

MCM-22 族分子筛的结构及催化性能

吴通好 许宁^{a,b}

(吉林大学化学学院 长春 130023 ^a复旦大学化学系 上海 200433 ^b上海石油化工研究院 上海 201208)

摘 要 对目前 MCM-22 族分子筛的结构和催化性能研究进展进行了概述。MCM-22 族分子筛具有独特的晶体孔道结构和适度的酸性,在许多催化反应过程表现出较好的催化性能。目前我国对 MCM-22 族分子筛的研究刚刚起步,因此阐明 MCM-22 分子筛的结构、相互关系以及催化性能,能够对我国开发出具有独立知识产权的催化反应过程提供参考。

关键词 MCM-22 结构 催化性能

Structure and Catalytic Performance of the Zeolites of MCM-22 ‘Family’

Wu Tonghao, Xu Ning^{a,b}

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

(^a Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

(^b Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai, 201208)

Abstract The researches of structure and catalytic performance for the zeolite family of MCM-22 were summarized in this paper. Possessed special pore systems and the proper acidity, this family of zeolites have exhibited promising catalytic performance in many processes of catalytic reactions. At present, the study on the zeolite family of MCM-22 just stated in China and therefore explanation of the structure catalytic performance and their relations is beneficial for the independent development of catalytic processes in own country.

Keywords MCM-22, Structure, Catalytic performance

分子筛催化剂一般具有很好的择形性。但较小的孔径同时也意味着,分子筛催化剂不能应用于较大分子的催化转化。目前寻找具有一般分子筛的酸性和稳定性、又具有规则的较大孔径的多孔材料,是石油化工研究中的迫切需要。因此,如果一种材料具有可让较大有机物分子接近的类分子筛的酸性点,就必然会引起化学界的广泛重视。具有特殊晶体结构的 MCM-22 族分子筛就符合以上特点。MCM-22 分子筛由 Mobil 公司在 1990 年首次合成^[1]。由于具有独特的结构性质,以 MCM-22 为载体的催化剂在烷烃转化为烯烃和芳烃、催化裂化、烯烃异构化、烃类烷基化等领域表现出了很好的催化性能。研究表明,MCM-22 具有很大的应用潜力,并且在催化反应中表现出了与众不同的特点。MCM-22 的催化活性以及独特的催化行为使其成为一个催化领域的热门课题。

吴通好 男,64 岁,博士生导师,从事多相催化研究, E-mail: wth@mail.jlu.edu.cn

国家自然科学基金(20273025)和国家 973 重大基础研究项目(1999022400)

2003-02-20 收稿,2004-03-26 接受

根据结构和制备方法的不同,到目前为止又陆续发现和合成了 MCM-36^[2]、MCM-49^[3]、MCM-56^[4]、ITQ-1^[5]、ITQ-2^[6]等同样具有 MWW 结构的层状分子筛。它们都与最先发现的 MCM-22 具有一定的亲缘关系,因此连同 MCM-22 可以一起归纳为 MCM-22 族分子筛。

1 MCM-22 分子筛的研究现状

MCM-22 具有很大的应用潜力,并且在催化反应中表现出了与众不同的特点。根据分子筛的结构决定其物理化学性质的原理,研究者通过仪器分析、催化反应表征、分子模型计算^[7~13]等手段对这一类特殊材料的结构和性质已经有了较详细的了解。Leonowicz^[15,16]提出的 MCM-22 的结构模型已经被广泛认可。

1.1 MCM-22 的晶体结构

MCM-22(IZA code MWW)晶体一般为片状或碟状。当晶粒较大时(1~10 μ m),直径与厚度之比可达 100 左右。MCM-22 具有独特的晶体结构,从 X-射线衍射图上看与 ERB-1、PSH-3、SSZ-25 以及 ITQ-1(MCM-22 的全硅类似物)非常相近^[14]。

表 1.1 MCM-22 晶胞原子相对坐标
Tab1.1 Coordinates of T-Atoms in Cell of MCM-22

Atom	Position	X	Y	Z
T1	4h	0.6667	0.3333	0.0581(11)
T2	12o	0.4662(13)	0.2331(7)	0.1347(7)
T3	12n	0.3850(12)	0.0	0.1646(7)
T4	4h	0.6667	0.3333	0.2124(12)
T5	4h	0.6667	0.3333	0.3428(12)
T6	12n	0.3869(12)	0.0	0.2891(7)
T7	12o	0.4192(13)	0.2096(6)	0.3480(7)
T8	12o	0.2574(13)	0.1287(6)	0.4375(7)
O1	2c	0.6667	0.3333	0.0
O2	12o	0.5408(12)	0.2704(6)	0.0791(11)
O3	24r	0.3873(14)	0.0998(11)	0.1346(9)
O4	12o	0.5472(14)	0.2736(7)	0.1906(11)
O5	4h	0.6667	0.3333	0.2735(15)
O6	12n	0.3710(23)	0.0	0.2269(11)
O7	6l	0.5	0.0	0.1527(19)
O8	6l	0.5	0.0	0.3056(18)
O9	24r	0.3832(16)	0.1004(12)	0.3135(8)
O10	12o	0.5448(13)	0.2724(6)	0.3656(12)
O11	12o	0.3550(23)	0.1775(12)	0.4018(12)
O12	12n	0.1784(19)	0.0	0.4205(13)
O13	6m	0.3022(32)	0.1511(16)	0.5
S1	3f	0.5	0.0	0.0
S2	6j	0.409(9)	0.0	0.0
S3	12p	0.267(5)	0.074(5)	0.0
S4	6l	0.160(6)	0.080(3)	0.0
S5	6m	0.586(2)	0.172(4)	0.5

Leonowicz^[15,16]等通过高分辨电镜和同步 X-射线粉末衍射分析,认为 MCM-22 拥有两个互不相通的多维孔道体系。一条为二维正弦网状孔道,为十元环孔径;另一条同为十元环,但含有大的超笼^[5¹²6¹⁴10⁶]。超笼沿水平剖开为十二元环,笼大小为 0.71 \times 0.71 \times 1.82nm。每个晶胞含有 72 个硅氧四面体。电子衍射照片显示 MCM-22 的晶胞具有完美的六方对称结构,可能属于

P6/mmm、P62m、P6m2、P6mm、P622、P32m、P31m 和 P312 等几种空间群之一。Leonowicz 认为 P6/mmm 为最可能的晶体空间群。NJO^[17,18]用分子理论计算对 MCM-22 的不同对称性的稳定性进行了研究,认为 MWW 类型的 MCM-22 分子筛最可能是 P6/m 对称结构。但两人都认为 MCM-22 含有不常见的 180°的 T-O-T 结构。前者的结论已经被广泛认可。

图 1.1 左下为 MCM-22 晶体空间框架在[001]方向上的投影,与“silica clathrate dodecasil-1H(DOH)”非常相似(图 1.1 左上)。从拓扑角度讲,两种网格结构是相近的。DOH 结构包含有六边形对称的网格结构的小笼[4³5⁶6³](图 1.1 中上),小笼之间通过共享四元环连接。六个相互连接的小笼围成一个十二元环的孔穴。这些网格结构在晶胞的 *c* 轴方向上通过单六元环连接在一起,上下两端都结束于一个十二元环孔穴[6⁸5¹²],同时也通过[4³5⁶6³]小笼的顶点硅氧四面体直接连接。在 MCM-22 中,DOH 的[4³5⁶6³]小笼略有改变。两个顶点的硅原子在三维方向上进行了翻转,同时通过笼内部的一个氧原子相连,然后笼的上方放置一个硅氧四面体形成一个小[4³]单元(图 1.1 中下)。在[4³]单元顶点的硅氧四面体通过共享氧原子将两个相同的层状结构连接起来,其中 T1-O1-T1、T4-O5-T5 为 180°(图 1.1 右)。这种连接形式形成了超笼[4²5⁸10²],超笼带有略微呈椭圆形状的 10 元环孔口。超笼在 *c* 轴方向通过双 6 元环紧紧连接。这种排列形式又形成了二维正弦网状孔系,其横截面为略微椭圆的十元环孔道。这个孔系位于层状结构内部。超笼的直径为十二元环,最顶上和最底下的两个超笼被二等分为两个穴状结构。层状结构之间的超笼和层状结构内部的正弦孔道体系之间不相通。整个晶体结构的 *h*0*l* 方向上的投影如图 1.2,图中可以看到 T1、T4、T5 以及正弦孔道、超笼以及超笼连接孔道的相对位置。

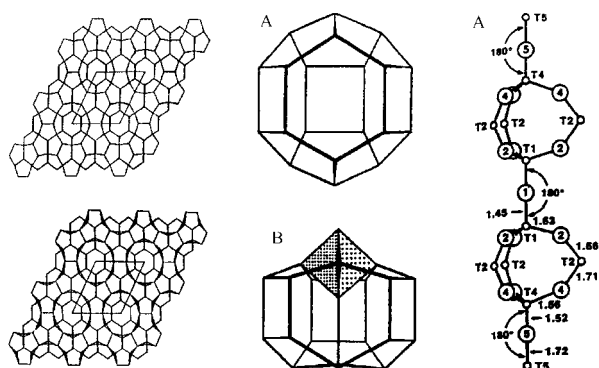


图 1.1 MCM-22 晶体空间框架

Fig1.1 Some structures of the MWW topology

左上: DOH 网络结构 左下: MWW 网络结构

中上: DOH 小笼 中下: MWW 小笼

右图: MWW 网络结构硅氧四面体连接图

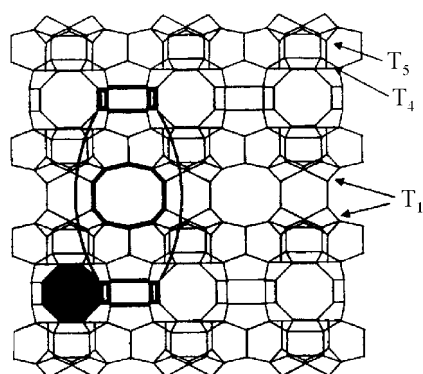


图 1.2 MWW 结构 *h*0*l* 方向上的投影图

Fig1.2 Projection of the MWW framework (*h*0*l*)

