

1959年 全国催化研究工作报告会会刊

(內 部 資 料)

科 学 出 版 社

1959年 全国催化研究工作报告会会刊

中国科学院石油研究所編輯

(內部資料)

科学出版社

1962

內 容 簡 介

本书彙集了中国科学院主办的 1959 年全国催化研究工作报告会上宣讀的 3 篇总结性报告及 79 篇专题报告的詳細摘要,較全面地反映了我国近年来,特别是大跃进以来,各研究单位、高等学校与厂矿在催化領域中的研究成果,其中有很多在国民經济建設中具有重要意义,有些是比較系統的理论性工作。在 3 篇总结性报告中,綜述了我国十年来石油加工催化剂、合成氨和硫酸催化剂研究的进展以及多相催化理論研究的发展。

1959 年 全国催化研究工作报告会会刊

(內部資料)

編輯者 中国科学院石油研究所

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 科学出版社发行

*

1962 年 9 月第一版

书号: 2593 字数: 373,000

1962 年 9 月第一次印制

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001—1,100

印张: 16 1/4 插圖: 3

定价: 3.20 元

目 录

第一部分 综述性报告

十年来我国石油加工中的催化剂研究.....	张大煜(1)
十年来我国合成氨及硫酸生产用催化剂的进展.....	余祖熙 向德辉(13)
多相催化理论的进展.....	蔡启瑞(19)

第二部分 催化剂的物理化学性质

电势法研究硫脲对骨架镍的中毒和助催化作用	B. A. Друзь 李宣文(25)
电势法研究液相催化加氢反应	B. A. Друзь(28)
钴催化剂上氢的化学吸附及其表面不均匀性.....	张大煜 陈 荣(32)
钴催化剂上 CO 的化学吸附及其与合成反应的关系	张大煜 陈 荣 臧璟龄(36)
钴催化剂的研究 V. 化学吸附与复合物含量、活性之间的关系	张大煜 陈 荣 臧璟龄(39)
正醇类在硅胶上的吸附.....	傅 鹰 廖世健(43)
硅胶吸附正醇类过程中能量的变化.....	傅 鹰 廖世健(45)
有机氮化合物对 MoS_2 催化剂活性的影响	郑祿彬 梁 娟(47)
水煤气合成熔铁催化剂硫中毒性能研究.....	楼南泉 石映禎 吕永安(50)
碱性氮化合物在裂化催化剂上的吸附 IV. 氮化合物对废催化剂表面性质的影响	 萧光琰 金学文 周梁模(53)
碱性氮化合物在裂化催化剂上的吸附 V. 吸附与中毒作用	刘春阳 金学文 萧光琰(56)
頁岩油催化裂化的研究 IV. 天然油、饱和烃及頁岩油对催化剂的氮中毒作用.....	郑領英 萧光琰(60)
热处理对 MoS_2 催化剂活性的影响	郑祿彬 梁 娟(64)
液相加氢铁催化剂的物理化学性质.....	臧璟龄 陆德璋 凤雅范 李朗芬(66)
铂重整催化剂的热稳定性.....	张晏清 舒瑞德 胡贵珊(69)
二氧化硫在钨催化剂上氧化动力学的研究 V. Arrhenius 綫上轉折点与活性物质状态的关系	 张曼征(72)
氧化钨催化剂的研究 I. 不同钨含量对于催化剂物理化学性质的影响.....	王弘立 黃桂暢(74)
吸附波动力学法催化剂吸附性能的研究.....	张存浩 沙国河 楼南泉(76)
气相色谱用于催化剂和催化反应的研究.....	卢佩章(77)

第三部分 催化反应及反应动力学

多相催化反应动力学数据的分析.....	张曼征 郭慎独(79)
二氧化硫在铂钨混合吸附型催化剂上氧化的研究.....	张曼征(82)
用电势法研究液相加氢中载体对钨催化剂的影响	B. A. Друзь 张嘉郁 馬永祥(85)
氢压下苯在 WS_2 -NiS 催化剂上之加氢反应动力学.....	郑祿彬 陶龙驤 阮振奎(89)
WS_2 -NiS 催化剂存在下芳香烃的加氢	郑祿彬 张馥良 陶龙驤 阮振奎(91)
氮化熔铁颗粒催化剂活性维持的研究 III. 液相扩散对合成烃反应的影响	张临阳 季金水(94)
丁烷及丁烷-丁烯混合气的催化脱氢	顧其順 謝筱帆(98)

四碳烃一步脱氢生成丁二烯的催化过程的研究 I. 反应条件对催化脱氢的影响.....

.....	张明南 尹元根 徐慧珍 曹倩莹 (101)
丙烷在 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢的初步报告	谢筱帆 王 丹 (105)
2-甲基-5-乙基吡啶的催化脱氢	李天仇 朱尚俭 王 丹 (108)
4-乙烯基环己烯的催化脱氢	李天仇 (111)
稀土催化剂的研究 氧化铈的脱氢和脱氢环化催化性能	章 素 张大煜 (113)
研究载体孔性结构对硅胶上铜催化剂活性的影响	林立炬 (116)
论酯化反应的氢离子催化机理	唐敦庆 岳国粹 (120)
苯气相催化氧化动力学	梁育德 缪雪如 王作新 汪叔雄 陈联詠 (123)
烷烃芳香化反应机理	郭壁贤 (126)
破坏加氢时苯的加氢转化机理	郑祿彬 梁 娟 徐蔭晨 (128)

第四部分 催化加工 I. 催化加氢,重整

低压合成氨催化剂的研究	胡有纪 张临阳 季金水 (131)
常压氢氮合成氨催化剂之试探	贾成晏 (135)
氮氢混合气脱氧剂的研究	何希哲 黄少屏 (136)
少量一氧化碳转化催化剂的研究	钟烈钜 高定基 (138)
非铂一氧化碳变换催化剂的研究	钟烈钜 何希哲 (139)
甲烷转化催化剂的研究	萧源弼 邓铭祐 (143)
裂化气催化氧化制制甲醛	侯春芳 (147)
氨氧化催化剂的试制及性能测定	崔恩选 刘汀荣 吴中枢 (149)
天然气催化溴化制溴甲烷	刘言明 李家判 王先元 李篤斌 黄漱石 邱家明 严淑俊 (152)
甲烷氧化制甲醛	宗学章 陈杏松 (155)
在流态化床中由糠醛气相催化氧化制顺丁烯二酸酐	天津大学有机化工系基本有机合成教研室 (157)
非钒催化剂在接触法硫酸工业上采用的可能性	李敦化 潘大任 (160)

