

第四章 催化剂的制备与成型

§ 4.1 催化剂制备的一般原理

1. 制备催化剂的材料

无机材料：金属、金属氧化物、硫化物、酸、碱、盐以及某些天然原料

无机离子交换剂：分子筛

有机离子交换剂：离子交换树脂

其它：金属有机化合物及用于酶催化的生物酶。

2. 基本单元操作

溶解、熔融、沉淀(胶凝)、浸渍、离子交换、洗涤、过滤、干燥、混合、成型、焙烧和还原。

3. 制备工艺

根据需要，选择一些单元操作，依照一定顺序组合，形成具体生产工艺。

按照产品特点与是否使用载体，分为无载体催化剂及负载型催化剂。

表4-1 制备催化剂的传统方法和主要单元操作

催化剂	生产方法	主要单元操作	实例
无载体催化剂	沉淀与胶凝法、水热合成法、热分解法、熔解法、沥滤法	共胶与沉淀、洗涤、过滤、干燥、成型、焙烧活化、还原活化	催化裂化所用的分子筛，甲醇氧化制甲醛的钼酸铁，合成氨所用的铁催化剂。
负载型催化剂	浸渍法、吸附法、离子交换法、均相催化剂负载化等	浸渍、吸附、离子交换、干燥、活化	用于催化重整的Pt/Al ₂ O ₃ ，丙烷芳构化的Zn/ZSM-5，吸附固载的杂多酸催化剂

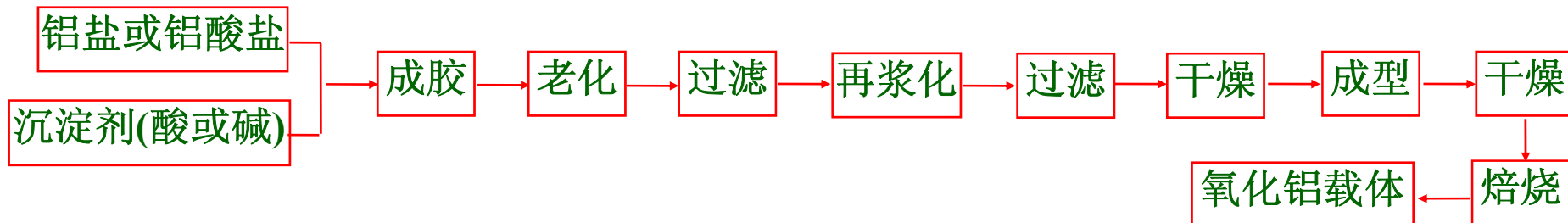


图4-1 沉淀法制备氧化铝载体工艺流程图

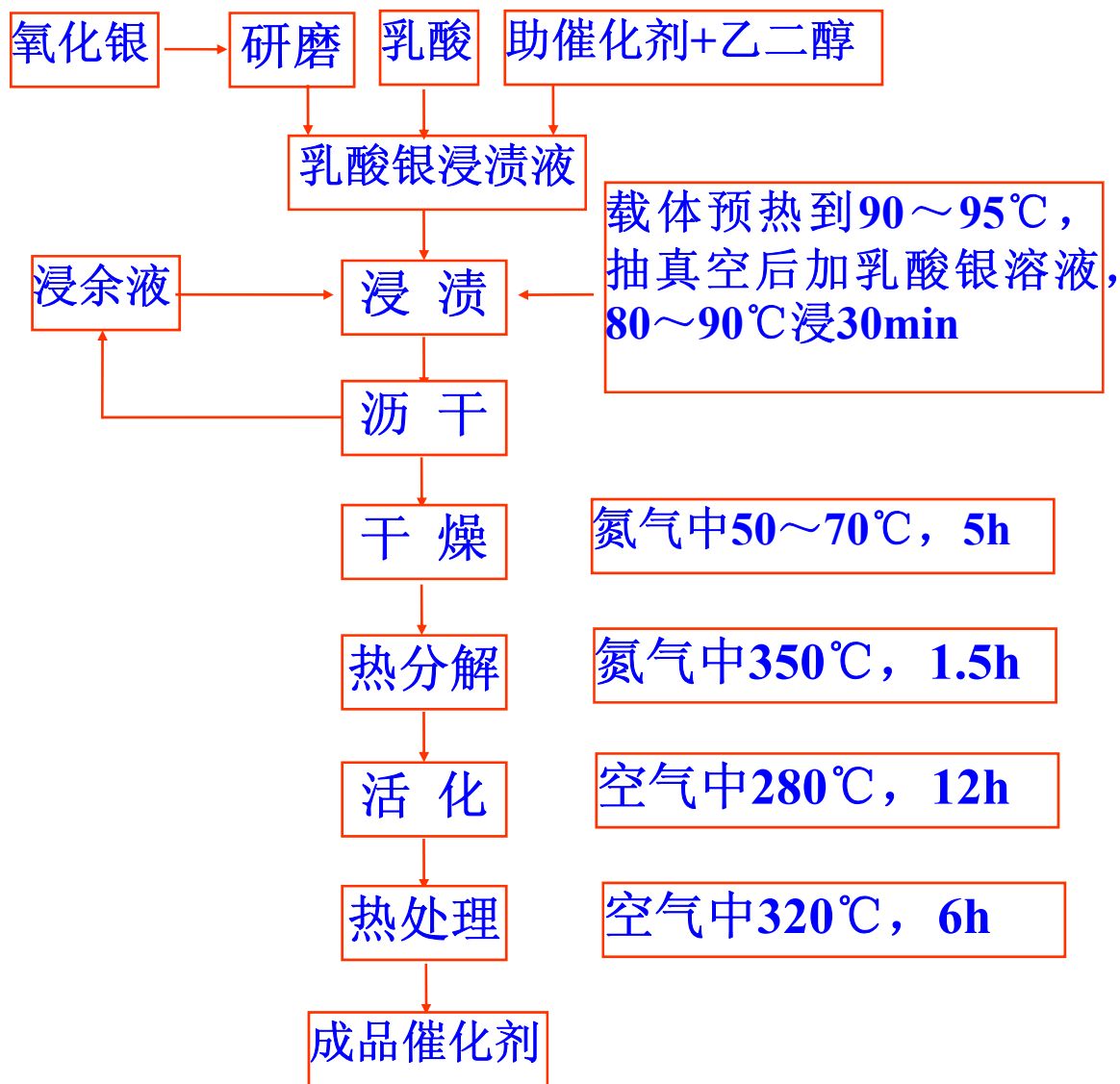
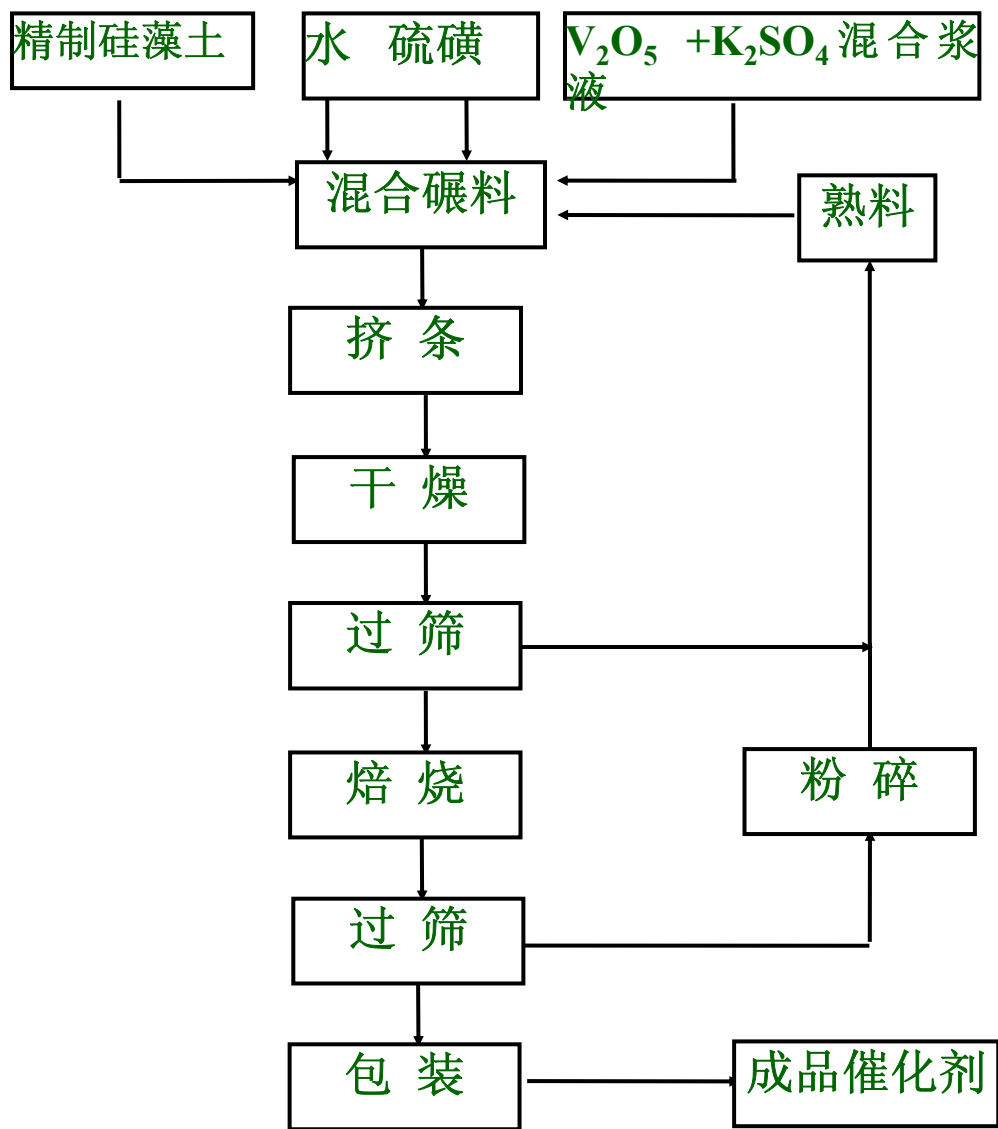


图4-2 浸渍法制备环氧乙烷银催化剂工艺流程图

图4-3 湿混法制备SO₂氧化钒系催化剂工艺流程图

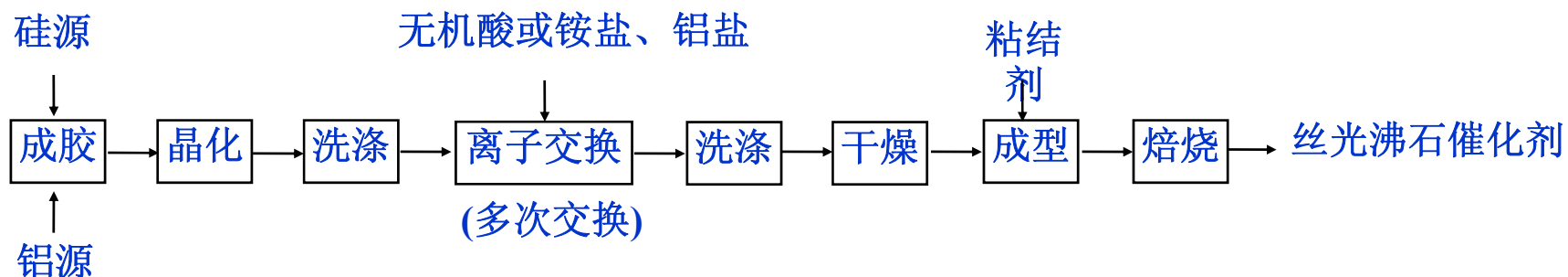


图4-4 离子交换法制备甲苯歧化催化剂工艺流程图

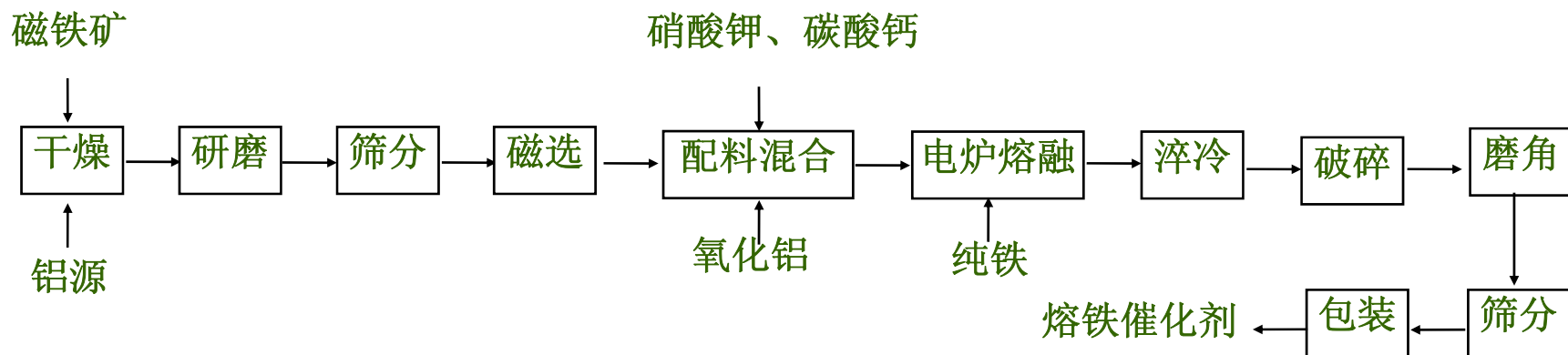


图4-5 熔融法制备合成氨熔铁催化剂工艺流程图

§ 4.2 沉淀法

沉淀法：以沉淀操作作为关键步骤，是制备固体催化剂最常用的方法之一，广泛用于制备含量较高的非贵金属、金属氧化物、金属盐催化剂或催化剂载体。

操作方法：在搅拌的情况下，把沉淀剂，如碱类物质（ NaOH 或 Na_2CO_3 ）加入两种或两种以上金属盐类的水溶液中，再将生成的沉淀物洗涤、过滤、干燥、焙烧、研磨、成型、活化，制造出所需的催化剂。在大规模生产过程中，金属盐一般制成水溶液，在某些特殊情况下，也可以用非水溶液，如酸、碱或有机溶剂的溶液。

1. 沉淀法的分类

(1) 单组分沉淀法

方法：利用沉淀剂与一种待沉淀溶液作用，制备单一组分沉淀物。

特点：用于制备非贵金属的单组分催化剂或载体，如与机械混合或其它单元操作混合使用，可用于制备多组分催化剂。

(2) 共沉淀法（多组分共沉淀）

方法：两个或两个以上组分同时沉淀，制备多组分催化剂或载体。

特点：可以同时获得几个催化剂组分，各个组分之间的比例较为恒定，分布比较均匀。

实例：低压合成甲醇的 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 三组分催化剂，通过一定组成的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合盐溶液，以 Na_2CO_3 沉淀制得的。