1.2 MCM-22 分子筛的晶体生长机理与晶体结构的关系

MCM-22 的一个最重要的特点是合成和焙烧后结构有很大的变化。为方便表述,本文中提到的焙烧前产品表示为 MCM-22(P),焙烧后产品表示为 MCM-22(C)。一般催化反应中的研究对象为 MCM-22(C)。MCM-22 的生长机理并不是完全清楚,但根据其结构的一些特点,认为以下的多步生长机理可对实验事实作出合理的解释。对 MCM-22 晶体生长机理的研究有助于对晶

体结构的理解。

1.2.1 MCM-22(P)的“单层结构”和“二层结构”的生成 对比 MCM-22(P)和 MCM-22(C)的晶胞参数可以发现,两者的晶胞参数 $a(b)$ 相同,即在 MCM-22 的焙烧过程中,晶胞参数 $a(b)=1.427\text{nm}$ 不变,而参数 c 从平均 2.68nm 减少到 2.52nm 。 $a(b)$ 参数不变,说明 MCM-22(P)中已经存在的基本层状结构并没有改变,高分辨率电镜照片中也可得到相同结论。这一点意味着,在焙烧过程中单个“二层结构”并没有发生变化。

可能机理如下:首先在适宜的温度下,反应液中的硅铝原子在模板剂和阳离子的共同作用下,相互连接并形成“单层结构”(可移动层)。“单层结构”为片状,可在反应液中自由移动;随着“单层结构”的生成、长大以及反应液组成的不断变化,“单层结构”之间开始相互靠近,并在上下表面上进行连接,这样“单层结构”变为“二层结构”。

单层结构之间在上下表面的连接可能采取两种方式(图 1.3):模式 1,模式 2。两种方式中,模式 1 将生成一个含超笼孔道的“二层结构”,模式 2 将生成含有正弦网状孔道的“二层结构”。Njo^[17,18]和 Leonowicz^[15,16]分别通过分子理论计算和 X-射线衍射分析对两种可能生长方式进行了研究和分析。他们均认为,模式 2 是最可能,也是最主要的生长方式。

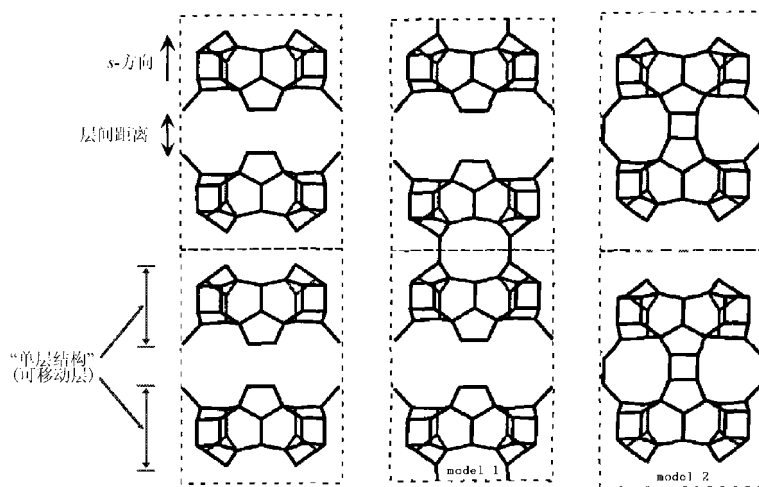


图 1.3 MCM-22 晶体二层结构形成机理比较图

Fig1.3 The growth mechanism of "double-layer" in MCM-22

至今为止,国际上的有关研究均以模式 2 为默认生长模型。此生长模型意味着, MCM-22 具有固定的外表面形态,并已经被联系到催化应用当中。

1.2.2 MCM-22(P)的形成 反应液中生成“二层结构”(double layer)后,“二层结构”之间开始通过层间的一些不明物质(层间区)相连接,这种连接并不是通过 T-O-T 键,但足以使“二层结构”牢固而紧密的连接在一起,整齐的排列成多层结构,宏观上表现为片状晶体。虽然 MCM-22(P)的表现形式为晶体,但不具备通常分子筛的 3-D 晶体结构,其每个“二层结构”表面上都存在着非四连接的硅原子(铝原子),即不但“二层结构”之间不相连,而且“二层结构”的表面还丢失了一些 Si(1)和 O(1)原子(小笼内部的硅原子并没有丢失)。²⁹Si MAS NMR 证实, MCM-22(P)约三分之一的硅原子是二相连或三相连的。

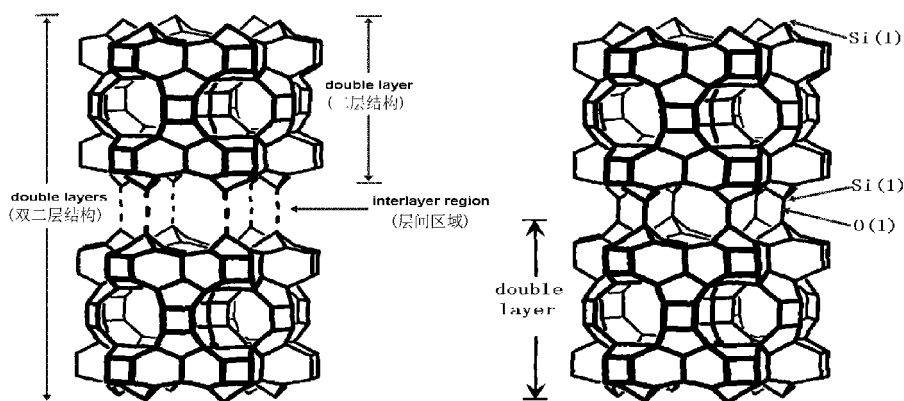


图 1.4 MCM-22 骨架层结构定义图

Fig1.4 The proposed as-synthesized structure and calcined structure

“二层结构”之间的不明物质的准确形式目前还没有被证实，因此也很难解释为什么这些“二层结构”在不直接相连的情况下却能够排列的如此规则而有序。但有一种解释是^[16]：这些物质是一些有机阳离子(如 HMI)和三元环的硅阴离子($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_9$)。当焙烧时，硅阴离子分解并将双层表面的硅氧缺位填满，从而得到完整的 MWW 空间骨架结构。硅阴离子的数目与双层结构的硅缺位一一对应。图 1.4(左图)为 MCM-22(P)的骨架示意图，从图中可以看到“二层结构”之间通过无定形物进行连接。

1.2.3 MCM-22(C)的形成 事实上只有焙烧型的 MCM-22(C)才具有完整的 3-D 骨架结构。图 1.5 表示的是 MCM-22(C)的可能形成机理：在高温下，层间的有机阳离子首先脱附，分解逸出；同时三元环的硅阴离子($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_9$)分解并对 T 原子的硅缺位和氧缺位进行填充，在“二层结构”表面形成 Si-OH；最后两个“二层结构”表面的 Si-OH 相互结合并脱水形成 Si-O-Si 键，于是形成“双二层结构”(double layers)。如图 1.4(右图)，完整 MCM-22 的 MWW 拓扑形式可以看成一对通过氧桥相连接的紧密结合的“二层结构”组成的“双二层结构”。

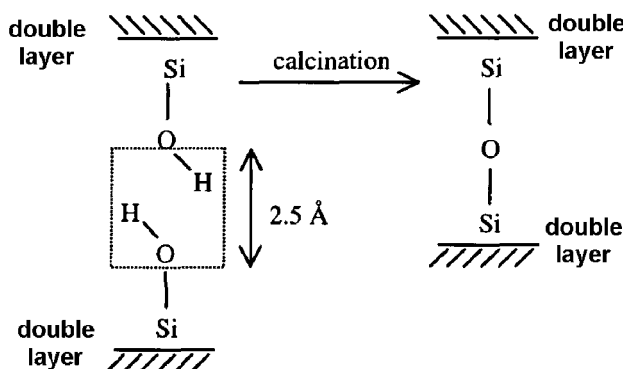


图 1.5 MCM-22(C)形成示意图

Fig1.6 The formation process of “calcined MCM-22” by calcination

1.3 MCM-22 孔结构特点

从前面的结构分析中可知，MCM-22 实际含有三种不同的孔结构(如图 1.6)，分别为十二元环孔穴、正弦十元环网状孔系和超笼孔系结构。已有研究表明，三种孔结构在催化反应中可以

表现出不同的特点。

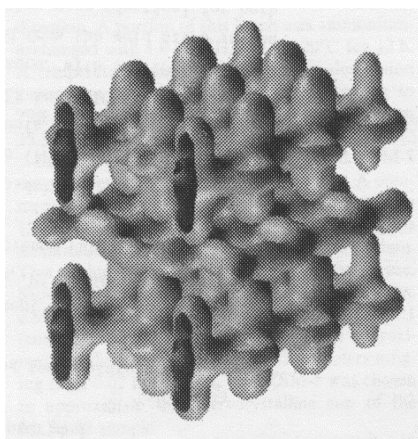


图 1.6 MCM-22 三维孔结构拓扑图

Fig1.6 The 3D topology of the pore systems of MCM-22

1.3.1 晶体表面的十二元环孔穴^[19] MCM-22 晶体为非常薄的片状结构，晶胞的 c 轴方向垂直于片状表面。在其六边形对称的外表面覆盖有高密度的孔穴结构，袋状结构为十二元环开口，深度约为 0.7nm。图 1.7 分别从 45°(左图)和垂直 c (右图)方向描述了孔穴的形状、结构以及位置。

