

讲 座

固体催化剂的研究方法

第三章 热分析在催化研究中的应用(上)

刘 金 香

(中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023)

热分析是研究物质在加热或冷却过程中其性质和状态的变化并将这种变化作为温度或时间的函数来研究其规律的一种技术。由于它是一种自动化动态跟踪测量,所以与静态法相比有连续、快速、简便等优点。目前从热分析技术对研究物质的物理和化学变化所提供的信息和可能性来看,热分析技术已广泛地应用于无机化学、有机化学、高分子化学、生物化学、冶金学、石油化学、矿物学和地质学等各个学科领域。

热分析用于催化方面的研究已有七十多年的历史。在我国虽然起步较晚,但近年来随着国产热分析仪的研制和国外先进热分析仪的引进,热分析在我国催化研究中已得到全面应用。包括催化剂活性评价、催化剂制备条件选择、催化剂组成确定、确定金属活性组份的价态、金属活性组份与载体的相互作用、活性组份分散阈值及金属分散度测定、活性金属离子的配位状态及分布、固体催化剂表面酸碱性测定、催化剂老化及失活机理、催化剂的积炭行为、吸附和表面反应机理、催化剂再生及其条件选择和多相催化反应动力学等十几个方面。可见,从催化剂制备——催化反应——催化剂失活——催化剂再生整个过程,热分析皆能提供有价值的信息和数据,特别是热分析的定量性,是其它一些分析方法或技术所不及的,因此可以说在加速催化反应的研究过程中,热分析技术的作用是举足轻重的。

本文着重介绍几种常用的热分析技术及其在催化研究中的应用。

1 催化剂制备条件的选择

催化剂制备方法很多,无论采用哪一种方法制备,所得到的催化剂前体大多是以氢氧化物、氧化物或盐等形式存在,没有催化活性。为使它们具有催化活性,尚要经焙烧、还原、氧化、硫化、羟基化等处理。其处理条件(温度、气氛、时间等)对得到预计的催化剂结构和组成是十分重要的。由于热分析可以原位模拟这些过程,并得到有关热和量的变化信息,所以通常由一条热分析跟踪曲线,就可以对制备条件做出判断。即使有时需要几条热分析曲线,与传统的、由最终反应活性来判断制备条件相比,也将节省几倍的时间。

1.1 姿态控制胂分解催化剂焙烧温度和还原温度的选择

胂分解催化剂是以 Al_2O_3 为载体,浸渍后的组成为

$\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。为将负载 H_2IrCl_6 分解为 IrCl_3 ,要求在氮气下进行焙烧。图1为 $\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ 于氮气下的焙烧 TG-DTG 曲线。

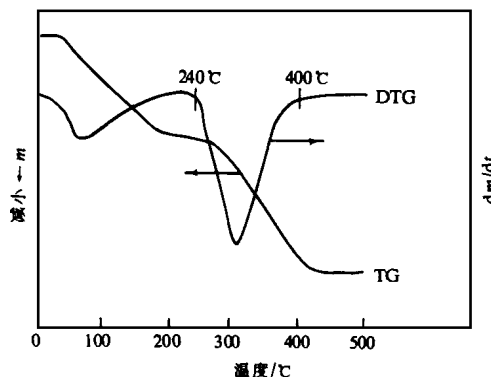
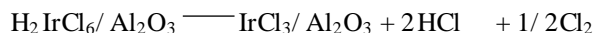


图1 $\text{H}_2\text{IrCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ 于 N_2 气下的焙烧 TG-DTG 曲线

由图1可以发现:在DTG曲线上出现两个峰,在其TG曲线上皆有对应的失重。第一个峰出现在150 之前,为脱表面吸附水峰;第二个峰出现在240~400 温区,为负载 H_2IrCl_6 的分解峰。



显然,对胂分解催化剂,其焙烧温度系指负载盐分解终了的温度。故由其焙烧的TG-DTG曲线,可以直接确定胂分解催化剂的焙烧温度为400 。

催化剂焙烧后的组成为 $\text{IrCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,为将负载 IrCl_3 还原为具有催化活性的零价 Ir 需要在 H_2 气下还原。其还原温度同样可由它于 H_2 气下还原的TG-DTG曲线确定。结果表明:负载 IrCl_3 还原温区为280~450 。



【作者简介】刘金香(1935-),女,河北省滦县人,大学,研究员,曾于莫斯科大学进修热化学,专长:催化热分析。“热分析在催化研究中的应用”曾获中科院自然科学奖。合著:《热分析导论》、《多相催化剂研究方法》。发表论文百余篇。曾任国家级多种学会热分析专委会和主委。任国家化学热力学和热分析专委会至今。电话 0411-4678493。

Ir 是一种贵金属,为使负载 Ir 得到充分利用,选择还原温度时需顾全两个方面:一是活性组份 IrCl_3 尽可能还原完全,二是避免已还原为金属的粒子的烧结。为此用 TG 技术进一步考察了还原度与温度的关系。

结果表明:负载 IrCl_3 于 400 还原时还原度已达 98.3%;于 500 还原时虽然还原度提高到 100%,但从 X 射线分析和比表面积的数据发现:被还原为零价的 Ir 已有部分烧结现象, Ir^0 的比表面积也有所减小,故还原温度应选在 400 较为适宜。

1.2 烃类蒸汽转化烧结型催化剂焙烧温度的选择

蒸汽转化催化剂是以 Al_2O_3 为载体,活性组份为 NiO。由于烃类蒸汽转化温度较高,要求催化剂有较高的热稳定性。国外同类型催化剂研究表明:活性组份 NiO 与载体在适当的高温下生成 NiAl_2O_4 结构有利于活性持久。因此蒸汽转化催化剂的焙烧温度不是泛指负载盐分解终了的温度,而是活性组份 NiO 与载体 Al_2O_3 生成 NiAl_2O_4 的温度。为选择这一温度,用热分析方法,先将催化剂于不同温度下焙烧,并作其还原 TG 曲线,然后由 NiAl_2O_4 还原失重计算 NiAl_2O_4 的生成量确定焙烧温度。

催化剂用干混法制备,活性组份 NiO 有两种掺入方法。

809# 催化剂:85% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 15% 的 NiO 干混成型后于 1100、2 h 烧成。

810# 催化剂:85% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 先于 1100 烧 4 h,磨细再与 15% 的 NiO 干混成型于 1100、2 h 烧成。图 2 为两种不同干混法制备的催化剂的还原 TG 曲线。

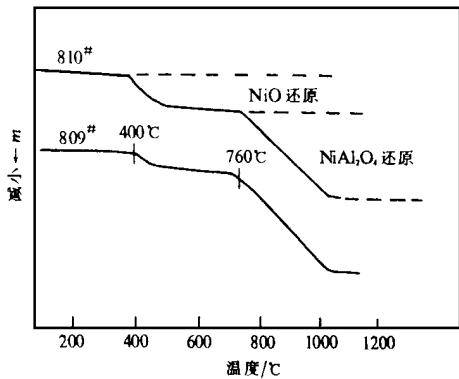


图 2 不同干混法制备的催化剂的还原 TG 曲线

两种干混法制备的催化剂具有相似的还原 TG 曲线,在 TG 曲线上出现两个失重段,400 开始的失重段为 NiO 的还原,760 开始的失重段为 NiAl_2O_4 还原。按 NiAl_2O_4 还原失重计算 809# 和 810# 催化剂上的 NiAl_2O_4 生成量分别为 87.9% 和 73.9%。说明在 NiO 含量(以下含量均为质量分数)相同的情况下,809# 催化剂制备方法更有利于 NiAl_2O_4 的生成,反应结果表明:烃类蒸汽转化率与 NiAl_2O_4 的生成量为正比关系。

焙烧温度考察结果表明,在 1000 以下焙烧时 NiAl_2O_4 的生成量很少;在 1000 以上焙烧时,则有 90% 左右的活性组份变成了 NiAl_2O_4 。同时发现 NiAl_2O_4 的生成量和起始

还原温度皆随焙烧温度的增高而增高。从烧结型催化剂的结构来讲,当然是 NiAl_2O_4 生成量越多越好,但鉴于工业上要求催化剂的还原温度不宜太高,故焙烧温度选择 1000 较适宜。

1.3 合成分子筛催化剂焙烧温度的选择^[1]

在硅铝或磷铝分子筛催化剂的合成中,若引入一定量的有机胺,则可得到骨架结构相同、而硅铝比或磷铝比可相差 2~3 个数量级的硅铝或磷铝沸石。有机胺本身是一种碱,除晶化过程可提供所需的 OH^- 外,重要的是对硅铝或磷铝系沸石骨架的形成起结构导向作用,即所谓模板效应,有机胺称为模板剂。因此对这一类合成沸石的焙烧温度,应该是指有机胺分解终了的温度。图 3、图 4 为以四乙基氢氧化胺为模板剂的 SAPO-5 和 SAPO-34 于 N_2 气下焙烧的 TG-DTG 曲线。

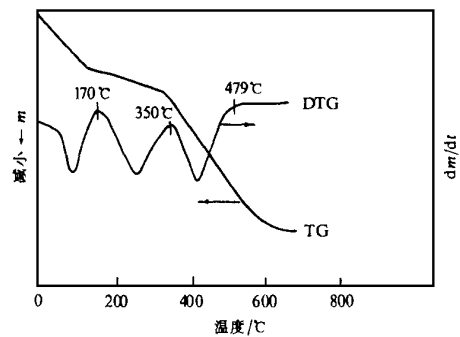


图 3 SAPO-5 于 N_2 气下焙烧的 TG-DTG 曲线

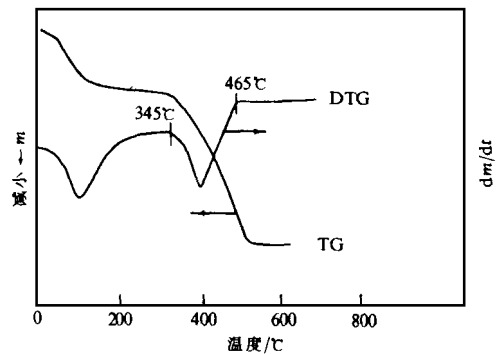


图 4 SAPO-34 于 N_2 气下焙烧的 TG-DTG 曲线

从图 3 可见,SAPO-5 于 N_2 气下焙烧的 DTG 曲线上有 3 个峰。在其 TG 曲线上皆有对应的失重。第一个峰出现在 170 以前,为脱表面吸附水峰;第二个峰出现在 170~350 温区,为胺分解峰,这部分胺是用来平衡骨架负电荷的;第三个峰出现在 350~479 温区,也为胺分解峰。由于 SAPO-5 是内 12 元环孔道构成的大孔沸石,这部分胺填充在孔道内。

