

沸石分子筛催化

陈连璋 编著

大连理工大学出版社

责任编辑 王佳玉
封面设计 羊戈

ISBN 7-5611-0354-9/O·58

定价: 2.24 元

沸石分子筛催化

陈连璋 编著

大连理工大学出版社



内 容 简 介

本书阐述沸石分子筛催化及其在工业中的应用。其中包括A型、Y型、M、ZSM-5、ZSM-12和 AlPO_4 杂原子沸石等新型沸石分子筛的结构特征和合成原理。对与沸石分子筛结构有关的离子交换性能,吸附性能和催化性能三大特性做了较详细的讨论。

本书通过对活性中心理论,正碳离子形成和酸碱催化反应特征等的分析对沸石分子筛催化剂的设计进行了探讨。对近几年才发展起来的择形催化理论以及它在工业上的应用做了较详细的介绍。

本书可供大专院校化工类专业师生作为教材或教学参考书。也可供从事与沸石分子筛催化有关工作的工程技术人员使用。

沸石分子筛催化

Feishi fenzisai Chuihua

陈连璋 编著

大连理工大学出版社出版、发行

(邮政编码: 116024)

(出版社登记证(辽)第16号)

大连海运学院印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: $10 \frac{1}{2}$

字数: 224 千字

1990年12月第1版

1990年12月第1次印刷

印数: 0001—2000册

责任编辑: 王佳玉

封面设计: 羊戈

责任校对: 寸土

ISBN 7-5611-0354-9/O·58

定价: 2.24 元

前 言

本书根据50年代以来沸石分子筛催化剂在石油炼制、石油化工及其它化工过程中的开发应用,对沸石分子筛的合成、结构特征、催化作用机理及其工业应用进行了深入浅出的阐述。全书共分七章,各章的主要内容为:

第一章:各种典型与新型沸石分子筛的基本结构特征;第二章:沸石分子筛的吸附性能、离子交换性能和催化性能;第三章:影响沸石分子筛合成的主要因素和合成机理;第四章:沸石分子筛催化活性中心的来源。用固体酸理论和动态模型理论解释催化反应过程;第五章:沸石分子筛的择形催化性能及影响择形催化的因素;第六章:正碳离子的形成及对酸碱催化反应的影响。第七章:新型ZSM-5沸石分子筛在工业中的应用。

本书可供化工类工科院校高年级学生作为专业选修课教材,也可供从事与沸石分子筛催化工作有关的工程技术人员使用。

本书的部分章节在1980~1989年年内曾作为沸石分子筛催化课程的教材,在大连理工大学化工学院使用,得到了广大学生与对此题材感兴趣的同事们的支持。在本书的编写过程中得到了王晋华教授的不少帮助,书中的图表与计算由赵宇晨同志进行整理。在此一并予以致谢。

由于沸石分子筛催化学科的发展很快,而本人的学识有限,错误与遗漏之处在所难免,请读者予以批评指正。

作者 1990年夏

目 录

绪论	(1)
第一章 沸石分子筛的结构	(6)
§ 1—1 沸石分子筛的分类与化学组成	(6)
1. 沸石分子筛的分类	(6)
2. 沸石分子筛的化学组成	(12)
§ 1—2 沸石分子筛的基本结构单元与特点	(13)
1. 初级结构单元	(13)
2. 次级结构单元	(14)
3. 各类沸石分子筛的骨架结构	(17)
§ 1—3 几种典型沸石分子筛的结构	(22)
1. 方钠石的结构	(22)
2. A型沸石分子筛的结构	(23)
3. X型和Y型沸石分子筛的结构	(25)
4. 丝光沸石的结构 (Mordenite)	(29)
§ 1—4 ZSM系沸石分子筛的结构	(32)
1. 简介	(32)
2. ZSM-5沸石分子筛的结构	(33)
3. ZSM-5沸石分子筛结构与催化反应性能 的关系	(35)
4. ZSM系列其它牌号沸石分子筛的结构	(36)
§ 1—5 磷酸铝系列沸石分子筛的结构	(41)

1. 简介	(41)
2. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 沸石分子筛的结构	(41)
第二章 沸石分子筛的性能	(45)
§ 2—1 沸石分子筛的吸附性能	(45)
1. 沸石分子筛的选择吸附	(47)
2. 吸水性和憎水性	(50)
3. 共吸附	(52)
4. 吸附曲线、吸附量及吸附热	(52)
5. 吸附平衡计算	(58)
§ 2—2 沸石分子筛的离子交换与改性	(60)
1. 沸石分子筛的离子交换性能	(60)
2. 离子交换平衡常数计算	(65)
3. 几种沸石分子筛的阳离子交换平衡等温线	(69)
4. 沸石分子筛的改性	(78)
§ 2—3 沸石分子筛的催化性能	(84)
1. 阳离子与催化性能关系	(85)
2. 沸石分子筛催化反应	(87)
第三章 沸石分子筛的合成	(93)
§ 3—1 沸石分子筛合成方法与合成的进展	(93)
1. 沸石分子筛的合成方法及步骤	(93)
2. 硅铝凝胶的形成条件和化学结构	(96)
3. 结晶过程中硅铝凝胶的化学变化	(102)
4. 合成沸石的配料及化学反应	(104)

