

分子筛上的有机催化作用

〔美〕 P.B.文组托 P.S.兰地士 著

石油化学工业出版社

分子筛上的有机催化作用

〔美〕 P. B. 文纽托 P. S. 兰地士 著

南开大学化学系石油化学教研室 译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了分子筛催化剂的结构及其与催化活性的关系，其中重点介绍了X-型和Y-型八面沸石；论述了活化过程的化学、酸性分子筛催化剂的特性以及被吸附分子与分子表面的物理化学作用等。

本书供从事催化剂生产的工程技术人员以及科学研究人员参考用。

P.B. VENUTO and P.S. LANDIS
**Organic Catalysis Over Crystalline
Aluminosilicates**

译自ADVANCES IN CATALYSIS
Vol.18 ACADEMIC PRESS, NEW YORK AND LONDON
1968

分子筛上的有机催化作用

南开大学化学系石油化学教研室 译

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门内和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787 × 1092 $1/32$

印张 4 $1/8$

字数 88 千字

印数 1—6,400

1975年7月第1版

1975年7月第1次印刷

书号15063·油7

定价 0.35 元

毛主席语录

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

……应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

目 录

I. 引言及范围	1
A. 引言	1
B. 范围	2
II. 催化剂结构与催化活性的关系	3
A. 与活性中心的易近性有关因素	3
B. 与催化活性中心的性质有关的因素	19
III. 分子筛催化的有机反应	50
A. 生成烯烃的消去反应和有关反应	50
B. 烯烃的聚合、异构化及有关反应	60
C. 亲电子芳香取代反应和有关反应	65
D. 缩合及环化反应	89
E. 缩醛及缩酮的生成反应	94
F. 酮肟的贝克曼重排	96
G. 环氧化物的转化反应	99
H. 氧-硫交换反应	101
I. 烯烃的羰基化反应	104
J. 胺化反应	105
K. 加氢、脱氢及有关反应	109
L. 其他反应	113
参考文献	115

31738

I. 引言及范围

A. 引言

沸石（分子筛）是由许多 SiO_4 和 AlO_4 四面体排成各种几何构型的结晶硅铝酸盐。这些四面体由共用的氧离子在角上连结起来形成有规则的晶格（lattices），这种晶格通常最好看作是由链、层、和多面体的三维空间结合。现已知道至少有30种天然沸石矿和三种纯粹是合成的沸石存在^[1]。在沸石方面，巴勒（Barrer）作了不少基础研究工作。

在典型的合成中，由混合偏铝酸钠、硅酸钠和氢氧化钠的水溶液生成的活泼凝胶，在25—100℃时结晶即形成钠沸石。水合沸石可看作是环绕阳离子水溶液的多阴离子构架，由于每一个 AlO_4 四面体具有一个负电荷，所以需要阳离子来维持电中性，沸石能同许多阳离子进行交换，是一个较大改变其性质的方法。此外，沸石还显示离子型的导电性。关于分子筛的结构和性质最近已有述评^[1,2]。

分子筛的关键性的结构特色在于它的狭窄、均匀和连续的孔道体系，此体系在减压下加热除去吸附水后即可供使用。在X-型和Y-型八面沸石（faujasite）、A沸石、丝光沸石（mordenite）及菱沸石（chabazite）的近刚性晶格中脱水后都具有很大的热稳定性。内部孔隙体系的几何构型是每种沸石的特性所在。反应分子系通过孔穴（这种孔穴周期性地排列于整个结构中，在不同的沸石中，其直径从3至9 Å不等）进入晶内的空间的。只有那些具有小于一定临界体积的分子才能进入沸石内部。

巴勒等人^[3-5]早已认识到脱水沸石对于吸附外来分子具有高度选择性这种特殊的亲和力。这些研究终于导致了应用分子筛来进行几种重要的工业上的分离、干燥和提纯等工艺的发展。

