

319

國外催化劑發展概況

(5)

固体催化劑制备方法的進展

上海科学技术情报研究所

国外催化剂发展概况

(5)

固体催化剂制备方法的进展

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 4.75 字数: 115,000

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

印数: 1—4,800

代号: 151634·185 定价: 0.65元

(只限国内发行)

前 言

催化剂与化工生产具有密切的关系,据统计,约有80%的化学反应都与催化剂有关,化学工业的发展在很大程度上依赖于催化剂的开发。因此各国对催化剂的研制、生产都予以较大的重视,近几年来有了较快的进展。我国催化剂在解放初期还是空白点,六十年代随着石油化工的发展,从事催化剂研究和生产的队伍不断扩大,并在研制新型催化剂方面也取得了较大成绩。

为了配合我国石油化工的迅速发展,遵循毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,我们与市化工局一起,组织了高桥化工厂、吴泾化工厂、燎原化工厂、曙光化工厂、上海合成树脂研究所、上海化工研究院、上海石油化学研究所、复旦大学、上海化专、上海化工学院等单位的同志,在上海图书馆的热情支持下,查阅了近年来的有关文献,编译了《国外催化剂发展概况》一书,全书共分六册出版: 1. 综述; 2. 催化剂的应用; 3. 络合催化; 4. 合成氨、硝酸、硫酸、甲醇催化剂的进展; 5. 固体催化剂制备方法的进展; 6. 催化研究中的测试方法及其应用。以供从事有关科研、教学及生产部门的同志们参考。

由于我们水平有限,错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

1974. 3.

目 录

引言	(1)
一、催化剂的制备	(2)
(一)沉淀法	(2)
(二)煅烧法	(4)
(三)还原法	(6)
(四)骨架催化剂	(7)
(五)混合催化剂	(12)
(六)载体催化剂和载体的制备	(16)
(七)催化剂制备的举例	(25)
二、催化剂的成型方法	(54)
(一)催化剂形状的分类	(54)
(二)催化剂形状的选择方法	(55)
(三)催化剂的成型方法	(57)
(四)成型的压力和催化剂活性的关系	(59)
(五)催化剂成型的举例	(60)
三、催化剂的再生和回收	(63)
(一)催化剂的再生与回收的意义	(63)
(二)催化剂衰老的原因	(63)
(三)催化剂的毒物	(64)
(四)催化剂的再生方法	(64)
(五)废催化剂的回收方法	(65)

引 言

在石油化工中, 催化剂(特别是优良催化剂)的制备占有相当重要的地位。优良催化剂是指具有活性好、选择性高、寿命长、机械稳定性强、容易再生、成本低廉、原料能够自给等品质的催化剂。近几年来, 我国的石油化学工业有了迅速的发展, 迫切需要更多更新的优良催化剂。为此, 我们遵照伟大领袖毛主席关于“要采用先进技术, 必须发挥我国人民的聪明才智, 大搞科学试验”和“洋为中用”的教导, 报道一些国外有关催化剂制备方面的资料, 供同志们参考。

在这篇文章里, 主要介绍国外对催化剂的制备方法和条件的改进。因为即使催化剂的组分完全相同, 但由于制备的条件和方法不同, 制得的催化剂的性质也大不相同。文中介绍了催化剂制备中的三个主要条件, 即温度、浓度和 pH 值在不同的制备方法中对催化剂性质的影响。例如沉淀法与温度、pH 值、浓度和加料速度有很大的关系; 煅烧法、还原法主要与温度有关; 热融熔法与熔解温度、退火条件、浸煮温度和时间有关系。文中还对助催化剂的作用; 混合催化剂的混合方法的改进; 载体的作用及催化剂的回收和再生等方面作了概要介绍。

* 本文中所用的温度, 凡是未注明 F 或 C 时, 均为国际标准温度(与摄氏相近似)。

一 催化剂的制备

(一) 沉淀法^[1]

沉淀法常用于制备单组分与多组分催化剂。在这一类中也有许多不同方法,如形成凝胶、共沉淀等,也有与其他方法结合使用的。沉淀法特别适用于制备水合氧化物催化剂。制备条件要求较严格,改进也较多。

1. 沉淀法操作步骤和要点

(1) 沉淀生成——将沉淀剂按比例加入含有需要组分的盐类水溶液中。必须注意沉淀剂溶液的温度、浓度和 pH 值以及沉淀剂的种类、加料速度、沉淀器的搅拌速度对沉淀的生成都有影响(见载体制备一节中的 Al_2O_3 和 SiO_2 的制备)。

(2) 过滤、洗涤——即除去吸附在沉淀物外的溶液中的 OH^- 和 NO_3^- 等杂质。要求在洗涤水中没有 OH^- 离子的反应(与酚酞作用)或 NO_3^- 离子的反应(与苯二胺作用)。若洗涤不净则会使催化剂的活性降低并且更快的钝化。为了使杂质容易去除,一般采用配制很稀的沉淀剂或采用硝酸盐沉淀剂,此沉淀剂能使吸附的杂质在沉淀物煅烧时很容易地除去。洗涤剂也是一个重要的因素,如用水或乙醇代替异丙醇或丁醇来制取加氢脱硫催化剂载体 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ^[2] 时,就会减少载体表面积和孔隙度。

(3) 干燥——将洗过的催化剂在不同温度(恒温)下进行干燥,温度与沉淀的均匀度有密切的关系。如在制备 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ 时,干燥时间增加,则会增加表面积和较小的孔隙度。

