

升华型催化剂活性组分的升华 机理与流失动力学

赵振兴 刘大壮

(郑州工学院催化研究室)

摘 要: 本文将升华型催化剂活性组分升华流失机理分为四类: 即平行升华; 连串升华; 并列升华和独立升华。给出了活性组分在载体上的脱附等温式和流失动力学方程式。证明 Levenspiel 的失活动力学方程式可以应用到升华型催化剂失活的研究中。

关键词: 升华, 催化剂中毒, 升华型催化剂

中国图书分类号: O643

在反应条件下, 固体催化剂的活性组分不断升华流失, 引起活性衰减, 是工业催化剂中常见的一种现象。为了研究问题的方便, 我们把这种催化剂称为升华型催化剂。

尽管这种催化剂在工业生产中影响比较广泛, 但是, 关于活性组分升华流失的一般规律, 却未见有文献报导。为此, 我们开展了这方面的研究工作。本文报导升华机理的分类与升华流失动力学方程式的建立。

列方斯比尔^(1, 2) (Levenspiel) 等曾按照表面中毒的原因, 将失活机理进行了分类, 并提出了一个形式简单的失活动力学方程式:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^d \quad (1)$$

式中 a 定义为催化活性, 是A组分在某一时刻某催化剂上的反应速度 $-r_A$ 与其新催化剂上

反应速度 $-r_{AO}$ 之比:
$$a = \frac{-r_A}{-r_{AO}} \quad (2)$$

本文研究的目的之一是建立升华型催化剂的失活动力学方程式, 鉴于(1)式使用方便, 影响广泛, 就要求我们建立的升华型催化剂失活动力学方程式最好也采用指数形式。

1 活性组分在气固两相中的平衡关系

常见的升华型催华剂, 一般都是负载型, 并且大多数是盐类或氧化物为活性组分。象合成氯乙烯使用的氯化汞催化剂, 合成醋酸乙烯使用的醋酸锌催化剂都是典型例子。按照

* 收稿日期: 1990.12.22

唐有旗^[3,4]等的研究, 这些活性组分, 常常会自发地呈单分子层吸附分布在载体表面上。这样, 每一个活性组分分子的升华流失, 都会引起催化剂表面上相应的活性中心分子数的减少。升华流失的实质, 是吸附在载体表面上活性组分的脱附。为了使导出的方程式具有指数形式, 我们采用弗郎德里奇 (Freundlich) 等温式来描述其平衡关系。

活性组分升华流失的机理是复杂的, 按照长期工业实践积累的资料, 我们将它分为四类, 它们的气固平衡关系如下:

1.1 独立升华

活性组分的升华流失与气相混合物中各组分的含量均无关系, 简单的物理升华就是典型例子。这时, 气固平衡体系中的吸附剂是载体, 吸附质是活性组分 S:



为了与催化剂活性组分含量的表示习惯相一致, 我们用单位质量载体上吸附的活性组分质量代替面积分数表示平衡吸附量, 并用 C_s 表示之。由于在反应前后活性组分在催化剂上的含量会发生变化, 因此, 本文中有关的物料衡算, 都用单位质量的载体作为基准。

按照弗郎德里奇式:

$$C_s = k_1 p^{\frac{1}{n_1}} \quad (3)$$

式中 p^* 为活性组分在气相中的平衡分压, k_1 、 n_1 为常数。若令 $k_1 = \left(\frac{1}{k_1}\right)^{n_1}$, 则:

$$p^* = k_1 C_s^{n_1} \quad (4)$$

1.2 平行升华

反应物 A 与催化剂表面上活性组分 S 形成挥发性的吸附络合物 $A \cdot S$, $A \cdot S$ 一边生成 $R \cdot S$ 络合物, 一边自身升华, 被反应气流带走。对于 $A \cdot S(\text{固})$ 来说, 下一步是一个平行过程:



式中 R 为生成物。这时, 气固平衡体系中吸附剂为载体, 吸附质为 $A \cdot S$ 络合物。若用 $C_{A \cdot S}$ 表示 $A \cdot S(\text{固})$ 在单位质量载体上的量, 则:

$$C_{A \cdot S} = k_2 p_{A \cdot S}^{\frac{1}{n_2}} \quad (5)$$

$A \cdot S$ 既是一个络合物, 它与 S 之间必有明确的计量关系。若把气相中的 $A \cdot S$ 吸收破坏, 分析其中的 S 含量, 并以 S 在气相中单个分子存在折算为分压 p, 则 p 必与 $p_{A \cdot S}$ 成正比, 比例常数就是计量系数, 将这个常数合并入常数项, 则式(5)可以写为:

$$C_{A \cdot S} = k_2' p^{\frac{1}{n_2}} \quad (6)$$

式(6)中, $C_{A \cdot S}$ 仍不易直接测量, 为了用 C_s 代替它, 作如下推算:

将吸附了活性组分的载体看作活性表面, 即吸附剂, 将气相中的 A 看作吸附质, 则象通常反应动力学中的讨论那样, A 被吸附在活性表面的面积分数也服从弗郎德里奇式:

$$\frac{C_{A \cdot S}}{C_s} = k'_A p_A^{\cdot n_A} \quad (7)$$

$$\text{联立式(6)与式(7), 得: } p^{\cdot} = \hat{k}_2 p_A^{\cdot n_2} C_s^{n_2} = k_2 C_s^{n_2} \quad (8)$$

$$\text{式中: } \hat{k}_2 = (k_A / k'_2)^{n_2}; \quad n_2 = \frac{n_2}{n_A}; \quad k_2 = \hat{k}_2 p_A^{\cdot n_2}$$

其中: k_A 、 k'_2 、 n_A 均为常数, 在反应条件一定时, 即反应温度、转化率均为一定时, p_A^{\cdot} 、 k_2 都是常数, 可以用类似于 Levenspiel 处理失活动力学的方法进行实验测定。

1.3 连串升华

它的特点是在 A 与 S 形成络合物 A·S 以后, 并不挥发, 而是在进一步反应生成 R·S 后, 才一边分解, 一边升华流失。对于 A·S (固) 来说, 升华是一个连串过程。



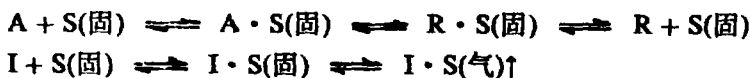
采用和平行升华类似的推导, 可得:

$$\begin{aligned} C_{R \cdot S} &= k'_3 p_R^{\cdot n_3} = k_3 p^{\cdot n_3} \\ \frac{C_{R \cdot S}}{C_s} &= k_R p_R^{\cdot n_3} \\ p^{\cdot} &= \hat{k}_3 p_R^{\cdot n_3} C_s^{n_3} = k_3 C_s^{n_3} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{式中: } \hat{k}_3 = \left(\frac{k_R}{k_3}\right)^{n_3}; \quad n_3 = \frac{n_3}{n_R}; \quad k_3 = \hat{k}_3 p_R^{\cdot n_3}$$

1.4 并列升华

活性组分与反应混合物中的杂质 I 发生作用, 生成挥发性络合物 I·S, 在反应进行的同时, I·S 络合物升华流失。



$$\text{同理可得: } p^{\cdot} = \hat{k}_4 p_I^{\cdot n_4} C_s^{n_4} = k_4 C_s^{n_4} \quad (11)$$

$$\text{式中: } \hat{k}_4 = \left(\frac{k_I}{k_4}\right)^{n_4}; \quad n_4 = \frac{n_4}{n_I}; \quad k_4 = \hat{k}_4 p_I^{\cdot n_4}$$