1960年魏兹 (Weisz)、费立特 (Frilette) 等人首次报告用小孔沸石作分子形状的选择裂化、醇脱水及水合反应^[6,7], 并比较了钠和钙X-分子筛对烷烃、烯烃及烷基芳香化合物的裂化作用^[8]。1961年拉波 (Rabo) 及其同事们^[9]得到在载有少量贵金属的各种分子筛上的脂肪烃加氢异构化反应的数据。此后分子筛催化方面的工作发展很快, 其推动力在于完整的分子筛表面易于作结晶学方面的研究, 因而在找出明晰的结构-反应性能的相互关系上是大有可为的。

B. 范 围

本文探讨广泛的有机反应, 包括经典的酸催化转化反应和那些不需要强酸催化的反应。许多尚未发表的数据也包括在内。可能的地方还给予机理方面的解释。较为简单的分子反应, 更恰当地称为“无机”反应的一些经过选择的数据也包括在内。除与结构-反应性能密切相关的情况外, 对于裂化及有关过程未作详细讨论。

对许多不同分子筛上的反应都有论述, 但重点放在X-型和Y-型八面沸石的催化作用方面。当他们被交换除去其大部分碱金属的成分时, 即存在着不寻常的有机催化作用的机会。

我们准备一般地评述分子筛的性质。但对与催化有关的结构方面则将详加讨论。对于了解分子筛催化行为的基本因素如活性中心的易近性 (Accessibility of sites) 和其他

因素亦有所探讨，但着重论述活化过程的化学、酸性分子筛催化剂的特性以及被吸附分子与分子筛表面的物理化学作用等。

II. 催化剂结构与催化活性的关系

A. 与活性中心的易近性(Accessibility)有关因素

让我们假定分子筛催化剂体系的化学变化发生在具有高度表面积的晶体空间之内，对于在分子筛颗粒内部发生的反应来说，很明显，入孔和通道必须大到足以让反应分子能从主体相 (bulk phase) 传送到活性中心 (反之亦然)。因此任何能吸附简单有机分子如正己烷的分子筛都可以认为具有催化潜力。与此过程密切相关的因素讨论如下。

1. 内孔系统的几何学

a. 钠沸石类 (Sodalite Group)

此类成员皆有立方对称性和基于切削八面体的简单组合的骨架。每个八面体 (图 1) (钠沸石单元) 是由 24 个 Al、Si 离子 (位于顶点) 与 36 个氧阴离子相联结而成的，它包含八个六角形面和六个正方形面。此族系的最简单成员为钠沸石 (图 2)，在其中切削八面体共用四方形的面和六角形的面。实际上钠沸石并非沸石。碱性钠沸石通过其六环缝隙只吸附如水或氨等小极性分子。

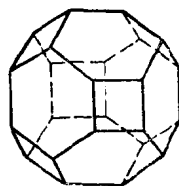


图 1 削角八面体或钠沸石单元
(顶点代表 Si 或 Al 原子；线代表氧)