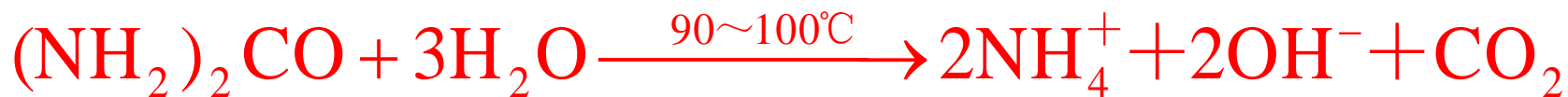
(3)均匀沉淀法

由于单组分沉淀与共沉淀法存在沉淀剂与待沉淀组分混合不均匀问题，导致溶液中局部过饱，沉淀颗粒粗细不一致，夹带大量杂质。

方法：首先使待沉淀的金属盐溶液与沉淀剂母体充分混合，形成十分均匀的不沉淀体系，然后创造形成沉淀的条件，使沉淀缓慢进行，以形成颗粒十分均匀而且比较纯净的沉淀物。

常用沉淀离子：OH⁻、PO₄⁻、C₂O₄²⁻、SO₄²⁻、S²⁻、CrO₄⁻等。

实例：制取氢氧化铝沉淀时，在低温铝盐溶液中加入尿素，混合均匀，再加热升温到90~100℃，由于尿素水解速度随温度变化，溶液中的尿素在短时间内快速水解，释放出大量OH⁻离子，氢氧化铝沉淀应在整个体系内均匀形成。



(4) 浸渍沉淀法

当盐溶液浸渍操作完成后，再加入沉淀剂，使待沉淀组分沉积在载体上。

(5) 导晶沉淀法

借助晶化导向剂（晶种），引导非晶型沉淀转化为晶型沉淀。

(6) 超均匀共沉淀法

方法：分两步进行，首先制成盐沉淀悬浮层，然后将这些悬浮层（一般是两层或三层）立即瞬间混合，成为过饱和均匀溶液，最后得到超均匀沉淀物。

实例：制备硅酸镍催化剂时，先将硅酸钠溶液($1.3\text{g}/\text{cm}^3$)置于混合器底部，然后将20%硝酸钠溶液($1.2\text{g}/\text{cm}^3$)置于其上部，最后将含硝酸镍和硝酸的混合溶液($1.1\text{g}/\text{cm}^3$)缓慢添加到两种液层上，形成三层。立即搅拌，使之形成过饱和溶液，放置数分钟到数小时，最终形成均匀的水凝胶或冻胶。分离出水凝胶或冻胶，再经水洗、干燥、焙烧、成型处理，获得所需催化剂。

2.沉淀法技术要点

(1)沉淀剂的选择原则

①优选易分解并含有易挥发成分的物质

常用沉淀剂：碱类(氢氧化钠、氢氧化钾等)，尿素，氨水，铵盐(碳酸铵、碳酸氢铵、硫酸铵、草酸铵等)，二氧化碳，碳酸盐(碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠等)。

优点：沉淀反应完成后，经水洗、干燥和焙烧，可以方便地除去残余沉淀剂。

碳酸钠与氢氧化钠是较通用的沉淀剂，可以提供 OH^- 与 CO_3^{2-} ， CO_3^{2-} 可以转化为易挥发气体 CO_2 而逸去， Na^+ 可以被洗去。

在选择沉淀剂时，需要考虑催化剂的使用要求。

表4-1 沉淀法使用的部分沉淀剂母体

沉淀剂	沉淀剂母体	化学反应
OH^-	尿素	$(\text{NH}_2)\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2$
PO_4^{3-}	磷酸三甲酯	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	尿素与草酸二甲酯或草酸	$(\text{NH}_2)\text{CO} + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_2$
SO_4^{2-}	硫酸二甲酯	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
SO_4^{2-}	磺酸胺	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
S^{2-}	硫代乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
S^{2-}	硫脲	$(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$
CrO_4^{2-}	尿素与 HCrO_4^-	$(\text{NH}_2)\text{CO} + 2\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{CrO}_4^{2-}$

- ②在保证催化剂活性的基础上，沉淀物必须便于过滤和洗涤。
- ③沉淀剂本身的溶解度大，以提高负离子浓度，使金属离子沉淀完全，以节省原料，提高沉淀设备的利用率。
- ④生成的沉淀物溶解度小，有利于原料得到充分利用。
- ⑤尽可能不带入难溶性杂质，以减少后处理工作量。
- ⑥沉淀剂必须无毒，避免环境污染。

(2) 金属盐的选择原则

一般首选硝酸盐，用于提供无机催化剂材料所需的阳离子。

优点：绝大部分硝酸盐可溶于水，并可方便地由硝酸与相应的金属或金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐等反应制得。

注意：金、铂、钯、铑等贵金属不溶于硝酸，但可溶于王水。溶于王水的贵金属，经加热驱赶硝酸后可得相应金属氯化物，这些氯化物的浓盐酸溶液，即为对应的氯金酸、氯铂酸、氯钯酸等，可以获得相应的阳离子。

王水：浓硝酸：浓盐酸=1：3



王水中含有硝酸、氯气和氯化亚硝酰等一系列强氧化剂，同时还有高浓度的氯离子，其氧化能力比硝酸强，一些不溶于硝酸的金属如金、铂等能被王水溶解。

(3) 沉淀条件对催化剂性能的影响

① 沉淀剂的影响

同一种沉淀离子由不同化合物与不同化学反应提供，所得催化剂性能差异较大。

表4-2 不同沉淀剂对高压法甲醇合成催化剂性能的影响

沉淀剂	催化剂活性/(mL甲醇/h)			催化剂破碎强度 (侧压)/(N/颗)	催化剂堆密度 (kg/L)
	350℃	380℃	400℃		
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	12	14	13	258	9
NaOH	13	14	18	336	9.3
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23	30	28	530	17

表4-3 不同沉淀剂对低压法甲醇合成催化剂性能的影响

沉淀剂	催化剂活性/(mL甲醇/h)	催化剂破碎强度(侧压)/(N/颗)	催化剂堆密度/(kg/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	13~15	50~80	5.7
NaOH	12~13	100~150	7.1

②溶液浓度

要求：生成沉淀物的溶液浓度，必须超过其饱和浓度。

晶型沉淀：应在稀溶液中进行沉淀反应。

沉淀开始时，溶液的过饱和度不大，可降低晶核生成速度，有利于生成大晶粒；高过饱和度时，沉淀速度快，易生成小晶粒与微晶。

非晶形沉淀：可在适当电解质的浓、热溶液中沉淀。

由于存在电解质，可使胶粒发生胶凝聚合而沉淀。

由于溶液较浓，离子水合程度较小，可以获得紧密的沉淀，不会形成胶体溶液。

溶液浓度过高时，不仅会增加吸附残留，不易洗净，还会影响催化剂性能。

实例： AlCl_3 与氨水制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，增加 AlCl_3 浓度时，所得产品氧化铝的堆积密度逐渐增加，孔体积逐渐减小，机械强度增加。

当溶液过稀时，其经济性较差。

③沉淀温度

溶液的过饱和度与晶核的生成和长大有关，而溶液的过饱和度又与温度有关。

一般晶核生长速度随温度升高而出现最大值，但晶核生长最快时的温度低于晶核生长最大时的温度，即低温有利于晶核生成，能够得到微晶，但不利于晶核长大。

晶型沉淀：沉淀应在较高温度下进行。高温时溶液溶解度大，过饱和度低，既有利于晶核长大，又可以减少杂质吸附。

为了减少已沉淀晶体由于高温使部分晶体溶解而损失，沉淀完毕后应该继续熟化、冷却、过滤并洗涤。

非晶形沉淀：温度升高，有利于胶体聚集沉淀，防止形成稳定的水溶胶。

高温操作可以降低料液粘度，缩短沉淀时间，提高生产效率，但受溶液中水的沸点限制，因此多数沉淀操作均在70~80℃之间进行。

④沉淀pH值

沉淀法常用碱性物质作沉淀剂，pH值有较大影响，形成氢氧化物沉淀所需的pH值见表4-4。

各种氢氧化物并不是同时沉淀的，应选择与沉淀pH值相近的氢氧化物，尽可能消除由于pH值不同引起的沉淀时间差。

表4-4 形成氢氧化物所需的pH值

氢氧化物	形成沉淀所需pH值	氢氧化物	形成沉淀所需pH值
Mg(OH)_2	10.5	Be(OH)_2	5.7
AgOH	9.5	Fe(OH-)_2	5.5
Mn(OH)_2	8.5~8.8	Cu(OH)_2	5.3
La(OH)_3	8.4	Cr(OH)_3	5.3
Ce(OH)_3	7.4	Zn(OH)_2	5.2
Hg(OH)_2	7.3	U(OH)_4	4.2
Pr(OH)_3	7.1	Al(OH)_3	4.1
Nd(OH)_3	7.0	Th(OH)_4	3.5
Co(OH)_2	6.8	Sn(OH)_2	2.0
U(OH)_3	6.8	Zr(OH)_4	2.0
Ni(OH)_2	6.7	Fe(OH)_3	2.0
Pd(OH)_2	6.0		

⑤加料方式

加料方式：正加、反加与并流。

经验表明，在溶液浓度、温度、加料速度等其它条件完全相同的条件下，加料方式不同，所得沉淀的性质可能存在较大差异，影响催化剂性能。

表4-5 加料方式对甲醇合成催化剂活性的影响

测试温度/°C	催化剂活性/(mL甲醇/h)		
	正加法	反加法	并流法
350	25	14	23
380	30	17	30
400	28	15	28

⑥ 搅拌强度

晶型沉淀：不断搅拌，均匀而缓慢地加入沉淀剂，以免发生局部过浓，同时维持一定过饱和度。

非晶型沉淀：不断搅拌，快速加入沉淀剂，使之尽快分散到全部溶液中，以便迅速析出沉淀。

表4-6 晶化搅拌速度对A型分子筛催化剂性能的影响

搅拌速度 (r/min)	粒度分布/%				晶粒直径/ μm	X射线衍射 晶型分析
	$<1\mu\text{m}$	1~2 μm	2~4 μm	$>4\mu\text{m}$		
300	7	23	32	32	3.0	A型
400	7	30	44	19	2.4	A型
500	11	29	51	9	2.1	A型
700	19	48	30	3	1.6	A型, P型

⑦沉淀的陈化

沉化：沉淀形成后发生的一切不可逆变化称为沉淀的陈化(老化)，陈化过程中会发生晶型完善及晶型转变。

作用：沉淀形成后，沉淀与母液继续放置一段时间，可使晶型沉淀形成均匀晶粒或减少非晶型沉淀中杂质的浓度，或形成稳定晶粒。

影响：沉化时间，温度与母液的pH值。

例： CaC_2O_4 在室温下沉淀，得到 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 混合物，它们与母液在高温下放置一段时间，则会形成稳定的一水合物： $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

⑧沉淀洗涤

沉淀终点对于控制沉淀物中的杂质含量非常重要，沉淀带入杂质的原因主要有表面吸附、形成混晶(固溶体)与机械包藏等。因此，沉淀形成后还需要洗涤除杂质。

洗涤液：常用纯水(包括去离子水和蒸馏水)，或在其中加入适当洗涤剂。洗涤剂应可分解，易挥发，如用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 稀溶液洗涤 CaC_2O_4 沉淀。

溶解度小的非晶型沉淀，应选易挥发电解质稀溶液，以减少胶体的形成。

洗涤温度：一般温热洗液易将沉淀洗净，因为杂质吸附量随温度提高而减少，过滤也较快，还能够防止胶体溶液的形成，但热溶液中沉淀损失较大。

溶解度小的非晶型沉淀宜用热液洗涤，溶解度大的晶型沉淀宜用冷液洗涤

⑨干燥与焙烧

干燥目的：用加热的方法除去已经洗净的湿沉淀中的洗涤液。

焙烧的目的：一是通过物料的热分解，除去化学结合水和挥发性物质(如 CO_2 、 NO_2 、 NH_3)，使之转化为所需的化学成分；二是借助固态反应、互溶与再结晶，获得一定的晶型、微粒粒度、孔径与比表面积；三是让微晶适度烧结，提高产品的机械强度。

干燥与焙烧的区别：干燥一般在 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 下进行，干燥物失重约 $10\sim 50\%$ ；焙烧温度一般大于 300°C ，又分为中温焙烧（ $300\sim 600^\circ\text{C}$ ，失重 $2\sim 8\%$ ）与高温焙烧（ $> 600^\circ\text{C}$ ，失重 $< 2\%$ ）。

⑩活化

钝态：沉淀物干燥后不具备催化剂所需的物理结构，没有完备的催化作用，此时称为催化剂的钝态。

活化：钝态催化剂经过一定方法转变为活泼催化剂的过程。

活化过程：大多数催化剂焙烧后都不具备催化活性，用氢或其他还原性气体还原成活泼的金属或低价金属氧化物(也称为还原或活化)。

一些催化剂的活化状态是氧化态、硫化态或其它非金属状态，相应的氧化、预硫化过程也称为该催化剂的活化。

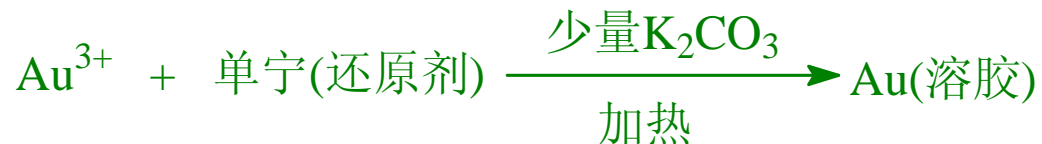
§ 4.3 胶凝法

- ◆ **凝胶**：一种体积庞大、疏松、含水较多的无定型沉淀，是一些胶体粒子相互凝结、固化而形成的网状结构，经脱水后即可得到多孔、大比表面积的固体。
- ◆ **凝胶的胶凝**：一种特殊沉淀，需要经过由分子或离子凝聚生成溶胶，以及溶液中胶体粒子凝结成凝胶这两个过程。
- ◆ **胶凝作用**：溶胶转变成凝胶的过程
- ◆ **胶溶作用**：沉淀物或凝胶重新分散成胶体颗粒，再转变成溶胶的过程

1.溶胶制备方法

- ▶ **溶胶**：颗粒大小为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ ，制备的方法有分散法与凝聚法。
- ▶ **分散法**：利用机械设备(如胶体磨)、气流粉碎机(又称喷射磨)、超声波、电弧和胶溶等各种方法把较大的颗粒分散成胶体物系。或在某些新生成的沉淀中，加入适量电解质或置于某一温度下，使沉淀重新分散成溶胶。
- ▶ **凝聚法**：利用物理或化学方法使分子或离子聚集成胶体粒子。
 - 物理凝聚**：将蒸气状态的物质或溶解状态的物质凝聚为胶体状态，包括蒸气凝聚法与过饱和法(这两种方法在催化剂制备过程中使用较少)
 - 化学凝聚法**：应用最多，根据反应类型不同，分为如下四类：

