

催 化 剂 失 活

李承烈 李贤均 张国泰 编著
汪仁 审



化 学 工 业 出 版 社

催 化 剂 失 活

李承烈 李贤均 张国泰 编著

汪仁 审

化学工业出版社

随着催化剂的广泛采用，催化剂失活的研究已在近代催化领域内形成了独立的方面，引起工业界的普遍关注。本书旨在结合工业生产实际，着重于对各种工业催化剂失活原因、引起催化剂失活的理论分析以及对催化剂失活研究方法的讨论，最后结合工业实际、讨论失活对一些工业催化过程的影响。

本书可供从事催化过程的工程技术、研究人员参考，也可供有关大专院校的学生和研究生阅读或作选修教材。

催 化 剂 失 活

李承烈 李贤均 张国泰 编著
汪仁 审

责任编辑：何曙霓
封面设计：许立

化学工业出版社 出版发行
(北京和平里七区十六号楼)
北京京辉印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₃₂ 印张7¹/₂ 字数169千字
1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印数1—00000

ISBN 7-5025-0514-8/TQ·316

定 价3.60元

前 言

催化过程在化学、能源、环保等工业领域里应用相当普遍。随着催化剂的广泛采用，催化剂失活的研究已在近代催化领域中逐步形成独立的分支。近二十年来，特别是80年代后国际上相继出版了这方面的专著或论文集，在科研领域内也显得十分活跃。催化剂失活研究，从理论上和技术上给各工业催化过程指引了新的改进方向，从而越来越得到人们的重视。目前国内尚没有较系统的催化剂失活方面的著作，因此我们企图汇总所见到的资料，总结这方面的科研工作，愿与从事催化工作的有关人员共同讨论和研究。本书将结合工业实际着重于催化剂失活理论分析和失活研究方法的讨论。本书可供从事催化过程的工程技术、研究人员参考，也可供有关大专院校学生和研究生阅读或选修教材。

本书第二章由李贤均（四川大学）编写；第三章由张国泰（华东化工学院）编写；第四、五章由李承烈（华东化工学院）编写，其中第五章第四节由张国泰、李承烈共同编写；全书由刘凡（华东化工学院）、李承烈进行统一整理和校核工作。

本书承蒙汪仁教授（华东化工学院）审阅全稿，在学术内容和文笔等方面提出了许多宝贵意见，并给予热情的帮助，作者们表示深切的感谢。

由于作者水平有限，书中的错误和不足衷心希望读者批评指正。

目 录

前言

第一章 结论	1
参考文献	5
第二章 催化剂失活的原因	6
第一节 中毒引起的失活	6
一、催化剂中毒的几种类型	7
1. 可逆中毒和不可逆中毒	7
2. 选择中毒	8
二、金属催化剂的中毒	11
1. 含非金属元素的毒物	11
2. 含金属元素的毒物	18
3. 含不饱和键的毒物	19
三、非金属催化剂的中毒	21
四、双功能催化剂的中毒	24
1. 影响酸催化功能的毒物	24
2. 影响金属催化功能的毒物	27
五、毒物的结构和性质对毒性的影响	29
第二节 烧结和热失活	35
一、催化剂的烧结	35
1. 氧化物的烧结	38
2. 金属催化剂的烧结	41
3. 预处理、还原和再生过程中引起的烧结	43
4. 载体对金属催化剂烧结的影响	49
5. 毒物对金属催化剂烧结的影响	51
二、固相间化学反应和相组成的变化	51

1. 固相间化学反应	51
2. 相变和相分离	54
三、活性组分被包埋	56
四、催化剂活性组分的损失	57
第三节 催化剂结焦和堵塞引起的失活	60
一、非催化结焦	61
二、催化结焦	65
1. 氧化物催化剂上结焦	66
2. 金属催化剂上结焦	68
三、催化剂上金属沉积	73
参考文献	75
第三章 催化剂失活动力学	79
第一节 失活动力学方程和不同机理的失活表达式	79
一、失活动力学方程	80
二、不同机理的失活表达式	86
三、分离失活动力学表达式	89
第二节 各种活性曲线和活性关联式	94
一、各种活性曲线	94
1. 催化剂活性与毒物浓度的关系	94
2. 催化剂活性与反应时间的关系	95
3. 催化剂活性与中毒分率的关系	96
4. 催化剂活性与结焦量的关系	101
二、各种活性关联式	105
第三节 实验设计和失活动力学方程的求取	105
一、实验设计及步骤	105
二、实验装置及失活动力学方程的求取	107
1. 固体-不连续/气体-流动系统	109
2. 固体-不连续/气体-间歇系统	115
第四节 内扩散效应和催化剂失活	118
一、多孔催化剂中的扩散和反应	118