比较上述结果, 可知对不同的升华机理, 活性组分在气固两相间的平衡, 均可用一个形式上与弗郎德里奇式相同的方程式来描述:

$$p^{\cdot} = k_i C_s^{n_i} = \hat{k}_i p_i^{\cdot n_i} C_s^{n_i} \quad (12)$$

对于四种升华机理, $i = 1, 2, 3, 4$ 。一般来说, 可以概括为:

$$p^{\cdot} = k C_s^n = \hat{k} p_i^{\cdot n} C_s^n \quad (13)$$

式中的 n , 就是弗郎德里奇式中的 n 值, 而 k 值, 则是有关弗郎德里奇式中的几个常数以

及有关分压的组合。在反应温度、原料组成、转化率恒定时, k 与 n 都是常数。

若用 x_s^* (单位气体体积中活性组分的质量) 来表示与固相达到平衡时活性组分在气相中的含量, 按照理想气体定律:

$$x_s^* = \frac{Mp^*}{RT} \quad (14)$$

式中 M 为摩尔质量, R 为气体常数, T 为绝对温度。结合式(13):

$$x_s^* = \frac{MkC_s^n}{RT} = KC_s^n$$

$$\text{式中: } K = \frac{Mk}{RT} \quad (15)$$

2 升华流失动力学方程式

在一般情况下, 活性组分的升华流失, 要经历如下几步连串过程: 首先是活性组分从内表面上脱附; 接着从内表面向外表面扩散; 其后是从外表面向反应气流主体扩散, 最后被反应气流带走。

脱附过程的速度 N_s 可由普孝男方程式⁽⁵⁾ 确定, 对应于四种升华机理, 脱附物质分别是 S ; $A \cdot S$; $R \cdot S$; $I \cdot S$, 它们在载体上的量用 C_{is} 表示:

净脱附速度 = 脱附速度 - 吸附速度

$$N_s = k_a C_{is}^{\alpha} - k_b P C_{is}^{-\beta}$$

式中 P 为内表面处活性组分的分压, k_a 与 k_b 为脱附、吸附速度常数, α 、 β 为常数。在脱附达到平衡时, $N_s = 0$, 则:

$$P^* = \frac{k_a}{k_b} C_{is}^{\alpha+\beta} = k C_{is}^n$$

$$\text{在一般情况下: } N_s = \frac{k_b \left(\frac{k_a}{k_b} C_{is}^{\alpha+\beta} - P \right)}{C_{is}^{\beta}} = \frac{k_b (P^* - P)}{C_{is}^{\beta}}$$

参考式(7)、(10), 并用 k_x 代表 k_A 、 k_R 、 k_I :

$$N_s = \frac{k_b (P^* - P)}{(k_x P_{i1}^{\frac{1}{n}})^{\beta} C_s} = \frac{k_b \frac{RT}{M} (x_s^* - x)}{(k_x P_{i1}^{\frac{1}{n}})^{\beta} C_s} \quad (18)$$

$$\text{令: } \lambda_b = \frac{\overline{WM} (k_x P_{i1}^{\frac{1}{n}})^{\beta}}{k_b RT}; \quad \text{则: } N_s = \frac{\overline{W} (x_s^* - x)}{\lambda_b C_s} \quad (19)$$

式中 x_s 为内表面处气相中活性组分的实际含量, \overline{W} 为催化剂量, λ_b 为表示脱附过程阻力大小的一个系数。

内扩散是一个复杂的过程, 为了便于研究, 我们把它等价为一个经过一定当量距离 ΔL_1 , 在一定浓度梯度 $\frac{\Delta x_1}{\Delta L_1}$ 下的一个扩散过程, 这个扩散过程在孔口处的扩散速度为 N_1 , 则:

$$N_1 = \bar{W} A D_1 \frac{\Delta x_1}{\Delta L_1} = \bar{W} A \frac{D_1}{\Delta L_1} (x_s - x_l) = \frac{\bar{W}}{\lambda_1} (x_s - x_l) \quad (20)$$

式中 A 为孔口比表面积, D_1 为内扩散系数, x_l 为孔口处气相含量:

$$\lambda_1 = \frac{\Delta L_1}{A D_1}$$

λ_1 为内扩散阻力系数.

