

54.285
HGR
J
第七届中国催化会议论文集

催化

上册

CATALYSIS

化工部科学技术情报研究所

第七届国际催化 会议论文集

江苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业部科学技术情报研究所

一九八二年五月

前 言

一九八〇年六月三十日至七月四日，在日本东京召开了第七届国际催化会议，参加会议的有近四十个国家(和地区)的1,064名代表。会上宣读了五篇大会论文和104篇分组论文。这些论文反映了当代催化科学的最新成就，对我国高等院校有关师生、工厂和科研单位的有关研究人员有一定的参考价值。为了在下一次国际催化会议(将于一九八四年在西德召开)之前使本书能与广大读者见面，我们于年初组织翻译了全书，分上、下两册出版。因时间仓促和水平所限，书中难免有错译和欠妥之处，请读者不吝指正。

编 者

一九八二年五月

目 录

分子形状的选择催化作用.....	(1)
表面科学与催化作用.....	(22)
金属表面与金属络合物的配位化学.....	(38)
最近在多相催化机理解释方面的进展.....	(50)
催化基本理论研究中的多相化络合物.....	(63)
H ₂ 、O ₂ 和 CO 吸附在负载铂上的X-射线吸收光谱....	(88)
应用红外反射光谱和热解吸谱研究一氧化碳和苯在铂(III)	
表面上的共吸附	(100)
链烷烃加氢裂化制乙烷的选择路线	(113)
从金属羰基簇制备的 RuFe 双金属催化剂的结构和催化活	
性	(124)
沸石中铂颗粒的催化特性和电子特性——颗粒大小和环境	
对正-丁烷转化的影响.....	(138)
关于氧化铈在V-Al ₂ O ₃ 载体上的特性研究	(151)
用作催化剂的微次晶	(163)
金属玻璃: 新的催化体系	(175)
不对称改性的镍催化剂的表面特性: 开发高效区分对映面	
(不对称)的加氢催化剂的探讨	(184)
在担载在二氧化硅上的镍和镍-铜催化剂上, 一氧化碳和	
氢反应生产甲烷、乙烷和丙烷	(196)
用负载金属簇催化: 载于高分散氧化物上的 Fe ₃ (CO) ₁₂ 、	
[$\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$] ⁻ (和 Fe(CO) ₅) 在费-托合成中的化学吸	
附、分解和催化性质	(207)

用铁-钴合金催化剂的费-托合成.....	(220)
在钴、铁和钨催化剂上费-托合成产物分布的稳态研究	(233)
CO/H ₂ 催化合成甲醇Ⅲ. 氧化铝和氧化铈在 Cu/ZnO 体 系中的作用	(243)
在碳的气化反应中, 催化剂的结构和催化机理; 制备方法 对镍和钾催化加氢气和蒸汽气化的影响	(256)
一系列新的甲烷化催化剂的设计与试验	(270)
在铁催化剂上氨合成的活性中心模型、反应动力学及机 理	(282)
氮、氢和氨同铱表面的相互作用	(294)
在铂催化剂上氨氧化的质谱测定研究	(305)
正构烷烃在碲-NaX 沸石催化剂上的脱氢环化反应 ..	(318)
乙烯在 H-ZSM-5 上的转化研究	(332)
甲苯与甲醇在 ZSM-5 型沸石上进行烷基化反应选择生成 对二甲苯	(344)
异丁烯气相氧化制甲基丙烯酸	(358)
用于汽车排气的铈催化剂: 铈化学与制备、活性和寿命间 的关系	(371)
异丁醛制甲基丙烯酸酯的新方法	(385)
重柴油加氢裂化成中馏份的催化剂	(397)
一种新开发的气化工艺及其使用的催化剂	(411)
壳牌氯气工艺催化剂的研究	(422)
酸型交联的蒙脱石类——一组新型的裂解催化剂	(435)
燃烧废气中 NO _x 在钨催化剂上的还原	(447)
具有不均匀活性分布的催化剂性能 I、对等温反应的理论 分析	(461)
表面活性剂配位体——使均相催化剂非均相化的一种新方	

