

二甲苯在 ZSM-5 沸石上异构化 动力学的补偿效应

李 玉 光

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 由二甲苯在 ZSM-5 沸石上异构化动力学研究, 发现其动力学参数 A (指前因子) 和 E_a (表观活化能) 存在互补关系, 并根据异构化过程的吸附, 活化热力学和动力学的关联, 阐明了这一反应体系的补偿行为归因于吸附过程、活化过程的焓变和熵变是互相补偿的, 说明二甲苯在 ZSM-5 沸石上异构化动力学的补偿效应是这一反应体系内在规律的必然结果。

关键词 多相催化反应动力学, 补偿效应, 二甲苯异构化

分类号 O 643.32

多相催化反应动力学常常通过 Arrhenius 方程关联速率常数随温度的变化而得

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中的指前因子 A 和活化能 E_a 是独立的常数, 它们对反应速率的影响是相反的。但是人们很早就发现, A 和 E_a 存在如下线性关系^[1]

$$\lg A = a + bE_a \quad (2)$$

即 A 和 E_a 是同方向变化的, 在动力学上称为相互补偿。70 多年来大量研究报道, 或是一种反应发生在类同的催化剂上, 或是类似的反应发生在同种催化剂上都观察到这种补偿现象, 并提出了各种各样的理论模型, 试图从理论和机理来解释这种补偿关系。由于各种模型总是包含特定的假设, 所以至今仍未有一种通用理论能解释或预测不同过程的补偿行为。英国著名化学家 Bond 认为, 解释补偿效应是多相催化理论的前沿课题^[2]。

本工作通过二甲苯在 ZSM-5 分子筛上异构化过程的吸附、活化热力学和动力学的关联, 试图阐明该过程的补偿效应是这一反应体系内在特征的必然结果。

1 催化实验结果

二甲苯异构体分别在 HZSM-5, MgO-ZSM-5 和 CaO-ZSM-5 沸石催化剂上异构化动力学已采用脉冲微型反应色谱技术结合动态模拟方法进行了研究, 得到了异构体相互异构化反应网络中每一步的动力学参数^[3]。从结果看, 二甲苯异构体在每一种催化剂上异构化动力学的参数 A 和 E_a 值是同方向变化的, 根据公式 (2), 对每种催化剂上一组反应作出相应的 $\lg A - E_a$ 图, 如图 1 所示, 3 种催化剂 $\lg A - E_a$ 图形呈很好的线性关系, 采用线性回归求得的系数列于图 1 中。

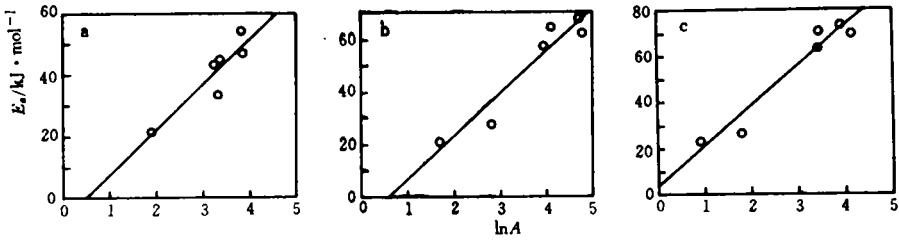


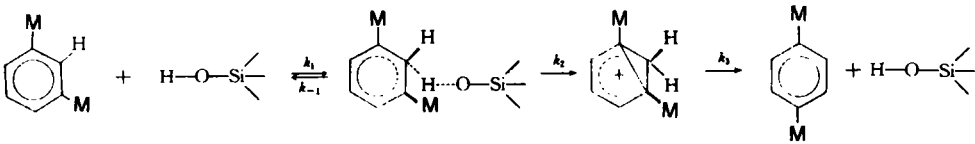
图 1 二甲苯异构化的补偿效应

Fig. 1 Compensation effect of Xylene isomerization

a HZSM-5	b MgO-ZSM-5	c CaO-ZSM-5
$\lg A = -7.20 + 14.7E_a$	$\lg A = -9.34 + 16.2E_a$	$\lg A = 3.75 + 17.3E_a$
$r = 0.911$	$r = 0.956$	$r = 0.969$

2 讨 论

通常，多相催化反应过程经由反应物在催化剂表面吸附、活化、进而转化成产物等一系列基元过程。按照 Corma 的假设，二甲苯异构化过程首先是二甲苯分子吸附在催化剂的表面酸中心上，形成 Wheland 型络合物，继而转化成双环结构的乙烯基类的活化络合物，最后发生甲基转移，生成相应的反应产物。以 *m*-X 为例，其异构化过程是^[4]



由上述反应历程，得总包速率是

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A][H]}{k_{-1}[H] + k_2} \quad (3)$$

