

沸石的正碳离子活性

〔比〕P. A. 雅各布斯著

石油工业出版社

TE624.8

9

3

沸石的正碳离子活性

〔比〕 P. A. 雅各布斯著

杨厚昌译

303/05

石油工业出版社

883965

内 容 提 要

正碳离子催化反应机理为目前国际比较公认的催化反应机理学说,本书比较全面地总结了十年来在这方面的发展。本书扼要地论述了沸石的表面和结晶化学的某些原理;介绍了沸石作为催化剂的工业过程和性质;比较详尽地介绍了沸石的酸性及其在催化反应中的正碳离子活性;此外,对沸石的双功能性质也作了一定的介绍。

本书适于从事催化反应的科研和生产人员阅读,也可供有关的大专院校师生参考。

Carboniogenic Activity of Zeolites

Peter A. Jacobs

Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.

*

沸石的正碳离子活性

[比] P. A. 雅各布斯著

杨厚昌译

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲三十六号)

顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 787 × 1092 1/32 印张 $6\frac{7}{8}$ 字数 150 千字 印数 1—1,500

1982 年 2 月北京第 1 版 1982 年 2 月北京第 1 次印刷

书号 15037 · 2250 定价 0.75 元

目 录

本书的范围	1
第一章 催化过程中使用的沸石的结晶化学	3
第一节 引言	3
第二节 沸石的结构	3
第三节 沸石作为催化剂的有关性质	8
一、离子交换能力	8
二、热稳定性	8
三、酸性	11
四、分子筛效应	13
五、阳离子在结构中的配置	13
参考文献	15
第二章 沸石在工业催化过程中的应用	16
第一节 引言	16
第二节 催化裂化	17
一、一种优良裂化催化剂的条件	18
二、沸石裂化催化剂的性质	18
三、影响催化剂的活性和选择性的因素	20
四、工艺过程的改进	21
第三节 加氢异构化	23
第四节 选择重整	25
第五节 加氢裂化	26
第六节 芳烃的低温歧化 (LTD) 和低温异构化 (LTI)	28
第七节 结论	28

参考文献	30
第三章 沸石中酸位的特性	32
第一节 引言	32
第二节 用于研究沸石酸度的方法	33
一、H ₀ 和 H _R 指示剂的应用	33
二、碱性分子的微分吸附热	35
三、与卡尔费雪 (KF) 试剂和与 LiAlH ₄ 的反应	36
四、重量法	36
五、光 (能) 谱法	36
六、量热法	40
七、色谱法	40
八、结论	41
第三节 结果的讨论	41
一、酸性的起源	41
二、酸位的密度	58
三、酸位的强度	64
四、结论	72
参考文献	74
第四章 在沸石上的酸催化反应	81
第一节 引言	81
第二节 在沸石上的酸催化反应的机理	82
一、异构化	83
二、水合和脱水	94
三、催化裂化	101
四、在沸石上的烷基化反应	109
五、烷基苯的异构化和歧化	113
六、在其他一些转化反应中沸石的正碳离子活性	116
第三节 催化活性与沸石的结构和结晶化学性质的关系	120

一、异构化·····	120
二、脱水·····	125
三、水合(活性位的性质)·····	129
四、石蜡烃的裂化·····	130
五、异丙苯的裂化·····	134
六、烷基化反应 (181~173) ·····	140
七、在烷基苯的转烷基化和异构化反应中活性位的性质·····	145
第四节 催化剂的自身中毒·····	146
一、异构化活性·····	146
二、脱水活性和水合活性·····	147
三、裂化催化剂的自身中毒·····	147
第五节 催化活性的促进·····	149
一、二氧化碳对醇的脱水的效应·····	149
二、二氧化碳对异丁烯转化反应的效应 (121~123) ·····	152
三、氢气对异辛烷裂化的效应 (181,114) ·····	153
四、各种化合物对烷基化速率和选择性的活性效应·····	153
五、二氧化碳对甲苯歧化的影响 (194~199) ·····	154
第六节 总结·····	156
参考文献·····	161
第五章 作为双功能催化剂的沸石 ·····	172
第一节 引言·····	172
第二节 在沸石基体中分散的金属·····	173
一、铂和钯·····	173
二、用传统的离子交换法制备的过渡金属沸石·····	180
三、沸石的加氢-脱氢性质 ·····	189
第三节 作为双功能催化剂的沸石·····	197
一、前言·····	197
二、在双功能沸石催化剂上烃类转化的机理·····	199

