

---

# 催化剂的制备

Ⅲ

制备非均相催化剂的科学基础

---

〔比〕 G. 庞斯莱特 等编

---

化学工业出版社

DF28/01  
**催化剂的制备**

**III**

**制备非均相催化剂的科学基础**

〔比〕 G. 庞斯莱特 等编

梁育德 缪雪如 译  
王 杰 徐世钧

**化学工业出版社**

G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs (Editors)

**PREPARATION OF CATALYSTS III**

Scientific Bases for the Preparation of  
Heterogeneous Catalysts

Elsevier Science Publishing Company Inc.

Amsterdam-Oxford-New York 1983

**催 化 剂 的 制 备**

**III**

制备非均相催化剂的科学基础

梁育德 缪雪如 译  
王 杰 徐世钧

责任编辑: 王 琳 何曙霞

封面设计: 季玉芳

\*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张16<sup>3</sup>/<sub>4</sub>字数373千字

1991年7月第1版 1991年7月北京第1次印刷

印 数 1—1,500

ISBN 7-5025-0864-3/TQ·504

定 价 11.20元

## 内 容 提 要

本书选译于1982年9月比利时布鲁塞尔第三届“催化剂的制备”国际会议的会议文集。原文集收录论文60篇，报告6篇，根据国内科研实际从中选译32篇论文，编成本书。

本书主要论述负载型催化剂的制备、浸渍、活化；催化剂的性质与表征；催化剂的设计；载体和制备条件、活化步骤对催化剂的分布、分散性和催化活性的影响等内容，从不同角度探讨催化剂制备的科学基础，力求反映工业催化剂制备发展的新趋势。多数论文后附有会议记录，可看出与会学者的着眼点及国际上的研究动向。

本书可供催化研究人员和工程技术人员参考，亦可供有关专业研究生阅读。

本书由化工部北京化工研究院梁育德、缪雪如、王杰和上海石化总厂研究院徐世钧翻译。

2007  
7

# 目 录

负载型催化剂的制备和热预处理 .....	1
催化剂浸渍的理论和实验 .....	37
在制备石脑油重整催化剂中 $H_2PtCl_6$ 和 $HCl$ 在 $Al_2O_3$ 上的 竞争吸附 .....	53
载体浸渍用氯铂酸的溶剂性质对铂加氢催化剂的分 布、分散性和活性的影响 .....	65
各活化步骤对氯化氧化铝负载的铂的分散性及催化活 性的影响 .....	78
多晶氧化锡上负载铂微晶的制备和性质 .....	90
分子沉积法制备 $Pt-Sn/Al_2O_3$ 催化剂及其性质 .....	102
用液相还原法生产银双金属催化剂 .....	113
低表面氧化铝上高分散钨催化剂的制备和表征及其对 加氢反应的影响 .....	128
氧化镁-氧化铝-磷酸铝体系催化剂载体内孔的设计 .....	143
表面涂层催化剂中活性组分层的生成 .....	156
在镍/氧化铝催化剂中制备方法对结构、稳定性和金 属/载体作用的影响 .....	168
水蒸汽转化和甲烷化用的热稳定和机械稳定的催化剂 与催化剂设计的新概念 .....	213
用沉积-沉淀法制备甲烷化催化剂 .....	225
用离子交换、浸渍和均匀沉淀法制备氧化钛负载的催 化剂 .....	237
磷对 $Ni-Mo/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂加氢脱硫 (HDS) 活性的 影响 .....	250
制备条件对加氢脱硫 (HDS) 催化剂最终性能影响的	

