鈷催化劑製造过程中矽酸鈷的生成及其影响*

曾奕昌　刘丰烈

合成液体燃料的鈷催化剂，除应具有一定的化学組成外，在参与合成反应之前，需用氫气还原，使其中的鈷有55——70%成为金屬狀态，这样的催化剂在合成过程中始具有高度的活性。但过去在生產中曾有催化剂不易还原而造成活性低劣的情况。

从檢查濕的未成型及未乾燥的催化剂性能試驗中，發現它們經过數日的放置，其出油性能远不及未放置的。根据这點啓示，我們進行了濕的未成型催化剂的放置实驗。实驗結果顯示了濕的催化剂放置日數越多，就越难还原，其活性下降也越利害。这就說明造成催化剂的还原困难，可能是由於濕的催化剂內部的变化所造成的。

我們曾怀疑，在製造过程中，如果催化剂沉澱裏含有氫氧化鈷、鹽基性碳酸鈷或鈷的高價氧化物時，能够造成还原的困难。因而又進行了使用不同沉澱剂進行催化剂製造的实驗，以確定是否尚有其他原因造成催化剂的还原困难。在实驗中，我們採用了不同的沉澱方法，如：用 NaOH 沉澱；用 Na_2CO_3 沉澱，沉澱終了加入矽酸鈉或 H_2O_2；用 Na_2CO_3 先沉澱混合鹽，过濾洗淨再混入矽藻土。另外又把正常条件製成的濕催化剂加水煮一定時間，以作比較。根据固定条件还原試驗的結果，更肯定了造成催化剂还原困难的原因，基本上是由於催化剂各組成成分間在濕的狀态、一定的溫度、相当長的時間下相互作用所造成的。

根据文献記載，鈷催化剂中可能有含水矽酸鈷的存在，而如果把氧化鈷与二氧化矽以理論量混合，在100°C水中加熱6小時，即变为宝石紅色的正矽酸鈷(Co_2SiO_4)，如在900°C灼燒，則生成藍紫色的偏矽酸鈷($CoSiO_3$)。矽酸鈷在400°—450°C不能分解为氧化鈷，这是和碳酸鈷不同的，因而就不能在催化剂还原時和碳酸鈷一样地被还原成金屬狀态的鈷了。

根据S. R. 克瑞克斯福特的意見，在鈷催化剂中，矽藻土和鈷是有着化学的結合，而还原的难易程度，决定於催化剂的矽酸鈷含量。

实际經驗說明，正常的鈷催化剂是藍灰色的(或略帶紅色，近於 $CoCO_3$ 的顏色)，还原以後，变为深黑色（微粒金屬鈷的顏色)；但难还原的催化剂則爲粉紅色，还原以後变为灰黑色；至於水煮後的催化剂，或經过濕的儲存80日以後的催化剂，則呈較深的紅色，还原以後变为深藍紫色。这些現象都和上述的文献記載大致符合，因而我們就初步推定鈷催化剂的还原困难和活性下降，是由於矽酸鈷的生成所致；而矽酸鈷的生成，則係在製造过程中矽藻土中的二氧化矽和沉澱的碳酸鈷相互作用的結果。

为了確証这一點，我們又進行了变更沉澱条件（包括時間、溫度、碱量）的試驗，並对所得的催化剂進行性能檢查。試驗結果表明：

(1) 矽藻土和碳酸鈷的接觸時間愈長，則所得的催化剂愈难还原。

(2) 沉澱溶液中的过量碱愈高，則所得催化剂愈难还原。

(3) 如果把矽藻土和碳酸鈷的接觸溫度降低，則所得催化剂較易还原。

(4) 只有把矽藻土和碳酸鈷的共同存在，也

---

* 本文曾在1955年6月中國科学院学部成立大会上宣讀，發表時曾作了刪節。

就是相互作用的時間延長，才会造成催化剂的还原困难；反之，如果沒有矽藻土的存在，單独把碳酸鈷的沉澱時間延長，是不会影响催化剂的还原的。

既經確定矽酸鈷的生成理論，首先必須找出一个矽酸鈷的定量分析方法。为了碳酸鈷和矽酸鈷的定量分离，我們曾試用过多种反应剂，最後选定了醋酸一醋酸鈉緩衝溶液以進行催化剂中矽酸鈷的定量。分析方法是在一定溫度下使用 pH 值約为 4.6 的緩衝溶液，从催化剂中溶出碳酸鈷，矽酸鈷則殘留於矽藻土中。以後分別用电解法定出以碳酸鈷及矽酸鈷形式存在的鈷量。

