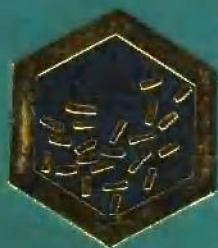


催化剂生产 科学原理



[苏]P. A. 布亚诺夫 主编

UIHUAJI SHENGCHAN KEXUE YUANLI

中国石化出版社

81.297
164

催化剂生产科学原理

〔苏〕P.A.布亚诺夫 主编

伍治华 薛蕃芙 译

屠式瑛 校

34555/17

中国石化出版社

内 容 提 要

本书搜集了苏联及其他国家催化领域主要专家的评述论文,阐明了催化剂制备各个阶段的物理化学原理和一系列工业催化剂工艺中的最新成就。

本书适用于化工、炼油等科研及企业从事催化剂研究与生产的科研人员及工程技术人员。也可作有关的大专院校师生的参考书。

Научные Основы Производства Катализаторов

Р. А. Буянов

Издательство «Наука»

Сибирское Отделение

1982年 第一版

*

催化剂生产科学原理

〔苏〕Р. А. 布亚诺夫 主编

伍治华 薛著英 译

屠式瑛 校

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 8¹/₄印张 179千字 印1—2300

1991年8月北京第1版 1991年8月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-174-6/TQ·089 定价: 3.95元

编 者 序

研究催化剂制备、工艺及应用的科学原理，是催化作用的一个最实际问题。这方面的理论状况及实际成就，可决定一个国家近年来在高效率长寿命催化剂工业生产中的领先地位。毫无疑问，现在对很多主要工业催化剂的重大改进，实际上并不需要改变其化学组成，而只要有意识地改变其工艺即可。

遗憾的是，到目前为止，很多与催化剂制备科学原理有关的工作，主要还只是研究具体过程的具体催化剂所要建立的局部条件。显然，在有利条件下，对个别偶然事件的考察，终究不能得出完满的概括。在催化剂种类繁多的情况下，催化剂还可按组分类，各组之间存在着一定的规律性。可是，在研究任何单一催化剂的定型与演变特性时，我们发现催化剂的专一性，一旦不存在同源相似，则就无法严格判断其共同规律；而有时又可以区分其专用性及共同性。这都说明：我们所提出问题的重大意义，和在这方面很有限的工作之间，如今还存在着一条鸿沟。

催化剂的活性、选择性、寿命、操作稳定性以及连续或长周期的运转能力，都是决定工业催化过程经济最重要的特性。同时还应指出，用于催化剂的成本，在用其制成的工业产品总成本中占的比重甚小，故其成本不是决定因素。但是，对催化剂生产工艺来说，次要因素的成本，却有时又有最重要的意义。所有废物、废水和尾气的利用，都是环境保护问题。如果催化剂中加入稀有物质，则从废催化剂中对它们进行回收利用的问题，也必须得到解决。

因为任务繁重，所以，现在将催化剂制备及工艺科学原理作为独立的重要的科学课题，是具有巨大实际意义的。近年来的成就、实践积累的资料、新研究方法的发现和使用，所有这些都为进一步深入了解催化剂制备复杂过程的实质、机理以及对其介质和使用条件的影响等，开辟了许多新的途径。

本书发表了很多催化剂在不同制备阶段成型规律的研究工作，阐述了不少催化剂实例的工艺问题，同时还叙述了有关催化剂生产技术经济及其在工业生产中的作用等。

目 录

第一章 沉 淀	1
1. 沉淀经典理论	2
2. 沉淀的现代理论	29
3. 以试验模型为基础的沉淀动力学	35
参考文献	39
第二章 催化剂成型	42
1. 分散结构的结构力学性能及其研究方法	42
2. 成型方法的选择	48
3. 催化剂成型参数的选择	52
参考文献	67
第三章 氧化物催化剂和载体的热处理	69
1. 多孔体的烧结	69
2. 多晶形转变	86
3. 原料的热分解	92
4. 固相反应	101
参考文献	105
第四章 开工期活化时催化剂的成形	110
1. 催化剂成形的物理-化学特征	114
2. 局部化学转化过程中活性组分的形成	117
3. 催化剂在还原介质中活化所产生局部化学变化的 特性	125
参考文献	151