第五部分 催化加工 II. 水煤气、天然气加工及其他

高机械强度磷酸-硅藻土催化剂的特性	閔恩泽 丁维紫 陈祖庇 (163)
山丹白土试制轻柴油裂化催化剂	陈希文 俞贤达 (166)
球形硅酸铝的试制	兰州大学化学系物理化学教研组 (170)
球形硅酸铝催化剂的孔隙结构对其裂化性能的影响	张重伟 王全荣 (171)
己二腈常压氢化合成己二胺	任新民 朱延宁 (174)
在常压下由乙炔催化合成苯的初步试验	张曼征 (177)
用非汞催化剂自乙炔合成乙醛的研究 I. 用磷酸-铜盐-活性炭催化剂	
.....	陶 宏 任新民 馮韻民 蔡英文 朱延宁 郑德水 (179)
酚酞类缩合催化剂的研究——盐酸改良法制备双酚-A	浙江省化工研究所 (182)
乙烯的催化氧化制备环氧乙烷	赵学庄等 (185)
在碱性催化剂上甲酚的转化	奚祖威 郑淑贞 (188)
由酒精制备丁二烯催化剂试验小结	陈大燮 敬鲜莹 (191)
醇醛缩合催化研究 I. 离子交换树脂催化剂	陈祖炳 江逢英 萧漳龄 蔡启瑞 (194)
醇醛缩合催化研究 II. 负载型氧化物催化剂 (初步报告)	蔡启瑞 陈德安 黄铁钢 (198)
乙烯中乙炔的选择加氢	潘华山 欧庆瑜 (200)

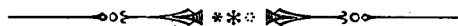
乙炔加氢..... В. А. Друзь 李 琬(203)

第六部分 催化裂化及有机催化

- 防止从頁岩回收輕質油預熱時結焦的催化劑..... 桑玉丰(207)
- 石油殘油中壓液相加氢 I. 克拉瑪依殘油中壓液相加氢..... 楊亞书 梁 娟(211)
- 石油殘油中壓液相加氢 II. 玉門殘油中壓液相加氢 梁 娟(215)
- 高空間速度催化重整的試探..... 林正仙 閔恩泽 赵仁殿 宋瑞雲(217)
- 低壓氢氣下粗苯加氢脫硫精制..... 馮昌貽 梁东白 張馥良 陈国权(221)
- 烟煤焦油及其液相加氢生成油在 WS_2-NiS 催化劑上中壓固定床加氢.....
..... 林勵吾 王 汾 蔡光宇 刘振玉 熊德富(225)
- 頁岩原油中壓固定床加氢精制催化劑活性的比較..... 姜炳南 关 哲 吳荣安 刘秀石(227)
- 頁岩原油在降低氢壓下加氢精制的若干問題..... 姜炳南 韦士平 关 哲 И. В. Калечин(231)
- 樺甸全餾分頁岩油固定床中壓加氢精制.....
..... 姜炳南 林鉄錚 关 哲 吳荣安 譚卿云 刘秀石 朱敬賢 葛文蔚(235)
- 液相加氢鉄催化劑之研究 I. 萘和瀝青質加氢深度与催化劑吸附性能的关系..... 姜炳南 韦士平(239)
- 液相加氢鉄催化劑之研究 II. 用水蒸气活化改善鉄催化劑載体的活性 姜炳南 韦士平(242)
- 液相加氢鉄催化劑之研究 III. 催化劑組成成分对活性的影响 姜炳南 韦士平(245)
- 液相加氢鉄催化劑之研究 IV. 萘加氢机理及鉄催化劑的加氢和裂化性能
..... 韦士平 姜炳南 刘秀石 И. В. Калечин(248)
- 撫順古城子烟煤低溫焦油高壓液相加氢的研究..... 丘立智(252)

第一 部 分

綜 述 性 報 告



十年来我国石油加工中的催化剂研究

張 大 煜

(中国科学院石油研究所)

催化加工在石油加工中占有极重要的地位。近代石油加工过程中的主要化学反应，如裂化、异构化、脱氢、加氢、烷基化、聚合、环化、氧化等等，绝大部分是在催化剂存在下进行的。催化剂的性能直接影响反应的方向、速度、产品的性质和收率，因而催化剂是催化加工过程在技术上是否可能和经济上是否合理的决定性因素之一，而催化剂及其作用的研究对于石油科学的发展具有很重要的意义。

虽然催化作用早就受到石油科学工作者的注意和重视，而且关于这方面的研究工作和结果也很多，现在已经可以根据经验，对某种反应选择某一类催化剂，也发现了催化剂的一些规律，可以从理论上阐明一些现象。但是由于近代石油工业的日益朝向综合利用方向发展，对产品的要求也愈严格和多样化，这就对催化剂和催化作用的研究提出了更高的要求。现有的关于催化的知识还不能满足这样的要求，石油科学工作者虽然可以根据经验，知道对某一种反应可以应用那一类催化剂，但是所选择的催化剂是否是最合适的、有无影响产品质量和量的旁反应、催化剂的制备方法和其性能及寿命的关系等问题则需依靠更多的实践来解决。对催化剂和催化反应作进一步深入的研究和了解，对于改进现有的许多工艺流程将会起很大的指导作用，并且有可能为理论上可以发生的化学反应找到合适的催化剂，使能实现于工业生产。如果能够根据催化剂和催化理论的研究归纳出有关这方面的普遍的及特殊的规律，则更有可能具有科学预见地发展新催化剂，从而可以提出和建立更多的、新的石油加工工艺流程，可以大大促进石油化学工业和化学工业的发展。

催化反应如何发生，反应条件改变如何对反应发生影响，这是选择催化剂时首先要解决的问题。也就是要了解分子在何种状态下才能发生反应，催化剂存在对于分子有何影响和如何有这些影响，以及反应时分子同催化剂间的相互关系和反应过程的演变情况。只有在圆满地解决这一系列问题之后，才算是掌握了物质变化的规律，催化加工过程的研究才可以脱离经验式的阶段而进入科学的阶段。

世界各科学发达的国家对于催化剂的研究都给予了很大的重视。如苏联科学院主席

团把建立选择催化剂的科学基础作为科学研究的中心問題之一，而且成立了这个中心問題的学术委员会，并制订了一个詳細的工作计划，内容非常丰富。又如各主要资本主义国家的大石油公司都設有庞大的催化研究机构，进行着大量的催化研究工作。

