

硅酸铝催化剂

B. K. 斯卡尔钦科 著

化学工业出版社

59.285
616

硅 酸 铝 催 化 剂

B. K. 斯卡尔钦科 著

郑 德 水 译

陶 宏 校

30594/13

化学工业出版社

本书叙述了硅酸铝催化的理论近况，并从多相催化理论最新成就的观点出发，批判地讨论了近年来有关硅酸铝催化剂研究工作的成果。

讨论的问题有：硅酸铝活性表面的性质；催化转化的机理以及具有指定性能的硅酸铝催化剂的制备及其稳定性等。

书中引用的文献资料是最近 8—10 年内的研究结果。

本书的读者对象是科学工作者、化学专业的研究生和大学生以及化学工业、石油工业企业的工作者。

В. К. Скарченко
Алюмосиликатные
Катализаторы
Издательство Академии Наук
Украинской ССР, Киев—1963

*

硅酸铝催化剂

郑德水译

陶 宏校

*

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 120 号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092毫米 1/32	1966年4月北京第1版
印张：4 $\frac{3}{8}$	1966年4月北京第1版第1次印刷
字数：84,000	印数：1—2,537
定价：(科六) 0.55 元	书号：15063·1070

目 录

引言	1
第一章 催化反应动力学	4
A. 近代测定多相催化剂活性的方法	4
1. 概述	4
2. 催化剂活性的概念	6
3. 测定反应速度的实验方法	9
4. 催化反应中扩散抑制的计算	17
5. 吸附速度和吸附平衡在反应动力学中的作用	22
B. 在硅酸铝上催化反应动力学的实验数据	26
第二章 孔结构及其与催化剂活性的关系	33
1. 关于硅酸铝催化剂孔形状的电子显微镜数据	33
2. 研究催化剂孔结构的吸附方法	35
3. 催化剂的活性和表面大小	40
4. 催化剂孔的大小和活性以及选择性的关系	43
第三章 硅酸铝催化剂活性表面的性质	46
1. 表面的不均匀性	46
2. 硅酸铝催化剂的微观结构	51
3. 酸性性质的实验研究	56
4. 催化剂活性与其酸性关系的实验数据	65
第四章 催化反应的机理	69
第五章 催化剂在实际使用过程中活性表面的改变	80
1. 结焦	80
2. 活性结构的变质	90
第六章 有关制备具有指定性能催化剂的问题	96

08604

IV

A. 合成催化剂的制备	96
1. 催化剂的化学组成	96
2. 分别沉淀的凝胶混合法	98
3. 浸渍法	99
4. 共沉淀法	100
B. 化学组成和制备条件对合成催化剂的活性和孔 结构的影响	103
1. 硅和铝氧化物的比例和它们的混合方法	103
2. 助催化剂和化学添加剂	108
3. 凝胶沉淀的条件	111
4. 熟化和缩水的条件	113
5. 凝胶的洗涤	114
6. 干燥和焙烧的条件	116
C. 由天然粘土做的催化剂	116
参考文献	120

引 言

硅酸鋁催化劑是硅和鋁的混合氧化物。這些催化劑可以是合成的，也可以從天然礦物原料得到。其中要含有少量的水分，作為必要的活性劑。因此，更準確的定義是含水的硅-鋁氧化物催化劑。可是為了簡化起見，我們在後面還保持大家通用的名稱“硅酸鋁催化劑”(алюмосиликатные катализаторы)，或者簡稱“硅酸鋁”(алюмосиликаты)。在這些催化劑中也引入其他助催化劑：氧化鎂、氧化鋅、氟化硼，等等。但是這些助催化劑與水不同，它們的存在並不是賦予硅酸鋁以催化特性所必需的。

有一些不常用作催化劑的其他混合氧化物，例如 MgO-SiO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ，與硅酸鋁一起，組成具有一定特性的多相催化劑，它們也具有相類似的催化性質。因此在這里將要提到的關於硅酸鋁的或者關於這類催化劑的其他代表物的報導，可以與整個這類催化劑同等看待。

硅酸鋁催化劑在工業上和研究工作上都具有各種各樣的應用。其中最為突出的是帶有氫原子轉移的碳氫化合物的轉化反應：裂化、烷基化、聚合、異構化等等。

碳氫化合物在硅酸鋁催化劑上的轉化，在近二、三十年來在各國都加強了研究。它的研究主要是與發展石油碳氫化合物加工工業的實際需要直接相聯系的。而較一般的理論性質課題的研究要少得多。

