

A.A. 萨马霍夫

H.M. 柴德曼

〔苏〕 著

M.Д. 奇日克

P.A. 布雅诺夫

催化剂在使用过程中 活性的变化

化学工业出版社

催化剂在使用过程中 活性的变化

〔苏〕 A. A. 萨马霍夫 H. M. 柴德曼 著
M. Д. 奇日克 P. A. 布雅诺夫
陆常德 译

化学工业出版社

确保催化剂的耐久性和稳定性，是制造现代化学工业高效催化剂的重要课题之一。本书系统归纳了一些重要工业催化剂，阐述了它们在使用过程中活性下降的主要原因。同时，对引起催化活性下降的现象进行了科学分类。

本书经常乐丰审校。

本书可供科研单位与化工企业的科技人员参考。

А. А. Самахов, Н. М. Зайдман,
М. Д. Чирик, Р. А. Буянов
ОБ ИЗМЕНЕНИИ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ
В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ
издательство «наука» сибирское
отделение новосибирск 1976

催化剂在使用过程中活性的变化

陆常德 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{5/8}$ 字数79千字印数1—4,850

1981年10月北京第1版1981年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3285定价0.40元

目 录

引言	
第一章 催化剂活性变化的分类	
一、研究催化剂活性变化的首批论文	1
二、基本定义和分类原则	11
三、催化剂比活性的变化	15
四、催化剂结构改变而引起总活性变化	30
五、催化剂活性变化现象的分类	49
第二章 一些工业催化剂的失活作用	52
一、生产硫酸中氧化二氧化硫的钒催化剂	52
二、合成氨催化剂	57
三、一氧化碳低温变换催化剂	65
四、一氧化碳中温变换催化剂	67
五、合成甲醇催化剂	70
六、烃类水蒸汽转化的镍催化剂	72
七、有机化合物加氢的镍催化剂	75
八、骨架镍催化剂	77
九、裂化反应的硅酸铝催化剂	79
十、石油产品重整的铂催化剂	82
十一、烃类脱氢催化剂	87
结语	91
文献	94

36033

引 言

认识催化本质的发展史与研究催化剂在使用过程中的变化密切相关。1835年, 伯哲里乌斯 (Berzelius)^[1] 首先概括了当时已知的“第三”物质加速化学反应的事实, 并把这类现象称作“催化”; 而认为催化剂起作用的原因是“催化力”。基于反应过程中催化剂性质不变的概念, 他写道: “催化活性体的作用完全像热一样”。

这个说法, 第一次否认了催化剂仅限于物理作用。此后, 人们对催化本质和催化剂作用的认识发生了很大变化。一百多年前, 哈尔科夫斯基大学教授 А. И. 霍德涅夫 (Ходнев)^[2] 指出了反应物与催化剂相互间的化学作用。Д. И. 门捷列夫 (Менделеев) 认为: “在所谓接触或催化现象中, 能够找到相互作用的中间形式”^[3]。这些论文和其他一些著作, 已经包含了这样一种见解: 催化剂不是无所谓的物质, 而是参与化学反应的, 因而, 它不可能无限地长期保持不变。

在早期论文中, 就曾指出过催化剂活性在反应过程中的变化。然而, 只有在1938年创建了测定催化剂比表面的方法 (BET法)^[4] 和引出比催化活性的概念以后, 才有可能科学地提出产生这种现象的原因。

1953年, Г. К. 鲍列斯科夫 (Боресков)^[5] 作出结论: 一定化学组成的催化剂的比活性大致一样, 而与它们的制备方法无关。这个认识, 对于论证催化剂作用的化学本质方

面，起了决定性的作用，并且能够开始系统而深入地研究催化剂在反应介质和反应条件的影响下发生的变化。这些变化的性质是不同的：催化剂中发生烧结和结晶过程、相变和化学变化等等。

在工业催化剂中，研制催化剂的课题，是从寻找催化活性物质开始的。然后解决催化剂的制备、成型、结构和表面。最后，第三个最重要的问题是：研究催化剂的活性和其他性质在使用过程中变化的本质，并以这种研究为基础提高催化剂的稳定性和寿命，延长使用周期，以及把间断的再生过程转变为连续的再生过程等等。这些问题有时决定着催化剂和过程的命运。

然而，认识这种事实，还没有能在应有的范围内，反映具有今日催化科学特征的许多研究方向。以前，常常是脱离反应来研究催化剂，忽视了催化剂在反应中的变化，回避了催化剂的演变问题。这一部分是由于已知的物理研究方法适用性有限制，一部分是由于许多这样的研究还必须具备长期仔细研究过的催化剂样品。

