

催化科学与技术

催化剂新材料

梁娟 王善奎 主编

化学工业出版社

81.297
507
C.2

催化科学与技术——

催 化 剂 新 材 料

梁 焜 王善奎 主编

21223/20

化 工 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书共分七个章节：分子筛催化剂，层柱状催化剂，杂多酸催化剂，无机纤维催化剂，无定形合金催化剂，金属间化合物催化剂，多相催化相催化剂，比较系统地总结了七种新型催化剂材料的性能及其应用，并从开发新型催化剂的角度展望了有关这些材料尚待深入研究的问题。

本书可供从事催化专业、材料专业以及石油化学工业等方面的科技人员和有关专业的高等院校师生参考。

催化科学与技术——

催 化 剂 新 材 料

梁 娟 王善鋈 主编

责任编辑：何曙霓

封面设计：许 立

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6^{3/4}$ 字数155千字

1990年1月第1版 1990年1月北京第1次印刷

印 数 1—2,040

ISBN 7-5025-0362-5/TQ·266

定 价3.90元

序

1978年Burton, J. J. 编著的“Advanced Material in Catalysis”系统地总结了当时一些新型催化材料及其发展的前景。随着近代物理方法的发展（如高分辨电镜，高分辨固体核磁共振，电子能量损失谱以及扩展X射线精细结构（EXAFS）等技术），对催化剂作用原理的认识愈趋深入，加之近年来材料科学的进展，各学科领域间的互相渗透，使得新型催化材料亦不断被发掘。本书希望继Burton之后，着重总结1978年以后一些人们感兴趣的新型催化材料的苗头。

催化剂是化学工业的核心，一种新催化剂的开发，将会对工业起到革命性的变革，并伴随着巨大的经济效益。如分子筛催化剂在催化裂化中的应用。因此，催化新材料的开发及其应用是具有极其重大的理论及实际意义。

本书中汇集了新型催化材料方面的若干综述性文章，当然不可能包罗全部对新型催化材料的认识。所选用的新型催化材料中，有的在工业应用上已显示出巨大的威力，如分子筛催化剂，其新的品种，如高硅沸石分子筛，磷铝分子筛及其应用的领域仍在迅速的扩展，它的规整结构给催化理论的研究及催化剂的设计提供了方便；有的已在精制与纯化过程中应用，如无机纤维催化材料，它具有优越的传质特性，在相同的转化率条件下，较一般颗粒状催化剂应用的空速可以高得多；有的则是工业上急待开发应用且已经初见端倪的催化材料，如层柱状催化材料，它利用大的有机或无机阳离子象柱子一样将层状结构

的粘土等物质撑开，并牢固联接，形成规整的大孔，为充分利用石油资源进行大分子（如渣油）深度加工提供了催化剂材料。至于有如无定形合金催化剂及金属间化合物，虽作为催化材料的研究尚属初始，但前者能提供对形成催化活性中心有利的长程无序、短程有序，既均匀又充满缺陷的微观结构，而后者能制备出一般沉淀法难以避免的非均匀性。其它如杂多酸（盐）催化剂，除了其多功能的催化作用特点外，由于其组成简单，结构确定，表相和体相结构差别很小，其表面状态可通过体相性质来确定，应有利于从分子水平研究催化作用。最后，均相多相化一直是催化工作者梦寐以求的理想，它有助于使传统的催化剂制造技艺走向催化剂制备科学，使催化向定向化迈进。虽然Burton一书已有专章进行论述，近年来新的研究内容仍十分充沛，作者从多相化均相催化剂角度进行了补充。

编者希望本书汇集的文章，能有助于催化工作者对近期发展的新型催化材料的了解，促进用它们开发催化新工艺的兴趣，为我国的四化建设服务。

本书在编写过程中，得到中国科学院大连化学物理研究所郑禄彬、廖世键、陈怡萱研究员，张盈珍、黄贻琛副研究员，大连理工大学化工学院蔡天锡教授以及北京服装学院化学化工系尹元根教授的热情支持，他们分别对各有关章节进行了技术上的认真审阅，在此一并表示感谢。

