

磷酸铝系列分子筛合成及应用进展

苏建明 吴莱萍 刘剑利 刘文波 靳丽君 达建文

(中石化齐鲁分公司研究院, 山东淄博, 255400)

摘要 介绍了磷酸铝系列分子筛的结构特点, 对其合成尤其是应用方面的进展情况进行了总结。**关键词** 分子筛 磷酸铝 合成 工业应用**中图分类号**: TQ424.25 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-9859(2002)04-0317-04

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(Zeolite)。沸石是自然界碱金属或碱土金属的结晶硅铝酸盐矿物, 人们很早就知道它具有特殊的吸附性和离子交换性。1932年 McBain^[2]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分离物质的多孔材料。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。

20世纪40年代初, 英国 Barrer^[3]首先成功地进行了合成沸石的实验。此阶段沸石多为自然界具有的含低、中硅铝比的 A、X、Y、M 沸石, 为小孔径的硅酸盐材料, 被称为第一代分子筛。

60年代, 有机添加剂被引入到合成凝胶, 随之开发出了高硅、三维交叉直通道的新结构沸石, 以 ZSM-5 为代表^[4], 称为第二代分子筛。这些高硅沸石水热稳定性高, 亲油疏水, 具有 0.45nm 左右分子大小的孔径。

80年代, 由美国 UOP 公司^[5]首次开发成功的磷酸盐(APO)分子筛, 被誉为第三代分子筛。包括磷酸铝分子筛, 杂原子磷酸盐分子筛, 金属硅酸盐分子筛等。杂原子磷酸盐分子筛是以杂原子

部分地取代磷酸铝骨架中的磷或铝, 而制得一系列具有一定骨架结构的分子筛晶体。分子筛组成元素的可变性使得分子筛的酸性、结构及催化性能均可在一定范围内调变, 而适用于不同的应用领域。

1 磷酸铝系列分子筛的组成元素和结构性质

1982年美国 UOP 公司首先开发出 APO 系列分子筛以来, 目前已报道的不同结构的磷酸盐分子筛有 28 种。除了 Al 和 P 元素以外, 另有 13 种不同的元素可以进入该类分子筛的骨架结构。表 1~2 列出了已知的磷酸盐分子筛的组成元素和结构类型。

表 1 磷酸盐分子筛的组成元素

简称	骨架组成	Me 或 El 元素
AlPO ₄	Al, P	
SAPO	Si, Al, P	
MeAPO	Me, Al, P	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
MeAPSO	Me, Al, P, Si	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
ElAPO	El, Al, P	As, B, Ba, Ga, Ge, Li, Ti
ElAPSO	El, Al, P, Si	As, B, Ba, Ga, Ge, Li, Ti

收稿日期: 2001-11-30; 修回日期: 2002-10-15。

作者简介: 苏建明(1965-), 男, 高级工程师, 石油大学硕士研究生毕业, 现在齐鲁分公司研究院工作, 主要从事分子筛及催化裂化催化剂研究开发。电话: (0533)7547300。

同 MTBE 一同调往汽油中。

(6)若对于生产裂解用 MTBE, 应使混合 C₄中的 C₅ 含量低于 2%, 可保证 MTBE 纯度大于 98%, 基本满足裂解用户的需要。

表 2 磷酸盐分子筛的孔径和结构类型

孔径	孔口 T 原子数	结构类型
超大	18,20	VPI-5 ^[6] 、CLO、JDF-20
大	12	5、36、37、40、46、50
中	10	11、31、41
小	8	14、17、18、22、26、33、34、35、39、42、43、44、47、52
很小	6	16、20

磷酸铝(APO) $AlPO_4 - n$ 分子筛的骨架是由 AlO_4^- 和 PO_4^+ 四面体构成,由于这两种四面体的量相等,分子筛的骨架不具有离子交换性,因而此类分子筛的基本不显酸性或弱酸性,如此限制了它的进一步应用。尽管磷酸铝 $AlPO_4 - n$ 分子筛一般都具有良好的热稳定性和水热稳定性,但也只能用作催化剂载体。杂原子引入分子筛的骨架中,取代 Al 或 P 原子,可以实现分子筛的酸性调变,如 SAPO 就是用 Si 原子取代部分 P 原子,从而拓宽其在石油化工过程中应用。

中孔 SAPO-11 和大孔 SAPO-5 分子筛是较有代表性的两种磷酸铝分子筛,对其合成及性能已进行了较深入的研究,具有较好的工业应用前景。SAPO-11 分子筛是由美国 UCC 公司于 1984 年首先合成的^[7],具有 AlO_4^- , PO_4^+ 和 SiO_4 四面体构成的骨架结构,含有可交换的阳离子,属斜方晶系,主孔道由椭圆的 10 元环构成,直径为 6.3×3.9 nm,对烷烃、烯烃骨架异构化有独特的催化性能。