现在似乎可以认为，在动力学范围，催化活性和选择性是催化剂变化最灵敏的指示剂。当然，原则上有可能发现催化剂的一切变化；但是，鉴于为此目的而采用的物理方法往往过于粗糙，灵敏度不够高，这种可能性总是远未成为现实。此外，只有在不久前应用了X射线法、电子显微镜和其他一些方法以后，才真正可能进行催化剂的相分析，评价它们的分散度和孔结构。

骤然看来，研究者们在这方面遇到的最大困难，是缺乏对现象的整理和综合，实际上，催化剂中可能发生的变化是如此多种多样，而且本质上又有区别，以致偶然个别研究这

种变化，看来不能得出任何普遍性的结论。不过，目前还没有将催化剂在反应条件下发生的可能变化进行任何一种分类，这个困难就更突出了。

这种分类，应能促进催化剂稳定性问题的研究，有助于安排任务、选择研究的对象。本书作了这种分类的尝试，这种分类概括了在反应器中介质和条件的影响下，现已熟知的催化性质发生的变化。

诚然，不能自以为所提出的分类无所不包地论述了所有可能的情况。情况是十分多种多样的。毫无疑问，在这方面进一步发展会得到一系列重要的修正和补充，也可能改变所提出的分类。不过，这种分类的演变，将只会证明这种分类在与这一课题有关的研究发展中，起到了积极作用。

第一章 催化剂活性变化的分类

一、研究催化剂活性变化的首批论文

在发展工业催化剂的初期，研究者们最注意的是杂质引起催化剂的中毒。马克斯特德 (Maxted)^[6] 总结了中毒方面的首批论文后，提出了下述原则。

1. 一般说来，真正的中毒通常仅发生在催化剂构成的单一的固相体系中。

2. 选择性吸附与中毒有直接联系。

3. 如果毒物的量不足以完全抑制活性(当表面上的毒物浓度及其化学形式在反应过程中不变)，而使催化剂部分中毒时，反应速度同试剂浓度和温度的关系，一般也不发生变化。

4. 中毒作用开始时，催化剂的活性与毒物含量经常呈线性关系；中毒曲线的形状与毒物的吸附等温线吻合得很好。

5. 一定量毒物使催化剂中毒的程度，随着固体催化剂表面积的变化而变化。在其他条件相同时，粉末状催化剂的中毒系数，随着粉碎的细度而变化。

6. 毒物的作用是独特的，这种作用没有共同的性质。可以说，对某一反应抑制一种催化剂活性的物质，在另一反应中并不毒化同一种催化剂；或者，对使用不同催化剂时的同一种反应速度有不同的影响。

在施瓦布 (Schwab) 编写的文集^[7,8]中，系统详细地整理了1942年以前发表的大量论文。把催化活性降低的各种原

因分为催化剂的中毒和老化两类。能完全或部分地使催化剂丧失催化作用的所有物质称为毒物^[8]。按照这个定义，凡是反应物的任何杂质（与其浓度无关）以及反应的副产物和主要产物或反应物，只要它们对反应速度表现出抑制作用，统统都是毒物。“催化毒物”和“催化剂中毒”这种概念广泛的定义，没有得到通用。后来的一些论文，才以不同的含义采用了这些术语。

论文[8]提出了毒物的分类，并综述了一些论文。在这些论文中，研究者们竭力寻求催化剂中毒时的定量关系，查明中毒作用和毒物吸附间的联系，辨认毒物反常作用的情况和中毒的表现效应，并提出了预防催化剂中毒和催化剂再生的建议。根据对这个概念作出的广泛定义，催化毒物可按下述特征进行分类：1）按照作用的强度分为强、中、弱毒物；2）按照作用的特性分为永久性和暂时性毒物；普遍性的、特殊性的、选择性的和递进性的毒物；3）按照作用机理分类。

依据这种分类方式，作用强度是以这样的毒物浓度表示的：原料转化 $1/2$ 时，致使反应速度下降一倍的毒物浓度。这个浓度的数值，强毒物为 10^{-7} 克分子/升，中等毒物为 10^{-5} 克分子/升，弱毒物则大于 10^{-3} 克分子/升。

从反应混合物中除去毒物之后，催化剂的活性复原，即毒化作用是可逆的，这种物质称为暂时性（瞬时性）毒物，永久性（不变性）毒物的作用是不可逆的。从反应混合物中除去毒物之后，只有经过特殊处理——再生，催化剂的活性才能恢复。

