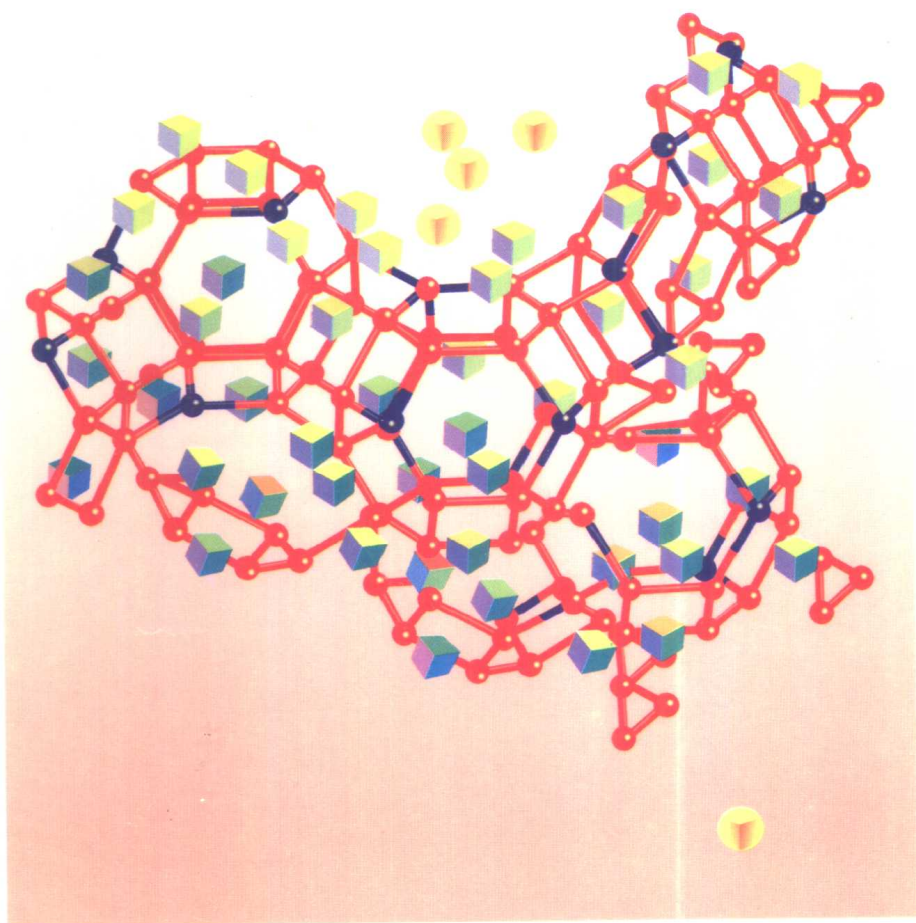


沸石催化与分离技术

高 滋 主编 何鸣元 戴逸云 副主编



中国石化出版社

沸石催化与分离技术

高 滋 主 编
何鸣元 戴逸云 副主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书由国内多位具有丰富实践经验的从事沸石分子筛基础和应用开发研究的专家撰写,系统地总结了我国在沸石应用技术方面的进展和成果。书中详细地阐述了我国炼油和石油化学工业中采用的主要沸石催化和分离技术的水平和特色,内容包括化学原理,催化剂和吸附剂的类型、性能和制备技术,工业生产装置、流程和工艺条件,技术经济指标及三废治理等。本书密切结合实际,内容丰富,实用性强,对交流技术成果,促进技术进步都有积极作用,是从事沸石分子筛研究和生产的科技人员必备的读物,也是炼油和石油化学工业广大科技和管理人员提高业务素质和技术水平的重要参考书。本书还可作为大专院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

沸石催化与分离技术/高滋主编. -北京:中国石化出版社,1999

ISBN 7-80043-782-5

I. 沸… II. 高… III. ①沸石-催化②沸石-分离 IV. TE624.4

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第08154号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010) 84271850

煤炭印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092毫米16开本36.75印张937千字印1—2000

1999年11月第1版 1999年11月第1次印刷

定价:68.00元

《沸石催化与分离技术》

顾问、主编、副主编及撰稿人

顾 问 闵恩泽
主 编 高 滋
副主编 何鸣元 戴逸云

撰稿人 (按章排序)

高 滋 教授 复旦大学化学系 上海市 200433
施至诚 教授级高级工程师 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 北京市 100083
童广明 教授级高级工程师 中国石油化工总公司抚顺石油化工研究院 辽宁省抚顺市 113001
李承烈 教授 华东理工大学石油加工系 上海市 200237
赵毓璋 教授级高级工程师 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 北京市 100083
戴逸云 教授级高级工程师 南京炼油厂研究所 江苏省南京市 210033
桑玉丰 高级工程师 抚顺石油化工公司石油三厂 辽宁省抚顺市 113001
程文才 高级工程师 中国石油化工总公司上海石油化工研究院 上海市 201208
周立芝 教授级高级工程师, 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 北京市 100083
王祥生 教授 大连理工大学化工学院 辽宁省大连市 116012
刘 靖 副教授 大连理工大学化工学院 辽宁省大连市 116012
王学勤 副教授 大连理工大学化工学院 辽宁省大连市 116012
杨新康 高级工程师 上海石化股份公司研究总院 上海市 200540
李文芝 高级工程师 南京炼油厂研究所 江苏省南京市 210033
李仲明 高级工程师 南京炼油厂 江苏省南京市 210033
潘履让 教授 南开大学化学系 天津市 300071
张怀彬 教授 南开大学化学系 天津市 300071
李赫咥 教授 南开大学化学系 天津市 300071
王桂茹 教授 大连理工大学化工学院 辽宁省大连市 116012
郑小明 教授 杭州大学化学系 浙江省杭州市 310028
冯仰渝 高级工程师 金陵石油化工公司研究院 江苏省南京市 210046
谢有畅 教授 北京大学物理化学研究所 北京市 100871

