

韩巧凤 卑凤利 编著

催化材料 **导论**

*Introduction to
Catalytic
Materials*



化学工业出版社

催化材料导论

韩巧凤 卑凤利 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要按照催化剂的种类及反应机理分成不同章节，内容包括固体酸碱催化剂概述，其后介绍几种常用的酸碱催化剂，如：分子筛催化剂、层柱状催化剂及杂多酸催化剂；氧化还原催化剂，分为金属催化剂和金属氧化物催化剂；配合物催化剂；相转移催化剂；新型催化材料如纳米粒子及光催化剂；另外，在经典催化理论的基础上，引进了大量催化领域的创新性研究成果。

本书可作为化学工程、材料化学、催化等专业的教材，也可供从事催化等相关行业的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

催化材料导论/韩巧凤, 卑凤利编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 8
ISBN 978-7-122-14896-4

I. ①催… II. ①韩…②卑… III. ①催化剂-高等学校-教材
IV. ①TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 163123 号

责任编辑: 彭喜英
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 272 千字 2013 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

作者二十多年来从事催化剂的制备及性能研究，并负责材料科学及化学工程相关专业本科生、硕士生催化理论课程的讲授。深感有必要编写一本内容浅显易懂、不失深度且又能与先进的科研成果紧密结合的催化材料方面的著作，供今后从事化学领域研究的本科生及硕士研究生阅读。因为我们的生活已离不开化工产品，而 85% 以上的化学反应都需要催化剂，因而《催化材料导论》对化学工作者而言是一本重要的必读课本。

本书的特色是，在经典催化理论的基础上，引进了近几年国内外在催化领域里最新的科学研究成果。

在本书的编写过程中，参阅了大量催化领域资深教授的书籍，如吴越老师的《催化化学》，伯顿（英）的《新型催化材料》等；感谢南京理工大学的汪信教授在本书编写过程中提出的宝贵意见；感谢南京大学的陈懿院士、丁维平教授及美国威斯康星大学麦迪逊分校的 Clark R. Landis 教授在催化理论及实验方面给予编者的指导和帮助。感谢中央高校基本科研业务费专项资金支持（NVST2011ZDJH03）。

由于编者水平有限，本书一定存在不妥与错误之处，敬请同行与读者批评指正。

编者
2012 年 3 月

目 录

第一章 催化材料概述	1
第一节 催化作用发展简介	1
第二节 催化剂概述	2
第三节 催化剂的制备	9
第四节 催化剂的评价	13
参考文献	16
第二章 酸碱催化剂概述	17
第一节 酸碱的定义	17
第二节 固体酸碱催化剂分类	20
第三节 固体酸碱中心的形成	23
第四节 固体酸中心的标定	25
第五节 固体碱中心的标定	32
第六节 酸碱催化剂在石油化工中的应用	33
第七节 酸碱催化剂在有机合成中的应用	37
第八节 酸碱对催化活性与选择性的影响	39
第九节 超强酸与超强碱	40
参考文献	47
第三章 分子筛催化剂	48
第一节 概论	48
第二节 分子筛的分类	49
第三节 分子筛的合成	49
第四节 分子筛的结构	53
第五节 分子筛的特征与改性	57
第六节 分子筛的吸附性能	62
第七节 分子筛的催化性能	65
第八节 分子筛催化剂的表征	69
参考文献	79
第四章 层柱状及杂多酸催化剂	80
第一节 层柱状催化剂	80
第二节 杂多酸催化剂	85
参考文献	90
第五章 金属催化剂	92
第一节 概论	92
第二节 金属催化剂上的重要反应	93
第三节 吸附性能与催化活性	101
第四节 金属的电子结构与催化活性	102

第五节	金属的空间因素与催化活性	104
第六节	负载型金属催化剂	106
第七节	金属催化剂的稳定性	110
	参考文献	113
第六章	金属氧化物催化剂	114
第一节	概论	114
第二节	半导体的类型及导电性质	115
第三节	半导体的导电率及脱出功对催化性能的影响	121
第四节	几种典型的氧化物催化剂	123
第五节	复合金属氧化物催化剂	127
	参考文献	131
第七章	配合物催化剂	132
第一节	配位催化原理	132
第二节	常见的配位催化反应	135
第三节	不对称催化作用	141
	参考文献	145
第八章	相转移催化剂	146
第一节	PTC 反应类型概述	146
第二节	相转移催化剂在有机合成中的应用	151
	参考文献	158
第九章	纳米催化与光催化	159
第一节	纳米催化	159
第二节	光催化	164
	参考文献	169

第一章 催化材料概述

第一节 催化作用发展简介

一、催化反应的发展

催化作用的发展史是一部人类认识自然、改造自然的斗争史。人类很早就利用催化剂为自己服务了，尽管他们根本不了解它在化学反应中所起的重要作用。古代炼金士把硫黄和硝石放在一起制造硫酸，其中硝石就是催化剂。把酒曲加到粮食中酿酒和制醋，酒曲就是催化剂。

到了 19 世纪，德国化学家奥斯瓦尔德对催化剂进行了深入研究，并首次阐明了它的本质。他发现蔗糖在水溶液中能够发生水解反应，转变为葡萄糖和果糖，但是这种转化过程非常缓慢。可是在蔗糖中加入硫酸，蔗糖很快就转变成葡萄糖和果糖。类似的反应还有很多。奥斯瓦尔德还注意到反应后，硫酸依然保持不变。他称这种物质为催化剂。大连化学物理研究所的包信和院士将“催化剂”形象地打了比方：在化学反应中，催化剂好比“剪刀”，将长分子按人们的意愿剪成短分子；又好比“点焊”，将小分子焊接成我们需要的大分子。