其中，[A] 是二甲苯浓度，[H] 为催化剂表面酸中心浓度。Corma 等人认为，由 Wheland 型吸附络合物转化成双环结构的己烯基活化络合物具有高的能垒，是速率控制步骤，即 k_2 比较小，一旦这种活化络合物生成，甲基转移是比较容易的。因此，(3) 式可简化为

$$-d[A]/dt = (k_1/k_{-1})k_2[A] = k_{app}[A] \quad (4)$$

$$k_{app} = (k_1/k_{-1})k_2 \quad (5)$$

k_1 和 k_2 分别是吸附和脱附速率常数，它们的比值是吸附平衡常数，即 $k_1/k_{-1} = K_{ads}$ ， k_2 是活化过程的速率常数，习惯上用 k_a^\ddagger 来表示，因此，(5) 式可写成

$$k_{app} = K_{ads} k_a^\ddagger \quad (6)$$

根据过渡态理论，由 (6) 式可得

$$k_{app} = \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{RT}\right) \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}^\circ + \Delta S_a^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}^\circ + \Delta H_a^\ddagger}{RT}\right) \quad (7)$$

式中， ΔS_{ads}° 和 ΔH_{ads}° 是吸附过程的标准熵变和焓变， ΔS_a^\ddagger 和 ΔH_a^\ddagger 是活化熵和活化焓。

(7) 式表明, 如果 $(\Delta S_{\text{ads}}^{\ddagger} + \Delta S_{\text{a}}^{\ddagger})$ 的值随 $(\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} + \Delta H_{\text{a}}^{\ddagger})$ 减小而减小, 我们将看到补偿关系. 这就是说, 如果吸附过程和活化过程的熵变随焓变线性地变化, 则动力学过程将呈现补偿行为.

对于吸附过程, Kwan 从气体吸附动力学研究得到如下关系^[5]

$$\Delta S^{\circ} = \Delta H^{\circ} / T_n - R \ln P, \quad (8)$$

式中 T_n 和 P 是特定常数, 这个式子表明, 吸附熵和吸附焓是补偿的, 用统计力学的语言来说, 这个式子的物理意义是, 吸附越强 (即 ΔH 值越负), 吸附物种的振动和转动自由度越小, 即 ΔS 越小.

至于活化过程的 ΔH^{\ddagger} 和 ΔS^{\ddagger} 的补偿效应已由 Conner 作了论述^[6]. 他特别论证了活化能降低 (相应 ΔH^{\ddagger} 降低), 导致活化态络合物能态分裂和能态间隔的改变, 从而导致熵的减小. 实际上, Benson 较早就论证了 ΔH 和 ΔS 同方向变化是自由能函数关系的十分普遍的性质^[7]. 他的结论是, 一个化学反应体系, 对 ΔH 产生影响的任何变化通常对 ΔS 也产生相当的影响, 因而对 ΔG 影响较小, 熵变是补偿效应的主要因素.

由上可知, 二甲苯异构化表观动力学的补偿行为是这一系列反应内在的共同动力学和热力学特性的结果.

参 考 文 献

- 1 Galwey A K, Compensation effect in heterogeneous catalysis. *Adv Catal*, 1977, 26: 247
- 2 Bond G C, Source of the activation energy in heterogeneous catalysis. *Catal Today*, 1993, 17: 399
- 3 胡军. 二甲苯在 ZSM-5 沸石上异构化动力学: [硕士论文]. 广州: 中山大学化学系, 1993
- 4 Corma A, Cortes A. On the mechanism of catalytic isomerization of Xylene. *Molecular orbital studies. J Catal*, 1979, 57: 444
- 5 Kwan T. Activation energy and entropy for adsorption. *J Phys Chem*, 1955, 59: 285
- 6 Conner W C Jr. A general explanation for the compensation effect; the relationship between ΔS^{\ddagger} and activation energy. *J Catal*, 1982, 78: 238
- 7 Benson S W. *Thermochemical Kinetics*. 1976. 21~23

Compensation Effect of Xylene Isomerization over ZSM-5 Zeolites

Li Yuguang *

Abstract The results of kinetics studies for the isomerization of Xylene isomers over ZSM-5 zeolites indicate that the activation energies and pre-exponential factors of the processes exhibit a compensation effect. The effect is interpreted essentially as a consequence of the compensation of the enthalpy and entropy each other in adsorption and activation.

Keywords heterogeneous catalysis, compensation effect, Xylene isomerization

· 简 讯 ·

新型纳米材料研究项目通过论证

由我校物理系超细材料研究中心周歧发副教授等提出的“新型纳米微晶陶瓷材料的关键合成技术及其应用研究”课题目前通过了由广州市科委主持的重大项目论证，专家们一致认为，该项目的研究成功，将极大地满足广州地区企业发展的需求，对提高产品档次，增强竞争能力，促进广州地区材料行业的技术进步有重大的科学和社会经济意义。

纳米材料与技术是材料科学领域中跨世纪的研究方向，由于它的发展突破了传统的工艺，产生了一系列新型的结构和功能材料，也是当今国内外研究的热点领域。国内在该方面的研究还处于起步阶段。广州地区以至全国相关行业对纳米材料以及超细氧化物陶瓷微粉材料的需求量越来越大，目前全部需要进口。该材料的开发将具有广阔的市场。

(张 生)

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275