

分子筛

〔美〕查尔斯·赫希 编

中国工业出版社

分 子 篩

〔美〕查尔斯·赫希 編

陈 萼 譯

万 邦 和 校

中 国 工 业 出 版 社

本书主要介绍分子筛即晶体沸石的应用及有关知识。全书分为两大部分，第一部分介绍天然晶体沸石的种类、结构及其吸附性质；第二部分介绍合成晶体沸石的结构、品种、制造和应用。书中并扼要地叙述吸附物理化学和固定床吸附器的试验、设计数据和方法。

本书供化学工业、石油工业广大工程技术人员以及化学研究人员参考。

Charles K. Hersh

MOLECULAR SIEVES

REINHOLD PUBLISHING CORPORATION 1961

* * *

分 子 筛

陈 萼 译 万邦和 校

*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版(北京佳明园路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张4·字数79,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—2,310·定价(科六)0.50元

*

统一书号: 15165·3857(化工-367)

序 言

晶体铝硅酸盐或分子筛的应用近年来有很大的增长。早期的工作（1930~1950）大部分是对天然泡沸石的研究，晚近十年来的工作已涉及合成晶体泡沸石的应用，即借其分子筛作用来分离气体和液体组份。

本书旨在介绍天然晶体泡沸石和合成晶体泡沸石两方面的工作。材料仅包括在此类分离作用中占重要地位的那些分子筛。作者希望本书所介绍的内容能促进新应用的发展，同时也想将分子筛作用的范围介绍给对它不熟悉的读者。

查尔斯·赫希(Charles K. Hersh)

1961年5月10日

目 次

序 言	
第一章 引言	1
第二章 吸附的物理化学	5
第三章 天然泡沸石	16
第四章 天然泡沸石——吸附性质	27
第五章 合成铝硅酸盐	46
第六章 合成铝硅酸盐——试验和设计数据	82
第七章 合成泡沸石——其它用途	106
参考文献	114
索 引	119

第一章 引 言

分子篩的研究就是固体吸着气体和液体的一种研究。在这类研究中，必須应用和經常援引物理化学的原理。这些原理在气体和液体吸着中的应用涉及化学工程問題。被吸着的气体 and 液体称为吸着物，它們可以是气体元素，如氧、氮、氫；可以是无机化合物，如二氧化碳和水；或者是复杂的有机化合物，如氟碳化合物、环烴和噴气燃料。固体的吸着剂則是木炭、硅胶、玻璃或金屬等。本书“分子篩”專門論述作为吸着剂的晶体泡沸石以及其吸着流体即气体或液体的能力。

吸附、吸收与吸着 首先必須区别吸附、吸收与吸着三个术语。在吸附現象（本书主要研究这个問題）中，分子从流相（气相或液相）消失，而保留在固体吸着剂的表面上。在吸收現象中，流相的分子进入到固体吸着剂的内部。事实上，这两种現象在某些情况下很难区分，一般它們或多或少地同时出現。因此，麦克貝恩 (McBain) 在 1909 年建議用“吸着”一詞来表征被吸着剂吸着的气体或液体的总量。

历史

謝勒 (Scheele) 在 1773 年和方塔納 (A. Fontana) 在 1777 年首先发现了吸附現象。勞提茲 (Lowtitz) 在 1785 年研究了木炭使溶液脫色的能力。德索修 (De Saussure) 在 1814 年对吸附作用第一个进行了系統的研究，麦克貝恩对 1930 年前的这些研究工作作了总的評論。布魯諾厄 (S. Brunauer) 評述

了1942年以前的物理吸附工作，曼特尔 (Mantell) 評述了1951年以前的吸附工作，并且把它看成是化学工程中的一个“单元操作”。

大約200年以前，巴伦·克魯斯特特 (Baron Cronstedt) 第一个把鋁硅酸盐命名为泡沸石，他观察到当加热某种矿物晶体时，同时发生熔融和沸腾，所以他即以希腊語 Zeo (沸腾) 和 Lithos (石头) 結合起来，創造了“泡沸石” (Zeolite) 这个术语。

