

讲 座

固体催化剂的研究方法

第十三章 程序升温分析技术(下)

杨 锡 尧

(北京大学 化学与分子工程学院,北京 100871)

第二部分 应用篇

第一部分已详细介绍了 TPAT 的理论(重点介绍 TPD 的理论基础),这部分将介绍 TPAT 在各类催化剂研究中的应用,如金属催化剂、酸性催化剂、氧化物催化剂、硫化物催化剂等的 TPAT 研究,及 TPAT 的实验装置和操作要领。

1 TPAT 的实验装置和操作要领

TPAT 的实验装置主要包括:气路系统、匀速升温控制系统及脱附物(或反应产物)的检测和数据处理系统。

1.1 气路系统

以天津先权仪器公司生产的 TP5000 多用吸附仪为例。该仪器是双气路系统,即两股气流通过热导池的参考臂和测量臂。双气路适合于以热导池为检测器的 TPAT 实验,使升温过程中基线保持不变。做 TPR、TPO、TPS 等需要用含一定浓度的反应气,如 $N_2 - H_2$, $H_2 - H_2S$, $N_2 - O_2$ 等,这些混合气预先应配好。

1.2 温度控制系统

温控系统包括电炉、程序升温温控仪和温度检测仪(热电偶为热敏元件)。电炉和温控仪须匹配好,使升温线性好。为了及时检测温度的变化,热电偶应插入催化剂层。

1.3 产品检测系统

TPAT 常用热导池检测器,对 TPD 可以满足要求,但对 TPSR 热导池不适合,这时需用四极质谱仪。进口四极质谱仪产品型号种类很多,我们只介绍一种国产品,北京分析仪器厂生产的 ZP 系列比较适用,对经费不多又需要做这方面工作的单位是较好的选择。尤其是它的进样阀,死体积小,可调灵敏度是较理想的进样阀。

至于数据处理系统应该能记录温度变化、浓度变化和反应产品成分的变化,最好要有解谱分析的程序。在实验操作方面,最主要的要保证 TPAT 实验在动力学区进行。以 TPD 实验为例,为了排除再吸附和内扩散因素的影响,可作以下实验。(1)改变催化剂的质量 W (0.15~0.05 g)或载气流速 F_c 。如果 TPD 曲线的 T_m 值不随 W 、 F_c 变化,表明不存在再吸附现象。可以通过减小 W 、加大 F_c 来消除再吸附现象。(2)改变催化剂的粒度 d (0.5~0.25 mm),与粉状催化剂作比较,如果两者的 TPD 曲线一样,表明在该粒度下做 TPD 实验摆脱了内扩散的影响。(3)从低到高改变升温速率,直到测得的 E_d 值不变,则取 E_d 开始不变时的值定为最小值,这样做通过改变测定 E_d 实验时就能保证实验

在动力学区进行。

2 TPD 法应用实例

2.1 金属催化剂

TPD 法是研究金属催化剂^[1,2]的一种很有效的方法,它可以得到有关金属催化剂的活性中心性质、金属分散度、合金化、金属与载体相互作用以及结构效应和电子配位体效应等重要信息。

2.1.1 Interrupted TPD 法研究金属催化剂的表面性质

金属催化剂(负载或非负载)的表面能量一般不均匀,存在能量分布(即脱附活化能分布)问题,下面介绍用 Interrupted TPD(ITR-TPD)法求 E_d 分布^[3~5]。方法的理论基础仍是 Wagner Polanyi 的脱附动力学方程(见第一部分 1.1 节),其前提为过程的控制步骤是脱附过程。

$$\frac{-d}{dT} = \frac{(\quad)}{\exp\left(\frac{E_d(\quad)}{RT}\right)} \quad (2-1)$$

$$\text{或} \quad \ln\left[\frac{-d}{dT}\right] = \frac{-E_d(\quad)}{RT} + \ln(\quad) \quad (2-2)$$

当表面均匀(只有一个规范 TPD 峰)时, $\ln\left[\frac{-d}{dT}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$

作图得到一直线,从直线斜率可求出 E_d ,从截距可求出。如果脱附峰是重叠峰或弥散峰,即 E_d 存在不同强度分布,这时可用下式来描述。

$$\frac{-d}{dT} = \left[-\frac{d(E_d)}{dT} \right] p(E_d)$$

$p(E_d)$ 是脱附活化能的密度分布函数(Density Distribution Function of Activation Energy)。下面介绍 $p(E_d)$ 的实验测定方法。

2.1.1.1 实验条件的控制

在分析 TPD 曲线时,一定要排除再吸附、内扩散等的影响,如前所述可做如下实验。(a)改变催化剂质量 W (0.15~0.05 g)或载气流速 F_c ,如果 TPD 曲线的 T_m 不随 W 或 F_c 的改变而改变,表明再吸附现象不存在,否则可通过减少 W 、加大 F_c 来摆脱再吸附的干扰。(b)改变催化剂的粒度 d (0.5~0.25 mm)和粉末催化剂做比较,如果两者的 TPD 曲线一样,表明实验摆脱了内扩散的干扰,否则要继续减小催化剂的粒度。(c)改变升温速率,将低和高测得的 TPD 曲线做比较,如果在低时测得的 E_d 值和高时所得的 E_d 值一样,表明实验已在动力学区进行。

2.1.1.2 实验步骤

以负载型 Ni 催化剂的 ITR - TPD 实验为例。样品先升温到某温度 T_0 , 维持此温度直到不发生脱附; 降至室温后, 做 TPD 直到测得其 T_m 并至 TPD 脱附曲线不变 (不一定回到基线为止)。 T_0 叫起始温度。做一系列不同 T_0 的 TPD 曲线 (图 1a), 从中选出邻近的两个 T_0 的 TPD 曲线, 从两个 TPD 曲线的差峰得到某一组能量均匀中心的 TPD 曲线 (图 1b), 从该曲线求得 E_d 和 θ 值。依此类推可求得许多组能量均匀中心的 E_d 和 θ 值。根据图形的对称与否, 判断 $n = 1$ 、 $n = 2$ 或将 $n = 1$ 、 $n = 2$ 代入 $(2 - 1)$ 中, 画出 $\log \left[\frac{-d}{dT} \right] - \frac{1}{T}$ 图, 结果为直线时的 n 值即为实际的 n 值, 在此 n 值下计算 E_d 和 θ 值。图 1a 为不同起始温度 T_0 的 TPD 曲线, 1b 为相邻 T_0 间 TPD 曲线的差峰。

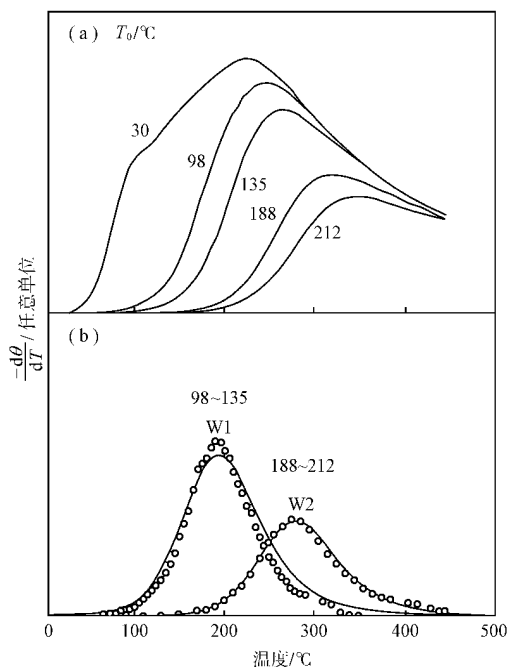


图 1 质量分数为 7% Ni/SiO₂ 上 H₂ 的 ITR - TPD 结果

具有不同 E_d 的中心在整个表面中心所占的百分数, 可近似按以下步骤计算。某一组中心的 TPD 曲线的面积, 占所有组 TPD 曲线面积总和的分数, 就是该组中心在整个表面中心所占的百分数 (即 $P(E)$), $P(E)$ 对 E_d 作图得到脱附活化能分布图 (图 2)。上述方法忽略了 θ 对 E_d 的影响。

应用 ITR - TPD 法曾研究了 Ni - SiO₂ 对 H₂ 的 E_d 分布^[3]、Pt - SiO₂ 对 H₂ 和 CO 的 E_d 分布^[4,5], 在用 ITR - TPD 法研究 Pt - SiO₂ 的 E_d 分布^[5] 时发现逆溢流 (reverse-spillover) 现象。图 3 中, 当 $T_0 > 240$ (注意有逆溢流现象) 时, 其 TPD 峰在 $T < T_0$ 时就出现。这种现象表明, 当温度保持在大于 240 时, 相当于小于 240 脱附 H₂ 的中心表面已没有吸附的 H₂, 但在降温过程中从载体上发生了 H₂ 回流到金属表面, 并吸附在小于 240 吸附的中心, 所以其