同理可得外扩散速度 N_2 :

$$N_2 = \bar{W} A D_2 \frac{\Delta x_2}{\Delta L_2} = \frac{\bar{W} A D_2}{\Delta L_2} (x_l - x_g) = \frac{\bar{W}}{\lambda_2} (x_l - x_g) \quad (21)$$

式中 $\Delta x_2 / \Delta L_2$ 为外扩散浓度梯度, x_g 为反应气流主体中活性组分含量. D_2 为外扩散系数, λ_2 为外扩散阻力系数.

反应器出口处活性组分被带出的速度, 即活性组分流失速度 N :

$$N = V \bar{W} x_g \quad (22)$$

由于反应前后催化剂质量发生变化, 因此物料衡算以载体质量为准. V 是单位时间通过单位质量载体反应气的出口体积, 称为载体空速.

在稳定状态下: $N_g = N_1 = N_2 = N$ (23)

$$\text{即: } \frac{\bar{W}(x_s^* - x_s)}{\lambda_g C_s^\beta} = \frac{\bar{W}}{\lambda_1} (x_s - x_l) = \frac{\bar{W}}{\lambda_2} (x_l - x_g) = \bar{W} V x_g \quad (24)$$

$$\text{故: } V x_g = \frac{x_s^*}{\lambda_g C_s^\beta + \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{1}{V}} \quad (25)$$

从物料衡算得到, 单位时间活性组分的流失量:

$$-\frac{dC_s}{dt} \bar{W} = V \bar{W} x_g \quad (26)$$

$$-\frac{dC_s}{dt} = V x_g \quad (27)$$

$$\text{结合式(27)、(25)和(15): } -\frac{dC_s}{dt} = \frac{K C_s^n}{\lambda_g C_s^\beta + \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{1}{V}} \quad (28)$$

式(28)是一个总速度方程式, 在特定的控制步骤情况下, 可以得到简化:

① 脱附控制: 这时, $\lambda_f C_i^f > \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{1}{V}$ (29)

$$-\frac{dC_i}{dt} = \frac{KC_i^a}{\lambda_f C_i^f} = \frac{K}{\lambda_f} C_i^{a-f} = \frac{K}{\lambda_f} C_i^a \quad (30)$$

② 非脱附控制: 这时, 脱附速度很快, 可以迅速达到平衡:

$$\lambda_f C_i^f < \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{1}{V} \quad (31)$$

式(28)可以简化为:

$$-\frac{dC_i}{dt} = \frac{KC_i^a}{\lambda_1 + \lambda_2 + \frac{1}{V}} = \frac{KC_i^a}{\lambda + \frac{1}{V}} = \frac{VKC_i^a}{1 + \lambda V} \quad (32)$$

式中: $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$; λ 表示内外扩散总阻力系数。

其中, 对扩散控制:

这时, 相对于扩散阻力, 载体空速 V 是很大的值, 即 $\lambda > \frac{1}{V}$, 式(32)可以简化为:

$$-\frac{dC_i}{dt} = \frac{K}{\lambda} C_i^a \quad (33)$$

对脱附、扩散都很快时:

这时, 相对于扩散阻力, 载体空速 V 是很小的值, 即 $\lambda < \frac{1}{V}$, 式(32)可以简化为:

$$-\frac{dC_i}{dt} = VKC_i^a \quad (34)$$

比较式(30)、(32)、(33)、(34), 可以看到, 在不同控制步骤时, 活性组分升华流失的速度都可以用一个统一的式子来概括:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k_s V C_i^s \quad (35)$$

在脱附控制时: $s = \alpha \quad k_s = \frac{K}{V\lambda_f}$ (36)

在非脱附控制时: $s = n \quad k_s = \frac{K}{1 + \lambda V}$ (37)

其中, 扩散控制时: $s = n \quad k_s = \frac{K}{\lambda V}$ (38)

脱附、扩散都很快, 都不控制时: $s = n \quad k_s = K$ (39)

定义 k_s 为升华系数, S 为升华级数, 式(35)就是我们导出的升华速度方程式。

当空速、温度一定, 反应条件一定时, 不论什么控制步骤, 升华级数和升华系数都是一个定值。因为 $\alpha < n$, 所以, 脱附控制时, 升华级数低, 随着扩散阻力增加, 升华级数增加, 到扩散控制时, 级数最大, 达到 n 。当脱附、扩散都很快时, 升华级数也是 n 。所以, 升华级数的大小, 主要用来判别是脱附控制还是非脱附控制。在非脱附控制的前提

