

化学工业与工程

CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING

第一卷

第3、4期

Vol.1

No.3, 4



天津市化工学会

化学工业与工程

CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING

第一卷

第3、4期

Vol.1

No.3、4

江苏工业学院图书馆
藏书章



天津市化工学会

CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING

November, 1984 CONTENTS volume 1, Number 3,4

- Application of Phase Transfer Catalysis in pesticide and Chemical Industry.....*Liu Zeng - Xun* (1)
- Some Recent Trends in The Study of Zeolites.....*Xu Qin-Hua* (8)
- A Study of Heat Transfer in The Closed Thermosyphon Tube.....
.....*Huang Hong-Ding, Chen Yuan-Ming, Feng Chao-Wu* (18)
- The Influence of Modification of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer (SMA) on Aqueous Development Velocity.....*Xu Yao-Kung* (27)
- The Method of Utilizing Reaction Heat of Synthetic Ammonia in Middle or Small Ammonia Plants.....*Xi Gui-Ming, Lu Wei-Quan* (33)
- Preparation of Magnetic Liquid and Its Application.....
.....*Zeng Huan-Xing* (40)
- The Study of Extending Oil to Natural Rubber.....
.....*Guo Ji-Zhong, Yan Chuan-Hui* (47)
- A Study of Manufacturing Technique of Biaxial Oriented polyethylene Terephthalate (PET) Film.....*He Yao-Kun* (52)
- Present Situation and Development of Food Flavors...*Zhou Liang-Yan* (59)
- Some Experiences of Operation of Imported plant Installation.....
.....*Shi Xue-Chang* (64)
- Tentative Plan of the Alcohol production.....*Translator Sun Pei-En* (68)
- The Energy Saving Technique of the Chemical Industry.....
.....*Translator Yang Cheng-Zhi* (75)
- Direct and Indirect Liquefaction of Coal.....*Translator Li Cheng-Ji* (83)
- A New Process of Electrolytic Production of Adipic dinitrile from Acrylonitrile.....*Translator Li Cheng-Ji* (89)
- A Probe of Ageing $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Thermal Analysis Group(Tian Tin Research Institute of chemical Industry) (94)
- Trends in Mass PVC.....*Translator Yang Fu-Sheng* (99)

《沈阳化工》一九八五年征订启事

《沈阳化工》是由沈阳市化学化工学会和沈阳市化学工业局技术情报站编辑出版，由沈阳市化工设计研究所发行的综合性化工科技情报刊物。它主要报道有关化工、橡胶、制药、化机等方面的科技成果，包括科学试验、化学工程、双革四新、分析测试、环境保护、化工防腐、节约能源、质量管理、科技简讯、会议报道、综合评述、专题讲座等。此外，为引进国外化工先进技术，每期还刊登几篇国外译述和国外动态方面的文章。

本刊为内部发行的季刊，可供从事化学化工以及化工环保的科技人员、大专院校师生、技术工人和管理干部参考。全年共出四期，收工本费2.00元。恕不办理零期订阅。欢迎单位和个人订阅。订单函索即寄。

订阅办法：请将订单及地址签逐个详细填好，连同订款通过银行汇到沈阳市人民银行和平区办事处中华路分理处、沈阳市化工设计研究所，帐号：8905016。

订阅截止日期：一九八五年二月末

《沈阳化工》编辑部

化学工业与工程

1984年

第一卷

第3.4期

目 录

专题综述

相转移催化剂在农药和化工的应用.....刘增勋 (1)

沸石分子筛新进展.....须沁华 (8)

研究论文

闭式热虹吸管传热性能的研究.....黄鸿鼎, 陈远明, 冯朝伍 (18)

苯乙烯—顺丁烯二酸酐共聚体 (SMA) 的改性对水显影速度的影响.....许尧坤 (27)

化工节能

中小型氨厂利用氨反应热的途径.....奚桂明, 陆卫权 (33)

化工科技报道

磁性流体的制备及其应用.....曾桓兴 (40)

天然橡胶充油研究.....郭济中, 阎传惠 (47)

加工与应用

双轴取向聚酯薄膜制造技术的研究.....贺耀坤 (52)

讨论与建议

食品香料的现状与开发.....周良彦 (59)

化工企业管理

引进装置投产的几点经验教训.....史学昌 (64)

日本专家讲座

酒精生产的设想 (以甘薯为原料)孙培恩译 (68)

化学工业节能技术.....杨成志译 (75)

煤的直接与间接液化问题.....李承基译 (83)

由丙烯腈电解二聚制造己二腈的新方法.....李承基译 (89)

研究简报

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 老化探讨.....天津化工研究院热谱组 (94)

译文

本体法聚氯乙烯的发展趋势.....杨福升译 (99)

学会通讯

海洋化工分科学会是怎样活动的.....(109)

