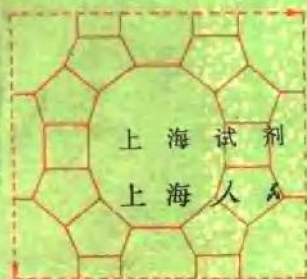
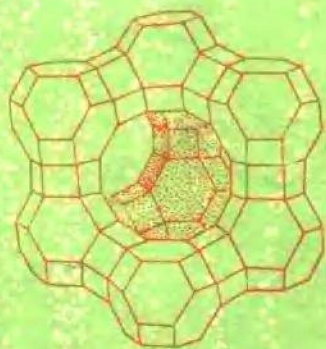


分子筛

制备与应用



上海试剂五厂编
上海人民出版社

2953 81.2953
115

分子筛制备与应用

上海试剂五厂编

上海181 5.14 厂社

分子筛制备与应用

上海试剂五厂编

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 11.75 字数 250,000

1976年6月第1版 1976年6月第1次印刷

统一书号: 15171·222 定价: 0.73 元

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

工业学大庆

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

目 录

绪 言

第一章 沸石分子筛的制备与生产

第一节	水热合成法	11
第二节	碱处理法	23
第三节	不同类型分子筛的制备	29
第四节	分子筛的生产	47

第二章 分子筛的结构

第一节	分子筛结构概述	72
第二节	A型分子筛的结构	81
第三节	X型和Y型分子筛的晶体结构	86
第四节	丝光沸石的晶体结构	98

第三章 分子筛的性能

第一节	分子筛的吸附性能	103
第二节	分子筛的离子交换性能	131
第三节	分子筛的催化性能	152

3 2608

• i •

第四章 分子筛在吸附分离领域的应用

第一节	分子筛干燥	187
第二节	气体的净化与分离	219
第三节	液体的分离与净化	245

第五章 分子筛在催化领域的应用

第一节	催化裂化	279
第二节	氢化裂化	298
第三节	异构化和重整	316
第四节	烷基化、歧化和转烷基化	339
第五节	氢化、脱氢、氢化脱烷基及其他	351

附 录

一、若干分子筛沸石的化学式	362
二、A 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、L 型沸石、丝 光沸石和毛沸石的X-射线衍射	364

原
书
缺
页

一步观察到：泡沸石矿物可以可逆地脱水，并且在加热过程中，它的透明度和结晶形状不发生变化。到了二十世纪初，人们注意到脱水的泡沸石能吸附小的无机分子。特别是菱沸石能迅速地吸着水、甲醇、乙醇和甲酸的蒸汽，而基本上不吸丙酮、乙醚和苯。

起初，有人用分子大小的差别来解释这些现象；认为菱沸石脱水后，并不失去空间晶格，却产生 5 埃($\text{\AA}$)左右的孔径（后来证实为 4.4 埃），因而具有选择吸附性质，以此命名为“分子筛”。

随后，有人根据脱水晶体泡沸石可以分离不同大小分子的性质，成功地分离了异构烷烃和正烷烃。接着，又用泡沸石将极性分子和非极性分子有效地分离开来。

虽然天然泡沸石在一定程度上可以分离气体或液体，但由于沸石矿资源比较缺乏，难于在工业上大规模应用，于是人们着手合成类似菱沸石或其他大孔沸石的物质。首先，合成出丝光沸石、方沸石和钡沸石。接着，在五十年代初，又合成出十几种晶体泡沸石，其中有些和天然泡沸石——菱沸石、丝光沸石、毛沸石、八面沸石和水钙沸石相似；还有一些没有天然相似物，特别是称为 A 型的泡沸石，具有非常优异的特性。合成沸石的首次工业应用，就是用这种 A 型(NaA)分子筛来干燥冷冻剂。由于它对水的亲和力很高，而不吸附冷冻剂和油，从而使冷冻器保持干燥，不致冻结。除 A 型外，具有天然八面沸石拓扑的 X 型和 Y 型分子筛，同样有着重大的实际应用价值。

沸石分子筛最初用于流体的干燥和净化，后来用于流体的分离，一九六二年以后，才作为催化剂用于石油炼制及石油

化学。目前,它既作为吸附剂又作为催化剂,除用于石油及天然气加工外,还广泛用于化学工业、冶金工业、电子工业、农业及国防工业方面。

分子筛的制备,除使用通常的硅和铝工业原料外,还大量采用高岭土等矿物,以降低成本。并采用如导晶剂、络合剂、硅铝骨架的同晶取代及用锂和各种有机胺离子进行合成等方法和技术,以改进分子筛的性能。现代物理技术已基本弄清了沸石核晶和晶体生长的机理,并且测定出大部分沸石的晶体结构,因此对它的各种性能,也有了相当深刻的了解。这样,进一步推动了它在工业上更广泛的应用。

