

第九章 吸附物种的溢流现象

50年代，当Kuriacose观测 GeH_4 在锗膜上分解时，首次注意到溢流现象的存在——因与铂丝接触，导致 GeH_4 分解的增加。Taylor指出，铂丝为氢原子化合生成氢分子提供了“通道”。这是一种逆向溢流，本章随后将讨论此现象。

第一节 早期研究工作

50年代末至60年代初，在作者开始进行催化研究时即已认识到，多相催化反应中存在着氢溢流以及溢流的重要性。在催化方面，50年代所取得的重大发现，对石油工业的发展产生了巨大的影响。当时的催化剂是 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，应用于重整过程。如今， $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 已普遍用于提高内燃机燃料的辛烷值，而高辛烷值对改进发动机操作性能起着极其重要的作用。

一、在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的环己烷脱氢

由于环己烷是天然汽油的重要组分，故环己烷在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢生成苯的反应即被选为模型反应。美国依里诺斯州工学院开展该研究的目的是，寻求开发一个催化重整的动力学模型。为了获得可靠的模型，使用等温反应器并采取低转化率以简化动力学研究是十分必要的。

反应器为1.5英寸的80号标准管（外径×壁厚=48.26mm×5.08mm），分段加热并在催化剂床中均布几支固定热偶。反应器装进1.59mm×3.18mm($\frac{1}{16}$ in× $\frac{1}{8}$ in)的挤

条催化剂,其中掺和了小粒度的惰性氧化铝,其目的是使催化剂及氧化铝均布于床层中。惰性氧化铝对催化剂的比率可从80:1变化到5000:1。为确保反应器的等温性,需控制加热量以保证所有热偶都得到相近的温度读数。所研究的脱氢反应在 $426.7\sim 482.2^{\circ}\text{C}$ ($800\sim 900^{\circ}\text{F}$) 及 $1.72\sim 3.45\text{MPa}$ ($250\sim 500\text{lb}/\text{in}^2$) 压力下进行。氢/环己烷的摩尔比为2~6。液时空速(LHSV)以环己烷(重)/催化剂(重)小时表示,可自10变化到800。进料速率恒定为 $2.96\text{mol}/\text{h}$;欲变化空速,必须变更催化剂重量。惰性物质总重量的变化范围为 $0.5\sim 3\text{kg}$ 。反应器高度为 3.048m (10ft)。流体入口处装设有预热器。实验过程中,热偶读数应是相同的,以此表示床层有相近的等温性。

图9-1给出若干实验数据。看起来,当催化剂浓度增加时,转化率即达到虚拟平衡状态,但低于热力学的计算值。

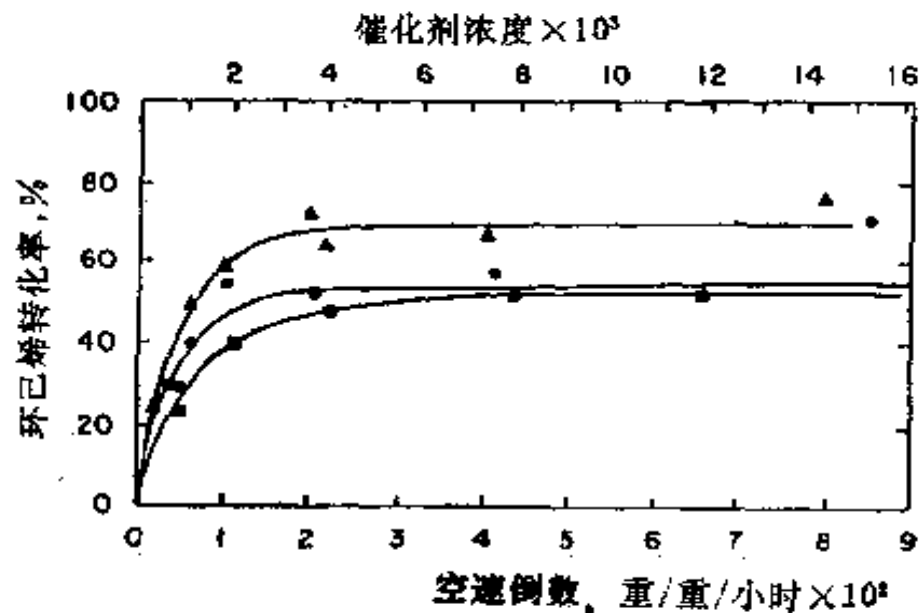


图 9-1 转化率与催化剂浓度的关系

基准: 氢/烃=2, mol; 进料速率= $2.907\text{mol}/\text{h}$;
 温度= 426.7°C (800°F); 压力: \blacktriangle 1.724MPa (250psig),
 \bullet 2.586MPa (375psig), \blacksquare 3.448MPa (500psig)

在虚拟平衡状态下,所有实验的催化剂浓度均为0.002重/重,液时空速为100。有2.4g催化剂散布于1.2kg的惰性载体上。

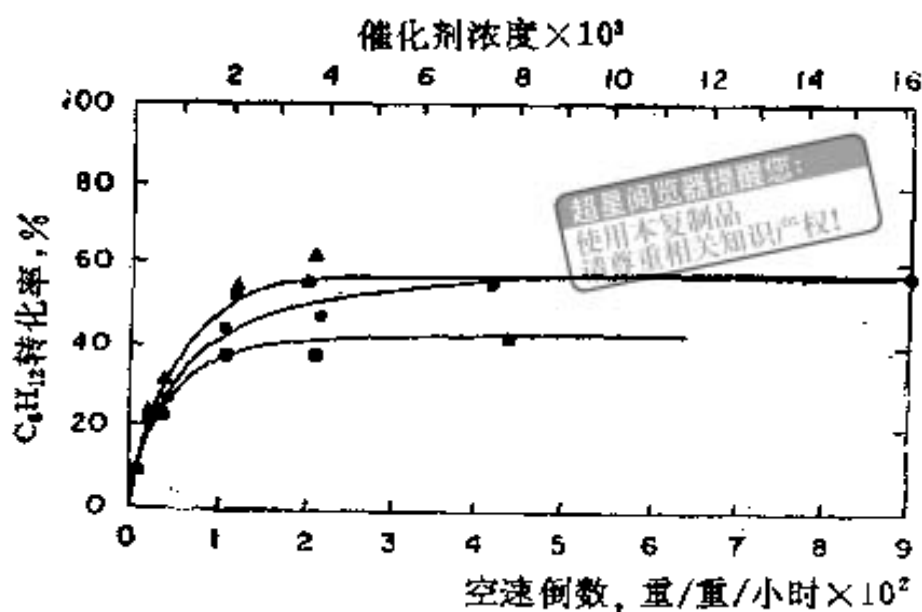


图 9-1 (续1)

基准: 氢/烃=4, mol; 进料速率=2.907 mol/h;
温度=426.7°C (800 °F); 压力: ▲1.724MPa (250psig), ●2.586MPa (375psig), ■3.448MPa (500psig)

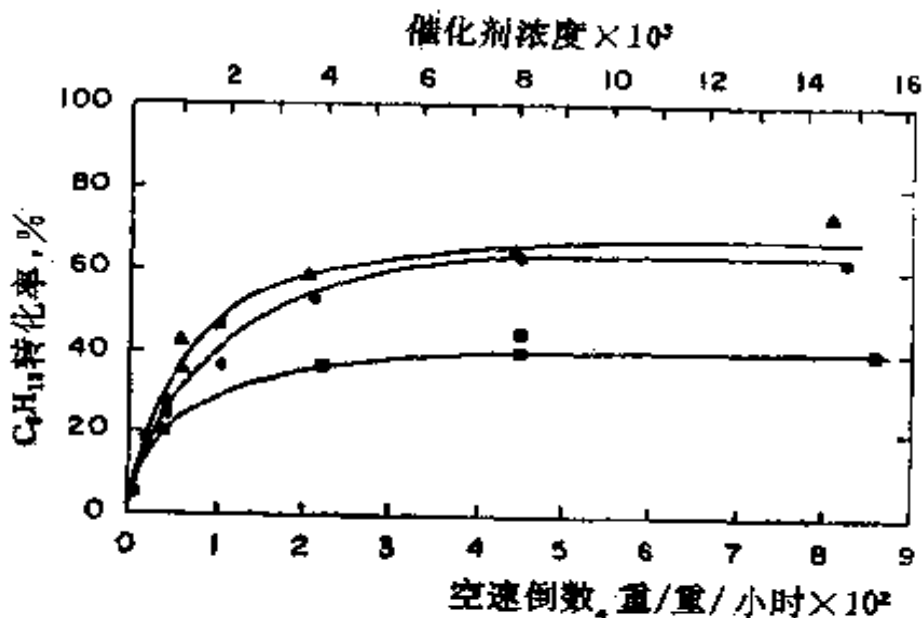


图 9-1 (续2)

基准: 氢/烃=8 mol; 进料速率=2.907 mol/h;
温度=426.7°C (800 °F); 压力: ▲1.724MPa (250psig), ●2.586MPa (375psig), ■3.448MPa (500psig)

这2.4g催化剂的粒度很小,数目总计达450个,均布于 1200cm^3 载体之中。因此,每个催化剂粒子周围将有 2.6cm^3 的惰性氧化铝载体。

在另一个实验中,催化剂粒度从 1.59mm ($1/16\text{in}$) 减小到20~30目。表9-1为这两种粒度的实验结果。降低催化剂粒度,转化率从20%增加到40%。而20~30目筛分的催化剂粒子数目大约为重量相同的 1.59mm ($1/16\text{in}$) 粒子数的两

表 9-1 操作条件对粒状或粉状催化剂转化率的影响

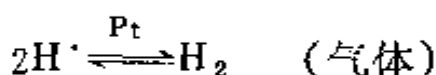
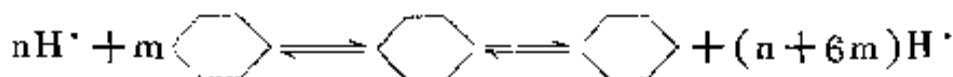
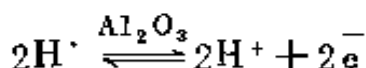
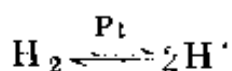
进料中 $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ 的摩尔比 (mol/mol)	压 力 (MPa)	进料中 C_6H_6 (重) 催化剂(重/小时)	催化剂浓度 = 4.7×10^{-4}		
			转 化 率, %		
			温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	粉状催化剂 (24~28目)	催化剂实际尺寸 球粒径 = 1.59mm ($1/16\text{in}$)
4	1.724	400	426.7	50.00	23.60
4	2.588	400	426.7	42.12	21.40
4	3.448	400	426.7	37.93	17.60

