

讲 座

固体催化剂的研究方法

第三章 热分析在催化研究中的应用(下)

刘 金 香

(中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023)

7 催化剂老化和失活机理的研究

引起催化剂老化和失活的机理很多,一般可分为两类:一是由于杂质或毒物的化学吸附、分解产物或固体杂质的沉积,覆盖在催化剂表面造成的失活;二是由于烧结或结构改变,使催化剂活性表面下降或化学组成改变造成的失活。此外活性组份流失和价态变化有时也是导致催化剂失活的重要原因。由于催化剂老化前后的热行为不同,故可借助热分析由热量和质量的变化判断催化剂老化和失活机理。

7.1 由于中毒造成的失活

催化剂毒物通常是由反应原料带入的杂质和反应过程中生成的产物中含有的对催化剂有毒的物质。因为它们在很多浓度下就对反应有明显的抑制作用,所以称之为毒物。根据它们与催化剂相互作用的强弱,分为永久性毒物和暂时性毒物。

早期曾有人用 DTA 技术对检测氨、水和二氧化硫对镍/硅藻土催化剂的中毒进行了尝试,发现新鲜催化剂于 H_2 气氛下的 DTA 曲线上出现一个很高的氢吸收峰,这三种毒物使催化剂中毒后,其氢吸附峰高明显降低。并发现氨、水是暂时性毒物,中毒后可以用氮气吹扫而去除,氢吸附峰高可以恢复;而二氧化硫是永久性毒物,催化剂中毒后即使经长时间氮气吹扫,其氢吸附峰高仍保持原来的低水平。因此 DTA 技术用于镍催化剂中毒检测是比较易行的一种方法。

之后又有人用差示扫描式量热法(DSC)技术,研究了二氧化硫对碱金属氧化物和贵金属净化催化剂的中毒作用。净化反应系指汽车尾气中的毒物。一氧化碳和烃类转化为无毒气体,发现新鲜催化剂于 CO 气氛下的 DSC 曲线上出现一个 CO 氧化放热峰。二氧化硫使催化剂中毒后, CO 氧化放热峰的位置发生位移。为考察二氧化硫对催化剂的中毒作用,将碱金属氧化物和贵金属催化剂于含有质量分数为 1×10^{-4} 的 SO_2 的混合气中加热处理到 $500^\circ C$,然后冷却至室温,再于 CO 气氛下进行 DSC 测量,发现前者 CO 转化温度提高 $100^\circ C$,后者只提高 $30^\circ C$,说明贵金属催化剂比碱金属氧化物催化剂有更高的抗毒能力。

7.2 由堵塞或覆盖造成的失活

由于不同的催化剂所催化的反应各异,在反应过程中出现在催化剂表面的沉积物也各种各样。最常见的是含碳化

合物的沉积,通常称为积炭。因为以有机物为原料的催化反应过程几乎都可能发生积炭,对积炭的研究也比较多,对此将在本章第 8 节专述。下面只介绍另一种常见的、由杂质或固体副产物的覆盖所导致的失活。

王琪等^[28]曾用 DTA - TG 技术,研究了常压气相催化聚合制三聚氯氰活性炭催化剂的失活机理,图 25 为各种催化剂样品的 DTA 曲线。

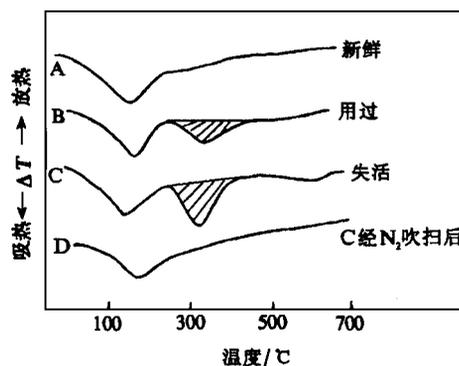


图 25 各种催化剂样品的 DTA 曲线

由图 25 可见,在新鲜催化剂的 DTA 曲线 A 上只于 $110^\circ C$ 出现一个脱水吸热峰。在使用后的催化剂的 DTA 曲线 B 上,除脱水峰外还于 $330^\circ C$ 出现了第二个吸热峰。为考察第二个峰是否与催化剂失活有关,将完全失活的催化剂 DTA 曲线 C 与 B 比较,发现 DTA 曲线 C 与 DTA 曲线 B 十分相似,而且第二个吸热峰比曲线 B 更明显。显然催化剂失活与第二吸热峰有关。之后将完全失活的催化剂于 $380^\circ C$ 用氮气吹扫 4 h,发现 TG 曲线上有失重。再将吹扫后的催化剂样品进行 DTA 测量,得到曲线 D,发现第二个峰消失,同时催化剂活性得到部分恢复。这说明催化剂失活是由于某种覆盖物造成的。根据反应期间有乳白色物质从炭样中升华出来的迹象推测,催化剂失活原因可能是反应副产物,即四聚物和少量多聚物在催化剂表面沉积,堵塞了催化剂细孔或覆盖催化剂内表面所致。第二吸热峰是四聚氯氰分解为二聚氯氰。TG 结果表明,四聚物可以通过氮气吹扫去除,而多聚物即使在氮气氛下加热到 $500^\circ C$ 经长达 4 h 吹扫也难以去除,这与工业上用氮气吹扫催化剂后,其活性也不能完

全恢复的结果一致。

7.3 由烧结造成的失活

烧结通常是负载型催化剂失活的主要原因,因为负载型催化剂的金属活性组份在载体表面呈高分散态,并具有高比表面积。在高温下,特别是在高温下还原时不仅会引起载体比表面积下降,而且还会引起金属粒子聚集,即由小晶粒长成大晶粒。通常将这种现象称为烧结,由于它可使催化剂金属活性表面大幅度下降,从而造成催化剂失活。

顺酐加氢制 - 丁内酯反应,采用的是 CuO - ZnO - Al₂O₃ 催化剂。为了选择还原温度,先将催化剂于某一设定温度下还原,然后由 TG 测量 CO 吸附量,并依此检验还原后的催化剂是否有烧结现象。图 26 为 CO 吸附量与还原温度的关系。

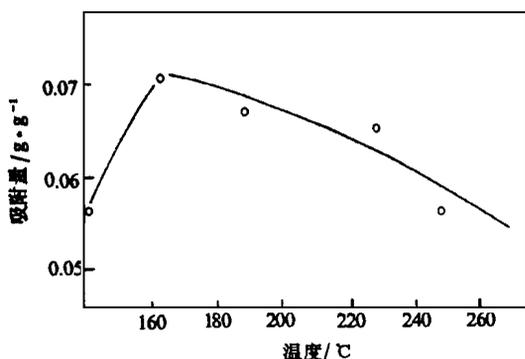


图 26 CO 吸附量与还原温度的关系

由图 26 可见,催化剂于 140 还原后的 CO 吸附量比较低。这是因为还原温度低,只有部分 CuO 还原为 Cu⁰,而在 160 还原时获得最大的 CO 吸附量。之后随温度的升高,其 CO 吸附量呈下降趋势。这主要是由于随还原温度的增高,有越来越多的 Cu⁰ 被烧结所致。