TPD 峰在小于 T_0 时又出现了。应用 ITR - TPD 法可以定量地表征 Ni、Pt 等金属催化剂表面的不均匀性。

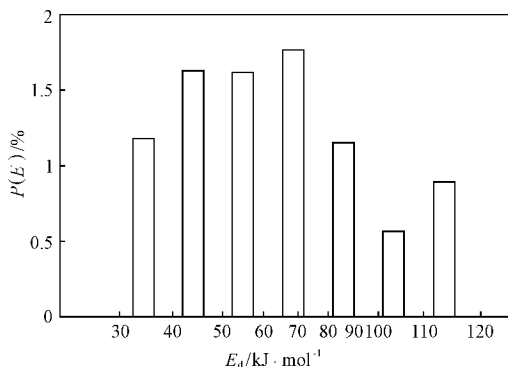


图 2 质量分数为 7% Ni/SiO₂ 上的 H₂ 脱附活化能分布

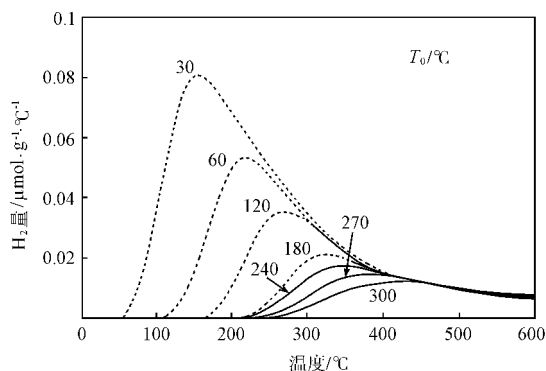


图 3 质量分数为 2.5% Pt/SiO₂ 催化剂上不同 T_0 的 H₂ - ITR - TPD 图

2.1.2 程序升温吸附脱附法^[6]

以含有吸附质的惰性气体 (如含体积分数为 5% H₂ 的 N₂ 气) 为载气, 从室温 (或更低温度) 开始均匀升温, 这时升温过程中将在不同温度区发生吸附脱附过程, 这种方法可称为程序升温吸附脱附 (TPAD), 以 N₂ - H₂ 为载气所得的 Pt/Al₂O₃ 催化剂的 H₂ - TPAD 曲线, 见图 4。

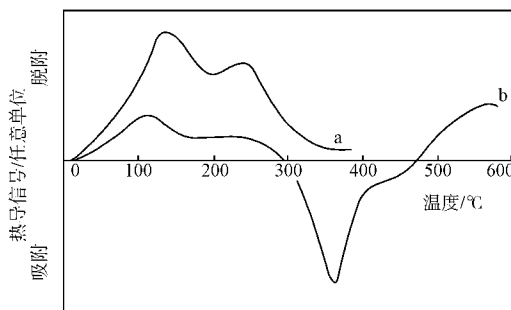


图 4 Pt/Al₂O₃ 催化剂上的 H₂ - TPD 曲线 (a) 和 H₂ - TPAD 曲线 (b)

上述 H₂ - TPAD 曲线按下面实验得到。催化剂先用 H₂ 还原 ($T_r = 450$), 降至室温后改通 N₂ 气, 并升至 550 时恒温 30 min, 以赶走催化剂表面的氢, 然后降至室温, 引入氩

气直到吸附达到平衡,然后改通 $N_2 - H_2$ (5% H_2),在 $v = 10$ K/min、 $F_c = 30$ ml/min 条件下做 TPAD 实验。升温开始后,在较低温度区出现吸附氢的脱附峰,在较高温区出现吸附峰。这显示催化剂发生活化吸附 H(有两个吸附峰, T_{max} 360 的峰为峰; T_{max} 460 的峰为峰)。TPAD 曲线反映恒压下催化剂吸附氢速率随温度变化的规律。TPAD 曲线实质上是动态的微分吸氢等压线,经转换可得动态的积分吸氢等压线(即吸氢量与温度的关系),见图 5。

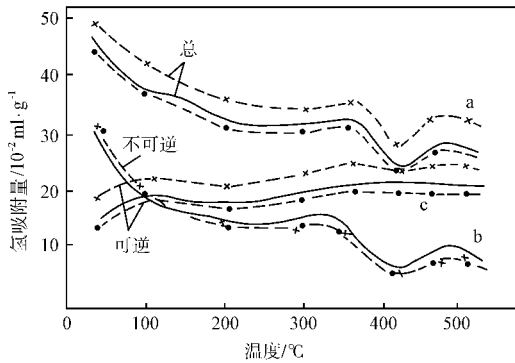


图 5 Pt/Al₂O₃ 催化剂上的动态积分吸氢等压线

图 5a 是根据 TPAD 曲线直接转换的,为催化剂的动态的总积分吸附氢等压线。总吸氢量包含不可逆吸附氢和可逆吸附氢量,在惰性气体为载气的条件下,可以用脉冲吸附氢的办法,测出在不同温度下的不可逆吸附的量(图 5b),图 5a、图 5b 之差则是可逆吸附 H 的等压线(图 5c)。TPAD 法是研究金属催化剂表面吸附中心类型的好方法,和催化剂反应性能进行关联,即可得到吸附中心和催化剂活性中心之间的对应关系。

TPD 法广泛用于研究金属催化剂(含单晶、非负载多晶的负载型金属催化剂)的表面性质,曾用 TPD 法和低能电子衍射法相结合研究 Ni 单晶表面渗有 C 后表面能量的变化情况^[7];研究 Pt 黑时发现,其表面存在 3 种不同吸附 H 中心,对应于 $T_{m1} = -20$, $T_{m2} = 90$, $T_{m3} = 300$ ^[8],以后又发现其余两种吸附中心,对应于 $T_{m4} = 400$, $T_{m5} = 500$ ^[9]。除 Pt 以外其它金属如 Ru、Ni、Co、Rh、Ir、Pd 等也存在着多种吸附中心^[9],这些金属表面存在着复杂的能量分布,但大体上有两个区域,一个是和低覆盖度时对应的高能量区 ($E_d > 83.68$ kJ/mol), H_2 吸附在这个区域时发生解离吸附(即脱附级数 $n = 2$);另一个区域是覆盖度大于 0.3 时的低能量区 ($E_d < 83.68$ kJ/mol),在这个区脱附级数等于 1。

TPD 法还能有效研究合金催化剂表面性质,它不仅可以得到合金中金属组分之间的相互作用的信息,也可以得到金属集团大小和表面组成的信息。

图 6 是 CO 在 Pt、Pt₃Sn 和 PtSn 上的 TPD 曲线^[10],Pt 和 Sn 形成合金后,TPD 峰向低温方向位移,而且 Sn 的含量增加后,高温峰消失。该现象表明,Pt 和 Sn 之间产生了电子配位体效应,Sn 削弱了 Pt 吸附 CO 的性能。从 TPD 曲线下面

积的变化表明,Sn 对 Pt 还能起稀释作用并于表面富集,由于表面上 Pt 量减少,使 Pt 吸 CO 量也减少,这是 Sn 对 Pt 表现出来的集团效应。根据 Pt - Sn 合金吸附 CO 量,可以推算合金表面的组成。如果合金中的惰性成分对活性金属不起电子配位体效应,TPD 曲线的变化情况将与上述不同。由于吸附分子之间的相互排斥作用,用 TPD 法应该得到 E_d 随覆盖度增加而变小,即 T_m 随覆盖度的增加而变小的信息。反之, T_m 随覆盖度的减少而变大。在 Pt 中加入 Au 时,由于 Au 的加入使 Pt 的 E_d 变大。这是 Au 稀释作用的结果,在 Au 的稀释下,Pt 分散度提高,即 Pt 相互分隔,且更多地处于低配位数,加之吸附分子相互作用减弱,使 E_d 增加(或 T_m 向高温位移)^[11]。

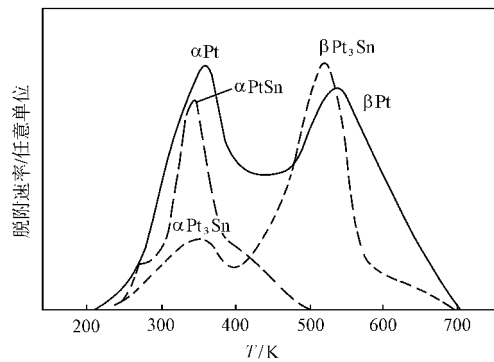


图 6 CO 在 Pt、Pt₃Sn、PtSn 上的 TPD 曲线

2.2 酸性催化剂

酸性催化剂是另一大类催化剂,广泛用于石油化工、精细化工等过程。这类催化剂的性能在很大程度上和其表面酸性性质有关,因此表征该性质成为理论研究该类催化剂的主要内容之一,已提出很多表征方法,有效的方法有酸碱滴定法^[12]、红外光谱法^[22]、量热法^[23,24]和 TPD 法等。TPD 法可以原位进行,设备简单,重复性好,因而被广泛应用^[13~21]。日本催化学会甚至认为 NH_3 - TPD 可作为表征分子筛的标准方法^[13]。TPD 法表征酸性催化剂常用的吸附物为 NH_3 、吡啶、正丁胺等。

