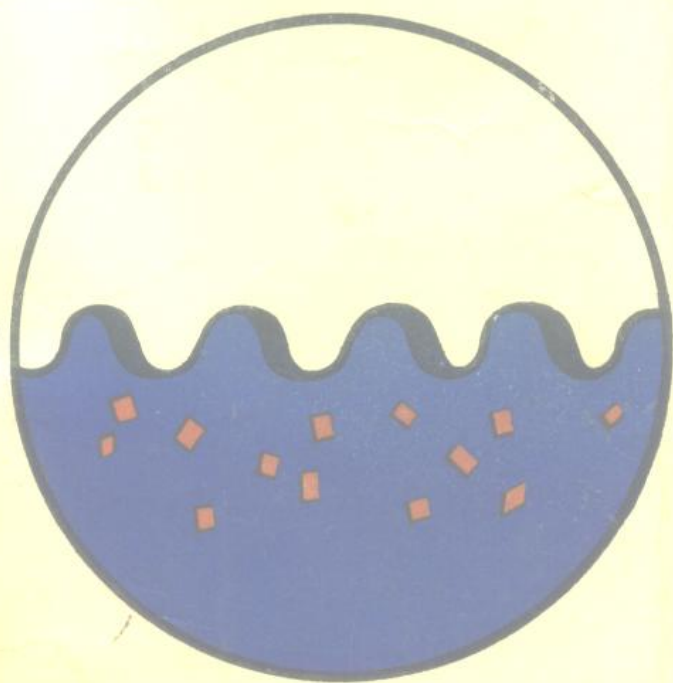

表面活性剂应用手册

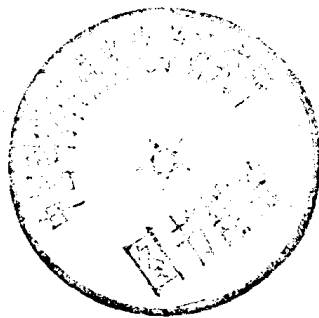
刘程 主编



化学工业出版社

DF39/07
表面活性剂应用手册

刘程 主编



化学工业出版社

(京)新登字039号

表面活性剂应用手册

刘程 主编

责任编辑: 江 莹

封面设计: 任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168¹/₃₂印张23¹/₂字数660千字

1992年5月第1版 1992年5月北京第1次印刷

印 数 1—4 030

ISBN 7-5025-0943-7/TQ·547

定 价22.60元

574
2739/07
序 言

在整个化学工业和石油加工工业的许多重要过程中，催化剂的应用已很普遍。遗憾的是，随着运行时间的增加大多数催化剂的活性都难免丧失。即使是最耐用的催化剂，其寿命也是有限的。如果所进行的是复杂反应，在催化剂丧失活性的同时，经常还出现另一个同等严重的问题，即选择性也丧失。本书主要讨论的就是这个问题，具体地说，包括在催化剂必须更换或重新活化之前，如何确定它在反应器中能使用多长时间以及如何减缓催化剂失活这样一个更为基本的问题。在工业生产中常常要对催化剂的活性进行监测，如对其温度分布情况进行测量，但监测结果不一定就能反映催化剂发生失活时的机理。

近年来，催化剂的失活问题已日益引起人们的关注。这一点从该研究领域上发表论文的数量和目前对一些基本的失活过程了解的深入可以证实。本书的目的在于把有关资料汇总起来，使其成为密切相关的一个整体。

通常，催化剂失活是按照烧结失活、杂质中毒失活和污染失活等分类的。尽管随着研究工作的深入，现在这种分类方法已经不如从前那样严格了，但是采用这种方法一般来讲仍有方便之处，并为本书所沿用。虽然本书也包括三相反应体系的内容，例如滴流床加工过程，但本书的大部分章节基本上限于气固相催化体系，并且不讨论均相体系。