我国催化剂的研究，在解放以前是个空白点。現在則不但已經掌握了各种不同类型催化剂的制备，基本上满足了工业生产上的需要，而且还制出了一些新的石油加工催化剂（見附表），并进一步在理論联系实际的原則指导下开展了催化剂的基础研究。

催化反应在催化剂的表面上进行。催化剂的表面性质和催化性能有密切关系。我国科学工作者对一些催化剂的表面积、孔隙度、孔径分布和吸附性能等表面性质进行了研究，气体吸附也成为一项重要的研究工具，由吸附数据，結合了反应活性，成功地闡明了一些催化剂的性能，对于这些催化剂的表面特性有了一些深入的了解。

催化剂的体相結構的研究也受到我国科学工作者的重視，已初步在催化剂研究上应用了电子显微鏡、X射綫分析、差热分析等近代工具和方法。

此外，对于中毒作用、催化剂的活性中心和复合催化剂的双重性等基本問題进行了考察，并在大量試驗的基础上提出了各种論点，对催化剂的性能有所闡明，可以为改进已有的催化剂和找寻新的催化剂提供綫索，亦为发展催化理論积累了一些資料。

我国石油科学工作者十年来結合国家的石油加工工业建設，出色地复制了和改进了数以百計的催化剂，其中有不少的催化剂是在复制和改进的基础上創造发展的新催化剂。茲将我国研究的若干重要石油加工和石油合成的催化剂列表如下：

名 称	組 成	性 能	类 别
聚合催化剂	H_3PO_4 /硅藻土	聚合，成型时不吸水	复 制
高強度聚合催化剂	H_3PO_4 /硅藻土	聚合，在水中不軟化	自 創
鉻催化剂	Cr_2O_3/Al_2O_3	脫氫环化	改 进
鉑催化剂	鉑 系	脫 氫 异 构 化	复 制
鉑催化剂		脫 氫 脫氫环化 异 构 化	自 創
新型重整催化剂		高空間速度，脫氫， 异构化	自 創
球状硅鉻催化剂	SiO_2/Al_2O_3	催化裂化	复 制
硅鎂催化剂	MgO/SiO_2	頁岩柴油催化裂化	复 制
高铝硅鉻	20~50% Al_2O_3	催化裂化	改 进
金属硅鉻	Co, Mo 或 $W-Mo-Ni/Al_2O_3/SiO_2$	加氫精制，异构化	改 进
鉄催化剂	Fe/活性炭	液相加氫	改 进
鉄催化剂	Fe/半焦	液相加氫	复 制
8502	Fe 系	液相加氫	改 进
硫化鉑	MoS_2	加 氫	改 进
硫化鉬	WS_2	加 氫	改 进
硫化鉑	MoS_2/C	加氫精制	改 进
鉑鐵鉻	$CoMoO_4/Al_2O_3$	加氫精制	改 进
鎢鎳催化剂	WS_2-NiS/Al_2O_3	加氫精制	复 制
氧化鉑催化剂	MoO_3/Al_2O_3	加氫精制	复 制
8152	W-Ni 系	加氫精制、	改 进
8084	金属/ $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	加氫裂化	自 創

(續)

名 称	組 成	性 能	类 别
鉬白土催化劑	MoS ₃ /白土	加氫裂化	复 制
58-1	鎢 鉬 鎳	气相加氫精制	复 制
402	—	气相加氫脫硫	复 制
催-1	鐵 系	气相加氫改質	复 制
5143		液相加氫	改 进
KV201	SnCl ₂ /C	液相加氫	复 制
标准鈷劑	100Co, 5ThO ₂ , 8MgO/200 硅藻土	合成出油率 150 毫升/米 ³ 原料气	复 制
稀釋鈷劑	100Co, 2.5ThO ₂ , 8MgO/300 硅藻土	120 毫升/米 ³ 原料气(30天)	改 进
減鈷鈷劑	100Co, 2.5ThO ₂ , 8MgO/200 硅藻土	138 毫升/米 ³ 原料气(30天)	改 进
鈷鎳劑	86Co, 14Ni, 2.5ThO ₂ , 7MgO/250 硅藻土	124 毫升/米 ³ 原料气(12天)	改 进
鈷鎳劑	100Co, 5-8MgO/250 硅藻土	110 毫升/米 ³ 原料气(55天)	改 进
鈷錳劑	100Co, 15Mn, 5MgO/50 白土, 200 硅藻土	116 毫升/米 ³ 原料气(32天)	改 进
沉淀鉄銅劑	Fe-Cu 等	110 克 C ₈ +/米 ³ (CO+2H ₂)(10 大气压, 空間速度 500 小时 ⁻¹)	改 进
沉淀鉄劑	Fe-Cu-K ₂ O	油 116 克	复 制
沉淀鉄劑	—	C ₈ +142 克 (1500 小时)	改 进
362-1	熔鉄系	C ₈ +116~120 克, 空間速度 700 小时 ⁻¹	改 进
362-2	熔鉄系	C ₈ + (包括乙烯及含氧物) 191 克 (700~1200 小时 ⁻¹) (120 天)	自 創
362-4	熔鉄系	C ₈ + (包括乙烯及含氧物) 200 克 (800 小时 ⁻¹) (1200 小时)	自 創
銀催化劑	Ag ₂ O	乙烯氧化	复 制
鉻催化劑	Cr ₂ O ₃ /X	丁烷脫氫	改 进
鉬催化劑	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	輕油重整改質	改 进
銅催化劑	銅/载体	乙烯精制	自 創

一、催化劑性能的闡明

(一) 鈷催化劑的基础研究

石油六厂研究所曾奕昌、刘丰烈等在研究工厂催化劑質量問題时,考察了制备鈷催化劑过程中由于硅藻土和碳酸鈷的相互作用生成硅酸鈷的可能,确定了硅酸鈷的簡易定量方法,研究了不同制备条件下催化劑的硅酸鈷含量、还原度和活性的变化規律,认为硅酸鈷的含量是催化劑还原难易和活性高低的控制因素,硅酸鈷含量增高将导致催化劑还原困难,活性下降。在他們以后的工作里,指出催化劑中硅酸鈷含量(用 $Co_x/Co_s\%$, 即催化劑中以硅酸鈷状态存在的鈷量和全鈷量的百分比值表示)应不大于 30%,不小于 5%。硅酸鈷含量大于 30% 时,則催化劑还原困难,活性剧烈下降;小于 5% 时,催化劑易于丧失活性。在不同沉淀温度下制得的催化劑,硅酸鈷含量虽然相同,而活性仍有差异;硅酸鈷含量的限度范围也有所不同。