倍。这些数据说明,反应速率是极其快速的,散布在 1200cm^3 惰性氧化铝中的2.4g催化剂,在进料速率为 2.9mol/h 条件下,可获得50~60%的转化率。显然,床中存在着较大的短路,正如虚拟平衡转化率远低于热力学平衡所证实的那样(见图9-1)。这种情况是预料中的,因为反应器长度(L)对催化剂粒子直径(Pd)之比(L/Pd)为3~4。而最好的长径比是100以上。环己烷脱氢是强吸热反应。假定催化剂粒子中的传热是速率控制步骤,则最大反应速率将由催化剂粒子的热流传入速率所控制。简化的传热计算表明,所观察到的转化率只有一小部分发生于催化剂粒子上,大部分则发生

在其它的地方。

为了解释这些结果，人们推测：每个催化剂粒子可能活化了其周围的惰性氧化铝，而被活化的惰性氧化铝的体积显然远大于催化剂粒子的体积，因而反应准是在催化剂和活化氧化铝上同时进行的。这才同时满足了传热和虚拟平衡。此外，指出无Pt/Al₂O₃的载体完全是惰性的，正如前述某些实验已证实的那样，也是很重要的。为了解释这些结果，假定了以下的动力学反应步骤：

1. 氢在Pt/Al₂O₃上离解并迁移到周围的惰性氧化铝上；
2. 迁移中的氢原子可活化途中的惰性氧化铝；
3. 周围已被活化的氧化铝上的氢原子，令环己烷按下列图式进行脱氢反应：



这一假定使每个粒子的有效催化剂体积从0.0038ml增长到相当大的数值。

上述实验结果的发表，引起了人们的注意及怀疑。但是

二、氢原子的离解和迁移

在1959和1960年，埃克森公司曾在他们发表的文献调查中报道过如下结果： H_2 气体放电离解成氢原子， WO_3 和 MoO_3 是原子氢的有效化学捕集剂^[4]，当 WO_3 捕集到原子氢时， WO_3 的颜色即由黄变蓝。理论上假定： H_2 气在 Pt/Al_2O_3 上离解成原子氢，随后自铂迁移到惰性氧化铝上。为了验证这一假定，进行了如下实验。首先，制备出三种机械混合的颗粒。第一种混合粒子是 Pt/Al_2O_3 和 WO_3 的等量混合物。第二种是 Al_2O_3 和 WO_3 的等量混合物。第三种只是 WO_3 粒子本身。三种混合粒子均被放进有机玻璃管内，并用玻璃毛将它们分隔开。在室温下将氢气通入有机玻璃管，令其流经全部三种混合粒子^[3]。

注意观察，过1~2分钟后，含铂的混合粒子的颜色急速地由黄变蓝，表明 WO_3 在还原，生成氢青铜，其颜色是蓝的。连续通进氢气几个小时，但在下一个两分钟之后，你将看不到颜色的变化。这个实验确实证实了上述的假定：在 Pt/Al_2O_3 上的氢发生了离解并向周围的载体迁移。

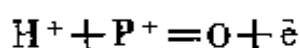
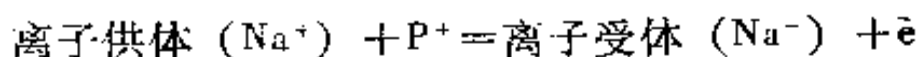
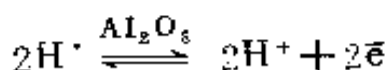
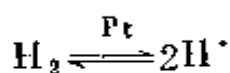
这些结果的发表，引起人们对氢迁移现象的极大兴趣，尔后即成为众所周知的氢溢流 (Hydrogen Spillover)。从那时至今，已发表了400多篇有关物种溢流的论文及4篇述评佳作^[5-8]，1983年还举行过一次物种溢流现象的国际学术会议^[9]。

其它的两个假定，即氢原子在迁移途中活化惰性担体以及在活化氧化铝上以原子氢进行的环己烷脱氢，也被其它研究者所证实。这些问题稍后将在本章予以阐述。氢溢流现象后来被推论到 O_2 、 CO 、 NO 以及某些烃类，但大多数的研究工作仍然是针对氢溢流进行的。

三、物种溢流现象

当表面活性中心(原始活性中心)产生并释放出一个离子态或原子团活化物种时,这些活化物种会随即迁移到其它中心(二级活性中心),被化学吸附或诱导活化,或进行化学反应。没有原始活性中心,二级中心不会产生大量的活化物种。这种现象称作物种溢流。

产生物种溢流至少须有两个先决条件:(1)产生溢出物种的原始供体;(2)受体,通常是二级中心,可接受分裂的物种。原始供体材料是Ⅷ族和ⅠB族元素,诸如铂、钯、钌、铑、镍和铜。受体大多数是氧化物、沸石和活性炭。在氢溢流中,活性物种与其它被吸附的气体,催化剂表相及体相保持平衡。物种溢流是可逆的化学反应并服从下列的热力学规律:

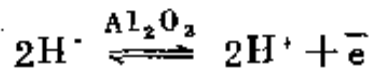
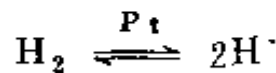


被吸附的 H_2 分子、 H^\cdot 、 H^+ 、 e 、 P^+ 等,在气相、催化剂表相和催化剂体相之间维持热力学平衡^[10]。其中, $\bar{e} + \text{P}^+$ 是负电子和正空穴。热力学平衡仅存在于无化学反应的时刻。在化学反应进行时, H^\cdot 、 H^+ 和其它活性物种的浓度取决于 H_2 分压、 H_2 分子的分解速率、扩散速率、活性物种的化学反应速率,受体的化学性质、表面上存在的杂质、在粒状或挤条状催化剂粒子间传递的难易程度、是否存在捕集氢的活性中心以及操作温度等。

第二节 氢溢流及其相关现象

物种溢流动力学包括对吸附和溢出物种的鉴定，在表面或整个固体中发生的转变，溢出物种在载体表面上创造的活性中心的特性，以及在表面上发生的催化反应。由于90%以上的研究均涉及氢溢流，故对氢溢流动力学及机理的了解必然较之其它物种更多。

一、 Al_2O_3 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ ， O_2 或 H_2 存在条件下的导电性
催化剂表面存在 H_2 、 H^+ 、 H^\cdot 和 H-S 混合物，这些混合物分别是被吸附的氢分子，离子氢，原子氢和键合氢。若干研究曾试图将这四种物种的氢溢流归纳为一种。作者在早期研究中曾提出： H_2 以原子态物种离解，随后给载体一个电子，其过程如下：



氧化物载体基本上是含过量杂质的非化学计量的绝缘体，它们的电子性质类似于半导体，但它们的导带和价带之

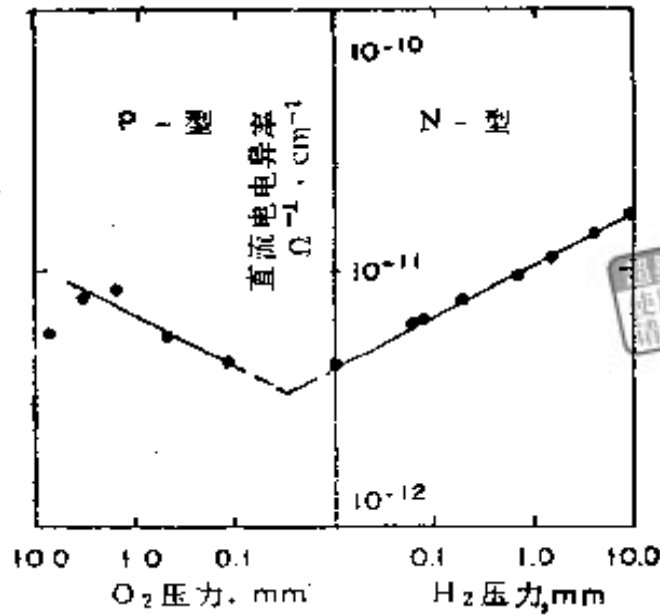


图 9-2 在600°C温度下测定的 η - Al_2O_3 直流导电性与 O_2 或 H_2 压力的关系

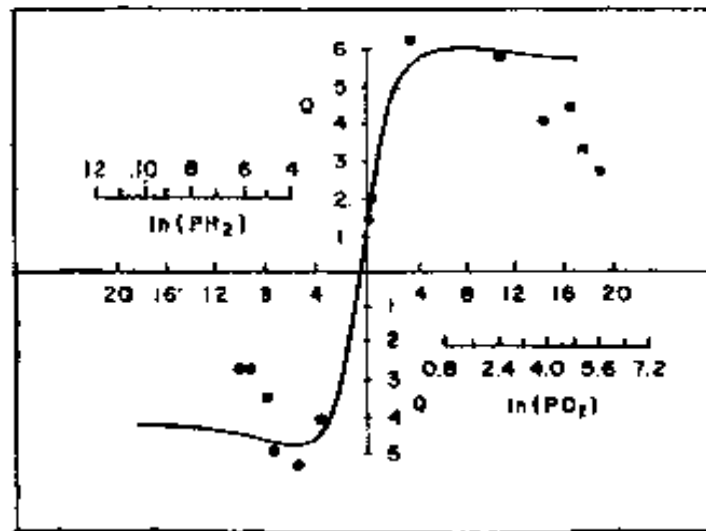


图 9-3 在600°C温度下 η - Al_2O_3 的热电势与 H_2 或 O_2 压力的关系

实线为理论值(横坐标为 α)；圆点为实验值(横坐标，

$\ln p_{\text{O}_2}$, $\ln p_{\text{H}_2}$)； $Q = \text{mV}/^\circ\text{C}$ ；压力 $= \text{cm} \times 10^{-3}$

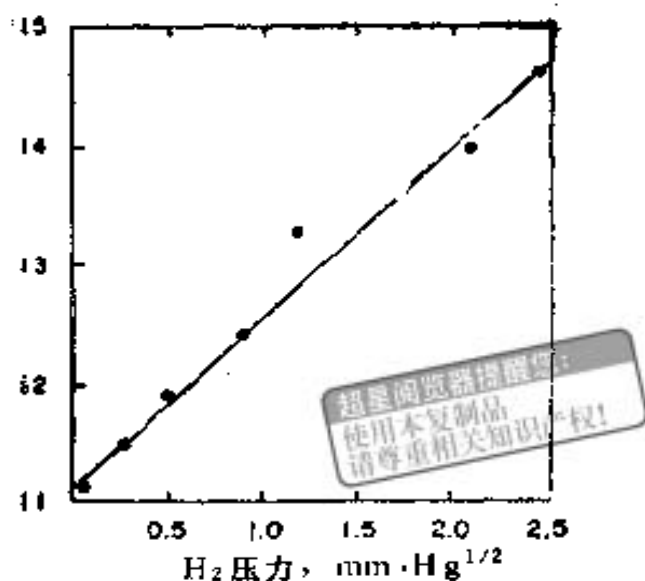


图 9-4 Al_2O_3 的绝缘常数与 600°C 温度下测定的 H_2 压力平方根的关系

了好几倍。将 H_2 切换成 O_2 时，热电势改换了方向，反之亦然。绝缘常数与 0.5H_2 分压直接成正比。数据说明， Al_2O_3 电子性质的改变取决于周围的环境是氢气氛还是氧气氛。假定这种变化是由于 H^+ 、 O^- 、 e^- 、 P^+ 等在非化学计量的氧化铝上的效应造成的，那末， H^+ 和 O^- 则是在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 温度下，由 H_2 或 O_2 在 Al_2O_3 表面上进行离子化作用产生的。

