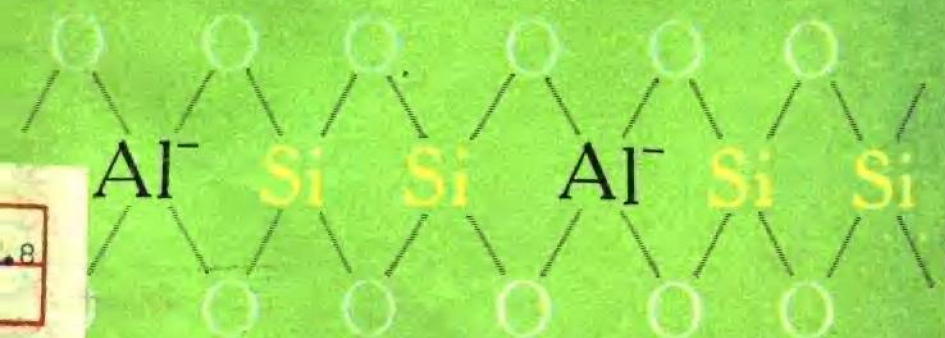


高硅沸石在石油加工和 石油化学中的应用

[苏] Л.И. 皮古佐娃



石油工业出版社

高硅沸石在石油加工和 石油化学中的应用

〔苏〕Л·И·皮古佐娃

兰州大学外语系俄语教研室 译

石油工业出版社

Л. И. Лигузова
Высококремнеземные цеолиты
и их применение в нефтепереработке
и нефтехимии
Москва

© Издательство «Химия» 1974 г

高硅沸石在石油加工和
石油化学中的应用

〔苏〕Л. И. 皮古佐娃
兰州大学外语系俄语教研室 译

石油工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)
大厂回族自治县印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6^{3/4}$ 字数 148 千字 印数 1—1,700
1980 年 8 月北京第 1 版 1980 年 8 月北京第 1 次印刷
书号 15037·2244 定价 0.75 元

前 言

具有分子筛性质的天然沸石和人工合成沸石，作为催化剂和吸附剂在许多工业部门得到了广泛的应用。在苏联和外国，对各种结构类型的高硅沸石，如八面沸石（硅铝比约为5的Y型沸石）、丝光沸石、毛沸石和L型沸石的兴趣逐年增长。

石油加工工业和石油化学工业的新成就是与含沸石催化剂的发展分不开的。这种催化剂与旧式无定型硅铝催化剂不同，它的特点是热稳定性高、活性高、选择性好及具有对金属有机化合物和氮化物的抗毒性强。

本书主要是介绍制备适用于裂化、加氢裂化、异构化等工艺过程的催化剂所必需的高硅沸石的合成方法。

在工业吸附过程中广泛应用的A型和X型低硅沸石和中硅沸石及其变体，本书不予研究。对中硅沸石(X型沸石)中的某些代表物则略加阐述，因为它们在一些方面表现出了吸附性质。

书中引用了文献资料和专利资料以及许多研究者的试验成果，其中也有本作者的研究成果。引述了有关沸石催化剂作用本质的基本假说，但却没有一一加以评论，因为这需要单另写一本书。本书的目的不是系统阐述关于高硅沸石催化剂的应用的所有文献资料。作者仅着重于对有关高硅沸石在各方面的应用的主要材料进行综述。

目 录

前言

第一章 天然高硅沸石	1
概述	1
可能应用的领域	13
参考文献	16
第二章 高硅沸石的合成及其性质	18
各种结构高硅沸石的合成	19
离子交换形沸石的制取方法及其成型	35
沸石的基本物理-化学性质及吸附性能	44
在高温和水蒸汽的作用下高硅沸石的稳定性	55
参考文献	61
第三章 裂化催化剂	65
概述与主要的制造方法	65
催化剂对金属有机化合物和氮化物的抗毒性	84
工业用含沸石催化剂	85
参考文献	106
第四章 加氢裂化催化剂	109
沸石催化剂的制备方法及其采用各种原料进行 试验的情况	111
对氮化物和硫化物的抗毒性	128
催化剂在放大装置和工业装置上的试验	135
参考文献	144
第五章 石油化学过程的催化剂	147
阳离子交换型沸石	147

多功能的金属-沸石催化剂	159
含金属催化剂的沸石载体	172
参考文献	177
第六章 沸石催化剂活性的性质	180
参考文献	193
第七章 合成高硅沸石在某些吸附过程中的应用	195
参考文献	209