(1) 还原法：主要用于制备各种金属溶胶。



(2) 氧化法：用硝酸等氧化剂氧化硫化氢水溶液可得硫溶胶



(3) 水解法：多用于制备金属氢氧化物溶胶。



(4) 复分解法：常用来制备盐类或硫化物溶胶。



催化剂工业生产中常用的硅溶胶、铝溶胶都是采用化学凝聚法制备的。

2.胶体成核速度

(1)胶体成核

由溶液中析出胶粒的过程与结晶过程相似，可分为两个阶段：

成核阶段：由离子或分子结合成核

成粒阶段：核长大成胶粒

当成核析出速率快，而长大速率慢时，有利于形成溶胶。

(2)胶体稳定性

溶胶是高度分散的非均相体系，有巨大的界面能，在热力学上是不稳定的。溶胶的稳定性一般可用扩散双电层说明。

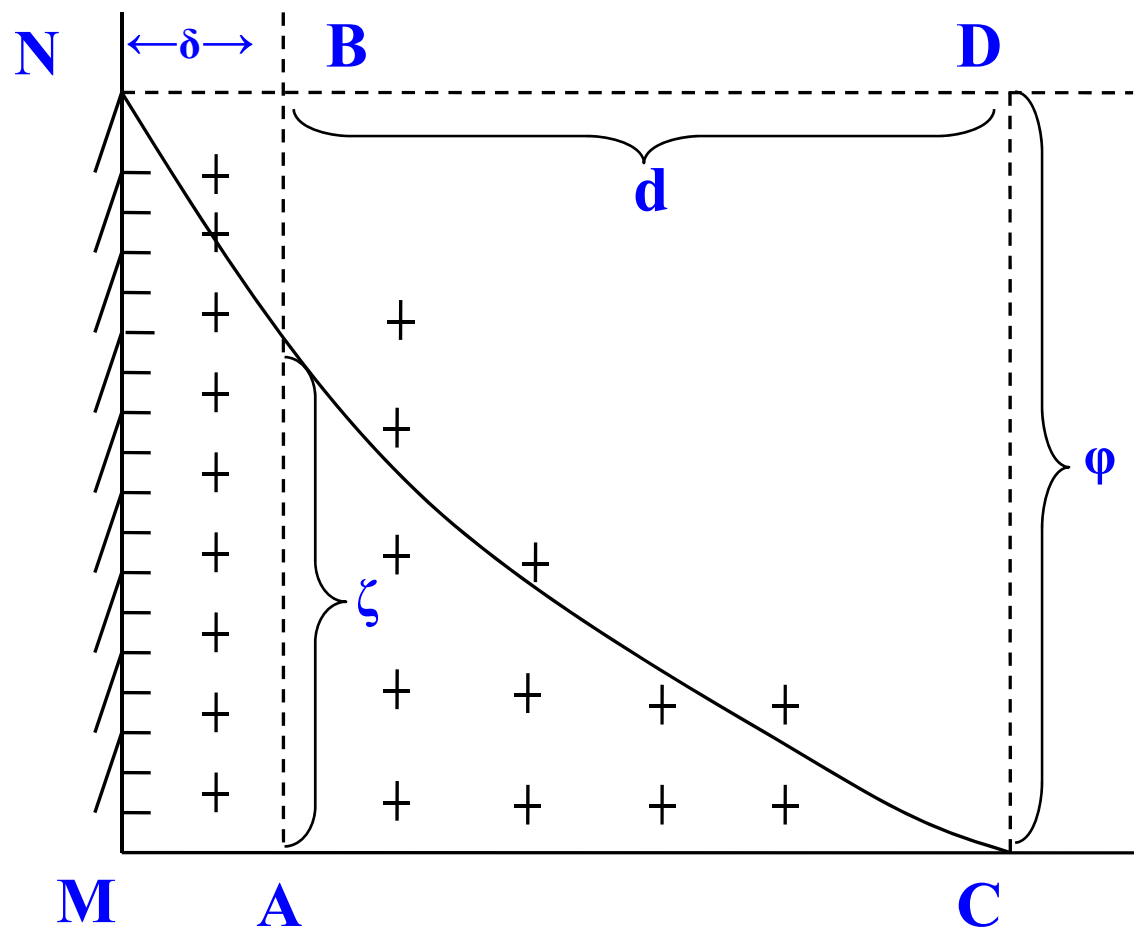


图4-6 双电层反离子分散分布示意图

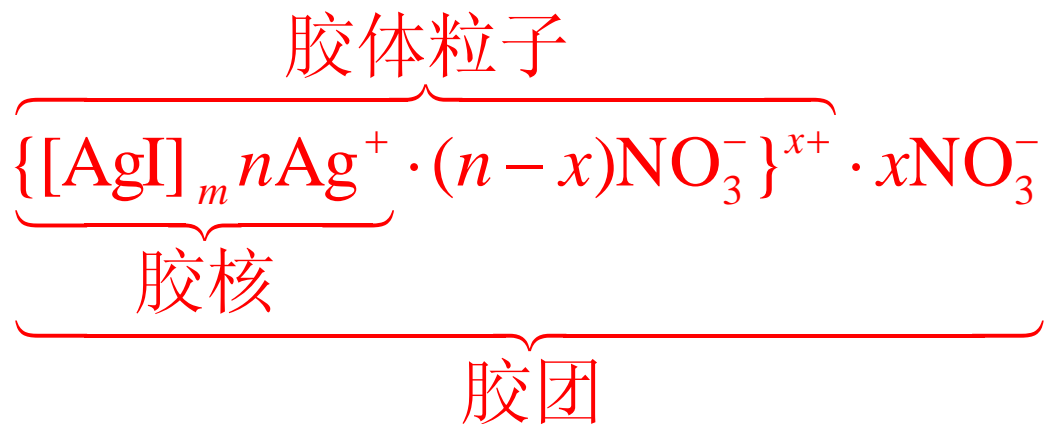
(3)胶核结构

构成胶粒物质的分子或原子聚集体形成胶核。

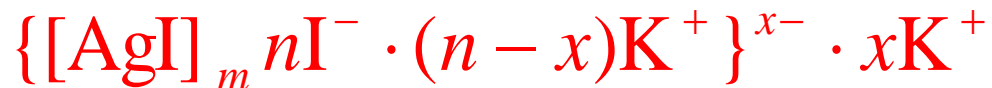
胶核具有类似晶体的结构，有大表面积和过剩表面能，易于在界面上选择性吸附某种离子，被吸附的离子吸引溶液中一部分过剩反离子，形成紧密层(吸附层)。胶核与紧密层形成胶粒。

另一部分过剩反离子扩散到较远的介质中成为分散层。胶粒与分散层形成有双电层结构的胶团。胶团是电中性。

例：AgNO₃溶液中，滴加KI溶液可以制备AgI溶胶，过剩的AgNO₃起到稳定剂的作用。m个AgI分子形成固体微粒，其表面吸附n个Ag⁺，可制得带正电荷的AgI胶体粒子，NO₃⁻为反粒子。



同理，KI溶液中滴加AgNO₃溶液，此时KI过量，AgI微粒表面将吸附I⁻离子，胶核表面则带负电荷，K⁺为反离子。



一般带正电荷的胶体粒子有：Fe、Al、Ti、Cr、Cd、Ce等的氢氧化物

带负电荷的胶体粒子有：SiO₂、As、Cu、Te、Cd等的硫化物以及Au、Ag、Pt、Pd等

3. 凝胶

(1) 凝胶的形成与分类

当溶胶的稳定条件被破坏，溶胶粒子聚集、长大、最后从介质中沉淀出来，形成具有三维网状结构的凝胶。

弹性凝胶：如大分子物质明胶、洋菜所形成的水凝胶脱水后成为干凝胶，干凝胶在水中加热溶解后冷却，又胶凝成弹性凝胶。

非弹性凝胶：如 SiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 等凝胶，它们浸入介质中，难以形成溶胶。

(2) 溶胶凝结成凝胶的影响因素

① 电解质

电解质中与分散层反离子电荷相同的离子将把反离子压入到紧密层，从而减小胶粒的带电量，使 ζ 电位降低。当电解质浓度达到一定数值时，分散层中反离子被全部压入紧密层，胶粒处于等电状态， ζ 电位为零，因而胶粒能够互相吸引、碰撞而凝结。当凝结的颗粒足够大时，受重力影响，就会从介质中沉降下来，称为聚沉。例： V_2O_5 溶胶中加入适量 $BaCl_2$ 溶液，得到 V_2O_5 凝胶。

凝结与反离子浓度、离子价数有关，在相同浓度时，离子价数越高凝结作用越强。

②溶胶互相凝结、聚沉

两种电性不同的溶胶混合导致相互聚沉。

例：生产溶胶型裂化催化剂时，硅溶胶与白土胶体混合会发生凝结，使胶凝时间缩短。

③溶胶浓度

溶胶浓度越高，相互碰撞越大，胶凝可能性越大。

④温度

物质在热水中能够溶解，冷却时溶解度降低，质点碰撞相互凝结。

⑤pH值

氢氧化物溶胶，提高pH值，可加大其水解聚合速率，提高溶胶浓度。同时OH⁻是胶团的反离子，故增大pH值能够降低其 ζ 电位，促进氢氧化物溶胶凝结。

⑥非电解质

许多非电解质物质，如乙醇、丙酮等，也都能引起水溶胶的凝结。如乙醇钙饱和水溶液中加入乙醇得到凝胶。

⑦高分子化合物

在一些难以聚沉的氢氧化物溶胶内加入少量高分子化合物(絮凝剂)，如水解聚丙烯胺等，它们在胶粒表面上强烈地吸附，使胶粒通过高聚物的链节“桥联”在一起，形成质量较大的聚集体而发生聚沉。

但加入量较多时，它们被吸附在胶粒表面，包围住胶粒，使胶粒对分散介质的亲和力增加，反而增加了溶胶的稳定性，所以使用絮凝剂时，一定要注意适宜的添加量。

§ 4.4 浸渍法

1. 浸渍法概述

(1) 浸渍法原理

浸渍：固体的孔隙与液体接触时，由于表面张力作用而产生毛细管压力，使液体渗透到毛细管内部，当浸渍达到平衡后，除去剩余的浸渍液，再进行干燥、焙烧、活化等后续处理，制得所需催化剂。

操作步骤：载体预处理（抽真空或干燥）、配制浸渍液、浸渍、除去过量液体、干燥、焙烧、活化。

提高浸渍量的途径：预先抽空载体内的空气、提高浸渍液浓度、浸渍温度、延长浸渍时间、增加搅拌或使用其它方法。

(2)浸渍法特点

优点:

- ①可用成型尺寸的载体，省去催化剂成型的步骤；
- ②可选择合适载体，提供催化剂所需物理结构，如比表面、孔径、机械强度、导热性能等
- ③负载的活性组分多分布在载体表面，活性组分的利用率高，用量少，成本低。
- ④可以同时将一种或多种活性组分负载到载体上。

缺点:

- ①浸渍时由于溶质迁移速度不同，且存在竞争吸附，导致活性组分分布不均，有时一次浸渍达不到理想效果，需要多次浸渍；
- ②干燥时，一些活性物质会向外表面移动，降低内表面活性组分浓度，导致活性物质分布不均；
- ③焙烧时，常产生废气，可能会污染环境。

2. 载体与浸渍液的选择原则

(1) 载体选择

- ①具有足够的机械强度与耐磨性能；
- ②具有适宜的密度，满足最佳工艺要求。固定床要求低密度催化剂，减少装填量以节省成本。流化床要求密度与气速匹配，既保证流化，又防止过度跑损。
- ③具有合适的孔道、表面结构及最佳孔径分布，这对于分子筛催化剂尤其重要。
- ④具有一定的粒径与形状。
- ⑤具有足够的热稳定性与合适的导热系数、比热容与热膨胀系数。

⑥应注意载体对催化剂活性的影响，应控制杂质含量。需要载体提供一定酸性的双功能催化剂，载体的化学性质直接影响着催化剂的催化功能。

⑦原材料来源广泛、价格便宜、制备方便，质量稳定，在制备载体及催化剂时不会造成环境污染。

常用载体：硅胶、氧化铝、硅酸铝、分子筛、活性碳，硅藻土、石棉、陶土、碳纤维、碳酸钙、活性白土等。

特殊载体：一些金属氧化物，如 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO ，部分碱土金属氧化物，如 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO ，以及一些无放射性的稀土金属氧化物。

(3) 浸渍液的选择

- ①配制浸渍液的盐类溶解度大、配制方便、结构稳定，可以长时间存放而不出现沉淀和结晶现象，以利于活性组分在载体上均匀分布与多次浸渍；
- ②催化剂焙烧过程中，盐类易分解成氧化物并经氢气等还原性气体还原成活性金属；
- ③非活性物质或对催化剂有害的物质，在焙烧或还原时易挥发。焙烧时，产生的有毒气体及污染环境的物质应尽可能少；
- ④如要求活性组分在载体上分布不同，可选择不同的盐溶液；
- ⑤浸渍后的剩余溶液可回收利用；
- ⑥浸渍液的粘度小，流动性好，以利于浸渍均匀，缩短达到吸附平衡的时间，提高浸渍效率。

常用浸渍物：硝酸盐、氯化物、铵盐、碳酸盐、有机酸盐(如乙酸盐、乳酸盐、草酸盐等)配制浸渍液。

难溶浸渍物：金、铂、钯等贵金属，常利用王水使其形成氯金酸、氯铂酸与氯钯酸溶液再使用。

特殊浸渍物：熔盐或气态物质进行浸渍，如处于加热熔融状态的硝酸盐或升华状态的 AlCl_3 。

3.浸渍过程

在浸渍法制备催化剂过程中，整个浸渍过程按时间顺序，可以分为三个阶段：

干浸渍阶段：干燥的载体和浸渍液接触后，溶液立刻通过微孔被吸入载体，直到载体完全湿润为止。

湿浸渍阶段：从载体被浸渍液完全湿润(或以蒸馏水预湿)开始直到浸渍结束，载体与浸渍液分离为止。

干燥阶段：浸渍结束后载体应该立即进行干燥处理，使浸渍组分在载体内完全固定，尽量避免组分的再次分布。

(1) 载体的润湿与浸渍速度

润湿：当浸渍液与载体接触时，液体对固体表面吸引力大于液体本身吸引力，液体立即铺展在固体表面上。

不润湿：当液体只以液滴形式会聚于固体表面上。

亲水性载体：凡是能够被水润湿的载体

憎水性载体：不能被水润湿的载体

亲水性的多孔载体与浸渍液接触时，载体孔道内的液体会形成弯月面，浸渍液在弯月面产生的毛细压力作用下，不断深入孔道内部，毛细压力为：

$$P_K = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

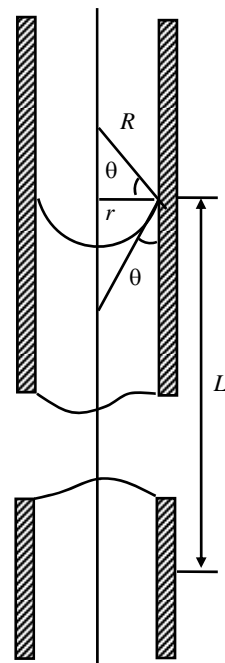


图4-7 毛细管现象

如果忽略重力影响，则液体在毛细管中移动的推动力等于毛细压力。浸渍液向毛细孔道内浸入的平均浸渍线速度：

$$\frac{dL}{d\tau} = \frac{r^2}{8\mu L} P_K = \frac{2r\sigma \cos \theta}{8\mu L}$$

积分、整理得浸渍时间：

$$\tau = \frac{2\mu L^2}{r\sigma \cos \theta}$$

(2) 浸渍法分类

① 过量浸渍法

将载体浸入过量的浸渍溶液中，即超过载体可吸收体积，平衡后，除去过剩溶液，干燥、焙烧、活化后得到成品，多余的浸渍溶液略加处理即可再次使用。

实例：炼油厂铂重整装置中使用的 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备(氯铂酸+ Al_2O_3)。