全书的叙述方法是按照化学反应工程的概念进行的，包括对某些现象的数学描述。在讨论催化剂和反应器同时失活的反应时，对经常出现的复杂现象进行阐明，作者认为这种办法最为可取。

因此，本书在对催化剂失活进行一般性综述之后，对在单粒

催化剂中各种类型失活作用的影响是逐个进行讨论的。继而将分析扩展到催化反应器，其中每种失活作用的影响都与面临失活的反应器的最佳操作方案统一起来进行考虑。最后讨论因催化剂再生而产生的问题，这本身就是一个非常广泛的课题，本书对这一重要内容的处理也只能限于该课题的主要方面。

化学工程师、工业部门的化学家以及那些刚开始从事催化体系研究的人员对本书应当感兴趣。本书还包括化学工程专业的研究生课程以及大学化学反应工程和反应器设计专业的高年级某些课程的内容。

作者本人的研究小组的论文和取得的经验，在本书中不可避免地得到较多引用。作者对该领域中很多权威人士所做的重要贡献给予了重视，并在书中加以引述。作者十分感谢各方人士所给予的鼓励和支持。

作者还要特别感谢许多同事，由于他们多年来的不懈努力使作者扩大了在这一领域中的研究兴趣。这里必须提到 H.P.Koh 博士, B. Valdman 博士，特别是 E. Kam 博士, A. Byrne 博士和 P.A. Ramachandran 博士。正是他们所作出的巨大贡献使研究工作获得成功。

作者非常感谢 Audrey Saunders 夫人和 Dorothy Scott 夫人，她们愉快地为本书一遍又一遍地打出了手稿。

R. 休斯

1984年1月

目 录

第一章 导论	1
1.1 概述	1
1.2 催化剂失活过程的分类	3
第二章 催化剂失活的一般情况	7
2.1 催化剂的中毒	7
2.1.1 金属催化剂的中毒	7
2.1.2 非金属催化剂的中毒	9
2.1.3 双功能催化剂的中毒	12
2.2 积炭在催化剂表面的形成	13
2.3 催化剂表面的金属沉积物	20
2.4 催化剂的烧结	23
第三章 扩散与催化剂失活	28
3.1 引言	28
3.2 催化剂颗粒中的质量传递和热量传递	30
3.2.1 颗粒外部的质量传递和热量传递	30
3.2.2 颗粒内的质量传递	32
3.2.3 颗粒内的热量传递	37
3.3 多孔催化剂中的扩散与反应	38
3.4 失活和扩散	42
3.4.1 选择性机理与失活机理之间的类比	42
3.4.2 催化剂的失活	43
3.5 催化剂活性降低的关系式	49
3.6 可分和不可分动力学	51
第四章 催化剂的烧结失活	54
4.1 引言	54
4.2 与烧结有关的催化剂的结构特征	55
4.3 实验数据	56

4.3.1	实验方法	56
4.3.2	实验结果	58
4.4	载体金属催化剂的烧结机理	63
4.4.1	微粒的迁移与聚集	63
4.4.2	微粒间的传递	64
4.4.3	微粒迁移模型	65
4.4.4	原子迁移模型	69
4.4.5	各种烧结过程模型比较	72
4.4.6	Wynblatt和Gjostein的实验工作	75
4.5	现有烧结规律的总结	78
第五章	催化剂的中毒失活	82
5.1	某些常见的中毒过程	82
5.1.1	蒸汽重整催化剂	83
5.1.2	低温转化催化剂	84
5.1.3	甲烷化催化剂	85
5.1.4	用于甲醛生产的氧化催化剂	86
5.1.5	氨合成催化剂的暂时(可逆)中毒	86
5.1.6	加氢催化剂的可逆中毒	87
5.2	中毒作用的减小	87
5.3	汽车尾气净化催化剂的中毒	89
5.4	中毒过程分析	91
5.4.1	不可逆中毒	91
5.4.2	可逆中毒	99
5.4.3	非等温作用	107
5.5	中毒对催化剂选择性的影响	110
第六章	催化剂的污染失活	113
6.1	积炭引起的污染	114
6.1.1	积炭的形成过程	115
6.1.2	积炭研究的实验结果	116
6.1.3	研究积炭失活理论的一般方法	119
6.1.4	单颗粒催化剂中积炭过程的模拟	123
6.2	原料中的杂质在催化剂上的沉积引起的催化剂失活	145
第七章	催化反应器中的失活	149