试剂分科学会举办专题报告.....(51)

专题综述

相转移催化剂在农药和化工的应用

刘增勋

(南开大学元素有机化学研究所)

摘 要

应用相转移催化剂的反应,一反应物如盐溶解在水中或以固体形式存在,另一反应物溶在有机介质中。故是在两相中进行的。如不用催化剂,有的反应很慢或不会发生;用后可不需要无水的或质子性溶剂,并能使反应速度加快,反应温度降低;可用一般的碱金属氢氧化合物代替氢氧化钠、氨基钠、烷氧化物或金属钠等强碱,并能增加收率。

相转移催化剂可分成鎓盐类(季铵盐和季磷盐应用最多)、叔胺、冠醚类、穴醚类,及聚合醚类(三相催化剂)。

根据化学反应类型,相转移催化剂可进行碳-烷基化、氧-烷基化、氮-烷基化、硫-烷基化、置换反应、氧化还原反应、缩合反应、加成反应、卡宾反应、羰基化反应、消除反应、环化反应、水解反应、制备金属有机化合物、制备高分子化合物、制备重氮甲烷及制备对称硫醚化合物等。

一、前言

在有机化工生产过程中,如何使反应过程简化、条件温和、缩短反应时间,提高效率等问题,成为化工生产上的主要目标。

根据化学反应原理,一般几种反应物若呈均相状态时,反应比较容易进行,如果呈非均相时,反应比较困难,特别是在水和有机溶剂两相中反应不好或不发生反应,虽然采用电动搅拌使其增加相互接触机会,但有些反应仍不能进行。为了促使其反应,往往采用极性溶剂如醇、酸等,在极性溶剂作用下虽然有的变成均相,但由于溶剂化作用使有的反应仍不能顺利进行,选用极性非质子溶剂虽能克服溶剂化作用,对一些反应产生良好的结果,但有些溶剂如二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等比较贵,而且大量使用回收也有一定困难,故增加了产品的成本。

近年来应用相转移催化剂在有机合成反应中,特别是在水和有机溶剂两相中进行,其特点是反应快,收率高、操作简便并且可

以在水溶液中进行,因而给农药工业^[1]、医药工业及有机化工生产开辟了新的途径,从而引起人们的普遍重视和兴趣。

二、相转移催化剂

相转移催化反应一般认为从1965年开始,到目前虽有十多年历史,但由于在实际应用方面具有显著的优越性,所以发展很快,相转移催化剂可以分成:

1. 鎓盐类

此类催化剂主要以季铵盐和季磷盐为主。对催化剂的要求能溶于水,以便与水相中反应物的负离子结合,形成离子对后再转移到有机相中,与有机相的反应物料进行反应。季铵盐由于制备简单、价格便宜、毒性小等优点,故使用的最多,一般常用的有三乙基苄基氯化铵、四丁基氯化铵、三辛基甲基氯化铵等。

2. 叔胺类

叔胺催化剂之催化过程一般认为先形成鎓盐, 然后再进行催化反应, 由于价格便宜故生产上使用的较多, 常用的有三甲胺、三乙胺等。

3. 冠醚类

冠醚是一种大环多醚化合物, 亦称环聚醚, 由于它能与金属阳离子进行络合, 故可使一些固体的无机盐进行反应, 此类催化剂虽能在固-液相中反应, 但由于价格昂贵故工业上未能使用。此外还有穴醚类催化剂及开环的多醚类催化剂。

从化工生产实用观点看, 大量使用需考虑催化剂的回收和重复使用, 近年来发展了树脂型相转移催化剂, 即将上面类型的催化剂与高分子树脂如聚苯乙烯树脂或硅胶相结合, 形成固体的相转移催化剂。在反应中与水相及有机相中的反应物形成三相催化体系, 除了可以定量回收重复使用外, 还能简化产物的分离提纯。对降低生产成本, 减少三废外并能适于连续化生产。

三、相转移催化剂的实际应用

由于相转移催化剂有明显效果, 使用在有机合成方面逐渐增多, 现已用在烷基化反应、取代反应、缩合反应、加成反应、消除反应、氧化还原反应、氯代卡宾反应、羰基化反应、水解反应、金属有机化合物制备、高分子化合物制备等方面得到广泛应用, 现根据反应类型简介如下。

1. 烷基化反应

烷基化反应是将有机化合物中引进烷基或芳基以取代氢原子, 形成碳烷基化, 同样也可以形成氧烷基化、氮烷基化和硫烷基化。

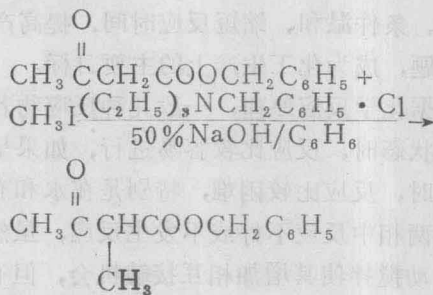
(1) 碳烷基化:

一般有机化合物与碳相连接的氢原子被烷基取代时, 需采用醇钠, 氨基钠、氢化钠等, 并且要在无水条件下进行, 而采用相转移催化剂时可以用氢氧化钠代替, 并且在水溶液中就可进行。

丙二酸二乙酯在乙醇钠存在下, 与硫酸二甲酯反应, 形成甲基丙二酸二乙酯, 此化合物是医药麝香酮的中间体, 产率为62%。采用三乙基苄基氯化铵催化剂, 在50%氢氧化钠溶液中可以使产率提高到80.7%^[2]。

$$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 \xrightarrow[\text{NaOH/C}_6\text{H}_6]{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$

蟑螂雌性激素的制备, 系利用乙酰乙酸苄酯为原料进行卤代烷反应。由于反应不完全故需经分离后再进行下一步与卤代烯烃缩合, 而分离时沸点相近产生一定困难。采用季铵盐催化后, 使此步反应产率提高到93%以上, 从而可以不用分离直接进行下一步反应^[3]。



在制备拟除虫菊酯类杀虫剂如杀灭菊酯的中间体 α -(4-氯苯基)-异戊酸, 系利用氯代苄与卤代异丙烷进行碳烷基化反应, 日本住友化学工业株式会社^[4]采用相转移催化剂, 使产物得到较高的效率。

(2) 氧烷基化

利用叔胺催化芳香酚的氧烷基化反应, 美国Kerr McGee公司公布了三甲胺催化剂制备杀虫剂“对硫磷”等有机磷农药。国内自1973年采用三甲胺催化水溶液法在低温生产“对硫磷”, 发现反应温度由90~100℃

降低到40~60℃,反应时间由3.5小时缩短1.5小时,废水中含酚量由13%下降到2.7%,而产物收率由78%提高到92%^[6]。

国内沙市农药厂年产3千吨50%的甲基对硫磷,采用叔胺催化后收率提高7~8%,可以使利润增加百万元以上^[6]。国内农药厂用三甲胺催化制备“双硫磷”产率由27%提高到70~80%^[7]。此外还可以采用叔胺催化制备“杀螟腈”“杀螟松”等农药。

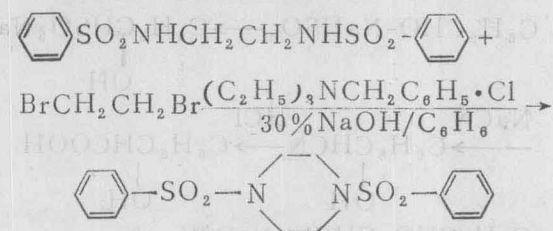
南开大学元素所在制备除草剂“胺草磷”时,采用三乙胺为相转移催化剂,使反应时间由7~8小时缩短到40分钟,产率由50%提高到70~80%^[8]。

苯酚及其衍生物可以与环氧乙烷在季铵盐催化下进行加成得到醚。如在三乙基苄氯化铵催化下苯酚与甲基丙烯酸缩水甘油酯,或缩水甘油苯醚与甲基丙烯酸加成,此原料加入引发剂后立即聚合,如不加催化剂其产率低而且纯度差^[9]。

农药“2,4-滴”为植物生长促进剂,其制法系将2,4-二氯苯酚在碱液中与氯乙酸反应,产率40~70%,如用四丁基溴化铵催化可使产率达到95%^[10]。

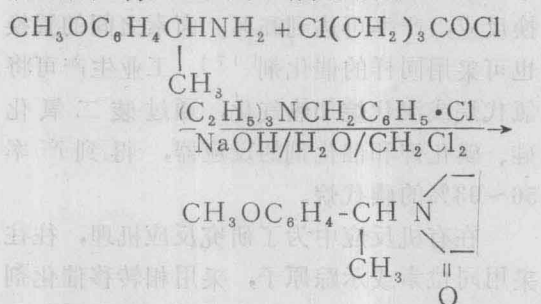
(3) 氮烷基化

治疗冠心病的药物“双酯嗪”的中间体,可以采用季铵盐催化剂,使NN-二苯亚砷基乙二胺与1,3-二溴乙烷反应,得到氮烷基化产物NN-二苯磺酰哌嗪,收率达70~76%^[11]。