② 等体积浸渍法

浸渍溶液体积与载体的微孔体积相当，只要充分混合，浸渍溶液恰好完全被载体吸收而无过剩，可省略废浸渍液的过滤与回收操作。

实例：乙炔制醋酸乙烯的醋酸锌/活性炭催化剂。

③ 多次浸渍法

因为浸渍化合物溶解度小，一次浸渍的附载量少，需要重复浸渍多次；另外为了避免多组分浸渍过程中，各组分的竞争吸附，应将各个组分按次序依次浸渍。

实例：合成氨及炼油工艺中的镍系水蒸气转化制合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)催化剂。

④浸渍沉淀法

先浸渍后沉淀，适于某些贵金属浸渍型催化剂，如Au、Pt、Pd等。

实例：制备精细化学品的钯/活性炭粉状加氢催化剂。

⑤流化喷洒浸渍法

将浸渍溶液直接喷洒到反应器中处于流化状态的载体上，完成浸渍后，进行干燥和焙烧。适于流化床反应器所使用的细粉状催化剂。

⑥蒸气相浸渍法

借助浸渍化合物的挥发性，以气态形式将其浸渍到载体上。

实例：正丁烷异构化催化剂 AlCl_3 /铁钒土

4. 浸渍过程的影响因素

(1) 载体表面性质

载体对于活性组分的溶质都具有一定吸附能力，浸渍过程伴随着吸附。由于载体表面性质与活性组分的差异，同一种载体对各种活性组分的溶质，在给定条件下(同一温度与溶剂)，都有确定的饱和吸附量。各种载体的比表面积与孔体积差异较大，对同一种活性组分的溶质，其吸附能力也不一样。

一般载体比表面积与孔体积越大，饱和吸附量越大。

表4-7 载体的孔结构与Pt的饱和吸附量

载体	比表面积(m ² /g)	孔体积(mL/g)	饱和吸附量(Pt/%)
活性炭	1010	0.745	22
活性氧化铝(χ 型)	110	0.324	2.1
硅铝小球	364	0.435	0.26

(2) 浸渍时间

在实际生产中，浸渍时间的确定是以实验室工作为依据，考察浸渍时间对载体上活性组分负载量及组分浓度分布来确定，最后以所制催化剂的催化性能来衡量。

随着浸渍时间的延长，负载量增加，而且活性组分在孔内分布逐渐趋于均匀。适当延长浸渍时间，一般都可以提高活性组分的负载量，对制备均匀的催化剂也有益，比较适于外扩散控制的反应和以贵金属为活性组分的催化剂。

(3) 浸渍温度

浸渍温度对浸渍液粘度和浸渍过程中的扩散系数、吸附速度均有一定影响。升高温度，催化剂活性组分的负载量明显增加，达到吸附平衡所需时间也会缩短。

表4-8 浸渍温度、时间对Mo-Ni-P/Al₂O₃的影响

浸渍条件	温度(°C)	90		60		40	
	时间(h)	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5
催化剂组成	MoO ₃ %	18.6	19.0	15.1	16.7	12.9	13.1
	NiO%	3.52	3.55	2.86	3.02	2.58	2.65
	P%	2.40	2.61	1.86	2.03	1.80	1.71

(4) 浸渍液浓度

较稀的浸渍溶液与较长的浸渍时间，有利于活性组分在孔道内的均匀分布。另外，浓度过大，导致毛细管中形成较大的浓度梯度，扩散阻力会加大。浸渍液浓度越高，活性组分在载体上的负载量越大。

表4-9 浸渍液浓度对NiO/Al₂O₃催化剂中Ni(NO₃)₂负载量的影响

浸渍液浓度(mol/L)	负载量(以NiO计, m%)
0.04	0.18
0.08	0.74
0.29	1.54
0.63	2.96
0.98	4.05

(5) 浸渍前的载体状态

- ①润湿程度。由浸渍过程可知，浸渍时溶液需要润湿载体表面，因此一般载体湿浸比干浸容易造成活性组分分布不均，而且由于湿载体可能稀释浸渍液，会降低活性组分的负载量。但对于吸水量特别大的载体，预先浸湿载体在一定程度上可以提高活性组分分布均匀性
- ②预抽真空。载体为多孔性物质，会吸附空气中的水蒸汽。在浸渍前将载体进行抽真空处理，可以提高吸附容量，保证活性组分负载量。
- ③水蒸汽或化学改性处理。一些载体在浸渍前常用水蒸汽进行热处理或其它方法进行化学改性处理，可以改善载体的表面结构、晶型结构与表面化学性能(酸性、氧化性等)，以提高吸附组分的催化活性与稳定性。

(6) 浸渍顺序

浸渍顺序对催化剂的性能影响分为三类：

①影响表面结构：适宜的表面结构可使活性组分在表面分散度增加；

②影响电子结构：金属之间有电子转移，可以改变d轨道的填满程度；

③影响反应：先浸渍的组分首先与载体相互作用，甚至生成某种化合物，其它组分分布在其表面。

制备多组分催化剂的各种活性组分，其浸渍顺序通常需要通过实验来确定

(7) 竞争吸附

多组分浸渍时，载体表面存在竞争吸附剂，一部分载体表面被竞争吸附剂占据，另一部分表面吸附了活性组分，不仅使少量活性组分分布在载体颗粒的外表面，还能够渗透到颗粒的内部。

因此，选择不同用量及浓度的竞争吸附剂，再对浸渍工艺和条件进行适当调节，可以对活性组分在载体上的分布类型及浸渍深度进行控制，使活性组分的分布更加均匀。

(8) 干燥

干燥过程中，未吸附的溶液会向空气中挥发，内表面上的活性组分也可能会向外表面迁移，降低部分内表面活性物质的浓度，造成活性物质分布不均，甚至部分载体未被覆盖。

§ 4.5 离子交换法

1. 离子交换法概述

方法：利用离子交换剂（主要是人工合成的沸石）作为载体，以阳离子的形式引入活性组分，制备高分散、大表面、均匀分布的负载型金属或金属离子催化剂。

特点：活性组分分散度高，分布均匀，适用于低含量，高利用率的贵金属催化剂的制备，能够将**0.3~0.4nm**直径的微晶、贵重金属粒子附载到载体上，在活性组分含量相同时，离子交换法制备的催化剂，活性和选择性比浸渍法制备的催化剂高。

使用实例：催化裂化使用的稀土**Y**型催化剂、柴油临氢降凝催化剂、乙烯与苯烷基化合成苯乙烯的**HZSM-5**催化剂等。

2. 无机离子交换剂制备催化剂

(1) 无机离子交换剂的化学组成

原料：各种人工合成的沸石(天然沸石已经很少使用)。

沸石组成：由 SiO_2 、 Al_2O_3 和碱金属或碱土金属组成的硅酸盐矿物，特别是由 Na_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 三者组成的复合结晶氧化物。人工合成的沸石又称为分子筛。

分子筛化学组成： M_2O 或 $\text{MO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，其中M为碱金属或碱土金属，n、m分别代表 SiO_2 、 H_2O 的分子数。

表4-10 分子筛的化学组成及孔径

名称	经验化学式	孔径/nm
天然方沸石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.28
3A分子筛	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	0.30
4A分子筛	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	0.40
5A分子筛	$0.66\text{CaO} \cdot 0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.50
X型分子筛	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.8\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.80
Y型分子筛	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.80
丝光沸石	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ (失水物)	-
ZSM-5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5 \sim 50)\text{SiO}_2$ (失水物)	-

(2)沸石结构

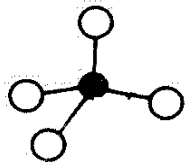
沸石立体结构：

以硅氧四面体或铝氧四面体作为元。

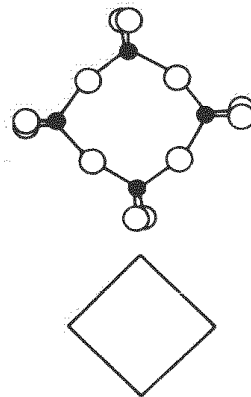
不同数目的元组成环，如四元环、五元环等。

不同的环连接成形状整齐的多面体称为笼，笼形结构主要有 α 笼、 β 笼、 γ 笼、八面沸石笼，六方柱笼等。

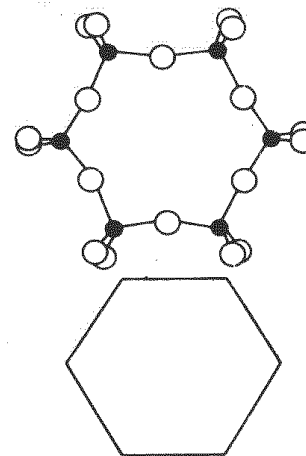
不同笼与环连接组成不同型号分子筛，如A形、X形、ZSM-5型等。



硅(铝)氧四面体

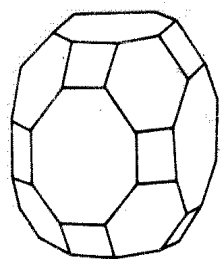


四元环

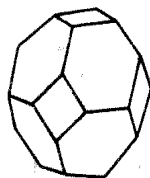


六元环

图4-8 分子筛的硅(铝)环形结构



α 笼



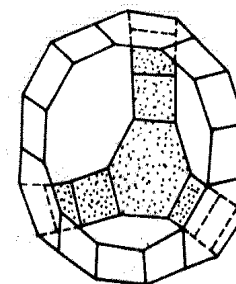
β 笼



γ 笼

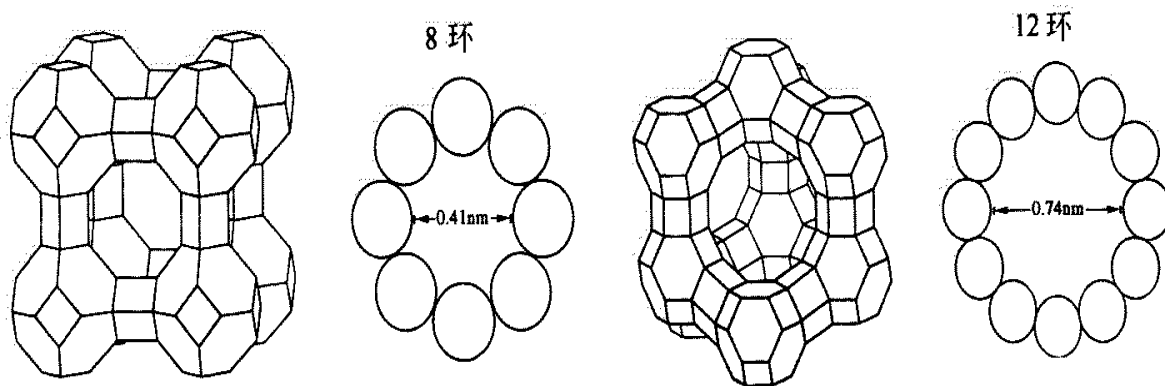


六方柱笼



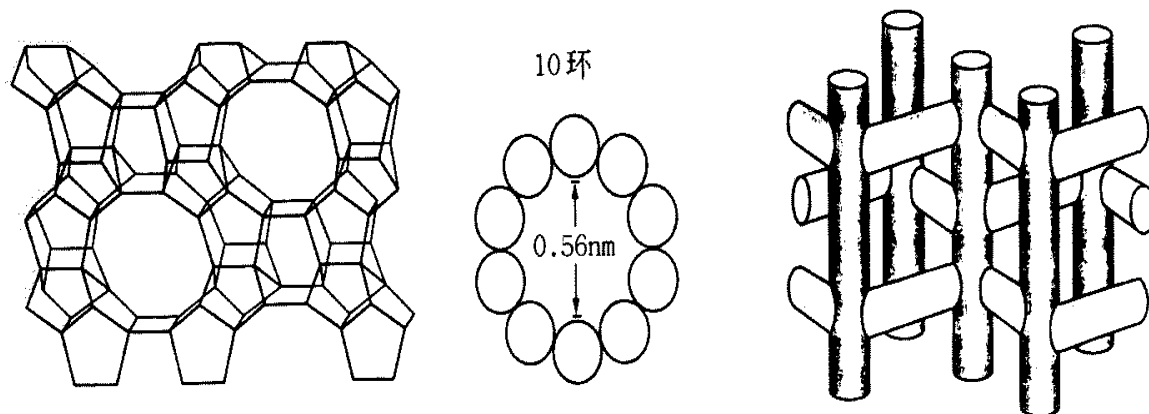
八面沸石笼

图4-9 分子筛的笼形结构



(1) A型沸石的结构

(2) X型和Y型分子筛结构



(a) 垂直于主孔道的剖面图

(b) 孔道结构示意图

(3) ZSM-5 分子筛的结构

图4-10不同型号分子筛结构图

(3) 分子筛分类

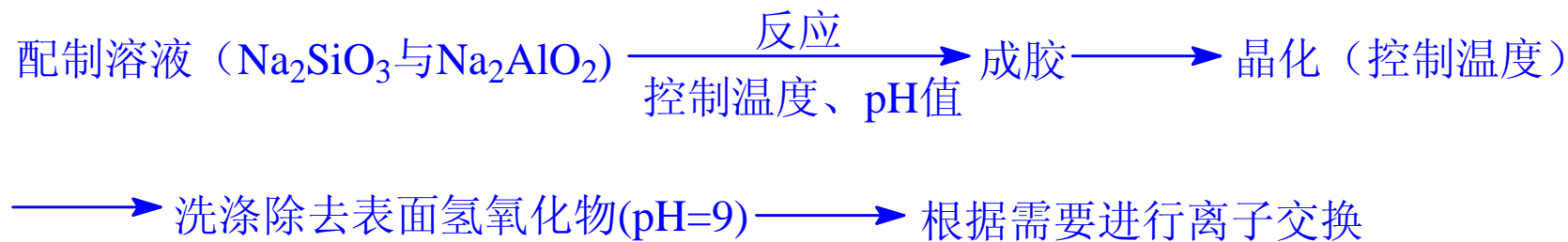
①根据晶型和组成中硅铝比分类：分为A、X、Y、L、M、ZSM等各种类型。如A型分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$ ，X型分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2.2 \sim 3.0$ ，Y型分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3.1 \sim 5.0$ ，丝光沸石（M型）分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 9 \sim 11$ ，ZSM-5型沸石的硅铝比约为5~50，甚至达到300。

②根据分子筛孔径大小分类：3A（0.3nm）、4A（比0.4nm略大）、5A（比0.5nm略大）等。

分子筛含水增加，孔径增大

(4) 钠型分子筛的制备原理

人工沸石，按照原料的不同，可分为水热合成法与碱处理法。
基本流程如下：



①**水热合成法**：在适当温度下，以含硅化合物、含铝化合物、碱与水按一定比例配制成均匀的反应混合物，添加到密闭容器中，加热反应一定时间，生成沸石结晶。

低温水热合成(20~150℃)、高温水热合成(>150℃)。操作时应注意均匀加热，避免局部过热。

常用的含硅化合物：无水玻璃、硅酸、硅溶胶、卤代硅烷及活性无定型硅；

含铝化合物：各种水合氧化铝或铝盐；

碱性物质： Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 CaO 、 SrO 、或它们的混合物。

②**碱处理法**：碱法与水热合成法的主要操作工序基本相同。差别：反应原料、原料配比与晶化条件不同。

碱处理法原料：高岭土、膨润土、硅藻土、火山玻璃等天然矿物或硅铝凝胶之类人工合成的凝胶颗粒。其中高岭土来源广泛，组成稳定，是制备沸石分子筛最常用的原料。

(5) 分子筛制备实例

① Y型分子筛的制备

以硅酸钠与偏铝酸钠为原料，其中硅酸钠模数 = $3.0 \sim 3.3(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$ ，用时稀释，偏铝酸钠溶液由固体氢氧化铝加热搅拌下与NaOH反应制得，为了防止偏铝酸钠水解，应使用新配制的溶液，并控制 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1.5$ 。

偏铝酸钠、NaOH与水玻璃反应生成硅铝酸钠叫成胶，成胶后的产物要进行晶化(相当于沉淀法中的陈化)。温度、配料比与原料碱度对成胶及晶化影响较大。碱度是指晶化阶段反应物中碱的浓度，习惯上以 Na_2O 的摩尔分数及过量碱(NaOH)的摩尔分数表示。

