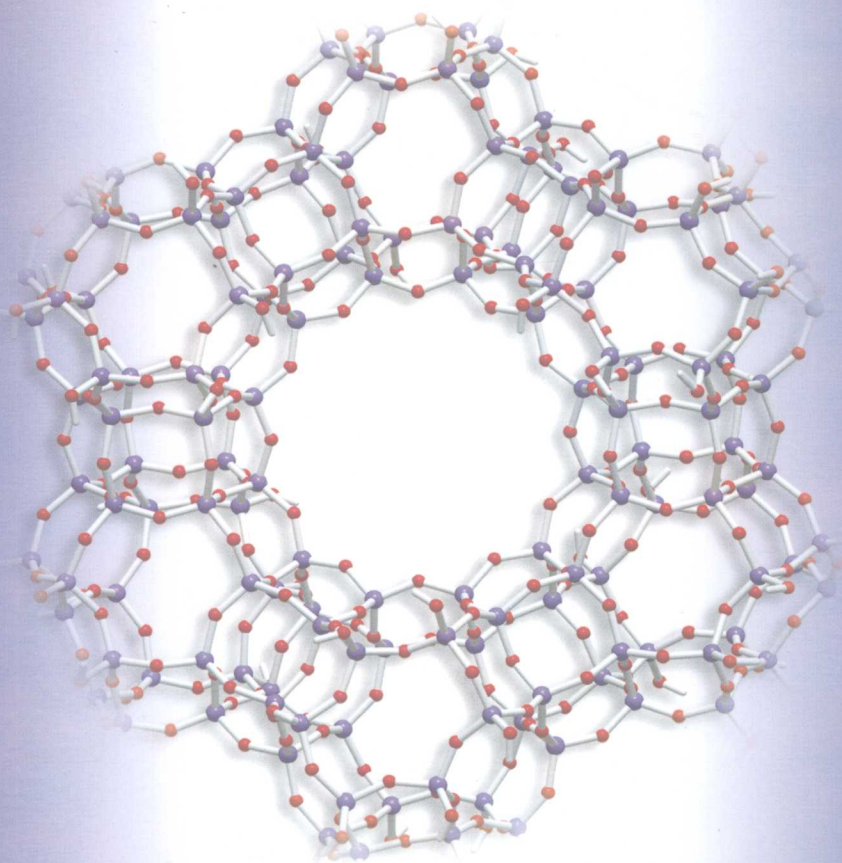


沸石催化与分离技术

高滋 主编 何鸣元 戴逸云 副主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

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,系统总结了近几年来我国在沸石应用技术方面的进展和成果。书中详细介绍了我国炼油和石油化学工业中一些新开发的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师生的参考用书。

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, 2009

ISBN 978 - 7 - 80229 - 941 - 2

I. 沸… II. 高… III. 沸石 - 分子筛催化剂 IV. TQ426.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 088789 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

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

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 25.75 印张 638 千字

2009 年 7 月第 1 版 2009 年 7 月第 1 次印刷

定价: 66.00 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)

谢朝钢 高级工程师 石油化工科学研究院

童广明 教授级高级工程师 抚顺石油化工研究院

康小洪 教授级高级工程师 石油化工科学研究院

孟宪波 高级工程师 石油化工科学研究院

辛 靖 高级工程师 石油化工科学研究院

蒋东红 高级工程师 石油化工科学研究院

刘丹禾 高级工程师 洛阳石化工程公司

桂寿喜 教授级高级工程师 石油化工科学研究院

程文才 教授级高级工程师 上海石油化工研究院

孙洪敏 高级工程师 上海石油化工研究院

黄志渊 教授 石油化工科学研究院

张吉瑞 教授 北京服装学院

吕志辉 教授级高级工程师 中国科学院大连化学物理研究所

龙英才 教授 复旦大学

谢有畅 教授 北京大学

朱建华 教授 南京大学

李善安 教授级高级工程师 南京炼油厂

序

催化剂是炼油和石油化工技术的核心。在炼油催化剂中，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，同时晶体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 20 世纪 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、多种层柱黏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、层柱黏土等。他们认为：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型催化材料，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、超大层间距层柱黏土、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、炔类芳构化、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4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。

闵恩泽

前 言

对于沸石分子筛的研究、开发和应用,我国学者、研究人员及工业界的专业人员自 20 世纪 50 年代起,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,并已出口国外。此外,近年来在新结构沸石分子筛、介孔分子筛及其他多孔材料的合成、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分子筛催化与分离技术的开发、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。

自 1999 年《沸石催化与分离技术》出版以来,受到读者的欢迎,普遍认为全书内容丰富,结合实际,实用性强,是从事沸石分子筛研究和生产技术的一本重要参考书。为不断总结国内沸石分子筛催化和分离技术方面的最新研究成果,邀请了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,共同撰写了这本《沸石催化与分离技术》,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最新现状、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。

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。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,还祈请读者赐教和指正。

感谢闵恩泽院士为本书作序!

