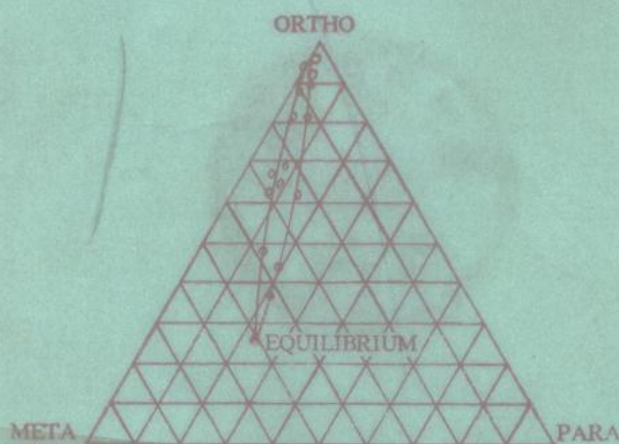


择形催化 在工业中的应用

SHAPE SELECTIVE CATALYSIS
IN INDUSTRIAL APPLICATIONS

〔美〕陈迺沅 等著



中国石化出版社



062203

择形催化在工业中的应用

〔美〕 陈迺沅 等著

谢朝钢 译

李再婷 校



200425913



中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是一本系统总结择形催化在工业中的应用综述性图书。书中介绍了择形催化的基本概念、沸石结构与其催化活性之间的关系,得到分子择形性的主要方法以及各种烃类和非烃类在择形沸石上的催化反应等基本原理。重点介绍了择形催化在工业上,特别是石油化工工业上的应用,并介绍了最新研究动向。

本书可供从事石油和石油化工领域的科研人员、高校师生及工业生产部门的有关人员阅读。

Shape Selective Catalysis in Industrial Applications

N. Y. Chen

W. E. Garwood

F. G. Dwyer

Marcel Dekker, Inc., 1989

择形催化在工业中的应用

〔美〕陈迺沅 等著

谢朝钢 译

李再婷 校

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本6¹/₈印张153千字 印1—3000
1992年3月北京第1版 1992年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-220-3/TE·041 定价:3.70元

序

在Mobil（飞马研究与开发总公司）的29年里，我很幸运地目睹和亲自参加了择形催化由一个非常简单的概念演变成成为工业催化工艺技术的一个重要组成部分的过程。在这期间，许多以沸石为基础的新工艺在石油、石油化工和化学工业中得到了广泛的工业应用。其中大部分都是基于沸石所具有的形状选择性特征。由于择形催化技术发展到了比较成熟的阶段，现在似乎是总结择形催化的基本原理和择形沸石的工业应用的一个良好时机。

编写这本书的想法是10年前在《Catalysis Reviews》的主要编委、我的一个老同事、现在在加州大学Berkeley分校的Heiz Heinemann的极力鼓动下产生的。我和W.E. 加伍德，同W.哈格和A.施瓦茨一起，写了两篇关于择形沸石催化剂上烃类转化的一般综述性文章。这些文章于1979年在犹他州Snowbird的Frist Symposium on Advances in Catalytic Chemistry 和加州旧金山的AIChE 72nd Annual Meeting上发表。

我和加伍德用了5年多时间完成了我们计划中的另一个项目，即对描述择形催化工业应用的快速增长的大量杂志文章和专利进行总结。这篇报告于1986年发表在《Catalysis Reviews—Science and Engineering》上。本书是这篇报告的最新和最详细的修订本。我们有幸增加了一个合作者F.G. 德怀尔。德怀尔具有30多年从事沸石催化的经验，极其出色

地完成了本书第一至第四章的内容。

本书共分九章。第一至第三章是一般性的介绍，包括对沸石催化原理的简述。我们希望这几章能有助于读者沟通择形催化基本原理与其实际应用之间的联系。

第四至第八章是本书的主要内容，系统地论述沸石的择形催化反应及其工业应用。第四章试图包括所有烃类与非烃类分子的择形沸石催化反应。第五和第六章分别描述在石油和石油化工领域已经工业化或已经开发出的工艺过程。第七章阐述由非传统原料生产燃料油和化学品的新工艺。在这一章里，对已在新西兰工业化的由甲醇生产汽油的Mobil MTG工艺进行了最新说明。第八章综述择形催化各种有前途的应用领域，包括油品生产；页岩油、煤、天然气的改质；内燃机的改进；植物资源转换以及在发酵、化学和废物回收工业中的应用。

