

沸石 制备技术及其 在石油化工中的应用

〔美〕J. 斯科特



烃加工出版社

沸石制备技术及 其在石油化工中的应用

〔美〕 J.斯科特

郁祖庚 马汝爱 译
徐树猷 董福根

龚慰鹤 校

烃 加 工 出 版 社

Zeolite Technology and
Applications

J. Scott

Noyes Data Co., New Jersey, U.S.A

1980

沸石制备技术及
其在石油化工中的应用

〔美〕J.斯科特

郁祖庚 马汝爱

译

徐树猷 董福根

龚慰鹤 校

烃加工出版社出版

三河县印刷厂排版

三河县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本15印张39,2千字印1—1,300

1986年8月北京第1版1986年8月北京第1次印刷

书号: 15391·8 定价, 2.85元

内 容 提 要

本书介绍了1977年以来美国公布的有关沸石方面的专利文献，包括天然和合成沸石，重点介绍合成沸石A、B、X、Y、L、VK、Phi、ZSM型沸石的制备及其性能鉴定，以及这些沸石催化剂在炼油和石油化工过程中应用。这是一本全面的、详尽的技术专利综述。

其中有的内容在期刊文献中尚未报导过、所介绍的这些专利中有许多已经工业化或半工业化。因此本书可为探讨新工艺、开发新技术的可行性研究提供有价值的参考依据。

本书适用于从事炼油和石油化工专业的沸石催化剂生产、科研、使用和教学人员。

本书第一、二、十、十一、十二章由徐树猷译，第三、四章由马汝爱译，第五、九章由董福根译，第六、七、八章由郁祖庚译。郁祖庚、董福根参加了部分校对。

由于译校水平有限，错误不当之处在所难免，望读者提出批评指正。

绪 言

沸石是铝和钠或钙,或后二者的水合硅酸盐化合物,其一般分子式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。沸石可用两种方法获得。一种是用化学合成制得;另一种是天然存在的,经开采而获得。天然沸石有八面沸石、毛沸石、硅铝钾沸石、菱沸石、钠菱沸石、丝光沸石和片沸石。

合成沸石可用于本书所述的大部分工艺过程。这些沸石制成各种形状,从凝胶至多孔和颗粒形状。其组成和结构可按其用途加以精心制备;这些沸石可用作催化剂、吸附剂、软水剂、离子交换树脂、洗涤剂组分等。

本书前两章叙述天然沸石和合成沸石的组成和结构,包括合成沸石的合成方法。后面各章则按其用途编纂。

第三、四、五章介绍裂化和重整方法,因为人们仍然继续关注改进油品质量,以及目前人们更加关心的从非石油资源制取燃料的问题。后四章是论述其它烃转化的方法,重点是对二甲苯,因为它是生产聚酯的对苯二甲酸原料。在这几章中反复讲到对二甲苯的生产方法,如烷基化、烷基转移、歧化、异构化和芳构化,这些方法都用于生产这个重要的化合物。

在这个领域中最新出现的防污染技术,共分为两类,即催化和吸附,各有一章进行论述。吸附方法还用于和污染控制无关的分离过程。选择吸附取决孔径或“窗径”(Window),其大小可以根据工艺要求精心加以调节。

最后一章着重论述沸石的离子交换能力。许多资料是涉及沸石作为洗涤剂组分的用途,讲述它目前替代过去使用的磷酸盐的增长情况。不溶性的硅铝酸盐很容易在漂洗中除去,并在处理装

置或天然水中沉淀出来，此时，它们在无氧的情况下，就可以分解。

本书中谈到的各种用途，说明天然沸石和人造沸石使用范围很广。这些硅铝酸盐定能进入有多种用途的化合物之列。

目 录

绪 言

第一章 天然沸石及其对应合成物	1
一、平消沸石	1
I、锂型平消沸石	2
II、钠-钾型平消沸石	3
二、八面沸石	4
I、片晶形	4
II、制备不含钙十字石的高温搅拌方法	5
III、水热稳定的铵型八面沸石	6
IV、用沸石晶种快速制备结晶硅铝酸盐	8
三、丝光沸石、珍珠岩、方解石、硅铝钾沸石和毛沸石	10
I、流化丝光沸石颗粒	10
II、从珍珠岩中得到金属硅酸盐	11
III、从方解石结构碳酸盐中得到混合金属氧化物	12
IV、硅铝钾沸石	14
四、白土	17
I、层状四烷基磷白土	17
II、柱状夹层状白土	19
III、焙烧白土制得的沸石用葡萄糖酸钠增白	20
IV、焙烧白土制得的沸石用三乙醇胺增白	21
V、用氯化增白白土制造沸石	23
VI、催化剂粘固剂	24
VII、白土基体中的混合沸石	25
VIII、耐磨催化剂	27
第二章 合成沸石	32
一、A型、B型和X型沸石	32
I、无粘固剂的球形颗粒	32
II、均匀小颗粒A型沸石	34