H^+ 和 H^+ 的浓度比以及它们各自对表面迁移和化学反应的贡献并不清楚。然而，有若干卓越的研究对正确理解溢出现象作出了重大贡献。最早的研究者是 Sinfelt 和 Lucchesi^[11]。他们在进行 C_2H_4 加氢时，用 Pt/SiO_2 作催化剂，以惰性 SiO_2 或 Al_2O_3 进行稀释。在同一条件下使用 Al_2O_3 作稀释剂，其反应速率比 SiO_2 作稀释剂高好几倍。

尔后，有几位研究者^[12, 13, 14]打算验证这样一个假定：在溢出条件下， $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子将活化周围的惰性表面，使其变成活性表面，其值远大于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子本身。

实验程序如下：称盘上放上 $60\text{mg Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，随

后覆盖上100mg气凝胶氧化铝。在 $1.333 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ (10^{-5} torr)真空度和 430°C 条件下，将样品抽空17小时后，通进氢气并维持 $9.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ (700torr)真空度6小时，温度仍保持 430°C ——溢出范围内的温度。随后，将温度降到 180°C 进行催化反应。采用一个切实可行的方法，将Pt/ Al_2O_3 催化剂全部自气凝胶氧化铝中脱除出来。包括中子活化在内的各种实验证实，确实无任何一点铂遗留在里面。此后，可将 $9.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ (700 torr)的 H_2 和 $8 \times 10^3 \text{ Pa}$ (60 torr)的乙烯混合料通进反应器。结果是乙烯全部被加氢成乙烷。将乙烷投料重复若

行，用He而不用H₂活化氧化铝担体。在第二个空白实验中，用H₂活化载体但无Pt/Al₂O₃催化剂。加氢按上述方法进行。在任一空白实验中均观察不到乙烯加氢的反应。这些实验直接证明了以溢出氢活化的气凝胶氧化铝，在无Pt/Al₂O₃存在条件下，可成功地催化乙烯加氢。其它各项测试表明，每克Al₂O₃吸附的溢出氢约为1.4~1.5ml^[15]，这个数量实在太小，不可能完成全部的加氢反应。这一实验证实了如下假定：氢溢流确实活化了周围的惰性表面，而且这些表面随即成为催化乙烯加氢的表面。第三个假定是：在活化载体上的氢原子可使环己烷脱氢。这已为Sermon等人以类似于其它烃类的脱氢实验所证实^[16]。

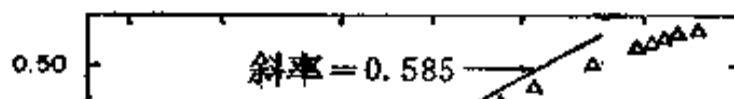
二、氢溢出动力学

所给出的数据证明，H₂在铂上离解；H[•]、H⁺将迁移到周围区域或惰性载体上并活化载体；活化区的H[•]和H⁺确实与环己烷反应并引发脱氢反应。现在，我们的注意力将转移到氢溢流对催化反应的影响。可以相信，当化学反应为速率控制时，与相中的H₂和H[•]、H⁺之间即存在一个动态平衡。

元素有：铂、钨、钼、钨、钨、镍、铜及其它。在这一领域的许多研究者相信，从原始活性金属中心扩散到受体载体或表面迁移，均是速率控制。

图9-6为300℃, $8 \times 10^4 \text{ Pa}$ (600 torr) 和 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ (300 torr) 氢气压下, Pt/C 催化剂上的吸氢量^[17]。图9-7为250~400℃温度下, Pt/Al₂O₃ 催化剂上的吸氢量^[18]。正如本例所示, 活性炭、金属氧化物、分子筛均是氢溢流的令人满意的载体。表9-2给出了氢/金属 (H/m) 的原子比。如无溢流, H/m 的比值将低于1.0。有若干个研究, 测出了各种载体上的氢溢流浓度。兹将所测的若干氢浓度数据列表于下:

金属及载体	温度	H ₂ 浓度/单位面积
Pt/气凝胶 Al ₂ O ₃	300℃	$10^{12}/\text{cm}^2$
Pt/Al ₂ O ₃	400℃	$2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$
	94659 Pa (710 torr)	
Pt/SiO ₂	25℃	$1.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$
Pt/C	25℃	$10^{13} \sim 10^{16}/\text{cm}^2$
Pd/Al ₂ O ₃	25℃	$10^{12}/\text{cm}^2$



载体氧化物的表面密度约为 10^{15} 单位晶胞；因此， 10^{12} 是个小数目。它仅相当于0.1%的表面覆盖率。但是，在炭

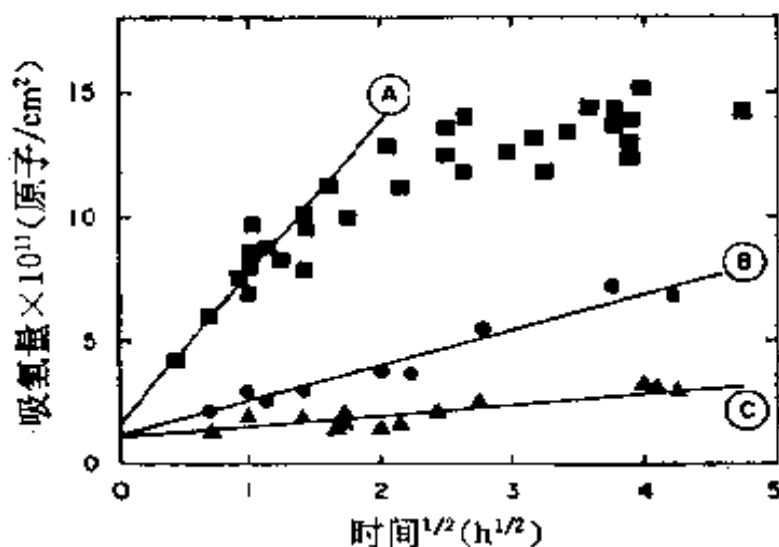


图 9-7 在Pt/Al₂O₃上吸氢量与时间的关系
 $P = 94963 \text{ Pa}$ (710 torr); A = 400 °C; B = 320 °C; C = 250 °C

上，氢覆盖率较氧化铝大一个数量级以上。此领域的某些研究者假定，表面扩散属速率控制。他们估算的表面扩散系数及活化能数据见表9-3。在不同载体上测出的扩散系数在很大程度上依据制备及测定技术的不同以及载体种类而变化。表9-3为不同载体的扩散参数数据。

采用红外光谱技术可测定氘从SiO₂表面上单点原始中心

表 9-2 以氢吸附测定某些载体金属的 n_H/n_M 的最大值

金属	载体	n_H/n_M 最大值	吸附温度 (°C)	氢气压力 Pa (cmHg)
Pd	SiO ₂	(4.0)	-196	53323 (40)
Pd	Al ₂ O ₃	5.0		
Pd	Al ₂ O ₃	3.2	25	
Pt	SiO ₂	1.35	20	133.3 (0.1)
Pt	SiO ₂	(1.5)	-196	
Pt	SiO ₂	(1.6)	-196	1.333 ~ 1.333 × 10 ⁻³ (10 ⁻² ~ 10 ⁻⁶)
Pt	Al ₂ O ₃	2.44	250	15999 (12)
Pt	Al ₂ O ₃	2.19	250	15999 (12)
Pt	Al ₂ O ₃	2	300	
Pt	Al ₂ O ₃	1.5	200	1200 (0.9)
Pt	Al ₂ O ₃	>1	200	1200 (0.9)
Pt	Al ₂ O ₃	10.0		
Pt	C	75	250	79993 (60)
Pt	沸石	1.4	21	
Pt	沸石	2	100	
Pt	沸石	2	200	6666 ~ 26664 (5 ~ 20)
Pt		1.02	250	< 33330 (25)
Rh	Al ₂ O ₃	1.39	25	0

资料来源: 引自 P. A. Sermon 和 G. C. Bond (1963)。

表 9-3 估算的表面扩散参数^(*)

表面材料	温 度 (°C)	D_{eff} (cm^2/s)	扩散距离 (Å)	E_s kJ/mol(kcal/mol)
Al_2O_3	400	10^{-16}	2000	119.3 (28.5)
WO_3	50	10^{-16}		
MoO_3 ①	50	10^{-13}		
C或 SiO_2	100	10^{-14}	2000	64.9 (15.5)
C	2000	10^{-12}	1000	87.9 (21.0)
C	119	10^{-17}		164.1 (39.2)
Ce/Y-ZeO	20	10^{-16}		

① 原书为 MO_3 ，疑有误。

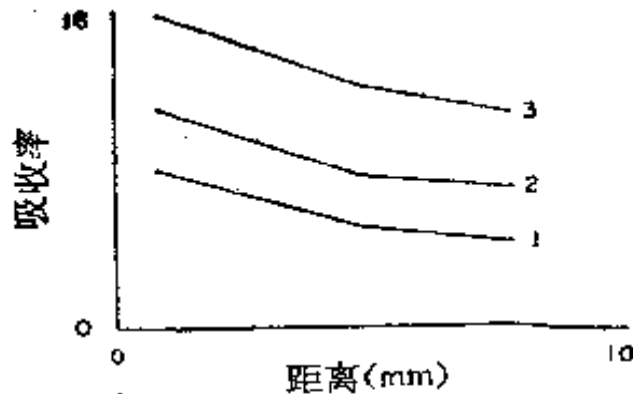


图 9-8 氘梯度与距离的关系 (mm)
在Pd/ SiO_2 上渗透 D_2 ; 1, 2, 3为10, 40, 80分钟后的
吸收率变化曲线

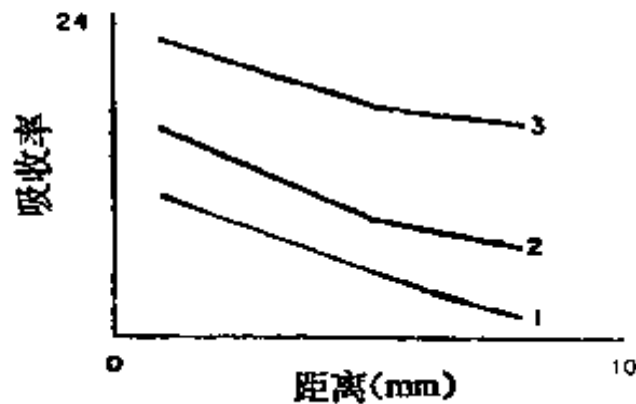


图 9-9 D_2 浓度梯度与时间的关系
1, 2, 3为径1, 5, 35分钟抽真空后的吸收率变化曲线

第三节 氢溢流增加的活性

1959年，在研究环己烷脱氢生成苯过程中，我们观察到虚拟平衡大大低于热力学平衡（参见图9-1的虚拟平衡）。催化剂浓度为 1×10^{-3} ，而烃的重量时空速(WHSV)为 1×10^2 。催化剂重量是2.43g，载体是1.2kg。催化剂的平均尺寸是 $1.5 \times 2.5\text{mm}$ 。用1.2升惰性载体稀释约450颗催化剂粒子。如果催化剂粒子能活化全部的惰性载体，那么，氢溢流应迁移并活化催化剂粒子周围7~8mm半径范围内的区域。然而，所观察到的虚拟平衡表明，由于存在着大量的短路，从而使催化剂粒子的活化半径距离达不到7~8mm。已经测出，外溢氢在活性氧化铝上的迁移距离为7~8mm^[22]。

