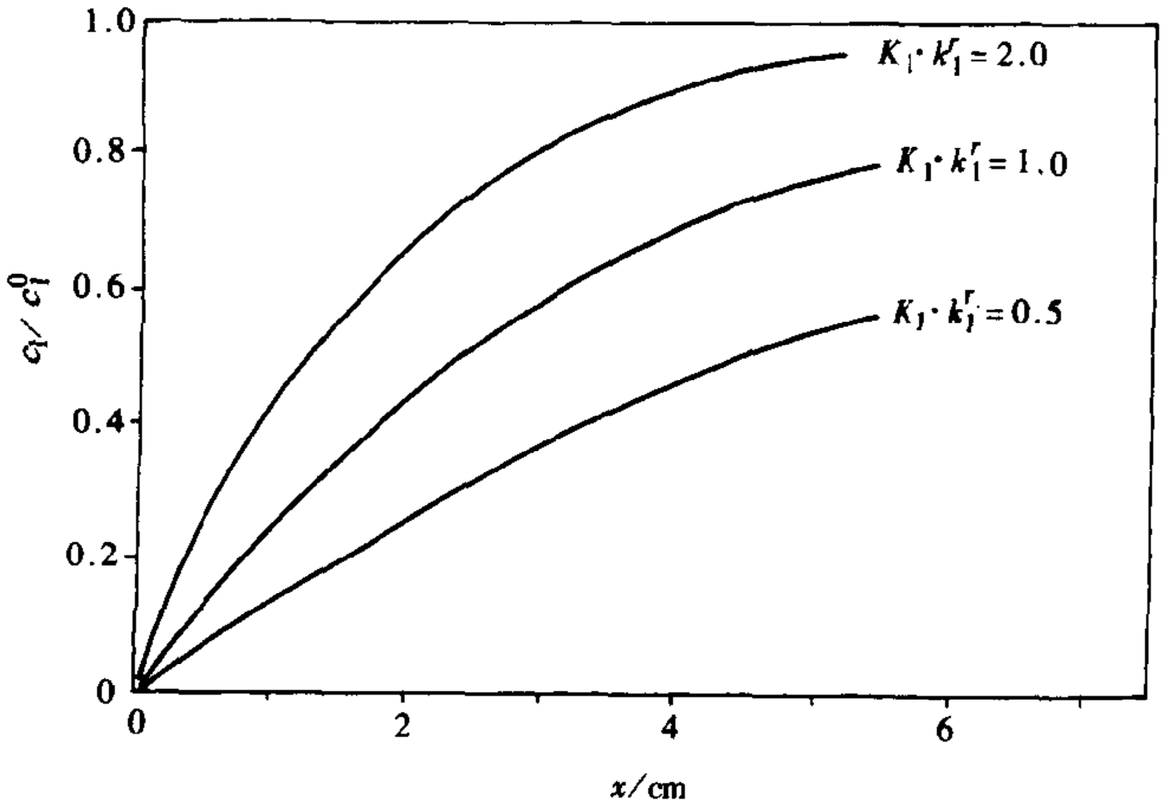


图 7.31　稳态下转化率 c/c^0 随床层长度 x 的变化曲线

7.4.3　迎头反应色谱的理论——产物的流出曲线

该理论假设：①反应物的可逆吸附和不可逆吸附物种均生成产物；②可逆吸附的产物与气相处于平衡，$q_r = K'c'$；③不可逆吸附产物与反应物和气相中的产物无关，只与可供产物吸附的表面空位有关，$r_{ia}' = k_a'(q_{it}' - q_I')$；④略去膜扩散和粒内扩散。此时有

$$\frac{E_2}{\alpha}\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - u\frac{\partial c_2}{\partial x} - \frac{\partial c_2}{\partial t} - \rho\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \tag{7.4.34}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_2\frac{\partial c_2}{\partial t} + k_r + \left[k_a'(q'_{it} - q'_i) + k_i q_i\right] \tag{7.4.35}$$

$$q_i = q_{is} + (q^0 - q_{is})\exp\left[-(k_a + k_i)t\right] \tag{7.4.36}$$

$$q'_i = q'_{it}\left[1 - \exp(-k'_a t)\right] \tag{7.4.37}$$

边界初始条件同方程 (7.4.25) 和 (7.4.26)。

其解为

$$c_2 = \left[-\frac{G_2 t}{2b_2} - \frac{G_2 x}{2a_2} + \frac{\delta_2 - \gamma_2}{2b_2}\right]\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t/b_2}} - \frac{a_2}{2}\sqrt{\frac{t}{b_2}}\right)$$

$$+\left[-\frac{G_2 t}{2b_2} - \frac{G_2 x}{2a_2} + \frac{\delta_2 - \gamma_2}{2b_2}\right]\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t/b_2}} - \frac{a_2}{2}\sqrt{\frac{t}{b_2}}\right) + \frac{\gamma_2}{2b_2}\exp\left[-(k_a + k_i)t\right]\cdot$$

$$\left\{\begin{array}{l}\exp\left[x\dfrac{a_2}{2}-x\sqrt{\dfrac{a_2^2}{4}-b_2\left(k_a+k_i\right)}\right]\operatorname{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b_2}}-\sqrt{\left(\dfrac{a_2^2}{4b_2}-\left(k_a+k_i\right)\right)t}\right]\\ +\exp\left[x\dfrac{a_2}{2}+x\sqrt{\dfrac{a_2^2}{4}-b_2\left(k_a+k_i\right)}\right]\operatorname{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b_2}}+\sqrt{\left(\dfrac{a_2^2}{4b_2}-\left(k_a+k_i\right)\right)t}\right]\end{array}\right\}$$

$$-\frac{\delta_2}{2b_2}\exp\left(-k'_a t\right)\left\{\begin{array}{l}\exp\left(x\dfrac{a_2}{2}-x\sqrt{\dfrac{a_2^2}{4}-b_2k'_a}\right)\operatorname{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b_2}}-\sqrt{\left(\dfrac{a_2^2}{4b_2}-k'_a\right)t}\right]\\ +\exp\left(x\dfrac{a_2}{2}+x\sqrt{\dfrac{a_2^2}{4}-b_2k'_a}\right)\operatorname{erfc}\left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b_2}}+\sqrt{\left(\dfrac{a_2^2}{4b_2}-k'_a\right)t}\right]\end{array}\right\}$$

$$+\frac{\gamma_2}{b_2}\left\{1-\exp\left[-\left(k_a+k_i\right)t\right]\right\}-\frac{\delta_2}{b_2}\left[1-\exp\left(-k'_a t\right)\right]-\frac{G_2}{b_2}t \tag{7.4.38}$$

式中，

$$a_2=\frac{\alpha u}{E_2} \tag{7.4.39}$$

$$b_2=\frac{\alpha}{E_2}\left(1+\rho\frac{1-\alpha}{\alpha}K_2\right) \tag{7.4.40}$$

$$G_2=\frac{\alpha}{E_2}\rho\frac{1-\alpha}{\alpha}\left(k_r+k_i q_{is}\right) \tag{7.4.41}$$

$$\gamma_2=\frac{\alpha}{E_2}\rho\frac{1-\alpha}{\alpha}k_i\frac{\left(q^0-q_{is}\right)}{\left(k_a+k_i\right)} \tag{7.4.42}$$

$$\delta_2=\frac{\alpha}{E_2}\rho\frac{1-\alpha}{\alpha}q'_{it} \tag{7.4.43}$$

产物 c_2 的流出曲线如图 7.32 所示。

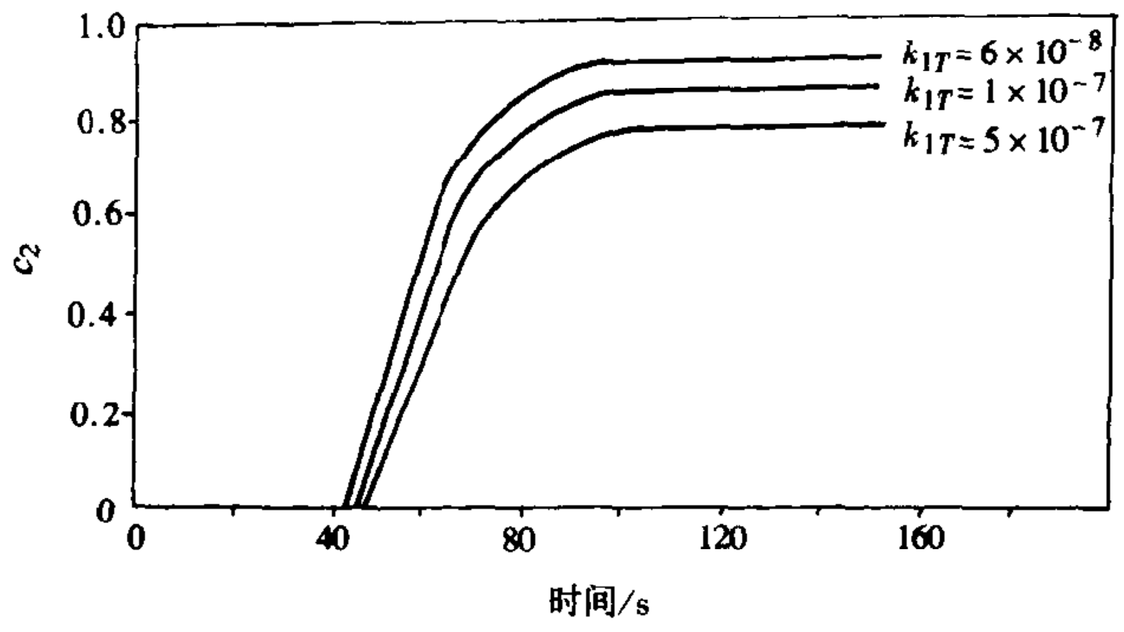


图 7.32　产物 c_2 的流出曲线

（1）稳态情形（$t\to\infty$）：

$$c_{2s}=c_2\ (t\to\infty)=G_2x/a_2$$

$$c_{2s}/c^0=\rho\ (1-\alpha)\left[k_r+k_1q_{is}\right]\ x/\left(\alpha c^0u\right) \tag{7.4.44}$$

（2）c_2 流出曲线与干净表面和吸附饱和表面的情形相同。

7.4.4 迎头反应色谱的理论——串行反应的流出曲线

该理论假设：

①可逆吸附的A反应物同时生成B和C，而不可逆吸附的A只生成C；②可逆和不可逆吸附的B都生成C；③可逆吸附的A、B和C均与气相处于线性平衡中；④A和B的吸附相互独立且只与表面空位有关；⑤反应都为一级；⑥不考虑C的不可逆吸附；⑦略去膜扩散和粒内扩散，对中间产物B有

$$\frac{E_2}{\alpha}\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - u\frac{\partial c_2}{\partial x} - \frac{\partial c_2}{\partial t} - \rho\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \tag{7.4.45}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_2\frac{\partial c_2}{\partial t} - k_r + k'_r K_2 c_2 + \frac{1}{2}\left[k_a'\ (q'_{it} - q'_i)\ + k'_i q'_i\right] \tag{7.4.46}$$

$$q'_i = q'_{is} + \ (q'_{it} - q'_{is})\ \exp\left[-\ (k'_a + k'_i)\ t\right] \tag{7.4.47}$$

边界初始条件为

$$t = 0 \qquad x \geqslant 0 \qquad c_2 = 0 \tag{7.4.48}$$

$$x = 0 \qquad t \geqslant 0 \qquad c_2 = 0 \tag{7.4.49}$$

对最终产物C有

$$\frac{E_3}{\alpha}\frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} - u\frac{\partial c_3}{\partial x} - \frac{\partial c_3}{\partial t} - \rho\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \tag{7.4.50}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_3\frac{\partial c_3}{\partial t} - k''_r - k'_r K_2 c_2 - \left[k'_i q'_i + k_i q_i\right] \tag{7.4.51}$$

$$q_i = q_{is} + \ (q^0 - q_{is})\ \exp\left[-\ (k_a + k_i)\ t\right] \tag{7.4.52}$$

$$q'_i = q'_{is} + \ (q'_{it} - q'_{is})\ \exp\left[-\ (k'_a + k'_i)\ t\right] \tag{7.4.53}$$

$$t = 0 \qquad x \geqslant 0 \qquad c_3 = 0 \tag{7.4.54}$$

$$x = 0 \qquad t \geqslant 0 \qquad c_3 = 0 \tag{7.4.55}$$

从方程（7.4.45）、（7.4.46）和（7.4.47）可解得产物B的流出曲线方程：

$$c_2 = \frac{1}{2}\left[\frac{\delta_2}{G_2} - \frac{\gamma_2}{G_2 - b_2\ (k'_a + k'_i)}\right]\ \left\{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t/b_2}} - \frac{a_2}{2}\sqrt{\frac{t}{b_2}}\right)\right.$$

$$\left.\exp\ (a_2 x)\ \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t/b_2}} + \frac{a_2}{2}\sqrt{\frac{t}{b_2}}\right)\right\}\ \exp\ (-G_2 t/b_2)$$

$$-\frac{\delta_2}{2G_2}\ \left\{\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b_2}} - \sqrt{\left(\frac{a_2^2}{4b_2} + \frac{G_2}{b_2}\right)\ t}\right]\exp\ \left(x\frac{a_2}{2} - x\sqrt{\frac{a_2^2}{4} - G_2}\right)\right.$$

$$\left.+\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{t/b_2}} + \sqrt{\left(\frac{a_2^2}{4b_2} + \frac{G_2}{b_2}\right)\ t}\right]\exp\ \left(x\frac{a_2}{2} + x\sqrt{\frac{a_2^2}{4} - G_2}\right)\right\}$$

$$+\frac{1}{2}\left[\frac{\gamma_2}{G_2 - b_2\ (k'_a + k'_i)}\right]\exp\left[-\ (k'_a + k'_i)\ t\right]$$

$$\times\left\{\begin{array}{l}\exp\ \left(x\dfrac{a_2}{2} - x\sqrt{\dfrac{a_2^2}{4} + G_2 - b_2\ (k'_a + k'_i)}\right)\ \operatorname{erfc}\ \left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b_2}} - \sqrt{\left(\dfrac{a_2^2}{4b_2} + \dfrac{G_2}{b_2} - k'_a - k'_i\right)\ t}\right] \\ +\exp\ \left(x\dfrac{a_2}{2} + x\sqrt{\dfrac{a_2^2}{4} + G_2 - b_2\ (k'_a + k'_i)}\right)\ \operatorname{erfc}\ \left[\dfrac{x}{2\sqrt{t/b_2}} + \sqrt{\left(\dfrac{a_2^2}{4b_2} + \dfrac{G_2}{b_2} - k'_a - k'_i\right)t}\right]\end{array}\right\}$$

$$-\left[\frac{\delta_2}{G_2}-\frac{\gamma_2}{G_2-b_2\ (k'_a+k'_i)}\right]\exp\ (-G_2t/b_2)\ -\left[\frac{\gamma_2}{G_2-b_2\ (k'_a+k'_i)}\right]$$

$$\exp\ [-\ (k'_i+k'_at)]\ +\frac{G_2}{b_2} \tag{7.4.56}$$

式中，

$$a_2=\frac{\alpha u}{E_2} \tag{7.4.57}$$

$$b_2=\frac{\alpha}{E_2}\ (1+\rho\ \frac{1-\alpha}{\alpha}K_2) \tag{7.4.58}$$

$$G_2=\frac{\alpha}{E_2}\rho\ \frac{1-\alpha}{\alpha}k''_rK_2 \tag{7.4.59}$$

$$\gamma_2=\frac{\alpha}{E_2}\rho\ \frac{1-\alpha}{\alpha}\ (q'_{it}-q'_{is})\ (-k'_a+k'_i) \tag{7.4.60}$$

$$\delta_2=\frac{\alpha}{E_2}\rho\ \frac{1-\alpha}{\alpha}\ (k''_r-k'_iq'_{is}) \tag{7.4.61}$$

串行反应中中间产物浓度 c_2 的流出曲线，如图 7.33 所示。

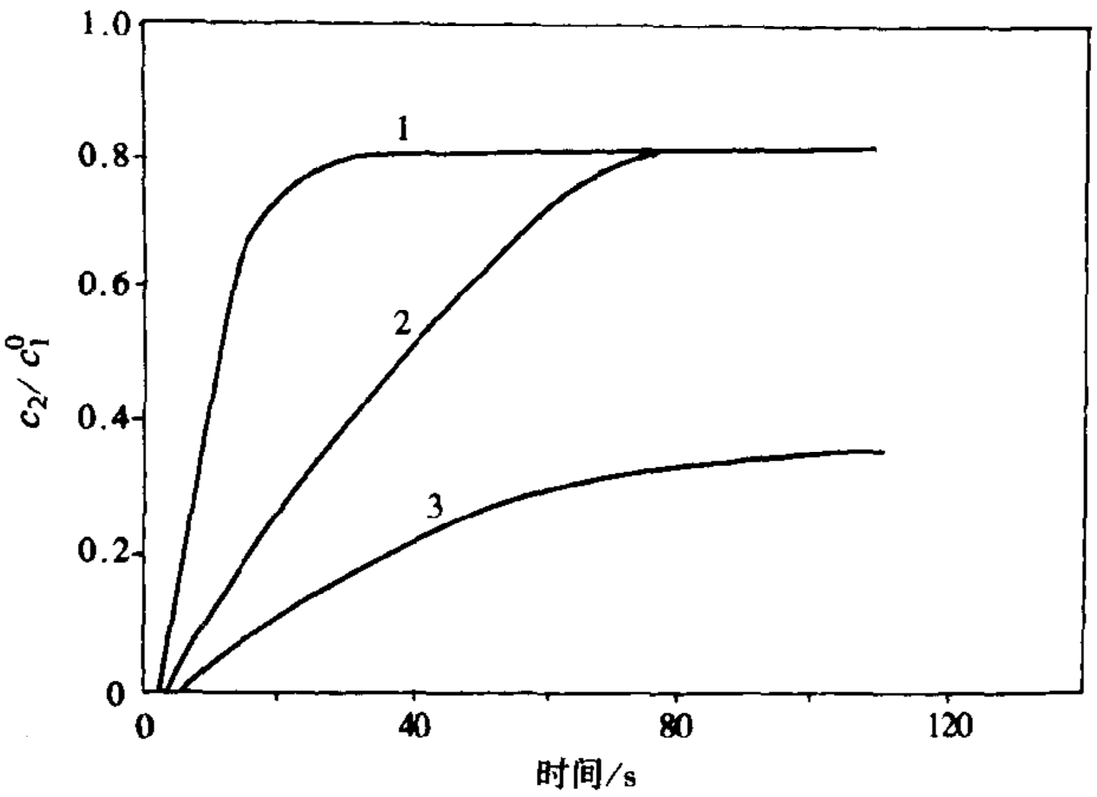


图 7.33　中间产物浓度 c_2 随时间的流出曲线

达稳态时，即 $t\to\infty$时，方程（7.4.56）简化为

$$c_{2s}=\frac{k'_r-k'_2q^s_{2s}}{k_2,k_2}\left\{1-\exp\ [x\ (\frac{au^2}{2E_2}-\sqrt{\frac{au^2}{2E_2}+\rho\ \frac{1-\alpha}{E_2}k_{2,r}K_2})]\right\} \tag{7.4.62}$$

达稳态后，中间产物浓度 c_{2s}随床层长度x 的变化，如图 7.34 所示。

对最终产物 C，得到的拉普拉斯域内的解对反演太复杂了，这里不再介绍。在一定的简化条件下可得到与方程（7.4.18）一样的解析解。

7.4.5　迎头反应色谱技术理论的应用

做迎头反应色谱实验的设备一般可由气相色谱仪经改装而成。色谱柱内装填催化剂粒子，实验一般在常压下进行。由于有反应发生，流出气流中包含有多个组分。为获得各组分的迎头曲线，采用多点间断取样分析的方法，吸附实验时连续检测。如能连接质谱仪作检测器，则有可能同时得到多条不同组分的流出曲线。如前节所叙述的，卢根民

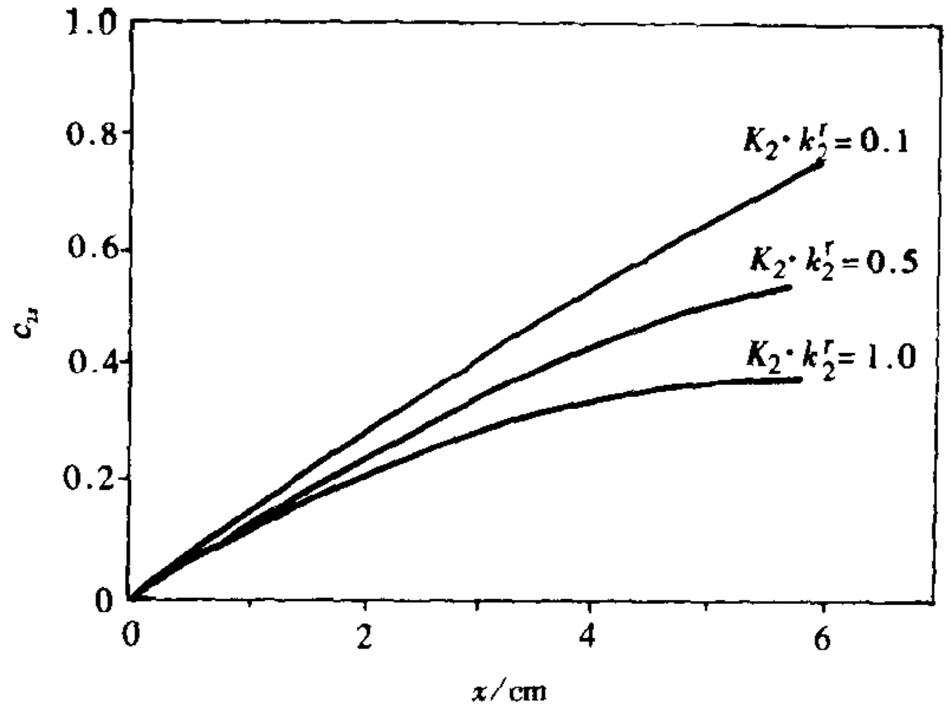


图 7.34　达稳态时产物浓度 c_{2s} 随床层长度 x 的变化

等用该技术研究了乙炔和乙烯在负载铂催化剂上的加氢反应。迎头实验用的气体组成，如表 7.16 所示。

表 7.16　乙炔加氢反应实验用气体的组成

实验类型	吸附	不可逆乙炔加氢	不可逆氢表面反应	稳态反应
气体组成	1.0%C_2H_2 + Ar	10%H_2 + Ar	10%C_2H_2 + Ar	1.0%C_2H_4 + 10% H_2 + Ar

图 7.20～图 7.25 是有代表性的迎头乙炔加氢反应流出曲线。图中表示总包乙炔吸附（a）和可逆吸附乙炔（b）迎头曲线，由它可以计算可逆和不可逆吸附乙炔的量、吸附平衡和吸附速率常数。表 7.11 给出了铂黑、氧化铝和 Pt/Al_2O_3 中吸附乙炔的量。由此可以看出，80%以上的可逆吸附乙炔和 90%以上的不可逆吸附乙炔吸附于载体上，且有 80%左右的不可逆乙炔可被加氢。说明负载催化剂的吸附性质不是金属和载体性质的简单加和。

应用前面讨论的理论来分析乙炔和乙烯在铂和负载铂催化剂上的加氢实验结果，得到的大部分动力学参数已在前面两节的表中给出，这里不再重复。

7.5　非均相催化研究中的过渡应答方法

7.5.1　概　述

在非均相催化反应动力学研究中，广泛使用稳定态流动法。在稳定态条件下，催化反应的各基元步骤的速率都是相等的。因此，要获得有关基元反应的详细知识，则是困难的。在第 4 章中讨论了测量两步机理中各步骤速率的各种方法。本章前几节讨论了催化剂表面上可逆和不可逆吸附等不同吸附物种的测量方法和它们在催化反应中所起的作用。本节要讨论测量和研究催化反应的基本步骤如反应物的吸附、表面反应和产物的脱附等的速率，以及在催化剂表面不同吸附物种的覆盖情况和它们的动力学的一种动态方

法——过渡应答方法（transient response method）[45~47]。如能用基元反应来表征催化过程，在理论和实际上都很有意义。因为，对基元反应的了解能够阐明催化反应机理，并用以预测反应器的性能。

所谓过渡应答方法，就是在稳定的反应系统上叠加一扰动，从系统对扰动所作出的应答来获得表面基元反应信息的方法。它可以获得分子吸附和脱附量及速率的定量数据，也能为建立可靠的催化反应速率模型提供基本的物理化学数据。

一般来说，凡是能定义系统化学动力学状态的变量（如浓度、温度、压力和流速等）都可作为扰动变量。为使应答易于解释，可采用阶梯、矩形波、简谐波或斜波等比较简单的扰动，作为输入信号。Wagner[48]最早应用过渡应答方法来研究非均相催化反应，以电导率的变化推测钯催化剂上氧和吸附氢间的反应，扰动变量是氧的流速，认为可以测定吸附中间物的浓度变化。Stotz 应用电导率应答测定了 Cu_2O 和 NiO 催化剂上的氢吸附，他还测定了 FeO 催化剂上氧的释放速度以阐明水煤气变换反应的机理。Kokes 等[50]首先提出在微型反应器上使用浓度脉冲，可用以研究非均相催化反应动力学[51]。用浓度作扰动变量的基本设想是由 Tamaru[52]提出的，他认为应在反应期间测定吸附量。为得到催化剂表面上吸附组分的有关信息，也可使用电子发射光谱、核磁共振、红外光谱和紫外光谱等。

Huang 和 Perravano[53]从数学上讨论了气固反应的过渡应答。他们证明，从过渡应答能获得各基元步骤的速率常数和吸附中间物的性质和浓度。Polinski 等[54]和Bennett 等[55]也使用动态应答方法来研究非均相催化反应。Kobayashi 等[45,56~59]和Bennett 等[46,60~61]，采用十分相近的过渡应答方法研究各种氧化物催化剂上 CO 的氧化反应和 N_2O 的分解反应。Gleaves 等[18,62~63]详细讨论了有别于活塞流反应器（plug－flow rector，PFR）和连续搅拌槽反应器（continuously stirred tank reactor，CSTR）的瞬态产品分析（temperal analysis of product，TAP）反应器用于瞬态动力学研究的巨大优越性。此后，在瞬态动力学的研究中得到愈来愈广泛的应用。已研究过的反应有费－托合成[64]，甲烷氧化偶联[65]，一氧化碳氧化和一氧化氮还原[66~73]，甲醇合成[74]，氮氧化物分解[75]，烷烃氧化脱氢[76]和一氧化碳加氢[77]等。

7.5.2 过渡应答实验用反应器

过渡应答方法最好配合稳定态流动法使用，过渡应答实验也以使用流动反应系统为最好。由于催化反应本身就很复杂，为使系统应答能够解释和分析，要求反应器的数学处理尽可能简单。因此，过渡应答实验使用的反应器一般不能有物理传递过程干扰，物理传递过程能被很好定义。综合文献结果，发现有四类反应器可供过渡应答实验用：①无梯度搅拌槽式内循环反应器（CSTR）[78]；②理想活塞流管式反应器（PFR）；③流动型管式微分反应器（FTDR）；④产物瞬态分析反应器（TAP）。有关实验用反应器和流程，见图 7.35～图 7.38。

对于无梯度内循环反应器：

$$\frac{dc_j}{dt} = \sum_{i=1}^{R} r_i a_{ij} - \frac{1}{\tau}(c_j - c_{if}) \quad (j = 1, 2, \cdots, N) \tag{7.5.1}$$

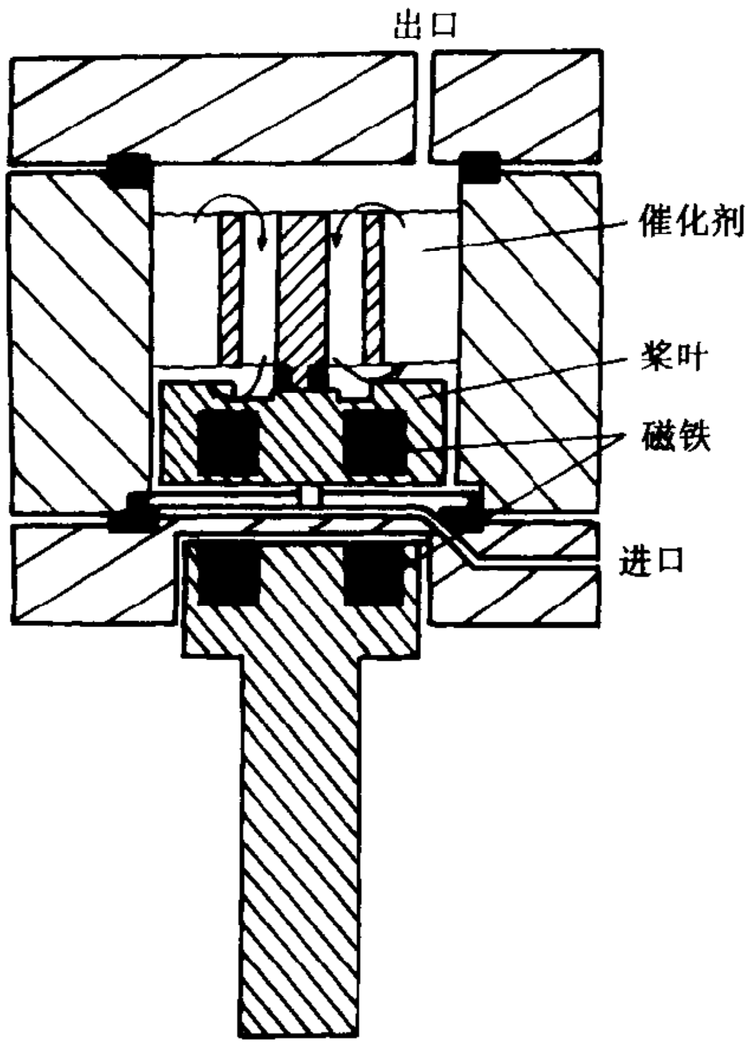


图 7.35　Bennett 使用的无梯度反应器

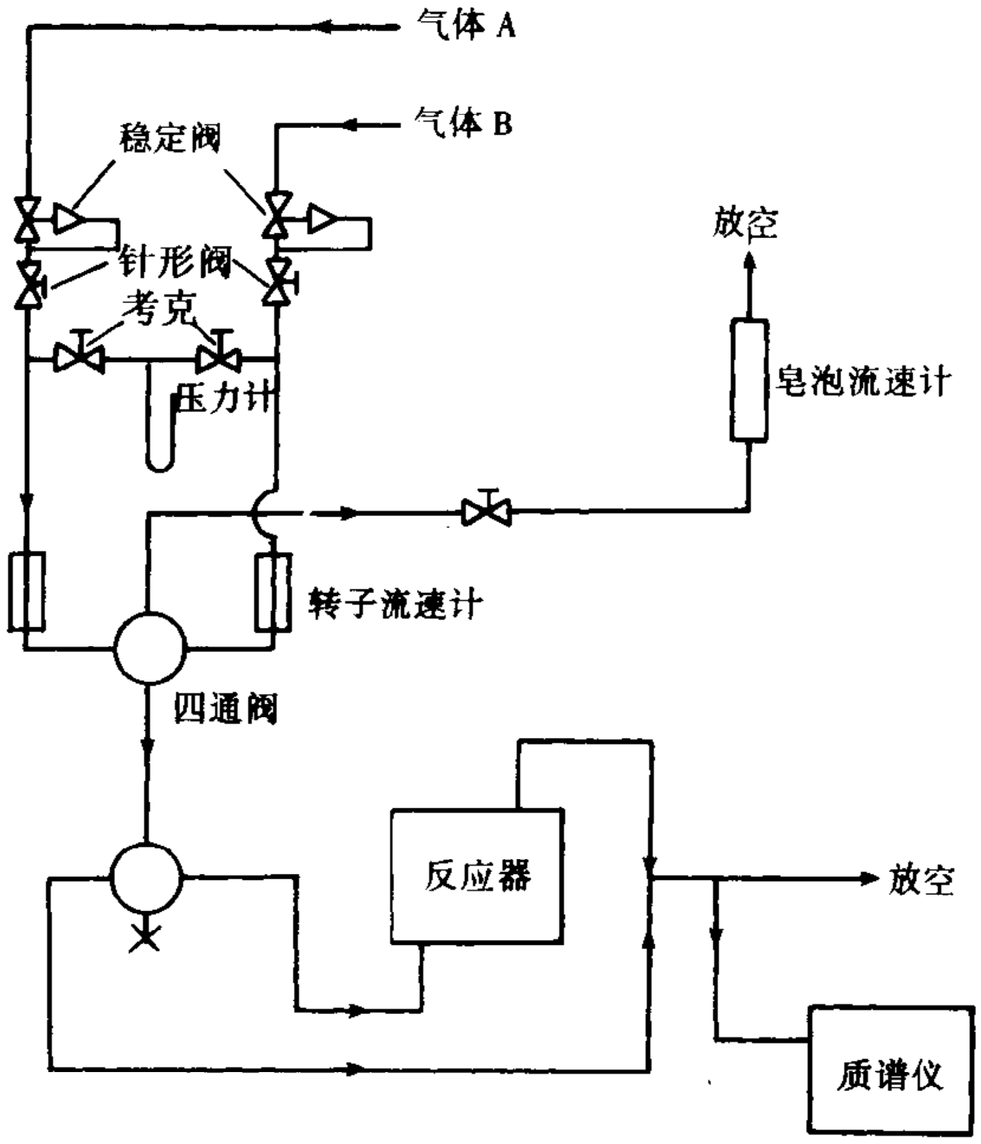


图 7.36　Bennett 使用无梯度反应器的过渡应答实验流程

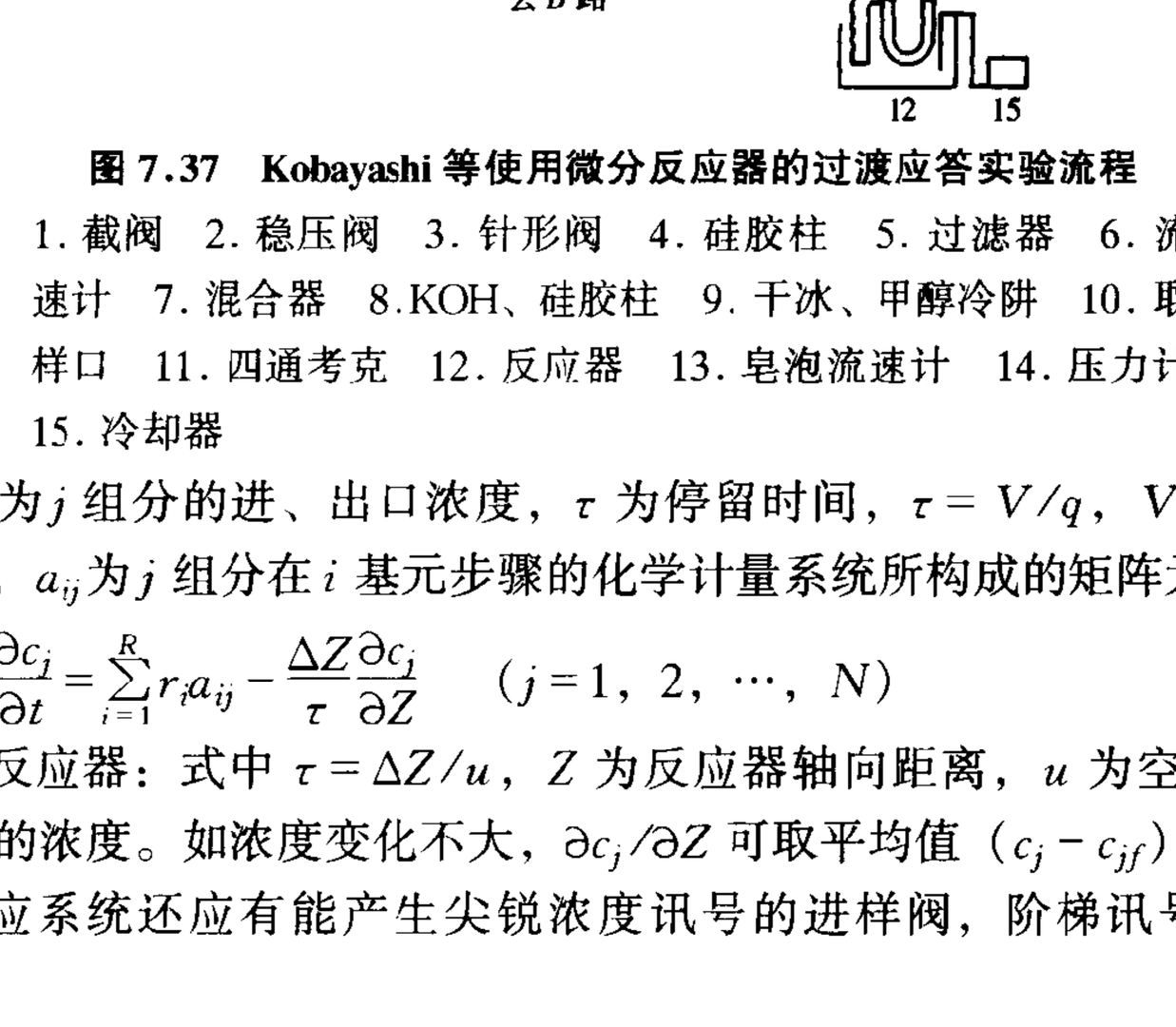


图 7.37　Kobayashi 等使用微分反应器的过渡应答实验流程

1. 截阀　2. 稳压阀　3. 针形阀　4. 硅胶柱　5. 过滤器　6. 流速计　7. 混合器　8. KOH、硅胶柱　9. 干冰、甲醇冷阱　10. 取样口　11. 四通考克　12. 反应器　13. 皂泡流速计　14. 压力计　15. 冷却器

式中，c_{jf}、c_j 为 j 组分的进、出口浓度，τ 为停留时间，$\tau = V/q$，V 为反应器体积，q 为进料速率，a_{ij}为 j 组分在 i 基元步骤的化学计量系统所构成的矩阵元。

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \sum_{i=1}^{R} r_i a_{ij} - \frac{\Delta Z}{\tau}\frac{\partial c_j}{\partial Z} \qquad (j = 1,\ 2,\ \cdots,\ N) \tag{7.5.2}$$

对理想活塞流反应器：式中 $\tau = \Delta Z/u$，Z 为反应器轴向距离，u 为空隙流速，c_j 为 j 组分随 Z 而变的浓度。如浓度变化不大，$\partial c_j/\partial Z$ 可取平均值 $(c_j - c_{jf})/\Delta Z$。