目 录

序

第一章 分子筛催化剂	梁 娟 李宏愿
第一节 前言	1
第二节 分子筛的类型	2
第三节 分子筛的合成与结构	11
第四节 分子筛的特征与改性	19
第五节 分子筛催化剂的表征	32
第六节 催化性能	43
第七节 结束语	48
参考文献	48
第二章 层柱状催化剂	王知群 闵恩泽
第一节 前言	52
第二节 交联粘土的制备	54
第三节 交联粘土的物化性能	60
第四节 交联粘土的应用探索研究	69
参考文献	71
第三章 杂多酸催化剂	于作龙 胥勃 吴越
第一节 前言	74
第二节 杂多酸化学	75
第三节 杂多酸的结构	79
第四节 杂多酸(盐)的化学性质	86
第五节 杂多酸(盐)的催化作用	94
第六节 结束语	100
参考文献	102

第四章 无机纤维催化剂	彭少逸
第一节 前言	107
第二节 无机合成纤维的特征	108
第三节 几类无机合成纤维	111
第四节 结束语	132
参考文献	133
第五章 无定形合金催化剂	黄贻聚
第一节 前言	135
第二节 无定形合金的形成和制备	136
第三节 无定形合金的结构和特性	138
第四节 无定形合金催化剂的催化作用	142
第五节 结束语	158
参考文献	159
第六章 金属间化合物催化剂	汪景春 吴越
第一节 前言	161
第二节 金属间化合物的结构性质	161
第三节 金属间化合物的催化作用	170
第四节 结束语	180
参考文献	181
第七章 多相化均相催化剂	殷元骐
第一节 前言	182
第二节 化学多相化的制法概述	183
第三节 载体的特性及多相化作用	190
第四节 多相化均相催化剂的应用	192
第五节 结束语	209
参考文献	209

第一章 分子筛催化剂

梁 娟 李宏愿

(大连化学物理研究所)

第一节 前 言

60年代初Weisz^[1]提出规整结构分子筛的“择形催化”概念，继而发现它对催化裂化反应的惊人活性，引起人们极大的兴趣。由于分子筛的多样性和稳定性，它的独特的选择与择形选择相结合的性能已在吸附分离，催化及阳离子交换工业上广为应用。“分子筛催化”很快发展成为催化领域中的一个专门分支学科。此阶段发展的低、中（如A、X、Y和L型）硅铝比沸石被称为第一代分子筛。

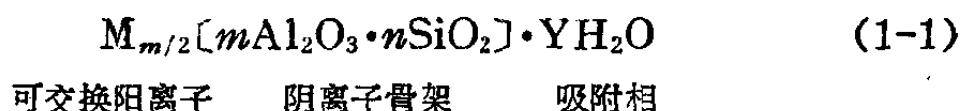
70年代Mobil公司开发的、以ZSM-5^[2]为代表的高硅三维交叉直通道的新结构沸石，称之为第二代分子筛。这些高硅沸石分子筛水热稳定性高，亲油疏水，绝大多数孔径在0.6nm左右，在甲醇及烃类转化反应中有良好的活性及选择性。此种类型分子筛的开发，活跃了新型分子筛的合成研究，尤其是杂原子分子筛的合成，受到普遍的重视，已有Fe、Cr、V、Mo、As、Sb、Mn、Ga、B、Co、Ni、Zr、Hf、Ti等元素引入沸石骨架的报导。目前高硅沸石的研究及其开发应用主要集中在催化领域。

继高硅沸石之后，80年代联合碳化物公司^[3]（UCC）成功地开发了非硅、铝骨架的磷酸铝系列分子筛，这就是第三代分子筛。此类分子筛的开发，其科学价值在于给人们以启示：只要条件合适，其它非硅、铝元素也可形成具有类似硅铝分子

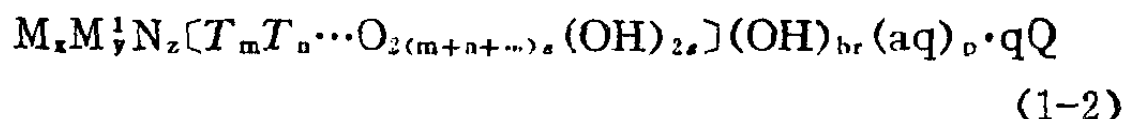
筛的结构, 为新型分子筛的合成开辟了一条新途径。

分子筛为非计量化合物, 因此骨架元素以及阳离子位元素可以广泛地被同晶取代。近年来, 无论在分子筛的合成或对合成产品的同晶取代过程的研究方面都有很大进展, 这不仅增加了分子筛新品种, 而且也进一步为分子筛性能精细调变开辟了途径。

