

催化剂载体制备 及应用技术

(第二版)

© 朱洪法 编著



催化剂载体制备及应用技术

(第二版)

朱洪法 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了催化剂载体的作用原理、物理化学性质及制备方法。具体内容包
括：载体的晶体结构及表面化学、固体酸碱、负载活性组分方法、凝胶及其制备等基础知
识，并分别介绍了氧化铝、分子筛、活性炭、硅胶、硅酸铝、硅藻土、膨润土、纳米载体材
料、二氧化钛及其他载体材料的结构、制备方法及其在催化领域中的应用。

本书可供从事石油化工、精细化工及生物化工的科研、生产部门的技术人员及高等学
校、中等专业学校有关师生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

催化剂载体制备及应用技术/朱洪法编著. —2 版.

北京: 石油工业出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-5183-0365-6

I. 催…

II. 朱…

III. ①催化剂载体-制备

②催化剂载体-应用

IV. TQ426. 65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 210811 号

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com

编辑部: (010) 64523735 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 27.5

字数: 710 千字

定价: 98.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

第一版前言

在现代石油化工及化学工业中，90%以上的化学反应是通过催化剂实现的。新能源开发、资源综合利用、环境污染整治、新工艺技术的开发都离不开催化剂和催化技术。催化技术与催化科学已成为当代石油化工和化学工业的基石与支柱，催化科学已成为化学学科的前沿领域。

我国催化剂的研制，在新中国成立前还是空白，随着石油化工的发展，经过几十年的努力，催化剂的研制及生产都取得了很大成绩。许多催化剂已基本实现了自给，部分催化剂还出口国外。

催化剂的品种及数量很多，无论是炼油、石油化工或精细化工所使用的固体催化剂，都需要使用载体，载体的性能对催化剂活性、选择性、传热与传质性能，以及使用寿命和降低生产成本等都有很大影响；而且，载体在整个催化剂的研制开发中，往往又是费时及技术难度较大的一个环节。选择和制备出一种好的载体往往需要有多方面的知识。

国内外关于催化剂载体的制备理论、方法及其应用，往往都散见于有关催化剂制备的文献中，专著甚少。为适应催化技术及催化学科的发展，本书从实用角度出发，较全面而系统地介绍有关催化剂载体的作用原理、物理化学性质、制备方法及国内外有关催化剂载体的生产及应用情况。在介绍基础知识之后，还分别介绍氧化铝、分子筛、活性炭、硅胶、硅酸铝、硅藻土、膨润土、二氧化钛、纳米载体材料和其他载体材料的结构、性质、制备方法，以及在催化领域中的应用，供科研、生产及教育部门从事催化剂研制和生产的同志们参考。

参加本书编写的还有朱玉霞、张晶同志。

由于催化剂载体品种多、涉及范围广，加之作者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

第二版前言

载体与催化活性组分及助催化剂共同构成现代多相反应应用工业催化剂的三个基本要素。载体不仅起着固体催化剂中负载活性组分及助催化剂的作用，赋予催化剂机械强度，具有适宜的形状、粒度和有效的孔结构及比表面积。载体还起着调整金属粒子的特性、影响其吸附和反应性质、为反应提供酸性中心，在与金属发生强相互作用时，还可在金属与氧化物界面上形成新的催化官能团。大多数固体催化剂是先制备出载体，再用各种方法将活性组分负载在载体上。所以，载体是制备各种用途催化剂关键的一步，它基本上确定了催化剂的某些物化性质，如强度、细孔结构及比表面积等。无论在炼油、石油化工、精细化工、高分子化工、化肥及环境保护等各种类型催化剂的研究及开发中，催化剂载体的选择及制备方法已越来越受到催化工作者的重视。

目前，国内已出版的有关催化剂专著已不少，但多数偏重于催化原理、催化反应过程、催化剂设计或某一专业的催化剂论述。本书是国内第一部关于催化剂载体专著，也是目前唯一全面介绍各种类型载体用途及制法的书籍。本书第一版出版以来，受到催化剂研制及生产者的广泛欢迎。在本书再版时，对全书内容作了适当取舍及更新，并增补催化剂载体的相关内容。

参加本书编写的还有中国海洋石油总公司的刘丽芝、中国石油大学（华东）的孙亚楠、中国石化石油化工科学研究院的刘畅。

由于可用于制造催化剂的载体材料种类很多，涉及面广，书中不妥及错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2014年5月