同时从图 4 可见,SAPO-34 于 N_2 气下焙烧的 DTG 曲

线上,除了表面水外,只有一个胺分解峰出现在 345~465 温区。这是因为 SAPO-34 是由八元环孔道构成的小孔沸石。除平衡骨架电荷的胺离子外,孔道内不可能填充胺,所以只呈现一个高温胺分解峰,故 SAPO-5 和 SAPO-34 的焙烧温度分别不能低于 480 和 470。

2 催化剂组成确定

固体催化剂的催化性能,主要取决于它的结构和化学组成。为此,在制备过程中常借助元素分析、原子吸收光谱、X 射线衍射分析等方法来确定催化剂的组成。由于热分析可以跟踪在各种反应情况下物质的热和量的变化,所以根据催化剂活性组份的某一特定反应,由其中有关量的变化数据,可以确定各种各样的催化剂组成。

2.1 分解法确定催化剂的组成^[2]

临氢常压胺烷基化制二乙胺催化剂,是用沉淀法将碱式碳酸铜和碱式碳酸镍负载在白土载体上,于氢气下还原而成,碱式碳酸铜-镍为硝酸铜-镍和碳酸钠反应生成的沉淀物。一般碱式碳酸盐按下式分解:



式中 MO 为金属氧化物。鉴于碱式碳酸盐分解伴有水和二氧化碳的脱除,故可通过 TG 测定分解过程的失重来测定碳酸盐的组成。以碱式碳酸镍沉淀为例,其分解 DTA-TG 曲线示于图 5。

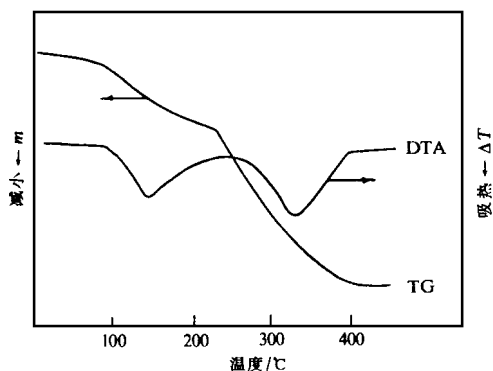


图 5 碱式碳酸镍于空气下分解的 DTA-TG 曲线

由图 5 可见,在 DTA 曲线上出现两个峰。分别为脱水 and 脱二氧化碳峰。在其 TG 曲线上有对应的失重。对各碱式碳酸盐按其分解式计算理论分解失重量,并与试验值比较,见表 1。

表 1 碱式碳酸盐分解理论失重值与试验值比较

碱式碳酸盐 分子式	分解失重/mg	
	理论值	试验值
1) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3$	56.08	39
2) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$	61.52	39
3) $\text{Ni}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	94.56	91
4) $\text{Ni}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80.83	91
5) $\text{Ni}_5(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	72.84	91

从表 1 可见,对碱式碳酸镍按表中 3) 计算的理论失重与试验值接近,故其组成为 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;对碱式碳

酸铜按表中 1)、2) 计算的理论失重皆大于试验值,因而其组成难以确定。后经 X 射线衍射分析,确定其组成为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3$ 和 CuO 。因其中 CuO 在碱式碳酸铜分解温度区间不发生任何质量变化,则分解 TG 曲线上的失重应该是碱式碳酸铜分解的结果。所以由其分解失重算得碱式碳酸铜的含量为 7%,其余为氧化铜。

2.2 还原法确定催化剂组成

2.2.1 确定催化剂中金属组份含量

金属负载型催化剂通常用浸渍法制备。浸渍法虽是一个简单操作,但影响浸渍效果的因素很多。因此所得催化剂实际金属活性组份含量,常常与制备含量有所差异,有时甚至相差很大,此时可考虑用 TG 还原方法,求得所制备的催化剂中的金属活性组份的准确含量。

例如:由浸渍法得到的汽车尾气净化 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,其中铜的制备含量应为 12.8%。为准确确定其中金属铜的含量,取 30 mg 样品于 H_2 气下进行还原,图 6 为它的还原 TG-DTG 曲线。

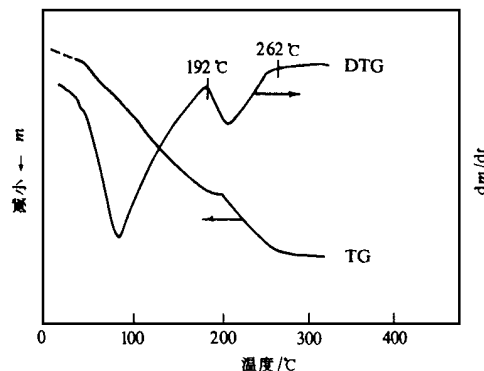
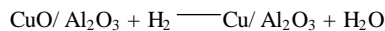


图 6 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 于 H_2 气下的还原 TG-DTG 曲线

从图 6 可见,在它的还原 DTG 曲线上有两个峰,分别为脱表面吸附水峰(30~192)和负载 CuO 的还原峰(192~262),在其 TG 曲线上皆有对应的失重。其中负载 CuO 还原反应可表示为



取样品 30 mg, TG 方法还原表明:负载 CuO 还原失重为 0.9 mg,依此计算铜的量为 3.59 mg。则催化剂中铜的含量为 12%。

2.2.2 确定催化剂中氧化物组份含量

$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对许多反应具有优良的催化性能。早期的烃类蒸汽转化制氢 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有两种类型。一种是水泥型, Ni 主要以 NiO 形式存在;另一种是烧结型, Ni 主要以 NiAl_2O_4 形式存在。为了确定氧化态镍的组成,前人多采用 X 射线衍射法,且只能定性。若用热分析方法,不但可以定性,而且可以定量确定 NiO 和 NiAl_2O_4 的含量。

例如:以 85% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 1100 烧 4 h 磨细,与 19% NiO 干混成型后经 1100 烧 2 h 成烧结型催化剂。在它的还原 TG 曲线上,除脱表面吸附水峰,还有两个失重段。第一段(400~500)失重为 0.8 mg,为 NiO 的还原;第二段

(760 ~ 1000)失重为 1.3 mg,为 NiAl₂O₄ 的还原。样品质量为 40 mg,由还原失重计算催化剂中 NiO 和 NiAl₂O₄ 的含量分别为 9.3%和 35.4%。

2.3 分解 - 还原法确定主活性组份含量

文献^[3]用热分析法对外 1# 催化剂进行了剖析,图 7 为外 1# 催化剂于空气下的 DTA - TG 曲线。

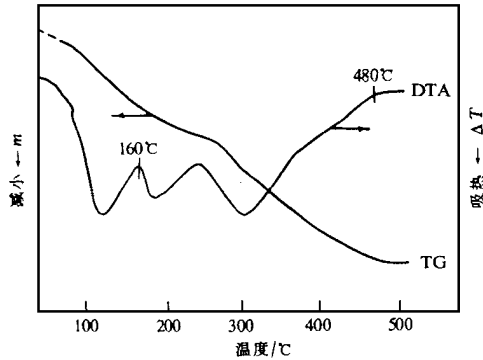
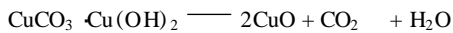
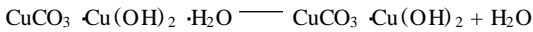


图 7 外 1# 催化剂于空气下的 DTA - TG 曲线

该催化剂由铜、锌、铝的硝酸盐和碳酸钠生成的沉淀于空气下 300 焙烧而成,XRD 检测结果为 CuO、ZnO 和 Al₂O₃ 晶体混合物,600 以下对热稳定。因此在外 1# 催化剂的 DTA 曲线上只可能出现一个峰,即脱表面吸附水峰。然而从图 7 可发现:除脱水峰外,还有第二峰、第三峰出现,在其 TG 曲线上皆有对应的失重。根据外 1# 催化剂在制备过程中有补加碳酸铜之说,从出峰温区确定是碱式碳酸铜脱水分解:



这表明外 1# 催化剂主活性组份除氧化铜外还有碳酸铜,而且碳酸铜是在焙烧后或成型前加入的。因此可根据 160 ~ 480 分解失重 30.7 mg,计算碱式碳酸铜含量和由碱式碳酸铜分解生成的氧化铜量,分别为 91.6 mg 和 61.0 mg。外 1# 催化剂于空气中加热到 480 后切换为氢气,由氧化铜还原失重 21.12 mg,即可算得该催化剂中氧化铜总量为 105 mg。

这样,氧化铜总量减去由碱式碳酸铜分解生成的氧化铜量,可得到催化剂焙烧后的氧化铜含量为 44 mg。外 1# 催化剂净重为 200 mg,则由此可以算得外 1# 催化剂主活性组份氧化铜和碱式碳酸铜的含量分别为 22.0%和 45.8%。若将碱式碳酸铜换算为氧化铜量计算,外 1# 催化剂氧化铜的含量为 52.5%。

2.4 吸附 - 脱附法确定催化剂上可变氧原子数^[4]

YBa₂Cu₃O_{6+x}是高温超导氧化物,其晶胞中的氧原子按所处的位置不同分四类:O₁, O₂, O₃ 和 O₄。这四种氧原子因位置不同而具有不同的热稳定性,而且在一定温度下彼此可以交换。有人曾利用这一性质将它用作一氧化碳氧化反应的催化剂。显然该催化剂中可变氧原子数 x 对催化氧化

至关重要。为确定这一可变的氧原子数 x,将 YBa₂Cu₃O_{6+x} 于 N₂ 气下脱氧和于 O₂ 气下吸氧过程用 TG 进行了跟踪,表 2 列出了脱氧量和吸氧量的测定结果。

表 2 YBa₂Cu₃O_{6+x} 脱氧和吸氧 TG 测定结果

催化剂	样品量 / mg	脱 氧		吸 氧	
		温区 /	失重 / mg	温区 /	失重 / mg
1#	49.12	460 ~ 698	0.56	340 ~ 505	0.58
2#	47.15	470 ~ 680	0.62	330 ~ 505	0.63
平均	48.14	—	0.59	—	0.60