催化剂有专一性，也就是说某一催化剂只对某个特定的反应起作用。比如说生产化肥时，只有用铁作为催化剂时，氮气和氢气才能生成氨。

早期具有重大科学价值及社会价值的催化剂及催化反应发展过程主要包括：1740 年，Ward 利用铅室法制备硫酸，是催化剂首次工业化的一例。1900 年，工业上开始制备发烟硫酸。Touens 用银作催化剂催化甲醇氧化制备甲醛。Sapper 用汞使萘氧化制成酸酐，向当时的染料、制药行业提供了大量原料。Willstuller 用铂、钯作催化剂，催化有机化合物加氢反应。Ipatieff 进一步研究了加氢加压反应，为大规模加压生产开拓了道路。1904 年，化学家 Haber 成功地用 Fe 作催化剂使空气中 N_2 固定下来合成了 NH_3 ，接着又开拓了 NH_3 氧化制备 HNO_3 的路线，不仅解决了人造肥料的来源，同时也为合成纤维生产提供了丰富原料。1912 年，美国 Kellogg 公司与英国 BP 公司联合成功开发石墨化活性炭负载的钨催化剂，在加拿大实现了工业化，被认为是第二代氨合成催化剂。与铁催化剂相比，钨催化剂的主要优点是低温、低压、活性高。1915 年，Bergius 将煤在高压下加氢制备烃类化合物，开发了将煤进行综合利用的途径。1926 年，Fischer 以钴 (Co) 为主催化剂从 CO/H_2 制备液态烃，用铁 (Fe) 为主催化剂制成脂肪酸，现已发展成为工业上常用的羰基化制醇、酸过程。1938 年，德国以乙烯为原料合成了丙烯腈（人造羊毛原料）。美国杜邦公司发明用空气、水、煤等常见原料合成尼龙和耐温、耐酸、耐磨的聚四氟乙烯（塑料王）。

在石油炼制和石油化工方面，催化裂化、烯烃氧化、重整、环化脱氢、异构、开环及氢转移等工艺中，催化剂用量都很大。

二、催化理论的发展

起初，对于什么反应需要什么样的催化剂，只是进行试探性工作，盲目性大。后来，科

学家着手研究催化剂的组成、制备方法等反应条件与活性之间的关系，为寻找合适的催化剂提供了理论依据。

1916年，Langmuir提出单分子层的多相吸附理论，该理论阐述了多相催化反应中吸附量与压力的关系。

Taylor针对催化剂表面的不均匀性，提出了活性中心学说，即催化反应不是在催化剂的所有表面上进行，而是在某个活性中心上发生。

Schwab针对Taylor的观点认为：反应物在催化剂的活性中心上将发生形变。

1929年，苏联学者Balandin比较全面地提出了催化多位理论。具体地阐明了反应物是如何在催化剂的多位中心上被吸附而活化的，又如何由于能量的相适应而发生反应转变成产物。

Nyvop与Povuhckuu从电子因素来解释催化活性，即反应物与催化剂之间存在电子得失关系。

1938年，Brunauer、Emmett、Taylor提出了著名的BET吸附理论，为测定多孔性物质的比表面积、孔分布提供了理论依据。

二次大战后，物理学向各个领域广泛渗透，用电子因素、磁性、半导体理论等解释催化现象。Pauling从核间距、原子结构方面解释了过渡金属dsp杂化轨道中d-特性%与催化活性的关系，使催化作用理论得到进一步发展。

三、催化作用的发展趋势

近来，人们对物质的结构和物质内部的运动规律有较深刻的认识，已逐步运用结构化学知识对催化剂作用机理作定性、半定量的描述。尤其是利用量子化学知识来描述分子中电子运动的规律，这对预测分子稳定性和催化活性方面起了很大作用。

目前，量子化学发展极快，已逐步建立起比较全面的分子轨道法、配位场理论、轨道守恒规则等理论。随着计算技术的发展，能计算出晶体中分子及电子轨道、电子能级高低以及电荷分布状况，对催化理论的发展起了很大推动作用。

第二节 催化剂概述

大量实际工作总结出催化剂的选择必须从以下几个方面考虑：活性、选择性、寿命及再生性，这四者称为催化剂四要素。它们与催化剂的组成、结构、活性中心及电子组态的关系十分密切。在研究催化剂的性质时，除了测出粒度、孔隙度、比表面及内部组成外，还需进一步了解晶格的不完整性、表面上活性中心的类型、活性中心的部位、强度及在催化过程中的变化等。

一、若干领域里常用催化剂

对于给定反应，选择催化剂时，首先要弄清反应的类型，这里列出常见领域里所用的主要催化剂。

1. 异构化反应催化剂

异构化反应包括碳骨架重排、双键移位等，大多通过正碳离子中间体完成，以酸催化剂最有效（如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $AlCl_3$ 、 HCl 、 BF_3-HF 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、分子筛等）。工业上，常用金属-酸性载体为催化剂。例如，直链烷烃异构以 $Pt/\gamma-Al_2O_3$ 作催化剂。 C_8 芳烃的异

构（即二甲苯分子内烷基移位制备对二甲苯），曾用 $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂，日本采用 $\text{BF}_3\text{-HF}$ 催化剂，由于其超强酸性，反应温度偏低，但对设备的腐蚀性大。Ward 将过渡金属负载在分子筛上，或用 SiO_2 等改性分子筛，由于孔道效应，产物的对位选择性大大提高。

