

# 中国科学院兰州化学物理研究所 研究报告汇刊

第 2 集

中国科学院兰州化学物理研究所编

一 九 八 一

P41  
74.2  
C.O.S/2.2

# 中国科学院兰州化学物理研究所研究报告汇刊

## 第 2 集

## 目 录

### 催 化

#### 铁系催化剂在固定床加压条件下的反应性能的考察

##### I. 1000小时稳定性试验

..... 陈献诚 沈萍章 赵进长 张菊初 种顺莉  
侯瑞玲 杨凤琨 李清沂 周望岳 ( 1 )

#### 铁系催化剂在固定床加压条件下的反应性能的考察

##### I 操作变数对催化剂反应性能的影响

..... 李清沂 沈萍章 赵进长 张菊初 杨凤琨  
种顺莉 刘俊生 陈献诚 周望岳 ( 5 )

#### 氧在银催化剂上的吸附型式

##### I. 氧化银- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上氧的程序升温脱附

..... 徐慧珍 陈慧功 周庭芳 翁善田 陈英 ( 10 )

#### 丙烯低压醛化制丁醛(醇)反应动力学的研究

..... 孙衍文 李达刚 马玉源 程雪绪 赵树德 赵子岳 ( 17 )

#### 络合催化新体系Pt-S<sub>2</sub>-P醛化性能的研究

##### I. 依氢化铂-磷-一卤化物的合成与反应性能的研究探讨

##### 新体系Pt-S<sub>2</sub>-P的失活机理

..... 田在龙 王 琪 徐吉春 ( 26 )

#### 化学键联固相化催化剂的研究

##### I. 硅胶担载铈-磷、钴-磷络合催化剂的合成及醛化活性

..... 苏桂琴 陈玉清 焦凤英 解文娟 杨振宇 殷元骥 ( 35 )

### 润 滑 材 料

#### 聚四氟乙烯-金属摩擦过程中化学作用的X-光光电子能谱(XPS)的研究

..... 高金堂 赵家政 党鸿平 ( 43 )

#### 氟化石墨润滑性能的研究

- ..... 聂明德 薛群基 (50)
- 银及其合金基自润滑电接触材料的研究
- ..... 朱家佩 欧阳林 张荣环 魏少森 方嘉宝 (59)
- 超高分子量聚乙烯基耐磨复合材料的研制及其某些应用的研究
- ..... 孙守模 李院旭 马 励 胡廷永 (65)
- 二硫属过渡金属化合物的结构与润滑性能的关系的初步探讨
- ..... 顾则鸣 (71)

### 功能材料与合成化学

#### 四氢呋喃丙酮四聚物与碱金属苦味酸盐的络合作用

- ..... 方胜强 傅立安  
(兰州大学现代物理系)  
阎志宏 高志昌 谭干祖 姚钟麒  
(中国科学院兰州化物所) (80)

#### 冠醚分离锂同位素研究

##### I. 锂盐—穴醚两相交换体系的锂同位素效应

- ..... 支克正 姜富全 朱建华 杨坤山 王娅妮  
(兰州大学现代物理系)  
姚钟麒 张复升 夏远极 徐浚哲 阎志宏  
(中国科学院兰州化物所) (87)

#### 冠醚分离锂同位素研究

##### I. 锂盐—冠醚两相交换体系的锂同位素效应

- ..... 姚钟麒 高志昌 阎志宏 谭干祖 徐浚哲 张复升  
(中国科学院兰州化物所)  
支克正 姜富全 杨坤山 朱建华 王娅妮  
(兰州大学现代物理系) (93)

#### 不对称羟基取代四苯基卟啉及其金属络合物的合成和反应研究

- ..... 高 福 何云陵 王秀华 徐惠芳 (100)

#### 含氮大环络合物的合成

##### I. 5, 5, 7, 12, 12, 14—六甲基—1, 4, 8, 11—四氮杂十四环二烯— 〔7, 14〕的Pt(IV)、Ir(IV)络合物及相应烷的Pd(II)、Mn(II)络合物

- ..... 杨祖芳 王敏 成永泰 (107)

### 现代分析

#### 薄层色谱与高压液体色谱联合分离分析窝穴〔2, 1, 1, 〕化合物

- ..... 金云江 陈汝熙 (112)

#### SCOT柱“405”载体表面钝化的初步试探

- ..... 杨佩仪 (119)

## 防粘剂中无机填料的分析

..... 陈汝熙 沈颖兰 丛秋滋 (128)

## 用SY—202型高速离子交换色谱仪分析某些离子型化合物

..... 陈立仁 胡卓尧 王 洪 (134)

## 光 化 学

### 光敏剂的量子化学计算

#### I. 用CNDO法考察光敏剂分子中各官能团的作用以及硫原子的影响

..... 严容庄 汪汉卿 陈英武 (142)

## 仪 器 仪 表 研 制

### DP—01型色谱数据处理器的研制和应用

..... 孙庆樑 (148)

### 新气体微流量检测仪表—RBF型滚珠流量计

..... 704组 (157)

### 一种廉价的小型数字打印机

..... 居圣林 (176)

### 单通道脱机色谱数据的采集

..... 施宸愚 孙来成 (179)

## 研 究 简 报

### 黄色薄壳氰基键合固定相

..... 何凤英 王 洪 (187)