在美国专利局和世界各地的专利机构申请的沸石工艺应用专利的数量逐年递增，表明择形催化的应用无疑会象非烃分子加工和精细化学品合成的工业化一样，将继续增长并延伸到金属和双功能催化反应中去。来自一个工业的发现常常促进另一个表面不相关工业的新开发。因此，我们热切希望本书能成为各工业间“技术传递”的桥梁。然而更重要的是，我们希望本书能作为这一领域工作人员的一本有用的参考书。

择形催化的出现可以追溯到50年代末期，Mobil的Paul Weisz和Vince Frilette发现A沸石具有特殊的催化选择性。这一发现虽然引起了我们一小部分人的兴趣，但未能得到全世界广泛重视。实际上，在当时还没有一个沸石能经受住苛刻的工业环境而考察其实际应用价值。少部分热衷于沸石的人埋头苦干了5年，终于取得了突破性进展，成功地进行了

以稳定择形沸石为催化剂的第一个催化工艺过程——选择重整的工业化。

我们在Mobil的人非常感谢我的良师益友 Paul Weisz 在肯定择形催化的重要性方面的自信和远见卓识。他提醒我们择形催化同酶催化一样，分子的几何形状和环境起重要作用。当然，同酶催化剂相比，择形沸石催化剂的活性和特殊性还差几个数量级。

同时也感谢Mobil的管理部门对我们的信任，他们冒险安排两个实验室的全部力量，随时开发本书所描述的其中一些工艺过程。1976年MTG工艺的公布带动了学术界的创造性，而且促进了对中孔沸石和C₁化学的基础研究。这已由描述这一主题的技术文章的急剧增加所证实。反过来又大大地充实了我们的知识基础。已经进行的择形沸石催化的详细研究有望开发出另外一些工业应用。

我代表我的合作者W·E·加伍德和F.G.德怀尔，谨向花费精力对原稿进行审阅和评定的我们的同事们致以衷心地感谢，并特别感谢Delma Dow女士、Diane Tavin女士和Marianne Snyder女士，她们在准备原稿的同时，承担了所有后勤工作。

陈 通 沅
(N. Y. Chen)

目 录

序

第一章 绪论	1
参考文献	2
第二章 沸石的结构和催化活性的关系	5
第一节 沸石	5
第二节 孔道体系	6
第三节 中孔沸石的结构特征	11
第四节 氢型中孔沸石骨架铝酸性中心的定量表征	13
第五节 酸性中心的配置	18
第六节 结构对酸性中心的影响	19
第七节 增活的酸性中心	22
第八节 同晶取代沸石的酸性中心	23
参考文献	23
第三章 实现分子择形性的基本方法	32
第一节 筛分效应	32
第二节 库仑场效应	35
第三节 构型扩散	38
第四节 空间适应性或过渡态选择性	43
第五节 穿行控制	45
参考文献	45
第四章 择形酸性催化	48
第一节 有价值的反应物	48
第二节 中孔沸石的催化反应	48
参考文献	112

第五章 在石油加工中的应用	122
第一节 提高辛烷值	122
第二节 瓦斯油催化裂化	134
第三节 中馏分燃料油和润滑油基础油脱蜡	136
第四节 低级烯烃转变成中馏分油 (MOGD)	152
参考文献	154
第六章 在芳烃加工中的应用	159
第一节 BTX合成	159
第二节 乙苯和对-乙基甲苯	167
参考文献	169
第七章 在代用燃料和低级烯烃中的应用	171
第一节 甲醇转变成汽油 (MTG)	171
第二节 甲醇转变成低级烯烃 (MTO)	180
第三节 合成气转化	184
参考文献	190
第八章 择形催化新的应用前景	194
第一节 含蜡原油改质	194
第二节 页岩油改质	195
第三节 煤液化用供氢溶剂的脱蜡	197
第四节 天然气转变成液态烃	197
第五节 发动机预转化器	198
第六节 植物资源转变成液体燃料	200
第七节 在其它工业中的应用	202
参考文献	204
第九章 结束语	210

