

粘土矿物催化剂应用新进展

肖金凯 荣天君

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

关键词 粘土矿物 层柱粘土 催化剂 进展

1 炼油催化剂的新进展

催化过程及催化剂是现代炼油工业和石化工业的核心技术和重要科学技术基础。在炼油和化学工业中,60%以上的新产品和90%以上的新工艺的开发是基于催化作用。1994年在法国举行的第10届国际沸石会议上,荷兰 Koninklijkel Shell 实验室的 J. E. Naber 的大会报告指出,在世界范围内,沸石分子筛的产值为1250百万美元/年,其中催化剂755百万美元/年。流化床催化裂化(FCC)催化剂为600百万美元/年,加氢裂解催化剂90百万美元/年,其余脱蜡、异构化、芳烃的烷基化催化剂等65百万美元/年。FCC催化裂化的进展非常引人注目。催化作用除了在炼油和石化工业中起决定性作用外,也成为环境保护的关键性技术。因此,有学者认为,催化是化学领域的关键性知识前沿,并推荐为优先投资的五大领域之一^[1~4]。

多年来,催化学家的目标是开发新的催化剂,而新催化材料的开拓又是发明创造新催化剂的源泉。美国飞马达石油公司从50年代起就将分子筛作为新催化材料来开拓。60年代发明了稀土分子筛裂化催化剂,大大提高了催化裂化汽油产率和装置的加工能力,被誉为“60年代炼油工业的技术革命”。70年代中期又开发出ZSM系列分子筛,发展成一系列择形催化新工艺。世界各大石油、石化公司均把新催化材料的研制作为重点,目前国外正在研究与开发的新催化材料见表1。美国UOP公司在《90年代新催化剂技术》的报告中,列举出他们正在开展的新催化材料,主要有磷铝分子筛、层柱粘土、骨架富硅分子筛等。闵恩泽在他新近出版的专著《工业催化剂的研制与开发》一书中,提出的目前国际上活跃的新催化材料前沿有:新结构分子筛、杂原子分子筛、超大孔分子筛、可变价元素骨架杂原子分子筛、超微粒分子筛、层柱粘土、合成层柱分子筛、“类沸石”晶体硫化物族等。这些催化剂将是迎接90年代环保、原料和经济新形势、发展先进炼油工艺的关键。

70年代以来,国外又加速研究用于重油加工的催化材料。我国重油比例高,显得尤为重要。沸石这一传统的裂解催化剂,由于孔隙小,在用沸石裂解重油时需要对其进行大量预加工,而使成本提高。为了寻找具有更大孔隙的物质,出现了“层柱粘土”等并发展为国内外催化材料的新方向和主体催化剂。柱化粘土迅速发展主要表现为:(1)根据柱化剂的不同,可将柱化粘土的层间高度撑开到0.4~3.2 nm;(2)柱化剂种类增多,从最初使用的烷基铵离子、双环胺阳离子、金属螯合物到金属阳离子类众多的(Zr、Ti、Al、Cr、Fe等)多核羟基金属阳离子;(3)分解温度不断提高,烷基铵离子、双环胺离子只有250℃,金属螯合物450℃,而多核羟基金属阳离

子在 500℃ 以上；(4)潜在应用领域扩大，柱化粘土除用于气—油裂解外，还可用于氢化裂解、改进的重油裂解、甲醇转化成烃、烷基取代。近年的研究表明，柱化粘土还可吸附环境中的毒素；(5)有关柱化粘土应用的专利发明不断增加。(6)用于层柱粘土的粘土矿物种类不断扩展。

表 1 新催化材料的研究现状

材 料	应 用 前 景	研 究 者
择形分子筛	炼油、石油化工	Mobil 公司
磷铝系列分子筛	叠合、异构化、脱蜡、烷基化	UOP 公司
复合氧化物	烯烃氧化	Dupont 公司
(粘土)层间插入物	双聚、叠合、加氢、合成氨	BP 公司
钙钛矿	氧化还原、尾气净化	Bell 公司
有机金属络合物	双聚、聚合、加氢、羰基化、氧化、氢甲酰化	Monsanto 公司
固体超强酸、超强碱	代替液体酸碱等	美国、欧共体
杂多酸	水合、氧合、聚合	
超微粒子		
非晶态合金		