使一种催化剂加速的所有反应减慢的物质，属于普遍性毒物，这种毒物主要是指在催化剂表面上形成的一层油脂、

树脂、聚合物或“焦炭”的物质。特殊性毒物则对同一种催化剂而不同的反应，由于反应物不同而表现出不同的抑制能力。选择性毒物则对过程的个别阶段、连贯的或平行的产生不同的影响，并改变由同一原料所生成的产物的组成。如果随着毒物浓度的增加，毒物作用的特点能使相似的反应阶梯式的减慢，则这种毒物就属于递进性毒物。

论文〔8〕的作者按作用机理把毒物分为四类。

1. 物理吸附的毒物。

2. 在催化剂表面上形成非极性（共价结合）键的化学吸附毒物。例如，在低温下，一氧化碳、原子氮和原子氢在铁上的吸附，就属于这种类型。

3. 与催化剂表面形成离子键的毒物。例如，低温下氧在铁上的吸附。

4. 与催化剂起反应，并导致生成新的立体化合物的物质。例如，高温下，硫化氢在铁上，一氧化碳在铁和镍上的毒化作用。作者认为，严格说来，这些过程都不是中毒作用，因为这些过程使催化剂发生了化学变化。

列举的文集中，没有“催化剂老化”这个概念的明确定义，但根据论文〔7〕的意思，老化是指由于催化剂的化学和物理变化，催化作用逐渐变化。这种变化与中毒作用没有直接联系，但中毒可以加速老化过程。

催化剂老化的原因可分为下面几种。

（1）在远低于熔点温度下的烧结。烧结既能发生在结晶催化剂中（再结晶），又可发生在无定形催化剂中（烧结和结晶）。

（2）由于副反应而使催化剂的化学组成改变。这些副反应是活性物质挥发、水合度改变、氧化、还原、硫化物转

变为氧化物等。

(3) 催化剂体相内的杂质向表面迁移(例如,铜迁移到铂丝表面)。

(4) 催化剂在反应过程中的机械破坏(例如,氢氧化时的铂网)和机械损耗。

著作[9]也综述了1940年前发表的催化剂中毒方面的研究。在这本书中,作者把那些削弱或完全破坏了催化剂活性,从而阻碍了催化剂作用的所有物质都列为毒物。同时进行了毒物分类,划分了中毒类型,综述了研究中毒机理及中毒对反应速度影响的论文,根据毒物本身的作用把它分成强的、中等的和弱的三类。指出中毒作用可能是永久性的和不可逆的,或者是暂时性的(用不含毒物的气体处理时,中毒作用消失);也可能是递进性的,随着时间而逐渐增长;或者相反,开始就很快;还可能是选择性的或普遍性的。

论文[7,8]的作者区分了催化剂的中毒作用和老化作用,而著作[9]中则不同,把好像老化效应的所谓催化剂的“疲劳”情况,归为中毒作用。疲劳的原因分为以下几种:1)在反应中长期使用催化剂;2)高温,这是引起副反应的主要原因,而副反应会使催化剂表面上沉积含炭物质和树脂物;3)造成催化剂部分中毒的物质逐渐结合。

战后的几年中,相当多的论文专门研究中毒作用和少量添加剂(起促进作用)对催化剂性质的影响以及结焦作用,而很少研究缓慢的老化过程。

研究了中毒作用的定量关系后,不同的研究者得到了描述催化剂中毒等温线形式的不同方程式。据此,从这样或那样的理论观念出发,提出了不同的毒物分类和催化剂的行

为。在这种情况下，同一个术语往往有不同的含义。

C. 3. 罗金斯基 (Рогинский)^[10] 将堵塞造成的接触中毒与变性区别开来。堵塞时催化剂的表面部分不再参与催化过程，同时，表面上不形成任何新的区域；而没有堵塞的表面部分则继续工作，一直到中毒为止。作者把堵塞分为三种极限情况，它们之间能够转变。

1. 个别区域的微观堵塞。这种堵塞并没有改变未占据表面的性质及其催化能力。例如，烃类蒸气引起金属催化剂可逆中毒。

2. 宏观堵塞。这种堵塞减低了整个表面或部分表面的催化能力。例如，催化剂的结焦。

3. 毒物在毛细管中焦聚，使整个表面不起作用。

微观堵塞产生的不均匀表面的中毒统计学理论^[10,11]，可以解释许多观测到的中毒等温线及活化能的变化^[12]。然而，许多中毒情况（如选择性的和递进阶梯式的中毒）与微观堵塞的机理不相符合。在这种情况下，推测杂质的作用不仅是堵塞表面部分，而且还伴随有性质上的变化，诸如伴随着几何形式和电子能级的变化，以及新相态的出现。罗金斯基把能够改变催化剂活性和选择性的杂质的这种作用，称为变性作用^[10,13]。

