

高温下甲苯在不同去阳离子丝光沸石上的吸附性质和表面反应

钟万蕊 胡家芬 钟爱莲 曹屹娴 李全芝*

(复旦大学化学系)

用脉冲色谱法测量了不同交换度的 NaHM 上甲苯的吸附热, 并用动态法测量了程序升温脱附和反应。结果表明: 吸附量小于 5 微升/克, 交换度小于 32% 时, 主要显示 Na^+ 中心的吸附性质。其吸附热基本上不随交换度变化。交换度大于 32% 时, 在 H^+ 中心上的吸附渐趋显著, 吸附热也随交换度的增加而渐次下降。

比保留体积随交换度变化的曲线在交换度为 32—41% 处有极大值。通过吸附熵的计算认为这可能与交换过程中主孔道阳离子空间位阻的下降有关。

氢型丝光沸石是一种多功能催化剂, 研究丝光沸石在去阳离子过程中的吸附性质及催化活性的变化是有意义的。Eberly^[1] 和 Митин^[2] 等曾以苯为吸附质进行了研究。本文则在接近反应温度的条件下, 以甲苯为吸附质进行了这方面的工作。

实验方法和结果

(一) 试剂

原料为合成的钠型丝光沸石 (NaM) 其单胞组成为: $\text{Na}_{4.98} \text{H}_{0.85} (\text{Al}_{5.83} \text{Si}_{42.17} \text{O}_{96}) \cdot 25.77 \text{H}_2\text{O}$ 。用 NH_4Cl 溶液交换, 再经 550°C 焙烧而制得不同交换度的 NaHM。其组成和比表面见表 1。

表 1 不同去阳离子丝光沸石的组成和比表面

样 品	硅铝比	交换度 (%)	单胞中 Na^+ 数量	比 表 面 (米 ² /克)	样 品	硅铝比	交换度 (%)	单胞中 Na^+ 数量	比 表 面 (米 ² /克)
NaHM-98	14.2	97.8	0.11	570	NaHM-32	—	32.3	3.37	520
NaHM-90	—	89.5	0.53	569	NaHM-13	—	13.2	4.32	510
NaHM-78	—	77.8	1.11	570	NaHM-9	—	9.2	4.52	474
NaHM-60	—	59.9	2.01	517	NaHM-2	—	2.2	4.87	487
NaHM-41	—	40.8	2.95	500	NaM	14.4	0	4.98	416

表 1 硅铝比以化学分析法测量; 交换度 (被 NH_4^+ 交换的 Na^+ 百分数) 以火焰光度法测量。

本文于 1982 年 5 月 8 日收到。

* 参加本工作的还有姜慧文、金雅萍、陈海鹰。

(二) 甲苯在不同交换度的丝光沸石上的吸附热和吸附熵

用脉冲色谱法〔3〕测定甲苯在 NaHM 样品上的吸附热。甲苯吸附量为 2 微升/克催化剂, 载气为氢。测量温度范围, 对交换度小于 60% 的样品为 623—663K, 交换度大于 78% 的样品, 为了避免测量过程中发生反应, 采用 559—578K。

吸附过程的熵变由下式计算: 式中 V_g 为比保留体积, d 为催化剂堆比重。

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (1)$$

而

$$-\Delta G = RT \ln(V_g \cdot d) \quad (2)$$

吸附过程的热力学函数列于表 2。NaM 的吸附热为 21.7 千卡/摩尔; 交换度小于 41% 的 NaHM 吸附热基本保持不变, 为 20.9—20.1 千卡/摩尔; 交换度增加, 吸附热随之下降, 在交换度为 98% 时为 17.3 千卡/摩尔, 与盐酸交换的 HM17.4 千卡/摩尔〔3〕相同。这一变化以图 1 表示。