实验用反应系统还应有能产生尖锐浓度讯号的进样阀，阶梯讯号一般采用四通

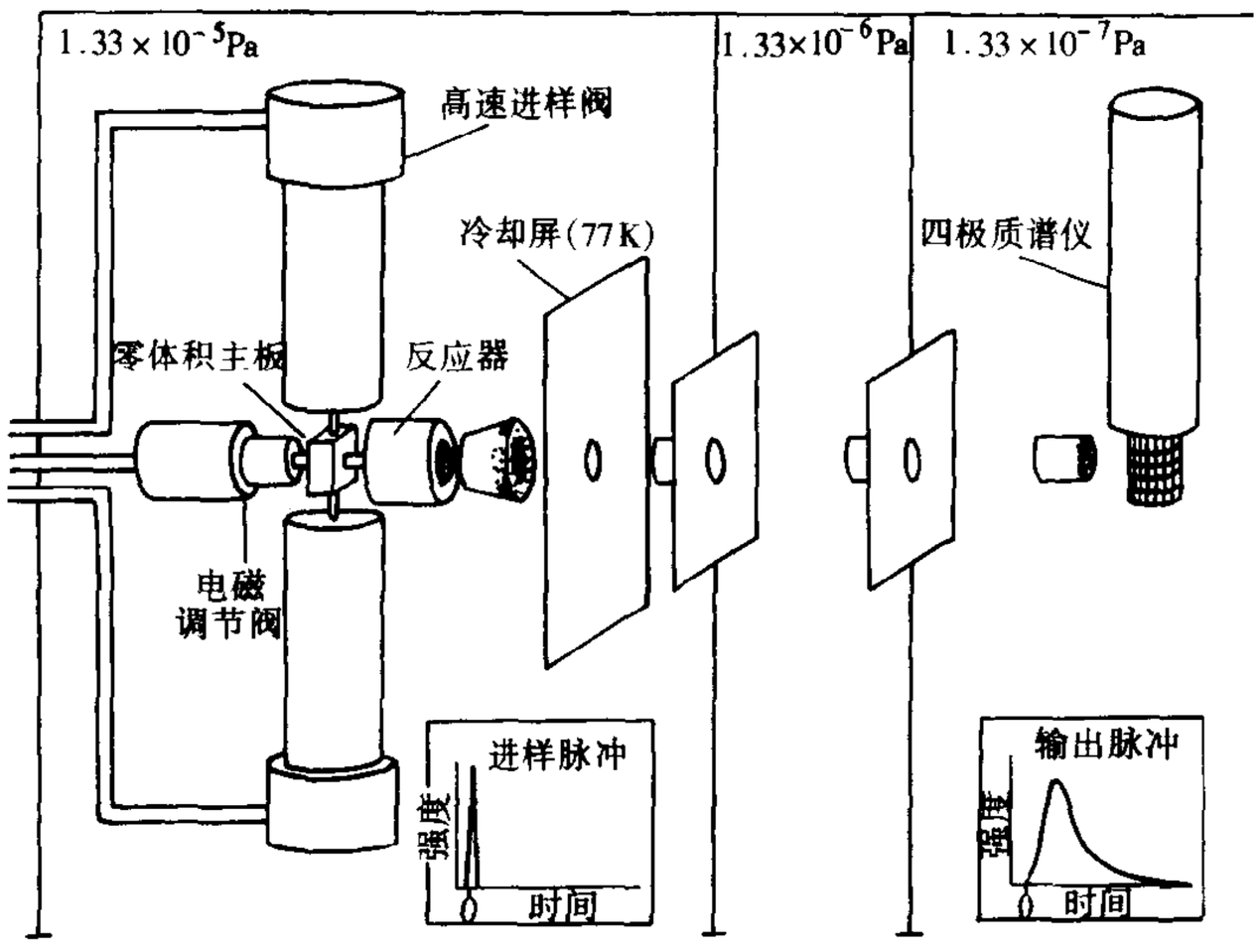


图 7.38　TAP 反应器系统

阀[56,78]；操作时要避免附加扰动，特别要保持流速恒定。另外，必须配有能准确连续分析或快速间取样的分析设备；如应答很快，可能需要有连续快速扫描分析组分浓度的设备。TAP 反应器系统的发展，解决了快速反应中脉冲进样（可达到微秒级）和用四极质谱快速跟踪反应产物的问题。如图 7.38 所示，TAP 设备由四个基本组件构成：一个催化微反应器；一个快速气体脉冲发生系统；一个实时检测系统；有高抽气速率的超高真空系统。它有串联的三个真空室组成。第一个真空室是该系统的反应器室，内含一个小的反应器（反应器一般是 40～125mm 长，直径 5～6.4mm），反应器入口与两个脉冲阀和两个连续进样阀相连，连接管道的体积很小，约 1μl。脉冲阀可进每脉冲小至 10^{13}～10^{17}个分子，其碰撞的表面只有催化剂总表面积的百万分之一，因此 TAP 曲线对催化剂表面组成的变化特别敏感。第二个真空室是微分室，作为分析室的预真空室而捕集通过反应室的大部分气体分子。第三个真空室是分析室，内有分析气体用的四极质谱。其时间分辨率为 1ms，检测信号的大小与反应器出口的气体流量。使用 TAP 反应器系统时，单一脉冲通常难以获得可靠数据，一般要用多脉冲进样并取多脉冲的平均值。Gleaves 等[18]在他们的评论文章中详细描述了 TAP 的硬件和软件以及它的优点和应用技术。

7.5.3　非均相催化的数学描述

考虑如下的反应：

$$X_1 + X_2 \rightleftharpoons Y \tag{7.5.3}$$

假定，该反应是由如下三个基元反应组成：

$$X_1 + S \underset{}{\overset{k_1,\ k_1'}{\longleftrightarrow}} X_1S \tag{7.5.4a}$$

$$X_1 + X_1S \overset{k_2,\ k_2'}{\longleftrightarrow} YS \tag{7.5.4b}$$

$$YS \overset{k_3,\ k_3'}{\longleftrightarrow} Y + S \tag{7.5.4c}$$

每个基元反应的速率用质量作用定律表示：

$$r_1 = k_1 c_{X_1} c_S - k'_1 c_{X_1 S} \tag{7.5.5a}$$

$$r_2 = k_2 c_{X_2} c_{X_1 S} - k'_2 c_{YS} \tag{7.5.5b}$$

$$r_3 = k_3 c_{YS} - k'_3 c_Y c_S \tag{7.5.5c}$$

如果反应在恒压下进行，则基元反应的速率应是温度 T 和浓度 c_j 的函数，即

$$r_j = f\ (k_j,\ T,\ c_j) \tag{7.5.6}$$

反应速率常数 k_i 与温度的关系，用阿累尼乌斯公式表示：

$$k_j = A_j \exp\ (-E_j/RT) \tag{7.5.7}$$

因各组分浓度之和等于总浓度，对反应（7.5.3）应有

$$\frac{P}{RT} = c_{X_1} + c_{X_2} + c_Y + c_D \tag{7.5.8}$$

式中，c_D 为稀释用惰性气体浓度。而总的活性中心浓度 c_{TS}应等于催化剂表面上吸附浓度之和，即

$$c_{TS} = c_{XS} + c_{YS} + c_S \tag{7.5.9}$$

假设活性中心总浓度与温度的关系也遵从阿累尼乌斯公式：

$$c_{TS} = c^0_{TS} \exp\ (-E_{TS}/RT) \tag{7.5.10}$$

将各组分表面吸附浓度用覆盖度 θ_i 来描述：

$$\theta_i = c_{jS}/c_{TS} \tag{7.5.11}$$

则各基元反应速度可写成：

$$r_1 = k_1 c_{X_1} c_S \theta_S - k'_1 c_{X_1 S} \theta_{X_1} \tag{7.5.12a}$$

$$r_2 = k_2 c_{X_2} c_{X_1 S} \theta_{X_1} - k'_2 c_{YS} \theta_Y \tag{7.5.12b}$$

$$r_3 = k_3 c_{YS} \theta_Y - k_3' c_Y c_S \theta_S \tag{7.5.12c}$$

两边各除以 c_{TS}，得到 r_i/c_{TS}，则只与流动相中各组分的浓度与覆盖度有关，此反应速率表达式 r_i/c_{TS}与通常的反应速率概念一致。

7.5.4 基元反应中各未知参数的求取

过渡应答实验一般都在无梯度反应器或微分反应器上进行，对反应（7.5.3），可写出各组分的物料平衡方程：

$$\frac{dc_{X_1}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\ (c_{X_1} - c^0_{X_1})\ - a\ (k_1 c_{X_1} \theta - k'_1 \theta_{X_1}) \tag{7.5.13}$$

$$\frac{dc_{X_2}}{dt} = -\frac{1}{\tau}\ (c_{X_2} - c^0_{X_2})\ - a\ (k_2 c_{X_2} \theta_{X_1} - k'_2 \theta_Y) \tag{7.5.14}$$

$$\frac{dc_Y}{dt} = -\frac{1}{\tau}\ (c_Y - c^0_Y)\ - a\ (k'_3 c_Y \theta - k_3 \theta_Y) \tag{7.5.15}$$

$$\frac{d\theta_{X_1}}{dt} = \frac{1}{c_{TS}} \frac{dc_{X_1 S}}{dt} = \frac{1}{c_{TS}}\ [k_1 c_{X_1} \theta - \theta_{X_1}\ (k'_1 + k_2 c_{X_2})\ + k'_2 \theta_Y] \tag{7.5.16}$$

$$\frac{d\theta_Y}{dt} = \frac{1}{c_{TS}} \frac{dc_{YS}}{dt} = \frac{1}{c_{TS}}\ [k_2 c_{X_{21}} \theta_{X_1} - \theta_Y\ (k'_2 + k_3)\ + k'_3 c_Y \theta] \tag{7.5.17}$$

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{c_{TS}}\frac{\mathrm{d}c_S}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{c_{TS}}\left[k'_1\theta_{X_1}-\theta\left(k'_3c_Y+k_1c_{X_2}\right)+k_3\theta_Y\right] \tag{7.5.18}$$

式中，c_{X_1}、c_{X_2}、c_Y 为组分 X_1、X_2、Y 在流动相中的浓度；$c^0_{X_1}$、$c^0_{X_2}$、c^0_Y 为进口处相应的浓度；θ_{X_1}、θ_Y、θ 为吸附的 X_1、Y 和空活性中心的覆盖度；t 为停留时间，对无梯度反应器 $t=V/q$（V 为反应器体积，q 为体积流速），对微分反应器 $t=\Delta Z/u=\varepsilon L/u$（$\varepsilon$ 为床层空隙率，u 为空隙流速，L 为床层表现长度，ΔZ 为床层空隙长度）；a 为常数，$a=\rho_c/\varepsilon$（ρ_c 为催化剂颗粒密度）。

这组方程的初始边界条件随输入讯号的不同而异。例如，处于稳定状态下仅含 X_1、X_2 的气流中，使 X_2 的浓度突然增加到 $c^{n_0}_{X_2}$，其边界条件为

$$t=0,\ Z\text{（或 }V\text{）}=0,\ c_{X_1}=c^0_{X_1},\ c_{X_2}=c^0_{X_2},\ c_Y=c^0_Y \tag{7.5.19}$$

$$t=0,\ Z\text{（或 }V\text{）}>0,\ c_{X_1}=c^{iS}_{X_1},\ c_{X_2}=c^{iS}_{X_2},\ c_Y=c^{iS}_Y \tag{7.5.20}$$

式中，c^{iS}_j 表示催化剂床层内各点的初始稳定态浓度。

令方程（7.5.13~7.5.15）左边等于 0，并假设反应（7.5.4a）和（7.5.4b）不可逆（即 k'_1，$k'_2\to 0$），可得催化剂表面上的初始条件：

$$t=0,\ \theta^{iS}_{X_1}=-\frac{1}{a\tau}\frac{c^0_{X_2}-c^{iS}_{X_2}}{k_2c^{iS}_{X_2}} \tag{7.5.21a}$$

$$\theta^{iS}_Y=-\frac{1}{a\tau}\frac{c^{iS}_Y}{k_3} \tag{7.5.21b}$$

$$\theta^{iS}=1-\theta^{iS}_{X_1}-\theta^{iS}_Y \tag{7.5.21c}$$

要对方程（7.5.13~7.5.21）求解析解几乎不可能，只能用数值界。一般是先假设一组参数，对方程组进行数值积分[56,78]，然后与实验应答曲线相比较，再改变参数值，使之与实验误差为最小。即用最优化方法求定各参数最佳值。Kobayashi 和 Bennett 等采用 Marquardt 法[79]，使目标函数

$$\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\left[\left(c^c_{jk}-c^e_{jk}\right)/c^e_{jk}\right]^2 \tag{7.5.22}$$

最小（c^c_{jk}和c^e_{jk}分别表示计算和实验的应答值）。

为降低计算工作量，必须减少未知参数。幸而，使用稳定态方法或某些特征应答实验，可预先获得某些动力学参数。另外，适当选择实验条件，可使方程式线性化，Dauglas证明[80]，当浓度变化小于总平均浓度的 10% 时，描述阶梯状浓度变化的过渡应答方程可以线性化。利用同位素示踪剂应答[38~39]、电导应答和红外应答，不仅能增大函数（7.5.22）中之 N 值，使计算更准确，且可提供更多的有关表面相的信息，以利对反应机理的了解。

7.5.5 过渡应答方法的应用

今以反应（7.5.3）为例，介绍如何设计和解释过渡应答实验。

7.5.5.1 X－X 应答

这是最简单的应答实验。在稳定的惰性气流中，突然切换成含有 X_1（或 X_2）的气

流（阶梯进样讯号），测定出口处 X_1 浓度随时间的变化情况，即可获得 X－X 应答。这类应答如图 7.39 中曲线Ⅰ所示。在 t_1 时，X_1 在催化剂上积累吸附量是：

$$c_{X_1S} = \int_0^{t_1} (c^0_{X_1} - c_{X_1}) V \mathrm{d}t \tag{7.5.23}$$

如果只有一种活性中心，则可认为达到新稳定态时积累的 X_1 吸附量即为方程（7.5.16）～（7.5.18）中的 c_{TS}：

$$Q_0 + Q = c_{TS} = \int_0^{t_1} (c^0_{X_1} - c_{X_1}) V \mathrm{d}t \tag{7.5.24}$$

如果 X_1 的吸附不可逆，空活性中心数目 Q_0 为

$$Q_0 = c_S = \int_0^{t_1} (c^0_{X_1} - c_{X_1}) V \mathrm{d}t \tag{7.5.25}$$

如果 X_1 的吸附可逆，则 Q_0 仅表示还剩下的能吸附 X_1 的活性中心数目。

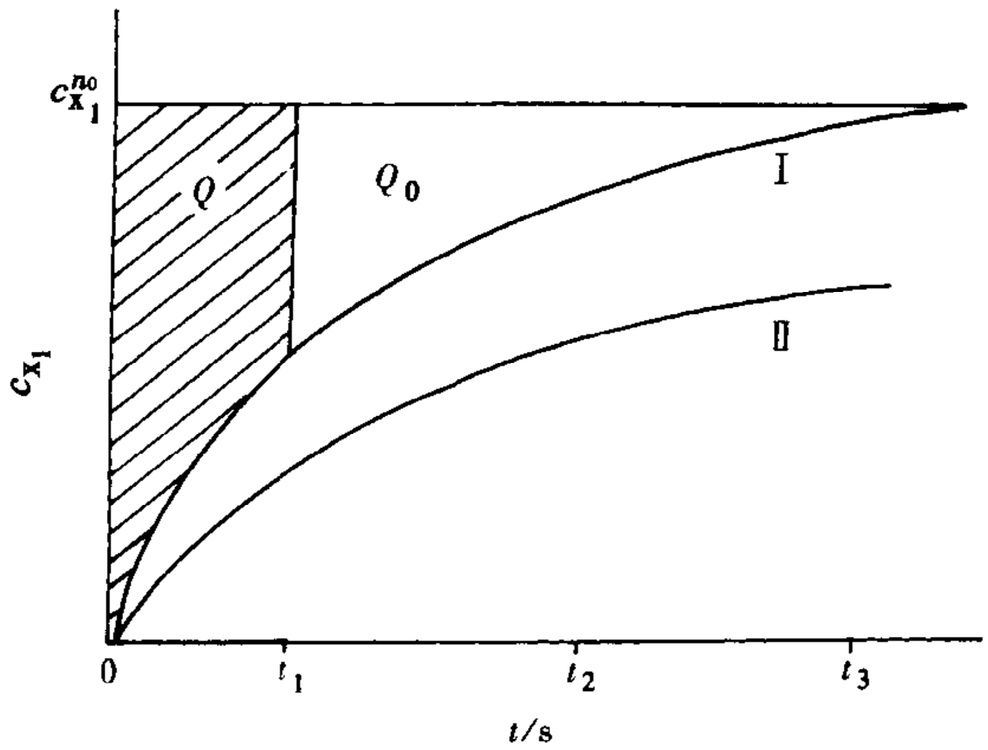


图 7.39　X－X 应答

如切换成含有 X_1 和 X_2 的物流（仍是阶梯讯号），此时 $X_1 - X_1$ 应答如图 7.39 中曲线Ⅱ所示。由于 X_1 和 X_2 间进行了反应，一部分吸附的 X_1 被消耗掉，曲线Ⅱ要比曲线Ⅰ低。

不管哪一种情形，X_1 的吸附速率均可表示为 $(c^0_{X_1} - c_{X_1}|_t)\ V$；当然，情况不同，$c_{X_1}|_t$ 的值也不同。

7.5.5.2　Y－Y 应答

在含有 X_1、X_2 的稳定气流中，叠加一阶梯扰动 c^0_Y，如果反应（7.5.4b）不可逆，则获得的 Y－Y 应答如图 7.40 中曲线Ⅰ所示。图中阴影面积相当于增加的 Y 吸附量，而 Y 值接近于初始稳定态的 Y 值。增加的量为

$$\int_0^{t_1} (c^0_Y - c_Y) V \mathrm{d}t \tag{7.5.26}$$

如果反应（7.5.4b）可逆，则 Y－Y 应答如图 7.40 中曲线Ⅱ所示，比曲线Ⅰ低；此时不能直接计算增加的 Y 吸附量。

7.5.5.3 X－Y 应答

X－Y 应答是最主要也是最复杂的一类应答实验，可获得有关活性中心或反应中间物性质和表面状态的信息。其应答曲线形式很多：有的单纯增加，有的开始急骤增加，达到最大值后逐渐减小，有的有最小值，有的间歇一段时间后才有应答，等等。如 X－Y 应答在瞬时间就达到新的稳定态，则表示任何一个反应中间物的吸附在动力学上都没有意义，反应速率是由表面反应所控制的。

如果 X－Y 应答是用突然切断 X_1、X_2 获得的，如果反应（7.5.4b）不可逆或其逆反应极慢，则吸附的 Y 全被脱附，其 X－Y 应答如图 7.41 中曲线Ⅰ所示。图中阴影部分的面积是残留的 Y 量，其脱附速率为 $(c_Y^0 - c_Y)\ V$。如果反应（7.5.4b）可逆且逆反应相当快，则吸附的 Y 部分分解为 X_1 和 X 并被气流带走，此时有如图 7.41 中曲线Ⅱ那样的应答，显然低于曲线Ⅰ。如果此时能同时测出 X－X 应答，就能提供更多的有用信息。因 X_2 不吸附，放出的 X_2 和 Y 量之和应等于原来 Y 的吸附量；放出的 X_1 和 X_2 之差应等于 X_1 的量。如反应（7.5.4a）不可逆或 X_1 的脱附很慢，吸附的 X_1 量需另做实验来获得。即只切断 X_1，吸附的 X_1 与气流中的 X_2 反应并以 Y 的形式放出，于是 Y 量与前一个实验获得的 Y 量之差，即为吸附的 X_1 量。

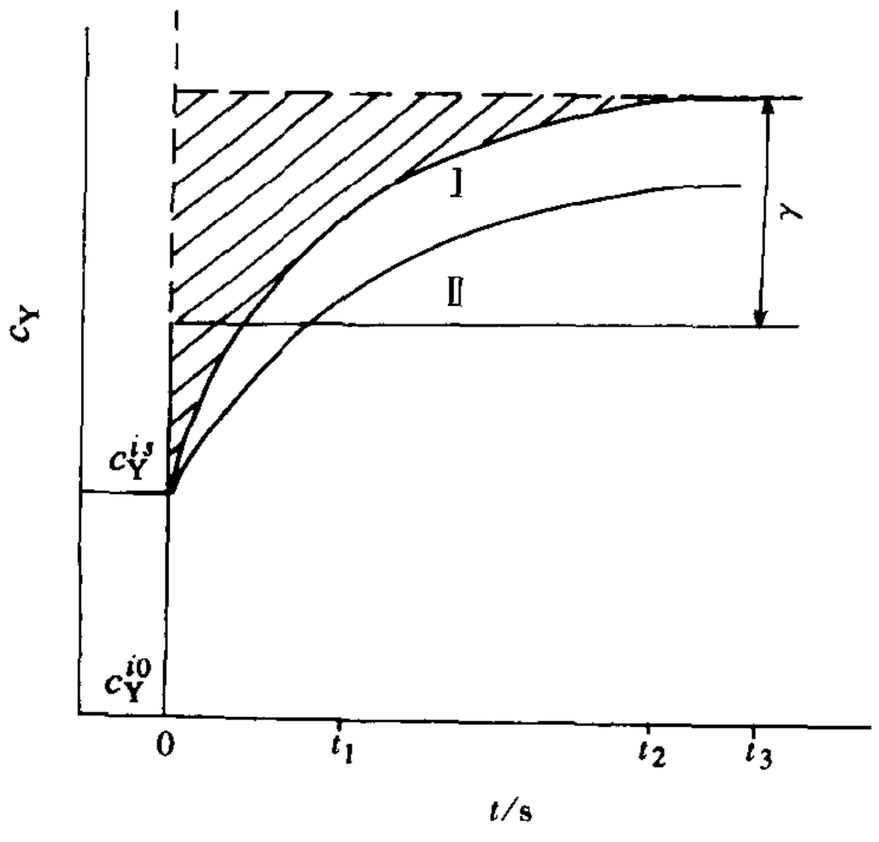


图 7.40　Y－Y 应答

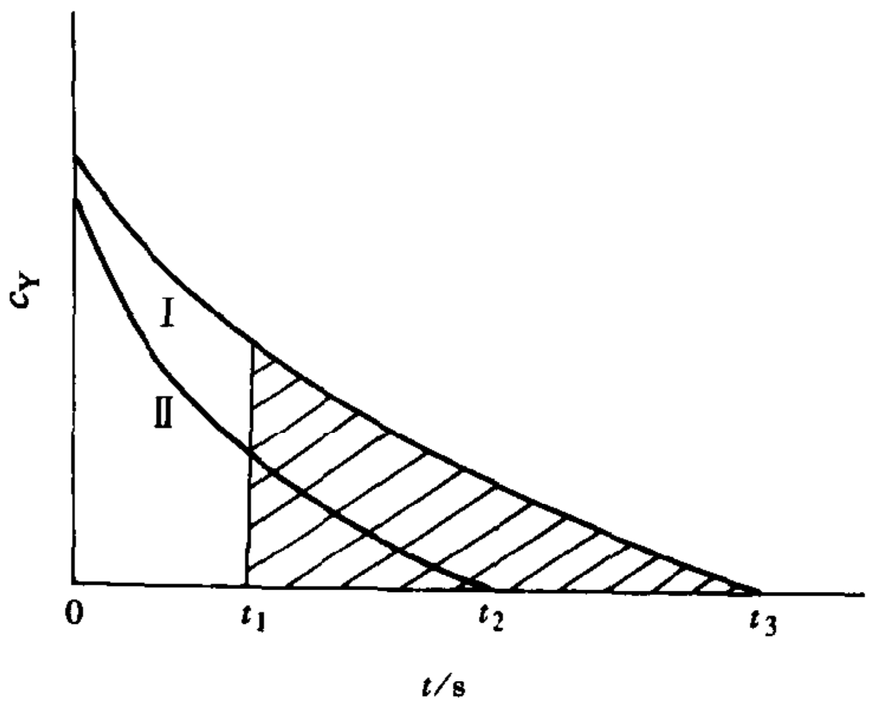


图 7.41　X－Y 应答

文献［56～61，83］中，有利用过渡应答方法研究某些催化反应所得的应答曲线和结果。为使过渡应答容易解释，要排除传递现象的干扰，图 7.42 是不同反应器应答曲线的比较，微分反应器可获得尖锐的应答，混合反应器可在转化率较高条件下作过渡应答实验。过渡应答对动力学机理很敏感。图 7.43 是在相同稳定状态转化率条件下，基元反应动力学参数对应答曲线的影响。过渡应答实验对系统和实验条件的选择是苛刻的，应答时间既不能太短（否则难以测量），也不能太长（否则极为费时）。从广义上讲，脉冲技术、程序升温脱附（TPD）技术[67]、温度组成应答技术[25]和分子束技术等讯号应答技术都是过渡应答技术。

过渡应答实验能提供基元反应动力学信息，对寻求宏观动力学与催化剂性质间的关系，对选择和改进催化剂，以及描述反应器不稳态行为等，都有重要意义。但是，对于

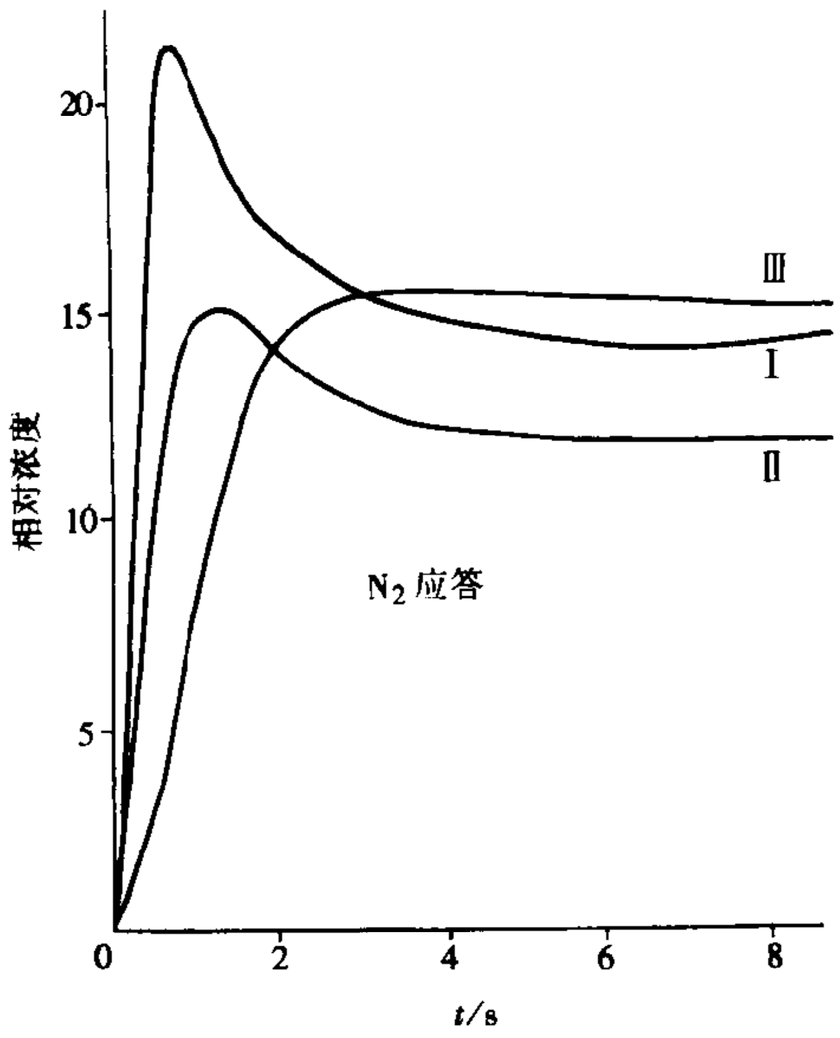


图 7.42　不同反应器对 N_2O 分解的 N_2 应答的影响

Ⅰ. 混合流动反应器　Ⅱ. 过渡型　Ⅲ. 微分反应器

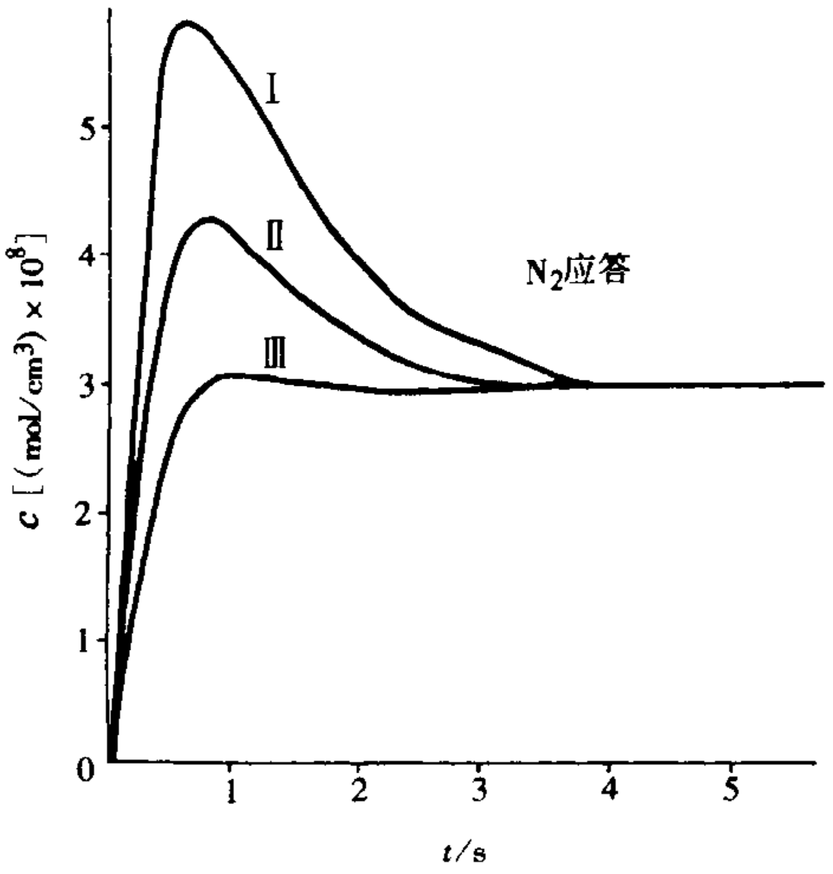


图 7.43　表面覆盖度对应答的影响（N_2O 在微分反应器内分解）

Ⅰ. $\theta=0.58$　Ⅱ. $\theta=0.69$　Ⅲ. $\theta=0.28$

复杂反应系统来说，由于在理论分析和实验安排上存在着很大困难，使其应用也受到限制。在这方面，过渡应答方法正在发展中。TAP 反应器系统的使用使过渡应答技术达到了一个新的高度。

7.5.6　TAP 反应器系统的数学基础

在 TAP 反应器系统中，由于操作压力很低，在 10^{-5}Pa 以下，分子的平均自由程远比要运动的距离长，因此反应物分子和产物分子在反应器系统中运动时不会发生分子间的碰撞，处于稳定的微孔（Knudsen）扩散区。这是 TAP 系统的一大优点，使其数学处理变得容易了。

为简单起见，讨论如下单分子反应：

$$\begin{array}{ccccc} \text{A（反应物，气相）} & & & & \text{B（产物，气相）} \\ & k_2 \downarrow\uparrow k_1 & & & k_4 \downarrow\uparrow k_3 \\ \text{S（吸附的 A）} & & \xrightarrow{(k_r)} & & \text{P（吸附的 B）} \end{array}$$

由此可以写出它们的质量平衡：

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_{ea}\frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} - k_1 c_a + k_2 c_s \tag{7.5.27}$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = D_{eb}\frac{\partial^2 c_b}{\partial x^2} - k_1 c_b + k_4 c_p \tag{7.5.28}$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_1 c_a - k_2 c_s - k_r c_s \tag{7.5.29}$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_3 c_b - k_4 c_p + k_r c_s \tag{7.5.30}$$

式中，c 表示浓度，脚注 a、b、p、s 表示相应的物质。

初始和边界条件是：$t=0$，$x=0$，$c_a=\delta\ (t)$ (7.5.31)

$t>0$，$x=L$，$c_a=c_b=c_p=c_s=0$ (7.5.32)

$\delta\ (t)$ 表示脉冲进样，在反应器出口处所有物质的浓度都等于零是由于反应器处于超高真空区。在四极质谱处检测到的是用下式表示的质量流：

$$\text{物质的质量通量}=-\alpha D_e \partial c/\partial x\,|_{x=L} \tag{7.5.32a}$$

对上述简单反应的方程组获得的解[18]已非常复杂，使用很麻烦，还不如用数值解。第 6 章介绍的矩分析方法也可用于 TAP 实验曲线的分析以获得所需的动力学参数。可使用的矩量值是零级和一级矩，有时还可使用二级矩。对反应物，其零级矩 $m_0\ (A)$ 和一级矩 $m_1\ (A)$ 为

$$m_0\ (A)\ =\frac{N_t\pi}{L^2}D_{ea}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\ (2n+1)\ (k_2+k_r)}{k_{\lambda a}\ (k_2+k_r)\ +k_1k_r} \tag{7.5.33}$$

$$m_0\ (A)\ =\frac{N_t\pi}{L}D_{ea}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\ (2n+1)}{(2n+1)^2+k^*} \tag{7.5.33a}$$

$$m_0\ (A)\ =\frac{N_t\pi}{L^2}D_{ea}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\ (2n+1)\ [\ (k_2+k_r)^2+k_1k_2]}{[k_{\lambda a}\ (k_2+k_r)\ +k_1k_r]} \tag{7.5.34}$$

$$k^*=\ (\frac{2L}{\pi})^2\frac{k_1k_r}{D_{ea}\ (k_2+k_r)} \tag{7.5.35}$$

$$k_{\lambda a}=\frac{[\pi\ (2n+1)]^2}{4L^2}D_{eb} \tag{7.5.36}$$

式中，N_t 是进样脉冲中包含的总的分子数目。

如果没有反应 k^* 为零，零级矩等于 N_t。从零级矩可以计算反应的转化率，因此 k^* 是与转化率相联系的，它们间的关系如图 7.44 所示。

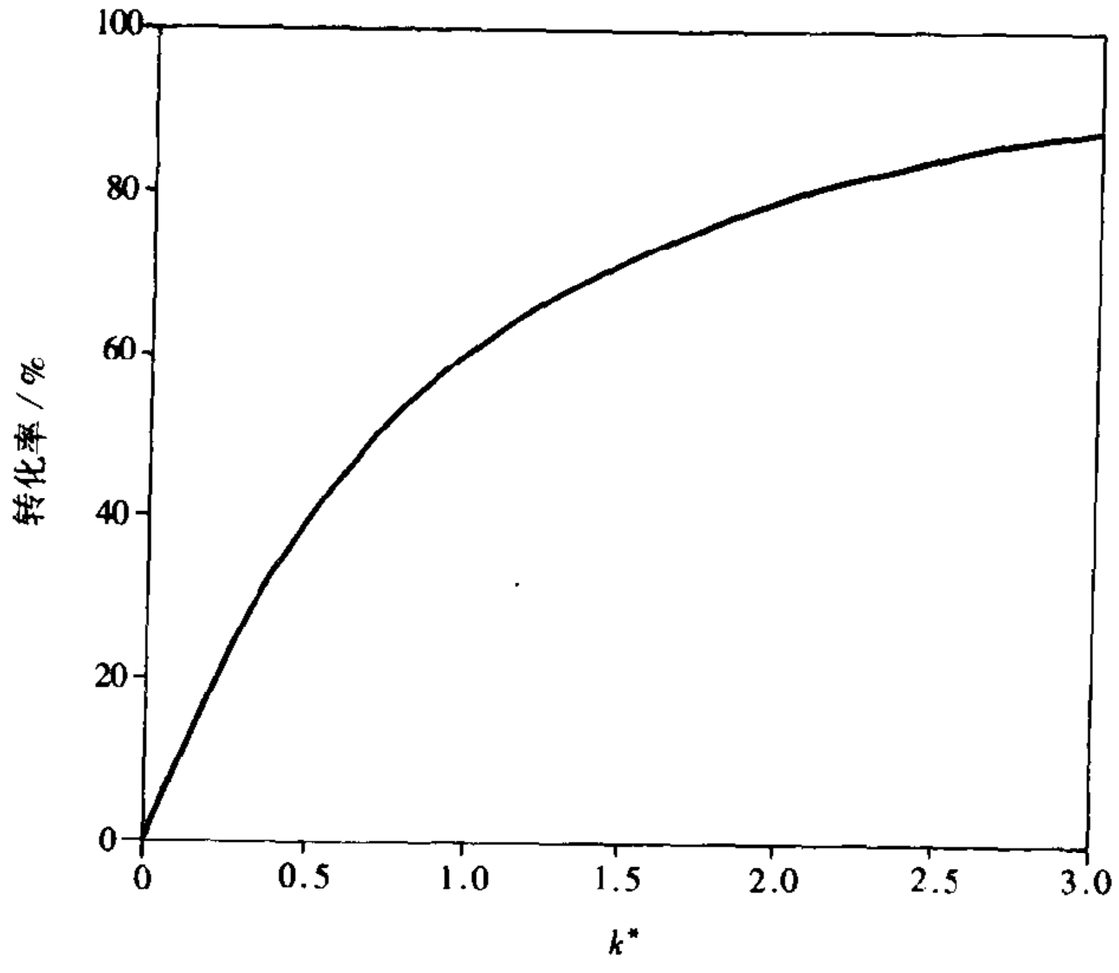


图 7.44　在 TAP 反应器中转化率（%）与 k^* 间的关系

对产物，其零级矩为

$$m_0\ (B)\ =\frac{4N_p}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)\ +\ (2n+1)^3/k^*} \tag{7.5.37}$$

一级矩与平均停留时间 t_a 相关：

$$t_a = m_1/m_0 \tag{7.5.38}$$

式中，m_1 和 m_0 由方程（7.5.34）和（7.5.33）给出。

当不发生反应时，有

$$t_a=\frac{L^2}{2D_e}\ (1+\frac{k_1}{k_2}) \tag{7.5.39}$$

它指出平均停留时间 t_a 只与吸脱附速率常数 k_1 和 k_2 之比有关，而与其绝对值无关。但对高级矩，是与其绝对值有关的，例如无反应发生时，其二级矩为

$$\frac{m_2}{m_0}=\frac{2^7L^4}{\pi^4D_{ea}^4}\ (1+\frac{k_1}{k_2})^2+\frac{L^2k_1}{D_{ae}k_2^2} \tag{7.5.40}$$

它指出 TAP 曲线对 k_1 和 k_2 是敏感的。由于在 TAP 实验中达不到吸附平衡，因而能被用于研究吸脱附过程。平均停留时间与所进样气体的量无关，但可以通过改变反应器床层长度、催化剂粒子大小或反应温度等加以调节。

最近，Shekhtman 等[63]发展了所谓“薄层”（Thin－zone）TAP 反应器的矩理论。“薄层”TAP 反应器是三区 TAP 反应器的简化情形，也即是第二区变得很薄，可用 δ 函数来作数学处理。当把“薄层”TAP 反应器应用于研究可逆吸附和不可逆吸附时，在催化剂床层中的浓度梯度可以略去，使扩散和化学反应得以分离；而且动力学参数可以用更为简单的矩方程计算；“薄层”TAP 反应器特别适用于研究快速反应，因为其反应程度可用改变催化剂薄层的厚度和它的位置来控制。作者还指出，“薄层”TAP 反应器中的转化率表达式与 CSTR 反应器中的一级反应转化率表达式类似，但它们的停留时间表达式的物理意义各不相同。TAP 反应系统已被应用丙烯氧化[63]、甲醇制烯烃[87]、丙烷氧化[88]、丙烷氨氧化[89]、二氧化氮用丙烷还原成氮[90]、碳四氧化[91]和甲烷氧化偶联[92]等。

参 考 文 献

1 Chen S Y, Sun Y H, Lu G M, et al. 5th China－Japan－USA Tri lateral Syposium on Catalysis. Evanston: Norchwestern University Press, 1991, GL4

