

曾昭槐 编著

择形 催化

中国石化出版社

择形催化

曾昭槐 编著

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 简 介

在概述择形催化作用的基础上,较全面系统地阐述了择形催化剂的制备和表征,以及主要的择形催化过程:烷烃裂化、芳烃烷基化、歧化和异构化及甲醇转化。最后一章侧重于择形催化剂的积炭失活和烧炭再生。

全书资料详实,文献丰富,尤其较充分地反映了国内有关的研究开发成果。
可供石油炼制、石油化工部门的生产和科技人员阅读,也可供科研单位、高等院校催化专业的学生、研究生和教师参考。

择 形 催 化

曾昭槐 编著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 33印张 844千字 印1—2000

1994年5月北京第1版 1994年5月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-295-5/TQ·149 定价:27.50元

前 言

70年代以来,对ZSM-5型高硅中孔沸石的择形性能在催化反应中的作用的研究非常活跃。不仅涉及与石油炼制和石油化工有关的烃类转化的许多过程,而且扩展到由含氧有机物合成烃类和其它化工产品的一系列反应;不仅在实验室进行广泛的探索,而且成功地开发了若干石油加工和化工生产的新工艺,并已实现工业化。其发展之迅速有效,堪称空前。这种势头,国内也在追赶,我们参加了这一行列。

我们实验室首先开展的试验是在载Zn的ZSM-5分子筛上模拟选择重整,结果得到了增产芳烃的良好效应。接着转向芳烃烷基化选择合成对烷基苯的研究,直至现在。

《择形催化》的编著,始于1986年。因教学科研任务繁重,难于集中时间从事撰写,更因研究工作不断深入,大量文献接踵发表,一些初稿刚刚写就,又有新的重要内容出现,其中有的结果和论点甚至彼此矛盾,但都各有所据。对于此类材料的取舍,颇费思虑。为了充分而慎重地反映本催化领域的最新研究成果,写作计划几经调整,以致历五年方始成书。

全书共分七章。第一章概论,简述择形催化的基本内容。第二章介绍择形催化剂,重点是ZSM-5型沸石分子筛的制备、表征,尤其详述吸附、扩散和酸性的测试研究。第三章烷烃择形裂解,以柴油和润滑油催化脱蜡为主,旁及烯烃转化合成燃料油和芳烃合成,也包含这些过程赖以实现的基础研究结果。芳烃择形转化因其内容丰富,分属第四和第五两章。第四章介绍择形烷基化。苯和甲苯烷基化是重点。合成乙苯和对烷基苯是主要目标。以探讨产生对位选择性和获得高对位产物含量的条件和方法为基本内容而展开论述。第五章分述择形歧化和异构化。前者着重阐述甲苯选择歧化,后者集中讨论二甲苯异构化,都以制取对二甲苯为出发点。单环芳烃异构化和歧化作为表征分子筛催化剂孔结构和择形性的模型反应有重要意义,故另辟专节介绍。甲醇制烃,包括合成汽油、轻烯烃和芳烃是开辟能源和化工原料的新路线、其最大的成就是实现了工业化的MTG法。第六章介绍了这些内容。甲醇转化为烃起始C-C键的形成,众说纷纭,争议颇多。为不囿于一家之见,通过反应机理的讨论有选择地简述了较为重要的一些主张。由合成气直接制汽油,可能是将来的方向,对其开发现状也作了介绍。最后一章叙述择形催化剂的失活,这是新工艺能否工业化的关键。目前研究成果相对较少,仅对因积炭和脱铝而引起的两种性质不同的失活现象加以说明。

本书既介绍了工业化的过程,更注意处于开发中的方法,尤其重在与这些工艺密切相关的应用基础研究成果的阐述。对于国内相应的研究都作了较充分的反映。

研究生冯宏、张晓东、符圣和、胡军以及本科生李国生、乔政民等同学帮助誊写书稿;张晓东、詹必增、曾毅夫同志分别校阅部分书稿;曾毅夫、詹必增同志帮助打印和校对参考文献;李国生、陶江等同学为本书脱稿做了许多琐碎而必不可少的工作,对于他们的辛勤劳动表示衷心感谢。

本书引用了大量文献资料,谨对作者们表示诚挚感谢。

对于中国石化出版社给予的重视和支持,谨致深切谢忱。

最后,由于编著者水平所限,书中肯定难免错谬,期望同行和读者批评指正。

曾昭槐

1991年4月28日

于中山大学康乐园

目 录

第一章 择形催化概论 1	2.5 ZSM型沸石的吸附性质30
1.1 引言 1	2.5.1 吸附量测定30
1.2 择形催化剂简介 1	2.5.2 小分子气体的吸附31
1.2.1 沸石分子筛 2	2.5.3 含氮碱分子的吸附32
1.2.2 磷酸铝分子筛 3	2.5.4 相对吸附亲和指数与比较吸 附量32
1.2.3 柱层分子筛 3	2.5.5 HZSM-5沸石的吸水性34
1.3 择形催化反应类型 4	2.5.6 烃类在ZSM-5上的吸附平衡36
1.3.1 反应物选择性 4	2.5.7 C_6 和 C_8 烃类在硅沸石中的 吸附42
1.3.2 产物选择性 5	2.5.8 沸石制备方法对吸附平衡的 影响44
1.3.3 约束过渡态(restricted transition state)选择性 5	2.5.9 沸石参量对吸附的影响48
1.3.4 分子通行控制(molecular traffic control) 6	2.5.10 烃类在高硅沸石上的吸附热力学 参量50
1.4 择形催化作用原理 6	2.5.11 吸附等温线方程.....55
1.4.1 传质约束的择形性 7	2.6 ZSM-5型沸石的扩散性质59
1.4.2 空间位阻的择形性 8	2.6.1 扩散系数测定59
1.5 择形催化的工业应用 9	2.6.2 一些实验结果63
1.6 择形催化的研究开发任务 9	2.6.3 二甲苯在ZSM-5中的扩散63
第二章 择形催化剂11	2.6.4 C_6 和 C_8 烃在硅沸石中的扩 散68
2.1 ZSM-5沸石的合成11	2.6.5 各种因素对扩散的影响69
2.1.1 小晶粒ZSM-5的合成12	2.6.6 由催化裂解动力学参数估算扩 散率73
2.1.2 大晶粒ZSM-5的合成13	2.6.7 自扩散76
2.1.3 高硅ZSM-5沸石的合成15	2.7 ZSM-5型沸石的酸性77
2.2 ZSM-5沸石的鉴定15	2.7.1 酸性测定77
2.2.1 ZSM-5的X射线衍射谱16	2.7.2 HZSM-5型沸石的表面结构羟 基和酸性84
2.2.2 ZSM-5沸石的吸附量16	2.7.3 ZSM-5型沸石表面酸性的 来源87
2.2.3 ZSM-5沸石的硅铝比16	2.7.4 ZSM-5型沸石酸性的影响 因素91
2.2.4 ZSM-5的约束指数17	2.7.5 酸性与催化性能的关系98
2.2.5 ZSM-5沸石的密度18	2.8 磷酸铝分子筛98
2.3 ZSM-5沸石的结构18	2.8.1 $AlPO_4-5$ 的结构.....100
2.3.1 结构的描述18	2.8.2 $AlPO_4-5$ 的酸性和稳定性.....100
2.3.2 合成和处理条件对ZSM-5沸石结 构的影响21	2.8.3 $AlPO_4-5$ 的合成和鉴定.....100
2.3.3 控制择形性的结构参数22	
2.3.4 钠离子在ZSM-5中的分布23	
2.4 ZSM-5沸石的离子交换性质23	
2.4.1 离子交换等温线24	
2.4.2 选择性对比关系26	
2.4.3 ZSM-5的离子交换动力学27	

