

合成石油技工讀本之四

鈷 催 化 剂

石油六厂培訓办公室編



石油工业出版社

編者的話

在党的鼓足干劲，力爭上游，多快好省地建設社会主义总路綫的光輝照耀下，和天然石油和人造石油并舉，中央工業与地方工業并舉，大中小企業并舉，土洋并舉，全民办石油，石油工業遍地开花的方針指导下，在全国各地揭开了石油工業发展史上新的一頁，年輕的石油工業象雨后春笋一样佈滿了全国各个角落。

为了滿足石油工業遍地开花的需要，我厂將在短時間內給新建兄弟厂矿培訓出一批技工，因此石油六厂培訓办公室全体同志在党的領導、支持与关怀下，編制了六本小冊子，作为培訓教材。这六本書包括：水煤气制造、常压鈷剂合成、中压鉄剂合成、鈷催化劑、鈷剂还原及合成油品加工。本書內容淺显，除介紹有关工業知識外，着重操作。凡具初中文化水平的工人都可閱讀本書。

由于我們水平限制和經驗不足，再加上時間的仓促錯誤与不全面的地方是难免的。因此，希望讀者提出宝貴意見，以便修改。

最后向帮助我們审查的全体同志致謝。

石油六厂培訓办公室

58年8月15日

目 录

編者的話

第一章 基本概念及其鈷催化劑..... 1

第1节 基本概念.....1

1. 克原子量(克原子).....1
2. 克分子量(克分子).....2
3. 克当量.....3
4. 溶液的濃度.....5
5. 溶解度.....5
6. 化学动力学.....8
7. 化学平衡.....12
8. 电离常数.....14
9. 共同离子效应.....16
10. pH 的意义和求法.....17
11. 溶度积原理.....21
12. 水解.....24

第2节 合成催化劑..... 27

1. 催化劑的特性..... 27
2. 合成催化劑..... 28
3. 催化劑的組成..... 29
4. 合成催化劑的失效..... 31
5. 鈷催化劑中 ThO_2 , MgO , 及硅藻土的作用..... 31
6. 鈷催化劑活性指數經驗公式..... 32

第二章 廢鈷催化劑回收.....32

第1节 諸論..... 32

第2节	原材料規格	33
第3节	廢鈷劑之溶解	34
1.	廢鈷劑成分	34
2.	溶解反应及硝酸用量的計算	34
3.	中和反应及其計算	37
4.	廢鈷溶解流程及其說明	38
5.	金屬鈷之溶解	41
6.	氧化鎂的溶解	42
7.	問題处理	43
第4节	硝酸鹽溶液的精制	45
1.	一次沉淀	45
2.	二次沉淀	50
3.	分离系統的流程圖	52
4.	流程說明	52
5.	一次沉淀操作要点	53
6.	二次沉淀操作要点	56
7.	碳酸鈉溶解	58
8.	問題处理	60
9.	二步鈷泥处理	61
第5节	三次沉淀	62
第6节	混合液的配制及鈷劑制造	64
第三章	鈷回收	67
1.	理論部分	68
2.	实际操作部分	72
第四章	硅藻土处理和鈷劑濾餅的成型和干燥	78
第1节	硅藻土的处理	78
1.	硅藻土对鈷劑活性的影响	78
2.	廢硅藻土的回收	83
3.	六厂对硅藻土的处理方法	84

第2节 鈷剂濾餅的成型干燥	86
1. “硅酸鈷”的生成条件	86
2. 成型、干燥生产流程	87
3. 鈷剂干燥	88
第五章 其他	90
第1节 杂质对鈷剂活性之影响	90
第2节 鈷剂活性的判断	93
第3节 制造每1米 ³ 鈷催化剂所消耗的原材料	93
第4节 压濾机	94

第一章 基本概念及其鈷催化劑

第1节 基本概念

1. 克原子量(克原子)

元素的原子量是与元素原子的实际重量成比例的。习惯上把元素的原子量以克表示，通称原子量。成簡称克原子。可以証明任何元素的克原子量或克原子，含有同样多的原子数目，其数字等于 6.02×10^{23} 个原子。(称亞佛加德罗常数)。元素的克原子，是該元素 6.02×10^{23} 个原子的重量。因此

1 克原子鈉 = 23 克 = 6.02×10^{23} 个原子鈉的重量；

2 克原子鈉 = $2 \times 23 = 46$ 克。

克原子数的求法：克原子数等于將元素的已知重量克数，除以元素的原子量克数(每个克原子的克数)。用公式表示如下：

$$\text{克原子数} = \frac{\text{元素的已知重量克数}}{\text{克数/克原子}} = \frac{G}{\text{克数/克原子}}$$

