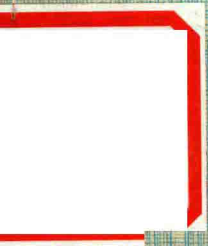


大孔酸性分子筛的 化学 物理和催化性质

H. W. 海恩斯



抚顺石油三厂情报组

大孔酸性分子筛的 化学 物理和催化性质

W. 海恩斯

研究所 译

江苏工业学院图书馆
藏书章

一九八〇年八月

Chemical physical
and Catalytic Properties
of Large pore Acidic
Zeolites

HENRY W. HAYNES, JR.

Department of Chemical Engineering
The University of Mississippi
University, Mississippi

CATALYSIS REVIEW

SCIENCE AND ENGINEERING

Vol. 17, No. 2, 273—336 (1978)

目 录

I.	引言.....	(1)
II.	含八面沸石结构的催化剂.....	(3)
	A. 氢 Y 沸石催化剂.....	(8)
	B. 金属 X 和 Y 沸石催化剂.....	(14)
	C. 金属-酸沸石.....	(32)
	D. 沸石稳定性.....	(35)
	E. 双功能催化剂.....	(52)
III.	其它大孔沸石催化剂.....	(54)
	A. 丝光沸石.....	(54)
	B. L 沸石催化剂.....	(57)
	C. Ω 沸石催化剂.....	(60)
	参考文献.....	(63)

I 引 言

六十年代初引用的革命性新沸石催化剂；可以说是炼油工艺中自从流化床催化裂化以来最有意义的唯一进展。与当时最好的催化剂比较起来；含酸性沸石的催化剂更活泼些；对生产汽油的选择性更高些；在热和水热环境中的稳定性也更好些〔1—3〕。据 1973 年的估计，由于沸石裂化催化剂的选择性特点，使北美大陆每年节约原油二亿桶以上〔4〕。纯沸石催化剂经过配方调制可以任意改变其活性。比老的无定形催化剂活性要高几个数量级。表 1 中列出了某些沸石催化剂配方的相对活性。除了潜在活性的考虑以外；传热和传质限制及 / 或设备设计因素也会制约最高活性。实际上今天所有工业裂化催化剂都含有沸石。

下面的讨论只涉及大孔沸石；因而忽略了沸石催化剂最有意义的一个方面——分子筛或形状选择性〔7，8〕。事实上，讨论将几乎完全集中于八面沸石结构的催化剂。对工业催化裂化应用来讲，八面沸石型催化剂是所有沸石中至今取得最成功的。而且；对八面沸石型催化剂已经研究得较为彻底；有关制备、骨架结构、阳离子位置及活性位的本质等详情都是现成的。对其它沸石催化剂的制备也将略加提示；虽然不准备作详细的评述。

表1 正己烷裂化的相对活性〔5, 6〕

催化剂	K/K标
无定形硅铝 (46A1)	1
钠 —X 沸石	1.2
稀 土 氢 —X 沸石	460
稀 土 氢 —Y 沸石	7,800
氢 —Y 沸石	30,000
蒸汽处理超稳 Y	23,000
蒸汽处理、化学脱铝超稳 Y	870,000

II 含八面沸石结构的催化剂

Y 沸石及其低硅品种的 X 沸石都是合成铝硅酸盐；其骨架结构基本上和天然的稀有矿物八面沸石相同。许多作者曾经描述过八面沸石结构。根据勃雷克(Breck)[11, 12]的观点，八面沸石以及方钠石组其它沸石的基本构筑块是由 AlO_4^- 和 SiO_4 四面体的三维结构组成的截顶立方八面体(方钠石笼)。这些八面体在它们的四个六角面上通过 AlO_4^- 和 SiO_4 四面体的六角柱结构互相连接起来。其结果成为一种连接的截顶八面体的四面体配置。这种三维骨架围成一个巨大的超笼子，即直径约为 $13\text{\AA}$ 的椭圆形孔隙。通过直径约为 $9\text{\AA}$ 的十二员环敞口进入超笼中。这个允许广范围化学品种进入结构中去的大敞口是为什么八面沸石在烃转化过程中有着广泛用途的主要理由。图 1 表示方钠石笼和八面沸石骨架结构。