酸性催化剂中分子筛类催化剂应用最广,分子筛具有比较规整的孔道,表面酸性分布比较均匀,所以 TPD 法的研究效果很好。

2.2.1 分子筛类

这里介绍的是以 NH_3 为吸附质,从 TPD 曲线测定分子筛的酸量、酸强度和酸强度分布的方法。

实验条件:样品量 0.1 g;活化条件:在真空中,在 773 K 下加热 1 h; NH_3 吸附条件:373 K,13.3 kPa,30 min;脱除过剩的 NH_3 :373 K,30 min;载气流量和压力:60 cm³/min,13.3 kPa,即真正的流量为 8.0×10^{-6} m³/s(在 13.3 kPa 压力下);样品池压力 13.3 kPa, $v = 10$ K/min,得 373~873 K 的 TPD 图(见图 7),图中 $r = n(Na)/n(Al)$ 。

从图 7 可知,对 NaMOR ($r = 1$ 的钠型丝光沸石)只有一

个 TPD 峰(低温峰);而 H-MOR ($r=0.04$ 氢型丝光沸石), 有两个 TPD 峰,即低温峰(L)和高温峰(H),低温峰一般被认为是和由于分子筛中的 H 键引起的弱吸附 NH_3 相对应,所以它不是酸中心,高温峰才是和酸中心对应的。

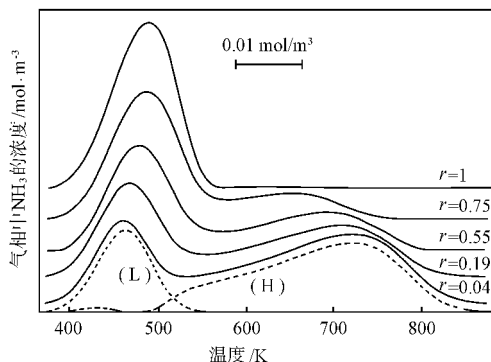


图 7 NaMOR 上的 NH_3 -TPD 图

2.2.1.1 单点法测定酸强度

研究中发现酸量和酸强度(以脱附焓变 H_d 表示)是影响 TPD 曲线的主要因素^[25]。下面对这两个问题进行讨论。 NH_3 在分子筛表面处于吸附平衡时可用下式表示。



(NH_3) 、 $()$ 分别表示吸附的 NH_3 和未被占领的酸中心。

$$K_p = \frac{1-p_g}{p^\circ} = \frac{1-p_g}{p^\circ} \frac{RT}{c_g} \quad (2-4)$$

K_p 表示温度为 T 时的平衡常数; p_g 表示 NH_3 的分压; 表示吸附 NH_3 的覆盖度; c_g 表示 NH_3 的浓度; R 表示气体常数; p° 表示标准大气压 (0.1 MPa)。

物料平衡:

$$F_c c_g = -A_0 W \frac{d}{dt} \quad (2-5)$$

F_c 表示载气流速 m^3/s ; W 表示分子筛质量, kg ; A_0 表示酸中心浓度, mol/kg 。将式(2-4)、式(2-5)合并为

$$c_g = -\frac{A_0 W}{F_c} \frac{d}{dt} = \frac{p_g^\circ}{1-p_g} K_p \quad (2-6)$$

其中

$$K_p = \exp\left(-\frac{H_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{S}{R}\right) \quad (2-7)$$

H 表示脱附焓变 J/mol ; S 表示脱附熵变 $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。因为

$$dT = dt$$

式(2-6)、式(2-7)合并后得

$$c_g = -\frac{A_0 W}{F_c} \frac{d}{dT} = \frac{p_g^\circ}{1-p_g} \exp\left(-\frac{H_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{S}{R}\right) \quad (2-8)$$

$$i_{+1} = i + \left(\frac{d}{dT}\right) T \quad (2-9)$$

根据式(2-8),可计算 $c_{g(i)}$;根据式(2-8)和式(2-9),可计算 $c_{g(i+1)}$ 。从式(2-8)可考察 A_0 或 H_d 对 TPD 曲线的影响。图 8 是当固定一些参数 ($W=0.1\text{g}$, $F_c=1 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$, $p=13.3\text{kPa}$, $H_d=14.0\text{kJ}/\text{mol}$, $S=150\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$), 改变 A_0 所得的模拟 TPD 图。由图 8 可知,随着 A_0 增加,TPD 的最高峰向高温方向位移。图 8 中 A_0 值分别为 a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8, e:1.0, f:1.2 mol/kg 。

mol^{-1} ,改变 A_0 所得的模拟 TPD 图。由图 8 可知,随着 A_0 增加,TPD 的最高峰向高温方向位移。图 8 中 A_0 值分别为 a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8, e:1.0, f:1.2 mol/kg 。

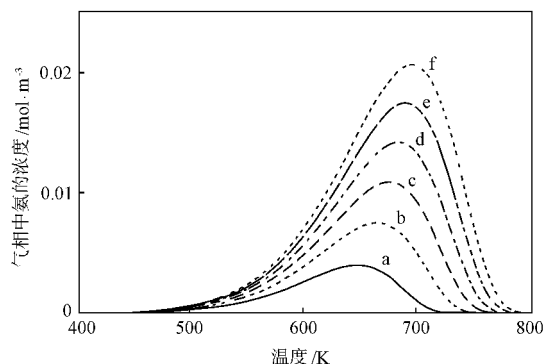


图 8 不同 A_0 下 NH_3 在分子筛上的模拟 TPD 图

图 9 是显示改变 H_d 时对 TPD 曲线的影响 ($W=0.1\text{g}$, $F_c=1 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$, $p=13.3\text{kPa}$, $A_0=0.6\text{mol}/\text{kg}$, $S=150\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$)。由图 9 可见,随着 H_d 的增加,脱附峰向高温方向位移。图 9 中 H_d 值分别为 a:120, b:130, c:140, d:150, e:160 kJ/mol 。

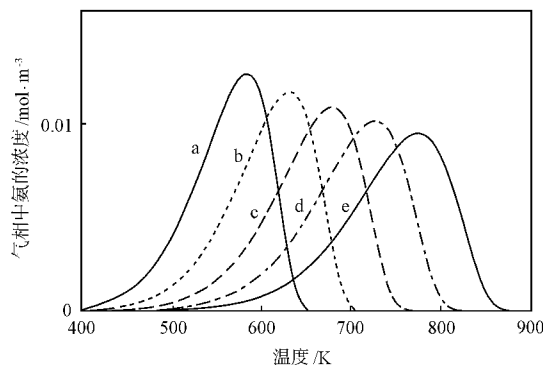


图 9 H_d 对 NH_3 在分子筛上的 TPD 曲线的影响

由上可知, T_m 的位置不仅和酸强度 H_d 有关而且与酸量 A_0 有关。在高峰处

$$\frac{dc_g}{dT} = 0 \quad (2-10)$$

结合式(2-9),导出

$$\ln T_m - \ln\left(\frac{A_0 W}{F_c}\right) = \frac{H_d}{RT_m} + \ln\left[\frac{(1-m)^2 (H_d - RT_m)}{p \exp\left(-\frac{S}{R}\right)}\right] \quad (2-11)$$

式(2-11)等号右边的第二项对于同一种分子筛没有变化,所以等号左边对 $1/T_m$ 作图时,所得直线的截距和式(2-11)等号右边的第二项对应;从直线斜率可求出 H_d ,于是从截距、 H_d 和式(2-11)等号右边的第二项求出 S 。实验证明,以 NH_3 为吸附质,不同分子筛(丝光沸石、ZSM-5, ferrierite 等)的 S 值基本一样 $150 \sim 160\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。因此可以根据式(2-11)用一点法测定 H_d 。例如,实验条件 W 、

F_c 、确定后,从 TPD 曲线所得的 T_m 、 A_0 (用脱附峰面积计算)、 m (T_m 以右的曲线面积除以总的曲线面积),以及 S $150 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 算出 H_d 值。

在上述单点法的理论基础上,作者又提出改进的方法,即所谓的 Curve Fitting Method (曲线拟合法)^[26]。根据式(2-8),其中 A_0 、 S 、 H_d 是和分子筛酸性有关的热力学参数, A_0 代表酸量,可以从 TPD 曲线下面积算出来,至于 S 前面已讨论过,对分子筛来说是常数,近似等于 $150 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$,单点法测得 $H_d = 142 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。将 A_0 、 S 、 H_d 数据代入式(2-8),用模拟法,模拟出 TPD 理论曲线图(图 10H-1)。它和实际曲线(图 10E)差别较大,(H-1)峰显得太狭太尖。为了得到更准确的模拟图,通过改变 H_d 找到 H_d 为 $142 \text{ kJ}/\text{mol}$ 时,其偏差为 $\pm 6 \text{ kJ}/\text{mol}$ 时,得到的模拟曲线(H-3)和实际曲线(E)十分接近(见图 11)。因此对于具体的分子筛(例如 H-Mor),用曲线拟合法求得其酸性为: $H_d = 142 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\pm 6 \text{ kJ}/\text{mol}$, $S = 150 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。作者用该方法^[26],发现分子筛的酸性规律性:

$$\text{酸量} = [\text{Al}] - [\text{Na}]$$

其中 $[\text{Al}]$ 代表从硅酸骨架上取代下来的 Al 原子数; $[\text{Na}]$ 代表分子筛骨架上的 Na 原子数,即酸性中心是由从硅酸骨架上取代下来的 Al 原子所产生的,而处于能被交换位置上的 Na 原子遮盖了酸中心,因此总酸量等于取代 Al 原子数和 Na 原子数之差。