2 磷酸铝系列分子筛的合成

合成 APO 分子筛的主要原料是磷酸和拟薄水铝石或异丙醇铝,合成 SAPO 分子筛用的硅源为硅溶胶、有机硅酸酯或白炭黑,金属和非金属元素则由相应的可溶性盐类提供,常用的模板剂为各种有机胺和季胺碱。比较典型的 APO、SAPO 和 MeAPO 的原料配比分别为: 1. 0R : Al_2O_3 : P_2O_5 : $40H_2O$ 、1. 0R : 0. 6 SiO_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 : $40H_2O$ 和 1. 0R : 0. 4MeO : 0. 8 Al_2O_3 : P_2O_5 : $40H_2O$ 。

原料的加料次序对磷酸盐分子筛产品的质量影响很大,采用的加料次序有:

(1)APO。 $(P+H) + Al + R$ 或 $(P+H+R) + Al$

(2)SAPO。 $(P+H) + Al + Si + R$ 或 $(H+P+R) + Si + Al$

(3)MeAPO。 $(P+H) + Al + (Me+H) + R$ 或 $(P+H+Me) + Al + R$ 或 $(Me+H) + Al + (P+H) + R$

其中:R 代表模板剂,H 代表水,P 代表磷酸,Al 代表铝源,Si 代表硅源,Me 代表金属盐。

反应混合物的 pH 值通常在 3~10 之间,水热晶化温度在 100~200℃,提高温度可加快晶化速度。一般来说,APO 和 MeAPO 类分子筛比 SAPO 类分子筛的晶化速率快。

在沸石合成过程中,硅铝比(SiO_2/Al_2O_3)和碱度是影响沸石的合成过程及产品质量的主要因素。在其他条件不变的情况下,体系中的硅铝比越高,则晶化速度越慢,而产品的硅铝比也越高;反之,若将体系中的硅铝比降低,则晶化速度加快,但产品中的硅铝比也降低。

所谓碱度是指体系中碱的浓度,它取决于体系中的水钠比。当体系中水量固定时,过量碱越高,则碱度越大。碱度主要有两个作用,一个是控制硅酸盐阴离子的状态(特别是它的聚合度);另一个是控制体系中各组分平衡状态的位置,以保证在一定的条件下反应向生成某种沸石的方向进行。从实验来看,不同的沸石是在不同的碱度下生成的。在生成某种沸石的配比范围内,当其它条件固定时,碱度越大,则晶化速度越快,而产品的硅铝比越低,粒度也越小;反之,碱度越低,则晶化速度越慢,而产品的硅铝比越高,粒度也越大。在 SAPO-11 的合成过程中,pH 值的变化不仅对生成固相的性质很敏感,而且还影响了它的晶体形貌。在酸性介质所得的产物皆为长方柱体单晶。晶粒大小为 $0.5 \sim 1.0 \mu m$;而在 pH 值 < 7.0 时所得产物为聚集体。用二正丙胺为模板剂时,在酸性介质中大多得到球形聚集体,其晶粒大小一般为 $2 \sim 3 \mu m$;在碱性介质中为球形聚集体,晶粒为 $5 \sim 6 \mu m$ 大小。pH 值在 4.5~7.0 范围内,产物为纯 SAPO-11;当 pH 值小于 4.5 时,则有致密相与 SAPO-11 共生;而当 pH 值等于 3 时,产物为致密相;当 pH 值大于 7.0 时,产物中有无定形物质与 SAPO-11 共生;当 pH 值等于 8 时,产物为无定形物质,可见 SAPO-11 是在弱酸性介质中形成的。

3 磷酸铝系列分子筛在工业上的应用

3.1 在炼油方面的应用

磷酸铝分子筛的开发时间虽然不长,但在催化裂化中的应用却是引人注目的。例如,将磷酸铝分子筛 SAPO-11 添加到超稳 Y 型分子筛中^[8],裂化产物中汽油和汽油加烷基化物的产率没有明显的提高,但汽油馏分中石蜡烃的异构/正构比增大,从而提高了辛烷值,而且 C₃ 和 C₄ 烃中烯烃/烷烃的比也增大了。如在超稳 Y 型分子筛催化剂中添加 1% (质量分数) 的 SAPO-11 与添加 3% (质量分数) 的 ZSM-5 相比,在类似转化率和汽油辛烷值条件下,汽油的选择性由 71.1% 提高到 76.2%。以磷酸铝分子筛为载体,负载金属组分也可用作生产高辛烷值汽油的优良加氢裂化催化剂^[9]。