中国科学院石油研究所在上述工作的基础上,証明了硅酸鈷的存在;并且对硅酸鈷的

含量对催化活性的影响作了解释。

万邦和与徐哲尧等首先研究了两种硅酸钴含量不同的钴催化剂和碳酸钴及合成硅酸钴的热差曲线;发现含硅酸钴较高的钴催化剂,在700℃左右,在热差曲线上出现一个放热尖峰,这种现象正好和合成的硅酸钴一样,而在700℃的放热反应却是无定形硅酸钴转变为结晶形硅酸钴的转化点。这样就证明了催化剂中硅酸钴的存在。

张大煜和臧璟龄等利用低温氮吸附的方法,研究了不同硅酸钴含量的还原及未还原钴催化剂的吸附和脱附等温线,指出不同硅酸钴含量的催化剂的等温线上,滞后环有特殊现象——在 $p/p_0 = 0.48$ 附近有一刀形陡坡。如果硅酸钴含量在25%以下时,这种刀形陡坡可以在还原后消除。他们利用Kelvin公式作出这些催化剂的孔隙分布曲线,并且测定了孔隙总体积和表面积。对于部分催化剂并且利用压汞法研究了大于100 Å的孔隙分布。他们认为钴催化剂在制备过程中,由于条件变化,能生成不同量的硅酸钴。硅酸钴含量增加时,催化剂表面上生成较多的小孔;因此催化剂的表面积随着硅酸钴量的增多而增大,孔隙体积则随之而减小。催化剂在400~450℃用 H_2 处理,硅酸钴不能被还原,但它却可以防止催化剂在还原过程中的半熔。催化剂中硅酸钴量超过30%时,还原后在表面上仍然保存着大量20 Å半径的小孔,这种催化剂的活性很低;硅酸钴量小于5%时,还原后表面上又极少20 Å半径的小孔,这种催化剂极易丧失活性。又认为在不同沉淀温度下制得的催化剂,硅酸钴量即使相同,但由于表面结构不同,因而在活性上也显出差异。

张大煜、臧璟龄、陈荣等进一步由CO和 H_2 在催化剂表面上的化学吸附,考察硅酸钴的生成对催化活性的影响问题,探讨了不同硅酸钴含量的催化剂的化学吸附性质。他们从吸附-脱附等压线估算了钴催化剂表面上化学吸附的可逆和不可逆部分,并且发现当催化剂中硅酸钴含量增高时,可逆化学吸附量减少,吸附速率减慢,单位表面化学吸附量减少,而总吸附量与活性则无明显联系。因此他们推论,在反应时催化剂部分表面未被利用,扩散在反应时起了重要的作用。他们还比较了 H_2 和CO化学吸附的结果,指出CO的化学吸附对于反应活性的联系比 H_2 的化学吸附更为明显;并试图以表面能量的不均一性来解释上述化学吸附现象与催化活性之间的定性联系。

在钴催化剂的其他反应性能方面,北京石油学院戴衡等进行了不同还原度的钴催化剂上,合成产品七碳烃馏分的加氢性能实验,结果证明还原度在55~60%之间的钴催化剂加氢能力最强。他们用这数据说明活性高的催化剂应有较高的加氢能力。他们还进行过一些反应机理方面的研究工作,认为在沉淀铁铜催化剂上进行常压合成时,如同在钴催化剂上一样,有次甲基 $>CH_2$ 的生成,它可以和苯生成甲苯。此外还确定在常压合成铁铜催化剂上,乙烯水化反应较在钴催化剂上更易进行。

十年来,我国在钴催化剂的基础研究方面是有很大成绩的。解决了生产上钴催化剂的活性问题,使钴催化剂保持有较高的活性水平和重复性,为生产发展提供了有力的保证。科学研究不仅把从生产实践中总结出来的一些感性概念经过研究推理而作出正确的解释,而且比较详尽地探讨了影响钴催化剂活性的各个方面,从而说明了载体和金属的某些内在联系,丰富了催化研究的内容。

(二) 熔铁催化剂及流体化床合成方法的研究

中国科学院石油研究所从1950年开始考虑用铁催化剂代替钴催化剂。张大煜、张兆

兰等首先对有载体的含 K_2O 的铁铜催化剂的制备方法、预处理条件及合成反应条件等进行了比较系统的研究。确定了有载体的含 4% K_2O 的铁铜催化剂,采用逐步升温 and 升压的预处理方法,其活性和稳定性可以提高。在 $260^\circ C$ 、15 大气压及空间速度为 100 小时^{-1} 的条件下,用 $H_2/CO = 1.3:1$ 的水煤气进行合成,油收率可达 $116 \text{ 克/米}^3 (CO + H_2)$ 。但是它与钴催化剂比较,制备成本虽然一样高,产油率与催化剂制备的重复性却远远赶不上后者,并且生产效率也不高。

熔铁催化剂与高效率的流体化床合成方法的结合是发展合成液体燃料工业的新方向之一。熔铁催化剂的原料来源十分广泛,制造方法简便,成本甚低,并且具有高的催化活性和耐热性能,因而能适用于高效率的合成方法。流体化床合成方法是让粉状催化剂悬浮在反应气体中,由于催化剂搅动的结果,提高了反应炉的散热能力,催化剂床层温度分布十分均匀,因而有可能处理更多的原料气。熔铁催化剂流体化床中压下合成的能力比老合成方法高出将近十倍,并且合成产品的生产成本也比老方法低 25% 左右。

1952 年初,中国科学院石油研究所开展了熔铁催化剂及流体化床合成方法的研究。

1. 熔铁催化剂的选择和发展

R. B. Anderson 等指出,经过氮化的铁催化剂不但能使合成产品显著地变轻,而其抗氧化和抗炭沉积性能也有极大程度的改善。不过,他们实验所采用的原料气空间速度很低 ($100 \sim 300 \text{ 小时}^{-1}$),这样的空间速度范围还不能适应合成液体燃料工业提高生产效率的要求。