2. 重整催化剂

重整催化剂必须同时具有金属及酸性催化活性两种功能。由于 Pt 具有强烈吸附活化氢分子的能力，常用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上负载 0.2%~3%（质量分数）的 Pt 作催化剂，在催化剂中添加与 Pt 相同质量的 Re 或 Ir，可以增强催化剂的持久性。后来出现了 Pt-Sn 系列重整催化剂，提高了催化剂的活性与环化产物的选择性。近年来，还引入了第三、甚至第四种金属组分的多金属重整催化剂。由于载体酸性太弱，常通过添加卤素（氯或氟）等使催化剂具有较强的酸性中心。

3. 烷基化催化剂

用作烷基化反应的催化剂与异构化类似，只要将反应条件改成高温、高压即可。也可用质子化能力强的超强酸（如 $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_3$ ）。在芳烃气相烷基化中多用 H-Y 沸石分子筛，一般认为活性中心即为分子筛上的 Brönsted 酸中心。如甲苯与甲醇烷基化反应制备二甲苯时，可以用阳离子交换的 Y 型沸石分子筛作催化剂。所生成的二甲苯中，对二甲苯约占 50%（该比例超过平衡值 22%）。用离子半径较大的碱金属离子交换的 X 沸石（如 KX、RbX、NaRbX、CsX 沸石），在 425℃ 下，可催化甲苯与甲醛反应，并选择性地生成乙苯和苯乙烯。而在用 Si、Na 等离子半径较小的离子交换的 X 型沸石上，产物主要为二甲苯。酚类、烯烃和醇类的烷基化反应，常用 Al、Ca、Zn 等的卤化物作催化剂，反应在液相中进行。

4. 聚合型催化剂

在离子型聚合反应中，催化剂的电子供给体部分是 I-III A 族的金属有机化合物 [如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$]，电子接受体部分是 IV-VII 族的过渡金属化合物（如 TiCl_3 等）。Ziegler-Natta 型催化剂即由上述两部分组成。也可用 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等氧化物作催化剂。

5. 水合、脱水催化剂

以酸催化剂最有效。其中 H_3PO_4 /硅藻土、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 是常用的水合催化剂， Al_2O_3 是常用的脱水催化剂。

6. 加氢催化剂

(1) 烯烃加氢 具有 d 轨道空穴的 Ni、Co、Cu、Cr 等过渡金属，常用作烯烃加氢催化剂的主催化剂。其活性与金属的脱出功、电负性、d-特性% 及对烯烃或 H_2 的吸附性能有关。若用金属氧化物作为加氢催化剂，活性与其半导体性质、氧化物的生成热及晶格常数有关。Rh、Re、Ru、Pt、Pd 等贵金属负载型或络合型催化剂具有耐酸性、耐硫性、优异的低温活性、选择性及耐热性。

(2) 苯加氢 苯加氢制备环己烷的反应，一般用 Ni 系催化剂。若采用 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，可获得纯度很高的环己烷（99.96%）。日本的 Esso 公司用 Co、Fe、Ni、Pt、Mo 等的盐与 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 制成固体催化剂，在 22℃ 下可以有效地催化苯加氢。若在 Ni 中掺入少量 Re，还具有耐硫性，从而提高催化剂的稳定性。

(3) 苯酚加氢 苯酚加氢也以 Ni 系催化剂居多。若用 5% Pd/C 催化剂，苯酚转化率可达 100%，生成环己酮的选择性大于 97%。

7. 氧化还原催化剂

在气相氧化中，常用的固体催化剂是 V_2O_5 ，其中可添加 Mo、W、Ag、Fe、Cu、Mn、

Co 等的氧化物、磷酸化物或硼酸化物作助催化剂。氧化物催化剂具有吸附活化氧的能力，还可将被氧化对象上的 H 原子夺走。p-型半导体 (Cu₂O、NiO、CoO、Cr₂O₃、MnO) 比 n-型半导体 (ZnO、V₂O₅、Fe₂O₃) 更有利于氧的活化吸附。若在这类氧化物中添加 Bi、Mo 之类的氧化物，其活性、选择性将进一步提高。

在液相氧化中，常用 Co、Mn、Cr 之类金属的乙酸、丙酸及萘酸盐作催化剂，若在这些有机盐中添加少量的 H₃BO₃、乙酸等，产物收率将大大提高。

二、主催化剂的选择

主催化剂是确定催化剂化学本性 (活性和选择性) 的主要因素。只有在确定了主催化剂以后，才能考虑其它因素如助催化剂、载体、催化剂的宏观结构、机械强度等。由于固体催化剂目前还没有一个统一的、完善的理论，因而，可靠的方法是从现有的经验和理论考虑主催化剂的选择，而不是束缚在一个单线范围内。考虑的方面愈广，选择主催化剂的主动性愈大，花在实验工作上的时间就愈短。

1. 活性样本

对于某一催化反应或是某一类型的若干催化反应的研究 (如氧化-还原反应、取代反应、环化反应、分子重排等)，常常发现不同催化剂所显示的活性呈现规律性的变化。例如，稀土元素对环己烷脱氢的催化活性，随元素中 4f 电子数的增加而升高。

活性顺序:	La	<	Nd	<	Sm	<	Gd	<	Ho	<	Er	<	Tm	<	Yd
原子序数:	57		60		62		64		67		68		69		70
4f 电子数:	0		4		6		7		11		12		13		14