(4) 熟化——熟化时间也能影响催化剂或载体的性质,如减低孔隙度等。

2. 影响沉淀生成的几个因素

Vonweimon 认为沉淀的生成即由一般溶液析出结晶,可分为二个过程,第一个是核生成过程,第二个是核的成长过程。第一个过程是由离子和分子凝聚生成晶核,其速度为 W 。 W 与凝聚压力成正比,与凝聚阻力成反比,在过饱和溶液(冷却)中凝聚压力是溶液的浓度 C 和在冷却温度的溶解度 L 之差,即与过饱和度 P 成正比,而与凝聚阻力 L 成反比。 K 为比例常数。可用如下公式表示:

$$W = K \frac{C-L}{L} = K \frac{P}{L}$$

第二个过程的核成长速度为 V , Nernst Noyes 认为与溶液中的离子或分子的扩散常数 D 、粒子表面的扩散层的厚度 r 及粒子的表面积 S 有关,以下式表示:

$$V = \frac{D}{r} S(C-L) = \frac{D}{r} SP$$

若 W 大 V 小, P 为两式共有, L 也相当小时,便得到胶体粒子或微小的沉淀粒子。

(1) 沉淀的生成与溶剂的种类有关 例如以水为溶剂, BaSO_4 就较难生成胶体;而在以水和醇混合剂为溶剂时,就可得到胶体离子;若以醇为溶剂还能极容易地得到细的絮凝沉淀。

(2) 沉淀的生成与沉淀剂的浓度和温度有关 若与浓度高的溶液相混合,或与温度低的溶液相混合得到絮凝沉淀。絮凝沉淀是指松软状态的沉淀。它在液体介质中进行布朗运动,溶胶的细微粒子称一次质点,几个一次质点结合便称为二次质点或称微絮。二次质点浮游于液体中,进一步凝聚就生成絮凝沉淀。

(3) 沉淀的生成与搅拌速度有关 因为在快速搅拌下容易形成微絮,然后改为缓慢搅拌 20~60 分钟,使微絮成为絮凝状态,可得到容易过滤的高凝聚的沉淀,此沉淀物如果干燥,就得到比表面积和内表面积大的催化剂。但要得到具有微孔颗粒大而杂质吸附少的微絮物时,则应在缓慢搅拌下使其生成微絮。

(4) 沉淀的生成还与沉淀剂的 pH 值有关 例如在铝、钪、锌、锡等硝酸盐水溶液中,加入氢氧化钾水溶液,以生成铝、钪、锌、锡等的氢氧化物沉淀。以硝酸铝水溶液为例,当 pH 为 1.5 时,结果就生成 $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ 或 $Al_8(OH)_{20}^{3+}$ 多核阳离子;如果再追加氢氧化钾,将 pH 升至 2.5 以上,结果得到氢氧化铝的沉淀;它的凝聚性、内部表面积、污秽的吸入和吸附均减少了。

一般说来,微絮的界面动电位是关系到生成沉淀的凝聚程度。pH 值,尤其是沉淀完成时的 pH 值对催化剂活性的影响较大。通常在 pH=7 时为佳。

3. 沉淀的条件

沉淀的条件对产品的性质,特别是对产品的结构影响很大。

(1) 熟化时间不同影响催化剂的物质结构及性质 用于有机化合物加氢的镍催化剂,通常是用沉淀法制得的。作者^[3]研究了氢氧化镍的沉淀过程,在通过氢氧化镍沉淀制备载体上的镍催化剂时,采用了不同的熟化时间,所得到的氢氧化镍沉淀颗粒性质也不同。得到的 $Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$ 沉淀,在电子显微镜下可看到它的呈花瓣的半结晶形状与氢氧化镁相似,这种沉淀也可以是 $Ni(OH)_2$ 晶体,此晶体是完整的颗粒状,属于水镁石型。用这两种氢氧化镍沉淀的混合物制备的催化剂 $[Ni(OH)_2 \rightarrow NiO \rightarrow Ni]$ 也具有不同的物理结构及特性。

(2) pH 值不同能影响沉淀的均匀性,改变了催化剂结构 Trifiro^[4]用混合氧化物作氧化催化剂,在不同的 pH 条件下沉淀,改变了催化剂结构。如钼酸铋在低 pH 值、低温和高浓度下生成 $Bi_2(MoO_4)_3$ 。在高 pH 值、高温和低浓度下生成 $BiO_2Mo_2O_7$ 。作者还研究了一些控制条件的方法。

又如丙酮加氢制取异丙醇的铜催化剂, $Cu(NO_3)_2$ 与 NaOH 在沉淀时的 pH 值必须大于 6^[5],否则会失去加氢活性。

在两个或两个以上的组分共沉淀时,特别要注意在产物中保持尽可能大的均匀性。这是因为:

- ① 通常各组分的溶度积是不同的,这样就可能获得很不均匀的产物。
- ② 整个沉淀过程中 pH 值是不断变化的。
- ③ 各沉淀物在析出沉淀时具有不同的速度。

pH 值一般用其他溶液来控制,可参见丙稀腈催化剂 U-Sb-SiO₂ 的制备一例。

沉淀法条件控制的具体例子可参见氧化铝与二氧化硅的制备,从例中看出 pH 值、温度、浓度、加料速度、洗涤、沉淀剂等,对产品质量影响很大。根据需要,控制以上几个因素,可以制得不同性质的载体。

4. 凝胶的形成

这种特殊的催化剂制备方法,特别适用于主要组分是水合氧化物(尤其是含二氧化硅或氧化铝)的催化剂。因此制备一个复合催化剂,采用凝胶的形式比采用共沉淀法要好,且不会引起催化剂活性的改变。凝胶沉淀物不能采用喷雾干燥,但非常适用于挤压成型,且操作简单。

例 Al-Ni-Si 催化剂的制备^[6]

(1) 催化剂组分: Al 12% Ni 6% Si $x\%$ 。

(2) 催化剂的制备方法: 一般采用凝胶沉淀法,具体步骤如下:

① 氧化铝在水中与盐酸反应,生成 20% 氯化铝水溶液。用同样方法,使粉状镍与盐酸和水反应形成 30% 氯化镍溶液,再和 180 克冰醋酸混合。

② 用 2 立升水稀释 1.153 克水玻璃。

③ 在激烈搅拌下将第②种溶液加到第①溶液内(新鲜制备)形成清晰的 Al-Ni-Si 溶液,然后边搅拌边慢慢加入 16.5% (重量)的氨溶液,等到凝胶沉淀溶液的 pH 值达到 7.5 后,再在 150°F 熟化 1 小时。

④ 乘热过滤,将滤饼取出,在干燥盘中铺开使其厚度相等。再均匀地划成半吋四方形,送进烘箱,在 250°F 温度下慢慢干燥。滤饼逐渐缩小和从划线处破开。当所用滤饼含水量达 70~80% 时(最好是 75%),四方形的凝胶沉淀物已经均匀地干燥了,这时可以取出。

⑤ 再经过成型、洗涤、干燥、煅烧等步骤,最后制得含 Ni 6%-Al 12% 的催化剂。

(3) 催化剂的成型方法及其优缺点: 此催化剂成型,一般不采用喷雾干燥法而采用挤压法,因喷雾干燥法会产生相当多的小粒子,而挤压法则具有成本低廉、操作简单、损耗较少、能连续生产等优点,此法的缺点是强度较差。

5. 原料的纯度

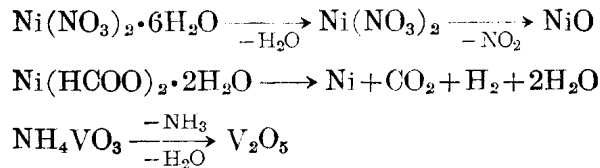
人们希望原料中不含有能使催化剂中毒的杂质。工业制备时还要考虑经济合理和净化的方法。

沉淀法通常所用的原料有硝酸盐、碳酸盐及热分解温度较低的一些有机酸盐,如铵盐、钾盐等。这些盐的特点是对水的溶解度大,在沉淀时所吸附的离子容易用水洗去,水洗后的残留物质,能够以较低温度通过热处理将它除去。

制备氧化物催化剂时,采用不易被离子中毒的原料,最好用硫酸盐。而在制取金属催化剂时不用硫酸及卤化物作氢氧化物沉淀的原料,另外,选择的原料要求所生成的沉淀物在进行干燥或煅烧时,能容易地将任何留下的杂质分解为挥发物质而除去,同时还要求能形成多孔以增加催化剂活性。

(二) 煅烧法

此法主要用于制取氧化物催化剂。煅烧可以采用几种不同的形式,是制备催化剂的最后操作。干燥过的催化剂至少要在不低于反应的温度下进行煅烧。一般以硝酸盐、有机酸盐以及由沉淀法制成的氢氧化物和碱性的碳酸盐为原料,在空气或氧气中进行煅烧成为氧化物。例如



在整个煅烧过程中，最重要的因素是温度。例如在上面三个反应式中，煅烧温度不同，得到的结果也不同。

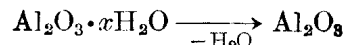
还原镍的煅烧温度不影响到催化剂的活性。将含六分结晶水的硝酸镍放在蒸发器中，一边搅拌一边加热，使之脱水，不断发生 NO_2 分解。一般金属的硝酸盐的热分解温度是 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 。继续加热时即得到带绿灰色的氧化镍。含二分结晶水的草酸镍在 140°C 脱水，在 240°C 热分解，变为金属镍。油脂加氢用的催化剂是在油脂中加草酸镍，加热至 $223 \sim 240^\circ\text{C}$ 进行热分解的。

钒酸铵加热生成 V_2O_5 时为最终催化剂形态，煅烧温度能影响催化剂活性。单独时在 $430 \sim 450^\circ\text{C}$ 煅烧，在载体上时则采用在 480°C 煅烧两小时及 450°C 煅烧六小时。

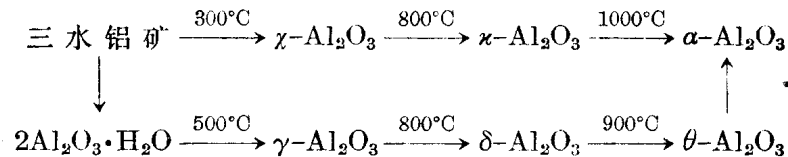
1. 煅烧温度对产品的影响

氧化物催化剂多数是以氢氧化物和碱性碳酸盐(由沉淀法制得)经过分解而取得。氢氧化物经过煅烧，就可得到氧化物催化剂，如 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 等。这里的煅烧温度都是很重要的。

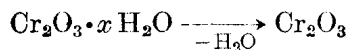
如氢氧化铝在 300°C 煅烧得到的 Al_2O_3 是非晶体，它是醇脱水的催化剂，具有较高的活性。



若煅烧温度过高，生成的 Al_2O_3 活性则显著降低。认为煅烧温度还与 Al_2O_3 的表面积和孔隙度有关，必须注意控制煅烧温度^[7]，在温度改变的同时，相也发生改变。如三水铝矿的分解图^[8]所示的那样。



同样，由氢氧化铬配制 Cr_2O_3 ，最好在 350°C 以下煅烧，



若在 500°C 煅烧，活性将显著降低。因为如煅烧温度过高结晶生成时会引起离子的烧结，从而降低了活性。一般说来煅烧温度越低，活性越大，但是也不能太低，因为活性愈高，也就愈不易稳定。热分解时间也不能太长。氧化物在低温下煅烧，易溶于无机酸，在高温下煅烧，难溶于无机酸。因此也可以以无机酸溶解速度来判断氧化物催化剂的性质。