三、晶格性质对载金属沸石的双功能性能的影响.....	205
参考文献.....	209
附录：在脱水的八面沸石结构中阳离子的位置.....	214

本书的范围

有种种研究沸石的表面化学和结晶化学的理由，而沸石的这种表面化学和结晶化学，与它们对不同步骤中涉及到正碳离子中间体的反应的催化性质是有联系的。从实用的观点，沸石对工业的影响，是可以和荣获诺贝尔奖金的哈伯(Haber)法合成氨和齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)聚合作用的催化剂对工业的影响相比拟的。据估计，在1970年一年中消耗在石油裂化中的沸石超过100,000吨，在美国这导致一年节省了 3.18×10^{10} 升以上的原油。沸石的高催化活性和选择性的发现，已给多相催化和催化加工工艺领域增添了新的范围。

在技术上，沸石是应用于石油工业中最重要的催化剂。在科学上，它们是研究在硅铝催化剂上活性位性质最合适的材料，并用来确定其转化反应是由分子筛加速的不同的有机分子的活化方式。实际上，和其他高度多孔的固体相比，沸石的主要优点之一就是它们的结晶性，根据这种结晶性可以识别和说明表征沸石的一些离散的活性位，而无定形硅铝的特点通常则在于活性中心的分布是比较宽的。沸石的化学稳定性和热稳定性，使催化剂的制备和活化是可以重复的。沸石的离子交换性质，使所制备的催化剂具有可控制的和逐渐变化的性质。具有分子大小的沸石微孔，使得可以从含有不同大小的分子的原料中，对分子进行筛分 and 选择重整。

因此，在过去十年中，这方面书刊的出版数量是按指数增长的。本书涉及的主要任务，是制备和鉴定对已给定反应来说是活性最高和最有选择性的催化剂，并企图预言有关催化剂的催化活性。为此，应用了常见的化学的、物理的、物理化学的和动力学的方法。

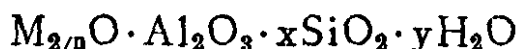
也是在此时期，比利时卢万天主教大学表面化学和胶体化学研究中心，已经对沸石的表面和催化性质进行了广泛的研究。本书的主要任务是对在有关的沸石科学领域中的文献数据作一评述。此评述并不是详尽无遗的，而主要是讨论在1970~1975年间所进行的研究工作。对在第二次国际渥斯特(Worcester)沸石分子筛会议以前所发表的数据已有极好的评述。

在第一章中，简短地考查了一些可能涉及沸石催化性质的表面化学和结晶化学的原理。在第二章中，叙述了涉及沸石作为催化剂的主要工业过程，重点集中在使沸石成为如此突出的材料的那些性质上。随后二章包括沸石的酸性性质和它们在裂化、异构化、烷基化和其他一些反应中的正碳离子活性。在最后一章中，考察了沸石的双功能性质。重点放在沸石中过渡金属离子的还原和再氧化机理，以及按此方式获得的催化剂的加氢和双功能性质。

第一章 催化过程中使用的沸石的结晶化学

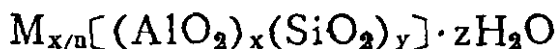
第一节 引言

合成的或天然形成的沸石，是第Ⅰ族和第Ⅱ族元素的结晶水合铝硅酸盐。在结构上，它们包含由无限伸展的 SiO_4 和 AlO_4 四面体构成的三维网络为基础的骨架，这些四面体通过共用的氧原子而键合在一起。用 Al 同晶取代 Si，产生一个净负电荷，而此净负电荷则由阳离子予以补偿。沸石可用下列实验式表示：