序

众所周知，催化剂是炼油和石油化工技术的核心。在炼油催化剂中，又多是酸性催化剂或采用酸性载体，其中沸石占了绝大部分；在石油化工生产中，作为环境友好的高效催化剂，沸石分子筛正逐步取代目前工业上常用的硫酸、氢氟酸和三氯化铝等具有强腐蚀性的液体酸催化剂，在许多化工过程中得以应用。沸石的出现，曾为炼油工艺带来革命性的进步；近年来，大量新型分子筛的合成，推动了许多新工艺、新技术的发展，并大大丰富了各种化工产品。

沸石分子筛具有独特、规整的晶体结构，其中的每一类都有一定尺寸、形状的孔道结构，较大的比表面积，大部分种类的沸石分子筛表面有较强的酸中心，同时晶内有强大的库仑场和极性作用，这些特性使之成为一类性能优异的固体酸催化剂，具有独特的“择形催化”功能以及强的吸附分离性能。此外，含有可变价元素的分子筛还可用作氧化还原催化剂或双功能催化剂。总的来说，由于沸石分子筛的组成元素及各组成元素的数量可在较大范围内变化，同时即使相同组成的沸石分子筛，如果用不同的合成方法、在不同条件下合成，也可能具有十分不同的结构特性和使用价值，使这类催化材料具有旺盛的生命力。

可以说，炼油和石油化工催化剂的发展与沸石分子筛的发展是密不可分的，因此世界上各大石油公司对沸石分子筛的研究都投入了极大的力量。美国莫比尔石油公司对新型沸石分子筛催化剂特别重视，在该方向始终处于世界领先地位。自 50 年代以来，该公司一直在新型沸石分子筛领域开发研究，从硅铝的 ZSM-5 沸石开始，还研究杂原子硅铝分子筛，编号已有 ZSM-57 分子筛。此外，还开发了 β 型沸石、18 元环大孔磷铝分子筛、新合成结晶 MCM-22、MCM-35 分子筛、多种层柱粘土和全合成层柱分子筛。莫比尔研究和发展公司已取得稀土 Y 型沸石裂化催化剂和以 ZSM-5 沸石新催化剂为基础的一系列炼油和石油化工新工艺的成就。美国环球油品公司开发的分子筛新催化材料有：磷铝、磷硅铝、金属磷铝、金属磷硅铝系列分子筛、骨架高硅分子筛、杂原子骨架取代分子筛、层柱粘土等。他们认为：在 90 年代，要有一系列具有不同孔径、化学组成、酸性、吸附和催化性能的新催化材料，才能满足开发高度灵活性和符合环保要求的燃料加工技术的需要。

我国石油化学工业从无到有，至今已经基本实现了催化剂自给，其中一些催化剂还有所创新，同时还伴随着沸石分子筛研究方面的长足进步。除了目前工业上常用沸石分子筛类催化剂的不断改进，在改性 ZSM-5 沸石、 β 型沸石、钛硅、钒硅等变价杂原子分子筛、大孔和超大孔分子筛、超大大层间距层柱粘土、硼铝酸盐分子筛、杂原子 Y 型分子筛等新催化材料的研究方面，也作了大量工作，取得一些突出的成果。从而使我国在沸石分子筛的基础研究、开发和应用等方面达到了一个新的水平，大大促进了炼油和石油化工催化技术的发展。

由于沸石分子筛应用广泛，影响巨大，在各种有关炼油、化工催化过程的书籍中，均有相关沸石分子筛催化剂应用情况的介绍，但到目前为止，尚无一专著，对沸石分子筛作为工业催化剂和吸附剂的应用作一全面、系统的描述。由高滋教授主编的这本书正好弥补

了这个空白。本书内容丰富，密切结合实际，汇集了大量的工业生产数据和有关信息。不仅介绍了有关沸石分子筛的一般性知识，对应用沸石催化剂的炼油过程，如催化裂化、加氢裂化、 C_5/C_6 烷烃异构化、烯烃催化叠合、柴油临氢降凝、馏分油非临氢降凝、润滑油催化脱蜡等过程，从基本原理到操作参数、从沸石催化剂的合成到应用均作了全面、系统的介绍，对甲苯歧化与烷基转移、二甲苯异构化、合成异丙苯、合成对二乙苯、烃类芳构化、偏三甲苯异构化、乙醇脱水制乙烯、酯化和醚化、二甘醇制 1,4-二噁烷等化工过程也分别作了详细介绍。本书还用四章的篇幅介绍了分子筛作为吸附剂在工业废气净化、吸附脱蜡、催化氧化脱硫醇和一氧化碳及乙烯吸附分离过程中的应用。这些内容对我国沸石分子筛研究、开发和应用方面的进展、成果及经验进行了较为全面的总结，比较真实地反映了我国沸石催化和分离技术的水平与特色。