第一章 天然高硅沸石

概 述

二百多年前，瑞典的矿物学家克朗斯太德特 (Кронштедт) 给天然沸石取名“沸腾的石头”，因为用火烧时，这种石头就“沸腾”，从孔中冒出气来。

目前，已经发现的天然沸石有几十种。地壳中的天然沸石是经过复杂的地质化学过程才形成的。沸石就其化学成分说是一种硅铝酸盐，其中含有铝离子(Al^{3+})、硅离子(Si^{4+})以及各种不同价的金属阳离子(Na^+ , Ca^{2+} 等)。金属阳离子补偿硅铝酸电荷。天然沸石由相互交错的 $(\text{AlO}_4)^{5-}$ 和 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体组成，具有三维空间结构。

沸石主要作为吸附剂和催化剂用于吸附过程和催化过程。在使用和再生的过程中，沸石不可避免地受到高温的作用。因此，实用价值最高的是耐高温的天然沸石。稳定性差的沸石由于其晶体结构遭到破坏而丧失分子筛性质，即失去筛分分子大小和形状各不相同的物质的能力[1,2]。1959年，巴列尔 (Баррер) 曾利用沸石的分子筛性质吸附大小不同的分子。他按照沸石的窗孔有效直径的大小，把沸石分成下列五种类型：10 Å, 8 Å, 4.9 Å, 4 Å 和 3.8 Å [2]。只有小于上述某一类直径的分子才能穿过该类沸石并被吸附。

天然沸石的第二种重要性质是耐酸性。耐酸性是指沸石的硅铝骨架结构对干、湿酸性气体和液体作用的稳定程度。耐酸性取决于晶相的破坏程度或晶相转变为无定形相的程

表1

天然高硅沸石的化

名 称	以氧化物表示的化学组成	沸 石 单 位 晶 胞	
		理 想 组 成	晶系, 晶胞 参数, Å
八 面 沸			
八面沸石 〔8, 9〕	(0.54—0.41)CaO • (0.43—0.58)Na ₂ O • Al ₂ O ₃ • (4.5—5.0)SiO ₂ • (8—9) H ₂ O	(Na ₂ , Ca) ₃₂ • [Al ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₈₄] • 256H ₂ O	立方晶系 a = 24.65
方碱沸石 〔9, 10〕	0.7CaO • 0.6K ₂ O • Al ₂ O ₃ • 6.3SiO ₂ • 6.95H ₂ O	(K ₂ , Ca, Na ₂) ₁₆₂ [Al ₁₆₂ • Si ₈₂₀ O ₈₇₂] • (~700H ₂ O)	立方晶系 a = 35.10
丝 光 沸			
丝光沸石 〔9〕	(Na ₂ O • K ₂ O • CaO)Al ₂ O ₃ • • (9—10)SiO ₂ • (6—7)H ₂ O	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₈₈] • 24H ₂ O	斜方晶系 a = 18.13 b = 20.49 c = 7.52
镁碱针状 沸 石 〔11, 12〕	(Na ₂ O • MgO) • Al ₂ O ₃ • 10SiO ₂ • 6H ₂ O	Na ₂ Mg ₂ [Al ₈ Si ₃₀ O ₇₂] • 18H ₂ O (Na, K) ₄ Mg • [Al ₈ Si ₃₀ O ₇₂] • 20H ₂ O	斜方晶系 a = 14.14 c = 7.48 a = 19.15 b = 14.12 c = 7.47
菱 沸			
菱 沸 石 〔5〕	(CaO • Na ₂ O)Al ₂ O ₃ • 4SiO ₂ • 6H ₂ O	(Ca _{0.90} Na _{0.10}) • [Al _{1.90} Si _{4.00} O ₁₂] • 6H ₂ O	三角晶系 a = 13.8 c = 15.0
毛沸石 〔14〕	(Na ₂ O • K ₂ O • CaO • MgO) Al ₂ O ₃ • 6SiO ₂ • 6H ₂ O (0.23 Na ₂ O • 0.57K ₂ O • 0.15MgO • 0.2CaO) • Al ₂ O ₃ • 7.6 SiO ₂ • 4.7H ₂ O (艾别尔里 Эберли分子式)	(Ca) _{4.5} [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] • 27H ₂ O	六角晶系 a = 13.26 c = 15.12
片 沸			
斜发沸石 〔15〕	(Na ₂ O • K ₂ O • CaO) • Al ₂ O ₃ • 10.8SiO ₂ • (6—7)H ₂ O	(Na ₂ O) _{0.70} (CaO) _{0.1} (K ₂ O) _{0.15} (MgO) _{0.05} • [Al ₂ O ₃ (8.5—10.5) • SiO ₂] • (6—7)H ₂ O	a = 15.85 b = 17.84 c = 7.46
辉沸石 〔4〕	(CaO • Na ₂ O) • Al ₂ O ₃ • 6SiO ₂ • 6.4H ₂ O	Ca ₄ Na • [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] • 29H ₂ O	单斜晶系 a = 13.64 b = 18.24 c = 11.27