2.9 硅磷酸铝分子筛	101
2.9.1 SAPO分子筛的合成	101
2.9.2 SAPO分子筛的结构	103
2.9.3 SAPO分子筛的酸性	104
2.10 柱层分子筛	105
2.10.1 CLM的制备	105
2.10.2 CLM的表征	106
第三章 烷烃择形裂化	111
3.1 引言	111
3.2 小孔沸石上烷烃的裂化反应	111
3.2.1 林德NaA和CaA沸石	111
3.2.2 菱钾沸石、毛沸石和相近的沸石	112
3.2.3 选择重整	115
3.3 中孔沸石	117
3.3.1 不同烃类在ZSM-5上的裂化	117
3.3.2 脂肪烃异构体在五元高硅沸石上裂化反应的机理	120
3.3.3 双功能ZSM-5催化剂上的择形裂化	123
3.4 M-重整	125
3.4.1 M-重整的化学过程	125
3.4.2 重整和重整/M-重整法处理C ₆ ~353K轻石脑油	128
3.4.3 全沸程石脑油的重整——M-重整处理	129
3.4.4 工艺应用	130
3.5 柴油催化脱蜡	132
3.5.1 莫比尔馏分油脱蜡工艺	132
3.5.2 柴油临氢降凝	135
3.5.3 无胺型ZSM-5柴油临氢降凝	136
3.5.4 柴油非临氢降凝	138
3.6 润滑油催化脱蜡	142
3.6.1 莫比尔润滑油脱蜡工艺	142
3.6.2 减压蜡油临氢降凝	143
3.7 烯烃择形转化和制取燃料油工艺	146
3.8 择形催化剂与加氢裂解过程的联合——帕拉贡工艺	150
3.9 芳烃合成	151
3.9.1 低碳烃在HZSM-5上转化为芳烃	152
3.9.2 低碳烷在改性ZSM-5上转化为芳烃	156

3.9.3 低碳烃芳构化历程进一步阐述	164
---------------------	-----

第四章 芳烃择形转化 (一)	169
I. 芳烃择形烷基化	169
4.1 苯烷基化	169
4.1.1 乙苯合成	169
4.1.2 苯乙基化反应动力学	173
4.1.3 莫比尔气相法生产乙苯	174
4.1.4 二乙苯反烃化制乙苯	176
4.1.5 苯与丙烯烷基化合成异丙苯	176
4.2 甲苯甲基化	179
4.2.1 选择合成对二甲苯	179
4.2.2 甲苯甲基化反应测试方法	182
4.2.3 不同处理或改性ZSM-5型分子筛上的甲苯甲基化反应	183
4.2.4 改性处理对HZSM-5型沸石结构和酸性的调变	205
4.2.5 操作条件的影响	221
4.2.6 甲苯-甲醇在HZSM-5沸石催化剂上烃化反应动力学	228
4.2.7 甲苯甲基化选择生成对二甲苯小结	232
4.3 甲苯乙基化	233
4.3.1 不同改性ZSM-5催化剂上甲苯与乙烯烷基化合成对二甲苯	234
4.3.2 不同来源ZSM-5催化剂上甲苯与乙烯的烷基化反应	235
4.3.3 改性ZSM-5催化剂上甲苯与乙醇的烷基化反应	239
4.3.4 甲苯-乙醇在ZSM-5和ZSM-8沸石上择形烷基化的比较	245
4.3.5 对二甲苯选择性探讨	246
4.3.6 HZSM-5上甲苯乙基化反应动力学分析	249
4.4 甲苯丙基化	254
4.5 乙苯乙基化	258
4.5.1 乙苯-乙烯烷基化合成对二甲苯	259
4.5.2 乙苯-乙醇烷基化合成对二甲苯	261
4.5.3 催化剂稳定性	263