第一章 绪 论

在大约30年前, Weisz和Frilette^[1]首次使用“择形催化”一词来描述合成结晶分子筛沸石意想不到的本征催化活性。他们发现“孔”尺寸为4~5 Å*的钙离子交换型A沸石能选择性地裂化直链烷烃, 而且仅生成直链产物。从此, 工业催化过程就迅速开始使用择形催化剂。现在择形催化剂的应用已不限于传统炼油工业, 而延伸到了石油化工和化学工业领域。

在过去的30年里, 已经发现了许多新的合成沸石。其中最重要的是“孔”尺寸为5~6 Å的合成中孔沸石的发现。它们包括ZSM-5^[2]、ZSM-11^[3]、ZSM-23^[4,5]、ZSM-35^[6]、ZSM-48^[7,8]、NU-6^[9]和Theta-1^{[10]**}。

尽管传统沸石由Si和Al组成, 但Ga、Ge、Be、B、Fe、Cr、P和Mg等元素也能进入分子筛骨架。实际上, 在近几年可以由同晶取代或直接合成进入到晶体骨架上的元素的数目正在明显增加^[11]。

合成沸石的存在已经大大地扩大了“择形性”的范围。最初是因为发现直链分子能选择性转化, 现在已经变成可以

* Å为非法定量单位, 但由于行业的习惯及Å在此书中使用得比较多, 故予以保留。1 Å=10⁻¹⁰m。——译者注

** 许多具有不同名称, 但仅拓扑异构而其它方面同上述的某些沸石相同的沸石没有列出。如: 硅沸石、AMS-1、AZ-1、CZM、FZ-1、NU-6、TSZ系列、TZ系列、ZBM系列、ZMQ系列与ZSM-5、ISI-1、KZ-2、NU-10、ZSM-22与Theta-1。

使临界分子尺寸小于 6 Å 的支链分子、单环芳烃、环烷烃和非烃化合物进行选择转化。

在此期间, Mobil 的研究发展力量和其它研究实验室也取得了许多工艺上的进展。ZSM-5 的工业化生产、新的炼油和石油化工工艺的工业化以及在 ZSM-5 上甲醇催化反应转变成汽油 (MTG) 工艺已经引起了广泛的重视。近几年, 在大学的研究院和其它工业试验室对中孔沸石的兴趣不断增长。这已由描述择形催化的基本原理及其应用的文章成指数的增长所证实。分子择形沸石已经从实验室珍品脱颖而出, 变成一种重要的工业催化剂。

这些年来, 择形催化的基本原理已由众多学者^[1~26]进行过论述。我们的目的不是一般评述择形催化的有关资料, 而是总结择形催化对石油和石油化工工业的影响, 特别侧重于中孔沸石。

为了简略介绍有关沸石催化基本原理的基础知识, 我们用两个短章来描述催化剂结构和催化活性的关系以及实现分子择形性的基本方法。我们希望这些内容有助于读者沟通择形催化的基本原理与其实际应用之间的联系。而本书的重点将放在第四至第八章。

参 考 文 献

- [1] Weisz, P.B. and V.J. Frilette, J. Phys. Chem. 64, 332 (1960).
- [2] Argauer, R.J. and G.R. Landolt, U.S. Pat. 3702866, Nov. 14, 1972.
- [3] Chu, P., U.S. Pat. 3709979, Jan. 9, 1973.
- [4] Plank, C.J., E.J. Rosinski, and M.K. Rubin, U.S. Pat. 4076842, Feb. 28, 1978.
- [5] Valyocsik, E.W., U.S. Pat. 4490342, Dec. 25, 1984.