目 录

第 1 章 载体的作用及种类	(1)
1.1 工业催化剂的分类	(1)
1.2 固体催化剂的组成	(2)
1.3 载体的作用	(4)
1.4 载体与金属活性组分的相互作用	(9)
1.5 催化剂载体的种类.....	(10)
1.6 载体性质与催化剂性能的关联.....	(16)
1.7 杂质含量对载体作用的影响.....	(17)
第 2 章 催化剂载体的研制及生产概况	(19)
2.1 各类催化剂载体的使用情况.....	(19)
2.2 国外催化剂及载体的生产公司类型.....	(19)
2.3 国外催化剂载体生产厂.....	(21)
2.4 国内催化剂载体生产厂.....	(25)
第 3 章 粉体颗粒的表征及力化学性质	(29)
3.1 概述.....	(29)
3.2 粒径及粒度分布.....	(30)
3.3 粉体的摩擦特性.....	(34)
3.4 粉体的力化学性质.....	(35)
第 4 章 载体的物理性质及对催化活性的影响	(37)
4.1 密度.....	(37)
4.2 空隙率.....	(39)
4.3 载体的孔结构.....	(40)
4.4 比表面积.....	(44)
4.5 机械强度.....	(46)
4.6 载体孔结构的形成方法.....	(48)
4.7 载体孔结构对催化剂性能的影响.....	(51)
第 5 章 载体的晶体结构	(56)
5.1 概述.....	(56)
5.2 晶系和晶面.....	(57)
5.3 晶体中的原子堆积.....	(59)
5.4 晶体的键型及分类.....	(61)
5.5 晶体制备.....	(64)
5.6 晶体的不完整性.....	(66)
第 6 章 催化表面化学	(69)
6.1 概述.....	(69)

6.2	固体表面的真实结构	(69)
6.3	固体表面的吸附作用	(73)
6.4	固体表面改性	(81)
第7章	固体酸碱及其催化性质	(84)
7.1	酸碱的定义	(84)
7.2	固体酸碱	(86)
7.3	酸中心类型测定方法	(87)
7.4	酸强度及碱强度	(88)
7.5	酸量和碱量	(91)
7.6	载体的酸碱结构	(94)
7.7	固体超强酸与超强碱	(102)
第8章	胶体及其制备	(106)
8.1	分散体系的分类	(106)
8.2	溶胶	(107)
8.3	单分散溶胶的制备	(108)
8.4	胶体粒子的电荷	(109)
8.5	胶体粒子的结构	(110)
8.6	亲液胶体与疏液胶体	(112)
8.7	溶胶的稳定性	(112)
8.8	胶凝作用与胶溶作用	(114)
8.9	稳定剂	(115)
8.10	凝胶的形成及其性质	(115)
8.11	凝胶的老化	(117)
8.12	凝胶的洗涤	(118)
8.13	凝胶的干燥	(119)
第9章	载体负载活性组分的方法	(121)
9.1	浸渍法	(121)
9.2	共沉淀法	(131)
9.3	离子交换法	(132)
9.4	混合法	(133)
9.5	喷涂法	(134)
9.6	均相催化剂的负载化	(134)
第10章	载体的成型	(145)
10.1	载体颗粒的形状和大小	(145)
10.2	影响载体成型强度的因素	(147)
10.3	成型助剂	(149)
10.4	各种载体成型方法	(153)
第11章	载体的热处理	(154)
11.1	概述	(154)
11.2	干燥	(154)

11.3	焙烧	(158)
第 12 章	氧化铝	(164)
12.1	概述	(164)
12.2	氢氧化铝的分类及制法	(184)
12.3	氧化铝的分类和晶体结构	(209)
12.4	氧化铝的孔结构	(213)
12.5	氧化铝的表面性质	(220)
12.6	氧化铝的改性	(223)
12.7	负载超强酸的氧化铝	(225)
12.8	氧化铝在催化过程中的应用	(226)
第 13 章	分子筛	(235)
13.1	概述	(235)
13.2	分子筛的命名	(242)
13.3	分子筛的结构	(243)
13.4	分子筛合成机理	(250)
13.5	分子筛合成方法	(255)
13.6	分子筛的吸附特性	(264)
13.7	分子筛的离子交换性能	(267)
13.8	分子筛的催化特征及催化活性中心	(269)
13.9	分子筛作催化剂载体的应用示例	(274)
第 14 章	活性炭	(280)
14.1	概述	(280)
14.2	活性炭的种类	(283)
14.3	活性炭的制备方法及制炭理论	(284)
14.4	炭分子筛的制法	(291)
14.5	活性炭的微晶结构	(293)
14.6	活性炭的细孔结构	(295)
14.7	活性炭的表面化学结构	(297)
14.8	活性炭的吸附性质及吸附机理	(300)
14.9	活性炭作催化剂载体的应用	(302)
14.10	活性炭性能的高功能化	(304)
第 15 章	硅胶	(308)
15.1	概述	(308)
15.2	硅溶胶	(309)
15.3	硅胶的主要种类	(310)
15.4	硅胶作催化剂载体的应用	(314)
15.5	硅胶的制备方法	(318)
15.6	二氧化硅气凝胶的制备	(326)
15.7	硅胶的表面结构及其与催化作用的关系	(328)
第 16 章	硅酸铝	(332)