### Meso—四(3—甲基吡啶基)锰卟啉的合成及其性质

..... 王秀华 高 福 何云陔 姚道清 (192)

# 铁系催化剂在固定床加压条件下的 反应性能的考察

## I. 1000小时稳定性试验

陈献诚 沈萍章 赵进长 张菊初 种顺莉

侯瑞玲 杨凤琨 李清沂 周望岳\*

通称常压下进行的丁烯氧化脱氢工业反应装置的入口压力一般是0.6—0.8公斤(表压)。对最宜于在大气压下进行丁烯氧化脱氢的铁系尖晶石型催化剂, Welch等<sup>(1)</sup>曾给出每增大1磅表压时使丁二烯收率下降0.4%的试验结果。本文着重考察铁系催化剂在加压条件下长周期运转下的反应性能及其物化性能的稳定性和演变情况。

## 试 验 方 法

反应器为 $\phi 30 \times 3$ 毫米不锈钢反应管, 内有 $\phi 8 \times 1$ 毫米的热电偶保护管, 位于管心。反应器内装10毫升粒度为24—65目的铁系催化剂。操作过程及分析方法与前报<sup>(2)</sup>同。

## 实 验 结 果 与 讨 论

固定床加压条件下的催化剂寿命试验采用的条件是: 反应温度340—350℃, 丁烯空速<sup>3</sup><sub>50—400</sub>小时<sup>-1</sup>, 丁烯:氧:H<sub>2</sub>O = 1:0.64~0.68:11~15(克分子), 加压试验的压力分别为0.6公斤(表压)和1公斤(表压)。实验分二阶段进行: 第一阶段用0.6公斤, 第二阶段增压到1.0公斤。

试验开始曾在常压下运转30小时, 以取得数据与加压结果相对比。然后使出口压力升到0.6公斤, 连续运转500小时, 再升压到1.0公斤, 继续连续运转470小时, 总计1000小时, 所

\* 参加本工作的还有: 崔子军同志

得结果汇总于表一。

由表一结果可见,铁系催化剂在常压下,丁二烯真实收率为65—67%,生成丁二烯的真实选择性92—93%。加压到0.6公斤后,丁二烯真实收率保持在62—65%,生成丁二烯真实选择性为90—91%。当压力继续增大到1.0公斤,丁二烯真实收率为61—65%,生成丁二烯真实选择性90—91%。在固定床加压条件下,有机含氧化合物生成率仍低于1%,平均值为0.8%左右。有机含氧化合物以乙醛、呋喃和苯为主,含氧化合物的三分之一集中在尾气中,其余三分之一存在于污水中。压力在1公斤(表压)范围内变化对含氧化合物的生成并无明显影响。污水显示出微量的酸性,其生成率为0.02%以下。炔烃含量10—30PPM左右,主要是乙烯基乙炔。催化剂在固定床上长期加压反应,性能稳定(图一)。

在加压稳定性试验中,催化剂曾经历过15—30分钟未进水和较长时间的高转化造成供氧不足等不正常操作,这对当时的催化反应性能有明显影响,但经过一段时间(1到数小时)的正常运转后,反应性能逐渐恢复,未出现催化剂的不可逆还原。

催化剂X—光粉末衍射和红外光谱分析的结果表明,寿命试验前后催化剂结构未发生变化。催化剂卸料的X—光粉末衍射与新鲜催化剂相似。 $d$ 值为2.69 Å处的 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰的强度基本没有减弱,铁酸盐尖晶石晶相亦非常典型(图二)。从红外光谱图(见图三)也可看出寿命试验前后红外吸收峰的位置及强度均未发生变化,波数为560—580 $\text{cm}^{-1}$ 的铁酸盐尖晶石吸收峰及波数为460 $\text{cm}^{-1}$ 的 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 吸收峰都吻合得很好。

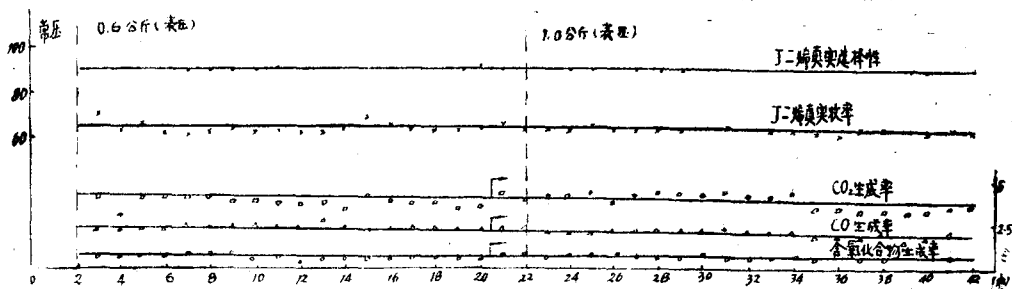
## 结 论

1. 无论从加压1000小时寿命试验的结果,还是从催化剂结构性能的测试数据,均表明在加压条件下,铁系催化剂仍具有较高的选择性和较稳定的活性,在长期运转过程中性能稳定。