2. 改进煅烧时的温度能提高产品质量

(1) 采用煅烧 1 小时后骤冷到 600°C 的方法^[9]能使硅酸铝催化剂的机械强度提高到 $25 \sim 100\%$ 。

(2) Universol^[10]公司加氢脱硫催化剂中含周期表组 VIB 和 VIII 时，活性载体催化剂的煅烧分两次进行。第一次用含有 20% 以上蒸气的能起氧化作用的气体在 $260 \sim 371^\circ\text{C}$ 煅烧，不超过半小时。第二次用干燥的能起氧化作用的气体在 $427 \sim 649^\circ\text{C}$ 煅烧 1~4 小时。

这样可以提高催化剂的活性。

(3) Toshihiko^[11]解释了环己烷脱氢和甲苯加氢烷基化所用的铂沸石载体催化剂的活性与催化剂吸附氢数量成正比。铂粒子的直径小于20Å时,则很少化学吸附。如果煅烧温度大于300°C,则生成直径为20~50Å的粒子,有最好的氢化学吸附,即此时的活性最好。

作者同时也采用离子交换法制取铂沸石催化剂。证明在低温时制取,粒子直径小于20Å无化学吸附。

(4) Altantic^[12]公司发表铂沸石载体催化剂。用能起氧化作用的气体在750~850°F煅烧。铂粒子分散在载体Si-Al上,直径小于20Å。这些粒子可获得较大的表面积,对中等馏分加氢裂化很有效。

(5) 乙炔选择加氢, Al₂O₃在1900F°煅烧^[13],用Pd(NH₃)Cl₂(0.035%重量钯)在250°F干燥,再在700°F煅烧制得催化剂,能使C₂H₂的转化率达81%。

(6) 丙烷脱氢铬-铝催化剂^[14],当煅烧温度达到570~680°F时,与同类催化剂相比,它的寿命较长。

(7) 煅烧温度对表面积和孔体积有影响,作者^[15]研究用各种煅烧温度从Al(OH)₃中制取铝载体,当温度由400°C增至700°C时表面积减低,孔体积增加。在600°C煅烧时得到的结果也相同。

总之,在催化剂制备中煅烧温度是一个很重要的因素,在制备时常常采用不同的煅烧温度制备性质不同的催化剂。

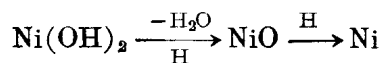
例 硅-铝载体铂属临氢催化剂的制备

由于煅烧温度不同,所得催化剂的晶格也不同。

制备0.375(重量)%铂沉积在硅-铝载体(75% SiO₂、25% Al₂O₃重量比)上的催化剂^[16],是取1610克水玻璃[28(重量)% SiO₂],用3220cc水稀释,加400cc浓盐酸酸化,再用800cc水稀释。硅胶溶液与约1580cc的Al₂(SO₄)₃溶液(比重1.28)混合,硅-铝水溶胶加640cc含28(重量)% NH₄OH,稀释到1280cc,配制而成的NH₃溶液经过滤、水洗至无SO₄⁻离子,重新胶化,再喷雾干燥成微细球状物,压成粒状,在空气中于1200°F煅烧3小时。然后载体用氯铂酸进行浸渍,取一部分在825°F空气中煅烧,得到铂的晶格为25Å,另一部分在1000°F煅烧,得到铂的晶格大于40Å。

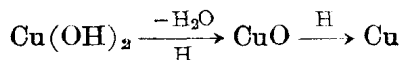
(三) 还原法

制备催化活性金的经典方法是把煅烧法制成的氧化催化剂再进行还原而制得。以后经过加工成为金属网、粒状、管状、片状等。还原法有在氢或CO中进行的气体还原法、以还原剂在水溶液中还原析出法及以水溶液和熔融盐电解还原法等^[17]。下面以氢还原金属为例进行说明。



一般用气体还原氧化物制取金属催化剂,这里的还原温度和还原气体流速是主要条件。尤其是还原温度,它的地位与煅烧法中温度所处的地位一样重要。还原温度越低,得到催化剂的活性越大,同时还影响还原速度。但是,活性太高,活性的稳定性也就不好。因此, NiO在280~300°C还原较适宜,400°C以上会引起结晶的生长和烧结,并且活性的稳定性也不

好。但是在载体上的氧化催化剂的还原温度，比单独的催化剂要高。例如在硅藻土载体上镍催化剂的还原温度为 420~450°C 时较为适宜(以氢还原进行制备)。又如



在沸腾状态中氢氧化铜水溶液和烧碱水溶液反应得到黑色氧化铜水合物($\text{CuO} \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$)，再在 180~200°C 以缓慢的速度通入氢气中进行还原，可得到活性高的紫色还原铜催化剂。这时的还原温度和氢气的流速，对活性具有很大影响，温度过高和氢流速过大是严格禁止的。在氢气流中，温度必须缓慢升高。此时脱水和还原在同时进行。为了脱水，煅烧温度在 200~270°C 较为适宜。另外需注意的是，若以氯化铜、硫酸铜代替硝酸铜，即使采用同样的方法制取，也得不到有效的还原铜催化剂；而用甲酸铜、乙酸铜等有机酸盐由低温煅烧得到的氧化铜，再用氢还原可得到活性良好的催化剂。