使用 SAPO-37、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-31、SAPO-40、SAPO-41 分子筛作为裂化催化剂,可以在 371~571℃,压力 0.1~6.9MPa 的条件下,将 215~582℃ 的馏分裂解得到轻质馏分,尤其是 SAPO-37 分子筛对石油裂解表现出较高的活性^[10]。

以 SAPO 分子筛为载体,负载金属组分也可用作催化裂化催化剂。例如用含 Ni 和 W 的 SAPO-5 作催化剂,在 232~371℃ 和 12MPa 条件下,可以将沸程为 165~415℃ 的重质柴油裂解成轻质汽油,马达法辛烷值可达 84.7^[11]。含 Pt 或 Pd 的 SAPO-11、SAPO-41 催化剂可以使重油同时进行加氢裂化和异构化反应,从而降低油品的粘度和倾点,得到具有较好流动性的油品^[12]。Chevron 公司的异构脱蜡工艺就是借助于双功能 SAPO-11 催化剂的异构化脱蜡过程。SAPO-11、SAPO-41 与加氢活性组分 Pt 或 Pd 结合以后,可以将含蜡组分异构化成低倾点和高粘度指数的润滑油组分^[13]。

20 世纪 90 年代以来,直链烯烃异构化技术得到迅速发展,近几年的研究表明,SAPO-11 分子筛不仅具有较好的烷烃加氢异构化功能,而且对低碳(C₄⁻、C₅⁻、C₆⁻) 烯烃的骨架异构化反应也表现出较好的反应活性和选择性^[14]。在合适的反应温度下,当转化率为 40% 时,选择性可达 90%。目前,已有这方面的专利报道^[15],但尚未见工业

化的报道。

3.2 在化工领域的应用

近年来,SAPO-34 在催化甲醇制乙烯或丙烯等低碳烯烃方面的应用受到重视。用 SAPO-34 催化甲醇制烯烃(MTO)反应,低碳烯烃选择性大于 90%,并且 SAPO-34 的孔径可限制 C₅ 以上分子的生成。此外,SAPO-34 所具有的中等强度酸中心还可限制乙烯和丙烯的进一步反应,从而有利于提高低碳烯烃的选择性^[16]。利用 Ni 改性得到的 Ni-SAPO-34 分子筛具有比 SAPO-34 分子筛更高的 MTO 反应活性,甲醇转比率为 100%,低碳烯烃选择性高达 95% 以上,乙烯选择性亦达 90% 以上^[17]。

中科院大连化物所研制的二甲醚裂解制低碳烯烃催化剂已经完成中试^[18]。该过程采用改性 SAPO-34 分子筛催化剂可使二甲醚单程转化率大于 97%,低碳烯烃选择性达 90%,而且催化剂连续经历 150 次的反应-再生操作后,性能没有发生明显的变化。UOP 公司也报导了利用低酸性、由 SAPO-34 催化剂和流化床,将甲醇制成烯烃的试验结果^[19]。

对二甲苯是生产聚酯纤维的重要化工原料,典型的二甲苯异构化工艺是 Mobil 公司开发的 VPI 法和 HTL 法,所采用的催化剂为 ZSM-5 分子筛催化剂^[20]。Sinha 等^[21]采用快速结晶法合成中孔 SAPO-11 和 SAPO-31 以及大孔 SAPO-5 分子筛,用于间二甲苯异构化和甲苯烷基化过程具有更高的活性。

刘国珍等^[22]利用合成的 SAPO-5 分子筛考察了间二甲苯异构化反应的性能。研究结果表明,在间二甲苯的异构化过程中,只有少量脱烷基副反应,而无歧化副反应发生,其转化率为 45.84%,选择性为 63.24%。

异丙苯是生产苯酚和丙酮的原料,采用大孔 SAPO 分子筛的新技术已实现工业化^[23]。与传统使用固体磷酸或 AlCl₃ 催化剂的苯和丙烯烷基化技术相比,采用沸石催化剂不会产生污染,反应条件缓和,生产费用低,异丙苯收率高达 99.6%。

利用 F-T 工艺可将合成气转化成汽油,但过程的选择性和汽油的质量较差。Coughlin 等^[24]将含 Fe 或 Co 的 F-T 催化剂与 SAPO-11 或 SAPO-31 分子筛相结合组成双功能催化剂,