陈  
G  
X  
M

1

研究 .....	263
用于链烯烃羰基化负载液相催化剂的制备和性质 .....	275
合成氨用沉淀铁催化剂制备和性质的研究 .....	295
钼-氧化铝体系;制备方法对金属相结构的影响 .....	306
制备整体混合氧化物催化剂的科学途径 .....	318
三元氧化物活性组分用浸渍法在多孔载体上沉析 .....	365
载体和制备方法对氧化钒催化剂结构的影响 .....	379
在空气或丁烯-空气混合物中的焙烧过程中V-P混合 氧化物结构的改进 .....	396
丙烯氧化制丙烯酸工业用催化剂制备条件对其活性和 机械性能的影响 .....	407
加氢裂化催化剂的设计与制备 .....	417
多孔氧化铝孔结构的控制 .....	451
氢氧化铝胶溶对挤压成型氧化铝物性的影响 .....	466
氯化铜浸渍 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平衡行为、浸渍剂面浓度分布 及固载动力学 .....	475
制备方法和助催化剂对Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -K催化剂在由 CO和 $\text{H}_2$ 进行脂肪醇合成时的活性和选择性的影响 .....	488
用于低压合成甲醇的催化剂的母体Cu-Zn-Al混合碱 式碳酸盐的制备 .....	505
用单相Cu-Zn母体化合物制备及表征极活泼Cu/ZnO 及Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ CO低温变换催化剂 .....	517

# 负载型催化剂的制备和热预处理

J. W. Geus

Dept. Inorganic Chemistry, University of

Utrecht, Netherlands

(荷兰, 乌得勒支大学无机化学系)

## 提 要

本文首先论述了固体催化剂所必需满足的各种要求, 然后涉及到负载催化剂的常用制备方法。鉴于现有方法存在一些不足之处, 导致本文得到结论认为, 把活性前身物沉淀到分别制备的载体之上可以取得最好的结果。

本文还讨论了附着-沉淀法(deposition-precipitation)的理论和实际问题, 并对所发展的这种特殊方法作了全面的审视。其后, 叙述了Ni、Fe和Cu在硅胶和氧化铝上的附着-沉淀。

本文最后谈到使用附着-沉淀法制备负载催化剂时应注意避免的某些问题。

## 引 言

仅在有机催化剂存在时, 许多工业上很重要的化学反应才具有足够高的反应速度。由于固体催化剂便于与反应产物分离, 所以在化学工业中得到广泛的应用。

因为反应是在固体催化剂表面上得以加速的, 所以主要

1106731

问题是提供一个具有预期活性和选择性的表面。表面的比活性决定单位体积催化剂要有多大的表面积以使反应速度在经济上可行。可是为使反应物能与催化活性表面充分接触，则还要求固体催化剂具有其他一些性质。其结果是生产固体催化剂时要面临一些相互矛盾的要求，这些将在下文中加以考虑。

### 对固体催化剂的要求<sup>[1,2,3,4]</sup>

两种类型反应器经常使用：固定床反应器和流化床反应器。固定床反应器所使用的催化剂粒度通常不能小于1mm，以限制床层压降在允许的范围之内。此外若催化剂粒度太小，则可能形成短路，反应物料只通过反应器的一部分截面，该处催化剂颗粒处于移动状态，这样只有一部分催化剂被利用。在流化床反应器中，所有催化剂颗粒都处于激烈的流动状态，流体流经反应器的阻力使催化剂床层提升起来。流化床催化剂的粒度最小约为 $30\mu\text{m}$  ( $3 \times 10^{-5}\text{m}$ )，比固定床催化剂的最小粒度还要小得多。流化床催化剂首先要求具有高耐磨强度。固定床催化剂由于要运送和填装反应器，也要有足够的机械强度。催化剂在热处理、热冲击(如有高速流体通过)时也一定不能破碎或剥落。通常机械强度是固体催化剂重要的特性之一。

上述粒度的催化剂颗粒外表面积很小，通常不能提供所要求的单位体积活性表面积，因此催化剂必须多孔。但要求催化剂既有高孔隙度又要有高机械强度却不易做到。反应物和产物通过催化剂内孔、特别是孔径较小的长孔比较困难，若欲使分子能迅速通过，则要求催化剂孔道短，即颗粒小；而考虑到工艺上允许的压力降则又要求大颗粒催化剂(图1)。



压力降的限制通常是主要的，催化剂内部的扩散限制还能够接受或设法解决。合成氨催化剂是一个例子。扩散控制问题可以通过制备带有大孔的催化剂加以弥补。当然，存在大孔可能降低其机械强度。