作为氢化催化剂的还原铁，是将草酸煅烧得到的氧化铁，在 400~450°C 加氢还原制成的。

Fischer-Tropsch 合成石油等的催化剂还原钴是将氧化钴在 350~400°C 加氢还原制得的。

Ni-Cu 催化剂：NiO-CuO 的还原温度最好在 170~180°C(比 NiO 更低的温度)进行还原，由于两组分之间的化合物的链相近，催化剂表面活性增加。

在还原法中，金属微粒形成的中间过程是凝聚的成长，然后逐渐变为稳定状态。当还原温度越低、或氢流速越大，则粒度越小。

例如：镍-硅胶，它的性能与化学组分和制备条件(即还原温度)有关。作者^[18]采用四种方法制取镍-硅胶催化剂，从催化剂中 NiO 和 SiO₂ 发生的红外光谱说明，它们相互作用程度和催化剂制备时还原温度有关。此反应的产生降低了催化还原程度，但能使镍更好的分散在硅胶中，也改善了催化剂的热稳定性。

除了温度以外，还可采取其他措施来改进还原速度。据 Char cosset^[19] 报道，NiO 用盐溶液如 H₂PtCl₆ 或 Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ 浸渍后，用水抽取铂部分得到金属，可以增加还原速度。

(四) 骨架催化剂^[1]

从两组分的合金中用溶解的方法去掉其中不需要的一种组分，这时所需的金属保持十分分散的状态，这样制备的催化剂称为骨架催化剂。这种催化剂的优点是具有极高的活性。

Muray Raney 在 1925 年首先创造的重量比为 1:1 的 Ni-Si 合金粉末，用苛性钠溶液处理溶解去除硅，制得高活性的镍催化剂。1927 年他又用 Ni-Al 合金，以同样方法溶出铝，得到了活性更高的催化剂，因此骨架催化剂通常也称为雷涅依催化剂。1934 年 Fisher 将此法用于合成石油，为了防止反应管的温度上升，使用热传导性好的 Ni-Co 催化剂，用 Ni-Co-Si 三元合金，经过苛性钠溶液处理，溶解去除 Si 后就制成了合金骨架，即骨架催化剂。

1. 骨架催化剂用的合金的种类

(1) 二元合金

活化的金属	Ni、Fe、Co、Cr、Mn、Ag
溶出的金属	Al、Si、Zn、Mn 等

(2) 三元合金

活化的金属	二种 Fe-Ni、Ni-Cu、Fe-Co、Ni-Co、Ni-W、Ni-Mo、Ni-Ag 等
溶出的金属	一种 Al、Si、Sn 等
活化的金属	一种 Ni
溶出的合金	二种 Al-Si、Al-Zn

2. 合金的组分

骨架催化剂的合金组分,对催化剂的活性有很大的影响。这里,最直接的因素就是合金组分的比率,此外,还有催化剂的比表面积、气孔结构和合金的物理性质如结晶结构、硬度、脆性、有效粉碎和散开等。

关于 Ni-Al 合金组分的比率, Raney 的专利中 1940 年报道,认为镍在 30~50% 才有效。杜邦公司也认为以含 Ni 在 30~50% 合金的配制为佳,含 Ni 占 50% 以上活性便急剧降低。汽巴公司认为合金的机械强度随合金组分而改变,镍含量减低,如小于 50%,则易烧结。温度大于 1100°C 则电化学性和机械强度较强。含镍 67% 以上时与苛性钠溶液的正常反应是不能进行的。

关于合金组分的改变,在骨架催化剂的合金中加进其他金属,改变合金的组分也可提高催化剂的效能。例如:

(1) 有机化合物加氢^[20] Co-Al 骨架催化剂中,若加进 5~10% 重量的铈或钡,则能提高催化剂的活性。

(2) Ni-M₁-M₂-50% Al 骨架催化剂中^[21], M₁ 与 M₂ 采用过渡金属 (Ti, Mo, V, Mn) 作助催化剂能改进骨架镍催化剂的活性。

(3) 丙酮加氢用骨架镍催化剂^[22] 中加 0.1~0.2% 过渡金属能提高加氢活性。

(4) 骨架镍催化剂^[23] Ni 50-x M₂-50% Al M = M₀, Fe, Cr, 或 W, 其中铬最能抗腐蚀。

(5) 骨架镍^[24] 催化剂组分中 Al 大于 60% (重量), M₀ 为 1~15%, Ni 为 29~38%, M₀ 与 Ni 的比为 3:1。得到的骨架镍催化剂能含 85~96% 镍,大部分的镍已溶解,非常适用于加氢、脱氢和脱硫。

3. 合金的制备

溶出金属,一般采用铝,因为它和其他金属制成合金时,会产生大量的反应热,这样容易制成合金。例如制备 Ni-Al 合金时,镍的熔点为 1452°C,不必将它单独熔融。可先把铝(熔点 658°C)加热至 900~1200°C,然后加入镍粒,由于反应时放热,温度上升到 1500°C 左右,合金就很容易地制成了。

Therimite 法: 将 NiO 或 Ni 的粉末和 Al 粉很好的混合,点火得到合金。这方法既方便又经济,并对催化剂的再生和回收都有利。

4. 影响合金制备的几种主要因素

(1) 溶解温度: 溶解温度不同,会影响合金的结构。例如骨架镍^[25],用丙酮加氢测定它的活性,发现 700°C 时活性最好,此时的组分是 NiAl₃; 在 800°C 时活性最低,此时的组分

是 Ni_2Al_3 。

(2) 退火条件: 温度高低, 相也不同。例如 Ni-Mo-50% Al(甲)^[261] 与 Ni-Fe-50% Al(乙), 在制备时, 可能含有如下组分:

(甲) Ni_2Al_3 、 NiAl_3 、 Al_3Mo 、 $\text{NiMo}_5\text{Al}_{10}$ 、 AlMo_3 、Al、Ni 和 Mo。