大家知道，現在還不得不依靠經驗的方式為某個反應尋

找最好的催化剂的化学組成。而在催化剂的化学組成一定时，要想得到最大的活性和所希望的选择性，找出有关催化剂的最适宜的微观結構和宏观的結構以及制备和处理它們所必須的条件，不經過实验也还是不可能的。因此对于从事硅酸鋁催化剂研究的科学工作者和实践家，首要任务是解决：有关制备具有指定性能催化剂和提高它們使用稳定性的問題。

从理論的观点出发，中心的問題是闡明硅酸鋁催化剂活性表面性质和催化轉化的机理，这是許多作者工作中所注意的問題。硅酸鋁催化剂的研究对发展整个催化学說也有很大的意义。硅酸鋁催化剂是一定类型——离子(酸碱)催化剂的典型代表。在溶液中的酸——碱催化的研究已有相当基础，但是在多相系統中的研究还很少进行过。

目前已积累了大批的实验資料，但是对硅酸鋁催化剂的催化过程还有很多是不清楚的。在催化方面的文献中有大量数据是相互矛盾的。从已发现的規律性来看，有許多数据在不同的情况下，表現出来就不一样，有时还相互抵触。现在还缺乏这样完整的系統：它既能包括現有的数据，又能确定每种关系的应用范围。这与目前实验技术和催化学說一般落后于实际需要有关，整个多相催化研究工作的情况也是如此。

本书基本上是討論近8—10年来研究工作的結果。因为在这以前的数据，或者在很大程度上已失去了其理論意义，或者在过去評論性的文章^[1-10]中足以找到反映这方面的材料。我們將尽可能不重复已发表过的評論中的材料。即使采用这些材料，也仅限于叙述关联的需要和为討論更新数据。同时，我們在这里也不討論硅酸鋁催化剂的純粹合成上的研

究和工艺研究的結果^①。

关于揭示催化剂表面的本性和在表面上所发生的化学变化，以及有关改进硅酸鋁催化剂的生产工艺和使用的各种研究，其最重要的数据是在对催化剂的化学成分、微觀結構、宏觀結構，以及在催化剂制备、处理或使用过程中各种作用因素对催化剂活性的关系基础上提出的。因此我們从評論催化剂催化活性作为基础的那些前提来开始討論，是比較合理的。

① 书中所有的計量单位都是按照旧的国定全苏标准(ГОСТ)——原注。

第一章 催化反应动力学

在許多作者的工作中，对于在硅酸鋁上反应动力学的研究給予很大的注意，这是很自然的。因为催化反应动力学的知識，不仅是为了闡明催化反应机理所必需，而且也是为了計算反应器的結構以及拟定催化过程最适宜的工艺条件所不可少，但可能最重要的还是为了定量地对催化剂活性进行評定所必需。

A. 近代測定多相催化剂活性的方法

1. 概 述

多相催化是化学科学中最难研究的領域之一。目前大量的实验工作还只得到比較初步的概括。到現在为止，不但还没有完备的催化理論存在，就連許多基本的、原則的問題也仍然沒有解决。例如，催化剂的作用是整块固体所具有，还是仅为它表面某一定特殊部位(即活性中心)所具有，我們还不清楚。

例如四十多年来，工业上以氮和氢进行合成氨的生产，是以鉄做催化剂并以 Al_2O_3 和 K_2O 为助催化剂的。合成氨的反应也广泛应用来进行理論性的研究，以建立和批判許多現有的催化理論。但是一直到現在实质上还不清楚：究竟是鉄、或是鉄与鉄的氧化物、或是鉄与其他助催化剂生成的什么化合物才是合成氨的催化剂。

至于对多相催化剂的研究，如果能在均相催化剂中找到相似的时候，則問題就不那么困难了。例如，硅酸鋁催化剂就如此，它們是固体酸。

造成上述情况的主要原因之一，就是在过去的几十年中，虽然进行了大量的催化研究工作，但是始終缺乏令人满意的測定催化剂活性的方法。这样就累积了大量相互矛盾和互不一致的数据。測定催化剂活性的实验技术的显著进步还仅仅是在近 10—15 年才出現的，而且还只局限在比較少数的几个科学研究实验室里。同时大家知道，通常随着实验技术水平的提高，可以得到可靠的定量数据，这样就可获得更广泛的概括。研究催化剂的制备、处理、化学組成和宏观与微观结构等因素对催化剂活性的关系，迄今仍然是催化领域中主要的試驗。

