

接触催化作用

[美] R. H. 格利费斯 著
J. D. F. 马尔什

科学出版社

内 容 简 介

本书是多相催化方面的基本读物。它在广泛搜集实验材料的基础上,从催化剂的制备和催化剂表面的测试开始,逐章探讨了化学吸附、催化作用的电子因素、催化剂活性中心概念和表面的几何因素、助催化剂与载体的作用、催化剂的中毒等主要方面,进而阐述了催化作用的基本原理。末章介绍了催化剂研究的进展。为了补充原著出版后催化领域的新发展以及弥补原著在某些方面的局限性,译者在本书末选择增添了有关文献近八十余篇,并在译后记中针对本书各章分章加以介绍,同时评述了六十年代以来催化方面发展动态,对广大读者将有一定帮助。

R. H. GRIFFITH, J. D. F. MARSH

CONTACT CATALYSIS

Oxford University Press

1957

接 触 催 化 作 用

[美] R. H. 格里费斯 J. D. F. 马尔什 著

黄开辉 肖潭龄 等译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1975年11月第一版 开本:850×1168 1/32

1975年11月第一次印刷 印张:7 3/4

印数:0001—9,450 字数:205,000

统一书号:13031·381

本社书号:579·13—4

定价:0.95元

序

自从作者之一完成了《接触催化作用机理》第二版的写作以来,到现在已经十年了。在这期间,多相催化作用的理论和实验方面的研究工作都很活跃,使得此书的全部改写成为必要,而不能只作小量增删,企图使其跟上时代。

然而本书仍保留原来的写作目的,企图以仅仅一卷的有限篇幅对接触催化作用作一概括性的介绍。为遵循这个原则,对许多重要催化体系的细节就不得不大量割舍;同时也不可能包括早期工作的文献,这些工作对多相催化作用的发展史虽具有重要意义,然而旧的概念已为较新的概念所淘汰。

这些年来催化方面的原始著作虽在不断增加,然而我们对于催化作用的理解已普遍地趋于单纯化。这主要是由于我们对于金属和固体化合物的结构,对于气-固态体系,和对于催化反应中的电子因素或化学键因素等方面都已有了比较深入的认识。

本书每章所引用的原著皆依照作者姓的字母次序编号,并于章末附以文献全名。书刊名称的缩写系根据《世界期刊目录》所采用的缩写法。(下略)

R. H. 格利费斯

J. D. F. 马尔什

伦敦 1956年1月

目 录

引言.....	1
第一章 催化剂的制备和活性评价.....	3
第二章 催化剂表面的检验.....	33
第三章 吸附.....	61
第四章 催化作用的电子因素.....	91
第五章 催化剂表面的几何因素.....	108
第六章 助催化剂与载体.....	135
第七章 中毒、阻滞、污塞和烧结.....	159
第八章 烃类的反应.....	177
第九章 催化作用的机理.....	200
第十章 催化剂研究的进展.....	223
译后记.....	237

引 言

在现代化学工业中，催化过程的重要性不需要再强调了。由于催化工艺的发展，出现了许多化工新产品；随着这种工艺的发展，我们对于接触催化作用的基本原理的了解也在逐渐深入。

本书打算按照逻辑的顺序陈述这些原理，以便阐明一些已经确认的催化反应的机理，并预告其他可能为种种催化剂所影响的化学反应。

因此，第一章将要叙述催化剂的制备和研究催化反应动力学的实验方法。接着在第二章叙述检验固体表面的许多现有方法。

然后以三章的篇幅来讨论反应系统中的一种或数种分子与催化剂表面接触时的行为。其中头一章讨论各种类型的吸附。其余两章则分别讨论电子因素和几何因素，这是催化作用的两个重要因素，因为催化反应本身是由催化剂表面的电子状态或几何状态所控制的。

其他元素或化合物的掺入，对催化剂的结构、几何形状和电子特征会产生大的影响。助催化剂和催化剂载体的掺入产生有利的效应。相反地，外加元素也会产生有害的影响，导致催化剂的中毒和活性阻滞。这些现象就分别成为第六和第七两章的主题。于第七章中还添入了催化剂的污塞和烧结的概述，这两种现象都会导致催化活性的消失。