2.2.2 Al_2O_3

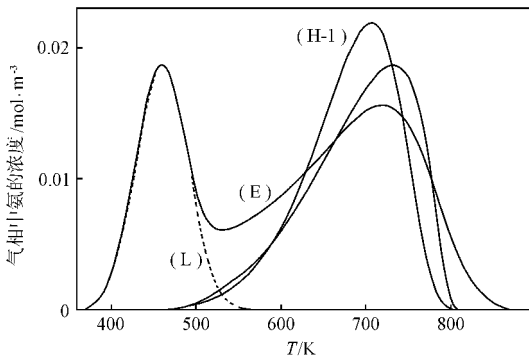


图 10 模拟 TPD 曲线(H-1)和实际 TPD 曲线(E)

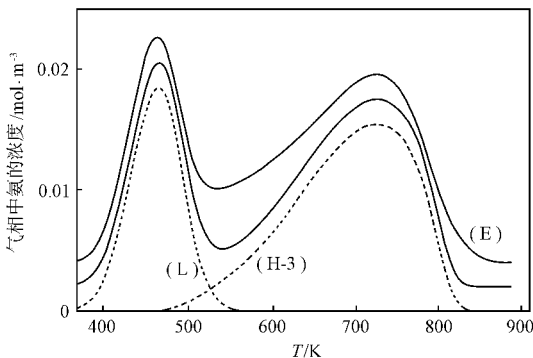


图 11 改进后的模拟 TPD 曲线(H-3)和实际 TPD 曲线(E)

Al_2O_3 是很重要的催化材料,在石油化工催化剂中常作为载体,例如炼油重整催化剂 $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、加氢精制催化剂 $\text{MoO}_3(\text{WO}_3) - \text{CoO}(\text{NiO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 都是以 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体。 Al_2O_3 的表面酸性对这些催化剂的性能有重要影响,所以 Al_2O_3 表面酸性的表征方法研究得很多,其中 TPD 法被认为是有效的表征方法之一。以 NH_3 为吸附质 Al_2O_3 的 TPD 图,虽然因 Al_2O_3 制备方法不同呈现不同的 TPD 图,但其表现为峰形弥散又相互重叠则是共同的特点。这说明 Al_2O_3 表面酸性强度分布很不均匀。从定性来说,低温脱附峰(T_m $298 \sim 473 \text{ K}$)相应于弱酸中心,中温峰(T_m $473 \sim 673 \text{ K}$)相应于中等酸中心,高温峰($T_m > 673 \text{ K}$)相应于强酸中心。为了得到定量或半定量的酸强度分布数据,Delmon 等^[27]提出所谓分段计算脱附峰法,即把 NH_3 全程脱附曲线分成若干温度段(图 12),每段相隔 50 K ,例如 $< 373 \text{ K}$ 为第一段,以下依次各段为 $373 \sim 423 \text{ K}$, $423 \sim 473 \text{ K}$..., 每一段温度区有相应的脱附峰面积,将其换算成 NH_3 脱附量(即酸量, mmol/g),作酸量对脱附温度图,此图即为酸强度分布图(图 13)。

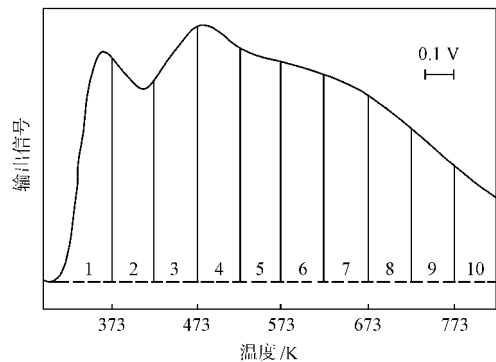


图 12 NH_3 在 Al_2O_3 上的 TPD 曲线

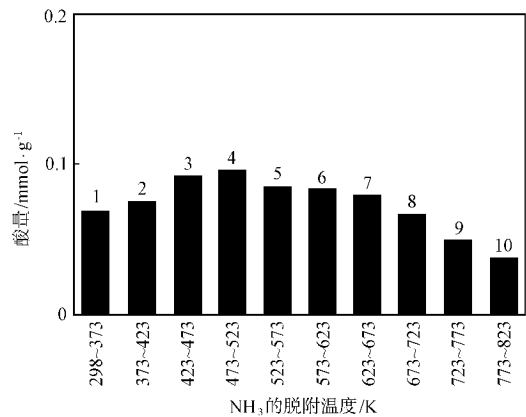


图 13 Al_2O_3 的酸强度分布

上述方法在计算峰面积时有些不便,我们参照文献^[28]将其用到酸中心测定,具体作法如下:第一步先作全程 TPD,根据 TPD 曲线确定若干个温度区, $T_1, T_2, T_3 \dots$; 第二步作分段脱附,即从室温开始升温至 T_1 ,恒温,直到脱附曲线回到一定位置不变,再从 T_1 升温到 T_2 ,恒温,得到第二个脱附

曲线,依次类推。把每一个温度区(酸强区)的酸量从相应的 TPD 峰算出来,求出 $RT - T_1$ 、 $T_1 - T_2$ 、 $T_2 - T_3 \dots$,各酸区的酸量分别为: a_{RT-T_1} 、 a_{RT-T_2} 、 $a_{RT-T_3} \dots$ 以酸量为纵坐标,温度区为横坐标,即得到类似图 13 的酸强度分布图。

2.3 氧化物

2.3.1 氧化物催化剂的 TPD

氧化物催化剂是一大类催化剂,广泛用于化学工业的催化氧化还原反应,例如烃类的选择氧化反应,在这类反应中氧化物表面氧起重要作用。有人尝试将氧化物的脱附氧行为和催化性能加以关联,得到有意思的结果^[29]。表 1 列出了各种氧化物的脱附氧数据。

表 1 氧化物上的氧脱附数据

氧化物	$T_m / K^a)$	$V / cm^3 \cdot m^{-2} b)$
A 组		
V_2O_5	—	0
MoO_3	—	0
Bi_2O_3	—	0
WO_3	—	0
$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$	—	0
B 组		
Cr_2O_3	723	2.13×10^{-2}
MnO_2	323, 543, 633, 813	6.54×10^{-2}
Fe_2O_3	328, 623, 758	4.05×10^{-3}
Co_3O_4	303, 438, 653	3.30×10^{-2}
NiO	308, 608, 698, 823	1.12×10^{-2}
CuO	398, 663	1.42×10^{-1}
C 组		
Al_2O_3	338	2.05×10^{-4}
SiO_2	373	2.99×10^{-5}
TiO_2	398, 463, 593	5.52×10^{-5}
ZnO	463, 593	2.45×10^{-4}
SnO_2	353, 423	2.11×10^{-3}

a) $\lambda = 20 K/min$; b) 所有氧脱附量均在低于 823 K 时测得。

A 类氧化物在 823 K 以下没有氧脱附; B 类脱附少量氧; C 类脱附极少氧。在 823 K 以下, B、C 类氧化物脱附的氧只相当于百分之几的覆盖度, 因此推测吸附中心为表面氧空穴。实验证明, A 类氧化物为选择氧化催化剂, B 类为烯烃完全氧化催化剂, C 类即介于 A 类和 B 类之间, 兼有选择氧化和完全氧化的性能。根据以上实验结果, 推测选择氧化反应和晶格氧有关, 而完全氧化反应和吸附氧有关。

2.3.2 还原 NO 的氧化物催化剂的 TPD

很多氧化物或复合氧化物(以钙钛矿型为代表)具有催化还原 NO 的性能, 所以引起环保催化界广泛的重视和研究。下面列举 TPD 法研究这类催化剂的例子^[30]。既然这些氧化物具有还原 NO 的催化性能, 应当也具有吸附 NO 的能力。因此 NO-TPD 法适用于研究这类催化剂。从 NO 脱附量可以计算吸附 NO 中心数, 从 TPD 形状, 出峰温度等研究催化剂的表面性质。图 14 是 $La_xCe_yFeO_3$ 、 $La_xCe_ySr_zFeO_3$ 和 $La_xSr_zFeO_3$ 的 NO-TPD 图。NO 的吸附条件: 在 500 下通入 0.5% NO-He 混合气 20 min, 然后降温至室温。

由图 14 明显看出, 各氧化物具有不同的 TPD 图。氧化物组分极大地影响 TPD 的峰形和大小。 $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ 只有两个 TPD 峰: 一个低温峰 ($T_m = 75$), 另一个为带肩峰的大面积的高温峰, $T_m = 410$ (图 14a)。当 Ce 被 Sr 取代, $T < 250$ 的低温峰显著增大, 而高温峰变小(图 14b); 当 Sr 的取代量继续增加, 得到了完全不同于 a、b 的峰(图 14c), 出现了 3 个分离的大峰及和第 3 个峰成肩峰的高温峰。TPD 数据见表 2。