- [6] Plank, C.J., E.J. Rosinski, and M.K. Rubin, U.S. Pat. 4016245
Apr. 5, 1977.
- [7] Chu, P., U.S. Pat. 4397827, Aug. 9, 1983.
- [8] Rollmann, L.D. and E.W. Valyocsik, U.S. Pat. 4423021, Dec.
27, 1983.
- [9] Whittam, T.V., U.S. Pat. 4397825, Aug. 9, 1983(U.K. Appl.
8039685, Dec. 11, 1980).
- [10] Ball, W.J., S.A.I. Barri, and D. Young, U.S. Pat. 4533649, Aug.
6, 1985(U.K. Appl. 8225524, Sep. 7, 1982).
- [11] Flanagan, E.M., B.M. Lok, R.L. Patton, and S.T. Wilson,
Proc. 7th Int. Zeol. Conf., Y. Murakami, A. Iijima, and J.W.
Ward, eds., Kodansha/Elsevier, Tokyo/Amsterdam, p. 103
(1986).
- [12] Venuto, P.B. and P.S. Landis, *Advan. Catal.* 18, 259 (1968).
- [13] Weisz, P.B., *Chemtech* 3498 (1973).
- [14] Csicsery, S.M., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J.A. Rabo,
ed., Am. Chem. Soc. Monogr. 171680 (1976).
- [15] Chen, N.Y., W.E. Garwood, W.O. Haag, and A.B. Schwartz,
"Shape Selective Hydrocarbon Catalysis Over Synthetic Zeolite
ZSM-5," paper presented at Symp. *Advan. Catal. Chem. I*,
Snowbird, Utah, Oct. 3, 1979.
- [16] Chen, N.Y., W. E. Garwood, W.O. Haag, and A.B. Schwartz,
"Shape Selective Conversion Over Intermediate Pore Size Zeolite
Catalysts," paper presented at the AIChE 72nd Annual Mtg.,
San Francisco, Nov. 25-29, 1979.
- [17] Weisz, P.B., *Pure Appl. Chem.* 52, 2091 (1980).
- [18] Derouane, E.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 5, 5 (1980).
- [19] Heinemann, H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23315 (1981).
- [20] Derouane, E.G., "Intercalation Chemistry," W.M. Stanley and
A.J. Jacobson, eds., Academic Press, New York, p. 101 (1982)
- [21] Whyte, T.E. and R.A. Dalla Betta, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*
24567 (1982).

- [22] Dwyer, J. and A. Dyer, Chem. Ind. 265,237 (1984).
- [23] Haag, W.O., Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, B.L. Shapiro, ed., Texas A & M University Press, College Station, Tex., p. 95 (1984).
- [24] Haag, W.O., Proc. 6th Int. Zeol. Conf., Reno, Nevada, D.Olson and A. Bisio, eds., Butterworths, Surrey, U.K., p. 466(1984).
- [25] Csicsery, S.M., Zeolites 4202 (1984).
- [26] Csicsery, S.M., Pure Appl. Chem. 58841 (1986).

第二章 沸石的结构和 催化活性的关系

第一节 沸 石

数十年来，沸石一直被描述为具有开孔结构和离子交换能力的结晶硅铝分子筛。最近，我们开始注意到这些材料的骨架中除硅和铝外，还可以存在有其它元素。

自然界为我们提供了34种不同的沸石^[1~4]。但是，其中具有催化价值的沸石只有少数是丰产的，而具有工业应用价值的沸石就更少。沸石催化剂的工业应用主要依赖于人工合成沸石的能力，而合成已知的和新结构的沸石才能促成各种沸石催化的新发现。迄今为止，已有50多种不同的硅铝沸石结构^[5]，其孔的大小能允许小于5 Å至大于10 Å范围的分子穿过。