1. 等温催化剂的有效因子.....	118
2. 非等温催化剂的有效因子.....	122
二、内扩散效应对催化剂失活的影响	123
1. 内扩散效应对圆柱孔催化剂失活速率的影响.....	125
2. 颗粒内扩散效应对多孔催化剂失活速率的影响.....	131
参考文献	145
第四章 催化剂失活的表征和研究方法	149
第一节 判断催化剂失活原因的方法	150
一、工业判断方法	150
1. 直接观测法.....	150
3. 工业催化剂取样表征法.....	152
二、实验室判别方法	159
第二节 催化剂失活定量表示方法	163
一、结焦失活	163
1. 原料组成与结焦量的影响.....	164
2. 结焦活性中心的考察.....	166
3. 结焦机理与结焦中心的研究.....	168
二、负载铂族金属工业催化剂的烧结	171
三、中毒失活	177
第三节 催化剂稳定性的实验室研究方法	181
一、试验方法	182
二、铂重整催化剂的催速稳定性试验	184
参考文献	189
第五章 失活对工业催化过程的影响	191
第一节 防止失活的一般原则	191
第二节 催化裂化过程失活分析	196
一、结焦与催化剂的烧结	198
二、重金属中毒	202
1. 原料油脱金属.....	205
2. 用钝化剂钝化污染金属.....	207

三、碱对催化剂的污染	209
四、碱性氮化物中毒失活	211
第三节 重整催化剂的失活与活化	212
一、原料油馏分及预处理	213
二、烧结和氯化更新	215
三、装置的硫污染及其清除	218
四、改进催化剂的方向	220
第四节 催化剂的再生利用和延长寿命	223
一、失活催化剂的再生利用	223
二、催化剂寿命的延长	228
参考文献	230

第一章 绪 论

催化剂，无论是均相的或多相的，都可以看作是一种化学物质，它对热力学上可能发生的反应具有选择加速的作用。因此，它不仅可以加快反应物的转化，而且可以提高反应过程的选择性，使之生成所需要的产物，减少或抑制副反应的发生。

按催化剂的定义，其存在虽然改变了反应的动力学性质，但自身并不消耗和变化。这是从不包含时间变量的热力学考虑的结果。然而，物质总是在不断运动变化之中，催化剂也不例外。如果从动力学角度来考察催化剂本身，实际上由于诸多因素的影响，任何一种催化剂在参与化学反应之后，它的某些物理和化学性质已发生了变化。催化剂的活性或选择性的改变就是明显的证据。对大多数工业催化剂来说，它的物理化学性质的变化在一次反应完成之后是微不足道的，很难察觉。然而，长期运转的结果，这些微不足道的变化累积起来，就造成了催化剂活性或选择性的显著下降，这就是催化剂的失活过程。因此，催化剂的失活不仅指催化剂活性完全丧失，更普遍的是指催化剂的活性或选择性在使用过程中逐渐下降的现象。

影响催化剂失活的原因是多种多样的，不同作者从不同角度把它们进行了归纳分类。Camaxob 等^[1]把它们归纳为两类：一是化学变化引起的失活；二是结构改变（包括总表面积、活性组分表面积及其利用率的改变）引起的失活。

Hegedus等^[3]归纳为三类：即化学失活、热失活和机械失活。Hughes^[6]则归纳为中毒、堵塞、烧结和热失活。本书将它们划分为中毒、烧结和热失活、结焦和堵塞三大类来进行讨论。对催化剂因破裂、粉化或磨损等机械原因造成催化剂床层压力降上升和活性下降的情况，比较容易检查，也比较好理解，因此未包括在本书中。

