

芳烃在 HZSM-5沸石中的扩散^{*}

李玉光 余向阳 邓向念

(中山大学 化学系, 广州 510275)

摘 要 苯、甲苯、对二甲苯和间二甲苯在 HZSM-5沸石晶内扩散行为采用了活化扩散模型结合非线性程序升温热脱附技术进行了研究,得到扩散活化能(E)大小顺序是: $E_B < E_T < E_{p-X} < E_{m-X}$,而且发现从苯到对二甲苯,苯环上每增加一个甲基, E 增加 8 kJ/mol ;常温下扩散系数大小顺序是 $D_B > D_T > D_{p-X} > D_{m-X}$, 350°C 温度时这些 D 值近似相等.此外,还发现 E 与本征扩散系数存在补偿效应.

关键词 扩散,程序升温热脱附,沸石,芳烃

分类号 O 643. 322

ZSM-5 分子筛对简单芳烃的催化转化显示了对位选择性,这种催化特性常常归因于沸石对产物的选择扩散性能.但是,至今报道的二甲苯异构体的扩散系数相差甚远,如 315°C 温度下 $D_{p-X} \simeq 10^{-7}$, $D_{o-X} \simeq 10^{-10}$ ^[1];以及 $D_{p-X} = 1.9 \times 10^{-11}$, $D_{m-X} = 1.06 \times 10^{-11}$ ^[2].

二甲苯分子的动力学直径与 ZSM-5沸石的孔径相当,甚至更大,它们在微孔中的行为是不能用传统扩散理论来描述的,也不宜用平衡吸附或毛细填充理论来解释.至今 $m-X$ 和 $o-X$ 在 ZSM-5沸石上真实的平衡吸附等温线还没有得到.尽管从吸附动力学研究可知,对二甲苯在 ZSM-5中移动性比 $o-X$ 大,但从瞬态吸附上升曲线不可能得到扩散系数^[3].因此,开发沸石微孔扩散理论和精确测定微孔扩散系数一直是分子筛研究领域尚未解决的课题.由于扩散系数是形状选择催化作用的重要参数,因此,精确测定二甲苯异构体在 ZSM-5沸石中的扩散系数对现有催化剂的更有效使用以及开发设计新的催化剂具有十分重要意义.

本工作拟采用活化扩散模型结合非线性程序升温热脱附技术,求取扩散过程的动力学参数,试图进一步了解芳烃在 ZSM-5沸石中的扩散行为.

1 非线性程序升温活化扩散计算模型

考虑芳烃分子在 ZSM-5晶孔中扩散.芳烃的动力学直径($0.63 \sim 0.69 \text{ nm}$)和沸石孔径($0.52 \sim 0.58 \text{ nm}$)相当,甚至更大,一旦扩散进入孔中,它们的运动受到孔道尺寸限制以及孔表面的作用,低温下难以扩散出来,表现出一种不可逆吸附行为.但是在加热时,它们受热活化可扩散出来,这种行为视为固体中的活化扩散.

^{*} 收稿日期: 1996-03-12 李玉光,男,54岁,副教授

实验在程序升温脱附装置上进行,采用非线性升温制.实验样品量为 1 g 左右,颗粒度为 ~ 0.5 mm.由于样品量小,在样品管中装填层高度小,可以认为芳烃在床层中没有浓度梯度;此外,样品颗粒度小,晶间孔扩散阻力可以忽略,这样,传递过程主要受晶内吸附、扩散控制.一般的 ZSM-5 是棱形晶体,为了简化模型假定为圆柱形.它的孔道系统是由两组交叉通道组成,一组是平行于单胞 a 轴的“Z”字形通道,另一组是平行于 b 轴的直通孔道,“Z”字形孔道尺寸 ($0.54 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$) 比直通孔道 ($0.52 \text{ nm} \times 0.58 \text{ nm}$) 稍小,且迂回曲折,可以预料,芳烃在“Z”形通道扩散更加困难,因此,假定芳烃分子主要是从直通孔道扩散出来,即扩散传递近似一维.此外,孔内吸附、扩散过程高度耦合,两种过程难于分开,因此,将吸附的影响归并到扩散阻力中.这样,由物质平衡得到模型方程组:

$$D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = hT^2 \quad (3)$$

式中, c 为芳烃浓度, x 为圆柱形晶体 b 轴方向坐标, t 为时间, D 为有效扩散系数, D_0 为本征扩散系数, E 为表观扩散活化能, h 为非线性升温系数.

初始边界条件

$$\left. \begin{aligned} c &= c^0, & 0 \leq x \leq L, & t = 0 \\ c &= 0, & x = 0, & t > 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

L 为晶体长度.

