

在 525°—625°C 範圍內按公式 (2) 計算所得的苯乙烯平衡收率與實驗值完全一致。這就是說，在很大的實驗範圍內，乙苯脫氫反應可以達成平衡，苯乙烯實際收率與理論收率間的差值（比較圖 2 曲線 1 及 3）是因副反應產物變更了反應平衡而引起的。圖 2 上曲線 2 及 3 在低溫（至 500°C）及高溫下呈現的偏離現象，可用催化劑的活性來解釋，即催化劑在 500°C 以下時，活性尚低，而當溫度升高至 650°C 時，由於 ZnO 的熔結作用，活性又重新下降了。

根據熱力學原理，如果反應確實達成平衡，那末在反應系統中添加反應產物，將使平衡左移，降低苯乙烯的收率。同時方程式 (2) 亦應該適用。為了証實這一關係，我們在同一溫度下 (575±1°) 以不同比例的氫氣與原料同時通過催化劑，所得結果如圖 3 所示。由圖可見，計算值與實驗值幾乎是完全一致的。

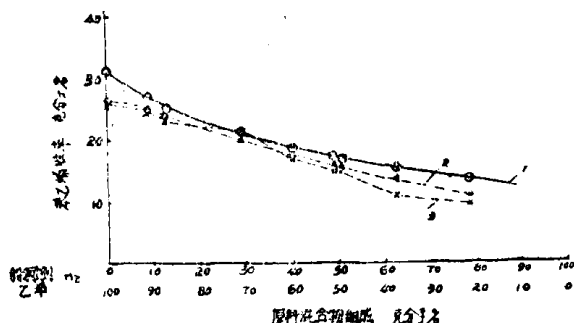


圖 3

1. 按公式 1 計算的平衡收率。
2. 按公式 2 計算的平衡收率。
3. 實驗值。

從以上一系列實驗還可以看到，使苯乙烯收率下

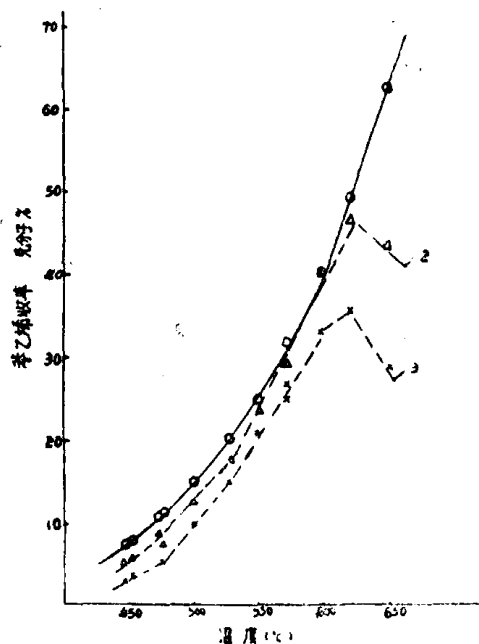
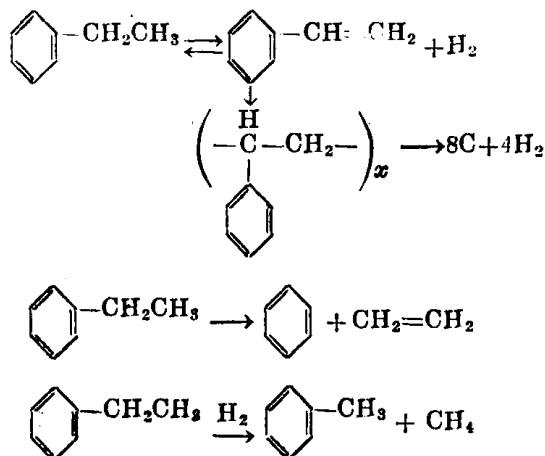


圖 4

1. 按公式 (3) 計算所得的平衡收率。
2. 碳收率和苯乙烯收率的總和（實驗值）。
3. 苯乙烯收率（實驗值）。

降的主要原因是反應產物氫氣對平衡的影響。在溫度試驗中，顯然氫氣是由碳化作用產生的。碳化作用可以有各種途徑，但我們認為由反應產物——苯乙烯聚合而後分解是最可能的。因為如果把碳的收率和苯乙烯的收率相加，其總和幾乎和按公式 (3) 計算所得的理論值相一致（圖 4）。

根據以上結果，我們提出乙苯在 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 型催化劑上的反應為：



吳越 李天仇

（中國科學院應用化學研究所）

1958 年 9 月 14 日

- [1] А. А. Баландин, А. А. Толстопопова, Жур. Общ. Хим., 17, 865 (1948).
А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ДАН, 60, 117 (1947).
- [2] R. R. Wenner, E. C. Dybdal, Chem. Eng. Prog., 44, 275 (1948).
- [3] Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий, Изв. АН ОХН, No. 3, 1 (1953).
- [4] М. Х. Карапетянц, Химическая Термодинамика, Глава 14, ГХИ, 1953.