表 2 $La_{0.5}Sr_xCe_yFeO_3$ 上的 O_2 和 NO 的脱附量

催化剂	氧脱附量/ $\mu mol \cdot g^{-1}$	NO 脱附量/ $\mu mol \cdot g^{-1}$
$La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$	3.2(0.2)	3.6
$La_{0.5}Sr_{0.2}Ce_{0.3}FeO_3$	93.0(5.4)	6.0
$La_{0.5}Sr_{0.3}Ce_{0.2}FeO_3$	182.4(11.2)	8.2
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$	236.8(14.5)	9.8

注: 括号中的数据是用比表面积值 ($4 m^2/g$) 计算的表面氧层的覆盖度数据。

表 2 数据表明, 吸附的 NO 量随 Ce 被 Sr 取代量的增加而单调上升。 O_2 的 TPD 图如图 15 所示。 O_2 吸附量值也列于表 2 中。 $La_{0.5}Ce_{0.5}FeO_3$ 只出现单一的 TPD 峰, 其氧覆盖度为 0.2, 但随着 Ce 被 Sr 取代, O_2 -TPD 峰变得复杂, 而且出现覆盖度大于 1 的结果, 这表明发生层层晶格氧的扩散和脱附。 O_2 的脱附量随 Sr 取代量的增加单调上升。

TPD 法用于环保催化剂的研究日益增多, 例如 NO 在 $Mn^{[31]}$ 、 $Mn-ZSM-5^{[32]}$ 、 $La_xBa_ySrCu_2O_6^{[33]}$ 、 CeO_2 和 $ZrO_2^{[34]}$ 上的 TPD。

2.3.3 合成醇催化剂 $CuO-ZnO/Al_2O_3$ 的研究^[35]

曾经有报道用 TPD 研究 $CO_2 + H_2 \rightarrow CH_3OH$ 的反应机理, 做反应后催化剂的 TPD, 发现与 473~483 K 相应的 TPD 峰和甲酸铜的分解有关, 从而判断上述反应中间经过生成甲酸的步骤, 而用 IR 法很难捕捉到这一信息。

2.4 硫化物催化剂 MoS_2

$MoS_2^{[36]}$ 是 CO 加氢生成 $C_1 \sim C_5$ 醇的催化剂, 此类催化剂常添加碱作助催化剂, TPD 法有效地研究了该助催化剂的作用, 添加与不添加碱的催化剂其 TPD 图均出现 4 种吸附态 H_2 、4 种吸附态 H_2S 和 3 种吸附态 CO, 而且上述 3 种吸附物的总吸附量也不发生变化, 但相对吸附量改变; 并且强吸附 H_2 以及强吸附 CO 和生成高碳醇选择性有关。

3 程序升温还原 TPR

第一部分对 TPR 的理论及应用原理已作了介绍, 下面介绍 TPR 的具体应用。发生还原反应的化合物主要是氧化物, 在还原过程中, 金属离子从高价态变成低价态直至变成金属态, 对催化剂最常用的还原剂是 H_2 气和 CO 气。

双金属催化剂体系的研究是金属催化理论研究中的重要课题, 其中关于双金属组分是否形成合金(或金属簇)即是人们最关注的理论问题, 因为此问题乃金属催化的核心理论问题。对于负载型双金属催化剂其金属组分的含量一般是很低的, 比如只有千分之几。在这种情况下, 不仅 XRD 无法判断是否形成合金或金属簇, 而且 XPS 因为灵敏度的限制也难于给出肯定的结果。TPR 灵敏度很高, 可以准确地作出判

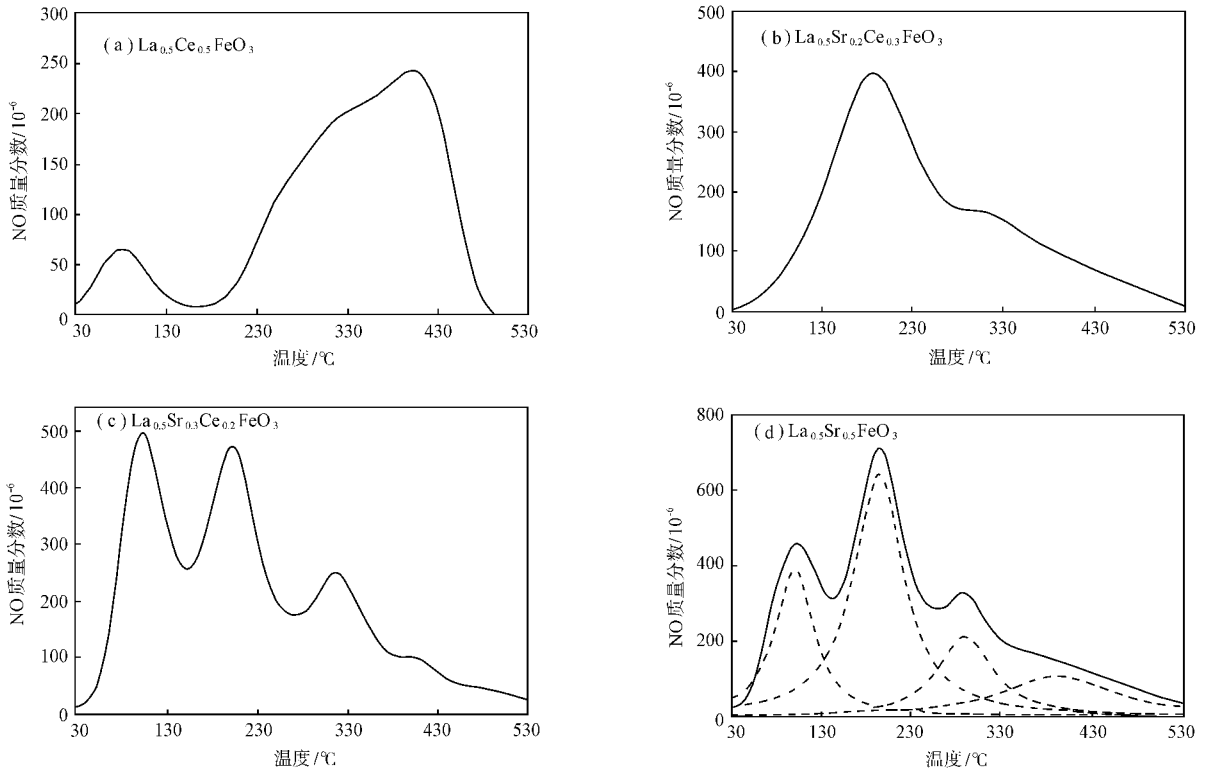


图 14 $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_z\text{FeO}_3$ 上的 NO - TPD 图