第五章 催化剂性能对催化过程经济效益的影响	154
1. 催化剂性能	155
2. 催化剂消耗成本	160
3. 粒状催化剂的粒径与形状	163
参考文献	164
第六章 铂族金属硫化物或专用硫化催化剂	165
1. 铂族金属硫化物及其物理化学性质	166
2. 铂族金属催化活性硫化物和专用硫化催化剂的 制备	169
3. 铂族金属硫化物和硫化催化剂的应用	170
参考文献	191
第七章 裂化催化剂	197
1. 裂化催化剂的性质	198
2. 分子筛——裂化催化剂活性组分的制备	211
3. 用离子交换法改性分子筛	219
4. 制备裂化催化剂的基本原理	225
5. 催化剂强度的物理化学原理	237
6. 裂化催化剂生产工艺流程	243
参考文献	251

第一章 沉 淀

О. Сэнел, Я. Нывлт

在多相催化理论研究所涉及的问题中，固体表面与反应系统相互作用的历程，可能是最受到关注的问题了。大多数化学系统都存在着介稳状态，此状态所具有的能量水平，介于反应进行到平衡状态时反应物的自由能与反应产物的自由能之间。催化剂的作用，就在于增进任一中间状态下的反应速度。在此过程中，固体表面上的活性中心起着最重要的作用；也就是说，活性中心可以与反应物形成不稳定键。由此可见，制备催化剂特别值得注意的是，要使之具有大的比表面，且具有与此表面相对应的性能。催化剂制备包括一连串工序——沉淀、干燥、造粒和煅烧，但固相的主要性能，是来自于产生固相本身，即沉淀过程中获得的。一般看来，沉淀不仅在催化剂的生产中，而且在很多无机物和有机物生产中都有着重要的意义。

固体表面的质量和数量，取决于固体表面生成的动力学，简言之，就是取决于晶核生成和结晶生长的动力学。很多著作已对相变动力学问题进行过阐述，其所涉及的是固相从气相（亦可能涉及液相冷凝）或液相（溶液与熔体）中生成。本文仅限于研究从溶液中生成的结晶，因为它在工业实际中有极其重要的意义。尽管如此，对从液相生成沉淀的过程，尚研究得不够充分，还缺乏能满意地解释和预测动力学数据的相应理论。这是由于系统太复杂，就连电解质溶液的

液体理论也不完善，而在对固相生成和生长作描述时，因在生长过程中还伴有表面变化，致使理论解释更为复杂化了。

因此，本文拟对结晶（从溶液中沉淀的）领域新理论进行评述。

尽管经典理论在推导一些基本方程时作过一些假定，但它在描述晶核生成动力学方面仍然起着重要的作用。此理论虽是由于研究气-液系统，也适用于液-液和液-固系统的相变过程。但在这种情况下，利用理想模型仍是合理的。因为这种方法虽然是近似地估计各种参数对最终结果的影响，但却有助于较好地理解沉淀过程。

本文因限于篇幅，对专家们所熟悉的原始文献，不曾引出，所引参考书目亦不完全。也正由于此原因，对研究沉淀过程所使用的实验方法，也就不予讨论了。

1. 沉淀经典理论

现在来研究水溶液沉淀的经典热力学理论。它之所以称为热力学，是因为描述晶核生成的动力学基本方程，是以描述热力学平衡或以假设系统为稳定状态的前提下推导出来的。此理论基础虽然是很早以前奠定的，但现今在研究沉淀过程时，它仍然起着有价值的指导作用。

1.1 晶核生成热力学

晶核生成或称成核的过程中，给定物质（原子、分子、离子）的 n 个粒子，在原始相1的容积内生成新相2，换言之，物质的 n 个粒子是从原始状态（相1）转变到最终状态（相2）。在此过程中，同时发生吉布斯自由能的变化，它包含两种状态的化学势差与新相界面的生成能：