马克斯特德^[14] 在 1951 年总结了金属催化剂中毒方面的论文，指出：“催化剂的中毒作用主要是选择性的吸附效应，该效应取决于催化剂和某些类型的被吸附物之间形成非常强有力的吸附键；而这些被吸附的物质对于催化反应体系来说，通常是无关的（但也不总是如此）。〈……〉上述中毒概念不包括在高温有机反应过程中，催化剂表面被一层层沉积物造成的机械覆盖，例如树脂层、蜡层或薄炭层所造成的机

械覆盖。在这部著作中，根据毒物的电子结构及其同催化剂生成牢固键的可能性，提出了毒物的分类。许多别的论文也研究了催化剂的失活作用和中毒等温线。

通常^[15]，不同形状的中毒等温线是从如下假设得出的：在表面上，存在可被毒物毒化的均匀催化活性中心，以及能吸附毒物，但没有催化活性的中心。为了解释非线性中毒等温线，可以认为^[16]有两种相邻中心的毒物参与催化和吸附作用。

正如惠勒 (Wheeler)^[17]所指出的：对于具有发达内表面的多孔催化剂，由于阻止内扩散的程度不同，中毒等温线，可能有不同的形状。同时，催化剂选择性和活化能也可能随着中毒而改变。也许，至少是以前观察到的一些选择性中毒情况与内扩散效应有关。

论文[18~20]提出的，在失活时催化剂行为的现象学分类，是众所周知的。

假定催化剂的活性仅仅取决于它在反应物气流中停留的时间，作者将参与试剂吸附作用（反应作用）的表面活性点数目(n)与在一次失活作用中消失的活性点数目(m)之间的关系式作为分类的基础。假设沿催化剂层失活情况相同，并且在动力学区进行反应，作者按照失活速度和中毒类型，把所有的催化剂分为九种，这九种取决于参数的数值大小和关系式 $M = 1/(m - 1)$ 、 $N = n(m - 1)$ 。把从所采用的模型中得出的这几类催化剂的行为同多孔催化剂的中毒模型^[17]和结焦模型^[21]以及异丙苯分解时催化剂失活的原有实验数据^[22]进行了比较。论文对有关术语作了一些建议，例如，一般表示丧失催化活性，推荐采用术语“失活”（дезактивация）；对于在一给定时间内活性减少到某一值，但并不等

于零时，则用术语“抑制”（ингибирование）；对于完全丧失活性时，则叫做催化剂的“变质”（порча）。这样得到的结果是有意义的，但这些作者^[18~20]提出的分类形式，恐怕未必能说明催化剂失活过程的本质。

在论文[23]中，研究了中毒作用对等温条件下，反应速度沿固定床催化剂层的变化，对毒物沿催化剂层的分布，以及对催化剂平均活性变化等的影响。该论文指出：整个催化剂层的中毒等温线与一颗催化剂的中毒等温线不同。

其他一些论文[24~26]也对催化剂的失活现象提出了各种或多或少的详细分类。例如，论著[26]指出了催化剂老化和疲劳的区别：在老化情况下，催化剂活性的降低只决定于其工作时间，而与加工的原料数量无关；而疲劳时，活性降低的速度取决于催化反应的局部速度。曾经研究过催化剂层中的疲劳作用。在固定床反应器中，“疲劳波”逐渐地沿催化剂层移动，并且，该过程是不稳定的（与“瞬时一流动”模型^[18,19]相比，是很有意义的）。在流动床反应器中，疲劳时许多重要特性的出现都取决于催化剂的流动性质。

不同作者提出的催化剂失活现象的分类，可以得出下述结论。

1. 现在还没有通用的术语和基本概念的确切定义。例如，有时中毒作用指催化剂与少量毒物杂质（与该反应物不相干的物质）相互作用造成的一种范围比较狭隘的现象；而有时又把更广泛的现象，其中包括催化剂颗粒分散度的改变，也归于中毒作用。其他的例子还有“堵塞”这个概念，既用来表示与“毒物”的相互作用，又用来表示树脂沉积物和焦炭对表面的覆盖作用。

2. 虽然总的说来，这些分类实际上包括了所有观察到

的情况。但每种研究过的分类，都没有能完全概括催化剂活性变化的全部现象。

3. 已提出的分类符合于现有的知识水平。为了揭示催化剂活性变化的实际原因，必须拥有定量数据。许多早已完成并用来进行分类的实验工作，同正确测量催化活性所必需的条件现代概念不相适应。最近10~15年，发表的一些论文始终远未满足这些条件，目前在许多工业催化剂活性变化方面还缺乏可靠的定量数据。