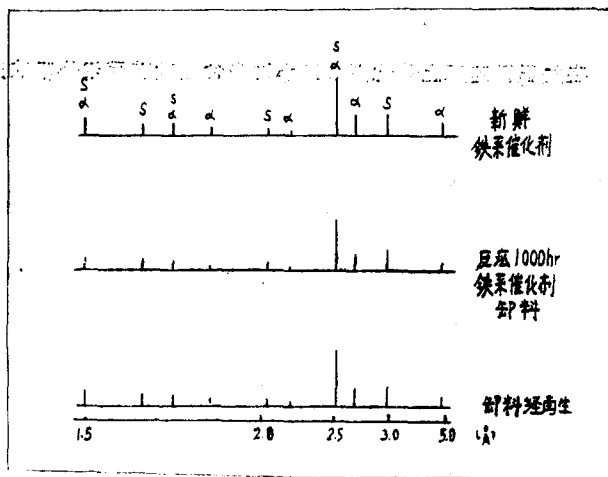
2. 和常压流化床结果相对比,从表一可见加压固定床上的含氧化合物生成率稍高于流化床,而且其分布也有所差异,主要是前者生成苯少些而后者要大得多。

## 参 考 文 献

1. Welch, L.M. et al, 《Hydrocarbon Processing》, Vol 57, NO 11, P. 131—136, 1978.
2. 兰州化物所资料,《铁系催化剂在粗粒子挡板流化床上反应性能的考察》



图一 在加压固定床上催化剂1000小时寿命试验结果

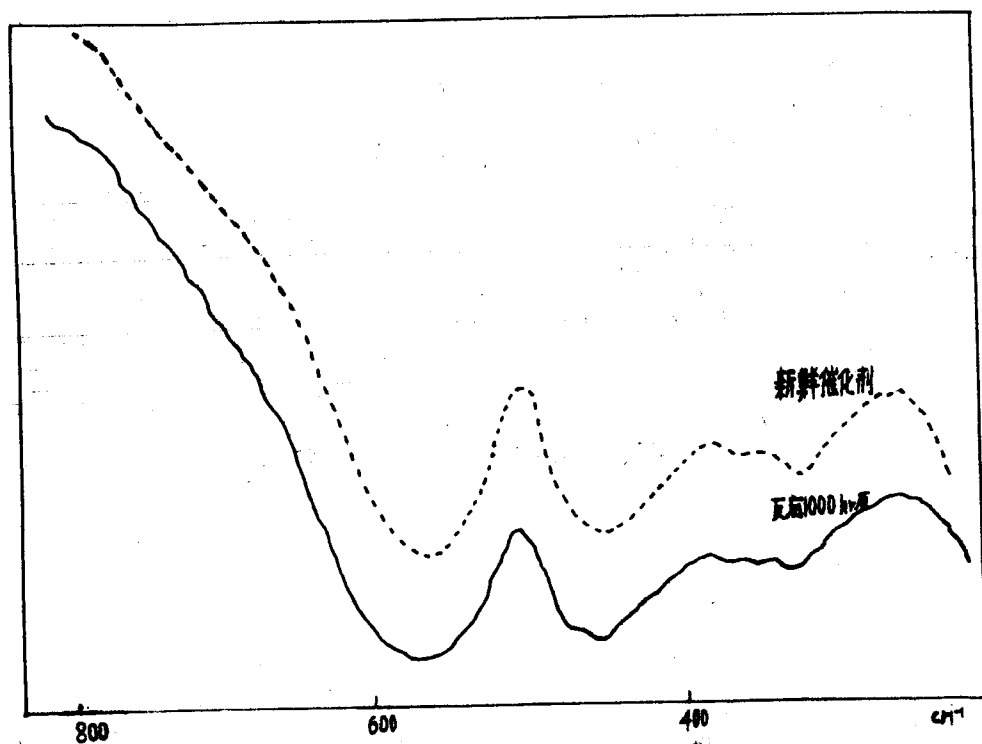


图二 在加压固定床上催化剂1000小时寿命试验前后及催化剂卸料经再生后的

X-光谱图

$\alpha$   $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

s 铁酸盐尖晶石



图三 在加压固定床上催化剂1000小时寿命试验前后红外吸收光谱图

# 铁系催化剂在固定床加压条件下的 反应性能的考察

## II. 操作变数对催化剂反应性能的影响

李清沂 沈萍章 赵进长 张菊初 杨风琨

种顺莉 刘俊生 陈献诚 周望岳

### 前 言

本文着重考察铁系尖晶石催化剂在固定床0.6公斤（表压）压力下，不同反应温度、不同丁烯空速、不同氧烯比和不同水烯比条件下的反应性能，以及在固定反应温度、丁烯空速、氧烯比和水烯比等操作条件下，比较了不同操作压力对铁系尖晶石催化剂的反应性能的影响。

### 试 验 方 法

见前报<sup>[1,2]</sup>

### 结 果 与 讨 论

#### 一、反应温度对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

在固定丁烯空速400小时<sup>-1</sup>，氧烯比0.65（克分子），水烯比14（克分子），操作压力0.6公斤（表压）的条件下，改变反应温度，所得实验结果示于图一。