式中 M——n价的补偿阳离子。

在结构上，沸石的实验式可用其单位晶胞组成表示：



迄今在基础的和实用的催化反应中，只研究过数目有限的沸石。在催化反应中最重要的沸石，按其重要性大小依次为：合成八面沸石（X 和 Y 沸石），丝光沸石，T、A 和 L 沸石及斜发沸石。布赖克(Breck)⁽¹⁾对这些沸石和其他沸石的结构及化学数据做了杰出的综述，此综述涉及了截至1973年以前的文献。

第二节 沸石的结构

沸石的骨架结构是以四面体为构造单元 (Building

unit) 组合而成的，并由环状结构进而形成多面体结构。通常是应用共同结构单元 (Common structural unit) 来对沸石进行分类的。

A、X 和 Y 沸石是由连接在一起的立方八面体● (具有 β 笼或 24 个顶角) 构成的。这种多面体，也叫做方钠石单元，有一直径为 0.65 纳米 (nm) 的中心笼，通过自由直径为 0.22 纳米的氧原子六员环使分子容易进入其中。A 沸石是由通过沿四员环方面的氧原子桥，以立方对称的方式连接起来的立方八面体所构成。这种排列形成了一直径为 1.15 纳米的中心笼，通过自由直径为 0.42 纳米的 6 个八员环使分子容易进入其中。在矿物八面沸石和合成八面沸石 (X 和 Y 沸石) 中，立方八面体则是通过氧原子桥，但以四面体对称方式连接起来的。沿 2 个六员环方向连接的方钠石单元，产生一个六角棱柱体。这样，多面体就围成一个内径为 1.25 纳米的超笼，并通过 4 个自由孔径为 0.75 纳米的且由氧原子联成的十二