最近，人工合成了许多结晶金属磷酸盐沸石。它们或者具有与硅铝沸石相同的骨架，或者具有新结构^[6~10]。

硅铝沸石的催化活性部位与硅氧骨架中处于取代位置的四面体铝原子相缔合。对于氢型沸石，与带负电的骨架铝缔合的质子是B酸催化活性的来源。

另一方面，金属磷酸盐沸石的酸催化活性来自于磷酸铝骨架结构的同晶取代。象二氧化硅中四价硅一样，具有等摩尔浓度的三价铝和五价磷的母沸石没有本征酸性。用硅等其它元素取代铝或磷而产生不平衡的铝和磷，将导致一个带电

荷的骨架和一个酸性或碱性来源。

第二节 孔道体系

对择形催化有价值的沸石,可按照其孔道体系分为3类。
它们的一些结构特征列于表2-1。

表 2-1 沸石的孔结构^[8]

代 号	名 称	孔 体 系	孔 尺 寸, Å
BIK	粒硅铝锂石	8	3.2×4.9
BRE	锶 沸 石	8	2.3×5.0
CHA	菱 沸 石	8	3.6×3.7
DAC	环 沸 石	10;8	3.7×6.7; 3.8×4.8
EAB	TMA-E(AB)	8	3.7×4.8
EDI	钡 沸 石	8	3.5×3.9
EPI	柱 沸 石	10;8	3.2×5.3; 3.7×4.4
ERI	毛 沸 石	8	3.6×5.2
FAU	(X,Y)八面沸石	12	7.4
FER	镁 碱 沸 石	10;8	4.3×5.5; 3.4×4.8
GME	钠 菱 沸 石	12;8	7.0; 3.6×3.9
HEU	片 沸 石	10;8	4.0×5.5; 4.4×7.2
KFI	ZK-5	8	3.9
LTA	Linde A	8	4.1
LTL	Linde L	12	7.1
MAZ	八 面 沸 石	12	7.4
MEL	ZSM-11	10	5.1×5.5
MFI	ZSM-5	10	5.4×5.6; 5.1×5.5
MOR	丝 光 沸 石	12;8	6.7×7.0; 2.9×5.7
OFF	菱 钾 沸 石	12;8	6.4; 3.6×5.2
PAU	方 碱 沸 石	8	3.9
RHO	Rho 沸 石	8	3.9×5.1
STI	辉 沸 石	10;8	4.1×6.2; 2.7×5.7

一、八员氧环体系

这类沸石包括许多最早知道的择形小孔沸石,如Linde

A、毛沸石和菱沸石。另外还有ZK-5, ZSM-35和Linde A的高硅类似物, 即Alpha沸石, ZK-4, ZK-21和ZK-22以及其它一些不常见的天然沸石。

许多金属磷酸盐沸石($ALPO_4$, SAPO, TAPO, MeAPO等)中的14、17 (毛沸石)、18、26、33、34 (菱沸石)、35 (插晶菱沸石)、39、42 (A沸石)、43 (多水高岭土)、44和47都被认为是小孔材料。

八员氧环的形状从圆形到波纹状椭圆形不等, 其孔尺寸也有所不同。例如, Linde A和ZK-4是圆形开孔, 而毛沸石和菱沸石是波纹状椭圆形开孔。

许多八员氧环沸石吸附直链分子, 如正构烷烃、正构烯烃和伯醇。值得注意的是这些分子的临界尺寸都大于由晶相学数据计算得到的孔尺寸, 如表2-2所示。这种明显不一致的

表 2-2 孔尺寸与吸附物临界尺寸的对比^[3]

晶相学孔尺寸, Å	
Linde 5A	4.1
毛沸石	3.6 × 5.2
菱沸石	3.6 × 3.7
分子大小, Å ^①	
正己烷	3.9 × 4.3 × 9.1

①由Courtauld空间填充仪测定。

原因是因为孔尺寸的计算是基于刚性球体理论; 事实上, 有效孔尺寸取决于晶核结构和扩散物质间的分子间作用力和原子间作用力。因此, 真实孔尺寸要比计算值大得多^[11, 12]。

八员氧环沸石的孔道体系中也包括互相连通的“超笼”, 其尺寸明显大于与其相连的“窗口”。这种超笼/窗口结构常

被认为是造成催化剂失活或酸性催化剂结焦的原因。因为稠环芳烃等大分子能在超笼中形成，但不能从窗口逸出。这些大分子陷在超笼内，并且最终变成焦炭沉积在里面^[13~19]。

