

# 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>发现了在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂与 WO<sub>3</sub> 机械混合后,即使在室温下,可将其还原成 H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>。1966 年, Delmon 等<sup>[3]</sup>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<sup>[4]</sup>观察到 Pt 电极的存在能促进 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 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<sup>[5]</sup>发现,在金属表面上产生的溢流氢物种能加速载体 (如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 表面上羟基 (-OH) 的同位素交换。后来,在 Conner 等<sup>[6]</sup>精心设计的实验中,他们以红外光谱作为检测手段,观察到处于铑片中心的 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<sup>[7]</sup>发现,在催化剂上 (如 Pt) 解离的活性物种溢流到载体上 (如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 活性炭, SiO<sub>2</sub>), 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<sup>[8]</sup>, 从而抑制结炭,延长催化剂的寿命。

1973 年和 1977 年, Sermon 及 Bond<sup>[9]</sup>和 Dowden<sup>[10]</sup>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<sup>[11]</sup>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<sup>[11]</sup>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<sup>[12]</sup>，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<sup>[13]</sup>。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。第二届溢流国际学术研讨会<sup>[14]</sup>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碎片。1997 年，第四届溢流国际学术研讨会<sup>[15]</sup>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<sub>2</sub> 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<sup>[16]</sup>，

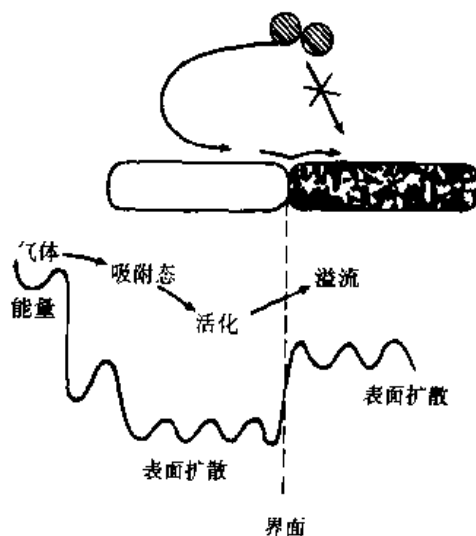


图 8.1 气态双原子从吸附相表面到非吸附相表面的溢流现象及其各步的能量变化

或氧化物与氧化物之间<sup>[17]</sup>，氧化物与金属之间<sup>[8-20]</sup>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焓值的增加所驱动。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<sup>[21]</sup>。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<sup>[22-23]</sup>。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<sup>[24-26]</sup>。

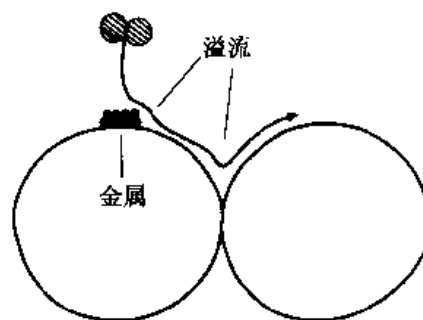


图 8.2 从金属表面到载体表面及载体表面到与其接触的另一表面的溢流过程

### 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

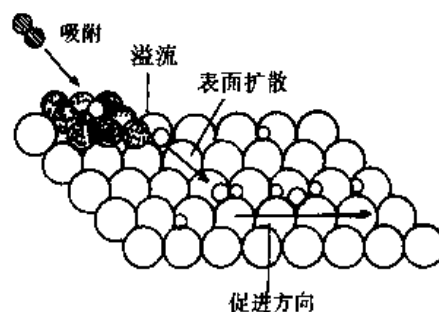


图 8.3 来自吸附活化相金属（上部的黑圈）的氢溢流及随后的原子氢横跨氧化物表面的表面扩散

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)<sup>[21, 27, 28]</sup>”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<sup>[29]</sup>。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： $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ ，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。

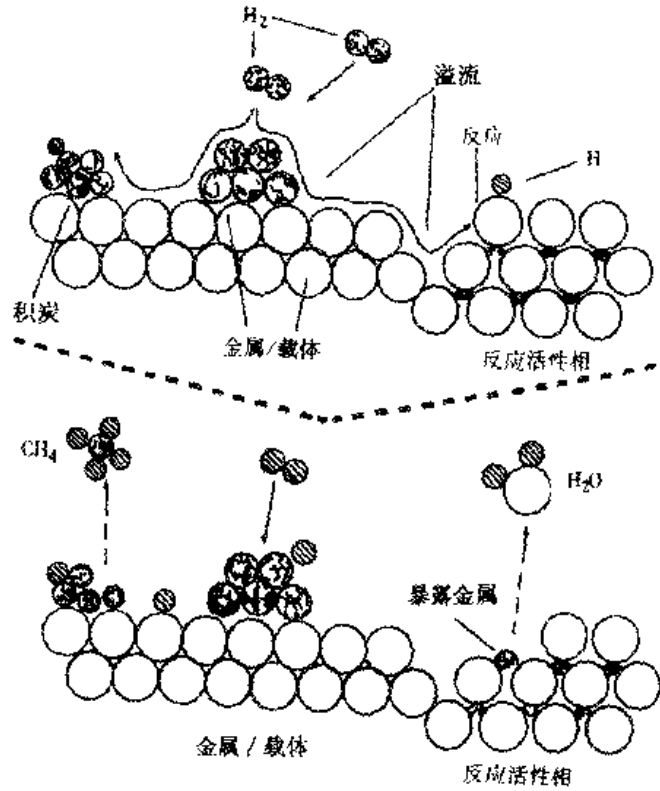


图 8.4 从金属到表面的溢流及其继续溢流到第二表面并发生反应

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清除

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： $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ ，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。

## 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测定<sup>[30]</sup>，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。

$$n_H/n_M = (n_H/n_{M(S)}) \times (n_{M(S)}/n_M) \quad (8.3.1)$$

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  $n_H/n_{M(S)}$  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<sup>[45-46]</sup>,科学家已讨论过在  $-196^\circ\text{C}$  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<sup>[41,43-44,47-48,55]</sup>。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  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[42-43]</sup>、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[42,47-48]</sup> 和  $\text{Pt}/\text{C}$ <sup>[51]</sup>。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<sup>[31,34,56]</sup>,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<sup>[31,33,39,41,47,57-69]</sup>,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  $\pm 20\%$  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 2 nm 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/°C | 氢分压/kPa               | 参考文献 |
|----|------------------|-------|-----------------------|------|
| Pt | 0.9 <sup>a</sup> | 250   | 13.33                 | [31] |
| Pt | 0.8              | 20    | 13.33                 | [32] |
| Pt | 0.7 <sub>a</sub> | 0     | <0.27                 | [33] |
| Pt | 0.9 <sub>a</sub> | 250   | 31.92                 | [34] |
| Pt | 0.6 <sub>a</sub> | 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 <sup>b</sup>        | [39] |
| Ru | 0.5              | 20    | 13.33                 | [32] |
| Ni | 0.9~1.2          | 78    | $1.33 \times 10^{-5}$ | [40] |
| Rc | 0.5              | 20    | 13.33                 | [32] |
| Rh | 1.1              | 25    | 0 <sup>b</sup>        | [41] |

a. Vannice 等<sup>[36]</sup>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/°C | 氢分压/kPa  | 参考文献              |
|----|--------------------------------|----------------|---------|--|-------------------|
| Pd | SiO <sub>2</sub>               | (4.0)          | -196    | 53.2   | [38]              |
| Pd | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.0            |         |  | [42] <sup>a</sup> |
| Pd | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.2            | 25      |  | [43]              |
|    | SiO <sub>2</sub>               |                |         |  |                   |
| Pt | SiO <sub>2</sub>               | 1.35           | 20      | 0.13   | [44]              |
| Pt | SiO <sub>2</sub>               | (1.5)          | -196    |  | [45]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (1.6)          | -196    | $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-6}$ | [46]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.44           | 250     | 15.96  | [47]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.19           | 250     | 15.96  | [48]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2              | 300     |  | [49]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.5            | 200     | 1.20   | [50]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | >1             | 200     | 1.20   | [35]              |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.0           |         |  | [42] <sup>a</sup> |
| Pt | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.39           | 25      | 0 <sup>b</sup>                                 | [41]              |

a. 由 D. V. Sokolskii<sup>[42]</sup>获得的值; b. 外推到零分压时的值。

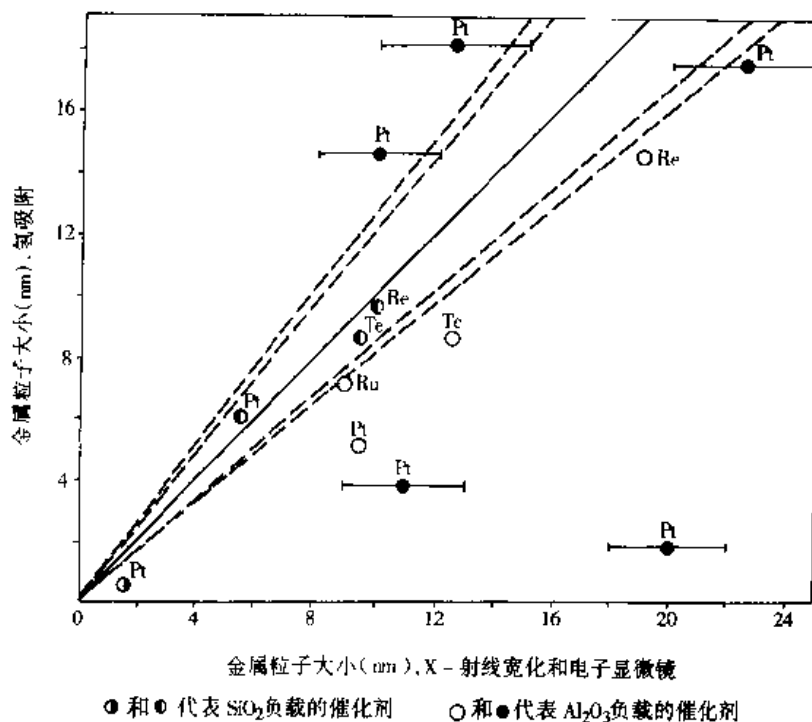


图 8.5 由氢吸附、X 衍射和透射电镜测量的各种金属晶粒大小

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<sup>[70~71]</sup>，但这方面还须进行更多的研究。

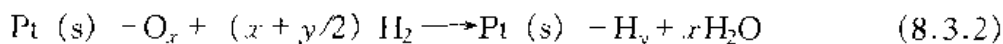
### 8.3.2 氢脱附

吸附氢的热脱附已广泛地应用于负载金属催化剂的表征<sup>[42,72~76]</sup>。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<sup>[72,77]</sup>。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<sup>[74~75]</sup>。在大多数的研究报道中<sup>[72,75~76]</sup>， $n_H/n_M$  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<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[42]</sup> 的  $n_H/n_M$  值为 3，Pt/沸石<sup>[73]</sup> 的  $n_H/n_M$  值为 1.7。Hunt<sup>[74]</sup> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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：