由于 MCM-22 的生长遵循“模式 2”机理，可以认为其晶体表面一定布满了深深的孔穴，而不是将正弦孔道结构沿 $a \times b$ 方向剖开所形成的较浅的凹槽。MCM-22 具有固定的外表面形式，这一点和一般分子筛明显不同。大多数分子筛(如 ZSM-5)的外表面的形式与停止生长的时刻有关，同种晶体的不同晶粒的外表面的表现形式完全是随机的。

Lawton 等通过分子探针针对 MCM-22 外表面的十二元环孔穴进行了研究后提出，该孔穴结构对于大分子反应物来说，是一种重要而特殊的反应位。

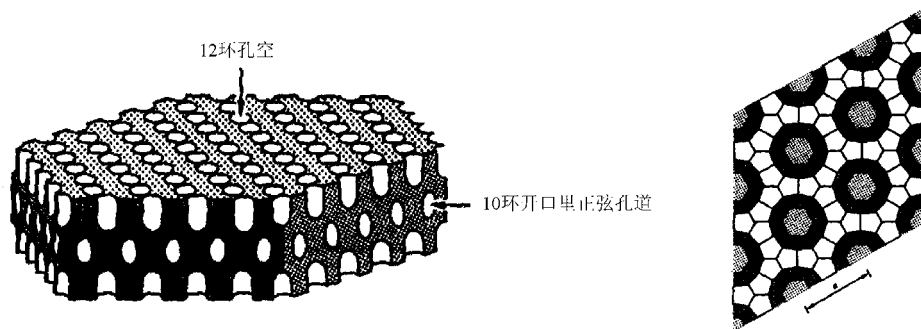


图 1.7 MCM-22 表面十二元环孔穴结构图

Fig1.7 The 12-ring sockets on the surface of MCM-22

1.3.2 二维正弦十元环网状孔系 MCM-22 的二维正弦孔道的有效孔径为十元环(0.41×0.51nm)，位于“二层结构”内部，围绕双六元环相互连接成网状(如图 1.8)。孔道开口于晶片的边缘。

MCM-22 的正弦孔道体系呈网状，具有大量的交叉点，类似于 ZSM-5(如图 1.8)。分子可以有多种方式在孔道中进行扩散。但由于孔口呈椭圆形，对分子的扩散有较强的限制，在催化反应中可能表现出很强的择形性。两种特点相结合表明其可能具有很强的抗积炭性。

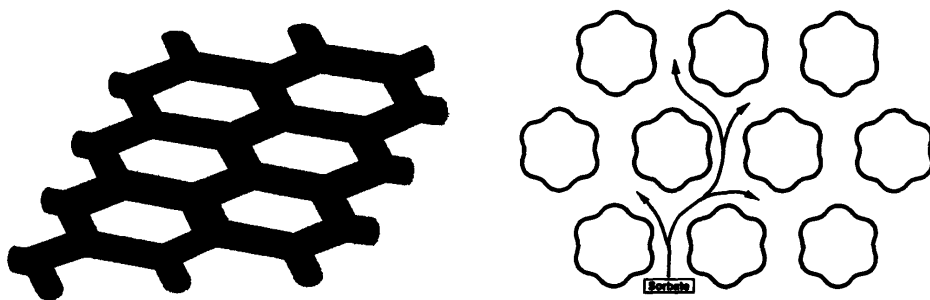


图 1.8 MCM-22 分子筛正弦孔道拓扑图
Fig1.8 The Sine pore structures of MCM-22

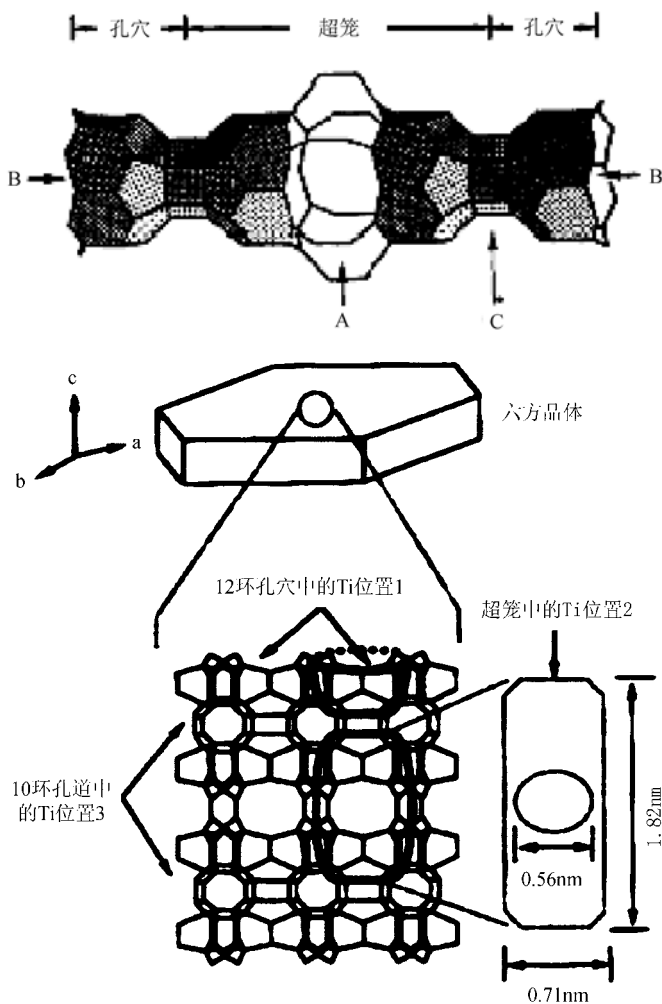


图 1.9 MCM-22 超笼骨架结构示意图
Fig1.9 The Supercages in MCM-22 frameworks

1.3.3 MCM-22 的含超笼孔系结构 MCM-22 的含超笼孔道结构位于两个“二层结构”之间。不同层的超笼由双六元环在上下两端连接(由于六元环限制,使超笼在上下方向上不能相通)。每

个超笼都通过很短的十元环孔道($0.4 \times 0.55 \text{ nm}$)与周围六个超笼相通,并由十元环孔口或半个超笼的形式开口于晶体边缘。整个含超笼孔道的有效尺寸由十元环($0.4 \times 0.55 \text{ nm}$)决定。超笼的体积为 $0.71 \times 0.71 \times 1.82 \text{ nm}$ 。图 1.9 中的 A 位置为双六元环, C 为超笼的开口。

含超笼孔道体系有如下特点:超笼可以为反应过程中必须经过较大分子过渡态的化学反应提供必要的场所;垂直于超笼的十元环孔口可以限制反应产物和反应物的扩散,对产物具有一定的择形性。

1.4 MCM-22 分子筛的物理化学性质

表 1.2 不同分子筛的孔容

Tab1.2 The Micropore Volume of different kinds of zeolites

分子筛	结构性质	孔容/(mL/g)
MCM-22		0.16
BETA	Intersecting 12MR	0.25
ZSM-5	Intersecting 10MR channels	0.14
SSZ-24	Unidirectional 12MR	0.12
Y	Tridirectional 12MR \leftrightarrow cavities	0.27

表 1.3 不同分子筛的骨架红外谱带

Tab1.3 Framework i.r. bands of different zeolites

样品	Si/Al	反对称伸缩		对称伸缩		双环	T-O 带	开孔
		External	Internal	External	Internal			
MCM-22	15	1245	1092	790/810	740	658/595/550/500	450	380/317
Y	2.45	1140	1022	790	720	652/578/505	459	385/315
ZSM-5	20	1220	1098	793	754	616/580/542	452	
BETA	22	1220	1075	782	712	602/568/518	460	430

1.4.1 MCM-22 与其它分子筛的孔容和 IR 谱图的比较 从专利^[1]所给出的孔容来看, MCM-22 拥有独特的孔结构, 因为其表现出了介于十二元环和十元环分子筛之间的特点。下表是十元环、十二元环分子筛和 MCM-22 的孔容对比^[8]。从表 1.2 可以看出, MCM-22 的孔容大于 ZSM-5, 也大于 SSZ-24(十二元环-维孔道), 但小于三维十二元环大孔的 Y 和 Beta。

表 1.3 是 Y、Beta、ZSM-5 和 MCM-22 的红外特征峰的比较^[8]。MCM-22 的一个重要特征是 400 cm^{-1} 以下的两个振动谱带, 从形式上看和 Y 沸石的孔口振动谱带类似。该位置谱带的出现, 意味着分子筛中含有较大的空洞。从大部分骨架振动特征峰上看, MCM-22 和 ZSM-5 的结构具有类似之处, 同时 400 cm^{-1} 以下的两个振动谱带也意味着 MCM-22 晶体中有大的孔穴出现。

1.4.2 MCM-22 的酸特性 分子筛以固体酸催化剂广泛的应用于化学工业, 如精炼、异构化、裂化、齐聚等。这些都归功于分子筛的酸特性(尤其是 Brönsted 酸)。分子筛的结构基础是由 TO_4 相连接而成的 3-D 结构。当一个质子连接在桥氧上平衡与桥氧相连接的 AlO_4 的电荷时, 就产生了一个 B 酸。分子筛酸特性受很多因素影响, 如骨架结构、硅铝比、铝的分布以及“can”(表征得到的分子筛与碱性分子的相互作用力)。很多种方法可以对分子筛的酸性进行单方面或多方面的研究, 如红外、核磁和量化计算等。根据 Loewenstein 规则, 分子筛中一般不存在 Al-O-Al 的方式, 而只有 Al-O-Si 的方式。