编 者

目 录

第一章 催化热裂解制乙烯 ··· 谢朝钢(1)	的作用和影响 ····· (21)
第一节 概述 ····· (1)	一、酸性的主要提供者 ····· (21)
一、乙烯工业的现状 ····· (1)	二、含沸石载体催化剂和无定形载体催化剂的区别 ····· (21)
二、乙烯生产技术的发展 ····· (2)	三、含沸石载体催化剂的改进 ····· (23)
三、催化热裂解开发背景 ····· (4)	四、 β 沸石在加氢裂化催化剂中的使用 ····· (25)
第二节 反应机理 ····· (4)	五、沸石分子筛晶粒大小的影响 ··· (25)
一、技术构思 ····· (4)	第二节 沸石分子筛及与载体、金属的相互作用 ····· (29)
二、反应历程 ····· (5)	一、已工业化的改性沸石分子筛 ··· (30)
三、催化化学 ····· (5)	二、载体 ····· (33)
第三节 催化剂设计 ····· (6)	三、催化剂 ····· (35)
一、催化剂活性组分 ····· (6)	第三节 国内加氢裂化新催化剂开发及应用概况 ····· (37)
二、催化剂制备 ····· (7)	一、中油型的 3974 催化剂 ····· (38)
第四节 工艺操作参数 ····· (8)	二、高灵活性的 3976 催化剂 ····· (42)
一、反应温度 ····· (8)	三、已完成工业放大的催化剂 ····· (45)
二、反应压力 ····· (8)	第四节 提高柴油十六烷值的新技术 ····· (47)
三、水油比 ····· (9)	一、背景 ····· (47)
四、剂油比 ····· (9)	二、理论依据和技术关键 ····· (48)
第五节 工艺与工程 ····· (10)	三、沸石分子筛的选择 ····· (49)
一、工艺流程 ····· (10)	四、四种改性 Y 型沸石的反应性能 ····· (49)
二、反应器型式 ····· (11)	五、MCI 催化剂的工业使用 ····· (51)
三、原料油 ····· (11)	六、新一代的 MCI 催化剂 (FC-18) ····· (52)
四、分段注汽 ····· (11)	第五节 加氢裂化生产润滑油基础油 ··· (53)
五、 C_4/C_5 馏分回炼 ····· (11)	一、反应机理 ····· (54)
六、气体杂质脱除 ····· (12)	二、异构化反应选用沸石分子筛品种及其性质 ····· (55)
七、再生催化剂脱烟气 ····· (12)	三、国外各大公司润滑油加氢异构脱蜡催化剂发展情况 ····· (60)
第六节 工业应用 ····· (14)	第六节 近年来国内外各主要公司开
一、装置改造 ····· (14)	
二、工业试验 ····· (15)	
第七节 与相关技术的比较 ····· (18)	
一、基本特征比较 ····· (18)	
二、产品组成比较 ····· (19)	
三、技术经济分析 ····· (19)	
参考文献 ····· (19)	
第二章 加氢裂化 ····· 童广明(21)	
第一节 沸石在加氢裂化催化剂中	