催化剂中毒是由于毒物原子（离子）和分子与催化剂活性组分发生了化学作用，使催化剂的性质变化而造成的。因此，本书将从毒性元素的电子构型、毒物分子几何结构和性质与毒性的关系进行阐述。烧结和热失活都是由于温度过高引起了催化剂的物理化学性质变化，比如孔隙构造、活性中心的结构、性质和数量的改变。烧结是人们较熟悉的失活原因，但是受热引起的固相间的化学反应、相变和相分离、活性组分被包埋等因素过去一般较少受到注意，都把它们归结为烧结现象，现在把它们分列出来讨论似更为合适。结焦和堵塞引起的失活都是因为表面活性中心被遮盖，使反应物分子不能接近造成的。但是结焦不同于单纯的因物理沉积而导致的堵塞，它涉及反应物分子在气相和催化剂表面上一系列的化学反应问题。在有机物参与的催化反应中，结焦是很普遍、也是很重要的一种失活原因，因此拟把它作为重点专门讨论。

为了开发和评价工业催化剂及寻求最优化操作条件，研究催化剂在非稳态下的失活动力学，获得反应时间、表观反应速率与催化剂活性（或结焦量）的定量关系是十分必要的。催化剂失活动力学在催化研究中是一个重要的领域，国外对此领域的研究工作十分活跃，但国内对此研究的报导还不多见。

要对催化剂失活过程进行描述是比较困难的，因为这时催化反应的速率不仅取决于操作条件，同时也随着催化剂的活性衰退而下降，活性变化又与诸多因素有关。由此可见，这是一个复杂的物理和化学过程。所以要将这些因素都分别地关联在失活动力学方程之内是拯其困难的，只能综合起来进行处理。

本书将首先讨论失活动力学方程、不同失活机理的动力学模型及其处理方法，然后介绍以毒物浓度、反应时间和结焦量关联的各种催化剂活性曲线。应该指出，结焦是导致催化剂失活的普遍原因，因此它在催化剂失活动力学研究中具有一定的代表性。最后，考虑到在实际生产中，大多数多相催化反应过程，内扩散阻力不能忽略，而扩散又是催化剂失活的影响因素之一，因此还将结合内扩散效应来分析催化剂失活时的动力学问题。

各特定催化过程，其失活的主要原因将相互各异。即便对同一催化反应，也会因工艺流程、操作条件以及催化剂所经历的情况等的不同而使失活的主要原因发生变化。对某一工业催化装置，应首先判断失活的主要原因，才能针对情况采取有效措施。为查明催化剂失活的原因，需要了解催化剂失活的表征和研究方法。本书将阐述现象观察、失活催化剂的表征等判断方法；直接从工业装置进行判断可以得到确切的信息，有时由于因素比较复杂而必须进行实验室判断工作，才能提供有价值的结果。本书选取无机化工和石油化工工业中几个典型实例进行讨论，对各种失活原因介绍其测定方法并与反应速率和选择性进行关联，以比较其失活程度。对某些失活因素还详细介绍了其在催化剂不同活性中心上的失活机理，它对失活现象的深入认识提供了依据。

对于慢失活过程推荐采用催速稳定性试验方法。这种方法能够尽速提供催化剂的稳定性信息，具有较为重要的现实意义。它不但可以迅速为新的催化过程选择合适的工艺、流程和操作条件，而且可以预测催化剂的使用寿命和周期，为催化剂的改进方向能尽早地提供依据。该法所引用的实例已亡实践得到证明；对于正常操作周期达数年的催化过程，该法能在1~2天内提供该催化剂的稳定性数据。

催化剂失活将给工业生产过程带来不利影响。如何防止催化剂失活，是催化工程中人们最关心的问题；催化剂失活之后能否再生利用，又直接关系到生产过程的经济效益。

催化剂失活往往对催化过程的工艺流程、设备以及操作条件等的选择起着决定性的作用，在诸多失活因素下，如何加强措施，力求使这些因素的危害性减至最低限度，将是催化剂失活研究的重要课题之一。

催化剂失活的研究对改进现有催化剂，开发新型催化剂也产生了强烈的刺激。人们可以从失活现象的研究中为新催化剂的开发指明方向，为延长催化剂的周期和寿命提供措施。铂重整催化剂由单铂催化剂发展到双金属催化剂，再由双金属催化剂演变为多金属催化剂的过程，就是与催化剂失活现象研究的逐步深入、不断提出新的要求而紧密相联的。

又如瓦斯油生产汽油的催化裂化过程，当前应用的Y型分子筛催化剂，它在反应器中只停留几秒钟就会有相当量的积炭生成，积炭是催化剂失活主要原因。如能及时进行烧炭以恢复活性，生产即能正常进行，从而发展了提升管反应器和再生器的两器流化操作工艺。该工艺对催化剂不仅提出了强度要求，还要求催化剂必须忍受再生中面临的高温、含水、烟气的条件，即水热稳定性要好，也就是说催化剂应具