法	(476)
负载羰基铑和羰基铱的沸石：甲醇羰基化	(486)
聚合物载体上的四核双金属簇催化剂	(500)
用于酶的固定和均相金属络合物的非均相化的新的辐射和 紫外线接枝法	(513)
用微波波谱测定法研究烯烃在不同形态氧化铬上异构化的 机理	(526)
烯烃二聚反应和异构化反应催化剂 $\text{NiOAl}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的结构 和催化特性	(539)
氯化铝(氯化镓)和铜盐的络合物对戊烷异构化的催化作 用	(552)
氧氯化催化剂的活性相特性	(567)
对氧氯化催化剂 ($\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 的活性中心性质的实验研 究	(576)
与甲基丙烯醛氧化催化活性有关的钼和钨杂多化合物的酸 性——氧化还原双功能特性	(583)
在 AMoO_4 型钼酸盐上丙烯的催化氧化研究	(598)
镍-钼-氧化铝煤转化催化剂的制备、硫化和活性	(608)
氧化物表面上的烯烃的光氧化和氧的阴离子自由基 ..	(621)
在丙烯氧化反应中 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 催化剂的表面状态和活性 表面层的形成	(634)
氧化镁催化剂上共轭二烯烃的阴碳离子加氢和活性中心的 性质	(648)
正丁烷氧化脱氢反应中二元氧化物系统的催化活性 ..	(663)
对于还原的钼-钼催化剂上烯烃加氢的催化活性中心的鉴 别	(674)

分子形状的选择催化作用

Paul B. Weisz

莫比尔研究与开发公司

摘 要

含硅沸石晶内空间对分子形状的选择催化作用，为催化科学和工业提供了一系列的新的机会。催化作用涉及的机理包括：a)选择扩散的质量传递动力学；d)内部反应速率的空间制约。

1. 面临的新课题

几乎任何在热力学上可能进行的化学反应，当温度达到足够高的时候，均可发生到某种程度。因此可以说，催化剂最独特的作用和用途是提供选择性，使转化反应能沿着特定的理想路径进行。

人造催化剂通常只是“类别选择”。例如，除极少数例外情况，加氢催化剂能使任何反应物分子上的双键（不管双键位置如何）进行加氢。

相反，天然催化剂则具有全面的结构选择性，其中包括反应基团的位置，结构的形状、大小和对称性。这就是人类科学和催化剂设计面临的一个新课题。

2. “精确” (ACCURATE) 的催化剂固体和分子形状的选择性

根据动力学原理，对于在 500°C 需要活化能为 30 千卡/

克分子的某一过程,为了达到有实际意义的催化转化速率^[1],每立方厘米催化剂至少要求有 1×10^{18} 个活性中心。对于固体催化剂来说,就需要有很大的比表面积,即相应地要把固体细分到几百 Å 以下。在传统上认为,对于这种催化作用只有无定型固体可供选择。在二十世纪五十年代,人们已经证明^[2],有一类独特的结晶固体能在晶体内部空间提供速率特别高的催化活性。这类材料就是某些含硅沸石,即硅酸盐族的一些成员。

在这些固体中,催化作用的位置是晶体的内部空间。对于这一点,用现有的物理化学技术可以准确地予以说明,并可对这些固体进行可控的物理和化学操作。

2.1 晶体内部的分子形状选择性

在现有的一些沸石中,分子能够进入的晶体内部空间,具有与分子本身大小接近的尺寸。因此产生这样一种想法:在上述晶体结构中提供适宜的催化中心,以使只有某些分子结构能在晶体催化的结构环境中运动或存在。