最近，Antonricci等人^[23]以惰性 Al_2O_3 为稀释剂，将苯加氢成环己烷。加氢是在100~250℃温度下进行的，实验结果见图9-10和9-11。数据表明，在相同铂含量下，与未稀

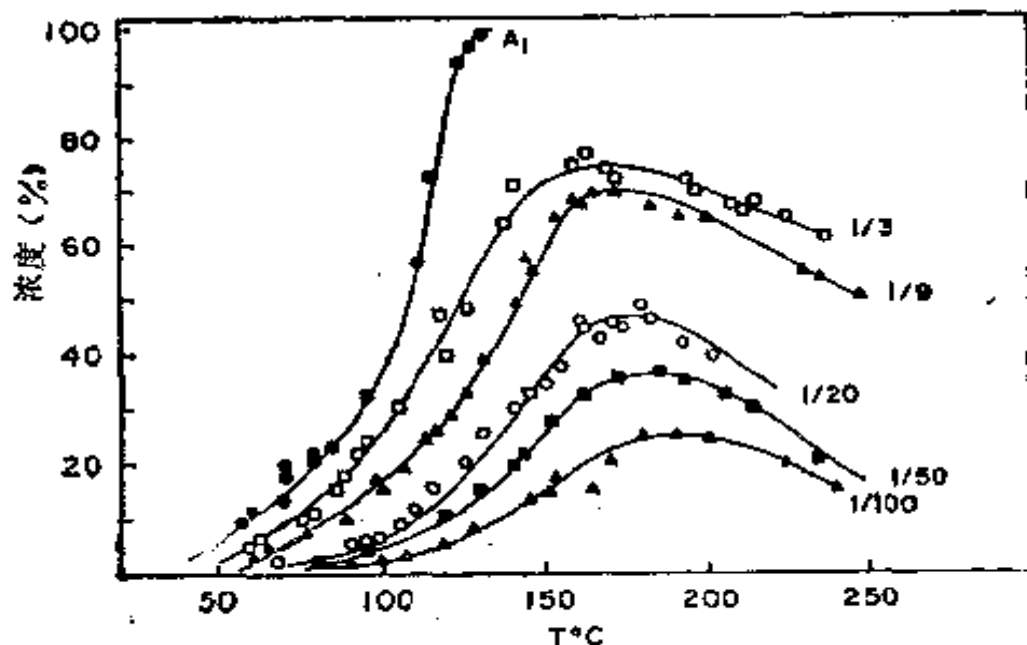


图 9-10 采用A₁催化剂的氢溢流及苯加氢
(Antonricci等人的实验结果)

释的催化剂相比，增加催化剂的稀释可增加7倍的反应速率。假定 H^{\cdot} 浓度随着距原始活性中心的距离的增加而下降，而反应速率又直接与 H^{\cdot} 浓度成正比的话，那么，对同一催化剂则有： $H^{\cdot} = ce - kL$ 或 $R = ce - kL$ 。图9-12数据即接近于

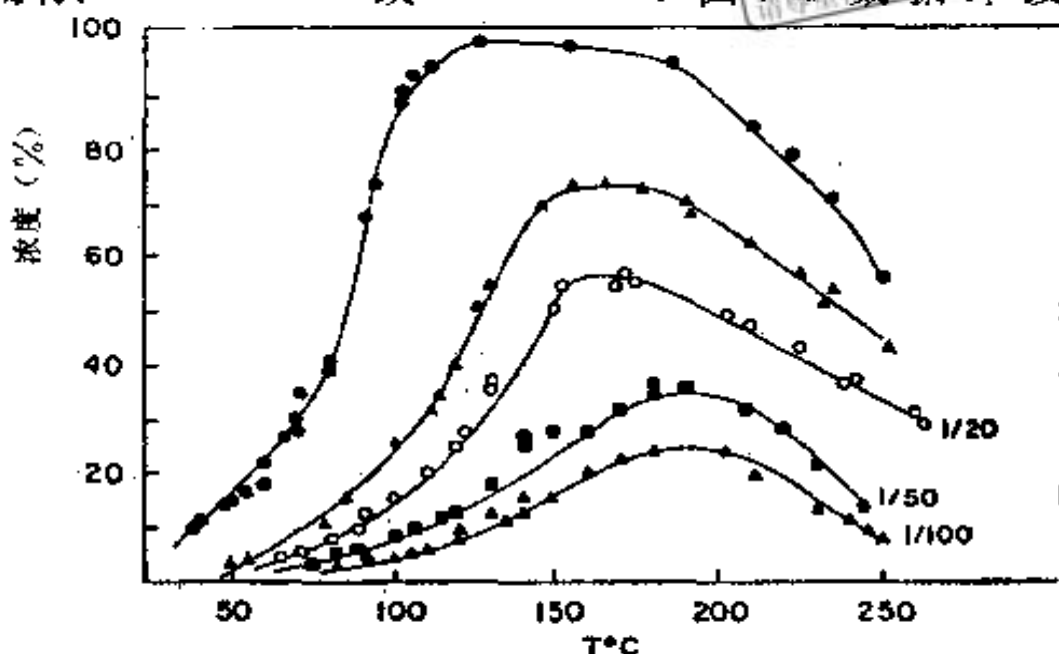


图 9-11 用 A_1 催化剂的氢溢流及苯加氢 (Antorizzi等人的实验结果)

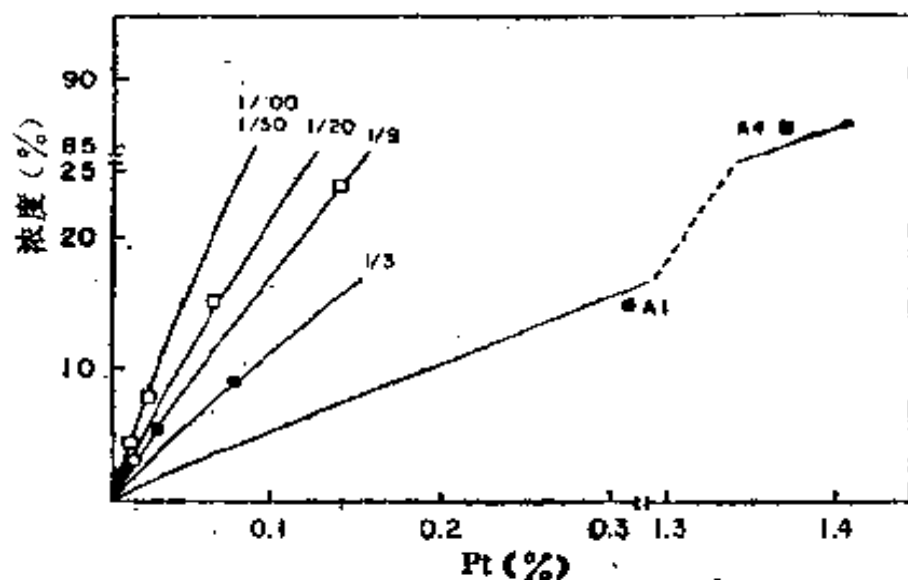


图 9-12 反应速率正比于氢浓度时随活性中心距离增加氢原子浓度成比例下降

以 $\gamma-Al_2O_3$ 稀释的 A_1 和 A_2 催化剂的转化率与铂含量的关系：
 $T = 100^{\circ}C$ ； $W/F = 0.59 \times 10^4 g \cdot s/mol$ ；

(●○●○●○) 代表 A_1 和分别以1/50~1/100、1/20、1/9、1/3稀释的 A_1 ；
 (■□■□■□) 代表 A_2 和分别以1/100、1/50、1/20、1/9稀释的 A_2 。

这样一个指数方程。在我们原先的研究工作中，曾预言过这个假设，即H溢流的总浓度将随距原始中心的距离(L)的增加而下降。用 Al_2O_3 稀释Pt/ SiO_2 催化剂(含Pt为0.05%)，其稀释比为1~9，则在乙烯加氢过程中的活性将比未稀释催化剂高6倍^[24]。

一、氢溢流对受体载体及青铜生成的影响

原子氢无论是自由基 H^\cdot 或离子 H^+ ，都是极活泼的物种。每一物种均可在比分子氢低得多的温度下与氧化物载体起反应。将微量的铂或钨加到各种氧化物催化剂或载体上^[5,6,25]，可令其还原温度大大低于分子氢达到的水平。这种现象在如下氧化物中可以观察到： CO_2O_3 ， V_2O_5 ， UO_3 ， Fe_2O_3 ^[26,27,28,5]， MoO_3 ， WO_3 ， Re_2O_7 ， CeO_2 ， NiO ， CuO ， Cu_2O ， ZnO ， SnO_2 和 TiO_2 。还原度是温度及氧化物性质的函数。氢原子在室温下也能与V、W、Mo的氧化物起反应，并且不还原而生成氢青铜。用Pt/ Al_2O_3 催化剂，引入氢气可生成 $\text{H}_{0.4}\text{WO}_3$ (钨青铜)，这是氢溢流的第一个证据^[3]。当 WO_3 的颜色由黄变蓝，即得到 $\text{H}_{0.4}\text{WO}_3$ 。不久，可观察到 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ 和 $\text{H}_{3.3}\text{V}_2\text{O}_3$ 的生成(钼青铜)^[23]。Kunimori等人采用程序升温氧化(TPO)和程序升温还原(TPR)技术研究载体的氧化和还原。实验是在400~500℃温度下进行的。他们发现载体被还原，其数据见表9-4。