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。

$$n_{\text{H}} : n_{\text{O}} : n_{\text{H}}' = 1 : 1 : 3 \quad (8.3.3)$$

式中， $n_{\text{O}}$  代表吸附氧原子的数目， $n_{\text{H}}'$  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

$$n_{\text{H}} : n_{\text{O}} : n_{\text{H}}' = 2 : 1 : 4 \quad (8.3.4)$$

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  $n_{\text{H}}/n_{\text{Pt(s)}}$  的增加<sup>[78]</sup>，也可归因于  $n_{\text{O}}/n_{\text{Pt(s)}}$  的减小<sup>[61,63,65]</sup>。氢溢流将增大  $n_{\text{H}}$  和  $n_{\text{H}}'$  值，而  $n_{\text{O}}$  保持不变。因此， $n_{\text{H}}/n_{\text{O}}$  将超过 2，而  $n_{\text{H}}'/n_{\text{O}}$  将超过 4。迄今为止，还没有这样的数据报道过，而且， $n_{\text{H}}$ 、 $n_{\text{O}}$  和  $n_{\text{H}}'$  值的变化都是以忽略氢溢流的前提下所作的预测值。然而， $n_{\text{O}}/n_{\text{M(s)}}$  值的可变性就意味着这种 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 滴定（或 O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 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

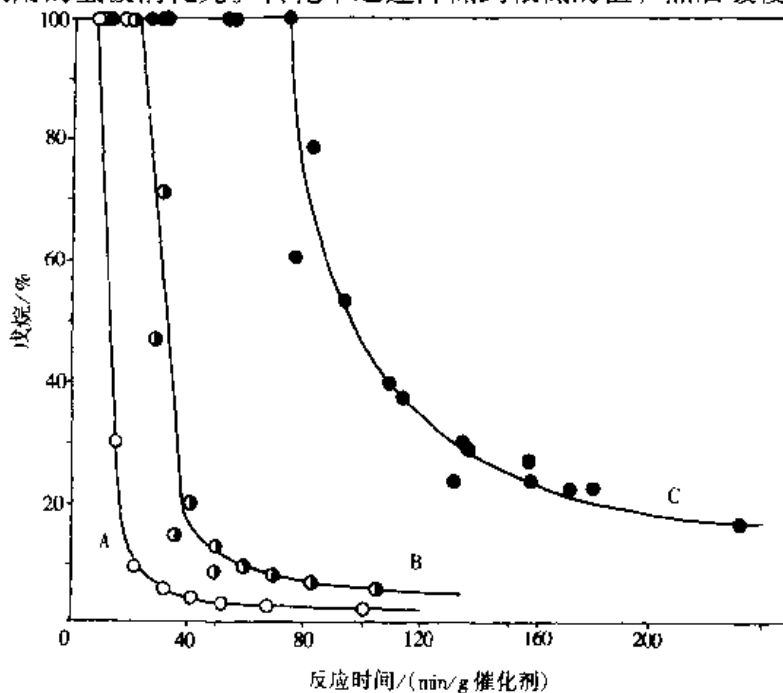


图 8.6 预还原 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 110°C 的烯烃滴定



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<sub>2</sub> 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<sup>[79]</sup>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与沉积了炭的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[80]</sup>等发现，机械混合的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[81]</sup>等发现, 在 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[82]</sup>等采用中试反应器来研究对二甲苯、乙苯和其他 C<sub>8</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 3.1   |
| Fe-KY + USY (质量分数为 50%)                                | 8.2   |
| Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + USY (质量分数为 50%) | 25.3  |

Nakamura<sup>[83]</sup>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<sub>2</sub> 存在时加氢裂解催化剂上的歧化反应速率。在 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上吸附解离 H<sub>2</sub>, 氢在 USY 分子筛上溢流, 并在 USY 分子筛上促进酸催化反应。

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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

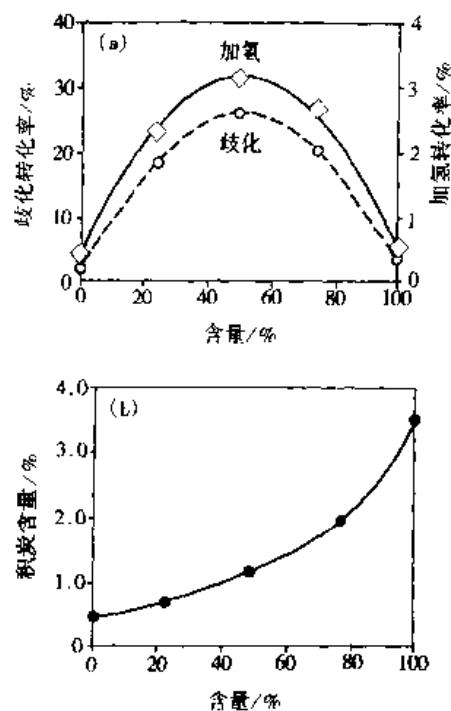


图 8.7 杂合催化剂 USY/Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 635K 时歧化、加氢活性和积炭  
(a) 甲苯歧化和加氢转化率  
(b) 积炭含量

用机理。在饱和烃活化 and 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 Brønsted 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 <sub>2</sub> | Pt/SiO <sub>2</sub> +HZSM-5 | Pd-ZSM-5 | Pd/SiO <sub>2</sub> +HZSM-5 |
| 转化率/%                          | 7.1    | 77.2     | 0.4                 | 54.6                        | 29.9     | 59.6                        |
| 选择性/%                          |        |          |                     |                             |          |                             |
| C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> | 65.7   | 5.8      | 0                   | 0.1                         | 1.4      | 0.2                         |
| <i>iso</i> -C <sub>5</sub>     | 15.2   | 93.9     | 49.6                | 99.4                        | 96.8     | 99.2                        |
| C <sub>5</sub> , 脂肪烃           | 10.1   | 0.3      | 50.4                | 0.5                         | 1.8      | 0.6                         |
| C <sub>5</sub> +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<sup>[84]</sup>等发现，Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与分子筛混合) 提供了溢流氢。Inui<sup>[85]</sup>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，在反应前首先进行预硫化。Delmon<sup>[86]</sup>等认为，机械混合的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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<sup>6+</sup> 中心的过程，Mo<sup>6+</sup> 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<sub>2</sub>S 预硫化过程中产生的。Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 PtS<sub>2</sub>、RhS<sub>2</sub> 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 (即钨酸铋中的 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<sup>[87]</sup>等认为，对于 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 MoO<sub>3</sub> 机械混合的催化剂，来自 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的溢流氧与

丙烯在  $\text{MoO}_3$  上反应形成丙烯腈。来自  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  的溢流 O 在  $\text{MoO}_3$ - $\gamma$  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  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  中导电性增加，而 ZnO 的导电性下降。但当温度高于 500K 时，在  $\text{H}_2$  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，Bocuzzi<sup>[88]</sup> 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， $\text{H}_2$  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 ( $\text{H}^+$ ) 进行的，所以，负载催化剂体系的透光率下降。

Burch<sup>[89]</sup> 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 ( $\text{Cu}^+$  或  $\text{Cu}^0$ ) 存在于 ZnO 表面，机械混合的 Cu/SiO<sub>2</sub> 和 Zn/SiO<sub>2</sub> 催化剂的  $\text{H}_2/\text{CO}$  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<sub>2</sub> 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  $\text{H}_2$  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，而是在一定距离范围内的协同作用的结果。

Burch<sup>[90]</sup> 等认为，CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>，作为原料气都能发现  $\text{CH}_3\text{O}$  物种的形成。在部分还原 Cu 的活性相上同时可找到甲酸根 ( $\text{HCOO}^-$ ) 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  $\text{CH}_3\text{O}$  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  $\text{CeO}_2$  或  $\text{La}_2\text{O}_3$  能提高汽车尾气净化催化剂的活性，若  $\text{CeO}_2$  存在时，其 CO 和烃类的氧化可以在很低的温度下进行。 $\text{CeO}_2$  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  $\text{CeO}_2$  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  $\text{CeO}_2$  与 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  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。

$\text{NO}_x$  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 ( $\text{NH}_3$  或烃类) 将  $\text{NO}_x$  还原成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{NO}_x$ ，而分子筛中的酸性活性位吸附  $\text{H}$ 。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 II 所遥控<sup>[91]</sup>。

## 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  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  化学吸附过程中以及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， $\text{H}_2$  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<sup>[92]</sup> 观察到了四个  $\text{D}_2$  TPD 峰，分别归属于 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上脱附的峰。其中三个峰归属于由溢流产生的  $\text{D}_2$  峰，一个是直接吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体表面上的  $\text{D}_2$  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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上溢流来  $\text{H}_2$  的脱附来说，H 可以溢流到 Pt 金属中心上。Eguchi<sup>[93]</sup> 等观察到了 Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的高温 TPD 的  $\text{H}_2$  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<sup>[94]</sup> 也观察到了在 753K  $\text{H}_2$  的 TPD 峰，归属于 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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<sup>[95]</sup> 等利用 TPD 技术将

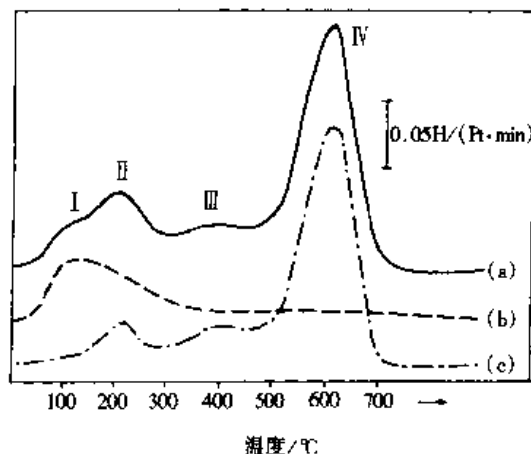


图 8.8 Pt/H-LIL 催化剂上的  $\text{H}_2$  TPD 谱

- (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<sub>2</sub> 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<sup>[96]</sup> 等采用 NMR 来测定 Pt/SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 之间结构上存在的差异，溢流的 H 被溶胶-凝胶 SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 合成过程中的参数来控制 and 优化。

表 8.6 机械混合的 C 和 Pt/C 催化剂 298K 时的 CO 和 H<sub>2</sub> 化学吸附量<sup>[97]</sup>

| C 与 Pt/C 比  | 吸附量 / (10 <sup>19</sup> /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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sup>[98]</sup> 等用 TiO<sub>2</sub> 压成的样品，其中样品的一半是 Pt/TiO<sub>2</sub> 组分，另一半是 TiO<sub>2</sub>。Pt/TiO<sub>2</sub> 部分的导电性，当 H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 后，H<sub>2</sub> 吸附在 Pt 的表面上，H 溢流到 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 中，其导电性没有丝毫的变化。Barrett<sup>[99]</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔膜中的 H<sub>2</sub> 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<sup>[93]</sup> 等观察到了 H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的渗透速率，由 Kund-

scn 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<sup>[100, 101]</sup> 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<sup>[102]</sup> 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<sup>[103]</sup> 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<sup>[104]</sup> 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<sup>[105]</sup> 考察了 Cu/Ni 合金, Rodriguez<sup>[106]</sup> 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<sup>[107]</sup> 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<sup>[108]</sup>等运用 XPS 技术研究了 SiO<sub>2</sub> 负载的 Rh、Sn 催化剂。Sn 的存在降低了 SiO<sub>2</sub> 上 Rh 的 H<sub>2</sub> 吸附能力，却提高了整个催化剂 O<sub>2</sub> 的吸附量，他们认为 O 从 Rh 上溢流到 Sn，并发生了<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 与<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sup>[109]</sup>发现了负载于 WO<sub>3</sub> 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<sup>[110]</sup>等研究了 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 与<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 的同位素交换。对于<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 与<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的迁移是决速步。相反，对 Pt 催化剂来说，决速步是 O<sub>2</sub> 的吸附和脱附。而在一些条件下，溢流是速度控制步。