纯硅的 MCM-22 分子筛为 $P6/mmm$ 六方对称。当不考虑对称因素的影响时, 将一个 Al 原子引入一个晶胞中, 则可能存在八种位置^[21]。如图 1.10(左)所示, 每个 Al 可以同四个方向上的硅原子相连, 而产生 4 个 B 酸中心。在排除 T(1)-O-T(1)、T(4)-O-T(5)和 T(5)-O-T(4)这三个键角

为 180° 的连接方式(认为这种方式不能产生 B 酸中心)后, 一共有 29 种 B 酸形式。通过两种不同计算方法, 图 1.10(右)可以得到各种 B 酸位 O-H 键的振动频率, 与 IR 实验结果基本吻合。MCM-22 上的质子由于位置不同可以大致分为四类: 如“*unaccessible*”(存在于吸附分子不能达到的位置), “*cross*”(超笼之间的连接处), “*sinusoidal*”(正弦孔道内), “*supercage*”(超笼内)。

Onida 等^[12]应用 FTIR 方法, 考察了 77K 下双原子探针与 MCM-22 的相互作用。结果表明确实有三种不同的 Si(OH)Al 的存在(被认为分别位于超笼内, 正弦曲线内, 双六元环上), 分别对应红外谱带 3628 、 3618 、 3585cm^{-1} , 在谱图上表现为两个相邻的叠峰。超笼内和正弦孔道内的 B 酸很容易和 N_2 作用, 而双六元环上的 B 酸只能和 CO 这样的强碱分子通过氢键结合。Kolodziejski 等^[22-24]对 MCM-22 进行了 ^{27}Al 和 ^{29}Si NMR 的研究。结果表明, 焙烧后的 MCM-22 存在这两种不同骨架铝氧四面体结构, 同时也存在着两种非骨架八面体铝结构(MCM-22 焙烧过程中一般要伴随着脱铝现象的发生)。这一点也正好证实了 MCM-22 含有两套非常不同的孔系结构, 即正弦孔系结构和超笼孔系结构。骨架铝和非骨架铝由于分别位于不同孔系内而分成两类。

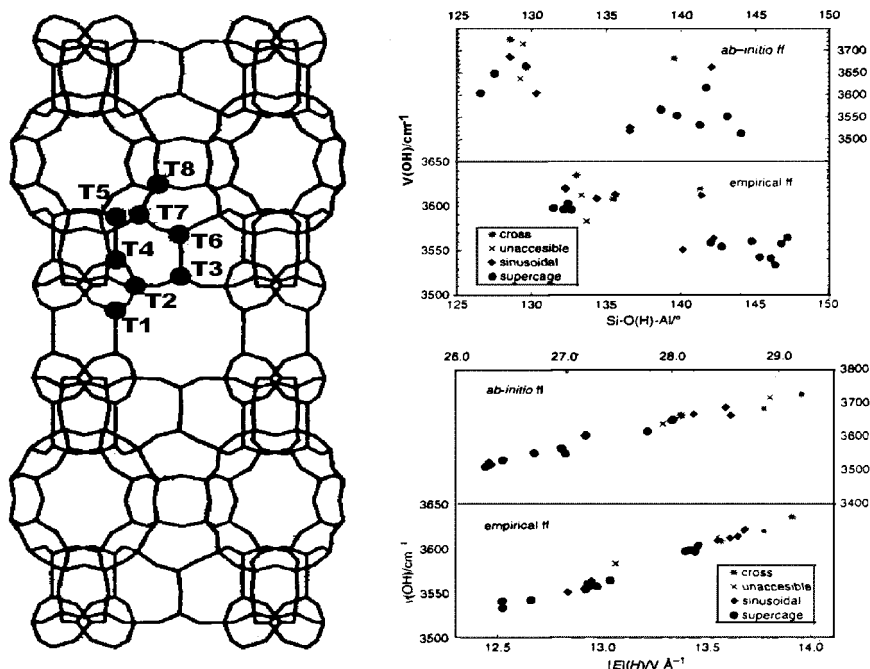


图 1.10 MCM-22 分子筛骨架中 Al 原子的可能引入位

Fig1.10 The possible positions of Al atoms on the frameworks of MCM-22

1.4.3 分子在 MCM-22 上的吸附脱附与离子交换 ZSM-5 和 MCM-22 分子筛上的 $n\text{-C}_7$ 和 2,2,4-TMP 的吸附速率的比较如下^[19]: 温度 54°C 时, $n\text{-C}_7$ 在两种分子筛上均表现为快速吸附(10min 内即达到平衡)。对于 2,2,4-TMP, ZSM-5 表现为缓慢吸收, 而 MCM-22 表现为两个速率阶段 - 快速吸附期(吸附行为与 $n\text{-C}_7$ 相同, 吸附速率为约 $67\mu\text{mol HC g}^{-1}\text{ zeolite s}^{-1/2}$, 吸附量为平衡吸附量的 30%)和缓慢吸附期(速率迅速降为 $6\mu\text{mol HC g}^{-1}\text{ zeolite s}^{-1/2}$)。脱附数据表明, 在以氦气为载气的情况下, 54°C 下, MCM-22 总量的 28% 的 $n\text{-C}_7$ 和 2,2,4-TMP 可以迅速脱附; 而在 ZSM-5

上, $n\text{-C}_7$ 的脱附和 MCM-22 上的速率相近, 2,2,4-TMP 的脱附是一个稳定的缓慢过程。

MCM-22 对于四甲基铵离子 ($\sim 0.64\text{nm}$) 的交换能力为 90%^[19], 而同样情况下对四乙基铵离子 ($\sim 0.79\text{nm}$) 的交换能力为 30%, 这说明四乙基铵离子不能进入 MCM-22 的十元环孔口, 因而不能达到分子筛内部的交换位。

Corma 等测量了不同动力学直径分子(甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、1,2,4-三甲基苯等)在 MCM-22 上的吸附量, 这些分子的尺寸可以对 10MR、大孔或孔穴进行鉴别。结果表明, MCM-22 至少拥有两种不同尺寸的孔道结构或空穴结构。一种孔结构只允许甲苯通过; 较大的一种, 可以让甲苯和间二甲苯通过。少量的邻二甲苯和 1,2,4-三甲基苯可以吸附在孔穴和小孔的孔口处。

以上讨论可以得出: MCM-22 的不同孔系具有不同的特点。其中十二元环孔穴是一种重要的吸附位和交换位。较深并大量的十二元环孔穴可以为较大分子(不能通过十元环孔口)提供很好的催化反应位。这就可以解释为什么有时 MCM-22 的催化行为像一个十二元环的分子筛。

1.4.4 分子在 MCM-22 分子筛中的扩散 Rolando^[25]利用傅立叶红外测定了芳烃在 MCM-22 中的固有扩散系数, 并同 H-ZSM-5、H-Beta 进行了比较。结果如表 1.4:

表 1.4 芳烃在不同分子筛中的固有扩散系数
Tab1.4 The diffuse coefficient of aromatics in different zeolites

	D_0			$T(\text{K})$
	H-ZSM-5	H-Beta	H-MCM-22	
苯	0.5	0.6	0.2	300
	2	3.2	0.5	350
	8	8.2	1.4	400
		13	1.9	450
甲苯	1	0.2	0.1	300
	4	0.9	0.1	350
	6	10	1.6	400
	16	18	2.0	450
乙苯	0.6	0.1	0.2	300
	1.5	0.2	0.5	350
	5	2.5	1.2	400
	17	26	2.3	450
间二甲苯	0.01-0.001	0.2		300
		0.6		350
		8		400
		26		450
邻二甲苯		0.1	0.00004	300
		0.2		350
		2		400
		10		450

实验结果表明, 芳烃在 H-MCM-22 中的扩散系数远小于在 H-ZSM-5 和 H-Beta 中的。这一点可以解释为: 芳烃在分子筛中的扩散系数取决于有效孔径的大小, 当芳烃分子的动力学直径(表 1.5)与分子筛的有效孔径(表 1.6)相匹配时, 由于进入孔道的分子和孔壁的相互作用, 使扩散系数增大, 所以虽然 H-ZSM-5 的孔径小于 H-Beta, 但在前者苯、甲苯等分子的扩散系数有时要大于在后者。MCM-22 的有效孔径小于 ZSM-5 和 Beta, 小于芳烃的动力学直径, 同时内部含有较大超笼(占总孔容的 80%), 分子在超笼之间的扩散受孔口($0.4 \times 0.54\text{nm}$)限制。分子在一个超笼内

一般要停留较长时间才能转移至另一个超笼，这样即使在较高温度下，芳烃经过一个又一个超笼，在晶体的边缘逸出也需要非常长的时间，同样情况在 ZSM-5 和 Beta 上不会发生。

表 1.5 几种芳烃分子的动力学直径

Tab1.5 The kinetics diameter of aromatics

分子	动力学直径/nm
苯	0.58~0.67
甲苯	0.67
间二甲苯	0.63~0.74
邻二甲苯	0.63~0.74

表 1.6 三种分子筛的有效孔径

Tab1.6 The available size of the pore in the three kinds of zeolites

分子筛	有效孔径/nm
ZSM-5	0.54×0.56, 0.51×0.55; 2-D
Beta	0.75×0.75, 0.55×0.55; 3-D
MCM-22	0.4×0.59, 0.4×0.54