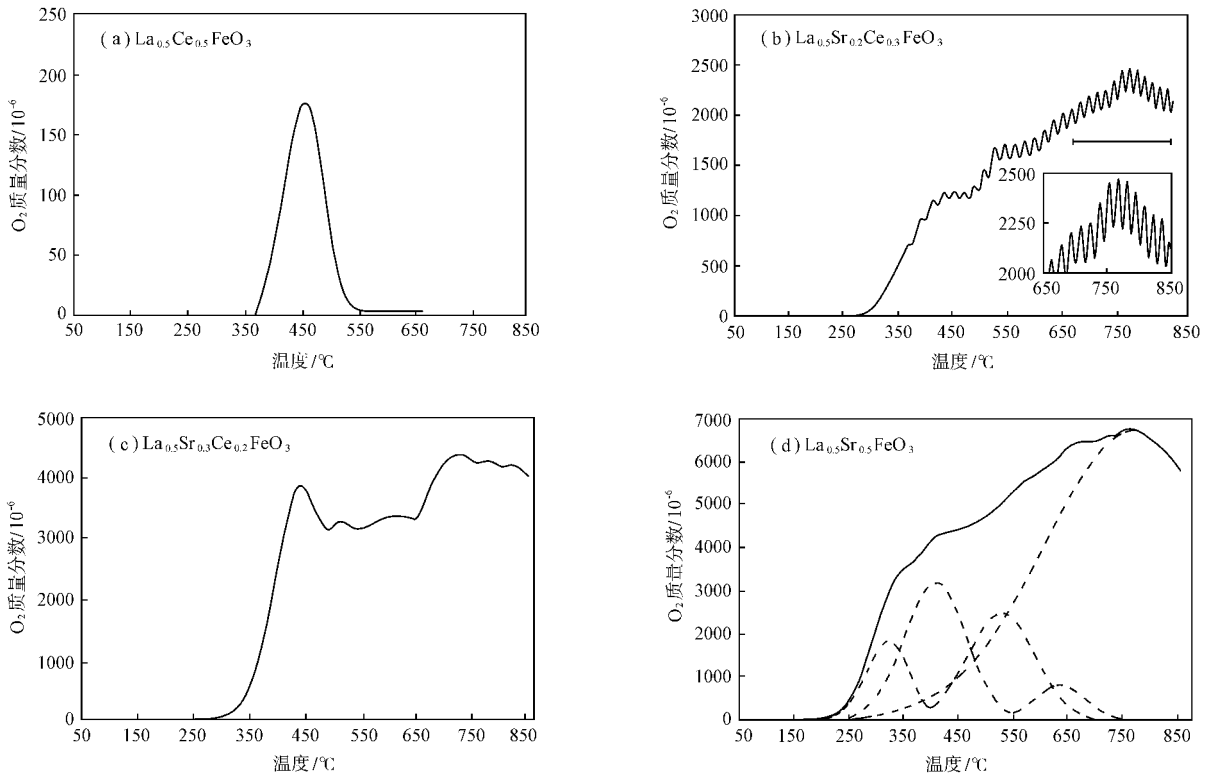


图 15 $\text{La}_x\text{Ce}_y\text{Sr}_z\text{FeO}_3$ 上的 O_2 - TPD 图

断。下面举两例来说明。

3.1 CuO - NiO/SiO₂ 的 TPR 研究

氧化态的 CuO (0.75% Cu) - NiO (0.25% Ni) / SiO₂^[37] 的 TPR 表明, $T_r = 200 \sim 220$ 为 CuO 的还原峰, $T_r = 500$ 为 NiO 的还原峰; 而还原后的 CuO (0.75% Cu) - NiO (0.25% Ni) / SiO₂ (此时已变为 Cu - Ni / SiO₂), 通入空气 500 焙烧后的 TPR, 只有一个 $T_r = 200$ 的还原峰。这一事实说明还原后 Cu、Ni 形成了合金。

3.2 Pt - Re/Al₂O₃ 的 TPR 研究

Pt - Re/Al₂O₃^[38] 是目前最重要的炼油重整催化剂, Re 在催化剂中的作用是 20 世纪 80 年代金属催化剂理论研究的热门课题, TPR 在当时曾起了重要作用, 下面详细介绍其实验过程并对实验结果进行讨论。

分别作 PtO/Al₂O₃ 和 Re₂O₃/Al₂O₃ 的 TPR, 得到图 16 和图 17 的结果。

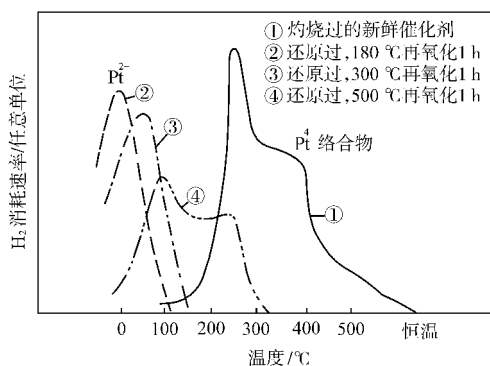


图 16 PtO/Al₂O₃ 的 TPR

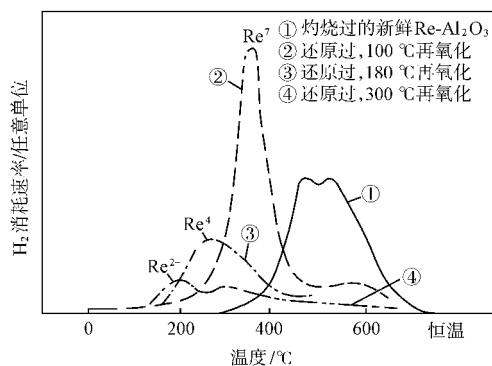


图 17 Re₂O₃/Al₂O₃ 的 TPR

灼烧过新鲜 PtO/Al₂O₃ 催化剂, 在 250 出现 TPR 峰, 到 500 还原过程完成。还原过的催化剂, 再氧化后, 其 TPR 温度往前移, 升高再氧化温度至 500, 其 TPR 高峰温度接近新鲜催化剂的 TPR 高峰温度, 但仍比新鲜催化剂的低。灼烧过的新鲜 Re₂O₃/Al₂O₃, 其 TPR 高峰温度 $T_r = 500 \sim 550$ 。还原过的 Re₂O₃/Al₂O₃, 随着再氧化温度的升高, TPR 的高峰温度也逐渐接近新鲜 Re₂O₃/Al₂O₃ 的 TPR 高峰温度。

不同 Re 含量的 Pt - Re₂O₃/Al₂O₃ 的 TPR。催化剂中

Pt 的含量固定为 0.35%, Re 的含量分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.6%。这 4 种催化剂的 TPR 图如图 18 所示。

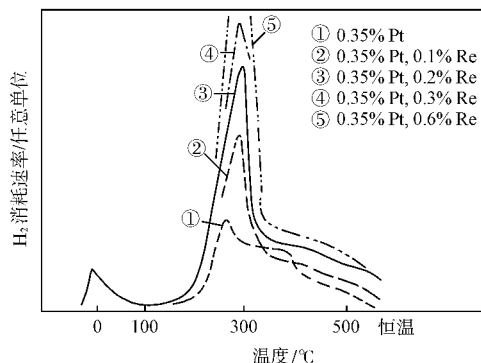


图 18 Pt - Re₂O₃/Al₂O₃ 的 TPR

图 18 表明, 由于 Pt 的作用使 Re₂O₃ 更易还原, 使它在低温时就能部分还原。随着 Re 含量增加, TPR 峰面积增加。这说明 Pt 和 Re 有相互作用。但这些结果还不能说明 Pt 和 Re 形成合金。把上述还原过的催化剂, 在 100 时再氧化, 后作 TPR, 得到图 19 的结果。

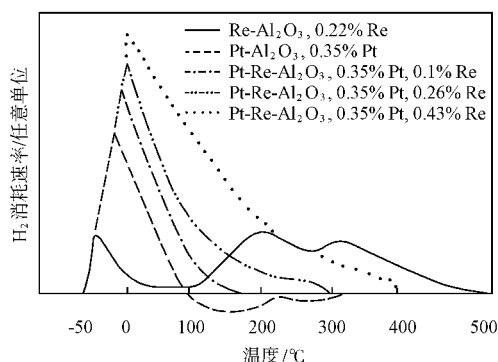


图 19 还原过的 Pt - Re/Al₂O₃ 在 100 再氧化后的 TPR

Re - Al₂O₃ 还原后再氧化, 还原温度降为 200 ~ 300; Pt - Al₂O₃ 还原后再氧化, 在 0 时就能被还原; Pt - Re/Al₂O₃ 还原后再氧化, 其 TPR 图和 Re/Al₂O₃ 的不同, 随着 Re 含量增加, TPR 峰面积增加, 还原温度也逐渐升高。这是 Pt - Re 形成合金的证明, 由于形成合金使 Pt 更分散, 致使 Pt - Re/Al₂O₃ 的还原温度比 Pt/Al₂O₃ 高, 比 Re/Al₂O₃ 低。

3.3 MoO₃、WO₃ 系列催化剂的 TPR 研究

MoO₃、WO₃ 系列催化剂主要用于炼油加氢精制过程, 在理论上研究得比较透彻的催化剂之一, 用的研究方法很多, 其中 TPR 法, 能提供 MoO₃、WO₃ 和载体 Al₂O₃、助剂 CoO、NiO 的相互作用的重要信息^[39~41]。

以 MoO₃ 为例, MoO₃ 在 Al₂O₃ 表面的状态比较复杂, 有以四面体配位状态存在的单分子分散态, 这种 MoO₃ 和 Al₂O₃ 的作用很强; 有以八面体配位状态存在的多层分散态, 这种 MoO₃ 和 Al₂O₃ 的作用较弱; 还有结晶态 MoO₃。配合其它方法 TPR 法能对上述各种状态 MoO₃ 作出判断。单分子

层分散态 MoO_3 的还原温度很高(670),而多层分散态 MoO_3 还原温度较低(360 ~ 380),体相 MoO_3 (即结晶态 MoO_3)还原温度最高(700)。

4 程序升温氧化(TPO)

催化剂在使用过程中,活性逐渐下降,其中原因之一是催化剂表面有积碳生成,TPO法^[42]是研究催化剂积碳生成机理的有效手段。以TPO法研究 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂积碳机理为例。积碳后的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 其TPO图呈现为两个峰,即 T_{O1} 440 , T_{O2} 530 。当把积碳催化剂部分氧化(即氧化第一个积碳峰)后,催化剂吸附 H_2 的量可恢复到新鲜催化剂吸附 H_2 量的水平,而且催化剂的活性也基本恢复。证明这部分积碳发生在 Pt 金属表面,由此也可以推断高温氧化 C 峰相应与载体上积碳的氧化。

5 程序升温硫化(TPS)

石油制品的含硫量从环保以及后续处理工艺(比如重整过程)的要求必须控制在极低含量(质量分数约为 5.0×10^{-5}),在石油工业中主要采用加氢脱硫(HDS)工艺满足要求。HDS过程以 $\text{Mo(W)}-\text{Co(Ni)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂。这种催化剂要预先硫化才有HDS活性。HDS催化剂活性相本质的研究一直是理论研究的热点,研究手段从复杂的EXAFS、XPS、FTIR到常规的XRD、TPR、TPS^[43]都得到有效的应用。TPR前面已经介绍过,现在介绍TPS法。