16.1	硅酸铝的结构	(332)
16.2	硅酸铝作催化剂载体的应用	(332)
16.3	硅酸铝载体的制备方法	(340)
第 17 章	硅藻土	(343)
17.1	概述	(343)
17.2	硅藻土的种类	(345)
17.3	硅藻土的化学组成	(346)
17.4	硅藻土的孔结构	(347)
17.5	硅藻土的相组成	(348)
17.6	硅藻土的表面性质	(348)
17.7	硅藻土的热稳定性	(349)
17.8	以硅藻土作载体的催化剂制备方法	(351)
第 18 章	离子交换树脂	(354)
18.1	概述	(354)
18.2	离子交换树脂的组成	(354)
18.3	离子交换树脂的分类	(355)
18.4	离子交换树脂的合成方法	(356)
18.5	离子交换树脂作催化剂载体的应用	(357)
18.6	酶的树脂法固定比	(360)
第 19 章	纳米载体材料	(364)
19.1	概述	(364)
19.2	纳米材料在催化领域中的应用	(364)
19.3	纳米材料的结构特征	(366)
19.4	纳米材料的理化性质	(367)
19.5	纳米材料的制备方法	(368)
第 20 章	二氧化钛	(374)
20.1	概述	(374)
20.2	二氧化钛用作催化剂载体的前景	(374)
20.3	二氧化钛载体的表面酸性	(376)
20.4	超细 TiO_2 的合成	(377)
20.5	$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 复合载体	(380)
第 21 章	膨润土	(382)
21.1	概述	(382)
21.2	钠基和钙基膨润土	(383)
21.3	膨润土的特性及应用	(384)
21.4	有机膨润土	(385)
21.5	膨润土作催化剂载体的应用——杂多酸在膨润土上的负载化	(386)
第 22 章	其他载体材料	(389)
22.1	海泡石	(389)

22.2	纤维材料·····	(391)
22.3	精细陶瓷材料·····	(395)
22.4	金属载体材料·····	(396)
22.5	无机膜材料·····	(397)
22.6	交联黏土及水滑石类阴离子黏土·····	(400)
22.7	碳化硅·····	(403)
22.8	金属磷酸盐·····	(405)
22.9	稀土材料·····	(406)
第 23 章	整体式催化剂载体 ·····	(413)
23.1	整体式催化剂·····	(413)
23.2	整体式催化剂载体的分类·····	(414)
23.3	蜂窝载体的孔道形状及结构表征·····	(415)
23.4	堇青石陶瓷蜂窝载体·····	(417)
	参考文献 ·····	(421)

第 1 章 载体的作用及种类

1.1 工业催化剂的分类

石油化学工业的发展在很大程度上依赖于催化剂的发展，近年来，除石油炼制、石油化工、精细化工及其他化工过程耗用大量催化剂外，在能源利用、三废治理等方面催化剂也起着越来越重要的作用。催化剂种类很多，用途各异，美国、日本及西欧等国对催化剂有不同的分类方法。根据使用对象不同，我国大致将工业催化剂分成石油炼制催化剂、石油化工（基本有机原料）催化剂、精细化工催化剂、高分子合成催化剂、化肥（无机化工）催化剂、环境保护催化剂及其他催化剂等类别。图 1-1 示出了工业催化剂的主要分类及相关的主要催化过程。