我国对新催化材料研制非常重视，有关部门已做了大量工作。据作者不完全统计，我国近 10 年来仅沸石方面的专利达 203 项，其中与催化剂有关的 112 项，占 55.17%。在新分子筛催化材料领域内，我国近年来开展了改性 ZSM-5 分子筛，b 型分子筛，L 型分子筛，钛硅、钒硅等变价杂原子分子筛，大孔和超大孔分子筛，超大层间距层柱粘土、硼铝酸盐分子筛，杂原子 Y 型分子筛等领域的研究，有的已取得了可喜的进展。最有代表性的进展是关景杰等(1987)研制了一种具规则间层矿物结构的层柱分子筛，利用 1:1 型规则伊/蒙间层矿物——累托石，交联无机金属铝型基聚合物经煅烧而形成的无机氧化物为支撑柱子，既是活性体，又是载体，具有内比表面积大、活性高、定向性好、转化率高、可抗 600~700℃ 的热蒸气、抗重金属(Ni、V)的污染等优点。较现有交联蒙脱石高得多的热和水热稳定性，适于做氢碳离子反应中的工业催化剂(包括 FCC 催化剂)、吸附剂等，并申请了国家专利(CN86101990A)。随后，他们又利用聚乙烯醇对铝交联剂 $[Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 进行改性，获得了超级长廊层柱累托石(SUP-PIR)，其底面间距高达 5.2 nm，大大超过常规长廊样品的底面间距 2.9 nm，在此基础上进一步制备出了聚乙烯醇改性的层柱累托石催化剂。经重油微化装置评价表明，该催化剂不仅有高的活性、稳定性，而且有很好的重油转化能力。

催化裂化催化剂是炼油工业中用量最大的一种催化剂，而以高岭土为主要组分的催化裂化半合成催化剂，是石化工业的主体催化剂，当今世界年产 40 余万吨裂化催化剂中，几乎全是加入高岭土的“半合成”催化剂。以高岭土为原料制备的各种半合成 FCC 催化剂与全合成沸石分子筛催化剂相比，具有比表面积小、孔体积较大、抗磨性能好、抗碱性和抗重金属污染能力强等优点，更适宜制备掺炼重油的催化剂。近几年来，国内这类 FCC 催化剂，如 RHZ-300, RHZ-200, LCS-7, ZCM-7, CRC-1 等销售量逐年增加，发展较快。FCC 催化剂的开发，最关键的问题是要有优质天然粘土资源，目前国内仅有苏州一个矿山，每年可供应 FCC 催化剂用土 8~10 万吨。全国炼制原油每年仅按 4 000 万吨计，则需 FCC 催化剂用土达 10 万吨以上。国内外各石化公司用量均在逐年增加，据石化界学者预测，我国最终需 FCC 催化剂用土达 30 万吨/年。希望寻找新的 FCC 催化剂用土基地和利用新类型粘土矿物，以满足“大孔径、选择性强、热稳定性好、强度高”的发展方向。然而，关于高岭土用于炼油催化剂方面的研究，目前仅见于石化

部门,如齐鲁、长岭、兰炼、北京石化等。关于高岭土矿物的性质及其在催化剂方面的应用技术国内文献也不多见,近年才有张永明、张信和张国英等分别对自己多年实践总结的论文^[11~14]。

2 层柱粘土发展的某些特点

层柱粘土(PILC),又称交联粘土(CLC)或层柱分子筛,是粘土矿物层间离子全部或部分被特定离子或离子团替代并固定其层间域的一种粘土矿物材料。它具有大孔分子筛的性质,是一种固体酸,由“柱”支撑开的层具有二维通道,其层间距离目前最大已达 5.2 nm,远大于目前 Y 分子筛孔径(0.7~0.8 nm),还具有一定的热稳定性,在 500℃以前其结构不会被破坏,是大分子等转化或生产大分子物质有利的新型催化材料,也是当前新催化材料的前沿领域之一。

层柱粘土的制备可采取多种粘土矿物,但目前用得最多、技术成熟的是蒙脱石。据作者搜集到的 1990~1997 年在国内外期刊上所发表的 148 篇层柱粘土论文资料统计分析,利用蒙皂石簇矿物(包括蒙脱石、贝得石、皂石、锂皂石等)开展层柱粘土研究的有 113 篇,占 76.4%,说明利用蒙皂石制备层柱粘土是当前的主攻方向和热门课题。涉及到的其它矿物有累托石(10 篇)、水滑石(8 篇)、氟云母(7 篇)、蛭石(6 篇)、海泡石(3 篇)、不规则伊/蒙间层(1 篇)。矿物种类并不多,但较集中,反映了当前的趋势。