4.6 偏三甲苯甲基化	264
4.7 萘甲基化	266
4.7.1 初步试验	267
4.7.2 进一步考察	268
4.7.3 2-MN甲基化	270
4.7.4 β -选择性	270
第五章 芳烃择形转化 (二)	276
II. 芳烃择形歧化	276
5.1 甲苯歧化	276
5.1.1 化学反应和工艺	276
5.1.2 反应动力学	279
5.1.3 ZSM-5型沸石上甲苯歧化的反 应中心	281
5.2 甲苯选择歧化	283
5.2.1 不同改性ZSM-5上甲苯选择 歧化反应	283
5.2.2 温度对甲苯歧化选择性的 影响	290
5.2.3 甲苯选择歧化反应机理	293
5.2.4 甲苯选择歧化的定量模型和实 现高对位选择性要求满足的 条件	293
5.3 乙苯歧化	299
5.4 二甲苯歧化	300
5.5 乙苯和二甲苯共存下乙苯的选择 烷基转移	303
5.6 三甲苯在甲苯存在下的选择脱烷 基反应	309
III. 芳烃择形异构化	310
5.7 二甲苯异构化	311
5.7.1 工业化概述	311
5.7.2 ZSM-5型沸石上二甲苯异构 化的活性中心	313
5.7.3 二甲苯异构化反应机理	317
5.7.4 二甲苯异构化反应的影响 因素	323
5.7.5 二甲苯在其它中孔沸石上的异 构化	330
5.8 表征沸石分子筛催化剂择形性的 模型反应	339
5.8.1 由沸石骨架空穴结构引起的间 二甲苯异构化和歧化反应的选 择性	340
5.8.2 邻甲乙苯反应表征催化剂的	

择形性能	352
第六章 甲醇择形转化	361
6.1 引言	361
6.2 甲醇转化制烃概论	362
6.2.1 化学计量约束	362
6.2.2 热化学	363
6.2.3 催化剂	364
6.3 甲醇脱水制二甲醚	369
6.4 甲醇在ZSM型中孔沸石上转化为 烃的反应结果	372
6.5 甲醇转化反应的影响因素	375
6.5.1 温度的影响	375
6.5.2 压力的影响	375
6.5.3 催化剂酸性影响	376
6.6 甲醇转化制轻烯烃	380
6.6.1 选用小孔沸石	381
6.6.2 调变中孔沸石	382
6.6.3 采用硅铝-沸石复合催化 剂	395
6.7 甲醇转化制烯烃催化剂的稳定性	398
6.8 甲醇转化制轻烯烃的开发现状	404
6.8.1 放大因素影响及反应工艺参 数的考察	404
6.8.2 固定床中间工厂试验	406
6.9 甲醇转化制取芳烃	411
6.9.1 混合沸石催化剂	412
6.9.2 沸石改性催化剂	415
6.10 甲醇转化反应动力学	417
6.10.1 自催化反应动力学模型	417
6.10.2 自催化反应动力学的实验 测试	420
6.10.3 对于自催化反应的异解	425
6.10.4 其它动力学模型	426
6.11 甲醇转化反应机理	426
6.11.1 卡宾和类卡宾(carbenes and carbenoids)机理	427
6.11.2 碳正离子和超强酸化学机 理	433
6.11.3 链反应机理	435
6.11.4 氧正离子和叶立德(oxonium ions and ylids)机理	436
6.11.5 自由基机理	440
6.11.6 表面甲氧基与表面键合的氧 正离子甲基叶立德二段机	

理	443	7.3.1 积炭的择形性.....	474
6.11.7 乙烯是否是起始的烯烃产物	445	7.3.2 常见择形催化反应的积炭 行为.....	475
6.11.8 甲烷的生成	447	7.4 积炭失活动力学.....	492
6.11.9 多甲苯的由来	448	7.5 积炭的组成和性质.....	496
6.12 甲醇制汽油工艺	450	7.5.1 表征技术.....	497
6.12.1 固定床法	450	7.5.2 积炭的组成.....	498
6.12.2 流化床法	452	7.5.3 积炭的性质.....	502
6.12.3 多管式反应器	453	7.6 积炭的部位.....	502
6.13 合成气制汽油研究	454	7.7 积炭的形成机理.....	505
6.13.1 I型复合催化剂上的STG过 程	455	7.7.1 起源于烯烃和芳烃的积炭形成 历程.....	506
6.13.2 II型复合催化剂上的STG过 程	457	7.7.2 双酸位机理.....	508
6.13.3 合成气制汽油大型模拟试 验	459	7.8 积炭失活的方式.....	509
第七章 择形催化剂的失活和再生	468	7.8.1 焦分子的失活效率.....	509
7.1 引言.....	468	7.8.2 反应物接近孔道受限制或被 堵塞.....	510
7.2 择形催化剂积炭以外的失活类 型.....	469	7.8.3 失活的方式.....	511
7.2.1 中毒失活.....	469	7.8.4 失活模式示意描述.....	512
7.2.2 固态反应.....	472	7.9 失活分子筛催化剂的再生.....	513
7.2.3 烧结失活.....	472	7.10 分子筛催化剂积炭失活研究的 回顾	514
7.3 积炭失活.....	473	7.11 择形催化剂防老化的可能方法	515

第一章 择形催化概论

1.1 引言

择形催化 (shape-selective catalysis) 是1960年Weisz和Frilette^[1]在研究小孔沸石的催化反应过程时首创的一个名词, 用来描述这类分子筛的独特催化性能。他们发现以分子筛作催化剂时, 反应主要是在晶内进行, 而且只有那些大小和形状与沸石孔道相匹配, 能够扩散进出通道的分子才能成为反应物和产物, 这就是择形催化。此后, 经过他们的继续实践以及Csicsery和Derouane的补充, 择形催化发展成为类型多样, 内容丰富的多相催化过程。特别自70年代以来, 美国莫比尔 (Mobil) 石油公司相继宣布合成了新型的中孔沸石ZSM-5系列分子筛, 并作为择形催化剂投入使用, 呈现出异常显著的效果, 于是择形催化研究成为热门。将近三十年, 尤其近十年内, 在择形催化反应类型、催化剂材料合成、结构测定、性能表征、结构组成与催化性能关联、择形作用机制、工业应用开发等方面进行了大量工作, 取得了丰硕成果, 这已为发表的专利、文献成指数增加的事实所证明。对择形催化的成就和原理, 许多学者先后作过出色的评述^[2~7], 其密集的程度也足可说明发展的迅速。

择形催化研究的体系, 几乎包括了全部烃类转化和合成, 还有醇类和其它含氧、含氮有机化合物以及植物甾体等的催化转化, 开辟了基础研究, 应用研究, 工业开发的广阔天地。到目前为止, 至少已有七种与择形催化有关的石油炼制或石油化工方法投入了工业生产, 还有不少工艺正在向工业化开发。这些过程所用的催化剂都是有择形作用的沸石分子筛, 主要是ZSM-5。分子筛择形沸石已由实验室珍品变为有工业意义的新型催化剂材料。择形催化剂的研究, 方兴未艾, 前景喜人。