III、钠 A 型沸石	36
IV、用羟基铝制取 A 型沸石	38
V、碱洗分子筛	39
VI、从炼铝废渣中制取 A 型和 X 型沸石	40
二、L、VK - 2 和 Phi 型沸石	43
I、在有含氮染色物质存在的情况下生成 L 型沸石	43
II、VK - 2 型沸石	44
III、Phi 结晶沸石	46
三、Y 型沸石	48
I、稀土交换结晶硅铝酸盐	48
II、低铝 Y 型沸石	49
III、用“活性”偏硅酸钠制取 Y 型沸石	52
IV、用从母液中回收的氧化硅 - 氧化铝水凝胶制取 Y 型沸石	55
V、Y 型沸石的高效工业生产	57
四、ZSM 型沸石	59
I、在有吡咯烷或胆碱盐存在的情况下合成 ZSM - 4 型沸石	59
II、在有二胺存在的情况下合成 ZSM - 5	61
III、在有伯胺存在的情况下合成 ZSM - 5	62
IV、在有含氮化合物存在下结晶的 ZSM - 5 和 ZSM - 11	64
V、具有均匀孔道和高结晶度的 ZSM - 4 和 ZSM - 5	66
VI、ZSM - 21	68
VII、结晶 ZSM - 23	70
VIII、在丁二胺存在下合成的 ZSM - 35	72
第三章催化裂化	75
一、X 型和 Y 型沸石催化剂	77
I、在酸性裂化组分中加入铂族金属	77
II、凝胶微球催化剂	80
III、加有沸石的催化剂	81
IV、催化裂化原料中加入烯烃	82
V、催化剂原浆液中加入硅铝凝胶	83
VI、还原后再进行氧化处理	86
VII、用氧化硅水溶胶粘固的催化剂	88

VIII、X或Y型沸石加丝光沸石	90
IX、钙钛石添加剂	91
X、用稀土交换至钠含量低于1%	93
二、其它沸石	95
I、平滑沸石	95
II、含假薄水铝石及云母-蒙脱土的八面沸石	96
III、用硅烷化、焙烧和水蒸气处理改进催化剂性能	97
IV、离子交换方法	99
三、消除金属中毒的影响	103
I、沸石、吸附剂和含氧化铝的基体	104
II、用离子交换法掺入锶、铋或锰	105
III、加入锡	107
IV、加铈	109
V、脱除金属毒物	110
第四章 加氢裂化和重整	118
一、重整	113
I、非贵金属加丝光沸石的重整催化剂	113
II、贵金属、丝光沸石和吸附剂	
III、用于生产液化石油气的含氧化铝、丝光沸石和VIII族金属的催化剂	
IV、重质重整油选择性临氢脱烷基和烷基转移	119
V、氧化铝水凝胶、氧化铝和硅酸铝的挤条催化剂	121
VI、活化毛沸石的烃转化	122
VII、结晶硅酸铝沸石和普通重整催化剂混合	124
VIII、重整和脱蜡过程中石蜡烃的利用	127
IX、VIII族金属、碱土金属氧化物和酸性耐热氧化物	128
X、含锡和钠的晶状有机硅酸盐	130
二、加氢裂化催化剂	132
I、镍、钨和铂	132
II、稀土金属、VI-B或VIII族金属和I-A或II-A族金属	133
III、铂族金属、钴、钨和卤素	135
IV、氮稳定的沸石催化剂	137
V、VI族或VIII族金属与氧化铝和沸石的复合催化剂	139