制备条件：晶化阶段碱度 Na_2O 为 $0.75\% \sim 1.5\%$ ，过量碱为 $800\% \sim 1400\%$ ， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.33 \sim 0.34$ 。温度为 $97 \sim 100^\circ\text{C}$ 。结晶后需要洗涤除去分子筛表面上的大量氢氧化物，洗涤终点碱度为 $\text{pH} = 9$ 左右。

②ZSM-5型分子筛

原料：除 Na_2SO_4 、 NaCl 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 以及硅酸钠等通用原料外，还要加入有机胺盐等，作为控制晶体结构的“模板剂”。除使用水和硫酸等无机溶液外，还使用有机溶液。

方法：原料按一定比例加入反应釜中，保持一定温度，反应一段时间，再经凝胶、结晶、洗涤、焙烧后，得到钠型 NaZSM-5 分子筛。根据需要，再交换为氢型或被其他金属离子取代的分子筛。

(6) 分子筛上离子交换

当沸石分子筛与某些金属盐溶液接触时，溶液中的金属阳离子可以与沸石上的阳离子(Na^+)进行可逆交换反应。通常以交换下来的 Na^+ 离子量占沸石中原有 Na^+ 总量的百分数(交换度)表示离子交换的结果。

离子交换速度和交换程度影响因素：交换离子的类型、大小、电荷、浓度、温度、**pH值**、与交换离子结合的阴离子的性质、沸石结构特性与沸石硅铝比等。

离子交换选择性沸石结构、阳离子性质(电荷数、离子半径、水合度等)以及交换条件有关。一般一价离子比二价离子或多价离子容易交换。

不同分子筛上离子交换选择性顺序与交换能力:

✦ 菱沸石: $\text{Ti}^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$;

✦ 斜沸石: NH_4^+ 、 $\text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$;

✦ A型沸石: $\text{Ag}^+ > \text{Ti}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ 、 Mg^{2+} ;

✦ 4A沸石: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ni}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+}$;

✦ X型沸石: $\text{Ag}^+ > \text{Ti}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$;

✦ 13X沸石: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Th}^{4+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Au}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$

✦ Y型沸石: $\text{Ti}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$;

✦ 某些稀土阳离子在X、Y型沸石上交换顺序: $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+}$ 。

离子交换方法:

- 常用方法: 常压水溶液法
- 特殊情况: 热压水溶液或气相交换, 交换时应注意保证交换液的酸性不会破坏分子筛的晶体结构。
- 离子交换后, 需要进行高温焙烧除去其中的阴离子。当受平衡限制时, 一次交换达不到要求的交换度, 采用多次交换与多次焙烧。

(7) 离子交换对沸石性质的影响

① 吸附性质

沸石的晶穴、晶孔和表面积主要由沸石的阴离子骨架结构决定。某些条件下，阳离子的数目、大小、位置等会对晶孔有显著的影响，使某些吸附质分子在沸石孔中的扩散系数受到影响，因而影响吸附速度。

不同阳离子交换的X型沸石，不饱和烃和CO的吸附顺序为 $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX} > \text{RbX}$ ，而饱和烃的吸附顺序正好相反，为 $\text{LiX} < \text{NaX} < \text{KX} < \text{RbX} < \text{CsX}$ 。另外，不同的阳离子交换度也能影响吸附的选择性。

表4-11 水在不同阳离子交换的A型沸石上的扩散系数

沸石	NaA	LiA	KA	RbA	CsA
交换度(%)	-	60	40	22	27
$D \times 10^7 (\text{cm}^2/\text{s})$	9.0	7.0	6.5	6.3	5.8

表4-12 一些气体在不同阳离子交换的丝光沸石的相对吸附速度

气体	温度(°C)	相对吸附速度
Kr	-78	$\text{NH}_4 > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$
Ar	-78	$\text{Li} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Ba} > \text{Ca}$
N_2	-78	$\text{NH}_4, \text{Ba} > \text{Ca}$
O_2	-78	$\text{Li} > \text{Ba} > \text{NH}_4 > \text{Ca} > \text{K}$
H_2	-78	$\text{Li} > \text{NH}_4 > \text{K}$

②热稳定性和水热稳定性

沸石热稳定性随沸石硅铝比的增加而增加，可用差热分析中晶体结构破坏时的温度表示。

实例：NaA型分子筛(硅铝比=2)，其结构50%破坏温度为755℃；NaX型分子筛(硅铝比=2.5)为770℃，NaY型沸石(硅铝比=3.4)为795℃。当沸石与阳离子交换后，这一规律仍然存在。

沸石的热稳定性还与阳离子种类有关：沸石与多价阳离子交换后，稳定性一般有所提高。但也有例外，一些硅铝比低的沸石与某些阳离子交换后，热稳定性有所下降。

加热时水蒸汽处理的影响与阳离子类型、交换度、水蒸汽处理温度、时间和分压有关。

③表面酸性质

合成沸石是钠型，表面没有酸性，使用过程中，通过离子交换获得所需酸性。

实例： Na^+ 与 H^+ 交换。低硅型不耐酸的沸石应选用 NH_4^+ 交换，再分解脱除 NH_3 ，得到 H^+ ，形成H型分子筛。

HY型沸石表面同时具有L酸中心与B酸中心，两个B酸中心可转化为一个L酸中心，故HY型沸石中的B酸中心与二倍L酸中心之和为常数。

NaY沸石与稀土阳离子交换可得稀土Y型沸石(**REY**)，获得较高酸性。

原因： ①由于三价稀土金属离子周围的电场比二价金属电场强，增强其L酸性； ②由于稀土金属离子与 H_2O 结合成水合状态阳离子，解离出质子 H^+ ，增加其B酸性。

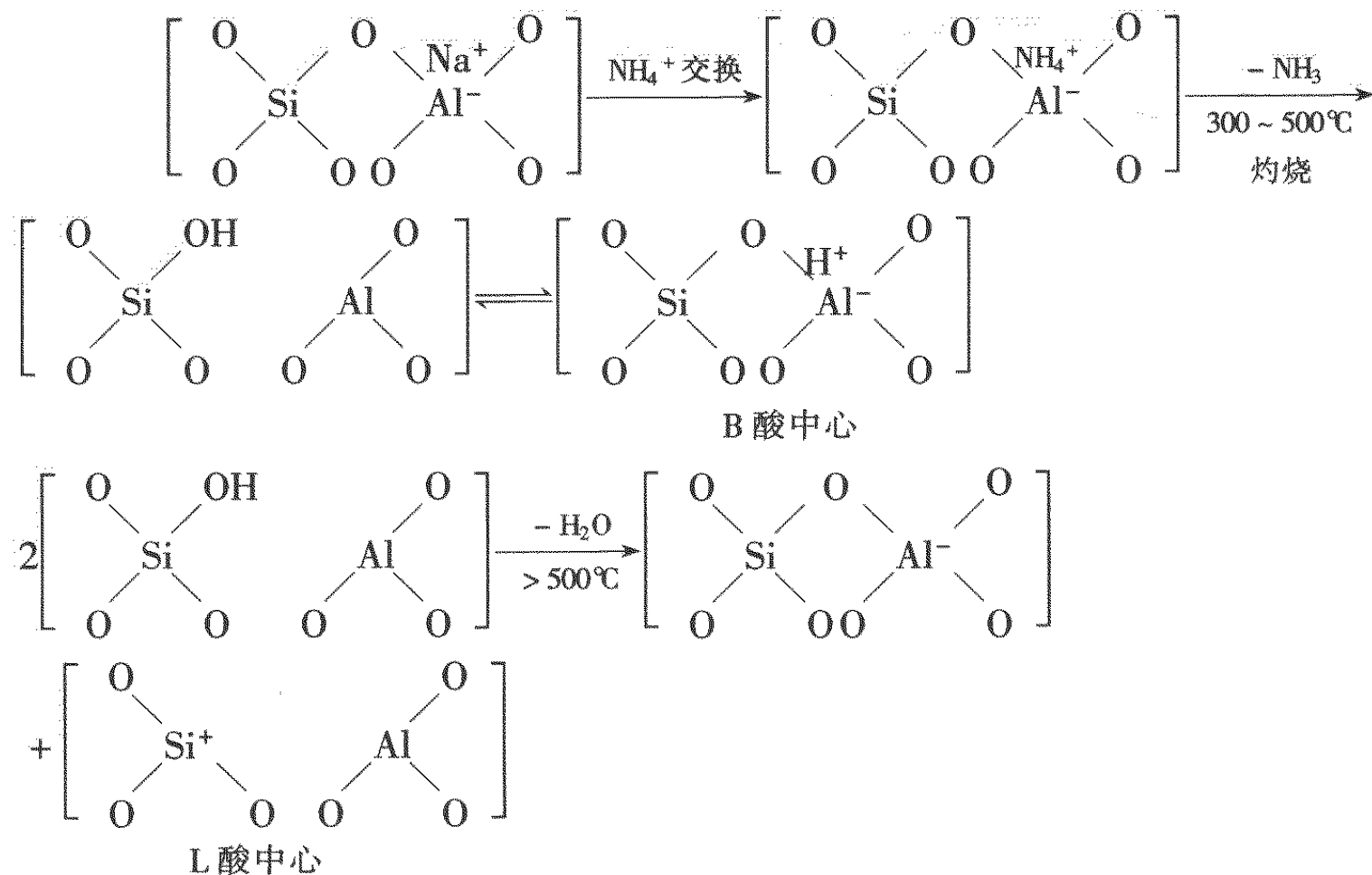


图4-11 NaY型沸石与铵离子交换及两类酸中心转化过程

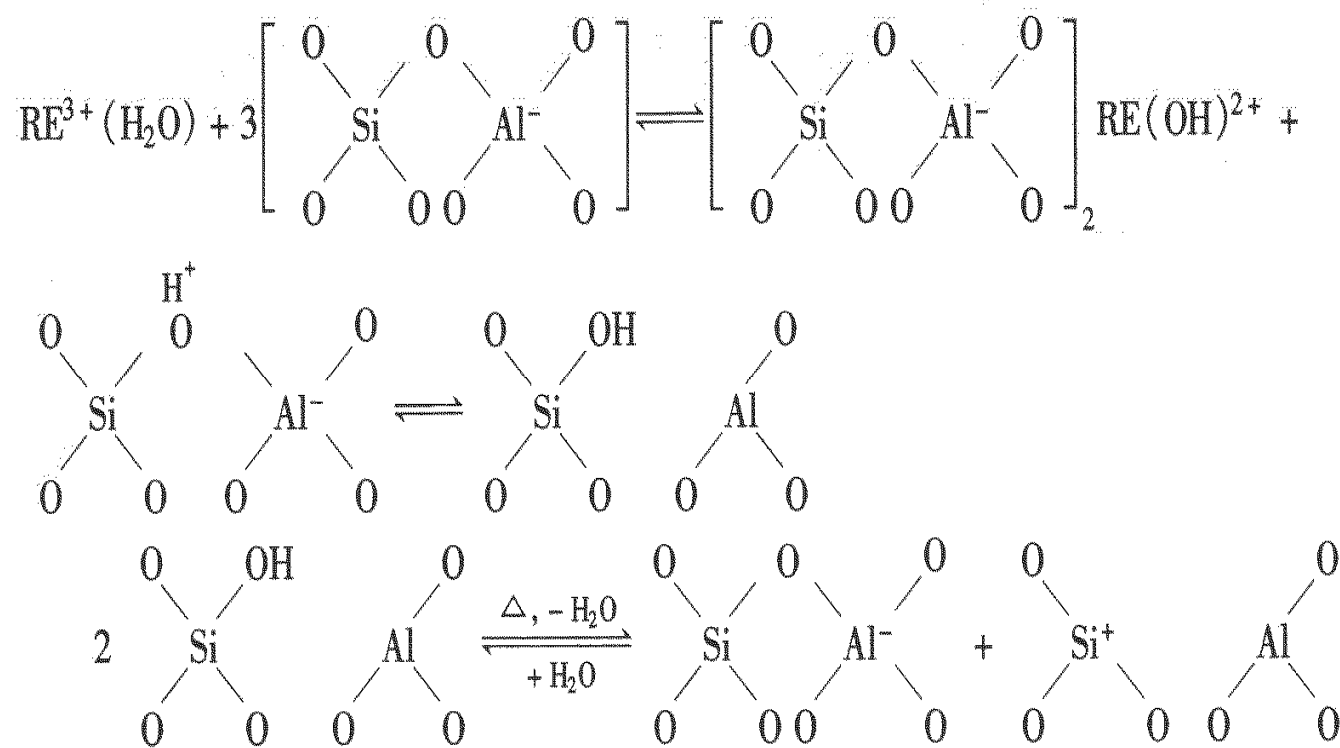


图4-12 REY型沸石的水合稀土阳离子解离过程

3有机离子交换树脂制备催化剂

方法：有机离子交换树脂在阳离子水溶液中进行离子交换。

强酸性阳离子交换树脂：在树脂骨架中含有作为阳离子交换的磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)

弱酸性阳离子交换树脂：在树脂骨架中含有作为阳离子交换羧基($-\text{COOH}$)

阴离子交换树脂：在树脂中含有作为阴离子交换的季胺基型强碱性阴离子，或以伯胺至叔胺基作为交换基团的弱碱性阴离子。

阴离子交换树脂多以苯乙烯、丙烯酸等的共聚物作为其骨架。

§ 4.6 其它制备合法

1. 机械混合法

机械混合法又叫共混合法，是工业上制造多组分催化剂最简单的方法。

(1) 原理

将组成催化剂的各种组分以粉状粒子的形态在球磨机或碾合机内同时粉碎、混合，使各组分粒子之间最大限度地均匀分散，促进催化剂主剂与助剂及载体的充分混合，用于制备高含量的多组分催化剂，尤其适合混合氧化物催化剂。

优点：设备简单，操作简便，产品化学组成稳定

不足：由于机械混合是物理混合过程，催化剂粉粒呈微团形态，组分之间的分散度与均匀性不好。

改进：一般添加表面活性剂、分散剂与胶粘剂等，以改善催化剂各级组分之间的分散性或改善催化剂后处理工艺。

(2) 机械混合法分类

根据被混合物料的相态不同分为干混法与湿混法两类。

干混法：多种固体物料之间的干式混合。

干混设备：多用拌粉机、球磨机等设备进行碾压、混合

湿混法：液—固相湿式混合，活性组分往往以盐沉淀或氢氧化物形式，与助催化剂、胶粘剂等共同进行湿式碾合，再经相关的后续处理工艺，得到催化剂成品。

湿混设备：多用捏合机、槽式混合器与轮碾机，有时也用球磨机或胶体磨。

(3) 机械混合法的影晌因素

主要影响因素：原料的物化性质、原料混合的均匀程度、干燥、焙烧温度。

原料的物化性质是影响催化剂性能的重要因素；

混合均匀程度对催化剂的活性、稳定性、抗毒性都有较大的影响；

干燥、焙烧温度还会影响氧化物的晶型结构与表面性能。

2. 熔融法

(1) 热熔融法原理

原理：以热熔融作为催化剂制备的主要操作步骤。

少数催化剂，需要借助高温条件，将各个催化剂组分熔炼成均匀分布的混合物，甚至氧化物固溶体或合金固溶体，才能均匀混合，再配合必要的后续加工手段，制得性能优异的催化剂。

优点：催化剂中各个组分分散均匀，催化剂的强度、活性、热稳定性与寿命均较高；

缺点：需要高温熔炼、能耗高、工艺复杂。

(2) 热熔融法实例

①合成氨工业使用的熔铁催化剂的制备

原料：在粉碎的电解铁中加入 Al_2O_3 等助剂，混合组成为：
 $66\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $31\%\text{FeO}$ 、 $1\%\text{K}_2\text{O}$ 、 $1.8\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