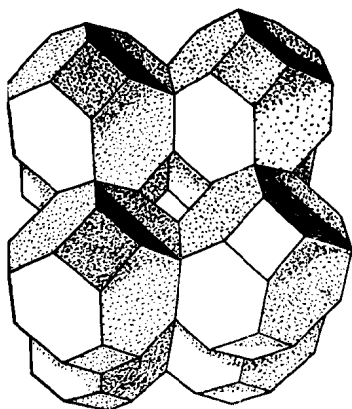


图 2 钠沸石结构图

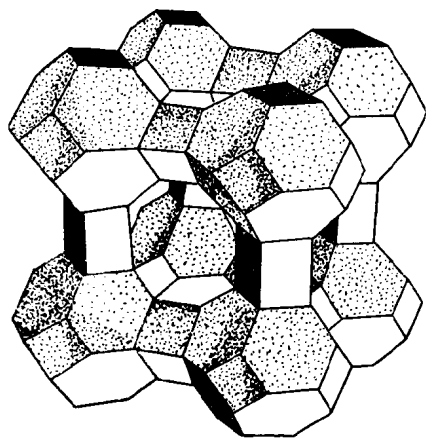


图 3 A型沸石结构图

此族系的第二个成员为A型沸石^[10]。这里每一钠沸石单元是（从四方面）用四个桥键氧离子与相邻的钠沸石联结在一起的（图3）。

这种配布就构成大致为球形的内孔穴，其直径为 $11.4 \text{ \AA}$ (α -笼) (α -cage)，经由氧的八圆环所构成的，直径为 $4.2 \text{ \AA}$ 的六个圆孔进入孔穴。此等钠沸石单元本身又包含第二组内径为 $6.6 \text{ \AA}$ 的小孔穴 (β -笼) (β -cage)。 β -笼系由直径 $2.2 \text{ \AA}$ 的氧原子变形六圆环与大孔穴相联结。A沸石〔林德 (Linde) 4 A〕单元晶胞的成分为： $\text{Na}_{12} \cdot (\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ 。其中的八个钠离子位于六角形面 (I 型) 的六圆环的中心，另四个钠离子则与八圆环相邻接。当 4 A 分子筛中

的 40% 或更多的钠离子被钙离子所取代时 (林德 5 Å), 其有效孔径变为大约 5 Å, 只有无侧链的正构烷烃才有可能被吸附。

在八面沸石型中^[11,12], 其构架包含一个由钠沸石单元中的六元氧桥联成的六角形所构成的四面体结构 (图 4), 这就形成一系列宽广的、近于球形的洞穴 (超笼) (supercages)。每一个洞穴与四个相同的四面体形分布的洞穴经由共同的窗户 (变形的十二圆环, 其直径为 8—9 Å) 相通。八面沸石晶格的整个面貌就是由氧原子紧紧联接起来而又交织成为大空洞的聚集体——至少在一个高度离子化的模型中, 铝和硅离子小到可以占据由 4 个氧离子构成的四面体的中心。约为 12 Å 的超笼的容量在 25 °C 时能够容纳 2.8 个异辛烷分子或 5.4 个苯分子^[12]。包含钠沸石笼和六角形菱柱体的内部空间的小

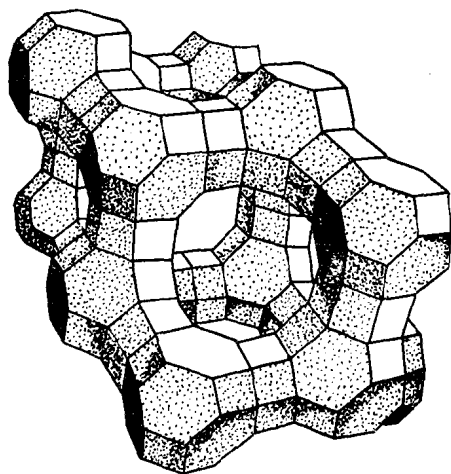


图 4 八面沸石结构图

孔体系之中，大多数的有机分子先不能进入。林德13X的单元晶胞为 $\text{Na}_{86} \cdot (\text{AlO}_2)_{86} \cdot (\text{SiO}_2)_{106} \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ 。Y沸石的基本构架与X沸石相同，但Si/Al 比值要高些，一般高 1.5至3.0 (Y型 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3-5$)。

b. 丝光沸石

与含有洞穴的三维空间多孔结构的钠沸石不同，丝光沸石只有二维空间的管状孔穴结构。丝光沸石一个横断面的图形示于图 5。其晶体结构^[13]包含Si和Al的四圆环和五圆环横向联结着的链，形成一个由大的、椭圆形的、平行的通道与较小的横贯的通道互相联结的体系。由12个四面体的环在链中所形成的这些椭圆形通道的长径为 $6.95 \text{ \AA}$ ，短径为 $5.81 \text{ \AA}$ ，它们构成了丝光沸石中的主要吸着-扩散体系。丝光沸石中的一些阳离子也认为是位于此等通道之中。大通道与具有最小自由直径约为 $3.9 \text{ \AA}$ 的较小袋形旁道垂直交叉。

丝光沸石矿物的单元晶胞为 $\text{Na}_8 \cdot (\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ^[13]。丝光沸石的高度热稳定性与抗酸性可能是由于它有高的 Si/Al 比值和存在四圆环和五圆环的缘故。

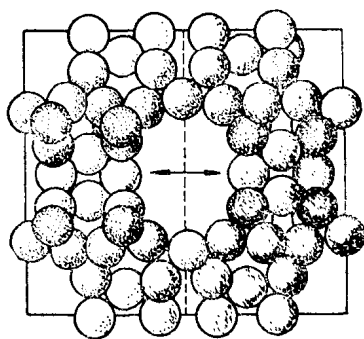


图 5 丝光沸石结构横断面图
(取自麦尔 (Meier)^[13])