烷基苯催化脫氫反應的研究

II. 乙苯脫氫反應中不同稀釋劑的作用

在前一工作中，我們探討了乙苯在 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 型催化劑上脫氫時，能否達成平衡的問題^[1]。實驗結果証明，苯乙烯收率和按公式：

$$K_p = \frac{x(n_3 - n_2 + x)}{(n_1 + n_2 - x)[n_1 + n_2 + (n_3 - n_2 + x) + n_4]} \quad (1)$$

計算所得的平衡收率完全一致。根據熱力學原理，對體積增大的反應（乙苯脫氫時體積是增加的），在平衡條件下，減低反應系統的壓力，將更便於生成產物。因此，在乙苯脫氫時，降低系統的壓力或在反應系統內添加惰性稀釋劑，都有利於提高苯乙烯的收率。文

献中有很多关于稀释剂的记载^[2-4]，但都仅满足于找出适用的稀释剂，而对稀释剂在这一反应中的作用则很少探讨。把整个反应系统，包括催化剂在内，作全面探讨的资料，可以说还没有。

我们在同一催化剂上研究了各别文献中所记载的、有代表性的稀释剂：氮、二氧化碳和水的作用。在同一温度下 ($575 \pm 1^\circ\text{C}$) 以不同比例的稀释剂与乙苯同时通过催化剂，观察了苯乙烯的收率。由前一工作可见，要使反应接近平衡，就应该将乙苯和稀释剂的总克分子流速控制在一定范围之内。我们采用的总克分子流速是 5—15。

以氮为稀释剂时，公式(1)中的 n_4 等于氮和副反应产物的克分子数的总和，计算值和实验值是完全一致的(图 1)。这又为反应可以达成平衡提供了新的可

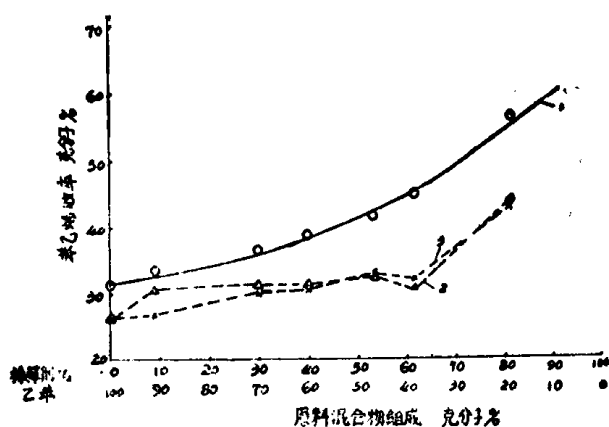


图 1

1. 按 $K_p = \frac{n_2 n_3}{n_1 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)}$ 计算的平衡收率。
2. 按公式(1)计算的平衡收率。
3. 实验值。

靠证据。在这一系列实验中，我们还发现，如果以温度试验中苯乙烯及碳的实际总收率为理论值，并按一般热力学公式算出平衡收率，那末，这时苯乙烯及碳的

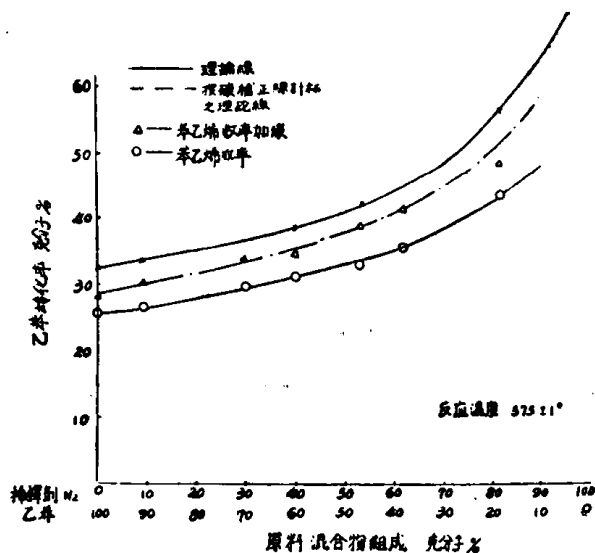
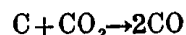