7.1	引言	149
7.2	固定床反应器中的中毒作用	151
7.2.1	等温分析	151
7.2.2	非等温分析	158
7.3	催化反应器的结焦	162
7.3.1	固定床反应器中的等温结焦	163
7.3.2	固定床反应器中结焦的非等温分析	167
7.4	反应器的热烧结	189
7.5	反应器的动态特性与催化剂失活	190
第八章	失活反应器体系的优化	194
8.1	在失活条件下各类反应器的比较	194
8.2	失活反应器的优化	203
8.2.1	最优温度方案	203
8.2.2	其它优化方案	210
第九章	失活催化剂的再生	216
9.1	再生的可行性	216
9.2	积炭的描述与再生动力学	218
9.3	流化床催化剂的再生	222
9.4	结焦催化剂颗粒的再生	224
9.5	含有结焦催化剂的固定床的再生	245
	符号说明	264
	参考文献	272

第一章 导 论

1.1 概 述

目前，催化剂在化学工业和石油加工工业中的应用非常普遍。由于催化过程完成给定反应的温度可以比均相反应低得多，在燃料价格持续上涨的今天，这个特点使应用催化方法的过程越来越多。但遗憾的是，多相催化过程所用的催化剂，经过一段时间以后，其大部分活性都要降低。催化剂活性降低到不能继续使用的水平所需的时间，依过程条件的苛刻程度和所催化的反应类型而有所不同。石油进行催化裂化时，催化剂的活性经过几秒钟的接触就可能降到无法再用的水平，而合成氨和石脑油在铂催化剂上的重整等过程，催化剂的使用寿命可以达到1年或1年以上。不同催化剂有效使用期的差别如此之大，对催化反应器的设计和操作都有重要的影响。如果催化剂在很短的时间内失活，就必须采用某些方法使催化剂不断再生，这就导致了流化床和移动床技术在这种过程中的应用。另一方面，如果催化剂的寿命较长，比如长达1年，用一个或多个固定床反应器和催化剂的定期再生就可能更好些。在使用固定床反应器时，如果催化剂的价格不太高，在运行1年或两年以后，可将此催化剂卸出，再往反应器中装填新的催化剂。

在催化反应器中，将某种给定的原料转化成所需的产品的全过程是非常复杂的，包含着同时发生的和顺序发生的许多化学的和物理的步骤。催化剂的化学活性是第一位重要的，它必须能充分地满足该过程的要求。同时，正如前面所指出的，如果可能的话，催化剂应有一个比较长的寿命。但是仅仅从化学角度来考虑还是不充分的。在固定床操作中，压降必须保持在一定范围之

内。因此，用于这类反应器的催化剂通常做成颗粒状或弹丸状。因为，反应物必须通过这些颗粒或弹丸内部的多孔阵列扩散到催化剂活性部位上。这意味着对固有的化学反应速度加上一个传质的限制。在有些情况中，由主流体向催化剂颗粒表面的外传质过程也可能很重要。在工业生产过程中，通常采用较高的流速来减少外传质过程的影响，但与它同时发生的热传递的影响一般难以用这种方法来排除，因而在主流体和丸状催化剂外表面之间的温度差可能相当明显。这种热效应也可能和催化剂颗粒的孔结构有关。大多数催化剂的复杂孔状结构有可能阻碍反应热的传递，因而形成在颗粒内部的温度梯度。

