

反应过程中升华型催化剂的物性变化 (Ⅲ) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的程序升温脱附测定

赵建宏 宋成盈 王留成 万晓宇 刘大壮

(郑州工业大学化工系)

摘 要 用程序升温脱附法测定了乙炔在衰化程度不同的醋酸锌催化剂上的脱附峰面积。发现乙炔在纯载体活性炭上的脱附峰面积为零,证明所得峰面积表征了乙炔在醋酸锌上的化学吸附量。衰化程度不同的催化剂上乙炔的程序升温脱附峰面积与其残留量呈线性关系,证明该催化剂失活的主要原因是活性组分醋酸锌的升华流失造成的。

关键词 程序升温脱附;醋酸锌;失活;升华

中图分类号 O643.322

在反应过程中,活性组分不断升华流失,导致催化剂失活,是工业催化剂中常见的一种现象。如乙炔法合成醋酸乙烯、合成氯乙烯,都是典型的工艺实例。为了研究问题的方便,我们把这类催化剂称为升华型催化剂。近年来,我们测定了醋酸锌^[1]氧化钼^[2]等活性组分的升华流失机理;氯化汞在活性炭上的脱附等温线^[3]以及氯化汞^[4]、氧化钼的流失动力学,为工艺设计和环境保护提供了一些有用的数据。

为了进一步积累这类催化剂使用的基础数据,我们从生产厂搜集了一些正在使用的、衰化程度不同的催化剂样品,进行其物性数据的测定。报导了比表面变化、吸附热变化^[5]、X光衍射^[6]的一些数据和结果。

乙炔法合成醋酸乙烯的过程中,乙炔在催化剂上的吸附要比醋酸弱,它的吸附是反应的控制步骤^[7]。为了研究乙炔在衰化程度不同的醋酸锌催化剂上吸附情况的变化,我们测定了乙炔在衰化系列催化剂上的吸附热变化。实验是色谱法测定的。由于载体活性炭和活性组分醋酸锌对乙炔都有一定的吸附能力,因此无法区分活性炭和醋酸锌各自对乙炔吸附的贡献。这样,此催化剂失活的主要原因是活性组分流失仍属推理给出的结论,未有直接的证据。为了直接找出活性组分醋酸锌流失对乙炔吸附能力的影响,本文采用了程序升温脱附法进行研究,找出了 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 升华流与乙炔吸附的定量关系。

1 实验部分

1.1 催化剂样品 样品来自工厂生产中正在使用的衰化程度不同的生产装置,与本文第 I 报^[5]使用的样品相同。其 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 含量和比表面见表 1,各样品的孔径分布和 X-光衍射结果已作报导^[5]。

收稿日期:1997-08-28

第一作者 男 1963 年 12 月生 硕士学位 工程师

表 1 催化剂样品的含量和比表面

	纯载体	新催化剂	使用一定时间的催化剂			自制对照样品
	活性炭	(工厂)	I 号	II 号	III 号	IV 号
$\frac{\text{Zn}(\text{Ac})_2, \text{Kg}}{100\text{Kg 催化剂}}$	0	31.10	25.69	18.22	10.2	16.67
比表面 m^2/g	145.9	375	19.4	13.4	7.4	1208

表 1 中Ⅳ号是在实验中用浸渍法自制的新催化剂,由于没有经过反应使用,表面未被反应积炭所污染,因而比表面很高。主要目的是与工厂实际使用的样品进行对照测定。

1.2 程序升温脱附实验手续 准确称取催化剂 100mg,装入脱附管中,两边装填少量石英砂,于外气路下 200℃下活化 1.0h,降至室温(25℃),使脱附管中载气流量为零。在脱附管中注入过量的精制乙炔气体,吸附 15 分钟使催化剂吸附饱和。开启载气流量至 45ml/min,吹扫掉多余的未被吸附的乙炔气体。待热导池基线成直线时,以 12℃/min 的升温速率程序升温至 230℃,记录仪上记录出信号即得此催化剂的程序升温脱附谱图(TPD 谱图)。

实验得到的各 TPD 谱图的峰巅温度 T_m 值可直接从谱图上测出,各催化剂吸附的乙炔的量根据 TPD 谱图的面积使用外标法得到。

2 结果与讨论

2.1 纯载体活性炭的程序升温脱附实验结果

纯载体活性炭在室温下进行乙炔吸取附后,再用氮气吹扫,最后进行程序升温脱附。自室温升到 230℃,未见程脱峰出现。说明室温下吸附的乙炔,在氮气吹扫时已经全部脱附。乙炔在活性炭上只有物理吸附,没有化学吸附。