二、强金属载体相互作用(SMSI)

人们已注意到，已还原的载体与贵金属相互作用是如此强烈，以致在室温下可降低贵金属的 H_2 化学吸附能力。

图9-13示出了，铂在400~550℃和氢或氧气氛下，以 TiO_2 为载体的还原及氧化结果。很明显，当 TiO_2 还原时， H_2 吸收量减少；如还原的 TiO_2 被氧化， H_2 吸收量即增加。

表 9-4 基于Pt/Al₂O₃和Pt/TiO₂催化
剂耗量的测定, 估算强金属载体相互作用(SMSI)

催化剂	还原度	No ^①	局部结构 ^②
5% Pt/Al ₂ O ₃	Al ₂ O _{3-x} (x=0.03)	约4×10 ²	(Pt·Al ₂ O ₃) _n
1% Pt/TiO ₂	TiO _{2-x} (x=0.01)	约1×10 ⁴	或 (PtAl ₂ / ₃) _n 等 Pt _n (Ti ₄ O ₇) _x 等

①从每平方厘米氧化物表面上消除的氧原子数目。

②在正常状态下每一晶粒的铂原子数被确定为n。

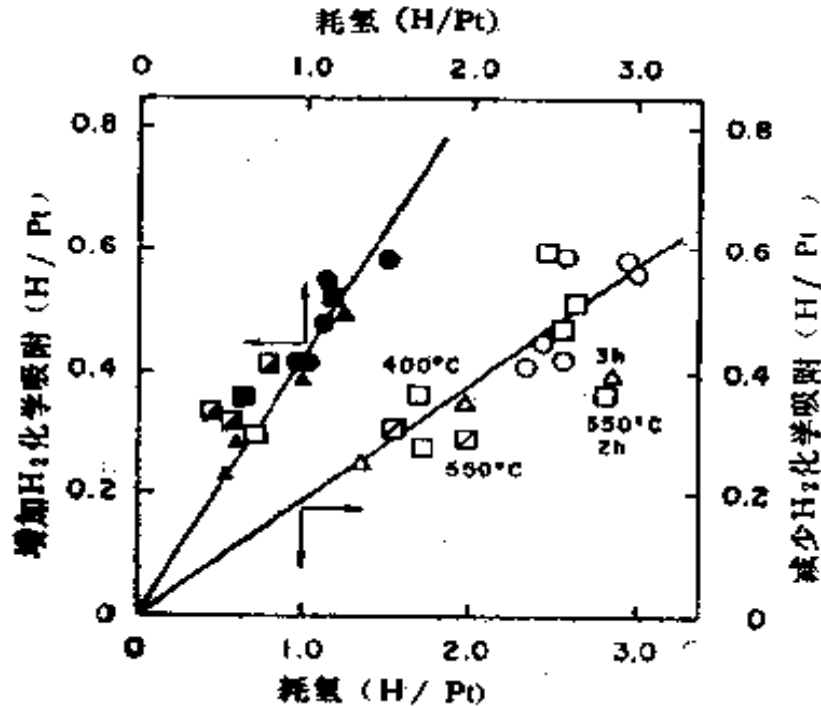


图 9-13 Pt/TiO₂在400~500°C、氢或氧
气氛下的还原-氧化结果

H₂化学吸附的减小与耗氢量的关系(以Pt/TiO₂为例) (引自文献[10])

同样，对分别在 $400\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和氢或氧气氛中先还原后氧化的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，也会观察到此种现象。当 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 Pt/TiO_2 在高温下被还原时，铂的吸氢能力即大大下降。这就是熟知的强金属载体相互作用现象（SMSI）。对于SMSI，通常有两种解释：

(1) Pt本身与还原态铝或钛生成合金，故而损失其吸氢能力。

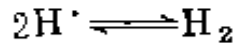
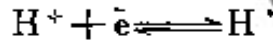
(2) 还原的钛或铝氧化物变成一种n-型电导体（半导体或绝缘体），并将电子传递给铂。这会减少铂的氢吸收能力。

显然，后一种解释较好。

在另一研究中^[30]，曾用铂、铯、镍浸渍 TiO_2 ，制成三个样品。第4个制成不含任何金属的样品。在下列条件下分别测定4个样品的导电率：样品先在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 33330 Pa （ 250 torr ）氢压下处理，随后在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下抽空并降温至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，最后分别在 6666 Pa （ 50 torr ）、 13332 Pa （ 100 torr ）和 19998 Pa （ 150 torr ）压力下通入 H_2 。

实验数据表明，抽空后的 TiO_2 的表现犹如具有低活化能的简并半导体。然而，金属——氢溢流的原始活性中心，在氢气氛下可将 TiO_2 部分地还原。氢把电子施给 TiO_2 ，增加了导电率。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下抽空后，出现了相反的情况， TiO_2 失去了电子，由于逆向外溢，故而降低了导电率。温度自 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，导电率减少一个数量级。这是一个 33.5 kJ/mol （ 8 kcal/mol ）活化能的活化过程。通入氢气可增加 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的导电率。氢起到杂质供体的作用，并转化成 H^+ ，

随后TiO₂的导电率下降（见图9-14）。还原的Pt/TiO₂催化剂具有高的电子密度和低的氢吸收能力，而氧化的催化剂则与此相反。



这表明SMSI是由于增加了TiO₂的电子密度和（也许）电子转移给铂晶粒之故。

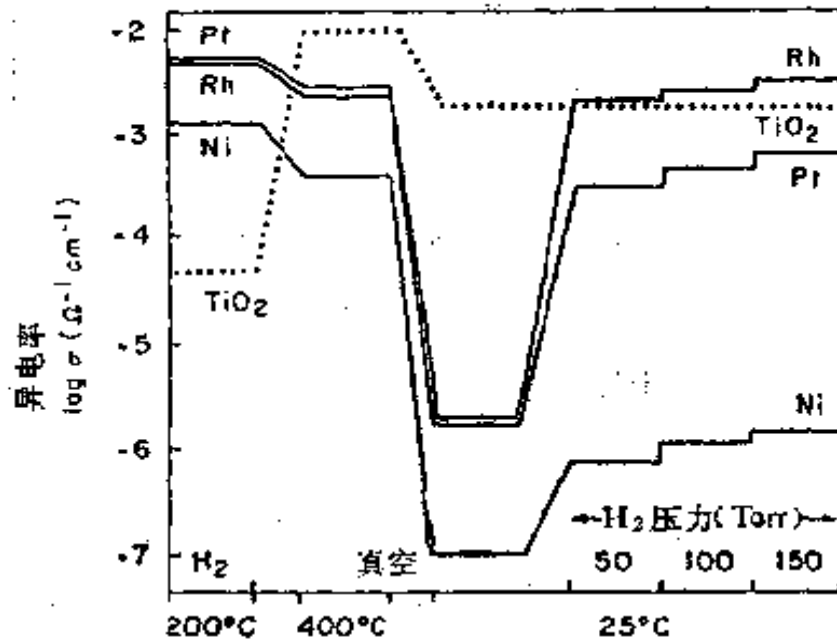


图 9-14 在图示条件下TiO₂和Pt、Rh
Ni/TiO₂的导电率

图9-15给出了Rh/TiO₂的导电率与H₂压力（下部坐标）

TiO₂之间出现SMSI。已经证实，在Pt/Al₂O₃， Pt/ZnAl₂O₃及其它催化剂之间也存在着SMSI。

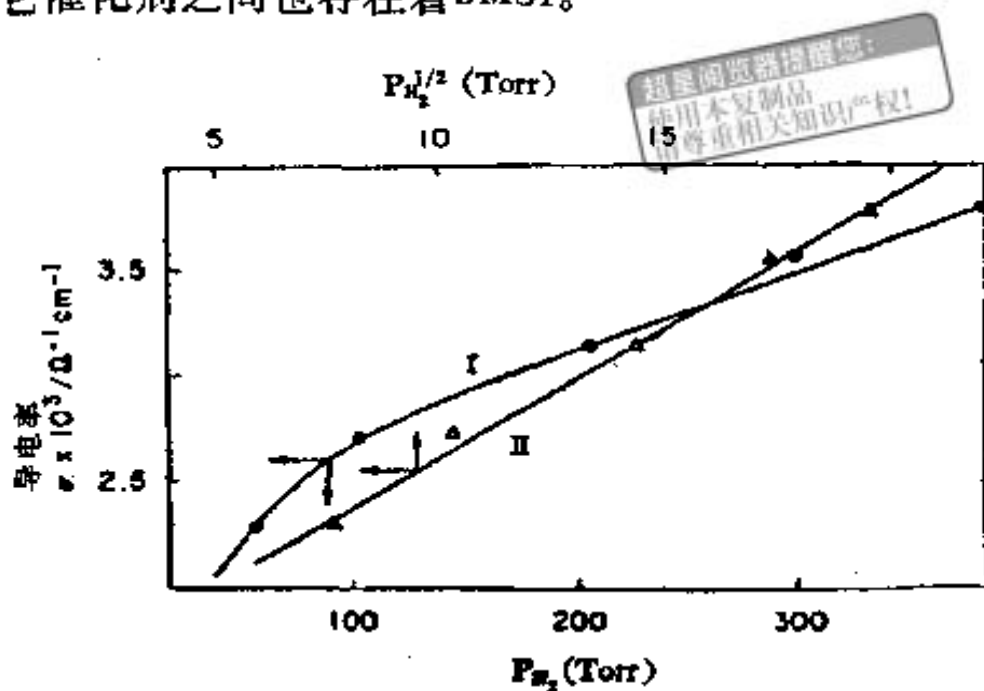


图 9-15 Rh/TiO₂的导电率等温线与 P_{H_2} (I) 及线性转换(II)的关系

1978年，曾有人报道过Pd/TiO₂的强金属载体相互作用。催化剂在氢气氛及500℃下被还原。经抽空后，催化剂被冷却到室温。此时因Pd催化TiO₂还原，造成H₂或CO吸收能力的极大损失。这一性质也是熟知的强金属载体相互作用。然而，SMSI对催化活性的影响并不十分显著。SMSI通常与氧化物的部分还原有关，且增加了其半导体或绝缘体氧化物的电子密度。至于其它贵金属，其大多数氧化物及分子筛也会发生强烈的金属载体相互作用现象。

在出现氢溢流时，化学计量金属氧化物随即还原成非化学计量氧化态。若干氧化物损失其全部氧而还原成金属态。这取决于还原温度及特定的氧化物。氢溢流出现会大大地降低氧化物的还原温度^[5,6,25]。在此情形下，使用铂和钯