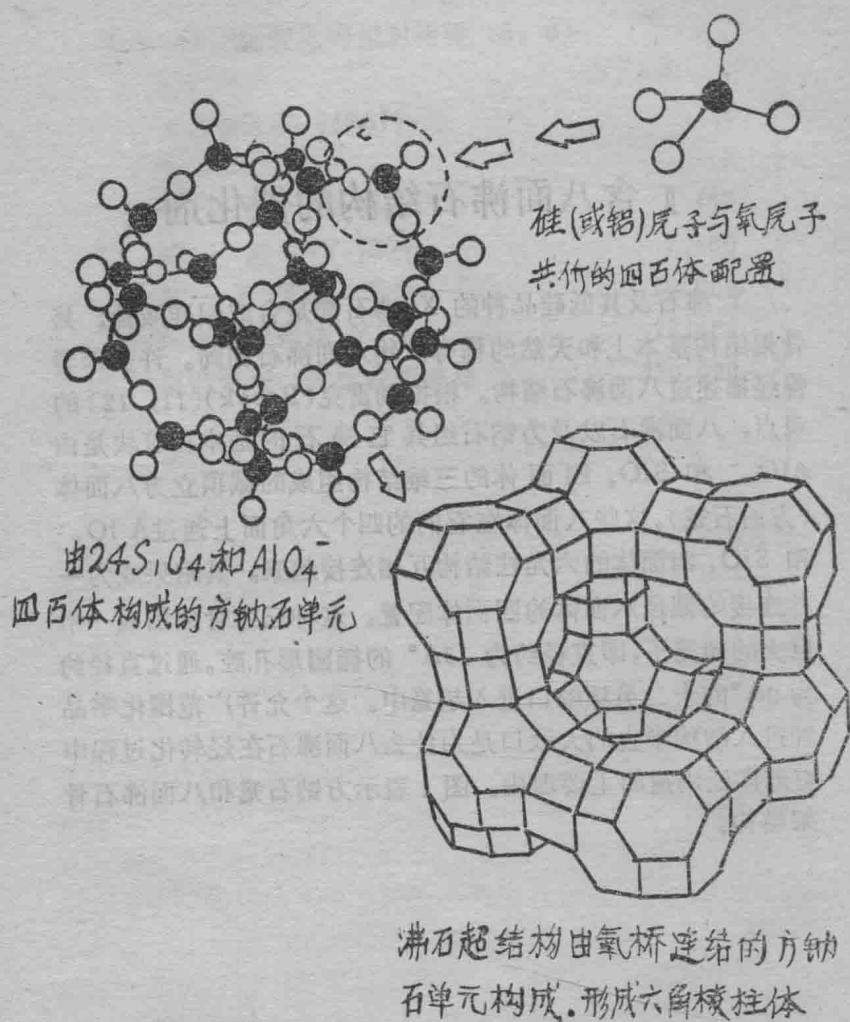
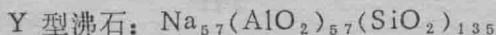
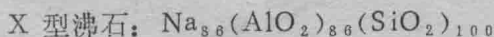


图1 八面沸石的骨架结构

对于八面沸石结构中的阳离子位置提出了各种命名法。勃雷克〔11〕最早提出的将阳离子位区分为三种类型。Ⅰ型位处于连接方钠石的六角棱柱的中心；每个单晶胞有 16 个这样的位置。只有那些能够通过六角棱柱 $2.4\text{\AA}$ 窗口的离子和分子才能接近这些位置。Ⅱ型位处于截顶立方八面体未连接的六角面的六员环上。每个单晶胞含有 32 个Ⅱ型位。Ⅲ型位处于超笼子中，每个单晶胞有 48 个。各种位的被占据情况决定于特殊的阳离子和硅铝原子比。骨架铝原子浓度较高的 X 型沸石比 Y 型沸石含有的被占据Ⅲ型位的数目较大。