低压合成甲醇催化剂也是采用 CuO - ZnO - Al₂O₃ 催化剂。但制备方法与同类催化剂有所不同。它的主活性组份 CuO 的含量(质量分数,下同)为 52.5%,有两种来源,一部分是由硝酸盐与碳酸钠沉淀经焙烧得到的 CuO,一部分是由于焙烧后另加入的碳酸铜经还原得到的 CuO。用热分析方法分析国内外催化剂组成的比较见表 17。

表 17 外 1# 和内 2# 催化剂主组份的含量比较^[11]

催化剂	表面水/ %	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ ·H ₂ O/ %	CuO/ %
外 1#	6.8	45.8	22.2
内 2#	4.8	23.0	37.2

用对 CO 吸附能力表征外 1# 和内 2# 催化剂的相对初活性。图 27 为两种催化剂于 50 等温吸附 CO 的 TG 曲线。

由图 27 可见,在外 1# 催化剂的等温 CO 吸附 TG 曲线上出现很大的增重。而对内 2# 催化剂的 CO 吸附增重相当小。这是因为内 2# 催化剂中的碳酸铜含量在还原过程中的吸热不足以平衡 CuO 还原引起的放热,产生生温使主活性金属组份 Cu⁰ 烧结所致。而外 1# 催化剂中碳酸铜和氧化铜含量的设计正好使前者还原吸热与后者还原放热抵消。由

于还原温度平稳,未出现烧结,从而使催化剂保持良好的吸附性能。

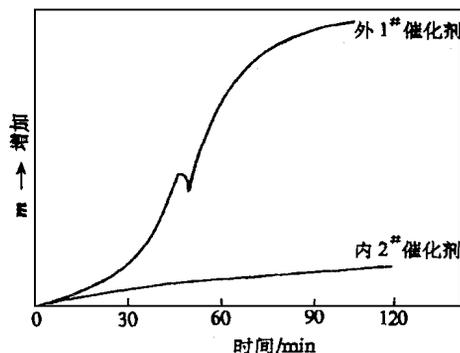


图 27 外 1# 和内 2# 催化剂 CO 吸附 TG 曲线

7.4 由结构组成改变造成的失活

沸石催化剂失活的原因大多是由于积炭。有些情况下骨架铝的脱落也可导致催化剂活性下降甚至失活^[29]。热分析用于检测沸石催化剂积炭已很普遍,但用于脱铝检测还很少。在此,以甲醇制低碳烯烃 ZSM - 5 沸石催化剂为例,说明用热分析如何得到催化剂脱铝的信息和数据。

以乙胺为吸附质,用热重程序升温热脱附技术测量 ZSM - 5 沸石催化剂酸性。表 18 列出了 ZSM - 5 催化剂于各种条件下的乙胺吸附量和覆盖度的计算结果。

表 18 催化剂于各种条件下的乙胺吸附量和覆盖度

反应温度 /	气氛	w _c / %	乙胺吸附量/ g g ⁻¹		覆盖度	
			弱酸中心	强酸中心	弱酸中心	强酸中心
500	N ₂	—	20.17	28.24	1	1
400	甲醇	1.5	19.60	28.48	0.97	1
600	甲醇	6.9	8.37	13.40	0.41	0.47
去炭后	—	—	16.6	19.90	0.82	0.70

注:乙胺吸附量为每克催化剂吸附的乙胺质量,下同。

在 500 于 N₂ 气氛下处理的 HZSM - 5 沸石脱胺 TG 曲线上出现两个失重段。若以这两个失重段脱胺量分别为弱、强酸部位满覆盖,则覆盖度减少多少,就意味着弱、强酸中心数损失多少。由表 18 可见,甲醇于 400 反应有少量积炭。积炭后乙胺在催化剂弱、强酸部位的覆盖度基本未变。甲醇于 600 反应时积炭量较大,积炭后乙胺在催化剂弱、强酸部位的覆盖度下降至 0.41 和 0.47。这显然是由于积炭覆盖的结果。而烧掉炭后乙胺在弱、强酸部位的覆盖度仍远低于满覆盖值。这可能是由于高温引起骨架铝脱落的结果。这样,对弱酸中心相当于满覆盖的脱胺量 20.17 g/g 减去 600 烧炭后的脱胺量 16.6 g/g,即为由脱铝造成的脱胺量下降值;由去炭后的脱胺量 16.6 g/g 减去 600 积炭样的脱胺量 8.37 g/g,即为由积炭造成的脱胺量下降值。由积炭和脱铝造成的弱、强酸中心上的脱胺量下降情况见表 19。由表 19 可见,为检测沸石催化剂是否有脱铝现象,可比较积炭样和消炭样的脱胺量或覆盖度的变化。

表 19 由积炭和脱铝引起的脱铝量下降值

失活原因	弱酸中心		强酸中心	
	/ mg g ⁻¹	/ % *	/ mg g ⁻¹	/ % *
积炭	8.2	40.8	6.5	23.0
脱铝	3.6	17.7	8.3	29.5

* 占满覆盖度时乙胺吸附量的质量分数。

8 沸石催化剂积炭行为的研究

沸石催化剂上积炭是裂化、异构化、重整、烷基化及聚合等有机反应中常见的现象。由于积炭覆盖了活性中心或堵塞了孔道,阻止反应物接近活性中心和畅通的孔道,导致催化剂活性下降甚至失活。因此积炭成为沸石催化反应中普遍关注的问题。

大量试验结果表明,沸石催化剂上的积炭主要是在酸中心上发生,特别是强酸中心更易产生积炭,其积炭量与酸量有很好的对应关系。同时沸石的孔径和孔结构也是影响积炭的重要因素。对某一反应若采用 X 型和 Y 型大孔沸石,由于孔内具有较大的自由空间,有利于大分子如多环芳烃的生成,且难于从孔径较小的孔道扩散出去而导致积炭。用 ZSM-5 等中孔沸石时,由于骨架结构中没有大于孔道的空腔,限制了大的缩合分子形成,而可能使积炭减少。因此为减少积炭,适应某种催化反应的要求,常采用某些金属阳离子调节沸石催化剂的表面酸性和孔径。此外,沸石自身的性质如硅铝比、晶粒大小等以及反应条件如温度、压力、反应物浓度、空速等对沸石催化剂表面积炭也产生一定的影响。鉴于热分析特别是热重法可以原位定量检测积炭,所以研究积炭的原因,考察各种因素对积炭的影响也就不难实现。

8.1 甲醇转化为低碳烯烃沸石催化剂上的积炭行为^[30]

8.1.1 沸石结构对积炭的影响

采用三种不同孔结构的沸石:小孔沸石(八元环) - 毛沸石(HE)和类毛沸石(HS);中孔沸石(十元环) - Fu 沸石, ZSM-5 和 ZSM-11 沸石;大孔沸石(十二元环) - 丝光沸石(HM)和 Y 沸石(HY)。这三种不同孔结构的沸石对甲醇转化为低碳烯烃都有一定的选择性,但由于积炭行为不同,沸石的稳定性相差较大,故用热重法考察了沸石结构对积炭的影响。

图 28 为甲醇于 375 °C 在不同结构沸石上的积炭 TG 曲线。图 28 表明,积炭初速率按以下顺序递减:

毛沸石(小孔) > 类毛沸石(小孔) > HY 沸石(大孔) > 丝光沸石(大孔) > Fu 沸石(中孔) > HZSM-5(中孔)、HZSM-11(中孔)。

总积炭量按以下顺序递增:

HZSM-5(中孔)、HZSM-11(中孔) < Fu 沸石(中孔) < 丝光沸石(大孔) < 类毛沸石(小孔) < 毛沸石(小孔)、HY 沸石(大孔)

可以看出,无论是大孔还是小孔沸石,它们的积炭初速率和积炭量均大于中孔沸石。这是由于中孔沸石的择形作用,限制了大分子烃类尤其是稠环烃在孔道内生成,从而抑制了积炭形成。而中孔沸石中又以 HZSM-5 积炭趋势最小,这是由于 HZSM-5 沸石具有高形状选择性的结果。

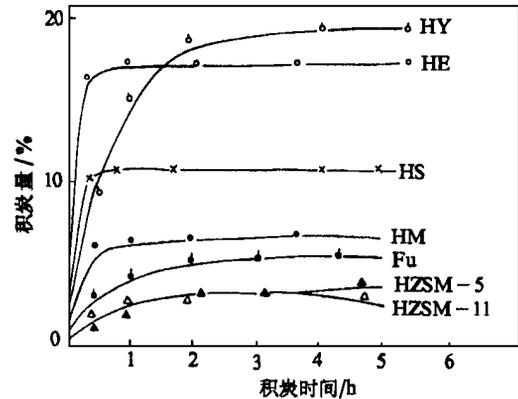


图 28 在不同结构沸石上的积炭 TG 曲线

8.1.2 沸石酸性对积炭的影响

影响积炭的另一重要因素是沸石的酸性。为了解酸性对积炭的影响,用氨吸附法测量了上述沸石的酸性,在它们的脱氨曲线上皆出现两个峰分别与弱酸、强酸中心相对应,甲醇转化为烃过程的积炭量是在强酸部位发生。表 20 列出了各种沸石强酸部位的脱氨量和它们的起始积炭速率。

表 20 各种沸石催化剂强酸部位脱氨量与起始积炭速率

沸石	$n(\text{SiO}_2)$ / $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	脱氨峰温 / °C	脱氨量 / mmol g ⁻¹	积炭温区 / °C	起始积炭速率
					/ $10^{-3} \text{g}(\text{min} \cdot \text{g})^{-1}$
毛沸石	7	534	0.66	300 ~ 330	59.5
类毛沸石	7	450	0.61	320 ~ 345	54.9
HF 沸石	30	450	0.28	324 ~ 375	26.5
HZSM-5	48	460	0.30	580 ~ 663	0.4
HZSM-11	66	460	0.28	535 ~ 632	0.4
丝光沸石	10	475	0.39	319 ~ 336	38.9
HY 沸石	4	485	0.60	340 ~ 410	1.9

表 20 结果表明,沸石强酸部位酸量随硅铝摩尔比增高按如下顺序递减:

毛沸石 > 类毛沸石 > HY 沸石 > 丝光沸石 > HF 沸石 > HZSM-5 > HZSM-11

其起始积炭速率递减顺序为:

毛沸石 > 类毛沸石 > 丝光沸石 > HY 沸石 > HZSM-11 > HZSM-5

可见,除 HY 沸石外,起始积炭速率与酸量有一定的对应关系。即起始积炭速率最大者也具有最大的酸量。其中 HY 沸石与毛沸石和类毛沸石具有相近的酸量,但起始积炭速率却有很大不同。这是因为它们的孔径和结构不完全相同。毛沸石和类毛沸石的孔口比 HY 沸石小,笼比 HY 沸石大,在笼中形成的大分子不易向外扩散,而且孔口很快被堵塞,因而积炭比 HY 沸石快;就相同孔径而言,丝光沸石虽属大孔,而且酸量居中,但由于它是扭曲的,相当一维孔道结构,其孔口也易被积炭堵塞,故其起始积炭速率比 HY 沸石快。HF 沸石虽然酸量小而且又具有限制大分子形成的择形作用,但它的外表面大故其起始积炭速率比其它中孔沸石快。HZSM-11 和 HZSM-5 酸量最小又具有择形作用,限制大分子在孔道内的形成,因此是所考察的沸石中抗积炭能力最强者。因此,在比较不同结构沸石的初始积炭速率时,

除酸性外还要考虑其结构的影响。

8.1.3 阳离子改质对积炭的影响

一些研究表明,往沸石上引入某些阳离子可以调节沸石的酸性和孔径,不但可以减少强酸位的酸中心数,而且可以抑制链增长、环化和芳构化反应,从而减少积炭的生成,增加沸石催化剂的稳定性。为此对活性比较稳定的 HZSM-5 沸石添加磷、镁、锰、锌等进行改质,并用热重法考察这些阳离子对积炭的影响。图 29 为不同阳离子改质的 ZSM-5 催化剂在 450 °C 恒温积炭的 TG 曲线。

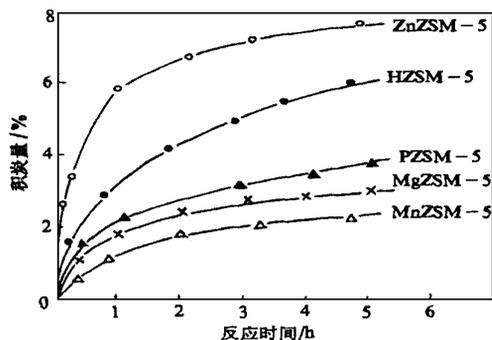


图 29 不同阳离子改质的 ZSM-5 催化剂的积炭 TG 曲线

由图 29 可以看出,除 Zn 改质外,其它阳离子改质的 ZSM-5 沸石催化剂上的积炭,皆比 HZSM-5 沸石上的积炭少,其积炭量按以下顺序递减:

$$\text{ZnZSM-5} > \text{HZSM-5} > \text{PZSM-5} > \text{MgZSM-5} > \text{MnZSM-5}$$

酸量测定结果表明,改质后强酸部位的酸量皆有所下降。这可能是由于引入的阳离子占据了沸石的部分强酸位置,因此可以认为改质的 ZSM-5 沸石上积炭的减少,是由于沸石表面强酸位酸量下降和孔径变窄的缘故。

甲醇转化为低碳烯烃的活性表明:除 Zn 外,其它阳离子改质的 ZSM-5 沸石催化剂活性下降的趋势皆比 HZSM-5 慢,说明用阳离子进行调变,不仅可以减少沸石催化剂上的积炭,而且有利于提高催化剂稳定性。

8.2 催化裂化干气与苯烃化制乙苯高硅沸石催化剂上的积炭行为^[31]

催化裂化副产干气包括甲烷、氮、CO₂、乙烯、丙烯和丁烯等。裂化干气与苯烃化制乙苯,系指其中 10%~30% 的乙烯与苯烃化制乙苯的过程。

8.2.1 反应时间对积炭的影响

单组份以苯、乙烯、丙烯为反应物,体积分数为 10%,以乙苯、异丙苯为产物;双组份以苯/乙烯,苯/丙烯为反应物,体积分数为 30%/7.5%。反应温度为 400 °C,考察了反应时间对反应物和产物积炭的影响,图 30 为反应物和产物于 400 °C 恒温积炭的 TG 曲线。