由于分子筛新品种的不断涌现, 人们提出分子筛的品种几乎是无限的看法。Meier^[4]认为沸石化学不应局限于多孔硅酸盐骨架, 如系统的表达式 (1-1)。



推荐应用下述扩展式 (1-2) 表示:



式 (2) 中 T 为骨架元素, M 和 M' 为可交换及不可交换的阳离子, N 为非金属阳离子 (可以加热除去), aq 为化学结合水 (或其它 T 原子的强配位体), Q 为吸附质 (不一定是水), (OH)_{br} 为桥连羟基, e 为终端羟基数, 中括号内为四面体连结的骨架, 通常为阴性。

有关第一代的分子筛, 已有很多文章及书籍^[5,6]总结它, 本章着重总结近期在高硅沸石及磷铝分子筛方面的工作。

第二节 分子筛的类型

随着分子筛催化材料在工业上重要性的日益增加, 大大活跃了新类型分子筛的合成。由于分子筛在国际上尚没有统一的命名原则, 同一结构类型的表示符号则是多种多样的, 举例如表 1-1 (参看文献[7])。ZSM-系列除 ZSM-2 和 -3 外, 其余皆

表 1-1 硅铝分子筛的类型

名 称	结构类型	骨 架 元 素		文 献
		X	Y	
ZSM-2 ^①	八面沸石	Si	Al	U. S. 3,411,874
-3		Si	Al	3,415,736
-4	镁钾沸石	Si或Ge	Al或Ga	3,923,639
-5	ZSM-5	Si	Al	3,702,886
-6		Si	Al	4,187,283
-8		Si	Al	3,700,585
-10		Si	Al	3,692,470
-11	ZSM-11	Si或Ge	Al或Ga	3,709,979
-12	ZSM-12	Si或Ge	Al或Ga	3,832,449
-14		Si	Al	E. P. 157,522
-18		Si	Al	U. S. 3,950,496
-20	八面沸石	Si	Al	3,972,983
-21	镁碱沸石	Si	Al	4,046,859
-22	ZSM-22	Si	Al	J. P. 59-111,912

续表

名称	结构类型	骨架元素		文献
		X	Y	
ZSM-23	ZSM-23	Si	Al	U.S. 4,076,842
-25		Si	Al	4,247,416
-30		Si	Al	E.P. 46,504
-34	毛沸石/菱钾沸石	Si	Al	U.S. 4,086,186
-35	镁碱沸石	Si	Al	4,046,859
-39	ZSM-39	Si和/或Fe, Cr	Al	4,259,306
-43		Si	Al	4,209,449
-45	镁碱沸石	Si或Ge	Al, B, Fe或Ga	E.P. 143,642
-47		Si	Al	U.S. 4,187,283
-48	ZSM-48	Si	Al	4,585,747
-51		Si	Al	4,568,654
-57		Si和/或Ge	Al, B, Cr和/或Ga	E.P. 174,121
-58		Si	Al	F.P. 193,282

名称	结构类型	骨架元素		文献
		X	Y	
Nu-1 ^②	ZSM-6	Si和/或Ge	Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Mn Ga或B	U. S. 4,060,590
-2				E. P. 55,046
-3	ZSM-45	Si和/或Ge	Al, Fe或Ga	
-4	ZSM-5	Si和/或Ge	Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb, Mn, Ga或B	U. S. 4,372,930
-5	ZSM-5	Si和/或Ge	Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Mn, Ga或B	E. P. 65,401
-6		Si和/或Ge	Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb, Mn, Ga或B	E. P. 54,386
-10	ZSM-22	Si和/或Ge	Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb, Mn, Ga或B	E. P. 54,364
-13	ZSM-12	Si和/或Ge	Al, Ca, B, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb或Mn	E. P. 65,400
-23	ZSM-21	Si	Al	E. P. 59,059
-27		Si	Al	E. P. 103,981
-32		Si和/或Ge	Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb, Mn, Ga或B	E. P. 131,390
				G. B. 2,158,056