$$\Delta G = (\mu_2 - \mu_1)n + A\sigma \quad (1-1)$$

式中 ΔG ——吉布斯自由能的变化；

μ_1, μ_2 ——物质在状态1和状态2的化学势；

A ——表面积值；

σ ——表面自由能；

n ——晶核中的粒子数。

物质的化学势定义为：

$$\mu = \mu_0 + kT \ln a \quad (1-2)$$

式中 μ_0 ——稳定态物质的化学势；

k ——玻尔茨曼常数；

a ——物质的活度。

其化学亲合势为：

$$\varphi = -\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (1-3)$$

$$\text{则得} \quad \varphi = kT \ln a_1/a_2 \quad (1-4)$$

$$\text{和} \quad \Delta G = -n\varphi + A\sigma \quad (1-5)$$

因为在结晶系统内， $\Delta\mu < 0$ ，故 φ 恒为正值。

又因 $A = \text{常数} \times n^{2/3}$ ，所以，伴随着新相生成时的吉布斯自由能变化，取决于生成此相的粒子数 n 。根据 ΔG 取决于 n 的关系，当存在某临界值 n^* 时， ΔG 就会出现一极大值。此时方程（1-5）中的第二项就大于1，这种由 n^* 粒子所形成的簇团，便称之为新相的临界晶核。临界晶核生成的实际条件是 $d\Delta G/dn = 0$ ，因此，晶核生长与分解的概率是相等的。如果晶核本身的粒度大于临界晶核，在其生长时伴有吉布斯自由能的降低，此后就可自发生长。临界晶核的尺寸可以方程（1-5）对 n 微分而得：

$$d\Delta G/dn = -\varphi + \sigma dA/dn \quad (1-6)$$

因为 $nv = V$

式中 v ——一个粒子的体积；

V ——固相体积。

故可写成：

$$dA/dn = v dA/dV \quad (1-7)$$

固相的表面积和体积，可用下式描述：

$$A = k_a r^2 \quad (1-8)$$

和

$$V = k_v r^3 \quad (1-9)$$

式中 r ——晶核半径或当量尺寸；

k_a, k_v ——晶核表面积和体积的计算系数。

因此，由方程 (1-6) ~ (1-9)，即可得出临界晶核半径：

$$r^* = 2k_a \sigma v / 3k_v \varphi \quad (1-10)$$

当新相生成临界晶核时，吉布斯自由能的变化，可将临界参数引入方程 (1-5) 而得下式：

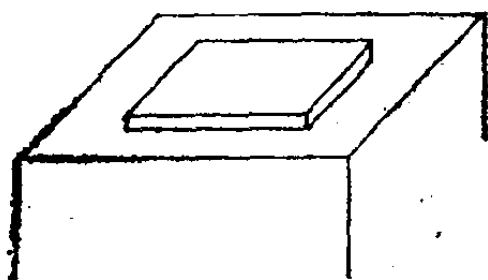
$$\begin{aligned} \Delta G^* &= -n^* \varphi + A^* \sigma = -k_v r^{*3} \varphi / v + k_a \sigma r^{*2} \\ &= \beta v^2 \sigma^3 / \varphi^2 \end{aligned} \quad (1-11)$$

式中 $\beta = 4k_a^3 / 27k_v^2$ 。

对于立方晶核， $k_v = 1$ ， $k_a = 6$ ，则 $\beta = 32$ ；

对于球形粒子， $k_a = 16\pi$ ， $k_v = 32\pi/3$ ，则 $\beta = 16\pi/3$ 。

对于表面的或二维晶核 (图1-1) 的生成过程，其吉布斯自由能的变化，可用近似法求出。当所生成晶核的周边为



O 和总表面积为 A 时，可用近似方程 (1-5) 描述吉布斯自由能的变化，即为：

$$\Delta G' = -n\varphi + O\sigma' \quad (1-12)$$

图 1-1 结晶晶面的二维晶核

以 $A = an$ 及 $O = k_0 r'$ 和方程 (1-8) 代入方程 (1-12)，微

分后得：

$$d\Delta G'/dn = -\varphi + \sigma' a k_0 / 2 k_a r' \quad (1-13)$$

当 $r^{*'} = \sigma' a k_0 / 2 k_a \varphi \quad (1-14)$

时，函数 $\Delta G' = f(n)$ 有极大值

式中 $r^{*'}$ 表示结晶表面的临界晶核粒度，此时结晶继续生长和分解的概率相等。将临界数值代入方程 (1-12)，则可得关于生成二维临界晶核的吉布斯自由能变化：

$$\begin{aligned} \Delta G^{*'} &= -n^* \varphi + O^* \sigma' = -k_a r^{*'} \varphi / a + r^{*'} \sigma' \\ &= \beta' \sigma'^2 a / \varphi \end{aligned} \quad (1-15)$$