有了以上这些基础，就可能进一步讨论催化反应的机理。在本书中，这一部分讨论分为两章，其中前一章主要是涉及到烃类的反应。

最后，我们打算预言今后的进展可能会在哪些方面，或者指出在这个学科领域中有哪些重要的空白点尚待填补。由于一些关键

性论点的实验证据尚不完全,现在还不能提出一个完善的、统一的多相催化理论。正是由于这个原因,催化化学学术活动的高潮大概还会保持下去,因为这里还有余地可以容纳许多极有意义的发现。

第 一 章

催化剂的制备和活性评价

详细说明催化剂现有的制备方法的重要性不仅仅在于它的实用效果，而且也在于它有助于了解催化活性的本原。为了达到上述两个目的，所以本章提出的一些制备方法都是经过选择的。

用于实验室试验工作的催化剂所须满足的要求可以完全不同于工业生产用的催化剂。实验室所用的催化剂往往是比较不活泼的，并可以具有很小的表面积。它对于痕量的杂质可以是很敏感的；它也可以用各种很不适用于大规模生产的方法来制备。由此可见，催化剂的制备方法是多种多样的，以下所举的例子远远不能代表所有的类型。

催化剂的两种主要类型是(1)含有金属元素的催化剂，和(2)以化合物(例如氧化物或硫化物)为主要活性组分的催化剂。金属催化剂可以具有很简单的形状。例如，它可以是线段或箔片。它可以是沉积在非多孔性的、或高度多孔性的载体上的薄膜，也可以是胶质的悬浮体。多组分的金属催化剂比较罕见，但一些合金的催化性能也曾经有人研究过。关于化合物催化剂在非多孔性载体上的薄膜的研究工作却很少。这些化合物较常制成粉末状或颗粒状的小块；在这些情况下，小块的大小和形状通常须控制在狭窄的范围内。

化合物催化剂常常含有两种或更多种的组分。如果第二组分的含量小而又是关键性的，它就叫做助催化剂。如果第二组分的份量大，尤其是，如果它的重要作用是在改进所制备的催化剂的物理性质时，这就叫做载体。

以后将要说明催化剂的活性取决于以下几点：(1) 主要组分

的化学组成和结构,(2)表面积,(3)细孔的大小和数目,(4)次要组分和杂质的份量和分布。天然产物和一般工业的大块化学制品很少具有高的催化活性,因为这类物质具有小的表面积,可能会含有种种份量的杂质,并且他们通常也不具有恰好符合要求的化学组成。因此,催化剂的制备一般包含下面几个步骤:(1)基本原料的选择;(2)杂质的除去;(3)提纯后的物质转变为所要求的化合物;(4)使这些化合物成型为微粒、颗粒或薄膜,或把它们沉积在载体上;(5)成型后的小块或薄膜用气体或蒸汽在特定的条件下处理,以完成催化剂的制备。最后一步称为活化;由于这一步往往会产生可燃性的、容易进行氧化的金属或化合物,因此通常要在用于催化反应的容器中进行。

本章首先描述制备金属催化剂和化合物催化剂的一系列步骤。紧接着,安排了一节介绍含有助催化剂的和载体的催化剂,但助催化剂的作用和催化剂的载体须待第六章再进行讨论。最后一节描述研究反应动力学的现有实验方法,并讨论扩散现象对于这种动力学测定的影响。

金属催化剂的制备

用于反应动力学研究及其他类似的基础理论工作的催化剂并不一定要求活性特别高,但是这种催化剂的表面必须是能够再生且不含杂质的。金属线段或薄膜时常被采用,但是这种材料的性能可因其预处理(例如高温灼烧、低温加工、浸蚀及重复交替的氧化与还原)而强烈地改变。Sherburne 和 Farnsworth^[45]曾经使用过一种磨得很光滑的镍碟作为乙烷转化为甲烷的催化剂,他们发现这种催化剂的活性与表面在高温低压下除氧净化的程度有关。

如果沉积蒸发的金属膜是用气压来控制着晶状膜的取向,那么这气压对于膜的催化活性也可以产生显著的影响。Beeck 及其同事^[5]曾经指出在氮气存在下制备的定向结晶镍膜的活性约五倍于在高真空沉积的、非定向的镍膜。Allen 和 Mitchell^[4]也曾经报告过关于铜膜的类似效应,这种膜对于氧气的吸附能力取决于它的

