

FEISHI DI DUOGONGNENG CUIHUA

10079-01-001

P578.974

8723

33

沸石的多功能催化

K. Γ. 伊奥涅

74
983

浙江省科技情报所

· 编译室 ·

沸石的多功能催化

本书由苏联科学院西伯利亚分院催化研究所Казимира Гавриловна Ионе 原著，1982年由苏联《科学》出版社出版，获1982年劳动红旗奖。

本专著介绍以Y型沸石、丝光沸石、毛沸石、高硅沸石为基础的多功能催化剂在加氢裂化、加氢异构化、烷烃芳化过程以及用含一个碳原子化合物(CO , CH_3OH)合成烃类的过程中所起催化作用的基本机理、制作原理和结构。

可供沸石科研人员、化工工程、技术人员、石油化工、石油精炼、有机合成、包括用非石油原料合成液体燃料的工程技术人员，高等院校有关师、生参考之用。

由于本书内容较新，我们的工作和知识水平有限，错误和不当之处恳请批评指正。

浙江省科技情报研究所编译室

一九八三年

目 录

(引 言)	(1)
参考文献	(11)
第 I 章 酸碱转化反应中沸石的催化性能	(13)
§ 1. 烃类酸碱转化反应中催化活性中心的特性	(13)
1.1. 正碳离子反应机理	(13)
1.2. 沸石中酸碱作用中心的特性	(16)
1.3. 沸石中羟基状态的決定因素	(25)
1.4. 沸石骨架中铝原子、硅原子状态	(31)
§ 2. 沸石催化剂中链烯烃的转化反应	(41)
§ 3. 沸石中链烯烃转化反应中催化活性中心的特性	(45)
§ 4. 沸石中 C—C 键催化裂解时链烯烃的作用	(50)
§ 5. 沸石中裂化反应催化中电子受体中心和质 子供体中心的作用	(55)
5.1. 沸石中钠离子浓度对裂化速度和选择性的 影响	(58)
5.2. 沸石中多价阳离子的特性和浓度对碳氢化 合物裂化速度的影响	(60)
5.3. 沸石骨架铝原子状态对裂化速度和选择性 的影响	(62)

5.4. 沸石中烷烃裂化机理.....	(66)
§ 6. 沸石中醇类的催化转化.....	(68)
6.1. 活性中心的特性.....	(69)
6.2. 试验条件对甲醇在 ZSM 高硅土沸石上转 化选择性的影响.....	(74)
6.3. 沸石特性对甲醇转化选择性的影响.....	(77)
6.4. 甲醇在沸石中的转化机理.....	(84)
本章参考文献.....	(87)
第 II 章 沸石催化剂在以氧分子进行氧化反应中的 催化性能.....	(117)
§ 1. Y 型沸石中过渡金属元素阳离子状态.....	(118)
1.1. 离子交换机理.....	(118)
1.2. 离子交换条件对阳离子状态的影响.....	(122)
1.3. 热处理对阳离子状态的影响.....	(136)
§ 2. 带过渡金属元素阳离子的沸石在用分子氧 进行氧化反应中的催化活性.....	(139)
2.1. 有机化合物的氧化反应.....	(139)
2.2. CO 的氧化反应	(142)
§ 3. 部份氧化反应中沸石催化剂的双功能效应	(147)
3.1. 甲醇的氧化.....	(149)
3.2. 丙烯的氧化.....	(154)
3.3. 烷烃的转化.....	(154)
本章参考文献.....	(157)
第 III 章 含金属的沸石在加氢反应中的催化性能.....	(179)
§ 1. 固定在沸石中的金属状态对加氢反应中催	