方法：在 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 下将原料置于 H_2 或 N_2 中烧结，再注入 $20\%\text{KNO}_3$ 溶液，吹氧烧熔，同时逐步加入少量混合原料，反复进行，得催化剂成品。

② Raney型镍加氢催化剂的制备

◆ Ni-Al合金的制备

原料：**Al**、**Ni**金属碎片

方法：在石墨坩埚中放入**Al**，加热到**1000℃** (熔点**658℃**)，按照**Ni-Al**合金配比加入小片金属**Ni**(熔点**1452℃**)，升温到**1500℃**进行混熔，并用石墨棒搅拌，保温**20~30**分钟，将熔浆倾入浅盘中缓慢冷却固化，以消除冷却过快形成的内应力导致的晶格破坏，得到具有规则晶格结构的合金，再将合金粉碎成**200**目以下的粉末。

◆ 合金的沥滤及水洗

➤ 沥滤：合金粉末用碱(NaOH或Na₂CO₃)溶液溶去非活性组分



➤ 加料方式：

● 加合金：将合金粉末缓慢投入到20%浓度的碱液中

● 加碱：将碱液滴加到用水浸泡的合金中

● 工业上一般采用前者也可用Na₂CO₃溶液在高温高压下进行处理。

➤ 水洗：滤去碱液，再经多次水洗、乙醇洗涤，以除去过量碱液，并存放在乙醇或其它溶液中，以防止干燥催化剂与空气直接接触而自燃着火。

③合金组成与沥滤条件的影响

- 合金中Al含量>95%时，易形成低共熔物，Al不易溶出。
- 合金中富含 NiAl_3 与 Ni_2Al_3 时，可以制备高活性骨架镍催化剂。
- 原料配比：Ni为42%~50%，Al为50%~58%。
- 合金中Al含量较低时，合金的脆性大，有利于合金的粉碎。
- 当Al含量增加时，合金的延展性增大，不利于制备合金粉末，需要先将合金切削成小碎片再粉碎。
- 碱液浓度、浸泡时间、温度、加料方式对合金中Al的溶除率与催化剂表面孔隙结构有一定影响。

表4-13 各种型号Raney镍催化剂的沥滤条件

名称	加料顺序	NaOH 浓度%	加合金温 度(°C)	加料时间	展开温度(°C)	展开时间	洗涤
W-1	合金→碱	25	0	2~3h	115~120	10小时	用水在布氏漏斗中洗至中性
W-2	合金→碱	20	10~25	2h	90~95	8~12小时	倾析法洗至中性
W-3	合金→碱	20	0		~50	40分钟	液面下, 用大量流水洗至中性
W-4	合金→碱	20	50		50	50分钟	洗涤同W-3
W-6	合金→碱	20	50	25~30min		50分钟	洗涤同W-3, 但全过程在0.05MPa H ₂ 压保护下进行
W-7	合金→碱	20	50	25~30min		50分钟	水倾析三次后用醇离心清洗
X-20	碱→合金 (含Ni20%)	50	40~45		40(添加 35%Na ₂ CO ₃)	30分钟	400毫升水洗一次, 即用醇顶替
X-50	合金→碱	35		很快	沸点	30分钟	400毫升水洗一次, 即用醇顶替

④添加剂的影响

- ✓ 为了改进骨架Ni催化剂的活性、选择性，在Ni-Al合金中加入其它金属，作为助催化剂。
- ✓ 实例：在Ni-Al合金中预先加入一定Co、Cr、Cu、Mn、Fe、Mo、Pb、Sn、V、W等，制成三元及四元合金，所得的催化剂由于原料组分与配比不同，催化性能不同。

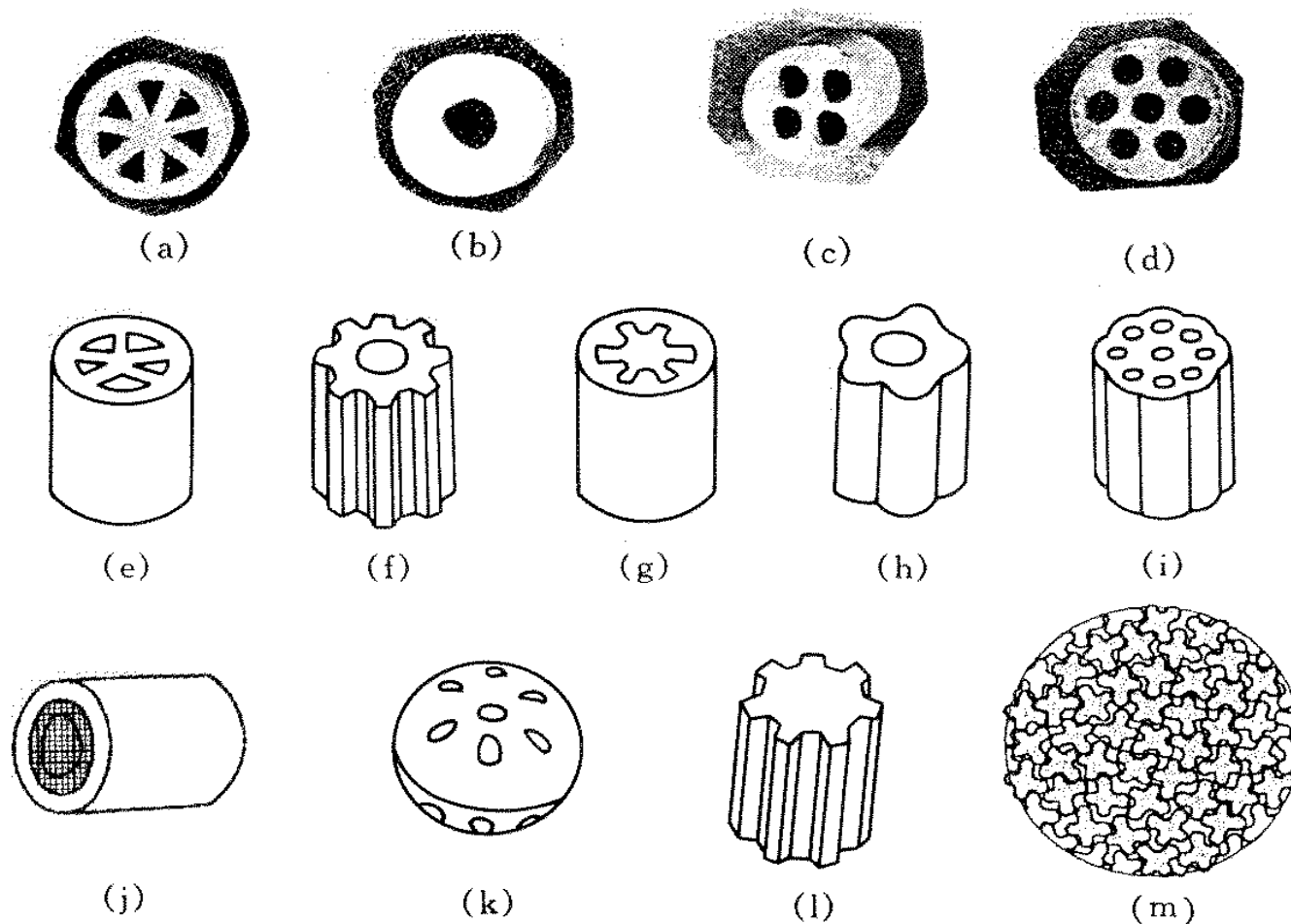
§ 4.6 固体催化剂的成型

1. 催化剂成型概述

成型必要性：催化剂的形状、尺寸不同，甚至表面粗糙度不同，都会影响到催化剂的活性、选择性、强度、床层压降、导热能力等性能。

改变形状的关键：是在保证催化剂机械强度及压降允许的前提下，尽可能地提高催化剂的表面利用率。单位体积反应器内所容纳的催化剂外表面越大，催化剂活性越高。

方法：催化剂异形化。即使催化剂的化学性质、物理结构没有变化，也可以提高活性，减小压降，改善导热性能。



(a)七盘车轮形 (b)拉西环形 (c)四孔形 (d)七孔形 (e)五筋车轮形
 (f)外齿轮形 (g)内齿轮形 (h)梅花形 (i)多孔梅花形 (j)蜂窝形
 (k)七孔球形 (l)载孔外齿轮形 (m)四叶蝶形

图4-13 固体催化剂的形状

2. 成型方法

(1) 压缩成型

① 压缩原理

将物料压制成圆柱状、拉西环状、齿轮状等。

适用范围：主要应用于由沉淀法得到的粉末中间体、粉末催化剂或粉末催化剂与水泥等粘结剂混合物的成型，也适用于浸渍法所用的载体的预成型。

优点：催化剂颗粒形状一致，大小均匀，表面光滑，机械强度高，产品适于高压高流速的固定床反应器。

缺点：产能较低，设备较复杂，直径**3mm**以下的片剂不易制造，成品率低，压片机冲头磨损大，成型费用高。

主要设备：旋转压片机、滚动式压制机。

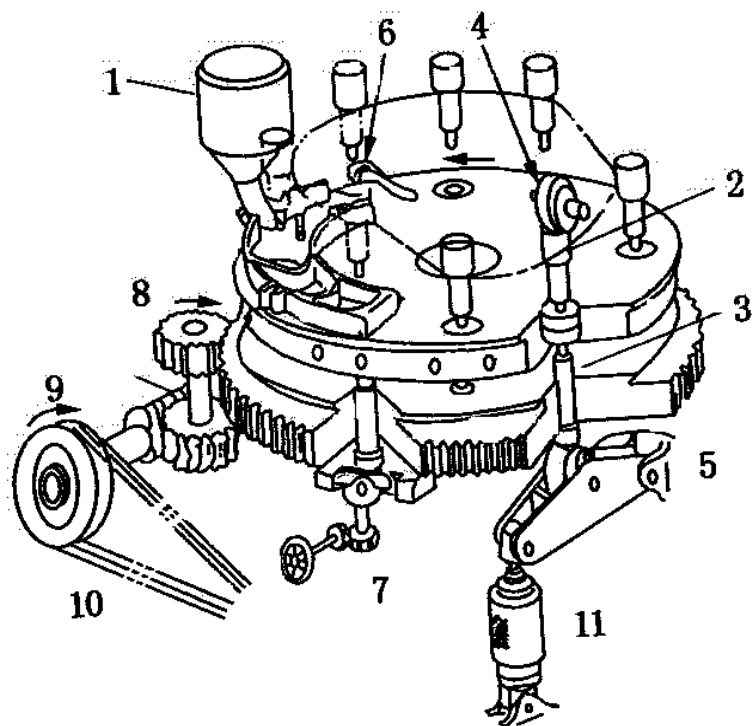


图4-14 旋转式压片机工作原理图

1—料斗；2—上冲头；3—下冲头；4—上压轮；5—下压轮；6—刮刀；7—质量调节；8—小齿轮；9—蜗轮蜗杆；10—传动皮带；11—缓衡装置

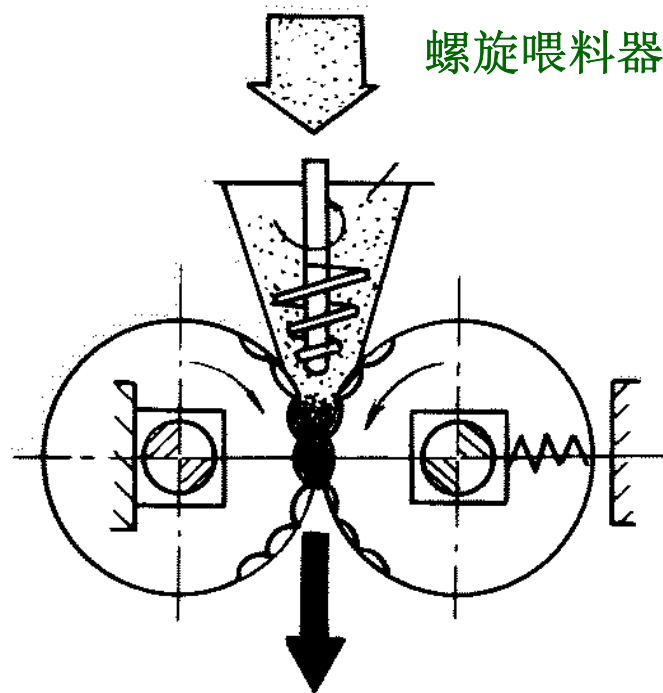


图4-15 滚动式压制机

(2) 压缩成型的影响因素

主要影响因素：模具的材质、加工精度、粉料的组成和性质、成型压力与压缩比、预压条件等。其中成型压力影响最大，主要影响催化剂颗粒的孔结构与比表面积。

- ◆ 压力升高，比表面积先减小后回升，因为高压使密实后的粒子重新破碎为更小微粒。
- ◆ 压力升高，平均孔径与总孔体积降低，孔径分布更均匀，因为高压使小孔“弥合”，大孔破坏所致。
- ◆ 压力升高，催化剂的表观密度随成型压力增大而增大，单位体积催化剂活性增大。

表4-14 氧化锌催化剂压缩成型时的甲醇分解活性(以0.1mol氧化锌表观体积表示)

成型压力 /MPa	表观体积 /(mL/0.1mol)	活性 /(mLCH ₃ OH/0.1molZnO·h)	单位体积活性 /(mLCH ₃ OH/1LZnO·h)
5	45	9.0	200.0
10	32	8.2	256.25
15	28	7.6	271.4
20	25	6.3	252.0
50	20	6.03	301.25
100	14	6.3	440.05
200	12	4.75	455.8
300	9	4.1	455.5
400	9	4.25	472.15
500	8	4.3	550.0

(2) 挤条成型

①挤条成型原理

将催化剂粉体和适量助剂经充分混合，湿物料送入挤条机，挤压成与模具孔板截面形状相同的条状圆柱体、环柱体、三叶形、四叶形或蜂窝形断面柱体，再经适当切割、整形，获得一定直径、长度的催化剂产品。