下, 观察升华系数 k_s 与空速的关系。若 k_s 与空速无关, 是扩散很快的非扩散控制, 若 k_s 随空速增大而减小, 则是扩散控制的过程。

比较(36)、(37)、(38)、(39), 在不同控制步骤下, k_s 都与 K 成正比, 结合式(15)、(13), 写出 K 与有关物质分压的关系, k_s 也可以写为:

$$k_s = \hat{k}_s p_i^{\pi'} \quad \text{或:} \quad -\frac{dC_s}{dt} = k_s VC_s^s = \hat{k}_s p_i^{\pi'} VC_s^s \quad (40)$$

因此, 从升华系数与有关物质分压的关系, 可以确定升华机理。

若新催化剂上活性组分在载体上的含量为 C_{s0} , 即 $t=0$ 时, $C_s = C_{s0}$, 将式(39)积分, 得:

$$\left. \begin{aligned} S=1 \text{ 时} \quad C_s / C_{s0} &= \exp(-k_s Vt) \\ S \neq 1 \text{ 时} \quad C_s / C_{s0} &= [1 + (s-1)VC_{s0}^{s-1}k_s t]^{-\frac{1}{s-1}} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

式(41)为升华速度方程式的积分形式, 可以用来计算反应一段时间后, 载体上活性组分的残留量。

将式(27)和(35)联立, 得: $Vx_s = k_s VC_s^s$ 或: $x_s = k_s C_s^s$ (42)

这是升华速度方程式的气-固含量关系式。用来描述在反应一段时间后, 出口反应气流中活性组分含量与它在固相含量之间的关系。

3 升华型催化剂的失活动力学

催化反应速度与活性组分浓度密切相关, 按照活性中心衰化理论⁽⁶⁾, 用级数(m)表示这个关系, 这样:

$$-r_A = k_r C_s^m f(C_A) \quad (43)$$

C_A 为反应物浓度, k_r 为反应速度常数, 对于新催化剂:

$$-r_{A0} = k_r C_{s0}^m f(C_A) \quad (44)$$

$$\text{按照活性的定义:} \quad a = \frac{-r_A}{-r_{A0}} = \frac{k_r C_s^m f(C_A)}{k_r C_{s0}^m f(C_A)} = \left(\frac{C_s}{C_{s0}}\right)^m \quad (45)$$

$$\begin{aligned} -\frac{da}{dt} &= m\left(\frac{C_s}{C_{s0}}\right)^{m-1} \frac{d(C_s / C_{s0})}{dt} = m\left(\frac{C_s}{C_{s0}}\right)^{m-1} \frac{1}{C_{s0}} k_s VC_s^s \\ &= mC_{s0}^{s-1} k_s V \left(\frac{C_s}{C_{s0}}\right)^{s+m-1} = mC_{s0}^{s-1} k_s V a^{\frac{s+m-1}{m}} = k_d a^d \end{aligned} \quad (46)$$

式中 k_d 即为升华型催化剂的失活速度常数, 它等于:

$$k_d = mC_{s0}^{s-1} k_s V = mC_{s0}^{s-1} \hat{k}_s p_i^{\pi'} V \quad (47)$$

$$d \text{ 为升华型催化剂的失活级数:} \quad d = \frac{s+m-1}{m} \quad (48)$$

当 $m=1$ 时, 失活级数等于升华级数, 当 $m \neq 1$ 时, 失活级数并不等于升华级数。当 $d=1$

时, 不论 m 为何值, 升华级数总是等于 1.

式(46)就是我们导出的升华型催化剂失活速度方程式. 它说明, 列文斯比尔的失活动力学方程式, 完全可以适用于研究升华型催化剂的失活.