在 SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 负载的 Rh 催化剂上也观察到氧交换，Nakamura<sup>[111]</sup>等报道了 Rh/SiO<sub>2</sub> 的<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 上的任何 O<sub>2</sub> 交换，O 交换速率至少不小于 CH<sub>4</sub> 氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的速率。因此，CH<sub>4</sub> 氧化所得的产物中含有来自 SiO<sub>2</sub> 的<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 同位素，同样，Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化速率远低于 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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，内烯氧化到丙烯腈所采用的催化剂是 Fe、Co 和 Ni 作为助剂的钼酸铈催化剂，<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 示踪实验表明：O<sub>2</sub> 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。

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<sub>2</sub> 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 原子并不源自金属吸附解离并溢流至氧化物表面上的 H 物种也是如此。

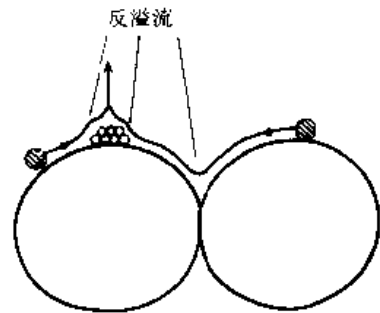


图 8.9 从接受体表面返回到溢流源表面的反溢流

从微观可逆性原理可知，对于不能直接吸附 H<sub>2</sub> 的氧化物表面，来自反应的 H 原子重新合成 H<sub>2</sub> 并脱附，这个过程不易发生或非常缓慢。例如，Fujimoto<sup>[112]</sup>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<sub>2</sub> 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<sup>3+</sup> 或 Zn<sup>2+</sup> 加入到 HZSM-5 催化剂中去，从这些活性中心上脱附 H<sub>2</sub>，因此 H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 HZSM-5 机械混和的催化剂中，Ga<sup>3+</sup> 同样也有这种作用，因此，H 原子能够从 HZSM-5 溢流至含有 Ga<sup>3+</sup> 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<sup>[113]</sup>

| 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<sup>[113]</sup>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<sub>2</sub> 的接受体 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的分解速率的比较直接说明：反溢流对于在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，对于质量分数 5.7% 的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而言，其大部分的表面是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，可以预期大部分的醇吸附发生在

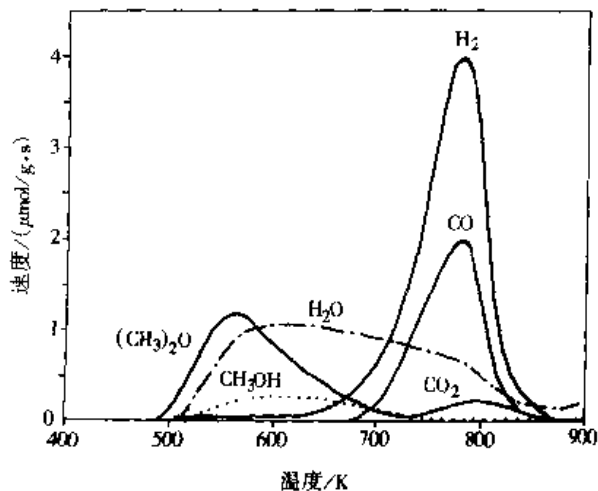


图 8.10  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上吸附 (300K) 甲醇的 TPD 谱

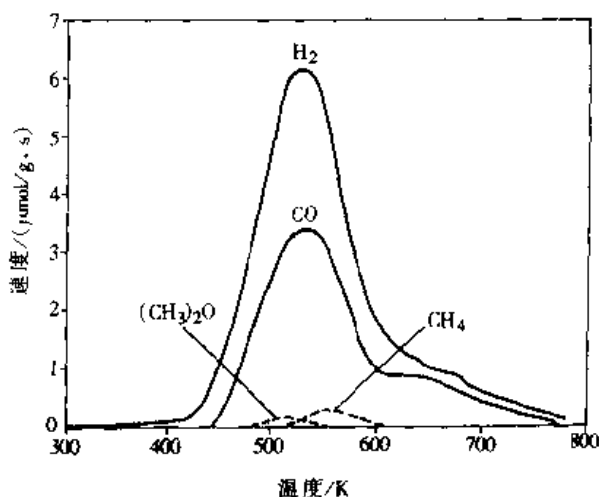


图 8.11 5.7% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上吸附 (300K) 甲醇的 TPD 谱

在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面上。其实在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 和 CO。相反，在 TPD 实验中，Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分解反应必然经由反溢流，或在 Ni 表面或在 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面。发生在 Ni 或 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的一个直

接证据是，当Ni存在时脱氢反应是主导反应，而在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上脱水为主导反应。对Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上甲醇、乙醇和丙醇的分解速率是有很大的差异的，而在Ni催化剂上则是相似的。当醇分解时，同时形成了H<sub>2</sub>和CO，它们的形成既可能受反溢流速度的影响，也可能受在Ni或Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>预处理过程中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上活性中心的增加，与Teichner<sup>[14]</sup>的Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上活性中心增加的结果相类似。在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上部装填一层Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，然后在H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的分解和在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的分解。因此，H<sub>2</sub>的预处理并没有在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产生新的醇分解的活性中心。

对于单独的CeO<sub>2</sub>载体，当暴露于气相O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。Zafirris和Gorte<sup>[15]</sup>发现，由反溢流致使吸附在CeO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>。他们认为，生成CO<sub>2</sub>所需的额外O是来自CeO<sub>2</sub>，而且是处于Rh附近的CeO<sub>2</sub>，这为吸附的TPD的循环所证实，他们认为O从CeO<sub>2</sub>迁移到Rh表面上。

Ladas<sup>[16]</sup>等采用将金属负载在氧化物表面而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

溢流提供了活物种接近新表面的可能性。在吸附表面上的活性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。

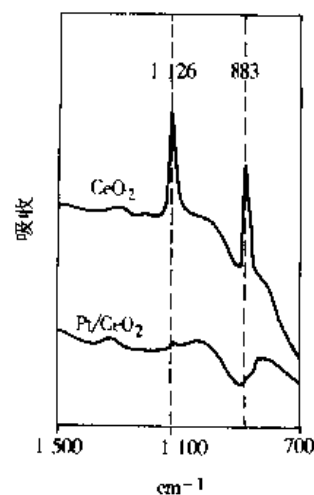


图 8.12 还原的CeO<sub>2</sub>和Pt/CeO<sub>2</sub>在273K时氧吸附的IR谱

### 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<sup>[5]</sup>等采用 IR 光谱研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上 OH-OD 的交换，发现 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的交换速度明显快于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的交换速度。他们观察到了三种类型的一OH，其中高频的一OH 交换活性最高。在 423K，10min 后 30% 的 3 785cm<sup>-1</sup>—OH 已经被交换了，而这时只有 9% 的 3 740cm<sup>-1</sup> 和 3 710cm<sup>-1</sup>—OH 被交换。可以认为 D<sub>2</sub> 首先在 Pt 上发生了解离吸附，然后迁移到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的一OH 上。Arbbs 和 Mitchel<sup>[117]</sup>运用色谱技术发现无 Pt 存在时，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面一OH 与气相中的 D<sub>2</sub> 在 423K 不存在 H-D 交换活性。他们认为 H<sub>2</sub>O 吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面上并产生一OH，这种额外的一OH 为原子 H 迁移提供了桥梁。Cavanagh 和 Yates<sup>[118]</sup>从 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 IR 光谱测定中发现 D 从 Rh 到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溢流是快速完成的，而在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的扩散是很缓慢的过程。D 与表面上一OH 交换也是迅速完成的。在 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[119]</sup>认为，393~623K 的 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 交换应归属于 D<sub>2</sub> 与表面上 H<sub>2</sub>O 的交换，而 533~723K 的交换则是 D<sub>2</sub> 与表面上一OH 的交换。相反，Chen 和 Falconer<sup>[120]</sup>等观察到，在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 D<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) 和 O<sub>2</sub> 的干扰使得问题更为复杂化。Bianchi<sup>[121]</sup>观察到 D<sub>2</sub>O 已经使表面氧化。因此，D<sub>2</sub> 气中的 O<sub>2</sub> 必须除尽，否则 O<sub>2</sub> 与 D<sub>2</sub> 反应生成 D<sub>2</sub>O。他们采用 IR 光谱来研究 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 散布于 SiO<sub>2</sub> 载体的表面上) 上的溢流，发现在 SiO<sub>2</sub> 表面上 D<sub>2</sub>O 浓度梯度对同位素交换有影响，当 D<sub>2</sub>O 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<sup>[122~123]</sup>发现，Pt/Y 上的羟基与 D<sub>2</sub> 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。一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<sup>[124]</sup>等运用 IR 光谱来跟踪距离 Pt-NaY 界面 0.5nm 的 H-NaY 接受体表面上的 D<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 的自支撑锭片中

心的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，当 D 从 Pt 上溢流到氧化物上及在氧化物表面上扩散时，载体上一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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O 或 O<sub>2</sub> (可能形成 H<sub>2</sub>O)，这些物种将催化—OH 与气相 D<sub>2</sub> 的交换反应。当水的浓度高于 10<sup>-5</sup> 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<sup>-6</sup>) 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<sub>2</sub> 瓷片的四周，且 IR 光谱只检测 SiO<sub>2</sub> 瓷片的中心区域，结果表明，SiO<sub>2</sub> 表面上稳定的自由基——二苯基-2, 4, 6 三硝基苯基偕胺肼 (diphenylpicrylhydrazyl) 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上总的被交换的 H 量是 249 μmol/g 催化剂。同样地，在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品上，D<sub>2</sub> 的吸附量，HD 和 H<sub>2</sub> 的形成都可用质谱来检测到。当催化剂在 775K 纯 H<sub>2</sub> 中预处理，在 H<sub>2</sub> 气流中冷却至室温，然后在 10% D<sub>2</sub> 气流中程序升温，如图 8.13 所示，D<sub>2</sub> 主要消耗在 440K 和 550K 的区域中，同时检测到 H<sub>2</sub> 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一OH 进行的。交换的 H 量很大 (2 900 μmol/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<sup>2</sup>，这是经 775K 脱羟基处理后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的一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<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、1-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>OH 吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 流中进行预处理，然后在 D<sub>2</sub> 流中冷却至室温，这样在醇吸附之前载体表面多是一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不可避免的。如图 8.15 所示，与在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上吸附水的交换是快速的，