利用这一分析方法測定了在不同沉澱条件（包括溫度、時間、过量碱等）下所得催化剂的矽酸鈷含量。

从所得实驗結果中，可以看出矽酸鈷生成的主要条件是：(1)碳酸鈷和矽藻土在濕潤狀态下的共同存在，(2)較高的溫度，(3)較長的接觸時間。这就是說，在催化剂的全部製造过程中，从碳酸鈷沉澱後加入矽藻土起，在过濾、洗滌、揑和、成型，直到最後乾燥为止的这些工序中，这三个条件都是存在的，因此就都有可能促進着矽酸鈷的生成。分析數据証明了，在生產过程中，催化剂中的矽酸鈷含量，事实上是隨着各操作工序的進行而不断增長着的。

所以除了上面举出的沉澱条件的影响而外，熱水洗滌時間的延長，或濕催化剂即使是在常溫儲存時間过久，以及过高溫度的乾燥，都足以促進矽酸鈷的生成。催化剂乾燥時，不僅需要控制適宜的乾燥溫度，而且应当考慮到乾燥時水分的迅速排除。如果乾燥時催化剂層堆集过厚，而又不能適宜地加以攪動，則即使乾燥溫度不高，但水分的排除困难，也会造成催化剂中多量矽酸鈷的生成，因而还原困难，質量下降。实驗結果也完全証实了这一點。

如上所述，在催化剂的製造过程中，会由於各个工序的不同操作条件，生成不同量的矽酸鈷，而催化剂中矽酸鈷的含量是催化剂活性的一个控制性因素，如果它超过某一限度，則活性必然会急剧下降。我們須要進一步了解的是，是否有一个最好的矽酸鈷含量，它的最高限度是多少，是否有一个最低限度？

我們曾用未成型的催化剂，在实驗室內成型後用不同的条件乾燥，以製成矽酸鈷含量不同的催化剂，在同一条件还原後，進行性能試驗，並測定其还原度。

从这些实驗中所得到的結論是：

(1) 在催化剂中以矽酸鈷狀态存在的 Co%，如不超过 25%，則催化剂的性能不受影响，如此值超过40%，則其性能呈直線下降。催化剂中矽酸

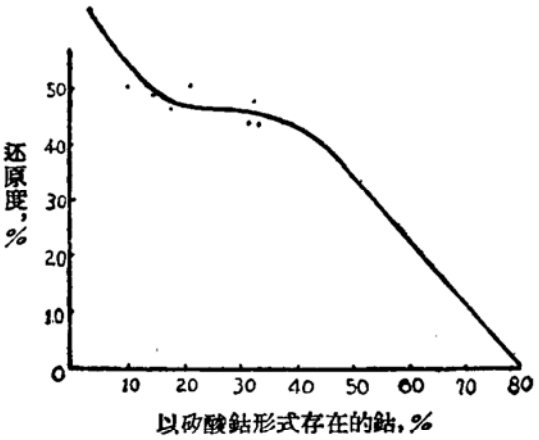


圖 1

鈷含量的上限应为30 %。

(2) 在实驗中未能發現矽酸鈷含量的下限。但从矽酸鈷含量为 3% 的催化剂的性能試驗看出，它的还原度是很高的，但性能方面却略差，尤其是在較長期的合成試驗中，可以看出活性的下降是較为迅速的。所以可以認为 5% 为催化剂中矽酸鈷含量的下限。

(3) 最適宜的矽酸鈷含量，在試驗中不很明顯，但（参看圖 2）催化剂中以矽酸鈷形式存在的鈷在15%左近時，活性似最强。

(4) 矽酸鈷含量和还原度的關係是很清楚的（参看圖 1）。催化剂中以矽酸鈷形式存在的鈷的%愈高，則还原度愈降低，在此值不超过30%時，下降尚較緩，如超过30%則迅速下降。

文献中曾有記載，难於还原的催化剂，常有較强的活性和較長的寿命。我們曾选用了矽酸鈷含量为 11% 及 31% 的兩个催化剂，進行了 34 天的合成試驗；結果証明矽酸鈷含量較高的催化剂，在長時間的合成試驗中，其寿命和活性仍然是較低的。