择形催化方法的实际意义在于可用来增加目的产物的产量, 或有效地抑制副反应的进行。这一高度选择性的特点, 导致催化反应从以往按分子的化学类别进行可以按分子的形状进行的转变。这个突破, 使人们憧憬已久的分子工程设计成为可能了^[8], 即可按照预想的要求, 采取“分子工程学”的方法, 设计一种催化剂来完成某一具体反应所需的活性和选择性。例如, 曾制成一种吸附有铂离子的钠丝光沸石, 这种催化剂只会使乙烯和丙烯混合物 (1:1) 中的乙烯加氢, 因为其晶内结构只为乙烯、丙烯和乙炔提供足够的移动性, 而丙烷则难以移动。结果, 只有乙烯变为乙烷逸出, 不能通过的丙烷则没有成为产物^[9]。这一选择加氢反应, 堪称分子工程的范例, 可以作为制取高纯丙烯的优良方法。由于水平限制, 尽管还不能合成象天然催化剂 (如酶) 那样的活性极高、选择性极为专一的人造催化剂, 但随着择形催化剂新材料的深入研究和合成化学水平的不断提高, 相信总有一天, 分子工程设计会达到随心所欲的程度。

1.2 择形催化剂简介

择形催化剂可粗分为三类, 都是分子筛型。当前绝大多数择形催化剂用的都是沸石分子

筛。近来最新合成的磷酸铝和硅铝磷酸盐系列分子筛，以其孔径有很宽范围的分布，热稳定性高，可能成为很有前途的新型择形催化剂材料，因而引起了研究者很大的兴趣和重视。近来，粘土催化剂在炼油工业上又重新被提到议程上，特别是柱层粘土分子筛，因其具有可以容许全氢化菲和1-异丙基萘等大分子进入的孔口，可望作为重油深度加工的择形催化剂，也受到了研究者的注意。

1.2.1 沸石分子筛

沸石是多孔的结晶硅铝物料，具有带重复结构的晶内通道，通道狭窄而均匀，其结构是由 SiO_4 和 AlO_4 四面体基元通过桥氧彼此交联而建立起来的。晶体内部各点作规整、有序的排列。天然沸石中硅或铝占据全部四面体，而某些人造沸石则有镓、锗、硼等杂元素结合在骨架中。

人造沸石是由各种无机或有机碱的过饱和溶液制成凝胶，用水热法使其晶化而得的。有机阳离子（通常来自各种四烷基氢氧化铵或季铵盐）起模板剂作用，引导沸石向所需要的结构晶化。

通常用作择形催化剂的沸石分子筛，按其孔或通道体系可分为小孔、中孔和双孔沸石三个组别^[7]。

1.2.1.1 小孔沸石

沸石分子筛孔口的尺寸决定于环中四面体数目的多少。小孔沸石的孔口属八元环体系，其最大的自由直径为0.43nm。最早知道的择形小孔沸石有林德A (Linde A)，毛沸石(erionite)和菱沸石(chabazite)。其它成员包括ZK-5，林德A的高硅类似物，即 α 沸石，ZK-4，ZK-21，ZK-22和几个较不普遍的天然沸石。

这些沸石的孔道体系也含有“超笼”，比孔口的尺寸大得多。按孔口大小，它们只能接纳直链分子，例如正构烷烃和烯烃。所以它们是最早用作直链烷烃择形裂解的催化剂。

1.2.1.2 中孔沸石

中孔沸石属十元环孔口体系，其通道开口居于较小的八元环和较大的十二元环之间，最大的自由直径为0.63nm。成员包括有ZSM-5，ZSM-11，ZSM-12，ZSM-23，ZSM-48，以及浊沸石(laumontite)。除后者外，几乎所有对择形催化感兴趣的中孔沸石都是合成的，这些合成的中孔沸石往往概称为五元高硅沸石(pentasil)，因其骨架结构都含有五元环，而且含硅量比已知沸石高。

在这组沸石中只有ZSM-5和ZSM-11具有双向的交叉通道，其余的均为非交叉的单向通道。

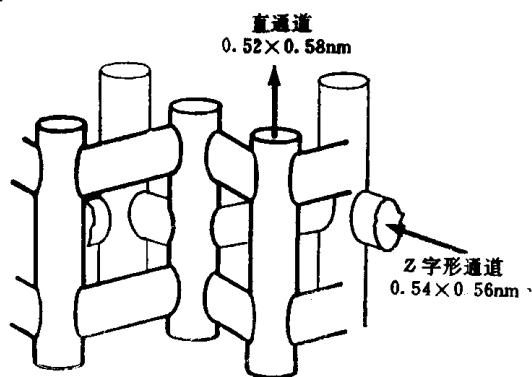


图 1-1 ZSM-5沸石通道体系

图1-1是ZSM-5沸石通道体系的示意图。这两组交叉通道均由十元环组成，其孔口尺寸则稍有差别。一组走向平行于单胞的 a 轴，呈“Z”字形，具有近似于圆形的开口，其尺寸为 $0.54 \times 0.56 \text{ nm}$ 。另一组走向平行于 b 轴，是直通道，但为椭圆开口，其尺寸为 $0.52 \times 0.58 \text{ nm}$ 。

ZSM-11的两组椭圆直通道彼此正交，其孔口大小为 $0.52 \times 0.58 \text{ nm}$ 。

ZSM-5沸石这种独特的孔或通道结构体系，使它成为当前最重要的择形催化剂。关于

ZSM-5的结构与择形性之间的关系以后还会经常涉及。

此外,还有一些合成沸石,如FU-n、NU-n和EU-n系列,均属高硅沸石^[9],有的是中孔结构,如EU-1^[10],有的却不是,但都具有择形功能。其结构、性能和择形催化作用正在逐步测试探索中。