(180)	化性能的影响.....	(180)
(180)	1.1. 还原介质中沸石所含过渡金属阳离子的 性状.....	(180)
(184)	1.2. 沸石中阳离子状态对其还原性的影响.....	(184)
	1.3. 沸石中金属的分散度.....	(187)
(187)	1.4. 沸石还原处理后阳离子原始状态对金属分 散度的影响.....	(190)
(190)	1.5. 金属分散度及载体特性对所载金属状态的 影响.....	(196)
(196)	1.6. 沸石载体上的金属状态.....	(200)
(200)	§ 2. 沸石中金属的催化性能.....	(204)
(204)	2.1. 金属分散度的影响.....	(204)
(212)	2.2. 载体性质的影响.....	(212)
(212)	2.3. 金属-沸石催化剂氢化功能的若干调节规 律.....	(219)
(219)	§ 3. 在氢化反应中出现含硫化合物时, 沸石中 金属的催化性能.....	(220)
(220)	本章参考文献.....	(225)
(225)	第IV章 烃类在金属-沸石催化剂上的加氢转化	(241)
(241)	§ 1. 在烷烃加氢裂化反应中金属-沸石催化剂 的应用.....	(241)
	§ 2. 酸性组份及金属组份的活性对烷烃加氢裂 化速度及选择性的影响.....	(250)
	2.1. 酸性组份活性的影响.....	(250)
	2.2. 金属组份活性的影响.....	(252)

§ 3. 沸石类型对加氢裂化反应的速度和选择性 的影响	(260)
§ 4. 金属-沸石催化剂均匀度对加氢裂化反应 速度及选择性的影响	(261)
§ 5. 处理温度对加氢裂化催化剂催化活性及状 态的影响	(266)
§ 6. 有硫化合物存在时金属-沸石催化剂中烷 烃的加氢裂化	(270)
6.1. 硫化对催化剂个别组份活性的影响	(270)
6.2. 硫化对加氢裂化催化剂活性的影响	(277)
§ 7. 烃类的其它加氢转化	(279)
7.1. 烷烃加氢异构化	(279)
7.2. 加氢烷基化	(282)
7.3. 烃类的芳化	(284)
本章参考文献	(287)
第 V 章 带一个碳原子的化合物在双功能沸石催化 剂中的合成过程	(307)
§ 1. 用 CO 及 H_2 制取高辛烷值碳氢化合物	(308)
§ 2. 用甲醇合成有机化合物	(319)
本章参考文献	(322)
结束语	(329)

引言

由于近来关于石油天然资源藏量即将耗竭的预测，催化实践向石油深度精炼发展的趋向更加明显和强化了。石油经精炼，对组成石油的各组份用裂解 $C-H$ 、 $C-C$ 键、烃链异构化、烃化、脱氢环化、加氢和脱氢等法进行化学转化后，可以取得有机合成材料、油、润滑油、添加剂和液体燃料等工业产品。

当前世界上很重视用加工其它天然有机富集物——煤和天然气——的方法来补足石油的不足。将它们先转化成 CO 及 H_2 ，把含一个碳原子的化合物 (CO , CO_2 , CH_3OH 及 CH_4) 通过脱水、烃化氢的再分配、环化及氢化过程来合成各种碳氢化合物。

因此，把天然有机原料变为工业产品，包括液态烃类燃料在内，需要整套的工艺流程和催化剂。

复杂的烃类原料加工过程，如果采用多功能的催化剂，就可以按给定的意图一步完成。这种催化剂能同时加速数种不同类型的反应，如： $C-C$ 键的裂变反应、异构化、脱水反应及氧化、氢化、脱氢反应。上述化学转变过程可以按一般的 ($A-B-C$) 催化示意式进行，也可以按特殊的 ($A \rightleftharpoons B \rightarrow C$) 双功能示意式进行[1]。

众所周知，使用催化剂的主要效果是依靠活化能较小的新反应途径来加速化学反应 (见图 1)。在按两步工艺示意

式 $A \rightleftharpoons B$ 及 $B \rightarrow C$ 进行催化时，如果第一步合成受热力学平衡状态限制时，物质 C 就不可能由物质 A 合成。使用多功能催化剂就有可能由 A 一步合成 C 。其中包括若干化学反应，也

包括生成物的产量受热力学平衡限制的反应过程。在催化剂的一个组份上 $A \rightleftharpoons B$ 反应的生成物 B ，消耗于催化剂另一个组份上的 $B \rightarrow C$ 反应中。总的说来在 $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ 反应中物系的自由能变化将是负值（见图2），因而可以从 A 合成 C 。