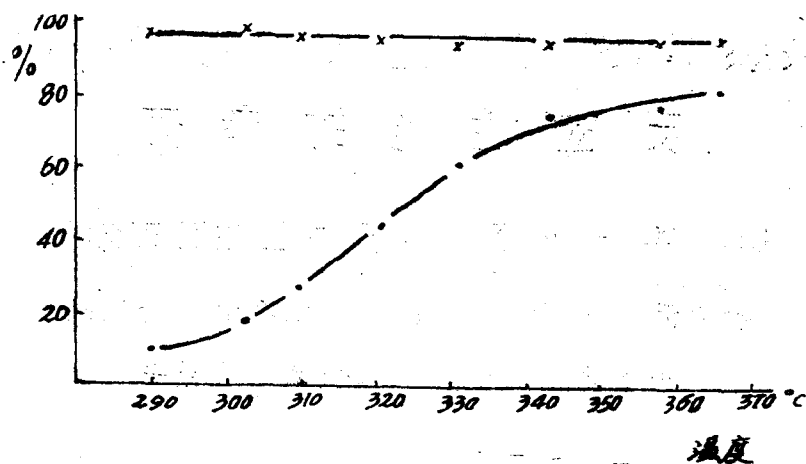
由图一可见，反应温度对催化剂活性的影响趋势是催化剂的活性随着反应温度的升高而上升，当反应温度高于310℃以后，催化活性上升较快。催化剂的选择性随着反应温度的上升而略有下降，在选定的实验条件范围内，生成丁二烯的选择性一般在91%以上。反应温度在340—360℃，丁二烯收率最高达到70~80%。

#### 二、氧烯比对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

在丁烯氧化脱氢反应中，氧是作为“氢的接受体”而加入的，同时，在一定条件下，氧和烯烃可进行全氧化而生成CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。据Welch<sup>[3]</sup>报导，氧烯比对丁烯在铁

\* 参加本工作的还有崔子军同志

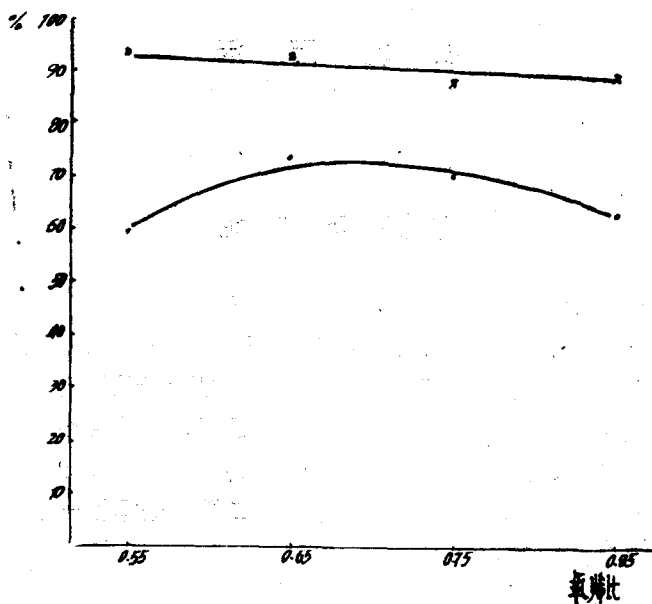
系尖晶石催化剂上的反应性能的影响比较敏感, 不仅会影响丁烯转化率 (氧烯比偏小时) 而且会影响选择性 (氧烯比增大到一定程度后)。



图一 反应温度对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

说明: —·— 丁二烯收率  
—x— 生成丁二烯选择性

在考察氧烯比时, 固定反应温度为 $340^{\circ}\text{C}$ 丁烯空速 $400\text{小时}^{-1}$ , 水烯比14, 实验在0.6公斤 (表压) 下进行。实验结果示于图二。



图二 氧烯比对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

说明: —·— 丁二烯收率  
—x— 生成丁二烯选择性

由图二可以看出当氧烯比从0.55增大到0.85, 生成丁二烯的选择性随着氧烯比的增加

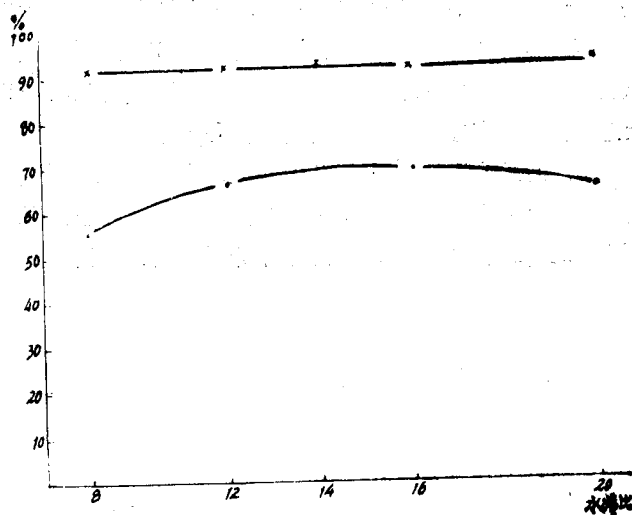
而下降,  $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 的生成量增加。催化活性虽然有所上升, 但由于付反应的加快, 当氧烯比超过0.75之后, 丁二烯收率不仅没有增加, 反而有所下降。这时反应耗氧量迅速上升, 并往往出现大于供氧量的情况, 这意味着表面氧被消耗而得不到充分的补充因而不利于催化剂的稳定。而且较低的选择性又会使得原料有效利用率低。所以氧烯比的选取应照顾到催化剂有较理想的转化率, 同时又有较高的选择性。

### 三、水烯比对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

在丁烯氧化脱氢反应中, 水蒸汽的作用在于: (1)稀释反应物和生成物的浓度; (2)当催化剂表面结炭时, 水蒸汽有参与水煤气反应而消除炭沉积; (3)加速生成物丁二烯的脱附, 减少付反应; (4)作为热载体。由此可见, 水蒸汽和原料丁烯的克分子比的大小对反应结果会有较大的影响。