上面说过HDS催化剂需要预硫化才有活性,因此研究催化剂的硫化过程极其重要,TPS法可谓研究此过程最有效的方法。TPS以 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 为硫化气,从室温开始等速升温,在升温过程中催化剂被硫化,用检测器(热导池、四极质谱)将随温度变化的 H_2S 浓度记录下来即得到TPS曲线。研究证明,硫化温度低的($T_S=400\sim 500\text{ K}$) MoO_3 为HDS的主要活性部位,而硫化温度高的($T_S=500\sim 600\text{ K}$) MoO_3 归属于体相 MoO_3 ,其活性低^[43]。

6 程序升温表面反应(TPSR)

升温过程中为避免发生固体分解,固体表面吸附物和另一种物质发生催化反应,或吸附物发生反应(如脱氢、氢解、脱氢芳构化等)都属于TPSR的研究对象。通过这些研究可以揭示活性中心性质和表面反应机理。

6.1 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性中心性质的研究

6.1.1 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的正庚烷脱氢芳构化(DHA)活性中心

$\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上预先吸附正庚烷^[44,45],然后令其等速升温,得到如图20所示的TPSR图。图20中 $T=95$ 处证明是正庚烷的脱附峰, $T=160\sim 260$ 处为甲苯峰, $T=300$ 为苯峰。在上述催化剂上预先吸附甲苯、苯,从所得的TPD图证明甲苯的脱附温度为110,而苯的脱附温度为120。可见TPSR所得的 $T=160\sim 260$ 峰是正庚烷脱氢芳构化反应中心的特征峰,而 $T=300$ 即为脱烷基反应中心的特征峰。上述结果也证明了反应的控制步骤是表面反应。

另外图20中的A、B、C、D表示在4种Pt表面积不同的催化剂上所得的TPSR图,从A至D,Pt的表面积依次减小。

这是由于预处理催化剂的温度依次增高所致,高温使Pt表面烧结,其活性也随之降低,特别是使过强的中心即能进行脱甲基的中心消失。由TPSR图可看出,从A至D苯峰依次减小,在催化剂D上没有苯峰证明了上述结论。

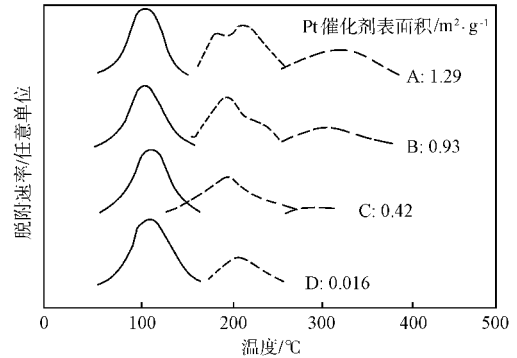


图 20 正庚烷在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的TPSR图

TPSR法在研究 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性中心性质时发现,该催化剂存在两类脱氢环化反应中心:低温中心和高温中心^[45]。下面简单介绍其实验过程。以 N_2 气为载气,以正己烷为吸附质,正己烷在两种温度即室温和温度从350到室温时进行预吸附。然后分别作其TPSR,TPSR的实验条件:升温速度 $16^\circ\text{C}/\text{min}$,载气流量 $30\text{ ml}/\text{min}$ 。实验结果如图21所示。TPSR峰经检验都是苯峰。

图21a是室温下吸附正己烷的TPSR图,图21b是温度从350下降到室温下预吸附正己烷的TPSR图。图21b出现两个与 $T_{m1}=330\sim 340$ 、 $T_{m2}=430\sim 450$ 相应的峰,说明 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中存在两类脱氢环化活性中心;而在室温下预吸附正己烷的其TPSR图只出现一个峰,此峰与图21b的 T_{m1} 峰相应,说明室温时正己烷只能吸附在低温中心。此低温中心在 $330\sim 340$ 就具有脱氢环化活性;而高温中心只能在高温下吸附正己烷,而且其只有在 $430\sim 450$ 才有脱氢环化活性。图21中百分号表示 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中Pt的质量分数。

TPSR法在研究甲烷化Ni催化剂理论研究中也显示了其优越性^[47~49]。例如证实甲烷化反应分两步进行:第1步CO解吸吸附在Ni上生成表面C,第2步 H_2 和表面C反应生成 CH_4 。

6.2 TPSR法研究反应动力学和反应机理

TPSR法可用于研究表面反应动力学。预先吸附在催化剂表面的反应物在室温过程中发生了反应,记录下来的TPSR峰的位置(T_r)和峰形由反应动力学参数所决定^[49]。表面反应的情况比脱附过程复杂得多,这里只讨论较简单的情况^[50]。设反应按如下机理进行:



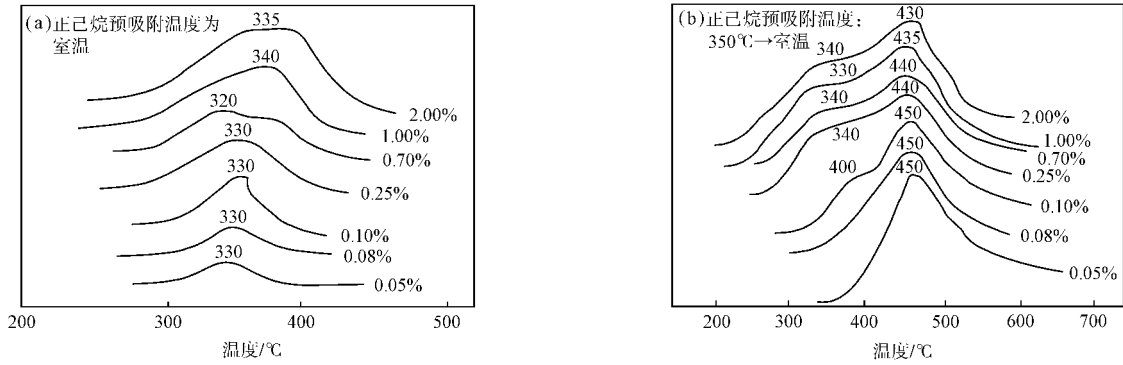


图 21 正己烷在 Pt/ Al₂O₃ 上的 TPSR 图

$$B_s \xrightarrow{k_{dB}} B_g \quad (2-14)$$

设反应的控制步骤是表面反应 (2-12), 且 $k_{dA} \ll k_r, k_{dB} \gg k_r$, k_{dA} 、 k_{dB} 、 k_r 分别表示反应物的脱附速率常数、产物的脱附速率常数和表面反应速率常数。表面反应的速率方程为

$$\frac{dA}{dt} = -k_r A \quad (2-15)$$

如果表面是均匀的, 反应为一级, 即可用 TPD 动力学方程一样的推导过程推导 TPSR 方程, 如下:

$$\frac{E_r}{R T_r^2} = k_{0r} \exp\left(\frac{-E_r}{R T_r}\right) \quad (2-16)$$

改变不同 T_r 值得到相应的 T_r 值, $2 \lg T_r - \lg$ 对 $1/T_r$ 作图, 从所得直线斜率可算出反应活化能 E_r , 由直线截距和 E_r 可算出频率因子 k_{0r} 。

TPSR 法也能有效地研究反应机理, 下面以 TPSR 法研究正己烷在 Pt/ Al₂O₃ 上脱氢环化反应机理为例^[49]。正己烷脱氢环化反应生成苯的反应可能有不同的历程, 见图 22。

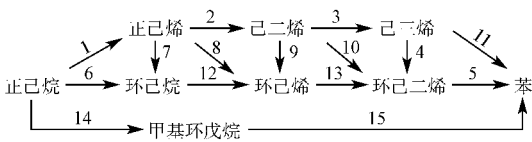


图 22 正己烷脱氢环化反应生成苯的可能历程

由图 22 可见, 正己烷脱氢环化反应的历程可能有 3 种: 第 1 种由 1 2 3 4 5; 第 2 种经 6 或 7 或 8; 第 3 种经 14 15。已经证明, 第 1 种历程第 4 步即使没有催化剂存在也能很快进行, 所以它不是反应的控制步骤; 假定 1 或 2 是反应的控制步骤, 那么预先吸附正己烷或正己烯或正己二烯得到的 TPSR 图应该有区别, 至少预先吸附正己烯或正己二烯时, 苯峰的 T_r 值要比预先吸附正己烷时的 T_r 低一些, 实际上三者的 TPSR 图基本上一样, 正己烷、正己烯和正己二烯都通过一种反应历程转化成苯。由此证明正己烯和正己二烯都是正己烷脱氢环化反应的中间产物。

比较预先吸附正己烷和环己烷生成苯的动力学参数 (表 3) 可见, 两者是不同的, 而且前面已经指出正己烷、正己烯和正己二烯的动力学行为一样。由此可以排除反应按第 2 种历程进行。

表 3 生成苯的动力学参数

吸附物	k_r / s^{-1}	$E_r / kJ \cdot mol^{-1}$
正己烷	1.5×10^7	71.0
环己烷	1.5×10^3	23.3
环己烷	3.3×10^3	37.7