图 2

总收率和这理论值也完全符合(图 2)。这一结果可以作为支持碳化作用是由反应产物苯乙烯所引起的证据。

在以二氧化碳为稀释剂的试验中，我们发现：(1)反应气体中有大量一氧化碳，其含量与稀释度成正比。(2)相反，在催化剂上沉积的碳量，则与稀释度成反比。因此，我们认为，二氧化碳与氮不同，在这一反应中还参与了一定的反应，我们假定其为：



因此，在按公式(1)处理试验结果时，我们将稀释剂、一氧化碳以及副反应产物的总克分子数算作为 n_4 。由图 3 可见计算值和实验值也是一致的。在高稀释度时

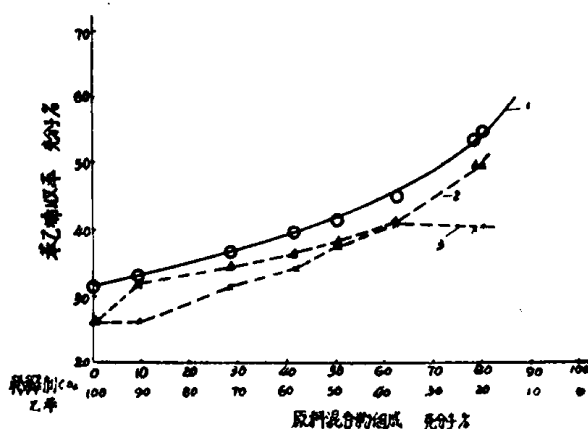


图 3

1. 按一般热力学公式计算的平衡收率。
2. 按公式(1)计算的平衡收率。
3. 实验值。

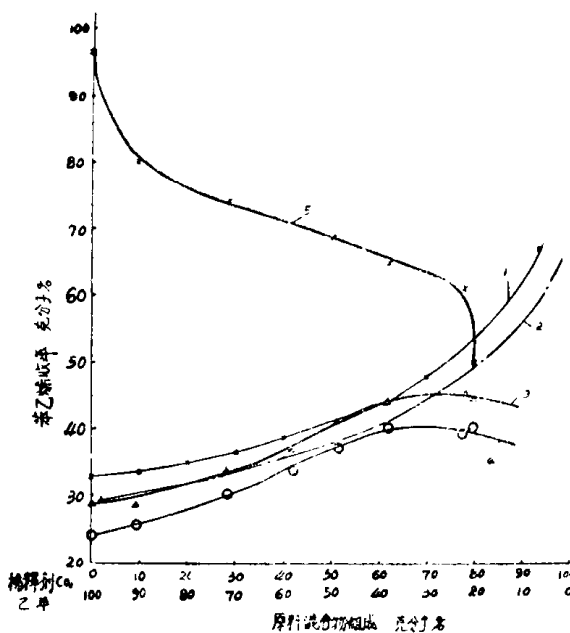


图 4

1. 按一般热力学公式计算的平衡收率。
2. 按碳修正后的理论值计算的平衡收率。
3. 苯乙烯及碳的总收率(实验值)。
4. 苯乙烯收率(实验值)。
5. 沉积在催化剂上的碳的百分数。

出現的偏差是因总克分子数大大超过限定范围的关系(18—20)。在按碳补正后的理論收率处理試驗結果时,与以氮为稀釋剂时不同,实验值較理論值为大(图4),这显然是由于生成的一氧化碳也同时具有稀釋作用的緣故。

在以水为稀釋剂时,我們得到了完全不同的結果。随着稀釋度的增加,計算值与实验值之差就愈益显著(图5)。显然,这种差别决不能用变更平衡的因素来解釋,因为这时所有因素都已在方程式(1)中加以考虑了。因此,我們認為这一現象是因催化剂活性