2 Chen S Y, Sun Y H, Peng S Y. Stud Surf Sci Catal, 1993, 77: 131～137

3 卢根民，陈诵英，彭少逸．催化学报，1991，12（4）：301～314

4 陈诵英，卢根民，彭少逸．色谱，1991，9（5）：288～195

5 Lu F, Chen S Y, Peng S Y. Sen Acyuators B, 1998, 50（3）: 200～205

6 周革，陈诵英，彭少逸．分析测试技术与仪器，1993，No 2：132～137

7 周革．一氧化碳加氢反应中不同吸附物种的作用及压力对它们的影响：[学位论文]. 太原：中国科学院山西煤炭化学研究所，1993

8 卢根民．可逆及不可逆吸附烃和氢在选择加氢反应中的作用的研究：[学位论文]．太原：中国科学院山西煤炭化学研究所，1990
9 王强．动态法研究制备参数对烃类吸附和动力学参数的影响：[学位论文]．太原：中国科学院山西煤炭化学研究所，1991
10 孙予罕．制备参数对铂催化剂氢吸附和反应性质的影响的研究：[学位论文]．太原：中国科学院山西煤炭化学研究所，1989
11 Hegedus L L, ed. Catalyst Design - Progress and Perspectives. New York: Wiley - Interscience Publication, 1987
12 Kiperman S L, Gaidai N A, Nekrosov N V, et al. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 305 ~4 318
13 Tamaru K. Preceedings of China - Japan Symposium on the Metals in Catalysis. Dalian: China, 1987, 1~5
14 Thomson S J, Webb G. J Chem Soc Chem Commun, 1976, 526~531
15 Banford C H, ed. Comprehensive Chemical Kinetics Vol 20. London: Wiley - Interscience Publication, 1978, Chapter 1
16 Bond G C. Stud Surf Sci Catal, 1983, 17: 1~23
17 Chen S Y, Zhou G, Lu G M, et al. The New Dynamic Technique to Study the Role of Reversible and Irreversible Adsorption Species in Hetrogeneuos Catalytic Reactions. unpublished, 1995
18 Gleaves J T, Ebner J R, Kuechler T C. Catal Rev Sci Eng, 1988, 30: 49~82
19 周革，陈诵英，彭少逸．燃料化学学报，1995，23：113~120
20 周革，陈诵英，彭少逸．石油化工，1994，23：216~221
21 周革，陈诵英，彭少逸．燃料化学学报，1993，21：307~312
22 周革，陈诵英，彭少逸．天然气化工，1993，18：23~29
23 周革，陈诵英，彭少逸．合成化学，1993，1：39~45
24 周革，陈诵英，彭少逸．催化学报，1994，15：18~24
25 周革，陈诵英，彭少逸．燃料化学学报，1992，20：337~343
26 周革，陈诵英，彭少逸．物理化学学报，1995，23：113~119
27 孙予罕，陈诵英，彭少逸．石油学报（石油加工），1990，6：125~132
28 孙予罕，陈诵英，彭少逸．石油学报（石油加工），1991，7：22~28
29 孙予罕，陈诵英，彭少逸．石油学报（石油加工），1991，7：47~54
30 孙予罕，陈诵英，彭少逸．石油学报（石油加工），1992，8：69~75
31 孙予罕，陈诵英，彭少逸．石油学报（石油加工），1994，10：22~29
32 王强，高荫本，关春梅等．石油学报（石油加工），1995，11：31~39
33 高荫本，关春梅，陈诵英．石油学报（石油加工），1995，11：96~103
34 谭蔚泓，彭少逸，谭长瑜．催化学报，1987，8 (3)：80~86
35 谭蔚泓，彭少逸．燃料化学学报，1988，16 (3)：193~199
36 Delanney F, ed. Characterizaion of Heterogeneuos Catalysts. New York: Marcel

Dekker Inc, 1983
37 Webb P A, Orr C. Analytical Methods in Fine Particles Technology. Norcross: Micromeritics Corporation, 1997
38 Kiperman S L. Kinetics Catalysis, 1995, 36: 7～14
39 Kiperman S L, Kumblieva K E. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 3 211～3 223
40 Matros Yu Sh, ed. Unsteady State Processes in Catalysis, USPC, Tokyo: Norosibirsk Utrecht, 1990, 337～342
41 Matros Yu Sh, ed. Unsteady State Processes in Catalysis, USPC, Tokyo: Norosibirsk Utrecht, 1990, 385～388
42 Conder J R, Young L L. Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. New York: John Wiley & Sons, 1979
43 Laub R J, Pecsok R L. Physicochemical Application of Gas Chromatography. New York: John Wiley & Sons, 1979
44 陈诵英，彭少逸．化学反应工程与工艺，1988，4 (3)：89～99
45 Kobayashi H, Kobayashi M. Catal Rev, 1974, 10: 139～175
46 Bennett C O. Catal Rev, 1976, 13: 121～159
47 Whyte Jr T E. Catal Rev, 1973, 8: 117～152
48 Wagner C. Adv Catal, 1970, 21: 323～360
49 Rosnet D E, Chang H M, Feng H H. J Chem Soc Faraday Trans Ⅱ, 1976, 72: 842～873
50 Kokes R J, Tobin H, Emmett P H. J Am Chem Soc, 1955, 77: 5 860～5 869
51 Meraki R, Heppel J. Catal Rev, 1970, 3: 241～274
52 Tamaru K. Adv Catal, 1964, 15: 65～87
53 Huang S T, Perravano G. J Electrochem Soc, 1967, 114: 478～487
54 Polinski L, Naphtali L. Adv Catal, 1969, 20: 342～379
55 Bennett C O.AIChE J, 1967, 13: 890～902
56 Kobayashi M, Kobayashi H.J Catal, 1972, 27: 100～122
57 Kobayashi M, Kobayashi H.J Chem Eng Japan, 1973, 6: 438～449
58 Kobayashi M, Kobayashi H.Chem Soc Japan Annual Meeting. Osaka: 1974
59 Kobayashi M, Kobayashi H.J Catal, 1975, 36: 74～85
60 Cutlip M B, Yang C C, Bennett C O.AIChE J, 1973, 18: 1 073～1 085
61 Cutlip M B, Yang C C, Bennett C O.Catalysis 1. New York: American Elserier, 1973
62 Gleaves J T, Yablonsky G S, Phanawadee P.Appl Catal A, 1997, 160: 55～69
63 Shekhtman S O, Yablonsky G S, Chen S, et al. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 371～4 387
64 Hanssen K F, Blekkan E A, Schanke D, et al. Stud Surf Sci Catal, 1997, 109: 112
65 Efstathiou A M, Verykios X E. Appl Catal A, 1997, 151: 109～113

66 Burch R, Shestov A A, Sullivan J A. J Catal, 1999, 182: 497~511
67 Burch R, Sullivan J A.J Catal, 1999, 182: 489~503
68 Kunthekar M W, Ozkan V S. J Catal, 1997, 171: 54~67
69 Janssen F J J G, van Den Kerhhof F M G, Bosch H, et al. J Phys Chem, 1987, 91: 6 633~6 638
70 Efstathiou A M, Fliatoura K.Appl Catal B, 1995, 6: 35~43
71 Yablonsky G S, Shekhtman S O, Chen S. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 2 193~2 201
72 Burch R, Shestov A A, Sullivan J A.J Catal, 1999, 186: 353~361
73 Burch R, Shestov A A, Sullivan J A.J Catal, 1999, 186: 362~370
74 Ali S H, Goodwin J G. J Catal, 1997, 170: 265~274
75 Rahkamaa K, Salmi T.Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 343~4 352
76 Genser F, Pietrzyk S.Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 315~4 323
77 Bajusz Z G, Kwik D J, Goodwin J G.Catal Lett, 1997, 48: 151~159
78 Bennett C O, Cutlip M B, Yang C C.Chem Eng Sci, 1972, 27: 2 255~2 264
79 Marquardt R W, Soctl J. App Math, 1963, 11: 431~438
80 Dauglas J D. Process Dynamics and Control.New Jersey: Prentice-Hall, Engleward Cliff, 1972
81 Conner W C, Bennett C O. J Catal, 1976, 41: 30~40
82 Heppel J.AIChE J, 1975, 21: 602~612
83 Kobayashi H, Kobayashi M, Ohta Y. AIChE Meeting, Los Angeles, 1975
84 Cvetanavic R J, Amenoniya A.Adv Catal, 1967, 17: 103~143
85 Hori G K, Schmidt L D.J Catal, 1975, 38: 335~344
86 Schwarz J A, Madix R J.Surf Sci, 1974, 46: 317~325
87 Dewaele O, Geers V L, Froment G F, et al. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 385~4 496
88 Zanthoff H W, Buchholz S A, Pantazidis A, et al. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 397~4 406
89 Hinz A, Anderson A. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 407~4 415
90 Gerlach T, Bears M. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4 379~4 384
91 Centi G, Trifiro F, Ebner J R, et al. Chem Rew, 1988, 88: 55~93
92 Lacombo S, Zanhoff H, Mirodatos C A.J Catal, 1995, 155: 106~114
93 Paal Z, et al.Catal Rev Sci Eng, 1983, 25: 229~264
94 Paal Z, Zimmer H, Tetenyi P.J Mol Catal, 1985, 15: 69~80
95 Mergitfal J, et al.Appl Catal, 1985, 15: 69~82
96 Lacroix M, et al.J Catal, 1986, 101: 314~323

第8章

吸附和催化反应过程中的溢流现象

8.1 溢流现象的发现及研究回顾

30多年来，大量的实验事实表明，溢流现象（spillover phenomena）在许多催化反应过程中起着十分重要的作用[1]。溢流现象首先是在固态反应中发现的，其表面移动的氢物种具有非常高的反应性能。1964年，Khoobiar[2]发现了在 Pt/Al_2O_3 催化剂与 WO_3 机械混合后，即使在室温下，可将其还原成 H_xWO_3。1966年，Delmon等[3]注意到，当与Pt、Pd机械混合后NiO等金属氧化物的还原速率被大大加快。1967年Kuriacose[4]观察到Pt电极的存在能促进 GeH_4 分解。在所有上述实验事实中，其活性物种都是在Pt或Pd金属上产生的。溢流（spillover）这个词是专门用来描述上述现象的。1983年，第一届溢流国际学术研讨会（ICSPI）对溢流作了明确的定义，即溢流涉及在第一相上吸附或产生的活性物种迁移到在相同条件下不可能吸附或产生该活性物种的另一相表面上的过程。例如，最常见及最重要的氢物种，首先在金属表面解离成原子态的氢，然后迁移到金属氧化物、活性炭和其他固体表面上并与氢的接受体（acceptor）形成新的键。

早期有关溢流的研究还包括：1965年Carter等[5]发现，在金属表面上产生的溢流氢物种能加速载体（如 Al_2O_3）表面上羟基（—OH）的同位素交换。后来，在Conner等[6]精心设计的实验中，他们以红外光谱作为检测手段，观察到处于锭片中心的Pt金属颗粒产生的氘（以—OD基团的形式）向四周迁移的现象。1970年Boudart等[7]发现，在催化剂上（如Pt）解离的活性物种溢流到载体上（如 Al_2O_3，活性炭，SiO_2），而导致的吸附量大大增加的现象。在重整和催化裂解反应中，溢流的氢物种可以连续不断地清除催化剂表面结炭物种的前驱物[8]，从而抑制结炭，延长催化剂的寿命。

1973年和1977年，Sermon及Bond[9]和Dowden[10]分别对此以前有关溢流研究的工作作了综述，主要集中在溢流氢对氧化物的还原、表面羟基的同位素交换和吸附量的提高等方面的作用。1986年以后，也有几篇类似的综述文章。1995年，Conner和Falconer[11]对多相催化过程中的有关溢流的研究作了较全面的综述。1996年，Delmon[1]采用所谓的溢流物种对催化活性位的遥控（remote control）概念来指导催化剂的设计，并对该研究作了较全面的总结。

第一届溢流国际学术研讨会是在 1983 年举行的[12]，主要讨论了有关溢流的定义。会议指出，溢流涉及许多表面反应和传递现象，溢流物种除了氢物种以外还包括其他原子（如 O）及分子或分子碎片（如 CO 和 NCO），溢流不仅能提高吸附量而且参与固体气化反应，产生具有催化活性的活性位并与吸附物种反应等。1989 年，举行了第二届溢流国际学术研讨会[13]。会上交流了有关大量的非氢物种溢流，溢流及表面扩散的机理和速率，以及溢流在催化反应过程中的潜在应用的大量信息，并首次讨论了催化活性遥控的概念。第三届溢流国际学术研讨会[14]于 1993 年举行，会上集中讨论了溢流在催化领域中更广泛的应用以及基于溢流现象而提出的催化剂设计问题，发现大量的物种参与溢流，甚至包括简单的分子，带电荷或不带电荷或自由基的分子散片。1997 年，第四届溢流国际学术研讨会[15]在中国大连举行。会议主要讨论了溢流在催化剂活性相动态控制中的重要作用，采用同位素交换的方法研究表面氧和氢物种的流动性，溢流氢在许多酸催化反应中的酸性作用，化合物在载体表面上的自动分散以及在催化过程中的重要性。研究表明，表面迁移是较普遍的现象。

8.2 溢流及其相关过程

溢流仅仅是连续发生的吸附过程许多步骤中一个基元步骤。对于溢流，人们一直在争论不休，即溢流是否存在，是否重要？哪些物种参与溢流，何为溢流的决速步？由于迄今还不能将溢流独立开来进行研究，所有的研究都是企图解释实验数据。存在这些争论在所难免，因此，有必要对溢流及其相关过程作一详细的阐述。

8.2.1 溢流

图 8.1 描述了双原子分子在第一相中吸附并活化，然后溢流到在相同条件下不可能吸附和活化该物种的第二相及其相应的能量变化。整个过程可简述如下：双原子分子在第一相上发生化学吸附并活化，吸附的物种在表面上迁移到与第二相的接触界面，而原先的双原子分子不可能在第二相上吸附；溢流的物种在第二相的表面上扩散。例如 H 从金属到氧化物的溢流，H_2 通常在金属上解离吸附成原子态的 H，原子态的 H 溢流到氧化物的表面上。当然，溢流物种并非都要发生解离，部分解离或不解离的物种也可以发生溢流。表面移动是因为与类似的邻近原子形成了共价键。这种吸附物种与表面间的价键交换，使得吸附物种能够抵达活化表面与接受体表面的界面。溢流不仅可以在金属与氧化物之间，也可以在金属与金属之间[16]，

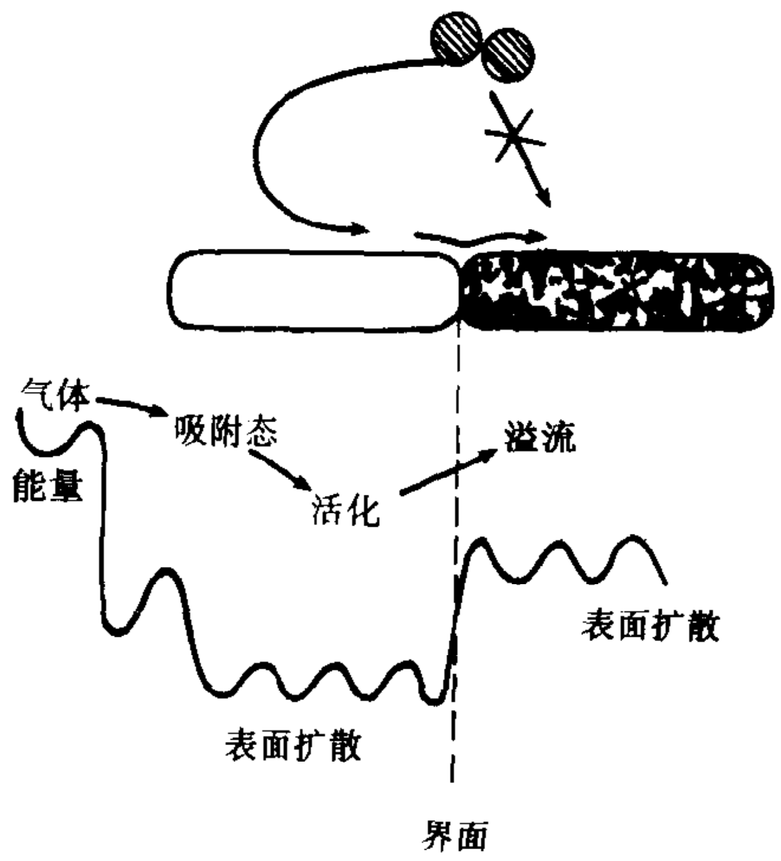


图 8.1 气态双原子从吸附相表面到非吸附相表面的溢流现象及其各步的能量变化

或氧化物与氧化物之间[17]，氧化物与金属之间[8~20]发生。

图 8.1 也描述了在溢流过程中的能量变化。在第一相表面上的化学吸附是一个放热过程，接下来的表面迁移只需较小的活化能，在两个表面间的界面溢流需要发生与原先吸附表面化学键的断裂和与接受体表面新的化学键形成这样一个过程。一般来说，这是一个吸热过程，因此，这一过程必须为吸附物种熵值的增加所驱动。当然溢流物种也可以与接受体形成强的化学键而使这一过程成为一个放热过程。在接受体表面上的扩散只需较低的活化能[21]。溢流并非只局限于发生在与活化表面最邻近的另一表面上，也可扩展到与接受体相接触的其他表面。

如图 8.2 所示，一个双原子分子首先吸附在一个金属表面（黑色区域），该活化的物种溢流到载体表面上（白球），然后扩散到与其他表面的接触界面（黑球），在其他表面上的二次溢流也是可以发生的。若第二接受体的化学组成不同于第一接受体，二次溢流是能够发生的。因为，溢流大多涉及从金属到氧化物的迁移，所以对于迁移到其他非连续表面的溢流是难以接受的。但是，大量的实验事实表明，溢流可以扩展至从第一接受体到直接或间接与溢流源或第一接受体相接触的邻近的表面上。在物理接触的表面之间迁移的机理迄今还没有进行广泛的研究。有研究者声称，在金属与氧化物之间插入另一相（如活性炭）可促进溢流[22~23]。溢流物种可以长距离迁移的事实还没有被广泛地接受，已有报道称，在毫米级和厘米级长距离的溢流现象被观察到[24~26]。

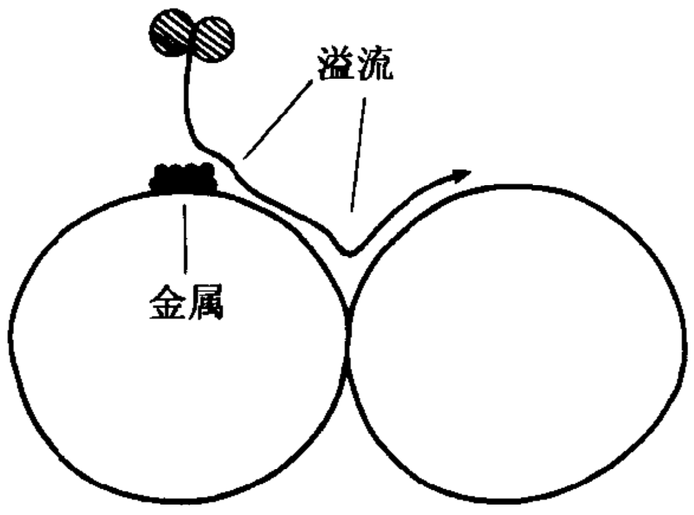


图 8.2　从金属表面到载体表面及载体表面到与其接触的另一表面的溢流过程

8.2.2　表面扩散

吸附物种可以在活化相和接受体表面上迁移。吸附物种在表面化学组成一致的表面上迁移通常称为表面扩散，表面扩散不像流体扩散那么简单，因为，流体扩散物种与周边环境的作用是不变的。而表面扩散取决于吸附（或溢流）物种与表面的相互作用的强度，它们可以是范德华力的相互作用，也可以是更区域化的表面原子与这些物种的化学键作用。强的相互作用以邻近吸附位间的活化交换来代表，所以，表面迁移描述了从二维扩散到活化交换的很多过程。溢流发生在吸附活化相与接受体的界面上，从吸附活化相扩散到这些表面间的接触界面，或从这些表面间的接触界面上扩散出去的表面扩散都可以发生，溢流能够导致长距离的作用，也可能局限于界面邻近的表面上，这取决于各个表面的相对能量大小。表面吸附物种的活化表面迁移不同于非活化的表面扩

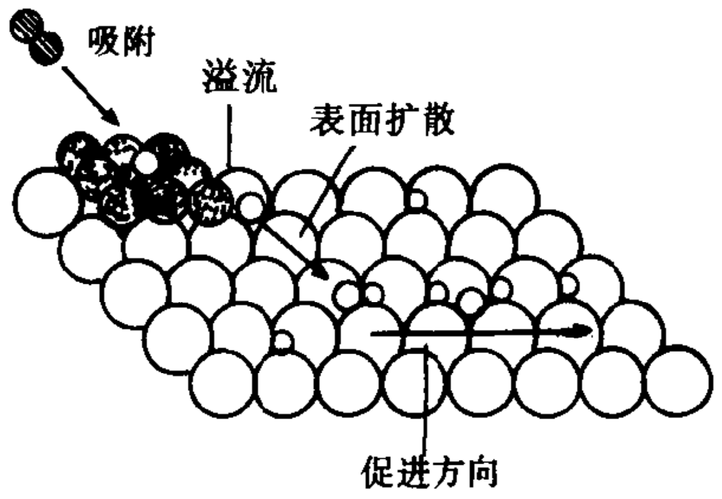


图 8.3　来自吸附活化相金属（上部的黑圈）的氢溢流及随后的原子氢横跨氧化物表面的表面扩散

散，非活化的表面扩散也可能存在吸附物种与组成表面的原子之间的化学键合。相互作用的能量大小随着表面组成而变化，因此传递速率也相应变化。一个最著名的例子是 H_2 的表面扩散，由于氧化物上的表面羟基起着“突击队（Bucket brigade）[21,27~28]”的作用而大大加快。图 8.3 描述了上述表面扩散过程。

8.2.3 溢流物种的反应

溢流物种的反应包括表面同位素交换、在不同物相上吸附物种的反应、固相反应以及分子物种的溢流等。溢流物种与固体表面的反应在维持催化剂活性方面起着重要作用。例如，从金属上溢流过来的 H 物种或 O 物种与表面的碳物种反应，分别以 CH_4 或 CO_2 方式清除表面沉积的碳物种[29]。这可能就是清除和控制表面副产物炭而维持催化剂表面清洁的机理。而且，溢流物种可以与载体本身或接受体接触的第二表面发生反应（如图 8.4 所示）。在这个例子中，H 是从金属表面溢流到载体上的，在图 8.4 的右下角，溢流 H 溢流到第二相表面（为一种可还原的氧化物），并与表面羟基反应生成水：$OH^- + H^+ = H_2O$，从而使金属氧化物中的金属暴露出来，产生吸附和催化活性中心。图 8.4 左下角表示，溢流 H 与结焦反应将结焦以甲烷形式清除。

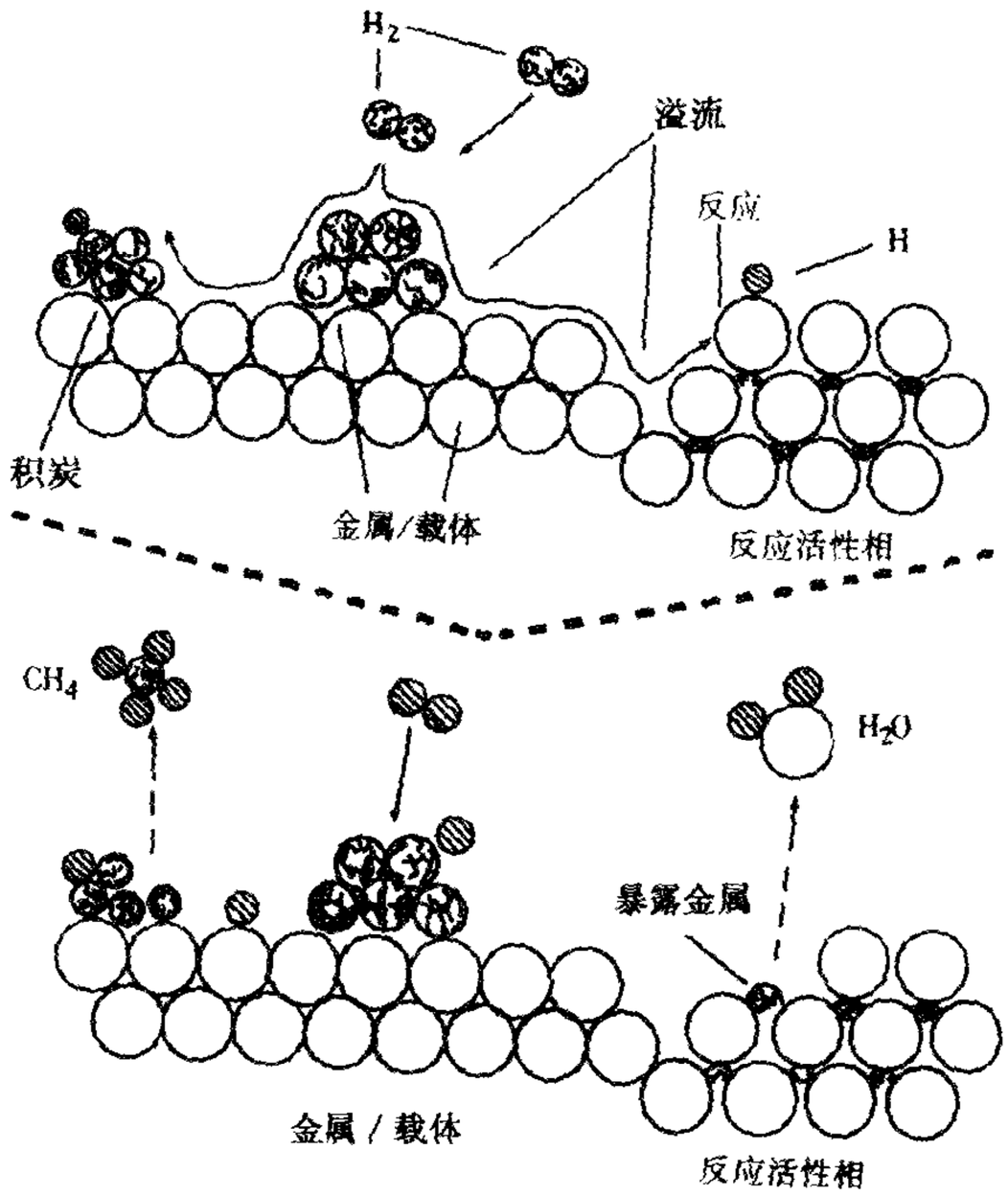


图 8.4 从金属到表面的溢流及其继续溢流到第二表面并发生反应

下图右边表示羟基从可还原金属氧化物上除去而成为裸露金属

下图左边表示载体表面上表面积炭的消除

8.3 吸附过程中的溢流现象

负载的金属催化剂广泛应用于化学工业和石油化工中，金属较容易高分散于载体表面是此类催化剂的最主要的特征。金属分散度的测定是表征此类催化剂的一个重要方面。氢的化学吸附、脱附及滴定广泛应用于负载金属催化剂的比表面积的测定[30]，从而计算出金属晶粒大小。但是在氢吸附过程中发生的氢溢流，往往干扰负载金属催化剂的活性比表面积的测定，从而造成化学计量上的困难。若催化反应中存在溢流现象，则催化剂表面的活性中心的数目难以获知，因此，转化频率因子的计算无从谈起。

8.3.1 氢的化学吸附

当氢化学吸附发生在负载金属催化剂表面上时，若假定 n_M 为总的金属原子数，$n_{M(S)}$为表面金属原子数，n_H 为化学吸附的氢原子数，n_H/n_M 则代表单层分布。

$$n_H/n_M = (n_H/n_{M(S)}) \times (n_{M(S)}/n_M) \tag{8.3.1}$$

只要测得 $n_H/n_{M(S)}$值就可获得 $n_{M(S)}/n_M$ 值，从而可以计算出金属的比表面积或金属颗粒大小。氢的吸附等温线，通常是由体积和色谱方法来测定。

当测得的负载金属催化剂的 n_H/n_M 值大于其相同粒径的非负载金属催化剂的 n_H/n_M 值时，我们认为在吸附过程中发生了氢溢流现象。但在实际工作中，这种比较是不可能的。更现实的评判标准是负载金属催化剂的 n_H/n_M 值大于非负载金属催化剂的 $n_H/n_{M(S)}$值，但其缺点是 $n_H/n_{M(S)}$值将随金属粒径的减少而增大。

表 8.1 显示了非负载金属催化剂测得的 $n_H/n_{M(S)}$值。一般来说，负载金属催化剂的 n_H/n_M 值小于或等于非负载的金属催化剂的 $n_{II}/n_{M(S)}$值。表 8.1 的数据中有两个值等于 1，这表明非负载金属是以原子态的金属二维地分散的。

表 8.2 中的数据为在各种负载金属催化剂上测得的 n_H/n_M 值。很显然，负载金属催化剂的 n_H/n_M 值大于相应的非负载金属催化剂的 $n_H/n_{M(S)}$值。已有不少文献报道[45~46]，科学家已讨论过在 −196℃ 下的负载金属催化剂氢吸附的有效性问题。故凡在该温度下测得的数据均放在括弧中。不难发现，表中大多数数据均介于 1 与 2 之间。其原因有二：在吸附过程中发生了氢溢流或其 $n_H/n_{M(S)}$值随着负载金属催化剂的分散度而变化。已有不少研究者发现，n_H/n_M 值可随着金属负载量的降低而增加[41,43~44,47~48,55]。在几种情形下，负载金属催化剂的 n_H/n_M 值实际上大于其非负载金属催化剂的 $n_H/n_{M(S)}$值，这样的催化剂有 Pd/Al_2O_3[42~43]、Pt/Al_2O_3[42,47~48]和 Pt/C[51]。假定这种氢吸附量的反常现象不是由于痕量氧的存在所致，同时对于钯催化剂的这种氢吸附实验是允许的，那么上述结果无法仅用 $n_H/n_{M(S)}$值随着负载金属催化剂的分散度的变化来解释，说明在这类催化剂的氢吸附实验中确实存在氢溢流现象。

氢的超量吸附表明氢溢流的存在[31,34,56]，因此，若由氢吸附测得的平均粒子大小大于由一氧化碳吸附、衍射线宽化或透射电镜等测得的相应值，则可判断在氢吸附过程中发生了氢溢流。一般来说，由这些不同的方法测得的粒子大小基本上是一致的[31,33,39,41,47,57~69]，因此，氢溢流是可以忽视的，或认为在此测定温度下氢溢流速度太低而没有明显的作用。

图 8.5 显示了由氢吸附测得的金属粒子大小与用其他方法测得的相应值的关系。实线代表由各种不同技术测得一致的结果，而虚线则代表实验误差为 ±20% 的边界线。因此，若在氢吸附技术中，$n_H/n_{M(S)}$值被高估，则这些点落在实线的上部；若发生氢溢流且 $n_H/n_{M(S)}$值被正确估算，这些点应落在实线的下部。我们知道，X 衍射线宽化或透射电镜等技术分别对小于 5 nm 和 2nm 以下粒子的测定产生较大的误差，因此采用这些技术来测定较小粒子所得的结果是不可信的。

表 8.1　各种非负载金属的 $n_H/n_{M(S)}$ 值

金属	$n_H/n_{M(S)}$ 值	温度/℃	氢分压/kPa	参考文献
Pt	0.9[a]	250	13.33	[31]
Pt	0.8	20	13.33	[32]
Pt	0.7_a	0	<0.27	[33]
Pt	0.9_a	250	31.92	[34]
Pt	0.6_a	250	1.20	[35]
Pt	0.9	室温	6.65	[36]
Pt	1.0	−77		[37]
Pd	1.0	70	0.13	[38]
Pd	1.0	室温	0[b]	[39]
Ru	0.5	20	13.33	[32]
Ni	0.9~1.2	−78	1.33×10^{-5}	[40]
Re	0.5	20	13.33	[32]
Rh	1.1	25	0[b]	[41]

a. Vannice 等[36]计算值；b. 外推零分压时的值。

表 8.2　氢吸附测得的一些负载金属催化剂的最大的 n_H/n_M 值

金属	载体	最大 n_H/n_M 值	吸附温度/℃	氢分压/kPa	参考文献
Pd	SiO_2	(4.0)	−196	53.2	[38]
Pd	Al_2O_3	5.0			[42][a]
Pd	Al_2O_3	3.2	25		[43]
	SiO_2				
Pt	SiO_2	1.35	20	0.13	[44]
Pt	SiO_2	(1.5)	−196		[45]
Pt	Al_2O_3	(1.6)	−196	1.33×10^{-3}~1.33×10^{-6}	[46]
Pt	Al_2O_3	2.44	250	15.96	[47]
Pt	Al_2O_3	2.19	250	15.96	[48]
Pt	Al_2O_3	2	300		[49]
Pt	Al_2O_3	1.5	200	1.20	[50]
Pt	Al_2O_3	>1	200	1.20	[35]
Pt	Al_2O_3	10.0			[42][a]
Pt	Al_2O_3	75	350	79.8	[51]
Pt	C	1.4	21		[52]
Pt	Zeolite	2	100		[53]
Pt	Zeolite	2	200	6.65~26.6	[54]
Pt	Zeolite	1.92	250	<33.25	[55]
Rh	Al_2O_3	1.39	25	0[b]	[41]

a. 由 D.V.Sokolskii[42]获得的值；b. 外推到零分压时的值。

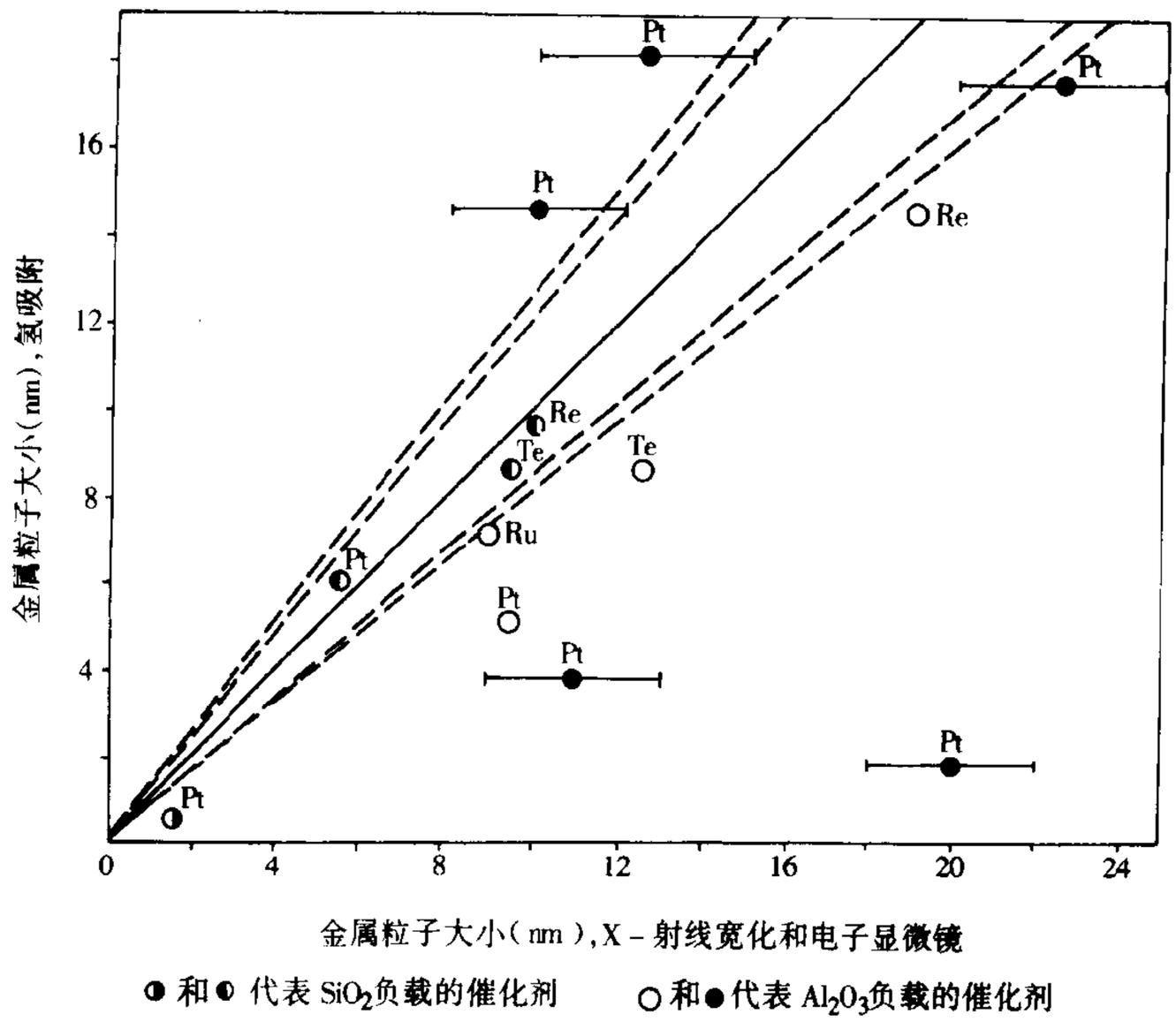


图 8.5　由氢吸附、X 衍射和透射电镜测量的各种金属晶粒大小

利用氢吸附技术来测定负载金属催化剂的氢溢流是可行的。那么，为什么就不能采用该技术来检测看上去相似的其他催化剂的氢溢流呢？原因有二：其一，测定技术和氢溢流的评判标准不够精细；其二，实验条件变化很大。由于氢溢流的存在，采用氢吸附技术来表征催化剂的金属分散度就变得较为复杂了。但可以通过改变实验条件来将氢溢流的影响降低到最小程度，诸如采用室温和较低的氢分压。因此，仅仅采用氢吸附来表征负载金属催化剂分散度是不够的。而在较高温度或较大的氢分压下，进行氢吸附实验时往往伴随着氢溢流的发生。通过调节实验条件来获得最大或最小的氢溢流发生。应该记住，在催化剂高温氢还原过程中，催化剂表面已经被氢所饱和了，这种溢流的氢能否被除去，主要取决于预处理条件。负载金属催化剂的氢吸附速率也许能提供更多的有关氢溢流的信息[70~71]，但这方面还须进行更多的研究。

8.3.2　氢脱附

吸附氢的热脱附已广泛地应用于负载金属催化剂的表征[42,72~76]。通常所采用的方法是首先在低温下将催化剂于氢气中吸附至饱和，然后在惰性气体流中升高温度使其脱附。脱附的氢用热导池（TCD）检测。若升温速率较慢，吸附氢将分阶段脱附，每一个脱氢峰都代表了催化剂表面上的一个具有特征能量的吸附状态，这就是所谓的程序升温脱附[72,77]。若升温速率较快，所有的吸附氢一下就都脱附下来了，获得的信息较少，这就是所谓的闪脱[74~75]。在大多数的研究报道中[72,75~76]，n_H/n_M 值一般不会超过 1，n_H 这里代表了所有的脱附氢原子。但也有一些例外，如 Pd/Al_2O_3[42]的 n_H/n_M 值为 3，Pt/沸石[73]的 n_H/n_M 值为 1.7 。Hunt[74]采用氢的闪脱技术研究了 Pt/C 催化剂，发现对于氢吸附时间仅为 2min 的样品，其 H_2 和 CO 的脱附量是相同的，但在 370℃吸附较

长时间，其氢脱附量将增加 11 倍。很显然，在实验过程中发生了氢溢流。但改用 Pt/Al_2O_3、Pd/Al_2O_3 催化剂则没有观察到上述现象。

8.3.3 氢滴定

人们常常利用下面的反应来测定负载金属催化剂的金属分散度：

$$Pt\ (s) - O_x + (x + y/2)\ H_2 \longrightarrow Pt\ (s) - H_y + xH_2O \qquad (8.3.2)$$

该方法的最大好处在于大大增加氢的吸附量，从而提高了测量的精度。如 x 和 y 都为 1，则在氢氧滴定中消耗的氢是通常氢化学吸附的 3 倍。

$$n_H : n_O : n_H{}^t = 1:1:3 \qquad (8.3.3)$$

式中，n_O 代表吸附氧原子的数目，$n_H{}^t$ 为在滴定过程中消耗的氢原子总数目。若 x 为 1，y 为 2，或 x 为 1/2，y 为 1，则

$$n_H : n_O : n_H{}^t = 2:1:4 \qquad (8.3.4)$$

这些变量的相对值将随着金属的晶粒大小在 1∶1∶3 到 2∶1∶4 之间变化。这既可归因于 $n_H/n_{Pt(s)}$的增加[78]，也可归因于 $n_O/n_{Pt(s)}$的减小[61,63,65]。氢溢流将增大 n_H 和 $n_H{}^t$ 值，而 n_O 保持不变。因此，n_H/n_O 将超过 2，而 $n_H{}^t/n_O$ 将超过 4。迄今为止，还没有这样的数据报道过，而且，n_H、n_O 和 $n_H{}^t$ 值的变化都是以忽略氢溢流的前提下所作的预测值。然而，$n_O/n_{M(s)}$值的可变性就意味着这种 $H_2 - O_2$ 滴定（或 $O_2 - H_2$ 滴定）的精确度不及一般的氢吸附技术。

吸附的氢也可以用烯烃来滴定。图 8.6 显示了戊烯－1 加氢生成戊烷的转化率随时间的变化规律。若戊烯－1 仅仅在金属位上加氢，就有理由认为完成一次转化的周期对应于金属上吸附的氢被消耗完。转化率迅速降低到很低的值，然后缓慢下降。在第一阶