将各温度下的比保留体积对交换度作图, 可得到图 2 的一组曲线。每条曲线在交换度为 32—41% 范围内均有一极大值。

表 2 甲苯在不同 NaHM 上的热力学数据*

样 品	T (K)	V_g (毫升/克)	$-\Delta H$ (千卡/摩尔)	$-\Delta G$ (卡/摩尔)	$-\Delta S$ (卡/度·摩尔)	样 品	T (K)	V_g (毫升/克)	$-\Delta H$ (千卡/摩尔)	$-\Delta G$ (卡/摩尔)	$-\Delta S$ (卡/度·摩尔)
NaHM-98	559	202	17.3	5501	21.1	NaHM-32	623	2002	20.3	9027	18.1
	569	154		5292	21.1		633	1595		8887	18.9
	578	123		5103	21.1		643	1166		8627	18.2
NaHM-90	559	433	18.7	6353	22.1	NaHM-13	623	1716	20.4	8853	18.5
	569	311		6092	22.2		633	1288		8636	18.5
	578	246		5919	22.1		643	947		8379	18.6
NaHM-78	559	1266	19.3	7555	21.0	NaHM-9	623	1353	20.5	8571	19.2
	569	931		7343	21.0		633	992		8318	19.3
	578	673		7086	21.1		643	712		8025	19.5
NaHM-60	623	779	19.4	7870	18.5	NaHM-2	623	805	20.9	7931	20.8
	633	625		7687	18.5		633	554		7587	21.0
	643	475		7458	18.6		643	442		7420	20.9
NaHM-41	623	1961	20.1	9002	17.8	NaM	623	167	21.7	6005	25.2
	633	1478		8789	17.9		633	126		5744	25.3
	643	1200		8664	17.8		643	108		5638	25.0

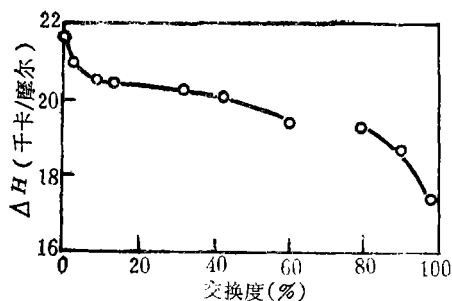


图 1 吸附热随交换度的变化

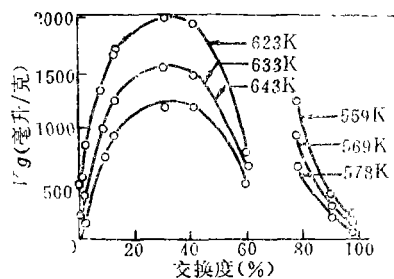


图 2 比保留体积随交换度的变化

(三) 甲苯在不同交换度的丝光沸石上的程序

升温脱附

用动态法^[5]测得甲苯在 NaHM 样品上的程脱谱示于图 3。甲苯吸附量为 5 微升/克催化剂，载气为氦。

图 3 中，曲线 1, 2, 3, 4 为交换度小于 32% 的样品上第一针进样的程脱谱。这些程脱谱的峰形都和 NaM 相似，有一个主峰和一个拖尾峰。主峰的峰温 (T_{MI}) 也很接近，NaM 为 402°C，其余三个样品分别为 399°C, 389°C 和 387°C。曲线 5, 6, 7, 8 为交换度大于 32% 的样品上的“特征峰形”（在讨论中说明）。这些样品均有三个脱附峰，并且随着交换度的增加峰形向 NaHM-98 趋近。