从表 2 可见:YBa₂Cu₃O_{6+x} 催化剂于 N₂ 气下两次脱氧量的平均结果与在 O₂ 气下吸氧量的平均值基本相符,YBa₂Cu₃O₆ 的相对分子质量为 650.2,由脱氧量和吸氧量平均值 0.595 即可算出 x 值。

$$\frac{16x}{650.2 + 16x} = \frac{0.595}{48.14}, \quad x = 0.5$$

则高温超导氧化物催化剂组成为:YBa₂Cu₃O_{6+0.5}

3 活性组份单层分散阈值的确定

作为催化剂活性组份的某些盐类或氧化物与高比表面积的载体混合后,在低于它们熔点的适当温度下焙烧时,这些盐类或氧化物可在载体表面自发地分散,当低载量时呈单层分散态。最大的单层分散容量被称为阈值,当载量超过阈值时会出现结晶态。许多催化剂的研究结果表明:若活性组份载量在阈值附近时,往往可以获得高活性和高选择性。因此阈值就成为指导负载型催化剂制备的重要依据。对此,谢有畅^[5]等首先提出:单层分散阈值可用密置单层排布模型估算。之后,陈懿等^[6]又提出嵌入模型。胡波等^[7]又提出表面对称模型等。而估算值的正确与否,完全取决于对单层分散后的表面微观结构的认识深度。用各种模型估算阈值的可靠程度也在于此。

阈值的试验测定,早期多采用 X 射线衍射法(XRD),即由结晶量(%)对负载总量(%)作图获得单层分散阈值。之后,又出现了 X 光电子能谱法(XPS)、离子散射法(ISS)、穆斯堡尔谱法、激光喇曼谱法(LRS)及固体核磁共振谱法(NMR)等。用热分析法(TA)也可以确定阈值。由于该方法依据的是不同分散态的活性组份的热性质不同,所以它可以克服 XRD 等方法的不足,对被分散相是非晶态的,也可以进行测量。

3.1 用分解法确定 MSO₄ 在 - Al₂O₃ 载体上单层分散阈值^[8]

MSO₄/ - Al₂O₃ 是一种新型烯烃迭合催化剂。为确定 MSO₄ 于 - Al₂O₃ 载体上的分散阈值,分别将 ZnSO₄、FeSO₄ 和 CuSO₄ 溶液等量浸渍 - Al₂O₃ (比表面积为 195 m²/g),然后于 100 烘干制成不同载量的 MSO₄/ - Al₂O₃ 催化剂。以 FeSO₄/ - Al₂O₃ 为例,图 8 为不同载量的 FeSO₄/ - Al₂O₃ 于空气中的分解 TG 曲线。

由图 8 可见,不同载量的 FeSO₄/ - Al₂O₃ 的分解 TG 曲线不尽相同。载量在 2% ~ 5% 时,TG 曲线上除了脱表面吸附水段外,只有一个失重段为单层分散态负载 FeSO₄ 的分解。当载量为 6% ~ 11% 时,除脱水段外出现两个失重段,

分别为单层分散态和结晶态负载 FeSO_4 的分解。根据对应的分解失重,计算两种状态负载 FeSO_4 中 Fe 的含量,测定结果见表 3。由表 3 可见, FeSO_4 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的单层分散阈值为 5.4%。

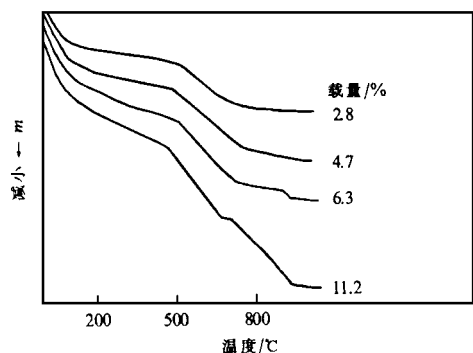


图 8 不同载量 $\text{FeSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 于空气中分解的 TG 曲线

表 3 单层分散态与结晶态负载 FeSO_4 中 Fe 的含量

样品量 / mg	单层负载 FeSO_4 分解			结晶态负载 FeSO_4 分解		
	温区 /	失重 / mg	w_{Fe} / %	温区 /	失重 / mg	w_{Fe} / %
41.42	560 ~ 945	1.52	2.8	—	—	0
46.91	545 ~ 755	2.86	4.7	—	—	0
38.10	500 ~ 720	2.66	5.4	720 ~ 945	0.46	0.9
38.05	495 ~ 660	2.70	5.4	660 ~ 950	2.86	5.7

与此同时,对三种硫酸盐于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的单层分散阈值进行估算,若硫酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上按密置单层模型排布,则硫酸盐于 1 g 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的最大单层分散阈值 T_v 可由式(1)计算:

$$T_v = \frac{S}{S_a \cdot b} \cdot \frac{M_r}{N} \quad (1)$$

式中: S 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积, m^2/g ; S_a 为 SO_4^{2-} 中一个 O^{2-} 所占的面积 ($6.79 \times 10^{-20} \text{m}^2$); b 为 SO_4^{2-} 中 O^{2-} 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的个数(3个); M_r 为 FeSO_4 相对分子质量; N 为阿伏加德罗常数。

计算结果表明:三种硫酸盐于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面单层分散阈值的估算值(其中 $\text{FeSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为 7.15%)均高于实测值。这可能是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上空位密度较大, M^{2+} 进入空位后,随即有覆盖氧在其上对邻近的空位形成屏蔽所致。说明用热分析方法根据两种状态的活性组份分解温度不同,由其对应分解失重,可大致确定硫酸盐于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的单层分散阈值是可行的。

用分解法还测定了 Mn_2O_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上的单层分散阈值为 18%。换算成 Mn 含量为 13%。这一值正好处在苯甲酸加氢转化为苯甲醛的最高活性和高选择性对应的 Mn 含量 10% ~ 15%,说明高活性和高选择性与 Mn_2O_3 在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上呈单层分散有关^[9]。

3.2 还原法确定 Ni_2O_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上单层分散阈值

$\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种可以催化多种反应的催化剂,是

由不同浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(比表面积为 $205 \text{m}^2/\text{g}$) 在空气下于 480 °C 焙烧而成,由还原 TG 确定其焙烧产物为 Ni_2O_3 。

除最低载量外,在不同载量 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的还原 TG 曲线上均出现三个失重段。第一失重段出现在 60 ~ 220 °C 温区,为脱表面吸附水峰。第二失重段出现在 220 ~ 340 °C 温区,为结晶态负载 Ni_2O_3 的还原峰。第三失重段出现在 340 ~ 820 °C 温区,为单层负载 Ni_2O_3 的还原峰。根据还原失重,分别计算出结晶态和单层分散态的负载 Ni_2O_3 的含量见表 4。

表 4 不同载量 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 于 H_2 气下 TG 测定结果

样品量 / mg	结晶 Ni_2O_3 还原		单层 Ni_2O_3 还原		总 Ni_2O_3 含量 / %
	失重 / mg	Ni_2O_3 含量 / %	失重 / mg	Ni_2O_3 含量 / %	
19.69	0.19	3.30	0.76	13.30	16.60
17.38	0.12	2.36	0.68	13.46	15.82
20.26	0.10	1.68	0.73	12.44	14.12
17.10	不清	—	0.63	12.69	12.69

从表 4 可见,由不同载量 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的单层 Ni_2O_3 还原失重计算的单层分散阈值变化在 12.44% ~ 13.46% 之间,其平均值为 12.97%。结晶态 Ni_2O_3 (%) 与总负载 Ni_2O_3 (%) 作图呈直线下降,直线与横坐标的交点对应的总 Ni_2O_3 约为 12.10%,这一点可视为无结晶态存在,即 Ni_2O_3 于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面单层分散阈值为 12.1%,换算为镍的含量为 8.6%。若按密置单层模型计算, Ni_2O_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面单层分散阈值换算为镍的含量为 8.9%,与实测值比较接近。

3.3 用还原-氧化法确定 CuO 在 CeO_2 载体上的单层分散阈值

金属氧化物在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 等载体上的单层分散阈值已有许多报道,但是在稀土氧化物载体上的分散阈值报道较少^[10]。在此以 CuO 在 CeO_2 载体上分散为例,介绍由热分析方法获得分散阈值的尝试。

图 9 为 CuO 载量为 18.8% 的 CuO/CeO_2 催化剂于 H_2 气下的还原 TG 曲线。

从 CuO 和 CeO_2 还原 TG 曲线得知二者还原温区不重叠。由图 9 可见:在 CuO/CeO_2 还原 TG 曲线上有两个失重段,140 °C 以前为脱去表面吸附水,140 ~ 200 °C 温区为负载 CuO 还原,其实际还原失重与按制备含量计算的理论还原失重基本接近,说明在此温度段负载 CuO 完全还原为零价 Cu。但还原 TG 曲线没有表现出单层分散态和结晶态还原的明显界限。故由 CuO 还原失重只能计算负载 CuO 总量。

图 10 为还原态 Cu^0/CeO_2 催化剂于 O_2 气下的氧化 TG 曲线,表 5 列出了 $\text{Cu}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化 TG 测量结果,并与 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 还原 TG 结果进行了比较。

从图 10 可见,在 Cu^0/CeO_2 的氧化 TG 曲线上有两个质量变化段。第一段为失重段,出现在 30 ~ 100 °C 温区为脱表面吸附水;第二段为增重段,出现在 130 ~ 340 °C 温区为负载

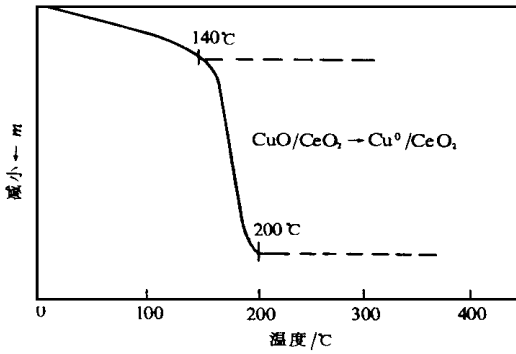


图 9 18.8% 的 CuO/CeO₂ 催化剂于 H₂ 气下的还原 TG 曲线

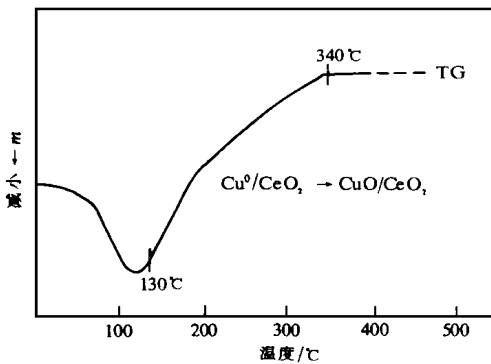


图 10 还原态 Cu⁰/CeO₂ 催化剂于 O₂ 气下的氧化 TG 曲线

表 5 Cu⁰/CeO₂ 催化剂于 O₂ 下氧化的 TG 测量结果

样品	CuO/ - Al ₂ O ₃ 还原			Cu ⁰ / - Al ₂ O ₃ 氧化		
	质量 / mg	温区 /	失重 / mg / %	质量 / mg	温区 /	增重 / mg / %
42.87	140 ~ 205	1.60 / 3.73	130 ~ 340	0.84	1.96	