第 3 种历程在 TPSR 的实验条件下也被排除, 因为预先吸附甲基环戊烷的实验表明, 它在 100 时方能吸附在 Al₂O₃ 或 Pt/ Al₂O₃ 上, 而且生成苯的 T_r 300, 远比正己烷生成苯的 T_r 大 (正己烷生成苯的 T_r 200)。这样看来正己烷脱氢环化生成苯的途径只可能有以下几种: (1) 由 1 2 3 4 5; (2) 由 1 2 9 13 5; (3) 由 1 2 10 5。用其它方法已经证明, 第 9 步不可能进行, 所以只剩下 (1) 和 (3) 两种可能的途径。

总之, 用 TPSR 法证明正己烷脱氢环化反应中间经过生成正己烯和正己二烯中间产物, 然后正己二烯环化成环己二烯, 环己二烯脱氢后生成苯, 或者环己二烯进一步脱氢生成环己三烯并环化后生成苯。

7 结语

TPSR 法是研究表面催化反应动力学的好方法, 是在排除吸附和扩散过程的条件下研究表面催化反应动力学的。这是一般动力学方法很难做到的。另外, TPSR 法研究反应机理可以得到直接的结果, 是 TPSR 法的特点。

符 号 说 明

A_0	表面酸中心浓度, mol/ kg
c_g	气体浓度, mol/ cm ³
d	粒度, mm
E_a	活化能, kJ/ mol
E_d	脱附活化能, kJ/ mol
E_r	反应活化能, kJ/ mol
F_c	载气流量, cm ³ / min
H_d	脱附焓变, kJ/ mol
K_p	吸附平衡常数
k	速率常数
k_{0r}	频率因子

p°	标准大气压
n	级数
p	气体压力, kPa
p_g	气体分压, kPa
$P(E)$	具有脱附活化能为 E 的中心占整个中心的百分数
R	气体常数, 8.314 J/(K·mol)
S	脱附焓变, kJ/K
T	温度, K
T_0	起始温度, K
T_m	脱附峰高峰处的温度, K
T_r	反应峰高峰处的温度, K
T_O	氧化峰高峰处的温度, K
T_S	硫化峰高峰处的温度, K
V	吸附体积, cm^3
W	催化剂质量, kg
	升温速率, K/min
	覆盖度
	指前因子, s^{-1}
	偏差

参 考 文 献

- [1] Falconer L, Schwarz J A. [J]. *Catal Rev — Sci Eng*, 1983, **25** (2): 141 ~ 227.
- [2] Hurst N W, Gentry S J, Jones A, et al. [J]. *Catal Rev — Sci Eng*, 1982, **24**(2): 233 ~ 309.
- [3] Arai M, Nishiyama Y, Masuda T, et al. [J]. *Appl Surf Sci*, 1995, **89**: 11 ~ 19.
- [4] Arai M, Fukushima M, Nishiyama Y. [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1997, **70**(7): 1545 ~ 1549.
- [5] Arai M, Fukushima M, Nishiyama Y. [J]. *Appl Surf Sci*, 1996, **99**: 145 ~ 150.
- [6] 孙予罕, 周立新, 陈诵英, 等. [J]. *石油学报(石油加工)*, 1990, **6** (3): 25 ~ 31.
- [7] Madix R J. [J]. *Catal Rev — Sci Eng*, 1977, **15**(2): 293 ~ 329.
- [8] Tsuchiya S, Amenomiya Y, Cvetanovic R J. 19th Canadian Chemical Engineering Conference, 3rd Symposium on Catalysis [C], 1969. Vol. 1: 49.
- [9] Popova N M, Babenkova L V. [J]. *React Kinet Catal Lett*, 1979, **11**(2): 187 ~ 192.
- [10] Verbeek H, Sachtler W M H. [J]. *J Catal*, 1976, **42**: 257 ~ 267.
- [11] Sachtler J W A. Gold - Platinum Single Crystal Catalysts [D]. Netherland: Leiden University, 1982.
- [12] Kijenski J, Baiker A. [J]. *Catal Today*, 1989, **5**(1): 1 ~ 119
- [13] Sawa M, Niwa M, Murakami Y. [J]. *Zeolites*, 1990, **10**: 532.
- [14] Karge H G, Dondur V. [J]. *J Phys Chem*, 1990, **94**(2): 765 ~ 772.
- [15] Karge H G, Dondur V, Weitkamp J J. [J]. *J Phys Chem*, 1991, **95**(1): 283 ~ 288.
- [16] Miller J T, Hopkins P D, Meyers B L, et al. [J]. *J Catal*, 1992, **138**: 115 ~ 128.
- [17] Stach H, Janchen J, Jerschke W, H - Get al. [J]. *J Phys Chem* 1992, **96**(21): 8473 ~ 8479, *ibid* 1992, **96**(21): 8480 ~ 8485.
- [18] Croker M, Herold R H M, Sonnemans M H W, et al. [J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(2): 432 ~ 439.
- [19] Barthomeuf D. [J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(2): 10092 ~ 10096.
- [20] Kim H, Namba S, Yashima T. [J]. *Appl Catal*, 1993, **100**: 27 ~ 36.
- [21] Haaq W O. in: *Studies in Surface Science and Catalysis* [M]. Vol. 84: *Zeolites and Related Microporous Materials: State of art* 1994; Weikamp J, Kaege H G, Holderich W, eds; Amsterdam, Elsevier, 1994. 1375.
- [22] Hattori T, Matsumoto H, Murakami Y. in: *Preparation of Catalysts* [M]. IV (Delmon B, Grange P, Jacobs P A, Poncelet G, eds), Amsterdam, Elsevier, 1987. 875.
- [23] Tanabe K. *Solid Acid and Bases* [M]. Kodansha, Tokyo, 1970.
- [24] Tsutsumi K, Nishiyama K. [J]. *Thermoch Acta*, 1989, **143**: 299 ~ 311.
- [25] Niwa M, Katada N, Sawa M, et al. [J]. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 8812 ~ 8816.
- [26] Katada N, Igi H, Kim J - H, Niwa M. [J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101**: 5969 ~ 5977.
- [27] Berteau P, Delmon B. [J]. *Catal Today*, 1989, **5**: 121 ~ 137.
- [28] Choudary V R, Rane V H. [J]. *Catal Lett*, 1990, **4**: 101 ~ 106.
- [29] Iwamoto M, Yoda T, Yamozoe N, Seiyama T. [J]. *J Phys Chem*, 1978, **82**: 2564 ~ 2570.
- [30] Belessi V C, Costa C N, Bakas T V, et al. [J]. *Catal Today*, 2000, **59**: 347 ~ 363.
- [31] Yamashita T, Vannice A. [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1997, **13**: 141 ~ 155.
- [32] Aylor A W, Lobree L J, Reimer J A, et al. [J]. *J Catal*, 1997, **170**: 390 ~ 401.
- [33] Machida M, Murakami H, Kijima T. [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **17**: 195 ~ 203.
- [34] Luo M F, Zhong Y J, Zhu B, et al. [J]. *Appl Surf Sci*, 1997, **115**(2): 185 ~ 189.
- [35] Tagawa T, Plezier G, Amenomiya Y. [J]. *Appl Catal*, 1985, **18**: 285 ~ 293.
- [36] Dianio W P. [J]. *Appl Catal*, 1987, **30**: 99 ~ 121.
- [37] Robertson S D, McNicol B D. [J]. *J Catal*, 1975, **37**: 424 ~ 431.
- [38] Wagstaff N, Prins R. [J]. *J Catal*, 1979, **59**: 434 ~ 445.
- [39] Thomas R, Van Oers, E M, deBeer V H J, et al. [J]. *J Catal*, 1982, **76**: 241 ~ 253.
- [40] Burch R, Collins A. [J]. *Appl Catal*, 1985, **18**: 373 ~ 387.
- [41] Burch R, Collins A. [J]. *Appl Catal*, 1985, **18**: 389 ~ 400.
- [42] Lin L W, Zhang T, Zang J L, et al. [J]. *Appl Catal*, 1990, **67**: 11 ~ 23.
- [43] Arnoldy T, van den Heukant J A M, de Bok G D, et al. [J]. *J Catal*, 1985, **92**: 35 ~ 55.
- [44] B B, . [J]. , 1979, **20**(5): 1249.
- [45] Pan Y, Yang X Y, Pang L. [J]. *React Kinet Catal Lett*, 1988, **37** (2): 469 ~ 476.
- [46] McCarty T G, et al. [J]. *Preprints*, 1977, **22**(4): 1315 ~ 1323.
- [47] 吕永安, 张大煜等. [J]. *催化学报*, 1983, **4**(4): 260 ~ 265.
- [48] Zagi A E, Falconer J L, Keenan C A. [J]. *J Catal*, 1979, **56**: 453 ~ 467.
- [49] B B, . [J]. *Kn u K* , 1978, **19**: 1533.
- [50] Gorte R, et al. [J]. *Appl Surf Sci*, 1979, **3**: 381 ~ 385.

(编辑 李树国)