这种局部经验或规律相当多。但是，还不能比较透彻地解释许多现象，更不能肯定地说所需要的催化剂一定就能从这些局部经验数据中得出，因为“活性样本”仅提供一个催化活性的概念。尽管如此，我们可以把这些局部经验所得出的规律作为“样本”。因为要着手设计的催化反应，毕竟与过去已经研究过的某些催化反应有类似之处。例如，如果设计的催化反应是氧化还原反应，通常就不用酸碱催化剂的样本中去寻找催化剂，这样可以缩小范围，减少实验工作量。这种选择催化剂的方法被普遍应用，也叫活性模板法。例如，图 1-1 给出了氧化亚氮分解的活性样本，横坐标是氧化亚氮分解的温度。可以看出，从 p-型半导体到绝缘体，再到 n-型半导体，分解反应所需温度逐渐提高，很有规律性。

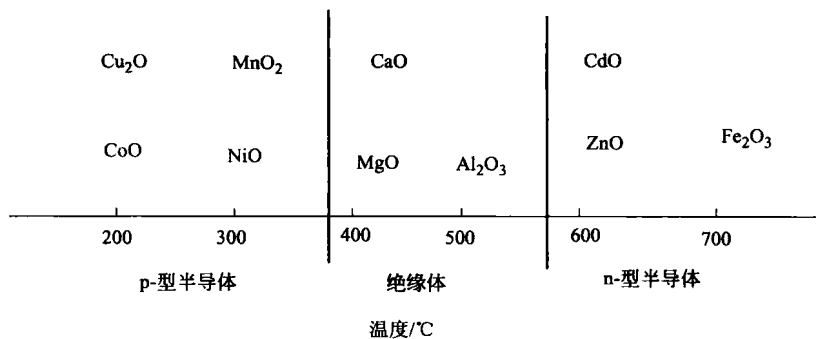


图 1-1 氧化亚氮分解的活性样本

2. 吸附热

在很多情况下，可以从吸附热的数据推断催化活性。通常，如果反应分子在固体表面上

被吸附得很强，则不会被取代，不能与别的分子（如被固体表面吸附的分子或气相中的分子）发生反应。如果被吸附得很弱，或者被吸附分子的各原子（或基团）间的键被削弱得不够，或由于停留时间过分短暂，这些都对催化反应不利。因此，通常是那些对反应分子具有中等吸附强度的固体表面才具有良好的催化活性。例如，合成氨反应中，Pt 对 N_2 的吸附太弱，而钨对 N_2 的吸附又太强（甚至可以生成氮化钨），他们都不是良好的催化剂。而对 N_2 具有中等吸附强度的 Fe，才是良好的催化剂。图 1-2 为 CO 在某些金属上的吸附热与 CO 加氢甲烷化反应活性之间关系的示意图。从图 1-2 可以看到，中等吸附强度的金属有较高的活性。但由于 Ru 价格昂贵，Fe 上易发生积炭，Co 的价格比 Ni 贵，故工业上都以 Ni 作催化剂。吸附热可以通过实验直接测定得到。

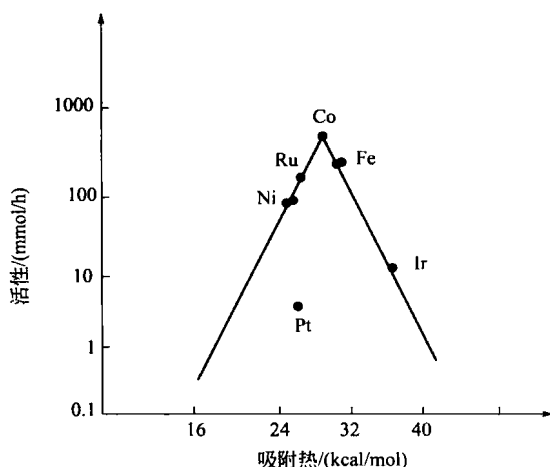


图 1-2 金属上 CO 甲烷化反应的活性与吸附热关系的示意图

3. 几何对应性

许多年前便认识到了催化剂的几何结构会影响其催化活性，前苏联学者巴兰金提出了多位催化理论。该理论认为，被吸附质点的键长和催化剂晶格参数要一致，该理论能说明许多催化作用。但亦有一些催化作用无法说明，可能的原因之一是催化剂表面结构常常与体相结构不相同。由于该理论的确能说明某些催化作用，更重要的是固体晶格参数的数据很容易从有关手册上查到，不像吸附热那样需要通过实验测定，因而常被采用（在第四章将作详细讨论）。

4. 吸附复合物的形式

即使在表面上发生的只是简单反应，反应的方向仍然依赖于表面吸附复合物的性质。通常，吸附复合物可能有多种形式，因此，应当考虑什么样的吸附复合物的形式是所期望的，是有利于按需要的反应方向进行的。

5. 晶体场、配位场理论

配位场理论是说明和解释配位化合物的结构和性能的理论。在有些配合物中，中心离子（通常也称中心原子）周围被按照一定对称性分布的配位体所包围而形成一個结构单元。配位场就是配位体对中心离子（这里大多是指过渡金属配合物）作用的静电势场。由于配位体有各种对称性排布，就有各种类型的配位场，如四面体配位化合物形成的是四面体场，八面体配位化合物形成的是八面体场等。