式 (1~4) 经 Laplace 变换, 可得 $c(x)$ 解析解, 再根据扩散通量的定义和程脱峰特征, 得

$$h = 4RD_0 \exp(E/RT_m) / EL^2 \quad (5)$$

T_m 为脱附最高峰温. 研究表明, T_m 随 h 增大而升高, 因此, 采用不同的升温系数 h , 可得不同的 T_m 值. (5) 式两边取对数, 得

$$\ln h = \ln(4RD_0 / EL^2) - E/RT_m \quad (6)$$

由 $\ln h$ 对 $1/T_m$ 作图应得一直线, 由斜率和截距分别可得 E 和 D_0 值.

2 非线性程序升温脱附实验及结果

NaZSM-5 原粉为南京炼油厂产品, 扫描电镜测定晶体尺寸为 $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 微电子探针测定 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29$. HZSM-5 是按传统离子交换方法制备, 经压片、粉碎、过筛, 选取 ~ 0.5 mm 颗粒待用. 苯、甲苯、对二甲苯和间二甲苯均为色谱纯试剂.

PTC-1 型智能程序升温控制仪是中国科学院山西煤炭化学所产品.

样品装填量为 1 g, 吸附前在 500°C 温度下用 He 气吹扫 2 h 除去吸附水, 然后冷却至 25°C , 恒温 30 min, 由微量注射器注入芳烃至饱和, 在 60 mL/min He 气流速下吹扫至恒定, 再在选定升温 h 值下进行程序升温脱附, 脱附物由热导检测.

对不同升温系数 (h) 测得各芳烃的 T_m 值, 并作 $\ln h \sim 1/T_m$ 图 (图略), 得 4 种芳烃的 $\ln h \sim 1/T_m$ 图形呈很好的线性关系, 说明 (6) 式对所考察的体系是合适的, 芳烃分子在 ZSM-5 分子筛中活化扩散的假设是合理的. 由直线斜率和截距求得的 E 和 D_0 值列于表 1. 表 1 中 D_{298} 和 D_{623} 分别是 298 K 和 623 K 的有效扩散系数, 由 (2) 式计算而得.

表 1 芳烃在 HZSM-5 中的扩散参数
Tab. 1 Diffusion parameters of aromatics in HZSM-5

芳 烃	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_0 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{298} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{623} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Benzene	24. 3	$1. 46 \times 10^{-6}$	$7. 99 \times 10^{-11}$	$1. 34 \times 10^{-8}$
Toluene	32. 5	$7. 89 \times 10^{-6}$	$1. 58 \times 10^{-11}$	$1. 48 \times 10^{-8}$
<i>p</i> -Xylene	40. 3	$25. 2 \times 10^{-6}$	$2. 16 \times 10^{-12}$	$1. 05 \times 10^{-8}$
<i>m</i> -Xylene	45. 4	$72. 7 \times 10^{-6}$	$7. 94 \times 10^{-13}$	$1. 13 \times 10^{-8}$

3 讨 论

3.1 扩散活化能

从表 1 结果看,芳烃的 E 都比较大.如 $E_B = 24. 3 \text{ kJ/mol}$,与文献 [4] 的 26 kJ/mol 相近.苯是较稳定的化合物,其扩散参数可作为实验测定可靠性的参考数据.这些芳烃 E 值大小顺序是 $E_B < E_T < E_{p-X} < E_{m-X}$,表明苯的扩散相对较容易,间二甲苯较困难.这一规律很容易从它们的几何尺寸得到解释.苯、甲苯和对二甲苯的分子动力学直径相同 ($0. 63 \text{ nm}$),但随着苯环上引入甲基,分子长度加长,质量增加,在微孔中移动愈加困难.间二甲苯分子的动力学直径较大 ($0. 69 \text{ nm}$),在微孔中空间障碍最显著,因此 E 值也最大.

上述解释仅是从分子的几何尺寸考虑,实际过程要复杂得多,分子在沸石微孔中还会受到沸石晶格静电场和阳离子的作用以及分子间的相互作用. HZSM-5 是强酸性吸附剂和催化剂,它的酸中心和静电场对芳烃分子的大 π 键有强烈的吸引作用.扩散能垒可认为是沸石表面对扩散物的吸附作用势^[5].因此,芳烃在沸石微孔中扩散,除了克服空间障碍,还必须克服沸石表面静电场作用力,作用力越强,扩散需要的能量越高.比较苯、甲苯和对二甲苯的 E 值发现,苯环上每增加一个甲基, E 值增加 8 kJ/mol ,即这 3 种芳烃的 E 值可表示为如下关系:

$$E_i \cong E_B + 8M$$

$i = 1, 2, 3$, 分别表示苯、甲苯和对二甲苯, M 是苯环上的甲基数.它表明苯环上的甲基氢原子参与了和孔壁的相互作用 ($-\text{C}-\text{HO}-$),正是这种作用,使芳烃扩散活化能随甲基数增加而线性地增加.这和正构烷烃的扩散活化能随 C 原子数线性地增加是很类似的.至于间二甲苯的 E 值比对二甲苯的大,可归因于间二甲苯的苯环和沸石表面作用较强,因为间二甲苯的甲基不对称分布,苯环 π 电子分布不均匀,使间二甲苯分子有较大的极性和碱性.