5. 杂原子沸石分子筛的合成·····	(109)
§ 3—2 沸石分子筛晶体生长和晶化动力学·····	(114)
1. 非自发成核体系的晶体生长模型·····	(115)
2. 自发成核体系的晶化模型·····	(118)
3. 晶核形成和晶体成长的表观活化能·····	(120)
§ 3—3 沸石分子筛生成机理·····	(122)
1. 固相转变机理·····	(123)
2. 液相转变机理·····	(125)
3. 双相转变机理·····	(127)
§ 3—4 影响沸石合成过程的主要因素·····	(127)
1. 反应混合物的组成·····	(127)
2. 晶化温度和晶化时间·····	(130)
3. 导向作用·····	(131)
4. 阳离子的模板效应·····	(132)

第四章 沸石分子筛催化活性中心····· (139)

§ 4—1 静电场理论·····	(140)
1. 静电场的产生·····	(140)
2. 静电场强度与催化活性关系·····	(140)
§ 4—2 固体酸理论·····	(143)
1. 酸中心的产生——氢型及脱阳离子型沸石 ·····	(144)
2. 多价阳离子产生催化活性中心·····	(149)
3. 产生沸石酸性的活化剂·····	(152)
4. 沸石中的表面羟基及其酸性·····	(154)
§ 4—3 沸石分子筛催化活性中心的动态模型·····	(162)

1. 电介质模型	(163)
2. 动态表面电场	(163)
3. 催化反应表面动态模型	(166)
第五章 沸石分子筛的择形催化	(169)
§ 5—1 择形催化概述	(169)
1. 择形催化发展简介	(169)
2. 择形催化的应用	(173)
§ 5—2 沸石分子筛择形催化的类型	(174)
1. 反应物择形催化	(175)
2. 产物择形催化	(178)
3. 限制过渡状态选择性	(179)
4. 沸石晶体内分子的通道控制 (TMC)	(181)
§ 5—3 沸石分子筛择形催化性能的调变	(185)
1. 沸石分子筛的结构类型	(185)
2. 沸石分子筛的改性与阳离子效应	(188)
3. 扩散过程对择形催化的影响	(191)
4. 反应温度对催化性能的影响	(203)
5. 空速对择形性的影响	(205)
第六章 在沸石分子筛上醇碱催化反应	(209)
§ 6—1 酸碱的定义及测定	(209)
1. 固体酸碱理论及定义	(210)
2. 酸碱性质及测定	(219)
3. 酸碱中心的形成与结构特征	(227)
§ 6—2 固体酸的催化作用及正碳离子机理	(242)

1. 烷烃的酸催化反应·····	(243)
2. 烯烃的酸催化反应·····	(248)
3. 环烷烃的酸催化反应·····	(253)
4. 芳烃的酸催化反应·····	(253)
5. 正碳离子的形成及反应规律·····	(256)
§ 6—3 固体酸活性中心与活性及选择性的关系 ·····	(260)
1. 酸中心类型与催化活性及选择性的关系··	(261)
2. 酸中心强度与催化活性及选择性的关系··	(262)
3. 酸中心数目(酸浓度)与催化活性的关系··	(266)
§ 6—4 固体碱催化作用·····	(267)
1. 芳烃亲核烷基化反应·····	(268)
2. 烯烃聚合反应·····	(269)
3. 异构化反应·····	(269)
4. 芳烃侧链烷基化·····	(270)
第七章 沸石分子筛催化剂的工业应用·····	(274)
§ 7—1 石油烃的催化裂化·····	(274)
1. 催化裂化反应·····	(275)
2. 催化裂化的工艺流程·····	(276)
3. 催化裂化催化剂·····	(278)
§ 7—2 芳烃烷基化、异构化、歧化和烷基 转移·····	(283)
1. 甲苯歧化和烷基转移·····	(283)
2. 芳烃的异构化·····	(294)
3. 芳烃烷基化·····	(298)

§ 7—3	甲醇、合成气制汽油和化工产品·····	(306)
1.	由合成气制甲醇·····	(307)
2.	甲醇制汽油·····	(308)
3.	甲醇制烯烃、芳烃化工产品·····	(309)
4.	甲醇转化机理·····	(310)
§ 7—4	其他特殊化学品的合成及其在环保中 的应用·····	(316)
1.	其他特殊化学品的合成·····	(316)
2.	在环保中的应用·····	(317)
3.	催化脱蜡生产高级润滑油或柴油·····	(318)
附录一	若干沸石分子筛的化学式·····	(319)
附录二	一些物质分子的大小·····	(321)