晶体场理论是静电作用模型。把中心离子（M）和配位体（L）的相互作用看作类似离子晶体中正负离子的静电作用。当 L 接近 M 时，M 中的 d 轨道受到 L 负电荷的静电微扰作用，使原来能级简并的 d 轨道发生分裂，按微扰理论可计算分裂能的大小。因计算较繁，定性地将配位体看作按一定对称性排布的点电荷与 M 的 d 轨道电子云间产生排斥作用。由于 d 轨道的能级分裂将引起电子排布及其它一系列性质的变化，比如电子将重新分布，体系能量会降低等。例如，八面体配位离子中，d 轨道分裂成两组：低能级的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} ，它

们三者的能量相等，称为 t_{2g} 轨道；高能级的 $d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2} ，此二者的能量相等，称为 e_g 轨道。这两组能级间差值称为晶体场分裂能 Δ ，配体场强越大，分裂能值越大。d 电子根据分裂能 Δ 和成对能 (P) 的相对大小填充在这两组轨道上。在不同构型的配合物中，中心离子 d 轨道能级分裂情况不同 (如图 1-3)。

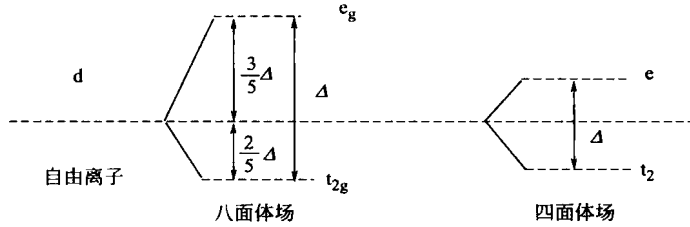


图 1-3 八面体场与四面体场的 d 轨道能级分裂

在催化作用中，当一个质点被吸附在固体催化剂表面上形成所谓“表面复合物”时，无疑会发生类似情况。在表面复合物上发生的能量交换，依赖于很多因素，在这些因素中，晶体场稳定能量是一个重要因素 [中心离子的 d 轨道在配位场的影响下会发生分裂，根据分裂后 d 轨道的相对能量，可以计算过渡金属离子的总能量。一般来讲，这种能量比分裂前要低，因此给配合物带来额外的稳定化能 (CFSE)，被称为晶体场稳定能]。催化剂与被吸附物间相互作用的强弱等将影响复合物的几何尺寸，例如，从正方形变为八面体、或从四面体转变为正方体锥形。利用较复杂的计算，可以估计表面复合物可能的形式。

三、助催化剂的选择

按照助催化剂与主催化剂的组合关系及助催化剂在主催化剂中所起的主要作用，常把助催化剂分为调变性助催化剂和结构性助催化剂两类。

1. 调变性助催化剂

调变性助催化剂能在一定的范围内改变主催化剂的本征活性和选择性。通常，在选择助催化剂前，已经对主催化剂作了选择，大致了解到主催化剂的优点和弱点，选择助催化剂的目的是保证主催化剂的优点，克服其缺点。

例如，在氧化还原反应中，对于以氧的解离吸附为速率控制步骤的反应，氧化物的催化活性取决于氧化物表面上氧的结合键能。氧的结合键能增加，氧化物的催化活性降低。此键能的大小与氧化物中金属阳离子价态变化的难易有关，加入电负性更大的元素作为助催化剂，一者可以降低氧的吸附数量，提高选择性；二者可以减小氧与金属氧化物的结合键能，提高活性。

在酸碱催化反应中，到目前为止，助催化剂的选择方法与上述选择主催化剂的活性样本相似，仍是一种半经验方法，必须通过必要的实验来确定助催化剂。

近几年来，发展了一种有意义的方法，即将助催化剂引入主催化剂的晶体结构中，以改变主催化剂阳离子的位置和价态，达到改变主催化剂某些性能的目的。

还可以将助催化剂引入主催化剂的结构中形成固体溶液 (即固溶体)。如 V_2O_5 中可溶解达 25% 的 MoO_3 等。

2. 结构性助催化剂

如果在使用条件下催化剂活性组分的细小晶粒会较快地长大，比表面积减小，导致催化剂单位容积活性降低。可通过加入结构性助催化剂的方法保持主催化剂的高分散度。选择结

构性助催化剂时应注意以下一些原则。

- ① 要有较高的熔点，在使用条件下稳定。
- ② 对催化反应呈惰性，否则可能改变（主要是降低）催化剂的活性或选择性。
- ③ 不与活性组分（主催化剂与调变性助催化剂）发生化学反应，如生成合金或新的化合物，否则可能导致活性组分中毒。

例如，在合成氨催化剂中，通常选用 Al_2O_3 和 CaO 等作为结构性助催化剂，它们能使还原后的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒保持高度分散状态，从而提高催化剂的稳定性，使其不至于烧结而降低活性。又如，重整催化剂 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，负载在载体上的金属铂（熔点 1769.3°C ）在反应条件下，会发生烧结，使 Pt 晶粒长大，比表面积减小。因此，常加入铈（熔点 2454°C ）或铱（熔点 3180°C ）作为结构性助催化剂，它们能插入 Pt 晶粒中形成群落，从而使催化剂活性保持稳定。