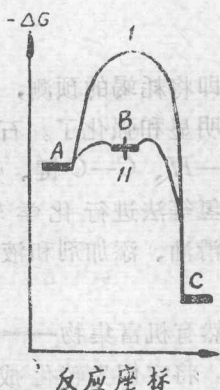


图1. 非催化转化(I)及催化转化(II)中反应物系 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的自由能变化。

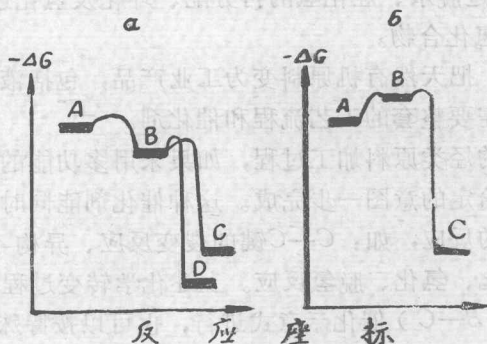


图2. 按一般(a)及特种(b)双功能催化模式进行的反应物系自由能变化。

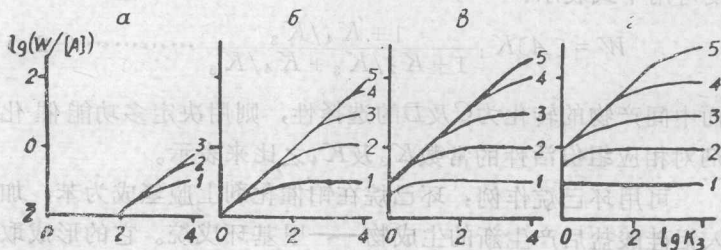


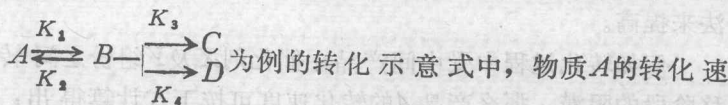
图3. 按特种双功能催化模式(公式(1))进行的A转化速度常数与分步常数值之间的关系值 $\lg(K_3/K_1)$: 1—(-1); 2—0; 3—1; 4—2; 5—3; K_2 值: a— 10^{-4} ; b— 10^{-3} ; c— 10^{-2} ; d—1.

对于一级反应 $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B \xrightarrow{K_3} C$ 来说, 产品C的形成速度常数按下式得出:

$$K = K_3 / (1/K_2 + K_3/K_1); \dots\dots\dots (1)$$

式中 $K_2 = K_1/K_2$. 从式(1)中应该得出: $B \rightarrow C$ 步骤的速度加快, 亦将加快整个双功能过程的速度。当 K_3 值达到一定值时, $A \rightarrow C$ 的转变过程总速度可能等于第一步直接反应的速度(图3)。

采用双功能作用催化剂为提高有机化合物转化的选择性和速度开辟了新的途径。这里主要靠①降低X、Y型(见图2.a)催化剂中个别组份上转化的活化能; ②催化剂中加入对一种中间反应产品具有选择作用的组份(见图2a)。以



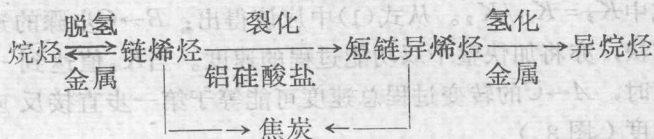
度可用下式表示：

$$W = [A]K_1 \frac{1 + K_4/K_3}{1 + K_2/K_3 + K_4/K_3} \dots\dots\dots (2)$$

而中间产物的转化为C及D的选择性，则用决定多功能催化剂对相应组份活性的常数 K_3 及 K_4 之比来表示。

可用环己烷作例：环己烷在铂催化剂上脱氢成为苯，加入铝硅酸盐后产生新的生成物——甲基环戊烷。它的形成取决于中间产品（环己烯）在催化剂酸中心上变成甲基环戊烷的历程[2]。环己烷变为苯或甲基环戊烷的选择性，取决于加速环己烯转化为甲基环戊烷与环己烯转化为苯的反应过程中催化组份之活性比。