是最有效的。许多金属氧化物的还原皆因铂和钯的氢溢流而使还原温度比分子氢作还原剂时要低得多。这样的金属氧化物有： Co_3O_4 ， V_2O_5 ， VO_3 ， Fe_2O_3 ， WO_3 ， Re_2O_7 ， CrO_4 ， Ni_3O_4 ， MnO_4 ， NiO ， CuO ， Cu_2O ， ZnO ， SnO_2 和 Ag_2O 等。许多金属及金属氧化物之间发生了强金属载体相互作用（SMSI）。一般说来，他们不会损失催化活性，但要损失CO和 H_2 吸收能力。此外，还原的金属氧化物具有氧空位，提醒这一点是必要的。它们的SMSI性质常常与氧化作用相反。

第四节 若干烃类反应及氢溢流

O_2 、CO、NO和某些石油烃类也会产生溢流。下面举若干个以氢溢流来解释烃类反应的例子。

一、粗汽油重整

J. M. Parero等人为了获得溢流现象的进一步证据而研究了重整催化剂^[32]。他们在各种条件下令甲基环戊烷和粗汽油在氧化铝载体上结焦。在一组试验中，他们在500℃温度下通进混合比为9/1的氢/甲基环戊烷混合气到氧化铝载体上。

测定载体上的碳量和碳的氧化温度。所需的氧化温度越高，碳中的石墨也越多。以非石墨碳的氢解作用进行总产品还原（TPR）实验，脱除氧化铝表面上容易脱除的碳。在一组TPR实验中，已经发现：由粗汽油或甲基环戊烷反应而结焦的氧化铝，在短时间内生成的焦经加氢可部分地脱除，而在铂存在时经加氢可完全脱除。这些实验证明，铂的氢溢经焦炭氢解作用而增加脱炭速率。在一组TPO实验中，已发现，当与Pt/Al₂O₃催化剂掺混时，积炭氧化铝可在较低温度下氧化。对此现象的解释是铂造成氧离解，并迁移到积炭氧化铝上。因此，与分子氧相比，可在更低温度下氧化焦炭。这组实验表明，在粗汽油重整或脱炭中，氢溢流起着重要作用。在石油工业，普遍接受的说法是：由于H₂避免了石墨炭的生成，才减少了生焦。

二、异戊烷及环己烷在活性炭上脱氢——逆向溢流

实验证实，将贵金属或元素周期表上IB族金属加进脱氢催化剂中，可增加脱氢速率。假定在脱氢过程中得到的氢首先是原子氢，随后迁移并在铂上结合生成氢分子，最终以分子氢的形态脱附。下面为逆向溢出的若干实验例证。

一系列实验⁽³⁴⁾清楚地表明，逆向溢出控制了大多数脱氢反应的速率。已发现，异戊烷在活性炭上脱氢，由于加入氢受体分子诸如O₂，NO或C₂H₄而被加速。这是因为这些受体分子易于与溢出的原子氢起反应。同样观察到的事实是：碳的催化活性，一般说来因加入过渡金属诸如钴、镍、铁、铜等而增加。这两组实验表明，过渡金属加到脱氢催化剂上导致反应速率的增加，应归因于逆向溢出。此时氢原子与金属表面结合，然后脱附成为不大活泼的分子H₂。在金属上两个氢原子结合的速率远高于在碳载体上的速率。下面

的实验是半定量的，然而其结果倾向于进一步证实溢出的说法。

有若干催化剂是用蒸汽活化的具有 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 面积的活性炭制备的。活性炭浸渍上去不同浓度的过渡金属诸如钴、镍、铁、铜等。催化剂用氢来还原；随后，在所有还原催化剂上均需进行 H_2 吸附速率及程序升温脱附（TPD）实验。继之，在一个连续流动系统中进行脱氢实验。图9-16描述了氢吸收量与时间的关系。吸附速率即时间为零时的吸收量。表9-5给出了异戊烷及环己烷的脱氢数据。图9-17表明各种金属浓度的氢初始吸收速率与环己烷的脱氢速率的关系。

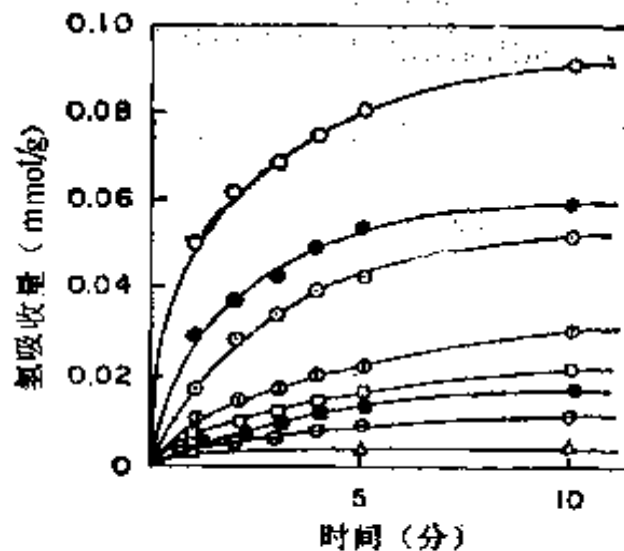


图 9-16 活性炭催化剂的氢吸收

温度：673K；初始氢压：5332Pa (40torr)；

- =Ni浓度，10%（重）；●=Ni浓度，5%（重）；
- ⊙=Ni浓度，2.5%（重）；⊖=Ni浓度，1%（重）；
- ⊕=Ni浓度，0.5%（重）；□=Cu浓度，5%（重）；
- =Fe浓度，5%（重）；△=AC

超星阅读器提醒您：
使用本软件时，请尊重相关知识产权！

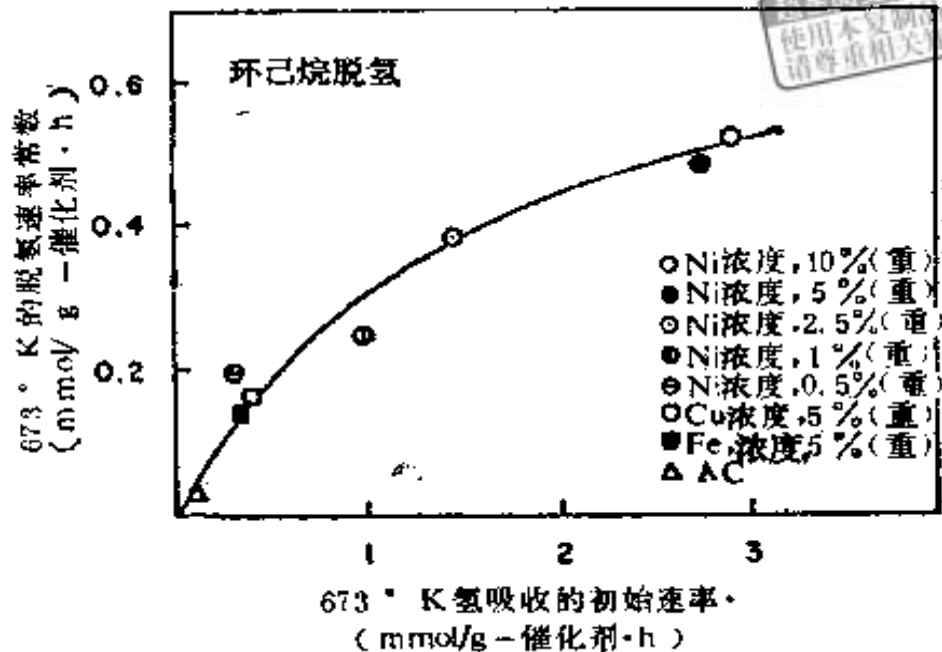


图 9-17 催化剂活性与氢溢出初始速率的关系

表 9-5 异戊烷和环己烷在各种活性炭催化剂上的脱氢

催化剂	反应物	转化率 % (mol)	脱氢选择性
C		3.5	0.93
C-Cr		31.0	0.80
C-Mn		18.4	0.94
C-Fe		23.4	0.94
C-Co	异戊烷	21.5	0.91
C-Ni	(723K)	21.3	0.91
C-Cu		15.4	0.94
C-Th		23.7	0.87
C-Mo		27.7	0.80
C		4.7	0.99
C-Co		31.7	0.97
C-Cu		12.4	0.99
C-Th	环己烷	9.6	0.99
C-Mi(S)	(693K)	30.2	0.98

续表

催化剂	反应物	转化率% (mol)	脱氢选择性
C-Fe(S)		11.3	0.99
C-Co(S)		20.5	0.98

注: W/F=24g 催化剂·h/mol, 催化剂为沉积5%(重)金属的活性炭, 异戊烷/N₂=0.2, 环己烷/N₂=0.086.

脱氢速率; 载体的氢吸收总量与金属浓度无关; 金属仅仅增加氢吸收速率。另一个类似的实验表明, 提高金属浓度可增加氢脱附速率。总之, 上述实验证实这些金属是H₂吸附和脱附, 以及提高脱氢活性的关键。无疑, 上述种种解释也可应用于任何一种金属-载体复合催化剂。

第五节 其它非氢物种的溢出

一、氧溢出

大量证据表明, 溢出现象不仅可应用于氢, 而且可扩展到其它。O₂、CO、NO和石油烃类均表明存在着溢出现象。据报道, 在Pt/Al₂O₃催化剂上沉积焦炭的氧化过程中, 即存在着氧溢出。

一个成功的例子是炭的氧化^[35]。用于该研究的技术是染色蚀刻/透射电镜技术(EDTEM)。由Herning详细描述EDTEM技术包括把天然石墨单晶粒切成厚度为几百埃(Å)的薄片, 和使用一种气体(含氧氟气)蚀刻石墨。这一技术扩大了表面空位并形成一深度为一原子层的小坑; 该坑边缘以金核(Au)“装饰”, 可用透射电镜(TEM)进行检查。坑的半径与蚀刻时间成正比。坑边缘的石墨原子为活性

中心，易于与氧原子起反应。因此，根据坑的生长速率，有可能计算出650℃温度下碳原子的脱除速率，或直接正比于被脱除的碳原子上的氧原子转换频率。含金属的浸渍碳可增加碳氧化速率。借助碳上金属的氧化会使碳表面产生小坑或沟槽。在此项研究中，只应挑选那些生成六角形坑的催化剂，因它易于使用TEM进行追踪。对于未催化的碳-氧反应，其氧化时间与坑半径之间存在着线性关系，标志是氧化过程中的转换频率为常数。依据单一实验，即可计算出坑半径的增长速率（dR/dt）。由此可知，转换频率为：

$$\nu \left(\frac{\text{已气化原子数}}{\text{坑边缘原子} \cdot \text{秒}} \right) = \frac{\rho_{0001} 2R dR/dt}{\rho_{11\bar{2}0} 2T_1 R H}$$