催化剂活性測定的困难在于：实验測定的反应物浓度，是催化剂上方容积內的物质浓度。而实际上，反应是在催化剂孔隙内部深处的内表面上进行的。这样，表现的（即所測得的）反应速度常常与真正的反应速度就相差很远，直接測量后者目前还不可能，而不充分考虑表现速度和真正速度之間的复杂关系，往往就会使研究工作者陷入謬誤之中。

多相催化反应是由許多阶段构成的复杂过程。这些阶段除去反应分子本身的化学反应之外，还包括它們的扩散和吸附：1) 反应物分子从空間向催化剂顆粒内部传递（外扩散）；2) 反应物分子由外表面传递到催化剂顆粒孔的内部（内扩散）；3) 反应物分子的化学吸附；4) 化学反应，而它也可能是阶段性的过程；5) 产物分子的脫附；6) 产物分子从催化剂孔孔向外表面传递；7) 反应产物的分子传递到要分析的空間。

因此研究工作者实际所观测的只是反应物与催化剂各种性质影响的一些总效应。根据实验进行的条件，某个阶段与其他阶段相比较是最慢的阶段，那么这个阶段也就决定了反应速度。由此可见，评价催化剂的性质，不仅必须了解它的化学性质，而且还必须了解其吸附和扩散的性质。

乍看起来，可能认为这样全面地研究催化剂只是对理论研究工作者有意义。因为对于实际应用的工艺师来说，他不管催化剂是否依靠高的化学特性、或者吸附能力、或者合适的催化剂孔结构而制成，归根结蒂对他来说，产量是最重要的。但是事实并非如此。我们举一个最实际的例子来说明这个问题。假定说我们对某个反应要选择最有效的催化剂的化学成分。从这个目的出发，我们试验用二种不同物质作为催化剂。如果在相同的条件下，测定在这二种物质上的反应物产率，我们将得出这样的结论：给予较高产率的物质，事实上它对此反应也就具有较高的催化活性。这样，我们就很容易陷入谬误。因为实际上该物质的活性可高可低，这取决于该物质的孔结构是否有利于反应物的吸附和扩散。在这里做出不正确结论以后，可能将进一步寻求催化剂改善的方法引向错误的道路。这里必须强调指出：实践家的许多错误就是由于他们对一些个别的、那怕一般来说也是简单的、但却又无疑是催化过程的理论成就不够熟习所致。

2. 催化剂活性的概念

催化剂的活性现在催化剂作用下反应速度的增加，也就是说，它的活性反映于有催化剂存在和没有催化剂存在时，反应速度的差别。因为通常在催化作用条件下，非催化反应速度可以略而不计（它们只有在非常苛刻条件下才进行的很

快), 因此可以认为, 催化剂的活性取决于催化反应速度, 而更准确地說取决于它的速度常数——即在反应物为单位浓度时的反应速度^[11]。

按照近代概念, 化学反应速度 w , 决定于在规定的浓度 c 时单位時間 t 內, 单位反应体积 v 內, 物质的变化量 x ^[12, 13], 即

$$w = \left(\frac{\partial^2 x}{\partial v \cdot \partial t} \right)_{c=\text{常数}} \quad (1)$$

关系式 (1) 与通常在物理化学教科书上所遇到的反应速度的經典定义

$$w = - \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

相比較, 更具有一般性。

如果整个装置的体积(包括测量部分)就是反应的体积, 那么, (2)式只是(1)式在静态系統中均相反应的个别情形才是正确的。

多相催化反应是在催化剂表面上进行的。因此多相催化过程的反应体积, 应该与反应物所能接近的催化剂表面积的大小成正比。方程式 (1) 的反应体积, 通常采用与它成正比的催化剂松散体积或散重^①来表示。催化剂活性的这种表示法, 对实际生产來說很方便, 但是要评价催化剂物质本身的催化活性, 則应以单位表面的催化活性来表示。