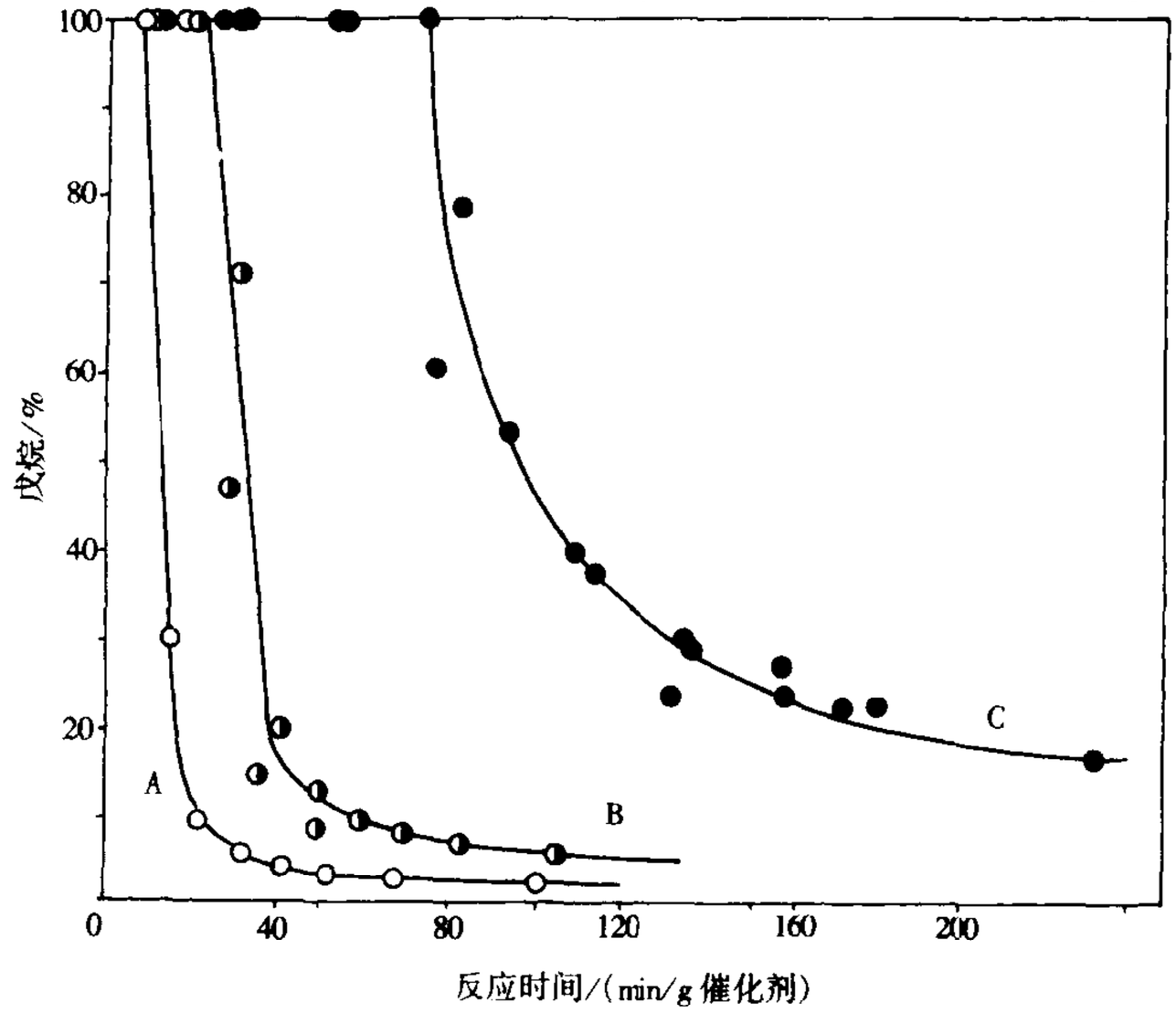


图 8.6 预还原 Pt/SiO_2 催化剂在 110℃ 的烯烃滴定

段可观察到双键转移反应（生成顺式和反式戊烯）。在第二阶段中，溢流的氢扩散回金属中心，并与烯烃反应。表 8.3 列出了金属粒子大小的值（这些值是由上述实验结果推断出来的）。上述技术的优点在于不依赖于表面计量的不确定性，而且，吸附氢能够被观察到（以戊烷的形式），而不须作臆测。

表 8.3　预还原的 Pt/SiO_2 催化剂的戊烯滴定

催化剂	Pt（质量分数）/%	n_H/n_{Pt}（s）	Pt 晶粒大小/nm		
			X 射线	戊烯滴定	电镜
A	1.9	1.3	4.7～5.9	4.8	5.1
B	1.9	1.23	(4.3～5.4)	2.0	3.5
C	2.4	1.34	(3.3～4.1)	0.8	(－)

8.4　实际催化过程中的溢流现象

从溢流现象的发现起，溢流在反应过程中的重要性一直存在争论。溢流仅仅是发生在多相催化过程中的一系列基元和动力学步骤中的一步而已。从第一相上活化的物种迁移到第二相上，与第二相或吸附在第二相上的原子或分子发生反应。现在的问题是溢流在实际催化过程中有何作用和应用的潜力如何。而且，对溢流的深入研究能否帮助设计新的催化剂或改进现有的催化过程？下面分别就原油精制（加氢脱硫、加氢脱氮等）、选择氧化、合成气化学和环境催化等催化过程中所涉及的溢流现象作一简介。

8.4.1　原油精制

催化重整过程大多采用双功能催化剂。酸性活性中心是异构化的活性位，金属（如 Pt）对于 H 的可逆传递是必不可少的。而且，这些催化剂由于积炭的形成而失活。饱和烃的重整涉及到金属中心的脱氢、传递，在酸性位上发生异构化反应，当然可能溢流回到金属中心而加氢生成饱和烃。脱氢反应生成芳香烃，在金属中心的过度脱氢而导致积炭等一系列催化过程。溢流对于烃类脱氢，以及从载体上反溢流的氢在金属中心上重新化合等是很重要的。溢流在催化活性位的产生和积炭及积炭前驱物的除去以及维持催化活性等方面是非常重要的。

Parera[79]等认识到溢流对催化重整有重要的作用。他们认为，清除 Pt/Al_2O_3 催化剂的重整反应中的积炭，溢流氢和溢流氧的作用都很重要。当 Pt/Al_2O_3 与沉积了炭的 Al_2O_3 混合时，沉积的炭可在较低温度下被溢流氢或溢流氧所除去（相对于没有与溢流源接触的催化剂而言）。作者认为，在清除积炭的过程中，来自金属的溢流氢作用使积炭速率大大减缓；而在催化剂的再生过程中，积炭可由溢流氧来除去。

Steinberg[80]等发现，机械混合的 Pt/Al_2O_3 与 HZSM－5 杂合催化剂，能够催化 *n*－庚烷的加氢裂解反应，而独立的催化剂（即 Pt/Al_2O_3 和 HZSM－5）则更适合催化烯烃中间体的加氢异构化和二聚反应。

Chen[81]等发现，在 Pt/Al_2O_3 的 n－庚烷催化重整反应中存在着两种溢流氢，一类是不可逆的，另一类是可逆的。他们认为可逆氢参与了加氢裂解、异构化反应以及维持催化活性位（防止结焦等），不可逆氢参与了芳构化反应。溢流氢的数量和种类与催化剂的制备技术密切相关。

Becker[82]等采用中试反应器来研究对二甲苯、乙苯和其他 C_8 芳香烃的加氢转化反应及中间馏分的加氢裂解。所得的结果表明，从金属到分子筛的氢溢流对于此催化过程有很大的贡献。负载金属催化剂与加氢精制催化剂的机械混合物对于维持催化活性是非常重要的。在分子筛酸性点上的溢流氢控制了整个反应，它能再生或消耗中间体并保持酸性位。

表 8.4　分子筛及杂合催化剂上的甲苯歧化反应的转化率

催化剂	转化率/%
Fe－KY	2.6
USY	4.6
$Co-Mo/Al_2O_3$	3.1
Fe－KY＋USY（质量分数为 50%）	8.2
$Co-Mo/Al_2O_3$＋USY（质量分数为 50%）	25.3

Nakamura[83]等指出：氢溢流能促进在分子筛上的酸助催化作用，如表 8.4 中数据所示，杂合催化剂甲苯歧化的转化率高于其独立催化剂的总和。歧化活性和加氢活性都依赖于杂合催化剂中的 USY 含量，但与积炭无关［图 8.7（b)］。因此，溢流到分子筛酸性点上的溢流氢提高了在 H_2 存在时加氢裂解催化剂上的歧化反应速率。在 $CoMo/Al_2O_3$ 催化剂上吸附解离 H_2，氢在 USY 分子筛上溢流，并在 USY 分子筛上促进酸催化反应。

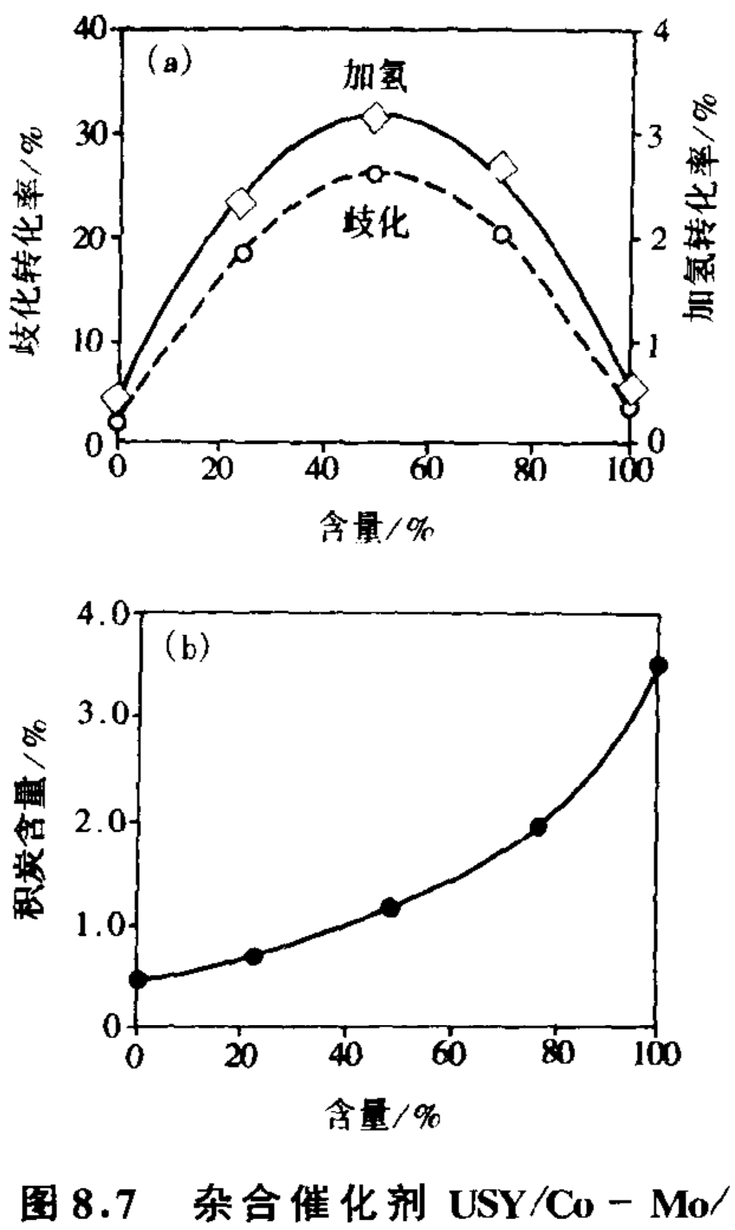


图 8.7　杂合催化剂 USY/Co－Mo/Al_2O_3 上 635K 时歧化、加氢活性和积炭

(a) 甲苯歧化和加氢转化率

(b) 积炭含量

无论转化率还是选择性都可能受溢流的影响。对于正戊烷异构化为异戊烷的反应来说，Pt/SiO_2 和 HZSM－5 杂合催化剂具有较高的活性和选择性，与 Pt/HZSM－5 催化剂相当。与此相反，独立的 Pt/SiO_2 和 HZSM－5 催化剂，两者都不能催化上述反应。表 8.5 总结了含有和不含有 Pt 和 Pd 的 ZSM－5 催化剂上 n－戊烷的转化率和选择性。另外，杂合催化剂的混和方式对催化性能有着重要的作用。颗粒态（20～40 目）杂合的催化剂与粉末态杂合的催化剂对正戊烷异构化反应有着明显的不同。前者的转化率仅为 18.1%，而后者的转化率高达 71.5%。采用两个不同的催化剂床层则效果更差。上述紧密接触的要求表明：异构化机理不可能是双功能催化作

用机理。在饱和烃活化和中间体的稳定化过程中溢流氢起着十分重要的作用。由溢流氢产生的 Brönsted 酸性中心产生了高的异构化反应活性。

表 8.5　含有和不含有 Pt 和 Pd 的 ZSM－5 催化剂上 n－戊烷的转化率和选择性

	催化剂					
	HZSM－5	Pt－ZSM－5	Pt/SiO_2	Pt/SiO_2＋HZSM－5	Pd－ZSM－5	Pd/SiO_2＋HZSM－5
转化率/%	7.1	77.2	0.4	54.6	29.9	59.6
选择性/%						
$C_1 \sim C_4$	65.7	5.8	0	0.1	1.4	0.2
iso－C_5	15.2	93.9	49.6	99.4	96.8	99.2
C_6＋脂肪烃	10.1	0.3	50.4	0.5	1.8	0.6
C_6＋芳香烃	9	0	0	0	0	0

在小分子烷烃芳构化反应中，溢流也起着重要作用。Fujimoto[84]等发现，Ga/Al_2O_3 或 Ga_2O_3 与 HZSM－5 机械混合的催化剂，在丁烷芳构化反应中的作用与 Ga 直接负载在 HZSM－5 载体上的催化剂相当。他们认为：Ga（Ga_2O_3 或 Ga_2O_3/Al_2O_3 与分子筛混合）提供了溢流氢。Inui[85]等指出，从 Pt 上溢流来的氢使 Ga/分子筛催化剂更容易为溢流氧所再生。氢溢流产生的活性位可为溢流氧吸附并再生催化剂。这种结构的催化剂活性能稳定 1 000h 以上，并可再生 100 次以上，而不存在催化剂迅速永久性地失活的现象。

加氢精制涉及氢与烃的反应来脱除硫（加氢脱硫反应）或氮（加氢脱氮反应），最活泼的催化剂体系是负载的混合金属氧化物催化剂（例如 Co－Mo/Al_2O_3，Co－Ni/Al_2O_3），在反应前首先进行预硫化。Delmon[86]等认为，机械混合的 Co/Al_2O_3 与 Mo/Al_2O_3 催化剂具有高的活性，其活性大于各自活性的总和，但没有 Co－Mo/Al_2O_3（形成了 Co－Mo－S 相）的催化剂高。他们认为，Co 促进了氢溢流到 Mo^{6+} 中心的过程，Mo^{6+} 被还原而成为活性中心。溢流氢不是在混合氧化物还原时产生的，而是在用 H_2S 预硫化过程中产生的。Mo/Al_2O_3 与 PtS_2、RhS_2 机械混合的催化剂具有较高的 HDS 活性，来自 Co 的溢流氢直接参与反应，并与吸附在 Mo 表面上的烃类反应。溢流氢可防止由结焦造成的催化剂失活。

8.4.2　选择氧化

在催化剂表面上烃类以还原剂参与选择氧化反应，其催化剂体系是混合过渡金属氧化物。在混合的金属氧化物中，一种过渡金属吸附和活化氧，而另一种过渡金属吸附烃类。每一个过渡金属（即钼酸铋中的 Bi，Mo）都在不同的晶面裸露。活化氧在第二相（氧化物晶格）上溢流和扩散，通过晶格朝着第二相迁移而加氢到已经活化的吸附的烃类上。溢流（如上面的定义那样）涉及到裸露的表面（其中一个活化氧，另一个活化烃类），由于溢流氧不是经由氧化物表面，而是经由体相传递，因此，每个组分不必具有相同的催化活性（相对于各自组分的活性总和）。混和氧化物所含有的氧化物缺陷，能提高氧经由晶格的传递速率。

Weng[87]等认为，对于 Sb_2O_4 与 MoO_3 机械混合的催化剂，来自 Sb_2O_4 的溢流氧与

丙烯在 MoO_3 上反应形成丙烯腈。来自 Sb_2O_4 的溢流 O 在 MoO_{3-x} 活性相中有效除去积炭的速率是相当高的。以这种形式，混合氧化物体系能够维持部分氧化反应的活性，而不导致形成积炭而失活。溢流氧与 Mo 反应而被烃类还原以维持部分还原的活性相。

8.4.3 甲醇合成

CO 和 H_2 都可以发生溢流。在甲醇合成过程中，H 从 Cu 或从 ZnO 迁移到其他表面上，除了还原 Cu 表面外，还可活化 ZnO 表面。低温下 Cu/ZnO 在 H_2 中导电性增加，而 ZnO 的导电性下降。但当温度高于 500K 时，在 H_2 中纯的 ZnO 的导电性提高了，对于含有 Cu 的催化剂则导电性增加得更多。很显然，H 从 Cu 溢流到 ZnO 上，使其还原到一定程度，Boccuzzi[88]等研究了 ZnO 负载的 Cu 催化剂，XRD 和 TEM 都不能检测到在还原过程中形成的 Cu 相。但在室温下，H_2 气中 Cu/ZnO 的透光率下降，他们认为，活化的 H 从 Cu 到 ZnO 表面上的溢流是以质子形式（H^+）进行的，所以，负载催化剂体系的透光率下降。

Burch[89]获得了在 Cu/ZnO 甲醇合成催化过程中存在溢流的证据。甲醇催化剂的活性相是以还原态（Cu^+ 或 Cu^0）存在于 ZnO 表面，机械混合的 Cu/SiO_2 和 Zn/SiO_2 催化剂的 H_2/CO 加氢的总活性大于单个组分的活性的总和，其活性接近于共沉淀催化剂的活性，但当 Cu/SiO_2 分离出去后，其活性再次降低。这表明 Cu 不是被 ZnO 所活化。相反，CO 和 H_2 反应的活性在杂合催化剂上并不是很高。活性的提高与 H 溢流量有一个很好的关联。这不是经典的双功能催化剂或通过气相迁移中间体所能达到的，而是一个在一定距离范围内的协同作用的结果。

Burch[90]等认为，CO_x 是吸附在 Cu 上，为吸附在 Cu 上的或吸附在 ZnO 上的 H 所加氢。这个贮存的 H 可能是从 Cu 上或 ZnO 活性相上溢流来的。对于还原后的 Cu，无论是 CO 还是 CO_2，作为原料气都能发现 CH_3O 物种的形成。在部分还原 Cu 的活性相上同时可找到甲酸根（$HCOO^-$）物种。甲氧基或甲酸根也都可在 ZnO 上形成。他们认为，其活性比在 Cu 上形成的甲氧基和甲酸根的活性要低些，但当 H 从 Cu 上溢流到 ZnO，甲氧基和甲酸根被加氢生成甲醇。来自 CO 的表面物种和邻近的羟基能促进 H 的溢流。

因此，在反应和活化过程中 H 从 Cu 到 ZnO 的溢流能还原活化 ZnO 表面，溢流 H 可以贮存在 ZnO 上，并与吸附在 Cu 上的由 CO 加氢形成的 CH_3O 和甲酸根反应。在反应条件下，在 ZnO 上形成的甲酸根和甲氧基也能加氢生成甲醇，在此过程中，溢流 H 的作用甚为重要。溢流不仅参与了 ZnO 催化剂的活化，同时直接参与了在催化剂上形成甲醇。

8.4.4 环境催化

最近，人们发现添加 CeO_2 或 La_2O_3 能提高汽车尾气净化催化剂的活性，若 CeO_2 存在时，其 CO 和烃类的氧化可以在很低的温度下进行。CeO_2 被认为能够贮存溢流氧，因此能提高诸如 Rh 等催化氧化活性，从 Pt 到 CeO_2 的氧溢流为催化氧化过程提供了一个活性 O 的蓄水池，但在 CeO_2 与 Pt/Al_2O_3 机械混合的催化剂上没有发现其活性有明显的提高。很

显然，在各个表面之间溢流不能发生，与溢流源直接接触的表面上溢流受到限制因而二次溢流不能发生有关。因此，机械混合物不能使其活性位上的协同作用发挥出来。

NO_x 的选择催化还原，广泛应用于发电厂排放气的净化。这个反应涉及到一个氢的供体（NH_3 或烃类）将 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O 的过程。大部分的过渡金属或金属氧化物用来与酸性分子筛载体机械混合来制备催化剂。过渡金属吸附 NO_x，而分子筛中的酸性活性位吸附 H。所以，在这些催化剂之间必然存在溢流。在活性位之间的溢流可以加快这些反应，而且，具有催化活性的过渡金属的氧化态为溢流 O 或溢流 H 所遥控[91]。

8.5 溢流物种及溢流形式

上面 8.3 和 8.4 两节，分别讨论了在吸附和催化反应过程中存在的溢流现象。由于溢流 H 和（或）溢流 O 的存在和遥控在 H_2 和 CO 化学吸附过程中以及在多相催化过程中起着十分重要的作用，我们在这一节中将对溢流物种和溢流形式作较详细的论述。这里将讨论氢溢流、金属与金属间的溢流、氧溢流和反溢流。

8.5.1 载体表面上的氢溢流

H 从一种金属到一种氧化物或活性炭表面的溢流是非常重要的。大多数的金属催化剂都是负载在大比表面积的氧化物和活性炭上的。而且 H 溢流是一个快速的过程。众所周知，H_2 不易在大多数的氧化物表面吸附并解离，在Ⅷ族金属上即使在室温下都很容易吸附及解离，所得的原子态 H 可以溢流到氧化物表面上。

H 溢流的存在已经为高真空装置中的 TPD 实验所证实。Chen 和 White[92]观察到了四个 D_2 TPD 峰，分别归属于 Pt/Al_2O_3 催化剂中 Al_2O_3 上脱附的峰。其中三个峰归属于由溢流产生的 D_2 峰，一个是直接吸附在 Al_2O_3 载体表面上的 D_2 峰，该物种与载体表面的相互作用比较弱，溢流活性位被原子态 H 所占据。对于从 Pt/Al_2O_3 上溢流来 H_2 的脱附来说，H 可以溢流到 Pt 金属中心上。Eguchi[93]等观察到了 Ru/Al_2O_3 催化剂上的高温 TPD 的 H_2 脱附峰，归属于溢流 H。需要活化吸附来产生这样的脱附峰。同样地，Kramer 和 Andre[94]也观察到了在 753K H_2 的 TPD 峰，归属于 Ni/Al_2O_3和 Pt/Al_2O_3 催化剂中 Al_2O_3 上吸附的 H 脱附。须在 673K 的活化吸附来产生此类物种，并占据该产生高温脱附峰的溢流中心。暴露于原子态 H 中的催化剂也能产生这类峰。这类峰归属于表面上的 H。Miller[95]等利用 TPD 技术将

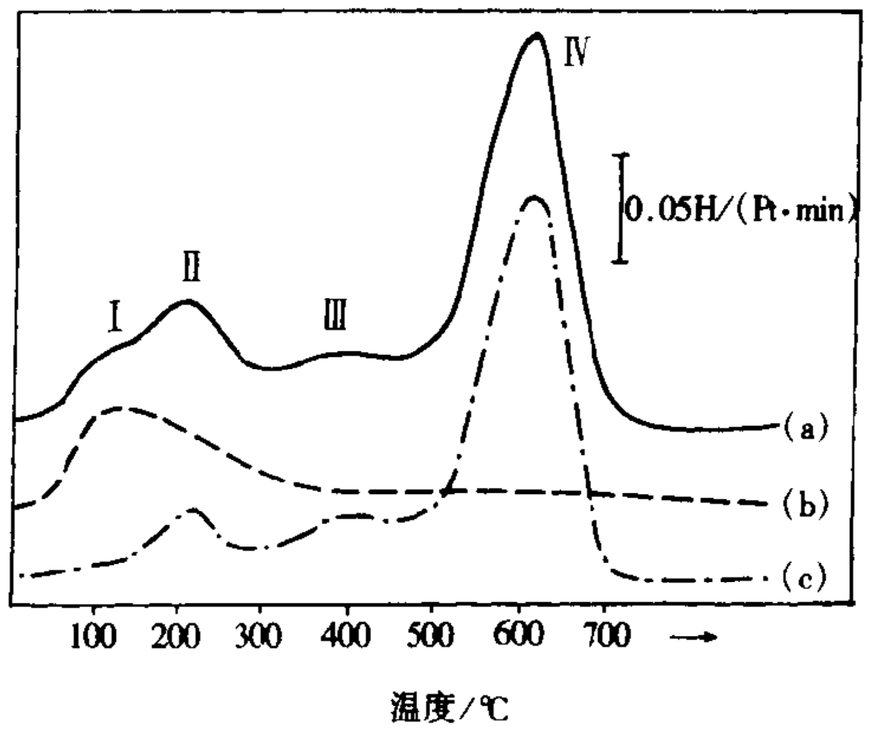


图 8.8 Pt/H－LTL 催化剂上的 H_2TPD 谱

(a) 显示溢流峰的原始谱

(b) 经高温处理后的 TPD 谱

(c) 上述两谱的差谱

催化剂上溢流 H 的数目与载体表面羟基的数目和还原温度进行了关联。但只有载体没有 H_2 脱附峰，而 Pt/H－LTL 分子筛催化剂上 H/Pt 的比为 4.3 ，在此过程中归属于溢流 H 的一个很大的脱附峰也被观察到。如图 8.8 所示，673K 的 IV 峰归属于溢流造成的，当催化剂加热到很高的温度时峰 IV 将不复存在［图 8.8（b)］，因为高温使载体表面上的羟基大多数脱掉了。图 8.8（c）是其差谱。载体表面上的羟基起着稳定溢流的作用。Chiaranussati[96]等采用 NMR 来测定 Pt/SiO_2 催化剂的溢流 H。对于 Pt/Cabosil 催化剂来说，没有额外的吸附峰存在，而在 Pt/溶胶－凝胶 SiO_2 催化剂上则发现了两个额外的吸附峰。由此他们认为自由基的溢流 H 物种与表面羟基作用，由于在 Cabosil 与溶胶－凝胶 SiO_2 之间结构上存在的差异，溢流的 H 被溶胶－凝胶 SiO_2 中的硅氧烷环所束缚。因此，他们认为溢流中心的浓度可以通过控制 SiO_2 合成过程中的参数来控制和优化。

表 8.6　机械混合的 C 和 Pt/C 催化剂 298K 时的 CO 和 H_2 化学吸附量[97]

C 与 Pt/C 比	吸附量/（10^{19}/g·样品）		H/Pt 比
	H 原子	CO 原子	
0（只有 Pt/C）	9.84	3.3	3.2
3:1	16.29	1.76	21
9:1	20.34	0.72	66
20:1	23.81	0.34	160
50:1	21.49	0.14	360
99:1	21.83	0.06	700

机械混合的 C 和 Pt/C 催化剂能够清晰显示在 Pt 中心的 H_2 解离吸附和在活性炭表面上的溢流能力。如表 8.6 中的数据所示，单位样品上的 CO 吸附量随着 Pt/C 催化剂被稀释而降低。也就是说，CO 吸附量与样品中的 Pt 含量呈正比；相反，H_2 的吸附量随样品中的 Pt 含量减少而增加。在高度稀释的 Pt/C 中，H/Pt 的比值达到最大的饱和值。大多数的溢流 H 吸附在活性炭表面上，活性炭表面几乎被溢流 H 所饱和，所以，H/C 比总是保持一致。

其他测定固体表面溢流的方法是测定导电性。Braunschweig[98]等用 TiO_2 压成的样品，其中样品的一半是 Pt/TiO_2 组分，另一半是 TiO_2。Pt/TiO_2 部分的导电性，当 H_2 在 200K 和 350K 导入时立即增加，但另一半的导电性增加缓慢，即使 800 min 以后还在不断变化。当导入 H_2 后，H_2 吸附在 Pt 的表面上，H 溢流到 TiO_2 的表面上，导电性缓慢增加是由于扩散的距离较长。对完全不含有 Pt 的样品，即使暴露于 H_2 中，其导电性没有丝毫的变化。Barrett[99]也观察到了溢流 H 降低 ZnO 的导电性。但对于 Cu/Co/ZnO 催化剂，由于溢流的存在可增加其导电性。

在 Al_2O_3 多孔膜中的 H_2 移动性，由于在膜的制作过程中，在溶液中添加了 Pd、Ru 和 Rh 而加快。Eguchi[93]等观察到了 H_2 的扩散速率大大快于由 Kundsen 扩散模型所预测的速率。原因在于化学吸附、溢流和表面扩散的作用。H_2/N_2 的渗透速率，由 Kund-

sen 的扩散模型来估算为 3.74，但对于金属分散的膜，可获得更高的 H_2/N_2 渗透速率。而且，随着温度的升高而提高，最高的 H_2/N_2 渗透速率可达 7。

若溢流 H 将氧化物载体进行修饰，可导致氧化物表面能够直接吸附 H_2，因而往往使人们对溢流的认识产生困惑。Teichner[100~101]观察到了经 Pt/Al_2O_3 活化后的 Al_2O_3 可以直接吸附 H_2，即使将溢流源移走也是如此。Kin 和 Regalbuto[102]发现了在 Pt/MoO_3 体系中同样存在这个现象，溢流 H 将 MoO_3 还原成低价态的 Mo 氧化物，这样 H_2 可直接吸附在还原后的 MoO_3 表面上。然而在大多数溢流能够发生的实际条件下，H 可以在氧化物表面上溢流，但不能直接吸附。Teichner[103]讨论了光电解离和光电溢流，溢流对于气体传感器的设计很有益处。

8.5.2 金属与金属间的溢流

许多金属不能直接吸附和活化分子 H_2 或 O_2，但原子态 H 或 O 可吸附在其表面上。通过溢流源来活化这些物种，这些原子态的物种可以溢流到原来不能直接吸附分子物种的金属上。我们知道，金属铜不可能在低温下吸附分子 H_2，Goodman[104]的实验表明：蒸发到 Ru（0001）单晶面上的 Cu 将阻碍 H_2 吸附，若 Cu 仅仅覆盖了表面的一小部分，吸附 H_2 的量将减少，但与表面上 Cu 的覆盖度不成比例。许多 H_2 的吸附发生在高温下，H_2 在 TPD 过程中在比纯 Ru 低得多的温度下开始脱附。所以他们认为，H_2 吸附在金属 Ru 上，然后溢流到 Cu 上。当温度升高时，在 Cu 上溢流的 H 直接脱附 H_2 或溢流回到 Ru 中心化合成 H_2 脱附。Crucq[105]考察了 Cu/Ni 合金，Rodriguez[106]研究了 Cu 部分覆盖的 Re 催化剂，获得了与 Goodman 类似的结果。即 H_2 吸附在一种金属的表面上，然后溢流到另一金属的表面上。

On[107]等研究了负载在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的双金属 Pt－Re 样品 H_2 的 TPD，他们认为 H 从 Pt 到 Re 或 Pt－Re 溢流速率的差异反映了相同晶粒大小的催化剂表面组成的不同。如负载金属在室温下暴露于 H_2 中，在 Pt 样品的 TPD 谱图上 470K 左右存在一个脱附峰，而在 Re 上则难以找到类似的脱附峰。所有的样品首先在 763K 氧气中进行预处理，接着在氢气中进行预处理，若在 Ar 流中冷却，则 Pt 上 470K 的脱附峰减少，最后出现与添加 Re 的样品差不多大小的脱附峰，由此可以认为 Re 阻碍了 Pt 上的 H_2 吸附。若该样品在 H_2 中由 763K 冷却至室温，然后在重新暴露于 H_2 之前用 Ar 吹扫，则 H_2 的脱附峰后移至更高的温度，而且脱附量没有减小。因此他们认为，H_2 首先吸附在 Pt 上，再溢流至载体表面，最后溢流到 Re 和 Pt－Re 的晶粒上。用含有 5% H_2 + 95% Ar 的混合气替代 Ar 气作为吹扫气进行程序升温吸附－脱附（TPAD）实验，发现在 Pt/（Pt + Re）＝1/3 催化剂上 H_2 于 400K 吸附，在 600K 脱附，在 870K 重新吸附。H_2 于低温（400K）下吸附在 Pt，然后溢流到 Al_2O_3、Re、富 Re 的原子簇的吸附中心上。此溢流 H 于 600K 从 Al_2O_3 上脱附。在高温下，H_2 完成了对催化剂的还原。他们通过改变原子簇的组成来分析 Pt、Re－Pt 上解离吸附行为，认为表面组成上的差异引起了在 TPAD 图上的差异。溢流 H 的脱附谱与这些负载金属的双金属性质和表面金属含量密切相关，吸附物种的溢流既不局限于相互直接接触的金属性质，也不局限于溢流的 H。Nishiya-

ma[108]等运用 XPS 技术研究了 SiO_2 负载的 Rh、Sn 催化剂。Sn 的存在降低了 SiO_2 上 Rh 的 H_2吸附能力，却提高了整个催化剂 O_2 的吸附量，他们认为 O 从 Rh 上溢流到 Sn，并发生了的$^{16}O_2$ 与$^{18}O_2$ 同位素交换，同样，H 从 Rh 溢流到 Sn 上，影响了 Sn 氧化物的还原。Sn 及其氧化物可能阻碍 H_2 在 Rh 活性位上吸附。在具有可变价的过渡金属氧化物上同样也存在金属与金属间的溢流。在双金属催化剂体系中发生金属与金属间溢流的物种不仅是 H 或 O。Sotola[109]发现了负载于 WO_x 上的 Mo 和 Pd 金属间的 H 的溢流。

8.5.3 氧溢流

由于 H 溢流参与了许多催化反应，因此，H 溢流已被进行了广泛的研究。但其他原子、分子态物种也可以发生溢流，其中人们最感兴趣的则是 O 溢流，因为大量的反应为氧化反应，而且溢流 O 参与了表面沉积的碳物种的清除，表面碳是许多有机反应的副产物，常引起催化剂的失活。

同位素交换是研究溢流的非常有效工具。Duprez[110]等研究了 Rh/Al_2O_3 催化剂中 Al_2O_3 上的$^{18}O_2$ 与$^{16}O_2$ 的同位素交换。对于$^{18}O_2$ 与$^{16}O_2$ 的同位素交换，金属原子是必不可少的，交换速率取决于金属原子的性质。实际上，Rh 是促进同位素交换的最活泼的金属，Rh/Al_2O_3 催化剂在 673K 和低压下，O 和 H 的交换速率是接近的，好像 O 和 H 一起迁移似的。O 和 H 的交换速率表明它们对于表面羟基的依赖程度是有差别的。而且 H 的交换速率似乎更敏感些，在 673K 时其交换速率为单位金属原子每小时 500～1 000次。O_2 的交换速率对羟基的覆盖度的依赖要低些。羟基的覆盖度可通过加热来改变，Rh/Al_2O_3 的交换决速步随着温度有明显的改变，在 593K 以下，其交换的活化能是 70～80kJ/mol，在 Rh 上 O 的交换吸附－脱附是决速步。而在 593K 以上，其活化能降低到 19～22kJ/mol，溢流 O 在 Al_2O_3 上的迁移是决速步。相反，对 Pt 催化剂来说，决速步是 O_2 的吸附和脱附。而在一些条件下，溢流是速度控制步。

在 SiO_2、ZrO_2、CeO_2 负载的 Rh 催化剂上也观察到氧交换，Nakamura[111]等报道了 Rh/SiO_2 的$^{18}O_2$ 的同位素交换，认为这种交换是由溢流引起的，因为他们并没有观察到 SiO_2 上的任何 O_2 交换，O 交换速率至少不小于 CH_4 氧化成 CO_2 和 H_2O 的速率。因此，CH_4 氧化所得的产物中含有来自 SiO_2 的$^{18}O_2$ 同位素，同样，Mn_2O_3 中的晶格氧在 Pd 存在时也很容易被交换走。因此在 CO 氧化反应中，Pd/Mn_2O_3 的氧化速率远低于 Pd/Al_2O_3 和 Mn_2O_3 的氧化速率。

氧溢流被广泛应用于工业氧化催化剂的设计，例如，丙烯氧化到丙烯腈所采用的催化剂是 Fe、Co 和 Ni 作为助剂的钼酸铋催化剂，$^{18}O_2$ 示踪实验表明：O_2 的活化是在 Fe、Co 位上进行的，O 溢流主要是经过氧化物中离子的体相扩散来完成的。

8.5.4 反溢流

反溢流（reverse spillover）是指一个溢流物种扩散或迁移回到溢流源的过程。如图 8.9 所示，溢流物种迁移回到原先的溢流源，然后化合（若已经解离）、反应或脱附。为了简便起见，图中采用原子态的物种，实际上，非原子态散片或分子同样参与这种反

溢流过程。当达到稳定态时，正向溢流与反向溢流达到动态平衡。

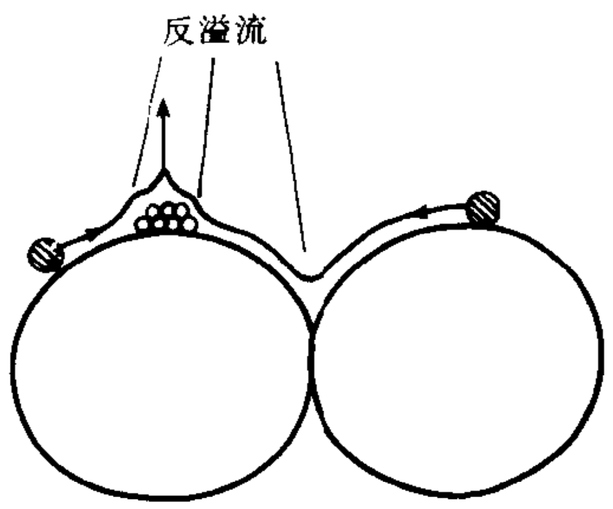


图 8.9　从接受体表面返回到溢流源表面的反溢流

假设反溢流物种不能直接吸附在接受体的表面上，只能通过反溢流来完成。通常所用的反溢流的概念不能与定义相一致。反溢流通常用来描述任何从氧化物（或其他非金属表面）到金属表面的迁移。若氧化物能够吸附和活化吸附物种，那么，这就不是反溢流。若金属不能直接吸附物种而从氧化物溢流到金属上，或两个都能直接吸附物种的表面间的交换，都称为反溢流。如 CO 既能吸附在金属表面上，又能吸附在氧化物表面上，若 CO 吸附在氧化物表面上，然后迁移到金属表面上，则尽管不完全符合上述定义，也称作反溢流。许多文章多采用不十分严格的定义。例如在某些情况下，有机分子吸附在氧化物表面上，脱氢生成原子 H，然后原子 H 迁移至金属表面上，因为 H_2 是能够直接吸附在金属表面上的（但不能吸附在氧化物表面），并可溢流到氧化物表面上，这种迁移回金属表面的过程称作反溢流；即使 H 原子并不源自由金属吸附解离并溢流至氧化物表面上的 H 物种也是如此。

从微观可逆性原理可知，对于不能直接吸附 H_2 的氧化物表面，来自反应的 H 原子重新化合成 H_2 并脱附，这个过程不易发生或非常缓慢。例如，Fujimoto[112]指出，在氧化物的催化脱氢过程中，形成的原子 H 必须重新化合以 H_2 形式脱附，金属的添加提供了这种反溢流的重新化合和脱附的可能性，脱氢速率将被加快。在 HZSM－5 催化剂上，烷烃的脱氢芳构化反应中形成了少量的芳香烃和大量的低碳烷烃。在芳构化反应中形成的 H 原子滞留在 HZSM－5 表面上，与低碳烯烃（作为芳香烃的中间产物）反应生成低碳烷烃。当少量 Ga^{3+} 或 Zn^{2+} 加入到 HZSM－5 催化剂中去，从这些活性中心上脱附 H_2，因此 H_2 产量增加了，并提高了芳香烃的选择性，降低了低碳烷烃的选择性。在 Ga_2O_3/Al_2O_3 或 Ga_2O_3 与 HZSM－5 机械混和的催化剂中，Ga^{3+} 同样也有这种作用，因此，H 原子能够从 HZSM－5 溢流至含有 Ga^{3+} 的晶粒上，通过这种反溢流而脱附。