我国是一个发展中的国家,由于过去长期遭受帝国主义的压迫和掠夺,工业基础很差,在分子筛方面就是空白点。解放后,在毛主席无产阶级革命路线指引下,我国工人阶级和科技人员自力更生,奋发图强,在分子筛的研究、生产和应用等方面都取得了很大的成就。我国于一九五九年前后才开始分子筛的研制工作,很快就成功地合成了A型、X型和Y型分子筛。接着在实验室及工业条件下,试用于一些气体和液体的干燥与净化。一九六五年,召开了有关分子筛的专门会议,研究、改进我国分子筛生产工艺。

无产阶级文化大革命和批林批孔运动是我国社会生产力发展的强大推动力,亿万工人、革命干部和革命知识分子以马列主义、毛泽东思想为武器,狠批刘少奇、林彪所推行的“爬行主义”、“洋奴哲学”等反革命修正主义路线,大破“分子筛神秘论”,大搞群众运动,迅速推动了我国分子筛工艺过程向世界先进水平发展。就拿我厂来说,在文化大革命期间,产量逐年提高,目前生产水平超过一九六五年30倍以上,而且品种

增多,质量提高,成本降低。在许多应用方面,还闯出了我国所独有的分子筛新工艺。这铁的事实,也是对叛徒卖国贼林彪污蔑我国国民经济停滞不前的有力回击!

二、天然沸石

人们对沸石的认识首先从天然沸石开始,而合成沸石最初也系按天然沸石的地球化学过程仿制的。下面对天然沸石简要地加以说明。

硅酸盐主要由硅和氧组成,它是地壳岩石层的主要成分。在它的结构中,硅氧间的结合力起着骨干作用。有一类网状硅酸盐,硅与氧比例为 0.5,系由硅氧四面体(SiO_4)三维骨架无限地延伸构成,氧离子为相邻四面体所共有,结果成为一种稳固的、键合很强的结构。

网状硅酸盐可进一步细分为二氧化硅组、长石组、方柱石组、类长石组和泡沸石组。泡沸石是一组水合硅酸盐类,它们有着类似的组成和性质,组成中不仅含有氧化硅,还含有氧化铝和金属阳离子——通常是钠、钾、钙、钡、锶、镁等电价较低而半径较大的离子。泡沸石中氧化硅和氧化铝的比例可以不同,但金属氧化物和氧化铝的克分子比例为 1,以平衡硅铝酸盐骨架结构的负电荷。此外还有结合水,但这种硅铝四面体骨架间的结合水与通常的结晶水不同,在加热时,失水是逐渐的,不是跳跃式的;活化脱水后的空隙,可用以吸附其他合适的分子,如 NH_3 、烃类等,因此具有分子筛性质。

泡沸石的硬度在 3.5~5.5 之间,比重在 2.0~2.5 之间,熔度在 3~5 之间。它除有膨胀倾向外,同时具有离子交换和催化性能。

自一七五六年发现辉沸石以来, 至今公认的天然泡沸石有 34 种, 如下表所示:

天然泡沸石表

名 称	晶 胞 组 成	晶 系
方沸石	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	立方
粒硅铝锂石	$\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	单斜
锶沸石	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	单斜
菱沸石	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	三方
斜发沸石	<i>h</i>	单斜
环晶石	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	单斜
钡沸石	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	斜方
柱沸石	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{13}\text{O}_{48}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	单斜
毛沸石	$(\text{Ca 等})_{4.5}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	六方
八面沸石	$[\text{Na}_2, \text{Ca}]_{32}[\text{Al}_{64}\text{Si}_{128}\text{O}_{384}] \cdot 256 \text{H}_2\text{O}$	立方
镁碱沸石	$\text{Na}_2\text{Mg}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	斜方
十字沸石		
水钙沸石	$\text{Ca}_4[\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	单斜
钠菱沸石	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	六方
变杆沸石	<i>t</i>	斜方
交沸石	<i>p</i>	斜方
碱菱沸石		
片沸石	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	单斜
土磷铈铝矿	<i>a</i>	立方
浊沸石		单斜

(续表)

名 称	晶 胞 组 成	晶 系
插晶菱沸石	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	三方
中沸石	<i>n</i>	斜方
丝光沸石	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	斜方
钠沸石	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	斜方
菱钾沸石		
方碱沸石	$[\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2]_{76}[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}] \cdot 700 \text{H}_2\text{O}$	立方
钙十字石	$[\text{K}, \text{Na}]_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$	斜方
钙沸石	<i>n</i>	斜方
红辉沸石		
辉沸石	$\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	单斜
杆沸石	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	斜方
磷方沸石	<i>a</i>	立方
斜钙沸石	<i>a</i>	立方
汤河原石		