(乙) Ni_2Al_3 、 NiAl_3 、 FeCl_3 、 Fe_2Al_3 、 $\text{NiFe}_3\text{Al}_{10}$ 、 Fe_2Al_7 、Al、Ni 等。

其中 NiAl_3 和 Ni_2Al_3 与退火温度高低有关, 温度增高, Ni_2Al_3 含量增多, 反之则 NiAl_3 的含量减少。

(3) 浸煮的温度与浸煮时间: Pearce^[271] 用 X 射线研究制备骨架镍和铜过程中, 发现浸煮温度和时间对骨架镍或铜晶体大小、微应变、堆垛层错或然率(α)以及结构有影响。他认为底层方向 $\langle 111 \rangle$ 中晶体大小主要决定于浸煮温度。

随着高活性骨架镍的衰化, 微应变也迅速减低。向 $\langle 110 \rangle$ 方向稳定地成长, 反过来, 即 $\langle 111 \rangle$ 方向发生少量的改变。催化剂的衰老和浸煮时间的延长同样能改变骨架合金的结构。微应变和堆垛层错或然率(α)是与晶体大小的关系相反。

浸煮时间 (小时)	温 度 (°C)	D111(Å)	$e_{111}(\times 10^{-3})$	堆垛层错或然率(α)
4	115~120	81	5.6	0.036
4	100~105	72	5.7	0.039
6	75	53	9.5	0.089
0.83	50	36	13.0	0.152

Nalibaev 也指出 Ni-Mo-50% Al^[281] 合金, 用 20% KOH 或 NaOH 浸煮, 浸煮温度为 50° 与 100°C。如在高温下浸煮, 则晶体增大, 而晶格常数保持不变。

骨架 Ni-Al 和 Ag-Al^[291] 用 KOH 浸煮, 浸煮温度对粒子大小有关。

Csuros^[301] 用改进浸煮方法(即加 5~20% NaOH 代替过去用的 25~40% NaOH, 在 80~100°C 浸煮)来提高 Ni-Al、Ni-Mg、Ni-Zn、Ni-Si 的活性。

(4) 制备骨架镍时热处理温度对合金组成和结构的影响

① 能影响合金的多孔结构和氢电极的电化活性^[311]。

② 要求能符合 NiAl 的最大晶格参数, 即在 NiAl 合金中 NiAl_3 的含量比 NiAl 的含量多^[321]。

③ 骨架合金在 1000°C 烧结 25 小时中, Ni_2Al_3 通过量愈多时, 合金中 NiAl_3 的含量增多, 相反, 则 NiAl 的含量减少。NiAl 的晶格参数与 Ni_2Al_3 通过的最大量的晶格参数比 $\frac{c}{a}$ 随烧结的时间和温度而定。最理想的热处理是在 1000°C 处理 25 小时^[321]。

④ Re 合金热处理时, 在烧结过程中减低 Ni_2Al_3 和 NiAl 相的晶格参数, 能增加 Ni 的含量。例如当 Re 合金在 900 度煅烧 50 小时和在 1000 度煅烧 25 小时, 能大量减低 NiAl 晶格参数^[311]。

⑤ 晶格参数降低, H 的电化学氢化就增加, 从而液相加氢过程中骨架催化剂的活性也增加^[311]。

⑥ Re 合金结晶条件影响骨架催化剂的活性。Re 合金的聚冷生成 NiAl 相的量增多,造成在 Ni_2Al_3 中 Ni 原子的空位。NiAl 含量减低而 NiAl₃ 和 Ni_2Al_3 的 $\frac{c}{a}$ 增加^[33]。

5. 合金催化剂的粉碎及散开的后处理^[34]

合金的粉碎和散开的形态是以粉状、粒状和板状为主,也有与板状相似的带状。在工业生产中,采用连续加氢的固定装置,称为固定床骨架催化剂,它的优点为催化剂寿命长,操作方便。在 Ni-Al 合金中,含镍 7~8% 的合金就比较容易散开和加工为板状,国外已使用这种合金。固定催化剂也有成豆粒状的,它的内径为 20 mm。但散开此种催化剂需要较长的时间。

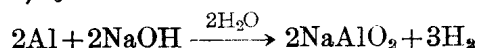
(1) 合金的粉碎 使用粉状或粒状的合金催化剂,必须粉碎,因它影响到催化剂的活性和合金散开的速度。安村认为,关于丙酮的加氢反应,骨架镍的活性,在 32~115 目的范围时,粉末越细活性越大。一般用的粒度为 10、80、150 目等。

合金粉碎的难易与合金的脆化程度有关。如 Ni-Al 合金中含 Ni 50% 时极脆,就容易粉碎。当含 Al 量增加时,合金粘性也相应增加,就难于粉碎。含 Ni 量在 25% 左右也还易于粉碎,但到了 20% 就有了展性,粉碎相当困难。实验室里进行粉碎,先在铁制乳钵内进行粗粉碎,制成内径为 1 mm 的小粒,然后在铁制或磁制乳钵内进行细粉碎。一般展性的合金,采用旋盘和削盘切削,在制备 Ni-Al 这类合金时,必须这样。另外,对于不稳定化合物加氢反应,会引起粗颗粒的骨架镍爆炸,而细颗粒的骨架镍反而不爆炸,作者认为这不是由于催化剂活性差别引起的,而是由于反应热的积蓄所造成。

(2) 合金的散开^[1]: 合金的散开往往先用碱液、稀酸和水这三种溶液处理。但用酸处理无优点,用水处理则要求高温高压,一般都采用碱液。在氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钠这三种主要碱溶液中,通常采用氢氧化钠。

