

色谱交点在多相催化研究中的应用

I. 芳烃在分子筛催化剂上的交点

刘大壮* 徐海升 杨碧光 徐 军 胡红嫣

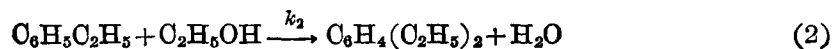
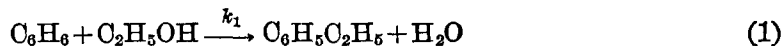
(郑州工学院化工系, 郑州, 450002)

测定了苯、甲苯、乙苯、二乙苯在四种分子筛催化剂上的保留体积。这些催化剂都被用于研究从苯和乙醇合成乙苯的反应中。发现了苯、甲苯、乙苯的 $\log V_R - 1/T$ 直线都有共同交点。证明了气相色谱中同系物交点的一般原则, 可以用在催化反应的研究中, 从而为该反应提供一些有用的信息。

气相色谱中, 保留体积 V_R 的对数与绝对温度 T 的倒数呈直线关系。刘大壮等曾经指出^[1], 同系物的这些直线, 有一共同交点。在气液色谱中, 交点位置与固定液无关, 可以用理想保留体积的方法预测^[2]; 在气固色谱中, 交点位置随吸附剂不同而变化, 但交点所处的温度与气液色谱相同^[1]。最近, 王福安等研究了有机硅、有机锡等复杂的同系物, 证明它们的 V_R 值, 也服从以上交点规律^[3]。蔡显鄂、朱京等在探讨气相色谱吸附过程的热力学函数变化规律时, 发现烷和醇类同系物在三种型号的 porapak^[4] 和硅胶上^[5] 的 $\log V_R - 1/T$ 直线, 也存在着共同交点, 并把交点称为等热力学点、等热力学温度。

气固催化反应与吸附密切相关。以 Langmuir 吸附等温式为基础建立的催化反应速度方程式定量地描述了吸附平衡常数与反应速度的关系。有些催化反应, 涉及同系物的吸附, 它们在催化剂上的保留体积是否还存在着交点呢? 研究交点的存在, 能否为该催化反应提供一些有价值的信息呢? 这是一个饶有兴趣的问题, 也是以前研究交点尚未涉及的问题。

近年来, 在分子筛催化剂上, 自苯合成乙苯, 引起了人们的注意^[6]。Becker 等^[7] 指出, 用乙烯作乙基化剂, 反应属 Langmuir-Hinshelwood 机理。用乙醇作为乙基化剂的研究, 正处于工业开发的阶段^[8,9]。在合成乙苯反应中, 反应物苯, 生成物乙苯, 副产物二乙苯(有时还有微量的甲苯), 正好构成一组同系物。我们选定这一反应, 作为探讨交点规律在催化反应中应用的一个例子。其反应方程式是:



实 验

催化剂制备 南开大学无胺法合成的 NaZSM-5 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$), 先用盐酸交换成 HZSM-5, 再用浸渍法制成磷、镁复合改性的改质型催化剂, 最后再与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 一齐挤压成型。实验用的四种催化剂是:

1 号: 含 P_2O_5 6%, MgO 3%, 成型时, 分子筛和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的重量比为 1:1。

1990 年 3 月 17 日收到。

2号: P_2O_5 与 MgO 的含量与1号相同, 成型时分子筛与 $\gamma-Al_2O_3$ 的重量比为 7:3.

3号: 是氢型分子筛和 $\gamma-Al_2O_3$ 以 1:1 的重量比成型制得.

4号: P_2O_5 和 MgO 的含量与1号相同, 但成型时, 添加了硅藻土和膨润土, 重量比为: 分子筛: $\gamma-Al_2O_3$:硅藻土:膨润土=4:4:9:3.

这四种催化剂中, 1号和2号是配比不同的同类型催化剂, 3号和4号则是相差较大的另外两种催化剂, 主要目的在于观察交点存在的广泛性以及交点和催化活性及选择性是否存在一定关系.

活性测定 在常压微型固定床积分反应器内测定催化剂的活性. 反应管内径为 5 mm, 催化剂颗粒度为 20—40 mesh, 装入量为 0.5 g. 反应前在 540°C 下通空气活化 4 h. 反应产物分为油相和水相, 油相在 102G 型气相色谱仪上分析, ODMC-1B 型色谱数据处理机直接打印结果. 用纯样品配制测定校正因子, 并在接近实验的反应液中各组分浓度下反复进行校核. 在二乙苯的浓度(wt%)为 2% 左右时, 其绝对误差为 $\pm 0.1\%$, 相对误差为 $\pm 5\%$. 苯与乙苯的含量较高, 其相对误差要小一些.