本书不仅值得从事沸石分子筛和催化剂研究、开发、生产的科技人员阅读学习，对于炼油、石油化工、化工各类科技人员亦会有很大的参考价值。相信本书的出版，对我国石油化学工业的发展会有所裨益，特别是对沸石催化和分离技术的研究、开发及工业化会有推动作用。



1999 年 5 月 1 日

前 言

在炼油和石油化学工业生产过程中,据称催化过程占 90%以上,其中又以酸催化过程为多数。沸石分子筛以其最重要的特征来看,可以归结为是一种具有均匀微孔结构的固体酸材料,它在催化与分离工业过程中的重要性是不言而喻的。60 年代,FAU 型沸石用于催化裂化,不仅带来了惊人的经济效益,而且有力地促进了催化裂化技术突跃性发展。70 年代,以择形催化为特征的 MFI 型沸石的应用,导致了一系列新的催化和分离过程的开发。随着分子筛材料的发展和金属硅酸盐分子筛、磷铝系列分子筛等的出现,80 年代以来,沸石分子筛在芳构化、氧化、氨氧化乃至甲醇向烯烃转化等反应过程的应用中,亦获得了成功或取得了重大进展。

对于沸石分子筛的研究、开发和应用,我国学者、研究人员以及工业界的专业技术人员,自 50 年代末期起,共同进行了长期不懈的努力,从学术研究到工业技术开发都取得了丰硕成果。我国生产的 A、X、Y、M 和 MFI 型等多种沸石分子筛品质优良,炼油和石油化学工业所需的各种沸石分子筛催化剂、吸附剂已基本实现了自给,其中一些如催化裂解催化剂、甲苯歧化催化剂、二甲苯异构化催化剂、乙烯和一氧化碳吸附剂等还有所创新,并出口国外。此外,在新结构沸石分子筛(如 JDF-20)的合成以及沸石分子筛的改性、表征和催化反应等方面,亦有许多创新,有关方面的研究在国际上已占有一席之地,同时也为我国新的沸石催化与分离工艺的开发、应用奠定了良好的基础。可以认为,沸石分子筛对我国炼油和石油化学工业乃至国民经济的发展起到了一定的推动作用。仅从本书目录各章标题的浏览中,对于沸石分子筛在工业技术发展中的重要性,便可得其大概。

有关我国沸石分子筛的基础研究工作,在徐如人、高滋和徐雁等编著的《Progress in Zeolite Science, A China Perspective》(新加坡世界科学出版公司,1995)一书中已有较详细的介绍,而关于我国沸石分子筛应用方面的情况,至今尚无一本理想的著作予以总结和介绍。因此,编者认为结合我国情况编撰《沸石催化与分离技术》一书是十分必要的,也是适时的。本书从工业技术的角度,全面、系统地总结了我国沸石分子筛研究、开发和应用方面的进展、成果及经验,以期能充分反映我国已工业应用或已开发的沸石催化和分离技术的现状、水平与特点,使读者能够对有关工艺的发展历史、应用背景、基本原理、生产工艺和流程、技术水平和特点等有较全面的了解,从中获得较为系统的知识,共同为沸石分子筛的研究、开发和应用,为石油化工的发展做出新的贡献。同时,也期望能通过本书促进国际学术交流和国内外技术合作。

本书列选的均为目前国内工业生产正在使用的或已完成中型试验的较为成熟的沸石催化和分离技术,按炼油、石油化工、化工催化和吸附分离顺序编排。

本书各章均由国内从事该项工作的学者和专家撰写。撰写人多年的工作积累,使各项工业技术或工业过程得到了较为完整、深入甚至精到的介绍和论述。但是,也正因为是诸多作者各写一章,本书各章在编写的体裁、行文、修辞甚至技术用语上,虽已注意并尽力一致,恐也难以做到完全的统一,望读者予以谅解。限于编者知识的局限性和水平,书中