绪 论

1. 沸石分子筛发展概况

结晶的铝硅酸盐沸石分子筛有着广泛的用途。特别是50年代末发现它有优异的催化性能，经过30多年的实践，这种物质终于成为工业催化剂的重要组分。目前，沸石分子筛催化在多相催化领域成为一门独立的新兴学科。但是人们对沸石分子筛的认识，首先是从天然沸石开始的。自从1756年发现辉沸石以来，品种越来越多。到目前为止，已发现了约40种，其中具有工业意义的8种，包括方沸石、菱沸石、斜发沸石、毛沸石、镁碱沸石、浊沸石、丝光沸石和钙十字沸石等等。

1840年发现天然沸石的可逆脱水作用，即沸石脱水后又能重新吸附水。沸石在加热脱水后，透明度和结晶形状不变。19世纪末又发现菱沸石能吸附水、甲醇、乙醇及甲醇蒸汽，但不能吸附丙酮、乙醚和苯。脱水的菱沸石即是一种沸石分子筛，利用它作为干燥剂和分离流体分子的分离剂。在空气的分离和纯制过程中，用菱沸石在低温下分离氧和氮取得了良好的结果。

随着人们对天然沸石认识的不断深入，其应用越来越广泛，近年来世界各国发现大量天然沸石资源。我国天然沸石资源也很丰富，品种也较多，如丝光沸石（浙江）、蒙脱土

(膨润土)等。天然沸石虽有沸石分子筛的性能,但受资源限制不能满足工业上大量应用的需要。在质量上,天然沸石含大量杂质,或多种沸石聚集在一起,很难分离成单一品种,因此也限制了它的使用。但目前在对沸石质量要求不高的农业、轻工业、环保等方面,对天然沸石的需要量有较大增加,如用沸石喂鸡(增加产蛋量)、水果保鲜和太阳能利用等。因此,用合成沸石分子筛代替天然沸石已成为生产实践中的迫切要求。到本世纪40年代末巴勒(Barrer)对沸石分子筛合成进行了系统的研究,取得了显著进展,开始了大规模的沸石分子筛的合成。

人工合成沸石分子筛,在19世纪末就已开始。采用高温水热合成技术,虽然合成出几种沸石分子筛,但在工业上要实现高温、高压操作工艺,当时是比较困难的。采用低温水热合成技术以来,从1949年前后开始,几年中合成出20多种沸石分子筛。到1954年末,A型和X型沸石分子筛开始试生产,1956年开始工业规模生产。1967年随着四乙基胺(TEA)和其它大分子有机阳离子化合物的使用,合成出一系列高硅沸石分子筛如 β 型沸石分子筛。ZSM系列沸石分子筛为定向择形催化反应提供了新型催化剂。1977年由美国联合碳化物公司又合成出由二氧化硅组成的另一组沸石分子筛,即纯硅沸石分子筛(Silicalite)。1983年以E.M.Flanigen为首的美国U.C.C Tarrytown研究中心首次合成了20余种新型无硅的磷酸铝沸石分子筛。它是人工合成的第一族不含 SiO_2 的沸石分子筛,从而打破了由硅氧四面体和铝氧四面体两者组成沸石分子筛的传统观念。1986年在第七届国际沸石会议上他们又报导了含金属元素的磷酸铝

沸石分子筛的合成。近几年又发展了杂原子沸石的合成，由于在骨架里引入了非硅、铝原子，特别是引入具有变价特征的过渡金属原子，从而呈现出了独特的催化性能。这样就有可能使沸石分子筛催化剂出现新的应用前景。迄今，已合成出 100 余种沸石分子筛，其中以碱金属（主要为钠和钾）的铝硅酸盐为主，也有使用胺、烷基胺等有机碱。

人工合成的沸石，首先作为高效吸附剂用于流体的干燥和净化，后来用于流体的分离。例如用于制取富氧空气的空气分离过程中，以及脱除空气中的 H_2O 。1957 年将沸石分子筛用于三氯化硼的提纯，这是沸石分子筛在国防工业上的重大应用。从 60 年代开始，又用作石油加工的催化裂化，其催化活性比无定型硅酸铝提高一万倍以上。下面列出在无定型硅铝酸盐和铝硅酸盐沸石分子筛上进行催化裂化反应时的速度常数：

催化剂	反应温度K	速度常数（正己烷反应）
无定型 $Si_2O-Al_2O_3$	819	1
NH_4 -八面沸石分子筛	623	6400
La-八面沸石分子筛	543	7000
RE-八面沸石分子筛	<543	>10000