Cu⁰ 的氧化。但其氧化增重量远小于负载 CuO 还原失重量,这是由于只是其中结晶态负载 Cu⁰ 被氧化的缘故。故由氧化增重可计算结晶态负载 CuO 的量。

由结晶态 CuO(%)对总量 CuO(%)做图为一曲线,直线与横坐标交点对应的总量 CuO 为 9.3%,即为 CuO 于 CeO₂ 载体上的单层分散阈值。

与此同时还用嵌入模型对分散阈值进行了估算^[11]。CeO₂ 结构,优先暴露面为(111)面,以菱形表示的二维最小结构单元正好包含一个 O²⁻ 和一个空位,菱形面积 S 和 1 m² 上最大单层分散阈值 T_v 可分别由下式计算:

$$S = 2r^2 \sqrt{12} \quad (2)$$

$$T_v = \frac{1 \times 10^{18}}{S} \times \frac{10^6}{N} \quad (3)$$

式中, r 为氧离子半径(0.14 nm), $\frac{1 \times 10^{18}}{S}$ 为 1 m² 暴露面的空位数(7.35 × 10⁻¹⁸ 个), N 为阿伏加德罗常数。

按式(3)估算 CuO 在 CeO₂ 载体上的单层分散阈值列于

表 6,并与 XRD 和 TG 法的测定结果进行了比较。

表 6 CuO 于 CeO₂ 上的单层分散阈值 T_v 的估算值与实测值比较

嵌入模型估算		XRD 法测量		TG 法测量	
/mg · m ⁻²	/μmol · m ⁻²	/mg · m ⁻²	/μmol · m ⁻²	/mg · m ⁻²	/μmol · m ⁻²
0.97	12.2	0.94	11.8	1.09	13.8

由表 6 可见:由嵌入模型估算的结果正好处于 XRD 和 TA 测定结果之间,说明 CuO 在 CeO₂ 载体上分散,其阳离子可嵌入所有空位。当某些被分散氧化物或盐由于阴离子体积大产生屏蔽效应,载体晶格空位只是部分被利用时,只有准确给出占结构单元单位表面上的阳离子个数,才能取得准确的估算结果。这样,由模型估算才具有实际意义。否则阈值只能立足于实际测量。

4 研究活性金属离子的配位状态及其分布

以氧化铝为载体的负载型催化剂使用非常广泛,为了提高催化剂的活性,人们关注了它的比表面积、负载量和分散态等对催化活性的影响,但对金属离子的配位状态及其分布却注意得很少。近年有用红外和激光喇曼光谱法表征活性金属离子配位状态和其分布的报道,但用热分析法进行表征的报道尚未见到。在此,提供几个用热分析方法检测金属离子配位态及其分布的例子。

4.1 MoO₃/ - Al₂O₃ 催化剂中 Mo 的配位状态及分布^[12]

赵壁英等^[13]用激光喇曼光谱(LRS)跟踪了 MoO₃/ - Al₂O₃ 催化剂的制备过程。结果表明:当 MoO₃ 载量低于单层分散容量时,MoO₃/ - Al₂O₃ 的 LRS 谱上两个最突出的峰是 950 cm⁻¹ 处的宽峰和 876 cm⁻¹ 处的尖峰。前者主要是八面体配位的钼物种,后者为四面体配位的钼物种,并确定八面体配位的钼对噻吩加氢脱硫反应有活性。助剂 ZnO 的加入可抑制非活性的四面体配位钼的生成。可见了解金属配位状态及其分布,在确定活性位和筛选助剂上的重要作用,为此对 MoO₃/ - Al₂O₃ 上 Mo 的配位状态及其分布的检测也用热分析法进行了尝试。首先将浸渍后的干燥样于空气下程序升温分解到 450,使负载钼酸盐分解为 MoO₃,然后冷却到室温,抽空进 H₂ 气还原。表 7 列出了两种低载量的 MoO₃/ - Al₂O₃ 催化剂的还原 TG 测量结果。图 11 为 15% MoO₃/ - Al₂O₃ 催化剂于 H₂ 气下的还原 TG-DTG 曲线。

表 7 两种低载量 MoO₃/ - Al₂O₃ 催化剂于 H₂ 气下还原 TG 的测量结果

样品	一段还原 (360 ~ 400)		二段还原 (510 ~ 800)		MoO ₃ 总含量 / %
	质量 / mg	失重 / mg / 含量 / %	质量 / mg	失重 / mg / 含量 / %	
1#	15.90	0.17 / 3.20	0.38	7.16	10.36
6#	15.83	0.24 / 4.54	0.54	10.22	14.76

由图 11 可见,在低载量 MoO₃/ - Al₂O₃ 还原的 DTG

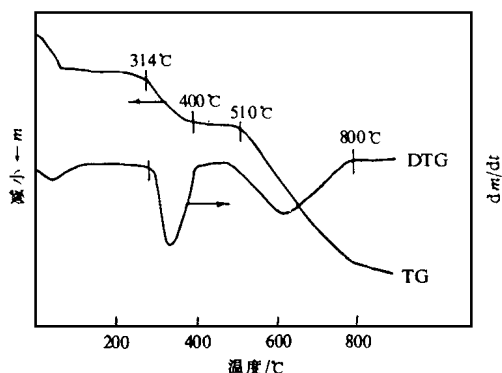


图 11 15% MoO₃/ - Al₂O₃ 催化剂于 H₂ 气下的还原 TG- DTG 曲线

曲线上有三个峰,在其 TG 曲线上皆有对应失重。第一个峰为脱表面吸附水,第二、三峰分别为八配位 MoO₃ 和四配位 MoO₃ 的还原。由各自的还原失重按其还原方程计算八配位和四配位的 MoO₃ 的量列于表 8。

表 8 八配位 MoO₃ 和四配位 MoO₃ 质量的计算结果

催化剂	总 MoO ₃ / %		MoO ₃ / %		分布/ %	
	分解法	还原法	八配位	四配位	八配位	四配位
1 [#]	10.15	10.36	3.20	7.16	30.9	69.1
6 [#]	14.28	14.76	4.54	10.22	30.8	69.2

由表 8 可见,由还原法计算的负载 MoO₃ 总量与由分解法计算的结果相近,说明负载 MoO₃ 的还原产物按零价 Mo⁰ 设计是对的。同时可见,两种不同配位态的负载 MoO₃ 的量,皆随 MoO₃ 含量的增加而增加。这一点与文献^[13]相同,不同的是八面体配位态与四面体配位态的比例不随 MoO₃ 含量的增加而增加,而是维持在一个常数。说明当 MoO₃ 载量低于单层分散容量时,两种配位态 MoO₃ 的分布比例是固定的,即八面体配位 MoO₃ 与四配位 MoO₃ 的比例大约为 30% 和 70%。

4.2 WO₃/ - Al₂O₃ 催化剂中 W 的配位状态及其分布

颜建华等^[14]用激光喇曼光谱证明:W 在 Al₂O₃ 上形成了四面体和八面体中心。对此用热分析方法进行了考察,图 12 为 18% WO₃/Al₂O₃ 于 H₂ 气下的还原 TG 曲线,按还原失重量计算 WO₃ 量列于表 9。

由图 12 可见,WO₃/Al₂O₃ 于 H₂ 气下先脱除表面吸附水,然后分两步还原,第一段为八配位 WO₃ 还原,第二段为四配位 WO₃ 还原^[15]。从表 9 可见,按各段还原失重计算的八配位与四配位 WO₃ 在 Al₂O₃ 上的分布比例大约为 20% 和 80%。

4.3 NiO - WO₃/Al₂O₃ 催化剂中 Ni 对 W 的配位状态及其分布的影响

据文献报道^[16]Ni 能明显增加负载 MoO₃ 和 WO₃ 的加氢脱硫、加氢脱氮活性,对此用热分析考察了 Ni 对 W 配位状态及其分布的影响。图 13 是含量为 18% 的 WO₃/Al₂O₃ 和不同 Ni 含量的 NiO - WO₃/Al₂O₃ 的还原 TG 曲线。由

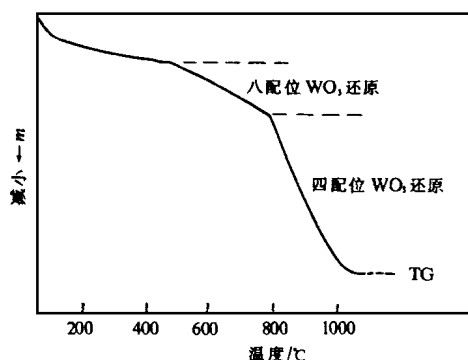


图 12 18% WO₃/Al₂O₃ 催化剂于 H₂ 气下还原的 TG 曲线

表 9 WO₃/Al₂O₃ 于 H₂ 气下还原 TG 的测量结果

配位状态	还原温区	还原失重	WO ₃	分布
	/	/ mg	/ mg	/ %
八配位 WO ₃	500 ~ 800	0.23	1.13	20 ~ 20.9
四配位 WO ₃	800 ~ 1050	0.88	4.27	79.1 ~ 80

注:样品质量为 29.61 mg,WO₃ 的含量为 18%。

WO₃ 含量和 Ni/W (原子比) 计算的 NiO 和 WO₃ 的理论还原失重与实际失重比较见表 10。表 11 列出了不同 Ni 含量的 NiO - WO₃/Al₂O₃ 的还原 TG 测量结果。

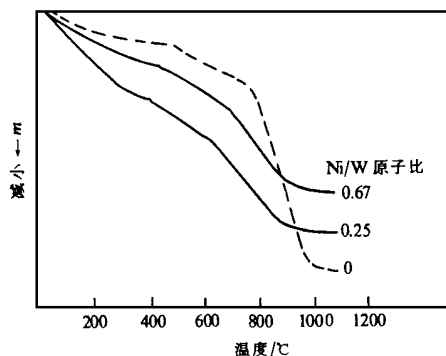


图 13 18% WO₃/Al₂O₃ 和不同 Ni 含量的 NiO - WO₃ 于 H₂ 气下还原的 TG 曲线

表 10 理论还原失重与实际还原失重比较

催化剂 序号 / mg	Ni/W 原子比	NiO — Ni ⁰		WO ₃ — W ⁰		总还原失重 / mg	
		NiO / mg	还原失 重 / mg	WO ₃ / mg	还原失 重 / mg	理论	实测
1 [#]	29.61	0	—	5.33	1.10	1.10	1.11
2 [#]	15.80	0.25	0.23	0.05	2.84	0.64	0.64
3 [#]	16.67	0.67	0.65	0.14	3.00	0.76	0.76

由图 13 可见,NiO - WO₃/Al₂O₃ 与 WO₃/Al₂O₃ 具有相似的还原 TG 曲线。即在有 Ni 存在时,WO₃ 也分两步还原。但起始还原温度明显提前,还原速度明显减慢,这显然是由于引入 Ni 所致。