若要求催化反应选择性很高，就不能使用孔隙率很高的细孔催化剂。为避免串联的副反应，反应产物必须迅速自催化活性表面传出。粒度足够大的催化剂可以限制压降，但若同时具

有相当高的孔隙度，则反应产物不能很快地传送到颗粒外部以取得所需的选择性，在这种情况下就应使用低孔或无孔催化剂，例如乙烯氧化制环氧乙烷和氨氧化制氧化氮就是使用这种催化剂。另一种使用多孔催化剂造成困难的情况是由于反应强放热，必须把反应热迅速有效地移出。提高温度可能导致热力学平衡或反应产物向不利的方向转移，弗-托合成反应就是一个例子。因为多孔固体的导热系数低，反应热不能很快地传递出催化剂床层，因此若选择性和导热要求高，则必须使用低孔催化剂。

大多数催化活性物质不能加工成具有必要热稳定性孔结构的颗粒，特别是许多催化活性固体（金属和过渡金属氧化

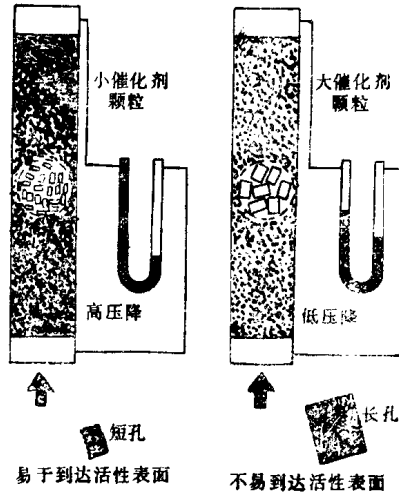


图 1 固定床催化剂粒度对压力降和颗粒内部传质的影响

物)的抗烧结能力很小,一些活性固体甚至都不适于制备非孔性催化剂。为维持所要求的流动状态而采用的大颗粒催化剂常常烧结。为得到

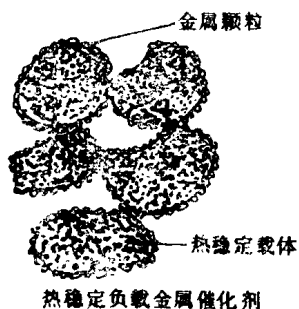


图 2 热稳定性载体抑制活性物质的烧结

热稳定性活性表面超过非负载物质。此外一些重要的实例表明,载体本身的比活性也是很必要的前提(如用于催化重整的双功能催化剂)。也有一些反应要求载体不能具有任何活性(如合成甲醇不能用酸性载体,以避免生成副产物)。

负载催化剂可以区分为两种类型(图3)。对于贵金属载体催化剂,其主要价格在于金属本身,为最有效地利用贵金属,要求金属的颗粒非常小并且要几乎完全负载于载体表面。金属分散度最大时的负载量约为1%(重量),这时金属的粒径约为 $1\text{nm}(1 \times 10^{-9}\text{m})$ 。许多贵金属催化剂要具有双功

剂常常烧结。为得到热稳定性催化剂必须使用载体,载体可以制备成具有必要的热稳定性孔结构和机械强度,无论是制备孔性还是非孔性催化剂这都是不可少的(图2)。

活性物质载于载体上以后,只要能做到在载体表面充分分布,即可获得必要的热稳定性。虽然大多

能，即载体也要有某种（不同的）催化活性，所以最好是金属负载量低以使载体有较大的空余表面。

对于一般的活性金属及其氧化物则偏重于在单位体积内能有最大的活性<sup>[1]</sup>，亦即有比较大的活性表面积。这样，在较低的温度下使用中等大小的反应器就可以取得相当高的转化率。从热力学或选择性方面考虑，也常趋向于