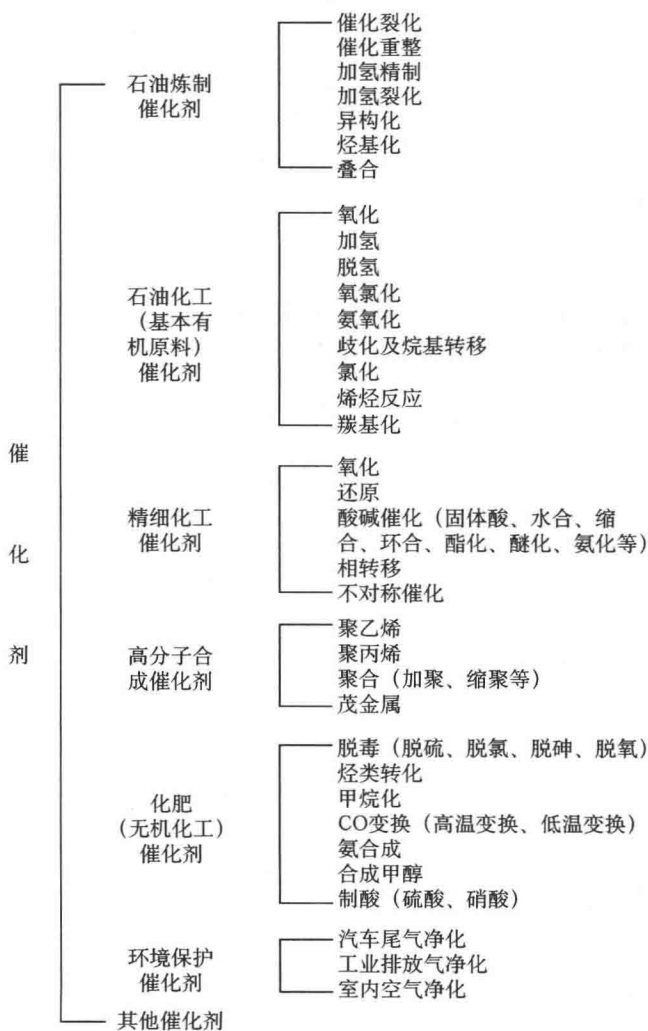


图 1-1 工业催化剂分类

根据催化剂与反应物所处的不同状态,催化作用可分为均相催化及多相催化。均相催化是催化剂与反应物处于相同相的催化作用,又可分为气相、固相和液相三类,而工业上主要是液相催化,如乙烯在硫酸作用下水合为乙醇,环氧氯丙烷在碱催化下水解为甘油等。多相催化是指催化剂和反应物处于不同的相,在催化剂界面上引起的催化反应。在多相催化中最重要的是使用固体催化剂,反应物为液相或气相,催化反应在两相间的界面上反应。在上述七大类催化剂中,大多数都是固体催化剂。例如催化裂化、催化重整、加氢裂化、加氢精制、芳烃氧化、氨氧化、乙烯氯化、汽车尾气处理等,都是使用固体催化剂的催化过程。

1.2 固体催化剂的组成

固体催化剂一般由活性组分、助催化剂及载体三部分组成,但部分催化剂只有活性组分及载体两部分。选择活性组分是研制催化剂首先要考虑的问题,它对催化剂的活性及选择性起着决定性作用。活性组分确定以后,选择载体则是需要考虑的另一个重要问题。助催化剂与载体的作用有时不太好区分。研究发现,在活性组分中加入少量其他物质(助催化剂)后,催化剂在化学组成、晶体结构、离子价态、酸碱性质、比表面大小、机械强度及孔结构上都可能产生变化,从而大大增加催化剂的活性及选择性,而载体有时候也能起到这种作用。所以一般将催化剂中含量较少(通常低于总量的1/10)而又关键性的第二组分称为助催化剂。如果第二组分的含量较大,且它所起的作用主要是改进所制备催化剂的物理性能时,就称为载体。表1-1示出了一些催化反应中所用固体催化剂的活性组分、助催化剂及载体。

表1-1 一些催化反应中所用催化剂的活性组分、助催化剂及载体^[1,2]

反 应	活性组分	助催化剂	载 体
催化重整	Pt、Pd、Re、Sn、Cr ₂ O ₃ 、MoO ₃ 、V ₂ O ₅ 等	Cl	Al ₂ O ₃
加氢精制	Co、Mo、Ni、W	P ₂ O ₅ 、F	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
加氢裂化	W、Ni、Mo	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、沸石
催化裂化	分子筛	稀土金属	高岭土、改性白土
加氢脱硫	Co、Mo、Ni		Al ₂ O ₃ 、BaSO ₄ 、活性炭
烯烃叠合	H ₃ PO ₄ 、分子筛		硅藻土
C ₂ 加氢除炔	Pd、Ni、Co、Cr	Cu、Mo	Al ₂ O ₃
烷烃异构化	Pt、Pd、Ni、Mo	卤素	Al ₂ O ₃ 、分子筛
苯加氢	Ni、Pt、Ru、Mo		Al ₂ O ₃
乙烯氧化制环氧乙烷	Ag	碱金属、Mo、W、Cr	Al ₂ O ₃
乙烯气相法合成乙酸乙烯酯	Pd、Au	K、Ba	活性炭、SiO ₂
丙烯氧化制丙烯酸	Mo、Bi、Co、Ni、Fe、Te	V、K、P、Si、Ti、Cs	Al ₂ O ₃
丙烯氨氧化制丙烯腈	Mo、Bi、P、Fe、Co	Ce、Mn、Fe、Te	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
正丁烷或苯氧化制顺酐	V、Mo、P	B、Mn、W、Bi、Te、Co、Ti	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂

续表

反 应	活性组分	助催化剂	载 体
邻二甲苯或萘氧化制苯酐	V、Ti	K、Nb、Sb、P、K、Na、Cs、Mo、Rb	SiO ₂ 、陶瓷、SiC、TiO ₂
CO 及 H ₂ 合成甲醇	Zn、Cr、Al	V、Mg、Ta、Cd	尖晶石
苯及乙烯合成乙苯	AlCl ₃ 、分子筛		分子筛
苯及丙烯合成异丙苯	多磷酸、分子筛		硅藻土
甲苯歧化	丝光沸石、ZSM 与分子筛	F、B	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃
乙烯氧氯化	Cu	K、Mg、Ce	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
聚乙烯	Mg、Ti、茂金属	Al (C ₂ H ₅) ₃	SiO ₂
聚丙烯	Ti、Mg、茂金属	有机铝化合物	镁化合物

载体用于催化剂的制备上，原先的目的是为了节约贵重材料（如 Pd、Pt、Au 等）的消耗，即将贵金属分散负载在体积松大的物体上，以替代整块金属材料使用。另一个目的是使用强度较大的载体可以提高催化剂的耐磨及抗冲击强度。所以，初始的载体是碎砖、浮石及木炭等，只从物理、机械性质及价格低等方面加以考虑，而后在应用过程中发现，不同材料的载体会使催化剂的性能产生很大差异，才开始重视对载体的选择并进行深入的研究。

用作催化剂载体的物质可分为天然物及合成物质两类，天然物质（如浮石、白土、硅藻土、铁矾土及石英等）由于其来源不同在性质上有很大差异，而且它们所具有的比表面积及细孔结构都有限，加上还夹带一些杂质。所以，目前工业催化剂所用载体大部分采用人工合成的物质，有时为了降低成本或某种性能的需要，也在合成物质中混入一定量的天然物质。

目前，用合成物质制备的催化剂载体（如 Al₂O₃、SiO₂、分子筛等）种类已很多，而且用于不同催化剂上有相应的不同制备方法。一般来说，用作催化剂的载体应具备以下条件：

(1) 具有能适合反应过程的形状；

(2) 有足够的机械强度，以经受反应过程的机械或热的冲击；有足够的抗拉强度，以抵抗催化剂使用过程中逐渐沉积在细孔里的污浊物的破裂作用；对流化床用催化剂载体还需有足够的耐磨强度；

(3) 有足够的比表面积及细孔结构，以便能在其表面能均匀负载活性组分，为催化反应提供场所；

(4) 有足够的稳定性，以抵抗活性组分、反应物及反应产物的化学侵蚀，并能经受催化剂的再生处理；

(5) 不会有任何可以使催化剂中毒的杂质；

(6) 导热系数、堆积密度适宜；

(7) 制备方便、原料易得，制备时三废排放少。

而在选择及使用载体时，应该首先考虑到以下问题：

(1) 所选择的载体是否具有催化活性；

(2) 载体是否可能与活性组分发生化学作用。如有作用，这种作用是要要求的还是不需要的，产生的影响如何；

(3) 活性组分采用什么方式负载在载体上；

(4) 需要的比表面积、孔体积及细孔结构、机械强度、导热性、形状及堆积密度等有关指标的范围。

有些催化剂载体制备过程是十分复杂的，技术难度也较大。因此有些用户往往是向一些专业生产厂订购某种载体。有时由于保密或其他某种原因不能明确提出使用目的，或者难以提出所要求的性能指标时，载体生产厂只能提供多种产品的样品，由使用者多次使用，这样做既费时，收效也不太大。如果使用者能对所选用载体性能要求有基本了解，能更详细的提出所需载体的形状，孔结构、强度等有关数据，生产厂就有可能提供更适用的产品，或者按照用户要求进行试制，见效也就更快。

1.3 载体的作用

载体的机械功能是作为活性组分的骨架，起着分散活性组分并增加催化剂强度的作用。而实验表明，载体除了这种纯粹的机械功能以外，更重要的是它会对催化剂的活性及选择性产生很大影响。例如，在乙烯气相氧化制乙酸乙烯酯的反应中，组成不同的载体及不同焙烧温度进行热处理时，对反应产物收率的影响如表 1-2 所示。从表中看出，当催化剂的载体组成相同而焙烧温度不同时，1200℃下焙烧的催化剂其乙酸乙烯酯的产率要比 900℃下焙烧时高两倍；此外，组成不同的载体都在 900℃下焙烧时，其产率也相差两倍。可见，载体对催化剂的性能影响是很大的。