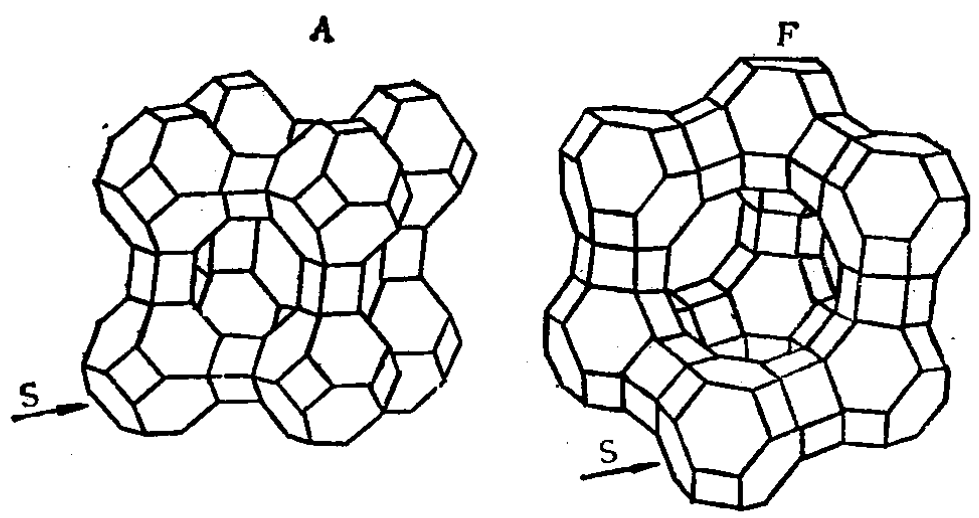


图 1-1 方钠石单元 (S) 在 A 沸石的结构中及在矿物八面沸石、X 和 Y 沸石 (F) 的结构中的排列示意图

● 即削角八面体——译者注。

员环而使分子容易进入其中。图 1-1 表示在 A 沸石和八面沸石中立方八面体的排列。

由钙霞石或 ϵ 单元相互连接，产生菱钾沸石、毛沸石、T 沸石及 L 沸石。一个 ϵ 单元是由 11 个四面体●连接所组成，这 11 个四面体是以通过互相连接后能够产生一个具有 5 个六员环和 6 个四员环的构造单元的方式进行连接的。在这些沸石中，钙霞石单元是沿着 c 方向堆积起来的。 ϵ 单元通过氧原子桥连结二个六员环而互相连接起来，从而形成一个六角棱柱体。用这些 ϵ 笼在 c 轴方向连接起来的不同类型的沸石，其结构不同之处在于垂直柱体连接的方式不同。在菱沸石结构中，有平行于 c 轴的 0.64 纳米的微孔，而 0.36×0.52 纳米的微孔则平行于 a 轴。在毛沸石结构中， ϵ 单元的垂直排列和在菱钾沸石的排列不同。与菱钾沸石相比，相继排列的 ϵ 单元转动了 60° 。在此结构中，在 c 轴方向上不存在微孔，而存在着 1.5×0.63 纳米的大笼，通过 0.52×0.36 纳米的窗口而使粒子容易进入其中。T 沸石有一介于菱钾沸石结构和毛沸石结构之间的中间结构，但是其微孔体系更接近菱钾沸石结构。图 1-2 表示在菱钾沸石中钙霞石单元的相互连接，以及在菱钾沸石和毛沸石中与微孔垂直的剖面图。在 L 沸石中，堆积起来的 ϵ 单元是以通过互相连接后，从而存在互相平行的 0.7 纳米的微孔的方式进行连接的。图 1-3 表示切过此结构与微孔垂直的剖面图。