同时熔融和沸腾的现象称为“膨胀”，而泡沸石被說成是会“膨胀”的，这些泡沸石就是目前称为晶体鋁硅酸盐或“分子篩”的矿物。

从历史的观点来看，达穆 (Damour) 于1840年报告关于泡沸石矿物的可逆脫水作用，是晶体泡沸石的早期研究。其后許多其它研究工作者又研究了这些泡沸石。达穆注意到泡沸石在加热过程中，它的透明度与結晶形状并不改变，这一点极为重要。早期的学者研究了天然产的泡沸石——菱沸石 (Chabazite)、片沸石 (Heulandite) 和方沸石 (Analcite)。到現在为止，已知的并已編类的大約有40种不同的晶体泡沸石。

本世紀二十年代初，在科学文献上开始出现大量的有关晶体泡沸石的文章。例如，魏格耳 (Weigel) 和斯坦霍夫 (Steinhoff) 报导了菱沸石能迅速地吸着水、甲醇、乙醇和甲酸的蒸气。同时也发现丙酮、乙醚和苯在頗大程度上不被吸着。

不久以后，麦克貝恩認識到这些結果的重要性，并注意这种活化的(或脫水的)菱沸石形成了一种“分子篩”。有关这些方面的細节以及近期的研究情况将在以后章节中詳述。这里只指出继麦克貝恩之后，其他学者已認識到脫水的晶体

泡沸石可以用来根据分子的大小进行各种分子的分离。

在分子篩的历史发展上，英国的巴勒 (Barrer) 和其同事的工作占着重要的地位。他于本世紀三十年代中期开始他的研究工作，他对这些泡沸石的系統研究引起在分子篩研究領域內的其他学者的极大兴趣。作为这些研究的直接結果，联合碳化物公司所屬林德公司的研究人員企图应用天然泡沸石于該公司的气体分离操作。林德公司的科学工作者在四十年代末开始了这项研究工作。但是很快就搞清楚了，虽然泡沸石能够滿足所期望的分离作用，但是就資源而言天然泡沸石对大規模的工业应用是不合适的。林德公司的科学工作者便着手进行一项具有和天然产泡沸石相同的分子篩性质的人造晶体泡沸石的合成工作。

到五十年代初，林德公司該工作組合成了十几种晶体泡沸石。其中有一些跟天然产泡沸石——菱沸石、絲光沸石 (Mordenite)、毛沸石 (Erionite)、八面沸石 (Faujasite) 和多水高岭土 (Gismondite) 等相似，其余的在組成上則是完全新的。合成晶体泡沸石中有一种具有非常优异的特性，称为 A 型 (Type A)。目前林德公司生产的分子篩有：4 A、5 A 与 13 X 三种型号。它們的专利号为美国专利 2,882,243 与 2,882, 244。

1959年末，格雷斯 (Grace) 公司的戴維逊 (Davison) 化学部开始生产一种商标为微篩 (Microtraps) 的晶体鋁硅酸盐。

应用

天然泡沸石与合成泡沸石将在以后各章中詳細討論。晶体泡沸石能广泛地适用于各种目的，包括气体或液体的靜态的、动态的干燥与选择分离，它們也能用于离子交换。工业

上应用的主要是林德的“分子篩”和戴維遜的“微篩”。

合成泡沸石对于干燥与分离的研究工作是具有吸引力的，因为它们对水以及其它直径小的分子有亲和力，而对直径大的分子则有排斥的能力。这些合成分子篩在低吸附质浓度和高温情况下，仍然具有高的吸着能力。这正好与硅胶和活性氧化铝相反。合成铝硅酸盐在工业和科学方面都有广泛的应用范围，从实验室干燥器的静态干燥直到石油炼厂的正构烷烃和异构烷烃的动态分离。分子篩另外的一个好处是应用它的时候，对现有的工厂设备和操作过程改变极少，甚至不用改变。分子篩最后的、也许是最重要的一个好处，就是它能够被再生，而且再用时，效率的损失甚少。

結論

本章从历史的角度介绍了晶体铝硅酸盐和分子篩。对全书的主要内容先作了一般的说明。应该强调指出，分子篩在工业上具有重要意义，但是天然泡沸石供研究和了解吸附及有关现象时仍然是重要的，而且还可能用于小规模操作。

第二章 吸附的物理化学

天然沸石和合成沸石的研究和数据的表达都需要有吸附的物理化学知识。

吸附平衡

当气体或液体与一种有孔的吸附剂接触时，一定量的气体或液体即被此固体所吸着。在某种温度和压力下，达到平衡时所吸附的气体或液体量是吸附剂和吸附质二者的函数。因此，吸附剂的物理结构与化学组成是必须加以考虑的。表面积、孔大小、形状及分布都是吸附剂的主要性质。