式中 G = 元素的已知重量克数。

例題：在 3.25 克原子的鈣中，有若干克鈣？鈣原子量 = 40.1

解 $G = \text{克原子数} \times \text{克数/克原子}$

設 G = 鈣的克数。

$$G = 3.25 \times 40.1 = 130 \text{ 克。}$$

2. 克分子量(克分子)

物質分子的分子量以克表示時，這分子量叫做克分子量(或簡稱克分子)。象在克原子的情形一樣，可以證明，任何元素或化合物的克分子量含有同樣多的分子數，就是 6.02×10^{23} 克分子(稱亞佛加德羅常數)。或者說物質的克分子是該物質 6.02×10^{23} 個分子的重量。克分子是物質中總克原子量的和。例如：

1 克分子硫酸鈉 (Na_2SO_4) 含

2 克原子鈉 = 2 克原子 $\times$ 23 克/克原子 = 46 克；

1 克原子硫 = 1 克原子 $\times$ 32.1 克/克原子 = 32.1 克；

4 克原子氧 = 4 克原子 $\times$ 16 克/克原子 = 64 克。

合計 1 克分子硫酸鈉 = 142.1 克。或以 142.1 克/克分子表示。

克分子數的求法：如果已知元素或化合物的重量，求克分子數的方法是把已知物質克數除以該物質分子量的克數。用公式表示如下：

$$\text{克分子數} = \frac{\text{已知物質重量克數}(G)}{\text{克數/克分子}}$$

例題：1) 在 0.25 克分子硫酸中，含有若干克硫酸？2) 在 0.25 克分子硫酸中，含有若干克分子氫和硫？3) 在 0.25 克分子硫酸中，含有若干克氫和硫？

解 1) 由硫酸分子式 H_2SO_4 和元素的原子量，可求出 H_2SO_4 的分子量 = 98.1。或是在 1 個克分子硫酸中，含有 98.1 克的硫酸。

$$\text{應用公式：克分子數} = \frac{\text{已知物質重量克數}(G)}{\text{克數/克分子}}$$

$$\text{即 } G = \text{克分子數} \times \text{克數/克分子}$$

$$= 0.25 \times 98.1 = 24.5 \text{ 克。}$$

2) 因为 1 克分子硫酸中, 含有两个克原子氢和一个克原子的硫; 故 0.25 克分子硫酸中含有 0.25×2 克原子氢 ($=0.5$ 克原子氢) 和 0.25×1 克原子的硫 ($=0.25$ 克原子的硫)。

3) 設 x 等于氢的克数。

y 等于硫的克数。

由 2) 可知 0.25 克分子硫酸中含有 0.5 克原子氢和 0.25 克原子硫。故得

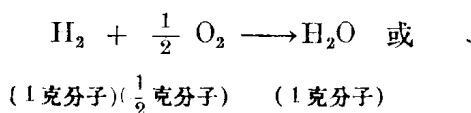
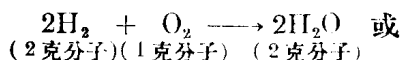
$$x = 0.5 \times 1 = 0.5 \text{ 克氢。}$$

$$y = 0.25 \times 32.1 = 8 \text{ 克硫。}$$

3. 克 当 量

1) 元素的克当量:

当氢和氧化合时反应式表示如下:



$$1 \text{ 克原子} + \frac{1}{2} \text{ 克原子} = \frac{1}{2} \text{ 克分子。}$$

$$1.008 \text{ 克氢} + 8 \text{ 克氧} = 9.008 \text{ 克 } \text{H}_2\text{O}。$$

这就是說, 1.008 克氢 (1 克原子氢) 和 8 克的氧 ($\frac{1}{2}$ 克原子氧) 化合。也就是說 1.008 克氢在化学上相当于 8 克氧。这重量 $\text{H} = 1.008$ 克和氧 = 8 克, 叫做元素的化合量。即称克当量。

因为有許多元素和氢、氧化合也有几种元素从許多稀酸中置换氢, 在这个基础上, 元素的克当量就是和 8 克氧或 1.008 克氢相作用的元素的量; 或是置换 1 克原子氢的元素