由图 30 可见,单、双组份反应物积炭皆随反应时间增加而增加。其中苯/乙烯积炭随反应时间的增加基本是直线上升趋势;苯/丙烯、乙烯、丙烯积炭趋势相近,皆为先快后慢;

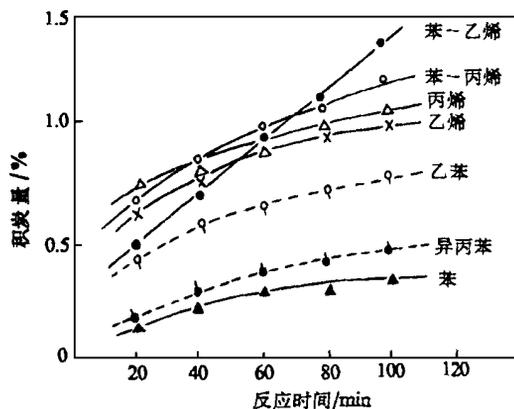


图 30 反应物和产物积炭 TG 曲线

苯在相同的反应时间内的积炭远低于其它反应物;产物乙苯和异丙苯积炭随时间增加也呈上升趋势,其积炭量介于乙烯和苯之间。

所有积炭曲线皆可用 Voorhies 经验式表示

$$w_c = K_c \cdot t^u \quad (4)$$

式中, w_c 为积炭量, %; K_c 、 u 为常数; t 为反应时间, min。将式(4)取对数,则

$$\log w_c = \log K_c + u \log t \quad (5)$$

$\log w_c$ 对 $\log t$ 作图为一曲线,斜率为 u ,由截距求 K_c 。

8.2.2 反应温度对积炭的影响

单组份以苯、乙烯为反应物,体积分数为 10%,以乙苯为产物;双组份以苯/乙烯为反应物,体积分数为 30%/7.5%。考察了反应温度对单、双组份反应物和产物积炭的影响,图 31 为反应物和产物积炭与反应温度的关系。

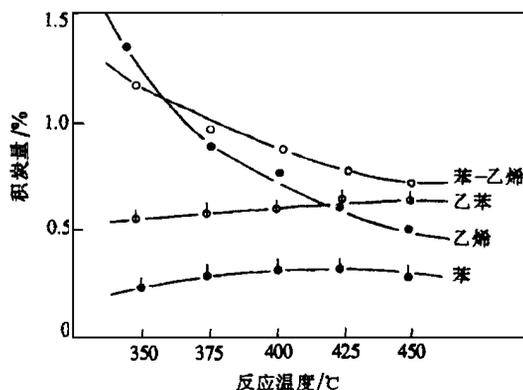


图 31 反应物和产物积炭与反应温度的关系

由图 31 可见,苯积炭随温度变化很小,这可能是由于苯具有大 π 键,由于共轭较应使苯环较稳定,使 C-H 断键发生缩合较困难,故其积炭少,随温度升高积炭不明显。乙烯积炭随温度升高迅速下降,这是因为在低温下乙烯容易在酸性部位发生聚合生成链状化合物,由于移动性小而吸附于沸石孔内,表现有较多的积炭;当温度升高时,吸附物移动性增加,同时裂解和氢转移反应增强,使其脱附转移到气相产物

中去,表现为积炭量减少。反应产物乙苯积炭随反应温度的增高而缓慢增高,这是因为乙苯在较高温度下容易裂解成苯和乙基正碳离子,后者易在沸石骨架中再聚合为空间位阻较大的高级脂肪族化合物,同时苯环上有烷基链时,烷基易脱

氢而发生交联生成缩合物,即积炭前身。

8.2.3 反应物和产物浓度对积炭的影响

反应温度 400 ,考察了反应物和产物浓度对自身积炭的影响,图 32 为反应物和产物积炭与其浓度的关系。

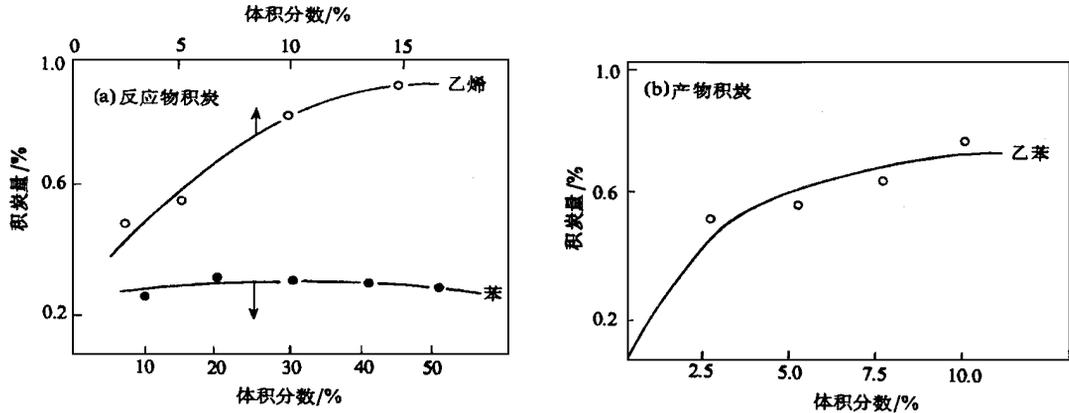


图 32 反应物、产物积炭与其体积分数的关系

由图 32(a)可见,苯积炭在体积分数 < 15 %时,随体积分数增加呈上升趋势,之后积炭几乎不再增长;乙烯积炭随体积分数增加迅速上升,当体积分数 > 10 %时其增量变小。由图 32(b)可见,产物乙苯的积炭量开始随体积分数的增高而增高,当体积分数 > 7.5 %时其增势变小,逐渐趋于平稳。

9 吸附与反应机理的研究

催化反应进行的必要条件是至少有一种反应分子被吸附在催化剂表面,即反应分子在金属活性中心上的吸附和活化是反应必经步骤,其次反应分子在催化剂表面吸附强度适度是推进反应的重要条件。因此研究催化剂的吸附性质对了解催化剂的反应性能和反应机理是十分重要的。热分析用于催化剂吸附研究,不仅对催化剂的吸附行为可做出定性

的表征,如吸附可能性、吸附温度、吸附态等,而且对催化剂的吸附能力可做出定量表征,如吸附量、吸附热、吸附-脱附动力学参数等,并依此可从不同角度探讨与揭示反应机理。

9.1 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 高温超导氧化物上晶格氧的脱附、吸附及氧化反应机理^[32]

本章 2.4 节提到,由于 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 晶体上以 O(1)、O(2)、O(3) 和 O(4) 标记的氧原子在一定条件下可以互换,曾把它作为 CO 氧化催化剂,为了研究晶格氧的行为,用 TG-DTG 对 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 于 N_2 气氛下脱氧和于 O_2 气氛下吸氧的行为进行了跟踪,图 33 (a)、(b) 分别为 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 于 N_2 气氛下脱氧和于 O_2 气氛下吸氧的 TG-DTG 曲线。