假设吸附质的分子吸附于固体吸附剂上，则吸附质分子的很多特性对测定是有帮助的。应该考虑的特性是沸点、分子体积、分子构形、极性以及有机分子的不饱和度等。

测定吸附平衡时，温度和压力（或浓度）也是重要的。一般温度愈高，吸附的物质愈少；压力（或浓度）愈高，吸附的物质愈多。图 2-1 表示在不同温度下，甲烷在菱沸石上的吸附量是压力的函数。

表示平衡吸附数据有三种

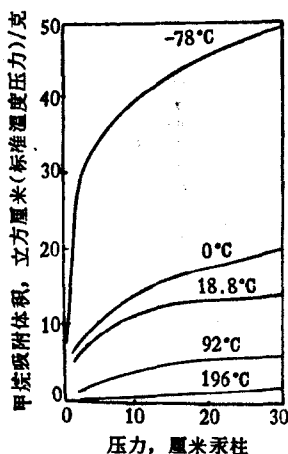


图 2-1 甲烷在菱沸石上的典型等温线

方法：吸附等温线、吸附等压线和吸附等量线 (adsorption isostere)。被吸附的气体或液体量一般是最終压力或浓度和温度的函数：

$$\frac{x}{m} = f(p, T) \quad (2-1)$$

式中 x/m 是每一克吸附剂吸附的物质质量， p 是平衡压力， T 是绝对温度。

吸附等温线 当气体的压力改变，而温度保持不变时，以 x/m 作为压力的函数来作图，称为吸附等温线。图 2-2 是水在 4A 分子筛上的等温线图。为便于比较，图中也列入 5A 型、13X 型的 25°C 等温线。这是测量和表示数据的一个

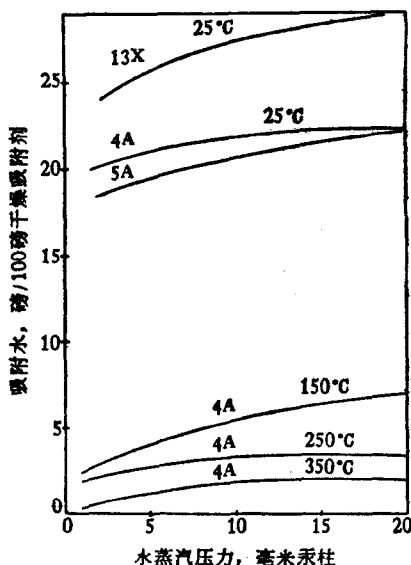


图 2-2 合成沸石的典型等温线。水蒸汽在 4A、5A 和 13X 型分子筛上的吸附

普通的方法。图 2-3 是一个半对数图，用以扩大压力范围，因而可以显示更多的数据。

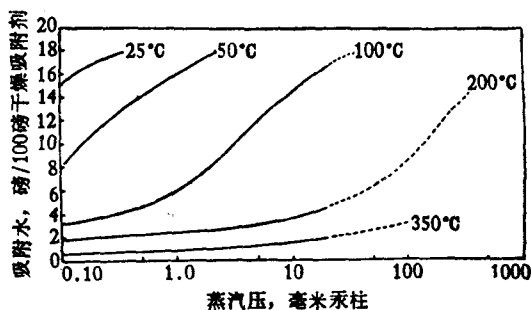


图 2-3 水在4A型分子筛上的等温线

对等温线可作各种观察。在恒温下，气体或蒸气的吸附随压力的增大而增加。根据勒夏忒列 (Le Chatelier) 原理，在平衡时，被吸附物质的量始终是随温度增加而减少。这是很明显的，因为吸附过程总是放热的。

在吸附总量较少时，被吸附气体的体积随压力成线性增加，图2-4表示在标准温度和压力下，2.463克菱沸石上吸附的 C_3H_8 气体的体积。直到1厘米汞压，90°C的等温线是一直线，它遵循亨利(Henry)定律。