的量。

元素的克原子和克当量的关系式如下：

$$1 \text{ 克当量} = \frac{\text{元素的1克原子量}}{\text{化合价数}} \cdot$$

$$\text{化合价数} = \frac{\text{元素的1克原子量}}{\text{元素的1克当量}} \cdot$$

由上式可知：化合价数为+1或-1的元素，1克当量在数子上和1克原子量相同；关于化合价数为+2或-2的元素，1克当量 = $\frac{1}{2}$ 克原子量；关于化合价数为+3或-3的元素，1克当量 = $\frac{1}{3}$ 克原子量。其他类推。

例题：下列各元素的1克当量中，含有若干克？钾，钙，铝，原子量 $K=39.1$, $Ca=40.1$, $Al=27.0$ ，钾的原子价=1，钙的原子价=2，铝的原子价=3。

解 钾的克当量 = $\frac{39.1}{1} = 39.1 \text{ 克}.$

钙的克当量 = $\frac{40.1}{2} = 20 \text{ 克}.$

铝的克当量 = $\frac{27}{3} = 9.0 \text{ 克}.$

2) 化合物的克当量：

A. 酸的克当量：酸的分子量除以可被金属取代的氢原子数。

B. 碱的克当量：碱的分子量除以金属的原子价。

C. 盐的克当量：盐的分子量除以金属原子数及金属原子价的乘积。

例题：硝酸的克当量 = $\frac{\text{硝酸的分子量}}{\text{氢的原子数}}$

$$= 63 / 1 = 63.$$

硫酸的克当量 = $98 \div 2 = 49 \text{ 克}$

氢氧化钠的克当量 = $40 \div 1 = 40 \text{ 克}.$

硫酸鈉的克當量 = $142 \div (2 \times 1) = 71$ 克。

4. 溶液的濃度

在一定重量或單位體積的溶液中，所含溶質的量，稱為溶液的濃度。溶液濃度大的，稱為濃溶液。溶液濃度小的稱為稀溶液。在溶媒中加入某些溶質，使其中一部分殘留在溶液中而不溶解。此種溶液稱為飽和溶液。

溶液的濃度可用各種方法表示。

1) 百分濃度：用溶質對全部溶液量的百分比表示。例如 15% 的食鹽溶液，就是說 100 克溶液中含有 15 克的食鹽及 85 克的水溶液。

2) 克分子濃度：以 1 升溶液中所含溶質的克分子數表示。克分子濃度代表符號為 M。例如 1 升溶液中含 2 克分子溶質的溶液，可表示為 2 M。

3) 當量濃度：以 1 升溶液中所含溶質的克當量數表示。1 升溶液中含一克當量溶質的溶液稱為規定溶液或當量溶液。此用字母 N 表示。

如 1 升溶液中，含有 0.5 克當量的溶質，即為 0.5 N。其餘类推。

4) 體積濃度：濃度也可用 1 升溶液中所含溶質的克數表示。例如：在 1 升的碳酸鈉溶液中，含有溶質 105 克，即可用 105% 表示。

5. 溶解度

物質溶解於一種或他種溶媒中的能力，稱為溶解度。飽和溶液的濃度可作為在該條件下物質溶解度的量度。可用表

示濃度的方法表示溶解度。

各種物質在水中的溶解度相差很大。如在室溫下 100 克水中能溶解 10 克以上物質者，稱為易溶物質；溶解少於 1 克者，則稱為難溶物質；如溶解少於 0.01 克者，實用上稱為不溶物質；絕對不溶解的物質是沒有的。