有抗烧结和抗破坏的性能。当今催化裂化催化剂由于原料结构的变化,还要求具有抵抗重金属(如铈、钒)、轻金属(如钠、钙等)、氮化物等杂质按不同机理所产生的中毒作用。因此,不仅着手开发新一代催化剂,也在工艺流程中加强原料的预处理或采用其它新工艺,力求降低其危害性。

某些大的工厂,其催化剂价值高达几百万美元^[4],对失活催化剂如何进行再生,利用或延长其寿命,以便达到较高经济效益,将是人们密切注意的问题。本书将以两个基本有机工艺过程为例阐明这个问题,其处理方法具有普遍实用价值。

近年来催化领域的科学家和工程师们越来越重视催化剂失活问题的研究,接连举行了几届关于催化剂失活问题的国际学术讨论会^[5],推动了这方面研究工作的发展。

由于工业生产上使用的大多数是固体催化剂,因此在讨论催化剂失活问题时,常以固体催化剂为主。但是,其中某些原则也可适用于均相催化剂。

参 考 文 献

- 〔1〕 A.A. 萨马霍夫等著,陆常德译,《催化剂在使用过程中活性的变化》,50页,化学工业出版社,1981年。
- 〔2〕 Hegedus, L.L., and McCabe, R.W., "Catalyst Deactivation", Ed. by Delmon, B., and Froment, G.F., 471, Elsevier Scientific Publishing Comp., 1980; Bartholomew, C.H., Chem. Eng., 12, 96(1984).
- 〔3〕 Hughes, R., "Deactivation of Catalysts", 3, Academic Press, 1984.
- 〔4〕 Bartholomew, C.H., Chem. Eng. 12, 98(1984).
- 〔5〕 Applied Catalysis, 31, 1, 200 (1987).

第二章 催化剂失活的原因

第一节 中毒引起的失活

催化剂的活性由于某些有害杂质的影响而下降称为催化剂中毒，这些物质称为毒物。这种现象本质上是由于某些吸附质优先吸附在催化剂的活性部位上，或者形成特别强的化学吸附键，或者与活性中心起化学反应变为别的物质，引起催化剂的性质发生变化，使催化剂不能再自由地参与对反应物的吸附和催化作用。这必将导致催化剂活性降低，甚至完全丧失。由于毒物能选择性地与不同的活性中心作用，有时催化剂的中毒也引起选择性下降。

使催化剂中毒的物质常常是一些随反应原料带入反应系统的外来杂质。此外，也有在催化剂制备过程中由于化学药品或载体不纯而带进的有害物质，反应系统污染引进的毒物（例如不合格的润滑油，反应设备的材料不合适），反应生成产物中含有的对催化剂有毒的物质等。一般说来，只有那些以很低浓度存在就明显抑制催化作用效力的物质才被看作是毒物。

在大多数情况下，毒物和催化剂活性部位形成的强吸附键具有特定的性质，它取决于催化剂和毒物二者的电子构型和化学活性。因此，对不同类型催化剂来说毒物是不同的。对同一催化剂而言，也只有联系到它所催化的反应，才能清楚地指明什么物质是毒物。也就是说，毒物不仅是针对催化

表 2-1 某些催化剂的毒物

催 化 剂	反 应	毒 物
Pt, Pd	加 氢 和 脱 氢	氨、吡啶、硫化物 O_2 、CO、S、Se、 Te、P、As、Sb、Bi、Hg、Pb、Cd、Zn、 卤化物
Ni, Cu	氧 化	H_2S 、 PH_3 、 C_2H_2 、砷化物、碲化物、 铁的氧化物
Ag	氧 化	S、 CH_4 、 C_2H_6 、 $C_2H_4Cl_2$
V_2O_5 、 V_2O_3	氧 化	砷 化 物
Co	加氢裂化	NH_3 、S、Se、Te 和 P 的化合物
Fe	合 成 氨	PH_3 、 O_2 、 H_2O 、CO、 C_2H_2 、硫化物
	加 氢	Bi、Se、Te、 H_2O 、磷的化合物
	氧 化	Bi、Pb
	合 成 汽 油	硫 化 物
活性白土、硅酸 铝、分子筛	烃类裂解、异 构化	喹啉、有机碱、碱金属化合物。 水、重金属化合物
$Cr_2O_3-Al_2O_3$	烃类芳构化	H_2O