$$v = kp \quad (2-2)$$

v 是换算到标准温度与压力下的被吸附的体积， p 是压力。

在较高的吸附总量时，等温线变成抛物线的形状，可表示为：

$$v = k_1 p^{1/n} \quad (2-3)$$

式中的符号意义同上， $n > 1.0$ ，图 2-4 中所有的等温线都显示了这种关系。

在更高的吸附总量时，吸附的体积随压力仅略有增加，并逐渐达到饱和。因此，这个范围和压力无关，所以

$$v = k_2 \quad (2-4)$$

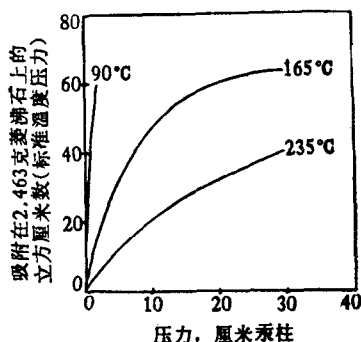


图 2-4 C_3H_8 在 2.463 克菱沸石上的吸附

因为兰格謬尔(Langmuir)研究了吸附机理，得出这类一般性的曲线后，这种形状的等温线就叫做兰格謬尔等温线。这些等温线也代表了范德华 (Van der Waals) 型的吸附。布鲁诺厄曾经将吸附的各种型式加以分类，称这种类型为 1-型单分子吸附。

吸附等压线 等压线

是在恒压下，以气体的吸附量和温度作图。当平衡时，吸附物质的量随温度升高而减少。此现象见图 2-5，图中数据是在 10 毫米汞柱下，水蒸汽在 5A 分子筛上的吸附数据。

吸附等量线 等量线是在吸附量为恒定值时，以平衡压力作为温度的函数所作的图。图 2-6 是应用图 2-3 中的数据画出的、在 4A 分子筛上水的等量线。等量曲线与液体的蒸气压曲线很类似。此曲线对温度轴来讲是向上弯曲的。等量线上的每一点代表吸附质-吸附剂复合物与气体或蒸气达到平衡时的压力和温度。另外一种绘制等量线的方法是采用 $\log P$ 和 $\log T$ 作图，这样作可表示较大范围内的温度和压力的关系。图 2-7 表示的是绘制等量线的又一种方法，它是把最低的可达露点作为水吸附量和床温的函数。图上 A 点表示床温为 $200^\circ F$ 、水吸附量为 10.8% (重量) 时，最低可达露点为 $20^\circ F$ 。

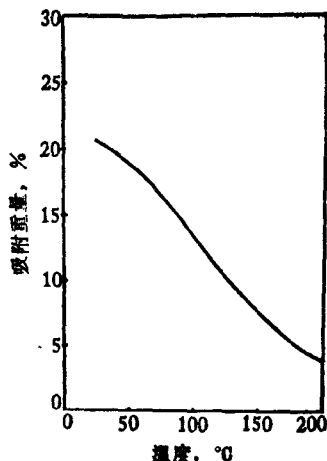


图 2-5 典型等压线。压力为10毫米汞柱，水在5A型分子筛上的吸附

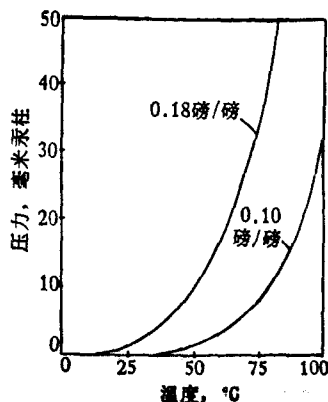


图 2-6 典型等量线。水在4A型分子筛上的吸附

吸附热 因为等量线是一种平衡的表示法，所以吸附热可用克劳修斯-克拉佩龙 (Clausius-Clapeyron) 方程式来计算。以 $\log P$ 和 $1/T$ 作图，就能方便地得出吸附热。克劳修斯-克拉佩龙方程式是：