* *a*—磷方沸石、斜钙沸石和土磷铝矿为方沸石的异构类型;

h—斜发沸石为片沸石的异构类型;

n—中沸石和钙沸石为钠沸石的异构类型;

p—交沸石为钙十字石的异构类型;

t—变杆沸石为杆沸石的异构类型。

在自然界分布最广的沸石矿是斜发沸石、镁碱沸石、毛沸石、方沸石、丝光沸石、菱沸石、钙十字石和浊沸石。由于在自然界中生成条件不同, 这些天然沸石虽都是网状骨架结构, 但键合力的分布是不同的, 大致分为纤维状、层状和网状三种。

纤维状泡沸石如钠沸石、钙沸石、中沸石、杆沸石和钡沸

石等,均由纤维状聚集体构成,四面体骨架紧密连结成平行于C轴的长链,链中的单位包括五个相连的四面体,每隔6.62埃重复一次,链中键的结合力很强,而链与链之间分布较稀的硅-氧-硅(铝)键的结合力,则弱得多。

层状泡沸石如片沸石、钙十字石、锶沸石和辉沸石等,它们的四面体相互连结成层状的薄片骨架,层内键合得很强,而层与层之间键合力较弱。

网状泡沸石如菱沸石、钠菱沸石、插晶菱沸石和八面沸石等,硅(铝)氧四面体相互连结成稳定的三维网状结构,阴离子骨架三个轴向相互垂直的力相等,键合得非常牢固。

纤维状和层状泡沸石在失水时,晶体骨架往往发生强烈的收缩,以致部分晶格崩溃。它们的吸附性质较差,只能包住如水、 NH_3 等小的极性分子,并发生体积的膨胀。网状泡沸石失水后基本不变,分子筛性能较好。如八面沸石、菱沸石、钠菱沸石、插晶菱沸石、交沸石和丝光沸石的吸水孔体积,分别为0.281 厘米³/克、0.214 厘米³/克、0.211 厘米³/克、0.184 厘米³/克、0.141 厘米³/克和0.135 厘米³/克。

天然泡沸石通常含有大量杂质,或几种泡沸石聚集在一起,因而性能较合成沸石为差。

三、分子筛的命名

目前,至少有七十七种合成沸石,这些合成沸石的命名却比较混乱,往往一种合成沸石就有几种命名。下面简单介绍常用的命名法:

1. 字母命名法

(1) 用最早提出的字母(一个或几个)来命名,如沸石A、

沸石 K-G、沸石 ZK-5 等;

(2) 用 A 型、X 型等表示,意义和沸石 A、沸石 X 相同;沸石 A 是指 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, 由 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 H_2O 体系中制备的;

(3) 用附加字母,如强调碱金属的符号,以此区别不同类型的合成沸石,以免引起混乱。如 Na-D 表示丝光沸石型合成沸石, D 则表示菱沸石型合成沸石。

用字母表示的合成沸石,骨架组成可以改变,这可由 Si/Al 比及单位晶胞组成指出。

(4) 用 N 来表示从烷基胺-碱体系中制备的沸石,如 N-A 表示具有 A 型骨架的合成四甲胺沸石。

2. 用相应矿物的名字来命名,如方沸石型、丝光沸石型等,表明合成沸石在结构上相当于这些矿物,但性能并不完全一样。因为阳离子的类型和位置、硅和铝的分布以及硅铝比等对沸石的性能都有影响。

3. 当有其他四面体原子如 P、Ga、Ge 等取代 Si 或 Al 时,一般就用这种原子符号作前缀,加在合成沸石类型前面,如 P-L 即表示在骨架中 P 取代的沸石 L。

4. 通过离子交换法制备的不同阳离子类型的合成沸石,如钙交换的沸石 A,可简写为 CaA ;而 Ca 和 A 之间若加上连词符号“-”,如 Ca-A ,可以表示完全不同的沸石,即 Ca 交换 $\text{A} = \text{CaA} \neq \text{Ca-A}$ 。但这种命名法并不表示交换度,需要另外来标明交换度,可用交换一价阳离子的百分数或用晶胞组成表示,如 $\text{Ca}_2\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 即表明 33% 的 Ca 交换。显然,凡通过离子交换、脱铝、脱阳离子等制备出来的合成沸石,母体沸石的任何变化都必须具体指示出来。