吡咯酮衍生物为农药除草剂,对玉米、甜菜、棉花、大豆地都有很好的除草效果,其制备方法可采用季铵盐催化剂,使1-氯

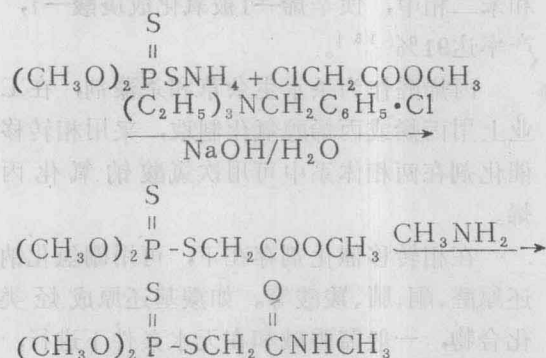
代丁酰氯与2-甲氧基苯乙胺反应,得到氮烷基化产物,再关环形成吡咯酮^[12]。



(4) 硫烷基化

黄原酸酯可作为农药除草剂及冶金的首选药剂,其制备方法为黄原酸盐与卤代烷或卤代芳烃反应,采用季铵盐催化可使收率明显提高^[13]。

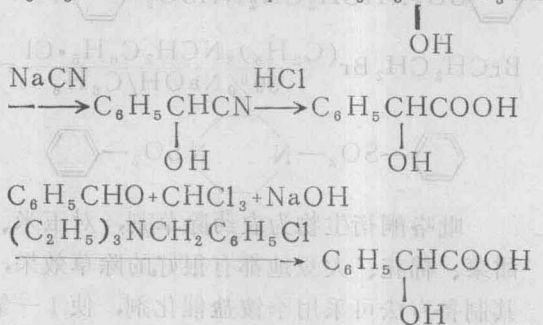
杀虫剂“乐果”其制备方法系将二硫代磷酸酯与氯代乙酸甲酯反应,一般反应收率84%,采用季铵盐催化剂可使产率提高到91%^[14]。



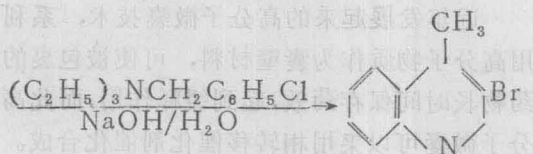
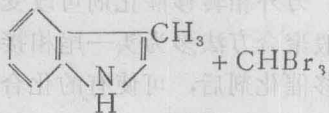
硫代氨基甲酸酯化合物已有商品生产,用在杀虫剂、杀菌剂、除草剂等方面,在制备时采用相转移催化剂,使得到的硫烷基化产物收率明显提高,有的反应可提高10%以上^[15]。

2. 置换反应

利用置换反应可以制备不同取代基的化合物,如用氰化钠与1-氯代辛烷进行氰化反应很困难,但加入十六烷基三丁基溴化磷催化剂后,反应一小时即可达到95%产率的

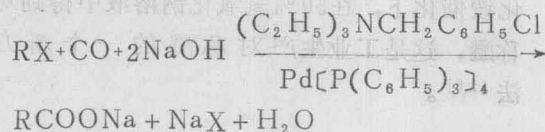


二溴卡宾与二氯卡宾相似, 可与含氮杂环化合物如吡啶加成, 形成扩环产物, 产生溴喹啉^[20]。



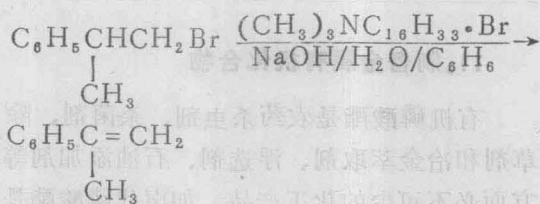
7. 羰基化反应

在有机物制备中, 为了使某些化合物增加一个碳键, 往往采取羰基化反应, 采用相转移催化剂可催化羰基钴、羰基铁等进行羰基化反应。如溴丙烯在氢氧化钠和苯溶液中用三乙基苄基氯化铵催化与八羰基二钴反应, 得到多羰基钴的络合物。又如卤代苯基膦季钨盐用三乙基苄基氯化铵催化与一氧化碳反应, 得到高收率的苯甲酸。这在金属有机化学中用相转移催化进行羰基化是很有意义的^[22]。



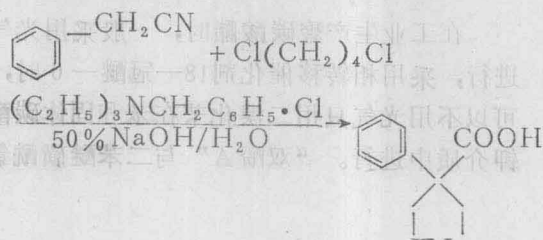
8. 消除反应

利用相转移催化剂除进行双分子脱卤化氢外, 还可进行分子内脱卤化氢反应, 得到不饱和烃化合物, 同样还可使磺酸酯脱除磺酸, 邻二卤化物脱除卤素等都形成不饱和化合物。如利用三甲基十六烷基溴化铵催化β-溴代异丙苯进行脱除溴化氢, 得到α-甲基苯乙烯, 一般不加催化剂产率50%, 速度常数0.95, 而用相转移催化剂后产率提高到95%, 速度常数为3^[23]。