由图 33 可见,在程序升温 DTG 曲线上于 460 ~ 700

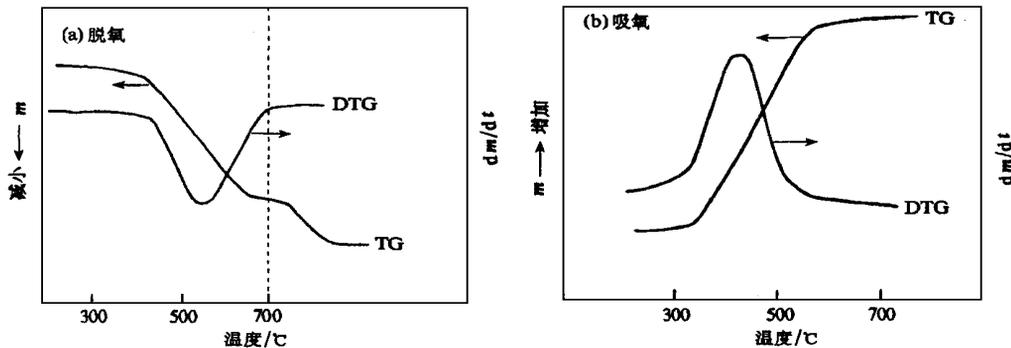
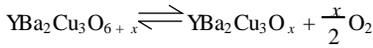


图 33 催化剂于 N_2 气氛下脱氧(a)和于 O_2 气氛下吸氧(b)的 TG-DTG 曲线

温区出现一个峰,在 TG 曲线有对应的失重,之后随着温度恒定 TG 曲线也处于恒定值。在自然冷却过程中仍有部分失重。所有的失重都归于 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 晶胞中氧原子的失去,这部分氧应该是晶胞中最易失去的那部分氧原子。同时

可以看出,脱氧后的 $YBa_2Cu_3O_6$ 于 O_2 气氛下的程序升温 DTG 曲线上于 330 ~ 500 温区出现一个与在 N_2 气氛下相反方向的峰,在 TG 曲线上有对应的增重是由于晶格氧空位又吸入了氧所致。



脱氧量与吸氧量基本符合,说明 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 正交晶体结构损失的氧原子可由气相氧原子得到完全补充,即从四方结构又复原为正交结构。

由于 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 晶体上那部分可移动的氧原子可借助气相氧构成自身的氧循环,故 CO 氧化反应,应属于具有电子转移的有氧参与的氧化还原反应机理。

9.2 NaY 负载 Ag 上的氧吸附及丙酮酸乙酯生成机理^[32]

Ag/NaY 是一种良好的氧化脱氢催化剂,氧在 Ag/NaY 上的吸附态早有研究,程序升温脱附 (TPD) 和电子自旋共振 (ESR) 研究结果表明:氧在 NaY 负载 Ag 上吸附形成 Ag—O—Ag 这样一个具有桥形结构的物种。它是催化反应中的关键物种,为将 Ag/NaY 催化剂用于乳酸乙酯脱氢制丙酮酸乙酯反应,用热分析方法对氧在 Ag/NaY 催化剂上的吸附态进行了考察。首先将催化剂于 N_2 气氛下程序升温到 500 处理,然后冷却至室温切换为 H_2 气还原到 500 ,冷却时观测 Ag^0/NaY 的吸氧行为,此时是吸氢气中的氧。

TG 跟踪结果表明,吸氧温区为 200 ~ 室温。表 21 列出了吸氧温区的吸氧量和按桥式吸附计算的理论吸氧量。

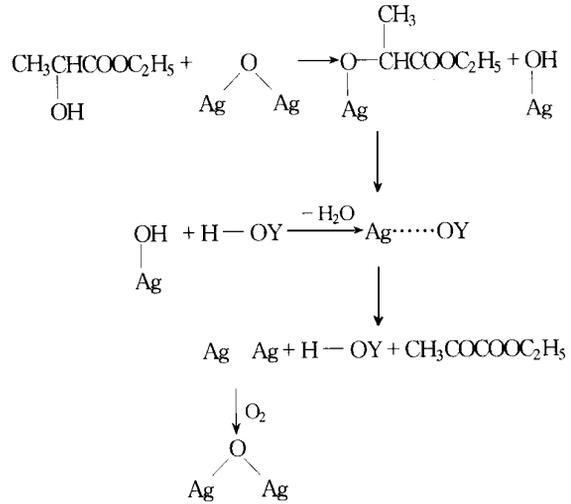
表 21 氧在 Ag^0/NaY 上的吸附量与理论吸附量的比较

试样量 / mg	Ag 负载量 / %	理论吸附量 / mg	实际吸附量 / mg	实测/理论值	吸附态
30.07	47.8	1.06	1.78	1.67	桥式 线式
32.35	52.7	1.26	1.88	1.49	桥式 线式
34.93	55.4	1.43	1.46	1.02	桥式 —
35.45	64.2	1.68	1.06	0.63	桥式 —
44.45	70.9	2.33	1.20	0.51	桥式 —

从表 21 可见,Ag 负载量低时,实际吸氧量大于理论值,说明除桥式吸附态 Ag—O—Ag 外尚有线式 Ag—O 吸附。当 Ag 负载量为 55.4% 时,其实际吸氧量与理论值符合很好,说明此时均为桥式吸附。当 Ag 负载量超过该值时实际吸氧量均小于理论值,这可能是由于 Ag 的聚集。由于桥式吸附的氧原子是关键物种,理论上应该是 Ag 的负载量为 55.4% 的催化剂活性最好,但实际上是 Ag 负载量为 64.2% 的催化剂表现出最好的活性、选择性和产率,这说明催化剂

的化学环境是复杂的,催化活性是各种影响因素综合制约的结果。

根据上述表征,丙酮酸乙酯生成机理可揭示如下:



即乳酸乙酯首先吸附在吸附了氧的 Ag 表面发生解离吸附,之后有 B 酸的 H—OY 给出质子 H 与载体上的 —OH 基生成

水后变成质子接受体 $\cdots Y$,它很容易从 $CH_3CHCOOC_2H_5$ 基获得质子,完成乳酸乙酯到丙酮酸乙酯的转化。

9.3 纳米级 Au/ - Al_2O_3 催化剂上的 O_2 、CO 和 H_2 吸附及氧化反应机理

早期对一般负载 Au 催化剂的吸氧行为已有报道,指出在 < 170 情况下负载 Au 催化剂是不吸氧的,直到 200 才有较明显的吸氧行为,但对高分散态的负载 Au 催化剂上的氧吸附尚未见报道,为此用热分析方法对沉积 - 沉淀法制备的纳米级 Au/ - Al_2O_3 催化剂的吸氧行为进行了考察。先将催化剂于 N_2 气氛下程序升温到 350 ,然后切换空气观察冷却过程中的质量变化。图 34 为纳米级 Au/ - Al_2O_3 催化剂于 N_2 气氛下程序升温 and 于空气下程序降温的 TG-DTG 曲线。