由表 10 可见,按还原产物为 Ni⁰ 和 W⁰ 计算的理论还原

表 11 不同 Ni 含量 NiO - WO₃/ Al₂O₃ 还原 TG 测量结果

催化剂	WO ₃ / mg	八配位 WO ₃ 还原			四配位 WO ₃ 还原			分布/ %	
		温区/	失重/ mg	WO ₃ / mg	温区/	失重/ mg	WO ₃ / mg	八配位	四配位
1 [#]	5.33	500 ~ 800	0.230	1.11	800 ~ 1050	0.88	4.25	20.8	79.7
2 [#]	2.84	450 ~ 730	0.160	0.77	730 ~ 990	0.48	2.31	27.1	81.3
3 [#]	3.00	400 ~ 670	0.260	1.25	670 ~ 990	0.50	2.41	41.6	80.0

失重量与实测还原失重量符合很好,说明在 H₂ 气下 NiO 和 WO₃ 皆能还原为金属。

由表 10、表 11 可见,在无 NiO 存在时,八配位 WO₃ 和四配位 WO₃ 在 Al₂O₃ 上的分布为 20% 和 80%。在有 NiO 存在时,若全按 WO₃ 还原计算,则八配位 WO₃ 的量均超过 20%,而四配位 WO₃ 的量仍保持在 80% 左右。这说明引入的 Ni 没有进入氧四面体空穴,而是进入了八面体空穴。

如果从 2[#] 和 3[#] 催化剂的第一段还原失重分别扣除引入 NiO 的理论还原失重量 0.05 mg 和 0.14 mg,则由此计算八配位 WO₃ 的量皆占催化剂上 WO₃ 总量的 19%,与无 NiO 存在时的 20% 只差 1%。这可能是由于 NiO 和 WO₃ 的制备含量与实际含量之差造成的。也可能是由于还原 TG 曲线分段误差造成的。这说明在有 NiO 存在时八配位 WO₃ 和四配位 WO₃ 在 Al₂O₃ 上的分布仍为 20% 和 80%,引入 Ni 对两种配位 WO₃ 在 Al₂O₃ 上的分布比例无影响。

5 研究活性组份与载体的相互作用

最初将金属活性组份负载在载体上是为了增加金属活

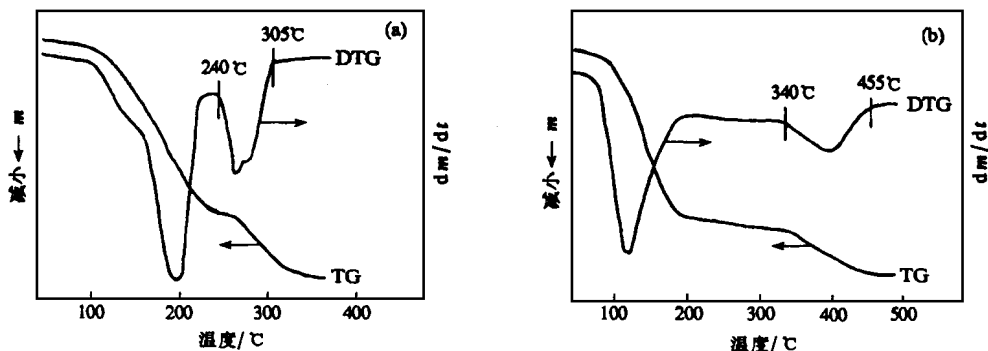
性组份的有效表面积,而载体被视为惰性物质。但大量的研究表明:载体并非惰性物质,金属活性组份与载体之间存在相互作用,由于这种相互作用可导致催化性能的差异,因此研究金属活性组份与载体的相互作用,对加深催化剂和催化反应的认识具有重要意义。

研究表明,金属活性组份与载体的相互作用不仅决定于它们本身而且与金属的分散情况和催化剂制备条件有关。由于这种相互作用常常表现为金属活性组份热性质的改变或生成新相,故用热分析来考察金属组份与载体的相互作用是最直观和有效的方法。

5.1 金属盐与载体的相互作用

用浸渍法制备负载型催化剂通常是将某种盐负载在载体上,然后经干燥、焙烧而成,负载盐热性质的改变即证明金属盐与载体相互作用的存在。

图 14 中 (a)、(b) 分别为 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和负载在 Al₂O₃ 载体上的 Cu(NO₃)₂ 于空气下的分解 TG - DTG 曲线。

图 14 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O(a) 和负载 Cu(NO₃)₂(b) 于空气下的分解 TG - DTG 曲线

从图 14(a) 可见,在 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 的 DTG 曲线上大致可分为两个峰,在其 TG 曲线上皆有对应的失重,第一个峰出现在 90 ~ 240 温区,为脱表面吸附水和结晶水峰;第二个峰出现在 240 ~ 305 温区,为 Cu(NO₃)₂ 分解峰。从图 14(b) 可见,在 Cu(NO₃)₂/ - Al₂O₃ 的 DTG 曲线上也有两个峰,出现在 30 ~ 185 和 340 ~ 455 温区,分别为脱表面吸附水和负载 Cu(NO₃)₂ 的分解峰。比较起始分解温度,负载 Cu(NO₃)₂ 的分解比非负载 Cu(NO₃)₂ 的分解高 100。这是由于金属盐与载体相互作用的结果。

5.2 金属氧化物与载体相互作用

图 15(a)、(b) 分别为 MoO₃ 和负载在 - Al₂O₃ 上的 MoO₃ 的还原 TG - DTG 曲线。从图 15(a) 可见,在 MoO₃ 的还原 DTG 曲线上只有一个峰出现在 435 ~ 725 温区;在其 TG 曲线上有对应的失重,为 MoO₃ 还原为 Mo⁰。从图 15(b) 可见,在 MoO₃/ - Al₂O₃ 的还原 DTG 曲线上有两个峰,出现在 324 ~ 405 和 535 ~ 780 温区;在其 TG 曲线上皆有对应的失重,为负载 MoO₃ 分两步还原为 Mo⁰。比较起始还原温度,MoO₃/ - Al₂O₃ 比 MoO₃ 低约 110,说明金属氧化物

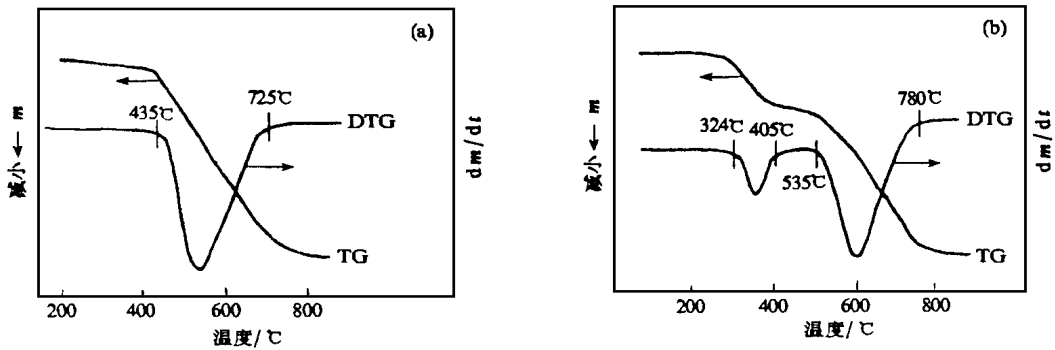


图 15 非负载和负载 MoO₃ 于 H₂ 气下的还原 TG 曲线

与载体间有一定的相互作用。

5.3 活性组份载量对活性组份与载体相互作用的影响^[17]

CO 加氢催化剂是由载体浸渍 RuCl₃ 水溶液后于空气下 480 °C 烧成,活性组份为 RuO₂。表 12 列出了负载 RuO₂ 还原的 DTG 测量结果。

表 12 不同载量负载 RuO₂ 于 H₂ 气下还原的 DTG 测定结果

RuO ₂ 载量	1 %	1 %	5 %	5 %
催化剂	RuO ₂ /Al ₂ O ₃	RuO ₂ /SiO ₂	RuO ₂ /Al ₂ O ₃	RuO ₂ /SiO ₂
还原温区/°C	178 ~ 265	167 ~ 198	170 ~ 217	147 ~ 200

由表 12 可见,载量相同时,负载 RuO₂ 的还原温度依载体而不同。RuO₂ 负载在 Al₂O₃ 上的还原温度比在 SiO₂ 上的还原温度高。这是由于 RuO₂ 与 Al₂O₃ 的相互作用比与 SiO₂ 强。对同一载体,负载 RuO₂ 的还原温度依载量而不同。1 % 载量的 RuO₂ 的还原温度比 5 % 载量的还原温度高。这可能是由于低载量时 RuO₂ 以单层分散在载体表面,RuO₂ 与载体相互作用较强。高载量时会出现结晶态 RuO₂,与单层分散态相比,结晶态 RuO₂ 与载体相互作用较弱,更易还原。

5.4 焙烧温度对金属组份与载体相互作用的影响^[18]

图 16(a)、(b) 分别为 450 和 900 °C NiO/Al₂O₃ 焙烧样于 H₂ 气下的还原 TG 和 DTG 曲线。

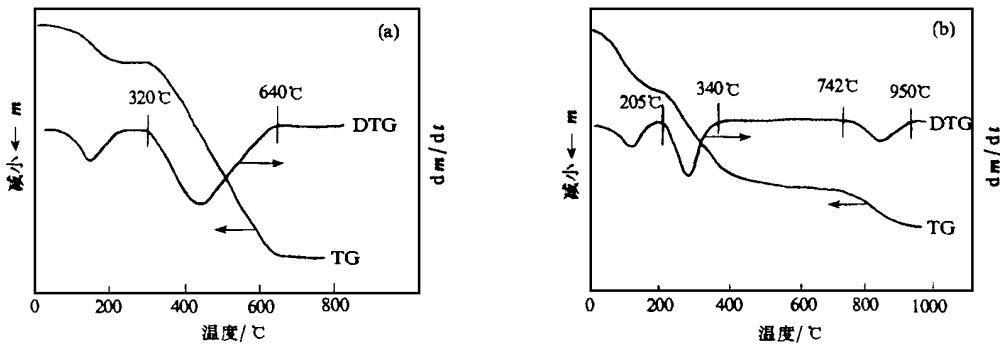


图 16 NiO/Al₂O₃ 焙烧样于 H₂ 气下的 TG- DTG 曲线

由图 16(a) 可见,在 450 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线上于 320 ~ 640 °C 出现一个还原峰,XRD 谱证实主相是 NiO。同