考察水烯比对催化反应影响的实验是在固定温度  $340^\circ\text{C}$ , 丁烯空速  $400\text{小时}^{-1}$ , 氧烯比 0.65, 反应出口压力 0.6 公斤(表压)下进行。实验结果见图三。

由图三可见, 当水烯比从 8 增大到 20, 催化剂的活性也随之改变, 水烯比达到 16 以后, 催化活性的变化趋势减缓, 逐渐趋于平稳。生成丁二烯的选择性随着水烯比的增加略有增加。

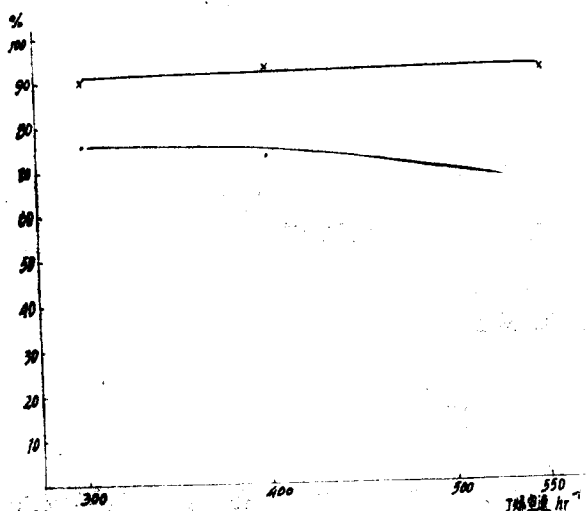


图三 水烯比对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

说明: —·— 丁二烯收率  
—×— 生成丁二烯选择性

### 四、丁烯空速对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

在丁烯氧化脱氢生产过程中, 丁烯空速的大小直接影响反应装置的生产能力。在其他条件大体相同的情况下, 丁烯空速越高, 相同时间内处理的丁烯量就越大, 生产能力也就越高。同时, 空速越高, 操作线速也越大, 有利于反应系统的传热和传质。另外, 空速越高, 反应物与催化剂表面接触时间就越短, 因而有利于减少二次反应提高过程的选择性。由此可见, 选



图四 丁烯空速对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

说明: —·— 丁二烯收率 —×— 生成丁二烯选择性

择适当的空速不单只是影响生产能力，而且还会影响到反应的结果。

在固定反应温度 $340^{\circ}\text{C}$ ，氧烯比0.65（克分子），水烯比14（克分子），操作压力0.6公斤（表压）的条件下，改变丁烯空速，从 $300\text{小时}^{-1}$ 增大到 $550\text{小时}^{-1}$ 。所得实验结果示于图四。

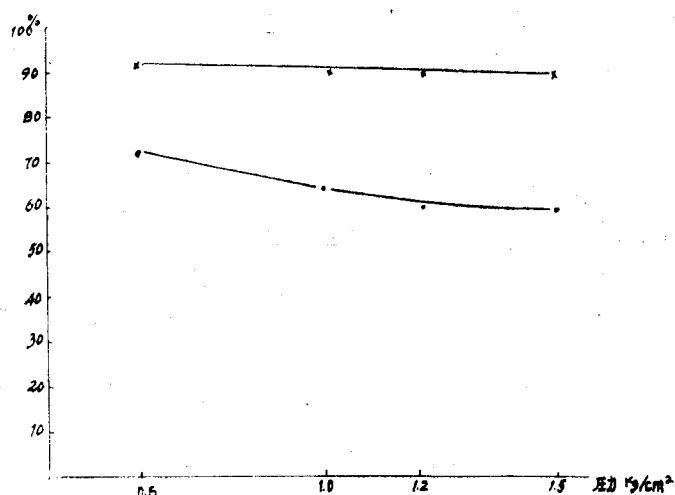
由图四可见，随着丁烯空速的增大，反应物和催化剂表面接触时间的缩短，生成丁二烯的选择性稍有增加趋势，丁二烯收率略有下降。

### 五、出口压力对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

铁酸盐尖晶石对反应体系的压力变化也比较敏感。当反应系统的压力增加，催化剂的活性和选择性都会受到影响。据Welch等人报导，体系压力每增加一磅（表压），丁二烯收率要降低0.4%，因而压力对铁系尖晶石催化性能的影响是不可忽视的。

反应系统的压力，通过调节尾气出口阀来控制。在固定反应温度 $340^{\circ}\text{C}$ ，氧烯比0.65（克分子），水烯比14（克分子），丁烯空速 $400\text{小时}^{-1}$ ，考察了压力对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响。所得实验结果见图五。

由图五可见，随着出口压力的增加，对丁烯氧化脱氢反应有不利影响。生成丁二烯的选择性有所降低，氧化脱氢活性亦有所降低。当压力从0.6公斤（表压）增加到1.5公斤时，丁二烯收率约降低10%，比Welch报导的结果稍高。



图五 出口压力对铁系尖晶石催化剂反应性能的影响

说明：——·——丁二烯收率

——×——生成丁烯选择性

## 结 语

通过上述操作变数对催化反应性能的影响的考察，我们认为铁系尖晶石催化剂具有较温和的反应温度，能够在较高的空速下操作。床内压力对丁烯在铁系尖晶石催化剂上的转化有较明显的影响，为了保持较高的转化率，操作压力以接近常压为好。