表 1-2 不同载体组成及焙烧温度对反应活性的影响

催化剂活性组分	载体组成, %	焙烧温度, °C	乙酸乙烯酯产率 mol/ (g · h) × 10 ³
Pd	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ = 99 : 1	900	1.77
Pd	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ = 90 : 10	900	0.61
Pd	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ = 90 : 10	1200	1.74

同一种催化反应，使用相同活性组分，但选用的载体不同时，所得催化剂活性及产物组成也会有很大差异，表 1-3 示出了不同载体制得的催化剂对肉桂醛加氢反应速度的影响。又如用羰基铑化合物[Rh₄(CO)₁₂]进行 CO-H₂反应制合成醇的反应，当所采用的金属氧化物载体种类不同时，对反应选择性会产生很大影响，其结果如表 1-4 所示。

一般情况下，载体的作用在于改进催化剂颗粒的物理性质，如增加催化剂的比表面积及孔体积。但在很多情况下，载体负载活性组分后，活性组分与载体之间发生某种形式的作用，以致活性表面的本质产生改变，这就上面所示例子也能得到启示。载体在催化剂中的作用，有时是十分复杂的，我们将这些作用归结为以下几个方面^[3]。

1.3.1 增加有效表面和提供合适的孔结构

催化剂所具有的孔结构及有效表面是影响催化活性及选择性的重要因素。采用适宜的载体及相应的制备方法，可使负载催化剂具有较大的有效表面及适宜的孔结构。一般认为，在多孔性固体催化剂上所进行的催化反应会经历以下步骤：

(1) 呈流体的反应物分子的主体向催化剂外表面方向移动（或扩散），部分反应物分子在催化剂表面发生化学反应；

(2) 未反应的剩余反应物分子继续向催化剂微孔内部移动（或扩散）；

- (3) 在催化剂细孔内部（内表面）发生反应；
 (4) 生成的产物分子由细孔内部向外移动（或脱附）；

表 1-3 不同载体对肉桂醛加氢反应速度的影响^①

载体	甲 醇		乙 醇		乙 酸	
	HC ^② %	进料速度 mLH ₂ /min	HC ^② %	进料速度 mLH ₂ /min	HC ^② %	进料速度 mLH ₂ /min
C	55	18	50	21	73	29
BaSO ₄	96	17	91	6	60	5
BaCO ₃	54	12	— ^③	— ^③	— ^③	— ^③
CaCO ₃	72	16	95	4	54	11
Al ₂ O ₃	94	17	100	6	77	24
硅藻土	93	14	— ^③	— ^③	99	7
MgCO ₃	56	12	84	6	35	15

① 200mg5%的钯载在载体上，2.0mL肉桂醛，50mL溶剂；室温常压；

② 反应终止后，产物中氢化肉桂醛的百分含量；

③ 中毒情况未测定。

表 1-4 不同载体对 Rh₄(CO)₁₂ 催化剂进行 CO-H₂ 反应选择性的影响^⑤

金属氧化物载体 M _x O _y	反应 温度 ℃	CO 转 化率 ^② %	生成物的碳效率 ^① , %							
			含 氧 化 合 物				烃 类 ^④			
			CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHO	CH ₃ COOCH ₃	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄
ZnO (20g)	220	9.7	95.4	0	0	0	4.6	0	0	0
MgO (20g)	220	25.7	90.5	1.6	0	0	7.8	+	+	+
CaO (20g)	232	8.0	98.3	0.3	0	0	0.9	0	0	0
La ₂ O ₃ (20g)	224	36.4	20.2	61.1	+ ^③	+	11.9	0.8	4.4	1.3
Nd ₂ O ₃ (20g)	220	27.8	25.2	54.3	+	+	13.7	1.7	3.8	1.0
CeO ₂ (20g)	238	19.5	10.4	38.8	2.2	+	27.1	6.8	10.2	4.4
TiO ₂ (20g)	210	45.6	3.9	22.8	+	+	42.2	9.6	14.8	6.8
ZrO ₂ (20g)	215	23.3	14.8	47.0	0.6	-	34.3	0.8	1.2	0.7
ThO ₂ (20g)	175	39.5	12.7	39.1	+	+	21.9	2.7	13.2	10.0
SiO ₂ (5g)	235	13.5	3.0	3.0	-	-	66.7	9.0	13.3	4.7
γ-Al ₂ O ₃ (20g)	250	43.0	+	+	-	-	67.0	12.0	14.0	6.0
WO ₃ (20g)	200	38.3	0	0	0	0	84.2	6.9	4.8	3.9

① 碳效率 = $iC_i / \sum_{i=0}^n iC_i \times 100\%$, i = 生成物分子中的碳数目；② CO : H₂ = 20 : 45；