定有许多疏漏和失误之处，还祈读者赐教和指正。

感谢闵恩泽院士为本书作序。

各章作者的热情支持以及中国石化出版社有关同志的积极推动和仔细审阅书稿，是本书得以完稿出版的必不可少的前提，在此一并致谢。

编 者

1998 年 1 月

目 录

第一章 绪论	1	一、无定形硅铝裂化催化剂	44
第一节 引言	1	二、沸石裂化催化剂	47
一、历史回顾	1	第三节 沸石在工业裂化催化剂中的	
二、用途和市场情况	2	应用	56
三、出版和学术组织	2	一、稀土 Y 型沸石阶段	57
第二节 沸石分子筛的结构	3	二、高硅 Y 型沸石阶段	59
一、骨架基本结构单元	3	三、ZSM-5 沸石作为催化裂化助剂	63
二、孔道结构	5	四、多沸石组元裂化催化剂	65
三、几种常见沸石的结构	6	参考文献	68
第三节 沸石分子筛的合成和改性	9	第三章 加氢裂化	70
一、合成沸石的原料和方法	9	第一节 概述	70
二、沸石合成化学	10	一、加氢裂化发展简史	70
三、磷酸盐分子筛的合成	11	二、催化剂发展概况	70
四、沸石分子筛的改性	12	三、沸石在加氢裂化催化剂中的使	
第四节 沸石分子筛的表征方法	13	用情况	71
一、晶体结构和缺陷测定	13	四、沸石在我国加氢裂化催化	
二、孔结构测定	15	剂中的使用情况	76
三、化学组成分析	16	第二节 基本原理和沸石的作用	78
四、骨架硅铝比分析	17	一、加氢裂化过程机理和沸石的作用	78
五、酸性测定	18	二、根据目的产品的需要选用沸石	80
六、稳定性测定	21	三、沸石的抗毒性能	82
第五节 沸石分子筛的吸附和扩散	21	四、沸石载体催化剂与无定形硅酸铝	
一、吸附	21	载体催化剂的区别	84
二、扩散	24	第三节 加氢裂化催化剂用沸石的	
第六节 沸石分子筛的催化作用	26	制备	84
一、酸催化反应	26	一、沸石的交换	84
二、双功能催化反应	29	二、沸石的脱铝	87
三、氧化反应	30	三、沸石加入催化剂的方法	88
四、其他有机合成反应	31	第四节 加氢裂化工艺	88
参考文献	34	一、高压一段串联全循环流程	89
第二章 催化裂化	37	二、高压一段一次通过流程	91
第一节 催化裂化化学	37	三、高压二段全循环流程	91
一、碳碳键的断裂方式	37	四、中压一段串联流程	91
二、正碳离子反应机理	38	五、中压一段串联一次通过流程	91
三、催化裂化过程的化学反应	41	六、加氢裂化过程的主要操作参数	
四、纯烃的裂化反应	43	及其影响	93
第二节 催化裂化催化剂	44	七、加氢裂化的经济效益	94

参考文献	94	第一节 概述	128
第四章 C₅/C₆ 烷烃异构化	95	第二节 催化叠合反应原理	130
第一节 概述	95	一、叠合过程的化学反应和机理	130
一、背景	95	二、叠合反应的化学热力学	130
二、轻质烷烃提高辛烷值及其合理 利用	96	三、叠合反应的宏观动力学	131
三、C ₅ /C ₆ 烷烃工业异构化工艺	96	第三节 沸石型叠合催化剂	131
第二节 正戊烷和正己烷异构化过 程原理	98	一、SKP 系列叠合催化剂的研制 与开发	131
一、热力学研究	98	二、SKP 系列叠合催化剂的主要 成分和物化性能	132
二、反应机理	99	三、高硅 AF-5 沸石的合成和 SKP 催化剂的制备	133
三、轻质烷烃吸附分离原理	100	第四节 烯烃非选择性叠合工艺	133
四、正戊烷正己烷异构化动力学	101	一、工业装置简介	133
第三节 正戊烷和正己烷异构化 催化剂	102	二、工业叠合装置的主要设备	134
一、沸石	103	三、工业叠合装置的流程及特点	134
二、金属组元	106	四、工业叠合装置的工艺条件	135
第四节 Hysomer 工艺	109	第五节 烯烃非选择性叠合的原料 及产品	137
一、工艺流程	109	一、工业叠合装置所用原料的性质	137
二、原料要求	110	二、工业叠合装置的物料平衡及 产物分布	137
三、发展现状及经济分析	111	三、叠合产物的性质	138
四、操作条件	111	第六节 沸石型叠合催化剂的再生	139
五、SafeCat 工艺的应用	112	一、水蒸气-空气再生方法	139
第五节 应用吸附分离法提高汽油 辛烷值	112	二、工业催化剂再生的实际操作	140
一、工艺过程	113	第七节 烯烃非选择性叠合的经济效益	140
二、原料要求和操作条件的选取	113	参考文献	141
三、工业应用和经济效益	115	第六章 柴油临氢降凝	142
第六节 全异构化工艺	116	第一节 概述	142
一、工艺流程	117	第二节 反应机理与过程特点	142
二、工艺过程及操作参数	117	第三节 催化剂的制备和性能	145
三、全异构化工艺发展现状	119	一、NZ-5 沸石的制备和性能	145
四、吸附分离塔计算	120	二、柴油临氢降凝催化剂的制备 和性能	146
五、技术经济指标	121	第四节 工业应用概况	149
六、全异构化工艺的改进与新进展	123	一、柴油临氢降凝工业装置概况	149
第七节 低温异构化采用的分离技术	123	二、装置开工	150
一、Penex-Molex 系统	123	三、装置运转结果	152
二、Penex-DIH 系统	124	四、装置的消耗和能耗	158
三、N-I Self 工艺	125	第五节 工艺参数的影响	158
四、低温异构化 (I-8) 及中温异 构化 (I-7) 技术经济比较	126	一、反应温度	158
参考文献	126	二、空速	158
第五章 烯烃催化叠合	128		