把催化剂做成丸粒状的原因，是为了使其能够承受因外来物质的沉积而引起的催化剂失活。如果出现这类失活过程，在某些条件下沉积物将堵塞催化剂的孔隙，致使活性表面减小。在极端情况下，还会堵塞颗粒之间的空隙以至造成整个反应器无法运行。可是使用丸粒状催化剂在有些场合下可能是有益的。如果失活首先发生在催化剂的外表面，催化剂颗粒内部的活性还会“保留”下来，这样也就减小了总的失活作用。因此，在考虑催化剂的失活和催化剂的应用时，必须包括对物理过程及其与丸粒状催化剂结构的关系的评价，还有它们对整个反应器性能的影响，为减小失活作用而采取的最佳操作方案的制订以及对再生步骤的影响等。

正如人们所预料的，由于催化剂的失活对工业生产很重要，因此这一课题得到了广泛的重视。尽管如此，有关不同形式失活的研究结果在有关文献中仍然相当的混乱，而且经常把对一种形式的失活取得的研究结果十分错误地用到其它形式的失活过程中，有些时候还因此做出错误的判断。此外，前几年，对催化剂失活现象的研究已取得了明显的进展，对某些失活过程的理解现在也已经清楚多了。

本书有这样—个目的，即把有关催化剂失活的化学观点与化工观点结合起来。本书对化学和物理过程本身是要阐述的，例如

催化剂的化学中毒和热烧结等，但这些内容还要在失活条件下的催化剂丸粒中的反应和扩散这一总题目下进行讨论。这些内容还同反应器的操作性能以及为减小催化剂失活的影响而采取的最佳操作方案等问题有关。本书后面的章节中将这些内容连同使催化剂恢复活性的再生方法一起讨论。

1.2 催化剂失活过程的分类

Butt(1972)和Levenspiel(1972)曾综述过催化剂的失活问题，为更好地理解失活过程打下了基础。失活基本上有三类：(1) 催化剂的烧结失活或热失活，(2) 催化剂中毒失活，(3) 催化剂污染失活。

烧结是一种物理过程，在此过程中催化剂的表面积缩小，当催化剂的操作温度高于正常温度范围时，就会发生烧结。这类升温过程既可能发生在整个催化剂颗粒内，也可能仅局限在发生反应的局部表面上。根据所用催化剂类型的不同，烧结又可以分成两类。如果催化剂是由通常的高表面载体型材料，例如二氧化硅、各种类型的氧化铝以及硅-铝裂解催化剂等制成的，高温操作使催化剂的比表面减小，同时催化剂的孔状结构也会发生变化，因而催化剂活性相应降低。另一种类型的催化剂的活性组分通常是附载在高表面氧化物载体上的某种金属，例如以氧化铝或氧化硅作载体的镍和铂催化剂等。这时，烧结失活不仅是由于载体表面积的减小，而且也由于金属微晶的“凝聚”或分散度的降低。催化剂活性组分表面积的减小使其活性明显的下降，而且发生这类烧结的温度低于载体材料表面积减小所需的温度。对于双功能催化剂，例如载于氧化铝上的铂重整催化剂，当温度过高时，两种组分的表面积都会减小。在另外一些情况中，载体并不直接起化学作用，它的主要功能之一就是阻止金属微晶的集聚。

中毒这个名词曾一度用来描述所有形式的催化剂失活。遗憾的是，目前人们仍经常使用这种不确切的词。本书中，中毒这个

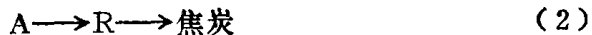
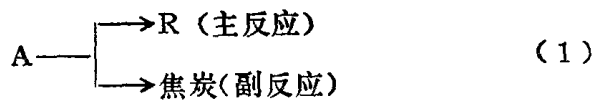
名词仅被用来说明由少量的物质而引起的催化剂失活。对于特定的催化剂，它的毒物也是特定的，并且与毒物在催化剂活性中心上的吸附有关。中毒一般与原料中的杂质有关，例如与石油馏分料流中的硫化物等有关。因此，这种中毒也称作杂质中毒。尽管杂质中毒已有大量有关文献报道，并且在中毒过程中是最容易辨认的，但必须认识到还会发生其它形式的中毒过程，其中包括主反应产物引起的中毒。在此过程中，反应产物可能优先吸附在催化剂的活性中心上，从而阻挠了对反应物的吸附。