用于将合成气转化为 C₅ 以上汽油组分,可提高过程的选择性及产品质量。

Sze-Ming Yang 等^[25]研究了 1-丁烯在中孔 SAPO-11 分子筛上的异构化过程。在反应温度 300℃,压力 0.01MPa, WHSV 1.1h⁻¹的条件下,转化率为 55.5%,异丁烯选择性为 64.5%,异丁烯产率 35.8%。

除了上述应用外,磷酸铝催化剂还可用作烯烃齐聚、氮氧化物催化还原的催化剂。另外,磷酸铝分子筛也可应用在吸附分离方面。

4 结 语

目前,SAPO 系列分子筛所表现出的催化性能已引起广泛重视,SAPO 系列分子筛作为一类新型微孔材料,几乎可应用于所有烃类反应,然而,要真正实现工业应用还需在磷酸铝分子筛的合成过程优化,实现低成本合成及在磷酸铝系列分子筛的改性方面做大量的工作。随着对 SAPO 系列分子筛结构和性能研究的深入,必将有更多的 SAPO 系列分子筛获得工业应用。

参 考 文 献

- 1 Cronstedt A F. Akad. handl. stockholm, 1756, 18:120
- 2 McBain J W The Sorption of Gases and Vapours. London: Rutledge and Sons, 1932
- 3 Barrer R M. J. Soc. Chem. Ind., 1945, 64:130
- 4 US 3,702,886(1972)
- 5 Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104:1146
- 6 Davis M E. Nature, 1983, 31:698
- 7 US 4,440,871(1984)
- 8 佐藤刚一. 触媒 2000 年 3 月「Y 型ゼオライトに生成したメソポア表面の水素化活性」
- 9 Pellet R J, Coughlin P K, Rabo J A. Fluid catalytic cracking process using silicoaluminophosphate molecular sieves USP 4842714.
- 10 Pellet R J, Coughlin P K, Rabo J A. Fluid catalytic cracking process USP 4923594.
- 11 朱洪法, 石油化工催化剂基础知识. 北京: 中国石化出版社, 1995, 318~324
- 12 Mill S T. Process for making middle distillates using silicoaluminophosphate molecular sieve USP 4859312.
- 13 Müller S J. Methanol conversion process using SAPO catalyst. USP 5135638.
- 14 Yang S M. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84:1677
- 15 Geigens L H, Henstra I, et al. J. Catalysis, 1995, 32:195
- 16 何常青, 刘中民, 蔡光宇. 分子催化, 1996, 10(1):48~54
- 17 Inui, Phatanasri S, Matsuada H, et al. Jchem Soc, 1990, 3:205~206
- 18 谭 娟, 何常青, 刘中民. 天然气化工, 1999, 24(2):47~53
- 19 陈 元. 石油与天然气化工, 1999, 28(3):167~172
- 20 曾昭槐. 择形催化[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994, 310~339
- 21 Sinha A K, Sainkar S, Sivasankera S. Microporous Mater, 1999, 31(3):21~331
- 22 刘国珍, 李 畅. 分子催化[J], 1999, 13(1):49~53
- 23 Sinha A K, Sainkar S, Sivasankera S. Catal Today, 1999, 49(1):293~302
- 24 Coughlin P K, Rabo J A. Enhanced catalyst for conversion. Catal Today, 1997, 46(2):213~216.
- 25 Yang S M, Guo D H. J. S. Linetal. Catal Today, 1999, 49(1):293~302

敬请订阅《化工技术经济》

●一本数据准确、分析到位、评述权威的大型综合科技刊物

●一本报道行业发展、追踪新技术、新产品的资讯!

《化工技术经济》由业绩卓著、在国内外颇具影响力的——中化国际咨询公司(石油和化学工业规划院)主办, 1983 年创刊。

主要报道内容 评述国内外化工、石油化工等领域的发展战略, 国内外各行业现状及发展趋势; 报道国内外化工、石化产品的技术进展; 分析国内外化工产品的市场需求和未来走势; 探讨建设项目的可行性, 评价建设项目不同工艺技术路线的优劣、投资与效益的分析; 传播管理现代化的最新理念; 推荐不同时期、不同行业的热点发展

项目。

发行范围覆盖 化工、石油化工、石油天然气、轻工、医药、军工等行业的科研院所、设计院、企业产品技术和产品市场开发部门、管理部门, 以及一些金融投资系统。

《化工技术经济》为月刊, 国内外公开发行, 大 16 开, 每月 20 日出版。每期定价 8 元, 全年共计 96 元。邮发代号: 82-753, 全国各地邮局均可订阅, 也可随时向编辑部补订。

地址: 北京和平里 7 区 16 楼

电话: (010)64210672 64282869

传真: (010)64228859 64208128

E-mail: hjj@ciccc.com

http://hjj.chinajournal.met.cn

邮编: 100013