在固定床上，我们还评价了工业原料制备的铁系尖晶石催化剂的丁烯氧化脱氢性能。在加压情况下，0.6公斤（表压），336—337℃，丁烯空速400小时<sup>-1</sup>，丁烯：O<sub>2</sub>：H<sub>2</sub>O = 1：0.65：14（克分子），丁二烯收率65—67%，生成丁二烯选择性93%以上。相应条件下的常压评价结果是丁二烯收率73—75%，生成丁二烯选择性94—95%，不论是加压0.6公斤（表压）还是常压，均已达到实验室试剂制备的催化剂的水平。工业催化剂稳定性的考察工作即将进行。

## 参 考 文 献

- （1）兰州化物所资料《铁系催化剂在固定床加压条件下的反应性能的考察》（I）1981.8。
- （2）兰州化物所资料《铁系催化剂在粗粒子挡板流化床上反应性能的考察》1981.8。
- （3）Welch, L. M. et al., 《Hydrocarbon Processing》, Vol. 57, No 11, P131—136, 1978。

# 氧在银催化剂上的吸附型式

## Ⅱ. 氧化银— $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上氧的程序升温脱附\*

徐慧珍 陈惠功 白庭芳 翁善至 陈英武

$\text{Ag}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一个重要的乙烯环氧化催化剂,其反应机理与氧在银原子上的吸附型式有着密切关系,一般认为当氧呈原子型式吸附在银原子上时,易于进行深度氧化;呈分子型式吸附在银原子上时,易于进行选择氧化,虽然曾有过关于氧在银催化剂上吸附型式的研究报道<sup>[1-7]</sup>,但对氧在氧化银上的研究尚少。

鉴于银催化剂在氧化反应中经常处于氧和乙烯的混合气氛中,表面银原子不一定以还原状态存在,因此除了考察氧在还原态银催化剂上的吸附型式之外,还应该考察在氧化态银催化剂上的吸附型式,这样才有助于进一步了解与探讨工作状态下氧的吸附型式和机理。本文第Ⅰ报<sup>[6]</sup>曾报道过氧在还原态 $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的吸附型式的实验结果和吸附机理的讨论。这里继续报道采用程序升温脱附技术考察氧在氧化银— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附型式的研究结果,并讨论了催化剂预处理和氧吸附型式之间的关系,以及可能的氧吸附机理。

## 实 验 方 法

实验所采用的程序升温脱附技术(以下简称程脱技术)是由高真空静态化学吸附和动态脱附系统组成<sup>[8]</sup>。以钢瓶氧(纯度达99.99%,北京氧气厂出品)作为程序升温脱附时的载气,在进入吸附管前还需经过5A分子筛和105型除氧催化剂进一步纯化,载气流速为50毫升/分。脱附物鉴定器系采用钨丝镀金热导池,吸附管系采用“U”形石英管,热电偶插入置于催化剂床层中的石英套管内。在记录仪上显示相应于氧吸附型式的程脱温度峰。程序升温控制仪的升温速度可在 $10-85 \pm 2^\circ\text{C}/\text{分}$ 之间调节。

催化剂按 $\text{Ag}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:100$ (重量比),以硝酸银溶液浸于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上制成。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由氨水沉淀硝酸铝溶液,经洗涤、烘干和 $1200^\circ\text{C}$ 灼烧2小时而成,经X射线衍射分析证明确系 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。催化剂颗粒粉碎至6—12目左右。实验所采用的催化剂的预处理条件和比表面值列于表1中。

\* 原载催化学报1981年第三期

表1 Ag- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂预处理条件和比表面值

| 催 化 剂                            | 预 处 理 条 件                                                                              | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$ | 1200℃, 空气, 灼烧 2 小时                                                                     | 7.0                                        |
| N01                              | 170℃, 流动 $\text{H}_2$ , 3 小时<br>220℃, 流动 $\text{O}_2$ , 4 小时                           | 6.6                                        |
| N02                              | 270℃, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2=4.4:7.0:6.9:81.7$ , 15小时 | 7.8                                        |

\*由X射线衍射分析鉴定

催化剂用量为 2 克左右。首先进行充分氧化 (按表 1 条件), 然后在特定条件下进行表面净化, 再进行吸附和程脱。吸附系统真空度可达 $10^{-6}$ 托尔。氧吸附进气压力控制在 100 托尔左右, 平衡压力在 70 托尔左右。程脱前必需除去系统中剩余的氧和物理吸附氧。

预处理催化剂时采用的流动氢系钢瓶装电解氢, 流动氧系由空气分离而来的钢瓶装氧气。吸附质系采用由高锰酸钾热分解而得的纯氧。乙烯纯度达 99.9%。

催化剂表面分析在 PHI-550 型 ESCA/SAM 能谱仪上进行, 激发源 MgK $\alpha$  能量为 1253.6 eV, 用污染  $\text{C}_{1s}$  峰 (284.6 eV) 标定结合能, 数据在  $6.0 \times 10^{-6}$  托尔真空下取得。