适用范围：适用于塑性较好的泥状物料，如铝胶、硅藻土、盐类和氢氧化物的成型。

优点：催化剂颗粒截面比较规则

缺点：致密度比压缩成型低、强度低、助剂用量大、水分高、模具磨损严重。

挤条成型设备：螺杆挤条机、柱塞型挤条机、滚轮挤条机、环滚筒式挤条机与双轴混捏机等。

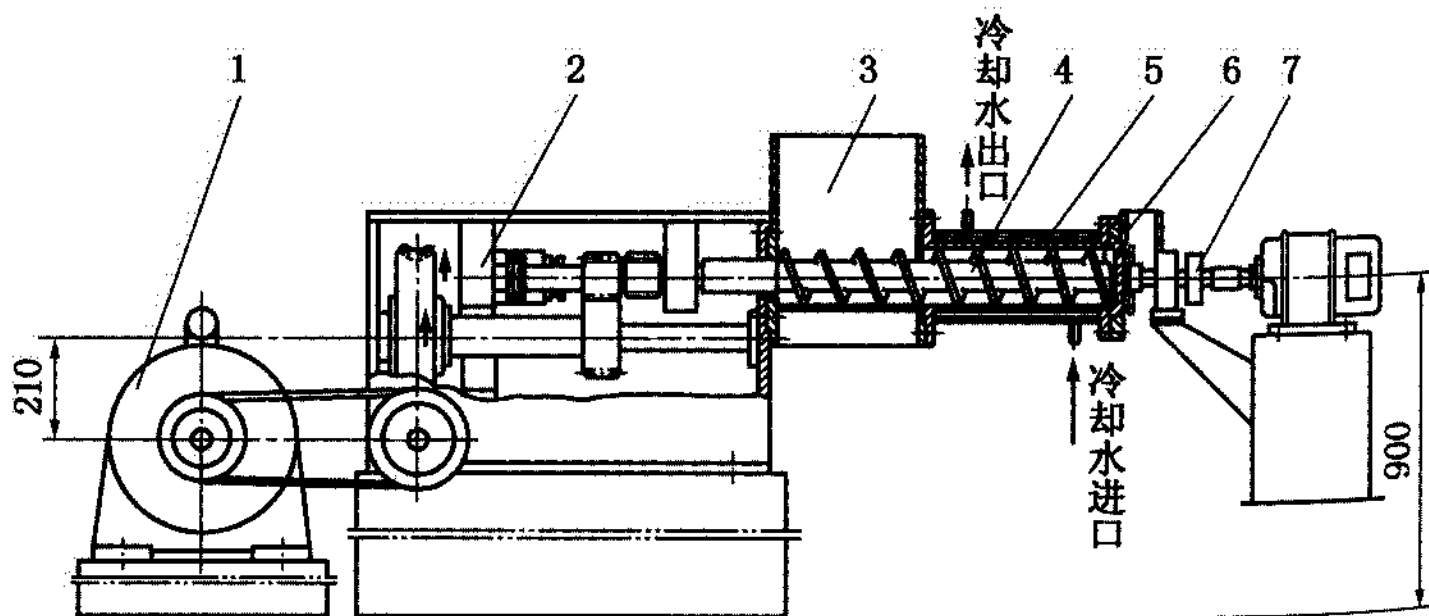


图4-16 水平式双螺杆挤条机

1-电动机；2-传动箱；3-喂料斗；4-螺杆；5-筒体；
6-孔板；7-切粒机

②挤条成型的影响因素

主要影响因素：粉体性质与粉体颗粒度、混合时间和方式、水粉比、胶溶剂、助挤剂与孔结构改性剂。最主因素是粉体本身性质与颗粒度。

水粉比：水粉比越低，挤出压力越大，成型速度越慢，甚至挤不出来；水粉比过高，挤条极易变形，因此水粉比要控制在适宜范围内。水粉比从**0.1**增加到**0.3**时，催化剂强度逐渐提高，超过**0.4**后，载体强度下降。

助挤剂与胶溶剂：既影响挤出速度，也影响催化剂的机械强度与表面性能。一般选择两种以上助挤剂复配使用，为了在成形时提高载体的强度，还应加入酸性胶溶剂。

孔结构改性剂：如分散剂与造孔剂，不仅影响催化剂的表面结构与机构强度，还影响那些对催化剂孔径具有特殊要求的分子筛类催化剂的反应活性与选择性，最终影响其应用范围。

(3) 油中成型

①油中成型原理

催化剂溶胶(铝胶、硅胶、硅铝胶)在适当的pH值及浓度下，以一定大小液滴喷入热矿物油中，在表面张力作用下，溶胶小滴迅速收缩成球状凝胶。凝胶经油冷、硬化、水洗、干燥、焙烧，消除干燥应力，得到球状硅胶或铝胶。微球粒度约为 $50\sim 500\mu\text{m}$ ，小球粒度约为 $2\sim 5\text{mm}$ 。

应用范围：用来生产高纯度氧化铝球、微球硅胶和硅酸铝球等，应用于固定床、移动床催化反应装置

特点：催化剂球圆度均匀，表面光滑，具有良好的机械强度。油中成型的原理流程如图4-17

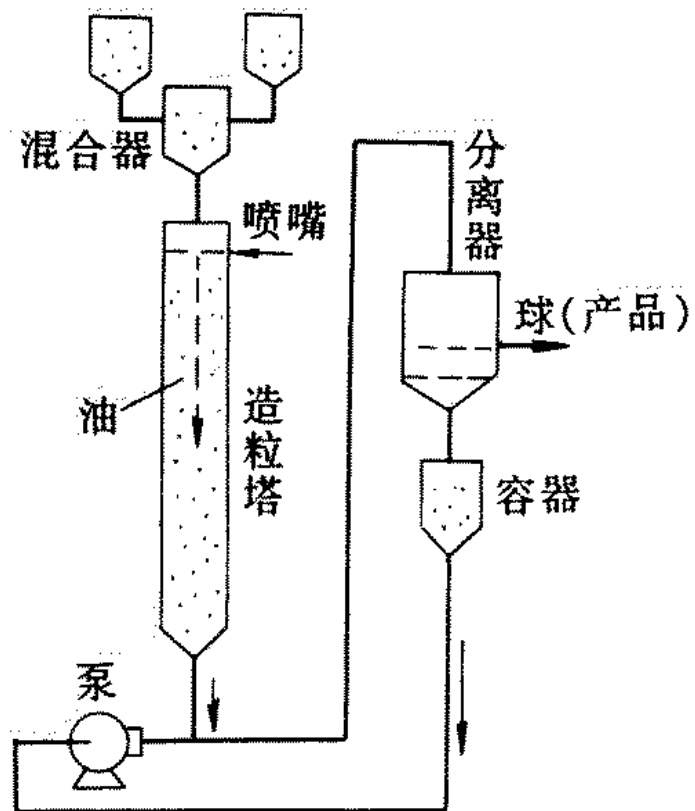


图4-17 油中成型原理

②矿物油的选择原则

- ◆油的密度应小于溶胶密度，并与水不互溶；
- ◆表面张力要足够大，以保证成球形。
- ◆油本身对溶胶无任何作用；
- ◆油必需耐高温，不易分解；
- ◆杂质含量低，以免成型后使催化剂中毒。

③油中成型的影响因素

影响因素：溶胶的稳定性、形成溶胶小球的滴头直径、溶胶pH值、油品种类、油温，以及热处理条件等，**最主要的影响是溶胶稳定性。**

粘度：为了顺利地进行滴球，必须控制溶胶粘度，使溶胶具有一定流动性，并且能够稳定维持一定时间(至少4小时以上)。成型油的粘度大，小球的粒度大。

温度：成型油温度高，小球粒度小。

表4-15 溶剂热处理对磁性氧化铝载体孔结构的影响

样品名	处理溶剂	处理条件	晶型	煅烧条件	晶型	$S_g/(m^2/g)$	$V_g/(ml/g)$
EHA-1	煤油	150℃,3h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	182	0.76
EHA-2	煤油	150℃,2h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	156	0.51
EHA-3	煤油	185℃,3h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	197	0.96
EHB-1	植物油	150℃,3h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	173	0.74
EHB-2	植物油	150℃,2h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	202	0.97
EHC-1	正己烷	150℃,3h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	172	0.74
EHC-2	正己烷	150℃,2h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	146	0.45
EHC-3	正己烷	185℃,3h	拟薄水铝石	600℃,2.2h	$\gamma-Al_2O_3$	201	0.90
EHD-1	水	180℃,3h	拟薄水铝石	580℃,2.0h	$\gamma-Al_2O_3$	-	-
MAF-12	-	-	拜耳石	500℃,2.0h	$\eta-Al_2O_3$	158	0.39
MAF-16*	-	-	拜耳石	480℃,2.0h	$\eta-Al_2O_3$	206	0.45

注：样品质量组成： $Al_2O_3:SiO_2:Fe_3O_4=82:12:6$ ；老化条件：氨水中， $pH=10\sim 11$ ， $80\sim 85^\circ C$ ，5h；MAF-16中添加了PEG4000作为造孔剂($PEG/\gamma-Al_2O_3=25\%wt$)

(4) 喷雾干燥成型

① 喷雾成型原理

采用雾化器将悬浮液或膏状物原料分散成雾滴，并用热风干燥雾滴，制成粉状、微球状催化剂。

适用范围：适用于流化床反应器。

优点：

- 物料干燥时间短，一般只需几秒到几十秒。雾滴小，单位质量的表面积很大，因此水分蒸发极快；
- 改变操作条件与雾化器，可方便调节或控制产品的质量，如粒径与粒度分布等；
- 可将产品制成粉末状，干燥后不需要进行粉碎，从而简化了工艺流程，容易实现自动化操作。

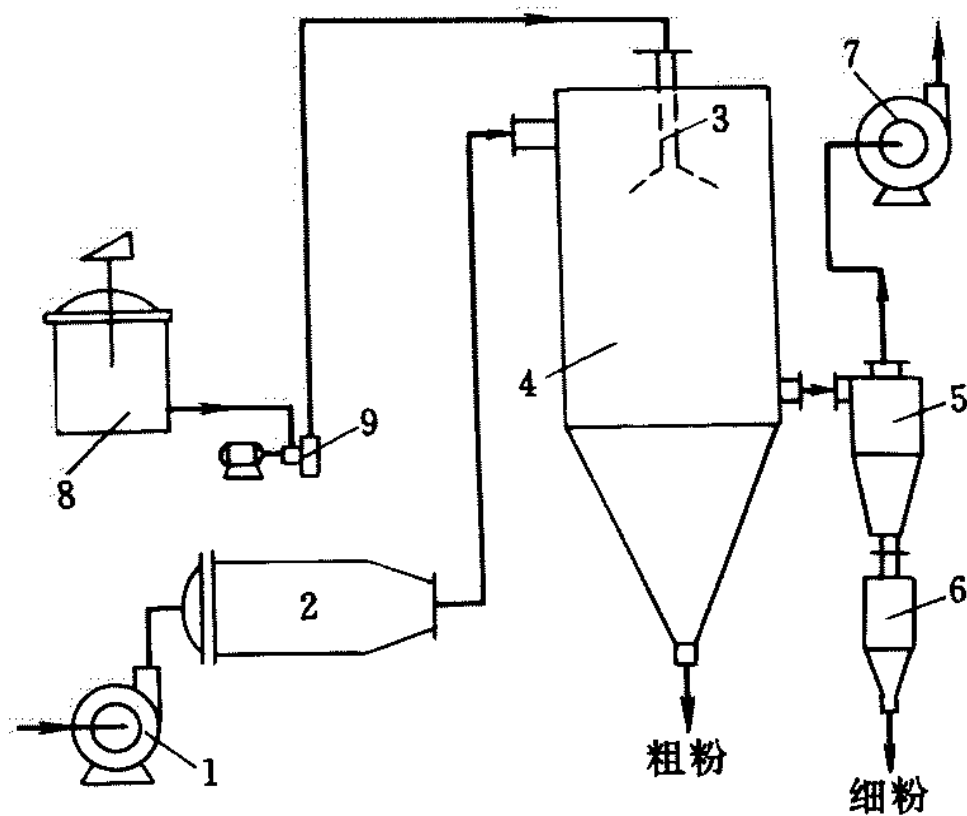


图4-18 喷雾成型工艺流程图

1-送风机；2-热风炉；3-雾化器；4-喷雾成型塔；
5-旋风分离器；6-集料斗；7-抽风机；8-浆液罐；
9-送料泵

(5) 转动成型

(1) 转动成型原理

粉体与适量水（或粘结剂）送入低速转动的容器中，粉体微粒在液桥和毛细管力作用下团聚，形成微核，在容器转动所产生的磨擦力和滚动冲击下，不断地在粉体层回转、长大，最后成为一定大小的球形颗粒而离开容器。

优点：处理量大，设备投资少，运转率高，适于球形催化剂的大规模生产。

缺点：产品颗粒表面比较粗糙，密度与机械强度不高，也难以制备粒径较小的颗粒，操作时粉尘较大。

转动成型设备：转盘式滚球机、转筒式成球机与整形机。

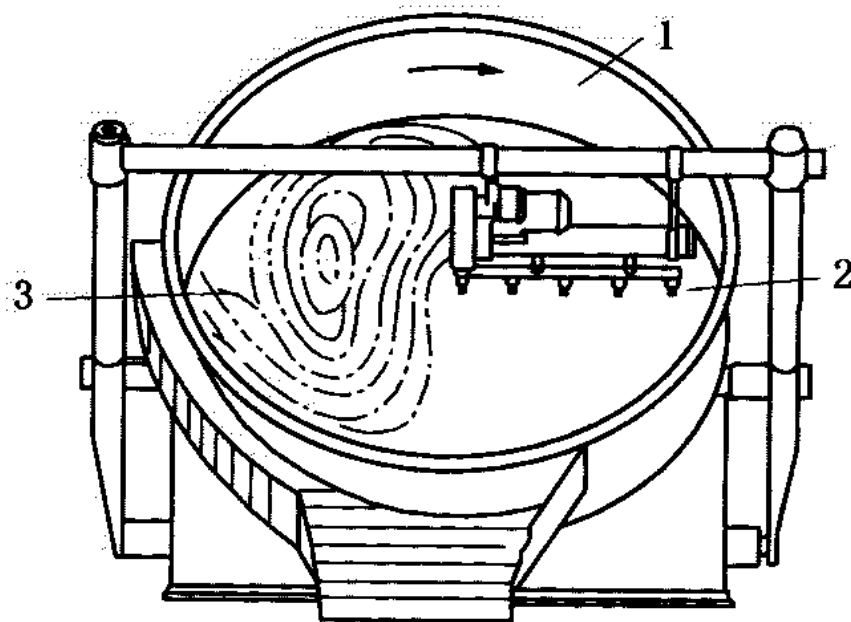


图4-19 转盘式滚球机
1-转盘；2-喷液；3-粉料

(2)转动成型的影响因素

主要影响因素：原料粉体性质、粘结剂、转盘的操作条件等。

粉体性质包括粉体颗粒大小与粒径分布。粉体粒子越小，产品小球抗压强度越高，但过小时，成球困难，且粉尘大。如果粗粉较多，小球生长速度过快，产品抗压强度降低。

粘结剂有固体粘结剂与液体粘结剂。固体粘结剂预先与粉体混合，液体粘结剂直接喷洒在转动粉体上。粘结剂的选用及用量，与其性质(表面张力)、粉体性质和操作条件有关，由实验确定。

操作条件影响催化剂机械强度与小球大小：球的孔隙越小，则粒子间粘结剂的毛细作用越强，球的机械强度也就越高。

设备因素：转盘直径大与倾斜度大时，转动时球下落获得的动能大，有利于球的压实，使球的孔隙率变小。另外，转速增大，小球运动时上升的高度增加，下落的落差增大，有利于球的压实，从而减小孔隙率。

§ 4.7 催化剂表征

1. 催化剂表征的目的

表征催化剂可提供催化剂的化学元素组成和表面结构、催化剂纹理和机械性质、以及催化活性与选择性。

表 3-1 工业催化剂的性能要求及其物理化学性质^[12]

性能要求	物化性质
<ol style="list-style-type: none"> 1. 活性 2. 选择性 3. 寿命 稳定性、强度，耐热性，抗毒性，耐污染性 <ol style="list-style-type: none"> 4. 物理性质 形状、颗粒大小，粒度分布，密度，热容，传热性能 成型性能，机械强度，耐磨性，粉化性能，煅烧性能，吸湿性能，流动性能等 <ol style="list-style-type: none"> 5. 制造方法 制造设备，条件，制备难易，活化条件，贮藏和保管条件等 <ol style="list-style-type: none"> 6. 使用方法 反应装置类型，充填性能，反应操作条件，安全和耐腐蚀情况，活化再生条件，回收方法 <ol style="list-style-type: none"> 7. 无毒 8. 价格便宜 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 化学 主要活性组分，助催化剂、载体、成型添加剂等 <ol style="list-style-type: none"> 2. 电子状态 结合状态，原子价状态 <ol style="list-style-type: none"> 3. 结晶状态 晶形，结构缺陷 <ol style="list-style-type: none"> 4. 表面状态 比表面，活性组分的有效表面积等 <ol style="list-style-type: none"> 5. 孔结构 孔容积，孔径、孔径分布 <ol style="list-style-type: none"> 6. 吸附特性 吸附性能，脱附性能，吸附热，湿润热 <ol style="list-style-type: none"> 7. 密度，比热容，导热性 8. 酸性 种类，强度，强度分布 <ol style="list-style-type: none"> 9. 电学和磁学性质 10. 形状 11. 强度