丝光沸石对于晶格缺陷也很敏感^[13]，晶格构架的周期性侧面置换能够使通道的直径从 $6.6 \text{ \AA}$ 缩小到 $4 \text{ \AA}$ 。这种缺陷是丝光沸石不能吸附较大分子的原因。几乎没有这种缺陷的合成丝光沸石最近已有出

售^[14,15]，这种新成分对于较大的分子如苯、环己烷等有相当大的吸附容量。

c. 菱沸石类

菱沸石类的硅铝构架最好用四面体中联结起来的环所形成的片或层来表示^[1]，其洞穴的形状与八面沸石或林德A型几乎是球形的大洞穴很不相同。图6表示菱沸石 $[\text{Ca}_4 \cdot (\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_{16} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ ^[16]和毛沸石(Erionite) $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} \cdot (\text{AlO}_2)_9 \cdot (\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]$ ^[17]中的大缝隙，二者均能吸附正烷烃。菱沸石中的缝隙大致为椭圆形，是由大小约为 $4.4 \times 3.1 \text{ \AA}$ 的变形(椭圆)八圆环所联结起来的。有意义的是菱沸石的构架脱水后会变形，其 Ca^{++} 离子从大缝隙移入六角形的棱柱体中^[2]。与菱沸石密切相关的毛沸石的变形八圆环孔径约为 $3.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ ；毛沸石的主要缝隙的自由孔径约为 $6.3 \text{ \AA}$ 及 $15.1 \text{ \AA}$ 。

2. 催化中心 (Locus of Catalysis) 对分子形状的选择性

从前面的讨论可知沸石晶体内的空间只能允许吸附那些大小和形状能够进入其孔穴的分子，因此，基于筛选作用，一个有高度选择形式的催化作用是可能的。魏兹及其同事^[7]确认催化活性中心是在晶体内部的孔道之内。

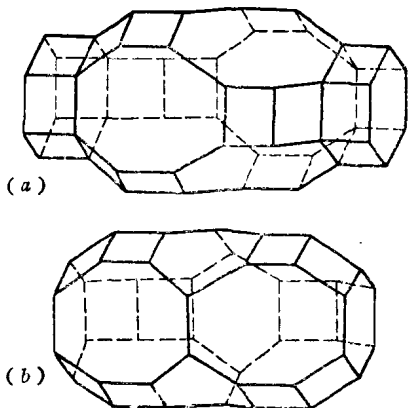


图6 菱沸石(a)和毛沸石(b)的结构图
(取自巴勒^[1])

应用林德 5 A 分子筛（孔径约为 5 Å）时，只选择性地裂化直链烷烃而不裂化支链烷烃，而且产品中几乎没有异构烷烃生成。使用此种催化剂，正丁醇在 230—260 °C 时平稳地脱水，而异丁醇则否。温度很高时，异丁醇有少许转变，说明催化作用发生在催化剂的外部表面的少数活化中心上。菱沸石和毛沸石对于正烷烃和支链烷烃或芳烃之间的吸附也有相似的选择性^[18]。

魏兹^[7]曾比较仲丁醇在相当高的温度和相当低的转化率时，在林德 10X 和 5 A 分子筛上的脱水速率，他发现每单位体积上 5 A 的速率常数比 10X 的要小二至三个数量级。这些相对的大小是与有效表面积的比例相一致的（颗粒大小为 1—5 μ 的具有形状选择性的 5 A 晶体的外部面积为 0.6—3.5 米²/克，而 10X 的为 500—700 米²/克。吸附质是可以到达其内部表面的）。

在八面沸石型上所观察到的快速吸附动力学和长方形的吸附等温线，至少在那些分子大小与孔径大小不相近的情况下，证明有强烈的动力使分子包藏在晶体内部的空间之中。此外在相当开放（8—9 Å 的孔径）的八面沸石上，除了庞大的有机分子外，一般都不单单只对分子大小或形状有筛选效应。