半组成和某些结构性质

窗孔有效 直径 $\text{\AA}$	晶体形状	折光指数 n_D^{20}	密 度 克/毫升	晶格间自 由体积, 占 晶体体积的 百分数	以吸附 水估计的 孔体积, 厘米 ³ /克	热稳定 性限度, ℃〔7〕	在酸性介 质中的稳 定性,pH
石 类							
8—9	圆棱角的 八面体	1.480	1.92	56	0.281	750	3—4
—	棱 形 十二面体	1.473	—	—	—	—	—
石 类							
4	棱 晶	1.472— 1.487	2.12— 2.15	28—33	0.135	>700	<0.1
6.2	球形连 接的针状 晶体	1.480	2.15	—	—	—	<0.1
石 类							
3.9	棱形六 面 体	1.470— 1.494	2.05— 2.10	47—50	0.214	~700	3—4
4.5—5.4	棱 晶	1.468— 1.476	2.02	34	0.170	650—700	2—2.5
石 类							
4.0—4.4	片 状	1.476— 1.479	2.11	—	0.152	700	稳定性差
4	径向辐 射束状组 织物	1.494— 1.508	2.09— 2.20	—	0.132	470	稳定性差

度。维尔纳斯基 (Вернадский) [3] 指出, 天然沸石能够可逆地失水和吸收各种酸性气体, 如氯、溴、一氧化氮等。这就是说, 可以用沸石去掉水分以干燥气体, 清除酸性液体中的杂质 (如除去气体中的硫化物或其它腐蚀性杂质) 以净化酸性液体。我们利用沸石对酸作用的稳定性将沸石进行酸性处理, 以使氢离子交换其金属离子 (即脱阳离子过程), 或是把脱阳离子与脱铝 (从晶格中除去铝) 结合起来同时进行。脱铝的作用是指将硅铝骨架上的铝部分地溶解。这样, 沸石中的硅就通过人工方法浓集了, 从而提高了沸石的热稳定性。由于化学变型, 用这种方法可以增加高硅沸石的种类。

我们把天然沸石分为以下两大类: 1) 具有稳定的 (坚硬的) 三维骨架结构的沸石; 2) 具有不太稳定的层状 (活动的) 结构的沸石。下面, 我们简单地来研究一下这两类沸石中典型代表物的性质。

稳定结构沸石 稳定结构的高硅沸石类包括: 八面沸石、方碱沸石、丝光沸石、镁碱针状沸石、毛沸石、菱沸石等。关于这些沸石的产地的资料见有关文献 [4, 5, 6]。表 1 列举了有关各类沸石的化学组成、结构和其它一些性质的资料 [7, 9]。

八面沸石 天然八面沸石很少见。它最早发现于扎斯巴赫 (西德) 附近、华盛顿附近和瑞士。它以研究古代火山的法国地质学家福扎·戴·信·风 (Фожа-де-Сен-Фон) 的名字命名。

方碱沸石 1960 年在哥伦比亚河 (华盛顿州) 地区的玄武岩孔穴中发现 [10]。它最突出的结构特点是具有比较来说尺寸最大的立方单位晶胞 (参看表 1)。

丝光沸石 是以莫尔顿（新苏格兰）村的地名命名的。它在自然界分布很广。苏联、保加利亚、美国及其它一些国家都有。在苏联的下通古斯卡河的一条支流、西伯利亚的尼德姆地区以及克里米亚、格鲁吉亚等地都有发现。丝光沸石的晶体成针状，很象蓬松的白棉，纤维粗细约为 0.03mm 。它是最富、是含硅最多硅的矿物之一（硅铝比约为10）。自然界中最常见的是钙阳离子型丝光沸石。