发的含沸石分子筛催化剂	(62)	一、异构降凝用分子筛	(107)
一、国内含沸石分子筛催化剂的		二、SAPO 分子筛的特性	(111)
开发情况	(63)	三、异构降凝催化剂	(114)
二、环球油品公司	(63)	四、国内外异构降凝催化剂	(121)
三、Chevron 公司	(65)	第三节 异构降凝原理	(122)
四、Akzo Nobel 公司	(65)	一、同分异构体的低温流动性	
五、法国石油研究院	(67)	及黏度指数	(122)
参考文献	(67)	二、同分异构体支链位置的热力	
第三章 临氢降凝	康小洪 (69)	学问题	(124)
第一节 临氢降凝简史	(69)	三、异构反应动力学	(126)
第二节 临氢降凝原理	(70)	四、有关异构反应支链及位置	
一、择形催化	(70)	形成机理的论述	(127)
二、择形催化原理	(70)	五、正构烃链长对异构化结果	
三、ZSM - 5 沸石	(73)	的影响	(130)
第三节 沸石的酸性及其调节	(77)	第四节 操作条件对异构降凝性能	
一、沸石酸性的产生及表征方法	(78)	的影响	(132)
二、沸石酸性的调节	(79)	一、反应压力的影响	(132)
第四节 临氢降凝催化剂的制备	(83)	二、反应温度的影响	(133)
一、载体的制备	(83)	三、进料质量对催化剂性能	
二、活性金属的负载	(84)	的影响	(133)
三、降凝催化剂性能的改进	(86)	第五节 异构降凝生产技术	(134)
第五节 国内外典型临氢降凝		一、高黏度指数润滑油基础油	
催化剂	(88)	生产技术	(134)
第六节 临氢降凝工艺	(88)	二、费 - 托合成油加工流程	(135)
一、馏分油临氢降凝技术	(89)	三、异构降凝与其他工艺的结合	(136)
二、润滑油临氢降凝工艺	(91)	第六节 异构脱蜡工业应用实例	(136)
第七节 临氢降凝过程的操作特点	(96)	一、大庆石化公司异构脱蜡生产	
一、反应条件的影响	(96)	润滑油基础油	(137)
二、氢活化	(98)	二、Chevron 公司 Richmond 炼厂	
第八节 临氢降凝工业实例	(100)	IDW 工艺技术	(139)
一、柴油临氢降凝	(100)	三、Exxon - Mobil 公司 MSDW 技术	(140)
二、润滑油临氢降凝	(102)	第七节 异构降凝技术的应用前景	(141)
第九节 临氢降凝催化剂及工艺		参考文献	(141)
的发展及其前景	(102)	第五章 催化柴油深度加氢处理	
参考文献	(103)	(RICH) 技术的开发	辛靖 (143)
第四章 加氢异构降凝	孟宪波 (105)	第一节 概述	(143)
第一节 异构降凝与溶剂脱蜡、		一、背景	(143)
催化脱蜡	(105)	二、国内外现状	(143)
第二节 异构降凝分子筛与异构降		第二节 催化柴油深度加氢处理	
凝催化剂	(107)	技术中的化学	(144)

一、影响柴油十六烷值的因素	(144)	二、制造成本和销售收入	(177)
二、催化裂化柴油的基本特点	(145)	三、经济评价结果	(178)
三、提高十六烷值的化学途径	(145)	第八节 环境保护与工业安全卫生	(178)
四、催化柴油深度加氢处理技术中的化学反应	(146)	一、装置排放污染物和环境保护措施	(178)
第三节 柴油深度加氢处理催化剂的开发	(148)	二、工业安全卫生	(179)
一、催化剂的设计原则	(148)	第九节 催化剂和工程技术的完善及进一步开发	(179)
二、催化剂的开发	(149)	参考文献	(181)
三、催化剂的活性稳定性试验	(152)	第七章 重芳烃轻质化	桂寿喜(182)
第四节 催化柴油深度加氢处理技术的工艺研究	(154)	第一节 概述	(182)
一、工艺开发的设想	(154)	一、重芳烃的来源	(182)
二、RICH 工艺流程	(154)	二、重芳烃轻质化技术简介	(182)
三、RICH 工艺水平	(154)	第二节 重芳烃轻质化反应原理	(182)
四、工艺研究	(156)	一、重芳烃轻质化主反应	(182)
五、产品柴油馏分收率与十六烷值提高幅度的关系	(157)	二、重芳烃轻质化过程中的其他反应	(183)
六、原料油适应性	(158)	第三节 重芳烃轻质化催化剂	(183)
第六章 劣质汽油芳构化改质	刘丹禾(161)	一、重芳烃轻质化催化剂组成	(183)
第一节 概述	(161)	二、重芳烃轻质化催化剂的物化性能	(184)
第二节 劣质汽油芳构化改质原理	(163)	三、重芳烃轻质化催化剂的毒物影响	(184)
第三节 劣质汽油芳构化改质催化剂	(165)	第四节 重芳烃轻质化反应性能的影响因素	(184)
一、催化剂组成	(165)	一、原料组成对反应性能的影响	(184)
二、催化剂的制备方法和工业催化剂物化性能	(166)	二、工艺条件对反应性能的影响	(186)
三、催化剂活性和稳定性	(167)	第五节 重芳烃轻质化技术的应用	(188)
第四节 原料及产品	(169)	一、工艺流程	(188)
第五节 工艺生产流程和工艺条件	(171)	一、重芳烃轻质化技术应用工艺流程	(188)
一、流程概述	(171)	二、重芳烃轻质化工艺主要设备	(188)
二、工艺条件的优化	(172)	三、重芳烃轻质化技术原料及产物分布	(190)
第六节 工业装置	(174)	第六节 重芳烃轻质化工艺技术经济	(191)
一、装置加工流程	(174)	一、重芳烃轻质化技术的自身经济效益	(191)
二、GAP 工业装置的反应部分操作方式	(175)	二、重芳烃轻质化技术综合利用方案及其经济效益	(191)
三、产品质量的控制方式	(176)	第七节 重芳烃轻质化技术的工业	
四、工业装置运转结果	(176)		
第七节 技术经济	(177)		
一、物料平衡	(177)		