由图 34 纳米级 Au/ - Al_2O_3 (a) 可以看出,在程序升温段 DTG 曲线上出现三个峰,在其 TG 曲线上皆有对应的失

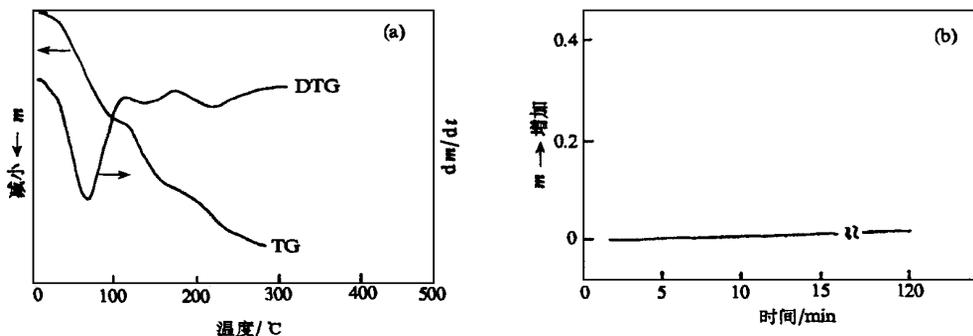


图 34 催化剂于 N_2 气氛下程序升温 (a) 和于空气下程序降温 (b) 的 TG-DTG 曲线

重,为脱表面吸附水和载体脱羟基水,但在冷却 TG 曲线上图 34(b) 没发现任何质量变化,说明纳米级 Au/ - Al₂O₃ 催化剂在 340 ~ 室温区间不吸附氧,这与早期报道不完全相同。与此同时用同样的方法又考察了纳米级 Au/ - Al₂O₃

催化剂的吸 CO 和吸 H₂ 行为。图 35 为纳米级 Au/ - Al₂O₃ 催化剂于 N₂ 气氛下的程序升温和于 CO 或 H₂ 气氛下程序降温的 TG- DTG 曲线。

从图 35 (b) 可见,与图 34 (b) 所不同的是在 CO 或 H₂ 下

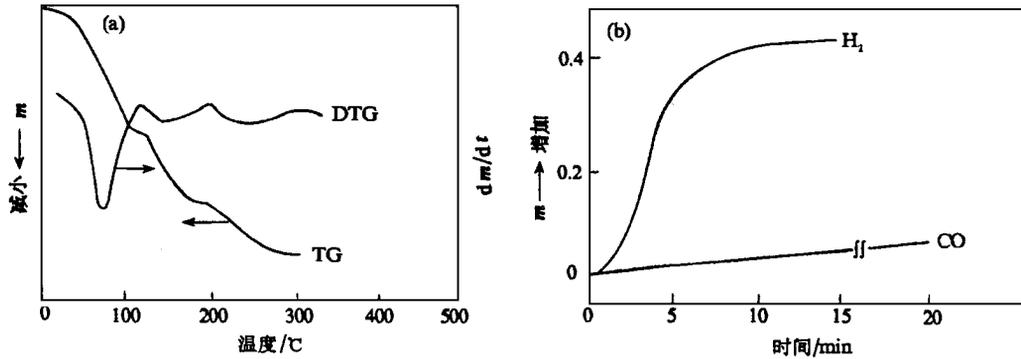


图 35 催化剂于 N₂ 气氛下程序升温(a)和于 CO 或 H₂ 气氛下程序降温(b)的 TG- DTG 曲线

的冷却 TG 曲线一开始就出现增重,直到冷却到室温仍增重不止,这显然是由于吸 CO 和吸 H₂ 所致。

以上结果表明,纳米级 Au/ - Al₂O₃ 催化剂是不吸附氧的,但吸附 CO 和 H₂,因此对纳米级 Au/ - Al₂O₃ 催化剂上进行的 CO 氧化反应和氢氧化反应^[33],首先被吸附活化的反应物分子是 CO 和 H₂ 而不是 O₂,因此 CO 或 H₂ 在纳米级 Au/ - Al₂O₃ 催化剂上的氧化反应,应按 Eley - Rideal 机理进行。

10 多相催化反应动力学研究

多相催化过程所涉及的反应包罗万象,如吸附、脱附、氧化、还原、加氢、脱氢、积炭、烧炭、烃化、反烃化等等。由于这些反应均伴有热量变化和质量变化,原则上都可以用热分析法研究其动力学行为。

催化反应动力学主要是研究反应速率依反应时间、反应物浓度和反应温度的变化规律。有了这些依存关系就可以计算反应动力学参数:反应级数、活化能和频率因子,并依此建立反应速率方程和推断反应机理。过去曾将建立反应速率方程视为催化工程学的目标,将推断反应机理视为催化科学的目标,目前用热分析方法对实现这两个目标皆提供了可能性^[34,35]。

10.1 苯烷基化反应失活 ZSM - 5 催化剂烧炭动力学参数测定^[36]

为了充分利用催化裂化干气中的 10% ~ 30% 的乙烯,所开发的苯和乙烯烃化制乙苯工艺所采用的 ZSM - 5 催化剂,乙烯回收率可达 95% 以上,但不足的是反应过程中催化剂上有积炭,需反复通空气再生。为了比较用各种阳离子改性的 ZSM - 5 催化剂的再生能力,用 TG- DTG 跟踪了烧炭过程,图 36 为其中失活 P、MgZSM - 5 催化剂于空气下的烧炭 TG - DTG 曲线。

由图 36 可见,在烧炭 DTG 曲线上出现两个峰,在其 TG 曲线上均有对应的失重。第一个峰为脱表面吸附水,第二个峰为积炭的燃烧。

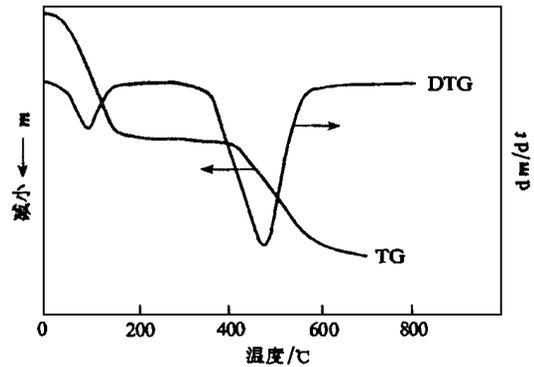


图 36 失活催化剂于空气下的烧炭 TG- DTG 曲线

以起始烧炭温度为量度,其烧炭难易次序为:

$$\text{MgZSM} - 5 (386) > \text{P, MgZSM} - 5 (382) > \text{HZSM} - 5 (335) > \text{ZnZSM} - 5 (320)$$

用 Broid 法计算的烧炭动力学参数列于表 22。

表 22 失活催化剂于空气下烧炭动力学参数计算结果

催化剂	反应级数 <i>n</i>	活化能 <i>E</i> / kJ · mol ⁻¹	频率因子 <i>A</i> / s ⁻¹
HZSM - 5	1	77.54	5.3 × 10 ³
ZnZSM - 5	1	81.01	6.55 × 10 ³
MgZSM - 5	2	198.16	8.49 × 10 ¹¹
P, MgZSM - 5	1.5	180.28	2.07 × 10 ¹⁰

以烧炭活化能为量度,其烧炭难易次序为:

$$\text{MgZSM} - 5 > \text{P, MgZSM} - 5 > \text{ZnZSM} - 5 > \text{HZSM} - 5$$

可以看出,这个次序与以起始烧炭温度为量度的次序不尽相同,但却与催化剂的酸性大小次序一致,说明积炭与催化剂酸性有关。对 HZSM - 5 催化剂由于强酸中心酸性强,导致被称为碳氢炭的多种芳香族化合物的生成容易被烧除,而对其它催化剂由于改性使强酸中心的酸强度减弱,而导致石墨化炭的生成不易烧除。