三、反应压力	158	主要因素	181
四、循环氢和补充氢用量	159	三、催化剂再生的三个阶段	181
五、循环氢纯度	159	四、工业催化剂再生的实际操作	182
六、新鲜氢纯度	159	五、工业降凝催化剂再生后的运 转情况	184
七、原料油质量	159	第六节 非临氢降凝工艺的经济效 益分析	185
八、产品汽提塔的操作条件	160	一、装置总投资	185
第六节 临氢降凝工艺在炼油厂中的 作用	160	二、加工费	185
一、放宽柴油干点, 增产低凝宽 馏分柴油	160	三、经济效益	186
二、临氢降凝与催化裂化相结合 增产柴油	161	第七节 非临氢降凝工艺的特点	186
三、临氢降凝与加氢裂化相结合 生产润滑油基础油	162	第八节 非临氢降凝技术的进展及前景	187
参考文献	163	第九节 应用非临氢降凝工艺的几 个问题	188
第七章 馏分油非临氢降凝	164	参考文献	188
第一节 非临氢降凝反应原理	164	第八章 润滑油催化脱蜡	190
一、非临氢降凝的化学反应	164	第一节 概述	190
二、非临氢降凝的择形反应机理	165	一、国外催化脱蜡技术的发展	190
三、非临氢降凝原理	165	二、国内催化脱蜡技术的开发和 现状	192
四、非临氢降凝工艺的特点 和机制	165	第二节 催化脱蜡化学原理	194
五、非临氢降凝的宏观反应动力学	166	第三节 催化剂的研制开发	196
第二节 非临氢降凝催化剂	167	一、催化剂的种类和性能	196
一、CTL-1 催化剂的主要成分和 物化性能	167	二、催化剂的制备	197
二、CTL-1 催化剂的表面酸性质	167	第四节 催化脱蜡工艺	197
三、AF-5 沸石的合成和 CTL-1 催化剂的制备	169	一、高压加氢裂化-催化脱蜡联 合工艺	198
第三节 非临氢降凝工艺	169	二、中压催化脱蜡-补充精制联 合工艺	203
一、非临氢降凝工艺所用原料油 的性质	169	第五节 技术水平和特点	205
二、非临氢降凝工艺条件和产物 分布	169	参考文献	205
第四节 非临氢降凝的工业实践	174	第九章 甲苯歧化与烷基转移	206
一、非临氢降凝工业装置简介	174	第一节 概述	206
二、非临氢降凝工业装置的主要设备	174	第二节 化学原理	206
三、非临氢降凝工艺流程	175	一、化学反应	206
四、非临氢降凝工业装置的运转 及标定	176	二、甲苯歧化反应的化学平衡和 热力学数据	208
第五节 非临氢降凝催化剂的再生	179	三、甲苯歧化反应机理	209
一、水蒸气-空气再生方法概述	179	第三节 甲苯歧化与烷基转移工艺	210
二、再生过程影响催化剂活性的		一、甲苯歧化与烷基转移工艺路线	210
		二、各种甲苯歧化工艺的特点	211
		三、甲苯歧化典型的工艺流程	213
		第四节 我国的甲苯歧化装置	215

一、装置建设概况	215	第十一节 展望	251
二、装置组成	216	参考文献	252
三、装置规模	216	第十章 二甲苯异构化	254
四、反应器型式与结构	216	第一节 概述	254
五、原料与产品	218	一、二甲苯的用途	254
第五节 国外甲苯歧化催化剂	219	二、C ₈ 芳烃的物化性质	255
一、概述	219	三、C ₈ 芳烃的来源与组成	256
二、工业用甲苯歧化催化剂	220	四、二甲苯异构化的发展与现状	256
第六节 我国甲苯歧化催化剂的研究	223	第二节 二甲苯异构化反应机理	257
一、稀土 Y 型沸石催化剂	223	一、二甲苯异构化	257
二、天然丝光沸石催化剂	223	二、乙苯转化	258
三、钨镍脱铝丝光沸石催化剂	225	三、异构化副反应	258
四、有机氟改性丝光沸石催化剂	226	第三节 二甲苯异构化催化剂	259
五、脱铝丝光沸石催化剂	228	一、异构化催化剂的组成	259
六、高硅丝光沸石催化剂	229	二、异构化催化剂的制备	260
七、ZSM-5 沸石催化剂	232	三、异构化催化剂的物化性能	262
第七节 我国甲苯歧化催化剂的工		四、异构化催化剂的活性、选择	
业应用	234	性及稳定性	263
一、DFC-1 催化剂的工业应用	234	五、异构化催化剂的毒物	263
二、ZA-3 催化剂的工业应用	235	第四节 二甲苯异构化工艺流程及	
三、ZA-90、ZA-92 和 ZA-94 催化		操作参数的影响	264
剂的工业应用	235	一、工艺流程	264
四、HAT-095 催化剂的工业应用	238	二、主要设备	265
五、ZA 型和 HAT 型催化剂工业应用结果		三、操作参数对异构化反应的影响	265
讨论	239	第五节 二甲苯异构化工业生产方法	269
第八节 甲苯歧化催化剂的制备	239	一、无定形硅酸铝催化异构化法	269
一、DFC-1 催化剂的生产工艺	239	二、沸石催化异构化法	269
二、TC-78 催化剂的制备工艺	240	三、双功能催化异构化法	273
三、丝光沸石催化剂的通用制备工艺	241	四、MGCC 法	274
四、某些催化剂的物化性能	241	五、二甲苯异构化方法的选择	276
第九节 催化剂的再生	242	第六节 催化剂的再生	276
一、概述	242	第七节 安全与防护	276
二、实验室中催化剂的再生方法	242	参考文献	277
三、工业上催化剂再生方法的选择	243	第十一章 合成异丙苯	279
四、工业上催化剂的再生步骤	243	第一节 概述	279
五、影响再生过程的因素	244	一、前言	279
六、再生注意事项	245	二、异丙苯的物理化学性质	279
第十节 操作参数对甲苯歧化的影响	245	第二节 异丙苯合成基本原理	283
一、反应温度	245	一、反应机理	283
二、反应压力	246	二、热力学分析	284
三、空速	247	三、合成异丙苯的动力学	285
四、氢烃比	247	第三节 沸石催化合成异丙苯	288
五、反应原料组成	248	一、沸石上的活化机理	288