关于反应物的选择催化作用,人们利用 Lind 5A 沸石的内部酸性中心已经得到证实⁽³⁾。如图 1 所示,利用这种催化剂能够催化正丁醇的脱水反应,而异丁醇不反应。当使用大孔度 CaX 沸石催化剂时,则不表现出这种尺寸选择差别,而实际上,异构醇更易分解。其它例证还有:如表 1 所示,直链脂肪族分子几乎能全部催化燃烧,而带有支链的分子则不发生任何明显的反应^(3b);线型二烯烃(如戊二烯-1.3)可以选择加氢,而异戊二烯无加氢反应^(3b);线型烯烃的选择加氢^(3a,b)。

分子工程使按照预想设计一种催化剂来达到所要求的活性的想法变成了可能。人们设计了一种加氢催化剂^[5],其方

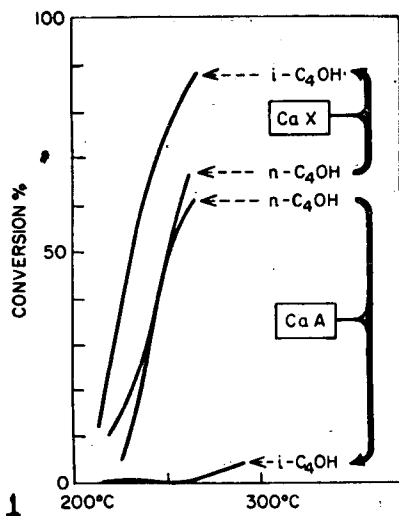


图 1 正、异丁醇在非形状选择 CaX 和
形状选择 CaA 催化剂上的转化率

图中 Conversion: 转化率

表 1 烃类混合物在含 pt 的 CaA
沸石上的高选择性燃烧

反应混合物(组份大致相等) .	转化率, %(燃烧)
正 丁 烷	97.0
异 丁 烷	<0.1
丙 烯	98.6
正丁烯-2	98.6
异 丁 烷	<1.0

法是首先将钠从丝光沸石中除掉，然后吸附上含铂的离子（否则这种离子太大，不能穿过 Na-丝光沸石），最后再将钠放回原处。这种催化剂只使乙烯和丙烯混合物(1:1)中的乙烯加氢。Na-丝光沸石的晶体内部结构能为乙烯、丙烯和乙烷提供足够的移动性而不能为丙烷提供移动性^[4]。因此，线性烯烃和氢能够达到 Pt 活性中心，但在加氢以后，只有乙烷可以逸出。

产物的选择性是这样实现的：Pt-Na-丝光沸石是借助不同产物具有不同的传递能力，而不是靠反应物分子的差异发生选择作用的。

同样，烃类在钠菱沸石的质子中心上进行裂解时^[3b]，异构烷烃实际上是不存在的。Chen, Lucki 和 Mower⁽⁶⁾将大到从 C₁₀ 到 C₃₆ 的正烷烃在毛沸石上进行裂解，在更广的范围上证明了上述论点。

3. 早期的选择和新型沸石

对沸石的早期研制工作由于下面两种情况而大大受到限制：首先，可供选择的沸石有限——容易得到的唯一窄孔结构是 Lind A 型沸石结构；其次，在二氧化硅沸石结构中，Al 活性中心浓度太高，防止了迅速转化为质子中心并把它保持下来。

为了寻找 Al 活性中心密度比较低的沸石（即具有高的 Si/Al 比），人们不得不依赖矿物采集家提供的样品，如菱沸石或钠菱沸石^[3b]。后来，发现许多沉积沸石的大规模矿床，但其大部分是密实结构（如钙十字沸石），或者是仅有线形分子才可穿过（如菱沸石和毛沸石）。然而，毛沸石是能够大量得到的，从而导致在工业上首先使用的是选择重整工艺(Se-

lectoforming)⁽⁷⁾。

因此,不仅需要具有高 Si/Al 比的合成沸石,而且需要具有比沸石 A、菱沸石、毛沸石等八元氧环结构大的晶内孔道结构。例如,线型石蜡烃的形状选择裂解对于石油脱蜡具有潜在的用途,但是这些蜡质会转变成含有许多带有单甲基基团的长链石蜡烃,它们是不能穿过这些沸石的。