续表

名 称	结构类型	骨架元素		文 献
		X	Y	
Fu ^② -1 -9	ZSM-35	Si Si和/或Ge	Al Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Mn, Ga或B	U. S. 4,209,498
				E. P. 55,529
				E. P. 42,226
				G. B. 2,077,709
Eu ^② -1 -2 -4	ZSM-23 ZSM-48 ZSM-23	Si和/或Ge Si和/或Ge Si和/或Ge	Al, Fe, Ga或B Al, Fe, Ga或B Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb, Mn, Ga或B	E. P. 55,529
				E. P. 42,226
				G. B. 2,077,709
				E. P. 63,436
-7 -12		Si Si和/或Ge	Al Al, Fe, Cr, V, Mo, As, Sb, Mn, Ga或B	J. P. 59-88,310
				E. P. 105,679
				J. P. 59-162,123
				E. P. 105,679
-13 LZ ^③ -105	ZSM-23 ZSM-5 ZSM-45 插晶菱沸石	Si Si Si Si	Al Al Al Al	J. P. 59-162,123
				J. P. 52-115,800
				J. P. 58-181,720
				J. P. 58-181,721
-133 -200		Si Si Si Si	Al — — —	U. S. 4,348,369
				U. S. 4,061,724
				(16b)
硅沸石-1 硅沸石-2	ZSM-5 ZSM-11	Si Si	— —	

续表

名 称	结 构 类 型	骨 架 元 素		文 献
		X	Y	
TEA-硅沸石	ZSM-12	Si	—	U. S. 4, 104, 294
FeSO-35	ZSM-45	Si	Al	J. P. 59-116, 120
-48	丝光沸石	Si	Al	J. P. 59-88, 313
ISI ^④ -4	ZSM-22	Si	Al	J. P. 58-135, 124
-2	ZSM-39	Si	Al	J. P. 59-73, 428
-3	ZSM-5	Si	Al	J. P. 59-219, 387
-4		Si	Al	J. P. 59-219, 386
-5	ZSM-8	Si	Al	J. P. 59-73, 427
-6	ZSM-21	Si	Al	J. P. 59-128, 210
ZBM ^⑤ -10		Si	Al	J. P. 56-129, 608
-11		Si	Al	J. P. 56-129, 608
-12		Si	Al	J. P. 56-129, 608
-30	ZSM-48	Si	Al	E. P. 46, 564
ZBH		Si	B	D. E. 3, 140, 895

- ① 美国飞马公司 (Mobil);
 ② 英国帝国化学工业公司 (ICI);
 ③ 美国联合碳化物公司 (UCC);
 ④ 日本新燃料油开发技术组合 (新燃料油);
 ⑤ 西德巴登苯胺纯碱公司 (BASF)。

表 1-2 磷铝分子筛名称表示方法

TO ₂ , T=	名 称
Al, P	AlPO ₄ -n
Si, Al, P	SAPO-n
Me, Al, P	MeAPO-n
Fe, Al, P	FAPO-n
Mg, Al, P	MAPO-n
Mn, Al, P	MnAPO-n
Co, Al, P	CoAPO-n
Zn, Al, P	ZAPO-n
Me, Al, P, Si	MeAPSO-n
Fe, Al, P, Si	FAPSO-n
Mg, Al, P, Si	MAPSO-n
Mn, Al, P, Si	MnAPSO-n
Co, Al, P, Si	CoAPSO-n
Zn, Al, P, Si	ZAPSO-n
其 它 元 素	
El, Al, P	ElAPO-n
El, Al, P, Si	ElAPSO-n
El=Li, Be, B, Ga, Ge, As, Ti	

表 1-3 磷铝分子筛的种类

结构类型	AlPO ₄ SAPO	MeAPO (Me元素)	MeAPSO (Me元素)	ElAPO (El元素)	ElAPSO (El元素)
大孔					
5	×	×	×(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	×(Be, Ga, Ce, Li, Ti)	×(Be, Ga, Ti)
36	—	×	×(Co, Mg, Mn, Zn)	×(Be, Ga)	—
37	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—
46	—	—	×(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	—	—
中孔					
11	×	×	×(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	×(As, Be, Ti)	×(As, Ge, Ti)
31	×	—	×(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	—	—
41	—	—	—	—	—

续表

结构类型	AlPO ₄ SAPO	MeAPO (Me元素)	MeAPSO (Me元素)	ElAPO (El元素)	ElAPSO (El元素)
小孔					
14	×	—	×	—	—
17	×	×	×	×	×
18	—	—	—	×	×
34	—	×	×	×	×
35	—	—	—	—	×
44	—	×	×	—	—
47	—	×	×	—	—
最小孔					
20	×	×	×	×	×