选取低反应温度。为使在单位体积内有较大的表面积，活性组分的负载量应约为40%（重量）或更高些，并且要使活性

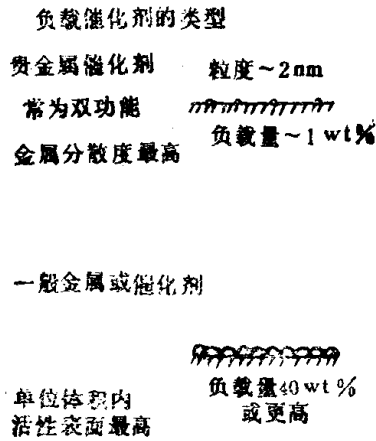


图 3

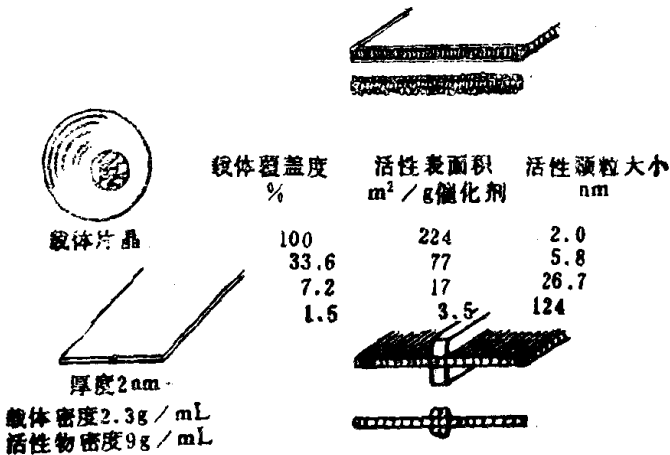


图 4 载体模型和载体的覆盖度与活性表面积的关系

组分或活性前身物均匀而密集地分布于载体表面上。

不论是孔性还是非孔性负载催化剂，使活性组分或其前身物均匀地分布于载体表面无疑总是很重要的。为表明分布状态的重要性，我们可以讨论一下以半圆形颗粒负载于平板形载体上的活性物质的表面积。图4为当活性组分的负载量为66.2%（重量）、活性物和载体的密度相应为9和2.3g/mL、活性物在载体上的均匀覆盖率由1到0.015时，活性表面积和活性物颗粒大小的变化情况。很明显，当分布情况更不均匀时，活性比表面迅速降低，若覆盖率由100%下降到1.5%，则活性表面积由224m<sup>2</sup>/g下降到3.55m<sup>2</sup>/g。

以上计算说明为在单位催化剂体积内或对每克活性组分取得必要的高活性表面，活性组分一定要在载体表面均匀分布。为更有效地利用贵金属活性组分，其在载体上的分布状态更要注意掌握。此外，若反应的选择性成为问题，则还要求活性组分完全处于载体颗粒的近外表面层。在把活性前身物负载于载体之上时，活性组分的分布通常就已经形成，进一步的处理一般只能破坏最初的分布状态，因此如何负载活性组分或活性前身物就成为本文的主要话题。在已经把活性前身物负载于载体之后，下一步的热处理是把活性前身物转变成成为活性物质，但必须避免破坏已经形成的均匀分布，而完成这一转变的热处理程度或条件也与这种分布状态密切相关。

## 载体催化剂的制备

生产载体催化剂的方法主要有两种：

- (1) 把活性前身物负载于分别制成的载体上；
- (2) 由最初制成的低比表面固体物中有选择地分离出

某一种或几种组分。

前一种方法的优点在于预先制备的载体的一些性质可能满足某一催化过程的要求，特别是当载体预先成型时，其孔径分布和机械强度可以加以控制或矫正。活性前身物的负载方法有：

- 吸附
- 浸渍后干燥
- 沉淀

活性前身物大多是由液体吸附到载体上。因为通常不能进行多分子层吸附，因此负载量有限，所以这种方法非常适于制备贵金属催化剂。要调节活性金属前身物的性质，使之能吸附于载体表面。贵金属氯化物的络合物与氧化铝表面相互作用很强，而在硅胶表面的吸附较弱，可是胺络合物能在硅胶表面强吸附<sup>(5)</sup>。活性前身物的分布取决于载体吸附位的“密度”，并受浸渍液的pH值影响。若总负载量低而载体吸附位的密度高，则活性前身物分布不均<sup>(6)</sup>，主要沉积在载体颗粒的近表面层。加入能与活性物竞争吸附位的非活性离子可以改善分布的均一性。对某些催化反应，希望避免活性物存在于载体的外层表面，这时加入能在载体表面强吸附的非活性离子可以使活性物只吸附沉积于载体颗粒的内部<sup>(7)</sup>。