镁碱针状沸石 是一种稀有矿物。保加利亚（东洛多彼，切尔尼契金诺）和加拿大都发出产过。东洛多彼产的钙镁碱针状沸石的晶体如图 I 所示〔11〕。

毛沸石 自然界中分布的相当广。1898年由伊克尔（Икль）首次发现。因其外形很象雪白的毛纤维而得名。在苏联的尼德姆河地区（西伯利亚）〔16〕、格鲁吉亚（阿哈尔茨赫区）〔17，18〕均有发现；在美国的内华达州俄勒冈地区也有。

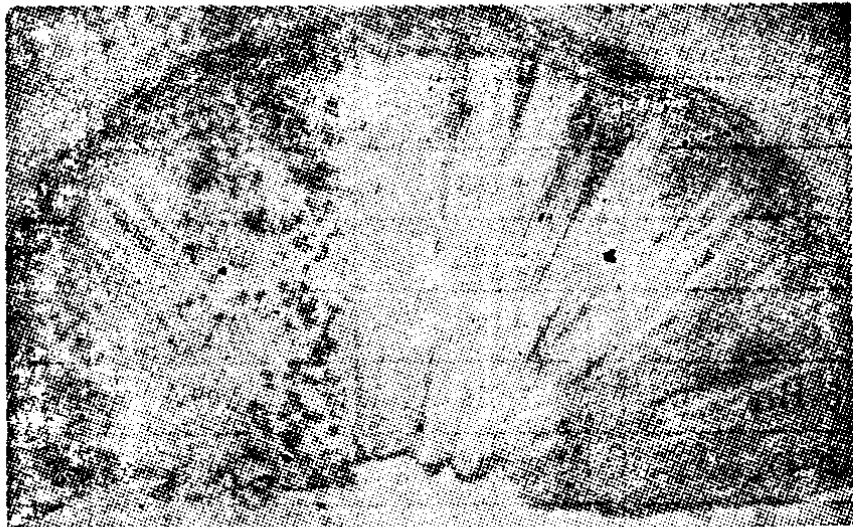


图1 天然钙镁碱针状沸石晶体

菱沸石 许多地区都有发现。在苏联的下通古斯外贝加尔地区、远东（鄂霍茨克）、格鲁吉亚及其它一些地区均有发现。其它许多国家，如保加利亚、匈牙利、捷克斯洛伐克、

美国、加拿大也有。

菱沸石中硅铝比在3.5~5.2之间。新苏格兰产的菱沸石硅铝比最高〔5〕。1925年首次发现菱沸石具有分子筛性质，此后它就更受到研究家的特别注意〔19〕。

沸石的吸附性质主要取决于它们的结构和化学组成〔8，20，21〕。

八面沸石的特点是窗孔直径最大（9 Å）。它的通道最小尺寸为6 Å〔13〕。天然八面沸石可吸附直径不大于9 Å的分子（参看表1）〔8〕。笔者推荐用它来给苯、m-和p-二甲苯、丙烷、异丁烷及其它烃类脱水，及从丁烯-1同异丁烷和丙烷的混合物中分离丁烯-1。天然八面沸石的吸附能力见表2〔8〕。

表3 对各类天然沸石及其同类的合成沸石的吸附能力作

表2 天然八面沸石对不同物质的吸附能力

吸 附 质	温 度, °C	分压, 毫米汞柱	吸附能力,%重量
H ₂ O	25	24	33.4
CO ₂	25	700	14.6
O ₂	-183	700	29.3
N ₂	-196	700	23.6
Ar	-183	700	28.1
H-C ₇ H ₁₆	25	205	14.9
C(CH ₃) ₄	25	700	7.1
C ₆ H ₁₄	25	45	17.0
SF ₆	25	300	22.9
(C ₂ F ₆) ₃ N	25	39	23.5
(C ₄ F ₈) ₃ N	25	7	0.9

表3 天然沸石和合成沸石吸附能力的某些数据
 (p_0 ——在25°C时纯物质的饱和蒸汽压; p/p_s ——在实验温度下吸附质承受的蒸汽压 p 与其饱和蒸汽压 p_s 之比)