大多数中毒过程实际上都是不可逆的，因此中毒后的催化剂最终必须弃掉。但也有一类重要的毒物，其作用是可逆的，例如氧和氮引起的催化剂中毒 (Maxted, 1951) 及水蒸气 (Gioia, 1971) 和氧 (Koh和Hughes, 1974) 所引起的镍加氢催化剂的中毒等。从料流中除掉杂质，原则上总是可能实现的，可以通过提纯或加保护催化剂来实现。实际上，用提纯原料的方法使料流中的杂质含量降到很低水平 (如甲烷化用镍催化剂，要求硫化物低于 1ppm)，成本可能很高。所以允许一定程度的中毒有时反而是合算的。幸而在许多固定床催化反应器中，反应区只占整个床层的一小部分，这也就是发生中毒的地方。所以在反应器的床层中，发生反应的特定区域最终将趋于失活，而反应区就顺着反应物的流向逐渐移到床层中下一个活性部位。这个过程一直继续下去，反应区就从反应器的入口附近一直移到出口。与此同时，整个床层中的催化剂也顺着这个方向逐渐失活。如果反应器床层足够长，催化剂寿命就可以相当长。甲烷化反应就是其中一个例子，大约 1 年以后才需要更换催化剂。

还有一点应该强调，中毒并非总是不希望发生的，在有些情形中，可以利用有选择的中毒，使在多功能催化剂上发生的某一个反应得到加强，而使另一个不太希望发生的反应受到抑制。这种在特殊场合下使选择性提高是通过优先覆盖在催化剂上的某些活性中心而获得的。在另外一些情形中，改善选择性则是通过降低对主反应过程的扩散条件的有害作用来实现的。

污染也是使催化剂失活的一种原因，其本质上既可以是物理过程也可以是化学过程。总的看来，因污染而失活，所需杂质要比中毒过程多得多。石油馏分或其它有机原料加工时，在大多数催化剂上形成的积炭或“结焦”是最典型的污染。在石油的加氢处理过程中，石油中所含的金属有机化合物与含硫化合物发生反应，形成金属硫化物并沉积在催化剂的孔隙内(Newson, 1975)是另一类型的污染反应。用煤制造的液体燃料在进行加氢裂化过程时也会产生类似的沉积物。这两个例子可称为杂质污染。它们并不能代表更为普遍的在催化剂表面形成焦炭的污染过程。在基本有机原料的加工过程中，积炭或结焦（除含碳外，还含有相当数量的氢和痕量氧、硫和氮）的形成是更为常见的催化剂污染实例。在这类情形中，积炭产生于所进行的反应，而不是由于有杂质存在所致。认识到这一点是很重要的。由于积炭过程与主要化学反应有着内在的联系，所以由积炭造成的催化剂污染，无法通过原料的提纯或者采用保护催化剂加以消除。根据过程总的化学反应规律，只要反应发生就必定会形成积炭。但是，可以通过选择适当的反应器类型和操作条件使结焦尽量减少。有时也可以通过改进催化剂来达到减少结焦的目的。

通常，积炭可由反应物或产物通过下述的两个化学反应而形成：



反应(1)称作平行污染，反应(2)称作连串污染。催化剂的污染也可能是(1)和(2)共同作用的结果(复杂体系经常确是如此)。结焦的程度取决于主反应(生成产物R)和副反应(生成积炭)的反应级数以及它们的温度系数的大小。