9. 环化反应

在有机合成中, 利用环化反应可形成多种杂环化合物, 采用相转移催化剂可以改善反应条件和增加收率, 除前面介绍的卡宾反应形成环状物外, 还可催化形成环氧化物等。在多羟基化合物中, 当二个相邻羟基成反式时, 与二卤化物很难缩合成环醚, 但采用四丁基溴化铵催化剂在50%氢氧化钠溶液中, 可以与二溴甲烷缩合, 得到环醚化合物。又如医药咳必清的中间体苯基环戊酸, 系利用苯乙腈烷基化再环化水解制得, 在环化时反映激烈, 需在无水条件下, 有时控制不好发生冲料, 采用三乙基卡基氯化铵催化剂时, 可在水溶液中进行, 环化物不需减压蒸馏直接水解得到苯基环戊酸, 产率也由原来的66%提高到90%^[24]。



10. 催化水解反应

对于难水解的化合物可采用相转移催化剂进行, 如2,4,6-三甲基苯甲酸甲酯或叔丁酯一般很难水解, 当采用冠醚催化剂在碱溶液中, 可使上述化合物水解成酸。同样已二酸二乙酯可在苯和50%氢氧化钠溶液中用三辛基甲基氯化铵催化剂, 使其水解成己二酸钠盐, 另外卤代烷等可用季铵盐催化剂和碳酸钾, 使其水解。

11. 制备金属有机化合物

有机磷酸酯是农药杀虫剂、杀菌剂、除草剂和冶金萃取剂、浮选剂、石油添加剂等方面必不可少的化工产品。如卤代磷酸酯是有机磷农药的重要中间体，像“敌百虫”、“久效磷”、“杀虫畏”等均以此为原料。一般采用三氯氧磷和醇反应，以及亚磷酸二酯和四氯化碳反应，产率一般在60~80%，采用三乙基苄基氯化铵催化剂在二氯甲烷和20%氢氧化钠溶液中反应，可以使收率提高到80~90%。

在制备金属有机化合物时，往往需要无水条件下用碱金属催化进行，如二茂铁制备时需金属钠和钾存在下严格无水进行，而采用相转移催化剂三乙基苄基氯化铵时，在苯和50%氢氧化钠溶液中即可进行。

过去在制备羰基钴的丙烯π复合物时，反应时间需72小时以上，采用相转移催化剂可在室温下反应15~60分钟即完成。

12. 催化制备高分子化合物

在工业生产聚碳酸酯时，一般采用光气进行，采用相转移催化剂18-冠醚-6时，可以不用光气只用二溴化苄在苯和固体碳酸钾介质中进行。“双酚A”与二苯醚磺酰氯

聚合成聚碳酸酯，一般需要24小时而粘度不高($\eta=0.20$)，当采用相转移催化剂后，反应3小时粘度可达到 $\eta=1.5$ ，产率为90%^[25]。另外相转移催化剂可改变聚合方式，如一般聚合方法多为头一尾相接聚合，而用相转移催化剂后，可使有的化合物得到100%的头一尾相接聚合。

近年发展起来的高分子微囊技术，系利用高分子物质作为囊壁材料，可使被包裹的药物长时间保存药效，起到缓释作用，而此高分子微囊可以采用相转移催化剂催化合成。

13. 催化制备重氮甲烷

重氮甲烷是一种特殊的甲基化试剂，能定量地使酚、酸、醇等有机化合物形成氧甲基化合物，重氮甲烷虽有几种制备方法，但它的中间体亚硝氮化合物有致癌作用，有的需在冰箱中保存避免爆炸，而采用相转移催化剂时使肼与氯仿反应，制备重氮甲烷时可避免生成亚硝氮化合物。

14. 催化制备对称醚化合物

近来报道利用氯代烷烃在三辛基甲基氯化铵催化下，在50%氢氧化钠溶液中得到对称醚，这是工业生产对称醚的一个新方法^[26]。

参考文献

- [1] 马英高，“相转移催化反应在农药合成方面的应用”，《农药工业》5期，48页，(1980)
- [2] 黄顺康，《医药工业》5期，9页，(1979)
- [3] Burastahler, A.M., Synthesis 405 (1977)
- [4] 大野信夫，日本农药会志，12，533 (1977)
- [5] 天津农药科技情报，7期(1977)
- [6] 胡佳平、卢相国，“提高甲基一六〇五甲苯相合成收率的研究”《农药工业》4期，15页(1979)
- [7] 江苏南通农药厂，《农药工业》4期，14页，(1980)
- [8] 科技成果报告“除草剂胺草磷小试总结”0136号，科技文献出版社(1980)
- [9] 陈恒昌，郑州大学学报 1期，(1979)
- [10] 陈继畴，王进贤，“相转移催化合成 2,4-一滴”《农药工业》6期，9页，(1980)
- [11] 朱泽沂，《医药工业》4~5期，57页，(1977)
- [12] Clapot, c., C.A., 92, 215267, (1980)
- [13] 陈茹玉、刘增勋、曹世东，“农药”4期，16页，(1983)
- [14] 单颖、康汝洪，“相转移催化合成二硫代磷酸酯”《农药工业》4期，31页，(1980)