③ “+” 表示 0.1% 以下；④ C₂ = C₂H₄ + C₂H₆；C₃ = C₃H₆ + C₃H₈；C₄ = C₄H₈ + C₄H₁₀；

⑤ 活性组分 Rh₄(CO)₁₂ 为 0.10~0.12g，负载在上述各种金属氧化物上制成催化剂。

(5) 产物分子从催化剂外表面向流动主体移动（或扩散）。

因此，载体为这种催化反应历程提供适宜的表面及孔道或孔结构时，催化反应就能有效地进行。所以，有些活性组分，如粉状金属镍、金属银等，它们对某些反应虽有活性，但只有当负载于某种有一定孔结构的载体上并经成型后才能付于实用。又如氧化钼及氧化铬是结

晶发达容易分散的细粒，如果用适当的方法负载在氧化铝上就能显著提高其催化活性。在这种情况下，加入载体的结果使活性组分有较大的暴露表面、丰富的孔道，使微粒分散强化，增加了比表面积，从而提高本身表面积小的活性组分的催化性能。使用少量的活性组分就能获得同样的表面积和活性，这对于如 Pt、Pd 之类的贵金属来说更有特殊意义。

如上所述，选作催化剂用的载体希望具有适合于该反应物分子进入的细孔结构。如分子筛用作载体时，它不但具有筛分分子的作用，而且本身也具备催化作用，可以做到只使特定分子的反应物分子发生选择催化作用。例如，石油催化裂化采用以稀土金属离子进行阳离子交换制得的分子筛及 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂时，由于反应产生的积炭会附着在催化剂上而使催化剂活性下降，进行催化剂再生时则会产生大量一氧化碳而污染环境。因此，为了使产生的一氧化碳完全氧化，可以在分子筛上负载 Pt，这种 Pt/分子筛催化剂的细孔结构对石油分子的分解活性并不发生影响，但它却能使一氧化碳完全氧化。显然，这也是载体提供合适细孔结构导致的结果。

1.3.2 提高催化剂的机械强度

固体催化剂在使用过程中抵抗摩擦、冲击、受压及由于温度变化、相变等原因引起的各种应力的能力，统称为机械强度或机械稳定性。无论是固定床或流化床用催化剂，都要求催化剂具有一定机械强度。固定床催化剂对强度的要求随反应器类型及使用条件而异，主要考虑催化剂装填、取出时的磨损，因压力变化引起的破坏，因炭析出引起的粉碎以及由于急冷、受热引起破坏等因素。流化床催化剂则要求有很高的耐磨强度。例如萘催化氧化反应，用 V_2O_5 作催化剂，反应是在流化床上进行的强放热反应，反应物在爆炸范围内操作，有发生深度氧化的可能，因此要求催化剂载体具有高度热稳定性及耐磨强度，因此选择比表面较小，或孔隙较大的 SiO_2 作载体，能满足对萘氧化催化剂的性能要求。又如乙烯氧氯化制二氯乙烷催化剂，选用 Al_2O_3 作载体比用 SiO_2 具有更好的耐磨强度。

有些催化剂往往需要将活性组分负载于载体后才能使催化剂获得足够的机械强度。机械强度较高的催化剂可以经受颗粒与颗粒、流体与颗粒、颗粒与反应器之间的摩擦，运输、装填过程的冲击，由于压力降、热循环及相变等引起的内应力及外应力，而不显著磨损或破碎。对一些强放热的氧化反应，如邻二甲苯氧化制苯酐催化剂为了使催化剂在使用过程不因高温而碎裂，常使用刚玉、碳化硅等具有很高机械强度及导热性的材料作载体。

1.3.3 提高催化剂的热稳定性

工业上许多催化反应都是在高温条件下进行，如重油加氢裂化、催化燃烧、汽车尾气净化等，这类反应用的催化剂必须具有良好的热稳定性。

不使用载体的催化剂，活性组分颗粒紧密接触。在高温下，由于颗粒相互作用会逐渐聚集增大，使表面积减少，严重时则因烧结而导致活性显著下降。活性组分负载于载体上时，可以将催化剂活性组分的颗粒分散，防止颗粒因受高温而聚集。同时还因提高分散度、增加散热面积和导热系数，有利于热量除去，维持催化剂高温活性。例如，将 Pd 及 Cu 单独用作加氢、脱氢反应的催化剂，反应温度在 200°C 时，就会发生半熔融和烧结而失去催化活性，如果将这些金属催化剂负载在 Al_2O_3 或 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上时，由于金属分散度大大提高，即使在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 的高温下长期使用也不发生烧结现象^[3]。显然，这是由于载体提高了催化剂的热稳定性，才使催化剂寿命延长。由此例也可看出，选择的载体本身应具有较好的热稳定性，在高温下自身不发生晶相变化，才能保证制得的催化剂有满意的热稳定性。在实用上，多数载体都是导热性能较好的材料。