由于有了更精确的 X 射线衍射数据，才有可能确定更多的阳离子位〔13, 14〕。大多数新近的研究人员都采用了史密斯(Smith)所制定的表示法〔14〕。史密斯对Ⅰ型和Ⅰ'型位作了区别，前者实际上处于六角棱柱内，而后者则是它在方钠石笼中的镜影。同样他将Ⅱ型位又分为三类：一类正好处于方钠石笼内，并靠近未共用的六员环〔Ⅱ'型〕；一类略微偏离非共用六员环的表面；而进入超笼中〔Ⅱ型〕；还有一类进入超笼更深一些；而靠近共用的六员环〔Ⅱ*型〕。影响沸石催化活性的主要因素是阳离子及其所处位置的类型。

硅铝原子比是区分 X 型和 Y 型沸石的因素。它们的这个比值范围分别是 $1 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1.5$ 和 $1.5 < \text{Si}/\text{Al} \leq 3$ 。这两类沸石的典型单晶胞组成（脱水的钠型）可以写成：



由于 Y 型沸石的硅铝比高于 X 型沸石；它所含的阳离子位也较少，不过；从稳定性和活性来看，除少数例外，高

硅型沸石要优越些，因此，在发展实用的催化剂时，都宁愿用 Y 型沸石作为原料。

米尔顿于 1959 年申请的专利〔15〕中介绍了 X 型沸石的制备。勃雷克的专利〔16〕首次介绍了 Y 型沸石的制备，后来皮特曼和里德的专利〔17〕也作了介绍。按照麦克丹尼尔和杜克尔的专利〔18〕，可以用加晶种技术制备高硅 Y 型沸石。勃雷克〔12, 16〕制备 Y 型沸石用的反应物料是铝酸钠，氢氧化钠和硅溶胶。当要求高硅铝化时，最好用硅溶胶和活泼性的无定形固体氧化硅（如 Ludox, Cab-o-Sil, 等）作为氧化硅的原料。如果只要求 Si/Al 比小于 2.25，可以采用其它的氧化硅原料，如硅酸钠。反应物料与蒸馏水按照文献 16 确定的比例混合以后，最好是让它在室温下消化约 24 小时。据说消化可以得到高硅铝比的高纯度 Y 型沸石。老化后提高温度至 80—120℃，并保持数日使沸石晶化出来。提高温度可以缩短晶化所需的时间；在高温下形成晶粒度也较大。