VI、胶状硅酸铝加有机金属化合物	142
VII、互连大孔催化剂	144
VIII、沉积在硅酸铝上的钼、钴氧化物	145
IX、镍或钴取代的硅酸铝、钨和沸石	147
X、用羟基铝溶液处理的先前的催化剂载体	148
XI、润滑油料脱蜡	149
三、催化剂再活化	151
I、用氢离子降低碱金属含量	151
II、氧化燃烧、氨处理和焙烧	152
III、水-氨化、焙烧和部分再水化	155
IV、用乙二胺四醋酸(EDTA)处理	157
V、用氧化法消除氮破坏	159
第五章 合成气转化	163
一、ZSM型沸石催化剂	164
I、以高硅铝比沸石为载体的费-托催化剂	164
II、费-托催化剂或甲醇合成催化剂	165
III、钨还原催化剂	167
IV、 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合催化剂	168
V、从矿物燃料生产汽油的催化剂	169
二、其它沸石担体催化剂	172
I、费-托催化剂十加氢裂化合成催化剂	172
II、 $\text{Fe}-\text{Cu}$ 费-托催化剂	174
III、高分散度的钨	175
第六章 加氢、烷基化及有关工艺的催化剂	177
一、加氢	177
I、铂族组分加I-B或II-B族组分	177
II、处理后载体上的钨和铈	178
III、载镍的催化剂	179
IV、用于加氢-脱氢的合成无定形硅胶	183
二、甲基化生产对烷基苯	185
I、以甲醇-水处理改质的含磷沸石	185
II、ZSM-23	186

III、亚钨酸锌与过量碱金属碳酸盐交换的分子筛	188
IV、含氧化磷和氧化镁的沸石的积炭	190
V、氧化铝改质的HZSM-5	192
三、其它的烷基化过程	194
I、采用含硼或磷的交换沸石生产苯乙烯	194
II、含II和III族或IV族金属离子的烷基化催化剂	194
四、烷基转移与歧化	196
I、氨处理沸石用于烷基转移	196
II、烷基转移催化剂的干法加湿法焙烧	197
III、ZSM-5用于歧化工艺选择性生产对二甲苯	201
IV、用于歧化或芳构化的氧化硅改质沸石	202
V、以磷酸钨和镁化合物处理的沸石	204
五、稀土交换含镍沸石用于临氢烷基化	207
I、含钨催化剂	207
II、含镍催化剂	209
III、含铂催化剂	211
IV、含铈或铈的催化剂	212
第七章 芳构化、异构化和生产烯烃催化剂及其反应	214
一、芳构化和生产烯烃	214
I、结晶粒度至少为1微米的沸石生产烯烃及芳烃	214
II、采用粒度小于半微米的结晶沸石生产烯烃及芳烃	216
III、以硼或镁改质的沸石生产烯烃及芳烃	218
IV、含VIII族、II-B族和(或)I-B族金属的沸石催化剂用于乙烷芳构化	219
V、ZSM-35用于芳构化或烯烃聚合	220
VI、用稳定含锌催化剂进行芳构化	222
VII、用镓活化的沸石进行芳构化	224
VIII、L型沸石用于脱氢环化	225
IX、用于脱氢环化的含锆助剂的铂族催化剂	227
X、烃热解制烯烃	228
XI、由醇及醚制烯烃	229
XII、四溴乙烷生产	231

二、烯烃的反应	232
I、氧化酰化生产醋酸乙烯	232
II、氧化制环氧醇	233
三、异构化	234
I、甲基取代芳烃的气相异构化	235
II、单环烷基芳烃的异构化	236
III、以 Nu-1 型沸石进行二甲苯异构化	238
IV、以乙基苯-二甲苯作原料,生成接近平衡的二甲苯混合物	240
V、以碳氢化合物作催化剂的预处理	244
VI、二甲基萘的异构化	245
第八章 烃转化与氧化的其它催化剂	248
一、多种目的的烃转化催化剂	248
I、Z SM-5	248
II、四脉钴络合物存在下合成的 Z SM-5	251
III、具有表面无铝外壳的 Z SM-5	254
IV、缩短高氧化硅沸石结晶时间	256
V、Z SM-11	259
VI、Z SM-23	260
VII、Z SM-34	262
VIII、Z SM-38	264
二、其它催化过程	267
I、脂肪胺的生产	267
II、自净涂层	268
III、掩盖色变的自净涂料	271
第九章 防污染的催化过程	273
一、脱硫	237
I、减少烟气中 CO 和 SO ₂ 排放量的浸渍金属催化剂	273
II、浸渍铝的热处理流化催化裂化催化剂	275
III、与裂化催化剂结合的焙烧微粉氧化铝	279
IV、移动床裂化系统及尾气脱硫	280
V、用于降低 SO ₂ 和 CO ₂ 含量的帮助燃剂的氧化铝催化剂	282
VI、H ₂ S 转化为 SO ₂	284