在 Z 沸石（丝光沸石）中，基本结构单元是由 5 个相连的四面体形成的环构成的。此沸石的结构，是由通过共同相

● 原著如此，疑系 18 个四面体或十一面体之误——译者注。

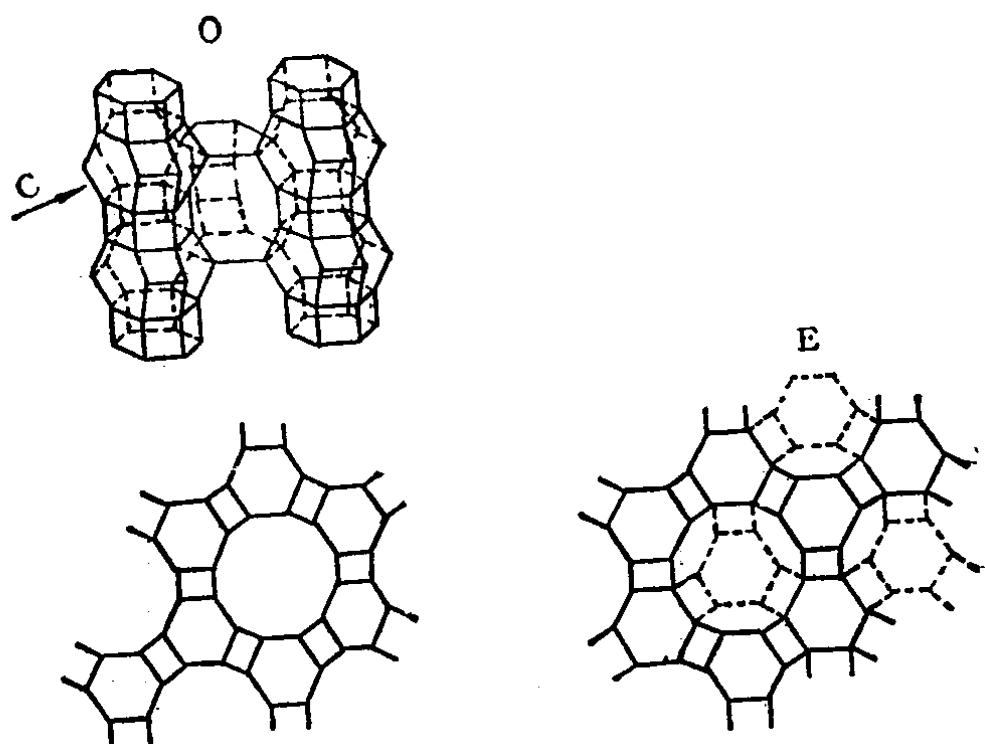


图 1-2 ϵ 单元 (C) 在菱钾沸石 (O) 结构中的排列, 以及在菱钾沸石 (O) 和毛沸石 (E) 中与微孔垂直的剖面图

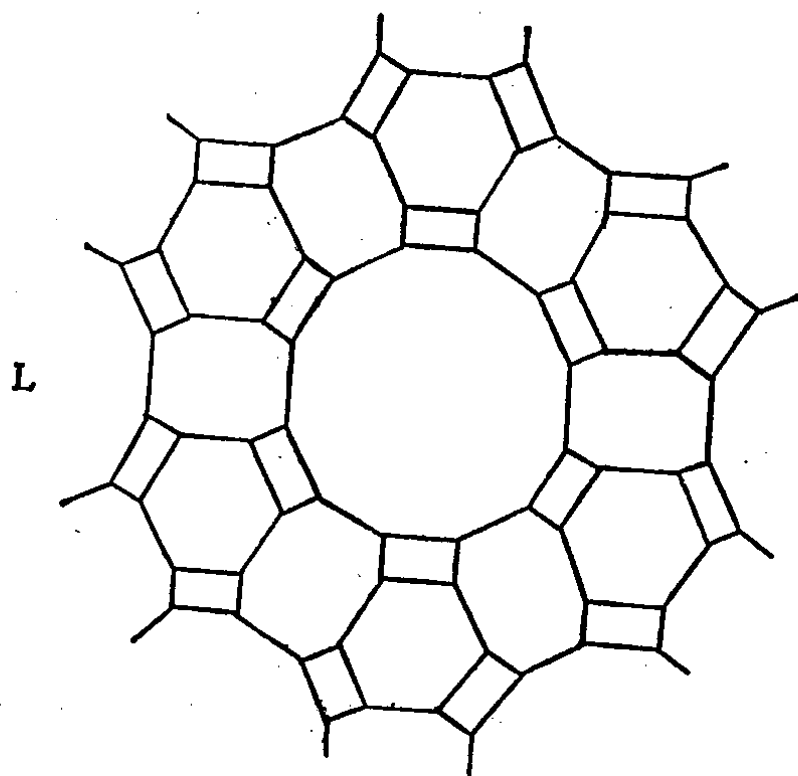


图 1-3 切过 L 沸石结构与微孔垂直的剖面示意图

邻的氧原子而交联的这些构造单元的链组成的。沿 c 轴方向上存在着椭圆形的 0.67×0.78 纳米的微孔，而平行于 a 轴的方向则存在较小的微孔。后一种较小的微孔，是通过直径为 0.28 纳米的环互相连接而形成的 0.29×0.57 纳米的笼。

丝光沸石由于在骨架中有大量的五员环，所以具有很高的热稳定性。因为从能量上看，这些五员环是稳定的。在天然的丝光沸石中，分子在 c 方向的扩散会受到阻碍，这很可能是由于阳离子或是无定形物质的存在所造成的。在合成的丝光沸石中，这些阻碍在大微孔体系内是不存在的。因此，后面这类沸石就叫做大微孔丝光沸石。图 1-4 表示在丝光沸石中与 c 轴方向垂直的剖面图。