表 8.7　ZnO 的添加对 ZSM－5 催化剂上环己烷芳构化反应的产率和选择性的影响[113]

催化剂	芳烃产率/%	芳烃分布/%		
		苯	甲苯	二甲苯
膨润土	0.1			
ZnO	0.7	99.3		
ZSM－5	48.3	23.5	41.4	23.6
杂合催化剂（ZSM－5＋ZnO）	83	82.5	9.5	4

同样地，Van Mao[113]等报道了在烷烃芳构化的各步中，ZnO 没有任何活性，但当 ZnO 被加入到 ZSM－5 分子筛中，Zn 有利于来自 ZSM－5 分子筛酸性点上原子 H 的除去。如表 8.7 所示，当添加 ZnO 后，在 ZSM－5 上的芳构化速率将大大加快，选择性

也戏剧性地大大提高。当 ZnO 含量为 5%～15%时可获得最大的芳构化活性，在分子筛上发生齐聚和芳构化反应，所形成的 H 迁移至 ZnO，并在 ZnO 上脱附进入气相。

对于杂合催化剂，如 ZnO 与 ZSM－5 分子筛紧密接触的催化剂，其芳构化产率是 ZnO 和 ZSM－5 机械混合的催化剂的 2 倍；对于 ZnO 和 ZSM－5 的床层来说，若完全分离，则发现其转化率和选择性与 ZSM－5 催化剂相同。说明这两个催化剂必须紧密接触，才能获得最佳的产率。由于 ZSM－5 分子筛颗粒在 1mm 左右，这表明 ZnO 助催化的作用，在杂合催化剂中 H 的反溢流的距离至少在 1mm 左右。对于异戊烷脱氢生成异戊烯的反应和环己烷脱氢生成苯的反应，在活性炭表面上添加了过渡金属而大大加快，气相中加入一些 H_2 的接受体（C_2H_4，NO）而加快。加入过渡金属提高了芳构化的速率，是由于反溢流而脱附 H_2 所致，而且，在 673K 时 H 的溢流起始速率与环己烷脱氢速率之间存在一定的对应关系。醇在 Al_2O_3 和 Ni/Al_2O_3 催化剂上的分解速率的比较直接说明：反溢流对于在 Ni/Al_2O_3 上醇的分解是必需的。TPD 实验清楚表明 Ni 戏剧性地加快了甲醇、乙醇、1－丙醇的分解速率，醇吸附在 Al_2O_3 表面上，对于质量分数 5.7% 的 Ni/Al_2O_3 而言，其大部分的表面是 Al_2O_3，可以预期大部分的醇吸附发生在 Al_2O_3 的表面上。其实在 Al_2O_3 和 Ni/Al_2O_3 上吸附的醇的量几乎是一致的，在室温下，Ni 表面上是不能吸附醇的，如图 8.10 所示，甲醇在 700K 发生分解而形成 H_2 和 CO。相反，在 TPD 实验中，Ni/Al_2O_3 的甲醇分解速率更快，其 TPD 谱图示于图 8.11，分解始于 450K 以下，因此 Ni 的存在使甲醇的分解速率加快了 5 个数量级以上。同样地，Ni 也加快了 Al_2O_3 上的乙醇、1－丙醇的分解速率并达到几个数量级。然后，速率的增加小于醇中的碳原子数的增加速率。少量 Ni 的添加对醇的分解有如此戏剧性的作用。醇（或形成于吸附点的物种）必然扩散到Ni 晶粒表面上。Ni/Al_2O_3 分解反应必然经由反溢流，或在Ni 表面或在$Ni－Al_2O_3$ 界面。发生在 Ni 或 $Ni－Al_2O_3$ 界面的一个直

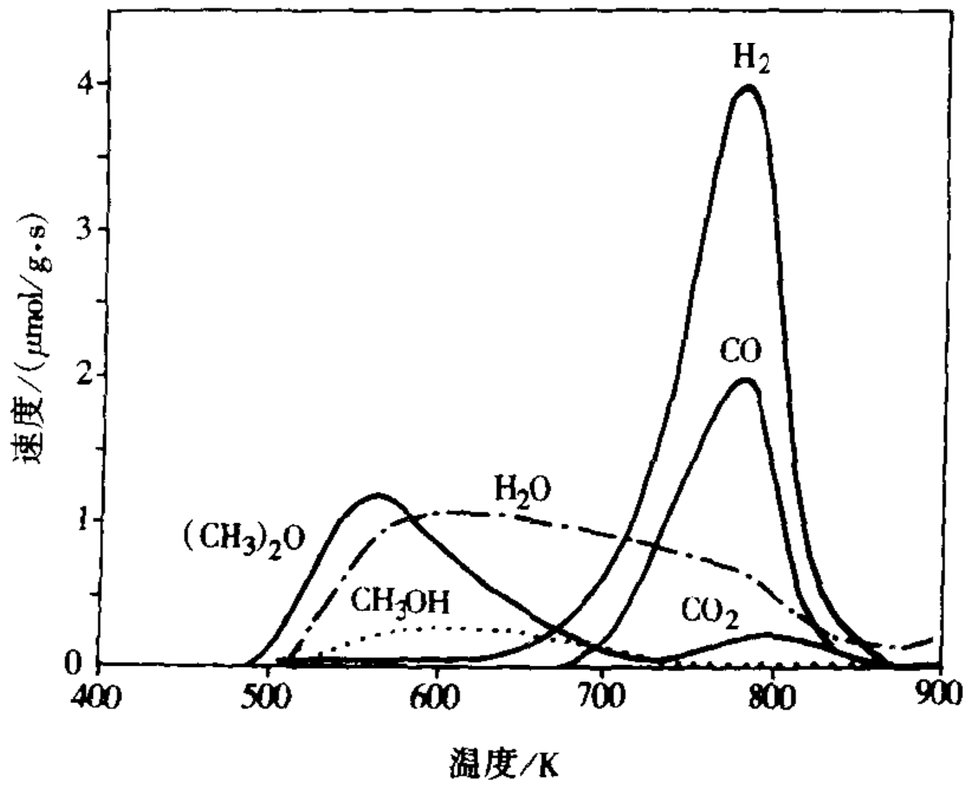


图 8.10　$\gamma－Al_2O_3$ 上吸附（300K）甲醇的 TPD 谱

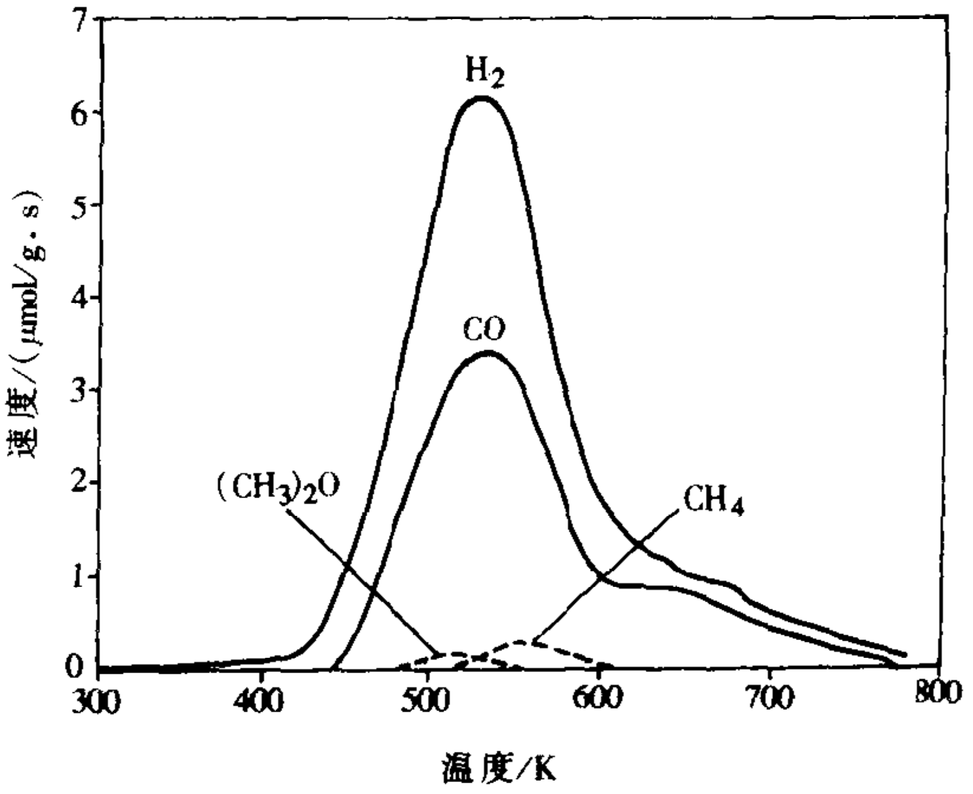


图 8.11　5.7% Ni/Al_2O_3 催化剂上吸附（300K）甲醇的 TPD 谱

接证据是，当Ni 存在时脱氢反应是主导反应，而在Al_2O_3 上脱水为主导反应。对 Pt/Al_2O_3 催化剂，也可获得类似的结果。

醇分解反应的另一个令人感兴趣的方面是：在 Al_2O_3 上甲醇、乙醇和丙醇的分解速率是有很大差异的，而在 Ni 催化剂上则是相似的。当醇分解时，同时形成了 H_2 和 CO，它们的形成既可能受反溢流速率的影响，也可能受在 Ni 或 Ni－Al_2O_3 界面吸附的物种的分解速率的影响。醇分解速率的增加可能由于在773K H_2 预处理过程中，Al_2O_3 表面上活性中心的增加，与 Teichner[114]的 Pt/Al_2O_3 催化剂上活性中心增加的结果相类似。在 Al_2O_3 上部装填一层 Ni/Al_2O_3，然后在 H_2 流中进行不同时间预处理的 TPD 谱存在两个明显的阶段：在 Ni/Al_2O_3 上的分解和在 Al_2O_3 上的分解。因此，H_2 的预处理并没有在 Al_2O_3 产生新的醇分解的活性中心。

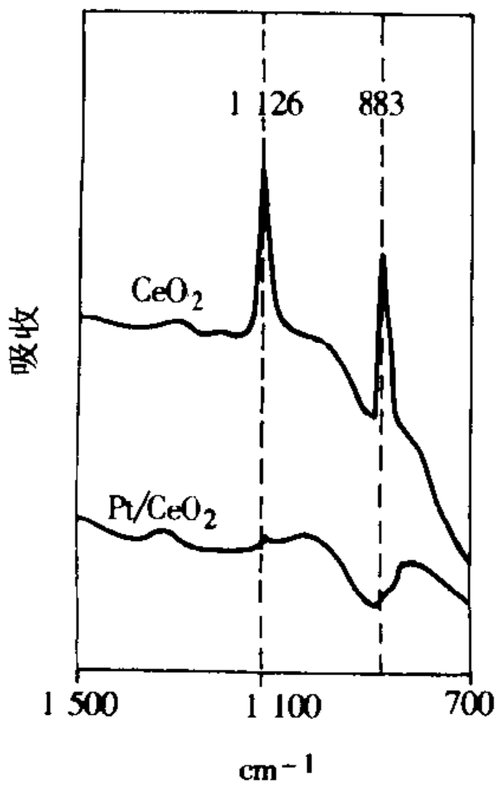


图 8.12　还原的 CeO_2 和 Pt/CeO_2 在 273K 时氧吸附的 IR 谱

对于单独的 CeO_2 载体，当暴露于气相 O_2 时，可以检测到超氧和过氧物种的 IR 谱带，而且这些谱带在 373K 也是较稳定的（图 8.12）。然而，在 Pt/CeO_2 催化剂上再也检测不到这些红外谱带，由于这些氧物种迁移到 Pt 上而脱附。Zafiris 和 Gorte[115]发现，由反溢流致使吸附在 CeO_2 膜中 Rh 上的 CO 在高真空体系的 TPD 过程中发生反应而形成 CO_2。他们认为，生成 CO_2 所需的额外 O 是来自 CeO_2，而且，是处于 Rh 附近的 CeO_2，这为吸附的 TPD 的循环所证实，他们认为 O 从 CeO_2 迁移到 Rh 表面上。

Ladas[116]等采用将金属负载在氧化物表面制得的催化剂作为模型催化剂来研究 CO 的氧化反应，发现反应速率随着 Pd 原子簇直径的减少而增加，但总是大于气相中 CO 与 Pd 原子簇碰撞的速率。类似的结果在云母片上负载的 Pd 催化剂也观察到。人们用两种吸附机理来解释上述结果。除了 CO 在 Pd 上的吸附外，也在载体上发生吸附，然后扩散并反溢流到 Pd 金属上，从而提供了在 Pd 上额外的吸附。用反溢流和晶粒附近的集合区域的存在来解释上述实验事实。

8.6　溢流物种的反应

溢流提供了活化物种接近新表面的可能性。在吸附表面上的活化能提供这样一种途径，使其在接受体表面上或与接受体发生化学反应。溢流物种提供了一个与表面羟基发生同位素交换的可能性。这些溢流物种可以与接受体的表面发生反应来还原或氧化氧化物或将表面碳物种气化。溢流物种（可以是原子、分子或分子散片）在接受体表面参与催化反应。而且，溢流物种可能维持或诱导接受体表面的吸附和催化反应的活性。

8.6.1 同位素交换

H 溢流的直接测定方法之一，是通过载体表面上的吸附物种（包括大多数氧化物载体上存在的羟基）与气相物种的交换。与溢流 H 相反，交换的 H 不能导致氧化物表面上额外 H 的产生。值得注意的是在烃或水的存在下的交换不同于没有烃或水时的交换，因为烃可提供溢流的桥梁，水可催化—OH 和 H 之间的直接交换。

在等温或程序升温条件下，气相与氧化物表面物种间的 H－D 交换，可通过 IR 光谱来检测吸附在表面上物种的变化和观察气相中物种的变化。Carter[5]等采用 IR 光谱研究了 Al_2O_3 表面上 OH－OD 的交换，发现 Pt/Al_2O_3 上的交换速度明显快于 Al_2O_3 上的交换速度。他们观察到了三种类型的—OH，其中高频的—OH 交换活性最高。在 423K，10min 后 30% 的 3 785cm^{-1}—OH 已经被交换了，而这时只有 9% 的 3 740cm^{-1} 和 3 710cm^{-1}—OH 被交换。可以认为 D_2 首先在 Pt 上发生了解离吸附，然后迁移到 Al_2O_3 表面的—OH 上。Ambs 和 Mitchel[117]运用色谱技术发现无 Pt 存在时，Al_2O_3 表面—OH 与气相中的 D_2 在 423K 不存在 H－D 交换活性。他们认为 H_2O 吸附在 Al_2O_3 载体表面上并产生—OH，这种额外的—OH 为原子 H 迁移提供了桥梁。Cavanagh 和 Yates[118]从 Rh/Al_2O_3 的 IR 光谱测定中发现 D 从 Rh 到 Al_2O_3 的溢流是快速完成的，而在 Al_2O_3 上的扩散是很缓慢的过程。D 与表面上—OH 交换也是迅速完成的。在 Rh/Al_2O_3 催化剂上 310K 时交换就已经开始了，但经过 1 500min 后交换仍在进行中。相反，在纯 Al_2O_3 的载体上观察不到这种交换。经 CO 饱和吸附后的催化剂，其交换速度只是原来的 15%。说明 CO 的预吸附阻碍了溢流 H 的吸附。

Scott 和 Phillips[119]认为，393～623K 的 $H_2－D_2$ 交换应归属于 D_2 与表面上 H_2O 的交换，而 533～723K 的交换则是 D_2 与表面上—OH 的交换。相反，Chen 和 Falconer[120]等观察到，在 Ni/Al_2O_3 催化剂上的 D_2 与 H_2O 和—OH 的交换在 550K 以下都是快速完成的。在用同位素交换技术来测定表面上的交换时，H_2O（D_2O）和 O_2 的干扰使得问题更为复杂化。Bianchi[121]观察到 D_2O 已经使表面氘化。因此，D_2 气中的 O_2 必须除尽，否则 O_2 与 D_2 反应生成 D_2O。他们采用 IR 光谱来研究 Pt/Al_2O_3（Pt/Al_2O_3 散布于 SiO_2 载体的表面上）上的溢流，发现在 SiO_2 表面上 D_2O 浓度梯度对同位素交换有影响，当 D_2O 浓度增加时 OH－DH 交换速度加快了。

同位素交换在分子筛载体上也被观察到。当金属负载在分子筛上时，其交换温度可下降 300K 左右。且负载的 Pt、Pd 催化剂比 Ni 催化剂快很多。Steinberg[122～123]发现，Pt/Y 上的羟基与 D_2 的交换在室温下就可以发生，且可以在 2h 内完成。即使对于机械混合的催化剂，同位素交换平衡在 373K 就可达到。他们认为溢流（而不是溢流 D 的表面扩散）是羟基交换的决速步。类似的由溢流 H 引起的 H－D 交换在 Pt/NaY－H－NaY 催化剂上也被观察到。—OH 的交换在室温下就已经发生。水是作为溢流的副产品而被观察到。Steinberg[124]等运用 IR 光谱来跟踪距离 Pt－NaY 界面 0.5mm 的 H－NaY 接受体表面上的 D_2 交换。无 Pt 金属的 H－NaY 样品，即使 8 周内也不发生交换。

H 溢流和在表面上扩散的直接测定是采用 FTIR，发现在载体 SiO_2 的自支撑锭片中

心的 Pt/Al_2O_3，当 D 从 Pt 上溢流到氧化物上及在氧化物表面上扩散时，载体上—OH 吸附的浓度梯度可以被观察到。—OH 的浓度是吸附时间和距离的函数。扩散系数可从实际的溢流过程独立地计算出来。—OD 交换的饱和性说明，不是 SiO_2 上全部的表面—OH都可以相同的速率参与同位素交换。偶合—OH 首先进行交换，而独立—OH 的交换是很缓慢的。因此，人们提出了两种交换机制：一种是经由偶合—OH 的快速交换，另一种是经由独立—OH 的慢速交换。若在气相中存在 H_2O 或 O_2（可能形成 H_2O），这些物种将催化—OH 与气相 D_2 的交换反应。当水的浓度高于 10^{-5}mol/L，在 473K 以下，交换反应都可发生。上述结果与 Bianchi 的观察是一致的。因此，高真空（$<10^{-6}$）对于归属于由溢流 H 引起的同位素交换是必不可少的前提条件。

同样地，将 Pd 金属分布在载体 SiO_2 锭片的四周，且 IR 光谱只检测 SiO_2 锭片的中心区域，结果表明，SiO_2 表面上稳定的自由基——二苯基－2，4，6 三硝基苯基偕腙肼（diphenylpicryihyrazyl）随着溢流 H 的增加而减少。由于自由基不可能在载体表面上扩散，只能是溢流 H 的扩散。笔者认为，H－D 交换可能不能作为溢流 H 的直接证据，因为非溢流的 H－D 交换也是可能的。

在所谓的程序升温交换（TPE）中，催化剂在 D_2 气流以恒定速率升温过程中被 D 置换出来的 H 由质谱检测。交换在 300K 已经完成。Pt/Al_2O_3 上总的被交换的 H 量是 249μmol/g 催化剂。同样地，在 Ni/Al_2O_3 样品上，D_2 的吸附量，HD 和 H_2 的形成都可用质谱来检测到。当催化剂在 775K 纯 H_2 中预处理，在 H_2 气流中冷却至室温，然后在 10%D_2 气流中程序升温，如图 8.13 所示，D_2 主要消耗在 440K 和 550K 的区域中，同时检测到 H_2 和 HD。因为没有分子在催化剂表面上吸附，所以，交换是与在载体表面上的—OH 进行的。交换的 H 量很大（2 900μmol/g 催化剂），这一事实说明交换发生在载体表面上而非金属上吸附的 H。而且，由实验数据可以估计—OH 的浓度为 7.9 个—OH/nm^2，这是经 775K 脱羟基处理后的 Al_2O_3 的—OH 总浓度。

H 从金属迁移到载体的速率大于它与在表面上吸附物种交换的速率（图 8.13）。当 CH_3OH、C_2H_5OH、$1-C_3H_8$OH 吸附在 Al_2O_3 表面上，室温下从 Ni 上开始交换，醇中很大一部分的 H 在表面羟基开始交换以前已经完成了交换，如图 8.14 所示。为了避免—OH 交换与醇交换相混扰，催化剂首先在 770K D_2 流中进行预处理，然后在 D_2 流中冷却至室温，这样在醇吸附之前载体表面多是—OD。在表面上吸附的 CO 将阻碍交换，这一结果表明溢流对于交换是必不可少的。如图 8.15 所示，与在 Ni/Al_2O_3 上吸附水的交换是快速的，

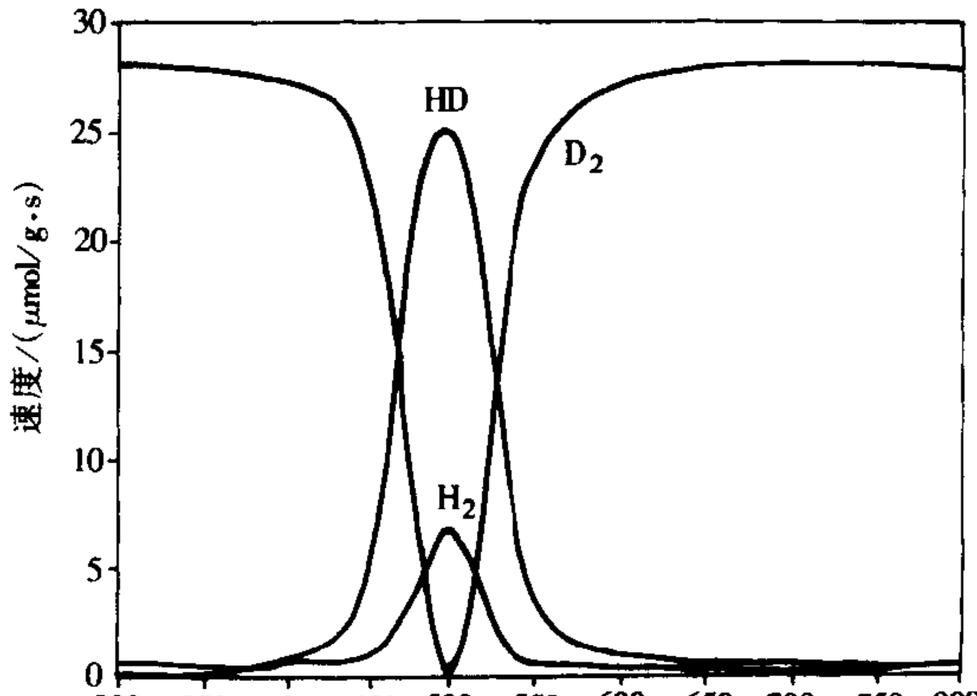


图 8.13　5.1% Ni/Al_2O_3 催化剂上的程序升温 H－D 交换谱

物料衡算表明在450K时所有的H_2O已经参与交换了。因此，与醇或羟基的交换不为溢流速率所限制，但很明显为Al_2O_3表面上的交换反应所限制。因为H_2O的存在加快了溢流速率，所以很难区分这些影响。

Baumgarten[125]等认为，H溢流对于氧化物上活性H物种的形成不是必需的，但溢流的H能与氧化物上的—OH发生交换，也就是说加氢反应所需的活性物种H并没有形成。不饱和羧基酸覆盖的Al_2O_3，与Pt/Al_2O_3压成锭片，在此制作过程中，不能将酸与Pt直接接触。—OH（用FTIR检测）在470K 20min后转化成—OD基，而酸性基团没有发生变化。即导致H－D交换的溢流H并不能将载体上的烃加氢。

如上所述，即使对于相同类型的溢流测定（H－D交换），在不同的研究、不同的载体及不同的金属上存在很大的差异。在某些催化剂上，室温下可以发生交换，然而在另一些研究中，升高温度是必要的。在一些研究中，所有的羟基都能够参与交换，而在另一些研究中，只有部分羟基能参与交换。H_2O的存在与否是产生上述差异的原因所在。但还不能完全解释上述结果的差异。

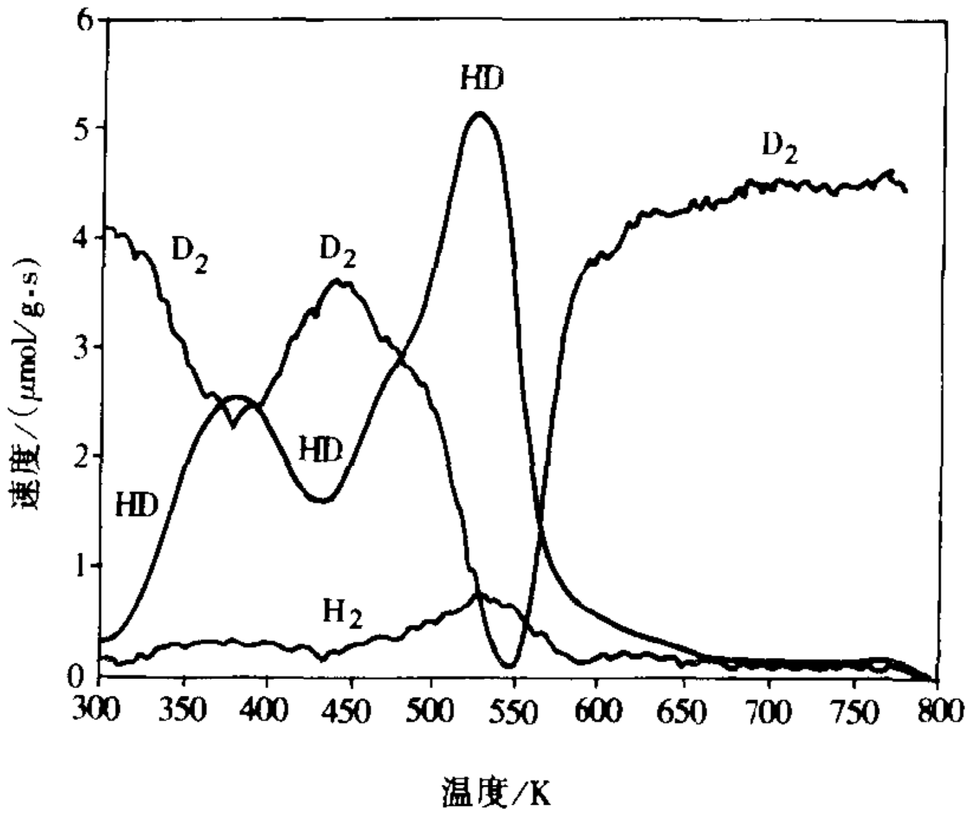


图8.14　5.1% Ni/Al_2O_3 催化剂预吸附1μL甲醇在10% D_2 中的程序升温H－D交换谱

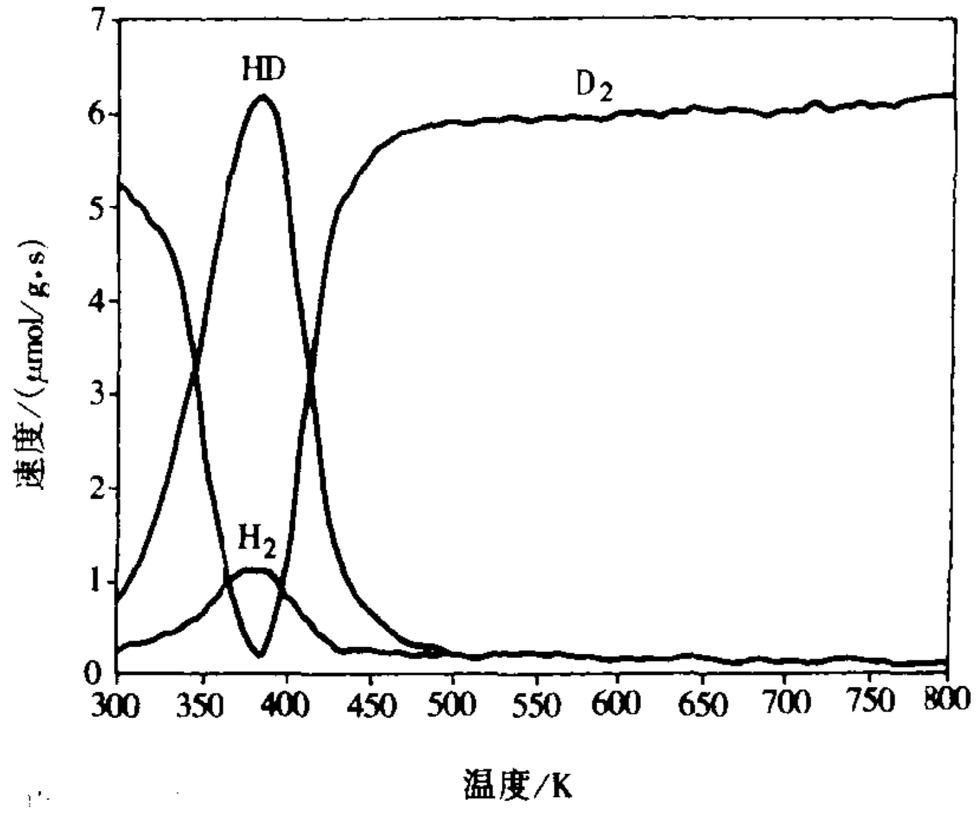


图8.15　5.1% Ni/Al_2O_3 催化剂预吸附1μL水在10% D_2 中的程序升温H－D交换谱

8.6.2　同位素交换定量计算

8.6.2.1　气固相同位素交换

下面我们来考虑氧化物上$^{18}O_2$与$^{16}O_2$的同位素交换，Boreskov[126]和Novakova[127]将氧的同位素交换归纳为三类：

（1）均相交换（I类型交换）：不考虑氧化物上$^{16}O_2$参与的交换，即

$$^{18}O_2\text{（气相）}+{}^{16}O_2\text{（气相）}\longrightarrow 2{}^{16}O{}^{18}O\text{（气相）} \tag{8.6.1}$$

这个反应的机理很简单：吸附、重新化合、脱附，适合于测定金属上的吸附和脱附的球体速度。两个同位素$^{16}O_2$和$^{18}O_2$必须同时存在，在单纯的均相同位素交换过程中，$^{16}O_2$、$^{16}O^{18}O$和$^{18}O_2$的分压发生变化，但原子分数α_g则为一个常数。

$$\alpha_g = (1/2p_{34} + p_{36}) / p_0 \tag{8.6.2}$$

式中，$p_0 = p_{32} + p_{34} + p_{36}$，其中 p_{36}中的下角标为相对分子质量。

（2）简单的异相交换（II 类型交换）：氧化物固体中的 1 个氧原子参与反应：

$$^{18}O_2\text{（气相）} + {}^{16}\text{O（载体）} \xlongequal{} {}^{18}\text{O}^{16}\text{O（气相）} + {}^{18}\text{O（载体）} \tag{8.6.3a}$$

$$^{18}\text{O}^{16}\text{O（气相）} + {}^{16}\text{O（载体）} \xlongequal{} {}^{16}O_2\text{（气相）}{}^{18}\text{O（载体）} \tag{8.6.3b}$$

在这种情形下，惟一的初级产物是$^{18}\text{O}^{16}\text{O}$。

（3）多种异相交换（III 类型交换）：氧化物固体中 2 个氧原子参与反应：

$$^{18}O_2\text{（载体）} + {}^{16}\text{O}^{16}\text{O（载体）} \xlongequal{} {}^{16}O_2\text{（气相）} + {}^{18}\text{O}^{18}\text{O（载体）} \tag{8.6.4a}$$

$$^{16}\text{O}^{18}\text{O（气相）} + {}^{16}\text{O}^{16}\text{O（载体）} \xlongequal{} {}^{16}O_2\text{（气相）} + {}^{16}\text{O}^{18}\text{O（载体）} \tag{8.6.4b}$$

在这种情形下，$^{16}O_2$ 是其初级产物。因此，只要测定到$^{16}O_2$ 就可认为发生 III 类型的交换。大量的实验事实表明：III 类型的交换很罕见的，通常发生的交换大多是 II 类型的交换。

8.6.2.2 异相交换和表面移动性

如图 8.16 所示，在这个交换过程中发生了几个步骤：

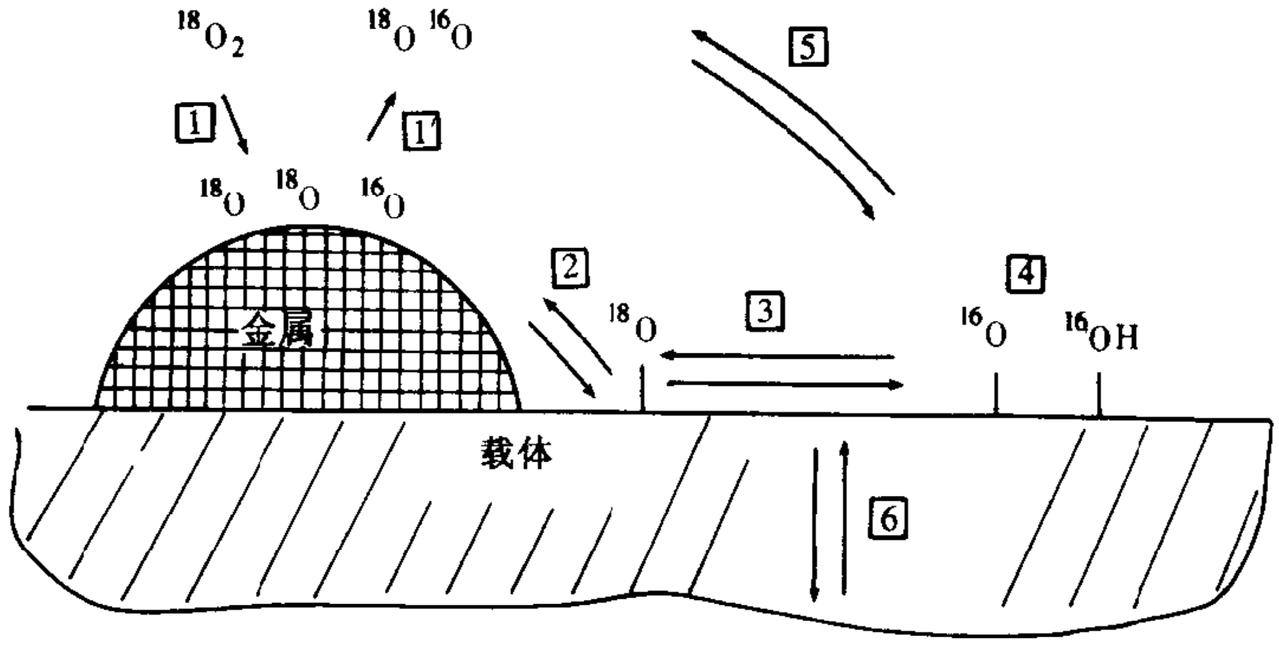


图 8.16 负载金属催化剂上氧交换机制

（1）在金属粒子上$^{18}O_2$ 发生了解离吸附，产生^{18}O 原子。

（2）^{18}O 原子从金属上迁移到载体上（溢流）。

（3）^{18}O 在载体表面上朝着发生交换活性位的迁移（扩散）。

（4）^{18}O 原子与载体上^{16}O 的交换。

（5）反溢流，重新化合，以$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 或$^{16}O_2$ 分子脱附。

在上述机理中，“原子”是指单核氧物种（中性原子，OH^-，O，O^{2-} 等）。在用 CeO_2 作载体的情形下，也有双核氧物种（O_2^-，O_2^{2-}）参与表面氧物种的移动过程。由同位素交换法来测量表面的移动性，必须满足以下三个条件：①交换的发生必须经由金属粒子（与载体没有直接的交换），第（5）步的速率与第（1）～（4）步速率相比

较，必须很缓慢。测量裸露载体的交换速率就可以证明这一点。②表面迁移必须是交换的决速步。这里指在金属粒子上吸附和脱附是一个快速步骤。这一点只要测量一下在金属上的平衡速率就行了，从金属迁移到载体的速率也应该是快速的，这一点是有争议的。③交换必须限于表面原子，分子间的交换必须是一个很慢的过程。这一点可通过测定交换原子数目和分析反应很长一段时间后体相交换的曲线来证明。

8.6.2.3 由等温同位素交换（ISIE）测定的参数

（1）交换速率（R_e）：ISIE 实验中第一个测定的参数就是交换速率 R_e，假设 α_i 和 N_i 分别为^{18}O 的原子分数和第 i 相中的氧原子数（$i=g$，代表气相；$i=m$，代表金属；$i=s$，代表载体）。当在时间 t 时，由金属晶粒上^{18}O 的物料平衡可推导：

$$-N_g\ (d\alpha_g{}^t/dt) = N_m\ (d\alpha_m{}^t/dt) + N_s\ (d\alpha_s{}^t/dt) \tag{8.6.5}$$

在大多数的情况下，N_m 一般大大地小于 N_g和 N_s，因此，N_m 可以忽略。

$$R_e = -N_g\ (d\alpha_g{}^t/dt) \tag{8.6.6}$$

由方程式（8.6.2）可得

$$\begin{aligned} &d\alpha_g{}^t/dt = 1/p_0\ (dp_{36}/dt + 1/2dp_{34}/dt) \\ \text{或}\quad &d\alpha_g{}^t/dt = -1/p_0\ (dp_{32}/dt + 1/2dp_{34}/dt) \end{aligned} \tag{8.6.7}$$

（2）交换的初始速率（$R_e{}^0$）：单位为原子 $s^{-1}\cdot g^{-1}$，由 p_{36}和 p_{34}的初始斜率来计算：

$$R_e{}^0 = 2NV_R/mRT\ (dp_{36}/dt + 1/2dp_{34}/dt)_{t=0} \tag{8.6.8}$$

式中，N 为阿伏加德罗常数，V_R 为反应器体积，m 为催化剂质量，R 为摩尔气体常数，T 为交换温度。

（3）交换原子数 $N_e{}^t$ 和可交换原子数 N_s：

$$\begin{aligned} &N_e{}^t = (\alpha_g{}^0 - \alpha_g{}^t)\ N_g \\ \text{和}\quad &N_s = N_g\ (\alpha_g{}^\infty - \alpha_g{}^0) / (\alpha_s{}^0 - \alpha_s{}^\infty) \end{aligned} \tag{8.6.9}$$

式中，$\alpha_g{}^0$、$\alpha_g{}^t$、α_gX^∞、$\alpha_s{}^0$和 $\alpha_s{}^\infty$分别代表^{18}O 在气相（g）和 $t=0$，$t=t$ 及达到平衡时固相（s）的原子分数。

在某种情形下[128]，$\alpha_g{}^\infty = \alpha_s{}^\infty = \alpha^*$，实验是以纯$^{18}O_2$ 作起始物，在非富集的固体上进行，则 $\alpha_g{}^\infty = 1$ 和 $\alpha_s{}^0 = 0.002$（^{18}O 的自然丰度）。

当交换决速步为表面迁移，其表面扩散系数 D_s 可用分散于无限大的表面上（载体）的循环源（金属粒子）模型来计算。在该模型中，物种在时间 t 的扩散量由方程（8.6.10）给出：

$$N_e{}^t = I_0C_{18}\ (4D_st/\pi)^{1/2} \tag{8.6.10}$$

实验一般是在 $t=0$ 和纯$^{18}O_2$ 的条件下进行的。在较大的温度范围内，接近金属的表面浓度（对于 Rh 为 1.33×10^{19}个原子/m^2，对于 Pt 为 1.25×10^{19}个原子/m^2[129]），其中 $O/Pt_s=1$，$O/Rh_s=1.5$。因此，利用 $N_e{}^t$ 对$\sqrt{t}$作图所得的曲线初始斜率 S_1，就可求出扩散系数：

$$D_s = \pi/4\times\ (S_1/I_0C_{18}{}^0)^2,\ S_1 = (dN_e{}^t/d\sqrt{t})_{t=0} \tag{8.6.11}$$