应用前景	(192)
参考文献	(192)
第八章 甲苯与重芳烃歧化及烷基转移	程文才 (193)
第一节 概述	(193)
一、甲苯歧化与烷基转移	(193)
二、C ₁₀ 芳烃的综合利用	(193)
三、甲苯与重芳烃歧化与烷基转移工艺	(193)
第二节 化学原理	(194)
第三节 催化剂	(195)
一、概况	(195)
二、催化剂的酸性、活性与稳定性	(196)
三、催化剂积炭	(196)
四、反应器入口原料中 C ₁₀ A 含量的影响	(197)
五、反应产物中 C ₁₀ A 含量与原料配比的关系	(197)
六、空速的影响	(198)
七、催化剂的稳定性试验	(198)
八、工业应用主要结果	(198)
第四节 原料与产品	(199)
一、原料与产品模式	(199)
二、原料	(199)
第五节 工业装置	(201)
一、重芳烃烷基转移装置在芳烃装置中的地位	(201)
二、HATP 的工业应用	(201)
第六节 工艺流程和工艺条件	(203)
一、工艺流程	(203)
二、工艺特点	(204)
三、工艺条件	(204)
四、操作优化	(204)
第七节 催化剂再生	(205)
一、实验室再生	(205)
二、工业再生问题	(205)
第八节 前景与效益估算	(205)
第九节 存在的问题与改进方向	(206)
参考文献	(206)

第九章 甲苯择形歧化制对二

IV

甲苯	桂寿喜 (208)
第一节 概述	(208)
一、开发背景	(208)
二、国内外发展现状	(208)
第二节 甲苯择形催化的反应机理及反应性能表征	(208)
一、甲苯择形催化反应类型	(208)
二、甲苯择形催化反应原料	(209)
三、甲苯择形催化反应性能指标	(210)
第三节 甲苯择形歧化催化剂	(210)
一、甲苯择形歧化催化剂组成及制备方法	(210)
二、甲苯择形歧化催化剂的毒物	(211)
三、甲苯择形歧化催化剂制备与反应性能的关系	(212)
第四节 甲苯择形歧化催化工艺	(214)
一、甲苯择形歧化催化技术工艺流程	(214)
二、甲苯择形歧化催化主要设备	(215)
三、工艺参数对甲苯择形歧化催化反应性能的影响	(216)
四、甲苯择形歧化催化反应稳定性试验	(217)
第五节 甲苯择形歧化催化剂的再生	(218)
一、甲苯择形歧化催化剂的再生方法	(218)
二、甲苯择形歧化催化剂的再生性能	(218)
三、甲苯择形歧化催化剂再生前后的物化性质	(218)
第六节 甲苯择形歧化催化剂的工业侧线试验	(219)
一、甲苯择形歧化催化剂的工业侧线试验背景	(219)
二、甲苯择形歧化催化剂的工业侧线试验结果	(219)
第七节 甲苯择形歧化催化制取对二甲苯工艺技术	(220)
第八节 安全与防护	(220)
第九节 结束语	(221)

参考文献	(221)
第十章 苯气相烷基化制	
乙苯	孙洪敏(222)
第一节 概述	(222)
第二节 化学原理	(223)
一、化学反应	(223)
二、反应机理	(224)
第三节 工业装置	(225)
一、工业装置概况	(225)
二、装置组成及主要设备	(226)
三、反应器的型式和结构	(226)
四、原料与产品	(226)
第四节 分子筛气相烷基化制	
乙苯工艺	(228)
一、分子筛气相烷基化制乙苯	
工艺流程	(228)
二、分子筛气相烷基化制乙苯	
工艺技术特点	(232)
第五节 气相烷基化制乙苯催化剂	(233)
一、国内外气相烷基化催化剂的	
研究	(233)
二、AB-96 气相烷基化催化剂的	
制备	(237)
三、AB-96 催化剂的物化性能	(237)
四、AB-96 催化剂的工业应用	(237)
第六节 操作参数对气相烷基化	
制乙苯反应的影响	(240)
一、反应温度	(240)
二、反应压力	(240)
三、苯/烯比	(240)
四、乙烯空速	(240)
五、原料组成	(241)
六、原料含水量	(241)
第七节 催化剂的再生	(241)
一、概述	(241)
二、影响再生过程的因素	(242)
三、工业催化剂的再生步骤	(242)
第八节 工业卫生与安全	(243)
一、毒性与防护	(243)
二、三废与治理	(245)