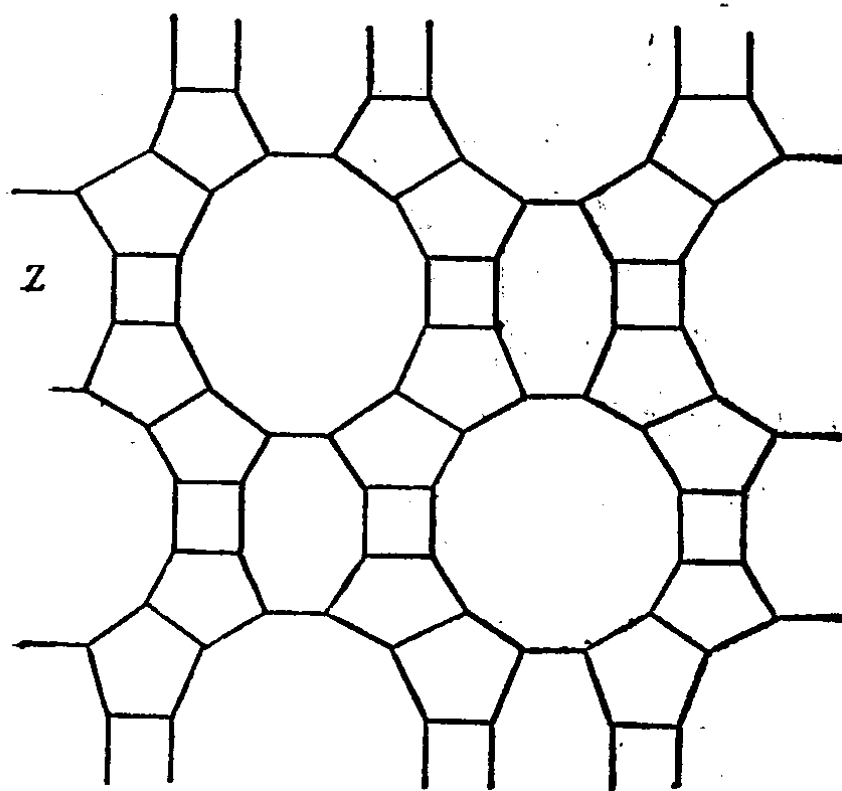


图 1-4 与微孔垂直的丝光沸石结构 (Z) 的剖面图

斜发沸石是片沸石的异构型，并由四面体构成的六员环、五员环和四员环形成的铝硅酸盐层所组成。这些铝硅酸盐层是在 ac 晶面上并通氧桥而交联起来。有四种平行于 ac 晶面的孔道。平行于 c 轴的微孔，是由内径为 0.7×0.43 纳米和 0.46×0.39 纳米的十员环和八员环所组成的。此外，还存在着平行于 a 轴、自由直径为 0.54×0.39 纳米的八员环。第四种孔道与 a 轴方向成 50° 角，并由 0.52×0.39 纳米的八员环组成。图 1-5 表明了此种结构。

第三节 沸石作为催化剂的有关性质

一、离子交换能力

由于硅被铝同晶取代，所以三维氧骨架带有一个过剩的负电荷，而此过剩负电荷则由阳离子予以补偿（表1-1）。这些阳离子可以被其它不同性质和价态的阳离子所交换，这就使得有可能引进具有催化作用的元素。通过改变阳离子的性质和交换度，可以制备出一整族性质逐渐变化的催化剂。不仅可以交换单个阳离子，而且还可以交换象 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 这样的络合阳离子。对通过离子交换可以引进的阳离子性质的唯一限制，就是沸石的酸稳定性。通常， $\text{Si}:\text{Al}$ 比愈高，沸石在酸性溶液中就愈稳定（表1-2）。然而，如果交换溶液是强酸性的，那么应注意到除了一给定的阳离子外，质子也会在沸石中被交换。这样，就产生了一种在微孔中具有强酸位的固体。在表 1-2 中列出了考察过的沸石的酸稳定性。