此外,孔道内分子间相互作用相对于芳烃分子与沸石表面的作用是比较小的,本实验也表明这点,苯的脱附量(吸附量)较大,间二甲苯的很小,但 E_{m-X} 几乎是 E_B 的二倍.尽管苯在微孔中是否连续相还很难肯定,但分子间的相互作用毕竟是范德华力,而分子与表面酸中心作用可能形成表面化学键乃至分子发生重排,因此,一般来说后者作用比前者要强得多.

3.2 关于 D_0 和有效扩散系数

从表 1 结果看, D_0 值随 E 值增大而增大.这种正构烷烃在沸石中扩散的变化规律是很类似的^[6].这是一种补偿效应,即扩散过程的熵因子和能量因子的协同作用.微孔扩散是热力学控制,推动力是化学势. D_0 是移动性的特征参数,包含了熵的特征.原理上可以从 D_0 值计算扩散过程的熵变^[7].

表 1 结果表明,芳烃的扩散系数都很小,这是微孔扩散的显著特征.常温下苯的 D 值是

$7.99 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与文献 [4] 的结果一致. 许多研究者采用不同方法也得到类似结果. 其它芳烃的扩散系数大小顺序是 $D_B > D_T > D_{p-x} > D_{m-x}$, 和 E 值变化趋势相反. 这和正构烷烃扩散参数变化规律是相似的. 高温下, 这些 D 值的差别缩小了, 这是因为它们 E 值不同的结果. 在 350°C 温度下 D_{p-x} 和 D_{m-x} 值几乎相同, 即在反应或接近反应温度时, 对于 $2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ HZSM-5 晶体来说, 对二甲苯异构体并无选择扩散特性. 这和芳烃催化转化的研究结果是很一致的. 如用 $3\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ 晶粒的 HZSM-5 沸石作甲苯歧化和烷基化的催化剂, 分别观到 35% 和 46% 的对二甲苯选择性, 用较小晶粒只得到热力平衡的混合二甲苯. 用这种晶粒的 HZSM-5 作二甲苯异构化催化剂, 得到的动力学参数也表明, 晶内扩散阻力对动力学的影响相对酸性作用是较小的^[9].

参 考 文 献

- 1 Olson D H, Kokotailo G F, Lawton S L. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5, *J Phys Chem*, 1981, 85: 2238
- 2 Le Van Mao R, Ragaini V, Leovanti G, et al. Xylene isomer diffusivity and shape selectivity in ZSM-5 zeolites. *J Catal*, 1983, 81: 418
- 3 Beschmann K, Rieckert L. Isomerization of xylene and methylation of toluene on zeolite H-ZSM-5. *J Catal*, 1993, 141: 548
- 4 Zikanova A, Bilow M, Schlodder H. Intracrystalline diffusion of benzene in ZSM-5 and silicalite. *Zeolites*, 1987, 7: 115
- 5 Derouane E G, Nagy J B, Fernandez G. Diffusion of alkanes in molecular sieves. *Appl Catal*, 1988, 40
- 6 Choudhary V R, Srinivasan K R, Singh A P. Temperature-programmed desorption of aromatic hydrocarbons on silicalite-1 and ZSM-5-type Zeolites. *Zeolites*, 1990, 10: 16
- 7 Dyer A, Yousof A M. Diffusion in heteroionic analcimes Part 1. Sodium-potassium-water system. *Zeolites*, 1987, 7: 191
- 8 Li Y G, Chang X D, Zeng Z H. Kinetics study of the isomerization of xylene on HZSM-5 zeolite. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 187

Diffusion of Aromatics in HZSM-5 Zeolite

Li Yuguang* Yu Xiangyang Deng Xiangnian

Abstract Diffusion behaviour of benzene, toluene, *p*-xylene and *m*-xylene in HZSM-5 zeolite has been studied by using an activation model combining a nonlinearity temperature programmed desorption method. The diffusion activation energies obtained are in the order of $E_B < E_T < E_{p-x} < E_{m-x}$. Comparing the activation energies of benzene, toluene and *p*-xylene, it is found that from benzene to *p*-xylene the diffusion energy for increasing a methyl group on aromatic ring increases 8 kJ/mol. The effective diffusivities are in the order of $D_B > D_T > D_{p-x} > D_{m-x}$ at 25°C , but almost identical at 350°C . In addition, it is also found that the diffusion activation energy and the intrinsic diffusivity exhibit a compensation effect.

Keywords diffusion, zeolites, temperature programmed desorption, aromatics

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275