丝光沸石是可以用的,而且对形状选择性具有一定的潜力,其方法是向其引入体积适当大的离子(对此有一篇评论,请见文献(8))。丝光沸石具有直线形孔道结构,此结构没有交叉通路。这就产生一系列的具体问题:单行列扩散⁽⁹⁾常常由于少数被吸附的分子或分解产物阻塞通道而产生迅速失活的倾向。

对于沸石的合成发现了许多方法,这些方法都是利用很大的有机阳离子作为基元^(10,11),而不用传统的全部为无机离子物种,这就为合成许多新型沸石开辟了途径⁽¹¹⁾。

ZSM-5⁽¹²⁾是新型沸石之一。Chen 和 Garwood 观察到,这种沸石不仅能接收和裂解正构石蜡烃,还能接收和裂解单甲基烃类。因此,它是重油脱蜡的候选催化剂。这种催化剂还允许某些单环烃类进行选择反应(见文献 14)。ZSM-5 的晶体结构⁽¹³⁾具有由十元氧原子环建立的二维空间交叉通道网络,其尺寸大约为 $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$,从而可进行各种各样的分子辨别⁽¹⁴⁾。

在相当短的时间内,开发了许多使用 ZSM-5 型催化剂的新型工业方法。

4. 转化工艺

表 2 列出了目前已经开发出来的主要形状选择转化工

表 2 以形状选择沸石为基础的工业方法

方 法	目 标	主要化学工艺特点
选择重整法	提高汽油辛烷值并生产液化石油气	正构烷烃选择裂解
分子重整	提高汽油产率和辛烷值	裂解与枝化度有关;裂解产物使芳烃烷基化。
脱 腊	从重质燃料油得到轻质燃料油;生产低温流动的润滑油	裂解高分子量的正构烷烃和单甲基烷烃
二甲苯异构化乙苯法	提高对二甲苯产率 提高工苯产率, AlCl_3 可不处理	} 生产能力大、寿命长、能抑制副反应
甲苯歧化	由甲苯得到苯和二甲苯	
甲醇制汽油	甲醇(来自煤或天然气)转化为高级汽油	合成的烃类,包括芳烃,仅限于汽油范围内($\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$)

艺。

人们已开发了选择重整(Selectoforming)法,并将其用于裂解汽油中正构烷烃,裂解产物主要为丙烷⁽⁷⁾。这种方法能同时从汽油中除去具有低辛烷值的组份(因此提高了汽油的辛烷值)和生产有价值的液化石油气产品。

在分子重整方法中⁽¹⁵⁾, 利用了 ZSM-5 对裂解结构不同的烃类所具有的独特和分级的选择性, 其结果可以用 Chen 和 Garwood 的数据加以说明⁽¹⁴⁾, 如图 2 所示。催化剂对这些石蜡烃结构的裂解能力与石蜡烃的混合辛烷值成反比, 如图 3 所示, 因此使 ZSM-5 转化催化剂成为一种“聪明”的辛烷值改进者。在同一方法中, 也能用裂解后产物使芳烃烷基化, 以此来增加液体馏份的产率。与通常的苯和甲苯的相对烷基化活性相反, 苯优先发生反应⁽¹⁴⁾, 结果使产物中苯和甲苯的比率降低。

HEXANES					2
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	
0.71	0.38	0.22	0.09	0.09	
HEPTANES					
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
1.0	0.52	0.38	0.09	0.05	0.17

图 2 用 HZSM-5 型催化剂, 在 340°C 下的相对裂解速率常数

图中, HEXANES: 己烷; HEPTANES: 庚烷

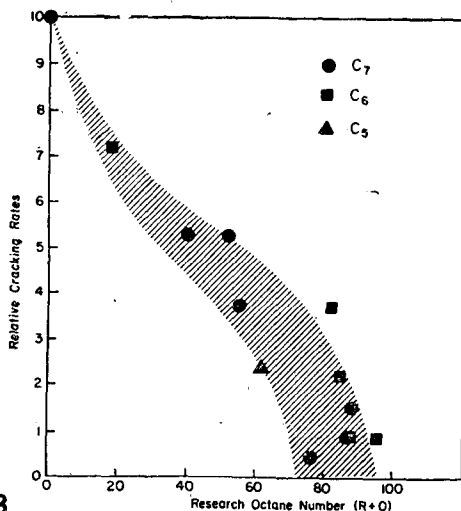


图 3 选择裂解与石蜡烃辛烷值的关系

图中, Relative Cracking Rate: 相对裂解速率;