张存浩等在内径为 10 毫米的固定床反应管中,用 $H_2/CO = 1.2 \sim 1.3$ 的原料气,对氮化熔铁催化剂和反应条件的选择进行了系统的研究。用天然磁铁矿制备的熔铁催化剂经氮化后,在中压 ($7 \sim 20$ 大气压) 及空间速度 1000 小时^{-1} 的条件下进行合成时,活性很高,可使 CO 转化率达到 $85 \sim 95\%$,催化剂寿命可在一个月以上。并且证实了“氮化”可以抑制高沸点产品的生成和炭在催化剂上的沉积,从而基本消除在高空速度下合成时催化剂的粉碎和粘结现象。氮化改变了催化剂的晶型,并且扩大了它的晶距。根据 Я. Т. Эндус 等的理论,合成反应中碳氢化合物形成的决定性步骤在于催化剂上相邻的两个金属原子上所吸附的 $>CH_2$ 的结合。因此认为,晶距的扩张是合成产品分布由重质向轻质方向转变的原因。但氮化后的熔铁催化剂也使得甲、乙烷产率随之增高,因而降低了产油率。同时,在不使用尾气循环时, H_2/CO 消耗比过低 ($0.7 \sim 0.8:1$, 即氢的消耗赶不上一氧化碳的消耗),因而使原料气 ($H_2/CO = 1.2 \sim 1.3$) 没有得到合理的利用,也影响了产油率的提高。

与钴催化剂合成不同,在铁催化剂上合成反应过程中,原料气中的一氧化碳除消耗于生成烃类外,一部分还消耗于生成过量的 CO_2 。因此,要改善 H_2/CO 消耗比,提高原料气的有效利用,就必须抑制合成过程中过量 CO_2 的生成。于是,中国科学院石油研究所便在初步选定的氮化熔铁催化剂 (362-1) 上研究了各种操作变数对合成反应中过量 CO_2 生成的影响。结果也论证了在铁催化剂上过量 CO_2 的生成,是由于 CO 与反应生成的水进行二次反应 (水煤气变比反应)* 的结果。同时确定了反应压力与尾气循环对过量 CO_2 的生成起最主要的抑制作用,并且二者有很大的依赖关系;而反应温度与空间速度的作用则是

* $CO + H_2O (\text{反应生成的水}) \rightarrow CO_2 + H_2$ 。

次要的。他們并发现在反应出口气中， H_2 、 CO_2 、 CO 及 H_2O 等组成的分压存在下列的关系：

$$\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO}^n \cdot P_{H_2O}} = C \quad (1)$$

式中 n 与 C 是在一定操作条件下的常数。在一定范围的操作条件下，当原料气的 H_2/CO 在 1.25 左右时，如果反应压力 (P) 和尾气循迴比 ($R = \text{尾气量}/\text{原料气量}$) 的选择能满足

$$P^{0.74}(R + 0.5) = 34 \quad (2)$$

的关系时，則因过量 CO_2 生成而可使合成产品产率的损失减少至 8 克/米³ ($CO + H_2$) 左右。这个經驗方程式是在鉄催化剂上控制过量 CO_2 生成的具有实际意义的发展。根据經驗方程式 (1)，預測了在两段合成* 时所应采用的操作条件。即在反应压力不变的情况下，尾气循迴比减少一半，而对过量 CO_2 生成的抑制仍产生同样的效果，这主要是由于在第一段反应之后能将反应生成的水及时分出，避免了与 CO 进行二次反应。

2. 流体化床合成

在确定了 362-1 氮化熔鉄催化剂的基础上，张存浩和汪驥等在直径为 38.5 毫米、催化剂容量为 1.5~2 升的小型流体化反应设备中，系統地考察了流程条件对化学反应的影响。在 15 大气压，245~270°C，空間速度为 700~800 小时⁻¹ 及尾气循迴比为 4 的条件下，用 $H_2/CO = 1.18 \sim 1.35$ 的原料气进行合成，得到 CO 轉化率为 92% 以上， C_3 以上产品收率达到 116~120 克/米³ ($CO + H_2$) 的結果；試驗进行了 1500 小时以上；废催化剂的形态仍然良好，炭沉积和粉碎均不严重。

可以肯定，362-1 氮化熔鉄催化剂是一个可以在流体化床中稳定操作的催化剂。

資本主义国家的文献曾提到流体化床合成时，催化剂选择性的提高一定要受到操作度变坏这一不可克服的矛盾的限制。例如 M. Manes 曾用一个公式** 概括在鉄催化剂上合成时， $C_3 \sim C_4$ (气体油)、 $C_5 \sim C_{11}$ (汽油)、 $C_{12} \sim C_{18}$ (柴油) 及 $C_{19}+$ (蜡) 各馏分产品的生成規律。根据 M. Manes 的公式，在产品分布的变动中， $C_3 \sim C_4$ 馏分减少的速度远远赶不上 $C_{19}+$ 增长的速度。因而得出結論：提高了液体产品收率 (减少 $C_3 \sim C_4$ 馏分产率) 必然带来蜡产率的大大增加。

然而，中国从事合成的科学工作者没有被資本主义国家的文献結果所束縛。他們在詳細地考察了自己的实验結果之后，发现了一些重要的事实：虽然采用不同种类催化剂或不同反应条件，甲烷生成的改变常常伴随着产品分布的改变，但这两者之間并不存在着单一的函数关系。更重要的是，从小型流体化反应器中得到的合成产品中 $C_3 \sim C_4$ 、 $C_5 \sim C_{11}$ 及 $C_{12}+$ 各馏分間的数量关系，并不和 M. Manes 根据“ α ”規律所推导的产品之間的关系相一致。他們的产品分布和这种“ α ”規律之間偏离程度决定于所用的催化剂种类；同一催化剂

* 两段合成——反应气体經過第一段反应器轉化了一部分，将生成油和水冷凝分离后，再进入第二段反应器完成全部轉化。

** $W_{r+}/W_{s+} = \alpha^{-s} \left[\frac{r - \alpha(r-1)}{3 - 2\alpha} \right]$

式中 W_{r+} 、 W_{s+} 分别为 $C_n = r$ 及 3 以上的烴类 $(CH_2)_n$ 的产率。 C_n = 碳原子数为 n 的烴分子数， α 是上下相邻碳数馏分的克分子数比值，即 R. B. Anderson 所指的 $\frac{C_{n+1}}{C_n}$ 常数，用以表示碳鏈增长的机率。