- [15]陈茹玉、刘增勋、玉惠林、曹如珍,“硫代(二硫代)氨基甲酸酯类除草剂的研究”《农药工业》2期,1页,(1982)
- [16]Stark,C.M, J.Am.Chem.Soc.95,3613(1973)
- [17]Chiles,M.S, J.Org.Chem 45,2915 (1980)
- [18]Stark,C.M,J.Am. Chem.Soc.93,159 (1971)
- [19]Cassdr,L, Synthesis 917 (1978)
- [20]唐恢同,《医药工业》9期,6页,(1979)
- [21]Kwon,S, Synthesis 249 (1976)
- [22]Cassar,L, J.Organment.Chem.121C55(1976)
- [23]Lapillti,C, Tetrahedron Let 1113 (1973)
- [24]戴树培,《医药工业》3期,(1980)
- [25]冯汉保,《化学通报》9期,1页,(1980)
- [26]U.S.P 3914320.

Application of Phase Transfer Catalysis in Pesticide and Chemical Industry

Liu Zeng-xun

Institute of Elemental Organic Chemistry, Nan Kai University

Abstract

Phase transfer catalysis concerns reactions between, salts dissolved in water or present in the solidstate and substances dissolved in organic medium, namely reactions between two phase. without such catalyst these reactions are usually slow and inefficient or do not occur at all. Application of phase transfer catalysis may no longer require, expensive anhydrous or aprotic solvent improve reaction rate and lower reaction temperature and make it possible to use aqueous alkali hydroxides instead of sodium hydride, sodamide, alkoxides, metallic sodium, and increased yields.

Phase transfer catalysts involve onium type (quaternary ammonium and phosphonium salts are widely used), Tertiary amines type, Crown ethers type, Cryptate ethers type and polymerbound catalysts (triphase catalysis)。

According to chemical reaction type, phase transfer catalytic reaction may be C—Alkylation, O—Alkylation, N—Alkylation, S—Alkylation, displacement reactions, oxidation and reduction reactions, condensation reactions, addition reactions, dihalocarbene reactions, carbonylate reactions, elimination reactions, cyclization reactions, hydrolysis reactions, and reactions of preparations of organometallic compounds, polymolecular compounds, diazomethane, symmetrical sulfides compounds etc.

沸石分子筛新进展

须沁华

(南京大学化学系)

摘 要

综述沸石分子筛作为高效吸附剂, 新型催化剂及高选择性离子交换剂方面的应用, 简述分子筛材料的发展并列举新型分子筛中最感兴趣的ZSM-5系列及 AlPO_4 分子筛系列的主要型号, 性能及其结构类型。

叙述沸石分子筛, 着重ZSM-5型在择形催化方面的特点, 重要反应及其活性部位, 并举出重要的工业择形催化过程, 略述沸石上的均相多相化以及沸石骨架对处于沸石空腔中的过渡金属络合物(催化活性碎片)所起的作用。用乙稀选择氧化成乙醛及甲醇转化为醋酸等典型反应说明沸石上的均相多相化。

最后概述本单位在沸石分子筛方面的研究工作, 包括沸石合成, 吸附及催化等方面的基础及应用研究工作。

一、概 述

合成沸石分子筛用于工业已整30年了, 用于石油炼制, 石油化工、冶金、电子、冷冻、医药、真空技术、原子能、轻工业、农业、环保等领域, 已成为超过一亿美元的工业发展, 目前沸石分子筛已作为一类高效吸附剂、新型催化剂及高选择性离子交换剂广泛

表1 沸石分子筛作为工业吸附剂的应用

A, 纯化:	
(1) 干燥: 天然气、裂化气、冷冻剂,	
(2) 脱 CO_2 : 天然气、低温空气分离;	
(3) 脱含S化合物: 天然气及液化石油汽的精制;	
(4) 减少污染: 消除 Hg , NO_x , SO_x .	
B, 体相分离:	
(1) 正/异构烷烃的分离。	(2) 二甲苯分离。
(3) 烯烃分离。	(4) 空气中分离 O_2 .
(5) 糖的分离。	