Research Octane Number: 研究辛烷值

脱蜡工艺使原油中的大部分重质馏份用作柴油和取暖用油有了可能,并能提供低能耗高级润滑油。重油低温流动性能差(高“倾点”)的原因是其含有石蜡烃馏份,而 ZSM-5 型催化剂则能选择地除去这些石蜡烃。这种催化剂对于把蜡质重油转变为高级的、可运输的液体也具有潜在力。

以 ZSM-5 型催化剂为基础的新型二甲苯异构化和乙苯工艺^(16,21,35)能够以前所未有的产率生成所需要的产物,这是因为此工艺减少了所有重要的副反应。在美国,现在使用这种二甲苯工艺的生产能力大约占其现有总能力的 90%,在西方世界大约占 60%。有关它的一些机理问题将在下面叙述。

在由甲苯制二甲苯和苯的过程中,甲苯歧化催化剂能提供很高的产物选择性,另外还能排除副产物。业已证明,还有许多有希望的改进方法,能够选择地直接生产高浓度的对-二甲苯。对这些方法下面还要介绍。

在发现 ZSM-5 型催化剂能够把含氧化合物,如醇类、醛类、酮类、羧酸类和酯类,转化为结构尺寸在限定范围内的烃类以后(如 Chang 和 Silvestri⁽²⁰⁾以及 Kaeding 和 Butter⁽²⁴⁾所证实),接着开发了用甲醇制汽油法(MTG)^(16,22,23)。

MTG 法已经发展到工业化阶段,把一个碳的化合物甲醇转变为汽油馏份范围内的烃类混合物,这类混合物具有很高的抗震性能。此方法是将煤或天然气转变为车用燃料系统中的最后一个环节。固定床和流动床反应器均已在中间装置上做过验证。为了放大流动床反应器,美国和德意志联邦共和国计划合作建设一个中间装置,新西兰政府计划按固定床方式在工业装置上由天然气生产汽油。

5. 原 理

为了方便起见,只考虑一对分子物种,即P和A。就形状选择辨别将有利于P的反应(或P的生成)来说,P应是“亲选择”(Proselective)物种,而A应是“抗选择”(antiselective)物种。形状选择度S是观察到的有效速率或速率常数的比值与对分子运动没有结构制约的通常速率比值之比:

$$S = (k'p/k'a)/(kp/ka)$$

或者,假设在没有空间制约情况下,内部速率相等,则 $S = k'p/k'a$ 。

5.1. 由于质量传递的差别而产生的形状选择性

不仅当A完全不能通过晶体内部空间时会产生形状选择性($S > 1$);而且当 $Da \ll Dp$ 时,即当抗选择性物种A的扩散系数远远小于亲选择性物种P的扩散系数时,也会产生形状选择性。形状选择性是由众所周知的扩散/反应动力学产生的。

5.1.1. 有效扩散系数

在形状选择催化作用中,如果催化剂的结构尺寸接近分子的结构尺寸时,则分子运动会受到限制。人们把这种现象称为构形扩散控制。即使分子有微小的尺寸变化也会使扩散系数产生很大的变化。

例如,在CaA沸石中,丁烯由反式变为顺式,其扩散度减小200多倍⁽⁵⁾。Kiekert⁽²⁶⁾在T型沸石中测量的结果同样证明,当四个碳的碳链中有一个键变得“僵硬”时,其移动性明显增加(三个数量级),现将正丁烷与正丁烯-2的比较绘于图4。