其中， ρ_{0001} 是 $0.377\text{C}/\text{A}^2$ ，

$\rho_{11\bar{2}0}$ 是 $0.140\text{C}/\text{A}^2$ ，

H 是梯高— 3.35A^2 ，

R 是坑半径， A ，

T_1 为氧化时间， s ，

ν 为转换频率，为坑边原子每秒气化的原子数。

用于下列实验的催化剂是在炭晶粒上浸渍或涂层的金属碳化物。其制备方法如下：将结晶的金属碳化物放到水中搅拌，其大小为 $0.2\mu\text{m}$ ，浓度为 0.1m-mol （质量摩尔）。金属碳化物浸渍到已切成薄片的单晶上，并在 650°C 的氩气中干

及Tamann温度。

表 9-6 以过渡金属碳化物及氧化物催化的
碳氧化总转换频率

催 化 剂	总转换频率(s^{-1})	Tamann温度 ($^{\circ}C$)
WC	6.2	1325
TaC	12.5	1887
Mo ₂ C	12.5	1268
WO ₃	15.6	635
Cr ₂ O ₃	4.7	1135
Ta ₂ O ₅	3.1	804
MoO ₃	生成沟槽	282
无	0.7~1.17	—

注：〔条件：反应时间7~10分钟，氧压力为 $2 \times 10^4 Pa$ (0.24atm)，反应温度为680 $^{\circ}C$)。〕

在石墨中加入少量的过渡金属碳化物，可极大地增加总转换频率。由于未报道加入的金属碳化物数量，故无法得出金属碳化物与转换频率间的定量关系。

二、CO和O₂溢出

Hond等人⁽⁸⁸⁾分别在SnO₂和Pd/SiO₂催化剂上氧化一氧化碳；随后又将SnO₂和Pd/SiO₂进行简单的掺混或碾碎掺混，最后得到如下的结果：

催化剂	CO转化率，%
Pd/SiO ₂	0.03
SnO ₂	0.23
简单掺混之Pd/SiO ₂ 和SnO ₂	0.33
碾碎掺混之Pd/SiO ₂ 和SnO ₂	3.75

这些数据表明，碾碎掺混方式使 SnO_2 的CO氧化速率增加到原先的 $3.75/0.23=16$ 倍。Bond等人测定了工业 SnO_2 催化剂，在分别掺混Pd/SiO₂与不掺混Pd/SiO₂时的还原及氧化速率。他们发现， SnO_2 的还原和氧化速率直接随钯含量上升（可高达4~5%Pd）而增加。这些数据表明，CO和O₂在Pd/SiO₂上迅速吸附但反应缓慢。而CO和O₂却在 SnO_2 上迅速反应但吸附和脱附缓慢。研磨掺混的催化剂使CO的氧化速率增加了15倍。这清楚地说明，CO和氧原子迅速地在Pd/SiO₂上吸附，随后迁移到 SnO_2 并在 SnO_2 表面上反应生成CO₂，

铑同时增加NO离解和O原子迁移的速率。Sn同时增加CO氧化和氧原子的脱除速率。因此，Rh和SnO₂的合金可增加CO与NO的反应。可以相信，CO先吸附在铑上，接着迁移到SnO₂上；与此同时，NO在铑上吸附并离解成N和O原子。O原子迁移到SnO₂并与吸附在上面的CO反应。反应产物、CO₂脱附到气相。在Rh表面上，2N^{*}结合生成N₂分子，随后也脱附到气相。这是NO和CO溢出的一个良好例证。

第六节 各种载体上氢溢流的特殊效应

多相催化体系是极其复杂的。因此，一个简单的假定或解释往往由于过份简单化，以至于被人误解。本节将依据氢溢流现象来解释这些简单的加氢反应。然而，人们立刻明白，虽然氢溢流起着重要作用，但这个体系仍然是十分复杂的。在随后所描述的研究中，Al₂O₃、SiO₂和MgO均使用Pt/Al₂O₃催化剂，在430℃，H₂气氛下各自活化12小时^[35]。然后，把Pt/Al₂O₃催化剂全部取出，留下被活化的载体，不使其暴露于空气中。乙烯、苯、1,3-环己二烯及1,4-环己二烯在低温50~70℃条件下，分别用活化的载体进行加氢。活化后，每一样品均取一部分或用O₂在430℃温度下处理，或用NH₃在200℃温度下处理，以测定氧气或氨气是否会使活化的载体中毒。经过这些气体处理后，可进行加氢，以测定O₂和NH₃的抑制效应。在若干实验中，令进料在无氢气氛（惰性气氛）条件下通过活化的载体。现将每种氧化物的实验结果简述如下。

一、Al₂O₃载体的氢溢出效应

Al₂O₃是一种极稳定又难于还原的氧化物。表9-3表明，在430℃出现氢溢出情况下，Al₂O₃的表面层要丢失一些氧，

同时也有氢原子被 Al_2O_3 所吸收。表 9-7 列出了用物化方法测定的氢溢出浓度。这与普遍假定的 Al_2O_3 不会还原正好相反。

在氢气氛中用活化的 Al_2O_3 作催化剂，对乙烯、苯、1,3-环己二烯及1,4-环己二烯进行加氢。结果表明，在110~150℃条件下，乙烯被加氢成乙烷，而 O_2 和 NH_3 不抑制加氢

表 9-7 用直接吸附及加成反应滴定溢出氢浓度

滴定溢出氢方法	温度 (°C)	被吸附的溢出氢体积 H_{STP} (cm ³ STP/g-SiO ₂)
1. 体积计	200	1.40
2. $C_2H_4 + H_2$ 反应之诱导期	200	~1.00
3. $C_6H_{10} + H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$	170	0.58
4. $C_6H_6 + 2H_2 \xrightarrow{NH_3} C_6H_{10}$	170	0.91
5. $C_6H_6 + 2H_2 \longrightarrow C_6H_{10}$ $+ 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$	170	1.51
6. $1,3C_6H_8 + 2H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$ $+ H_2 \longrightarrow C_6H_{10}$		
7. $1,4C_6H_8 + 2H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$ $+ H_2 \longrightarrow C_6H_{10}$	170	1.49

反应。苯加氢成环己烷， O_2 和 NH_3 也都不抑制这一反应。1,3-和1,4-环己二烯加氢成环己烷， O_2 和 NH_3 也不抑制此加氢反应（表9-8）。

这些数据说明， O_2 和 NH_3 都不毒害活性 Al_2O_3 的加氢性能。在上述条件下，在某些反应中 SiO_2 的性质类似于 Al_2O_3 ，

表 9-8 在430℃及氢气氛下, 用Pt/Al₂O₃活化12小时的Al₂O₃性质

反 应 物	温 度 (°C)	产 品	抑 制 作 用	
			O ₂ , 430°C	NH ₃ , 200°C
C ₂ H ₄ +H ₂	110~150	C ₂ H ₆		
C ₆ H ₆ +H ₂	160	C ₆ H ₁₂	无	无
+H ₂	160	无转化	无	无
+H ₂	160	C ₆ H ₁₂	无	无
1,3-环己二烯				
+He	160	无转化		
+H ₂	160	C ₆ H ₁₂	无	无
1,4-环己二烯				
+He	160	无转化		

而在另外一些反应中则不同于Al₂O₃。

二、SiO₂载体的氢溢出效应

在氢气及170~180℃温度下, 乙烯在活化SiO₂上被加氢成乙烷。O₂和NH₃都不抑制这一加氢反应。苯在H₂气氛中破坏加氢(氢解)成乙烷, 而在氮气中成乙炔。O₂和NH₃均抑制苯的氢解反应。氧化硅的加氢性质类似于Al₂O₃, 但氢解是不相同的。活化的SiO₂在氢气氛中可使1,3-环己二烯破坏加氢成乙烷, 使1,4-环己二烯破坏加氢成乙炔(表9-9)。Al₂O₃可进行简单的加氢。在无氢气氛条件下, 活化SiO₂表面吸附的溢出氢可使1,3-和1,4-环己二烯加氢成环己烷。而吸附在活化Al₂O₃表面的溢出氢, 与SiO₂正好相反, 不能对1,3-和1,4-环己二烯进行加氢。

表 9-9 在430℃及氢气氛下, 以Pt/Al₂O₃活化12小时的SiO₂性质

反 应 物	温 度 (°C)	产 品	抑 制 作 用	
			O ₂ , 430°C	NH ₃ , 200°C
C ₂ H ₄ +H ₂	170~280	C ₂ H ₆	无	无
+H ₂	170	C ₂ H ₆	有	有
+He	170	C ₂ H ₄	有	有
C ₆ H ₁₂ +HSP ^①	170	C ₆ H ₁₀ + C ₆ H ₁₂	加 成	反 应
+H ₂	170	C ₂ H ₆	有	有
1,3-环己二烯				
+He	170	C ₂ H ₂	有	有
+HSP	170	C ₆ H ₁₀ 和 C ₆ H ₁₂	有	有
+H ₂	170	C ₂ H ₆		
+He	170	C ₂ H ₂	有	有
1,4-环己二烯				
+HSP	170	C ₆ H ₈ + C ₆ H ₁₂	加 成	反 应

①HSP为溢出氢。

三、MgO的氢溢出效应

MgO的氢溢出效应大大不同于Al₂O₃和SiO₂。采用对SiO₂和Al₂O₃有效的相似条件, MgO无氢解性质。活化的MgO可使乙烯加氢并使苯、1,3-和1,4-环己二烯加氢成相应的饱和产品。NH₃抑制上述这些反应, 但O₂无此效应。MgO在430°C的温度和Pt/Al₂O₃催化剂存在下, 可使乙

氢生成环己烷的能力，但无转化苯的活性。 O_2 抑制这些性质，但 NH_3 无此抑制作用。无Pt/ Al_2O_3 存在时， MgO 的活化不同于 Al_2O_3 和 SiO_2 的活化（表9-10）。

读者将很容易看到，氢溢出对各种氧化物的影响各不相同，而每种氧化物对不同烃类又具有不同的催化活性。因为每种催化剂都具有其特殊的性质，故上述性质对多相催化是预料之中的。

表 9-10 在430℃及氢气氛下Pt/ Al_2O_3
活化 MgO 12小时后的性质

反应物	温度, (°C)	产品	抑制作用	
			$O_2, 430^\circ C$	$NH_3, 200^\circ C$
$C_2H_4 + H_2$	50	C_2H_6	无	有
	50~130	C_2H_6	无	有
	130	C_2H_6	无	无
$C_2H_4 + H_2$	130	C_2H_6		
$C_6H_6 + H_2$	170 (低活性)	C_6H_{12}	无Pt时无活性	
1,3-和1,4-环己二烯 + H_2	170 (430℃时含Pt活性)	C_6H_{12}	无	有
1,3-和1,4-环己二烯	无Pt30℃的活性	C_6H_{12}	有	瞬时无 C_6H_{10}