1.2.1.3 双孔沸石

这类沸石的特点是具有两组孔结构,即有十二元和八元环孔口或十元和八元孔口的交联通道,例如丝光沸石、菱钾沸石(offretite)、林德T、钠菱沸石(gmelinite)、片沸石(heulandite)或斜发沸石(clinoptilolite)、镁碱沸石(ferrierite)、ZSM-35, -38、辉沸石(stilbite)、环晶石(dachiardite)、柱沸石(epistilbite)等,均属双孔沸石。因为较小的通道只能被较小的分子接近,而较大的通道可同时被大小分子接近,故其催化性能有时和其它沸石十分不同。但大多数的天然沸石和某些合成样品的结构有许多堆积缺陷(stacking fault),各层结构往往不是对正重叠在一起,而是相互之间有一定的错位,致使理想的直通道发生一定程度的扭曲,令实际孔径比平均孔径小很多,故在许多催化反应中,它们都有类似小孔沸石的行为。

1.2.2 磷酸铝分子筛

这是美国联碳公司于1982年开发的新一代分子筛^[11~13]。他们根据结晶的化学原理和已知氧化物沸石的晶体化学知识,认为在现有的硅铝分子筛骨架结构之外,还可以形成以其它元素为骨架的晶体结构。于是便选定铝和磷两个元素作为探讨对象,采用传统的水热合成法,使含有有机胺或季铵盐模板剂的活性磷酸铝凝胶在适当的温度下晶化,果然成功地合成了磷铝分子筛^[11]。经结构测定确实具有分子筛的结构特征,只是骨架呈电性中和,没有可变换的阳离子,其酸性微弱,催化裂解活性不高。因此,又在此基础上加入其它元素以取代部分磷和铝,形成三或多元素的骨架结构。最初添加的是硅^[14,15],相继又用其它元素。到目前为止,用过的与磷铝结合的元素有Li、Be、B、Mg、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As等十三种,包括一价到五价的骨架阳离子,形成了元素数目有二元、三元、四元、五元和六元的骨架阳离子组成体系^[16]。已确定的结构类型多过24个,骨架结构总数达二百种。孔径大小从0.3至0.8nm,包括了小孔、中孔和双孔沸石分子筛的孔径范围,孔容(水容量)从0.18至0.48cm³/g,包括了沸石分子筛的全部孔容范围^[12]。具有由弱到强的酸强度分布,相应的催化裂解活性也有由低到高的变化。这样的结构和组成变化多样的新型分子筛,无疑地可以提供无限的设计参数以修饰其吸附和催化性能,对于择形催化和分子工程,显然展现了美好的广阔前景。

1.2.3 柱层分子筛

天然粘土,如蒙脱石(montmorillonite),具有层状结构,且有可交换的阳离子,用不同大小的阳离子进行交换改性,可以改变层间距离,分隔为柱状结构,形成开口尺寸不同的柱层分子筛^[17,18]。因其资源丰富,成本低廉,作为择形催化剂,引起了人们的重视。在对天然粘土改性研究的基础上,我国石油化工科学研究院还合成了高水热稳定性的柱层粘土分子筛,并申请了国内外专利^[19]。这类新型分子筛材料的开发,使择形催化转化的适用范围扩大了,因为它们的孔口较大,而且可以调变。许多有较大分子参加的反应,在沸石分子筛上的催化活性不高,而用这类催化剂却有很好的活性,因此,认为它可能成为重油深度加工的优良催化剂。

1.3 择形催化反应类型

分子筛的择形作用基础是它们具有一种或多种大小分立的孔径，其孔径具有分子大小的数量级，即小于1nm，因而有分子筛分效应。而作为催化剂还必须具有催化活性（固体的酸性部位便是常见的催化活性中心）。由于分子筛具有可交换的阳离子，允许引入催化性能不同的各种阳离子，这些阳离子若交换为 H^+ ，则能产生数目很多的强酸中心。正是这种分子筛分作用和离子交换性质，才使其成为良好的择形催化剂。

依据孔大小是否限制反应分子进入和产物分子离开或某些反应过渡态能否形成，择形催化反应常区分为下列几种类型。

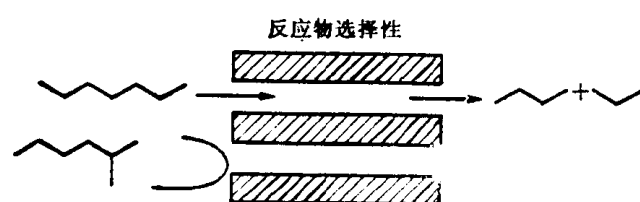


图 1-2 反应物选择性

1.3.1 反应物选择性

当反应混合物中有些分子太大，不能扩散进入通道时，就会发生反应物选择，示意如图1-2。可举醇类脱水（表1-1）和烷烃裂解（表1-2）^[20]以及烯烃加氢（表1-3）^[21]为例。

在非择形催化剂如Ca-X分子筛上，仲醇极易脱水，故要求的温度比伯醇低很多。而在择形催化剂如Ca-A分子筛上，仲醇根本无反应（温度相同）。异丁醇与正丁醇相比（在相同温度下），前者的脱水速率也极低。

表 1-1 醇 类 脱 水

醇类反应物	温度, K	转化率, % (质)	
		Ca-A	Ca-X
正 丁 醇	533	60	64
仲 丁 醇	403	0	82
异 丁 醇	533	<2	85

表 1-2 773K下C₆烷烃的裂解

催 化 剂	3-甲基戊烷裂解 转化率, %	正己烷裂解 转化率, %	i-C ₄ /nC ₄	i-C ₅ /nC ₅
硅-铝	28	12	1.4	10
林德Ca-A	<1	9.2	<0.05	<0.05

表 1-3 烯 烃 加 氢

温 度, K	转 化 率, %	催 化 剂	
		Pt-Al ₂ O ₃	Pt-ZSM-5
548	正 己 烯	27	90
548	4,4-二甲基-1-己烯	35	<1
673	苯 乙 烯	57	50
673	2-甲基苯乙烯	58	<2