四、载体的选择

1. 化学因素

在选择载体时，应考虑以下一些化学因素。

- ① 催化剂组分是否可能与载体发生化学作用？如果发生，是否是所希望的？

这个问题涉及的面很广，不可能列出简单的图表。以 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为例，通常在 500°C 或更低的温度，即能生成少量尖晶石结构的 NiAlO_4 ，当达到 800°C 时，能大量生成。实验表明，在绝大多数的催化过程中，尖晶石中结合的镍没有催化活性，而试图把铝酸镍还原为金属镍和 Al_2O_3 又十分困难。为了避免催化剂在使用过程中因生成 NiAlO_4 而降低活性，可以在载体中加入 MgO ，使之在烧结过程中预先生成 MgAlO_4 （当然，在 MgAlO_4 不影响催化性能的前提下），再用浸渍法负载 NiO 。或是先将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下（如 1200°C 以上）烧结，使大部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （首要条件是不影响催化性能）。倘若不允许上述两种情况存在，则可以加入过量的镍，一部分镍被 Al_2O_3 消耗掉，另一部分成为活性组分。 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的这些经验，可以作为其它催化剂选择载体的参考。

- ② 载体在操作条件下的化学稳定性。例如， SiO_2 常用作一些催化剂的载体。但是有水蒸气存在时，能生成原硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，转移到气相中。如果发生这种情况，不仅会破坏载体，导致催化剂粉化，而且，当反应温度降低后， $\text{Si}(\text{OH})_4$ 将在某些设备或管道中沉积下来，造成堵塞。

又如，反应中如有 HF 或氟，也会与 SiO_2 反应生成 SiF_4 而转移到气相中，与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的害处相同。

用 MgO 作载体时，若存在水蒸气，会生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

如果载体本身是活性组分的一部分，必须考虑载体是否会被反应物毒化。例如，氧化铝会被 H_2O 毒化，某些硫化物和氯化物对金属氧化物载体起毒化作用。载体的化学稳定性还表现在对温度的稳定性上。某些碳酸盐水合物（如水泥）载体在一定温度下会分解。另外，不仅要考虑正常操作温度下的稳定性，还应考虑特殊反应条件（如可能发生超温或局部过热）下的稳定性。

- ③ 活性组分与载体的协同作用。最复杂的情况是多功能催化剂各种功能在载体表面上的分配问题，在多种可供选择的载体中，往往某一种载体是需要的。例如，铂重整催化剂，酸功能固然能促进异构化，但如果酸性太强，会导致裂化反应。因此，需选择具有合适酸强度的载体。

④ 结构敏感性反应和结构非敏感性反应。根据催化反应的某些特点，常把催化反应分为结构敏感性反应和结构非敏感性反应两类。

结构敏感性反应，或叫需求反应，具有以下一些特点：a) 反应只可能发生在某一特定的位置上（或某一定向晶面上）；b) 反应包含单一的 C—C 键断裂；c) 需要多功能催化剂；d) 需要一个并不太活泼的催化剂，其晶格参数因分散度而改变；e) 可能包含未配对电子的反应物（如 NO）。对于这一类反应，载体的化学因素较重要。

结构非敏感性反应，或叫简单反应，具有以下一些特点：a) 反应包括自由能的大幅度下降；b) 加成反应或消去反应；c) 不需要多功能催化剂；d) 需要一个活泼的催化剂，该催化剂的晶格参数不因分散度的改变而改变。对于这一类反应，选择载体时用不着多做实验，可以节约时间。

2. 物理因素

(1) 机械强度 首先，应考虑操作条件下热波动对载体的影响，某些载体可能因温度大幅度波动，颗粒膨胀、收缩而崩裂；其次，应考虑气流波动时固定床反应器进出口压差的影响，在常压反应时，这一问题并不严重，而在加压反应条件下，气流量的剧烈增减常使催化剂床上下层产生每平方米几公斤直至每平方米数十公斤的压差；再次，应考虑催化剂在运输、装填时的耐磨强度。

(2) 载体的导热性质 载体的导热性质影响到催化剂颗粒内外的温差以及固定床反应器反应管横截面积的温差。在某些特殊情况下，这种温差有利于选择性的提高，因而要求载体导热性愈不良愈好。而在绝大多数情况下，要求导热性良好。但绝大多数常用载体都是热的不良导体，如硅或铝的氧化物，可采用的方法之一是在载体中加入某种导热性良好的物质，以改善载体的导热性能。例如，在 SiO_2 中加入碳化硅。

(3) 载体的宏观结构 载体的宏观结构包括载体的比表面积、孔隙率、孔径分布等。例如，如果用硅氧化物作载体，若要求高的比表面积和细的孔隙，就应该选择硅胶作载体；但是，如要求低比表面积和大孔径载体，可以选择硅藻土。

五、总体设计

原则上，对所设计的催化剂至少有下列三方面的要求：

- ① 单位容积催化剂的活性和选择性愈高愈好；
- ② 催化剂的寿命（活性、选择性、机械强度能稳定保持的时间）愈长愈好；
- ③ 操作费用（主要是动力消耗）和建设投资（涉及催化反应装置结构的复杂程度）愈低愈好。

从表面看来，这三方面的要求都很合理。但是，从催化反应动力学、传热过程、扩散机理、流体动力学等多个角度来分析，很容易看出，这三方面的要求总要发生矛盾。解决矛盾的方法是从已知催化剂的结构参数（包括化学结构和物理结构因素）进行统筹，决定最佳方案。所谓最佳方案，就是能使我们得到最佳经济效果的方案。

例如，在固定床中，由 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气合成 NH_3 。从反应通道来看，可以说是最简单的了，选择性是百分之百，不可能有其它副反应。但是怎样解决催化剂颗粒大小和通气阻力的矛盾，却要进行经济效果上的比较。使用的催化剂颗粒尺寸愈小，则单位容积（重量）催化剂的活性愈高，催化剂的用量和反应器的尺寸可以减少，这在经济上是有利的。但是，另一方面，使用的催化剂颗粒愈小，则通气阻力愈大，动力消耗愈大，这在经济上是不利的。要解决这一矛盾，必须作图（如图 1-4）进行综合比较。