制备活性催化剂通常是从合成的 Na 型 Y 沸石(NaY)开始的。报导的制备方法很多，其中最重要的汇总于图 2。

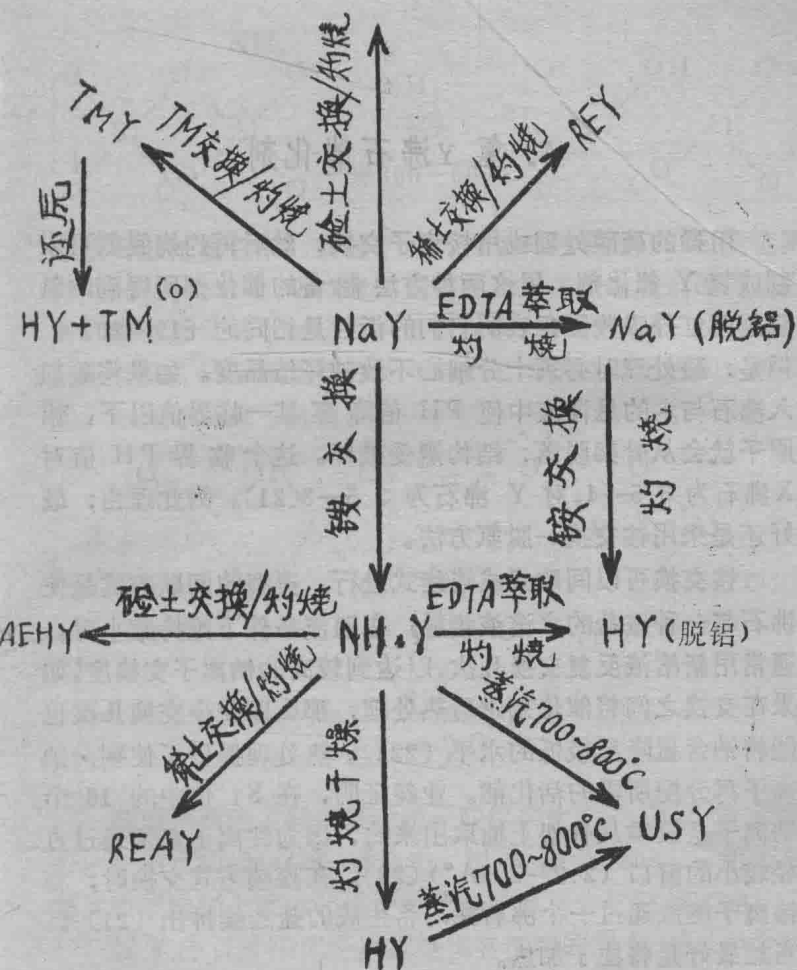


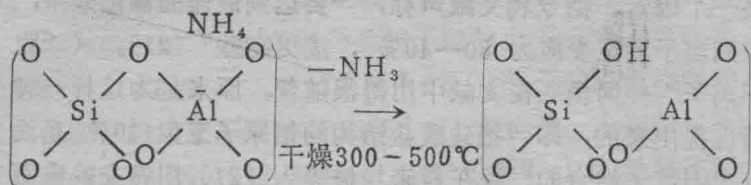
图2 Y沸石催化剂制备 (RE=稀土; AE=碱土, TM=过渡金属)

A. 氢 Y 沸石催化剂

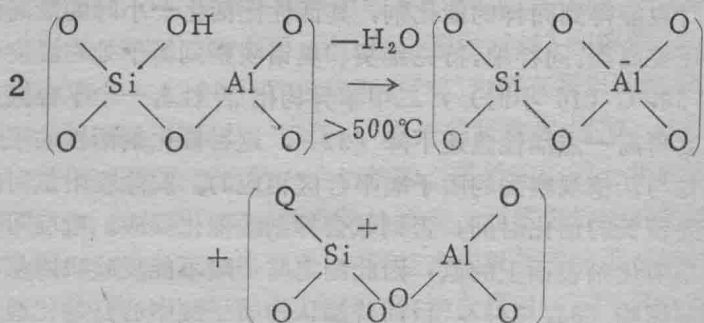
用稀的硫酸处理或用铵离子交换；然后再灼烧脱氨可以制成氢 Y 催化剂。用这两种方法制备的催化剂所得到的氢氧基区红外吸收图象表明它们的活性是相同的〔19, 20〕。但是；酸处理时必须十分细心不致破坏结晶度。如果将酸加入沸石与水的悬浮液中使 PH 值降至某一临界值以下；铝原子就会从骨架脱落；结构遭受破坏。这个临界 PH 值对 X 沸石为 3.5—4, 对 Y 沸石为 2.5—3〔21〕。为此理由；最好还是采用铵交换—脱氨方法。

铵交换可以间歇式或连续式进行。典型的间歇方式是使沸石与一种铵盐的水溶液接触，在迴流条件下维持数小时。通常用新溶液反复交换几次，以达到较高的钠离子交换度。如果在交换之间将催化剂进行热处理；那么即使少交换几次也能将钠含量降至较低的水平〔22〕。热处理提供了使剩余钠离子再分配所需的活化能。业经证明；在 Si 位中的 16 个钠离子是最难从骨架上抽取出来的；因为铵离子必须通过直径较小的窗口 ($2.2-2.5\text{\AA}$)〔23〕。在连续方式交换时；将铵离子溶液通过一个沸石柱，将生成的盐连续排出〔21〕。当然最好是将柱子加热。

在煅烧阶段中氨被释放出来；留下一个质子附着在靠近铝原子的晶格氧上〔24—26〕；



煅烧可以在真空中，或在干燥的惰性气流中进行，温度范围为 300—500℃。华特观察到当催化剂在此温度范围内活化时，质子酸度基本保持为一恒值〔25〕。温度超过 500℃时，红外〔24，25〕和差热分析〔27〕证明随着质子酸和水的损失，形成了非质子酸位：