German^[21]等通过分子动态模拟，在对分子筛骨架结构进行了优化的情况下，对在异丙苯的合成中，650K 下苯和丙烯在正弦和含超笼孔道中的扩散行为分别进行了研究。结果认为，此温度下后者在两种孔系中均有较大的扩散系数，尤其是在超笼体系中，但前者表现为完全被孔口阻塞或运动被限制在单一超笼中。苯在两种孔系中的扩散可以通过提高温度而活化，更高温度时，扩散是有可能发生的(图 1.11)。

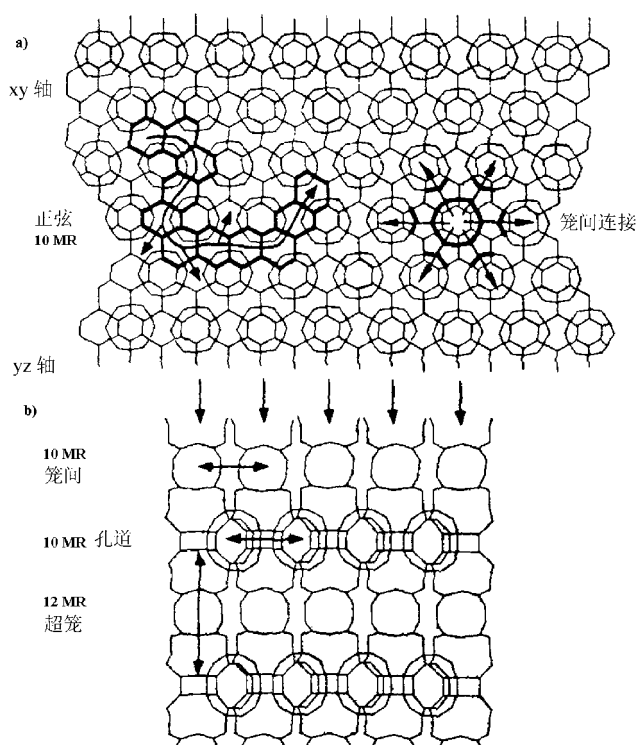


图 1.11 分子在 MCM-22 不同孔道内的扩散方式

Fig1.11 The diffusion modes of molecules in the different pore systems in MCM-22

通过模拟和能量最小化计算,认为对于两种分子来说,分子筛中能量最低的位置在孔道的非交叉点处(不在超笼内),见图 1.12。分子将非常快的通过正弦孔道体系的交叉点(在非交叉点处作较长时间停留),但在含超笼孔系中,由于超笼的较大空间,将不能迅速通过,而是在超笼内作快速移动一定时间后,才能转移到侧孔中。反应的活性位处于直孔道内(图 1.12 左和右上的 E 点)。图 1.12 右下是分子在分子筛内部扩散路线模拟图。

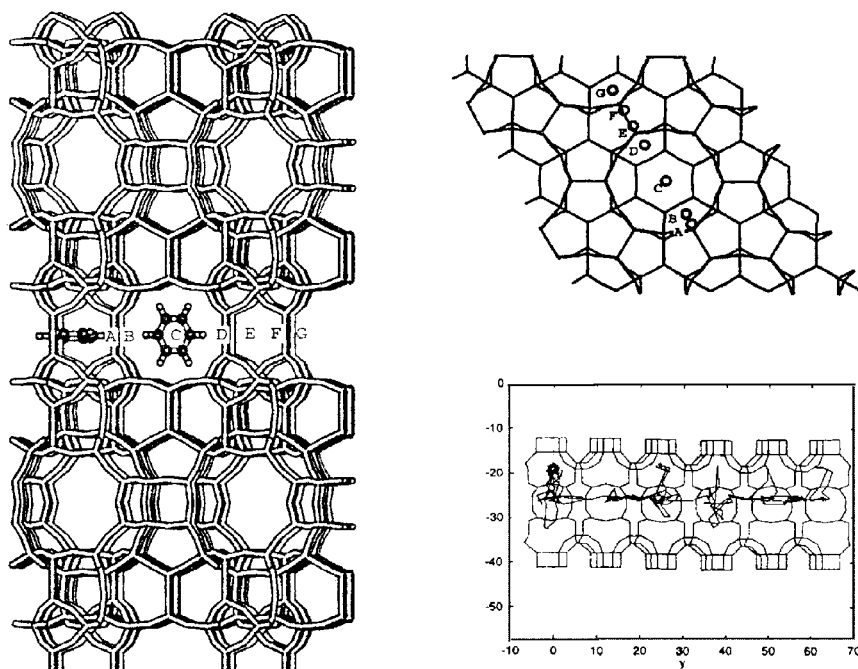


图 1.12 能量最小化计算分子在 MCM-22 超笼孔系内部扩散模拟路线图
Fig1.12 A single molecule traveled in the microporous structure of MCM-22

1.4.5 MCM-22 的孔系结构在催化反应中的特殊表现 在 Leonowicz 等对 MCM-22 的结构进行详细解析的同时,许多研究者也利用不同催化反应对其结构进行了表征。但由于其孔系结构的复杂性,在不同的反应上,表现出了不同的反应行为,因此也得出了不同的结论。从现在看来这些结论分别从不同的角度反映出了部分的孔结构特性。要详细研究 MCM-22 的催化反应行为,必须研究分子在分子筛不同位置的吸附、扩散以及反应物的活化和过渡态等各种因素。在相关工作中,已经发现 MCM-22 晶体结构的不同位置上存在着多种酸中心或离子吸附位。针对不同反应,这些活性位的发挥作用也有不同,或独立参与反应,或相互协同作用。在需要涉及多种动力学直径分子或多步反应时,这一点就显得尤为重要。就催化反应的活性位而言,在 MCM-22 中可能存在于几个不同位置,如十二元环孔穴、十元环正弦孔道、超笼内以及超笼之间的十元环连接通道内。

MCM-22 分子筛在催化的许多领域都有很好的应用前景。大量的文献和专利表明,它不但在某些催化反应上具有很好的催化活性,完全可以代替这些领域中的原有催化剂体系,并且由于本身的特点,可以开发新的催化反应。

比如,在一些涉及到多种不同大小的反应物和产物分子的特殊反应中,利用分别拥有十元

环和十二元环孔道结构的不同分子筛混合而成的催化剂,可以得到比任何一种单一组分催化剂更好的催化性能。MCM-22 这种同时含有十二元环孔穴和十元环孔道结构材料的出现,给人以新的希望。如 ZSM-5 和 Y 型分子筛被共同应用于 FCC 反应中,以获得较高产率的汽油、丙烯和丁烯;在 C8 的异构化反应中,同时利用十元环和十二元环分子筛可以明显的提高乙苯和邻二甲苯异构化的对二甲苯的选择性和产率。这方面的研究已经成为催化领域的一个新的热点。现在,利用同时拥有大孔和中孔结构的一种分子筛来代替分子筛混合催化剂,不但为这些反应指出了新的途径,而且从经济效益上来讲,也是非常有利的。它克服了混合分子筛的各种不稳定因素,如分子筛的晶粒大小、混合的均匀程度、活性组分的分散、反应物和产物在不同分子筛之间的扩散和转移等。单一组分的分子筛催化剂,既可以在大孔内催化转化大分子,又可以通过中孔来实现产物的择形性;在同一种分子筛的不同位置,可以同时进行不同的反应,如反应物分子可以首先在一种孔道内转化为另一种中间产物,紧接着转移到另一种孔道体系中继续转化为目的产物。

1.5 MCM-22 分子筛的合成研究进展

1990 年, Mobile 公司报道了一种新型的独特结构的高硅分子筛 MCM-22 的合成。MCM-22 分子筛的催化应用较多,研究表明,其在催化反应中很多方面可以比拟或超过 ZSM-5 分子筛。众所周知, ZSM-5 是现在工业上最重要的中孔沸石分子筛催化剂,对于其结构和物理化学等各方面特性,已经研究得相当详尽和透彻。ZSM-5 已经广泛的应用于各种催化裂化和有机转化反应中。时至今日,其合成方法的改进以及在石油化工、精细化学品生产等方面的应用不断见诸于专利文献,积累了极其丰富的内容。相比之下, MCM-22 是一种新型的催化材料,人们对它的各方面研究还不是很多,合成方面的研究就更少,而且大部分还停留在对 Mobile 专利的模仿阶段,关于合成条件的优化和扩展以及杂原子分子筛合成等方面的工作才刚刚起步。

MCM-22 分子筛的合成中容易伴生 MCM-49 分子筛(反之亦然),曾经有个别文献将两者的物理混合物当成纯 MCM-22 晶体。正如 Mochida 所说, MCM-22 是一种动力学晶化产物,所以合成条件难于控制。从目前 MCM-22 的合成报道中可以发现,大部分研究还在重复专利原始条件,但对于 MCM-22 的合成条件以及晶体生长规律进行了一定的研究。

1.6 MCM-22 族分子筛的结构关系和催化性能

根据与 MCM-22 分子筛亲缘关系的远近,对该族其它分子筛进行简要介绍。结构关系详见图 1.13。复杂的结构使 MCM-22 族分子筛具有特殊的催化多面性,可以针对不同的催化反应的需求提供不同的反应位,它们的不同孔系结构可以同时或分别在反应中起作用。利用同晶取代将 Fe、B、Ga 等元素全部或部分取代骨架铝,或使用离子交换、脱铝处理等方法对分子筛表面和孔结构进行修饰,可以使分子筛在多种催化反应中表现出更好的催化性能。

1.6.1 ITQ-1 ITQ-1 为纯硅形式的 MCM-22 分子筛,采用三甲基金刚烷基溴化铵和六亚甲基亚胺共同作为模板剂,结构与 MCM-22 相同,同样具有焙烧前后结构不完全相同的特点。优点是结晶度较高,可对 MCM-22 族晶体的微观结构给出较详细的信息。