制备方法和热处理。在常温下沉积的铜膜是红色的,但在 -183°C 沉积的却呈现紫铜颜色,而且表面积较大。在真空中加热使温度升至室温时,这种铜膜就被烧结而变红;但如果预先在低温下吸附了氧,它就会稳定下来,比较不容易再氧化。在 -183°C 时,氧气的吸附量相当于在铜晶体的(111)晶面上构成单分子层所需的量;但在较高温度下,晶格本体内氧化铜的形成可以达到相当深度。

Garner, Gray 和 Stone^[16] 把铜箔反复地氧化和还原,制得高度活泼的铜催化剂。分别用氢气和一氧化碳还原氧化铜而制得的两种金属铜的活性有所差异,这也是已知的现象。用这两种气体还原氧化铜时的反应热虽然相近,可是氢气的热导率约是一氧化碳的七倍。因此 Aldred 和 Happey^[3] 建议:这个效应是因为使用氢气为还原剂时散热比较容易,这对新还原的金属所达到的温度比使用一氧化碳时为低,因此不致产生再结晶现象而损失表面积。

处于纯净状态下的金属氧化物在某温度下不容易还原,但若含有第二种氧化物,就可能在同一温度下使第一种氧化物还原为金属。氧化锌单独存在时在某些温度下不容易还原,但 Rogers^[42] 发现如果有氧化铜同时存在,则氧化锌可在这些温度下还原为金属锌。另一方面,根据 Schenck 及其同事们^[44]的报告,用于合成氨的铁催化剂比较容易被氧化,又氧化铁如含有氧化镁、氧化钙、氧化硅、氧化铝、氧化钛等类物质则比较不易被还原。

有些氧化物用一氧化碳还原比较用氢气还原显然来得容易,这是已知的事实;而且,如果用烃类来代替氢气,则还原的程度也会改变。Griffith, Hill 和 Plant^[18] 研究了氧化铬的还原,并发现用己烷、环己烷或苯为还原剂时,还原程度较使用氢气时为大,但是环状的不如直链的(己烷)有效。用己烷还原后的固体物呈现黑色,用苯或环己烷还原后的呈棕色,而用氢气还原的呈绿黄色。

Kok 和 Waterman^[9] 曾经描述用喷枪使金属线喷成细雾状的方法制备高度分散的金属或合金。若喷溅在液体表面则可得到粉状产物;而喷溅在平滑的固体表面如玻璃板上,则可得到薄膜状的

产物。这种粉状产物的微粒一般是球形的，直径在 2×10^{-3} 至 8×10^{-2} 毫米之间。虽然这种微粒往往只有表面层是被氧化的，但一般仍需要经过进一步的活化处理，例如用次氯酸钠溶液氧化，再用氢气在不太高的温度下还原。

沉淀法制备催化剂

在制备催化剂时一般希望能严格地控制实验条件，特别是避免使用高温，因此，常以一种沉淀状态的物质作为出发点。而且这种沉淀最好是这样一种化合物，它要再经过一些化学变化才能变成实际使用的催化剂。水化物沉淀的脱水可以是相当猛烈的化学变化，这种变化能达到上述目的。但进行这种处理时实验条件必须严格控制，以便得到能够再现的实验结果，制备多组分催化剂时尤其需要这样。

在进行活化的步骤之前，材料必须压成丸状或磨成细粉，使之分散在溶液中或悬浮在气体或蒸气中。如果材料是一种金属氧化物，这时它可以在氢气流中还原；或用含硫化氢的气体处理使之转化成硫化物。如果预先把材料做成大小适合于采用固体沸腾床的细粒，则这些转化可以进行得很均匀，很完全。