时存在 NiAl₂O₄,但晶粒细衍射峰弥散,说明有极少的 NiO 和 Al₂O₃ 相互作用形成 NiAl₂O₄,大部分活性组份是以 NiO

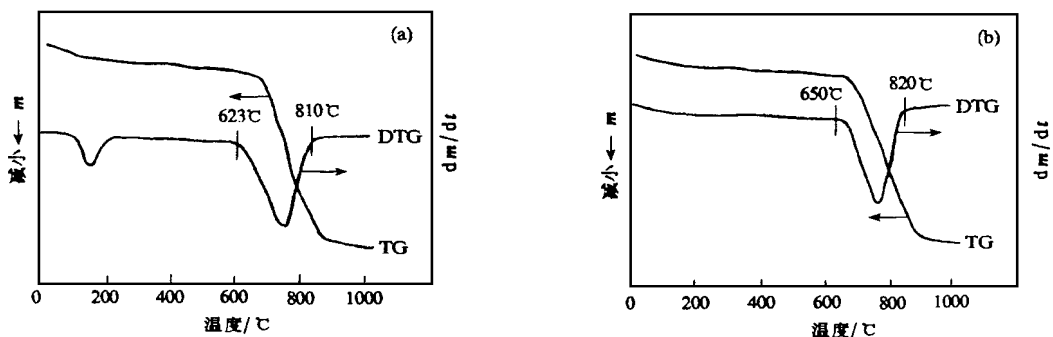


图 17 NiO/Nb₂O₅ 焙烧样于 H₂ 气下的 TG- DTG 曲线

形式存在。在 900 °C 焙烧样还原 DTG 曲线上(b)于 205 ~ 340 °C 出现 NiO 还原峰,于 742 ~ 950 °C 出现 NiAl_2O_4 还原峰,XRD 谱确证主相是 NiAl_2O_4 ,说明经高温焙烧,NiO 与 Al_2O_3 相互作用生成了尖晶石型化合物铝酸镍。

图 17(a)、(b)为 450 °C 和 900 °C $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 焙烧样于 H_2 气下的还原 TG- DTG 曲线。

由图 17(a)可见,在 450 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线上,NiO 还原峰消失,于 623 ~ 810 °C 出现 NiNb_2O_6 还原峰,XRD

谱证实了 NiNb_2O_6 物相的存在,说明 NiO 与 Nb_2O_5 于 450 °C 相互作用就可形成新的化合物铌酸镍。

在 900 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线上(b)也是于 650 ~ 820 °C 出现 NiNb_2O_6 还原峰。XRD 谱证实主相是 NiNb_2O_6 ,而且比 450 °C 焙烧样略增。说明于 900 °C NiO 与 Nb_2O_5 相互作用生成了更多的 NiNb_2O_6 。

图 18(a)、(b)为 450 °C 和 900 °C NiO/TiO_2 焙烧样于 H_2 气下的还原 TG- DTG 曲线。

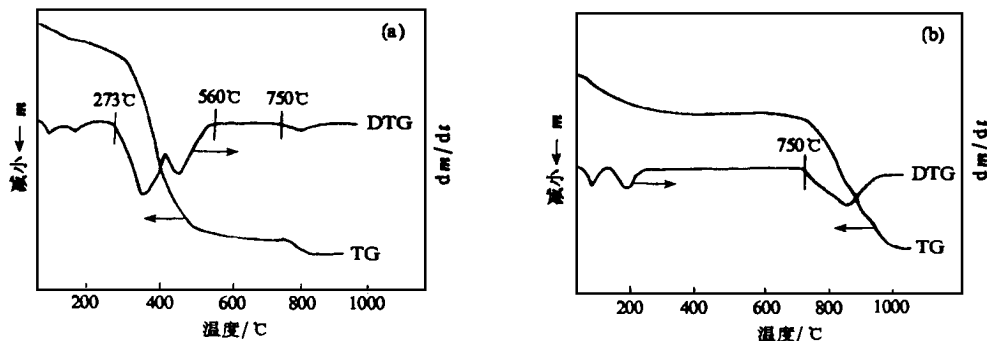


图 18 NiO/TiO_2 焙烧样于 H_2 气下的 TG- DTG 曲线

由图 18(a)可见,在 450 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线上 NiO 还原峰出现在 273 ~ 560 °C,是两个搭界的峰,分别为负载在两种晶型(锐钛矿 70%,金红石 30%) TiO_2 载体上 NiO 的还原。750 °C 出现一个很小的峰,可能是 NiO 与 TiO_2 相互作用产物 NiTiO_3 的还原。XRD 谱表明:载体以锐钛矿为主,同时存在金红石。说明 NiO 与两种晶型的 TiO_2 相互作用很弱。

在 900 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线(b)上 NiO 还原峰消失,而于 750 °C 还原峰明显增强,是 NiO 与 TiO_2 相互作用产物 NiTiO_3 的还原。XRD 表明:锐钛矿消失,部分锐钛矿转化为金红石,同时有 NiTiO_3 新物相生成,说明 NiO 与锐钛矿形成尖晶石型化合物钛酸镍。

图 19(a)、(b)为 400 °C 和 900 °C $\text{NiO}/$ 玻璃焙烧样于 H_2 气下的还原 TG- DTG 曲线。

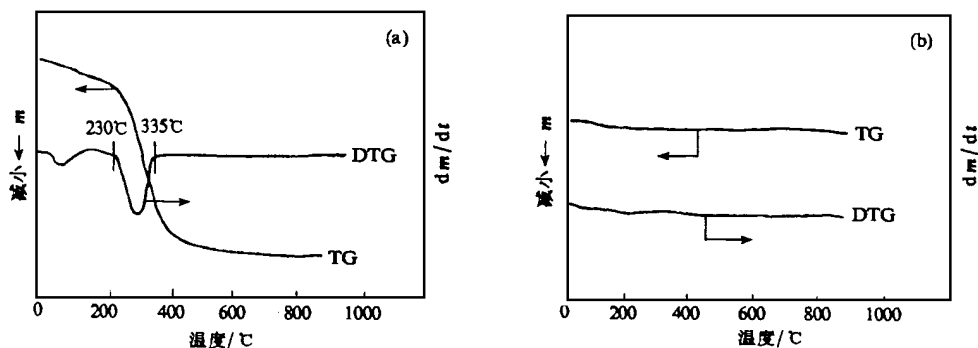


图 19 $\text{NiO}/$ 玻璃焙烧样于 H_2 气下的还原 TG- DTG 曲线

由图 19(a)可见,在 400 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线上, NiO 还原峰出现在 230 ~ 335 °C。XRD 结果表明:主相为 NiO,说明 NiO 与玻璃无相互作用。

在 900 °C 焙烧样的还原 DTG 曲线上(图 19(b))无任何峰出现,说明经高温焙烧 NiO 与玻璃相互作用形成新化合物,而该化合物在室温 ~ 900 °C 于 H_2 气下不还原,XRD 表明:有衍射峰出现,是由于玻璃组成复杂所致。

6 固体催化剂表面酸碱性表征

按照 Brönsted 和 Lewis 的定义,固体酸是具有给出质子或接受电子对能力的固体物质,而固体碱则相反。就反应机

理,酸催化剂特征是催化剂提供质子,使反应物分子质子化为正碳离子,而碱催化剂相反。由于沸石能催化许多正碳离子反应如:裂化、异构化、烷基化、酸化等,表现出酸催化的特征,所以人们首先对其酸性研究给予很大的关注,因而酸性(酸种类、酸量和酸强度)测量就成为表征沸石催化剂的重要内容。固体催化剂表面酸性测量方法很多,有指示剂法、光谱法、碱性气体吸附法和量热法等,目前以采用碱性气体吸附-色谱程序升温热脱附技术最普遍。但缺点是准确性差,特别是在吸附质有分解的情况下。若采用碱性气体吸附-热重程序升温热脱附技术则可以克服这一缺点。同样,采用

酸性气体吸附-热重程序升温热脱附技术可以实现对碱性的测量。

6.1 固体催化剂的酸性表征

6.6.1 NH₄ - NaY沸石表面酸性^[19]

6.6.1.1 NH₄ - NaY沸石的热行为

图20为交换度为77%的NH₄ - NaY沸石于N₂气下的TG- DTG曲线。

可以看出,在其TG曲线上出现四个失重段,在DTA曲线上有对应的四个峰。分别为脱表面吸附水峰(28~255),脱氨峰(255~396),脱结构羟基峰(618~700)和脱表面硅醇羟基峰(732~890)。同时发现:NH₄ - NaY沸石的脱氨量随交换度的增加而增加。这是因为脱氨后在铝氧四面体附近留下H⁺质子,以中和铝氧四面体的负电荷,从而形成B酸中心。脱氨越多,留下的H⁺质子越多,形成的酸中心也越多。由于沸石具有可逆的吸-脱氨性质,故

可用氨或其它碱吸附测量沸石的表面酸性。

6.6.1.2 NH₄ - NaY沸石上B酸、L酸量的测定

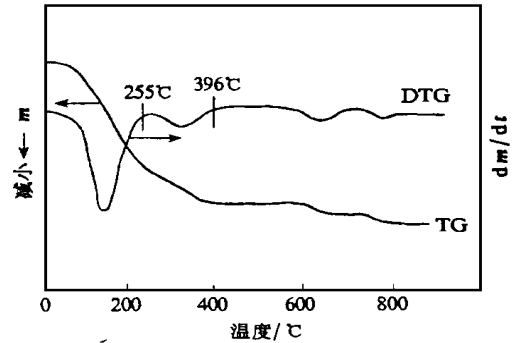
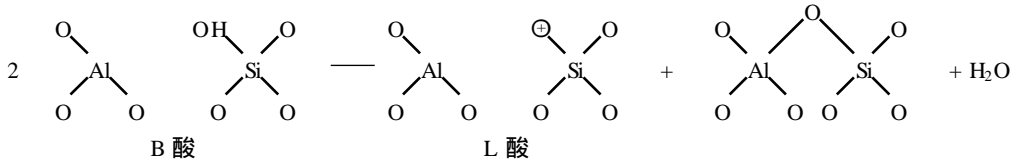


图20 NH₄ - NaY沸石于N₂气下的TG- DTG曲线
沸石酸位转化可表示为:



即沸石脱羟基过程就是B酸、L酸转化过程。两个B酸中心转变为一个L酸中心,因此用氨或碱吸附法测定沸石脱羟基前后的脱附碱量,就可得到该沸石拥有的B酸、L酸量。图21是以氨为吸附质,交换度为77%的NH₄ - NaY沸石脱氨的TG- DTG曲线,表13列出了脱氨的TG- DTG测量结果。