表1-2比较了3-甲基戊烷和正己烷的裂解转化。两种烷烃都能在硅铝催化剂上反应，但在择形催化剂Ca-A上正己烷可以裂解，而3-甲基戊烷裂解转化率则很小，这点活性大概是晶外反应的结果。在Pt-ZSM-5上，线型烯烃的加氢速率约比枝化烯烃快两个数量级，显然是后者难以进入催化剂通道之故。苯乙烯和2-甲基苯乙烯在通常的加氢催化剂Pt-Al₂O₃上的反应速率几乎一样，而在择形催化剂Pt-ZSM-5上却相差约25倍，反应物选择性也是很明显的。

顺便指出，在反应物选择性问题上，除了分子大小与孔口尺寸相匹配的简单条件外，还有更复杂的情况，例如，醋酸分子的Van der Waals半径比顺-2-丁烯小，却完全被Ca-A沸石排斥，而较大的顺-2-丁烯分子反能被吸着。这种复杂情况估计是沸石晶内表面离子与吸着分子间相互作用的库仑场效应影响的结果。

1.3.2 产物选择性

在多种反应生成物中，只有分子尺寸较孔口小者能扩散至晶外变为产物，而较大者或经化学平衡继续转化为可走出通道的分子，或堵塞通道使催化剂失活，示意如图1-3。表1-2中产物丁烷和戊烷的异构/正构烃之比值便反映了产物选择的特征。在硅铝催化剂上都有高的比值，丁烷为1.4，戊烷为10。而在Ca-A催化剂上，实际上认为没有异丁烷和异戊烷的产物，因为即使在晶内生成了也不可能扩散出去。

另一些产物选择的例子是在大晶粒或化学改性的ZSM-5分子筛上甲苯歧化和烷基化反应。由于对烷基苯比邻、间位异构体容易扩散出晶外，故产物中对位异构体的含量远远超过其平衡浓度，有时竟高达97%^[22, 23]。这一特点称为ZSM-5的对位选择性。

1.3.3 约束过渡态 (restricted transition state) 选择性

约束过渡态选择是指某些反应需要大的对应中间态，而分子筛通道的可用空间大小，禁阻了这种过渡态的生成，以致反应不能进行。若过渡态较小则不受约束，反应不被禁阻，示意如图1-4。

这一选择类型是1971年Csicsery在研究二烷基苯的烷基转移时提出来的^[24]，该反应也就作为约束过渡态选择性的例子。表1-4列出了有关数据。

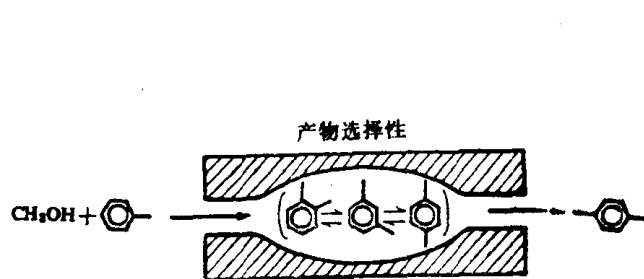


图 1-3 产物选择性

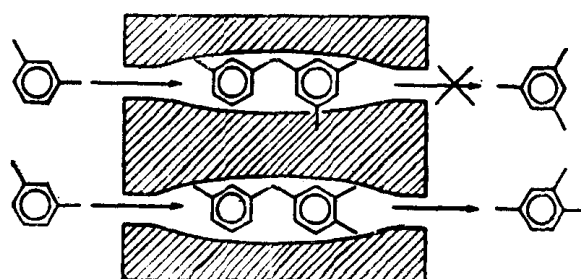


图 1-4 约束过渡态选择性

这个反应是酸催化的，一个烷基从一个分子转移到另一个分子，中间须经二苯基甲烷型的过渡态，属双分子反应，产物是单烷基苯和各种三烷基苯异构体。平衡时对称的1, 3, 5-三烷基苯是异构体的主要组元。例如，在588K下，甲基二乙苯的平衡混合物中含有33.7%的1-甲基-3, 5-二乙苯。在H-Y沸石和无定形硅铝催化剂上，对称的三烷基苯与其它异构体一起生成，相对浓度接近于平衡组成；但在H-丝光沸石上，对称的三烷基苯几乎不出现在于

表_1-4 甲乙苯的烷基转移

催 化 剂	H-丝光沸石	H-Y	硅 铝	热力学平衡组成
温度, K	477	477	588	588
1,3-二甲基-5-乙 苯占全部C ₁₀ %	0.4	31.3	30.6	46.8
1-甲基-3,5-二乙苯 占全部C ₁₁ %	0.2	16.1	19.6	33.7

产物中。这个结果不是由于产物选择,因为在H-丝光沸石通道内,对称的三烷基苯不是禁阻的。它之所以不能在H-丝光沸石中直接生成,是因为没有足够的空间以满足其巨大过渡态的要求。所以约束过渡态选择性有时又称为空间适应性 (spatiospecificity) [7], 其它的三烷基苯因其过渡态较小 (图1-4), 故能生成。

在ZSM-5分子筛中,约束过渡态选择性的例子很多,如低分子量烷烃的异构化和裂解反应,二甲苯烷基转移和成焦等。这些过程将在后面分别讨论。

反应物和产物选择都是扩散限制的,故其反应速率受催化剂颗粒大小的影响,而约束过渡态选择则否[24]。据此,可以用颗粒度不同的催化剂,通过实验区别这些选择类型。

1.3.4 分子通行控制 (molecular traffic control)

许多沸石,如ZSM-5、镁碱沸石、菱钾沸石等都有孔道尺寸不同的交叉通道体系。于是产生了一种新类型的择形构思,即设想反应物分子经由一类通道体系进入催化剂,而产物分子则由另一类通道体系扩散出去 (参考图1-1),宛如车辆运行,各行其道,互不相撞。而在择形催化中就可减少相迎扩散 (counter diffusion),提高反应速率。这是择形性的特殊类型,首先由Derouane和Gabalica提出,并名之为分子通行控制效应[25]。他们运用这一概念来解释简单分子如甲醇在ZSM-5分子筛上催化转化的结果,认为反应速率不受相迎扩散的影响,较小的原料分子由“Z”字形通道进入,而较大的产物分子则从直通道出去。但这不是直接的反应测试结果,而是根据吸附数据的推测。因此,这样的解释引起了质疑。能够检验这一效应是否对甲醇转化起作用的办法是在ZSM-5 (通道大小不同)和ZSM-11 (通道大小相同)上分别进行甲醇转化反应,看结果有无明显差别。对比所得的数据,除产物分布稍有不同外,其催化活性和稳定性并无实质上的差异[26],这就大大否定了这一效应的重要性。不过,最近在TMA-菱钾沸石上得到的资料又表明确实存在这一效应[27]。分子运行控制是否只对某些特定体系生效,仍有待探讨。