因此，考虑到催化剂作用的现有概念，根据积累的实验资料来研究催化剂活性变化现象的术语和分类问题是适宜的。

二、基本定义和分类原则

在研究各种因素对催化剂活性及其随时间变化的影响的大量文献中，对确定催化活性指标的问题，有各种不同的见解。不同作者所采用的测定催化活性的方法以及所选择的指标不同，加上发表的许多资料缺乏最重要的实验条件（催化剂层中的温度分布、扩散抑制的程度等），这就不可能正确地对比这些论文的结果。

所以，为了对催化剂活性变化的现象做出通用合理的分类，首先必须选定表示催化活性的指标。

在许多论文^[25~27~29]里，研究了催化活性指标和正确确定催化剂活性所必需的条件问题。与这些论文相应，我们取一定转化率时单位重量或单位体积催化剂的全部颗粒表面上的视反应速度，作为固体多孔粒状工业催化剂的活性指标。这时，应在这样的条件下进行测量，颗粒外表面和反应混合物气流间的传质和传热过程，对视反应速度不产生明显的影

响。这个定义不包括在外扩散区进行的工业催化过程,例如,氨在铂催化剂上氧化为氮的氧化物,甲醇在银催化剂上氧化为甲醛和其他一些过程。这种工业过程的数目,相对说来是不多的,所以本书不研究在外扩散区使用的一些催化剂。在复杂的过程中,催化剂是以活性和选择性来评定的,亦即应该考虑在给定的转化率下,生成所需产物的反应速度同原料总反应速度的关系。同时,既可应用选择性的微分表达式、也可应用选择性的积分表达式,而所提出的分类则更符合于微分表达式。

大多数工业催化剂的使用过程,可分为两个时期——起动时期和正常使用时期。起动时期达到使催化剂形成稳定结构的目的,即在工业反应器中,借助一定的条件,并在不同条件下专门选择的处理方式,使催化剂得到最适宜的结构和最高的活性。我们将这些操作归于催化剂制造工艺即将结束的阶段,本书不予以研究。

催化剂经过定型化操作,便达到最佳状态,从此开始了正常的工艺使用时期,这个时期的长短,是催化剂非常重要的特性之一。随着时间的推移,在各种因素的影响下,大多数催化剂的活性降低到某一最低允许的水平(这一水平决定于生产的具体技术经济条件),此后,对催化剂进行再生或者更换新的催化剂。

为了在最普遍的含义上来表示催化剂在使用过程中活性部分降低或完全丧失的现象,本书采用了文献上广泛通用的术语“催化剂失活”,但不管造成这些现象的原因如何。

现在已通行这样一种看法:固体催化剂在形成稳定状态时的活性,亦即在排除了传质和传热过程的明显影响时,所测得的按单位表面积计算的反应速度一比催化活性,决定于

催化剂的化学组成，而与其制备方法无关（假设备制备方法不影响催化剂的化学组成）。

在反应进行时，催化剂与反应介质相互作用，表面层发生相当大的变化；并且所产生的表面层的稳定结构，同制备条件所确定的最初的表面层结构很少有关系^[31]。

1953年以后，发表了大量研究这个问题的论文。大多数论文证实了这样一个结论：对物质的催化性能具有决定性意义的应该是它的化学组成，而不是破坏结晶晶格，也不是晶格中原子的特殊位置。在有些论文中，发现了单晶体个别界面活性的差别^[30]，但对于多晶体或无定形体的普通催化剂，未必有意义。

在稳定状态下，单组分多孔的固体颗粒催化剂对于确定反应的活性(A)，决定于三个主要参数——比活性(a)，单位重量或单位体积催化剂颗粒的表面积(S)和这个表面的利用率(η)^[27]即：

$$A = aS\eta \quad (1)$$

催化剂表面利用率(η)取决于表面反应速度与反应物扩散速度的比例，扩散速度同样也依赖于催化剂颗粒的孔结构、颗粒大小和颗粒形状。在文献^[32~38]中，相当完整地介绍了计算催化剂内表面利用率的方法。

对于组成复杂的催化剂，必须更详细地说明上述原理。

在许多情况下，没有测出活性物质表面的真实数值，或者不能用已知的方法确定，因而催化剂的活性取用单位总面积表示的。通常按BET方法确定这个表面的大小。因此，用这种方法计算的比活性常常是个变量，因为活性物质表面积的真实数值，取决于催化剂的制备方法和催化剂中活性物质的含量。当能用实验确定活性物质表面积数值时，对于一