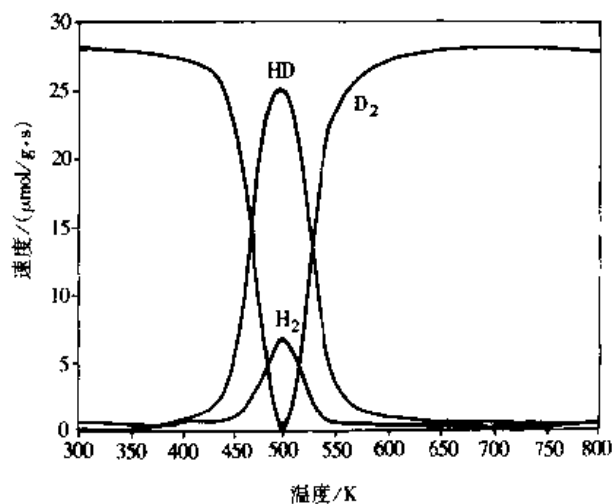


图 8.13 5.1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的程序升温 H-D 交换谱

物料衡算表明在450K时所有的H<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上的交换反应所限制。因为H<sub>2</sub>O的存在加快了溢流速率，所以很难区分这些影响。

Baumgarten<sup>[125]</sup>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能与氧化物上的一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。不饱和和羧基覆盖的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，与Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>压成锭片，在此制作过程中，不能将酸与Pt直接接触。一OH（用FTIR检测）在470K 20min后转化成一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。

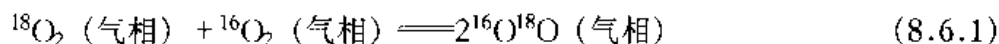
如上所述，即使对于相同类型的溢流测定（H-D交换），在不同的研究、不同的载体及不同的金属上存在很大的差异。在某些催化剂上，室温下可以发生交换，然而在另一些研究中，升高温度是必要的。在一些研究中，所有的羟基都能够参与交换，而在另一些研究中，只有部分羟基能参与交换。H<sub>2</sub>O的存在与否是产生上述差异的原因所在，但还不能完全解释上述结果的差异。

## 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<sup>18</sup>O<sub>2</sub>与<sup>16</sup>O<sub>2</sub>的同位素交换，Boreskov<sup>[126]</sup>和Novakova<sup>[127]</sup>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<sup>16</sup>O<sub>2</sub>参与的交换，即



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<sup>16</sup>O<sub>2</sub>和<sup>18</sup>O<sub>2</sub>必须同时存在，在单纯的均相同位素交换过程中，<sup>16</sup>O<sub>2</sub>、<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O和<sup>18</sup>O<sub>2</sub>的分压发生变化，但原子分数 $\alpha_g$ 则为一个常数。

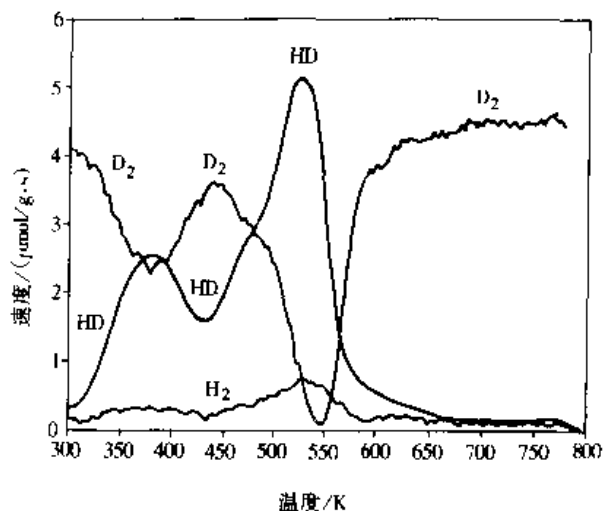


图 8.14 5.1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂预吸附 1μL 甲醇在 10% D<sub>2</sub> 中的程序升温 H-D 交换谱

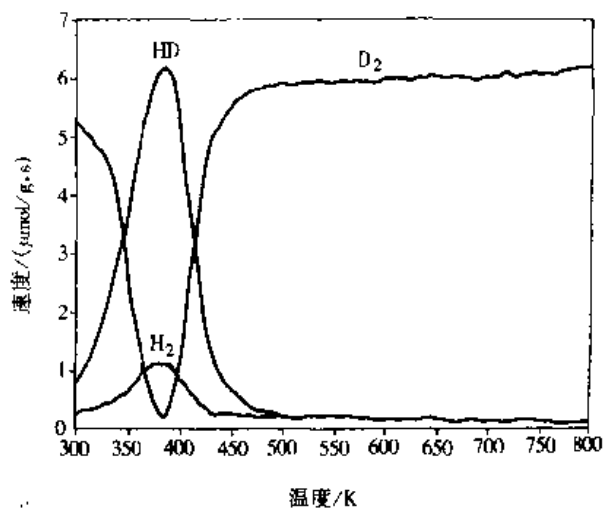
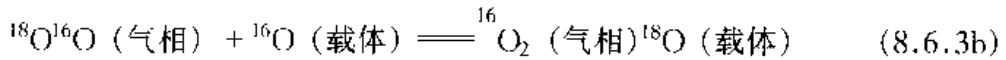
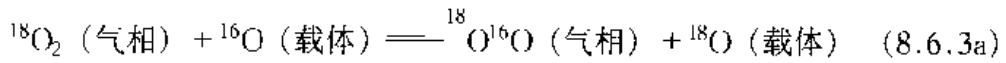


图 8.15 5.1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂预吸附 1μL 水在 10% D<sub>2</sub> 中的程序升温 H-D 交换谱

$$\alpha_g = (1/2 p_{34} + p_{36}) / p_0 \quad (8.6.2)$$

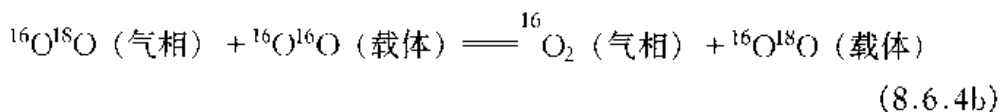
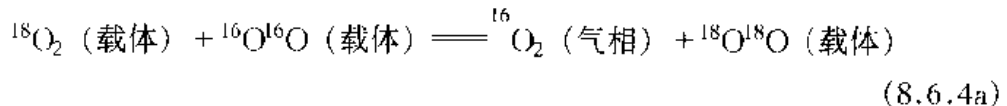
式中,  $p_0 = p_{32} + p_{34} + p_{36}$ , 其中  $p_{36}$  中的下角标为相对分子质量。

(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:



在这种情形下, 唯一的初级产物是  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 。

(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:



在这种情形下,  $^{16}\text{O}_2$  是其初级产物。因此, 只要测定到  $^{16}\text{O}_2$  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:

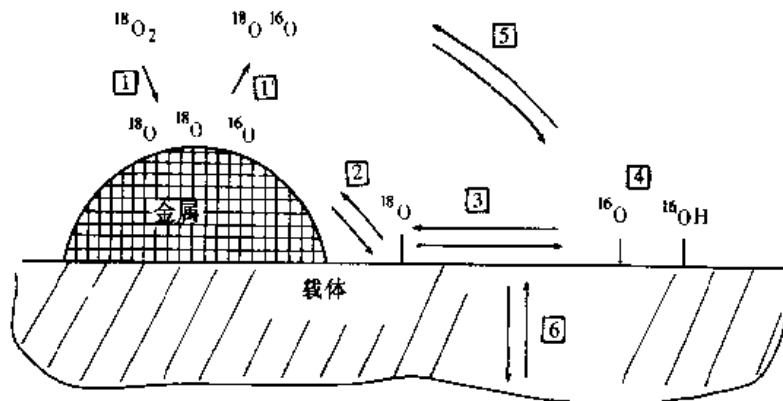


图 8.16 负载金属催化剂上氧交换机制

- (1) 在金属粒子上  $^{18}\text{O}_2$  发生了解离吸附, 产生  $^{18}\text{O}$  原子。
- (2)  $^{18}\text{O}$  原子从金属上迁移到载体上 (溢流)。
- (3)  $^{18}\text{O}$  在载体表面上朝着发生交换活性位的迁移 (扩散)。
- (4)  $^{18}\text{O}$  原子与载体上  $^{16}\text{O}$  的交换。
- (5) 反溢流, 重新化合, 以  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  或  $^{16}\text{O}_2$  分子脱附。

在上述机理中, “原子”是指单核氧物种 (中性原子,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}^{2-}$  等)。在用  $\text{CeO}_2$  作载体的情形下, 也有双核氧物种 ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ) 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  $a_i$  和  $N_i$  分别为  $^{18}\text{O}$  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  $^{18}\text{O}$  的物料平衡可推导:

$$-N_g (da_g^t/dt) = N_m (da_m^t/dt) + N_s (da_s^t/dt) \quad (8.6.5)$$

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。

$$R_e = -N_g (da_g^t/dt) \quad (8.6.6)$$

由方程式 (8.6.2) 可得

$$\begin{aligned} \text{或} \quad da_g^t/dt &= 1/p_0 (dp_{36}/dt + 1/2 dp_{34}/dt) \\ da_g^t/dt &= -1/p_0 (dp_{32}/dt + 1/2 dp_{34}/dt) \end{aligned} \quad (8.6.7)$$

(2) 交换的初始速率 ( $R_e^0$ ): 单位为原子  $\text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 由  $p_{36}$  和  $p_{34}$  的初始斜率来计算:

$$R_e^0 = 2NV_R/mRT (dp_{36}/dt + 1/2 dp_{34}/dt)_{t=0} \quad (8.6.8)$$

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  $N_s$ :

$$\begin{aligned} \text{和} \quad N_e^t &= (a_g^0 - a_g^t) N_g \\ N_s &= N_g (a_g^\infty - a_g^0) / (a_s^0 - a_s^\infty) \end{aligned} \quad (8.6.9)$$

式中,  $a_g^0$ 、 $a_g^t$ 、 $a_g^\infty$ 、 $a_s^0$  和  $a_s^\infty$  分别代表  $^{18}\text{O}$  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<sup>[128]</sup>,  $a_g^\infty = a_s^\infty = a^*$ , 实验是以纯  $^{18}\text{O}_2$  作起始物, 在非富集的固体上进行, 则  $a_g^\infty = 1$  和  $a_s^0 = 0.002$  ( $^{18}\text{O}$  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:

$$N_e^t = I_0 C_{18} (4D_s t / \pi)^{1/2} \quad (8.6.10)$$

实验一般是在  $t=0$  和纯  $^{18}\text{O}_2$  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  $1.33 \times 10^{19}$  个原子/ $\text{m}^2$ , 对于 Pt 为  $1.25 \times 10^{19}$  个原子/ $\text{m}^2$ <sup>[129]</sup>), 其中  $\text{O}/\text{Pt}_s = 1$ ,  $\text{O}/\text{Rh}_s = 1.5$ 。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:

$$D_s = \pi/4 \times (S_1/I_0 C_{18}^0)^2, \quad S_1 = (dN_e^t/d\sqrt{t})_{t=0} \quad (8.6.11)$$