我国于1959年成功地合成出 A 型和 X 型沸石分子筛，随后又合成出 Y 型和丝光沸石分子筛，并投入工业生产。

60 年代初 P.B.Weisz, V.J.Frilette 提出了分子形状选择反应，即对反应物和产物分子选择性，应用于烷烃裂化、醇脱水及异构化等反应。1974 年 S.M.Csicsery 提出了过渡状态受限制的择形催化。70 年代美国 Mobil oil Co. 合成了 ZSM 系列沸石分子筛，特别是 ZSM-5 型具有新颖的结构，独特的择形性，为开发新工艺、新反应、定向催化某些

反应提供了新材料。例如，加氢脱硫、催化裂化、择形脱腊、芳构化、烷基化、甲醇制汽油和烯烃水合等反应都可在沸石分子筛催化剂上进行。特别是在 ZSM-5 沸石分子筛催化剂上进行的芳烃烷基化反应可定向得到超过平衡值的对位产物。如甲苯歧化、甲苯-甲醇烷基化、甲苯-乙烯烷基化、乙苯-乙烯烷基化等在采用 ZSM-5 沸石分子筛作催化剂时，可使对位产物浓度高达95~98%以上。目前此种超平衡的反应，在工业上应用后可简化工艺流程，节约投资，节省能源，已引起各方面的重视。如甲苯歧化已在意大利中试成功，大连理工大学研究开发的乙苯-乙烯烷基化沸石分子筛催化剂也已中试成功。总之，新型沸石分子筛的合成是表面科学、结构化学、反应理论和制备化学各门学科与催化学科相结合的新成就。

2. 沸石分子筛催化研究的新动向

1. 基础理论研究

沸石分子筛的特殊性能是与它的晶体结构分不开的，掌握沸石分子筛的结构性能有助于了解它的作用机理。在沸石分子筛结构分析中最有权威的仍是 X 射线粉末衍射法，因为每一种沸石分子筛都具有不同特征的 x 射线粉末衍射图样。所以，可以用此确定沸石分子筛的类型。但对新型或复杂的沸石分子筛在衍射法不能发挥作用时，红外光谱法可以补充。目前采用高倍电子显微镜可对沸石分子筛的微观结构进行研究。各种沸石分子筛的催化性能与表面性质十分重要，借助红外光谱法已能清楚了解沸石的表面结构与催化活性的关系。由于表面化学、结构化学和反应动力学理论的不不断发展，使催化理论研究有可能把催化剂的吸附和反应性质的研

究，立足于活性组分的价态、结构和相互作用的理论基础上。目前许多学者都注重在反应状态下考查其机理，以揭示催化作用的“黑箱子”的秘密。在基础理论研究上已逐步从“分子水平”实现新型催化剂的设计。

2. 应用科学研究

催化作用机理的研究可以提供催化剂的研制和使用的指导，发展定向、高效的催化剂和开发新的催化工艺，改善操作条件，节能和简化工艺以提高经济效益。例如Yermakov用锚定方法制得全部金属都是活性组分，而且是活性中心均一的催化剂。这种严格的制备技术为多相催化提供以前不能做到的新的活性模型，为多相催化基础研究打开新的局面。

沸石分子筛是一种有效的催化剂。近年来人们在对硅铝结构沸石分子筛进行深入研究的同时，越来越广泛地重视杂原子沸石分子筛的合成及性能的研究以及它的开发应用。

第一章 沸石分子筛的结构

§ 1—1 沸石分子筛的分类与化学组成

1. 沸石分子筛的分类

由于化学组成和结构的不同，沸石有许多品种。因此，对沸石进行分类是必要的。

早期的矿物学家是按照化学组成（主要为硅铝比）对沸石进行分类的。这种分类方法没有抓住沸石结构更本质的区别。随着对沸石晶体结构的研究逐步深入，逐渐发展成为按骨架结构的排列方式来分类。即分为一维的链状结构，二维的层状结构和三维的立体结构三类。后来有人根据沸石骨架的晶体结构来分类。其中一种分类方法是从原子排列角度，按照骨架的空间缩聚形式将沸石分为七族，即方沸石族、钠沸石族、菱沸石族、钙十字沸石族、片沸石族、丝光沸石族和八面沸石族等。这种分类方法反映一些结构特征，但并不理想。近年来，国际上出现一种分类方法是将沸石分子筛分成十个族，其中包括：方沸石族、钠沸石族、片沸石族、钙十字沸石族、菱沸石族、丝光沸石族、浊沸石族、八面沸石族、Pentasil族（目前仅有 ZSM-5 和 ZSM-11 两种沸石）和笼形物族（包括 ZSM-39 和疏方英石）。上述这些分类