保留体积的测定 在上海分析仪器厂出产的 100 型气相色谱仪上进行保留值的测定. 高纯氮为载气, 热导池为检测器, 不锈钢柱管, 内径 6 mm, 长 1 m. 先把催化剂粉碎成 60—40 mesh, 装柱前在 500°C 马弗炉内焙烧 4 h, 装柱后, 再用氮气在 250°C 下吹扫 2 h, 然后测定数据. 用 $\gamma-Al_2O_3$ 为固定相时, 先粉碎并筛取 40—60 mesh 部分, 400°C 马弗炉内烘烤 4 h, 装柱后使用前用氮气在 250°C 下吹扫 2 h.

所有测定的保留体积 V_R , 均已换算为柱温下的保留体积.

结果和讨论

活性测定结果 分别在反应器内装石英砂、 $\gamma-Al_2O_3$ 、硅胶, 在同样反应条件下(380°C, 苯与乙醇的摩尔比为 5:1)进行实验, 均无乙苯生成, 说明体系无催化作用. 几种催化剂均有催化反应能力. 经连续 25 小时的实验, 证明催化剂的稳定性良好. 根据分析结果, 算出苯的转化率并推算出气相各组分的分压. 用相同条件下苯的转化率表示催化剂的活性; 用两步速率常数之比 $K(k_2/k_1)$ 表示催化剂的选择性. 显然, K 值越小, 标志着乙苯再烃化生成二乙苯的相对速度越小, 转化的苯更多的得到乙苯.

按照我们对此反应动力学的研究^[10], K 值可以从气相中苯和乙苯的分压 (P_B 和 P_{EB}) 算得:

$$P_{EB} = \frac{1}{1-K} (P_{B0}^{1-K} P_B^K - P_B) \quad (3)$$

式中 P_{B0} 是气相中苯的初始分压.

K 值是一个与原料配比无关的常数, 2号催化剂在 380°C 的实验结果说明, 它们的确相互接近(见表1). 在同样条件下, 几种催化剂的活性和选择性列在表2中.

芳烃在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的交点 $\gamma-Al_2O_3$ 是催化剂的成分之一, 本身并无催化活性. 作为对比, 首先测定了苯、甲苯、乙苯、正丙苯、二乙苯在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的保留体积, 作 $\log V_R - 1/T$ 直线, 将各线向高温方向延长, 诸芳烃的直线交于一点(见图1). 为了准确的得到交点位置, 用作图所得的交点位置作为初值, 在计算机上进行优化搜索, 找出交点位置:

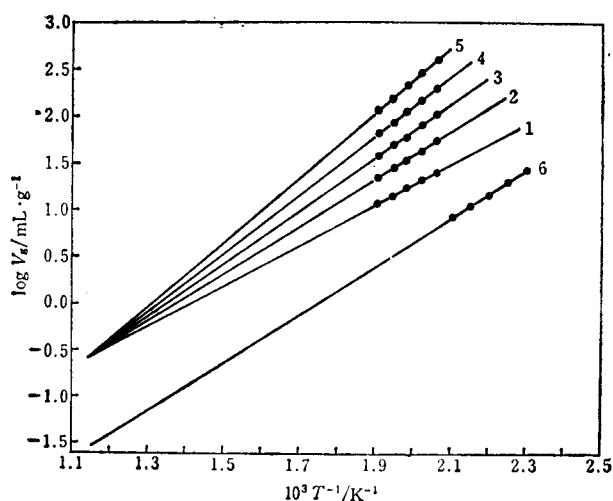
$$\log V_R^0 = -0.60, \quad 1/T_0 = 1.14 \times 10^{-3}$$

表1 380°C下2号催化剂的 K 值

苯:乙醇 (mol)	油相组成(mol%)			气相分压(MPa)					K
	苯	乙苯	二乙苯	苯	乙苯	二乙苯	乙醇	水	
2:1	68.56	27.21	4.23	4.43	1.76	0.27	0.93	2.73	0.728
3.5:1	79.65	18.70	1.65	6.09	1.43	0.13	0.50	1.98	0.728
5:1	83.81	15.69	0.50	6.92	1.30	0.04	0.27	1.60	0.724
8:1	89.80	9.80	0.40	7.97	0.87	0.04	0.17	1.09	0.725