2.2 催化剂样品程序升温脱附峰的 T_m 值

用同样方法分别进行表 1 中五种催化剂样品的乙炔吸附的程序升温脱附测定,发现这些催化剂样品,不论是工厂制的还是实验室自制的,不论是新的还是因使用而活性衰化的,都有一个基本对称的唯一的程脱峰。图 1 是新催化剂(工厂制)的程序升温脱附峰形状,其它各样品的脱附峰形状类似。

五个样品的程脱峰,峰值极大时对应的温度 T_m 都在 94℃左右,说明诸样品对乙炔吸附的吸附态是相同的。按照程序升温脱附 T_m 值的一般比较,这是一个化学吸附强度较弱的吸附态,与动力学分析是一致的。由于纯载体无程脱峰,这组程脱峰反映的是乙炔在活性组分醋酸锌上的吸附。在催化剂活性组分衰化的过程中,只有吸附量的量度,没有吸附态的质变。

2.3 程序升温脱附峰面积和活性组分含量的关系

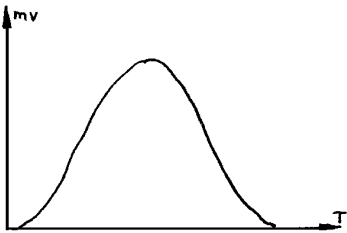


图 1 新催化剂(工厂制)乙炔吸附的程序升温脱附谱图

按照表 1 中的排列顺序,以新催化剂(工厂制)的程脱峰面积为 1,各样品的相对程脱峰面积依次是 0,1,0.81,0.60,0.34 和 0.59。它们和样品中活性组分醋酸锌含量呈良好的线性关系,直线通过原点。也就是说,纯载体的结果也落在线上(见图 2)。

程脱峰的相对面积直接表示该催化剂对乙炔的相对吸附量。由此证明,在乙炔法合成醋酸乙烯中,尽管存在着活性组分流失、表面被积炭所污染以及杂质引起催化剂中毒等三种原因所引起的催化剂失活,但活性组分升华流失是引起催化剂失活的决定性原因。自制的Ⅳ号催化剂表面并未被积炭等所污染,但它对乙炔的化学吸附量仍然由 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 含量决定,就是一个很好的说明。

Ⅳ号催化剂是在实验室制造的,和工业催化剂成批制造的过程相比, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 在活性炭表面上分散程度可能更好一些。因此,它的相对程序升温脱附峰面积比用工业催化剂预期的值略大,这可能是该点落在直线上方原因。

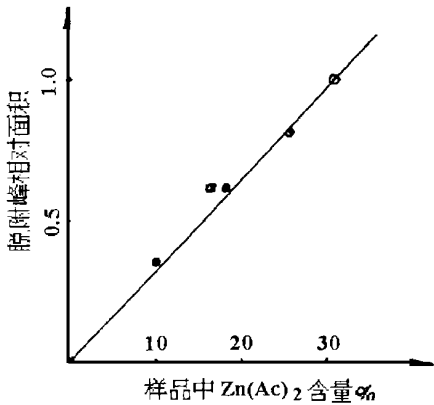


图 2 乙炔脱附峰相对面积与活性组分 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 含量关系

参考文献

1 刘大壮,赵振兴.程爱珠等.化学反应工程与工艺.Vol.3.No.1.1987;85
2 刘大壮,李焦峰.化学反应工程与工艺.Vol.5.No.3.1989;19
3 刘大壮,杨碧光.赵振兴等.化学工程.Vol.20.No.1.1992.56
4 刘大壮,赵振兴.化工环保.No.4.1988;194
5 杨碧光,刘大壮.化学反应工程与工艺.Vol.3.No.3.1987.89
6 杨碧光,刘大壮.张润吉.化学反应工程与工艺.Vol.5.No.1.1989;99
7 李国英,陈曙.王玉庆等.石油化工.Vol.13.No.10.1984;649

Variation of Physical Properties of Sublimable Catalysts in the Process of Chemical Reaction(Ⅲ) Determination of Temperature-Programmed Desorption on $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ Catalyst

Zhao Jianhong Song Chengying Wang Liucheng Wan Xiaoyu Liu Dazhuang
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract The Temperature-Programmed-Desorption(TPD) method is applied to research the series deactivation catalysts of $\text{Zn}(\text{Ac})_2$.The catalyst samples was obtained from chemical factory. It is found that the TPD peak area of acetylene is proportional to the remnant $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ content in catalyst and the TPD peak area is zero on the pure support (activated). Therefore, It is proved that the deactivation of $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ catalyst results from the loss by sublimation of active species $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ in the process of chemical reaction.

Keywords temperature-programmed-desorption; $\text{Zn}(\text{Ac})_2$;deactivation;sublimation