按照上面的过程，两个质子酸位转化为一个非质子酸位。在稳定的 MgHY 沸石中，温度高达 800℃，仍可观察到质子酸加上两倍非质子酸的总和保持为一恒值〔28〕。

氢 Y 沸石对镓离子反应是极其活泼的催化剂，但是活性中心的本质仍未明确的肯定。研究活化温度对催化剂活性的影响一般都证明达到最高催化剂活性时的温度比最高质子酸浓度的温度要高一些〔27，29〕，说明非质子酸中心也可能

是一个因素。据专利文献声称，“要达到最佳的催化效果，脱阳离子度至少应为 30—40%，或更高些”〔21〕。（“脱阳离子”一词虽然在文献中用得很随便，原来是为这样一种情况提出来的，即“铝硅酸盐结构的铝原子至少 10% 是没有和阳离子结合的”现在看来拉波等人〔21〕用铵交换沸石在 475—600℃ 温度焙烧得到的去阳离子沸石可能与“超稳”沸石有关，这将在下一节中讨论〔30〕）。另一方面，霍普金斯〔31〕的数据说明活化时间可能是一个重要因素。一种铵 Y 型沸石于 550℃ 活化一小时就很快达到己烷和庚烷裂化的最高活性。但是，在 350—500℃ 温度范围内活化 16 小时也能得到同样的催化剂，其活性比活化一小时的最大活性还要高些。同样地，特克维契和奥诺观察到当予处理温度低于 500℃（16 小时），二甲苯异构化活性有一个平台区，温度再高一点活性急速下降〔32〕。这种催化剂活性的平台区是与沃德观察到的质子酸平台区相应的。脱除吸附氨可能需要较长的活化时间，否则氨会抑制酸催化反应。吡啶可以置换催化剂表面上的氨，因此测定质子酸不能反映吸附氨的任何影响〔33, 34〕。目前普遍认为质子酸中心是催化酸性的主要来源，它是一个质子与骨架氧原子结合时生成的氢氧基。

红外光谱是鉴别和表徵沸石催化剂中活性中心最有用的工具。用红外吸收法研究 HY 和其它沸石一般显示三种类型的氢氧基。3745 cm^{-1} 处的谱带属于在晶体边上的氢氧基，或者是附着在沸石中无定形物料上的氢氧基，因为在硅胶上也观察到相同的谱带。3745 cm^{-1} 谱带与催化活性没有关

系，其存在可能表示结晶度的损失，伴随着催化活性的损失。在 3640cm^{-1} 处的谱带是质子酸的主要指标。在吡啶吸附研究中 3640cm^{-1} 或“高频”(HF)谱带的降低相应于吡啶盐离子的形成，同时在 1545cm^{-1} 处出现一个谱带（参见文献 25 和 29）。 3540cm^{-1} 或“低频”(LF)氢氧基谱带与吡啶是不起作用的，但是 LF 氢氧基与碱性较强的吡啶生成络离子〔36〕。 3540cm^{-1} 谱也能与氨作用〔24〕。

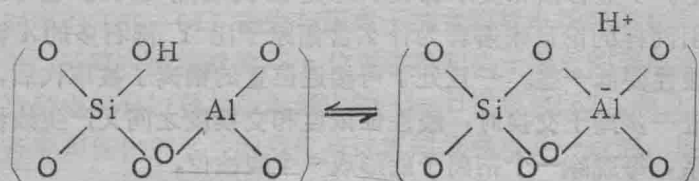
沃德和汉斯福特研究了一系列 NaHY 沸石的酸性和催化性质，沸石中有不同程度的钠保留在骨架阳离子位置上〔29〕。邻二甲苯异构化的催化活性与脱除的钠离子量大致成比例地增加，一直到钠含量降至约 4 重%为止。特克维契等人报导的异丙苯在 NaHY 催化剂上裂化〔36〕和博蒙脱等人报导的异辛烷在 NaHY 上的裂化〔37〕也都有类似的结果。当催化剂暴露在吡啶中， 1545cm^{-1} 处的吸收率增加，表明质子酸的浓度是以同样的方式增加的。随着钠的进一步脱除至小于 4% 的水平，质子酸度保持不变，而催化活性继续增加。钠含量小于 4% 时，LF 氢氧基谱带吸收率的迅速增加提供了一项额外的证据。在比较高的钠含量时，LF 谱带几乎观察不到。其它研究人员都得到过一致的定性观察（如文献 38 和 39）。沃德和汉斯福特将这些结果解释为，在反应条件下质子从六角棱柱中不易靠近的位置（S_I 位）迁移到超笼中，在这里它们就可以有效地催化邻二甲苯反应。钠含量达到 4% 时，每个单晶胞只保留了 22 至 25 个钠离子。