1.6.2 ITQ-2 1998 年 Corma^[26]等通过对合成型高硅 MCM-22(Si/Al \approx 50)的溶胀,破坏并加大了原 MCM-22 的层间距而得。表现为分散的“二层结构”,其层间距可达 2.7~4.5nm,但完全保留了

MCM-22 的十二元环孔穴和正弦孔道体系。如果溶胀过程完全, 该晶体的基本形式可能仅有一层晶胞, 具有非同寻常的外表面积($>700\text{m}^2/\text{g}$)。ITQ-2 同时具有超大的外表面积和表面均匀分布的十二元环孔穴, 因此在较大分子的催化反应中表现出较好的催化性能^[27,28]。

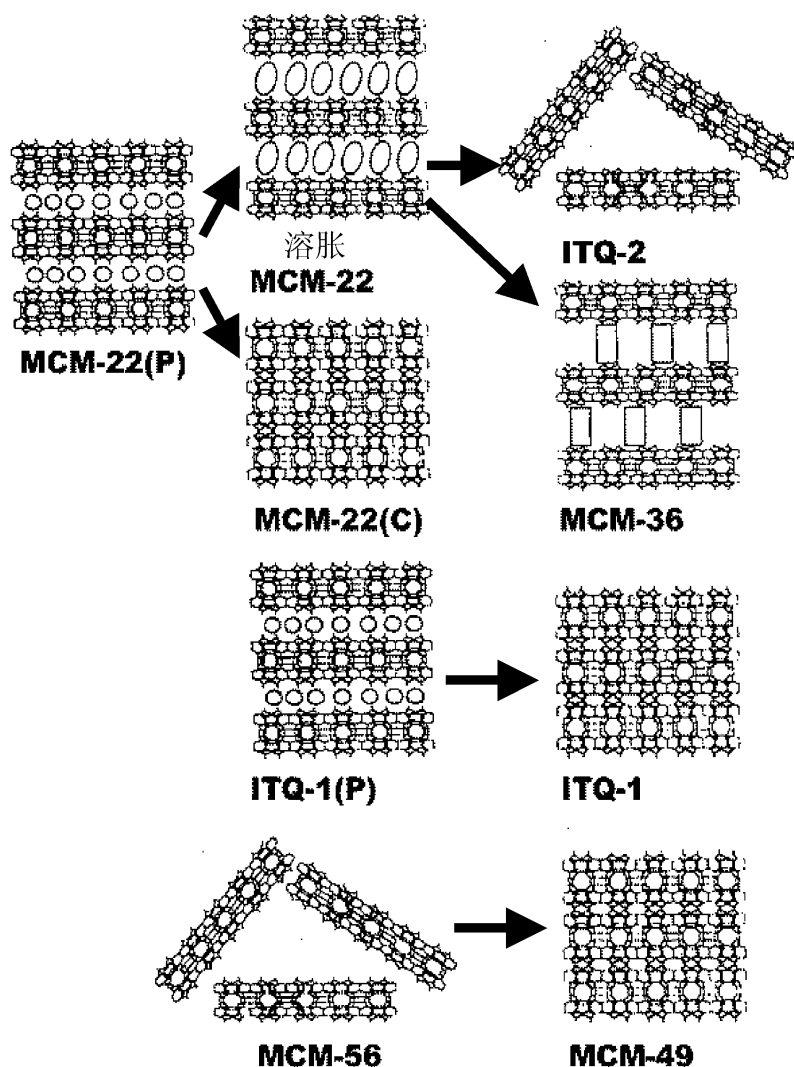


图 1.13 MCM-22 族分子筛结构关系图

Fig1.13 The relationship on the structure of the MCM-22 'family'

1.6.3 MCM-36 该分子筛为柱层材料。1994 年, Mobile 公司通过对低硅铝比 MCM-22 进行溶胀和添加 SiO_2 进行支撑而得。结构特点是具有 MCM-22 族分子筛的基本“二层结构”, 但在 MCM-22(P) 的“层间结构”位置代以 SiO_2 支撑, 并形成拥有 2.5~3nm 的大孔。从催化研究看, 其在保留 90% 以上的 MCM-22 的酸性以及完全的十二元环孔穴和正弦网状孔道体系的同时, 增加了类似于 MCM-41 的大孔结构。物理研究表明, 其具有一般柱层分子筛所不具备的水热稳定性, 如 1200K 焙烧后, 结构和酸性仍可以完全保持, 同时具有比表面较大的特点($>1000\text{m}^2/\text{g}$)。从结构上看, MCM-36 具有与 ITQ-2 相同的特点, 就是拥有可以让较大分子接近的催化活性中

心, 因此也比较适合较大分子的催化反应^[29]。

1.6.4 MCM-49 该分子筛焙烧前后结构不变, 均具有与焙烧型 MCM-22 完全相同的骨架拓扑结构, 但在微观结构和骨架铝分布上有差别^[30]。MCM-49 在大多数酸催化反应中均表现出高于 MCM-22 的催化活性, 如在丙烯无氧芳构化反应中, 苯的转化率为 7.16%, 远大于 MCM-22 的 2.64%。

虽然 MCM-49 和 MCM-22 与其它 MCM-22 族分子筛具有相同的外表面孔穴结构, 但是在比表面积中并不占据主要地位。因此 MCM-22 和 MCM-49 较适合较小分子的催化反应。在小分子 CH₄ 的无氧芳构化反应中, MCM-22 和 MCM-49 均表现出非常高的催化活性和选择性。

1.6.5 MCM-56 该分子筛为 MCM-49 的合成过程的中间过渡态。笔者最近的研究表明^[31], MCM-56 分子筛的酸性较为特殊(比较其它 MCM-22 族分子筛), 其晶体可能表现为单层晶胞形式, 因此具有较大的外表面。电镜照片可以证实, MCM-56 的晶体极薄并且容易弯曲折叠, 因此在催化反应中二维正弦孔道可能由于孔道的弯曲和折叠而堵塞, 外表面十二元环孔穴将起主导作用。文献表明, MCM-56 在芳香化合物的烷基取代反应中有较好的催化作用。经特殊方法进行表面富铝处理的 MCM-56 分子筛, 在许多酸催化反应中可以表现出更好的催化活性。在异丙苯合成中, MCM-56 突出表现为一种高活性的异丙苯液相烷基化分子筛催化剂。

1.7 MCM-22 族分子筛的催化应用

1.7.1 MCM-22 族分子筛的烷基化表现 虽然 MCM-22 族分子筛为较新型的分子筛, 但相关研究表明, 其在催化许多领域的许多方面具有很好的应用前景。目前的研究主要集中在 MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56 这四种分子筛上, 本文将以它们为主, 对其在烷基化催化反应中的催化性能进行总结。

a. MCM-22, MCM-49, MCM-56 上乙苯的合成^[32]

表 1.7 乙苯的合成及选择性比较

Tab1.7 Synthesis of ethylbenzene: compare of different catalysts

催化剂/35% Al ₂ O ₃	MCM-22	MCM-49	MCM-56	Beta
C ₂ =WHSV	1.1	1.1	1.65	2.2
C ₂ =Conv. (%)	96.6	97.1	96.2	97.0
产物分布/mol%				
EB	94.0	95.3	93.7	88.0
DEB	5.7	4.5	6.0	10.6
TEB+	0.2	0.1	0.2	1.1
Σ	99.9	99.9	99.9	99.7
Xylenes	0.00	0.00	0.00	0.00
n-C ₃ -Bz+Cumene	0.00	0.00	0.00	0.00
Sec-C ₄ -Bz	0.07	0.06	0.04	0.13
Other C ₉ ⁺ aromatics	0.02	0.02	0.02	0.14
Σ(by products)	0.09	0.09	0.06	0.27

反应温度: 220 , 压力: 3550Kpa, 物质的量之比(benzene/ethylene): 5.5, 催化剂中包含 35% Al₂O₃

乙苯作为苯乙烯单体的原料, 在工业生产中具有巨大的需求量。乙苯的合成方法有很多种, 其中以苯和乙烯为原料, 酸性固体分子筛(如 ZSM-5)作为催化剂的烷基化方法已经表现了很高商业生产价值。该方法以乙烯为烷基化试剂, 在高温高压下与苯反应。产物以乙苯为主, 同时包括多乙基苯取代物(主要是二乙苯)。在最佳条件下, 工业生产中单次循环的乙烯转化率可以

超过 99.8(wt)%。在实际工业生产中,副产物多取代苯(PEB)将被循环回收,通过将其转化为乙苯(EB)而增加反应的总选择性。在原料和产品的不断循环中,PEB 的转化率将达到一个固定的比例。

比较其他分子筛催化剂(Y、Beta、ZSM-5 等),当选择 MCM-22、MCM-49、MCM-56 作为液相烷基化反应的固体酸性氧化物催化剂时,表现出了如下的优势和特点:

i. 比较高的乙苯选择性。烷基化产物中,乙苯比例超过 92(wt)%,二乙苯少于 7(wt)%,其他产物少于 1(wt)%(其中三乙苯少于 0.5(wt)t%)。

ii. 在液相烷基化过程中,活性相当,但选择性、稳定性两方面超过 Beta 分子筛。

iii. 在同等产出情况下,三者的催化反应需要更少的催化剂用量和更小的反应器。

iv. MCM-22、MCM-49、MCM-56 催化剂可以在反应器中进行原位再生。因为催化剂的用量较大和可能的局部过热,其它种类分子筛催化剂则必须从反应器中取出,并另行再生。

b. MCM-36 分子筛上烷基化制备短链烷基芳香烃^[33](表 1.8)