表2 沸石在催化反应中目前及将来的应用

(1) 碳氢化合物的转化: 烷基化、裂化、加氢 裂化、异构化。	(7) 甲醇制汽油;
(2) 加氢及脱氢;	(8) 有机催化;
(3) 加氢脱烷基化;	(9) 无机催化:
(4) 甲烷化;	H_2S 氧化;
(5) 形状选择重整;	CO 氧化;
(6) 脱水;	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$;
	NO 被 NH_3 还原

目前人工合成沸石已超过150种^[2, 3], 的沸石分子筛仅有下列十余种(见表5)。而已知沸石的结构有46种, 仅由美国发表的有关沸石的专利, 到1980年为止已超过5500篇, 文献超过25000篇^[1], 但目前已工业用

沸石分子筛材料, 按其化学组成来划分, 及其有关性能的演变列在表6中^[3]

表 3 离子交换剂的应用

目前的应用	优 点
1. 去除Cs ⁺ 及Sr ⁺⁺ ;	对离子辐射稳定;
2. 放射性同位素: Linde AW—500, 丝光沸石, 斜发沸石.	具低溶解度; 具方向性的稳定性;
3. 由废水中脱NH ₄ ⁺ ; Linde F, W, 斜发沸石.	具高选择性;
4. 洗涤剂中的粘结剂: A, X型.	选择脱NH ₄ ⁺ ; 选择性脱除Ca ⁺⁺ 及Mg ⁺⁺ 无污染问题.
今后的应用	优 点
1. 放射性废物贮存;	例Cs ⁺ , Sr ⁺⁺ 的去除;
2. 水产养殖: AW—500, 斜发沸石 .	选择性脱NH ₄ ⁺ ;
3. 人工肾渗滤液的再生;	选择性脱NH ₄ ⁺ ;
4. 反刍动物的非蛋白氮的 饲料;	选择交换NH ₄ ⁺ , 降低到 无毒水平;
5. 去除及回收金属;	对各种金属离子, 具高选 择性;
6. 离子交换的肥料.	交换上去的植物养料K ⁺ 及NH ₄ ⁺ , 又可缓慢释放到 土壤中去.

表 4 沸石今后可能的应用

吸附: 新型吸附剂; 憎水型的吸附剂; 贮存气体的体系, 化学品的载体.
核工业:
环境: 天气的调整, 太阳能.
农业: 肥料及土壤, 动物养育.
其它: 饮料的碳化; 洗涤剂, 灭火剂, 导电体, 陶瓷制品, 新的催化剂.

表 5 工业用的沸石型号

天然沸石	合 成 沸 石	
丝光沸石	A Na, K, Ca型	“Zeolon” 丝光沸石
菱 沸石	X Na, Ca, Ba型	H, Na型
毛 沸石	Y Na, Ca, NH ₄ , RE型	ZSM—5 各种型
斜发沸石	L K, NH ₄ 型	F K型
	Q Na, H型	W K型

表 6 沸石分子筛材料的发展

	Si/Al	沸石型号列举	热稳定性	表面选择性	酸 强 度	阳离子浓度	骨架结构
“低” Si沸石	1~1.5	A, X	≤700°C	亲 水 性	弱	高	4.6, 8元环
“中” Si沸石	~2-5	天然: 菱沸石, M, 斜发沸石 合成: Y, L, 大孔M, Q					
“高” Si沸石	~10-110	脱AlY, 脱AlM 脱Al毛沸石, ZSM 5			强	低	
“纯” Si沸石	∞	硅沸石	1300°C	憎 水 性			5元环
“无” Si沸石		AlPO ₄ 系列	600~1000°C	中间亲水性			

二、新型分子筛

为了寻找重油裂化的大孔沸石以及为了获得高Si/Al比的耐热及耐酸稳定性的沸石, Barrer及Kerr首先应用有机试剂于沸

石的合成, 由于有机阳离子的运用, 促使发现许多新型沸石^[4], 其中以Mobil发现的ZSM—系列最令人感兴趣, 文献报道的ZSM—系列有20种左右, 见表7, 其结构可归成四类, 列于表8。

近年来，取代Si或Al的含杂原子的沸石合成已日益引起人们的兴趣，不少工作者曾尝试将杂原子直接引入A、X及Y型沸石结构中去^[4]，这些致使发现许多独特结构的新型沸石体系，其中最令人感兴趣的是硼硅沸石^[6]。据报道某些原子例Fe，B，As，Cr，V及Ge已用来置换Pentasil系沸石骨架中的Si及Al。

新近，美国联合碳化物公司于1982年发表专刊首次报道合成出新型无Si分子筛系——AlPO₄系列，该系列分子筛是用磷酸或其铵盐与活性Al₂O₃在以有机胺为模板剂时，用水热法合成之^[7]，该系列分子筛的孔径包括现有沸石分子筛的全部范围，即3~8 Å，而孔体积(H₂O)为0.04~0.35cc/g，其骨架为中性，没有离子交换性能，表面亲水性介于八面沸石与硅沸石之间，具良