## 实 验 结 果

### (一) 催化剂表面分析

采用 X 光光电子能谱对经过流动氧 (N01) 与氧和乙烯的混合气 (N02) 处理后的两种氧化催化剂进行了表面分析。图 1 表示这两种催化剂的表面银是基本上以  $\text{Ag}_2\text{O}$  型式存在的, 其  $\text{Agd}_{5/2}$  电子结合能 ( $E_b$ ) 分别为 367.4 eV (N01) 和 367.8 eV (N02)。俄歇光电子  $\text{AgM}_{4\text{VV}}$  动能 ( $E_k$ ) 分别为 357.2 eV (N01) 和 356.7 eV (N02)。当然不能完全排斥少量金属银存在的可能, 不过从上述数据中可以认为主要以  $\text{Ag}_2\text{O}$  形式存在是无疑的。

### (二) 净化温度对氧化催化剂程脱特性的影响

首先考察了经过 220℃ 充分氧化之后的氧化态银催化剂 (N01) 的程脱特性, 实验结果见图 2。结果表明氧程脱峰位置随表面抽空净化温度而异。经过室温抽空的氧化态催化剂出现两个比较清晰的程脱温度峰, 它们的  $T_m$  值分别在 150℃ ( $\alpha$  峰) 和 360℃ ( $\beta$  峰) 左右; 如将程脱温度提高至 500℃ 或 550℃ 时, 仍不断有脱附物逸出。当抽空温度提高时, 其低温程脱峰 ( $\alpha$  峰) 逐渐发生位移而变小, 甚至消失。当抽空温度提高至 350℃ 时, 其程脱峰  $T_m$  值向高温方向位移。

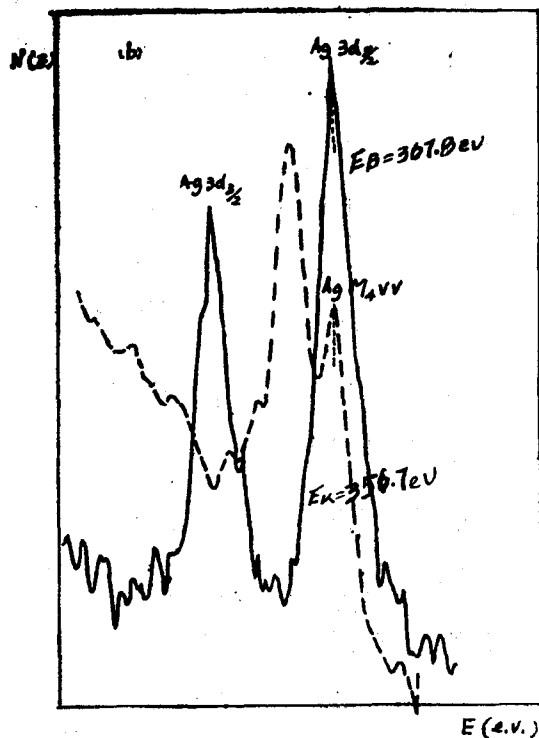
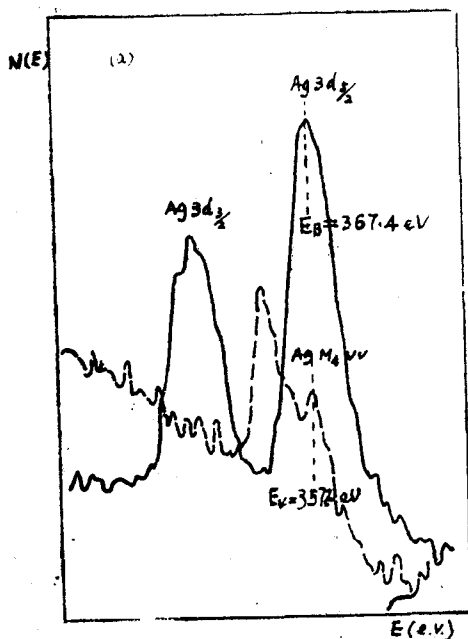


图1 两种氧化Ag- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XPS图

(a) No1 经流动氧处理后的催化剂；(b) No2经氧和乙烯混合气处理后的催化剂。

实线：XPS谱线，虚线：俄歇光电子谱线。

### (三) 氧吸附对催化剂程脱特性的影响

在考察未经氧吸附的氧化催化剂程脱特性的基础上，进一步对比了各种表面抽空净化温度下氧吸附的影响。实验结果如图3所示。在室温~350℃之间选用任一温度抽空净化表面后，再进行氧吸附，其程脱峰与未经吸附的催化剂相比，其峰形略有增大，但其位置却并未改变。当抽空温度为200℃或大于此温度时，催化剂不论在室温抑或在200℃下进行30分钟氧吸附，均未出现明显的低于抽空温度的程脱峰，即使在200℃时进行短时间氧吸附，也不过使程脱峰略为增大一点而已。如将这种经过较高温度抽空净化之后的氧化催化剂在200—200℃时再氧化4小时（即长时间吸附），则又可出现与原来氧化催化剂相同的程脱峰。由此看来，程脱氧主要来自催化剂在长时间加温氧化过程中形成的吸附氧。