1.3.4 提供反应活性中心

所谓活性是指某一特定催化剂影响反应速率的程度。而活性中心是指催化剂表面上具有催化活性的最活跃区域。活性中心不是杂乱无章地散布在催化剂表面上，而是呈一定的几何规律。通常认为，固体催化剂不会是以全部物质参加反应，催化作用只是由一小部分特别活动的表面部分引导进行的。以合成氨的铁催化剂为例，表面原子只占全部催化剂的 1/200，而活性中心部分却只有 1/2000。发生催化反应时，一个反应物分子中的不同原子可能同时被几个邻近的活性中心所吸附。由于活性力场的作用，使分子变形而生成活化络合物。然后活化络合物分子中的键进行重排而形成新的化合物。一般的催化剂，其活性中心形成与载体和性质关系不大，但有些载体，尤其是具有固体酸或固体碱结构的载体也可能提供某种功能的活性中心。以铂重整反应为例。铂重整反应类型很多，例如，正己烷重整反应中包括异构化和加氢、脱氢两种反应。正构烷烃异构化反应可用图 1-2 来表示。



图 1-2 正构烷烃异构化反应

图 1-2 中 Me 代表金属催化剂的活性中心，HA 代表酸性催化剂活性中心。在铂重整反应中，活性组分常用的是 Pt，载体为 Al_2O_3 。所以，Me 是 Pt 活性中心，HA 是 Al_2O_3 表面活性中心。该反应是在加氢、脱氢活性中心和促进异构化反应的酸性中心上发生，而后者则是由 Al_2O_3 载体所提供，用酸处理的 Al_2O_3 就能产生这种功能。载体这种提供活性中心的能力，实际上也常常与催化剂的多功能催化作用相联系。实践也表明，重整催化剂需要具备两种催化物质：一个是缺电子，可以吸附氢离子，以便促进加氢、脱氢反应的物质；另一个是酸性功能促进异构化作用的物质，这种物质与使用的载体有关。在上述反应中活性组分除 Pt 外，还可使用 Pd、Ni 等金属，而促进异构化的除 Al_2O_3 外，还可使用硅酸铝或分子筛。实际反应中，只有当催化剂的活性组分与载体提供的酸性组分之间的比例适当时，催化剂才能发挥最佳效能。

1.3.5 与活性组分作用形成新的化合物^[4]

有时，当活性组分负载在载体上后，由于两者的作用或因形成吸附键，部分活性组分与载体间可能形成新的化合物，并对催化活性产生影响。例如，用共沉淀法制取 Ni 催化剂时。当采用 SiO_2 作载体，制得的催化剂对 $-\text{C}=\text{C}-$ 加氢反应及 $-\text{C}-\text{C}-$ 加氢分解都有很高活性。当改用 Al_2O_3 为载体时，催化剂对 $-\text{C}=\text{C}-$ 加氢反应仍有很高活性，而对 $-\text{C}-\text{C}-$ 加氢分解反应的活性很低。使用矿物酸对以 Al_2O_3 为载体的催化剂进行处理后，它对 $-\text{C}=\text{C}-$ 加氢反应仍有很高活性，而对 $-\text{C}-\text{C}-$ 加氢分解反应几乎没有活性。经过考察发现，用 SiO_2 作载体的催化剂，活性组分 Ni 并不与 SiO_2 形成化合物，Ni 以纯金属状态存在，所以对上述两种反应都呈现活性，而使用 Al_2O_3 作载体的催化剂，部分 Ni 与 Al_2O_3 形成了铝酸镍，使得负载的 Ni 含量减少，所以对 $-\text{C}=\text{C}-$ 加氢反应有较高活性，而对 $-\text{C}-\text{C}-$ 加氧分解反应只稍呈活性。而催化剂用矿物酸处理后，将负载的 Ni 溶掉而只留下铝酸镍。所以它只对 $-\text{C}=\text{C}-$ 加氢反应有活性，而对 $-\text{C}-\text{C}-$ 加氢分解没有活性，这说明 Ni 与铝酸镍所呈现的催化活性是不同的。上述例子说明，活性组分负载于载体上而形成新的化合物或固熔体时，所产生的化合形态及晶体结构会造成催化活性的改变。这时候载体的作用与助催化剂的作用相类似，在催化裂化用 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 催化剂上都可产生这种现象。关于载体与金属活性组分的相互作用还将在 1-4 节中作更详细