二、沸石表面 B 酸中心浓度与催化活性的关系	288	四、合成对二乙苯反应机理	321
三、沸石的酸强度与催化活性的关系	289	五、合成对二乙苯催化剂的研究	322
四、沸石的孔结构与催化性能的关系	290	六、工业催化剂的设计依据与要点	328
第四节 沸石催化合成异丙苯工艺参数的影响	291	第五节 合成法生产对二乙苯的工业应用	339
一、反应温度	291	一、乙苯和乙烯选择烷基化合成对二乙苯	339
二、反应压力	294	二、乙苯和乙醇选择烷基化合成对二乙苯	346
三、空速	294	三、乙苯和粗乙烯选择烷基化合成高纯度对二乙苯	352
四、苯/丙烯比	295	第六节 合成法生产对二乙苯的技术特点和技术经济分析	354
第五节 现有工业生产技术	295	一、技术特点	354
一、固体磷酸法	295	二、技术经济分析	354
二、三氯化铝法	297	第七节 三废处理和环境保护	355
第六节 沸石催化合成异丙苯新技术	300	一、污染源	355
一、沸石催化剂的制备及合成异丙苯原料	300	二、治理措施	355
二、高压合成异丙苯的工艺流程及操作条件	301	参考文献	355
三、沸石催化剂用于现有工艺改造	304	第十三章 烃类芳构化	358
四、催化剂的再生及使用寿命	305	第一节 概述	358
五、国外沸石催化新技术	305	第二节 芳构化过程机理	359
六、催化蒸馏新技术	307	一、六元环烷烃的芳构化	360
第七节 异丙苯的主要用途	309	二、五元环烷烃的异构脱氢	360
一、用于生产苯酚、丙酮	309	三、烷烃的脱氢环化	360
二、用于生产 α -甲基苯乙烯	310	四、烯烃的芳构化	360
三、用于生产过氧化氢异丙苯及过氧化二异丙苯	310	第三节 烃类芳构化催化剂	361
参考文献	311	第四节 原料及产品	364
第十二章 合成对二乙苯	313	第五节 工艺参数对芳构化反应的影响	367
第一节 概述	313	一、反应温度	367
第二节 二乙苯的物理化学性质	313	二、反应压力	368
一、物理性质	313	三、空速	369
二、化学性质	315	第六节 工业装置	369
第三节 国内外对二乙苯工业生产现状和水平	317	一、流程概述	370
一、吸附分离法生产对二乙苯	317	二、主要设备	371
二、合成法生产对二乙苯	318	三、烧焦再生	372
第四节 合成对二乙苯催化剂与反应机理研究	318	四、工艺特点	373
一、择形催化原理	318	五、半工业性生产装置技术经济指标	373
二、ZSM-5 沸石及其催化性能	319	六、安全与环境保护	375
三、合成对二乙苯催化剂的理论依据	319	第七节 芳构化工艺的不足和完善	376
		参考文献	377
		第十四章 偏三甲苯异构化	378
		第一节 概述	378