Ⅶ、含硫、氮及金属杂质的重油加氢精制催化剂	288
二、脱氧化氮	291
Ⅰ、用蜂窝型催化剂还原氧化氮	292
Ⅱ、载碱金属的沸石用于氧化氮还原	293
Ⅲ、金属沉积在天然沸石上作还原催化剂	295
Ⅳ、脱除废气中一氧化氮的氧化催化剂	297
Ⅴ、在混合催化剂床层上分解氮	298
Ⅵ、降低铵盐污染物的浓度	300
三、一氧化碳助燃剂	302
Ⅰ、浸渍铂化物的焙烧高岭土惰性微球	302
Ⅱ、嵌入多孔基体的两种沸石	305
Ⅲ、钝化剂和助燃剂联合应用	308
Ⅳ、用铜作助燃剂	309
Ⅴ、铜沸石助燃催化剂	313
四、臭氧分解	316
Ⅰ、电脱附过程	316
第十章 防污染吸附剂	320
一、水的净化	320
Ⅰ、硅酸盐絮凝剂	320
Ⅱ、有机聚合物加无机物制成的吸附剂	323
Ⅲ、吸附污水中氨氮所用沸石的再生	325
Ⅳ、金属的回收	327
二、从废气中吸附污染物	329
Ⅰ、水和有害气体的脱除	329
Ⅱ、氧化氮的选择吸附	332
Ⅲ、用斜发沸石吸附酸性气体	334
Ⅳ、从热解气体中脱除污染物	335
Ⅴ、用铜沸石选择吸附一氧化碳	341
Ⅵ、CO吸附用的铜沸石	342
Ⅶ、用银沸石吸附一氧化碳	344
Ⅷ、提高静电沉降器效率	344
Ⅸ、汞的选择吸附	346

X、循环载碘的银沸石	347
第十一章 其它吸附方法	352
一、水的脱除	352
I、甲醛的提纯	352
II、再生介电吸附床的电脱附系统	353
III、双层玻璃窗中使用的吸附剂	355
IV、无粘固剂的分子筛	356
V、脱除水、氨和伯胺	358
VI、从三氟化氮中脱除水、一氧化二氮和二氟化二氮	359
二、饮料充碳酸气	360
I、具有可控孔隙结构的沸石结聚体	360
II、单杯饮料充碳酸气的方法	362
三、烃类的分离	364
I、从芳族混合物中分离对位异构体	364
II、从石蜡烃中分离烯烃	362
III、石蜡烃分离后沸石的重新活化	377
四、氧气吸附剂	373
I、从烃中脱除氧	373
II、保存食品用的氧吸附剂	376
III、从乙烯中脱除氧和乙炔	378
IV、选择吸附用的绝热变压系统	379
第十二章 洗涤剂 and 软水剂	385
一、软水技术	385
I、和沸石软水器配套的煤粒过滤器	385
II、含表面活性剂的硅铝酸盐	387
III、可重复使用的洗衣用沸石软水剂	389
IV、含有硅铝酸盐的接触循环洗涤液	392
V、循环洗液和硅铝酸盐可逆接触	396
二、洗碟	400
I、易湿的颗粒状物	400
II、无磷酸盐的配方	402
三、含磷酸盐的洗涤剂	403

I、硅铝酸盐、硅酸盐和焦磷酸盐·····	403
II、有亲水表面的硅酸铝·····	406
III、掺有三磷酸钠的结晶沸石·····	408
IV、沸石、表面活性剂和乙烯基共聚物·····	409
24、无磷酸盐的洗涤剂·····	412
I、A型沸石和X型沸石混合物的增效作用·····	413
、水不溶性硅铝酸盐和有机分散剂的喷雾干燥悬浮物·····	416
III、用环氧乙烷加成物作沸石洗涤剂中的分散剂·····	419
IV、含非离子分散剂的水不溶性硅铝酸盐·····	421
V、无机硅酸盐加聚羧酸盐和(或)聚磷酸盐·····	424
VI、含有二磷酸盐或三磷酸盐的硅铝酸盐·····	427
VII、制备粉状洗涤剂的喷雾干燥方法·····	429
VIII、含硅酸钠的喷雾干燥成分·····	431
IX、沸石加无机盐和有机凝聚剂·····	434
X、改质硅酸盐·····	435
XI、用白土生产微粒沸石·····	439
XII、硅烷沸石成分·····	445
XIII、洗涤剂组分生产的密闭循环系统·····	447
附：一、公司索引(英汉对照)·····	453
二、发明人索引·····	458
三、专利号索引·····	465