表2 催化剂的活性、选择性与 $\log V_g^0$ 的关系

催化剂	2号	1号	3号	4号
$\log V_g^0$	0.371	0.211	-0.032	-0.371
苯的转化率(mol%)	16.28	16.19	16.38	13.46
K	0.72	0.79	0.90	1.50
S_E	31.38	25.26	19.26	12.67

图1 芳烃在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的交点图

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—正丙苯; 5—二乙苯; 6—正己烷

也测定了正己烷在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的保留体积, 它的 $\log V_g - 1/T$ 直线与芳烃无共同交点, 说明交点对非同系物是敏感的。

芳烃在催化剂上的交点 测定了苯、甲苯、乙苯、二乙苯在四种催化剂上的保留体积, 作这些化合物的 $\log V_g - 1/T$ 直线, 向高温方向延长, 可以看到, 在每一种催化剂上, 苯、甲苯、乙苯都有一共同交点(见图2)。从各化合物的回归直线方程:

$$\log V_g = A + B/T \quad (4)$$

得到的 A 、 B 值, 反算 V_g 与实验值甚为接近, 相对误差绝对值的平均值都在 1.6% 以下, 拟合效果很好。用这些回归直线外推到交点温度处的 V_g 值, 在同一催化剂上, 苯、甲苯、乙苯的 V_g 值果然都很接近, 证明交点是存在的。

比较四种催化剂上的交点温度, $1/T_0$ 都在 1.14×10^{-3} 处, 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、气液色谱的芳烃

交点位置都相同。说明气相色谱中交点位置的一般原则，可以适用于低级芳烃-分子筛的系统。

芳烃在四种催化剂上交点的 $\log V_g^0$ 值，以及在 380°C ，苯与乙醇摩尔比 5:1，重量空速 11.25 h^{-1} 相同条件下苯的转化率和 K 值一同列在表 2 中。从表 2 的结果可以看出，表示选择性的 K 值与 $\log V_g^0$ 值之间存在着明显的相关关系，这个关系可用下述经验式表示：

$$(1/K)_{380^\circ\text{C}} = 1.065 + 0.963 \log V_g^0 \quad (5)$$

表 2 中列出的 S_E ，可以作为选择性的辅助指标。从中可以直观地看出， K 越小，选择性越好。它的定义是：

$$S_E = \frac{\text{油相产物中乙苯的摩尔分率}}{\text{油相产物中二乙苯的摩尔分率}} \quad (6)$$

$\log V_g^0$ 与 S_E 同样密切相关， $\log V_g^0$ 越大， S_E 也越大，催化剂的选择性越好。

从表 2 苯的转化率上看其活性，2 号、1 号、3 号的转化率大体相同，都是 16%，4 号的转化率只有 13%，其中 $\log V_g^0$ 也最小。 $\log V_g^0$ 太小时，转化率是否也很低呢？我们测定了这样一组数据：在反应时，把 1 号催化剂过热到 700°C ，转化率下降到 10%，不能满足工艺要求。将这个催化剂取出，测其保留体积，寻找交点位置，结果苯、甲苯、乙苯交点处的 $1/T_0$ 仍为 1.14×10^{-3} ，但 $\log V_g^0$ 下降到 -0.939 。看来 $\log V_g^0$ 太小，催化剂活性也有明显下降。

按照蔡显鄂、朱京对等热力学点的讨论，在交点处，同系物各化合物在吸附剂上自由能相等，这时亚甲基对吸附自由能贡献等于零。因此，在 $1/T_0$ 相同的情况下， $\log V_g^0$ 的大小，是分子筛类催化剂对低级芳烃（不包括二乙苯）吸附能力的一个综合表征。 $\log V_g^0$ 越大，对低级芳烃吸附能越强，对反应越有利。表 2 的结果，是等热力学点在多相催化中应用的一个实例。因此，我们认为，研究芳烃在分子筛催化剂上的保留体积的交点，对研究催化剂的活性、选择性可以提供有用的信息。