参考文献	(245)
第十一章 苯液相烷基化制	
乙苯	黄志渊(246)
第一节 概述	(246)
第二节 液相烷基化和烷基转移	
反应原理及特点	(247)
一、液相烷基化反应原理及特点	(247)
二、液相烷基转移反应原理及	
特点	(248)
第三节 国内外液相烷基化制	
乙苯技术发展简史	(249)
一、国外液相烷基化制乙苯技术	
发展情况	(249)
二、国内液相烷基化制乙苯技术	
开发情况	(251)
第四节 液相烷基化制乙苯工艺	(252)
一、液相烷基化制乙苯的工艺	
流程	(252)
二、原料要求	(254)
三、操作参数及其影响	(254)
四、产品	(260)
第五节 液相烷基化制乙苯过程的	
催化剂	(260)
一、国外液相烷基化制乙苯	
催化剂	(261)
二、国外液相烷基转移催化剂	(267)
三、国内液相烷基化制乙苯	
催化剂	(267)
四、国内液相烷基转移催化剂	(269)
第六节 国内液相烷基化制乙苯	
工业装置运转情况	(271)
一、原料及装置的工艺流程	(271)
二、装置的标定及结果	(272)
第七节 结束语	(274)
参考文献	(274)
第十二章 苯液相烷基化制异	
丙苯	张吉瑞(276)
第一节 概述	(276)
一、现有技术	(276)
二、发展趋势	(278)

第二节 物化原理	(278)	二、再生过程操作要点	(336)
一、烷基化反应过程特点	(278)	第八节 技术水平及特点	(337)
二、烷基化反应机制与动力学	(280)	参考文献	(337)
三、烷基转移反应机制与动力学	(288)	第十四章 疏水硅沸石吸附剂	
四、反应体系相平衡	(291)	分离间二甲苯与间	
第三节 催化剂	(292)	二氯苯	龙英才(338)
一、催化剂的选择原则	(292)	第一节 概论	(338)
二、制备方法与过程	(292)	一、间二甲苯	(338)
三、催化剂性能	(293)	二、间二氯苯	(338)
四、催化剂再生	(297)	第二节 疏水硅沸石吸附剂合成、	
五、催化剂的工业应用	(304)	结构与特性	(339)
第四节 工业生产	(305)	一、合成	(339)
一、原料与产品	(305)	二、结构特征	(340)
二、烷基化反应器	(306)	三、吸附特性	(341)
三、工艺流程	(308)	四、有机吸附物在硅沸石上的	
四、工艺条件	(309)	亲和性	(342)
五、催化剂原位活化及再生	(311)	第三节 间二甲苯与间二氯苯的	
六、技术水平	(311)	吸附分离	(344)
七、毒性与安全	(312)	一、二甲苯吸附分离	(344)
八、三废与治理	(312)	二、二氯苯吸附分离	(345)
第五节 技术进展	(313)	第四节 疏水硅沸石吸附剂在环保	
一、催化蒸馏技术	(313)	中的应用	(348)
二、液相法技术	(317)	一、丙酮废水的处理与回收	(348)
参考文献	(321)	二、去除氟利昂与甲醛小型环保	
第十三章 合成二苯胺	吕志辉(324)	装置	(348)
第一节 概述	(324)	参考文献	(349)
第二节 反应原理	(325)	第十五章 空分制氧分子筛吸	
第三节 催化剂	(326)	附剂和变压吸附制	
一、催化剂设计的基本思路	(326)	氧进展	谢有畅(350)
二、FD-20 催化剂催化性能	(327)	第一节 前言	(350)
第四节 原料与产品	(333)	第二节 空分制氧分子筛的结构与	
一、原料	(333)	性能关系	(351)
二、催化剂	(333)	第三节 LiLSX 制造	(352)
三、产品：二苯胺	(333)	一、原料 LSX 的合成	(352)
第五节 工业装置	(333)	二、锂离子交换制 LiLSX	(353)
第六节 工艺流程与工艺条件	(335)	三、吸附剂的成型和焙烧	(353)
一、工艺流程	(335)	第四节 PU-8 变压吸附在工业中	
二、工艺条件	(335)	的应用	(354)
第七节 催化剂再生	(336)	参考文献	(355)
一、概述	(336)	第十六章 香烟烟气净化	朱建华(357)