式中 $\beta' = k_0^2 / 4 k_a$ 。

对于立方晶核， $k_0 = 4$ ， $k_a = 1$ ，则式中 $\beta' \bullet = 4$ ；对于球形晶核，则得 $k_0 = \pi$ ， $k_a = \pi/4$ 和 $\beta' = \pi$ 。晶核粒子边界自由能 σ' 和结晶表面自由能 σ 的关系如下式：

$$\sigma' = \sigma d \quad (1-16)$$

式中 d ——结晶晶格中的分子间距。

如果以方程 (1-16) 代入方程 (1-15)，并令 $da = v$ 和 $d = v^{1/3}$ ，则可得到以下方程：

$$\Delta G^{*'} = \beta' \sigma^2 v^{4/3} / \varphi \quad (1-17)$$

1.2 吉布斯-汤姆逊方程

沉淀时，经常会生成很细的结晶，在结晶表面上的粒子（分子、原子或离子）数，几乎等于结晶整个体积内的粒子数。发生的问题是：如果只注意生成结晶时的粒子数，那就可能忽略另一点，即在细结晶和粗结晶这两种不同情况下，分布于表面上的高能粒子行为和平衡性能是否一样。

下面要进一步说明的是，在结晶与溶液接触的条件下，

●原文误为 β ——译者注。

物质平衡溶解度与结晶粒度之间有什么样的关系。为此,在吉布斯自由能方程中,必须引入描述表面影响作用的新项,即

$$Z = G + \sigma A \quad (1-18)$$

式中 G ——未考虑结晶表面影响时的吉布斯自由能。

对于单组分系统,按摩尔数将方程 (1-18) 进行微分,即可得到计及表面影响的化学势方程:

$$\mu_z = \mu + \sigma dA/dn \quad (1-19)$$

因为 $(\partial G/\partial n_i)_{P, T, \sigma, n_{j \neq i}} = \mu_i$ 。将 $V = vn$ 的值及方程 (1-8) 和 (1-9) 代入方程 (1-19), 则得:

$$\mu_z = \mu + \omega \sigma v/r \quad (1-20)$$

式中 几何因子 $\omega = 2k_a/3k_v$ 。如果结晶与饱和溶液处于平衡,同时饱和溶液中物质的化学势用方程 (1-2) 描述,则得:

$$\mu_z = \mu + \omega \sigma v/r = \mu_0 + kT \ln a \quad (1-21)$$

对无限大的结晶 $\omega v \sigma/r = 0$ 时,则方程 (1-21) 成为下式,即

$$\mu_z = \mu = \mu_0 + kT \ln a^0 \quad (1-22)$$

式中 a^0 ——为溶液与无限大的结晶处于平衡时,物质在溶液中的活度。

将方程 (1-22) 代入 (1-21), 则得方程:

$$\ln a/a^0 = \omega v \sigma/r kT \quad (1-23)$$

这就是吉布斯-汤姆逊方程的热力学精确式^[1]。推导此方程时,我们未曾考虑结晶表面能的各向异性现象,所以 σ 是以单位结晶表面进行计算的平均结晶表面能:

$$\sigma = \psi \sum \sigma_i A_i / \sum A_i \quad (1-24)$$

式中 σ_i ——表面积为 A_i 的 i 晶面表面自由能。

根据方程 (1-23) 计算的 K_2SO_4 和 KH_2PO_4 平衡溶解度和结晶粒度的关系, 如图 1-2 所示。

由图可见, 平衡溶解度是随结晶粒度下降而上升 (即所谓吉布斯-汤姆逊效应)。此效应对粒度为 $1 \sim 10 \mu m$ 的细晶粒

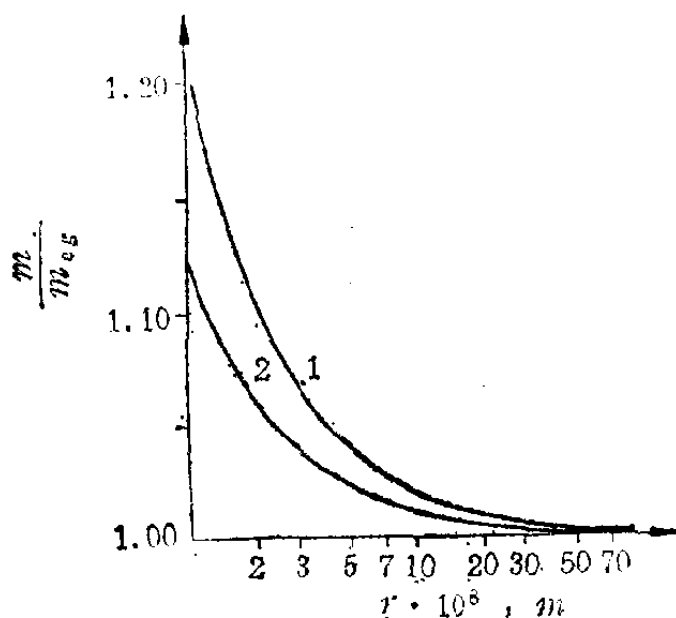


图 1-2 K_2SO_4 (1) 和 KH_2PO_4 (2) 在 $298K$ 和 $\sigma = 20 mJ/m^2$ 时

物质平衡溶解度和结晶粒度的关系

m/m_{cs} — 物质摩尔浓度与它在饱和溶液中的浓度比

表现至为明显。

1.3 沉淀动力学

$1 mol$ 物质从状态 1 转变到状态 2 的推动力, 取决于这两个状态的化学势差, 即

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1 \quad (1-25)$$

如果结晶和沉淀与生成的新相界面无关的话, 则它们基本上就是物质从溶液 (状态 1) 到结晶 (状态 2) 的质量转变。

$1 mol$ 物质的化学势, 可这样表示:

$$\mu = \mu_{0x} + RT \ln \alpha_x = \mu_{0c} + RT \ln \alpha_c = \mu_{0m} + RT \ln \alpha_m \quad (1-26)$$

根据方程 (1-4)，结晶亲合势可用下式表示：

$$\begin{aligned}\varphi &= RT \ln \alpha_{x,1} / \alpha_{x,2} = RT \ln \alpha_{c,1} / \alpha_{c,2} \\ &= RT \ln \alpha_{m,1} / \alpha_{m,2}\end{aligned}\quad (1-27)$$

式中 x, c, m ——表示浓度的单位，依次为摩尔分数、体积摩尔浓度和重量摩尔浓度；

φ ——1 mol 物质从状态 1 转变到状态 2 时，吉布斯自由能的变化（符号相反）。

方程 (1-4) 对一个分子的转变是准确的，式 (1-27) 与方程 (1-4) 的区别只是其系数等于阿佛加德罗常数而已。结晶（即最终状态 2）中的物质活度与平衡饱和溶液内的物质活度是相同的。因此，平衡饱和溶液的物质活度可以用浓度和活度系数表示：

$$\begin{aligned}\alpha_x &= \alpha'_{\pm x} = [Q \cdot x \cdot \gamma_{\pm x}]^\nu; \\ \alpha_m &= \alpha'_{\pm m} = [Q \cdot m \cdot \gamma_{\pm m}]^\nu; \\ \alpha_c &= \alpha'_{\pm c} = [Q \cdot c \cdot \gamma_{\pm c}]^\nu\end{aligned}\quad (1-28)$$

式中 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ——溶液内物质分解成离子的数目；

$\gamma_{\pm x}, \gamma_{\pm m}, \gamma_{\pm c}$ ——相应于 x, m 和 c 浓度单位的平均活度系数；

$$Q = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}.$$

如果将过饱和度定义为：

$$S_x = x / x_{\text{eq}} \text{ 和 } \xi_x = \gamma_{\pm x} / \gamma_{\pm x, \text{eq}} \text{ 等} \quad (1-29)$$

式中 x_{eq} ——饱和溶液中被溶解物质的摩尔分数；

ξ_x ——按 x 的浓度单位表示的相对活度系数。

则由方程 (1-28) 和 (1-27) 可得到：

$$\varphi = \nu RT \ln S_x \xi_x = \nu RT \ln S_c \xi_c = \nu RT \ln S_m \xi_m \quad (1-30)$$

由这些方程可导出，如果同时使用这些浓度与其相应的活度

系数，那就可采用浓度单位，至于采用何种浓度单位，则是无关紧要的。

以下关系式是人所共知的：

$$\xi_m = \xi_o \frac{d(1+0.001 m_{eq} M_s)}{d_{eq}(1+0.001 m M_s)} = \xi_x \frac{(1+0.001 m_{eq} \nu M_w)^{(3)}}{(1+0.001 m \nu M_w)} \quad (1-31)$$

式中 d, d_{eq} ——分别为所溶解物质与相应的饱和溶液的密度；

m, m_{eq} ——所溶解物质与相应的饱和溶液的摩尔浓度；

M_s, M_w ——分别为所溶解物质与水的分子量。

以及

$$\begin{aligned} S_m &= S_o \frac{d_{eq}(1+0.001 m M_s)}{d(1+0.001 m_{eq} M_s)} \\ &= S_x \frac{(1+0.001 m \nu M_w)^{(4)}}{(1+0.001 m_{eq} \nu M_w)} \end{aligned} \quad (1-32)$$