第二节 化学原理	379	第六节 经济效益分析	423
一、芳烃异构化的化学热力学	379	一、从增加乙烯产量分析	423
二、芳烃异构化机理	382	二、从节约能量分析	424
第三节 催化剂	384	三、从新建装置投资分析	424
一、催化剂的选择	384	第七节 存在问题及改进建议	424
二、催化剂的制备	385	参考文献	424
三、催化剂的活化与还原	386	第十六章 酯化和醚化	426
四、催化剂的化学组成和物理性能	387	第一节 酯化	426
五、催化剂的反应性能	387	一、概述	426
第四节 原料与产品	393	二、反应原理	428
一、原料来源与组成	393	三、沸石的催化性能	433
二、产品及其应用	394	第二节 醚化	441
第五节 工业装置	398	一、概述	441
一、装置规模和组成	398	二、反应原理	444
二、电加热炉	399	三、沸石的催化性能	448
三、工艺过程	399	第三节 工艺条件及工业应用实例	451
四、工艺参数的影响	401	一、丙烯水合制备异丙醚	451
五、技术经济指标	402	二、用乙酸和乙醇合成乙酸乙酯	453
第六节 工业卫生与安全	403	三、工业应用现状	456
一、三甲苯的毒性与防治	403	第四节 催化剂的制备与再生	457
二、三废治理	403	一、催化剂的制备	457
三、装置技术安全	404	二、催化剂的再生	460
参考文献	404	参考文献	460
第十五章 乙醇脱水制乙烯	405	第十七章 二甘醇制 1, 4-二噁烷	462
第一节 概述	405	第一节 概述	462
一、乙醇脱水反应	405	第二节 1, 4-二噁烷的性质和质量	
二、乙醇脱水制乙烯发展简史	405	规格	462
三、乙醇脱水制乙烯技术路线的特点	405	一、物理性质	462
四、催化剂发展概况	406	二、化学性质	463
第二节 催化剂	407	三、质量规格	464
一、氧化物催化剂	407	第三节 1, 4-二噁烷的用途	465
二、沸石催化剂	409	一、用作反应溶剂、反应调节剂、	
第三节 选择沸石催化剂的控制因素	413	树脂增溶剂和稀释剂	465
一、乙醇脱水反应的活性位	413	二、用作卤代烃溶剂的稳定剂	465
二、催化剂的孔结构	414	三、在电子工业中的应用	465
三、催化剂的质量指标	415	四、在农业和医药工业中的应用	465
第四节 反应机理	416	五、在染料和涂料工业中的应用	465
一、乙醇脱水的主副反应	416	第四节 1, 4-二噁烷的合成研究和	
二、醇脱水反应机理	416	生产现状及合成路线分析	466
第五节 工业过程	418	一、环氧乙烷环二聚制备 1, 4-	
一、反应器的类型和效果	418	二噁烷	466
二、工业装置的基本工艺流程	420	二、乙二醇脱水环二聚制备 1, 4-	
三、催化剂的装填与生产操作	421	二噁烷	470

三、二甘醇脱水环化制备 1, 4-二噁烷	472	五、NZP 系列催化剂的推广应用	510
四、二甘醇制备 1, 4-二噁烷路线分析	477	第三节 天然沸石吸附二氧化硫	510
第五节 用二甘醇合成 1, 4-二噁烷的化学原理	478	一、天然沸石的饱和吸附量	511
一、二甘醇合成 1, 4-二噁烷的主副反应	478	二、影响因素和最佳条件	511
二、二甘醇脱水反应机理及动力学	479	三、天然沸石上吸附二氧化硫的解吸	512
第六节 DGZ-1 催化剂的研究与制备	481	四、天然沸石吸附剂的使用寿命	513
一、MFI 型沸石催化剂的探索研究	482	五、天然沸石的改型	513
二、工业用 MFI 型沸石催化剂的研制	482	六、硫酸厂吸收塔尾气的净化	513
三、DGZ-1 催化剂的制备方法及其特点	483	第四节 天然沸石吸附法回收氨化氮尾气	515
四、DGZ-1 催化剂操作参数的影响及优化	484	一、中型试验装置和工艺流程	515
五、DGZ-1 催化剂稳定性及再生重复性考察	487	二、影响因素和最佳条件	516
第七节 中型试验	488	三、再生循环使用次数考察	517
一、原材料及产品规格	488	参考文献	518
二、生产方法及中型试验路线	489	第十九章 吸附脱蜡	519
三、装置组成及主要设备	489	第一节 概述	519
四、工艺流程与工艺条件	490	第二节 我国引进的分子筛脱蜡技术	520
五、催化剂的再生	493	一、Molex 法模拟移动床分子筛脱蜡工艺	520
六、工艺技术水平 and 特点	493	二、Isosiv 法分子筛脱蜡工艺	522
七、经济效益分析	493	第三节 基本原理	523
第八节 工业卫生与安全	494	一、分子筛脱蜡原理	523
一、毒性与安全	494	二、水蒸气脱附特点	524
二、三废与治理	494	三、10X 分子筛精制液体石蜡原理	527
第九节 存在的问题与改进	495	第四节 吸附剂的特性及制备	528
参考文献	496	第五节 工业装置概况	530
第十八章 工业废气净化	498	一、分子筛脱蜡工艺过程	530
第一节 工业有机废气	498	二、原料和产品	531
一、有机废气污染的现状	498	三、操作条件	532
二、有机废气的治理方法	498	四、产品收率和物料平衡	533
第二节 以天然沸石为载体的有机废气燃烧净化催化剂	498	五、技术经济指标	534
一、有机废气燃烧催化剂	498	第六节 吸附剂的再生	534
二、催化燃烧的工艺流程	499	第七节 工艺参数的影响	535
三、天然丝光沸石——优良的燃烧催化剂载体	500	一、分子筛脱蜡工艺	535
四、NZP 系列催化剂	502	二、10X 分子筛精制液蜡工艺	539
		第八节 存在问题及改进方向	541
		一、分子筛减压水蒸气脱附工艺	542
		二、分子筛脱蜡临氢吸附工艺	542
		参考文献	543
		第二十章 催化氧化脱硫醇	544
		第一节 概述	544
		第二节 化学原理	545