如所周知，沉淀的晶体大小取决于以下一些因素：沉淀时溶液的浓度，溶液混合的次序和速率，反应的温度，机械搅拌的使用，以及是否形成胶体产物等等。固体的迅速分离，可产生细小的晶体和比较大的总表面积。关于这些因素的影响，文献记录着许多详细的研究工作。例如，Frohlich, Fenske 和 Quiggle^[15] 发现，用硝酸铜溶液加氨水沉淀再经过还原而制得的铜催化剂，用于甲醇分解时，催化活性和沉淀时的条件有关，在 22°C 沉淀时活性最高。如果使用苛性钠代替氨水为沉淀剂，得到的催化剂在 360°C 使用时比用氨水沉淀制得的催化剂的活性高得多，这是由于沉淀中所含有的氢氧化钠的影响；但在较高的温度使用时，这种碱性物质产生了有害的影响，使催化剂损失活性。

Kolthoff 和 Rosenblum^[34] 研究了沉淀硫酸铅的晶体大小和完

整程度与种种实验条件的关系，这个工作虽然和催化活性的测定没有直接关系，但本身是有意义的。他们发现了从 0.025M 溶液得到的固体沉淀比从 0.1M 溶液得到的沉淀来的粗大，含有比较好的晶体；又如果在 100℃ 进行沉淀，晶体颗粒也增大。新形成的沉淀能和母液进行离子交换，这种交换的速率决定于悬浮沉淀被搅动的程度。因此用沉淀法制备高纯度的材料时，往往需使用快速过滤，以便迅速分离固体沉淀，或使用一种有机液体以抑制离子交换。例如，Kolthoff 和 MacNevin^[33] 曾经指出，使用甲醇水溶液代替纯水溶液进行硫酸钡的沉淀时，可大大地抑制 Th B 因重结晶而渗入沉淀。

Kohlschutter^[31] 研究了在制备活泼的氢氧化铬胶质沉淀时种种可能的实验条件变数。从硝酸盐或氯化物溶液可得到相似的产品，沉淀剂加得缓慢时，所得到的产品比较松散，表面积比较大。大部分胶态沉淀在氢气流中脱水时得到黑色的氧化物，磨细之后变为绿色。未经研磨的材料是无定形的，在 184℃ 这样低的温度下就开始吸收氢气；但如果脱水时的温度较高，或者是把固体产品研成细粉，则吸附氢气的能力都会降低。如果使用硫酸铬以制备氢氧化物，则缓慢的沉淀可以导致碱性硫酸盐的形成；此外，这样产品的性质一般比较不会受到其他实验条件的影响。

对于具有大表面积的催化剂，应该预期到各种可能的吸附杂质的存在；这些杂质其中有些能使催化剂中毒，但也有些是无害的，有的甚至是有利的，因此必须了解各种吸附杂质的影响。例如，用于一氧化碳加氢合成烃类的镍催化剂或钴催化剂，在制备过程中一般系使用碱金属碳酸盐为沉淀剂，这种盐以相当可观的份量保留在制得的催化剂里面，对催化剂的活性可产生显著的有利影响。

某些制备条件，如烘干或研磨，也能改变未经使用的沉淀的化学组成。例如，Middleton 和 Ward^[38] 发现硫化镍和硫化钴沉淀中硫的含量总是多于 NiS 或 CoS 分子式中的化学计量。如果这种沉淀在干燥前就接触到空气，它们就会含有氢（依原子数计算靠

近于硫的含量)、氧和少量的氮。一般来说,沉淀如果在高温下慢慢烘干时,则可以预期到有局部的氧化、水合或水解。

在系统不含水的情况下,当制备的材料与空气接触时也会产生类似的效应。例如,用 H_2S 作用于氢氧化镍或碳酸镍制得的硫化镍以容易吸附大量的氧气为其特征,这化学吸附的氧能把 H_2S 氧化成水和化学吸附的硫。因此很难制备纯净的硫化物试样,除非使系统严格地和氧气隔绝。

用氢氧化物的脱水法或还原法制备催化剂时,一般须经过长久的脱水处理,才能保证固体中的化合水分完全除去,这是因为这种材料变成无水状态一般进行得很慢。Boswell 和 Iler^[6] 测量了氢氧化镍的脱水速率。他们发现在 200°C 时脱水不完全。当水分子的含量和镍表面活性的原子的数目(用次氯酸钠氧化法定出)约成 2 与 1 之比时,继续脱水的速率变得非常慢,这可能是由于这些余留的水分在表面形成一层难以从固体除去的化学吸附水分子的表面膜。