污染与中毒的重要区别是Anderson和他的同事(1965)通过研究费-托催化剂的硫中毒过程而获得的。他们发现，减小催

化剂颗粒的尺寸可以使催化剂的失活减弱。这是因为中毒作用仅发生在催化剂颗粒中紧邻外表面的一个活性薄层之内，将催化剂颗粒变小使得总外表面积增大，这样也就使催化剂的中毒作用得到缓和而活性损失不会太大。对积炭引起的催化剂失活，类似的推理是不能成立的。这是由于不论积炭的母体是反应物还是生成物，其沉积过程都必定发生在反应速度最高的活性点上。在平行污染过程中，可以发现，通过增大催化剂颗粒的尺寸能使催化剂得到最佳的利用，这一点与上述杂质中毒的情形是完全不同的（Kam等，1975）。

污染与较大数量的沉积物有关，如果沉积物太多，那么除了覆盖催化剂的活性中心外，还可能影响多孔催化剂的扩散特性。在极端情况下，积炭和金属沉积物都可能造成孔的堵塞，而且如果继续发展下去，沉积物还将会堵塞催化剂颗粒之间的空隙部位，从而使反应器完全停止工作。

对于任何一种工业催化剂，它的重要操作特性之一就是机械强度。催化剂在整个使用过程中，必须保持一定的强度，否则颗粒会发生破碎，使反应器的床层压降增大，甚至会使反应器停止工作。催化剂颗粒的破碎可能只和催化剂的严重污染有关，但更常见的是，催化剂的严重污染和极端操作条件的共同作用使催化剂颗粒发生破裂。这种操作条件有可能是物理因素造成的，例如剧烈的（以及频繁的）温度变化等，也有可能是过程控制不当所致，包括进料速度骤变或者进料次序搞错等。有关催化剂强度的详细讨论已超出本书的范围，但是当催化剂强度的减弱是由催化剂失活而造成时，则属于本书论及的内容。

本书后面的章节中，首先对研究催化剂失活的总发展情况进行评述；然后着重讨论前面提到的那些特殊的失活机理，并考虑失活对催化反应器的影响；最后介绍对催化剂失活有重要影响的条件下的反应器操作方案和再生程序等内容。

第二章 催化剂失活的一般情况

2.1 催化剂的中毒

2.1.1 金属催化剂的中毒

催化剂的“寿命”可以定义为能以等于或高于原定产率生产出所需产品的一段时间。对于大多数催化剂来说，一开始其活性降低得很快，接着达到这样一种状态，即催化剂活性的下降随着时间的推移变得很慢，与活性变化相关的选择性则可能有所提高或者变得更差。尽管某些催化剂的循环使用时间非常短，人们必须关注早期快速失活阶段，但是，我们感兴趣的还是它的第二阶段，即活性缓慢降低阶段。

关于金属催化剂中毒的早期研究，Maxted 已有全面的评论 (Maxted, 1951)。在该文章中，Maxted 根据固体金属催化剂和气相毒物的电子结构性质提出了催化剂的中毒理论。他用了这样一个概念，即毒物主要是吸附在金属催化剂活性中心上并形成一种化学吸附络合物。形成化学键合体系的条件意味着中毒作用的专一性，也意味着低浓度的毒物就有非常明显的减活作用。那些易于中毒的金属催化剂主要是元素周期表中的第八族元素以及与他们密切相联的第一类副族元素 (Cu, Ag, Au)。这些金属元素列于表 2.1 中，它们中的大多数用于加氢与重整反应中，许多关于中毒的早期研究都是在这类催化剂上进行的。

表 2.1 最容易中毒的催化金属

Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au

能够使这些金属催化剂失活的主要毒物有以下几组：

(a) 元素周期表中第五类和第六类副族元素的分子，这些元素包括N, P, As, Sb, O, S, Se, Te.