在图 1-4 中, 曲线 1 代表单位产品动力消耗费用, 它随催化剂颗粒直径的增加而减少; 曲线 2 代表单位产品的催化剂和反应器的费用, 它随催化剂直径的增大而增加; 曲线 3 由曲线 1 和曲线 2 相加得到。可以看出, 曲线 3 上存在一个极小点 A, 与 A 点相对应的横坐标上的 A' 点, 即催化剂的最佳直径, 这一点的总费用最小。

经过对催化剂结构参数的统筹来求得催化剂设计性能最佳化的内容很多, 不可能一一举例, 以下提出一些注意事项。

① 遇到催化剂的机械强度和活性之间的矛盾, 常常采用黏结剂来提高催化剂的强度, 同时牺牲一部分容积活性。因为惰性物质增加, 反应器单位容积的活性相对减少。

② 若催化剂耐毒性与活性之间存在矛盾, 而去除微量毒物的净化设备费用较高, 有时宁可牺牲部分活性以增强催化剂的耐毒性。

③ 催化剂预处理的难易。如某些加氢用的 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 最初制备得到的 NiO , 需在较高温度 (350°C) 下还原成 Ni , 若催化反应过程是在远低于还原温度的温度下进行, 就必须在另外的装置中预还原。

④ 催化剂活性和选择性的最佳反应条件 (包括温度、压力、气流等) 与催化反应装置的复杂性等矛盾。要解决这些矛盾, 须从固体催化剂结构参数统筹出发, 例如, 在设计一开始, 根据所设计的催化剂和催化过程的特点, 写出一个初步的程序。另外, 在实验过程中要保留全部的实验数据, 即使某些实验数据在当时看来没有多大意义。

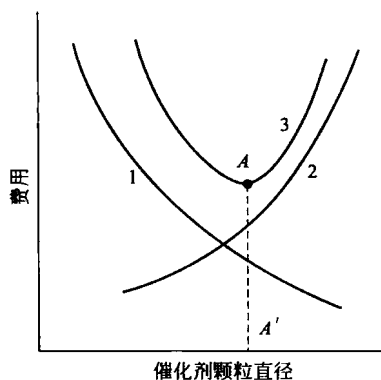


图 1-4 催化剂颗粒尺寸与消耗费用的关系

第三节 催化剂的制备

固体催化剂的制备大致采用如下的部分单元操作: 溶解、沉淀或胶凝、离子交换、洗涤、过滤、干燥、混合、熔融、成型、煅烧和还原等, 催化剂的制备过程是某些单元操作的组合。

一、沉淀法

1. 沉淀剂的选择

采用什么沉淀反应, 选择什么样的沉淀剂, 是沉淀工艺设计的第一步。在充分保证催化性能的前提下, 沉淀剂应能满足技术上和经济上的要求, 下列几个原则可供选择沉淀剂时参考。

(1) 尽可能使用易分解并含易挥发成分的沉淀剂 常用的碱类沉淀剂有: 氨气、氨水、尿素及氢氧化钠等; 盐类沉淀剂有铵盐 (如碳酸铵、硫酸铵、草酸铵及碳酸氢铵) 及碳酸盐 (如碳酸钠) 等; 酸性沉淀剂有: 二氧化碳等。这些沉淀剂的各个成分, 在沉淀反应完成之后, 经过洗涤、干燥与煅烧, 有的可以被洗涤除去 (如 Na^+ 、 SO_4^{2-}), 有的能转化为挥发性气体而逸出 (CO_2 、 NH_3 、 H_2O)。

(2) 形成的沉淀物必须便于过滤和洗涤 沉淀可分为晶形沉淀和非晶形沉淀。晶形沉淀带入的杂质少, 也便于过滤和洗涤, 因此, 应尽量选用能形成晶形沉淀的沉淀剂。盐类沉淀

剂原则上可以形成晶形沉淀，而碱类沉淀剂一般易形成非晶形沉淀。

2. 沉淀的形成条件

(1) 晶形沉淀形成条件

① 沉淀应在适当稀的溶液中进行。这样，沉淀开始时，溶液的过饱和度不至于太大，可以降低晶核生成的速率，有利于晶体长大。

② 开始沉淀时，沉淀剂应在不断搅拌下均匀而缓慢地加入，以免发生局部过浓现象。

③ 沉淀应在热溶液中进行。这样可使沉淀的溶解度略有增大，过饱和度相对降低，有利于晶体生长。同时，温度愈高，吸附的杂质愈少，为了减少因溶解度增大造成的损失，沉淀完毕，应待熟化、冷却后再过滤和洗涤。

④ 沉淀应放置熟化。当沉淀物与母液一起放置一段时间后，由于细小的晶体比粗晶体溶解度大，溶液对大晶体而言，已经达到饱和状态。而对细晶体，尚未饱和，于是细晶体逐渐溶解，并沉积在粗晶体上。如此反复溶解再结晶，结果基本上消除了细晶体，获得了颗粒大小较为均匀的粗晶体。由于粗晶体总的表面积较小，吸附杂质较少。

(2) 非晶形沉淀形成条件

① 沉淀应在含有适当电解质的较浓的热溶液中进行。由于电解质的存在，能使胶体颗粒胶凝；又由于溶液较浓、温度较高，离子的水合程度较小，这样就可以获得较紧密凝聚的沉淀，而不至于成为胶体溶液。