见:B酸、L酸量恰好是2:1的关系,这与早期Datka用IR法测得的结果一致。

若按NH₄ - NaY沸石组成(Na₅₆Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄)计算沸石中的氢质子数(4.38 mmol/g)为理论酸中心数,按脱氨量计算的吸附中心数为实测酸中心数,则对不同交换度的NH₄ - NaY沸石的计算结果表明:理论酸中心数与实测酸中心数基本一致。说明在该测量条件下氨在两类酸中心上是单中心吸附,即一个酸中心吸附一个氨分子。

6.6.1.3 NH₄ - NaY沸石上的酸强度

酸强度系指固体酸给出质子或接受电子对的能力,其量度因测定的物理量而不同。常用的碱性气体吸附-色谱程序升温热脱附技术是以脱附碱的峰温来表征。即吸附在弱酸中心的碱分子容易脱除,其脱附峰温较低;吸附在强酸中心的碱分子则相反。在上述NH₄ - NaY沸石的脱氨TG- DTG的测量中,同样可以采用脱氨DTG峰温定性表征酸强度,同时还可以对其TG曲线进行动力学处理,由所得脱氨活化能定量地表征酸强度。表14是用Kissinger法^[20]对NH₄ - NaY沸石上各类酸中心脱氨活化能的计算结果。

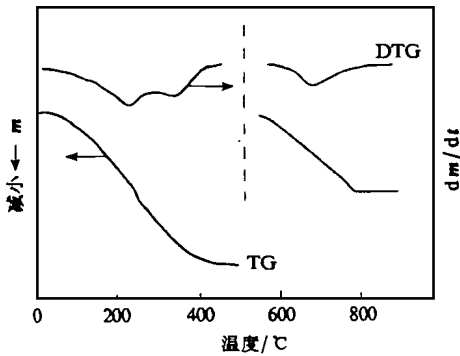


图21 NH₄ - NaY沸石脱羟基前后的脱氨TG- DTG曲线

表13 77%交换度的NH₄ - NaY沸石脱羟基前后
脱氨的TG- DTG测量结果

酸类型	DTG		TG	
	温区/	峰温/	失重/mg	比例
B ₁	205~295	257	—	—
B ₂	295~445	375	1.16	2
L	210~440	270	0.52	1

表14 NH₄ - NaY沸石上各类酸中心脱氨
活化能(E_d)的计算结果

催化剂	E _d /kJ·mol ⁻¹		
	B ₁	B ₂	L
NH ₄ (77) - NaY	66.57	147.33	160.69
NH ₄ (64) - NaY	70.80	159.52	99.48
NH ₄ (46) - NaY	—	99.81	76.95
NH ₄ (20) - NaY	—	51.75	44.25

由图21可见:在脱羟基前的脱氨TG曲线上有一个失重段,对应的DTG曲线上有两个搭界峰,说明有强弱B酸中心。在脱羟基后的脱氨TG曲线上有一个失重段,对应的DTG曲线上有一个峰,说明只有一个L酸中心。从表13可

由表14可见:对高交换度的NH₄(64%~77%) - NaY沸石, E_d(B₂) > E_d(B₁)说明B₂酸位吸附的氨比B₁酸位难脱附,即酸强度B₂ > B₁。对较低交换度的NH₄(20%~64%)

- NaY 沸石, 无 B₁ 酸位, 在同一交换度下 E_d(L) < E_d(B₂), 即酸强度 B₂ > L。各类酸位的脱氨活化能随交换度的增加而增加, 这是由于沸石超笼羟基增多所致。

6.6.1.4 NH₄ - NaY 沸石上各类酸中心对选择性的影响

以正己烷裂化为探针反应, 考察了具有不同酸物种的 NaY 沸石的催化活性及正己烷对低碳烯烃的选择性。结果表明: 在转化率相似的条件下, L 酸位的选择性比 B 酸位高; 在反应温度相同的条件下, 也是 L 酸位的选择性比 B 酸位高。说明由正己烷转化为低碳烯烃, L 酸位是主要活性位。

6.1.2 HZSM-5 沸石的表面酸性^[21]

6.1.2.1 HZSM-5 沸石热行为

HZSM-5 沸石于 N₂ 气下的 TG 曲线上在 40 ~ 180 温区有一失重段。在其 DTG 曲线上有对应的峰为脱表面吸附水峰。之后随温度升高无任何失重出现。这是因为 HZSM-5 是高硅铝比沸石, 结构羟基相对较少。即使量用最灵敏的一档, 脱结构羟基的 TG 失重段和 DTG 峰也难以看清。在这种情况下, 要准确找出 B、L 酸位的转化温度和分别测量其上的 B 酸、L 酸量是困难的。因此用碱性分子吸附法测量酸量时, 为得到明显的脱碱失重段, 应选择直径小于沸石孔径、且相对分子质量较大的碱分子做吸附质。

6.1.2.2 HZSM-5 沸石上酸量的测定

以乙胺 (M_r = 45.09) 为吸附质, 不同硅铝比的 HZSM-5 沸石脱胺的 TG-DTG 曲线见图 22。从图 22 可见, 在脱胺 TG-DTG 曲线上分别出现两个失重段和两个峰。这说明在 HZSM-5 沸石上存在两种酸中心。从脱附难易来看, 前者为弱酸中心, 后者为强酸中心。若以 TG 曲线上脱胺量和 DTG 曲线上最大峰温, 分别作为酸量和酸强度的量度, 看来无论哪一种酸中心, 其酸量和酸强度均随硅铝比的增高而降低。这表明两种酸中心皆与沸石中的铝原子数有关, 其依赖性前者大于后者。有人对全硅型 ZSM-5 沸石进行测定也得到同样的结果。

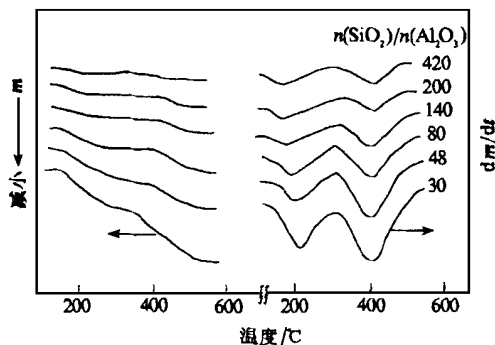


图 22 HZSM-5 沸石脱胺的 TG-DTG 曲线

根据沸石组成计算沸石中的氢质子数即理论酸中心数, 与由脱胺量计算的弱酸、强酸中心数基本接近, 说明在该测量条件下乙胺在弱酸、强酸中心上的吸附也是单中心吸附, 即一个酸中心吸附一个乙胺分子。

6.1.2.3 HZSM-5 沸石上的酸强度

为了定量表征 HZSM-5 沸石酸中心强度, 采用 Broid 法^[22]对不同条件下处理的改质 ZSM-5 沸石的脱胺曲线进

行处理。图 23 为处理温度对改质 ZSM-5 沸石强酸位的酸强度的影响。

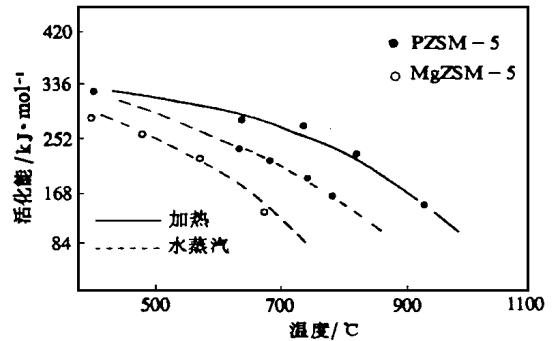


图 23 热处理温度对酸强度的影响

由图 23 可见, 随着处理温度增高, 改质 ZSM-5 沸石强酸位的脱氨活化能皆呈现下降趋势。对 P-ZSM-5 沸石, 若获得同一酸强度, 用水蒸汽处理比加热处理低 150 左右。若同在水蒸汽下处理, Mg-ZSM-5 沸石比 P-ZSM-5 沸石的处理温度低 100 ~ 150。可见, 若要求酸强度下降, 水蒸汽处理比加热处理好; 从改质元素上看, 用 Mg 比用 P 更有效。

6.1.2.4 ZSM-5 沸石酸性对选择性的影响

甲醇转化为低碳烯烃的小试评价结果表明: HZSM-5 用 P、Mg 改质后 C₃ 的生成量明显减少, 这是由于强酸中心减少的结果; P 改质有利于 C₂⁻ 生成, Mg 改质有利于 C₃⁻ 和 C₄⁻ 生成, 这说明改质后沸石催化剂的酸强度分布有利于低碳烯烃的生成。

6.2 固体催化剂碱性表征^[23]

6.2.1 X 型沸石的表面碱性

沸石的碱性理论上可以说是来自酸的共轭碱。这一酸碱对是相互矛盾的, 酸性越强, 碱性越弱。而且这种碱性可以通过碱金属交换得到加强。刘旦初等^[24]曾用 CO₂ 吸附-色谱程序升温热脱附技术, 测量了 X 型沸石的表面碱性。

测量样品是以钠含量为 12.3% 的 13X 型沸石为母体, 用 NH₄Cl 溶液在 25 下进行不同程度的交换后, 经洗涤, 干燥, 于 450 焙烧而成。

6.2.1.1 NaX 和 HX 沸石上的 CO₂ 脱附行为

图 24 为 NaX 和经交换后的 HX 沸石上的 CO₂ 程序升温脱附曲线。

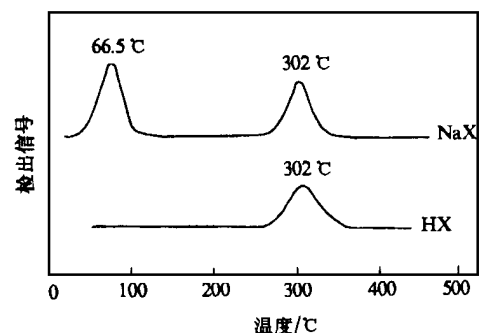


图 24 NaX 和经交换后 HX 沸石上 CO₂ 程序升温脱附曲线

由图 24 可见,在 NaX 沸石上的 CO₂ 程序升温脱附曲线上有两个脱附峰,在排除了水的干扰后,确证这两个峰均为 CO₂ 脱附峰,说明在 NaX 沸石上存在两种碱中心。从脱附难易判断:前者为弱碱中心,后者为强碱中心。

当交换度低于 25 % 时,低温峰面积明显随交换度的增加而减小;当交换度高于 25 % 时,只出现一个高温脱附峰,说明弱碱中心与 Na 离子含量有关。

6.2.1.2 NaX 和 HX 沸石上碱量的测定

用外标法对脱附物进行定量分析。表 15 为不同交换度的 HX 沸石的总碱度测定结果。从表 15 可见,随交换度增加,HX 沸石的总碱量急剧下降,但仍然保持一定的碱量。