氢氧化钠的使用量为固体催化剂的 2~5%, 溶液浓度一般为 20%、25%、30%。安村认为在 5~40% 任何范围内散开的合金都具有同样的活性。

氢氧化钠的使用量对于合金中铝的含量的关系,理论上可由下式计算得出。实际使用量是理论计算值的 140~190%。



散开温度一般认为初期为 0°C 或室温,后期为 90~120°C。也有些人认为全部可在 60°C 进行。

散开时间由合金组分、氢氧化钠的浓度和处理温度决定,从 1~2 小时至数小时,一般认为在 3 小时左右较好。

(3) 散开后处理: 散开的物质需用水进行洗涤,原来认为水洗至石蕊呈中性反应为好。Delepine 认为洗液若加酚酞显色剂 (pH 8.8 显色),再在这 100 毫升洗液中滴入 1~2 滴醋酸,颜色便消失为最好。现在多数意见认为需要保留少量的残余碱性,但碱性过大会使活性降低。安村认为将 10 毫升洗液,以酚酞为指示剂,加入 1.1 毫升 0.1 当量盐酸的颜色即消失,这时可获得最大活性的催化剂。在除去碱性时水洗的温度愈高,就愈方便。但温度也不能过高,否则会引起活性氢的放出。

然后再用醇洗净并保存在醇中,也可用甲基环己烷和二氧六环代替醇。若保存得好,活性可保持六个月,不过使用还是在 1~2 周之间为最好。骨架镍有燃烧性,必须注意防止介

质液体的蒸发,否则会在空气中发生燃烧。

6. 制备方法举例

(1) Raney 镍催化剂的组分^[35]: Ni 30~60%, Al 40~70%。

(2) 方法特点、改进措施与制备过程: 此法能缩短催化剂的制备时间和提高催化剂活性。改进措施是在用碱过滤后立刻用有机酸如乳酸中和。pH 值调整至 7.2~8, 用乙醇代替水洗。

例如把 200 克镍粒和 200 克铝粒(直径为 0.25 吋)放入石墨坩锅中, 在 1100°C 加热 15 分钟, 然后把坩锅拿出, 用石墨棒剧烈搅拌 30 秒, 物料转红色, 生成白热熔融流, 放置 15 秒后, 把熔融合金倒入砂内冷却。然后将合金放在颚式破碎机破碎, 再进入 0.5 吋钢球的球磨机内研磨成细粉。把磨成粉后的 5 克合金放在 200 cc 水中, 在 50°C 时加入 40% NaOH 溶液, 开始时加 15 cc, 然后每 5 分钟加 10 cc, 30 分钟后, 由于氢的存在, 80% 铝被氧化, 温度上升至 75°C, 然后用酸中和溶液。再在冰中冷至 0°C, 用氢氧化钠调节 pH 至 7.5, 催化剂再用 1 升无水乙醇洗涤。整个催化剂制备过程仅需 75 分钟。

表 1 Raney 催化剂的改进措施

组 分	制备方法与改进措施	效 果	资 料 来 源
Ni-Al	制备 Raney 镍方法的进展(评论)		日本化学杂志 1972, 26(2)166
Ni-Al Cu-Al	Raney 镍与 Raney 铜的各种制备方法比较		Journal of Catalysis 1972, 26, (3)318.
Ni-Al	改进铝的沥取(法)条件, 可以改进孔结构	改进孔结构	Электрохимия 1971, 7(12)1882
Ni-Al	Raney 镍催化剂的稳定、沾污和再生(评论)		Катал. Восстанов. Гидрирова- ние Жидк. Фазе 1970, 18~ 22
Ni-Al	Ni 40%, Al 60% 与玻璃混合, 在 700~900 度煅烧, 用 20% NaOH 处理	提高丙酮加氢制异丙醇活性	日本工业化学 1970, 73(11), 2394
Ni-Al	三明治型骨架镍催化剂	提高丙酮加氢制 2-丙醇活性	日本工业化学 1971, 74(8)1527
Ni-Al	各种 Raney 镍催化剂的制备	增加孔度和表面积	Journal of Catalysis 1971, 23 (2)286
Ni-Al	加助催化剂的研究	提高稳定性和活性	Ж. Прикл. ХИМ. 1972, 45(12), 2, 690
Ni-Al	Ni 占 20%	提高丙酮加氢活性	美国专利 3, 719, 732
Ni-Al	片型	丙酮加氢得率 98%	日本专利 73-11286 73-11287
Ni-W-50%Al	用 W 大于 8%	增加 NiAl ₃ 浓度	Кинет. Катал. 1971, 12(6)1484
Ni-Mo-50%Al	300~600°C 加热增加 NiAl ₃ 相, 若在 900°C, 则增加 Ni ₂ Al ₃ 相, 增加 Fe 或 Mo, 则粒子减小		Известия Академия Наук. Серия Физико-Математи Ки Наук 1971, 15(4)78