我們又曾选用了矽酸鈷含量为 14% 及 31 % 的兩种催化剂在 133 時$^{-1}$的空間速度下，進行了

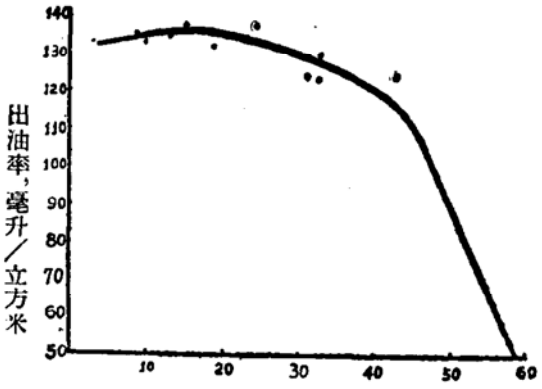


圖 2

17日的合成試驗。結果說明在較高的空間速度下比較，正像在正常空速(90時$^{-1}$)時的情況一样，含矽酸鈷較高的催化剂，性能仍較含量較低的催化剂为差。

我們在進行催化剂沉澱条件的研究時，曾經把10种未还原催化剂的样品寄請中國科学院石油研究所代为測定表面積。

結果看出，延長碳酸鈷和矽藻土的接觸時間，或是增高温度，一方面促進了矽酸鈷的生成，一方面却使催化剂的表面積增大。这个現象是值得注意的。

由於矽酸鈷含量達40%時，催化剂的还原度和出油性能都呈急遽下降（参看圖1及圖2），所以我們在实驗裏选用了矽酸鈷含量为40%及48.5%的催化剂各一种，進行提高还原度的試驗。

試驗結果說明，如提高还原温度，或增加氫气空間速度，或延長还原時間，都可以使催化剂的还原度提高，而其中以还原温度对於还原度的影响最为顯著。含矽酸鈷40%及48.5%的催化剂，在500°C及600°C还原，都可以得到60%以上的还原度。但强制还原的結果，並不能使催化剂的活性提高。在較高温度还原的，縱使还原度高些，活性反而要差些。此外，在同一温度还原的催化剂，还原時間較短的虽然还原度要低一些，而活性反而要高一些。因而我們認为把矽酸鈷含量高的催化剂强制还原後，虽然具有適当的还原度而活性仍然很低的原因，可能是由於在催化剂上發生鈷的半熔而致表面積大为降低的結果。

我們曾試圖在催化剂製造过程中用鈷、釷、鎂分次沉澱，來防止催化剂在高温度还原時的半熔現象，但沒有取得滿意的結果。

文献中曾有利用硬脂酸的苯溶液在催化剂上的吸附以計算催化剂的表面積的記載。我們对鈷催化剂，也用这种方法作了表面積的測定。

这裏值得注意的是，当催化剂中矽酸鈷的含量增加時，用低温氮吸附方法測定的催化剂表面積隨着增加，但是用硬脂酸吸附所測定的表面積，却有逐漸降低的趨势。按硬脂酸在催化剂上的吸附，是一种化学吸附的作用，它在催化剂表面上，由於它的一头是$C_{17}H_{35}$-基、一头是-COOH 基的構造，形成了定向排列的單分子吸附層。因之，这个方法在測定非孔隙性或粗孔隙性固体的表面積時，是和低温氮吸附測定結果能相符合的，但如用來測定細孔隙性固体的表面積時，結果就要比氮吸附測定的結果低得多了。H. E. 瑞斯等曾以硬脂酸吸附方法及低温氮吸附方法測定鈷催化剂及承載剂的表面積，其數据也說明当孔隙直徑越小時，兩法所測得的表面積值相差越大。据此推想，定向的大分子的硬脂酸分子，只能吸附於固体的非孔隙或粗孔隙的部分而不能吸附於細孔隙的部分。因之，鈷催化剂中矽酸鈷含量提高時氮吸附測定表面積隨之增加，而硬脂酸吸附表面積反而相应降低的現象，使我們推想在催化剂中生成多量矽酸鈷時，在催化剂的表面上，可能生成很多的微細孔隙構造，和正常的鈷催化剂的活性中心的分佈不同，这可能是它們的氮吸附表面積虽然增大而活性反而降低的重要原因之一。

在这項試驗工作中，我們得到了以下幾點基本結論：

(1) 矽藻土在濕的狀态下很容易和碳酸鈷或鹽基性碳酸鈷化合为矽酸鈷。在全部催化剂製造过程中(从沉澱起到乾燥止)，都存在有發生这个反应的可能。

(2) 較高的温度、較長的接觸時間、过多的游离碱，都可以促成矽酸鈷的生成。

(3) 矽酸鈷的生成，一方面可以增加催化剂的表面積，改变催化剂表面的孔隙組成，另一方面由於它在正常的还原温度不能分解，因而它的存在，会阻碍催化剂的还原。

(4) 催化剂中矽酸鈷的含量为控制催化剂还

〔下接57頁〕