金属晶粒的周长应该是金属负载量（X_m）、金属可接近度（D）和载体的 BET 表

面积的函数：

$$I_0 = (\beta X_m D^2) / A \tag{8.6.12}$$

对于半球状的粒子，$\beta = 8.9\times10^5 m\cdot g^{-1}$（Rh）或 $5.4\times10^5 m\cdot g^{-1}$（Pt）。负载催化剂的金属负载量在 0.2%～1%的范围内，分散度在 50%左右。因此，对于 $A = 100 m^2\cdot g^{-1}$的情形下，I_0 接近 $10^6 m\cdot m^{-2}$。若载体具有较大的氧内部移动性，其体相扩散系数 D_b 可由 Kakioka[130]发展起来的模型来计算：

$$-\ln[(\alpha_g^t - \alpha_s^0)/(\alpha_g^\infty - \alpha_s^0)] = (\rho A/N_g)(4D_b t/\pi)^{1/2} \tag{8.6.13}$$

式中，ρ 和 A 分别为固体的密度和表面积。

$-\ln(\alpha_g^t - \alpha_s^0)$ 对 $\sqrt{t}$ 作图所得的曲线斜率 S_2，说明整个表面被完全交换了（图 8.17）。我们可得

$$D_b = \pi/4\ (S_2 N_g/\rho A)^2 \tag{8.6.14}$$

8.6.3 溢流物种与固相的反应

溢流物种能通过与接受体发生固相反应而还原或氧化固相接受体。这样的反应，在催化反应过程中是非常重要的。诸如，积炭的气化，将积炭从催化剂表面上清除出去，氧化物还原成亚稳态的氧化物或接受体的重新氧化都可维持催化剂的催化活性。

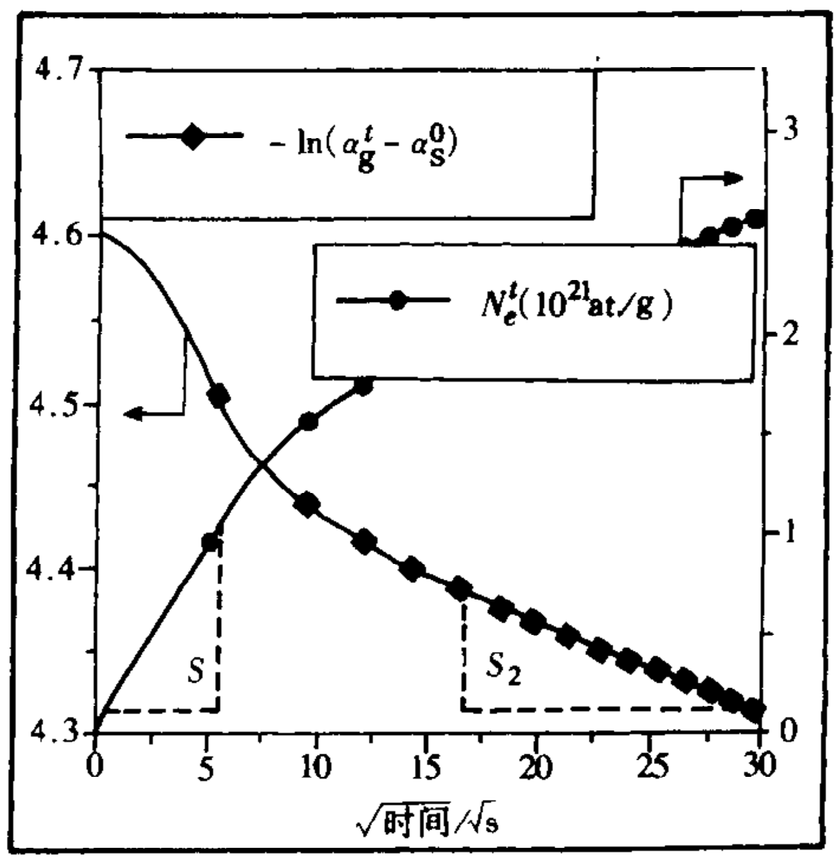


图 8.17　表面与体相间的区别

涉及有机物的催化反应，都能导致在氧化物表面上的积炭，这些积炭物种致使催化剂失活。例如，从金属上溢流来的 H 或 O 与催化剂表面上的积炭反应，生成 CH_4 或 CO_2 将积炭物种除去。对于酸催化的烃类反应，催化剂的失活是由积炭物或积炭物种的前驱物占据了酸性位而引起的。负载在氧化物上的过渡金属能作为原子 H 或原子 O 的溢流源将积炭物种加氢或氧化，以防止积炭物种前驱物在载体表面上的累积。因此，在催化重整和加氢重整中的溢流氢，及在选择氧化反应中的溢流氧都能将积炭从氧化物上除去。例如，当 Pt 存在时，将 O_2 活化产生活性 O 从而使表面上的烧炭速率大大加快。在 Pt 上形成原子 O 迁移到 Al_2O_3 表面，来自溢流 O 与积炭物的氧化速率大大快于与来自气相中 O_2 的氧化速率。同样溢流 H 能稳定 H－Y 分子筛的催化活性，层柱蒙脱土可防止 1，2，4－三甲基苯的歧化和烷基化反应过程中的积炭形成。采用 H_2 作为载气及在分子筛中加入微量的 Pd 或与 Pd/Al_2O_3 催化剂相混合，在 Lewis 酸性位上的积炭将可完全避免。

Weng[131]等将炭沉积在 MoO_3 上，然后将 MoO_3 与 Sb_2O_3 机械混合，当掺有 Sb_2O_3 的样品在空气中氧化时，积炭可迅速清除，因此 Sb_2O_3 被认为是氧的溢流源。

金属或金属硫化物可以提高积炭的气化速率，Rodriguez 和 Baker[132]的最新研究表

明，采用单晶石墨和电镜捕捉到了溢流的证据，与金属硫化物粉末（MoS，FeS_2，FeS）直接接触的石墨表面，在室温下与 H_2 反应，由于积炭气化后留下小坑，在远离催化剂的区域都能找到这样的小坑。当金属硫化物与石墨相分隔时，在室温下石墨上也能形成这样的小坑，由于小坑的浓度随着远离金属硫化物而降低，因此他们认为：H_2 可在表面上和通过气相（低压，2.7×10^{-5}Pa H_2）来传递，将负载金属（Ni/Al_2O_3，Co/Al_2O_3，Ni/硅藻土）与负载有铁的活性炭机械混合，将增加在 H_2 或在 H_2/H_2O 中的气化速率。在负载催化剂上产生的原子 H 在载体表面上溢流，然后溢流到活性炭上，最后溢流到铁催化剂上。他们认为：溢流 H 提高了 Fe 的活性，将更多的活性炭溶解于 Fe 中。加氢气化和水蒸气气化速率都由于负载催化剂的存在而提高了，即使将负载催化剂置于 Fe/C 催化剂床层的上部或下部，在 1 123K 反应温度下，可提高 3 倍的速率。两种催化剂机械混合所得的杂合催化剂则可提高 11 倍的气化速率。

大量的研究已经表明：金属氧化物的 H_2 还原温度由于加入过渡金属（其中 Pt 和 Pd 是最活泼的金属）而下降。例如，在 Pt、Pd、Cu 和 Ni 上形成的表面氢能提高 CuO、NiO、Co_3O_4的还原速率。同样地，当过渡金属存在时，金属氧化物由于溢流 H 的产生而能被烃类还原。在许多情形下，金属氧化物被溢流 H 还原是一个催化过程，催化剂载体被溢流 H 还原将产生特殊的催化性能。强相互作用（SMSI）是由于载体表面被还原所致。即，TiO_2 还原成 TiO_x，所得的负载金属催化剂与负载在非还原性载体上的金属催化剂相比具有不同的催化活性和选择性。

由于氧化物本身在一定温度下不具有解离吸附 H_2 的能力，而过渡金属却很容易解离 H_2，因此，在过渡金属存在下，金属氧化物的还原是非常迅速的。例如，TiO_2 即使在 773K 时都不容易为 H_2 还原，而在 Rh/TiO_2 催化剂中 TiO_2 在 710～790K 时即可被 H_2 还原，这个过程的决速步被认为是 H 从 Rh 到 TiO_2 的溢流过程。

如图 8.18 所示，当 Pt 和 Pd 加入到纯的 NiO 样品中去，其还原速率明显改变。值得注意的是，当 1/4～1/3 的 NiO 在 Pd 存在下被还原时，无过渡金属杂合的 NiO 的还原量还在检测极限以下。图 8.19 显示了即使在极小量的金属存在下都可提高 NiO 的还原速率，负载在 Al_2O_3 或 SiO_2 载体上，还原速率均可提高。由此可知，溢流可以穿过氧化物载体表面而到达 NiO。金属增加了氧化物上 H 的浓度，但通常不会降低还原的活化能。

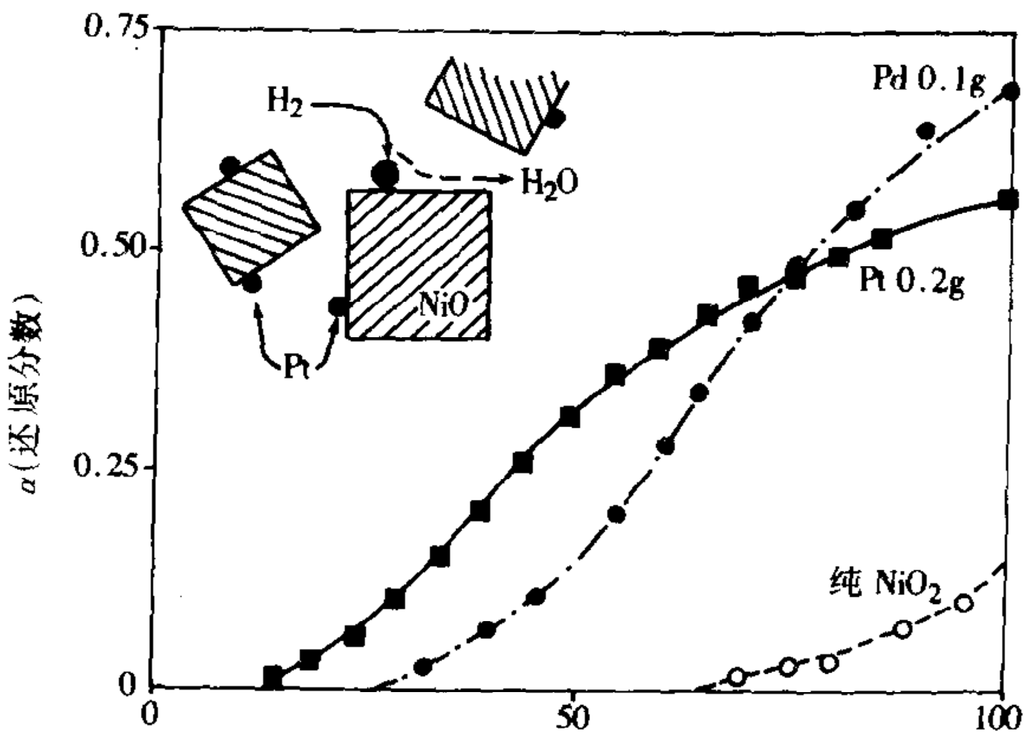


图 8.18　Pt、Pd 的加入对 Ni 还原（484K）的影响

当添加质量分数为 0.15% Pt 后，V_2O_5 被 CH_4 还原的起始温度从 773K 降低到 453K，因此可认为：CH_4 首先吸附在 Pt，然后发生解离，其分子散片溢流到 V_2O_5 载体上。其他例子还有 WO_3、MoO_3 在过渡金属存在时的还原。

8.6.4 分子物种的溢流

如上所述，大部分有关溢流的研究都集中在H和O的溢流上。其他形式的溢流物种也可以参与在载体表面上的溢流。已有大量实验事实证明：不少分子在金属表面上活化而产生可溢流的分子或分子散片，然后在载体表面上迁移，这种直接吸附在载体表面上的物种可与吸附在金属上的H和O反应。

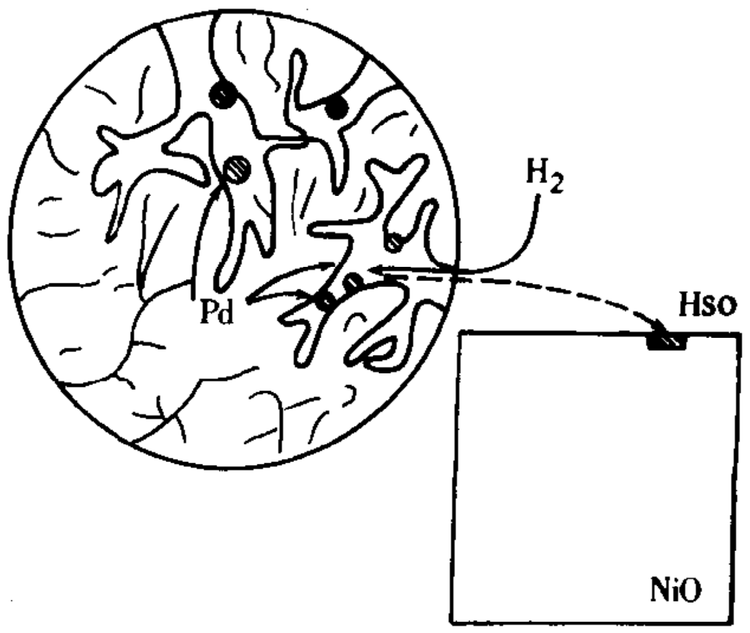


图 8.19　Pd 催化剂通过氢溢流提高 NiO 还原速率机制的示意图

在金属催化剂上 CO 和 NO 反应生成 NCO，然后从金属表面迁移到载体表面上。IR 光谱可以区分 Pt/SiO_2 催化剂上的 Pt－NCO（2 180 cm^{-1}）和 Si－NCO（2 310cm^{-1}）。IR 光谱可跟踪在 Pt 表面上吸附物 NCO 的减少，和在 SiO_2 表面上吸附物 NCO 的形成，这种 NCO 从金属 Pt 到 SiO_2 的溢流可发生在 373～425K 的温度范围内。其中一部分在金属活性中心上的 NCO 分解成 CO。在 Rh/SiO_2 催化剂上，人们考察了在 603K 时 Si－NCO 物种在多种气氛中的变化，吸附在 Rh 表面上的 N 与 CO 反应生成 NCO，且其形成的速率大大快于在 SiO_2 表面上的形成速率。当气相中的 CO 和 NO 被抽空后，Rh－NCO 将消失，而 Si－NCO 仍然存在。

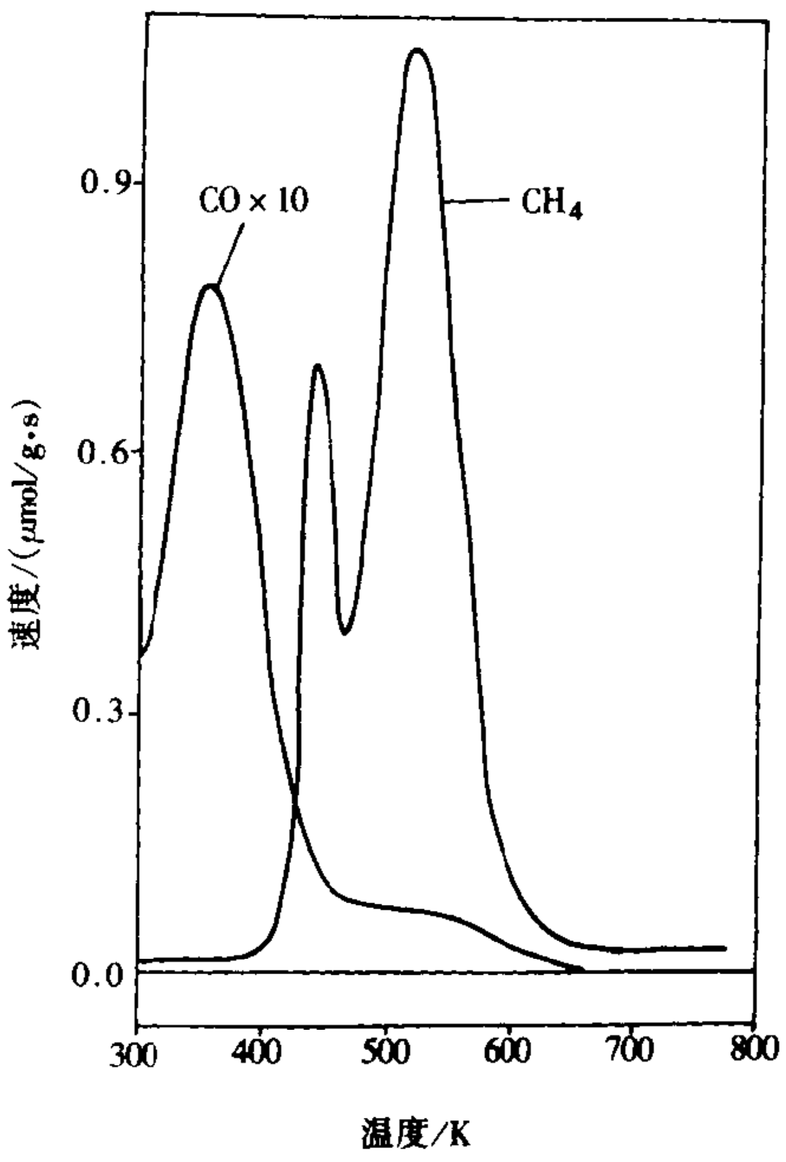


图 8.20　5.1% Ni/Al_2O_3 催化剂预吸附 CO 在纯 H_2 中的 TPSR 谱

8.6.5 合成气反应中的分子物种溢流

合成气甲烷化和费－托合成是近几十年来研究较为广泛的反应之一。对负载金属催化剂上 H_2 和 CO 反应生成的吸附物种的研究已作了大量工作。最常用的是采用红外光谱来研究在催化剂表面上吸附的表面中间体，诸如，甲酸根（$HCOO^-$）和甲氧基（CH_3O^-）。其他的研究方法还有程序升温脱附（TPD）和程序升温反应（TPSR）。这是一种在检测表面吸附物种的化学计量和吸附位置等方面十分有效的工具。在此对甲氧基的形成和反应性能作较详细的讨论以说明分子物种的溢流。

通过在 H_2 气流中的 TPSR 实验可以验证溢流物种 CH_3O^- 的存在及其在载体表面上的吸附。在室温下 CO 很容易在金属表面上吸附，该吸附的 CO 在 H_2 气流中程序升温时与 H_2 反应生成 CH_4。利用 Ni/SiO_2 催化剂在 TPSR 过程中只观察到一个很窄的 CH_4 峰，而在 Ni/Al_2O_3 催化剂上可观察到两个 CH_4 峰。大量的研究结果表明：其中一个 CH_4 峰是吸附

在 Al_2O_3 载体表面上的溢流 CH_3O^- 加氢所产生的。如图 8.20 所示，在 5.1%Ni/Al_2O_3 催化剂的 TPSR 实验中可观察到两个 CH_4 信号峰，其中窄的低温 CH_4 峰归属于在金属上吸附的 CO 加氢所产生的，而宽的高温 CH_4 峰归属于甲氧基加氢所产生的。

在 TPSR 过程中发生的表面反应主要有：①当温度升高时，吸附在金属 Ni 上的 CO 加氢生成 CH_4；②在活化和溢流过程中发生 $CO+H_2$ 反应生成 CH_3O^-；③在某一中间温度下，Ni 表面上的 CO 消耗完而 Al_2O_3 表面部分地被 CH_3O^- 所覆盖；④在较高温度下，CH_3O^- 加氢生成 CH_4，该反应可以在 Al_2O_3 上或在 $Ni-Al_2O_3$ 界面上进行。

同位素示踪技术可用来验证上述过程的各个阶段。当温度升高到某个阶段，这时在金属 Ni 上吸附的大部分 CO 被消耗完。切换到同位素标记的^{13}CO 进行吸附。我们知道，室温下在 Ni 上残留的^{12}CO 都能被^{13}CO 所置换，紧接其后的 TPSR（如图 8.21 所示）谱显示了一个$^{12}CH_4$ 峰，归属于 Al_2O_3 上吸附的$^{12}CH_3O^-$ 加氢所致；两个$^{13}CH_4$ 峰，低温$^{13}CH_4$ 峰归属于 Ni 上吸附^{13}CO 的加氢，高温$^{13}CH_4$ 峰归属于 Al_2O_3 上$^{13}CH_3O^-$ 的加氢所致。因为 Al_2O_3 表面没有被$^{12}CH_3O^-$ 饱和覆盖，还可以吸附^{13}CO 并与 H_2 反应生成$^{13}CH_3O^-$。

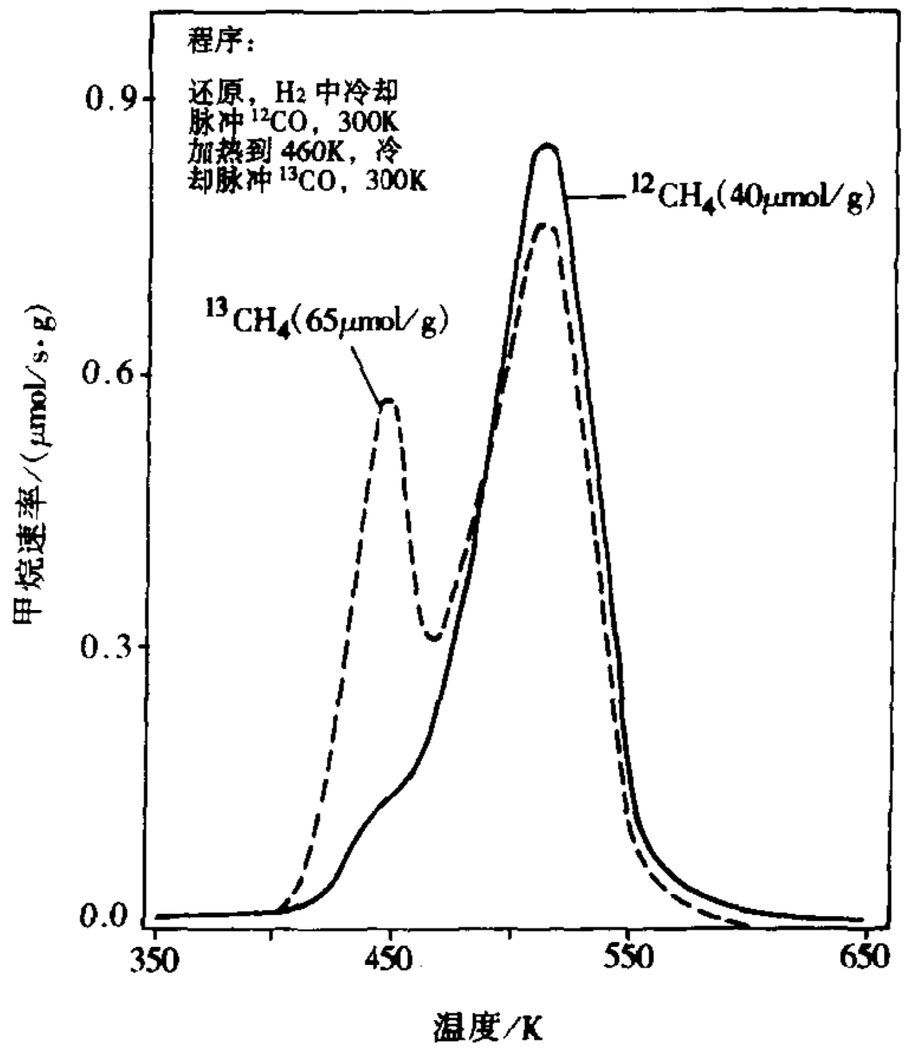


图 8.21　5.1% Ni/Al_2O_3 催化剂在纯 H_2 中的 TPSR 谱

预处理条件：300K 先吸附^{12}CO，并经 H_2 中程序升温至 460K 清除部分^{12}CO，再于 300K 吸附^{13}CO

385K 时，CH_3O^- 溢流速率快于甲烷化速率。因此，在此温度下，大部分 Al_2O_3 表面为 CH_3O^- 所占据。当温度升高时，CH_3O^- 分解而生成 H_2 和 CO，这一结果已为多个实验所证实。在相同催化剂上吸附甲醇的 TPD 谱中，在相同的温度区有类似的 CH_4 峰产生。而且，在 TPSR 过程中，甲醇在与 CH_3O^- 相同的温度下加氢生成 CH_4。另一实验结果验证了 CH_3O^- 是在 Al_2O_3 载体上形成的。在 Ni/Al_2O_3 催化剂上吸附$^{13}CO+H_2$ 后形成$^{13}CH_3O^-$，再吸附 C_2H_5OH。在随后的 TPSR 过程中，可检测到大量的$^{13}CH_3OH$，而在正常的吸附乙醇的 TPSR 谱中检测不到 CH_3OH 的生成。CH_3O^- 吸附在载体表面上的另一个证据就是机械混合的 $Ni/Al_2O_3+Al_2O_3$，$Ni/SiO_2+Al_2O_3$ 的催化剂体系。在该杂合催化剂中，发现溢流物种可以穿过催化剂中 SiO_2 的表面而迁移到 Al_2O_3 表面上，而且即使在 Ni/SiO_2 催化剂中的 SiO_2 表面上的可溢流 CH_3O^- 量是很微小的，但仍可穿过 SiO_2 表面而发生溢流。

在 Ni/TiO_2 上 CO 与 H_2 的共吸附可以形成 CH_3O^-，但其溢流的速率大大小于 Ni/Al_2O_3 催化剂，如图 8.22 所示，385K CO 与 H_2 在 Ni/TiO_2 上共吸附时，很容易形成

CH_3O^-。从图 8.22 可以清晰地看出：在 Ni 上的^{13}CO和 TiO_2 上的$^{13}CH_3O^-$可同时存在。这些吸附物种可为不同同位素标记的实验来研究，从而获得每一步的加氢速率。

尽管大幅度改变了金属含量和采用不同种类的载体，仍能观察到 Ni/Al_2O_3 催化剂上的溢流形成的 CH_3O^-。由溢流产生 CH_3O^-是一个普遍现象，在其他载体（诸如 La_2O_3 和 CeO_2）负载的其他不同金属（诸如 Ru，Pt，Pd，Co 等）催化剂上都观察到了这种现象。

在 Pt、Pd 上的溢流速率相对快于金属 Ni 上的 CO 加氢速率。Rubbins 和 Marucchi－Soos[133]等采用 IR 光谱和 TPSR 技术所获得的结果清楚地显示了在 Pt/Al_2O_3 上的溢流和加氢的各步反应。当 Pt/Al_2O_3 催化剂在 H_2 气流中加热时，Pt－CO转化成 $Al-OCH_3$ 的过程可为 FTIR 检测到。在 TPSR 实验中，可清楚地观察到两个 CH_4 峰。与 Ni/Al_2O_3 和 Ni/TiO_2 催化剂相反，溢流的 CH_3O^-具有比吸附在 Pt 上的 CO 有更高的加氢活性。甲酸根的谱带也被 IR 光谱检测到，但它的反应活性较低。在瞬变应答实验中，CH_3O^-的加氢速率较快，这表明催化剂在稳态反应过程中溢流物种起着很重要的作用。

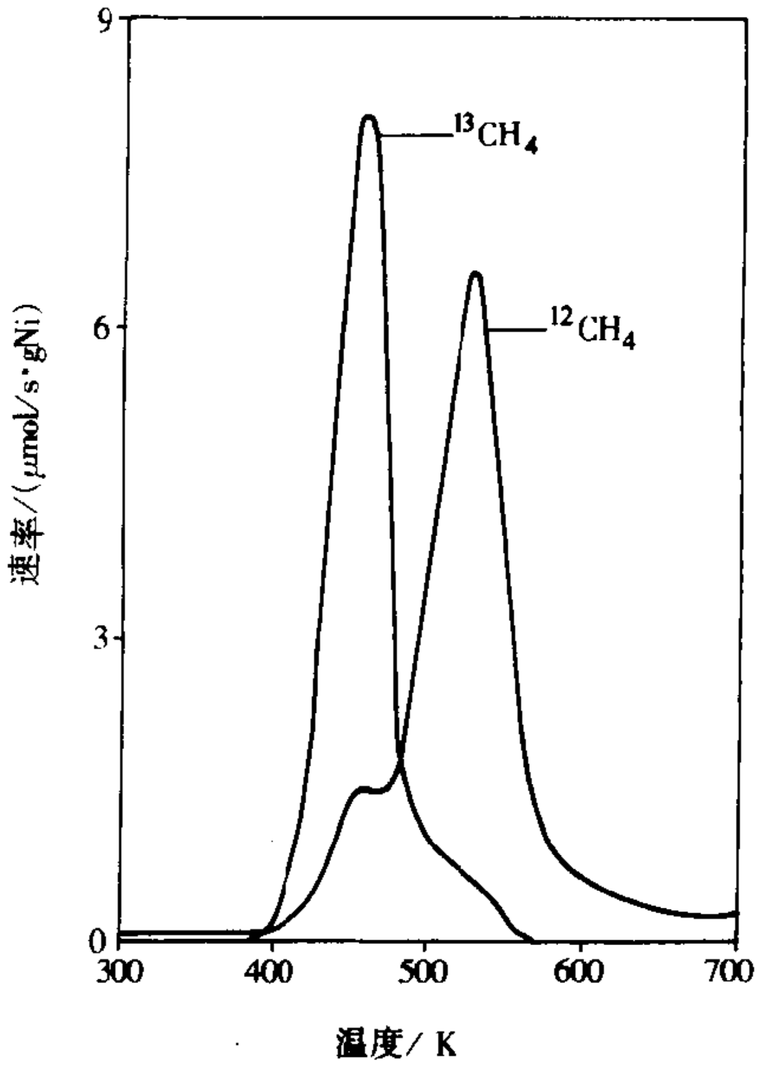


图 8.22　5% Ni/Al_2O_3 催化剂在纯 H_2 中的 TPSR 谱
预处理条件：385K 在 H_2 中先吸附^{12}CO，并经 H_2 中程序升温至 490K 清除部分^{12}CO，再于 300K 吸附^{13}CO

Flesner 和 Falconer[134]也考察了 Pt/Al_2O_3 的 TPSR，发现了吸附在 Al_2O_3 上的 CH_3O^-比吸附在 Pt 上的 CO 具有更高的反应活性。与 Ni 催化剂上的溢流过程相同，Al_2O_3 与 Pt/Al_2O_3 机械混合的催化剂可观察到 CH_3O^-吸附在 Al_2O_3 上。通过改变 TPSR 中的升温速率，可测出 CH_3O^-溢流的活化能，实验结果表明，CH_3O^-溢流的活化能低于在 Pt 上的 CO 加氢活化能。类似的结果也可在 Ni/Al_2O_3 催化剂上获得。

同样地，在 Pt/TiO_2、Pd/Al_2O_3和 Pd/La_2O_3 催化剂上，CH_3O^-的加氢速率普遍地快于在金属上 CO 的加氢速率，这一现象可在瞬变应答实验中清晰地得到验证。因此，不太容易在 TPSR 中检测到两个分裂的 CH_4 峰。在 Pd/SiO_2 催化剂和 Pd/La_2O_3 催化剂之间存在很大的差异，我们知道，在 SiO_2 上不易产生 CH_3O^-，所以，TPSR 实验中在 Pd/SiO_2 催化剂上的甲烷化速率较低，大部分的 CO 没有反应而脱附。相反，Pd/La_2O_3 和 Pd/Al_2O_3 催化剂在 TPSR 实验中的甲烷化速率很快。Palazov[135]等运用 IR 光谱技术在催化剂上观察到快速溢流而形成 CH_3O^-。相同的趋势在稳态反应也存在。在稳态条件下，Pd 是通过溢流形成 CH_3O^-的最活泼金属催化剂。溢流是 Pd 催化剂的甲烷化活性较强烈地依赖于载体的一个很重要的因素。

相对于 Pd、Pt 催化剂上 CO 加氢速率快于溢流速率，使得对这一溢流过程的研究

更为复杂。但采用同位素标记的 TPSR 技术，就可以测定出溢流过程的活化能为43kJ/mol。通过所谓的中断反应，即用^{13}CO来置换在 Pt 上吸附的^{12}CO可以测出在某一温度下形成的 CH_3O^- 的溢流量。这种方法还可计算出溢流速率。图 8.23 显示了由此计算出的溢流速率与甲烷化速率的比较。值得注意的是，就在略高于室温的条件下反应生成的 CH_3O^- 就开始溢流了。

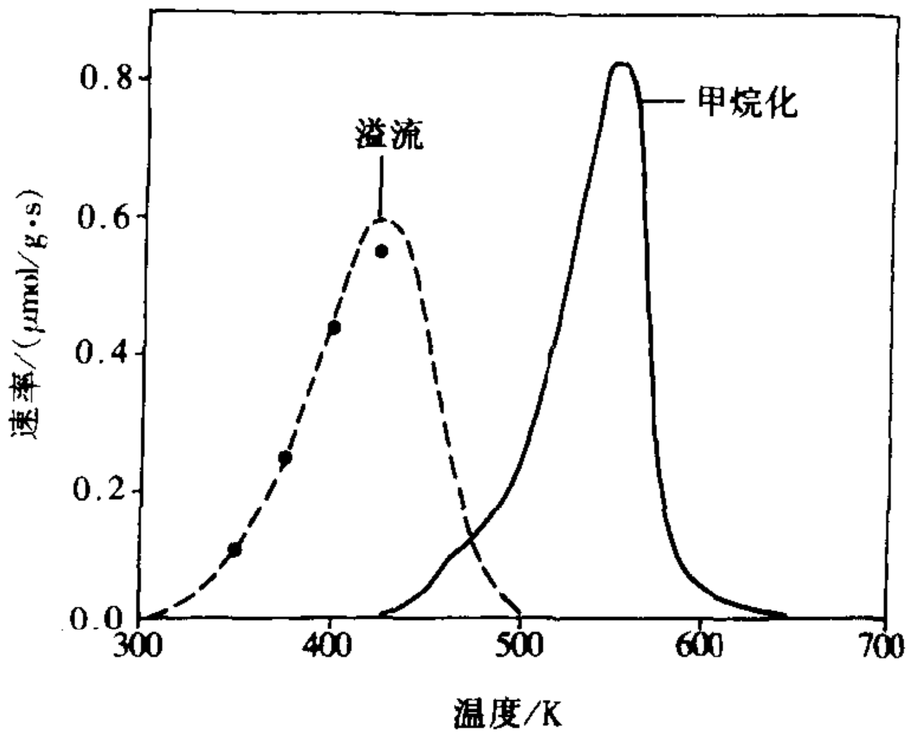


图 8.23　在 TPSR 过程中溢流速率（虚线）与甲烷化速率（实线）的比较

上述研究表明，溢流物种 CH_3O^- 是表面反应很容易产生的分子物种。但 CH_3O^- 形成的确切部位和是何种物种参与从金属到载体的溢流，迄今仍没有明确的答案。Robbins 和 Marucchi－Soos[133]无法区分 CH_3O^- 是在 Pt 上产生（Al_2O_3 仅仅作为 CH_3O^- 的蓄水池），还是在 Al_2O_3 的阳离子 Al^{3+} 上生成。Anderson 和 Jen[136]的量子化学计算表明：CH_3O^- 作为离子从一个 Al^{3+} 位移动到另一个与 H^+ 相连接的 Al^{3+} 位，而 H^+ 从一个 O^{2-} 位移动到另一个 O^{2-} 位。

8.6.6　溢流氢的加氢反应

直接吸附在载体上的分子，也可以被溢流 H 加氢。苯加氢是说明这种反应的一个非常好的例子。Ioannides 和 Verykios[137]比较了负载 Rh 催化剂和各自载体（SiO_2、Al_2O_3、TiO_2）的苯脱附和加氢的差别，他们发现苯和甲苯是以分子形态弱吸附在载体表面上的。在其 TPD 实验中，这些芳香烃从负载 Rh 催化剂和从载体上的脱附行为没有多大的区别。峰温都在 403K 以下。在 Rh 金属上吸附的苯和甲苯的量只是总的吸附量的一小部分。这部分苯和甲苯是强吸附在 Rh 金属表面上，一般难于以分子形态脱附。在 298K、338K 和 388K 等不同温度下暴露于 H_2 中，随后进行 TPD 实验，发现载体上吸附的苯和甲苯没有发生变化就从载体上脱附下来。

而在负载的 Rh 催化剂上，所得的结果却完全不同。即使在 298K 暴露于 H_2 中，载体上弱吸附的苯都被加氢生成环己烷。也就是说，在 Rh 上 H_2 发生解离，然后溢流到载体上，在载体上将苯加氢产生环己烷。环己烷很容易从载体上脱附下来，当 H_2 一引入到催化剂体系中就可以在气相中检测到环己烷。298K 时 Rh/Al_2O_3、Rh/TiO_2 催化剂上的苯加氢是非常快速的。载体上的苯在此温度下都被加氢产生环己烷。上述实验很清楚地证明了溢流 H 的存在，因为当无 Rh 存在时，任何加氢反应都没有发生。我们已经知道，在加氢以前苯吸附在载体 Al_2O_3 上，而 H_2 吸附在 Rh 金属上，这两个物种的反应必然涉及溢流过程。

同样地，甲苯弱吸附在 Rh/Al_2O_3、Rh/SiO_2、Rh/TiO_2 催化剂的载体表面上，在 298K 时加氢产生甲基环己烷，但其加氢的速率低于苯加氢的速率。强吸附在 Rh 金属

上的甲苯即使在 388K 也没有发生加氢反应。在 Ioannides 和 Verykios[137]的 TPR 实验中，他们观察到溢流的 H 将吸附在载体上，甲苯加氢生成甲基环己烷。类似的结果可在 Pd/Al_2O_3 催化剂上获得。在低于室温的反应温度下，弱吸附的苯和甲苯很容易地加氢产生环己烷和甲基环己烷。当用预先吸附 CO 的催化剂进行相同的实验，则发现加氢反应被抑制。这是因为大部分的 H_2 吸附位被强吸附的 CO 所据，H 溢流受阻所致。弱吸附的苯和甲苯在加氢以前和 CO 脱附之前就脱附了。这一实验也表明加氢反应不是因为高温处理在 Al_2O_3 载体上产生了新的活性中心。

Ioannides 和 Verykios[137]认为，在稳态条件下，303K 时的苯加氢速率受到载体表面上发生的反应的影响或控制。其他的研究者从稳态实验中获得了类似的结果。Lin 和 Vannice[138]等发现，采用强酸性的载体，其甲苯加氢的转化频率因子是采用弱酸性载体的 4 倍，他们将此差异归因于溢流 H。苯加氢反应也同样，他们认为苯吸附在载体的酸性位上，与溢流 H 发生反应。因此，反应速率是发生在金属上和发生在载体上加氢速率的总和。实际上，金属晶粒与载体接触周围的界面是溢流物种发生反应的部位。当载体在反应中起着重要的作用时，基于金属分散度的转化频率因子就毫无意义了。

由负载催化剂和载体机械混合而制得杂合催化剂上苯加氢的研究，进一步直接显示了溢流 H 将吸附在载体上进行苯加氢。催化活性（以每毫克 Pd 计）随着 Pd/Al_2O_3 催化剂被 Al_2O_3 稀释而增加。Pt/Al_2O_3 催化剂的苯加氢活性也有同样趋势。Ceckiewiez 和 Delmon[139]观察到，当 Pt/Al_2O_3 催化剂被 20 倍的 Al_2O_3 稀释时其比活性增加了 4 倍。当 Pt/C 催化剂用活性炭稀释时，苯加氢的总的转化率有所下降，但其比活性在增加，而活性炭是没有加氢活性的。表 8.8 中的数据表明，以每毫克 Pt 计的转化率随着稀释不断增加，当稀释倍数为 99 时，其转化频率是 Pt/C 催化剂的 6.6 倍。因此他们认为，在稳态反应时，一部分加氢反应是发生在 Pt 上吸附的苯和 H_2 之间，而另一部分是发生在吸附在 C 载体上的苯和溢流的 H 之间。

表 8.8　机械混合的活性炭和 Pt/C 催化剂的苯加氢反应性能[97]

活性炭与 Pt/C 比	转化率/（mg/Pt）	转化频率因子/（$mol \cdot h^{-1} \cdot g \cdot Pt^{-1}$）
0	8.6	0.55
3	16.8	1.08
9	26.1	1.68
20	37.9	2.45
50	56.4	3.64
99	59.4	3.64

表 8.9　催化剂及催化剂混合物上的异丁烯加氢反应中异丁烷的产率[140]