但是，从交点图来看，在这四种催化剂上，二乙苯的 $\log V_g^0 - 1/T$ 直线，与低级芳烃都没有共同交点，过热后衰化的 1 号催化剂上也有相同的情况。这就是说，在分子筛类催化剂上，二乙苯的吸附与苯、甲苯、乙苯不相当于同系物。二乙苯是不希望得到的副产物，它在分子筛催化剂上的反常表现，可能会影响到催化剂的选择性。反常情况的出现，可能与二乙苯分子体积大有关，确切的原因还有待于进一步探讨。

气固色谱尤其是催化剂作为吸附剂时，情况比较复杂。因此，在应用交点规律时，要比较慎重。本文给出的二乙苯与低级芳烃没有共同交点就是一个例子。蔡显鄂等报道的醇类在三种 porapak 上的交点温度 $1/T_0 \times 10^3$ 为 1.29, 1.30, 1.29，与我们报道过的 1.30 几乎相同，

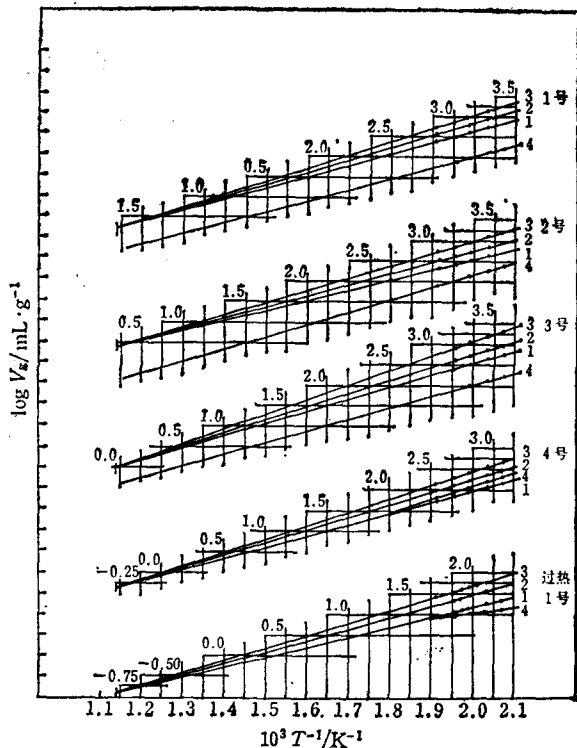


图 2 芳烃在分子筛催化剂上的交点图

1—苯；2—甲苯；3—乙苯；4—二乙苯

但烷烃所处的温度不相同也是一个例子。看来气固色谱交点位置的规律,还有待大批实验数据的积累和总结。

参 考 文 献

- [1] 刘大壮,黄恩才,张量渠,王福安,化学学报,1983, 29, 227.
- [2] 刘大壮,王福安,化学学报(增刊),1981, 145.
- [3] 王福安,马元凯,色谱,1987, 6, 396.
- [4] 蔡显鄂,朱 京,蒋 彤,化学学报,1985, 43, 1131
- [5] 蔡显鄂,邓海滨,朱 京,化学学报,1988, 46, 49.
- [6] 藏雅茹,陶克毅,李赫胥,催化学报,1982, 3, 74.
- [7] Becker, K. A.; Karge, H. G.; Streubel, W. D., *J. Cat.*, 1973, 28, 403.
- [8] 沈东敏,王桂茹,徐振铨,王祥生,石油化工,1988, 17, 685.
- [9] 潘履让,郝玉芝,李赫胥,燃料化学学报,1988, 16, 199.
- [10] 胡红嫣,刘大壮,“第五届全国催化学术报告会论文摘要集”,1990,兰州,第397页。

The Application of Gas Chromatographic Intersections in the Study of Heterogeneous Catalysis

I. Intersection of Aromatic Compound on Zeolite Catalysts

Liu, Da-Zhuang* Xu, Hai-Sheng Yang, Bi-Guang Xu, Jun
Hu, Hong-Yan

(Chemical Engineering Department Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou, 450002)

Abstract

The retention Volumes of benzene, toluene, ethylbenzene and diethylbenzene are measured on four zeolite catalysts. All of these catalysts are used to synthesize ethylbenzene from benzene and ethyl alcohol. It is found that, the $\log V_r - 1/T$ lines of benzene, toluene, ethylbenzene have a same intersection, therefore, the general law of organic homologous intersection in gas Chromatography can be applied to the study of catalysis and can give some information for this catalytic reaction.