续上表

组 分	制备方法 与 改进措施	效 果	资 料 来 源
Ni-0.1~20%Rh -50%Al	Rh 作助催化剂	改进活性	Ж. Физ. Хим. 1972, 46(6) 1468~1471
Ni-Fe-Al	以 Fe 0.3% 作助催化剂, 吡啶加氢制哌 啶得率为 90.3%	提高活性	Изв. Акад. Наук Каз. ССР. Сер. Хим 1971. 21(5), 84
Ni-Ir-Al	Ir 助催化剂 1~3%	提高活性	Хим. Хим. Технол. (Алма-Ата) 1971, 12, 166~176.
Ni-B-Al	硼作助催化剂	提高甲醇加氢脱 氢活性	Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. 336(1), 47
Ni-15%Ag-Al	研究沥取(法)程度	表面积 2130 厘米 ² /克	Арм. Хим. Ж. 1972, 25(6), 469
Ni-Mo-Al	Mo 与 Ni 之比为 0.3:1, 含有 Ni 85~ 96%(重量), 铝几乎全部溶解	提高加氢、脱氢、 脱硫活性	西德专利 2,100,880
Ni-M-50%Al	加助催化剂 M (M=Mo, Fe, Cr 或 W), 研究抗腐性, 其中以 Cr 最强		Кинет. Катал. 1971, 12(4) 1080.
Ni-M ₁ -M ₂ -50%Al	加 M ₁ 和 M ₂ (即 Ti, Mo, V, 或 Mn) 助 催化剂	提高活性	Ж. Физ. Хим. 1972, 46(10), 2559.
Ni-Cr-Fe-Al	加 Cr-Fe 助催化剂	改进加氢活性	Хим. Хим. Технол 1969 No 9, 93
Co-Al-Ti	含 30、40、50% Co, Ti 助催化剂 0.1~ 10%	提高活性及稳定 性	Хим. Хим. Технол 1969, No 9, 148
Ni-Mo-Al	用 X 射线研究 Raney 镍的结构		Кинет. Катал. 1971 12(2), 515
Ni-M-Al	助催化剂 M (M=V, Mo, 或 Nb) 1~ 15%	提高硝基苯加氢 的还原活性	Катал. Восстанов. Гидриров, Жидк. Фаза 1970, 68~72.
Ni-Al	研究 Raney 镍结构与性质		Ж. Прикл. Хим. 1972, 45(12) 2615
Co-Al	X 射线分析 Raney 钴的结构		Докл. Акад. Наук. СССР 1971, 197(1), 154
Pt-Zn	催化剂表面的电催化剂活性		Электрохимия 1972 8(3) 413
Ni-Al	三明治型 Raney 镍的研究(丙酮加氢)		日本化学会誌 1972, (11), 2041

(五) 混合催化剂

大部分石油化学工业的催化剂都由几个相(活性相、载体和助催化剂)所组成。要改进催化剂的活性、选择性和稳定性等性能, 几乎都与助催化剂和载体有关。但到目前为止, 关于它的组分、结构以及相互作用等问题, 了解得仍不够完善。

例如纯氧化锌催化剂与工业上的合成催化剂 ZnO-Cr₂O₃ 都可用于催化合成甲醇, 但前者稳定性较差。尤其是多组分催化剂, 由于配比的改变, 或者采用几种不同的活性相, 它们相互间的作用还不太清楚。这里采用表格形式, 选择 30 多种产品 400 余篇文献, 供读者选

择参考(见表2、表11)。例如苯乙烷脱氢制苯乙烯用的铁催化剂中如含有氧化钾(2%)助催化剂, 就比纯铁催化剂活性要高, 转化率可由82%提高到96%^[36], 由于引入了各种助催化剂后, 催化剂活性与寿命都增加了。由此可见, 助催化剂在催化过程中起相当大的作用。

1. 助催化剂的作用

依据 Innes^[37], 可把助催化剂分为八个方面, 现简述如下:

(1) 结构性——增加活性相表面积或阻止在使用过程中表面积的减少, 可增加催化剂稳定性或抗毒性。

(2) 双重作用——能有选择地在多种反应中促进其中一种反应(即选择性作用)。

(3) 电子——这种助催化剂具有帮助金属体系从表面获得电子和给出电子到表面的能力, 即会影响空轨道的数目, 产生新的活性中心。

(4) 晶格缺陷——能影响氧化物催化剂表面的晶格缺陷数目而增强催化活性。

(5) 临界——在相与相、晶体与晶体之间的边界区域与主体相有不同的催化活性。助催化剂可起产生或增加界面数目的作用。

(6) 选择——与(2)相似, 它的另一种作用是防止所需的产物进一步反应。

(7) 扩散——改善扩散。

(8) 相变——阻碍物相或氧化态的转变。

助催化剂作用的实际例子见表2。对于助催化剂的选择和用量也要引起注意, 例如碳氢化合物重整催化剂氧化镍, 采用不同的稀土, 就得到不同的效果, 其中镧比其它助催化剂如氧化锰或氧化硒更有效。

又如环己醇加氢铜催化剂^[40]的助催化剂中为氧化锂最好, 氧化钾其次, 氧化钠最差。

再如甲醇氧化制甲醛^[38]的五氧化二钒催化剂的助催化剂的效果为



助催化剂的用量对活性也有影响, 例如在丁烷制丁烯^[39]的铬-铝催化剂中加入1% Fe_2O_3 (或 CoO , NiO) 作助催化剂, 此时催化剂的活性最大, 若此种助催化剂增加到3~5%, 催化剂活性及稳定性都有降低。

丁烯脱氢制丁二烯的 Mo-Bi-P 催化剂中^[40], 助催化剂 Bi 能增加活性与选择性, 但要求 Bi 与 Mo 的比为0.1, 若 Bi 再增加, 就会减低活性与选择性。

从表2可以看出, 助催化剂起的作用是多方面的, 能提高催化剂活性、选择性, 改进催化剂寿命与机械强度, 减少副反应, 增加得率, 提高稳定性和转化率等。

2. 混合催化剂的制备^[41]

混合催化剂由二种以上的催化剂混合制成。制备混合催化剂的方法很多, 有粉末、溶液、熔融状态的混合及粉末和溶液的混合。

现将这些方法简述如下:

(1) 粉末的机械混合 粉相机械混合由于操作简单, 可以将混合与研磨同时进行, 混合的均匀程度与时间成正比。此法的缺点是不能得到十分均匀的混合。一般采用球磨机, 一面混合一面磨碎。

(2) 溶液的混合及沉淀 如操作掌握适当, 可以制得较好的混合催化剂。例如甲醇合