可以作结论说，在大多数情况下，在多孔的分子筛上的催化作用是发生在晶体内部的空间之中。但是也要考虑外部表面的作用，尤其在较高温度下，来解释在菱沸石上生成异丁烯聚合物^[19]，在 5 A 上叔氯丁烷的脱氯化氢反应^[20]，以及在氢 Y（HY）分子筛上进行苯乙酮缩合反应所检验出来的少量三苯基苯和三苯基菲等现象^[21]。表 1 列举了一些以后将详细讨论的改进了的八面沸石催化剂的外表面积。

表 1 八面沸石催化剂的外表面积

催 化 剂	平 均 颗 粒 大小(微米 μ)	外 表 面 积①	
		(米 ² /克)	总BET表面积의%
REX	2.3	2.35	0.49
RFY	1.2	6.98	1.23
NH ₄ Y-HY	2.6	3.50	0.52

① 根据立方体的边长等于平均颗粒大小来计算的。

3. 吸着速率和扩散中的因素

a. 一般因素

众所周知, 在多相催化体系中, 在催化活性中心上的化学转变不一定是决定反应速率的^[22]。诚然, 碰撞催化剂表面的分子的吸附, 产品从表面到主流体相的解吸, 在孔道体系内的扩散, 甚至经由主流体从一个催化剂颗粒到另一颗粒的扩散都可能是决定反应速率的, 或至少能影响总速率的。

伏拉柏第 (Frabetti) ^[23] 曾经研究在温度从25—140℃, 压力从0.2—20厘米汞柱时, C₁—C₆碳氢化合物在 Na⁺丝光沸石上的扩散。从瞬时吸附速率和解吸速率测量得到的实验扩散系数为10⁻⁹—10⁻¹⁰厘米²/秒。如象伏拉柏第所列举的那样, 某些小孔径沸石如林德A和菱沸石类等的实验扩散系数与其他多孔性固体相比^[24]是非常低的 (在10⁻⁶—10⁻¹⁶厘米²/秒之间), 与沸石和底物 (Substrate) 的结构有关的吸着动力学和扩散的某些方面将在下面讨论。

b. 吸附质同沸石的物理化学作用

巴勒^[4]曾经解释在沸石体系中赋予物理键的能量项目的多样性, 各种决定吸附的选择性的作用以及孔道的几何学列举如下,

- (1) 分散能 (ϕ_D), (dispersion energy);
- (2) 近程排斥能 (ϕ_R), (close range repulsion energy);
- (3) 极化能 (ϕ_P), (polarization energy);
- (4) 场偶极能 ($\phi_{F\mu}$), (field-dipole energy);
- (5) 场梯度-四极能 (ϕ_{FQ}), (field gradient-quadrupole energy);
- (6) 偶极-偶极能 ($\phi_{\mu\mu}$), (dipole-dipole energy);
- (7) 偶极-四极能 ($\phi_{\mu Q}$), (dipole-quadrupole energy);
- (8) 四极-四极能 (ϕ_{QQ}), (quadrupole-quadrupole energy)。

因素 (1) 和 (2) 普见于吸着体系中, 所有原子对 (atom pair) 相互作用的分散能的近似加合性保证大分子甚至如正烷烃在低温下的吸着。当一个吸着剂是由正离子和负离子组成的话 (如在分子筛中那样) 就有局部静电场 F , 使吸着物极化, 其极化度为 α 。于是 $\phi_v = -\frac{1}{2} \alpha F^2$, 式中负号表示放热反应。这种效应可以设想为在某些 p -电子或 π -电子体系中的电子云发生变形所致。

静电因素 (4) 和 (5) 在沸石中至少和分散力、排斥力及极化力之和同样重要。所以一个局部电场 F , 也和具有永久偶极矩的分子如 NH_3 或 H_2O 相作用; 即 $\phi_{F\mu} = -F_\mu \cos \theta$, 式中 μ 是点偶极, 其轴对局部场的方向成角 θ 。同样, 与阴离子构架和缔合阳离子相联系的场梯度 F , 将强烈地与具有永久四极的分子如 N_2 , CO , CO_2 等相作用。因素 (7) 和 (8) 在正常情况下甚小。虽然关于沸石的许多吸着研究是在相当