所有固體物質的溶解度幾乎都是隨溫度的提高而增大。

例如：在 100 克水中可溶解硝酸鉀的量(克)如圖：

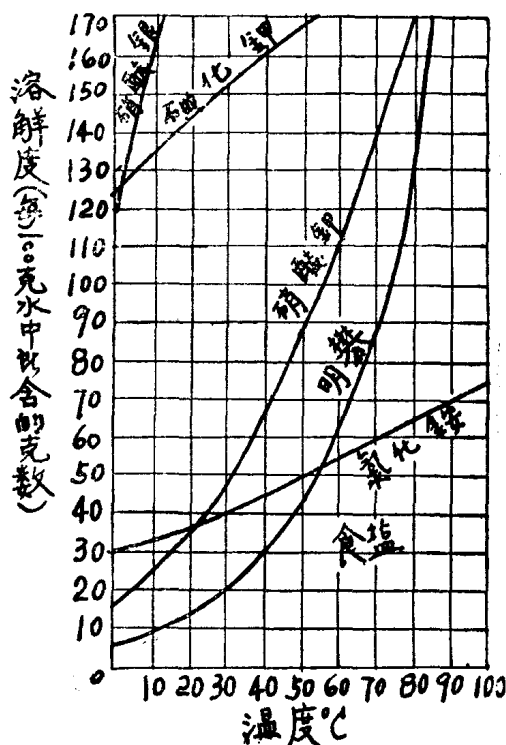


圖 1 各種鹽的溶解度曲線

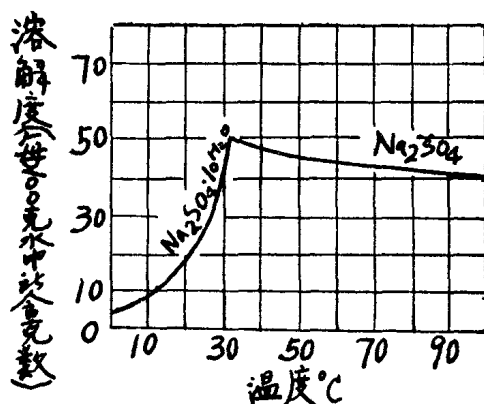


图2 硫酸钠的溶解度曲线

表1

温度°C	0	20	40	60	80	100
溶解度	13.5	31.5	64	110	169	247

溶解度随温度上升而发生的变化不是均匀一致的，且不同物质各不相同。溶解度和温度的关系用图表示甚为方便。

在右图中举出了几条溶解度特性曲线。硝酸钾和硝酸银溶解度曲线的骤然上升是表示随着温度的上升这些物质的溶解度增加很快。而食盐的溶解度，随温度的上升则仅略有变化，其溶解度曲线几乎成一水平线。

硫酸钠的溶解度曲线较复杂（如图2），32°C以前，曲线显著上升，表示溶解度增大很快；至32°C时发生了曲线的急剧曲折，然后曲线渐次下降。因此硫酸钠在32°C时的溶解度为最大。

与固体和液体不同，气体的溶解度在温度升高时，反而降低。

6. 化学动力学

化学动力学是化学的重要部分之一，是研究化学进行的一般规律的。

化学反应速度：研究化学反应的结果，证明化学反应可以各种不同的速度进行。有时反应进行得特别快。实际上可算它是瞬间完成的，例如许多在水溶液中进行的反应，或者我们把它叫做爆炸反应。相反，在另一些反应情况下，反应速度十分小，为得到微量的反应生成物，甚至需要几年或几十年。

反应速度是用单位时间内作用物质浓度的变化来计算的。

单位体积中所含物质的量，叫做浓度，在量度反应速度时，用克分子浓度表示。例如在某瞬间，某一作用物质的浓度为 2 克分子/升。经一分鐘后，其浓度变为 1.8 克分子/升，浓度在 1 分鐘内减少了 0.2 克分子/升。浓度的减少，证明在一分鐘内，一升中所含物质的数量有 0.2 克分子发生了作用。所以浓度变化的值，可作为单位时间内物质经过变化的量的度量。即反应速度的度量。所以，反应速度以单位时间内 1 升中克分子浓度的变化来表示。在上述情况下，反应速度即为 0.2 克分子/分鐘。

因为物质是以克当量相作用的，故反应速度可根据任一作用物质的浓度变化来判定。

反应速度受作用物质的性质的影响，同时也受反应的条

件的影响。条件中最重要的有温度，濃度和催化剂。

1) 濃度对反应速度的影响：

依分子运动的概念，很容易明了反应速度和作用物質濃度的关系。例如我們观察在一定温度下，已知体积內互相混合的兩種气体物質的反应。

以很大速度向各种不同方向移动的气体分子，不可避免的要互相接触，互相碰撞。显然，分子間的互相作用，只能在它們碰撞时发生。因此分子碰撞愈頻繁，則作用物質变为新的物質愈快，反应速度也就愈快，分子碰撞頻率，首先是与分子在單位体积內的数目有关。即与作用物質的濃度有关。

不能認為分子間的每一碰撞都必定生成新的分子。我們可以充分証明，事实并不如此。用动力学的理論可以計算出在單位時間內，在一定温度和一定濃度下，作用物質分子間应当发生多少次碰撞。用实验的方法可以測定反应速度，同时也可証明在这一段時間內，究竟有多少分子发生变化。結果发生变化的分子数目总比作用物質分子間的碰撞次数少。很明显，在分子中間有一定百分数的“活潑分子”，即是在碰撞时，含有較大能量的分子。只有在这些活潑分子碰撞时，才发生化学的互相作用，其他分子在碰撞后不变地分散开。但是不管是在个别的情况下活潑分子的百分数如何，它們在單位体积中的絕對数量，从而有效的碰撞数，將由于濃度的增大而增大。