在分子形状选择性方面,不仅需要考虑分子结构的大小,

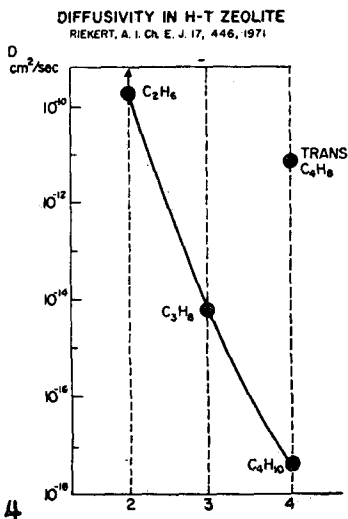


图 4 在 HT 沸石中的扩散系数。碳四烃中有一个“僵硬”键产生的影响

图中, DIFFUSIVITY IN H-T ZEOLITE: 在 H-T 沸石中的扩散系数

而且也要考虑分子结构的动力学。例如, 已经证明⁽²⁷⁾, 象 C₅₇H₁₀₄O₆ 那样大的甘油三酸酯, 在 ZSM-5 型催化剂中将能成功地进行反应而生成烃类, 其组成实际上与由甲醇得到的相同, 见图

5A。虽然传统的结构式“写法”显示出, 分子结构太大, 不能穿过晶体孔道, 如图 5B, 但是分子动力学使其很容易地达到这样的构形, 其有效的横截面并不比均三甲苯的大, 如图 5C 所示。

在构型处于控制地位时, 分子运动是在一种具有排斥位能的力场内出现的, 这种力场位能随着分子和结构原子的靠近而迅速增加。使分子产生良好运动的有效横截面则将取决于平移动能, 从而与温度、即扩散活化能有关⁽²⁸⁾。

正如在密实沸石中对简单 (monotonic) 气体验证的那样 (见 Barrer⁽²⁹⁾), 上述情况也适用于形状选择沸石中的有机分子。例如, Gorring⁽³⁰⁾ 测定了乙烷、正丁烷和正辛烷在 T 型沸石中的扩散活化能 (如图 6), 其值逐渐提高, 直到大约 16 千卡/克分子。这些结果和 Gorring 在 Na-ZSM-5 中

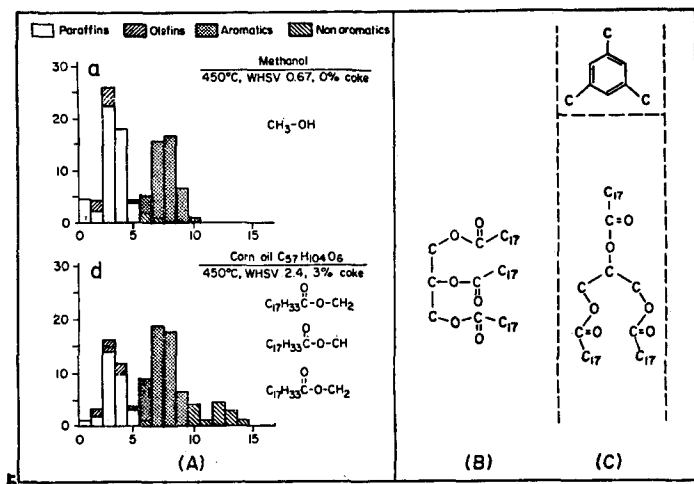


图 5 (A)玉米油(甘油三酸酯) $C_{57}H_{104}O_6$

与甲醇在 ZSM-5 上面进行转化的比较

(B)结构式的写法

(C) C_{57} 分子的可能构形

图中, Paraffins: 烷烃,

Olefins: 烯烃,

Aromatics: 芳烃,

Non-Aromatics: 非芳烃,

methanol: 甲醇,

Coke: 炭,

Corn Oil: 玉米油

对某些烷基苯测定的数据(见表 3), 均反映出这样的试验结果, 即与其它领域一样(如气体在密实的沸石和玻璃或碳中, 染料在纤维和聚合物中), 活化能随着空洞尺寸和分子构型尺寸的接近而增加。