(b) 多种有催化毒性的金属化合物。

(c) 含有多重键的分子，例如，一氧化碳和氰化物以及吸附性强的有机物分子。

第五类和第六类副族元素的毒性，Maxted将它归因于孤对电子的存在，因而有利于化学吸附的发生。从而，象 H_2S 和 PH_3 这样的化合物以及有机硫化物等都可以是毒物，而不含孤对电子的化合物（例如磺酸）是无毒的。

在Maxted的工作中，一个很有意义但又常常被忽视的方面是关于催化剂的排毒的研究，主要包括用脱毒剂清洗催化剂等。虽然使用液体试剂在工业实践中并不合适，但是在气相中处理可能是有效的，可以成为不必将催化剂废弃而对其再加工以制造新催化剂的另一种途径。

Paal和他的合作者(1913, 1918)对含有致毒金属成分的催化剂毒物进行过积极的研究，主要研究这些毒物对铂和钯催化剂的作用。他们发现许多重金属，包括汞、铅、铋、锌、镉和铜等都能降低催化剂的活性。Maxted和Marsden(1946)的结论是：这些重金属的毒性与它们的 $5d$ 电子轨道被电子对充满（或至少充满一个电子）有关。如果 d 电子轨道未被填充或者没有 d 轨道，就看不出有毒性。因此， d 电子似乎与金属和催化剂之间形成的金属键并由此而引起的毒性有关。

毒物之所以有毒性是和存在着多重键有关，这是一种特别重要的类型。因为，通常用过渡金属催化剂来进行加氢处理的物质，主要是由这些不饱和分子所组成的。但是人们也发现，不同的不饱和化合物的致毒效率差别甚大。因此，如果在同一加氢过程中存在着两种不饱和化合物，其中一种化合物对另一种化合物加氢反应的阻滞作用，可以从单纯的对催化剂活性中心的竞争直至几乎完全抑制其反应（即使含量很小）。这种效应用在对某种组分进

行选择性加氢的体系中，是有益的。

在起中毒作用的不饱和化合物中，最为人熟知的例子是一氧化碳。应当强调指出，如果一氧化碳分子的不饱和度被消除，它就不再具有毒性。所以一氧化碳被氧化成二氧化碳后，它就不再具有毒化作用。

2.1.2 非金属催化剂的中毒

大多数已发表的有关非金属催化剂中毒的研究工作都与裂化催化剂有关。它们通常是以酸性氧化物完成催化过程中的异构化、裂化和双键迁移反应。目前，已经肯定碱性含氮化合物对这些催化剂有毒化作用。大多数裂化催化剂是以三氧化二铝、二氧化硅或者氧化硅-氧化铝为基础的。后者用得最多，使用时可以是所谓的无定形态或者是埋嵌在氧化硅-氧化铝基体中的合成沸石形式。Mills 等 (1950) 对用于异丙基苯裂化反应的硅-铝催化剂的早期研究指出，碱性有机含氮化合物的毒性可以排成下列的顺序：

2-甲基喹啉 > 喹啉 > 吡咯 > 哌啶 > 癸胺 > 苯胺

这个毒性强弱顺序令人感到意外之处在于，它和所预期的碱

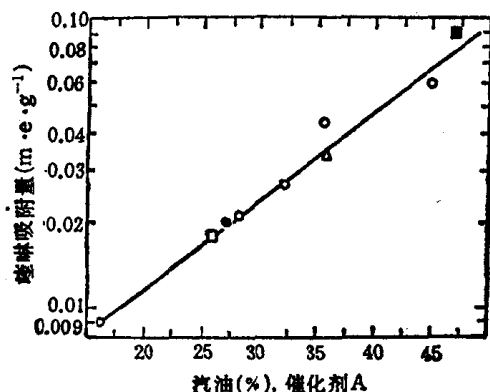


图 2.1 在315°C下 East Texas 轻柴油的裂化反应活性与喹啉化学吸附量之间的关系。○SiO₂-Al₂O₃ (Houdry类S); ●SiO₂-1%Al₂O₃; □白粘土催化剂; ■SiO₂-MgO; △SiO₂-ZnO