分析程脱产物组份列于表 3，在交换度 32% 的样品上开始显示出歧化活性，随着交换度增加歧化活性也增加。

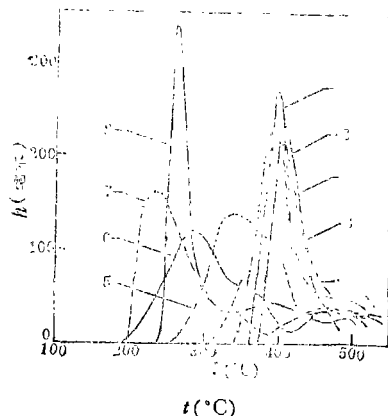


图 3 甲苯在不同交换度 NaHM 上的程脱谱

（）中的数字为进针次数。

1. NaM<1>; 2. NaHM-9<1>;
3. NaHM-13<1>; 4. NaHM-32<1>;
5. NaHM-32<4>; 6. NaHM-60<3>;
7. NaHM-78<2>; 8. NaHM-98<1>.

表 3 吸附量为 5 微升/克时甲苯在 NaHM 上的程脱产物

组 分 样 品	非芳烃 C ₅	苯 B	甲苯 T	二甲苯 X	(B+X) %(重)	X/B (摩尔)	进针 次数	实 验 后 样品颜色
NaHM-98	9.0 7.6	15.0 16.5	68.8 68.8	7.1 7.1	22.1 23.6	0.36 0.32	1 2	灰 黑
NaHM-78	17.3 4.4	33.5 9.9	43.7 82.0	5.5 3.6	39.0 13.5	0.12 0.27	1 2	灰黑近黑色
NaHM-60	11.5 7.0	20.3 10.3	62.7 80.1	5.5 2.7	25.8 13.0	0.20 0.20	1 2	灰黑带褐色
NaHM-32	6.0 7.6	8.9 7.2	82.3 83.1	2.8 2.1	11.7 9.3	0.24 0.23	1 2	灰 色
NaHM-13	11.8 6.3	4.3 2.3	83.9 91.4	— —	— —	— —	1 2	灰黑带褐色
NaHM-9	21.1 8.0	2.8 2.4	76.1 89.6	— —	— —	— —	1 2	灰 色
NaM	11.2 9.0	0.9 0.8	87.9 90.2	— —	— —	— —	1 2	白 色

讨 论

(一) 去阳离子过程中表面吸附中心的变化

1. 关于吸附中心的性质 甲苯在 NaM 上的吸附热和程脱峰温 T_{MI} 都高于 NaHM-98，因此在该复盖度下，甲苯在 Na^+ 中心上的吸附强度强于 H^+ 中心。交换度小于 32% 的样品，程脱谱和吸附热都与 NaM 的相近。切割程脱组份，可看到产物中的苯和非芳烃主要在 400°C 以上的拖尾峰中生成，似为裂解产物，并没有观察到质子酸催化的歧化、异

构化、脱烷基等反应。因此认为：在交换度小于32%，吸附量小于5微升/克时，甲苯主要吸附在 Na^+ 中心上。交换度大于41%时，吸附热和程脱峰温 T_{MI} 都随交换度增加而下降，峰形也发生了变化，出现了峰Ⅱ。同时，表3中的二甲苯含量也表明了质子酸中心的催化活性随交换度增加逐渐增高的趋势。切割程脱组份，可发现歧化反应的温度范围和图3中的峰Ⅱ大致相应。这些现象说明：吸附量小于5微升/克时，在交换度为32%的样品上，甲苯在较强的 H^+ 中心（歧化中心）上的吸附开始显示出来。随着交换度的增加， H^+ 中心的贡献也逐步增大。在峰Ⅱ的温度范围内，同时存在 H^+ 中心和 Na^+ 中心上的脱附物，单从程脱谱上并不能把这两种中心分开，但却可根据质子酸中心的催化特性从程脱产物来判断 H^+ 中心上的吸附。

2. 程脱峰的“漂移”现象和“特征图谱” 在实验中发现，除了NaM和NaHM-98外，其余各样品都存在着程脱谱的“漂移”现象。其中，NaHM-13和NaHM-9只观察到峰温随进针次数增加而降低，而NaHM-60（包括NaHM-32和NaHM-78）的峰形

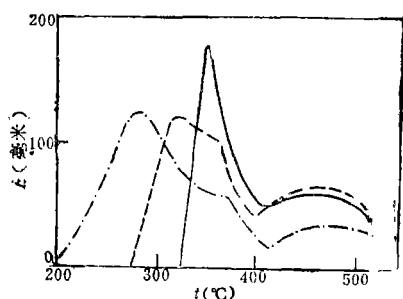


图4 NaHM-60上程脱谱的“漂移”

进针次数：一次——，二次----，三次-.-.