第一节 概述	(357)
一、亚硝胺简介	(357)
二、人类环境中的亚硝胺	(358)
三、烟草及烟草烟气中的亚硝胺 ...	(358)
四、环境烟草烟气与被动性吸烟 ...	(360)
五、国内外去除烟草烟气中致癌物质的现状	(360)
六、沸石在烟草工业中的应用	(361)
第二节 快速测定香烟烟气中的亚硝胺含量	(362)
一、概述	(362)
二、挥发性的亚硝胺的分析	(363)
三、非挥发性的亚硝胺的分析	(363)
四、常见亚硝胺含量的测定	(363)
第三节 亚硝胺在沸石上的催化降解 ...	(365)
一、亚硝胺在沸石上的程序升温反应	(366)
二、沸石吸附亚硝胺后的 TG-DTA 分析	(368)
三、IR 研究亚硝胺在沸石上的裂解反应	(369)
第四节 沸石对亚硝胺的选择性吸附	(373)
一、沸石孔径对亚硝胺吸附的影响	(373)
二、沸石酸性对亚硝胺吸附的影响	(373)
三、温度对沸石吸附亚硝胺的影响	(374)
第五节 研制烟气中低亚硝胺含量的新型香烟	(374)

一、筛选合适的沸石分子筛材料作为香烟添加剂	(374)
二、沸石材料的添加工艺	(375)
三、试制含有沸石添加剂的新型香烟	(376)
四、新型香烟中烟草特有亚硝胺 (TSNA) 的热能分析仪测定	(376)
五、新型香烟的生物综合评定	(377)
第六节 结束语	(378)
参考文献	(379)
第十七章 用于液相分离直链烷烃的分子筛吸附剂——NWA-II	李善安(381)
第一节 概述	(381)
第二节 无黏结剂分子筛吸附剂	(382)
第三节 NWA-II 吸附剂的性能测定	(383)
一、物化性能测定	(383)
二、吸附性能测定	(385)
三、液相动态吸附性能测定	(386)
第四节 NWA-II 吸附剂在 Molex 工业装置上的应用	(387)
一、烷基苯厂 Molex 装置工艺简介	(387)
二、NWA-II 吸附剂应用的基础数据及装填数据	(388)
三、NWA-II 吸附剂在 Molex 装置上的运转情况	(389)
第五节 技术水平与改进方向	(394)
参考文献	(395)

第一章 催化热裂解制乙烯

第一节 概 述

一、乙烯工业的现状

乙烯、丙烯等轻烯烃是合成纤维、合成树脂和合成橡胶的基本有机化工原料。2000 年全球乙烯的生产能力达到 100Mt/a 左右，而中国乙烯生产能力仅为 4.5Mt/a，乙烯总产量世界排名第 7 位，但人均乙烯产量很低。图 1-1 显示了 1995 年到 2010 年世界乙烯生产能力增长的趋势^[1]。图 1-2 反映了 1994 年到 2012 年全球乙烯需求的增长趋势^[2]，到 2012 年乙烯的需求量将超过 160Mt/a。

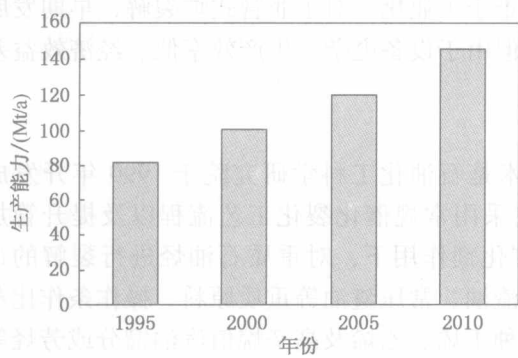


图 1-1 全球乙烯生产能力

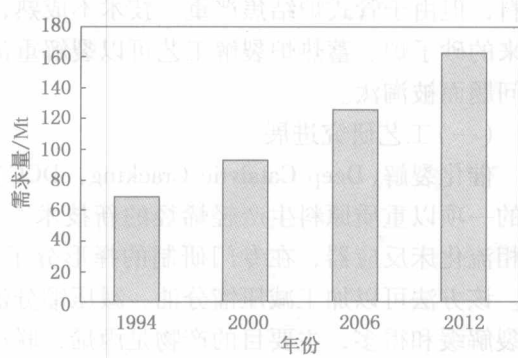


图 1-2 全球乙烯需求量增长

目前世界上轻烯烃的生产主要采用管式炉蒸气裂解方法。该方法生产的乙烯占世界乙烯总产量的 95% 以上，丙烯也达到世界丙烯总产量的 70% 左右。蒸气裂解的原料以轻烯烃和石脑油为主，全球蒸气裂解原料的比例为：乙烷 29%，丙烷 8%，丁烷 3%，石脑油 53%，轻柴油 6%，其他 1%；而我国蒸气裂解原料的比例为：轻烃 6.8%，石脑油 58.2%，加氢裂化石脑油 9.8%，轻柴油 22.5%，其他 2.7%，其中石脑油占蒸气裂解原料的 50% 以上^[3]。