沸石	窗孔直径 Å	克分子比 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	吸 附 容 量 , %			
			$\text{H}_2\text{O}(3 \text{ Å})$	$\text{CH}_3\text{OH}(4.4 \text{ Å})$	$\text{C}_2\text{H}_6(5.7 \text{ Å})$ (C_2H_6), $\text{N}(9.1 \text{ Å})$	
菱沸石 天然的 合成的	3.9	4	20—22(p_0)	15.2(20°C; $p/p_s=0.2$)	1.3(p_0)	不 吸 附
	3.9	4—5	20—22(p_0)	16.6(20°C; $p/p_s=0.2$)	1—3(p_0)	不 吸 附
毛沸石 天然的 合成的	5	6	15—18(p_0)			
	5	6.3—7.0	14—15.5(25°C; $p/p_s=0.3$)	13.5(20°C; $p/p_s=0.2$)	1(20°C; $p/p_s=0.5$)	不 吸 附
八面沸石 天然的 合成的	9	4.5—5.0				21.4(50°C; $p/p_s=0.006$)
	9	4.5—6.0	35.2(25°C; $p/p_s=0.25$)	25.6(20°C; $p/p_s=0.2$)	23.0(20°C; $p/p_s=0.2$)	21.4(50°C; $p/p_s=0.005$)
丝光沸石 天然的 合成的	4.0	9—10	10(p_0)	6.4(20°C; $p/p_s=0.2$)		不 吸 附
	4.0	10	12(p_0)	12.8(20°C; $p/p_s=0.2$)		不 吸 附
斜发沸石 天然的	4	10.8	13.5(20°C; $p/p_s=0.5$)	7.94(20°C; $p/p_s=0.5$)	1.75(20°C; $p/p_s=0.5$)	不 吸 附

了比较〔7〕。

对天然沸石、保加利亚的丝光沸石和菱沸石吸附酸性气体（氮的氧化物）的能力用马克宾法（метод Мак-Бена）做过试验。试验结果如表4所示〔7〕。

表4 天然沸石的吸附能(克/100克)在20℃及几种不同的
P/Ps条件下,二氧化氮的混合物作吸附质进行测定

沸 石	P/P_s			
	0.01	0.02	0.03	1.0
(Ca,Na)-丝光沸石	≤1.0	1.2	1.4	7.8
合成Na-丝光沸石	13.2	14.6	15.6	35.0
(Ca,Na)-菱沸石	≤1.0	1.2	1.2	3.3
H-菱沸石	3.6	7.1	9.3	24.5

(Na,Ca)-阳离子形天然丝光沸石和菱沸石的吸附能力很小。如果从丝光沸石晶格中去掉部分阳离子,从菱沸石中去掉全部阳离子,它们的吸附性能有明显的改善,但均不如合成的Na-丝光沸石性能好。这说明天然沸石被各种伴生的杂质所“污染”。

毛沸石的结构近似菱沸石,但菱沸石的内部空洞(孔隙)比较小些〔22〕。

如前所述,沸石适用于工业条件的前提是它们对高温作用的稳定性。巴列尔已证实,沸石的热稳定性随着硅铝骨架中氧化硅含量的增大而提高〔23〕。此外,沸石的热稳定性还与它的结构有关。属于坚硬结构的丝光沸石在高温和水蒸汽的作用下具有很高的稳定性。Ca-和Na-形丝光沸石的热稳定性如图2所示。

文献〔17, 18〕指出,同合成高硅沸石比较起来,天然高

硅沸石对高温作用的稳定性要高。

有人对格鲁吉亚天然高硅沸石：辉沸石、菱沸石、丝光沸石、毛沸石以及与之相类似的合成沸石在温度不超过 1000°C 的情况下相的转化进行过详细研究[18]。麦耶尔(Meier)[24]认为，丝光沸石具有热稳定性是因为它的晶格是由在能量上最稳定的五员环和六员环构成的，而这些环又是由铝硅氧四面体组成的。另一文献[23]以菱沸石（硅铝比为5）为例说明，菱沸石热稳定性是随着碱金属离子半径按 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ 的顺序增大而增高的。文献认为，之所以有这种现象是由于沸石脱水后晶格孔容缩小的缘故。

用一个当量的盐酸溶液处理天然沸石以考察它的酸稳定性[25]，结果最稳定的是镁碱针状沸石和丝光沸石，稳定性较差的是毛沸石和菱沸石。热盐酸长时间作用于 NaMg 镁碱针状沸石，可使沸石发生轻微的脱阳离子作用。文献[12]认为，在 100°C 下镁同酸之所以反应迟缓，是因为在晶格中镁离子处在六个水分子的包围之中（ $\text{Mg}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$ ）；要使它进入孔道并向前运动，必须除掉四个水分子。

不甚稳定（层状）结构沸石 在高温和酸的作用下，不够稳定的沸石中，有实用价值的是片沸石、斜发沸石和辉沸石。在格鲁吉亚苏维埃社会主义共和国发现有长达100—280米的大片斜发沸石矿床[6]。在这片矿床中纯矿石的含量达85%。在克里米亚和西乌克兰也有斜发沸石。美国的加利福尼亚州也有这种沸石。辉沸石在自然界分布很广。在苏联滨海边疆区的捷久赫村、尼德姆地区、格鲁吉亚及其它地区均有发现。此外，捷克、保加利亚和加拿大也有辉沸石。