符 号 表

- a : 催化剂活性, $a = -r_A / -r_{A0}$; A : 催化剂微孔孔口比表面积, (M^2 / Kg 载体);
- C_s : 吸附在单位质量载体上的活性组分量, (Kg 活性组分/ kg 载体);
- $C_{A,s}$, $C_{R,s}$: 分别是吸附在单位质量载体上 $A \cdot S$ 络合物或 $R \cdot S$ 络合物的质量 (以活性组分计), (Kg 活性组分/ kg 载体);
- d : 失活级数; D_1 , D_2 : 分别是内外扩散系数;
- k_s , k'_s , k_2 , k'_2 , k_A : 常数, $(\text{大气压})^{-\frac{1}{n_1}}$; k , k_1 , k_2 , k'_1 , k_4 , k_1 : 常数, (大气压);
- k_r : 化学反应速度常数; k_s : 升华系数; (Kg / M^3);
- k_d : 普孝男方程式中脱附速度常数, (Kg / S); k_a : 普孝男方程式中吸附速度常数, ($kg / S \cdot \text{大气}$);
- K : 气固平衡常数; m : 常数, C_s 对于化学反应速度的级数;
- M : 摩尔质量, ($Kg / \text{摩尔}$); n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_A , n_R , n_1 , n : 相应的弗郎德里奇式中的常数;
- N_s , N_1 , N_2 , N : 分别是活性组分在催化剂表面上的脱附速度, 内、外扩散速度及被反应气流的带出速度, (Kg / S);
- p : 分压力, (大气压); p^* : 平衡分压力, (大气压);
- p_A , p_R , p_I : 分别是反应物、生成物及杂质的分压力, (大气压);
- $-r_A$: 反应物 A 的反应速度; $-r_{A0}$: 反应物 A 在新催化剂上的反应速度;
- R : 气体常数, $(\text{大气压} \cdot M^3 / \text{摩尔} \cdot K)$; S : 升华级数;
- t : 反应时间, (hr); T : 绝对温度;
- V : 单位时间通过单位质量载体的反应气体积 (载体空速), ($M^3 / Kg \cdot Hr$);
- \bar{W} : 以载体质量表示的催化剂量, (Kg); x : 活性组分在气相中的含量, (Kg / M^3);
- x_g : 活性组分在气流主体中的含量, (Kg / M^3); x_1 : 活性组分在孔口处气相中的含量, (Kg / M^3);
- x_s : 活性组分在内表面处气相中的含量, (Kg / M^3); x_s^* : 活性组分在气相中的平衡含量, (Kg / M^3);
- α , β : 普孝男方程式中的常数; λ : 包括内外扩散的总扩散阻力系数, $(\frac{Kg \cdot Hr}{M^3})$;
- λ_d : 脱附速度式中的常数, $(\frac{Kg \cdot Hr}{M^3})$; λ_1 : 内扩散阻力系数, ($Kg \cdot Hr / M^3$);
- λ_2 : 外扩散阻力系数, ($Kg \cdot Hr / M^3$).

参 考 文 献

- (1) O. Levenspiel. Chemical Reaction Engineering. 2nd. ed, John Wiley, New York, 1972, P537-566

- (2) S.T.Khang and O.Levenspiel. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12(2), 185-190, 1973
- (3) 谢有畅, 唐有旗等. *中国科学(B辑)*. No.8, 673, 1982
- (4) 刘英骏, 谢有畅等. *催化学报*. 6, 101, 1985
- (5) 黄开解, 万惠霖著. *催化原理*. 科学出版社, P235, 1983
- (6) R.W.Wojciechowski. *Cat. Rew.* 9(1), 79-119, 1974

The Loss Mechanism and Kinetics by Sublimation of Active Species on Subliming Catalyst

Zhao Zhengxing Liu Dazhuang
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The loss mechanism by sublimation of active species on subliming catalyst is divided into four categories, parallel, series, side by side and independent sublimation. The desorption isotherm and general kinetics equation of loss by sublimation of active species are recommended. It is proved that Levenspiel's deactivation kinetics equation can be applied to the study of deactivation of subliming catalyst.

Keywords: sublimation, catalyst poisoning, subliming catalyst