第一章 沸石分子筛的制备与生产

人们在研究天然泡沸石时发现，菱沸石多存在于玄武岩的空洞中，或沉积在一些热源的出口处；丝光沸石也存在玄武岩中；而钠菱沸石存在于有火山活动的区域。因而推测天然泡沸石是在较高温度下，由于强碱性溶液长期对岩石的矿化作用（水热过程）生成的。于是，人们在实验室中，模拟这种天然的地球化学过程，使用压热器，在较高温度和压力下，合成了丝光沸石、方沸石和钡沸石。后来，人们进一步发现，不用压热器，在较为温和的条件下，也可以合成出泡沸石来，而且这样合成的泡沸石工业价值更大。

在合成泡沸石时，通常的无机合成法是不适用的，因为大多数合成沸石都是在非平衡条件下生成的亚稳相。较为温和的条件也有利于合成沸石的大规模生产。反之，在较高的温度和压力下，往往生成稳定的物质，泡沸石性能较差，或根本不是泡沸石。

合成沸石通常是以高活性物质为原料，在较低的温度（室温至 200°C ）和高度过饱和条件下结晶出来的亚稳相。高活性物质如共沉淀硅铝酸盐凝胶具有很高的化学位，容易发生反应或转变；而降低体系的内能，同时具有很快的反应速度。这种高活性的反应体系，对于最终的稳定状态而言，具有非常高的过剩自由能，容易生成中间的亚稳状态。使用活性很差的反应物，对于亚稳相沸石的生成，显然是不利的。

我们知道,过饱和体系是热力学上不稳定的体系,存在着过剩自由能,只是由于晶种难以产生,才得以保持下来。一旦开始结晶,这种体系的结晶速度是相当迅速的。根据奥斯特瓦尔德(Ostwald)规则,多晶类型的物质,非稳定态转变为稳定态,可以不直接进行,而是经过中间的过渡状态——亚稳态,再转变为稳定态。高度过饱和、在远离平衡的条件下迅速结晶以及较低的结晶温度都有利于亚稳相的生成。

合成沸石的大量资料表明,沸石相的生成与简化原理是一致的。硅酸铝矿物的结晶被认为是一种与结构简化相关的动力学过程。所谓结构简化,是某相中单个原子或一组原子、原子团分布混乱性的一种量度。晶体结构最高的混乱可看作是最高简化。因此,结构简化与无序或高熵是一个意思。任何无序的类型都比对应的有序类型处于更高的简化状态。在硅酸铝的结晶中,具有高简化的沸石相,其核晶和晶体生长都比低简化的稳定相更为有利。

Al^{+3} 和 Si^{+4} 在结晶化学方面往往是相似的。但在不同的结构中,它们既可起等价的作用,又可起不等价的作用,而和相应相的生成有关。 Al^{+3} 有四配位和六配位, Si^{+4} 始终是四配位。无序的四配位硅铝化合物容易生成,而有序的四配位硅铝化合物或有六配位铝的有序化合物,在温和条件下,一般都难于结晶出来。这是因为类似结构亚元(见下章)那样的小单位,如四元环、六元环、双四元环等,虽然比单位晶胞还要小,但仍含有许多原子,可以在反应体系中稳定地存在,并开始生长成晶胞。在无序的结构中,这种小单位的大小可以比有序结构中更小,因而更容易生成;另一方面,在高度过饱和条件下,尽管有序的结构内能最低、最稳定,但由于硅和铝处

于极端混乱的状态,故仍然有利于高简化结构的核晶作用。

由此可见,从高活性的高度过饱和体系中,容易生成沸石类的亚稳相,并且由于沸石中原子间强力键合,以及构型熵作用,要通过重排转变为有序的稳定结构,存在着很高的能垒,因而,这种亚稳相可以相当稳定地存在。例如,在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,只有钠沸石和方沸石 ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ($<400^\circ\text{C}$) 是热力学的稳定相。但在自然界中,仍然存在着许多钠型沸石。有许多合成沸石,没有相似的天然矿物,可能就是由于它们的亚稳度较差,容易转变为其他更稳定的种类。一般说来,结构最对称、基础结构最简单的沸石,如沸石 A、沸石 X、沸石 Y、沸石 P 等,容易在低温成核和结晶,而比较复杂的结构如丝光沸石和方沸石则需较高的温度才能结晶出来。

根据原料的不同,泡沸石的制备可大致分成两种类型——水热合成法和碱处理法,前者使用高活性的溶液,后者则包含相当多的固体成分,活性较差,因而生成沸石的纯度往往不如前者高,但由于成本低、强度高等优点,在工业上仍有很大的实用价值。

第一节 水热合成法

在水热合成泡沸石时,至少要有四种成分:碱、氧化铝、氧化硅和水。

碱可以是 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 CaO 、 SrO 等,也可以是混合碱,如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 。

氧化铝原料可以是各种 $\text{Al}(\text{OH})_3$,如三水铝石和三羟铝