2. 催化剂活性评价和动力学研究

(1) 活性测定与表示方法

催化剂活性测定方法：流动法与静态法。流动法中又分为一般流动法，循环流动法与催化色谱法。

活性表达方式：体积比速率，单位为 $\text{mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{s})$ ；质量比速率，单位为 $\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$ ；面积比速率，单位为 $\text{mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 。

(2) 反应器

实验室反应器，是大型工业催化反应器的模拟和微型化装置。主要分为积分反应器、微分反应器、无梯度反应器。

①积分反应器(integral reactor)

特点： 催化剂装填量大，转化率高，反应速率变化较大，沿催化剂床层有较大的温度梯度和浓度梯度。

积分反应器获取的反应速率只能代表转化率对时空的积分结果，因此叫积分反应器。

优点： 与工业催化反应器比较接近，对某些反应可以方便直观地得到催化剂的评价数据。

缺点： 热效应大，难以维持反应床层各处温度的均一和恒定

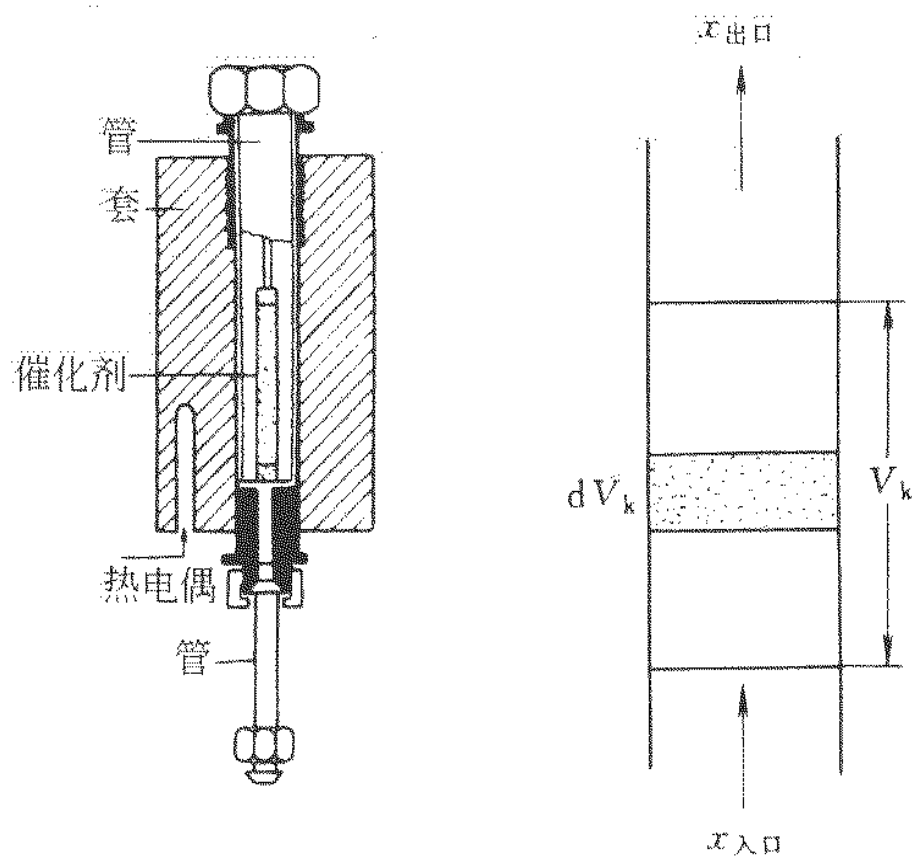


图 3-2 积分反应器示意图

(2) 微分反应器(differential reactor)

特征: 与积分反应器结构和形状相似, 催化剂装填量少, 转化率低。

优点: 结构简单, 转化率低, 热效应小, 易恒温, 反应器中组分浓度沿催化剂床层变化较小, 近似于恒定。

缺点: 所得数据常是初速。

(3) 无梯度反应器(gradientless reactor)

特征：集中了积分反应器与微分反应器的优点，摒弃了各自的缺点，易消除相间传质阻力，实现等温和理想流动。分为外循环式，连续搅拌釜式，与内循环式。

优点：可以直接、准确地求出反应速率数据。

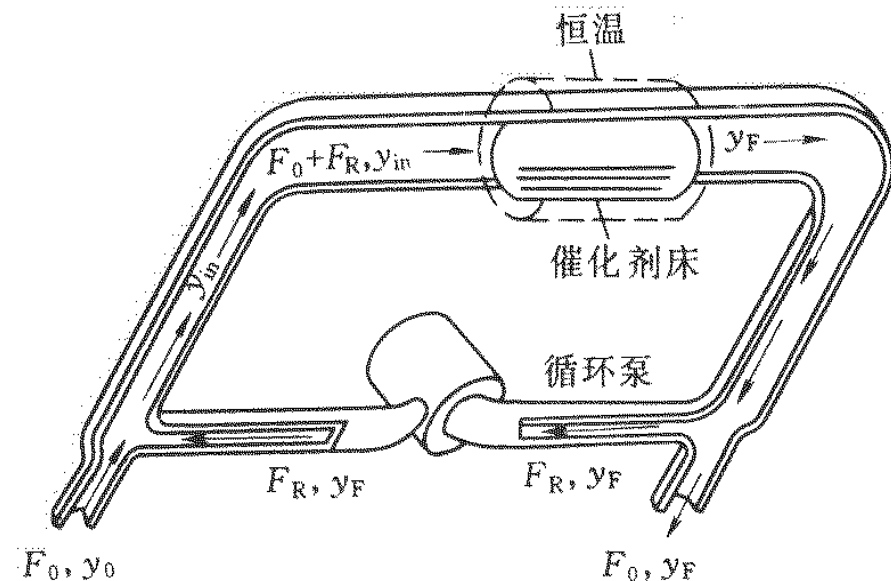


图 3-3 外循环式无梯度反应系统示意图

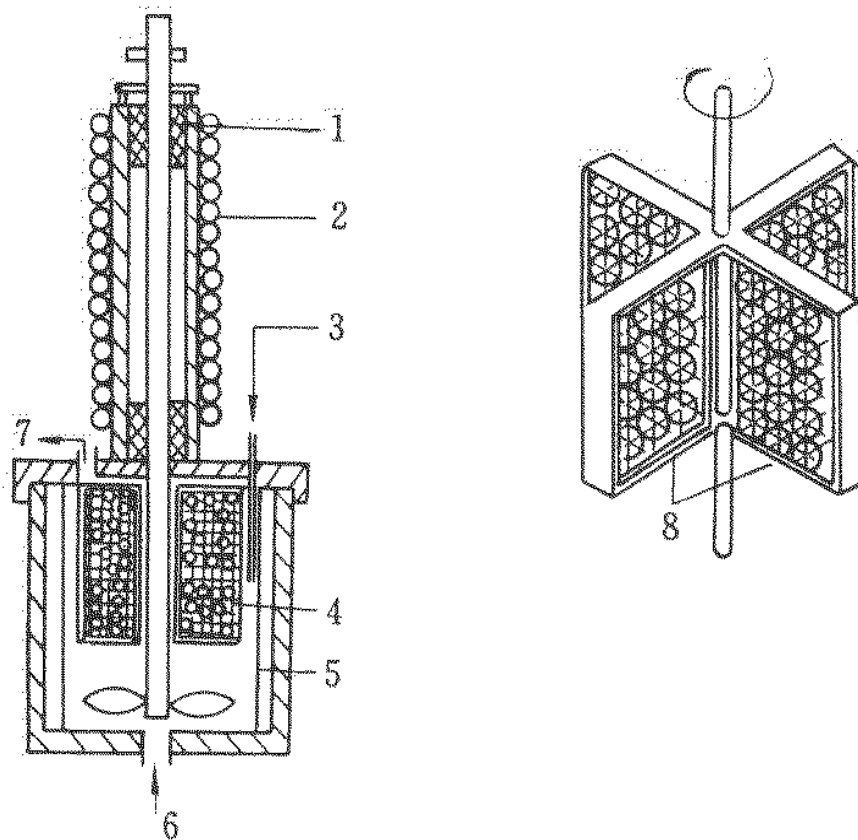


图 3-4 转篮反应器示意图

- 1—聚四氟乙烯轴承；2—冷却水盘管；3—玻璃热偶导管；
4—不锈钢筐篮；5—挡扳；6—气体进口；7—气体出口；
8—催化剂小球

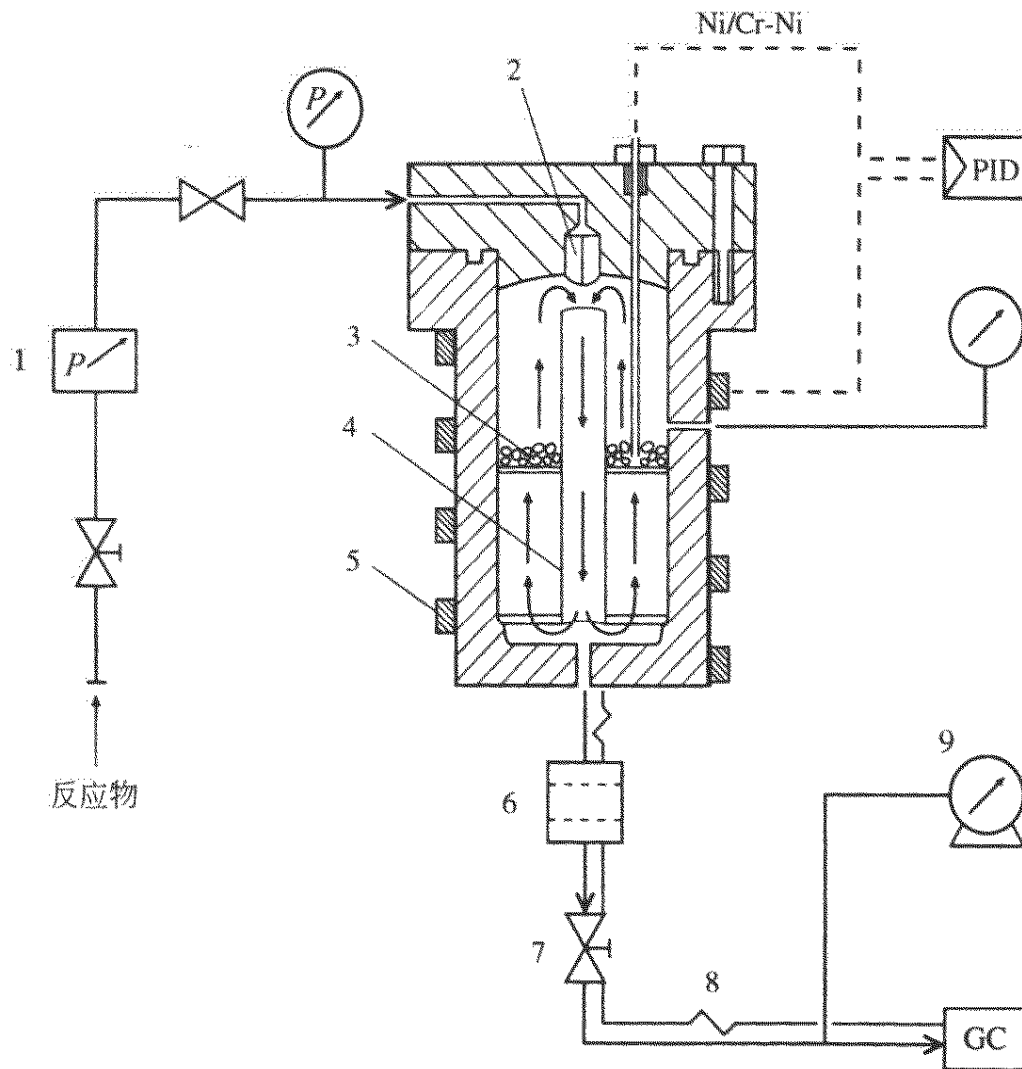


图 3-5 一种高压内循环式无梯度反应器系统的示意流程图

- 1—质量流量计；2—内部可调的喷嘴；3—金属网上的催化剂粒子；4—中心管；
5—500W 加热带；6—微型过滤器；7—精密进料阀；8—补充加热器；9—气体流量表

表 3-2 几种实验室反应器性能的比较^[2]

反应器	温度均一、 明确程度	接触时间均一、 明确程度	取样、分 析难易	数字解 析难易	制作与成本
内循环反应器	优良	优良	优良	优良	难, 贵
外循环反应器	优良	优良	优良	优良	中 等
转篮反应器	优良	良好	优良	良好	难, 贵
微分管式反应器	良好	良好	不佳	良好	易, 廉
绝热反应器	良好	中等	优良	不佳	中 等
积分反应器	不佳	中等	优良	不佳	易 廉

3. 催化剂的物理性质测定

(1) 颗粒直径及粒径分布

球形颗粒的粒径是球的直径，非球形颗粒用等效球直径或当量直径表示。

测定方法：筛分法、淘洗法与沉降法(气流输送接合斯托克斯公式)

$$u_t = \frac{gd_p^2 \Delta \rho}{18\mu}$$

沉降X射线光透法、电镜—小型图像仪法与激光全散射法。

(2) 机械强度

主要包括压碎强度（单粒抗压碎强度与堆积抗压碎强度）与磨损性能。

(3) 催化剂的抗毒稳定性

主要毒物

硫化物： H_2S 、 COS 、 CS_2 、 RSH 、 R_1SR_2 、噻吩、 RSO_3H 、 H_2SO_4 等；

氧化物： O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等；

含P、As、Cl、卤素化合物、重金属化合物、金属有机化合物等。

催化剂失活的另一个原因是由于催化剂表面积炭或结焦引起。

测定方法：测定催化剂在带毒原料中反应失活与恢复情况，判断毒物是否可逆；原料中逐渐增加毒物浓度，判断耐毒能力。

(4) 比表面积测定与孔结构表征

① 比表面积测定

BET吸附测定(相对压力 p/p_0 在0.05~0.35范围内适用), 容量法、重量法或色谱法测定吸附量。

$$\frac{p}{V(P_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0} \right] \quad S_g = \frac{V_m N_0}{22400} \times \frac{\sigma}{W}$$

p_0 —— 吸附气体在该温度下的饱和蒸汽压; V —— 平衡压力为 P 时的吸附量;

V_m —— 表面形成单吸附层时所需的气体体积; N_0 —— 阿佛加德罗常数;

C —— 给定物系在给定温度下, 与第一层吸附热有关的常数;

σ —— 氮气分子横截面积; W —— 吸附剂样品质量。

② 催化剂孔结构的测定

压汞法或 CCl_4 凝聚法测定孔容积与孔隙率, 大孔径以显微镜或压汞法直接测定, 小孔径以气体吸附法测定, 平均孔半径和孔径分布根据比表面与孔容积计算得到。

$$r_p = \frac{-2\sigma \cos \varphi}{p} \quad r = \frac{2V_g}{S_g}$$