現以具体实例来討論反应速度和作用物質的濃度間量的关系。例如碘和氫生成碘化氫的反应：



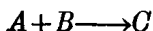
假定在某一溫度下，在容器中混合等體積的氫和碘的蒸汽，使每一氣體的濃度等於 1 克分子/升，這時開始反應。假定在此條件下，1 分鐘內有 0.001 克分子的氫和 0.001 克分子的碘變為碘化氫，則反應速度等 0.001 克分子/分。假若增加某一氣體，例如氫的濃度增到 2,3,4 倍時，則很明顯的在單位時間內，氫和碘分子間的碰撞數，也增加同樣多的倍數。因此它們中間的反應速度也增加到這些倍。兩種氣體的濃度增加時，假定一種增加到 2 倍，一種增加到四倍，則反應速度增加到八倍，即為 $0.001 \times 2 \times 4 = 0.008$ 克分子/分鐘。由此得出下面的結論：

化學反應速度與各作用物質濃度的相乘積成正比。

這個重要的原理是 1867 年挪威的學者，甘德葆和萬格所確定的。稱為物質作用定律。

用數學式表示質量作用定律：

例如下式反應：



反應速度即謂

$$v = K \times [A] \cdot [B] \quad (A)$$

$[A]$, $[B]$ 分別表示物質 A 和 B 的濃度， v 表示該濃度下反應速度， K 為一比例常數。它對一定的反應一定溫度為一常數，並稱之為速度常數。它表明反應物互相作用的傾向，對於反應速度的影響。

假如在上式 (A) 中， $[A] = [B] = 1$ 時，則得

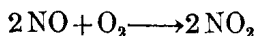
$$v = K.$$

由此可知，當作用物質的濃度（或相乘積）等於 1 時，則速度常數 K 的數值等於反應速度。

在一般的情况下，假如 m 个分子 A ，与 n 个 B 分子作用时，则反应速度的方程式可表示如下。

$$v = K[A]^m \cdot [B]^n$$

例如



$$v = K \times [\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2]$$

一切反应速度都逐渐的不断的减小，因为互相作用物质的数量渐渐消耗，于是它们的浓度也愈来愈小。因此当谈到反应速度时，我们总是指在一瞬间的速度。也就是指，当在此一瞬间存在的浓度在指定的时间过程里（分，时）人为的保持不变时，物质经过了变化的量。

所有关于反应速度与作用物质浓度的关系的结论，不能推广到参加反应的固体物质。因为固体物质只有在其表面发生反应，所以固体物质的浓度，就其整个而言，并不影响反应速度。因此，在反应中除气体及溶解物质外，还有固体物质同时参加时，反应速度仅依气体或溶解物质的浓度而变化。

2) 温度对化学反应速度的影响：

随着温度的升高，分子运动的速度因而增加，与此同时，分子间碰撞的频率也增加。故反应速度随温度的增加而增加。

温度对反应速度的影响是很大的，试验证明，温度每升高 10°C 时，反应速度增加 2—3 倍。假定反应速度增加 2 倍，即反应速度与温度的关系，可近似地以下式表示：

$$v_t = v_0 \times 2^{\frac{t-0}{10}}$$

式中 v_t 和 v_0 各表示在 $t^\circ\text{C}$ 及 0°C 时的反应速度。

3) 催化剂对于反应速度的影响：

催化剂是一种改变反应速度的物质，而它本身在反应后，仍保持和反应前一样的组成和分量。

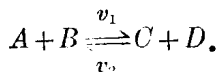
7. 化学平衡

当正反应速度和逆反应速度相等时，反应物质体系所达到的状态叫做化学平衡。

例如： $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

由左向右进行的反应(→)，叫做正反应，与此相反的反应(←)叫做逆反应。

假定有一个可逆反应，如下式表示：



$[A], [B], [C], [D]$ 分别表示这些物质的浓度。按上面箭头进行的反应速度以 v_1 表示，逆反应以 v_2 表示。因反应速度和作用物质的浓度的相乘积成比例，所以正反应的速度表示如下：

$$v_1 = K_1[A][B].$$

同样道理，逆反应速度的公式表示如下：

$$v_2 = K_2[C][D].$$

反应达到平衡状态时，正逆反应速度相等

$$v_1 = v_2 \quad \text{即}$$

$$K_1[A][B] = K_2[C][D] \quad \text{或}$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K_1/K_2.$$

K_1 及 K_2 是比例常数，它们的比值也是常数，故用 $K_{\text{平衡}}$ 表示。即得