催化剂	异丁烷产率/%
Pt/KA	3
NaY	2
Pt/KA + NaY（机械混合）	93
Pt/KA + HZSM－5（机械混合）	91

表 8.9 中的数据展示了溢流 H 在杂合催化剂中异丁烯加氢中的作用。由于异丁烯分子太大，无法进入 Pt/KA 催化剂的孔道中，而且 H_2 不能在 NaY 分子筛上活化。因此，H_2 的活化在 Pt 催化剂上进行，产生的原子态 H 溢流到 NaY 分子筛上，异丁烯在 NaY 分子筛上加氢，Pt 是处于 KA 分子筛的孔道中，因为 CO 不能吸附在 Pt 金属上，而 H_2 却能吸附在 Pt 上。由此可知，加氢反应不是发生在 Pt 表面上。图 8.24 显示了在杂合催化剂上的异丁烯加氢的模型。当 HZSM－5 分子筛替代 NaY 分子筛，其机械混合的 Pt/KA－HZSM－5 杂合催化剂同样可以获得类似的转化率。而用不含有—SiOH 的分子筛与 Pt/KA 催化剂机械混合制得的杂合催化剂，其异丁烷的产率几乎为零，因此，—OH 对于 H 表面迁移是非常重要的。

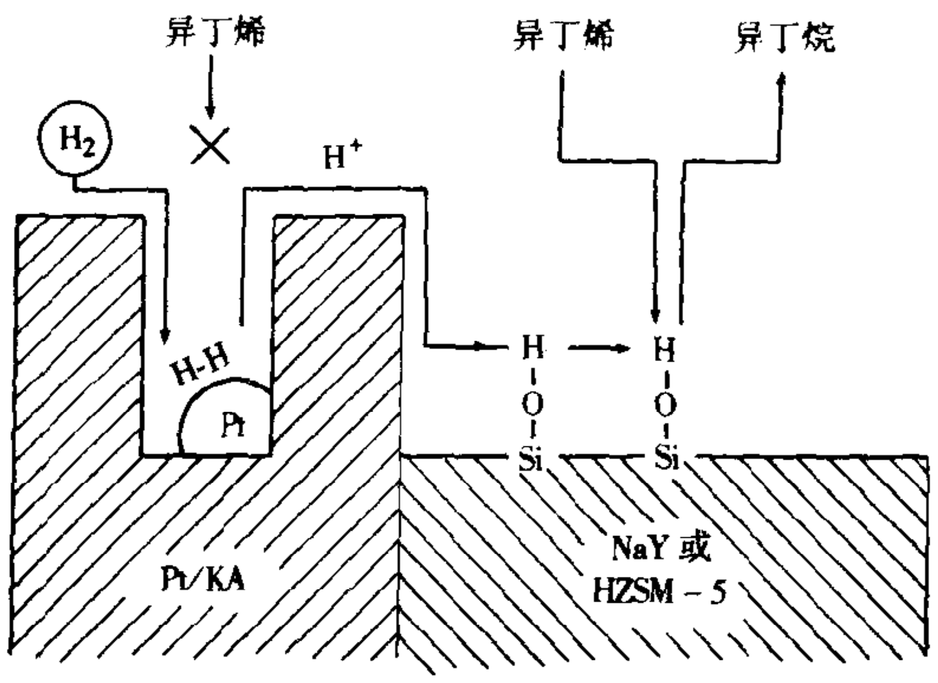


图 8.24　异丁烯在杂合催化剂上的加氢模型

Chen 和 Falconer[141] 在 Ni/Al_2O_3 催化剂上吸附了甲醇、乙醇、1－丙醇、二甲醚、甲酸、甲醛和丙酮，然后在 H_2 流中程序升温，主要的加氢产物是甲烷，除了甲酸以外，有机分子只吸附在 Al_2O_3 表面上，而 H_2 仅在 Ni 金属表面上解离吸附。因此，H 必然从 Ni 金属上迁移到 Al_2O_3 载体上，与吸附在 Al_2O_3 载体上的有机分子反应生成甲烷。如图 8.25 所示，几乎所有的醇以相同的速率生成 CH_4，只检测到少量的其他产物。H 溢流到 Al_2O_3 表面上，在低温下与醇中的—OH 交换，然后形成 CH_4。有人认为决速

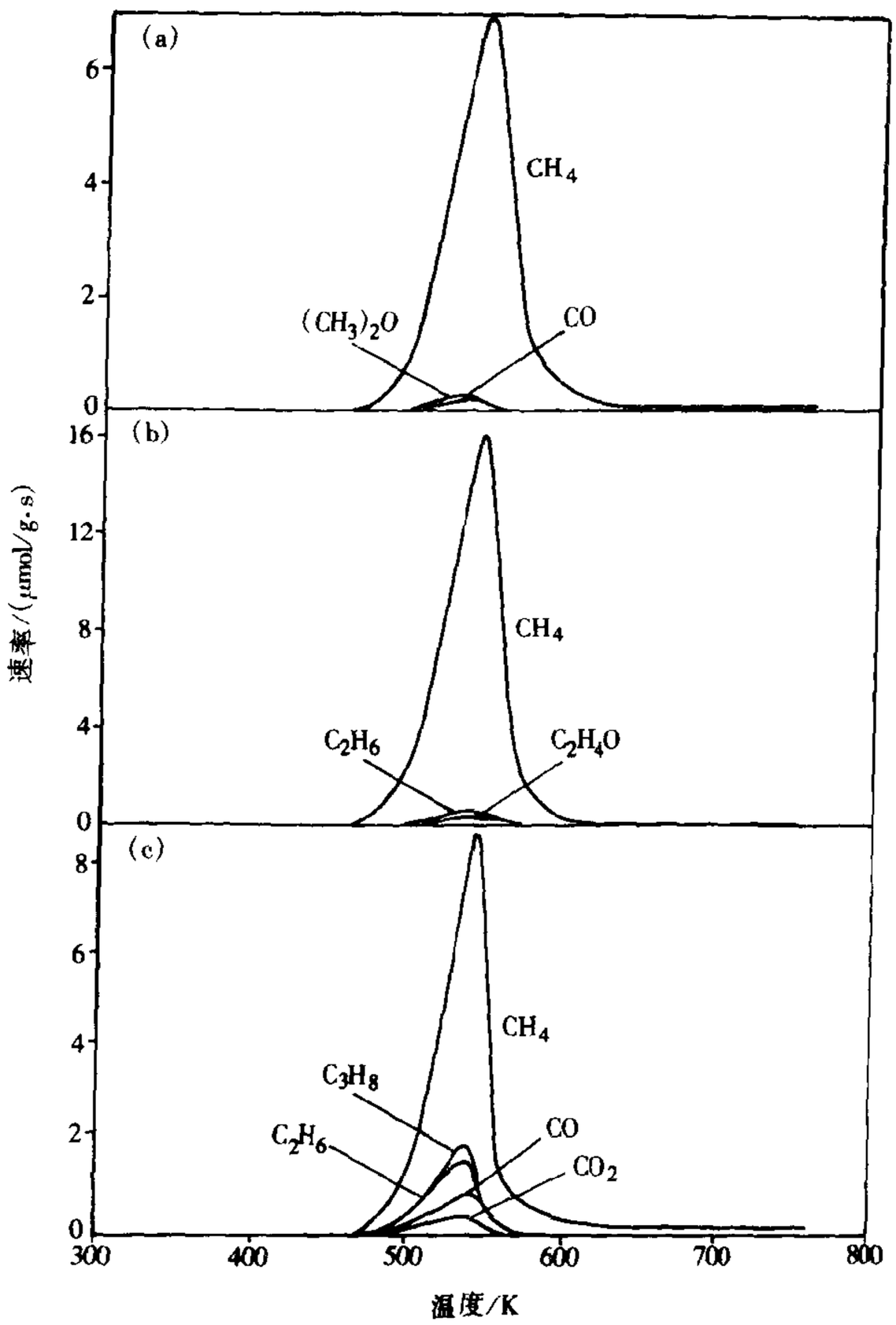


图 8.25　5.7%Ni/Al_2O_3 催化剂在纯 H_2 中的 TPSR 谱
预处理条件：300K 时吸附 2μL (a) CH_3OH; (b) C_2H_5OH; (c) $1-C_3H_7OH$

步不是 H 的溢流。由于加氢速率与 TPD 中的分解速率基本上是一致的，因此醇的反溢流被认为是决速步。反应是在 $Ni-Al_2O_3$ 的界面上进行的。这些研究的一个重要方面在于两个反应物（氢和有机分子）分别处于催化剂的不同相中，要发生反应必然需要一个或两个物种在载体表面上发生溢流。

在 TPO 实验中用 O_2 替代 H_2，吸附在 Pd/Al_2O_3 催化剂的 Al_2O_3 上的有机物被氧化成 CO、CO_2 和 H_2O。而仅在 Al_2O_3 载体上，氧化反应非常缓慢。这就是说，要么氧溢流去氧化有机物，要么有机物溢流回到界面而被氧化。

由四甲基原硅酸酯在甲醇中水解，经超临界抽提除去甲醇而制得的气溶胶中存在大量甲氧基。无 Pt/Al_2O_3 催化剂存在的气溶胶样品，即使在 H_2 流中 703K 时也观察不到反应。但当与 Pt/Al_2O_3 混合后，溢流的 H 与 SiO_2 上的 CH_3O^- 反应而生成 CH_4，而且，即使 Pt/Al_2O_3 催化剂处于 SiO_2 床层的上部，其反应速率与杂合催化剂是相同的。由此可知，SiO_2 表面上的扩散是快速的，而 H 从 Pt/Al_2O_3 催化剂到 SiO_2 上的迁移是相对困难的。当在 SiO_2 上点缀少量的 Pt/Al_2O_3，采用 IR 光谱来跟踪，发现 CH_3O^- 的消失速率，无论是在催化剂的四周还是在其他远离催化剂的部位都是相同的。

Baumgarten 和 Dedek[142]观察到，吸附在 Al_2O_3 上苯甲酸的氧化速率随着 Pt/Al_2O_3 的加入而增大。当 Al_2O_3 与 Pt/Al_2O_3 混合之前，苯甲酸已经吸附在 Al_2O_3 表面上，因此可以肯定苯甲酸是吸附在 Al_2O_3 上，而 O_2 是吸附在 Pt 上的，在反应之前，两个反应物是处于不同的分立两相中。氧化反应的发生必然需要 O 的溢流，这是结炭氧化反应的一个典型例子。

8.6.7 催化活性中心的遥控

Delmon 及其合作者提出了这样一种机制：溢流物种可以产生或再生催化剂的活性中心，并称之为遥控（Remote Control）。例如，供体相上产生的溢流物种与接受体反应而使接受体产生或再生具有催化活性和选择性的活性中心，因此，与催化活性中心（即接受体相）截然不同的供体相控制着催化活性中心的数量和性质。这样的溢流过程用来解释大量的在分离两相中存在的较强协同作用的实验事实。O 原子的连接形式的存在可帮助解释在过渡金属中的金属 - 氧的化学计量关系，如图 8.26 所示。Delmon 和 Matralis[143]指出：遥控的一个重要方面在于少量的溢流物种就能产生一个能传递成千上万个分子的活性点。遥控这个概念迄今还没有被广泛接受。遥控不同于由溢流 H 或溢流O 所引起的氧化物的活化。产生遥控作用的物种溢流的停止将引起催化活性的改变，甚至可能消失。

双功能催化或形成新的活性相这两个概念常用来解释含有多种组分的催化剂催化活性的特异性。在双功能催化剂上，中间体物种在一个活性相上形成、脱附，然后在反应相（第二相中）重新吸附等。Weng[131]等认为，溢流 O 经由遥控能提高催化剂的活性和选择性，并

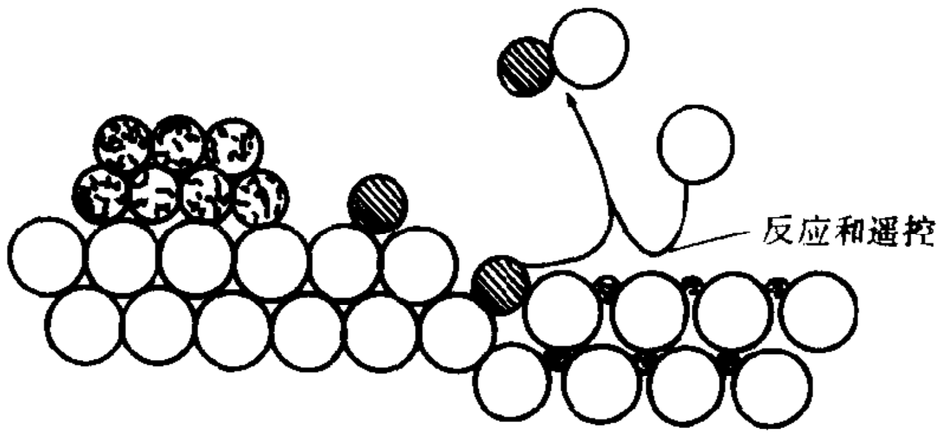


图 8.26 由溢流遥控可还原氧化物的活化过程

减缓失活速率。溢流O能起到如下一个或几个作用：防止活性相表面的还原，减缓结炭速率，防止烧结，促进固相反应等。

机械混合的催化剂，常常用来清楚地表明溢流在遥控催化剂活性中心的数量和性质中的作用，两种固体物加入到戊烷中，然后蒸发，以形成具有最小机械磨损的混合物。现有的表征手段都不能检测到混合后的两个氧化物相中的任何组成和结构上的变化。诸如，Sb_2O_4、$BiPO_4$ 或 Bi_2O_3 的供体相，在选择氧化反应中能防止失活，因为 O_2 在供体相解离，然后产生溢流的原子 O。Weng[131]采用同位素示踪技术，用上述机械混合的杂合催化剂去催化异丁烯氧化制甲基丙烯醛和正丁烯的氧化脱氢反应。从 Sb_2O_4 相溢流来的 O 迁移至活性相 MoO_3，溢流的 O 重新氧化和还原 MoO_3，比直接用 O_2 快得多。遥控过程的具有戏剧性作用的一个例子如图 8.27 所示。当 Sb_2O_4 与 SnO_2 机械混合的催化剂用于异丁烯氧化制甲基丙烯醛的反应，发现与相同质量的 SnO_2 催化剂相比催化活性可提高 11 倍之多，SnO_2 相是催化活性相，而 Sb_2O_4 本身却完全是没有活性的。另一个例子是异丁烷氧化制甲基丙烯醛，当在 $Fe_2(MoO_4)_3$ 中添加 Sb_2O_4 后，可大大提高其选择性和活性，并减缓失活的速率。溢流 O 可防止无催化选择性还原相的晶粒长大。对于纯 $Fe_2(MoO_4)_3$ 相来说，XRD 可检测到 MoO_2 和 $FeMoO_4$ 相的存在，而对于 Sb_2O_4 与 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的混合物来说，则只检测到 $Fe_2(MoO_4)_3$ 相。对于正丁烯的氧化脱氢反应来说，由于 $ZnFe_2O_4$ 还原而失活，可由 XRD 检测到样品中存在 ZnO 和尖晶石相，说明该样品中的 $ZnFe_2O_4$ 已被烧结。对于与 Sb_2O_4 机械混合的样品来说，XRD 检测不到烧结的发生，因此，观察不到催化剂的失活。

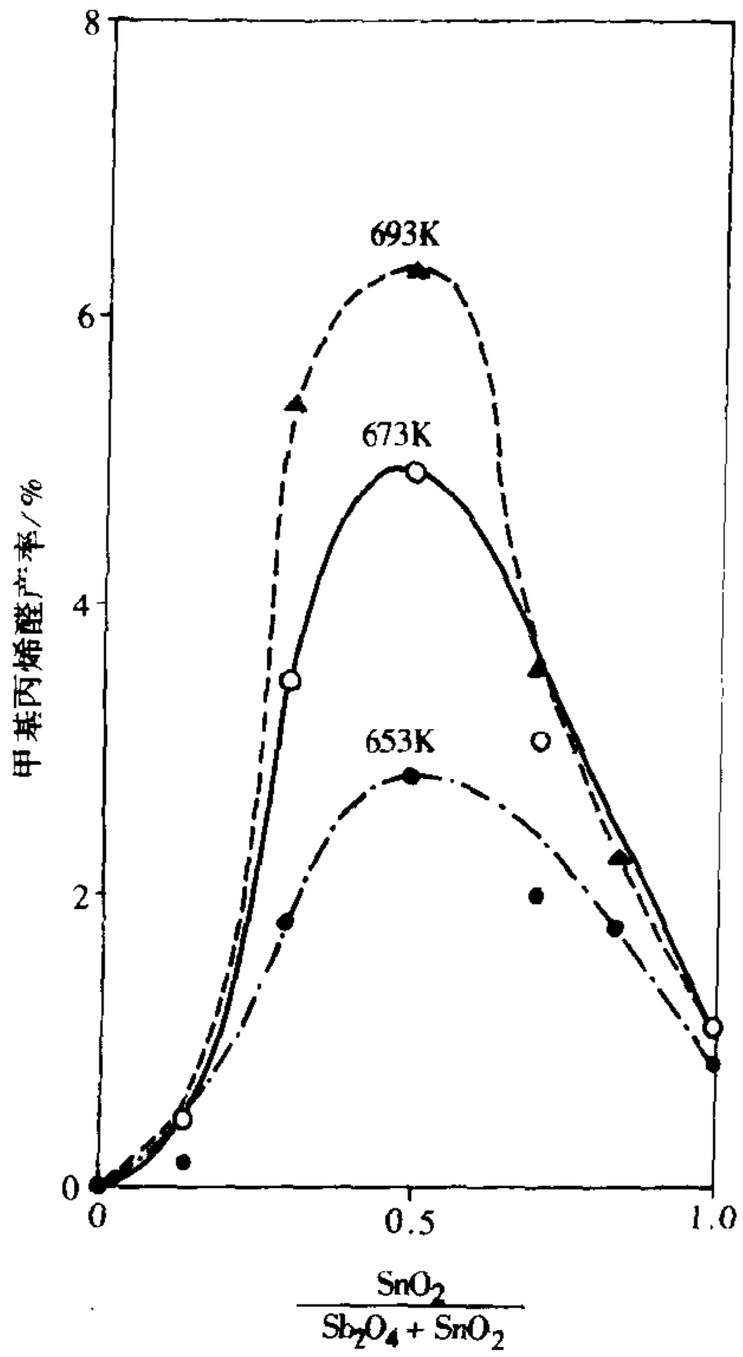


图 8.27　甲基丙烯醛产率与催化剂中 SnO_2 含量的关系

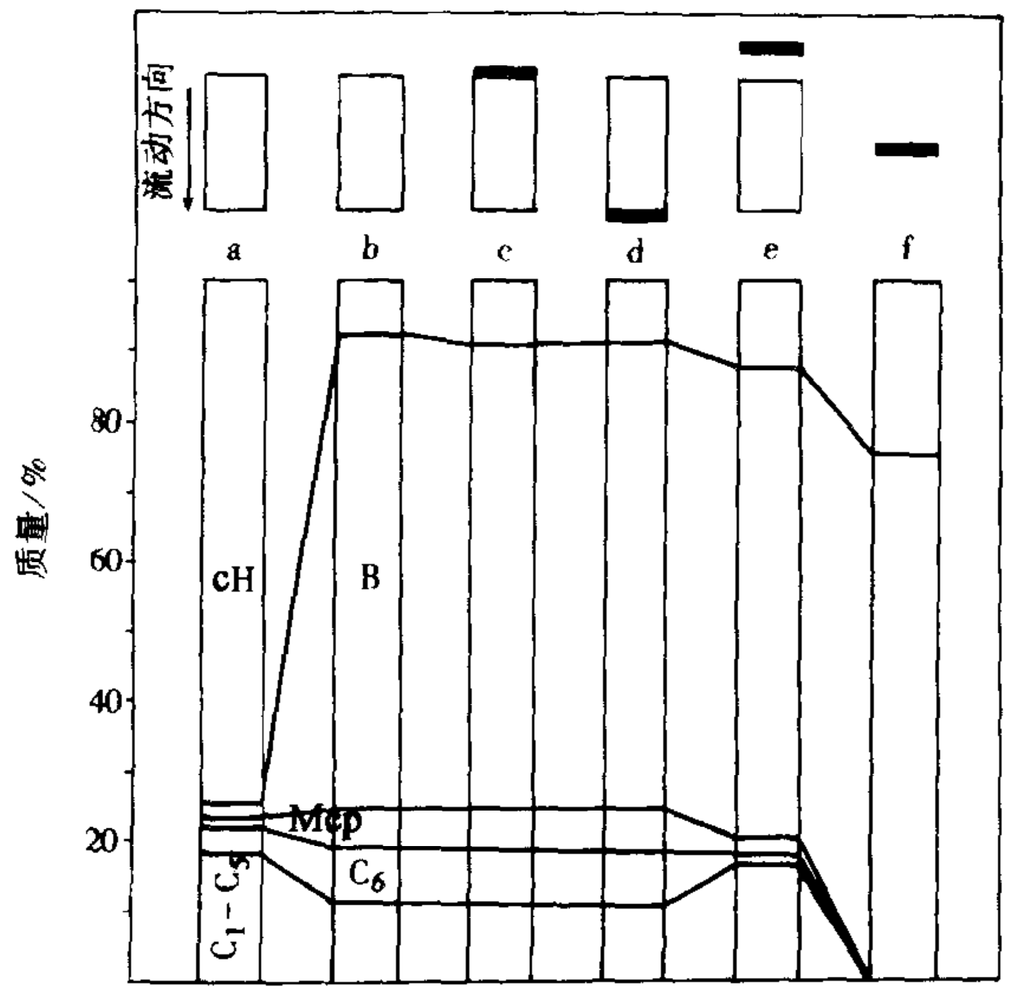


图 8.28　不同 HZSM－5 与 Pt/Al_2O_3 装填方式对产物分布的影响

在 Pt/HZSM－5 分子筛上的环己烷转化也是遥控作用的结果。在 H_2 存在时，环己烷生成苯、甲基环己烷和其他 C_6 的异构体。而在 N_2 气存在时，这类反应很少发生。在 HZSM－5 或 Pt/Al_2O_3 催化剂上，甲基环己烷并不产生，但很容易在机械混合的杂合催化剂上产生。因为 H_2 并不是化学计量的反应物，其作用可通过 H 溢流来实现，在 Pt 上产生原子态 H，溢流到酸性点上，通过控制正碳离子中间体的浓度来影响（或遥控）反应。如图 8.28 所示，不同的催化剂床层的排列可产生不同的结果，实验表明，溢流在某种距离内发生，当 Pt/Al_2O_3 床层放在 HZSM－5 的上部或下部时可观察到类似的产物分布，若这两个催化剂为气相分隔（图 8.28e），催化活性只相当于两个独立的催化剂的活性。

由于第二相的存在，可改进催化反应的速率、选择性和寿命的例子已有不少，例如，环己烷脱氢、噻吩 S—C 键的加氢反应。MoS_2 与 Co_9S_8 的混合物催化剂，具有比 MoS_2 催化剂更高的活性，类似的协同作用可以在氧助甲酰胺脱水生成腈的反应中，可观察到由于降级反应被抑制，MoO_3 上的 Brönsted 酸中心数目在增加。

8.6.8 遥控反应的数学模型

假定 c_t 为所遥控的总浓度，依赖于控制反应分子解离成为溢流物种的反应条件，诸如反应压力和温度，而原料气中包括烃类反应物的其他底物 J 也能影响溢流物种的产生。在 O_2 溢流情形下，对于以比例因子 ρ_m（在混合物中某一相的比例）为特征的催化剂，其活性位的总浓度 c_t 可表达为

$$c_t = c\ (\rho_m,\ p_{O2},\ p_J,\ T) \tag{8.6.15}$$

从图 8.29 可以清楚地得出：c_t 依赖于供体和接受体的晶粒大小和比例因子，而且还与其数目、所处的区域和相互接触的程度有关。尽管这些参数起重要的作用，在此对这方面因素不加考虑。

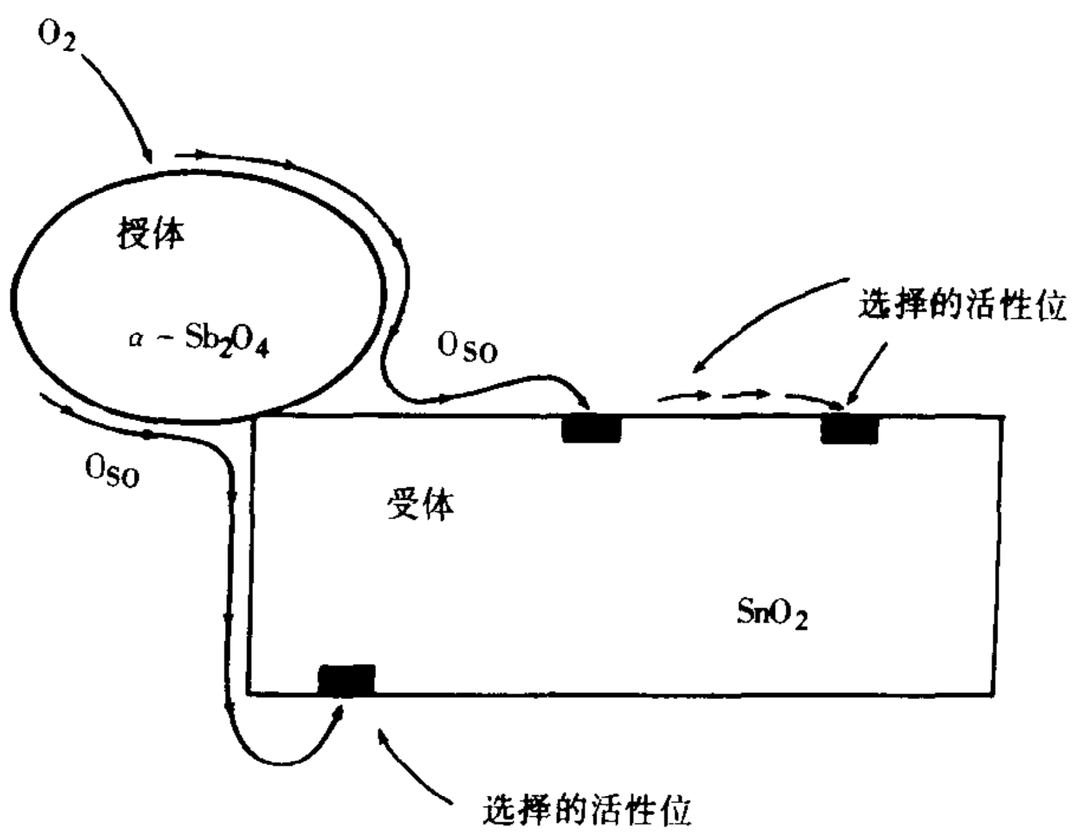


图 8.29 选择氧化情形下的遥控机制

在已知催化活性点上总的反应速率则是 c_t 和速率表达式（或转化频率因子）的乘积。假如两个反应物 O_2 和 J 同时竞争相同的活性位，反应决速步为吸附在相邻吸附活性位上的 O_2 和 J 间的反应，那么根据 Langmuir－Hinshelwood 的动力学方程，其总的反应速率方程可写为

$$r = c_t^2\ (p_{O_2},\ p_J,\ T) \times (kK_{O_2}p_{O_2}K_Jp_J) / (1 + K_{O_2}p_{O_2} + K_Jp_J)^2 \tag{8.6.16}$$

因此，模型遥控反应的任务就是将两个包含相同变量（这里是 p_{O_2}，p_J，T）的动力学方程（8.6.15）和（8.6.16）联立起来求解。

幸运的是有这么一些实例可以将本征动力学方程作些简化，例如，氧助甲酰胺脱水

生成腈（见图 8.30）。在该反应中，氧不是反应物，仅仅促进遥控效应，因此，只能出现在 c_t 因子中。假如 r_0 代表反应速率，则

$$r = c_t\ (\rho_m,\ p_{O_2},\ T) \times r_0\ (p_{\text{甲酰胺}}, T) \tag{8.6.17}$$

遥控的数学模型包括像在 $\alpha - Sb_2O_4 - MoO_3$ 混合物上的甲酰胺脱水（就像烯丙基氧化中的协同作用）。图 8.30 描述了遥控的过程。

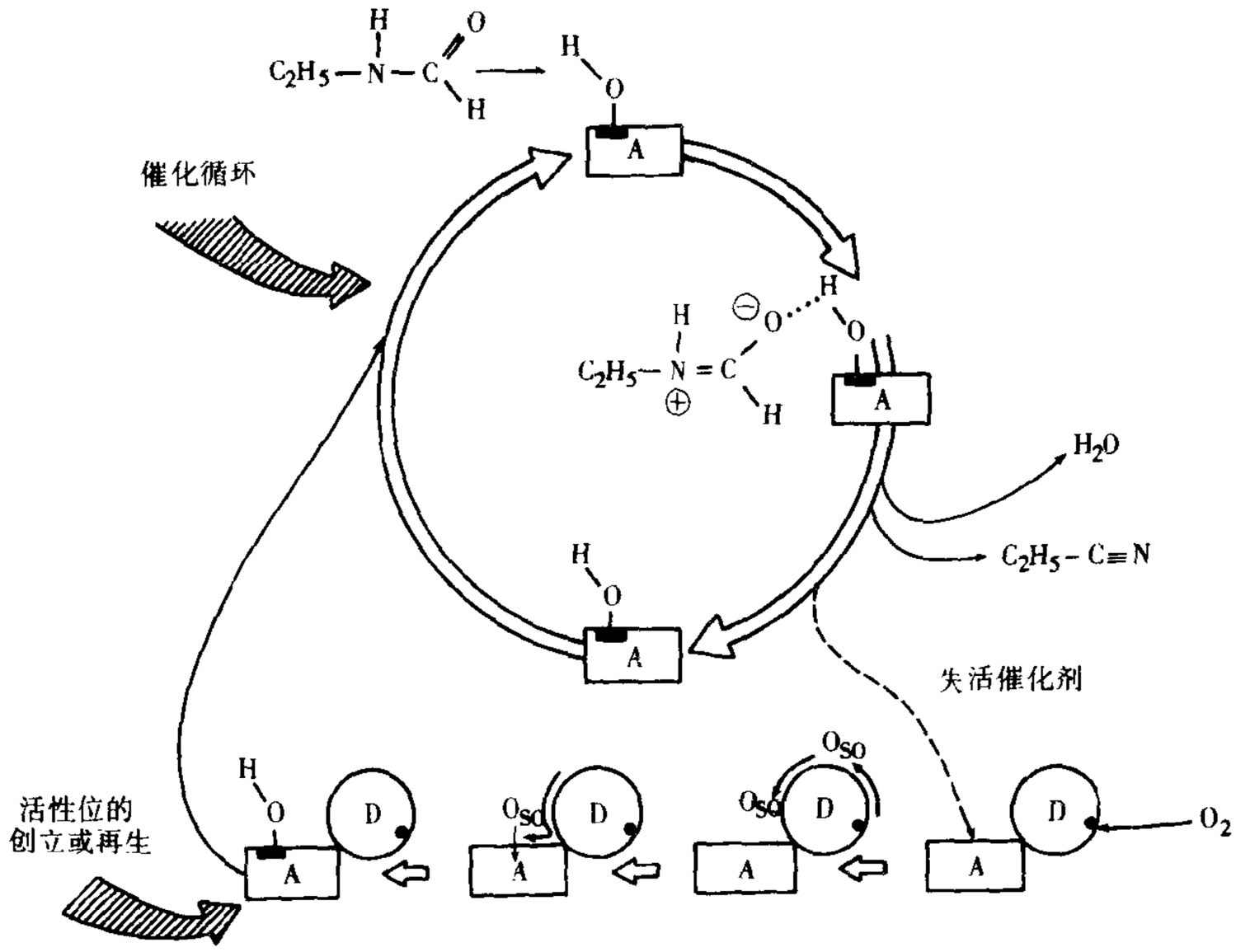


图 8.30　在催化反应中与遥控有内在关联的过程

8.7　溢流产生的催化作用

大多数的催化剂体系是由多个组分组成的。诸如，负载的金属（单一金属组分或几个金属组分）催化剂，负载的金属氧化物、硫化物和卤化物，多个催化剂组分的混合物经压片或挤条制成的催化剂。催化剂每个组分的表面，以不同的键强度和不同的速率吸附反应物和产物。由于载体本身在无金属存在时，不能化学吸附反应物，因此，我们认为即使在金属存在时，载体也不能化学吸附反应物。这一假定也许是不合理的或无效的。因为最终组成催化剂的各个表面可能有不同的表现。

一个物种的溢流有可能诱导在表面上物种的吸附或催化反应。而这种表面在没有发生溢流时是不能吸附此类物种的。因此，在某种条件下，从金属上溢流来的 H 能使氧化硅或氧化铝具有烯烃加氢的活性，没有溢流 H 的活化，无论氧化铝还是氧化硅都不能吸附 H 和乙烯，两者对于烯烃加氢反应是惰性的。仅仅是 H 和 O 的溢流才具有活化氧化物载体表面的功能。没有理由说溢流的其他物种不能与接受体表面反应，从而改进其吸附和催化活性。这类载体有氧化硅、氧化铝和其他过渡金属氧化物，因此，杂合的

催化剂体系所具有的吸附能力比各个组分吸附能力总和更大。单独作为催化剂，这类催化剂是没有活性的，而当它们暴露于溢流的氢和氧中时就具有活性。

8.7.1 溢流产生的加氢活性

Teicher 发展了一种技术来研究载体的活性。即通过溢流使载体能接受 H，然后将其与溢流源分离开来。图 8.31 是其实验装置的示意图。首先将溢流源（通常是负载的 Pt 和 Ni）置于一个多孔 SiO_2 吊桶中，该吊桶可以上下左右移动。将该吊桶置于惰性氧化物（SiO_2和 Al_2O_3）的顶部并与之接触，在一定温度下（>673K）暴露于 H_2 气中并放置过夜。然后通过一个真空活栓将吊桶移走。实验发现，这种经溢流活化的 Al_2O_3 和 SiO_2 具有乙烯加氢活性及苯和环己烷的加氢裂解的能力。

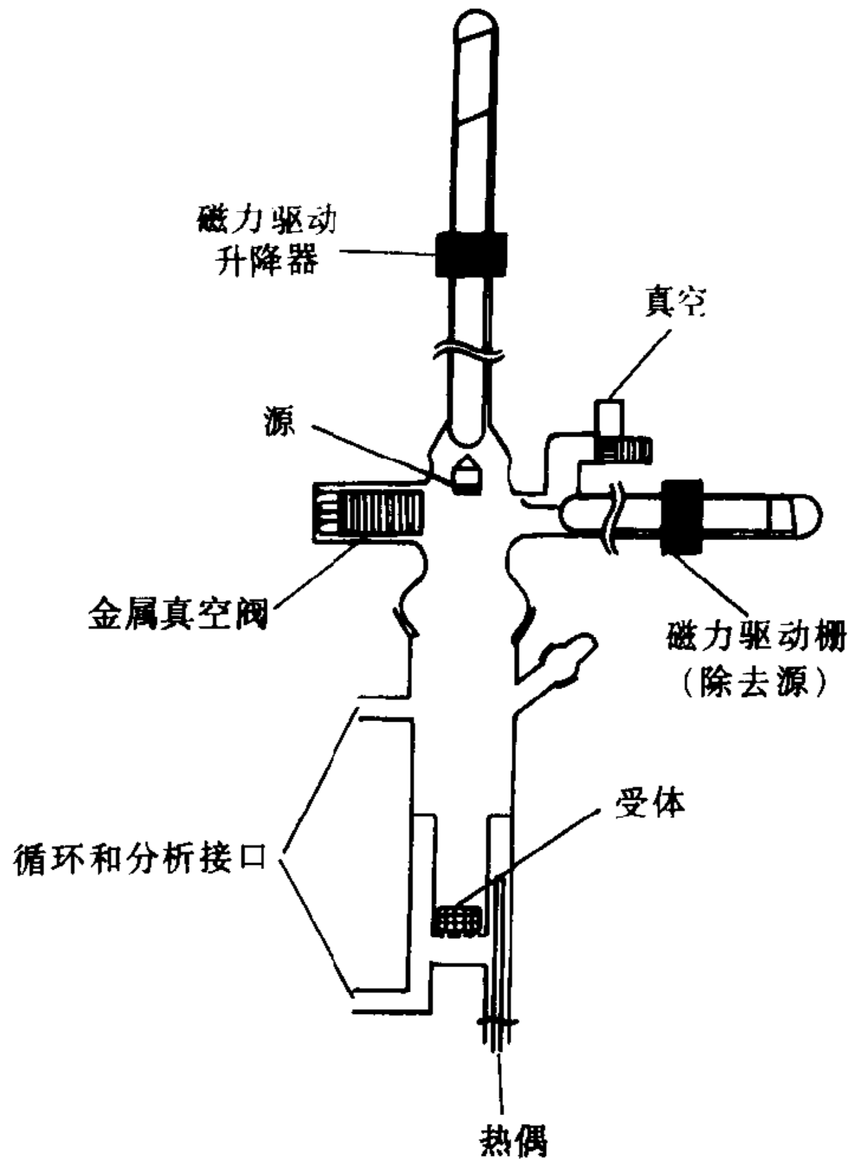


图 8.31 研究氧化物与金属源间溢流作用的无油脂装置

上述结果一发表就受到人们的质疑。怀疑金属可能散落在载体表面上或在氧化物中含有金属杂质等，从而产生这种催化活性。Teicher 证明了载体中的金属杂质在 10^{-6}数量级。所以不应具有上述的催化活性，其他研究者也重复了上述的实验结果。

Lenz[144~146]等发现，SiO_2 上活性中心的数目随着在 700K 暴露于产生溢流的 H_2 气中时间的增加而增加，直至 12～14h 后将保持不变。最大的活性是在 725K 获得的。当温度超过 750K 时活性迅速下降。催化活性与此过程中产生的水量成正比。用经不同温度下脱气处理的 SiO_2 进行相同的实验，则发现活性基本上保持一个常数。超过 750K 后，脱气的温度越高活性越低。

活性与在 680K 以上预处理中产生的水量成正比。可以推断，表面羟基的脱除将在氧化物表面产生表面缺陷。这也许是产生活性中心的机理。因为在 750K 以上处理样品，活性下降，这表明—OH 参与了活性中心的产生：

$$H_{sp} + —OH \xlongequal{} H_2O + —^* \quad （产生一个活性位） \qquad (8.7.1)$$

但是

$$2Si—OH + heat \xlongequal{} H_2O + Si—O—Si \quad （不产生一个活性位） \qquad (8.7.2)$$

很显然，不同脱羟基的方式产生截然不同的结果。加热脱羟基实际上是羟基的缩合，溢流参与的脱羟基将产生一个活性位。同时催化活性位的产生受到不同温度下修饰的羟基影响。在高温（875K）下进行预处理后，其表面积没有发生多大的改变，但表

面的化学环境发生了很大的改变。尤其是表面羟基的密度和性质发生了很大的改变。孤立的羟基和吸附的水，随着预处理和抽空温度的不断升高而不断减少。耦合的羟基一直可以保持不变。但直到875K 时只有独立的羟基在表面上存在，耦合的羟基已基本上脱附完了。经875K 预处理的样品不能为溢流的氢所活化。所以，耦合的羟基是活性位的前驱物。溢流H 与耦合羟基反应而产生加氢反应和同位素交换的活性中心。另外，产生的活性中心数目可以估算。一个羟基与一个溢流H 反应产生一个水分子。产生的活性中心的密度在表面 SiO_2 上为 $2\times10^{12}/cm^2$，这相当于总表面积的 0.1%～1.0%。加氢和 H－D 交换的最大频率因子为 0.1/s，转化频率因子随着暴露于溢流氢温度的变化趋势如图 8.32 所示（抽空活化温度为 703K）。在溢流 H 活化处理的表面上乙烯加氢反应机理与其他金属氧化物催化剂相类似。而不同于 Pt、Ni 等金属催化剂上的加氢反应机理。在氧化硅表面上乙烯的氘化反应的主要产物是二氘基乙烯。氘的同位素交换实验清楚地表明，氢是以分子形式加入到乙烯中去的，在产物中没有发现同位素交换反应，由于乙烯的存在，氢的同位素交换将受到抑制。