二、热稳定性

当沸石在真空中或动态惰性气流中缓慢受热时，水分子

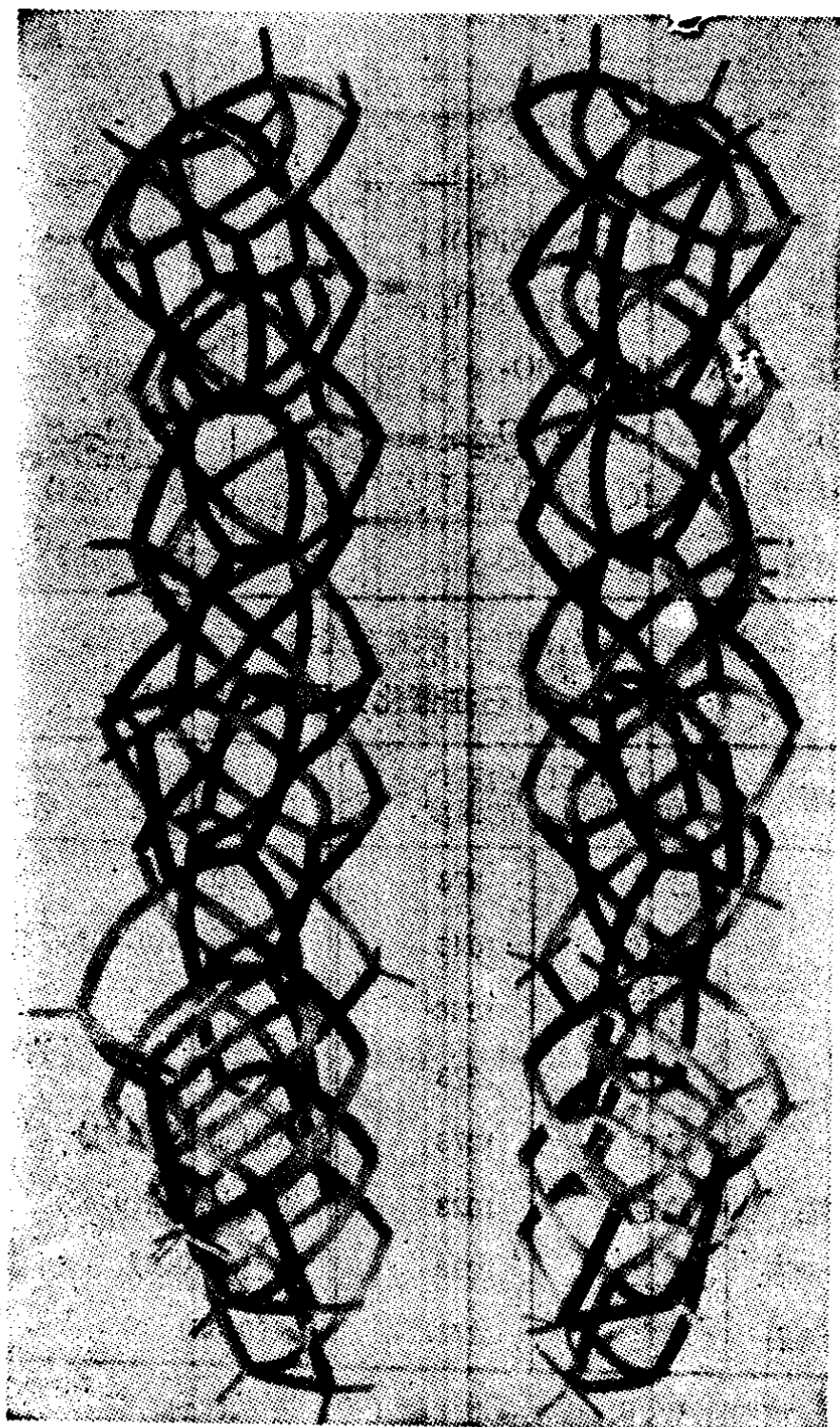


图 1-5 斜发沸石结构示意图

表 1-1 沸石催化剂的结构参数

类型	单位晶胞组成	对称性	孔隙度类型, 括号中所示为进得去分子的窗口大小, 纳米
A 沸石	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	立方	笼(0.42)
X 沸石	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{196}$	立方	超笼(0.75)
Y 沸石	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	立方	超笼(0.75)
Z(eolon)①	$\text{Na}_{8.7}(\text{AlO}_2)_{8.7}(\text{SiO}_2)_{39.3}$	斜方	微孔(0.67 × 0.7)
L 沸石	$\text{K}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}$	六方	微孔(0.7)
毛沸石	$\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}$	六方	微孔(0.64)
菱钾沸石	$\text{K}_5(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{13}$	六方	微孔(0.64)
斜发沸石	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}$	单斜	微孔(0.52 × 0.36)

① Zeolon 系商品名, 相当于天然丝光沸石——译者注。

表 1-2 沸石在催化方面的重要性质

沸石	在 0.1NHCl 中的反应	沸石热稳定的温度, K	被吸附的最大分子动力学直径, 纳米①
A	分解	973	乙烯(0.34)
X	分解	1045	(C_2H_5) ₃ N(0.80)
Y	分解	1066	
Z	稳定	1273	苯(0.62)
L	稳定	1273	(C_4F_9) ₃ N(0.81)
毛沸石	稳定	1023	正构石蜡烃(0.43)
菱钾沸石	稳定	1238	环己烷(0.6)
斜发沸石	稳定	1273	氧(0.35)

① 根据 D.W.Breck, 参考文献 [1], 表 2.18~2.66。

即逐渐解吸, 在 373 和 523K 之间即可导致吸热失重, 失重多少取决于补偿阳离子的性质。在脱水时, 多价阳离子通常