工业分子择形催化过程——选择重整过程(参看第五章)应用的第一个沸石就是一种小孔沸石——毛沸石。图 2-1 是毛沸石^[21, 22]的骨架结构图。该沸石的骨架结构具有大的十二员氧环和小的八员氧环。这种大的十二员氧环孔道是由六角棱柱在钙霞石笼之间架桥生成的，但这些通道的纵向是不通的。通向这个孔道的仅有入口是垂直于孔道的八员氧环开孔。因此，毛沸石属八员氧环体系，仅能吸附直链分子。

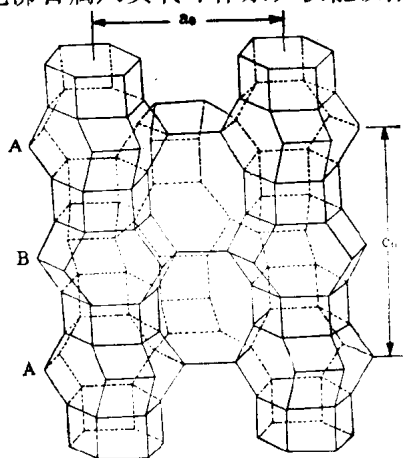


图 2-1 毛沸石骨架

a_0 和 c_0 ，基本晶轴；ABA，钙霞石笼的堆叠顺序^[20]

二、十员氧环体系

十员氧环沸石又称中孔沸石。属于这一类特定晶体结构的有Pentasil族*的ZSM-5^[24]和ZSM-11^[25]，与ZSM-22^[26]

* Pentasil是由Kokotailo和Meier^[23]定义的，指结构与ZSM-5和ZSM-11相同且以这两个沸石作为目标成员的一类沸石。这类沸石的骨架结构由五员环次级构造单元的链连接而形成。

同结构的 Theta-1^[27], ZSM-23^[28], ZSM-48^[29] 和 浊沸石。

除具有波纹状十员氧环晶体结构的浊沸石外, 几乎所有对择形催化有价值的中孔沸石都是由人工合成的。它们的骨架结构含有五员氧环, 而且和前面知道的沸石相比, 它们是高硅沸石。在许多情况下, 这些沸石可以用富集硅和用微量的铝和其它原子合成。因此, 这些沸石被认为是由微量的铝和其它元素进行骨架取代的“硅沸石”^[30]。

在金属磷酸盐沸石 (ALPO₄、SAPO、TAPO、MeAPO 等) 中, 认为11、31和41具有一维中孔结构。

同八员氧环沸石一样, 十员氧环的形状和大小也从一种结构形式到另一种结构形式不等。它们从近似于圆形到椭圆形到一些奇异形状, 如泪珠^[12]。图2-2是一些十员氧环沸石的主要孔道投影图。

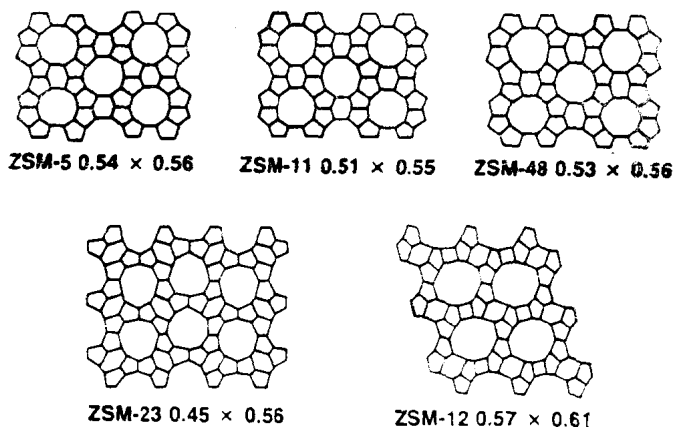


图 2-2 ZSM-5、-11、-12、-23和-48
结构投影图^[12]