柱化剂是层柱粘土中最重要的研究内容。从文献资料看,目前国内外大多采用多核羟基 Al 金属阳离子或有 Al 参与的多核羟基双金属阳离子,有 91 篇,占 64.5%;其次是 Cd(17 篇,占 12%),Zr、Si(各 6 篇,占 6.4%);此外还有 Fe、Mo、Ti、Ga、La、Ce、V、Pb、Cu、Ca、Co、Ni、Sn 等金属阳离子,共 16 种。

表面具有酸中心是层柱粘土作为催化剂的核心。层柱粘土的 L 酸主要来自晶层边缘不完全配位的 Al,柱子上不完全配位的 Al 等金属以及焙烧脱水后形成的 Al 等金属。柱子是产生强酸性的主要来源。B 酸的来源主要有:(1)暴露在晶层边缘或端面缺陷的弱酸性的 Si—OH 和 Al—OH;(2)在晶层中,尤其是四面体 Si 由 Al 替代而形成的 Si—O—Al^m 负电中心,与之平衡的 H⁺ 存在,且未与柱子键合的部分;(3)由于柱化而形成的 Si—O—Alⁿ 负电中心;(4)矿物表面的极化水分子;(5)柱子水解产生的 H⁺ 等。

实验表明,Al-交联蒙脱土的裂化能力比 REY 分子筛高得多,如正庚烷在 Al-交联蒙脱土上的起始反应温度至少比在 REY 分子筛上低 100℃,若正庚烷在交联蒙脱土上的表观活化能也按正庚烷在 REY 分子筛上裂化反应的表观活化能 126 kJ/mol 计,那么起始反应温度低 100℃就意味着正庚烷在 Al-交联蒙脱土上的裂化速率比在 REY 分子筛上的快约 100 倍。从正庚烷的结果推断,对于更大的分子,Al-交联蒙脱土也具有相应比 REY 分子筛高得多的裂化能力。

层柱粘土的应用主要有:重油、减压渣油和石蜡油的催化裂化;苯的烷基化;烯烃聚合;乙醇脱水制乙烯;甲醇氧化;CO 水化制甲醇;溴代烷烃的亲核取代;挥发性氯代烃的氧化,以及 NO 的还原,N₂ 和 O₂ 的分离等。

3 粘土矿物的催化性能

半合成催化裂化催化剂(简称 FCC 催化剂)已成为石化工业的一种主体催化剂,其主要载

体均为高岭土。它是高岭土提纯后,经酸化、胶化、老化,再加 REY 分子筛浆化、喷雾干燥、洗涤、气流干燥而成,是重油、渣油炼制用量最大的一种催化剂。高岭土的化学成分、矿物组成、物理性质和结构特征对其 FCC 催化剂的性能均有较大影响。我国石化部门对不同产地的高岭土虽作过不少工作,但从矿物结构、性能与用途的关系上缺乏深入的探讨,以致目前还只有苏州一个矿山能作为 FCC 催化剂的用土基地。

表 2 列出 3 种高岭土和其他粘土矿物的成分与物理性质,单从高岭土的化学成分、粒度以及高岭石的含量等方面来看,不少地方的高岭土都能满足其要求,但制成催化剂后的特性(如微活指数、磨损指数、汽油转化率等)差别较大,还有待从矿物微观结构、杂质的影响、载体的作用机理等诸方面进行深入的探讨。

表 2 几种粘土矿物的成分(%)与物理性质

项 目	苏州土	贵州土	地开石	伊/蒙间层	累托石	蛭石
SiO ₂	45.15	43.93	46.80	44.91	44.96	41.15
Al ₂ O ₃	37.84	34.95	39.67	34.72	35.69	12.70
Fe ₂ O ₃	0.34	0.56	0.11	0.77	0.40	0.95
Na ₂ O+K ₂ O	0.31	0.21	0.07	4.55	2.65	5.12
比表面积/m ² ·g ⁻¹	45.2	92.7	13	125.4	45.3	150
焙烧保留率/%	55	61.7	77.9	90.7		
孔体积/mL·g ⁻¹	0.080	0.110	0.026	0.262		0.103
焙烧保留率/%	61.0	71.8	84.6	97.7		
微反活性	13	29		38.4		9.1