表 15 HX 沸石总碱度测定结果

样 品	NaX	HX ₁	HX ₂	HX ₃	HX ₄	HX ₅
交换度/ %	0	2.3	5.2	14.5	25.2	79.6
碱度/10 ¹⁸ 个 g ⁻¹	36	30	24	15	2.7	1.9

6.2.1.3 HX 沸石的碱性对选择性的影响

脱水反应活性与酸中心有关。而脱氢反应活性往往与碱中心有关。经交换后的 HX 沸石,虽然碱量大大减少,但仍保持一定的碱量。因而使脱氢反应仍保持一定的选择性。可见沸石上的酸、碱中心数可以通过离子交换来调变。这种特性对需要酸、碱协同催化的反应尤为重要。

例举这一例子的目的是想说明 CO₂ 吸附 - 色谱程序升温脱附技术,完全可以用 CO₂ 吸附 - 热重程序升温脱附技术来代替。

6.2.2 MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂表面碱性

MnO_x/ - Al₂O₃ 是苯甲酸甲酯加氢制苯甲醛的有效催化剂。活性考察结果表明,Mn 载量为 10 % ~ 20 % 催化效果最好。对此,曾考察了浸渍制备的负载 MnO_x 分散态的影响。用热分析方法测量 MnO_x 在 - Al₂O₃ 载体上的单层分散阈值正好处于 10 % ~ 20 %^[25],但没有考虑催化剂酸碱性的影响。- Al₂O₃ 是一种酸性载体,在 MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂上应存在酸中心。但活性考察结果表明,- Al₂O₃ 基本没活性。因此,需要考察 - Al₂O₃ 载体和 MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂上是否存在碱中心。

6.2.2.1 - Al₂O₃ 载体和 MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂上碱量的测定^[26]

首先催化剂于 H₂ 气下还原到 420 ,然后冷却到室温切换 N₂ 载气,稳定后切换 CO₂ 吸附至饱和。由吸附 CO₂ 量计算 - Al₂O₃ 和 MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂上的碱中心数列于表 16,并与以 NH₃ 吸附测定的酸中心数进行比较。

表 16 - Al₂O₃ 和 MnO_x/ - Al₂O₃ 上表面酸碱中心数的测定结果

Mn 载量 / %	CO ₂ 吸附			NH ₃ 吸附		
	样品质 量/mg	吸附量 /mg	碱中心个数 /10 ²⁰ 个 g ⁻¹	样品质 量/mg	吸附量 /mg	酸中心个数 /10 ²⁰ 个 g ⁻¹
0	27.60	0.82	4.06	31.45	0.15	1.69
10	31.35	1.45	6.32	33.65	0.18	1.89
20	34.00	1.25	5.03	35.65	0.14	1.39
30	38.25	1.30	4.65	38.95	0.13	1.18
40	31.80	0.96	4.13	35.85	0.11	1.08

从表 16 可见,- Al₂O₃ 和 MnO_x/ - Al₂O₃ 上既有酸中心也有碱中心,其中碱中心居多。同时可见:MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂上酸碱中心数开始是随载量增加而后减小。无论增加还是减少,碱中心变化幅度远大于酸中心变化幅度。这可能与 Mn 的负载状态有关。

6.2.2.2 MnO_x/ - Al₂O₃ 催化剂碱性对活性和选择性的影响^[27]

小试评价结果表明:- Al₂O₃ 载体几乎没有活性。当少量 Mn 负载在 - Al₂O₃ 上,其活性和选择性迅速上升;当 Mn 负载量增加到 10 % 时,其碱中心数远大于 - Al₂O₃;而酸中心数和 - Al₂O₃ 接近。此时选择性最高达到 90.8 %。之后,随着 Mn 载量继续增加,碱中心数明显下降,酸中心数变化不大,其选择性下降明显。当 Mn 载量增加到 30 % ~ 40 % 时,无论酸中心数,还是碱中心数都与 - Al₂O₃ 接近。此时选择性下降到 81.6 %。这充分说明碱性有利于苯甲醛的生成。只有保证催化剂表面有一定数量的碱位,苯甲醛的选择性才能达到最佳。

【符 号 说 明】

- b* SO₄²⁻ 中 O²⁻ 在 - Al₂O₃ 表面上的个数(3 个)
M_r 相对分子质量
N 阿伏加德罗常数
r 氧离子半径, nm
S 比表面积, m²/g
S_a SO₄²⁻ 中一个 O²⁻ 所占的面积
T_v 阈值(即最大单层分散容量)

【参 考 文 献】

- [1] 李宏愿,梁娟,汪荣慧,等. [J]. 石油化工,1987,16(5):340-346.
- [2] 刘金香,钱义祥,杨宝珍,等. [J]. 催化学报,1984,5(2):190-193.
- [3] 刘金香,杨立新,熊大方,等. [J]. 石油化工,1988,17(9):573-579.
- [4] 刘金香,牛新伟,高秀英,等. [J]. 现代科学仪器,1998,(5):40-42.
- [5] 谢有畅,杨乃芬,刘英俊,等. [J]. 中国科学, B 辑,1982,(8):673-682.
- [6] Chen Y,Zhang L F. [J]. *Catal Lett*,1992,12:51-62.
- [7] 胡波,臧雅茹,汪跃民,等. [J]. 催化学报,1996,17(6):517-521.
- [8] 刘金香,曲秀云,高秀英,等. 第六届溶液化学,热力学,热化学,热分析论文报告会摘要集[C]. 郑州,中国化学会,STTT 专业委员会,1992.377-378.
- [9] Liu J X,Xu H L,Shen W,et al. [J]. *J Thermal Anal Calorimetry*,1999,58:309-315.
- [10] 董林,陈懿. [J]. 催化学报,1995,16(2):85-86.
- [11] 董林,徐斌,陈懿. 第七届全国催化学术会议论文摘要集[C]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,1994.464-465.
- [12] 蒋宗轩,孟淑纯,李灿,等. [J]. 催化学报,1994,15(5):387-391.

- [13] 赵壁英,徐献平,陆林,等. [J]. 石油化工,1993,22(4):216-221.
- [14] 颜建华,刘英骏,桂琳琳,等. [J]. 物理化学学报,1993,9(1):13-20.
- [15] 李福臣,李新生,辛勤,等. [J]. 催化学报,1993,(增刊):73-77.
- [16] 罗锡辉,何金海,刘金香,等. [J]. 催化学报,1993,14(5):361-366.
- [17] Liu J X, Yang L X, Liu M, et al. [J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 123:121.
- [18] Liu J X, Yang L X. [J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 178:9-17.
- [19] Liu J X, Yang L X, Liu M, et al. [J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 123:113-120.
- [20] Kissinger H E. [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [21] 刘金香,王清遐,杨立新,等. [J]. 催化学报,1987,8(2):203-207.
- [22] Broido A. [J]. *J Polym Sci, A-2*, 1969, 7(10):1761-1773.
- [23] 温朗友,陶克毅. [J]. 石油化工,1992,21(1):47-54.
- [24] 刘旦初,郭蔚曦,丁健,等. [J]. 石油化工,1987,16(3):237-240.
- [25] 徐华龙,沈伟,项一非,等. [J]. 催化学报,1997,18(5):384-387.
- [26] 李明,刘金香. [J]. 现代科学仪器,1999,(5):36-38.
- [27] 杨永泰,徐华龙,沈伟,等. [J]. 催化学报,1999,20(5):530-534.

(本章未完待续)

(上接第 397 页)

一种气相选择吸附分离混合二氯苯的方法

该发明是一种用沸石分子筛分离混合二氯苯的方法。现有分离方法成本高、能耗高。该发明是将混合二氯苯以气态通过沸石分子筛吸附剂,吸附剂选择吸附对二氯苯,吸余物为间二氯苯、邻二氯苯和微量以对二氯苯。被吸附的对二氯苯在脱附条件下脱附,沸石分子筛吸附剂得以再生。吸余物用常规精馏方法精馏,即可制取纯度大于 99.7% 的间二氯苯。/CN 1240783A,2000-01-12

超细颗粒五元环型沸石

以水玻璃、硅溶胶、硫酸铝为原料,在有机胺或季铵盐或碱存在下,与碱、盐、水和晶种,按一定摩尔比混合,经变温晶化、分离、水洗、干燥,制得 10~500 nm 的超细颗粒 Pentasil 型 ZSM-5 和 ZSM-11 沸石。它们具有高反应活性、稳定性、抗积炭失活能力强等性能,可用来制备用于苯、甲苯、乙苯等芳烃的烷基化、歧化、烷基转移,苯中脱除噻吩,汽油中脱除硫等反应的催化剂。/CN 1240193A,2000-01-05

(上接第 357 页)

Polyethylene Glycol Activated Catalytic Synthesis of Coumarin

XIAO Ru-ting, LI Nai-xuan, WU Zhi-dong, GE Ming

(Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191, China)

[Abstract] The synthesis of coumarin from salicylaldehyde and acetic anhydride was improved with higher yield by using calcium acetate as catalyst and polyethylene glycol as catalytic activator. The influence of quantity of catalyst and activator, reaction temperature and reaction time on yield was studied and the optimum technological conditions were determined. Coordination and increase in solubility of the catalyst was proposed as the mechanism of activation of polyethylene glycol. The yield of coumarin can reach 80.6% when the ratio in weight of starting materials is salicylaldehyde:acetic anhydride:calcium acetate:polyethylene glycol = 1:1.6:0.03:0.1, and the reaction is further kept for 0.5 h at (214 ± 2) °C when the reaction is close to the end point.

[Key words] coumarin; polyethylene glycol (PEG); calcium acetate

黄曲霉毒素 B₁ 的解毒酶提取工艺

该发明提供一种黄曲霉毒素 B₁ 解毒酶的提取工艺,是利用食用真菌假密环菌,破坏其菌体使其胞质液经 30%~85% 的硫酸铵沉淀透析后即制得解毒酶。该解毒酶对黄曲霉毒素 B₁ 有专一高效性且无毒可安全食用。该发明的食用真菌来源丰富,可扩大为工业化提取工艺。

/CN 1240828A,2000-01-12

一种高效湿法水泥生料浆稀释剂

一种高效湿法水泥生料浆稀释剂,属于湿法水泥料浆添加剂,即将从以草为原料的制浆造纸的“黑液”中用酸法提取硫酸盐(或碱)木质素,经磺化改性后,其溶解度及活性增加,可直接用作湿法或半干法水泥生产中生料浆的稀释剂。与已有技术相比,由于此稀释剂的加入,可减少用水量 30% 以上,既可消除造纸黑液对环境的污染,变废为宝,又可使湿法水泥生产降低能耗,有显著节能效果。

/CN 1240199A,2000-01-05