Munro 和 Horn^[40] 也曾用实验说明催化剂水合程度的变更对于催化活性的影响。由氢氧化铝在各种不同的温度下脱水制备的氧化铝催化剂,用于乙醇转化为乙醚时,最大的活性是含水 5.5% 的催化剂。含水量低于或高于 5.5% 的,活性皆显著地降低;含水量超过 13.8% 时则完全无活性。

关于制备氧化物和氢氧化物催化剂的现有方法的详尽总结可参考 Fricke 和 Hüttig 的工作^[14]。

沉淀物的纯化

在催化剂材料沉淀之后,一般需要用清倾洗涤法或过滤法洗去可溶性的盐类。虽然有许多已知的催化剂对于各种类型的毒质是具有很高的抵抗力的,但是这种洗涤手续还是有好处的,因为杂质的存在除了可以产生抑制或助催化的效应以外,还可能引起不一致的实验结果。如用氨为沉淀剂,则由于铵盐的挥发性,容易在灼烧时除去,因此充分的洗涤就不很必要了,除非所要催化的反

应是在靠近室温的情况下进行的。

最后余留的痕量电解质的除去常常是困难的，例如，Sully^[46]研究了从硫酸镍溶液沉淀出来的碳酸镍用水洗涤时硫酸根离子消失的情况。他发现，如果以每一批洗液中 $\log [\text{SO}_4^{2-}]$ 的数值对洗涤的次数作图，则图形呈现出对于直线的偏离，这是因为沉淀能吸附硫酸根离子的缘故。

在洗涤沉淀的最后阶段，由于胶凝电解质已被洗去，沉淀易以形成胶质悬浮体而引起物料的损失。这种困难通常可以通过以下的办法来克服：选择适当的过滤介质，或在洗涤未完全时先把催化剂局部弄干。

从有机衍生物制备催化剂

从有机物的金属盐，如甲酸盐、草酸盐或乙酸盐制备金属氧化物催化剂或金属催化剂是常用的方法。这些化合物有许多能在比较低的温度下分解，分解时分子中的有机部分形成挥发性的产物而逸去。也发现过有机物组分在分解时把金属化合物还原为金属状态；因此，铁、镍或钴之类的催化剂可简单地由甲酸盐或草酸盐加热分解而制得。

Griffitts 和 Brown^[19] 曾经指出，用硫化氢沉淀金属盐溶液以制备某些硫化物时，使用有机酸的盐比使用氯化物或硫酸盐来得有利，因为游离出来的有机酸不致使硫化物分解，所以沉淀就比较完全。如果使用强酸的盐类，则必须用碱金属的硫化物为沉淀剂以防止游离出强酸，才能使得沉淀完全，但这样就可能把氢氧化物杂质引到沉淀中去。

如果必须避免由于不挥发性的离子（如氯离子或硫酸根离子的吸附所引起的沾染时，则使用有机酸的盐类也是有利的。例如，加氨水到乙酸镍溶液可制备氢氧化镍催化剂。

气胶和骨架型催化剂

催化剂材料作成丸状或活泼的块状物后，再从这混合物中抽

取出或驱出一种组分,以制备一种高度多孔性的催化剂,这也是曾经用过的方法。Kistler, Swann和 Appel^[30] 描述了制备这种催化剂的一个例子,他们使用从凝胶中驱去水分的方法。加氨水于硝酸钍溶液以沉淀氢氧化钍,沉淀经洗涤后再与硝酸钍稀溶液在 90℃下共振荡使其胶散。这胶质溶液用透析方法浓缩至含 33% ThO₂, 从这浓缩液得到的凝胶用丙酮反复处理以除去水分,再用甲醇同样地反复处理以取代丙酮,然后在高压釜里加压加热,得到一种高度多孔性的气胶。这种气胶加热时不收缩,它的催化活性优于含水的凝胶,也优于从草酸盐热分解制得的氧化钍催化剂。但气胶的物理机械强度很差,不大可能适用于工业生产过程。在一篇关于气胶催化剂的评论里 Kearley^[27] 认为这种类型的催化剂的缺点通常多于优点。