表 3 列出了用苏州高岭土和贵州高岭土制成催化剂后的一些催化裂化性能。从中明显看出贵州土优于苏州土,其粒度、孔径分布、热稳定性均比苏州土好。制成催化剂后,其抗磨强度高、活性高、水热稳定性好。用累托石制备的 SUP-PIR 层柱粘土催化剂,在减活处理条件为 800℃、4h、100%水蒸汽,评价条件为 C/O=3、520℃、WHSV=16/h 下,转化率大(77.3%),产品产率(%)为:气体 21.4,汽油 53.0,柴油 15.5,重油 7.2,焦炭 2.9。汽油产率比贵州土制成的催化剂还高出 1.52%。

表 3 高岭土催化剂的催化裂化性能

项目	Al ₂ O ₃ /%	Na ₂ O/%	SO ₄ ²⁻ /%	Fe ₂ O ₃ /%	RE ₂ O ₃ /%	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/mL·g ⁻¹
苏州土	51.0	0.14	1.8	0.66	2.4	152	0.28
贵州土	50.2	0.13	0.63	0.57	2.4	167	0.29
项目	表观密度/g·mL ⁻¹	抗磨强度/%·h ⁻¹	微反活性		转化率/%	汽油产率/%	
			(800℃,4h)	(800℃,17h)			
苏州土	0.80	1.5	69	57	69.7	47.63	
贵州土	0.82	0.60	74	62	78.1	51.48	

4 结 论

催化剂研究是当前高新技术的重要前沿领域之一,从粘土矿物的角度去研究应大有可为。不同产地、不同成因的同种粘土矿物,虽然主成分相近,但由于微量化学成分、矿物成分、微结构等的差异导致其催化活性也发生变化。高岭土作为 FCC 催化剂的主要载体至少在目前和将来一段时间内仍将发挥重要作用。层柱蒙皂石族矿物,特别是层柱蒙脱石仍是当前研究的主攻

方向,随着技术的日渐成熟,水热稳定性已不是主要问题,而是寻求抗重金属、抗结焦等性能,这使得其它矿物(伊/蒙混层、蛭石、海泡石-坡缕石等)的层柱化研究将显得尤为重要。累托石的层柱化研究非同一般,伊/蒙混层大有可为,蛭石、海泡石-坡缕石等我国的优势矿种的层柱化研究仍需进一步深入。

参 考 文 献

- 1 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发. 北京: 中国石化出版社, 1997. 15~157.
- 2 李金芝. 分子筛催化新进展. 石油化工, 1995, 25(4): 229~305.
- 3 李大东. 炼油催化剂发展趋势. 石油炼制与化工, 1994, 25(2): 7~14.
- 4 陈祖庇. 裂化催化剂发展新趋势. 石油炼制与化工, 1995, 26(5): 14~21.
- 5 Zhang Yongmin, Liu Honghai, Zheng Shuqin et al. The preparation and characterization of a novel type of FCC catalysis. 分子催化, 1995, 9(6): 424~434.
- 6 Johan Sterte. Preparation and properties of pillared interstratified illite /smectite. Clays and Clay Minerals, 1990, 38(6): 609~616.
- 7 Schoonheydt R A. Clays: from two to three dimensions. In: Bekkum H Van, Flanigen E M, Jansen J C eds. Studies Surface Science and Catalysis. Introduction to zeolite science and practice, Vol. 58. Amsterdam-Oxford-New York-Tork: Elsevier, 1991. 201~239.
- 8 Helene Suquet, Raymonde Franck, Jean-Lambert et al. Catalytic properties of two precracking matrices: a leached vermiculite and a Al-pillared saponite. Applied Clay Science, 1994, 8: 349~364.
- 9 关景杰, 闵恩泽, 虞至庆. 一种具有规则间层结构的层柱分子筛. 中国, CN86101990A, 1987.
- 10 张 信, 张觉悟, 甘 俊等. 催化裂化催化剂基质中高岭土系不同粘土的应用. 石油炼制与化工, 1996, 27(2): 23~27.
- 11 张永明, 唐荣荣, 郑淑琴等. 高岭土晶体结构与裂化催化剂性能关系研究. 石油炼制与化工, 1997, 28(5): 51~56.
- 12 张国英. 贵州高岭土在裂化催化剂中的应用. 催化裂化, 1997, 16(4): 48~50.
- 13 曾明果, 付育勇, 杨大雄. 贵州埃洛石的成矿模式及炼油催化特性研究. 贵州地质, 1996, 13(3): 255~264.
- 14 蒋文斌, 刘得义, 屠式英. 海泡石的酸改性和性能研究. I. 作为 FCC 催化剂组分催化作用的初步探讨. 石油学报(石油加工), 1994, 10(3): 60~65.