这类反应的另一个例子是烷烃的加氢裂化反应，适用于这种过程的催化剂，具有酸—碱催化作用的组份（如铝硅酸盐）及加氢—脱氢催化作用的组份（如第Ⅷ族金属）。因此加氢裂过程中的烷烃变化可能按如下流程进行：



加入氢化组份后会使反应区的烯烃浓度下降，并使碳的形成过程缓慢下来，保证了催化作用的稳定性。

双功能作用催化剂的选择性和反应速度还可以用不同性质的催化活性中心相应作用于原始产品，降低其活化能的办法来提高。

假如转化过程中受中间产品在催化剂X及Y组份之间转移阶段的阻滞，那么产品A的转化速度可按下式计算得出：

$$W = [A] \frac{K_1 \alpha}{K_2 + \alpha}, \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： α ——考虑传质速度在内的系数，与试剂传质路线的长度 L 和扩散系数 D 有关。从方程式(3)中可看出，催化剂组份 X 、 Y 尺寸减小时传递路线的长度也缩短了，因而中间产品在各种催化作用中心之间的传递时间也减少了，微粒尺寸缩小到一定的程度(图4Ⅲ—Ⅳ)，产品到达催化剂表面的速度等于或大于它们在催化剂表面上催化反应中的消耗速度〔3〕。

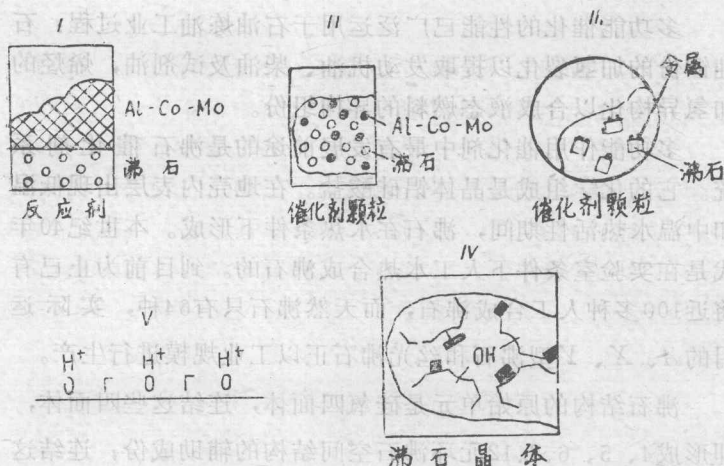


图4. 双功能作用催化物系的均化能力
 I 反应剂中催化剂堆积层；II 两种催化剂的机械混合物；
 III及IV——浸渍后的催化剂；V——酸碱作用中心(H^+)及
 氢化中心(Γ)在雾状水平上。

总之，要实现特种机理的多功能催化过程的条件是：①

第二步反应的不可逆性；如果第二步的速度大于第一步的逆向反应（обратная реакция）速度，复合催化剂即达到最高效率；②催化剂的均匀度达到了足够高的程度，这时反应中间产品的传递速度大大高于第一步可逆阶段的逆向反应速度。

有许多化学过程可以列为双功能催化过程，在这种过程中，复合催化剂与组成组份的作用相比，出现了催化作用的非加和性。特殊的双功能催化效应可能由于组成它的组份分布不均匀而被掩盖或减弱，这时，传质速度可能比逆向反应 $B \rightarrow A$ 小得多。

多功能催化的性能已广泛运用于石油炼油工业过程：石油馏份的加氢裂化以提取发动机油、柴油及试剂油，烯烃的加氢异构化以合成液态燃料的异构组份。

多功能作用催化剂中最有发展前途的是沸石催化剂系统。它的化学组成是晶体铝硅酸盐。在地壳内表层出现低温和中温水热活性期间，沸石在水热条件下形成。本世纪40年代是在实验室条件下人工水热合成沸石的。到目前为止已有将近100多种人工合成沸石，而天然沸石只有64种，实际运用的A、X、Y型沸石和丝光沸石正以工业规模进行生产。