第一章 天然沸石及其对应合成物

天然沸石可定义为一组结晶固体，单价碱和二价碱的水合硅铝酸盐，它们可以部分地或全部地失去水，而不改变晶格骨架；并在失水的位置上吸附其它化合物，还能进行碱交换。另一方面，合成沸石则是由一组碱性氧化物（ Al_2O_3 ， SiO_2 ， Na_2O ， K_2O 等）在水系统中合成，生成水合或半水合的晶体结构。

沸石在热处理后，主要用x-射线粉末衍射方法来确定其特性和类别。虽然还没有系统的化学方法来命名合成的、复杂的硅铝酸盐，但是历史上对每一种新的合成沸石均给定了一个任意的字母或一组字母和数字。这些任意符号的意义对于那些熟悉本专业的人来说是好理解的。

本章内容包括天然沸石及其对应合成物，即模仿天然物而合成的那些沸石。下一章将讨论合成沸石的比较包括各种结构和功能不能与天然沸石进行精确地对比。

一、平消沸石

平消沸石在自然界比较缺乏，但在美国的西部却发现有大量蕴藏。天然平消沸石的一般分子式为 $(\text{Na}, \text{K})_{0.5-4}\text{Ca}_{0.5-3}\text{Mg}_{0.5-3}(\text{Al}_{4-7}\text{Fe}_{0-1}\text{Si}_{27-31})\text{O}_{72} \cdot 18-23\text{H}_2\text{O}$ ，其中碱和碱土氧化物的摩尔总数与氧化铝和氧化铁的摩尔总数相等。

$$\sum (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) = \sum (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3),$$
而

$$\sum (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}) = 36。$$

不同产地的天然平消沸石没有完全相同的x-射线粉末图

谱,但每一产地的平沸石的x-射线粉末图谱符合空间群 $2/M$, $2/M$, $2/M$ 的理论允许曲线,而差别估计是由于不同阳离子含量所引起。

平沸石作为分子筛沸石的意义在于由十元环所形成的通道与C轴平行。它天然存在着不同的交换型,对每1 Al含量,加拿大不列颠哥伦比亚省的坎卢普斯湖(Kamloops Lake, BC)的石英和方解石为 $Na_{0.23} K_{0.04} Mg_{0.36}$;美国内华达州洛夫卢克(Lovelock, Nevada)的丝光沸石和鳞石英为 $Na_{0.2} K_{0.4} Mg_{0.08} Ca_{0.09}$;意大利维琴察(Vicenza)的方解石每1 (Al+Fe⁺⁺⁺) 为 $Na_{0.33} K_{0.08} Mg_{0.35} Ca_{0.12}$,而美国加利福尼亚州的阿戈拉(Agoura, California)的石英、方解石和斜发沸石为 $Na_{0.41} K_{0.32} Mg_{0.14}$ 。

I、铯型平沸石

1978年5月9日,美国专利4,088,739,格雷斯公司, V.W. Vaughan 博士和G.C. Edwards叙述制备合成平沸石的一种改进工艺方法,该沸石具有5~8Å沸石所特有的吸收和催化性能,该工艺方法采用锂离子促进生成I族和/或II族阳离子,即氧化硅源和氧化铝源的碱性反应混合物。在促进生成的反应混合物中加入天然或合成的平沸石晶种,并加热把物料转化为合成平沸石。

产物的经验分子式为 $0.1\sim0.9Li_2O : 0.1\sim0.9R_2O : Al_2O_3 : 6\sim25SiO_2$ (式中 R_2O 为 Na_2O , K_2O 或 Rb_2O 和/或 Cs_2O); $0.1\sim0.9 Li_2O : 0.1\sim0.9 WO : Al_2O_3 : 6\sim25SiO_2$ (式中 WO 为 BaO , CaO , MgO 或 SrO);或者 $(Li_2O : R_2O : WO) : Al_2O_3 : 6\sim25 SiO_2$ (式中 R_2O 为上述任一 R_2O ,而 WO 为上述任一 WO)。

例: 用51克 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 16克 $LiOH \cdot H_2O$, 149克铝溶胶, 445克硅溶胶, 263克水和12克粉状天然平沸石混合, 制成浆液。该浆液的氧化物比为 $0.5SrO : 0.5Li_2O : 1Al_2O_3 :$