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:

$$I_0 = (\beta X_m D^2) / A \quad (8.6.12)$$

对于半球状的粒子,  $\beta = 8.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rh) 或  $5.4 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{g}^{-1}$  (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  $A = 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的情形下,  $I_0$  接近  $10^6 \text{ m} \cdot \text{m}^{-2}$ 。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<sup>[130]</sup> 发展起来的模型来计算:

$$-\ln [ (\alpha_g^1 - \alpha_s^0) / (\alpha_g^\infty - \alpha_s^0) ] = (\rho A / N_g) (4D_b t / \pi)^{1/2} \quad (8.6.13)$$

式中,  $\rho$  和  $A$  分别为固体的密度和表面积。

$-\ln (\alpha_g^1 - \alpha_s^0)$  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

$$D_b = \pi/4 (S_2 N_g / \rho A)^2 \quad (8.6.14)$$

### 8.6.3 溢流物种与固相的反应

溢流物种能通过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。

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  $\text{CH}_4$  或  $\text{CO}_2$  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  $\text{O}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2$  作为载气及在分子筛中加入微量的 Pd 或与 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂相混合, 在 Lewis 酸性位上的积炭将可完全避免。

Weng<sup>[131]</sup> 等将炭沉积在  $\text{MoO}_3$  上, 然后将  $\text{MoO}_3$  与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  机械混合, 当掺有  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的样品在空气中氧化时, 积炭可迅速清除, 因此  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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<sup>[132]</sup> 的最新研究表

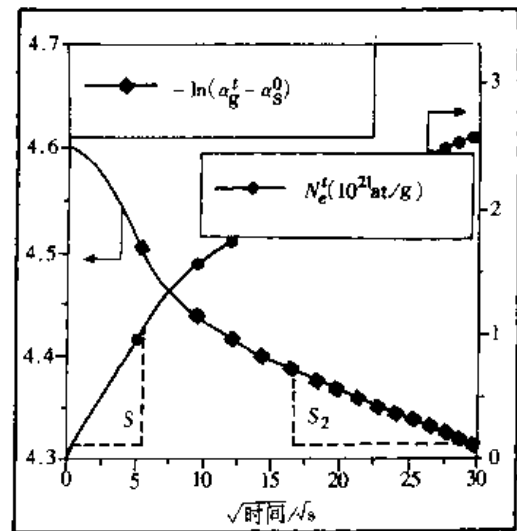


图 8.17 表面与体相间的区别

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 ( $\text{MoS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ) 直接接触的石墨表面、在室温下与  $\text{H}_2$  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： $\text{H}_2$  可在表面上和通过气相 (低压,  $2.7 \times 10^{-5} \text{ Pa H}_2$ ) 来传递，将负载金属 ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{硅藻土}$ ) 与负载有铁的活性炭机械混合，将增加在  $\text{H}_2$  或在  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  中的气化速率。在负载催化剂上产生的原子  $\text{H}$  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  $\text{H}$  提高了  $\text{Fe}$  的活性，将更多的活性炭溶解于  $\text{Fe}$  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  $\text{Fe}/\text{C}$  催化剂床层的上部或下部，在 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  $\text{H}_2$  还原温度由于加入过渡金属 (其中  $\text{Pt}$  和  $\text{Pd}$  是最活泼的金属) 而下降。例如，在  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Cu}$  和  $\text{Ni}$  上形成的表面氢能提高  $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  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  $\text{H}$  的产生而能被烃类还原。在许多情形下，金属氧化物被溢流  $\text{H}$  还原是一个催化过程，催化剂载体被溢流  $\text{H}$  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， $\text{TiO}_2$  还原成  $\text{TiO}_x$ ，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  $\text{H}_2$  的能力，而过渡金属却很容易解离  $\text{H}_2$ ，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， $\text{TiO}_2$  即使在 773K 时都不容易为  $\text{H}_2$  还原，而在  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  催化剂中  $\text{TiO}_2$  在 710~790K 时即可被  $\text{H}_2$  还原，这个过程的决速步被认为是  $\text{H}$  从  $\text{Rh}$  到  $\text{TiO}_2$  的溢流过程。

如图 8.18 所示，当  $\text{Pt}$  和  $\text{Pd}$  加入到纯的  $\text{NiO}$  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  $\text{NiO}$  在  $\text{Pd}$  存在下被还原时，无过渡金属杂合的  $\text{NiO}$  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  $\text{NiO}$  的还原速率，负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  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  $\text{NiO}$ 。金属增加了氧化物上  $\text{H}$  的浓度，但通常不会降低还原的活化能。

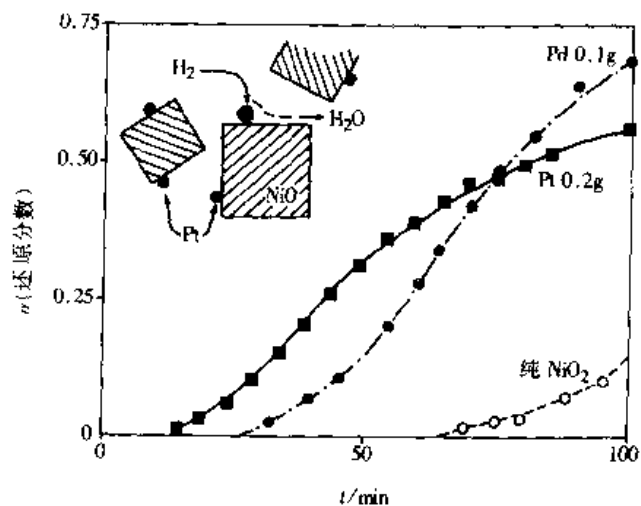


图 8.18 Pt、Pd 的加入对  $\text{Ni}$  还原 (484K) 的影响

当添加质量分数为 0.15%  $\text{Pt}$  后， $\text{V}_2\text{O}_5$  被  $\text{CH}_4$  还原的起始温度从 773K 降低到 453K，因此可认为： $\text{CH}_4$  首先吸附在  $\text{Pt}$ ，然后发生解离，其分子散片溢流到  $\text{V}_2\text{O}_5$  载体上。其他例子还有  $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  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。

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<sub>2</sub>催化剂上的Pt-NCO(2180 cm<sup>-1</sup>)和Si-NCO(2310 cm<sup>-1</sup>)。IR光谱可跟踪在Pt表面上吸附物NCO的减少,和在SiO<sub>2</sub>表面上吸附物NCO的形成,这种NCO从金属Pt到SiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

### 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<sub>2</sub>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<sup>-</sup>)和甲氧基(CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)。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<sub>2</sub>气流中的TPSR实验可以验证溢流物种CH<sub>3</sub>O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<sub>2</sub>气流中程序升温时与H<sub>2</sub>反应生成CH<sub>4</sub>。利用Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂在TPSR过程中只观察到一个很窄的CH<sub>4</sub>峰,而在Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上可观察到两个CH<sub>4</sub>峰。大量的研究结果表明:其中一个CH<sub>4</sub>峰是吸附

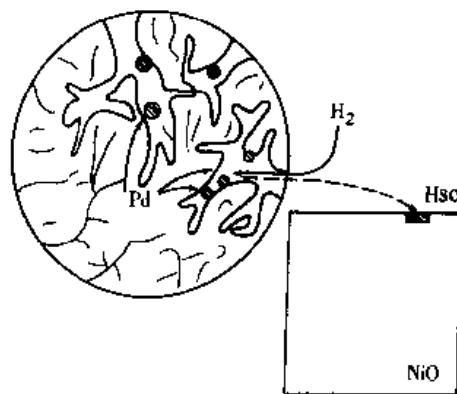


图 8.19 Pd 催化剂通过氢溢流提高 NiO 还原速率机制的示意图

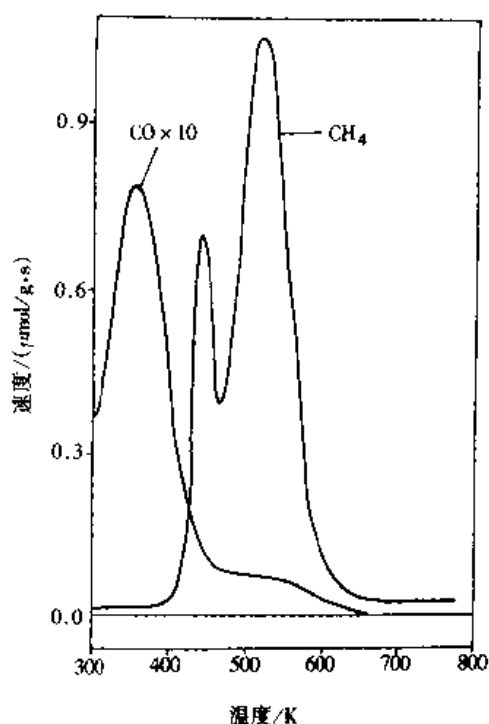


图 8.20 5.1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂预吸附 CO 在纯 H<sub>2</sub> 中的 TPSR 谱

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体表面上的溢流  $\text{CH}_3\text{O}^-$  加氢所产生的。如图 8.20 所示，在 5.1%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 TPSR 实验中可观察到两个  $\text{CH}_4$  信号峰，其中窄的低温  $\text{CH}_4$  峰归属于在金属上吸附的 CO 加氢所产生的，而宽的高温  $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_4$ ；②在活化和溢流过程中发生  $\text{CO} + \text{H}_2$  反应生成  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ；③在某一中间温度下，Ni 表面上的 CO 消耗完而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面部分地被  $\text{CH}_3\text{O}^-$  所覆盖；④在较高温度下， $\text{CH}_3\text{O}^-$  加氢生成  $\text{CH}_4$ ，该反应可以在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上或在 Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $^{13}\text{CO}$  进行吸附。我们知道，室温下在 Ni 上残留的  $^{12}\text{CO}$  都能被  $^{13}\text{CO}$  所置换，紧接其后的 TPSR (如图 8.21 所示) 谱显示了一个  $^{12}\text{CH}_4$  峰，归属于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上吸附的  $^{12}\text{CH}_3\text{O}^-$  加氢所致；两个  $^{13}\text{CH}_4$  峰，低温  $^{13}\text{CH}_4$  峰归属于 Ni 上吸附  $^{13}\text{CO}$  的加氢，高温  $^{13}\text{CH}_4$  峰归属于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上  $^{13}\text{CH}_3\text{O}^-$  的加氢所致。因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面没有被  $^{12}\text{CH}_3\text{O}^-$  饱和覆盖，还可以吸附  $^{13}\text{CO}$  并与  $\text{H}_2$  反应生成  $^{13}\text{CH}_3\text{O}^-$ 。