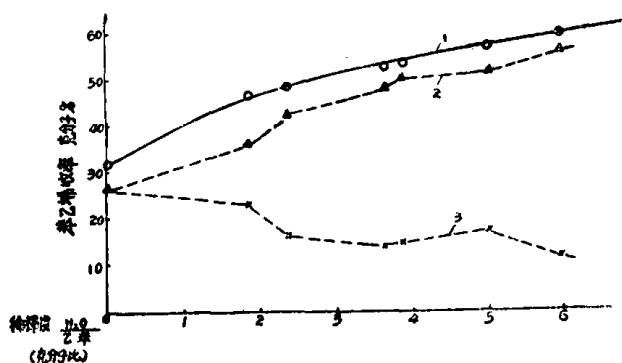


图 5

1. 按一般热力学公式計算的平衡收率。
2. 按公式(1)計算的平衡收率。
3. 实验值。

F降而引起的。可見水对这一反应,在某种催化剂上不仅沒有稀釋作用,相反,恰能使催化剂毒化,降低收率。文献中有关水的記載很多,但根据我們按公式(1)处理前人的結果来看,即使在抗水性极强的催化剂上亦无轉移平衡的作用,故一般認為水具有这种性質是沒有根据的^[5]。

由以上工作可見,适用于乙苯脫氢的稀釋剂可大別为三类:(1)純粹的惰性稀釋剂,如氮;(2)同时具有稀釋及去碳作用的稀釋剂,如CO₂;(3)只具有脫碳作用的稀釋剂,如水。而其作用最后則决定于催化剂本身的性質。

吳 越 李天仇

(中国科学院应用化学研究所)

1958年9月14日

[1] 吳越,李天仇,科学通报,1958,630頁。

[2] J. M. Mavity, E. E. Zetterhoh, Am. Inst. Chem. Engrs, 41, 519 (1945).

[3] Н. Д. Золотский, Жур. прик. хим., 14, 161 (1941).

[4] Н. Н. Шуйкин, Н. Н. Левинский, Изв. АН ОХН, № 4, 592 (1952).

[5] R. R. Wenner, E. C. Dybdal, Chem. Eng. Prog., 44, 275 (1948).

催化剂选择原理的研究

I. 关于評定催化剂活性的方法問題

催化反应在化学工業中佔着首要地位,但迄今适用于某一反应的催化剂,还都是靠經驗方法来选择的。因此,科学地选择催化剂的問題是化学科学中迫切解决的問題之一。

为了解决这个問題,首先要能科学地闡明催化剂的活性。影响催化剂活性的因素很多,但可概括为几何的(晶格常数、晶体結構、反应分子在催化剂上的定位、表面积及活化中心等)和能量的(活化能、鍵能等)二类。許多催化理論只強調了其中某一因素的作用。至今文献上还有由 А. А. Баландин 院士提出来的多位論^[1] (Мультиплетная теория),由 E. Cremer 及 G-M Schwab 提出来的 θ -法則^[2]以及比表面活性論^[3]能定量地評定催化剂的活性。我們將通过一系列工作,在探討評定催化剂活性方法的基础上,来进一步解决选择催化剂的問題。

我們首先以乙醇脫水的催化剂氧化鋁为例,研究催化剂制法对活性的影响問題。

所用催化剂的制法、表面积、活性、活化能以及吸附势如表1所示。

催化剂活性是在流动系統內測定的。催化剂用量

表 1 催化剂制法及其基本性質

催化剂	制 法	表面积 (S) M ² /g	活化能 (ϵ) 仟卡 克分子	活性方程式	吸附势 (q) 仟卡 克分子
1	Al(NO ₃) ₃ 溶液 加当量 NH ₃ 沉淀	188	19.3	$\log k = -\frac{4,211}{T} + 8,843$	140.3
2	同上, 加四倍当 量 NH ₃ 沉淀	171	21.6	$\log k = -\frac{4,714}{T} + 9,587$	137.2
3	鋁酸钠溶液以 CO ₂ 沉淀	251	25.4	$\log k = -\frac{5,550}{T} + 10,580$	132.1
5	氯化鋁溶液以过 量 NH ₃ 沉淀	202	17.0	$\log k = -\frac{3,720}{T} + 8,132$	143.3
6	工業用氫氧化鋁 (博山产)	120	38.0	$\log k = -\frac{8,300}{T} + 14,020$	115.3
7	同 3, 成型时不 加硝酸	236	33.0	$\log k = -\frac{7,216}{T} + 12,919$	122.0
8	鋁酸钠溶液, 以 HNO ₃ 沉淀, 沉 淀时 pH 值恆定	177	22.9	$\log k = -\frac{5,000}{T} + 10,005$	135.5