采用不同反应条件的偏离趋势是平行的；而且这些偏离均朝着同一方向。这一发现就显示出“ α ”规律是可以打破的。也就是说可以找到能使 C_3+ 与液体产品产率既高而高沸点馏分产率又低的催化剂。

中国科学院石油研究所经过一个时期的实践，找到了保证流体化床合成长期正常操作的可靠指标。终于在 1956~1957 年间，发展出一个较为理想的熔铁催化剂(362-2)。在反应温度为 260~265℃ 与空间速度 200~1200 小时⁻¹的条件下，用 H_2/CO 为 1.20~1.30 的原料气进行合成，原料气达到完全转化。它与 362-1 熔铁催化剂比较：甲烷与乙烷生成率降低了一半；合成产品中烯烃/烷烃比例显著增加，尤以乙烯/乙烷为最，气体油中不饱和烃类的含量达到 82%；含氧化合物增加。总产品（乙烯 + C_3+ + 水溶性含氧化合物）的收率达到 191 克/米³ ($CO + H_2$)，初次产品中汽油和柴油馏分几乎达到 100 克/米³ ($CO + H_2$)。它在小型流体化反应器中顺利操作了将近 5 个月。

表 1 在 362-1, 362-2, 362-4 熔铁催化剂上流体化床中压水煤气合成结果比较
(附美国、英国的研究结果)

催 化 剂	362-1 熔 铁 剂		362-2 熔铁剂	362-4 熔铁剂	合成氨型 熔 铁 剂 (美国中 间实验)	烧碱浸碱 熔 铁 剂 (英国中 间实验)
试 验 编 号	P-20	P-18	P-46	P-58	—	—
反应时间,小时	414	1512	1748	1214	—	—
压力,大气压	15	15	—	—	27.6	21.5
温度,℃	250~260	245~270	260~265	260~265	352	323
空间速度,升/升/小时	712	726	700~1200	800	1200	1330
循环比	4	4	—	—	1.4	1.7
CO 转化率	94.7	92.1	94.9	95.9	98(?)	97.2
原料气 H_2/CO	1.22	1.24	1.20~1.30	1.22~1.27	1.9	2.0
H_2/CO 利用比	1.10	1.15	1.13~1.21	1.17~1.21	1.9(?)	1.75
CH_4	27.4	30.5	15.4	14.0	19.3	19.4
C_2H_6	23.7	23.6	9.2	7.8	19.3	7.9
C_2H_4			8.8	8.9	—	9.8
$C_3^+=C_4^+$	22.6	32.4	8.2	8.3	48	47.1
$C_3^+=C_4^+$	22.4	18.7	38.2	34.4		
$C_5 \sim C_{11}$ (汽油)	55.4	52.0	81.0	91.2	65	71.8
$C_{12} \sim C_{18}$ (柴油)	6.2		18.2	19.8	15	10.1
C_{19} 以上(重油+蜡)	0.6	0.6			5	3.5
水溶性含氧化合物	19.5*	12.5*	36.0	37.0*	24*	29.5
损失	1.2	—	1.1	0.4	—	—
C_3 以上+水溶性含氧化合物	128	116	183	193	157	162
$C_3^+=C_3$ 以上+水溶性含氧化合物	—	—	191	200	—	172

* 根据水中 CH_2 值按乙醇计算。

1958 年大跃进中，中国科学院石油研究所合成催化剂的研究工作又得到了新的发展。由于找到了性能更好的熔铁催化剂(362-4)，将合成产品总收率由 191 克提高到 200 克。新催化剂的稳定性也很好，正常操作了 1200 多小时后自动停止。

我国发展出来的这两个熔铁催化剂(362-2 与 362-4)的合成结果与美、英两国流体化

床合成的研究結果的比較見表 1。而且，我國發展的具有特殊性能的熔鐵催化劑的合成反應條件，較美、英兩國所採用的緩和得多，反應溫度降低了 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，而原料氣可以是一般水煤氣發生爐所製造出來的含 H_2 低的水煤氣 ($\text{H}_2/\text{CO} = 1.20\sim 1.30$)。針對流體化床合成所存在的缺陷，我國與美、英兩國不同的是，採取了從本質上解決問題的措施，因而創造性地發展了流體化床合成方法。

(三) 催化裂化催化劑

在催化裂化催化劑方面，我國科學工作者進行了很多的工作。這些工作可以分為催化劑的製備及評價和催化劑的基本性質兩個部分。

1. 催化劑的製備及評價

在天然白土方面，石油工業部撫順研究所比較了許多種東北地區出產的膨潤土的催化裂化性能以及各種不同的活化方法。中國科學院石油研究所也進行了大量天然白土的評價工作，收集了全國不同產地的白土共計 32 種，比較詳細地找尋適宜的活化條件並測定其裂化性能、化學性質 (SiO_2 和 Al_2O_3 的比， FeO 含量，用乙酸鉍測定其表面的 pH 值，熱處理和蒸汽處理後的 pH 值) 和物理化學性質 (表面積，孔隙度，真假比重等)。中國科學院石油研究所蘭州分所對甘肅省的白土 (主要為高嶺土) 亦進行了較系統的研究，找到了用還原氣和鹽酸聯合處理的方法，可將白土催化劑的活性與選擇性提高到和蘇聯人造硅酸鋁相近的結果 (當轉化率相同時)；對於白土的其他性能，如抗蒸汽性、抗熱性、強度等方面亦進行了考察。

在人造硅酸鋁方面，北京石油學院袁乃駒、湯渭龍等用共沉淀法 (共膠法) 和浸漬法製備了多種不同 Al_2O_3 含量的催化劑，並進行了活性測定。蕭光琰等提出了用混合法製備高鋁硅酸鋁催化劑的最佳條件，他們用這個方法製備了 Al_2O_3 含量為 $1\sim 99\%$ 的 13 種催化劑，測定了它們的組成和裂化性能，又進行了抗毒和抗熱試驗，並測定了各種催化劑的物化性質。

2. 催化劑的基本性質

1) 催化劑的結構

在上述以混合法製取高鋁硅酸鋁的工作中，從催化劑的水分、鉍離子交換及吡啶吸附量等物理化學性質，蕭光琰等推論在 Al_2O_3 含量為 10% 以下時，催化劑表面上主要生成質子酸，當 Al_2O_3 含量為 $10\sim 40\%$ 時，主要生成無水酸，而在 Al_2O_3 含量為 40% 以上時，催化劑中就大量出現自由氧化鋁，後者沒有催化裂化活性，但卻能吸附大量吡啶。X 光分析的結果支持這個論點。作者還注意到在 Al_2O_3 含量約為 40% 處有一裂化活性高峯，和自吡啶吸附數據經校正後得到的酸性高峯相符合。但作者指出高鋁硅酸鋁的質子酸為量甚少，而且可與鈉離子交換的質子中，只有一部分是具有裂化活性的質子酸。所製得的高鋁催化劑具有較高的熱穩定性，作者推論這是由於自由氧化鋁起着載體的作用所致。