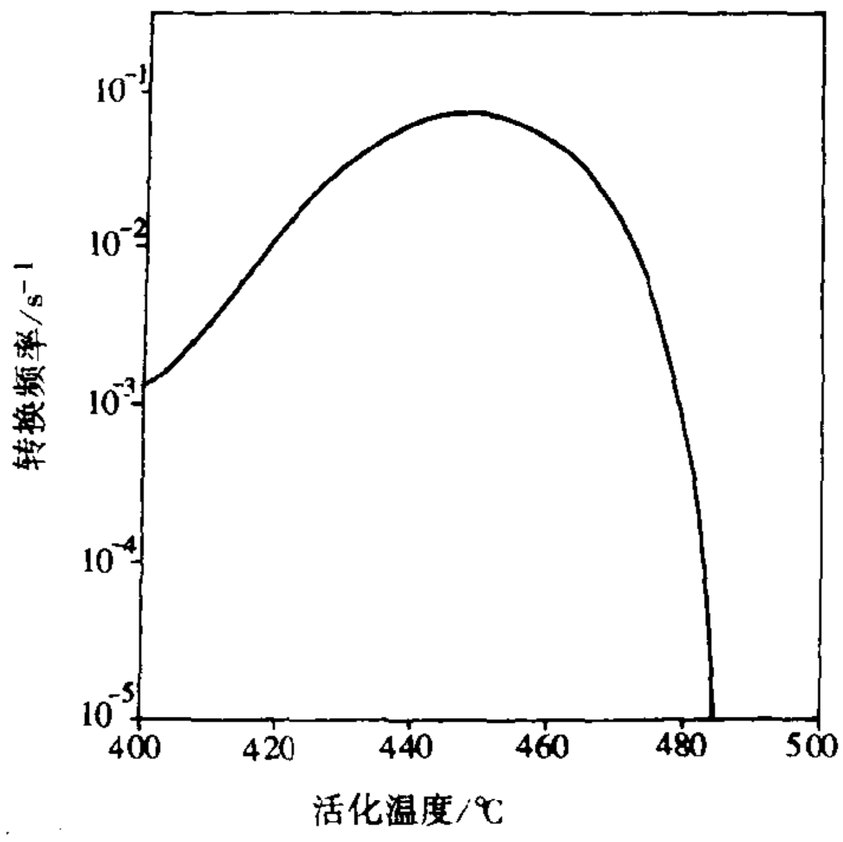


图 8.32　乙烯加氢活性与活化温度间的关系

SiO_2 和 Al_2O_3 对烯烃加氢反应的活化机理可能是类似的，即，活性中心是通过羟基（耦合羟基）来产生的，可能由溢流 H 来活化乙烯加氢。在这种情形下，NH_3 能抑制这一反应，但 O_2 不能。

能引起氧化物活化的 H 溢流源可以是各种负载的金属（最常见的是 Pt）催化剂，然而，在 Al_2O_3 上的活化过程是一个自催化过程，在 Al_2O_3 上能形成溢流 H，因此，活化 Al_2O_3 的本身也是溢流源。

8.7.2　溢流产生的其他催化反应

其他的催化反应，也是在不同的氧化物表面上由溢流氢来诱导的。在不同氧化物上的烃类裂解和异构化反应的活性是不同的。而且抗中毒的能力也是很不相同的，不是所有的氧化物都以相同的方式被溢流所活化，因此，$\delta-Al_2O_3$、Al_2O_3、气溶胶、$\alpha-Al_2O_3$ 在高温下暴露于溢流 H 后都显示了上述催化活性。

前面粗略地讨论了当氧化物暴露于溢流 H 所诱导的催化活性。诱导后的氧化物成为一个活性催化剂。在催化过程中溢流 H 并不必须始终存在。溢流 H 以四种直接的方式参与催化过程：溢流本身就具有反应性；与表面反应；以反应物参与反应；产生一部分催化活性位。由溢流 H 活化的过程需要一个诱导期，仅仅一部分的乙烯加氢需要一个诱导期，随后的烯烃加氢无须诱导期。若 H 是在乙烯引入前被抽走，则不需要诱导期，因此，在 SiO_2 或 Al_2O_3 上产生的活性位也能吸附溢流的 H，并能抑制乙烯的吸附。

但当在此活性位上吸附的溢流H以产物乙烷被除去后，乙烯就能吸附在这个活性位上，并被加氢。

许多其他的研究者认为，溢流物种仅能与吸附在接受体（氧化物载体或不能吸附溢流物种的金属）表面上的物种反应。吸附表面也许具有催化活性（不再需要已经存在的溢流源），但还没有被考虑进去。

溢流物种也能直接成为活性位，许多研究者认为H溢流就能产生H^+，H^+溢流到氧化物表面上而产生Brönsted酸性点，这种酸性点可以在氧化物（包括分子筛）表面上产生。溢流H诱导的氧化硅具有裂解反应活性的活性位就是Brönsted酸性点。因为催化剂活性由于NH_3吸附而损失。现在已清楚知道，从其他相中活化H_2所产生的带负电荷的物种为物种H^-，H^-在溢流活化的酸性催化剂中的存在和作用，现在还没有作详细的讨论。Hattori[147]认为：当电子吸附在$Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2$催化剂的体相，H^+在载体表面上形成，然后在反溢流过程中H^+与电子重新化合（图8.33）。而Nakamura[83]认为，H^-形成并与带正电的烃类物种反应产生加氢物种，因形成H^+而产生的负碳离子物种进行骨架的重排和歧化反应（如图8.34所示）。

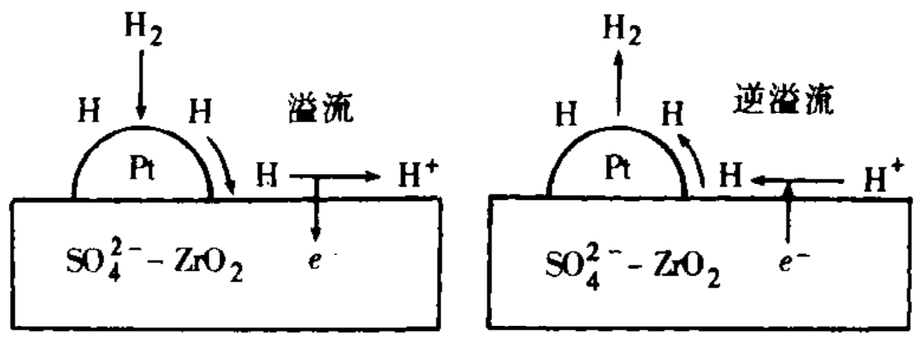


图8.33　$SO_4^{2-}-ZrO_2$负载的Pt催化剂上溢流引起的质子点的形成与消除

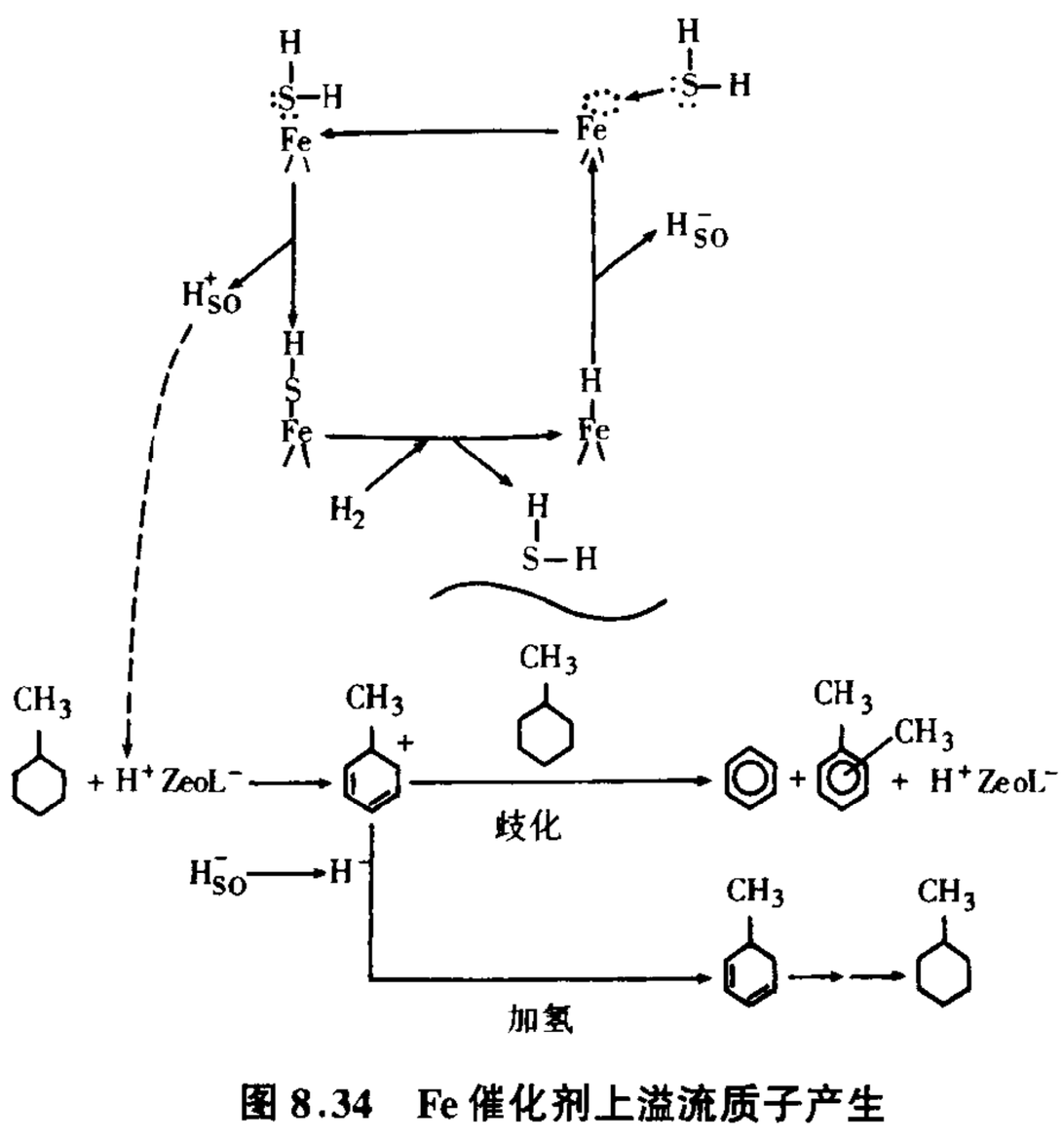


图8.34　Fe催化剂上溢流质子产生

图8.33和图8.34描述了产生酸性的质子的两种机理：在第一种情形下，质子在溢流过程中产生，电子吸附在体相ZrO_2中。在第二种情形下，过渡金属的作用产生了H^+与H^-，从而发生溢流，然后溢流的质子作为分子筛中的酸性中心，与H^-化合导致加氢反应。很显然，酸性中心的产生还是假设的，尚需要作进一步的研究。

溢流不可能在所有的表面上或所有氧化物表面上产生相同的催化活性，催化活性和选择性的不同就像质子对催化活性的影响一样，都已经作了广泛的研究。在SiO_2或Al_2O_3上，H_2O、O_2或NH_3能选择性地使加氢活性中毒，也能催化苯的裂解反应而产生乙炔、乙烯和乙烷。溢流活化的Al_2O_3却不能催化这个反应，NH_3能使其中毒，但O_2只能抑制溢流活化SiO_2的加氢裂解反应。这些结果表明，在SiO_2上产生了两种类型的活性位，其中可分为具有加氢活性并对NH_3不敏感的一类和具有加氢活性但对NH_3

敏感的一类。SiO_2 能被活化并产生两类活性中心，Al_2O_3 能被活化，具有加氢活性，但不能产生具有加氢裂解的活性。

当 Al_2O_3 暴露于溢流的 H 中将显示催化活性。但对于 SiO_2 则不存在产生这种活性的可能性。由溢流活化的 Al_2O_3 能将甲基环丙烷转化为顺－2－丁烯和 1－丁烯，却不产生反－2－丁烯（而反－2－丁烯的形成在热力学上更有利）。而且庚烷的异构化只有在氢气流中和溢流 H 同时存在时在活化的 Al_2O_3 上才能进行催化反应，形成庚烯和庚二烯。在 SiO_2 上低碳烃的形成过程中，当溢流 H 被移走后，反应将被终止。而且，在活化 SiO_2 上的反应可为 NH_3 和 O_2 选择性中毒，但在 Al_2O_3 上的反应则不能被选择性地中毒。

8.7.3 溢流氧产生的催化活性

Teicher[148]等展示了溢流 O 可以活化氧化物，就像溢流 H 活化加氢催化剂一样，来自 Pt/Al_2O_3 上的溢流 O 能活化 Al_2O_3，不同的是也可以在真空中或在氧气流中活化，而不需溢流源。453K 在 $\delta-Al_2O_3$ 上经溢流氧活化的催化剂乙烯加氢的速率，可与在 773～1 033K 真空或 O_2 气中处理（不作溢流 O 处理）的催化剂 673K 时的反应速率相当。因此，溢流 O 提高了乙烯加氢反应的活性。几种类型的 Al_2O_3 都能被活化。其活性不能被 NH_3 中毒。但当活化的 Al_2O_3 在 703K 暴露于 H_2 中，则活性将下降到与在真空中或氧气流中活化的样品一样的程度。

Al_2O_3 被溢流 O 活化的机理现在还不清楚。假定在 Al_2O_3 表面上氧以 O^- 或 O^{2-} 存在，从而促进 H_2 的解离，进而导致表面上吸附的乙烯加氢反应，其活性能被 NO 中毒，形成无活性的 NO_2^- 或 NO_2^{2-}，这个结论仅是推论而无光谱（电子顺磁共振）数据支持。不清楚的是其他形式的 O 发生了什么变化（如何平衡电荷）。对催化活性具有更为重要的作用是，O 在不同氧化态的金属氧化物上的溢流，溢流源可能是金属（如 Pt）或其他过渡金属氧化物（如 Sb_2O_4），两者都能通过将供体和接受体机械混合氧化物来提供溢流 O。因此，溢流 O 在可变价氧化物上产生或维持催化活性。

溢流氧也可以作为氧化反应的反应物，因此 Sb_2O_4 与 MoO_3 的混合物能产生溢流氧（从 Sb_2O_4），并与丙烯反应（在 MoO_3 上）生成丙烯腈。

8.8 溢流的速率、溢流物种的浓度及溢流的距离

由不同技术测定的从金属到载体的溢流速率在较大的范围内波动。在氧化物表面上的溢流速率很显然依赖于是否通过羟基的交换，还是通过溢流氢的形成（由 TPD 检测）或通过涉及溢流的反应速率等测定方法。在几种情形中，在氧化物表面上的表面扩散速率的直接测定的方法已经建立起来了，这些方法提供了在整个过程中某一步的速率。同样地，溢流能够在多大的范围内发生也有所报道。在涉及溢流的催化反应中，溢流物种迁移的距离估计在纳米级范围内。实际上，也有报道说溢流物种的迁移距离比估计值大几个数量级。在这一节中，我们将讨论表面扩散速率、溢流速率、溢流物种迁移距离及

溢流物种的浓度。

8.8.1 金属表面上的扩散

在金属表面上的扩散速率可用激光－诱导的热脱附来测定，George[149~151]及其合作者报道了这一结果。一个小脉冲的激光加热一个已知的较小表面上某一区域，以脱附其在表面上吸附的吸附质。当吸附质开始扩散并到达这一区域内时，由第二个脉冲激光来加热该区域，扩散进入该区域的物种，由于激光加热而脱附，并为质谱所检测。检测不同滞留时间来测定表面扩散系数。对于在单晶 Ru（001）上的原子，260K 时所测得的扩散系数为 $2.5\times10^{-7}cm^2/s$，330K 时测得的扩散系数为 $1.3\times10^{-6}cm^2/s$，扩散活化能为 16.74kJ/mol±2.09kJ/mol。Sladek[152]也报道了在 333～348K 时 Pt 上的扩散系数是 $10^{-6}cm^2/s$，活化能为 23.85kJ/mol。

表面扩散速率受表面覆盖度、分子与表面的键合能及其表面污染物的影响。例如，碳物种的存在降低了扩散速率，而氧的存在却提高了 H 在 Ru（001）面上的扩散速率，但在 Ru（001）面上共吸附的 CO 降低了 H 扩散速率，在 280K 时仅为 1/10 左右，CO 的扩散速率本身比较慢，在 280K 时 H 的扩散速率是 CO 的 50～500 倍。在 Ru（001）面上 CO 的扩散活化能比较高（46.02kJ/mol），在 290K 时 CO 的扩散系数随着 CO 覆盖度增加而增加了 2 个数量级，达到 $1\times10^{-6}cm^2/s$。新戊烷却相反，随着其覆盖度的增加而降低，在 180K 其扩散系数在 Ru（001）面上从 0.1 饱和度时的 $5.5\times10^{-7}cm^2/s$ 降低到饱和吸附时的 $8.0\times10^{-9}cm^2/s$。当其表面炭的单层覆盖度为 0.6 时，扩散系数也降低为原来的 1/40。在阶梯式的 Ru（S）－［15（001）×2（001）］的表面上，覆盖度对扩散系数的影响是戏剧性的。例如，当覆盖度从 5% 提高到饱和吸附时，其扩散系数提高了 4 个数量级，因为阶梯在低覆盖度时作为捕捉点，而在饱和吸附时其捕捉作用将达到最小。

8.8.2 氧化物表面上的扩散

在许多溢流过程中，由于其扩散系数比较大，在金属表面上的表面扩散不受限制。对于那些在氧化物表面上很容易直接吸附的物种来说，激光诱导的热脱附技术测定其扩散系数并不是很有效的，而且脱附时间比表面扩散测定所需的时间要短。因此，在 MgO（001）面上吸附的 NH_3，在 165K 时其表面扩散系数小于 $10^{-9}cm^2/s$，而在更高的温度下，在测定时 NH_3 已经脱附了。同样，100K 时 CO_2 在 MgO（001）表面上的表面扩散系数小于 $10^{-9}cm^2/s$。另外，该技术还存在其他方面的困难，诸如需要超高真空等，在超高真空条件下要获得羟基化的氧化物表面是很困难的。而表面的羟基化程度戏剧性地影响到扩散系数。

其他技术（如反应速率的测定）也可用于测定氧化物表面的扩散系数。溢流物种的脱附速率，可提供扩散速率的下限。Kramer 和 Andre[94]发现，通过来自 Pt 和 Ni 金属上并吸附在 Al_2O_3 上的原子 H 在 TPD 谱上对应于 753K H_2 的脱附峰。若单独暴露于原子 H 时同样可获得这个 753K 的 H_2 脱附峰。在 H_2 中 298K 预处理 3h 所获得的样品中不存在此峰。但当预处理温度提高到 673K 时可观察到这个峰。因此，表面扩散是这个

溢流过程中的决速步。其表面扩散系数在 673K 为 $0.9\times10^{-15}cm^2/s$，活化能为 119.24kJ/mol。这个表面扩散系数比 Conner[153]测得的值要小很多，但并没有假定表面扩散是决速步。表 8.10 是有关氧化物表面上的扩散系数测定结果的总结。

表 8.10　氧化物表面上氢的表面扩散系数的总结

接受体表面	扩散系数/（cm^2/s）	测量温度/K	参考文献
WO_3 生成 H_xWO_3	7×10^{-6}	300	[154]
Ce－Y 分子筛	10^{-10}	413	[155]
Y 分子筛	10^{-15}	298	[156]
Al_2O_3	9×10^{-15}	673	[94]
分子筛上与—OH 的交换	10^{-10}	293	[157]
	10^{-6}	473	
Pd/SiO_2 中 SiO_2	1.5×10^{-3}	413	[158]
SiO_2（溢流源为 Pt/SiO_2）	$10^{-4}\sim10^{-5}$	473	[24，28]

理解扩散系数的物理意义是十分重要的。$10^{-6}cm^2/s$ 的扩散系数相对于在低覆盖度时 1μs 时间内在 10nm 距离内扩散。也就是说，从 20nm 直径的负载金属粒子的中心到金属载体界面的距离内扩散，或从金属载体界面迁移到 10nm 距离内的表面上所需的时间仅为 1μs。或在 1s 内，扩散系数为 $10^{-6}cm^2/s$ 的吸附物种能够到达 10^8nm^2 的范围内的任何一点。因此，在 1s 内扩散物种将与大约 10^9 个表面原子或 10^7 个活性位［1%的表面位（$10^{13}/cm^2$）为吸附或催化活性位］接触。若转化频率因子为 1 反应/（活性位·秒），这样的扩散系数表明：表面扩散不是溢流物种影响接受体表面吸附或催化的决速过程。这种影响与活性位的浓度、扩散系数的平方和频率因子成正比。

8.8.3　溢流速率

一种测定溢流速率的方法，是测定溢流和吸附在氧化物表面上的物种反应速率。Ioannides 和 Verykios[137]的研究表明，来自 Rh 金属的溢流 H 就能与吸附在 Al_2O_3 上的苯与甲苯在室温下发生加氢反应。所有吸附在催化剂载体上的苯于 298K 15min 内被溢流 H 所加氢。因此，从 Rh 到载体 Al_2O_3 的 H 溢流在 298K 都是很迅速的。许多的测量手段都无法测定这么快的苯加氢反应。我们知道，烃类的存在可提高溢流的速率，所以，独自的测定方法可能无法反映整个过程的总速率。

应该注意的是，无论加 H 原子到载体上吸附的分子还是与表面的羟基交换都无须增加表面上净的溢流 H 原子数。但 H_2 气流中程序升温产生 H_2 的 TPD 峰则需要增加表面上溢流 H 原子数。

8.8.4　溢流距离

Cevallos－Candau[153]和 Conner 认为，表面扩散并不是一个决速步，从金属到氧化物的溢流才是决速步，在 478K 时他们测定了表面扩散（即 D_2 与表面—OH 的交换），

含有少量 Pt 的样品，采用 FTIR 来观察不同距离 Pt 范围内—OH 和—OD 的振动谱带。在几分钟内就能在距离 Pt 源 1cm 处观察到—OD 的振动谱带，由此他们认为，表面扩散是一个快速步。其他的研究者也发现了长距离的溢流。

对于由机械混合的或堆积在一起的杂合催化剂，溢流可以在很大范围内发生。Roland[103]等报道，室温下，H 可在几毫米的范围内，在 Pt/NaY 和 H－NaY 两个组分混合物上可发生溢流。实验表明：溢流很容易发生，他们对溢流的距离作了精细的研究，Lenz[97]采用 NMR 研究了 Pt/Al_2O_3 到 SiO_2 上的 H 溢流。在某个实验中，原子必须扩散（迁移）12cm 的长距离才能到达 NMR 的检测区。作者认为，即使溢流源很遥远，作为自由基的溢流 H 仍可与表面羟基反应。

8.8.5 活性相浓度

FTIR 可测得的由溢流产生的活性相浓度在 SiO_2 上大约为 $10^{12}/cm^2$，而在表面上存在 $10^{13}\sim10^{14}/cm^2$ 的羟基。Kramer 和 Andre[94]获得了类似的结果：Ni/Al_2O_3 和 Pt/Al_2O_3 催化剂上活性相的浓度为 $1.4\sim2.20\times10^{12}/cm^2$。而在 Al_2O_3 载体表面上羟基浓度为 $2\times10^{15}/cm^2$。因此他们认为：溢流 H 是吸附在表面的缺陷、空穴和裸露的 Al^{3+} 上。Musso 和 Parera[159~160]的结果表明，溢流 H 的浓度是 $2\times10^{12}/cm^2$。而在活性炭上，接受溢流 H 的溢流活性点的浓度很高，估计高达 $10^{13}\sim10^{15}/cm^2$。

8.8.6 表面向气相的扩散

有关溢流的最基本方面是表面现象，Baumgarten[161]等认为，在低温下也可发生从表面到气相的溢流。当 Pd/SiO_2 存在时，尽管 Pd/SiO_2 与含有 DPPH（Diphenylpicrylhydrazine）的表面不直接接触，也观察到了 DPPH 的加氢反应。他们的解释是：H_2 吸附在 Pd 上，然后溢流到气相中去，在气相中扩散到含有 DPPH 的表面，将 DPPH 加氢。很难接受的是，溢流到气相 H 原子的浓度足够产生所报道的加氢速率。Spencer[162]等依据热力学数据，计算了与气相平衡时，气相中原子态 H 的最大浓度。他们认为，不可能有足够多的 H 原子在气相中存在而发生如此高程度的加氢反应，肯定存在其他反应来提供热力学推动力以达到如此高程度的加氢反应。

参 考 文 献

1 Delmon B. Catal Rev Sci Eng, 1996, 38 (1): 69～89

2 Khoobiar S. J Phys Chem, 1964, 68: 411～415

3 Delmon B, Pouchot M T. Bull Soc Chim Fr, 1966, 85: 2 677～2 687

4 Kuriacose J. Ind J Chem, 1967, 5: 646～654

5 Carter J L, Corneil P, Yates D J C, et al. J Phys Chem, 1965, 69: 3 070～3 076

6 a) Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds. Spillover of Adsorbed Species. Amsterdam: Elservier, 1983, 31～36;

b) Conner W C Jr, Pajonk G M, Teichner S J. Adv Cata, 1986, 34: 1~33;
c) Paal Z, Menon P G, eds. Hydrogen Effects in Catalysis. New York: Dekker, 1988.311~342
7 Boudart M, Aldag A W, Vannice M A. J Catal, 1970, 18: 46~57
8 Asaoka S, Masamizu K, Fujimoto K, et al. Nihon Kagaku Kaishi, 1975, 1 293~1 230
9 Sermon P, Bond G C. Catal Rev, 1973, 8: 211~245
10 Dowden D A, Haining I H B, Irving J D N, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1977, 631~635
11 Conner W C Jr, Falconer J L. Chem Rev, 1995, 95: 759~787
12 Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol 17. Amsterdam: Elsevier, 1983
13 Steinberg K H, ed. Second Conference on Spillover. Leipzig GDR: Karl - Marx - Universität, 1989
14 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, et al. eds. New Aspects of Spillover Effect in Catalysis. Kyoto Japan: Elsevier, 1993
15 Li C, Xin Q, Eds. Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts. Dalian China: Elsevier, 1997
16 Goodman D W, Peden C F. Ind Eng Chem Fundam, 1986, 25: 58~65
17 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, et al. eds. Studies in Surface Science and Catalysis 77. Kyoto Japan: Elsevier, 1993.1~9
18 Guczi L, Solymosi F, Tétényi P, eds. New Frontiers in Catalysis. Boudapest: Elsevier and Akadémiai Kaidó, 1993.1 313~1 320
19 Burch M, Golunski S E, Spencer M S. J Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86: 2 683~2 694
20 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, et al. eds. Studies in Surface Science and Catalysis 77. Kyoto Japan: Elsevier, August, 1993.27~31
21 Cevallos-Candau J F. [Ph.D Thesis], Chemical Engineering. University of Massachusetts Amherest, 1986
22 Bond G C, Tripathi J. J. Less-Common Me, 1974, 36: 31~37
23 Boudart M, Aldag A, Vannice M A. J Catal, 1987, 106: 46~58
24 Pajonk G M, Teichner S J, German J E, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 17. Amsterdam: Elsevier, 1983.31~37
25 Cevallos-Candau J F, Conner W C. J Catal, 1987, 106: 378~389
26 Steinberg K H, ed. Second Conference on Spillover. Leipzig: Karl-Marx-Universität, 1989.150~155
27 Paál Z, Menon P G, eds. Hydrogen on Metal. New York: Dekker, 1988.311~322
28 Steinberg K H, ed. Second Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität,

1989.18～30
29 Pajonk G M, Teichner S J, German J E, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 17. Amsterdam: Elsevier, 1983.101～110
30 Muller J. Rev Pur Appl Chem, 1969, 19: 151～177
31 Gruber H L. J Phys Chem, 1962, 66: 48～54
32 Kubicka H. J Catal, 1968, 12: 223～235
33 Adams C R, Benesi H A, Curtis R M, et al. J Catal, 1962, 1: 336～347
34 Spenadel L, Boudart M. J Chem Phys, 1960, 64: 204～209
35 Adler S F, Keavney J J. J Chem Phys, 1960, 64: 208～214
36 Vannice M A, Benson J E, Boudart M. J Catal, 1970, 16: 348～360
37 Akhtar M, Tompkins F C. Trans Faraday Soc, 1971, 67: 2 454～2 465
38 Aben P C. J Catal, 1968, 10: 224～236
39 Sermon P A. J Catal, 1972, 24: 460～475
40 Voelter J, Procop M. Z Phys Chem (Leipzig), 1972, 249: 344～356
41 Wanke S E, Duugharty N A. J Cata, 1972, 24: 367～376
42 Popova N M, Sokolskii D V. Tr Inst Org Katal Electro Akad Nauk Kaz SSR, 1971, 1: 3～12
43 Nicolescu I V, Fruma A, Suciu I. Rev Roum Chim, 1971, 16: 91～101
44 Boronin V S, Nikulina V S, Poltorak O M. Russ J Phys Chem, 1963, 37 (5): 626～636
45 Kobozev N I, Emel' yanova G I, Fedorkina S G. Russ J Phys Chem, 1971, 45 (5): 680～690
46 Poltorak O M, Boronin V S. Russ J Phys Chem, 1965, 39 (6): 781～790
47 Buyanova N E, Ibragimova N B, Karnaukhov A P. Kinet Katal (English), 1969, 10: 322～331
48 Zaidman N M, Dzis' ko V A, Karnaukhov A P, et al. Kinet Katal, 1968, 9: 863～871; 1969, 10: 652～661; 1969, 10: 386～397
49 Giordano N, Moretti E. J Catal, 1970, 18: 228～239
50 Herrmann R A, Adler S F, Goldstein M S, et al. J Chem Phys, 1961, 65: 2 189～2 194
51 a) Robell A J, Ballou E V, Boudart M. J Phys Chem, 1964, 68: 2 748～2 753; b) Boudart M, Aldag A W, Vannice M A. J Catal, 1970, 18: 46～57
52 Dalla Betta R A, Boudart M. Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis Vol 2. Amsterdam: North Holland, 1973.1 329～1 338
53 Sachtler W M H, Schuit G C A, Zwietering P, eds. Proceedings of the Third International Congress on Cataltsis Vol 2. Amsterdam: Interscience (Wiley), 1965. 1 264～1 268
54 Weller S W, Montagna A A. J Catal, 1971, 20: 394～406

55 Kazmierczak A, Karski S, Paryjezak T.Wiadomosci Chim, 1971, 25 (11): 806~814
56 Hausen A, Cruber H L.J Catal, 1971, 20: 394~407
57 Boudart M, Aldag A, Benson J E, et al.J Catal, 1966, 6: 92~103
58 Dorling T A, Burlace C J, Moss R L.J Catal, 1968, 12: 207~218
59 Kubo T, Arai H, Tominaga H, et al.Bull Chem Soc Japan, 1972, 45: 607~620
60 Sagert N H, Pouteau R M L.Can J Chem, 1971, 49: 3 411~3 419
61 Wilson G R, Hall W K.J Catal, 1972, 24: 306~315
62 Sachtler W M H, Schuit G C A, Zwietering P, eds.Proceedings of the Third International Congress on Catalysis Vol 2.Amsterdam: Interscience (Wiley), 1965. 1 277~1 281
63 Wilson G R, Hall W K.J Catal, 1970, 17: 190~200
64 Zhmud, E S, Boronin V S, Poltorak O M.Russ J Phys Chem, 1965, 39 (3): 431~439
65 Freel J.J Catal, 1972, 25: 139~159
66 Sinfelt J H, Yates D J C.J Catal, 1967, 8: 82~91
67 Brooks C S, Christopher G L M.J Catal, 1968, 10: 211~220
68 Brooks C S.J Colloid Interface Sci, 1970, 34: 419~425
69 Oca F F, Mourgues L, Trambouze Y.J Gas Chromatogr, 1968, 6: 161~168
70 a) Robell A J, Ballou E V, Boudart M.J Phys Chem, 1964, 68: 2 748~2 784;
b) Boudart M, Aldag A W, Vannice M.J Catal, 1970, 18: 46~57
71 Zaidmain N M, Dzis' ko V A, Karnaukhov A P, et al.Kinet Katal, 1968, 9: 863~870; 1969, 10: 652~660; 1969, 10: 386~393
72 Aben P C, Van der Eijk H, Oelderik J M.Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis Vol. Amsterdam: North Holland, 1973, 717~720
73 Lewis P H.J Catal, 1968, 11: 162~171
74 Hunt C E. J Catal, 1968, 11: 93~102
75 Benesi H A.Atkins L T.Mosely R B.J Catal, 1971, 23: 211~221
76 Komers R, Amenomiya Y, Cvetanovic R J.J Catal, 1969, 15: 293~204
77 Tsuchiya S, Amenomiya Y, Cvetanovic R J.J Catal, 1970, 19: 245~254; 1971, 20: 1~12
78 Mears D E, Hansford R C. J Catal, 1967, 9: 125~136
79 Parera G M, Teichner S J, Germain J E, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 17.Amsterdam: Elsevier, 1983.101~106
80 Steinberg K H, ed. Sencond Conference on Spillover.Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989.150~159
81 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.131~137

82 Steinberg K H, ed.Sencond Conference on Spillover.Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989.204~210
83 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalsis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.77~84
84 Steinberg K H, ed.Sencond Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989.176~174
85 Steinberg K H, ed, Sencond Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989. 167~176
86 Trimm D L, Akashah S, Absi - Halib M, et al.eds.Catalysis in Petroleum Refining.Amsterdam: Elsevier, 1990, 1~14
87 Steinberg K H, ed.Sencond Conference on Spillover.Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989.37~45
88 Boccuzzi F, Ghiotti G, Chiorino A. Surf Sci, 1987, 183: L285~L293
89 Burch R. J Catal, 1990, 126: 314~323
90 Burch R, Golunski S E, Spencer M S.J Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86: 2 683~2 692
91 Sullivan D, Conner W C.Manuscript in Preparation 1995
92 Chen H W, White J M.J Mol Catal, 1986, 35: 355~364
93 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77. Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.195~203
94 Kramer R, Andre M.J Catal, 1979, 58: 287~298
95 Miller J T, Meyers B L, Modua F S, et al.J Catal, 1993, 143: 267~279
96 Chiaranussati P, Gladden L F, Griffiths R W, et al.Trans Inst Chem Eng 1993, 71: 267~274
97 Lenz D H, Conner W C.J Catal, 1987, 104: 288~298
98 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.183~190
99 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.207~214
100 Lacroix M, Pajonk G M, Teichner S J.Bull Soc Chim Fr 1980, 101~110
101 Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 17.Amsterdam: Elsevier, 1983.215~224
102 Kim J G, Regalbuto J R.J Catal, 1993, 139: 175~186
103 Steinberg K H, ed.Sencond Conference on Spillover.Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989.63~70
104 Goodman D W, Peden C F.J Catal, 1985, 95: 321~332
105 Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 17.Amsterdam: Elsevier, 1983.137~145

106 Rodriguez J, Campbell R, Goodman D W. Surf Sci, 1991, 244: 211~220
107 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 77. Kyoto, Japan: Elsevier, 1993. 125~132
108 Steinberg K H, ed. Sencond Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989. 116~126
109 Steinberg K H, ed. Sencond Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989. 57~62
110 Steinberg K H, ed. Sencond Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989. 127~134
111 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 77. Kyoto, Japan: Elsevier, 1993. 373~380
112 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 77. Kyoto, Japan: Elsevier, 1993. 9~20
113 Van Mao R L, Dufresne L, Yao J. Appl Catal, 1990, 65: 143~154
114 Teichner S J. Appl Catal, 1990, 62: 1~12
115 Zafiris G S, Gorte R J. J Catal, 1993, 139: 561~570
116 Ladas S, Poppa H, Boudart M. Surf Sci 1986, 102: L114~L123
117 Ambs W J, Mitchel M M Jr. J Catal, 1983, 82: 226~238
118 Cavanagh R R, Yates J T Jr. J Catal, 1981, 71: 316~325
119 Scoot K F, Phillips C S G. J Catal, 1978, 51: 131~140
120 Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 17. Amsterdam: Elsevier, 1983. 17~24
121 Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds. Studies in Surface Science and Catalysis 17. Amsterdam: Elsevier, 1983. 45~54
122 Steinberg K H, ed. Sencond Conference on Spillover. Leipzig: Karl - Marx - Universität, 1989. 63~68
123 Salzer R, Dressler J, Steinberg K H, et al. Vib Spectrosc, 1991, 1: 363~371
124 Baumgarten E, Lentes-Wagner C, Wagner R. J Mol Catal, 1989, 50: 153~160
125 Baumgarten E, Wagner R, Lentes-Wagner C. J Catal, 1987, 104: 307~315
126 Boreskov G K. Adv Catal, 1964, 15: 285~310
127 Novakova J. Catal Rev, 1970, 4: 77~100
128 Martin D, Duprez D. J Phys Chem, 1996, 100: 9 429~9 434
129 Anderson J R. Structure of Metallic Catalysts. New York: Academic Press, 1975
130 Kakioka H, Ducarme V, Teichner S J. J Chim Phys, 1971, 68: 1 715~1 723
131 Weng L T, Cadus L, Ruiz P. Delmon B, Catal Today, 1992, 11: 455~478
132 Rodriguez N M, Baker R T K. J Catal, 1993, 140: 287~299
133 Robbins J L, Marucchi-Soos E. J Phys Chem, 1989, 93: 2 885~2 890
134 Flesner L, Falconer J L. J Catal, 1993, 139: 421~432

135 Palazov A, Kudinnov G, Bonev H, et al.J Catal, 1982, 74: 44～56
136 Anderson A B, Jen S F.J Phys Chem, 1991, 95: 7 792～7 797
137 Ioannides I, Verykios X E.J Catal, 1993, 143: 175～185
138 Lin S D, Vannice M A.J Catal, 1993, 143: 554～563
139 Ceckiewiez B, Delmon B.J Catal, 1987, 108: 294～305
140 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.289～295
141 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.171～177
142 Baumgarten E, Dedek B.J Mol Catal, 1990, 62: 37～46
143 Delmon B, Matralis H.Unsteady State Proc Catal Proc Int Conf, 1990, 25～32
144 Lenz D H, Conner W C. J Catal, 1988, 112: 116～125
145 Lenz D H, Conner W C. J Catal, 1987, 104: 288～299
146 Lenz D H, Conner W C, Fraissard J P.J Catal, 1989, 117: 281～292
147 Inui T, Fujimoto K, Uchijima T, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 77.Kyoto, Japan: Elsevier, 1993.69～76
148 Kahaguine S, Mahay A, eds.Maret, Studies in Surface Science and Catalysis 19.Amsterdam: Elsevier, 1984.347～353
149 Meixner D L, George S M.J Chem Phys, 1993, 98: 9 115～9 120
150 Meixner D L, Arthur D A, George S M.Surf Sci, 1992, 261: 141～149
151 Arena M V, Westre E D, George S M.J Chem Phys, 1992, 96: 808～813
152 Sladek K J, Gilliland E R, Braddour R F.Ind Eng Chem, 1974, 13: 100～108
153 Cevallos－Candau J, Mendioroz S, Folgado M, et al.Vacuum 1987, 37: 451～457
154 Vannice M A, Boudart M, Fripiat J J.J Catal, 1970, 17: 359～366
155 Neikam W C, Vannice M A.J Catal, 1972, 27: 207～218
156 Mestdagh M M, Stone W E, Fripiat J J.J Phys Chem, 1972, 76: 1 220～1 226
157 Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds.Studies in Surface Science and Catalysis 17.Amsterdam: Elsevier, 1983, 17～23
158 Lobishina N E, Savvin N N, Myasnikov I A.Kin. Katal, 1983, 24: 747～753
159 Musso J C, Parera J M.Appl Catal, 1987, 30: 81～90
160 Bond G C, Mallat T. J Chem Soc Faraday Trans 1, 1981, 77: 1 743～1 752
161 Baumgarten E, Lentes－Wagner C, Wagner R.J Catal, 1989, 117: 533～543
162 Spencer M S, Burch R, Golunski S E.J Catal, 1990, 126: 311～322