385K 时， $\text{CH}_3\text{O}^-$  溢流速率快于甲烷化速率。因此，在此温度下，大部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面为  $\text{CH}_3\text{O}$  所占据。当温度升高时， $\text{CH}_3\text{O}^-$  分解而生成  $\text{H}_2$  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  $\text{CH}_4$  峰产生。而且，在 TPSR 过程中，甲醇在与  $\text{CH}_3\text{O}^-$  相同的温度下加氢生成  $\text{CH}_4$ 。另一实验结果验证了  $\text{CH}_3\text{O}$  是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上形成的。在 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上吸附  $^{13}\text{CO} + \text{H}_2$  后形成  $^{13}\text{CH}_3\text{O}$ ，再吸附  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。在随后的 TPSR 过程中，可检测到大量的  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ，而在正常的吸附乙醇的 TPSR 谱中检测不到  $\text{CH}_3\text{OH}$  的生成。 $\text{CH}_3\text{O}^-$  吸附在载体表面上的另一个证据就是机械混合的 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ，Ni/ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2$  的表面而迁移到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上，而且即使在 Ni/ $\text{SiO}_2$  催化剂中的  $\text{SiO}_2$  表面上的可溢流  $\text{CH}_3\text{O}^-$  量是很微小的，但仍可穿过  $\text{SiO}_2$  表面而发生溢流。

在 Ni/ $\text{TiO}_2$  上 CO 与  $\text{H}_2$  的共吸附可以形成  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ，但其溢流的速率大大小于 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂，如图 8.22 所示，385K CO 与  $\text{H}_2$  在 Ni/ $\text{TiO}_2$  上共吸附时，很容易形成

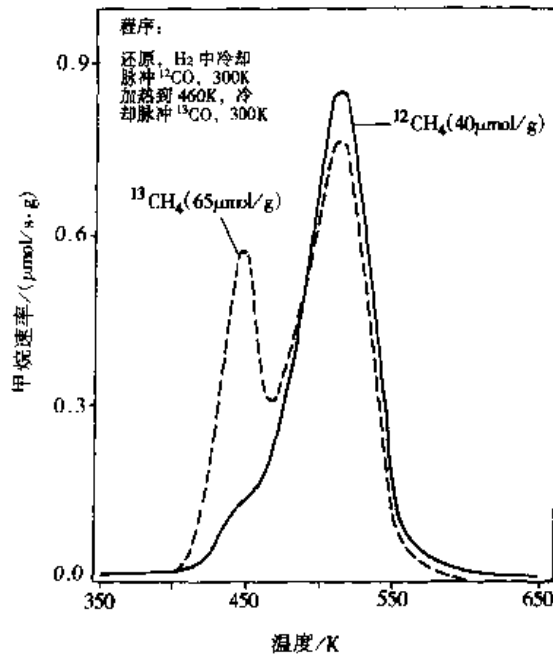


图 8.21 5.1% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在纯  $\text{H}_2$  中的 TPSR 谱

预处理条件: 300K 先吸附  $^{12}\text{CO}$ ，并经  $\text{H}_2$  中程序升温至 460K 清除部分  $^{12}\text{CO}$ ，再于 300K 吸附  $^{13}\text{CO}$

CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>。从图 8.22 可以清晰地看出：在 Ni 上的 <sup>13</sup>CO 和 TiO<sub>2</sub> 上的 <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的溢流形成的 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>。由溢流产生 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 是一个普遍现象，在其他载体（诸如 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>）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<sup>[133]</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的溢流和加氢的各步反应。当 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 H<sub>2</sub> 气流中加热时，Pt - CO 转化成 Al - OCH<sub>3</sub> 的过程可为 FTIR 检测到。在 TPSR 实验中，可清楚地观察到两个 CH<sub>4</sub> 峰。与 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂相反，溢流的 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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。

Flesner 和 Falconer<sup>[134]</sup> 也考察了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TPSR，发现了吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 机械混合的催化剂可观察到 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上。通过改变 TPSR 中的升温速率，可测出 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 溢流的活化能，实验结果表明，CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上获得。

同样地，在 Pt/TiO<sub>2</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上，CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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<sub>4</sub> 峰。在 Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂和 Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂之间存在很大的差异，我们知道，在 SiO<sub>2</sub> 上不易产生 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>，所以，TPSR 实验中在 Pd/SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 TPSR 实验中的甲烷化速率很快。Palazov<sup>[135]</sup> 等运用 IR 光谱技术在催化剂上观察到快速溢流而形成 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>。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<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 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

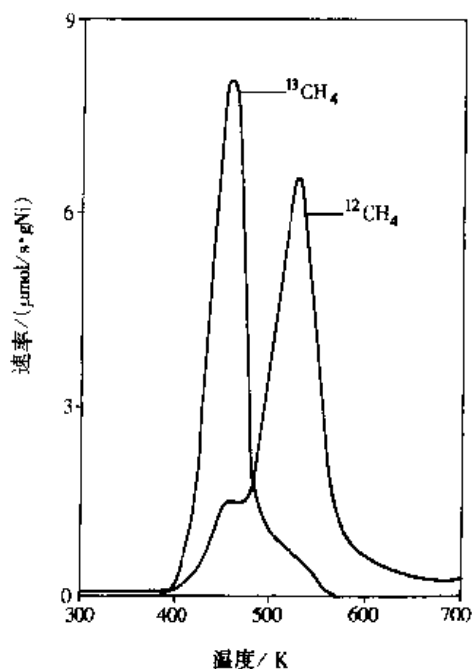


图 8.22 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在纯 H<sub>2</sub> 中的 TPSR 谱  
预处理条件：385K 在 H<sub>2</sub> 中先吸附 <sup>12</sup>CO，并经 H<sub>2</sub> 中程序升温至 490K 清除部分 <sup>12</sup>CO，再于 300K 吸附 <sup>13</sup>CO

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  $43\text{kJ/mol}$ 。通过所谓的中断反应, 即用  $^{13}\text{CO}$  来置换在 Pt 上吸附的  $^{12}\text{CO}$  可以测出在某一温度下形成的  $\text{CH}_3\text{O}^-$  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  $\text{CH}_3\text{O}$  就开始溢流了。

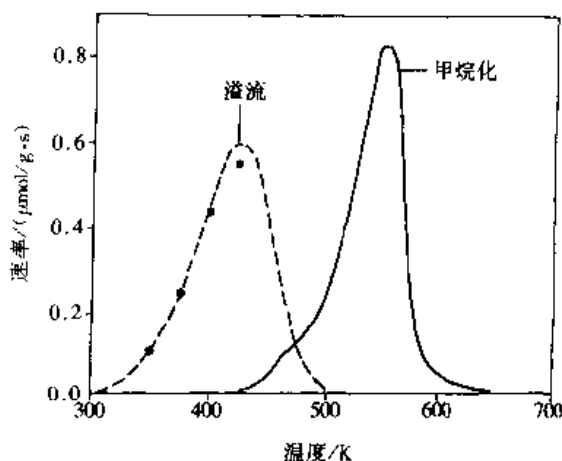


图 8.23 在 TPSR 过程中溢流速率 (虚线) 与甲烷化速率 (实线) 的比较

上述研究表明, 溢流物种  $\text{CH}_3\text{O}^-$  是表面反应很容易产生的分子物种。但  $\text{CH}_3\text{O}^-$  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<sup>[133]</sup> 无法区分  $\text{CH}_3\text{O}$  是在 Pt 上产生 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  仅仅作为  $\text{CH}_3\text{O}^-$  的蓄水池), 还是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的阳离子  $\text{Al}^{3+}$  上生成。Anderson 和 Jen<sup>[136]</sup> 的量子化学计算表明:  $\text{CH}_3\text{O}$  作为离子从一个  $\text{Al}^{3+}$  位移动到另一个与  $\text{H}^+$  相连接的  $\text{Al}^{3+}$  位, 而  $\text{H}^+$  从一个  $\text{O}^{2-}$  位移动到另一个  $\text{O}^{2-}$  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<sup>[137]</sup> 比较了负载 Rh 催化剂和各自载体 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ) 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  $403\text{K}$  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  $298\text{K}$ 、 $338\text{K}$  和  $388\text{K}$  等不同温度下暴露于  $\text{H}_2$  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  $298\text{K}$  暴露于  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  引入到催化剂体系中就可以在气相中检测到环己烷。 $298\text{K}$  时 Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Rh/ $\text{TiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上, 而  $\text{H}_2$  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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Rh/ $\text{SiO}_2$ 、Rh/ $\text{TiO}_2$  催化剂的载体表面上, 在  $298\text{K}$  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<sup>[137]</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上产生了新的活性中心。

Ioannides 和 Verykios<sup>[137]</sup> 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<sup>[138]</sup> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂被 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀释而增加。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的苯加氢活性也有同样趋势。Ceckiewicz 和 Delmon<sup>[139]</sup> 观察到，当 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂被 20 倍的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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<sup>[97]</sup>

| 活性炭与 Pt/C 比 | 转化率 / (mg/Pt) | 转化频率因子 / (mol·h <sup>-1</sup> ·g·Pt <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------|---|
| 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<sup>[140]</sup>

| 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<sub>2</sub> 不能在 NaY 分子筛上活化。因此，H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。

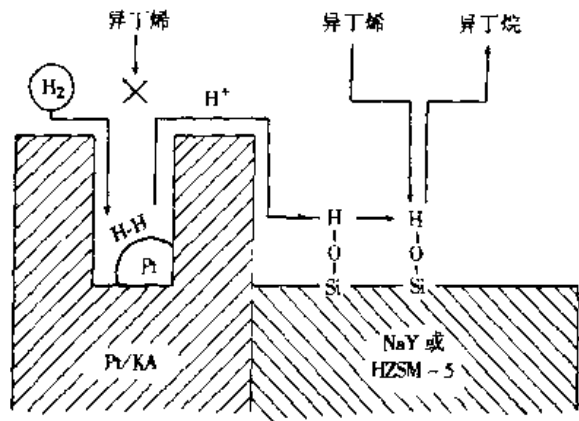


图 8.24 异丁烯在杂合催化剂上的加氢模型

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。而用不含有一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。

Chen 和 Falconer<sup>[41]</sup> 在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，而 H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上，与吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>4</sub>，只检测到少量的其他产物。H 溢流到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，在低温下与醇中的 -OH 交换，然后形成 CH<sub>4</sub>。有人认为决速