沸石结构的原始单元是硅氧四面体，连结这些四面体，即形成4、5、6、8、12元环沸石空间结构的辅助成份；连结这些环，就可以形成立体结构——六角柱笼（гексагональная призма）、八面沸石笼（кубооктаэдр），相互之间以晶孔相连接，这些空间体的内部容积即为沸石的多孔结构（图5）。

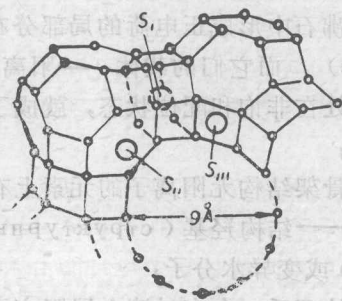


图5. Y型沸石大孔穴周围 Al_4 —及 SiO_4 四面体环的空间分布示意图。

沸石经阳离子处理为弱酸（沸石骨架）强酸（阳离子）盐。用铝原子同晶置换部份硅原子，使骨架带有负阴离子电荷，並以固定在大阴离子晶体中心的阳离子来平衡电荷。每个基本单位晶胞中有80~90阳离子定位中心。因此，沸石晶体大阴离子（Цеолитный кристаллический макроанион）具有很大的离子交换容量（ионообменная ёмкость）。逆向离子交换能力是沸石最重要的性能之一，它可以在很大的范围内决定沸石的催化和吸附性能。

沸石高效率的接触催化作用受下列因素制约：

1. 由于沸石晶体中有分子大小的孔穴系统，才有可能利用分子筛效应实现几何尺寸不一样的作用物（Субстрат）分子的选择性转化；
2. 对于尺寸很小的分子来说，沸石骨架的很大一部份原子都能与之发生相互作用，它保证了单位容积或单位重量的催化剂中作用物分子的催化转化中心的高浓度；

3. 一价、二价、三价的阳离子可借助离子交换的方法引入沸石。这样,在沸石中形成正电荷的局部分布 (локальное распределение), 而它们的载体——阳离子——经相应的处理后,可以处在非饱和配位状态,就成了具有供—受体相互作用的中心;

4. 在沸石骨架结构无阳离子的元素上有水蒸汽时,形成质子供体中心——结构羟基 (структурные гидроксильные группы) 或变异水分子;

5. 经加工处理后,含有过渡金属阳离子的沸石在还原或氧化介质中形成了能加速有机物质按氧化还原机理进行的催化中心。

由于上述特征,有可能在沸石的基础上形成单功能作用活性催化剂,用于裂解、异构化、烃化、聚合、脱水、用分子氧全部或部份氧化、加氢等反应过程[4]。在沸石中加入过渡元素 (переходный элемент), 就有可能制取用于加氢裂化、加氢异构化、加氢脱烃 (гидродеалкилирование) 等反应中的多功能作用催化剂。

Y型沸石催化性能的发现,促进了石油轻馏份裂化、加氢裂化处理法的发展。丝光沸石合成新技术的掌握是生产加氢异构化高效催化剂的开端。毛沸石投入运用后为生产新型的、按反应物分子形状和大小进行选择的高选择性能催化剂,开辟了道路。高硅沸石的试用又为高效精处理煤和天然气及廉价有机浓缩物以制取高档液态燃料铺了路。

自从有了沸石,不仅可以改进石油工业和有机合成工业等工艺过程,并且还促进了反应机理方面的研究工作,由于沸石骨架结构的大部份原子能与反应物分子起作用,在单位

体积的催化剂中可以形成大量活性中心，扩大了物理研究法的可能性。由于催化剂的所有原子都在表面，就可以在更正确的基础上确定催化剂原子状态物理数据与其催化性能之间的相互关系。