金属的骨架型催化剂曾由 Raney^[41], Covert 和 Adams^[8] 以及 Fischer 和 Meyer^[13] 等人描述过。制备钴或镍的骨架型催化剂时,先使之与铝或硅作成合金,再用碱液处理以便溶解掉铝或硅。这样制得细微分散的钴、镍催化剂,形成具有开放性多孔结构的小块,具有优良的热传导特征,特别适宜于强烈放热的反应过程,例如水煤气合成烃类。Taucounau^[11] 用 30% 苛性钠溶液处理含 50% Al, 45% Cu 和 5% Sn 的合金,得到类似的骨架型催化剂。他发现了如合金的含 Al 量低于 50%,则溶浸时分解的速率太慢;又用同样方法制备钴催化剂时,以使用 Co₂Al₃ 式的合金为方便。Maxted 和 Titt^[37] 曾比较了从镍的合金制得镍的骨架催化剂与负载型的镍-硅藻土催化剂对于棕榈油加氢的催化活性。他们发现负载型的催化剂比较活泼,但比较容易被二乙基硫所毒化;而在比较高的温度下,骨架型催化剂的用途比较有限,因为这种催化剂比较容易被烧结而损失活性。

含助催化剂的催化剂

制备含有助催化剂的催化剂比制备单组分的催化剂,更需要细心,以后(见 135 页)将要说明,制备这种催化剂时总需得到助催化剂

的均匀分布。但由于助催剂的含量比主要催化剂组分的含量小得多，这个要求有时候是比较难于满足的。制备这种催化剂可用的方法是：(1)从混合溶液中共沉淀，(2)混合溶液的蒸发，接着可能还需要灼烧剩余物，(3)粉状材料用溶液浸湿。下面将要详述这些方法。

1. 有几种双组分的催化剂是通过混合氢氧化物、碳酸盐以及其他不溶性的化合物的共沉淀而制备的，这样的制法得到令人满意的结果。当助催剂的浓度很低时，特别是当研究很小的浓度改变所产生的效应时，需要特别细致的工作。要使溶液中离子的浓度达到这样的比例，使两种组分能够同时沉淀，并且保持稳定的比例而沉淀下来，这种条件是很不容易实现的。表面上看来好象均匀和完善的沉淀，事实上可能是很不规则的，因此产品总是需要准确的分析，来检定它的化学组成。共沉淀方法制备双组分催化剂的优点可用 Frohlich, Fenske 和 Quiggle^[15] 的一些数据来说明。这三位工作者用了五种不同的方法制备含 95% (克分子百分率) 氧化铜和 5% 氧化锌的混合物，研究了这样制得的五种铜锌催化剂在标准条件下对于甲醇分解的催化活性。相对的活性如表 1 所示：

表 1 不同方法制得的混合催化剂对甲醇分解的相对活性

催 化 剂 制 备 方 法	相对活性
两种氢氧化物一起沉淀	100
两种氢氧化物凝胶机械混合	83
氢氧化锌沉淀在悬浮的氢氧化铜的沉淀上	75
混合硝酸盐经过灼烧	70
氢氧化铜沉淀在悬浮的氢氧化锌沉淀上	67

在另一系列的实验里，E. H. Taylor^[47] 用苛性钠溶液为沉淀剂制备铜和镁的混合氢氧化物沉淀，他指出产品性质的差异来自好几个因素。最重要的因素看来是试剂的混合的次序；如把碱加入于镁盐和铜盐的混合溶液中，则所得到的沉淀呈现层状，各层的颜色不同，铜含量在 9.6% 至 24.3% 的范围内变化。沉淀过程所用

的时间和沉淀洗涤的程度对产品的化学组成也有影响。

在讨论沉淀夹带杂质的理论时, Kolthoff^[32] 认为这个夹杂现象有三种可能的类型: (a) 混合晶体的形成, (b) 沉淀内部夹附杂质, 产生不完整的晶体, 和 (c) 最初形成的沉淀表面吸附了杂质。Kolthoff 又指出, 微细分散的固体, 如粉末状的玻璃、硅胶、木炭和硫磺等的存在可防止过饱和现象的发生, 因此在使用沉淀法制备催化剂时, 载体的存在具有附加的重要作用。