浸渍然后蒸干的方法常用来制备高负载量或活性前身物不能明显地在载体上吸附的催化剂。在溶剂逐渐蒸发过程中，存在于载体孔内的活性前身物溶液可以分离成许多不连续的小段落<sup>(8)</sup>，溶于其中的少量活性物干燥后沉积成为小颗粒。对大颗粒催化剂通常采用“始润”浸渍法，即干浸法，加入的浸渍溶液恰好填满颗粒的孔体积。对于粉状载体则浸渍液体积一般可以大于孔体积。因为由小颗粒组成的粉状载

体有相当大的外表面，活性物质可能以更小的颗粒沉积于小颗粒载体的外层表面。在蒸干过量的浸渍液过程中应将整个物料不断搅拌。蒸干浸渍法制备的催化剂其活性物的粒度分布很宽。图 5 为硝酸铜浸渍硅胶的电子显微镜照片，可以看到浸渍蒸干后有相当大的含铜颗粒不均匀地分布于硅胶载体之中。

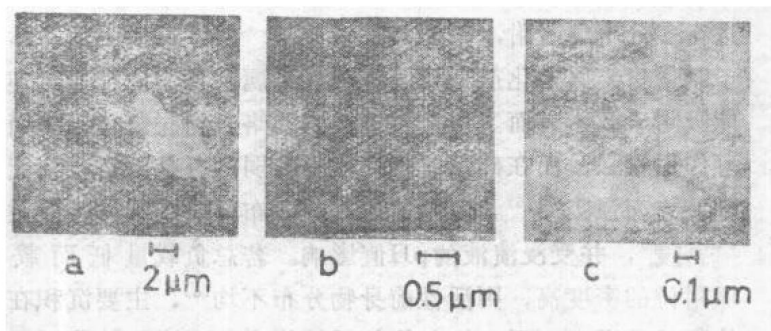


图 5 浸渍法Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂的显微照片，  
同一催化剂中Cu-物种粒度差别很大

- a. 载体孔隙中的铜沉积物； b. 载体颗粒之间的大颗粒铜沉积物；  
c. 分散很好的Cu-物种

很明显，用浸渍蒸干法制备的载体催化剂，活性物在载体上的覆盖情况很不均匀，致使单位体积内的活性表面积较小。这种分布不均匀的状态是蒸干时形成的，毛细管作用力驱使溶液向载体颗粒的外层表面迁移。Kotter和Riekert用加入聚合物提高浸渍液粘度的办法得到较好的效果<sup>[9]</sup>，因为粘度高可以限制干燥过程中溶液的迁移。但是浸渍蒸干法无论如何也不能达到均匀分布。

把活性前身物沉淀于悬浮载体上的方法也可用于制备负载催化剂。沉淀过程完成之后，将固体物过滤、干燥、成型为颗粒，然后热处理。因为沉淀速度比蒸干快，这种方法似乎有某些优点，但是活性物在载体内外的分布情况比浸渍蒸干法更坏，Servello等人<sup>[10]</sup>证实了这一现象。

以上讨论表明，由预先制好的载体生产具有高活性表面的负载催化剂通常是不可能的。因此用于大型化工厂的催化剂多用上述第二种主要方法制造，即从固体物中有选择地去掉一个或几个组分。生成Raney（骨架）金属、共沉淀后经热处理制备负载催化剂以及混合草酸盐的分解等都属于这种通用方法。

制造骨架金属是由很脆的活性金属与铝的合金开始的。这种合金与碱反应，溶解去除其中所含的铝，余下的活性金属分成细小颗粒，其中含有的一些氧化铝起稳定颗粒的作用。这些金属颗粒中还残余一些金属铝，可以避免颗粒与水反应。骨架金属的热稳定性不佳，同时在制备时要消耗电能和金属铝使其造价较高。骨架金属适用于小规模悬浮床反应，在生产精细化学产品时广泛使用。

混合草酸盐为用镁和其他两价活性金属离子与草酸根离子共沉淀制备（Langenbeck<sup>[11]</sup>），通常得到较大的晶粒。在高温下混合草酸盐释放出水和二氧化碳，分解成为细小的金属或氧化物颗粒，非常均匀地分布于氧化镁载体表面，而这取决于活性金属组分的性质和分解时所处的气氛。混合草酸盐在分解过程中完全解体，生成的粉末需要成型为颗粒体。因为这一成型操作难于在惰的气氛中完成，所以还要再进行还原（在更高的温度下）以得到活性金属。由于这一原因，同时也由于不易制得机械强度很好的大颗粒，所以混合