如果已反应物质的量是随時間和反应体积而改变, 那么应用方程式 (1) 去实际测定反应速度是不方便的, 因为已反应了的物质的量很难测定。因此对反应速度的实验测定就利

① 松散体积指催化剂体积用量筒或其他有刻度的容器测量的体积。散重指每一立升內松散放着的粒状催化剂的克数——譯者。

用了各种不同形式的 (1) 式, 这取决于测定速度所选用的方法。这些形式将讨论如下。催化反应速度常数可由所谓动力学方程式求得, 后者是描述反应物的浓度对反应速度的关系的:

$$w = kf(c) \quad (3)$$

函数 $f(c)$ (反应级数) 的测定是通过一定方法去处理反应物浓度对反应速度关系的实验数据而获得的^[14, 15]。

因此, 只消使用速度常数 k 对于单位可达表面 s_0 的比关系即可评价催化活性,

$$Y = \frac{k}{s_0} \quad (4)$$

就可能作为定量的比较各种催化剂的基础。因为它与催化剂的多孔结构和实验条件的产量无关。(4) 式中的 Y 值通常称为比活性。

对于测定多孔催化剂的表面面积, 目前所用的气体吸附法是相当可靠的 (参阅第二章)。

如果反应是在所谓动力学区域内进行, 亦即反应不受反应物传质过程的影响而中断, 那么就可以认为催化剂所有的内表面都参与了反应, 这时 $s_0 = s$ (s ——用吸附方法所测定的表面面积)。如果反应为扩散所抑制, 则 $\frac{s_0}{s}$ 的数值可应用扩散动力学的方法可以求得。见本章第 4 节。

当所研究的反应其级数是尚未知道时, 如果能够保证在实验条件下反应物浓度在这些催化剂表面上大约相等的话, 那么可利用反应速度 w 的数值来表示相对地比较各种催化剂的活性。

3. 測定反应速度的实验方法

目前存在有若干种測定反应速度的实验方法。

静态法 催化反应在放有反应物和催化剂的封闭容器中进行。催化剂或者是固定床形式、或者处于悬浮状态。反应生成的产物不取出，而且对反应掉了的物质也不予以补充。经过相同的时间间隔，測定一种反应物的浓度，可用取样分析的方法或者其他方法（例如，根据颜色的变化或者反应混合物折射率的变化等等）进行。因此在静态法中，反应物浓度一直都在改变，而反应体积则保持不变，反应速度方程式可表示如下，

$$w = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{v} = kf(c) \quad (5)$$

将 $dx = -Vdc$ 代入，这里 V ——反应系统的总体积，则上式可以导致更便于实际需要的形式。

$$w = -\frac{dc}{dt} \cdot \frac{V}{v} = kf(c) \quad (6)$$

为了測定反应速度，可根据实验数据以浓度对时间作图。在曲线 $c = \varphi(t)$ 上，通过一系列代表不同浓度的点作切线，由它们的斜率求得 $\frac{dc}{dt}$ ，然后再乘上 $\frac{V}{v}$ 就可求得反应速度。这样的实验布置有可能从这些实验数据求出速度对浓度的关系，亦可求出方程式(6)中函数 $f(c)$ ——反应级数——的形式。

当 $f(c)$ 知道后，将 (6) 式变成分项和积分，就可求得速度常数：

$$\int^c \frac{dc}{f(c)} = -\frac{kt}{V} \quad (7)$$

如果对所欲研究的反应其函数 $f(c)$ 是事先知道的，则测

定速度常数就可大大简化。按照方程式 (7) 测定速度常数只需一对 c 和 t 的数值就足够了。

静态法虽然方便简单,但是也有严重的缺点^[16,18]。实践证明,这个方法很难避免外扩散对动力学过程的影响。由于物质传递滞后于反应速度,分析所测定的反应体积中的浓度,与催化剂表面上的浓度很不相同。

为了减少这个因素的影响,要尽可能采取最大的速度来搅拌反应物,而在气相反应时要在高度真空的情况下进行,这样可增加分子的自由活动路程,以使反应物在催化剂孔内部很容易传递。