蒸气裂解的产品以乙烯为主，兼产丙烯。原料越轻，其乙烯产率越高，但丙烯与乙烯的比值越低。表 1-1 列出了蒸气裂解采用不同原料时的产品组成^[4]。以乙烷为原料时，乙烯产率可以达到 80%，产品中丙烯/乙烯比值仅 0.03；而以轻柴油为原料时，乙烯产率为 26.3%，丙烯/乙烯比值达 0.57。

表 1-1 蒸气裂解采用不同原料时的产品组成

产品产率/%	原 料				
	乙 烷	丙 烷	丁 烷	粗汽油	轻柴油
氢气	6.1	1.5	1.0	0.9	0.7
甲烷	5.9	28.5	24.1	16.3	10.7
乙烯	80.0	42.0	40.0	31.2	26.3

续表

产品产率/%	原 料				
	乙 烷	丙 烷	丁 烷	粗汽油	轻柴油
丙烯	2.6	16.2	17.2	16.1	15.1
丁二烯	2.3	3.2	3.9	4.5	4.6
裂解汽油	2.2	6.0	9.2	22.0	17.3
燃料油		1.2	1.7	4.5	20.4
丙烯/乙烯	0.03	0.39	0.43	0.52	0.57

二、乙烯生产技术的发展

由于原油中的石脑油量有限，特别是世界上某些地区（如中国）的原油偏重，其中轻油组分含量较低，扩大乙烯原料来源已是当务之急。过去人们曾对管式炉裂解法的原料重质化问题进行了研究，使管式裂解炉对原料的适应性不断提高，已由传统的石脑油扩展到煤油、轻柴油，乃至轻减压馏分油，西欧和日本还试图研究用原油甚至重油、渣油作为管式炉裂解原料，但由于管式炉结焦严重、技术不成熟，而难于工业化。对于非管式炉裂解，早期发展起来的砂子炉、蓄热炉裂解工艺可以裂解重油，但由于设备庞杂、生产效率低、经济效益差等问题而被淘汰。

（一）工艺研究进展

催化裂解(Deep Catalytic Cracking, DCC)技术是石油化工科学研究院于1990年开发成功的一项以重质原料生产轻烯烃的新技术^[5]。它采用常规催化裂化工艺流程以及提升管加密相流化床反应器，在专门研制的择形分子筛催化剂作用下，对重质石油烃进行裂解的过程。该方法可以加工减压馏分油、减压馏分油掺渣油、常压渣油等重质原料，操作条件比蒸气裂解缓和得多，主要目的产物是丙烯，联产各种丁烯、乙烯及高辛烷值汽油馏分或芳烃等化工原料。该技术现已工业化，以大庆常压渣油为原料，在反应温度556℃下，可以得到24.8%丙烯和15.3%丁烯^[6]。

国外也开展了催化方法制取轻烯烃技术的研究，如KBR公司和Mobil技术开发公司合作开发了双提升管Maxofin工艺^[7]，UOP公司开发了双提升管PetroFCC工艺^[8]，ABB Lummus公司开发了高反应温度和汽油回炼的组分选择性裂化SCC工艺^[9]，以及Nesty Oy公司开发了下行式反应器NeXCC工艺^[10]等，这些技术都借鉴流化床催化裂化的经验，通过提高反应苛刻度，或使用ZSM-5助剂，或汽油回炼等方法来增产丙烯，但其乙烯产率较低，且都未工业化。

日本东洋工程公司开发的THR(Total Hydrocarbon Reforming)工艺过程^[11]是一种以重质油为原料催化转化生产轻烯烃的过程，所用催化剂的主要成分为 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 及 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_{30}$ 。该技术的特点是可以加工从石脑油到减压瓦斯油的各种馏分。在中试装置上，以减压馏分油为原料，在反应温度900℃、反应压力0.392MPa、停留时间0.035s、水蒸气与原料中碳的物质的量比为1.15的操作条件下，可以得到30.3%乙烯和4.0%丙烯。