表 1.8 MCM-36 上苯与乙烯烷基化制乙苯

Tab1.8 Synthesis of ethylbenzene by alkylation between benzene and ethylene on the MCM-36 catalyst

序号	T_{Max}	T_{arg}	HOS	催化剂: MCM-36			Xyl/B	DEB/B	C9+/EB
				C2=WHSV	C2=Con.	EB/B			
1	733	715	7	4.05	100	0.167	<0.0002	0.077	0.087
2	733	715	25	4.10	100	0.167	<0.002	0.086	0.098
3	637	627	68	4.03	92.3	0.140	<0.002	0.073	0.088
4	631	621	97	4.05	91.7	0.137	<0.0003	0.069	0.083
5	518	521	121	4.05	29.8	0.055	<0.0002	0.021	0.039

HOS:反应时间/h, B:苯, EB:乙苯, Xyl:二甲苯, DEB:二乙苯

催化剂: 65% MCM-36/35% Al_2O_3 , 压力: 300psig, 苯/乙烯=10:1, 温度: 500~750°F

c. MCM-36 分子筛上烷基化制备长链烷基芳香烃^[34](表 1.9)

表 1.9 MCM-36 分子筛上烷基化制备长链烷基芳香烃

Tab1.9 Preparation of long chain alkyl of aromatics on MCM-36 catalysts

催化剂	MCM-36
转化率/(wt)%	
苯	97
α -C ₁₄ =	97
烷基化苯产率/(wt)%	97
产物分布/%	
单烷基化苯	81
二烷基化苯	19

催化剂: 65% MCM-36/35% Al_2O_3 , 压力: 200psig, 苯/ α -C₁₄=1:1, 温度: 400°F

d. MCM-56 上短链烷基取代芳烃的合成^[35](表 1.10)

MCM-56 是一种高活性的异丙苯液相烷基化分子筛催化剂。其在 65 时就可以得到 MCM-22 分子筛 110 的活性。在丙烯空速为 20~30h⁻¹ 时可以得到 90%以上的丙烯转化率。当空速从 2.5 增加到 10 时,对其产物选择性没有影响。相比之下, Beta 的活性不如 MCM-56,并且由于丙烯低聚物的产生而迅速失活。在四周的反应中, MCM-56 没有表现出任何失活迹象,空气再生实验对 MCM-56 也没有影响。

表 1.10 丙烯与苯烷基化合成异丙苯
Tab1.10 Synthesis of cumene with propylene and benzene

催化剂/35% Al ₂ O ₃	MCM-22	Beta	MCM-56
温度/	112	121	110
反应时间/d	12.3	3.3	5.2
C ₃ = 转化率/%	98.0	82.1	97.9
C ₃ = WHSV	1.3	2.5	7.5
苯 WHSV	7	14	14
苯/C ₃ =/mol	3	3	3
产物选择性/(wt)%			
异丙苯	84.85	84.25	84.52
二异丙苯	11.30	7.05	13.51
三异丙苯	2.06	0.22	1.52
	98.21	91.52	99.55
C ₃ -齐聚物	1.80	8.44	0.45
轻芳香组分	0.00	0.04	0.00
nC ₃ -苯	0.006	0.008	0.008
(副产特)	1.81	9.49	0.46
DIPB/异丙苯/(wt)	0.133	0.084	0.160
nC ₃ -苯/异丙苯(×10 ⁻⁶)	70	90	90

Pressure:300 psig

e. MCM-49 上长链烷基芳烃化合物的烷基化性能(表 1.11 和 1.12)

表 1.11 不同分子筛上长链烯烃与芳烃的烷基化催化性能比较^[35]

Tab1.11 Catalytic performances of alkylation: compare of the different catalysts

	Beta	MCM-22		MCM-49	
	unbound	Unbound	Bound	Unbound	Bound
转化率/(wt)%					
苯	37	84	93	86	89
C ₁₄ 烯烃	65	94	94	93	94
产物组成/(wt)%					
单烷基化	58	64	76	68	82
二烷基化	10	26	18	23	15
三烷基化	0	5	3	4	2
石蜡烃	32	4	3	4	1

温度:204 , C₁₄/苯=1/1, 反应时间:6h, 压力:400psig.

表 1.12 不同条件制备的 MCM-49 催化剂催化性能比较^[36]

Tab1.12 Catalytic performances: Compare of MCM-49 catalysts prepared under different conditions

MCM-49	转化率/(wt)%		产物组成/(wt)%			
	苯	C ₁₄ =	单烷基化	二烷基化	三烷基化	C ₂₈ 石蜡烃
			Unbound			
177	79	96	72	20	4	3
204	79	92	66	26	5	3
232	86	93	68	23	4	4
			氧化铝-bound			
177	89	96	85	12	0	3
204	89	94	82	15	2	1
			氧化锆-bound			
177	86	93	87	9	0	4
204	79	92	75	15	0	3

232	72	87	63	16	0	5
二氧化硅-bound						
177	86	96	77	17	3	2
177	79	92	70	20	3	2

f. MCM-49 上直链烯烃与异构烷烃的烷基化反应(表 1.13)

为了减少汽油中四乙基铅(提高辛烷值)的用量，现有办法是增加无铅汽油的生产，同时增加各级别汽油的辛烷含量。其中，异构石蜡烃与烯烃烷基化合成高支链的辛烷作为汽油添加剂是问题的关键。工业上，一般采用 C₂~C₃ 的烯烃与异丁烯在固体酸催化剂上的烷基化反应来生产较重的烃类。

表 1.13 MCM-22 和 MCM-49 分子筛上烯烃与异构烷烃的烷基化^[37]
Tab1.13 Compare of MCM-22 and MCM-49 with Alkylation

催化剂	固定床烷基化:与氧化铝 bound 相比较					
	MCM-22 and MCM-49 催化剂					
	MCM-49/Al ₂ O ₃			MCM-22/Al ₂ O ₃		
	1	2	3	4	5	6
反应条件						
加料 I/O	50/1	5/1	50/1	50/1	50/1	50/1
压力/psig	500	500	500	500	500	500
温度/°F	300	300	300	300	300	300
时间/h	11	59	128	5	16	64
C ₄ = WHSV/(h ⁻¹)	0.046	0.042	0.046	0.046	0.046	0.046
C ₄ =转化率/(wt)%	86.2	71.9	58.3	100	64.7	43.4
转换 C ₄ =/g 催化剂	0.46	1.83	3.89	0.23	0.59	1.67
C ₅ +产率:C ₅ +/gC ₄ =	1.6	1.7	1.5	1.4	1.6	1.7
C ₅ +分析/(wt)%						
C ₅ ~ C ₇	25.8	20.0	18.0	34.34	21.7	19.8
总 C ₈	60.3	64.7	67.7	56.9	60.6	66.0
总 TMP	41.9	41.1	35.7	37.6	37.4	33.6
总 DMH	13.2	13.0	13.0	15.3	12.3	12.0
总未知 C ₈	5.2	10.6	19.0	4.1	10.9	20.4
2,2,5-TMH	0.7	0.7	0.5	1.0	0.8	0.6
C ₉ ⁺	13.6	15.3	14.2	8.7	17.9	14.9
C ₈ 组成/(wt)%						
TMP	69.9	63.6	52.8	66.0	61.7	51.0
DMH	21.8	20.0	19.2	26.9	20.3	18.1
Unk C ₈	8.6	16.4	28.1	7.2	18.0	30.9
TMP/DMH	3.2	3.2	2.8	2.5	3.0	2.8

催化剂：MCM-49/Al₂O₃=1:0.54

g. MCM-36 上异构烷烃与直链烯烃的烷基化(表 1.14)

表 1.14 MCM-36 和 REY 催化剂的固定床烷基化反应比较
Tab1.14 Fixed-bed Alkylation: Comparison of MCM-36 and REY Catalysts^[38]

催化剂		REY/Al ₂ O ₃ (Versal 250)				MCM-36/Al ₂ O ₃ (Kaiser)				MCM-36/Al ₂ O ₃ (Versal 250)	
		反应条件									
加料 I/O	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1	50/1

压力/psig	500	500	500	500	500	500	600	700	500	500
平均温度/°F	200	200	250	250	300	300	300	300	300	300
时间/h	5	15	5	17	5	40	65	258	75	157
C_4 =WHSV	.046	.040	.046	.044	.046	.046	.046	.046	.045	.045
C_4 =转化率/(wt)%	100	55.4	100	57.8	100	98.4	99.4	99.1	95.5	68.5
gC_4 =转化/g cat	0.23	0.53	0.22	0.55	0.23	1.7	2.8	11.3	0.97	6.18
C_5 +产率:(g/g C_4 =转化的)	1.1	1.1	1.1	1.4	1.5	1.6	2.0	2.1	1.6	1.7
C_5 +组成/(wt)%										
C_5 ~ C_7	29.8	11.6	36.2	23.2	39.0	32.0	33.5	31.7	24.0	19.5
总 TMP	29.4	5.2	27.9	17.2	32.6	34.6	33.8	36.8	42.7	31.0
总 DMH	17.5	13.8	22.9	17.8	21.2	15.1	14.8	15.1	16.2	17.5
总未知 C_8	2.1	16.5	2.5	8.8	3.0	2.4	1.0	1.1	2.1	14.3
总 C_8	49.0	35.4	53.3	43.8	56.8	52.1	49.6	53.0	61.0	62.9
C_9 +	21.3	53.5	10.5	34.1	4.3	16.0	17.0	15.4	15.2	17.8
C_8 组成/(wt)%										
TMP	60.0	14.6	52.3	39.2	57.5	66.4	68.1	69.3	70.0	49.3
DMH	35.7	38.8	42.9	40.7	37.3	29.1	29.8	28.6	26.5	27.9
未知 C_8	4.2	46.6	4.8	20.1	5.2	4.5	2.0	2.1	3.5	22.8
TMP/DMH 比	1.7	0.4	1.2	1.0	1.5	2.3	2.3	2.4	2.6	1.8