$$\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (2-5)$$

式中 P = 分压，磅/平方吋

T = 绝对温度，°R

ΔH = 等量或微分吸附热，英热单位/磅

R = 气体常数，1.987 英热单位/磅分子°R

图2-8表示以 $\log P$ 和 $1/T$ 作图的水在4A 分子筛上的吸附等量线，这样得出的微分吸附热能保持常数，它随气体量的

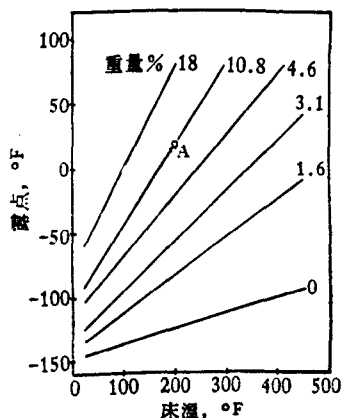


图 2-7 以床温和流出气体的露点作图，在4A型分子筛上的等量线

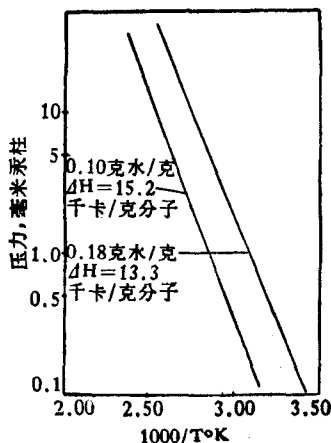


图 2-8 测定吸附热的等量线。水在4A型分子筛上的吸附

增加而降低，有时随吸附量的增加而增加。自图 2-8 中的二条等量线可看出，水在4A分子筛上的微分热，随吸附的水蒸汽量的增加而下降。

微分吸附热也可以与吸附量作图，然后在任何两个吸附量之间进行图解积分，得出等温积分吸附热。对工程技术人员来讲，测定吸附时放出的热是很重要的，因为放出的热会降低吸附剂的效率，除非能保持等温的条件。

吸附热也能用量热计测定。将已知量的气体通过吸附剂，这时所放出的热称为“积分吸附热”。这种积分热是当平衡建立时，覆盖有吸附气体的这部分表面的平均吸附热。在布鲁诺厄的书中评述了各种不同的量热方法。

平衡关系的了解对研究物理吸附是很重要的。吸附动力学与热力学也同样很重要。在这些方面的研究工作，在文献中阐述不象平衡现象的研究那么详尽。动力学的研究牵涉速

率过程，热力学研究涉及已经讨论过的平衡数据。

热力学

讨论了平衡数据之后，第二步理应是讨论热力学数据，它可以从平衡数据推导得来。与固体吸附剂上吸附质的吸附作用相联系的吸附热或焓已经在克劳修斯-克拉佩龙方程式(2-5)中论及。此吸附热对于化学工程技术人员设计吸附设备是十分重要的，将在第六章中详述。

当涉及物理吸附时，热力学的课题将是十分复杂的，在运用统计方法的时候，尤其如此。因此，十分需要假定一个吸附的模型，并应用统计热力学方法，这样可以经分析计算出任何体系（从而也包括泡沸石的结晶化学）的物理吸附量。不管是怎样的过程，可以讲，在某些情况下，实验数据与统计推导的结果是非常符合的。

有可能推导出吸附自由能和吸附熵的某些简单关系式。兹探讨气体吸附质和固体吸附剂的平衡情况。在平衡时，气体吸附质被分布在气相与固相之间，所以吸附的速度 ν_1 等于脱附的速度 ν_2 ，吸附的速度是：

$$\nu_1 = k_1 p(1 - \theta) \quad (2-6)$$

式中 k_1 是吸附的速度常数

p 是在气相中气体的压力

θ 是吸附剂孔隙体积的饱和分数①

同样，脱附的速度是：

$$\nu_2 = k_2 \theta \quad (2-7)$$

式中 k_2 是脱附的速度常数

θ 是吸附剂孔隙体积的饱和分数

① 参見式(2-19)中 θ 的定义。——譯者

按照质量作用定律，平衡常数如下：

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\theta}{(1-\theta)p} \quad (2-8)$$

根据定义，吸附自由能是：

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (2-9)$$

ΔF 值是在等容的情况下得出的，而 ΔH 是在等压的情况下得出的，因此可用下式计算出吸附熵

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (2-10)$$

式中 ΔF 是吸附自由能的变化，千卡/衡分子

ΔE 是内能的变化，千卡/衡分子

ΔS 是吸附熵的变化，千卡/衡分子

T 是绝对温度，°K

因为，焓的变化 ΔH 为

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (2-11)$$

式中 P 是压力； ΔV 是体积变化

因此，由下式可得出吸附自由能

$$\Delta F = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S \quad (2-12)$$

根据理想气体定律，对一克分子的气体， $P\Delta V$ 可用 RT 代替，所以

$$\Delta F = \Delta H - RT - T\Delta S \quad (2-13)$$

或者写成熵的变化：

$$\Delta S = \frac{\Delta H - RT - \Delta F}{T} \quad (2-14)$$

以上简单地叙述了物理吸附现象的热力学，本书中列举了天然沸石的某些典型的热力学数据。

动力学