低的温度下用比较简单的分子来进行的，上面列举的那些相互作用在较高温度的催化反应中大概也会起重要作用。

c. 与分子筛有关的因素

在一个分子筛-吸附质体系中，晶体表面的外孔道开口处受到非常大量数目的动力学撞击。但是，允许进入晶内孔隙体系的吸附质的种类及其比例是受到进口窗的自由宽度（free dimensions）的控制的，下面讨论有关“分子筛效应”的一些因素：

(i) 沸石结构

(a) 环的大小 沸石的晶格中已知有四、五、六、八、十及十二氧环^[1]。小分子也不能扩散入四圆环或五圆环孔穴，就是 H_2O 或 NH_3 分子要通过碱性钠沸石的六圆环孔穴也需要很大的活化能^[25]。环愈大分子愈容易进入，特别显著的是八面沸石中的十二圆环孔道。

(b) 环形 由于环的褶皱，并不是所有含有相同数目原子的环的大小都相同。如林德 A，ZK-5^[25a]，菱沸石、毛沸石以及菱沸石类中的一些其他成员虽然都有八圆环窗，但是它们的孔穴的自由宽度随非平面性的程度而各不相同^[1]。纯粹是合成硅铝酸盐的林德 A 和 ZK-5 乃是唯一知道的具有八圆环平面窗而能让正烷烃自由进入的沸石。环发生变形大大限制了在毛沸石和一些别的沸石中的扩散速率。八圆环结构仅仅基于环变形这一点就能广泛影响分子筛的性能。

(c) 阳离子效应 在分子筛晶格中的阳离子的数目、大小、价和位置对于进口孔穴的大小和形状有重要影响。这些在 A 型分子筛上最清楚地显示出来了：用 Ca^{+} 置换其中 30—40% 的 Na^{+} ，其孔穴的有效直径从大约 4.0 Å 增大到大约 5.0 Å^[2,10]。巴勒和布鲁克 (Brook)^[26] 曾经报告阳离子对各种

气体在菱沸石、丝光沸石、插晶菱沸石 (levynite) 上的扩散系数有显著的效应。也观察到一些简单的小分子量的碳氢化合物在氢丝光沸石 (H-丝光沸石) 上的扩散系数要比在 Na^+ 丝光沸石上约低 50%^[23]。由于阳离子易于部分地阻塞晶内通道, 所以巴勒和贝银汉 (Baynham)^[27] 认为吸着速率通常应随阳离子密度的增加而减小。

(d) 硅与铝的比例 因为 Si-O 键较 Al-O 键稍短, 有较高硅含量的环则有稍小的口径^[28], 而且由于每一晶格 AlO_4 单元与一个负电荷和一个缔合着的阳离子正电荷相联系, 故 Si/Al 比的降低将导致电荷密度的增加, 总的结果将降低极性有机物如羧酸的吸着速率。

(e) 溶剂化效应 众所周知, 分子筛的构架并非完全刚性的^[1], 晶格变形和阳离子位置的改变伴随着水化-脱水过程^[16, 29], 所以活化的时间和温度将是影响吸着速率的可变因子^[30]。有控制地加入极性改性剂 (此种改性剂在随后的吸着温度下被强烈地吸附而相当不活泼) 能够在孔穴体系中起额外的阻碍作用^[1]。正如巴勒和吕斯 (Rees)^[31, 32] 曾经证明的那样: 加入少量 H_2O 、 NH_3 或 CH_3NH_2 于菱沸石或丝光沸石中, 会使乙烷或永久气体的扩散系数改变得多达 10^3-10^4 倍。

(ii) 吸附质的结构

(a) 分子大小的效应 一个吸着物分子能否进入一定大小的沸石孔穴, 取决于该分子的临界大小 (最小投影直径)。因此, 对于交换了某种阳离子的丝光沸石或菱沸石来说, 一些简单气体分子的实验扩散系数 (D_F) 随吸附质直径的增加而减小^[32, 32a]。吸着速率一般与吸附质的分子量^[23, 29]或与直链碳氢化合物的碳原子数目成反比。对于后者, 其链长增