催化剂: 1.REY/ Al_2O_3 =75/25, 2.MCM-36/ Al_2O_3 =65/35, 异丁烯/2-丁烯=50/1

1.7.2 FCC 反应(轻油的催化裂化)^[18] FCC 的主要目的是生成汽油。最先用于 FCC 反应的催化剂是无定形硅铝氧化物, 后来开始应用 REY 分子筛(一种十二元环孔分子筛), 现在比较广泛使用的催化剂是 REUSY 和多分子筛混合催化剂。近年来, 随着汽车工业的发展, FCC 的多分子筛混合催化剂主要是由 USY 和 ZSM-5 组成, 目的是在减少硫化物排放量的同时, 最大限度的增加汽油的辛烷值和丙烯的产量。随着环保意识的提高, 对汽油工业的要求越来越大, 为尽量减少机动车尾气中有毒气体的排放量, 要求使用饱和氧和高度烷基化的汽油。因此在保证产量的同时, 提高 FCC 产物中的 C_3 ~ C_5 的烯烃和异丁烷含量就成了当务之急。

已有证据表明, 单一催化剂难以达到以上的所有指标。在长期的研究中, 人们认为 Y 型分子筛是最好的裂化催化剂, 因此焦点集中在寻找比 ZSM-5 更好的催化剂的添加物上。在对多种分子筛进行实验后, Beta 沸石在非常高的添加量的情况下表现了很好的 C_4 、 C_5 选择性, 同时略微降低了汽油的产率。虽然并没有完全达到所有目标, 但显示出了添加多孔系结构分子筛以同时提高辛烷值和 C_3 、 C_4 烯烃选择性的可能性。

MCM-22 这种同时含有十二元环孔穴和十元环孔道结构材料的出现, 给人以新的希望。Corma 对以 Y 为主成分, 分别以 MCM-22 和 ZSM-5 为添加剂的催化剂进行了对比。结果表明, MCM-22 的添加在大幅度提高 C_3 、 C_4 选择性的同时降低了干气的选择性, 使汽油的产率得到了提高。在反应过程中, MCM-22 充分显示出十元环孔道结构的择形性和十二元环孔道的催化裂化作用, 并具有非常好的稳定性(甚至强于 ZSM-5)。

1.7.3 丁烯-1 的异构化^[39] 为增加无铅汽油的辛烷值, 减少机动车尾气中的有毒气体排放量, 全世界的石油精炼工业都在大量的生产 MTBE(叔丁醚)、TAME(叔戊基甲基醚)、ETBE(乙基叔丁基醚)以作为汽油的添加剂。此过程需要大量的异丁烯来作为 MTBE 和 ETBE 的原料。现有的异丁烯的主要来源 FCC(流体催化裂化)和蒸气裂化已经不能满足越来越多的需求, 因此将石油工业中十分丰富的丁烯-1 进行骨架异构来得到异丁烯是一个可行的替代方法。

表 1.15 丁烯-1 的异构化
Tab1.15 The isomerization of 1-butene

T/	反应条件		转化率/(mol)%	产率/(mol)%					
	$P_r(1-C_4^-)/\text{大气压}$	WHSV/(h ⁻¹)		C ₂	C ₃	C ₄ ^o	I-C ₄ ^m	C ₅	C ₆₊
350	0.1	14	46.3	0.1	6.2	1.0	29.4	6.4	3.2
350	0.1	28	30.1	0.1	3.2	0.6	26.1	4.1	0.9
400	0.1	28	36.3	0.1	4.5	0.6	26.1	4.1	0.9
450	0.1	28	36.3	0.2	3.5	0.5	28.4	3.1	0.6
350	0.5	28	60.3	0.3	9.5	3.3	22.2	11.6	13.4
350	1.0	28	76.8	0.5	10.7	7.3	15.8	16.7	25.8

可以预料,十元环分子筛的狭窄孔道能够阻止烯烃的齐聚反应,因而能够表现出比十二元环分子筛更好的异丁烯选择性。在对各种分子筛进行了考察后,人们发现拥有一维十元环直通道的分子筛如 ZSM-22(0.44×0.55nm)、ZSM-23(0.45×0.52nm)具有较高的选择性,另外镁碱沸石(十元环和八元环交替孔道结构)在较低温度下,未添加稀释气情况下表现出了较高的产率和选择性。十元环分子筛的拓扑结构也影响着催化剂的选择性,一维直通道的 ZSM-22、ZSM-23 就表现出了比二维孔道结构的 ZSM-5 高得多的选择性。MCM-22 拥有两套十元环孔系,因此它在该反应的催化性能成了一个令人感兴趣的课题。Asensi 等的工作显示,MCM-22 在此反应中具有很高的活性、选择性和稳定性,表现出了很好的催化应用潜力。实验结果显示(表 1.15),当正丁烯的转化率控制在 50%以下时,异丁烯选择性最高。如在较高硅铝比的分子筛上,当转化率为 40%左右时,可以得到 80%的选择性。当转化率较高时,出现了大量的 C₃、C₅、C₆、C₇ 等物种,可以归结为两个原因,一是平衡转化率限制,二是二次反应的出现(烯烃之间、烯烃和烷烃之间在超笼内发生齐聚或烷基化反应后,以副产物或继续裂解成的小分子产物形式,从分子筛孔口逸出)。

参考文献

- [1] M K Rubin, P Chu. USP: 4954325, 1990.
- [2] C T-W Chu, W J Roth. USP: 5292698, 1994.
- [3] J M Bennett, M E Leonowicz. USP: 5236575, 1993.
- [4] S L A Fung, S L Lawton. USP: 5827491.
- [5] M A Camblor, A Corma, M-J Diaz-Cabanas et al. J. Phys. Chem. B., 1998, 102(1):44~51.
- [6] A Corma, V Formes, S B Pergher. Nature, 1998, 396: 353~356.
- [7] A Corma, C Corell, V Fornes et al. Zeolites, 1995, 15: 576~582.
- [8] A Corma, C Corell, J Perez- Pariente et al. Zeolites, 1996, 16: 7~14.
- [9] W Souverijns, W Verrelst, G Vanbutsele et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 1671~1672.
- [10] S Nicolopoulos, J M Gonzalez-Calbet et al. J. Am. Chem. Soc., 1997, 11000~11005.
- [11] S Nicolopoulos, J M Gonzalez-Calbet, M Vallet-Regi et al. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 8947~8956.
- [12] B Onida, F Geobaldo, F Testa et al. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 30: 119~127.
- [13] G Sastre, V Fornes, A Corma. Chem. Commun., 1999, 2163~2164.
- [14] R Ravishankar, T Sen, V Ramaswamy et al. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84:331~338.
- [15] M E Leonowicz, J A Lawton et al. Science, 1994, 264: 1910~1913.
- [16] J A Lawton, S L Lawton, M E Leonowicz et al., Studies in Surface Science and Catalysis, 1995, 98: 250~ 251.
- [17] S L Njo, H V Koningsveld, B V D Graaf. Chem. Commun., 1997: 1243~1244.
- [18] S L Njo. "Computational Chemistry Approaches to Zeolite Frameworks and their Interactions with Structure Directing Agents.", 1998.
- [19] S L Lawton, M E Leonowicz, RD Partridge. et al. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 23: 109~117.
- [20] P Meriaudeau, V A Tuan, V T Nghiem et al. Journal of Catalysis, 1999, 185: 378~385.
- [21] G Sastre, C Richard, A Catlow et al. J.Phys.Chem.B, 1999, 103: 5187~5196.
- [22] M Hunger, S Ernst, J Weitkamp, Zeolites, 1995, 15: 188~192.

- [23] W Kolodziejski, C Zicovich-wilson, C Corell et al. *J.Phys.Chem.*, 1995, 99: 7002~7008.
- [24] T Baba, N Komatsu, Y Ono et al. *Micropous and Mesoporous Materials*, 1998, 22: 203~210.
- [25] R Roque-Malherbe, R Wendelbo, A Mifsud et al. *J.Phys.Chem.*, 1995, 99: 14064~14071.
- [26] A Corma, V Fornés, J M Guil et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 38(2-3): 301~309.
- [27] A Corma, V Fornes et al. *Phys.Chem.Chem.Phys*, 2001, 3(7): 1218~1222.
- [28] A Corma, H García, J Miralles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 43(2): 161~169.
- [29] Y J He, G S Nivarthi, F Eder et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 25(1): 207~224.
- [30] S L Lawton, , A S Fung et al. *J.Phys.Chem.*, 1996, 100(9):3788~3798.
- [31] 许 宁, 吴通好, 王东阳 等. *高等学校化学学报*, 2001, 22:1898~1900.
- [32] J C-Y Cheng, D E Walsh. EP: 0800497, 1996.
- [33] Q N Le, W J Roth. USP: 5258565, 1993.
- [34] Q N Le, W J Roth. USP: 5258566, 1993.
- [35] J C Cheng, A Fung. USP: 5557024, 1996.
- [36] G H Kuehl, C Hill. USP: 5401896, 1995.
- [37] A Husain, J A Huss. USP: 5254792, 1993.
- [38] C T Chu, J A Huss. USP: 5258569, 1993.
- [39] M A Asensi, A Corma, A Martinez, *Appl. Catal., A: General*, 1996, 158: 561~569.