斜发沸石吸附苯的能力很差，这说明它的有效窗孔很窄，直径不超过 $4\text{ \AA}$ [15]。有关斜发沸石吸附能力的数据如下：

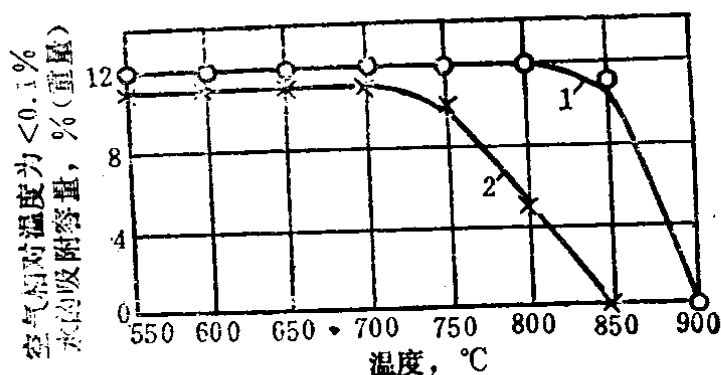


图2 丝光沸石的热稳定性

1—Ca-形天然丝光沸石,

2—Na-形合成丝光沸石

窗孔直径, Å	4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10.8
吸附能力 (20°C, $p/p_s = 0.5$), %	
H ₂ O (3 Å)	13.5
CH ₃ OH (4.4 Å)	7.94
C ₆ H ₆ (5.7 Å)	1.75
(C ₄ H ₉) ₃ N (9.1 Å)	不吸附

为了扩大孔径, 对斜发沸石进行了脱铝。用0.25N的盐酸溶液处理后, 斜发沸石的阳离子全部脱去, 而在1N (注: N是当量浓度) 的盐酸溶液介质中, 脱铝达到的硅铝比为0.35/10.8 (原来是1/10.8)。处理过的斜发沸石吸附各类烃的能力, 依酸的不同浓度分别提高到原来的1.5—3倍或更多。吸附水的能力变化很小, 而吸附异戊烷的能力却增至10倍, 由此可见, 它的有效孔径区从4 Å扩大到7 Å [15]。

辉沸石的孔体积, 即在25°C下用水蒸汽测到的微孔体积为0.132厘米³/克, 而片沸石和丝光沸石的孔体积分别为0.130厘米³/克和0.108厘米³/克 [21]。

辉沸石标本 (采自沿海边疆区捷久赫村) 见图3。文献 [21] 的作者认为, 辉沸石的微孔结构是不足以通过苯分子的

(6.5—6.8 Å)。用酸处理法可以把窄孔沸石变成宽孔沸石，并使之有较好的热稳定性。酸的作用导致硅铝骨架上的铝氧四面体溶解（脱铝）。用 5N 盐酸溶液在 98°C 下进行四小时的脱铝后，辉沸石的热稳定性提高到 500°C，孔径



图3 辉沸石标本
(实物大小)

加大到足以容苯进入。脱铝后的辉沸石吸附 ($p/p_s = 0.40$) 苯蒸汽的能力由 0.0005 厘米³/克增大到 0.083—0.097 厘米³/克〔21〕。

保加利亚的天然菱沸石，用 0.006—3N 的盐酸溶液处理后，硅铝比由 4.3 提高到 15，而当空气相对湿度为 0.1% 时吸水量（第一个指标）为 17% 重量只降到 15% 重量。〔7〕的作者发现沸石对苯的吸附量增大。这样，采用对廉价的天然原料脱铝的方法就为制取大孔隙的变体高硅沸石开辟了新的途径。

斜发沸石（结晶相为 85%）加热到 750°C 时部分晶体受到破坏，如果再提高温度，就会变为无定形相。这从 X 射线相分析的数据可以清楚地看出〔15〕。在用差热分析仪制得的斜发沸石热谱图上发现在 80—450°C 范围内有一个吸热峰，170°C 时值最大（失水 13.25%），至 700°C 时则全部脱水〔6〕。沸石吸附的全部水量为 13.79% 重量。加热到 750°C，沸石就失去了再水合能力。文献〔4〕的作者认为，斜发沸石的热稳定性较此类沸石中其他几种高（700°C），是因为它的