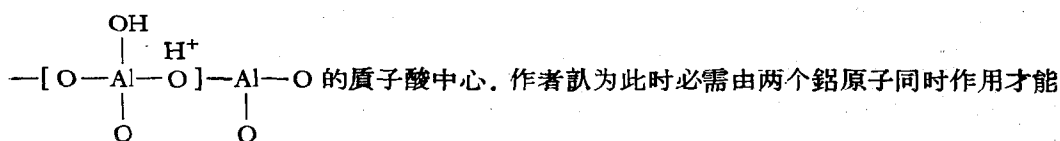
2) 催化劑的活性中心

中國科學院石油研究所蕭光琰等研究了鹼性氮化合物在裂化催化劑上的吸附。首先

得到了各种裂化催化剂的裂化活性和吡啶吸附量的关系。这个关系依催化剂的种类、含水量、含铝量及热处理程度而转移。因而推断在催化剂表面上，除了酸性中心而外，尚有极性中心，如 $>Al-OH$ 基，亦可化学吸附吡啶，但仅酸性中心具有裂化性能，因此吡啶吸附量与活性无简单的平行关系。作者从各种不同碱性氮化合物的偶极矩和碱性及其在不同催化剂上的吸附量结果，更进一步证实了在裂化催化剂上确有两种不同的吡啶吸附中心存在，而其中只有酸性中心才具有裂化性能。

根据催化剂上生焦与废催化剂再生过程中表面性质的变化与滞后环的产生，作者们认为天然油裂化时焦炭一般是复盖在极性中心等类的非酸性中心上的。但页岩油裂化时焦炭由于含有酯碱，则化学吸附在酸性中心上，因而使废催化剂的活性及吡啶吸附等性质急降。淡酸洗后页岩油裂化时，焦炭中因含有大量吡咯类聚合物也吸附在酸性中心上，但再生时先烧去 H/C 比值较高的聚合物，因而产生滞后现象，这有利于再生。

北京石油学院周佩正、武迟研究了异丙基苯的催化裂化动力学及硅酸铝催化剂的中毒问题。从吡啶对催化剂中毒曲线和水分对催化剂活性的影响，得出了硅酸铝催化剂表面非均匀性的结论。认为硅铝催化剂的表面上至少有两种活性中心和三种不同的对吡啶的吸附中心。作者们提出了一套假说来解释所观察到的现象。其中主要的论点为：催化剂表面上存在有质子酸、无水酸和氧化铝极性吸附中心。这个论点和萧光琰等提出的看法是一致的。作者论点中的独特的看法是认为质子酸是由于两个 $>Al-OH$ 在焙烧时先生成 $>Al-O-Al<$ （作者认为是无水酸中心），而在少量水分作用下，将会生成



构成活性中心，和 Кобозев 的活性集团学说的结果相符合。

（四）铂重整催化剂

郭燮贤等在不同铂含量与氢氟酸含量的铂重整催化剂上系统地考察了甲基环己烷、甲基环戊烷、正庚烷等的反应。实验结果表明，芳香烃生成的活性随铂含量的增大而上升。作者认为铂的主要作用是使催化剂具有很高的脱氢活性，而单位重量铂的脱氢效率则随铂含量的增加而下降。用甲基环戊烷和正庚烷作试验的结果，说明在无铂或无氟的催化剂上发生的反应很少，只有在铂、氟同时存在的双重性催化剂上，甲基环戊烷脱氢异构化成苯及正庚烷的异构化才能顺利进行。在含有铂及氟的催化剂上具有铂所产生的金属中心或脱氢中心，和氟所产生的酸性中心或异构化中心。而铂重整的主要反应机理是和 Mills-Heinemann 的假设相符的。作者根据 A. N. Webb 所提出的论点着重地讨论了氢氟酸的作用，认为氟含量的增加只能增加酸性中心的强度而不能增加酸性中心的数量。当氟含量超过一定限度时，不再能使脱氢异构化或链异构化进一步增强。作者还观察到正庚烷的加氢裂化反应，随氟量的增加而不断加强，认为可能氟的存在使催化剂载体孔径发生改变，因而裂化增加。实验证明氟含量自 0.2% 增至 5.0%，平均孔径增大了一倍。作者用水蒸气处理氧化铝载体，制得一系列表面积和孔径不同的不含氟的铂催化剂，证明了催化剂对正庚烷的裂解性能确随载体孔径的增大而显著加强。

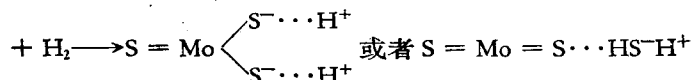
张晏清和 И. В. Калечиц 以甲基环戊烷、甲基环戊烯、环己烷、环己烯及环己烷与甲基环戊烷的等量混合物，在 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HF-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Pt-HF-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上进行反应以观察反应结果。实验表明 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂主要具有脱氢作用，但亦有一定的异构化作用，如甲基环戊烯约有 5% 转化为芳香烃，而环己烯约有 18% 转化为甲基环戊烯。反之， $\text{HF-Al}_2\text{O}_3$ 亦能使部分甲基环戊烯及环己烯生成苯。故作者提出了 $\text{HF-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 并非严格的单功能催化剂的论点。铂与氟共同存在只是同时加强了异构化和脱氢反应。因此，作者认为铂与氟所生成的两种活性中心不是无联系的，而是相互影响、相互活化的。他们并以各种硫化物与氮化合物加入环己烷与正庚烷中在铂重整催化剂上进行反应以考察毒物对两种中心的影响。结果表明，各种硫化物几乎均使催化剂的环己烷脱氢活性下降，而对正庚烷异构化活性反有所加强，氮化合物则正相反，加入少量吡咯及吡啶能促进环己烷脱氢，但阻抑了正庚烷异构化反应。作者认为上述结果亦证实了 $\text{Pt-HF-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的铂主要起着脱氢作用，氟主要起异构化作用。并认为硫与氮的中毒类型属于封闭型。