10.2 乙烷与 CO₂ 制乙烯过程 Fe 系催化剂上积炭速率方程的建立^[37]

为了充分利用催化裂化干气中与乙烯几乎同等数量的乙烷,开辟了一种具有工业应用前景的乙烷与 CO₂ 制乙烯新工艺。该过程催化剂上的积炭,虽然比传统高温水蒸汽裂解制乙烯工艺明显减少,但仍是导致催化剂失活的主要原因。为使乙烷与 CO₂ 制乙烯新工艺达到最优化设计,积炭速率方程是基础设计依据之一。

对乙烷与 CO₂ 制乙烯反应,按常规催化剂上积炭反应速率方程可表示为:

$$\frac{dw_c}{dt} = k \cdot e^{n_e} \cdot d^{n_d} \quad (6)$$

式中: $\frac{dw_c}{dt}$ 为积炭速率; k 为反应速率常数, n 为反应级数; e 、 d 分别表示 C₂H₆ 和 CO₂; 为反应物体积分数。

反应速率常数 k 可用 Arrhenius 方程表示:

$$k(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad (7)$$

式中: A 为频率因子; E 为活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度。

将式(6)取对数,则

$$\ln \frac{dw_c}{dt} = \ln k + n_e \ln e + n_d \ln d \quad (8)$$

在特定反应温度下,若固定其中一个反应物的浓度,则 $\ln(dw_c/dt)$ 对 \ln 作图为一一直线,由其斜率可求得反应级数 n_e 和 n_d 。

将式(7)取对数,则

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (9)$$

若反应物浓度固定,则 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图为一一直线,由其斜率可求得活化能,由其截距可求得频率因子。

表 23 列出了 9Fe/Si-2 和 9Fe-9Mn/Si-2 催化剂上积炭动力学参数计算结果。

对 9Fe-9Mn/Si-2 催化剂, $n_d = 0.05$, 说明增加 CO₂ 浓度对乙烷与 CO₂ 反应过程中催化剂表面积炭影响不明显,这可能是由于 Mn 氧化物的引入抑制了积炭。

根据积炭动力学参数的计算结果,9Fe/Si-2 和 9Fe-

表 23 Fe 系催化剂积炭动力学参数计算结果

催化剂	反应级数		活化能 E / kJ · mol ⁻¹	频率因子 A / s ⁻¹
	n_e	n_d		
9Fe/Si-2	1.04	0.76	75.668	29.7121
9Fe-9Mn/Si-2	1.14	0.05	41.662	0.5824

9Mn/Si-2 催化剂上乙烷与 CO₂ 制乙烯过程的积炭速率方程可表示如下:

9Fe/Si-2 催化剂:

$$\frac{dw_c}{dt} = 29.7121 \exp(-75.668/RT) \cdot e^{1.04} \cdot d^{0.76} \quad (10)$$

9Fe-9Mn/Si-2 催化剂:

$$\frac{dw_c}{dt} = 0.5824 \exp(-41.662/RT) \cdot e^{1.14} \cdot d^{0.05} \quad (11)$$

由式(10)和式(11)计算 9Fe/Si-2 和 9Fe-9Mn/Si-2 催化剂于各温度下积炭速率与实测值相对误差为 5% 左右。

10.3 甲醇转化为低碳烯烃失活 ZSM-5 催化剂烧炭反应机理判别

在推进以石油原料制低碳烯烃的进程中开发的甲醇转化为低碳烯烃工艺所采用的 ZSM-5 催化剂在反应过程中也产生积炭。在反复通空气再生过程中,发现水蒸汽存在有利于积炭的烧除,对此用热分析方法在建立常规烧炭反应速率方程的同时,还判别了积炭燃烧反应机理。

在等温条件下,烧炭速率方程可表示为

$$\frac{dw_c}{dt} = k \cdot f(a) \quad (12)$$

式中, $\frac{dw_c}{dt}$ 为变化率, $f(a)$ 为变化率微分函数。

对式(12)移项,积分得

$$g(a) = \frac{dw_c}{f(a)} = k \cdot t \quad (13)$$

式中, $g(a)$ 为变化率积分函数。

对一个特定的反应,如果 $f(a)$ 或 $g(a)$ 选择合适,则式(13)中的 $g(a)$ 与时间 t 符合线性关系,此时 $f(a)$ 或 $g(a)$ 所对应的机理模式即为该反应的机理。表 24 列出了 Šestak^[38] 归纳的 9 种反应机理模式。

表 24 常用的多相反应机理模式及对应的 $f(a)$ 和 $g(a)$

模式代号	反应机理	$f(a)$	$g(a)$
R ₁	幂指数成核	1	
R ₂	相界反应	$2(1-a)^{-\frac{1}{2}}$	$1-(1-a)^{\frac{1}{2}}$
R ₃		$3(1-a)^{-\frac{2}{3}}$	$1-(1-a)^{\frac{1}{3}}$
D ₁	扩散反应	$\frac{1}{2} \cdot a^{-1}$	a^2
D ₂		$[-\ln(1-a)]^{-1}$	$+(1-a) \ln(1-a)$
D ₃		$\frac{3}{2} [(1-a)^{-\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	$\left(1 - \frac{2}{3}\right) - (1-a)^{\frac{2}{3}}$
F ₁	成核及核成长	$(1-a)$	$-\ln(1-a)$
F ₂		$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{\frac{1}{2}}$	$-\ln(1-a)^{\frac{1}{2}}$
F ₃		$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{\frac{2}{3}}$	$-\ln(1-a)^{\frac{1}{3}}$

为判别积炭烧除反应机理,固定催化剂含炭量为 0.9%~1.0%,再生气中氧的体积分数为 1.5%,水的体积分数为 2%。在不同温度下作恒温烧炭 TG 曲线,在每条曲线上取数个数据点,由其对应的烧炭失重计算一系列 $\ln \frac{d}{dt}$ 值,然后按式(13)以 9 种模式的 $g(t)$ 对 t 进行线性回归。

结果表明,以 D 组模式相关系数 r 最大,450 时, $r = 0.9966$; 500 时, $r = 0.9969$; 550 时, $r = 0.9987$ 。按 D_1 、 D_2 、 D_3 对应的 $f(t)$ 所建立的烧炭速率方程计算的烧炭速率与实测值比较,以 D_1 即 $f(t) = \frac{1}{2} t^{-1}$ 误差最小,约为 2%,以与 D_1 对应的各温度下的平均 $\ln k$ 对 $1/T$ 回归,算得烧炭活化能为 134.84 kJ/mol。频率因子为 1.63 s^{-1} 。故烧炭速率方程可写为

$$\frac{d}{dt} = 1.63 \exp(-134.840/RT) \frac{1}{2} t^{-1} \quad (14)$$

即在有水参与下,一维扩散是烧炭反应的控制步骤。

11 结 语

综上所述,近十年热分析在催化研究中的应用得到很大发展。由直接利用二维热分析曲线,到由二维曲线获得更深层次上的数据是一个很大的提高。但对所研究的反应有时还需要旁证,光凭热分析曲线不能下结论。比如前面提到的 $\text{MoO}_3/\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在它的还原 TG 曲线上脱除表面水出现两个失重段。其原因可归属为表面和体相负载 MoO_3 的还原,也可归属为结晶态和单层分散态负载 MoO_3 的还原,同时还可归属为处于八配位和四配位 MoO_3 的还原。最后之所以把它归属为八配位和四配位 MoO_3 的还原,一是因为负载量低,不可能出现结晶态;二是因为有激光喇曼(LRS)跟踪的可靠结果。否则光凭热分析曲线是难以确定的。这也就是热分析的局限性所在。在这种情况下必须借助其它技术或分析方法给予旁证。因而就出现了热分析技术与各种技术的离线联用或在线联用。如热分析与质谱联用,对煤热解产物分析给出的三维图,可将苯、萘、蒽、苯酚和脂肪族碳氢化合物等分别析出,有助于了解煤的成份和其分解过程。这是传统的二维热分析所不及的。因此热分析与其它技术联用,即三维同步技术仍然是热分析技术发展的必然趋势。