Stone & Webster工程公司开发的QC(Quick Contact)技术^[12]是在催化裂化的基础上，采用下行式反应器以及独特的混合和气固分离设备，制取轻烯烃的技术。可以加工重质原料油，停留时间可控制在0.2s之内，反应温度为800~1000℃。

德国科学院柏林化工研究所开发的TCSC(Thermal - Catalytic Steam Cracking)技术^[13]采用固定床反应器加工AGO和VGO，所用的主催化剂为氧化钙/氧化铝，助催化剂为钒酸钾，

可以提高乙烯产率。

这些工艺虽然都可以加工重质原料，但反应温度都超过 800℃，并且都还未工业化。

(二) 催化剂研究进展

催化法生产乙烯的催化剂主要有金属氧化物催化剂和沸石分子筛催化剂两大类。

1. 金属氧化物催化剂

采用金属氧化物或其混合物作为裂解法制乙烯的催化剂，可以降低反应温度，减少结焦，提高乙烯收率，而且原料的适应性也得到改善。金属氧化物在反应中一方面起到热载体的作用，更重要的是作为反应的催化剂起到促进自由基初始反应的作用，使原料转化率增加，从而使目的产物烯烃的收率得到提高。

Pierre 等^[14]采用非脱氢金属氧化物的混合物作为催化剂，如 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (含少量 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 K_2O 、 Cr_2O_3) 和 $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ (含少量 Nd_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3)，可以提高乙烯收率，而且反应没有积炭。但裂解气体中含有大量的一氧化碳和二氧化碳。

Tomita 等^[15]发现，氧化钙、氧化铍、氧化锶等碱土金属氧化物或其混合物或与氧化铝的煅烧产物，在重质原料转化为烯烃工艺中可以提高轻烯烃产率。碱土金属氧化物具有控制原料烃类脱氢反应、抑制热聚合反应的性质，裂解产物中也含有大量的一氧化碳和二氧化碳。在中型试验装置上，应用含 CaO 11.4%、 BeO 4.3%、 SrO 20.8% 和 Al_2O_3 63.6% 的烧结物为催化剂，在反应温度 720℃、水油比 3:1、停留时间 0.7s 条件下，可以得到 51.7% 乙烯和 15.2% 丙烯。

Wrisberg 等^[16,17]用锆或钛的氧化物为活性组分，活性氧化铝为载体作为催化剂，并加入碱土金属或碱金属的氧化物，通常为氧化钾，以阻止焦炭的沉积。此催化剂虽可明显降低积炭量，但未能提高乙烯收率。

Kolombos 等^[18,19]用二氧化锰作为活性组分，以耐火材料氧化钛或氧化锆为载体，在实验室装置上，以科威特蜡油或常压渣油为原料，在反应温度 800 ~ 900℃、水油比 2.0 以上条件下，乙烯收率达 17% ~ 23%，反应 2h 后无积炭。

应用金属氧化物或其混合物进行裂解反应，虽然达到了改善原料的适应范围，降低反应温度，减少结焦，提高乙烯收率的目的，但这种催化剂的缺点也是明显的：从反应产物来看，都生成了较大量的一氧化碳和二氧化碳，这样势必给烯烃产品的回收带来许多困难，增大产品分离、回收设备的投资；从工艺方面来看，反应温度都接近 800℃，这样就面临设备高温、磨损及固体颗粒破损等一系列工程问题。

2. 沸石分子筛催化剂

沸石分子筛具有酸性中心，可以使烃类按碳正离子机理进行裂解反应，但是由于碳正离子的性质，其裂解产物以丙烯、丁烯为主，乙烯较少，而且由于氢转移等副反应的影响，产物烯烃产率较低。因此文献中多采用高硅铝比沸石，以降低酸中心密度，控制氢转移反应，提高产物烯烃的选择性；或采用中孔或小孔的沸石，通过其择形作用增大乙烯选择性；或在沸石分子筛上交换金属离子或负载金属氧化物，改变沸石分子筛表面的酸性和酸中心分布，抑制氢转移反应，以改善乙烯等烯烃的选择性。

Pop 等^[20]采用改性的合成丝光沸石，在反应温度 600 ~ 750℃ 及反应压力 0.01 ~ 2MPa 条件下，可以使低级烷烃(乙烷、丙烷、丁烷)或直馏原油(沸点直到 550℃)，裂解得到收率相当好的乙烯和丙烯。正是他们首次将沸石应用于催化热裂解过程的。改性丝光沸石中以吸附法或共晶法加入稀土金属的氧化物。如以银进行交换得到的催化剂，在小型试验装置上，在反应温度