(五) 高压加氢催化剂

我国科学工作者在高压加氢催化剂方面进行了大量的制备和评价工作。在发展新催化剂的同时，也考察了一些催化剂的基本性质。中国科学院石油研究所郑祿彬、梁娟等研究了在氢、氮气流下加热时，温度对纯 MoS_2 催化剂性质与活性、选择性的关系。随着加热温度的增加，首先 MoS_2 的晶形逐渐变好，在高温下 (1000°C) 氢的存在加速 MoS_2 的再结晶。同时随着温度的增加，催化剂的表面积下降。当最高热处理温度为 600°C 时，表面积改变较大，加氢活性下降较剧；而在温度超过 750°C 以上时，异构化活性的改变增加，加氢活性改变较小，表面积的改变也小。加氢活性的改变与表面积的变化成正比关系。因此作者认为当温度在 600°C 以下时，处于不稳定状态的 MoS_2 微晶发生半熔，此时表面积变化很大，加氢活性也相应地下降；与此同时，尚有部分微晶发生相应的晶相转变，即由不稳定状态（单斜结晶体）变成稳定体（正常六角形）微晶，而且有微晶颗粒变大的现象发生。当温度增至 750°C 以上时，后一过程加速，因此大部分六角形微晶都再结晶成较大的晶粒，同时在 X 射线衍射图谱上出现了清晰、宽大的 MoS_2 正常结构的谱线，异构化活性也因而削弱，最终完全丧失。

郑祿彬等在考察有机氮化合物对 MoS_2 催化剂活性的影响时，注意到当有非烃化合物存在于原料中时， MoS_2 催化剂的活性与选择性要受到不同程度的影响。作者认为各种有机氮化合物由于其具有极性，优先进行吸附，而且经加氢后的中间产物或最后加氢分解所生成的氨均呈碱性，所以在加氢过程中，无论原来为中性或碱性的化合物，均呈显著的阻抑效应。作者等又考察了其他有机氮化合物对 MoS_2 催化剂的影响，认为催化剂的活性下降可能是由于原料中部分含氮化合物进行重合焦化，而所生成的焦复盖 MoS_2 催化剂的表面所致。因碱性氮化合物对 MoS_2 催化剂的裂化活性的影响尤为显著，作者认为原料或其生成物部分地中和催化剂表面的酸性中心，因而大大地减低了 MoS_2 对直链烷烃的裂化性能。另一方面，催化剂上多余硫的存在，或原料中 CS_2 等硫化物的存在，增强了催化剂的表面酸度，因而催化剂的裂化活性增加很多，而且硫化物的作用只有通过氢气的作用才能实现。作者对此过程提出了如下的假设，认为酸性中心的形成是由于

$S = Mo = S + S$ (来自催化剂上多余的硫或原料中外加的硫化物)



而形成质子酸,因此当碱性氮化合物存在时,极易被其所中和,而裂化活性减低。当毒物自原料中摒除后,催化剂表面被氢气流不断地清洗,吸附其上的氮化合物分子渐次被排出,因而 MoS_2 催化剂的活性又趋恢复。

中国科学院石油研究所宋永瑞研究了以不同组成的硅酸铝为载体的硫化钼-硅酸铝催化剂的表面物理化学性质,并考察了此种复合催化剂在破坏加氢条件下的加氢异构化活性。结果表明:硅酸铝载体担载硫化钼后,表面积及孔隙度均显著减小,平均孔径则增大,表面 pH 亦改变,以上各种变化并随载体中的氧化铝含量不同而有所不同。催化剂的表面相组成亦有改变,据 X 射线分析结果,有类似 $\alpha-SiO_2$ 的新相出现。作者推测硫化钼与硅酸铝载体中的组成形成了新的化合物。

二、物理方法的应用

催化剂的研究不能停留在经验式的催化剂制备和单纯的催化活性的考察上。催化剂本身的物理、化学和物化性质也必须是研究的对象。只有把催化剂的各项性质和制备及其作用结合起来,才能对催化作用有一更全面的了解,才有可能最终找到选择催化剂的科学基础。为了测定催化剂的各项性质,就必须借助于各种近代的物理方法。

石油加工中的催化反应一般用固体催化剂,而催化反应恒为表面作用,因此石油加工催化剂的表面性质研究为我国科学工作者所重视。中国科学院石油研究所用 BET 法测量表面积及由氮气等温线计算 $200 \text{ \AA}$ 以下的细孔分布情况,初步阐明了常压水煤气合成钴催化剂中硅酸钴含量对活性的影响。在煤焦油中压液相加氢铁催化剂的研究中,亦发现载体表面积的大小是制备性能良好催化剂的因素之一。其他工作者用同样的方法考察了不同的制备条件对催化剂表面积及孔隙度的影响。张大煜、徐晓等用高压水银法研究了水煤气合成熔铁催化剂的不同还原条件对其表面孔隙(主要是大孔)所引起的变化。结果表明:1) 还原温度自 450°C 增高到 700°C 时,铁催化剂的孔隙增大,孔隙分布亦较广;2) 在铁催化剂中加入 Al_2O_3 结构助催化剂后,使催化剂在还原后具有较多的半径约为 $200 \text{ \AA}$ 的细孔;3) 还原时氢气空速的增加使孔隙大小的分布集中;4) 还原时氢气中如含少量水分对孔隙分布并无影响。作者因此推论:适当组合还原过程中的条件可以控制在催化剂上生成不同的孔隙。张大煜、臧璟龄等又研究了钴催化剂上氢和一氧化碳的化学吸附,为钴催化剂中硅酸钴的含量对其活性的影响作了进一步的阐明。萧光琰、武迟等考察了碱性氮化合物在裂化催化剂上的化学吸附,对人造硅铝催化剂的表面酸性性质提出了一些新的论点。

在催化剂的体相结构方面,我国科学工作者亦开展了一些工作。苏君夫等对不同铝含量的人造硅酸铝进行了 X 射线的分析。结果表明,所制备的各种硅铝催化剂中都有相当量的无定形物质存在,而且与 Al_2O_3 的含量有一定关系。当铝含量小于 50% 时, $\gamma-Al_2O_3$ 的谱线不清晰;当含量大于 50% 时,则 $\gamma-Al_2O_3$ 显著增加,谱线清晰。郑祿彬、梁娟等用 X 射线分析研究了 MoS_2 催化剂经过热处理后的变化。