② 在不断搅拌下，迅速加入沉淀剂，使之尽快分散到全部溶液中，析出沉淀。

③ 待沉淀析出后，加入大量的热水稀释，降低杂质在溶液中的浓度，使一部分被吸附的杂质溶解到溶液中。

④ 加入热水后，一般不宜放置，应立即过滤，以防沉淀进一步凝聚而使得表面吸附的杂质裹在里面不易洗去。

3. 沉淀的洗涤

选择洗涤液的一般原则：

① 对于溶解度很小而又不宜形成胶体的沉淀，可用蒸馏水或其它纯水洗涤。

② 对于溶解度较大的晶形沉淀，宜用沉淀剂稀溶液来洗，但是只有易分解并含易挥发成分的沉淀剂才能使用。例如，可用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 稀溶液洗涤 CaC_2O_4 沉淀。

③ 对于溶解度较小的非晶形沉淀，应选择易分解易挥发的电解质稀溶液洗涤。

④ 温热的洗涤液容易将沉淀洗净，通过过滤器也较快，还能防止胶体溶液的形成。但是，在热洗涤液中沉淀损失也较大。所以，溶解度很小的非晶形沉淀，宜用热的洗涤液洗涤，而溶解度大的晶形沉淀，以冷的洗涤液洗涤为好。

4. 沉淀方法

(1) 单组分沉淀法 单组分沉淀法是通过沉淀剂与一种待沉淀组分溶液发生反应，以制备单一组分沉淀物的方法。

(2) 共沉淀法（多组分沉淀法） 共沉淀法是将催化剂所需的两个或两个以上组分同时沉淀的一种方法。其特点是一次可以同时获得几个组分，而且各个组分的分布比较均匀。

二、浸渍法

浸渍是一个简单的操作，通常是将待附载组分的可溶性化合物溶解在水或其它溶剂中，配制成给定浓度的浸渍溶液，然后与处理好的载体相混合，在一定条件下浸泡一段时间，滤去过剩溶液（如果有的话）。或将浸渍液与载体相混合后，一定温度下搅拌、蒸干溶剂。再

经过干燥、煅烧或还原后，便得到附载型催化剂。

三、机械混合

混合可以在任何的相间进行，可以是液—液混合、固—固混合（干式混合），也可以是液—固混合（湿式混合）。例如，水凝胶与含水沉淀物的混合（湿混），含水沉淀物与固体粉末的混合（湿混），多种固体粉末之间的混合（干混）等等。

干式湿和是一个物理过程，化学反应不常见或不明显，湿式混合则可能伴有化学反应。混合的目的，一是促进物料间的均匀分布，提高分散度；二是产生新的物理性质（如塑性），便于成形。

混合设备有模式混合器、轮碾机、球磨机、胶体磨等。

四、离子交换法

离子交换剂是指载有可交换离子（即反离子）的不溶性固态物质。当离子交换剂与电解质溶液接触时，这些离子能与同符号等当量的其它离子交换，前者进入溶液中，后者被吸收到交换剂上。载有可交换阳离子的交换剂称为阳离子交换剂，载有可交换阴离子的交换剂称为阴离子交换剂。能同时进行阳离子和阴离子交换的交换剂称为两性离子交换剂。

典型的阳离子交换过程： $2\text{NaX}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaX}_2(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$

典型的阴离子交换过程： $2\text{XCl}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{X}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$

式中，X 代表离子交换剂的结构单元，s 表示固相，aq 表示水溶液相。

离子交换技术首先应用于水的净化。如将含有 $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ 的硬水用离子交换剂 $\text{NaX}(\text{s})$ 处理，水中的 Ca^{2+} 被吸取，交还 Na^+ ，于是硬水得到了软化。经过反复使用后，交换剂 NaX 的反离子 Na^+ 全部消耗完，达到交换饱和值，失去了效能，离子交换剂由 Na^+ 形态转化为 Ca^{2+} 形态。此时可用钠盐（如 NaCl ）溶液使离子交换剂再生，使之重新转化为 Na^+ 型交换剂。由此可见，离子交换反应是个可逆反应。

许多天然的或合成的产物具有离子交换性质。其中最重要的是离子交换树脂、合成无机离子交换剂、天然矿物离子交换剂和离子交换媒。

五、热熔融

热熔融系借高温条件将催化剂的各个组分熔合成为均匀分布的混合体、合金固溶体或氧化物固溶体，以获得高活性、高热稳定性、高机械强度等性能的催化剂。

固溶体：是指多种固态成分以连续之比而成溶相的体系，即几种固态成分相互扩散所得的极其均匀的混合体。所以，固溶体又称固体溶液。

类质同晶体是由化学式类似、离子半径相近的不同物质形成结构相同或相近的晶体。可看作结构中的某些离子或原子，被其它离子或原子取代而不改变原有结构类型的晶体。

熔炼常在电阻炉、电弧炉、感应炉或其它熔炉中进行。如氨合成熔铁催化剂，可以将天然磁铁矿或合成磁铁矿与添加剂（ Al_2O_3 ， KNO_3 ， CaCO_3 等）的混合物料同时置于熔炉中熔炼制得。

六、催化剂的煅烧和活化

1. 煅烧

催化剂的煅烧是完成催化剂制备后续步骤的一个关键步骤。煅烧条件如果控制不当，则不可能达到前几个步骤所需达到的孔结构、比表面、化学价态、相结构等。