也发生变化（图4）。这种漂移现象可能和程脱过程中样品结焦有关（表3）。在含 Na^+ 的样品中，本来就存在 Na^+ 的空间位阻，如再结焦，孔道容易堵塞，使相继进针的甲苯不能象原来那样接近较强的中心，而只能吸附在较弱的中心上。在交换度大于32%的样品上，第一针的程脱谱中，峰Ⅱ被峰Ⅰ掩盖，随着进针次数增加，图谱向低温漂移后才能看到峰Ⅱ，而形成显示出表面上不同吸附中心的“特征图谱”。因此，我们就以第一针的峰温 T_{MI} 和初始吸附热对照，而以特征图谱来分析活性中心性质。

3. 关于交换过程中歧化中心的形成 交换度大于32%的样品中，只有NaHM-98活性比较稳定。含 Na^+ 样品的歧化活性随进针次数的增加下降很快，说明 Na^+ 对催化剂的稳定性影响很大。适合生产使用的HM，其 Na^+ 含量必须低于0.2%。在低复盖度下， H^+ 中心的吸附特性从NaHM-32开始显示出来。我们又观察了吸附量很大时程序升温反应的情况（表4）。测得从NaHM-13开始就显示出歧化活性。这是因为在吸附量很大时，该样品上为数很少的歧化中心才有可能被甲苯复盖并起催化作用（在低复盖度下，甲苯优先吸附在较强的 Na^+ 中心上）。看来，交换度低的样品不显示歧化活性并不是由于歧化中心不能形成，而是由于其数量太少的缘故。

表4 大吸附量时甲苯在NaHM上的程脱产物和脱附量

组分 %	非芳烃				苯		甲苯		二甲苯 (B+X)		X/B	脱附量
	C ₅	B	T	X	% (重)		(摩尔)		(微升/克)			
样品												
NaHM-98	2.4	11.8	77.2	8.6	20.4	0.54	50					
NaHM-60	2.7	11.9	78.5	6.9	18.8	0.42	35					
NaHM-32	2.4	5.1	89.7	2.8	7.9	0.40	36					
NaHM-13	6.6	2.5	89.9	1.1	3.6	0.33	29					
NaHM-9	7	—	93	—	—	—	33					
NaM	9	—	91	—	—	—	25					

(二) 去阳离子过程中阳离子空间位阻的变化

图2中的极大可能与交换过程中阳离子空间位阻的变化有关。我们按Barrer等所用方法^[6]计算了按理想定位模型吸附时各种自由度对熵的贡献，结果列于表5。其中

$(\bar{S}_I + \bar{S}_R) - (\bar{S}_{I_0} + \bar{S}_{R_0})$ 的差值, NaM 为 -1.7 卡/度·摩尔。一般认为, 吸附质分子由气态转到吸附态, 分子内部振动、转动和整个分子的转动自由度会受到限制, 这项差值应为负值^[6]。而在这里却随交换度增加而变为正值并逐渐增大。这可能是因为甲苯在 NaHM 上的吸附并不完全符合理想定位模型, 随着交换度增加, 孔道中 Na^+ 数目减少, 空间位阻效应减小, 吸附态甲苯分子沿孔道的平动逐渐增加。而这项一维平动自由度包括在 $(\bar{S}_I + \bar{S}_R)$ 中了。

表 5 各种 NaHM 上甲苯吸附熵的计算结果

样 品	温度 (K)	S_g^0	$-\Delta S$	$\bar{S}_s$	$\bar{S}_c$	S_{th}	${}_3\bar{S}_v$	$\bar{S}_I + \bar{S}_R$	${}_3\bar{S}_{Tg}$	$\bar{S}_{I_0} + \bar{S}_{R_0}$	A
熵单位 (卡/度·摩尔)											
NaM	623	102.8	25.2	77.6	5.4	72.2	14.2	58.0	43.1	59.7	-1.7
NaIM-2	623	102.8	20.8	82.0	5.4	76.6	14.5	62.1	43.1	59.7	+2.4
NaHM-9	623	102.8	19.2	83.6	5.5	78.1	14.5	63.6	43.1	59.7	+3.9
NaHM-13	623	102.8	18.5	84.3	5.5	78.8	14.5	64.3	43.1	59.7	+4.6
NaHM-32	623	102.8	18.1	84.7	5.9	78.8	14.5	64.3	43.1	59.7	+4.6
NaIM-41	623	102.8	17.9	84.9	5.8	79.1	14.5	64.6	43.1	59.7	+4.9
NaHM-60	623	102.8	18.5	84.3	5.2	79.1	14.5	64.6	43.1	59.7	+4.9