草酸盐并不多用于制造工业催化剂。

许多负载量较高的工业催化剂是用选择性分解去除水和氧的方法制备的。一种很老但是仍然广泛使用的催化剂是合成氨催化剂<sup>[12]</sup>。制备时将磁铁矿与5%（重量）氧化铝一起用电加热熔化，得到混合氧化物，压碎（很难）成适当的颗粒，然后还原、钝化。在还原过程中选择性地去除氧，生成高度孔性且强度很好的颗粒。因为铁含量高，所以单位体积内铁的面积也很大，但是这样制备成的催化剂内孔孔径很小，因此反应为扩散控制。虽然这种催化剂制造成本很高，但性能优良，所以基本上与其相同的催化剂从1910年就一直被采用。

其他在大规模生产中应用的催化剂为由共沉淀开始制备，例如（甲烷）水蒸气重整所用Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂以及用于一氧化碳低温变换和合成甲醇所用的铜-锌-铝氧化物催化剂<sup>[13,14,15]</sup>。活性组分与载体的离子一起沉淀生成氢氧化物或碱式盐（多数为碱式碳酸盐），过滤干燥后，固体物成型成大颗粒，再进行焙烧及还原处理（也可以焙烧后成型）。必须使活性物和载体离子在沉淀过程中就已混合均匀。镍和铝离子可以共沉淀生成碱式碳酸盐，铜和锌离子也可以经沉淀反应生成混合碱式盐。煅烧时分解出CO<sub>2</sub>和水以及在还原过程中去除氧有利于生成孔性催化剂。由溶解的离子开始，可以得到各组分混合非常均匀的混合物，最后制成的催化剂中活性颗粒的分布也非常均匀。因为通常不可能用其他方法使活性颗粒达到均匀密集分布，所以许多工业上很重要的催化剂均由共沉淀法制备<sup>[13,16]</sup>。

各组分之间的混合程度与共沉淀的步骤（不同溶液的加入顺序和方式、温度、沉淀在母液中的老化时间、过滤和洗



涤方法)密切相关,而这种在沉淀阶段所形成的各组分之间的混合程度又对活性物的粒度及其分布,以及成品催化剂的孔结构和机械强度有很大的影响。共沉淀工序的放大,要求以规定的方式将大量溶液进行混合有一定困难。此外,固体的结构在焙烧和还原过程中也有很大的变化,成品催化剂的性质取决于某些因素,如水蒸气压力和局部的受热经历等。如果对大量催化剂进行热处理,则很难控制这些因素不在整个催化剂床层内出现一定的波动。用共沉淀法生产载体催化剂与垒墙及推倒墙的情况很类似(图6),在分解出水、二氧化碳和氧的过程中固体结构的激烈变化恰似推倒一面墙。用共沉淀法重复地建立一样的墙已经不易,而以限定的方式推倒墙则更加困难。

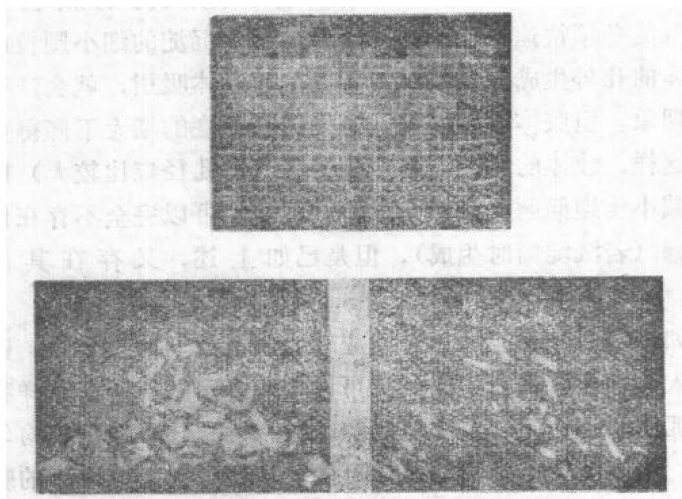


图 6 用选择性去除一种或若干组分的方法制备负载型催化剂的模型