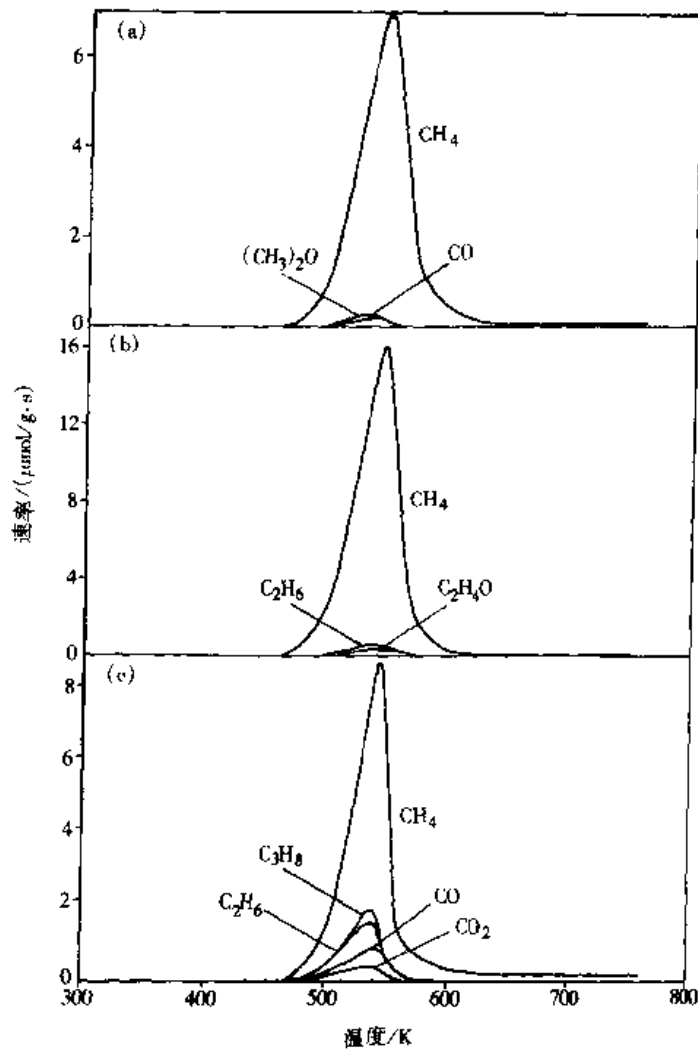


图 8.25 5.7% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在纯 H<sub>2</sub> 中的 TPRS 谱  
 预处理条件：300K 时吸附 2μL (a) CH<sub>3</sub>OH; (b) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; (c) 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH



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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 替代 H<sub>2</sub>，吸附在 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的有机物被氧化成 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。而仅在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂存在的气溶胶样品，即使在 H<sub>2</sub> 流中 703K 时也观察不到反应。但当与 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合后，溢流的 H 与 SiO<sub>2</sub> 上的 CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> 反应而生成 CH<sub>4</sub>，而且，即使 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂处于 SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 表面上的扩散是快速的，而 H 从 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂到 SiO<sub>2</sub> 上的迁移是相对困难的。当在 SiO<sub>2</sub> 上点缀少量的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，采用 IR 光谱来跟踪，发现 CH<sub>3</sub>O 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 Dedeck<sup>[142]</sup>观察到，吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上苯甲酸的氧化速率随着 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入而增大。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合之前，苯甲酸已经吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上，因此可以肯定苯甲酸是吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上，而 O<sub>2</sub> 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受体反应而使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<sup>[143]</sup>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<sup>[131]</sup>等认为，溢流 O 经由遥控能提高催化剂的活性和选择性，并

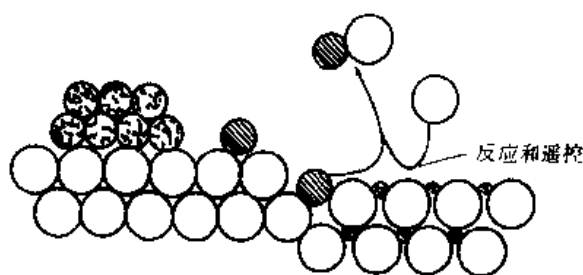


图 8.26 由溢流遥控可还原氧化物的活化过程

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<sup>[131]</sup>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。

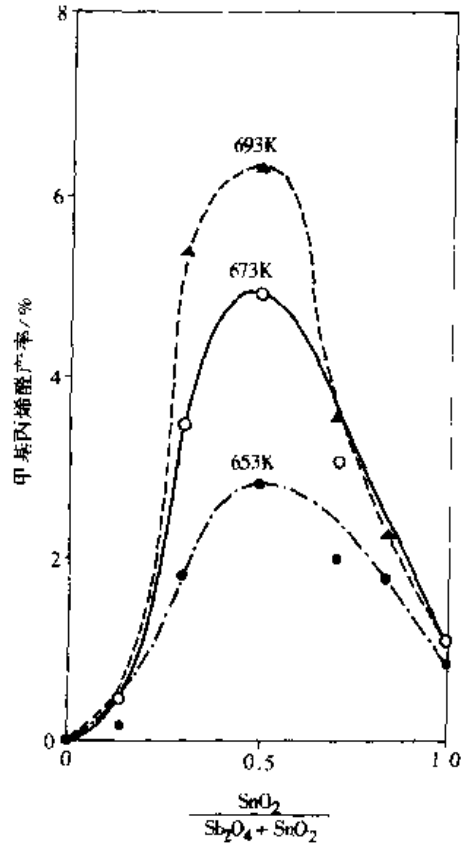


图 8.27 甲基丙烯醛产率与催化剂中  $SnO_2$  含量的关系

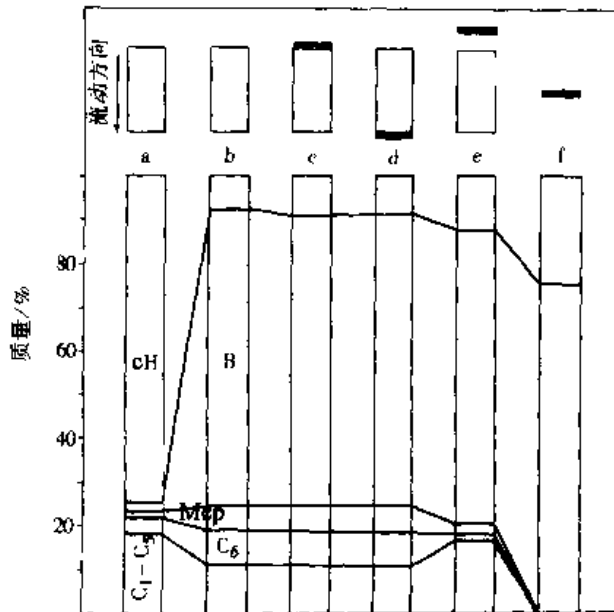


图 8.28 不同 HZSM-5 与  $Pt/Al_2O_3$  装填方式对产物分布的影响

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<sub>2</sub> 存在时，环己烷生成苯、甲基环己烷和其他 C<sub>6</sub> 的异构体。而在 N<sub>2</sub> 气存在时，这类反应很少发生。在 HZSM-5 或 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 床层放在 HZSM-5 的上部或下部时可观察到类似产物分布，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<sub>2</sub> 与 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的混合物催化剂，具有比 MoS<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> 上的 Brønsted 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<sub>2</sub> 溢流情形下，对于以比例因子  $\rho_m$ （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

$$c_t = c(\rho_m, p_{O_2}, p_J, T) \quad (8.6.15)$$

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，在此对这些方面因素不加考虑。

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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

$$r = c_t^2(p_{O_2}, p_J, T) \times (kK_{O_2}p_{O_2}K_Jp_J) / (1 + K_{O_2}p_{O_2} + K_Jp_J)^2 \quad (8.6.16)$$

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

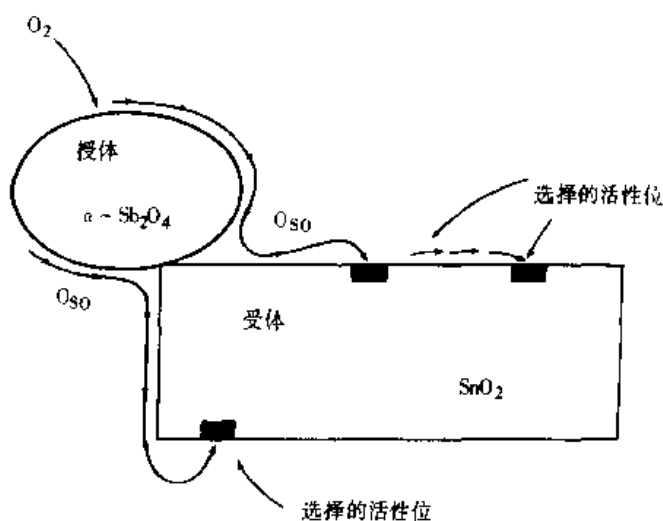


图 8.29 选择氧化情形下的遥控机制

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

$$r = c_t (p_m, p_{O_2}, T) \times r_0 (p_{\text{甲酰胺}}, T) \quad (8.6.17)$$

遥控的数学模型包括像在  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4\text{-MnO}_3$  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。

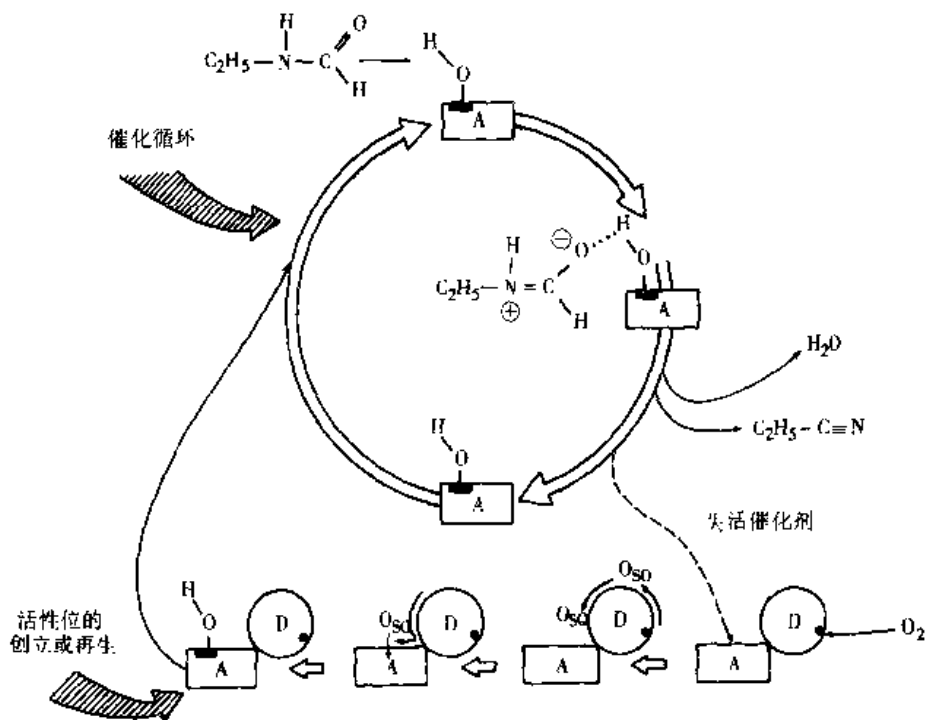


图 8.30 在催化反应中与遥控有内在关联的过程

## 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。

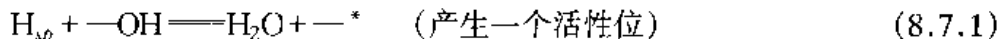
### 8.7.1 溢流产生的加氢活性

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）的顶部并与之接触，在一定温度下（>673K）暴露于 H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 具有乙烯加氢活性及苯和环己烷的加氢裂解的能力。

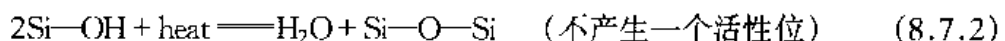
上述结果一发表就受到人们的质疑。怀疑金属可能散落在载体表面上或在氧化物中含有金属杂质等，从而产生这种催化活性。Teicher 证明了载体中的金属杂质在 10<sup>-6</sup> 数量级。所以不应具有上述的催化活性，其他研究者也重复了上述的实验结果。