HF 和 LF 氢氧基的位置曾经是许多研究的课题。从物

理吸附气体〔40〕到弱碱〔41, 42〕等一系列吸附分子倾向于与 HF 氢氧基作用, 留下 LF 氢氧基不太受影响。随着钠离子交换度的增加, HF 谱带立即出现, 但是 LF 谱带仅在高交换度时才出现。铵 Y 沸石用铈 (离子半径 = $1.69\text{\AA}$) 反交换, HF 谱带几乎都消失, 而 LF 谱则基本不受影响〔43〕。这些结果都说明 HF 氢氧基位于沸石的可接近区域内, 而 LF 氢氧基则隐藏在比较不易接近的区域, 很可能就是六角棱柱中的 S_I 位置。奥尔逊和登普西的单晶 X- 光衍射数据也支持这样一种观点〔44〕。以脱羟基的温度 (取自 DTA) 对单位晶胞 $-\text{OH}$ 基数目作的图线, 在大约 20—25 个氢氧基的地方出现折断, 这进一步证明了有两种类型的氢氧基存在〔20〕。在最近的一份铵 Y 沸石的 DTA 研究中, 有人观察到两个分属于铵离子分解的吸热峰〔45〕。用铈离子反交换过的催化剂并不显示高温吸热峰, 说明与这个吸热峰有关的活性中心位于沸石的可接近区域。当催化剂再用镧离子反交换后, 低温吸热峰就消失, 镧离子经活化后倾向于停留在沸石的不易接近区域内, 主要是方钠石笼子中。因此, 与高温吸热峰有关的活性位是可接近的。另外, 从这些结果可以得出结论, 可接近的位是强酸性位, 而不易接近的是比较弱的位。

LF 氢氧基与大得无法进入沸石小孔体系的强碱作用提供了质子迁移的证据。沃德用 HY 进行异丙苯裂化, 同时在进行原位红外观察〔46〕, 进一步提供了质子迁移的证据。在 250°C 时, 异丙苯只与 HF 谱带作用, 但是温度超过 365°C 时, 就与 LF 谱带作用了, 这说明 LF 氢氧基或与之结合

的质子在高温下是移动的。在其它的 HY 红外研究中观察到高温下 3640 和 3540cm^{-1} 附近两个谱带的频率下降〔38, 47, 48〕。这种偏移可以归因于相邻的氧和铝原子之间的作用：



沃德也观察到 3640cm^{-1} 氢氧基的积分谱带强度随温度升高而降低，说明质子和晶格氧之间的结合在高温下是能够被可逆地破坏的，产生可移动的质子〔48〕。 3540cm^{-1} 氢氧基的谱带面积基本保持不变；但是有人却注意到当样品在 500°C 真空处理时， 3540cm^{-1} 谱带比 3640cm^{-1} 谱带减弱得更快些。

比兰斯基和达特加观察到氢氧基振动频率随阳离子交换度增加而降低〔49〕。在深入实验中，吡啶吸附在交换度不同并在一系列温度下真空处理的 NaHY 样品上。在一定温度下，热处理后剩留的吡啶盐离子浓度随交换度提高而增加。作者把这些结果解释为质子酸强度随交换度提高而增强的证据。

博蒙特等人对于高交换度的 NaHY 沸石活性大大增高这一事实提出了不同的解释〔37〕。以哈默脱指示剂和芳基甲醇指示剂用正丁胺滴定法测定各种酸度的酸性位浓度。酸性位的数目与被交换掉的钠离子数成比例地增加，一直到每单晶胞总数56个钠离子被交换掉37至38个为止。但是每除掉一