1.4 择形催化作用原理

从现有的实验数据和认识水平来看,择形催化产生的原因似乎是选择的扩散约束作用或选择的空间位阻作用,或者是两种作用兼而有之。两种现象的根源是不同的。

为了说明择形性方便起见,只考虑两种具有不同特性的分子P和A[3]。P表示“亲择形物” (proselective species), A表示“抗择形物” (antiselective species),即择形性对P的反应 (或生成) 有利,而对A的反应 (或生成) 排斥。择形度S等于测得的有效速率常数比与分子运动不受结构约束时速率常数 (真实或内禀速率常数) 比的比值:

$$S = (k'_P/k'_A) / (k_P/k_A) \quad (1-1)$$

或者, 设在没有结构约束的情况下, 且内禀速率相等, 则

$$S = k_p/k_A \quad (1-2)$$

1.4.1 传质约束的择形性

不仅当A完全不能通过催化剂晶体内部空间时会产生择形性 ($S > 1$), 而且当 $D_A \ll D_P$ 时, 即当抗择形物A的扩散远比亲择形物P的扩散慢时, 也会产生择形性。这样的择形性是受众所周知的扩散/反应动力学规律制约的。

1.4.1.1 构型扩散

在择形催化作用中, 当反应物或产物分子大小与沸石催化剂晶内微孔结构尺寸相近时, 分子运动受到约束, 会产生晶内扩散限制。它不同于气态分子在非结晶多孔物质中常见的两种扩散类型: 努森扩散 (Knudsen diffusion) 和正常扩散 (regular diffusion), Weisz特称之为构型扩散 (configurational diffusion) [3]。这种扩散发生在 $4 \times 10^{-10} \sim 10 \times 10^{-10} \text{m}$ 的范围内, 称为构型扩散区。在此区内扩散系数 D (cm^2/s) 对沸石孔径的变化或扩散分子大小的变化十分敏感, D 值的变化可达十个数量级 ($10^{-14} \sim 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)。

讨论分子择形作用时, 不仅要考虑分子静态结构的大小, 还要考虑分子结构的动态学。例如, 已经证明象 $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$ 那样大的甘油三酸酯, 在ZSM-5分子筛中竟能成功地进行反应而生成烃类, 其产物组成实际上与甲醇得到的相同, 见图1-5 (1)。虽然传统的结构式“写法”显示其分子太大, 不能穿过分子通道, 如图1-5 (2); 但是分子动态学使其很容易地达到如图1-5 (3) 这样的构型, 其有效横截面并不比均三甲苯的大, 因而能扩散到晶内进行反应。

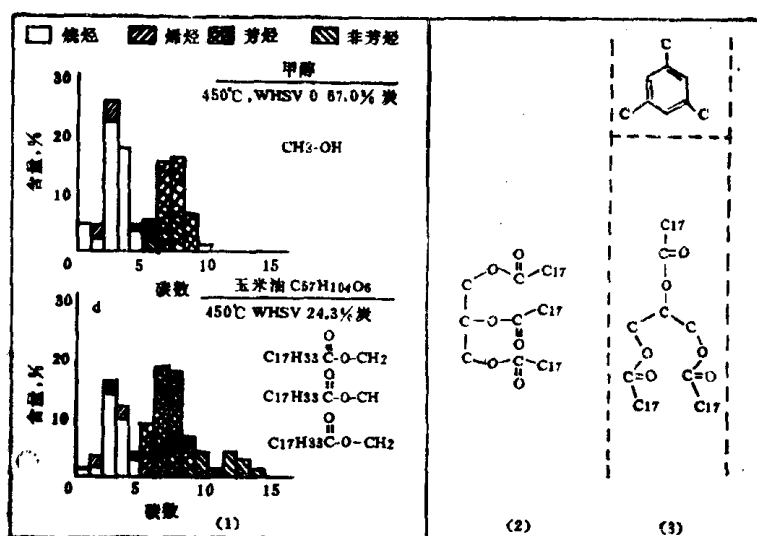


图 1-5 (1) 甘油三酸酯 $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$ 与甲醇在ZSM-5上转化的比较;
(2) 结构式写法; (3) C_{57} 分子的可能构型

1.4.1.2 扩散和反应的相互作用

在受扩散约束的情况下, 设想亲择形物P和抗择形物A之间的择形性催化动力学行为可用一级反应的扩散/反应模型来描述, 则扩散效应对每一物种的反应速率产生的影响, 将由有效因子 η 及其与特性参数 $\phi^2 = k(r^2/D)$ 的著名关系 (图1-6上部) 来确定。 ϕ 是Thiele模数, r 是沸石晶体的颗粒半径, D 是扩散系数, k 是内禀速率常数。要检验两类物种由于扩散