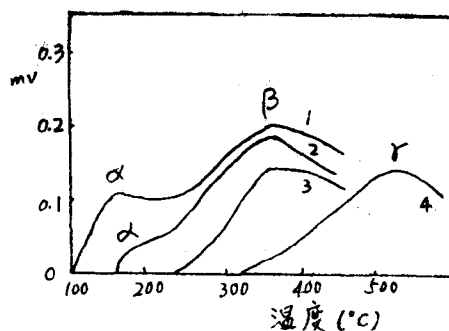


图2 净化温度对氧化催化剂(No1)程脱特性的影响

净化条件： $10^{-6}$  托尔，1小时。温度：

1. 室温 2. 100℃ 3. 200℃ 4. 350℃。

进一步考察了升温速度对氧化催化剂上氧程脱特性的影响, 实验结果如图 4。可以看到氧的程脱峰位置随升温速度增快而向高温方向位移, 其  $T_M$  值不断增高, 这种变化以低温程脱峰尤为明显。实验还表明这种氧化催化剂再吸附氧之后的程脱峰, 随升温速度而变化的规律与未吸附氧的相同。

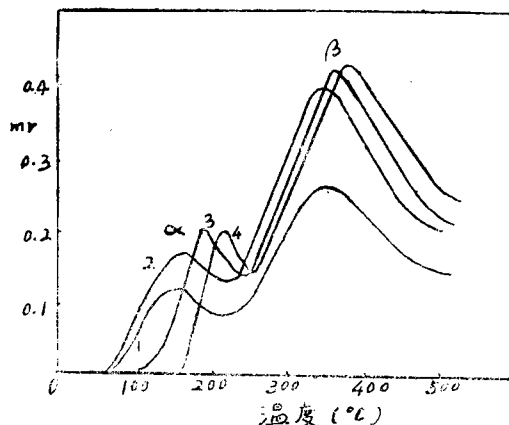
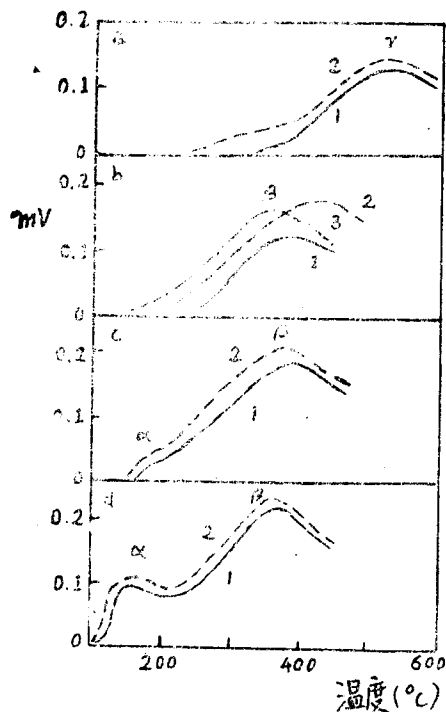


图 4 升温速度对氧程脱峰的影响

№.1 氧化催化剂

净化条件: 室温,  $10^{-6}$  托尔, 1 小时。

1.  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{分}$ , 2.  $\beta = 30^\circ\text{C}/\text{分}$ ,

3.  $\beta = 40^\circ\text{C}/\text{分}$ , 4.  $\beta = 60^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

图 3 氧吸附对氧化催化剂 (№.1) 程脱峰的影响

$\beta = 20^\circ\text{C}/\text{分}$ ,  $V_{\text{He}} = 50\text{ml}/\text{分}$ , 净化条件:  $10^{-6}$  托尔, 1 小时; 温度: (a)  $350^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c)  $100^\circ\text{C}$ , (d) 室温 ( $22^\circ\text{C}$ )

曲线: 1. 未吸附氧者; 2. 室温氧吸附

(a)  $0.014\text{ml}/\text{g}$ , (b)  $0.066\text{ml}/\text{g}$  (c)  $0.048\text{ml}/\text{g}$ ,

(d)  $0.044\text{ml}/\text{g}$ ; 3.  $290^\circ\text{C}$  吸附氧者,  $0.066\text{ml}/\text{g}$

我们如按低温程脱峰 ( $\alpha$  峰) 相当于分子氧吸附型式, 假设催化剂表面均匀而无用吸附时, 采用  $2\ln T_M - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_M} + \ln \frac{E_d}{AR}$  方程式<sup>[8]</sup>估算, 得到其脱附活化能 ( $E_d$ ) 为 5 Kcal/mol 左右。

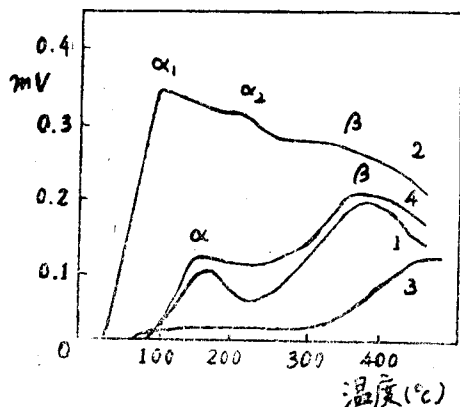


图 5 催化剂预处理对程脱峰的影响

$\beta = 20^\circ\text{C}/\text{分}$

1. 氧处理催化剂 (№.1),

2. 乙烯和氧混合气处理催化 (№.2), 程脱前, 室温,  $10^{-6}$  托尔, 1 小时净化表面。

3. №.2 催化剂, 程脱前  $35^\circ\text{C}$ ,  $10^{-6}$  托尔 1 小时净化表面, 室温氧吸附。

4. №.2 催化剂经 3 处理后,  $200^\circ\text{C}$ , 流动氧, 4 小时, 室温,  $10^{-6}$  托尔, 1 小时净化