注：在430℃及氢气氛下，无Pt/ Al_2O_3 活化12小时的 MgO

通常可用抽空或化学反应将其脱除。从表9-7知，当每克载体的氢溢出浓度为0.9~1.5ml时，即相当于每毫升载体溢出约 10^{12} 氢原子。

第七节 结论及展望

固体催化剂表面，本来就是由非均一的阶梯、位移以及棱边组成的；从结构上说，是微晶体而不是无定形结构。每单一晶粒均有阳离子或阴离子缺位；无疑，也会有杂质，或位于表面，或为空穴或缝隙所捕集。不均匀性、晶格缺位和存在杂质等综合因素是造成催化剂表面不同位置上形成各种不同结构的原因。其中，只有某些位置或中心在反应条件下可以成为具有催化活性的中心。

根据Langmuir-Hinshelwood反应机理的假定，原始的或由反应物诱生的活性中心数是不变的；并假定反应物种将在分隔的活性中心上吸附以及相互反应；还假定吸附物种不具备从表面一端的一个中心迁移到另一端的另一中心的流动性。但事实与此相反。溢出现象表明：表面上的吸附物种是流动的。虽然对所有吸附物种而言，这个现象尚未被实验所证实；然而，但凡有溢出现象，均应对此结论加以考虑，对Langmuir-Hinshelwood机理进行合理的修正。

溢出现象确实增加了多相催化的复杂性；但它也有助于增加对多相催化反应的理解。已发现，溢出物种的迁移距离相当大——可达若干毫米。由于迁移物种的化学性质是活泼的，故在迁移途中可与其它物种起反应。它们能与载体反应，并可改变载体的化学性质及电性质。在无化学反应进行的条件下，它们通过简单地占据空位或缝隙间位置而被载体捕集。在催化剂表面，它们也能与无机杂质起反应。上述各

种反应的组合，多半能生成新的催化剂结构——这与原先的催化剂大不相同。这种新的复杂结构在化学反应过程中通常与气相相平衡，在催化剂的正常使用寿命期间，随运转时间而不断变化。这种渐变形态在正常寿命期间表现为不断地改变其活性及选择性。总之，催化剂的结构变化呈现为开始时非常急速，随后变慢，在尔后整个使用寿命期间则始终以较慢速率在变化。

溢出现象的发现，是催化研究方面所取得的最重大进展之一。在大多数催化反应中，这种现象的存在已得到证实，并以它解释了许多以前无法理解的催化现象。这样的例子包括催化重整中高速率的脱氢反应，在整个催化剂小球上而不只是在铂上生焦，在较低温度下整个小球的烧焦，不含铂的担体的烧焦，以及在加氢脱硫催化剂中，因CO、Mo混合的氧化物存在使其脱硫速率高于各自的氧化物等。其它例子还有：与煤的非催化气化相比，使用蒸汽、 H_2 与 O_2 的煤的催化气化；在乙醇合成中使用混合氧化物比使用几乎无催化作用的各自氧化物具有较高的CO和 H_2 的反应速率；烃类的费-托合成以及在Pt/ SnO_2 催化剂上高的CO氧化速率等。此外，人们还可以看到，使用Rh和Sn混合氧化物体系，其CO和NO的反应速率比使用各自氧化物为高，以及在混合氧化物催化剂上具有高的合成 NH_3 的反应速率等。

溢出现象同样见诸于大量的部分氧化反应之中，其中一个氧化物在氧化烃类时本身被还原。气相氧在第二个氧化物上离解、迁移并置换被提取的氧。在这一组中有如下许多反应：丙烯氧化成丙烯醛以及丙烯醛氧化成丙烯酸；丙烯和氨的氨氧化反应生成丙烯腈；异丁烯氧化成异丁烯醛，随后异丁烯醛氧化成异丁烯酸等。

另一组重要的工业催化剂是双金属或多金属催化剂。在这一组催化剂中，氢溢出导致强金属载体相互作用的效应，其中铂维持其催化活性但生焦性能被急剧地减弱。当然，人们还可以把大多数催化反应也包括进去。

氢溢出现象增加了我们对催化作用的基本理解。与此同时，溢出现象使人们更加注意多相催化体系的复杂性；它揭示出催化剂实际上是处于一种连续的渐变状态——大体上与温度、催化剂组成、被吸附气体以及环境有关。将来，我们必须进一步考查以当代流行的Langmuir Hinshelwood机理为基础的动力学模型，开发包括溢出现象的新动力学模型。很清楚，在加氢反应中的活化物种可能不只是氢原子，而应该是 H^{\cdot} 、 H^+ 、 H_2 或 H_2^+ 、 H^- 的混合物。同理，对于氧化反应，其活化物种应是 O^{\cdot} 、 O^- 、 O^{--} 或 O_2^- 。显然，这一理论同样可应用于其它的多相反应。

总之，溢出现象的确使我们对多相催化及催化体系有了更多的了解。它为我们提供了设计新实验的手段，并使我们更加了解复杂的化学体系。人们可以把一个复杂的反应体系重新划分成许多基本物种，并确定哪些物种在迁移，哪些相

长寿命。总而言之，催化剂特别是有载体的催化剂，比早期研究者设想的更加复杂。因此，未来的研究者将发现，虽然多相催化比人们想象的更为复杂，但溢出现象却为我们在基础及应用研究中，进行更富有意义的工作，增加了成功的概率。应该说，尝试法并非可取的方法，但在工业或应用研究中，它无疑仍是唯一的现实可行的方法。在新一代催化剂被发明后，继续开展基础研究去解决某些特殊问题，也仍然是必要的。

(Sargis Khoobiar)

参 考 文 献

1. Katakose, J. *Ind. J. Chem.* 1957, 5:646.
2. Khoobiar, S.; Feck, R. F.; and Reitzer, B. J. 1964. Mechanism of naphthene dehydrogenation. Presented at the 3d Intern. Cong. of Catal., Amsterdam.
3. Khoobiar, S. 1964. Particle to particle migration of hydrogen atoms on platinum-alumina catalysts from particle to neighboring particles. *J. Phys. Chem.* 68:411.
4. Melville, H. W., and Robb, J. C. 1956. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A:pp. 196-445.
5. Sermon, P. A., and Bond, G. C. 1973. *Catal. Rev.* 8:211.
6. Dowden, D. A. 1980. *Catalysis, VIII*, Chap. 6. London: Chemical Society.
7. Bond, G. C. 1983. (See ref. 9, p. 1.)
8. Conner, W. C., Jr.; Pajonk, G. M.; and Teichner, S. J. 1985. Spillover of adsorbed species. *Adv. in Catal.*, vol. 34.
9. *Spillover of Adsorbed Species, Proceedings of the Int. Symp., Lyon-Villeurbanne, September 12-16, 1983*. Amsterdam: Elsevier.
10. Khoobiar, S.; Carter, J. L.; and Lucchesi, P. J. 1968. The electronic properties of aluminum oxide and chemisorption of water, hydrogen and oxygen. *J. Phys. Chem.* 72:1682.
11. Sinfelt, J. M., and Lucchesi, P. J. 1963. *J. Am. Chem. Soc.* 85:3365.
12. Back, D. D., and White, J. M. 1984. *J. Phys. Chem.* 88:2764.
13. Hilaire, P. 1963. French Atomic Ener. Comm. Paris, reprint no. 2260. Hilaire, P. 1963. thesis, Lyons.
14. Pajonk, G. M.; Teichner, S. J.; and Germain, J. E., eds. 1983. *Proc. of the 1st Int. Symp. on the Spillover of Adsorbed Species*, Amsterdam: Elsevier; and Pajonk, G. M.; Teichner, S. J.; and Germain, J. E., eds, 1984, volume of discussions. University of Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne.
15. Keren, E., and Soffer, A. 1977. *J. Catal.* 50:43.
16. Sermon, P. A., and Bond, G. C. 1976. *J. Chem. Soc. Trans. Farad.* 2:745.
17. Robell, A. J.; Ballou, E. V.; and Boudart, M. 1964. *J. Phys. Chem.* 68:2748.
18. Kramer, R., and André, M. 1979. *J. Catal.* 58:287.
19. Bianchi, D.; Gardes, G. E. E.; Pajonk, G. M.; and Teichner, S. J. 1975. *J. Catal.* 38:135.
20. Boudart, M.; Aldag, A. W.; and Vannice, M. A. 1970. *J. Catal.* 18:46.
21. Gadgil, K., and Gonzalez, R. D. 1975. *J. Catal.* 40:190.
22. Conner, W. C., Jr.; Cevallos-Candau, J. F.; Shah, N.; and Haensel, V. 1983. (See

- ref. 9, p. 31.)
23. Antonucci, P.; van Truong, N.; Giordano, N.; and Maggiore, R. 1982. *J. Catal.* 75:140.
 24. Carter, J. L.; Lucchesi, P. J.; Sinfelt, J. H.; and Yates, D. J. C. 1965. *Proc. 3d Int. Congr. Catal.*, p. 644. Amsterdam: North-Holland Pub.
 25. Il'chenko, N. I. 1972. *Rus. Chem. Rev.* 41:47.
 26. Ekstrom, A.; Batley, G. E.; and Johnson, D. A. 1974. *J. Catal.* 34:106.
 27. L'Homme, G. A.; Boudart, M.; and D'Or, L. 1966. *Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci.* 52:1206-49.
 28. Bond, G. C., and Tripathi, J. B. P. 1976. *J. Chem. Soc. Trans. Farad.* 72:933.
 29. Kunimori, K., and Uchijima, T. 1983. (See ref. 9, p. 197.)
 30. Resasco, D. E., and Haller, G. L. 1983. *J. Catal.* 82:279.
 31. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; and Garten, R. L. 1978. *J. Amer. Chem. Soc.* 100:170.
 32. Parera, J.; Traffano, E.; Masso, J.; and Pieck, C. 1983. (See ref. 9, p. 101.)
 33. Fujimoto, K.; Ohno, A.; and Kunugi, T. 1983. (See ref. 9, p. 241.)
 34. Fujimoto, K., and Toyoshi, S. 1980. *Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, p. 235. Tokyo: Kodansha.
 35. Yang, R. T., and Wong, C. *J. Catal.* 8:154-60.
 36. Bond, G. C.; Fuller, M. J.; and Molloy, L. R. 1977. *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, p. 356. London: Chemical Society.
 37. Masai, M.; Nakahara, K.; Yabashi, M.; Murata, K.; Nishiyama, S.; and Tsuruya, S. 1983. (See ref. 9, p. 89.)
 38. Teichner, S. J.; Pajonk, G. M.; and Lucroix, M. 1983. In: *Surface Properties and Catalysis by Non Metals*. Bonneje, J. P., et al. eds. Amsterdam: Reidel Dordrecht.