表中 S_g^0 为吸附质蒸气在 1atm 下的标准摩尔熵^[7]; $\bar{S}_s$ 为吸附态的偏摩尔熵;

$\bar{S}_c$ 和 S_{th} 分别为吸附态的偏摩尔构型熵*和热熵; ${}_3\bar{S}_v$ 是整个吸附态分子的偏摩尔振动熵;

${}_3\bar{S}_{Tg}$ 为气相标准平动熵; $(\bar{S}_I + \bar{S}_R)$ 及 $(\bar{S}_{I_0} + \bar{S}_{R_0})$ 分别为吸附态和气态分子内部振动、转动和整个分子转动熵的总和。

* 计算 $\bar{S}_c$ 时, $\theta = N_s/B$, N_s 以测定吸附热的进样量 0.002 毫升/克计算, B 为各样品的吸附中心数, 以相应温度下用静态重量法测得的吸附量计算, A 代表 $(\bar{S}_I + \bar{S}_R) - (\bar{S}_{I_0} + \bar{S}_{R_0})$ 。

根据 Katsanos 等在均匀表面上定位吸附时计算净保留体积的公式^[8]进行讨论:

$$V_n = \frac{h^3 \cdot B \cdot q_v \cdot q_{sint} \cdot \exp(-\Delta H/RT)}{(2\pi MKT)^{3/2} \cdot q_{Gint}} \quad (3)$$

式中 q_v 和 q_{sint} 分别为吸附态的振动和内部运动配分函数, q_{Gint} 为气态吸附质内部运动配分函数, B 为吸附剂表面上的吸附中心总数。

式(3)中各项配分函数都分别与表 5 中的熵值对应。与 $(\bar{S}_I + \bar{S}_R)$ 对应的 q_{sint} 随交换度而变化。因为其中也包括了那项一维平动对配分函数的贡献。影响 V_n 的还有 ΔH 和 B 。在交换度为 0—41% 范围内, ΔH 变化小, 而平动自由度的贡献显著增加, 同时 B 也有些增加。在这两方面因素的影响下, 出现了图 2 中比保留体积随交换度上升的趋势。可以认为, 这种上升趋势主要是由阳离子空间位阻的减少而引起的。在交换度大于 41% 时, 比保留体积随交换度增加而下降。由式(3)看出, 这与吸附热的下降有关。

在样品的交换和分析过程中, 曾得到王新民、章剑秋同志的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Eberly, P.E. Jr., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2404 (1963).
[2] Мишин, И.В. и др., *Изв. Акад. Наук. СССР Сер. Хим.*, 1017 (1973).
[3] 胡家芬等, *催化学报*, **2**(3), 217 (1981).
[4] Vladimir Ponec *et al.*, "Adsorption on Solids" London Butterworths, 136 (1974).
[5] 李全芝等, *催化学报*, **2**(4), 228 (1981).
[6] Barrer, R.M., *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1111 (1957).
[7] Rossini, F.D. *et al.*, "Selected Values of Properties of Hydrocarbons", 215 (1947).
[8] Katsanos, N. A. *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **74**(3), 575 (1978).

ADSORPTION PROPERTIES AND SURFACE REACTIONS OF TOLUENE ON VARIED DECAATIONATED MORDENITES AT HIGHER TEMPERATURES

Zhong Wanbi, Hu Jiafen, Zhong Ailian,
Cao Qixian and Li Quanzhi

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The adsorption heat of toluene on varied decationated mordenites was determined by pulse chromatographic technique. The temperature programmed desorption and reactions were determined by the flowing method. These results show, when the amount of adsorption is less than 5 $\mu\text{l/g}$ and the exchange ratio is less than 32%, it is mainly the adsorption properties of Na^+ site that appears; the adsorption heat is almost independent of the exchange ratio. When the exchange ratio is more than 32%, with increasing exchange ratio, the adsorption on H^+ site becomes more and more apparent, and the adsorption heat decreases gradually.

The curves of specific retention volume vs exchange ratio pass through a maximum when the exchange ratio is within 32—41%. This phenomenon may be related to the decrease of steric effect of the cations in the main channel with the increase of exchange ratio, according to the values of entropy obtained by calculation.