剂，而且是针对这个催化剂所催化的反应来说的。反应不同，毒物也有所不同。表 2-1 中列出了对某些催化剂上进行的一些反应有毒性的物质。

一、催化剂中毒的几种类型

催化剂的中毒可以分为可逆中毒、不可逆中毒和选择中毒等。

1. 可逆中毒和不可逆中毒

既然中毒是由于毒物和催化剂活性组分之间发生了某种相互作用，那么可以根据这种相互作用的性质和强弱程度将

毒物分成两类：一类是毒物在活性中心上吸附或化合时，生成的键强度相对较弱，可以采用适当的方法除去毒物，使催化剂活性恢复，而不会影响催化剂的性质，这种中毒叫做可逆中毒或暂时中毒；另一类是毒物与催化剂活性组分相互作用，形成很强的化学键，难以用一般的方法将毒物除去，使催化剂活性恢复，这种中毒叫做不可逆中毒或永久中毒。

以合成氨用的铁催化剂为例。由氧和水蒸气引起的中毒，可用加热还原的方法，或者用精制的干燥合成气处理，使催化剂活性恢复，这是可逆中毒。然而，由硫化物引起的中毒，很难用一般方法解除，则是不可逆中毒。图 2-1 中活性变化曲线，表示的是在 450°C ， 10MPa 压力下， $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ 合成氨催化剂被 0.32% 的水蒸气毒化后，再用干燥的合成气处理，活性又重新恢复的情况^[1]。

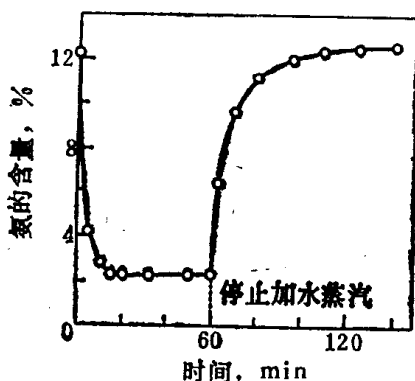


图 2-1 合成氨催化剂被水蒸气可逆中毒后活性恢复情况

2. 选择中毒

催化反应过程中有时可以观察到，一个催化剂中毒之后可能失去对某一反应的催化能力，但对别的反应仍具有催化活性，这种现象称为选择中毒。在串联反应中，如果毒物仅使导致后继反应的活性部位中毒，则可使反应停

留在中间阶段，获得所希望的高产率中间产物。对有的催化剂来说，少量毒物的引入，甚至能提高催化剂的活性或使催化剂的活性变得稳定。这种部分中毒，给催化剂的活性或选择性

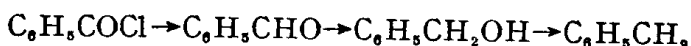
带来了有益的影响。下面举几个例子来说明。

(1) 乙烯氧化反应

用银催化剂使乙烯催化氧化生成环氧乙烷时，常有副产物 CO_2 和 H_2O 生成，造成原料的浪费。如果向反应物乙烯中加入微量的二氯乙烷，会使催化剂上促进副反应的活性中心中毒，这就抑制了 CO_2 的生成。这样，环氧乙烷的生成速度既不受影响，选择性又可从60%提高到70%。这就是利用选择性中毒带来的好处。

(2) 苯酰氯的加氢反应

苯酰氯在沸腾的甲苯溶液中于钯催化剂存在下进行加氢反应时，经历一连串的反应步骤，得到最终产物甲苯。反应的几个主要步骤如下：



在一般情况下，得到的主要产物是甲苯，且很难使反应停留在中间阶段。然而，假如用少量喹啉（它先和硫一起加热回流过）使钯催化剂部分中毒，那么，可以使反应停留在第一步，获得高产率的苯甲醛。表 2-2 中给出了 Rosenmund 等⁽²⁾的实验结果。

表 2-2 喹啉加入对苯甲醛产率的影响

喹啉加入量, mg	苯甲醛产率, %	喹啉加入量, mg	苯甲醛产率, %
0.1	23	10	80
1	74	50	78
5	88		

(3) 二环己烷的脱氢反应

Adkins 等⁽³⁾研究了在还原铬酸镍催化剂存在下，二环己烷催化脱氢反应受硫化物的影响。反应是在高压釜中进行的，苯为溶剂、反应温度 350°C ，反应式为：