系数显著不同而产生的选择性差别时，只要假设 k 是相同的，便可根据图1-6中 η 值（上部）的比值求出择形度 S 。

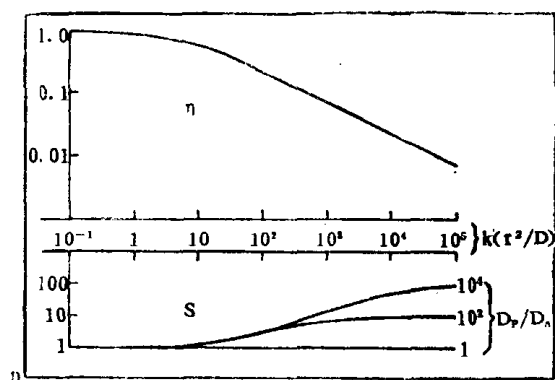


图 1-6上：有效因子 η 的通常关系；
下：择形度 S 与抗择形物之 $k(r^2/D)$ 关系

图1-6 下部显示择形度 S 随扩散系数比值 D_P/D_A 的变化，以及与抗择形物的参数 $k(r^2/D)$ 之位置的依赖关系。

择形度的变化范围常常可以从 $S=1$ （无择形性）到 $S=(D_P/D_A)^{1/2}$ （导致最高的择形性）。我们注意到，对于任何给定的内禀活性，择形性的获得不仅需要有利的 D_P/D_A 比值，而且还要求以 r^2/D_A 的最小因子进行操作，这个因子与晶体内抗择形物的特性扩散时间 τ 成正比^[3]，即

$$\tau_a \propto r^2/D_A \quad (1-3)$$

因此，如果借助很大的 D_P/D_A 还观测不到潜在的择形效应时，则可用增大晶体尺寸的办法来强化择形效应。在扩散停留时间方面，用堵塞一部分通道以增加无规行进的弯曲度的办法，也可以收到上述效果。这样，就为寻找调变分子筛催化剂以改进择形性的途径提供了启示和依据。具体的方法和实际应用后面将逐步介绍。

1.4.2 空间位阻的择形性

空间位阻择形性的出现不同于传质约束择形过程的机理，它与活性中心在沸石微晶内所处的位置和空间大小很有关系。因为反应能否进行要看反应分子与活性中心碰撞的机会，以及反应中间物能否在此空间生成。例如，二甲苯在ZSM-5分子筛上异构化的速率常数比歧化的大上千倍。这是由于前者为单分子反应，后者属双分子反应。而在受约束的空间内，在某一催化中心上提供成功的双分子碰撞并形成反应中间物，要比单分子情况下困难得多。又如，前面谈到的二烷基苯在H-丝光沸石上的烷基转移反应，产物中没有对称的三烷基苯，也是因为转化过程中所需要的二苯基甲烷中间物不能生成，而不是对称的三烷基苯不能通过分子筛催化剂的孔道。

关于空间位阻的详细机理，即它是否是由于在一个反应分子和一个固定在活性中心上的碳正离子之间，因需要形成一个大的反应中间物而引起了空间位阻，或是为了形成活性络合物要求有这样的为周围的晶体结构所阻碍的特殊几何构型，现在就对此进行推断，可能为时过早。

还有，关于何时由于抗择形物的传质约束而产生产物选择性，以及在形成有关反应中间物或产物过程中于何处施加空间位阻等问题，目前也尚未清楚。最可能的是，在许多情况下两种机理都在起作用。研究分子筛催化剂不同晶体尺寸的动力学行为，可能是将来区别这两种效应的重要方法。

以上论述，仅仅是从择形角度来考虑问题，着重点是催化剂的几何结构以及反应物（含过渡态）的大小形状。当然，这是择形催化作用的主题，或者说是择形性的前提。但就一个（或一类）具体反应来说，反应过程总会涉及化学键的断裂和生成这样的本质问题。这就和反应物的本性、催化剂的表面性质（例如，库仑场效应）密切相关了。特别是按碳正离子机理进行的烃类转化反应，更与表面酸性有关。故当讨论具体反应的择形催化过程时，必须注意将催化剂的几何结构和表面性质以及反应物的物理化学特性结合起来，全面考虑。

1.5 择形催化的工业应用

择形催化方法的应用与催化剂开发成功紧密相连。到目前为止,工业化了的择形转化工艺都是以沸石分子筛为催化剂,而且主要是ZSM-5分子筛。表1-5^[8,28]列出已经投产的工业过程。这些工艺或者是利用择形催化将不需要的分子裂解为易被蒸走或转化为更有价值的物质,或者是避免不希望的副反应出现,借以达到提高质量和(或)增加产量的目的。

正在开发中的择形催化工艺还有甲苯甲基化制对二甲苯,甲苯乙基化制对乙甲苯,烯烃生产,芳烃合成等。

对表1-5所列工业化过程以及正在开发的工艺的详细讨论,以后再归类分章介绍。对于所用的择形催化剂,主要是ZSM-5型沸石分子筛,包括其合成、结构、性能测试表征,以及改性处理等则将辟专章予以介绍。分子筛催化剂的积炭失活有相对独立的内容和重要的意义,也拟另章讨论。

表 1-5 工业上应用分子筛催化剂的择形催化过程

过 程	选择性类别 (催化剂)	目 标	工艺过程的特征
选择重整	反应物 (毛沸石)	提高汽油辛烷值并生产液化石油气	选择裂解正构烷烃
M-重整	反应物 (ZSM-5)	提高汽油产率和辛烷值	裂解正构和轻枝化烷烃,其产物使芳烃烷基化
脱 蜡	反应物 (ZSM-5)	从重燃料油制轻燃料油,生产低倾点的润滑油	裂解高分子量的正构烷烃和单甲基烷烃
乙苯合成	约束过渡态 (ZSM-5)	提高乙苯产率	减少副反应,免去AlCl ₃ 处理
二甲苯异构化	产物、约束过渡态 (ZSM-5)	提高二甲苯产率	生产能力大,能抑制副反应,寿命长
甲苯歧化	产物、约束过渡态 (ZSM-5)	生产苯和二甲苯	对二甲苯选择性高,副反应少
甲醇制汽油	产物、约束过渡态 (ZSM-5)	合成高级汽油	合成的烃类(包括芳烃)仅限于汽油沸程范围(C ₄ ~C ₁₀)

1.6 择形催化的研究开发任务

择形催化反应,在不太长的时间内获得了很大的发展,是很令人鼓舞的。但许多问题还不够深入,有的甚至才开始接触。为了有效地发挥、扩大这一方法的功能,亟需进行下列研究开发工作。

一、发掘已知各类择形催化剂的潜在应用能力,扩大应用范围,同时开发新的催化剂材料,特别是设计具有严格的结构选择性的催化剂。

二、改进已有的和设计新的择形反应,以提高活性和选择性,特别是延长催化剂的寿命。

三、建立和完善评价择形催化剂的定量指标。

四、研究催化剂合成与后处理条件结构、组成和性能的影响以及与择形催化反应的关联。