好的热稳定性等^[8a]。AlPO₄系分子筛的某些性质列于表9，该系列现已合成出20种型号，其中三维骨架结构的有14种，二维层状结构的有6种，经X射线结构分析，部分结构已经测定，例如AlPO₄-17为类毛沸石结构，AlPO₄-20为类方钠石结构，AlPO₄-24为类方沸石结构，而其它如AlPO₄-5，11，14，18，31，33均属新型的晶体结构^[8b]。

AlPO₄系列分子筛为1983年在美国召开的第六次国际分子筛会议上唯一获奖项目，按Smith预言^[9]，该系列分子筛有可能成为一类崭新的按分子极性大小而进行选择性质催化的催化剂。

由理论上推测，除了沸石系及AlPO₄系列之外，还会有其它系列分子筛的存在，这有待于人们进一步去探索。

表 7 ZSM—系沸石

沸 石	ZSM-4	ZSM-5	ZSM-6	ZSM-8	ZSM-10	ZSM-11	ZSM-12
Si/Al比	1.5~10	6~50		5~100	2.5~35	10~45	10~100
沸 石	ZSM-18	ZSM-20	ZSM-21	ZSM-23	ZSM-25	ZSM-34	ZSM-35
Si/Al比	1~50	3.5~5	4~25	12~55	3~5	4~10	4~25
沸 石	ZSM-38	ZSM-39	ZSM-43	ZSM-47	ZSM-48		
Si/Al比	4~25	≥20	5~8		≥12.5		

表 8 ZSM—系 的 结 构 类 型

沸 石	结 构 类 型
ZSM-5, ZSM-11	Pentasil系
ZSM-21, ZSM-35, ZSM-38	镁 碱 沸 石
ZSM-20	八 面 沸 石
ZSM-34	平滑沸石/毛沸石

表9 AlPO_4 分子筛的某些性质

型 号	结 构	孔 径 (Å)	窗口氧环大小	吸 附 量 (cc/g)	
				O_2	H_2O
AlPO_4-5	新 型	8	12元环	0.18	0.3
AlPO_4-11	新 型	6.1	10或12元皱环	0.11	0.16
AlPO_4-14	新 型	4.1	8	0.19	0.28
AlPO_4-16	未 知	3	6	0	0.3
AlPO_4-17	毛沸石/平滑沸石	4.6	8	0.20	0.28
AlPO_4-18	新 型	4.6	8	0.27	0.35
AlPO_4-20	方钠石型	3	6	0	0.24
AlPO_4-31	新 型	8	12	0.09	0.17
AlPO_4-33	新 型	4.1	8	0.23	0.23

三、择形催化^{[9][10][18][19]}

分子择形催化建立在催化活性中心是在内晶孔道中,沸石催化剂的特点在于它的晶体结构,有着狭窄、均匀的空腔和孔道,只有那些比它孔径小的分子才能进入孔道进行反应,也只有那些能从孔道口逸出的分子才能最终以产物出现^[10]。图1为分子形状选择性效应图^[19]。

在择形沸石催化剂中,以新型ZSM-5型为最重要,ZSM-5沸石特殊的形状选择性是由于它结构上的面貌^[19]:

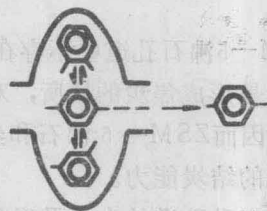
1. ZSM-5沸石为二维孔道体系,见图2。由椭圆形孔口(5.1×5.8Å)的直孔道及圆形孔口(5.5Å)的弯曲孔道所组成,二种孔道口皆由10元氧环组成,介于经典的形状选择性沸石(毛沸石,镁碱沸石,钠菱沸石,菱沸石或A型沸石)及大孔沸石(八面沸石、丝光沸石及无位错的平滑沸石)之间,如图3所示。

2. 由于ZSM-5沸石中二种孔道体系相交叉处提供了一个较大的自由空间(约9Å)可能是催化活性的地方,二个线型 C_2 — C_6 分子可同时吸附在孔道交叉口处,然

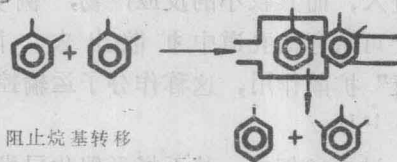
A 反应物选择性(脱蜡)



B 产物选择性(对位一方面的芳烃反应)



C 过渡状态限制选择性



阻止烷基转移

图1 分子形状选择效应图
而却只能允许一个异- C_4 或异- C_5 或正- C_6 分子于此。二- C_5 线型分子的齐聚发生在此地。