关于制备均匀混合沉淀的困难, Feitknecht 和 Lotmar^[12] 提供了另外一个例子。他们用过量的苛性钠溶液沉淀硝酸锌和硝酸镍或钴的混合溶液, 得到了由结晶形状不完整的氢氧化物层所组成的沉淀物, 如与母液混在一起保存, 这些晶体的结构有逐渐趋于沉淀中主要组分的结构的倾向。Ni(OH)₂ 固相中约 15% 的镍可为锌所取代, 但如果原来的混合溶液中含有大量的锌盐, 就会产生双氢氧化物的沉淀, 内含 Ni(OH)₂ 层, 其中镍部分地为锌所取代, 层与层之间的空隙为氢氧化锌沉淀所充满。这种沉淀加热时再起变化, 析出氧化锌, 或固溶体中镍为锌所取代的量增多。氢氧化钴沉淀中含氢氧化锌量达到 15% 时尚保持着蓝色状态; 但如氢氧化锌含量超过 25%, 当加热至 100°C 时, 即有一些氧化锌分离出来, 另成一相。

有一种特别有用的技术可以制备均匀的、容易复制的混合沉淀: 把将要混合的试剂溶液分为两股, 严格控制流速, 以保持准确的加料比例, 使这种混合物在比较高的温度下保持一小段时间, 然后迅速地冷却, 并迅速地分离沉淀和母液。依照这种操作程序, 在整个沉淀过程中, 不管这个操作过程规模的大小, 两种试剂的瞬时加料比例始终可以保持固定。短时间的热处理促使沉淀胶凝, 使它比较容易分离; 而降温是为了尽量减少沉淀与母液的离子交换。其后这样得到的沉淀可再经过洗涤, 但这并非总是必要的, 实际上有时反而会引起产品组成的改变。

2. 要想用蒸发溶液的办法制备均匀地含有助催剂的催化剂也有一定的困难: 主要组分常常先分离出来, 因此, 次要组分在最后

母液中和沉积出来的固体中的浓度将会增加。此外，当把这样制得的固体加热到较高温度时，由于一部分固体可能重新局部溶解在余留的母液中还会产生其他困难；固体中各组分的分解温度也可能有很大的差异，其中一个组分可能在比较低得多的温度下就先行分解。上述这些困难往往可用以下方法来克服：选择能够形成混合晶体的组分物质；使用次要组分的某种盐类，其溶解度较主要组分为小；并在过程的各个阶段不断进行激烈的机械混和。

3. 助催化剂也可以水溶液状态或悬胶状态加到细细地分散的主要催化剂组分里，这种方法有时候很成功，但也受到一定的限制。这方法的成功与否，取决于助催化剂能否均匀地渗入催化剂本体的细孔，以及这两个催化剂组分在以后必须进行的处理中能否维持正常的缔合。为了使这种操作程序得到最好的效果，助催化剂需要作成这样一种溶液：它能够均匀地润湿催化剂的粉末使其成浆糊状，并且能够把所溶解的助催化剂组分均匀地、不可逆地沉积在这粉末上。如果这个条件不能满足，就不会得到均匀的产品；浆糊状混合物中水和固体的相对含量如果不均匀，就会导致助催化剂化合物比例的改变，当浆糊状混合物在干燥时，最后几滴母液里助催化剂浓度可能会较大。

将助催化剂组分做成胶体溶液，然后和催化剂粉末调成浆糊状混合物，并在干燥前使胶态的助催化剂组分胶凝，这样可得到好的结果。例如，用硅胶为助催化剂时，可将硅胶溶液与粉末的催化剂混合，迅速升温使硅胶生成不可逆的凝胶，然后在烘干时就不致改变助催化剂的分散程度，因而可得到优良的结果。如果胶体溶液的制备不能实现，有时候可通过助催化剂与主要固体组分的相互作用而使助催化剂沉积在催化剂上，但这方法有许多局限性，在第六章谈到助催化剂的作用时将要举一个例子来说明。

显然的，按照上述这些方法制备含有助催化剂的催化剂时，催化剂的本体组分必须有大量的储备，其纯度、粒度和表面都必须是均匀的，催化剂才容易复制。