近年来出现了一系列专著和评论文章介绍沸石〔4—6〕在催化中的运用，沸石的处理方法对其在裂化反应及脱水反应中的活性的影响〔7,8〕、沸石在裂化过程中的作用规律〔9〕，以及整理出了研究晶体结构〔10〕、沸石表面化学〔11〕和沸石水热处理方法〔12、13〕方面的大量数据。以米纳切夫(Х.М. Миначев)多普契耶娃(К.В. Топчиевая)米尔斯克(Я.В. Мирский)为首的苏联学者们的著作，在研究沸石催化规律方面作出了很大的成绩。

有关沸石系统方面的出版物已经很多，沸石系统在按多功能催化过程中的应用也已取得了显著的成效。然而对沸石多功能催化作用的规律方面进行有计划的研究工作，近数年来才有所进展。各种反应过程中沸石催化性能的研究一般都是按以下程序进行的：从研究沸石化学成份改变到催化性能的研究。因此，有关沸石的文献中，普遍采取对用阳离子或过渡金属改型的不同特征的各类沸石催化剂成批试样进行活性级数的考察研究的方法。然而活性级数并不反映沸石物系催化性能变化的真正规律，化学成份相同的沸石，可能因加入沸石的金属分散度不同，沸石骨架中铝原子的状态不同、阳离子的缔合程度及化合价不同、反应物质本身对催化剂的变型作用的影响不同，其催化性能有很大的变化。

过渡金属的催化活性可能与沸石载体电子受体、质子供体中心之间的相互作用引起的单位催化活性的变化有关，也

可能与引起反应中间产品转化的载体本身的催化性能有关。最终这些将影响到反应的选择性和速度，尽管沸石催化剂总的化学成份可能保持不变。

为了发展控制和预测双功能催化剂催化作用的通用的处理方法，需要了解包括催化剂每种组份的状态、它们与试剂相互作用机理等在内的数量规律，因此采取以下研究程序是合理的：①研究沸石改型方法；②研究沸石中活性中心（активный центр）的状态；③研究沸石的催化性能。

研究能够判别双功能沸石催化剂均匀度的现象特征也是非常重要的。因为试剂在各种催化中心间转移（перенос）路线的长短与此因素有关。因而在催化过程中转移过程的作用也与此因素有关。所以系统地研究影响催化剂各组份的状态和催化性能、双功能沸石系统催化性能的各种因素是必要的。

本书的内容分两大部份。

一、一般多功能过程各阶段化学反应中，沸石的催化性能：

a) 酸碱反应（碳氢化合物的裂化、用醇合成碳氢化合物——第Ⅰ章）；

b) 按氧化还原机理进行的反应（烯烃加氢反应及碳氢化合物的氧化——第Ⅱ章）中沸石的催化性能。着重介绍活性中心状态、反应介质的组成及各种化学组成的各类沸石催化性能之间的关系。

二、按多功能催化机理进行的过程中沸石的催化性能（第Ⅳ章、第Ⅴ章）。

这里着重探讨加氢裂化、加氢异构化。用CO及H合成

碳氢化合物、加氢烃化及芳化等过程中沸石催化剂各组份活性比例，其分布的均匀度与沸石催化剂活性、选择性之间的关系。

本专著广泛运用了1971—1979年间苏联科学院西伯利亚分院催化研究所沸石实验室人员的研究成果。本书作者对实验室的同事及催化研究所物理研究法分所同事（姓名略一译注）为完成本专著个别章节进行的试验深表感谢。

参 考 文 献

ЛИТЕРАТУРА

1. Weisz P. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis.—Adv. in Catal., 1962, v. 13, p. 137—189.
2. Flinn A.A., Larson O.A. The Mechanism of Catalytic Hydrocracking.—Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, p. 153—156.
3. Cund T., Thomas D. Mass Transport and Chemical Reaction in Multi-functional Catalyst Systems.—Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, p. 85—100.
4. Миначев Х.М. Цеолиты и каталитический синтез.—В кн.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск, Наука, 1977, с. 3—20.
5. Химия цеолитов и катализ на цеолитах Т. I, II/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980.
6. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976.