静态法的第二个主要缺点与反应物浓度随时间的改变有关。反应物浓度的改变会引起进行多相催化反应的吸附层的组成的改变。这种活性表面的化学组成的改变不是立即开始,而是要比催化剂表面浓度改变的速度还滞后一些时间。因此在静态法中不可能测定催化活性的稳定值。

静态法还有一些别的缺点。其所以到现在还被采用,主要是为了在比较个别的情况下,在具有平滑表面的无孔催化剂上进行研究。

流动(或动态)法 在于使反应气流在反应器进口处以恒定的速度和浓度通过催化剂层。通过催化剂层的气体或液体产物的浓度则在反应器的出口处用某种分析方法测定。

在此法中反应物浓度沿催化剂床层不断改变,而反应过程则是稳定的。因此在流动法中可以用如下形式表示反应速度:

$$w = \frac{dx}{dv} \cdot \frac{1}{t} = k f(c) \quad (8)$$

将 $dx = -V dc$ 来代入上式则改写成

$$w = -\frac{dc}{dv}u = kf(c) \quad (9)$$

式中 $u = \frac{V}{t}$ —— 气流速度。

为了测定反应速度，则保持气流速度和起始浓度不变，而改变催化剂的量（床层的长度）进行一系列的实验。用出口处浓度 c 对催化剂量的实验数据作图。然后在此实验曲线上相当于一系列 c 值的点作切线，即可求得相应于各 c 值的 $\frac{dc}{dv}$ 值。

将所求得的 $\frac{dc}{dv}$ 值乘以 u ，我们就得到在不同出口处浓度时的反应速度值。函数 $f(c)$ 的形式由反应速度对浓度的图解所决定。

速度常数可以利用 (9) 式的积分而求得

$$\int_{c_0}^c \frac{u dc}{f(c)} = -kv \quad (10)$$

式中 c_0 —— 反应器进口浓度。

显然，如果对所研究反应的函数 $f(c)$ 是事先知道的，那么按照方程式 (10) 测定速度常数只要有一对 c 和 v 的值，亦即做一次实验就足够了。如果函数 $f(c)$ 不知道，那么可以先用一些假定的数值代入方程式 (10) 中 $f(c)$ 而求得速度常数。可是这样代入是否正确，应该事先加以验证，即研究在催化剂的量不变情况下，气流速度或反应物浓度对出口处浓度的关系。这个方法常用于实际工作中，因为研究反应器进口浓度对产物产率的关系比研究催化剂床层长度对产物产率的关系，在方法上更为简便而且可靠。

不久以前，潘钦科夫 (Панченков) 和饶罗夫 (Жороб) [17] 曾提出方程式，可以按照实验所得的有关进料速度对

产物产率的关系来测定反应速度，而无需假定反应级数：

$$w = -\frac{u^2}{s} \cdot \frac{dx}{du} \quad (11)$$

式中 u 是进料速度，而 $\frac{dx}{du}$ 可由实验数据图解法求得。

虽然流动法在实际工作中已广泛流行，但是它与静态法一样，也有严重的缺点，因此它也不能令人满意^[16,18]。

此法的主要缺点与反应物浓度在反应体积范围内不恒定有关。在计算反应速度时，反应物浓度的改变是以积分的形式来考虑的，即以已反应物质的量沿催化剂床层的长度积分，然而实际的实验条件很难使这个积分相当精确。问题在于：当气流通过多孔物质的床层时，伴随有气体的纵向搅拌发生，而这点在方程式(10)中未予考虑。

在一般实验室研究的条件下（进料速度小和催化剂床层不长），这个现象会歪曲实验结果，而歪曲的程度对各种催化剂又是各不相同的，因为不同的催化剂都有其不同的散重、颗粒形状和气体渗透性等等。这实际上就导致速度常数（它应该是催化活性的通用特性）严格依赖于反应管形状、床层的长度等等，因此不同的研究者所得的数据也不相同。

为了减少在反应体积内浓度不固定的歪曲影响，就提出了反应器和实验方法标准化的问题，但是在研究具有不同孔度、大小和颗粒形状的催化剂时，不可能使气体动力学的条件标准化。

与流动法相联系的，还应当谈谈目前广泛流行表示催化剂活性的方法，即所谓“活性指数” P （即单位重量或体积的催化剂在流动装置中的生产率或产物的产率）法，并将活性指数换算为单位面积的活性，而催化剂的表面面积是用吸附