第三节 催化剂的制备	545	第二节 自发单层分散现象和 CuCl/ γ -Al ₂ O ₃ 吸附剂	555
第四节 工艺流程与工艺条件	547	第三节 CuCl 在分子筛上的分散及 CuCl/ 分子筛吸附剂对一氧化碳和乙烯的 吸附	558
第五节 工艺参数对铜离子流失的影响 ...	549	第四节 CuCl/分子筛吸附剂 PU-1 在变 压吸附分离一氧化碳中 的应用	563
一、反应温度	549	第五节 CuCl/分子筛吸附剂在气 体净化中的应用	567
二、原料油水含量	550	参考文献	570
三、氧含量	550		
第六节 二价铜离子在沸石中的迁移	551		
第七节 工艺特点和存在问题	552		
参考文献	553		
第二十一章 一氧化碳及乙烯吸附 分离	554		
第一节 概述	554		

第一章 绪 论

第一节 引 言

一、历史回顾

沸石的研究始于 1756 年。瑞典矿物学家 Cronstedt^[1]发现有一类天然硅铝酸盐矿物在灼烧时会产生泡沸现象,就称之为沸石,英文名为 Zeolite,“zeo”和“lithos”在希腊文中分别解释为“沸腾”和“石头”。从此以后,人们对沸石的研究和认识不断深入。

1840 年 Damour^[2]首先注意到沸石晶体具有可逆的吸脱水作用。1858 年 Eichhorn^[3]发现天然沸石与土壤一样有离子交换性质。1862 年 St. Claire-Deville^[4]首次用水热方法合成了插晶菱沸石。随后,科学家们^[5~7]又发现脱水菱沸石不仅能迅速地吸附水,而且还能吸附氨、甲醇、乙醇和甲酸等化合物。1930 年 Taylor^[8]和 Pauling^[9]用 X 射线衍射方法测定了第一个沸石晶体结构。1932 年 McBain^[10]最早提出了“分子筛”这个专用名词,用以表示能在分子水平上筛分物质的多孔材料。虽然分子筛这个名词包含的内容比沸石更为广泛(因为具有分子筛作用的材料不仅仅是沸石,还有碳、玻璃、磷铝酸盐等等多孔材料),但是沸石是其中最突出的代表,所以“沸石”和“分子筛”两个名词常常被混用。书籍和文章中出现的“沸石”、“分子筛”、“沸石分子筛”、“微孔晶体”、“硅铝酸盐晶体”等名词,有时实际上指的是同一种物质。

本世纪 30 年代中叶至 40 年代末,英国科学家 Barrer 在沸石的吸附和水热合成方面进行的大量开创性研究是最为引人注目的。1945 年他对已知的沸石按其不同尺寸分子的筛分能力进行了系统的分类^[11],1948 年他又首次报道了天然丝光沸石的人工合成工作^[12]。

受到 Barrer 的研究工作的启发,美国联合碳化物公司(UCC)开始人工合成用于分离和纯化气体的沸石。1949 至 1954 年间 Milton 和 Breck 创制了一系列有工业应用价值的沸石产品,称之为 Linde A、X 和 Y 型沸石,当时大量用于干燥制冷剂 and 天然气。1959 年该公司又首次推出了名为“Isosiv”的正构和异构烷烃分离工艺,这是最早以沸石吸附剂为基础的大型分离工艺。同年该公司还开始出售以 Y 型沸石为主体的异构化催化剂^[13]。

1962 年美国莫比尔石油(Mobil Oil)公司推荐用合成 X 型沸石制造催化裂化催化剂。1969 年美国 Grace 公司又介绍了利用水蒸气处理制造超稳 Y 型沸石的新工艺。1967~1969 年莫比尔石油公司介绍了制备人工合成高硅 β 和 ZSM-5 沸石的方法。1974 年 Henkel 首先将 A 型沸石用作洗涤剂添加剂以代替可产生环境污染的磷酸盐。

本世纪 80 年代 ZSM-5 沸石的合成和应用无疑是沸石研究的主流。同时,新结构的分子筛也层出不穷。1982 年 Wilson 等^[14]报道了磷酸铝分子筛方面的工作,1986 年又介绍了与其相类似的 SAPO、MeAPO、MeAPSO、ElAPO 和 ElAPSO 分子筛^[15]。1988 年 Davis^[17]成功地合成了具有十八元环的 VPI-5 分子筛,其孔径达到了 1.3nm,首次实现了人们合成超大孔分子筛的愿望。