其次,热分析由于是在程序控制温度下的测量,所给出的二维曲线反映了物质某一物性的变化过程,给出的温度是线性升温情况下的温度,而不是物质发生变化的真实温度。为了摆脱热分析的这种局限,近期出现了一种受控热分析(SCTA)或受控率热分析(CRTA)^[39],将样品性质的变化速率由调节样品的温度来控制。由于这种技术可以区分平衡态和非平衡态,所以不仅可观察到样品的完整变化过程,而且可以得到样品产生变化的真实平衡温度。1992年,把温度调节技术引入 DSC,称为 t_m -DSC^[40]。显然,将这种温度调节技术引入热分析将是今后的发展方向之一。

另外,在热动力学方面还只局限于单元基元反应过程的动力学研究,尽管热分析非等动力学沿用了等温均相体系动力学理论和方程,其适用性和可靠性尚有争议,但在多相催化反应动力学研究上的报道却有增无减。STCA 和

CRTA 新技术与 TA 的区别,在于它是通过控制反应过程中产物气的逸出率达到控制反应速率(一般保持常数)的目的。因此特别适用于多相催化反应。这种新技术将推动热动力学进一步向合理性发展。

总之,随着热分析技术的发展,热分析在催化研究中的应用也将更加广泛。热分析技术将成为催化工作者使用的常规研究工具。

【符 号 说 明】

A	频率因子, s^{-1}
D_1, D_2, D_3	扩散反应模式代号
E	活化能, kJ/mol
F_1, F_2, F_3	随机成核模式代号
$f(t)$	变化率微分函数
$g(t)$	变化率积分函数
k	速率常数
K_C	常数
m	质量
n	反应级数
R	气体常数
R_1	幂指数成核模式代号
R_2, R_3	相界反应模式代号
r	相关系数
T	绝对温度, K
T	温差, K
t	时间, h 或 min
u	常数
w _c	积炭量, %
x	可变氧原子数
	变化率
	体积分数
下角标	
C	积炭
d	CO ₂
e	乙烷

【参 考 文 献】

- [28] 王琪,张维新. [J]. 石油化工, 1980, 9(10): 580 - 585.
- [29] 刘金香,王清遐,杨立新,等. [J]. 催化学报, 1988, 9(2): 183 - 189.
- [30] 刘金香,蔡光宇,杨立新,等. [J]. 催化学报, 1985, 6(3): 238 - 244.
- [31] 王清遐,刘金香,蔡光宇,等. [J]. 石油化工, 1997, 26(11): 725 - 730.
- [32] 胡旭灿,沈伟,刘金香,等. [J]. 催化学报, 1998, 19(5): 428 - 431.
- [33] Hao Z P, An L D, Zhou J L. [J]. Chinese Chem Lett, 1995, 6(4): 345 - 346.

(下转第 431 页)

为相分离结构。图 7 是设计相对分子质量 3.1×10^4 , 苯乙烯和 PTBMA 质量分数均为 50 % 左右的嵌段共聚物(样品 6)的透射电镜照片,其中黑色相为苯乙烯相,无色相为 PTBMA 相。从照片中可以明显看出其微观相态为层状分离结构,相邻层间的厚度约为 12 ~ 14 nm。通过所得产物的平均相对分子质量、相对分子质量分布及以上各种表征,可以证明合成得到的共聚物为嵌段结构。

3 结论

在 10 °C 下,采用正丁基锂为引发剂,甲苯和 THF 混合溶剂为反应介质,DPE 为戴帽剂,可以合成苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物,所得共聚物相对分子质量、嵌段组成均可控,相对分子质量分布比较窄,通过 IR、NMR、TG、TEM 等表征表明

共聚物为嵌段结构。

【参 考 文 献】

- [1] 张洪敏,侯元雪. [J]. 北京化工学院学报,1993,20(3):37 - 40.
- [2] Allen R D, Long T E, McGrath J E. [J]. *Polymer Bulletin*, 1986, 15(2):127 - 131.
- [3] Hautekeer J P, Varshney S K, Fayt R, et al. [J]. *Macromolecules*, 1990, 23:3893 - 3897.
- [4] Ramireddy C, Tuzar Z, Prochazka K, et al. [J]. *Macromolecules*, 1992, 25:2541 - 2544.
- [5] Zhang L F, Eisenberg A. [J]. *J Amer Chem Soc*, 1996, 118:3168 - 3171.
- [6] 周庆业,张邦华,宋谋道,等. [J]. 高分子学报,1996,(1):41 - 45.
- [7] Pang J B, Jin G T, Hou Y X, et al. [J]. *J Polym Mater*, 1998, 15(1):67 - 70.
- [8] 张洪敏,侯元雪. [J]. 高分子材料科学与工程,1995,11(6):30 - 34.

Synthesis and Characterization of Polystyrene - Poly(Tert - Butyl Methacrylate) Block Copolymer

PANG Jie - bin, JIN Guan - tai, HOU Yuan - xue, ZHANG Hong - min
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

【Abstract】The diblock copolymer of styrene and tert - butyl methacrylate was synthesized by anionic polymerization at 10 °C. The polymerization was carried out in the mixed solvent of $V(\text{toluene})/V(\text{THF}) = 9/1$, with $n\text{-BuLi}$ as initiator and DPE as capping agent. The copolymer was characterized by GPC, IR, NMR, TG and TEM. The results showed that the copolymer is of block structure. The molecular weight and block ratio of the product can be well controlled, and a narrow molecular weight distribution (< 1.15) is obtained. The results of TEM demonstrate that the micromorphology of the above - mentioned diblock copolymer has two - phase separation characteristics.

【Key words】styrene; tert - butyl methacrylate; block copolymer; anionic polymerization

(上接第 469 页)

- [34] Liu J X, Wang Q X, Xu L Y. [J]. *J Therm Anal Calorimetry*, 1999, 58:375 - 381.
- [35] Liu J X, Xu L Y, He D B, et al. [J]. *J Therm Anal Calorimetry*, 1999, 58:447 - 453.
- [36] Liu J X, Wang Q X, Yang L X. [J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 135:391 - 396.
- [37] 徐龙伢. 催化裂化干气综合利用新流程探讨[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所, 1998.
- [38] Šestak J, Berggren G. [J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 3:1.
- [39] Laureiro Y, Jerez A, Rouquerol F, et al. [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 278:165 - 173.
- [40] Ortega A, Akhouayri S, Rouquerol F. [J]. *Thermochimica Acta*, 1990, 163:25 - 32.