Lenz<sup>[144~146]</sup> 等发现，SiO<sub>2</sub> 上活性中心的数目随着在 700K 暴露于产生溢流的 H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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：



但是



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

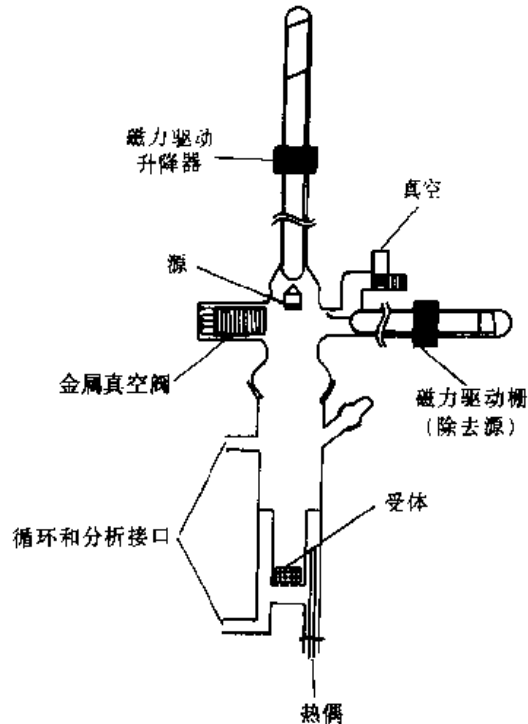


图 8.31 研究氧化物与金属源间溢流作用的无油脂装置

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<sub>2</sub>上为 $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ ，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。

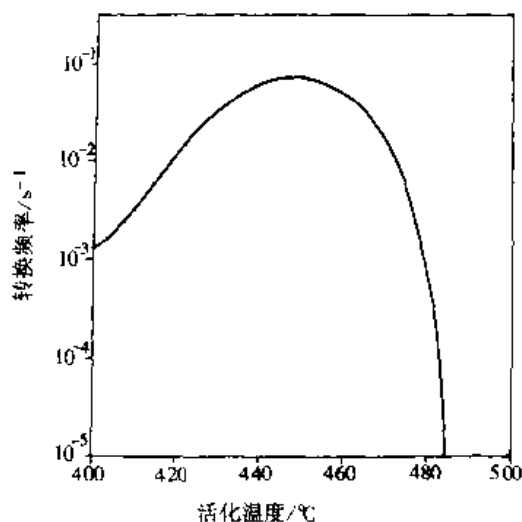


图 8.32 乙烯加氢活性与活化温度间的关系

SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>能抑制这一反应，但O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的活化过程是一个自催化过程，在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上能形成溢流H，因此，活化Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的本身也是溢流源。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的活化过程是一个自催化过程，在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上能形成溢流H，因此，活化Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、气溶胶、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sup>+</sup>，H<sup>+</sup>溢流到氧化物表面上而产生Brønsted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Brønsted酸性点。因为催化剂活性由于NH<sub>3</sub>吸附而损失。现在已清楚知道，从其他相中活化H<sub>2</sub>所产生的带负电荷的物种为物种H<sup>-</sup>，H<sup>-</sup>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<sup>[47]</sup>认为：当电子吸附在Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>催化剂的体相，H<sup>+</sup>在载体表面上形成，然后在反溢流过程中H<sup>+</sup>与电子重新化合（图8.33）。而Nakamura<sup>[83]</sup>认为，H<sup>-</sup>形成并与带正电的烃类物种反应产生加氢物种，因形成H<sup>+</sup>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<sub>2</sub>中。在第二种情形下，过渡金属的作用产生了H<sup>+</sup>与H<sup>-</sup>，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<sup>-</sup>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<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上，H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>或NH<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>却不能催化这个反应，NH<sub>3</sub>能使其中毒，但O<sub>2</sub>只能抑制溢流活化SiO<sub>2</sub>的加氢裂解反应。这些结果表明，在SiO<sub>2</sub>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<sub>3</sub>不敏感的一类和具有加氢活性但对NH<sub>3</sub>

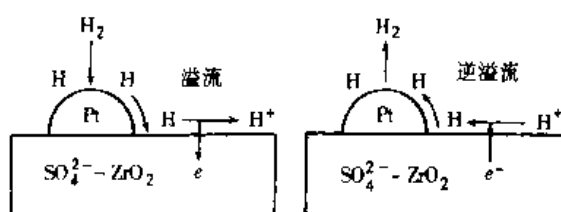


图 8.33 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> 负载的 Pt 催化剂上溢流引起的质子点的形成与消除

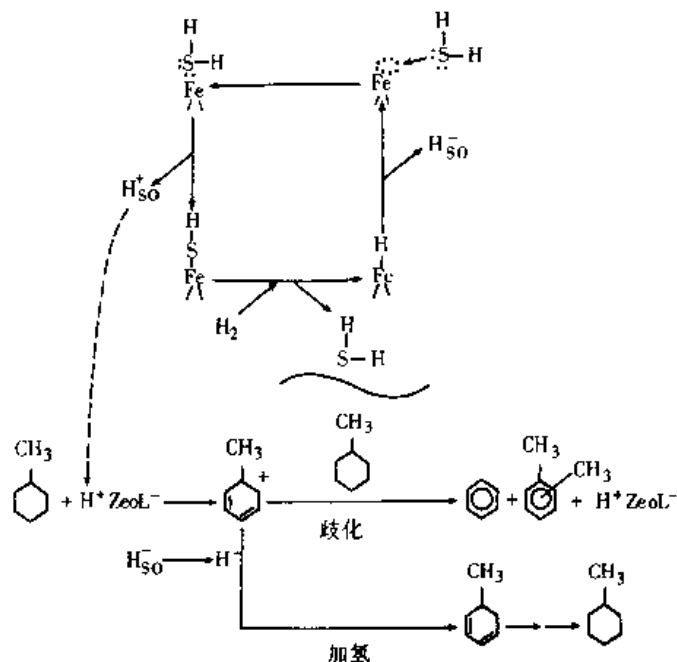


图 8.34 Fe 催化剂上溢流质子产生

敏感的一类。 $\text{SiO}_2$  能被活化并产生两类活性中心,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  暴露于溢流的 H 中将显示催化活性。但对于  $\text{SiO}_2$  则不存在产生这种活性的可能性。由溢流活化的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上才能进行催化反应, 形成庚烯和庚二烯。在  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  上的反应可为  $\text{NH}_3$  和  $\text{O}_2$  选择性中毒, 但在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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<sup>[48]</sup>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  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上的溢流 O 能活化  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  上经溢流氧活化的催化剂乙烯加氢的速率, 可与在 773~1033K 真空或  $\text{O}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  都能被活化。其活性不能被  $\text{NH}_3$  中毒。但当活化的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 703K 暴露于  $\text{H}_2$  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。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  被溢流 O 活化的机理现在还不清楚。假定在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上氧以 O 或  $\text{O}^2$  存在, 从而促进  $\text{H}_2$  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  $\text{NO}_2$  或  $\text{NO}_2^{2-}$ , 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  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ), 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  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  与  $\text{MoO}_3$  的混合物能产生溢流氧 (从  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ), 并与丙烯反应 (在  $\text{MoO}_3$  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<sup>[149~151]</sup>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  $2.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ , 330K 时测得的扩散系数为  $1.3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ , 扩散活化能为  $16.74 \text{kJ/mol} \pm 2.09 \text{kJ/mol}$ 。Sladek<sup>[152]</sup>也报道了在 333~348K 时 Pt 上的扩散系数是  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ , 活化能为  $23.85 \text{kJ/mol}$ 。

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 ( $46.02 \text{kJ/mol}$ ), 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  $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。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  $5.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$  降低到饱和吸附时的  $8.0 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。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  $\text{NH}_3$ , 在 165K 时其表面扩散系数小于  $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ , 而在更高的温度下,在测定时  $\text{NH}_3$  已经脱附了。同样,100K 时  $\text{CO}_2$  在 MgO (001) 表面上的表面扩散系数小于  $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。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<sup>[94]</sup>发现,通过来自 Pt 和 Ni 金属上并吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的原子 H 在 TPD 谱上对应于 753K  $\text{H}_2$  的脱附峰。若单独暴露于原子 H 时同样可获得这个 753K 的  $\text{H}_2$  脱附峰。在  $\text{H}_2$  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  $0.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，活化能为 119.24kJ/mol。这个表面扩散系数比 Conner<sup>[153]</sup>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 / ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) | 测量温度 / K | 参考文献     |
|---|-----------------------------------|----------|----------|
| WO <sub>3</sub> 生成 H <sub>2</sub> WO <sub>3</sub> | $7 \times 10^{-6}$                | 300      | [154]    |
| Ce-Y 分子筛  | $10^{-10}$                        | 413      | [155]    |
| Y 分子筛   | $10^{-15}$                        | 298      | [156]    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | $9 \times 10^{-15}$               | 673      | [94]     |
| 分子筛上与 -OH 的交换                                     | $10^{-10}$                        | 293      | [157]    |
|   | $10^{-6}$                         | 473      |          |
| Pd/SiO <sub>2</sub> 中 SiO <sub>2</sub>            | $1.5 \times 10^{-3}$              | 413      | [158]    |
| SiO <sub>2</sub> (溢流源为 Pt/SiO <sub>2</sub> )      | $10^{-4} \sim 10^{-5}$            | 473      | [24, 28] |

理解扩散系数的物理意义是十分重要的。 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  的扩散系数相对于在低覆盖度时  $1 \mu\text{s}$  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  $1 \mu\text{s}$ 。或在 1s 内，扩散系数为  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  的吸附物种能够到达  $10^8 \text{ nm}^2$  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 ( $10^{13}/\text{cm}^2$ ) 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<sup>[137]</sup>的研究表明，来自 Rh 金属的溢流 H 就能与吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 气流中程序升温产生 H<sub>2</sub> 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<sup>[153]</sup>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<sub>2</sub> 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<sup>[103]</sup>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<sup>[97]</sup>采用 NMR 研究了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 到 SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 上大约为 10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>, 而在表面上存在 10<sup>13</sup>~10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> 的羟基。Kramer 和 Andre<sup>[94]</sup>获得了类似的结果: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上活性相的浓度为 1.4~2.20×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>。而在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面上羟基浓度为 2×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>。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<sup>3+</sup> 上。Musso 和 Parera<sup>[159, 160]</sup>的结果表明, 溢流 H 的浓度是 2×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>。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<sup>13</sup>~10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>。

### 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<sup>[161]</sup>等认为, 在低温下也可发生从表面到气相的溢流。当 Pd/SiO<sub>2</sub> 存在时, 尽管 Pd/SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sup>[162]</sup>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: Elsevier, 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 Guzzi L, Solymosi F, Tétényi P, eds. *New Frontiers in Catalysis*. Budapest: Elsevier and Akadémiai Kiadó, 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, Suciuc 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 Catalysis 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. *Second 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 Catalysis 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, Lentjes - Wagner C, Wagner R. *J Mol Catal*, 1989, 50: 153~160
- 125 Baumgarten E, Wagner R, Lentjes - 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 Ceckiewicz 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 Kahaguinc 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, Lentjes - 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