故在稀溶液情况下，还可使用不同单位来表示 S 和 ξ 。

这些方程适用于结晶或无水盐的沉淀。如果溶液中有水合物析出，则关系式表示如下^[5]：

$$\varphi_H = \varphi_A + h RT \ln \alpha_w / \alpha_{w,eq} \quad (1-33)$$

式中 φ_H, φ_A ——分别为水合物结晶与无水盐结晶的亲合势。

此处的 φ_A 和方程 (1-30) 所示的 φ 是一致的。还可指出，结晶亲合势，既与溶液中电解质的离解度无关，也和不具有同离子的其它结晶物质的存在无关^[5]。

如果存在着另一种具有同离子的物质，又假如被沉淀物离子不为化学计算量时，则应以下列方程表示活度：

$$\alpha_m = \alpha_{+m}^v \alpha_{-m}^v = m_{+m}^v m_{-m}^v \gamma_{\pm m}^v \quad (1-34)$$

而沉淀亲合势方程为：

$$\varphi = RT \ln (m_{+m}^v m_{-m}^v \gamma_{\pm m}^v / K_{SP, m}) \quad (1-35)$$

式中 热力学溶度积 K_{SP} 等于：

$$K_{SP, m} = m_{+, eq}^v m_{-, eq}^v \gamma_{\pm m, eq}^v \quad (1-36)$$

对浓度单位 c 与 x ，也可写出类似的关系式。

有时最好绘出所谓浓度图，即在坐标轴上标绘出相应的数值， $pa_+ = -\log a_+$ 与 $pa_- = -\log a_-$ 或是 pm_+ 与 pm_- 。在此坐标图(图1-3)中，正切角斜率为-1的直线表示恒定过饱和点，而斜率为+1的直线是符合单个组分化学计量比的过饱和度。如果溶液中有络合物或离子对生成，则恒定过饱和点就不落在图1-3所示的直线上，而是曲线。如果有离子对生成，则曲线就呈双曲线(图1-4)。

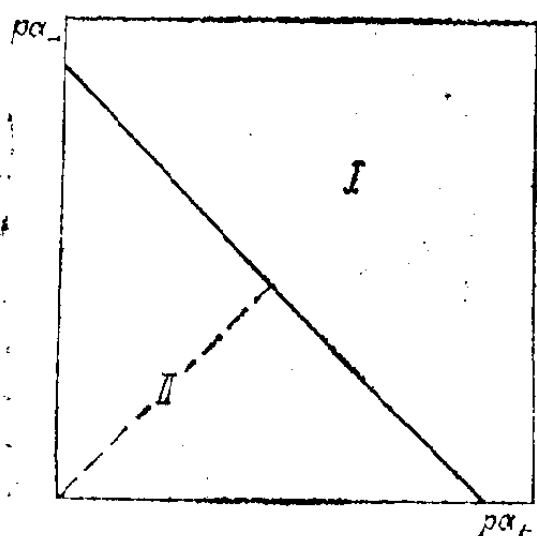


图 1-3 浓度图

区域 I ——非饱和溶液

区域 II ——过饱和溶液

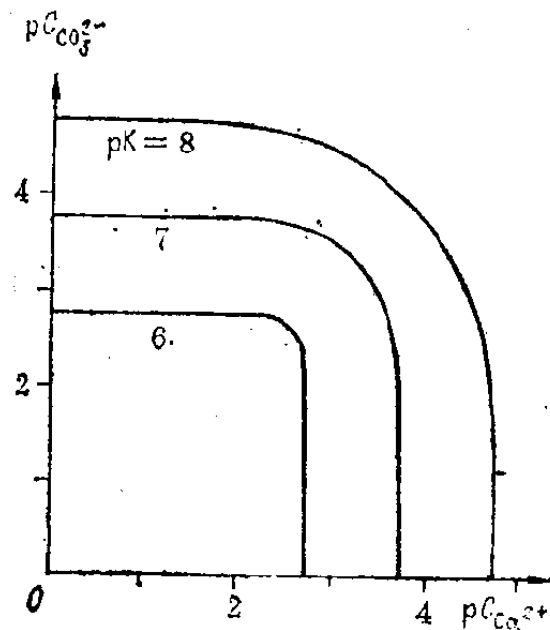


图 1-4 CaCO_3 在生成离子对时的浓度图

$$pK = -\log [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^{(6)}$$

要用热力学精确地表示沉淀或结晶的亲合势，应首先知道 ξ 值，也就是说，应知道过饱和溶液与饱和溶液中物质的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 。测定饱和溶液中物质的活度系数并不复