

烷烃异构化用 SAPO-11 分子筛的研究进展

张钺伟¹, 沈美庆¹, 吴晓东², 翁端²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 清华大学材料科学与工程系先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: SAPO-11 分子筛已在润滑油异构脱蜡工艺中获得工业化应用。综述了 SAPO-11 分子筛的制备工艺、原料等对其结构、酸性等性能的影响, 并介绍了以 SAPO-11 分子筛为载体的双功能催化剂在烷烃异构化中的研究进展。

关键词: 烷烃异构化; SAPO-11 分子筛; 制备; 改性

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0044-04

Advances in SAPO-11 molecular sieve in alkane isomerization

ZHANG Yue-wei¹, SHEN Mei-qing¹, WU Xiao-dong², WENG Duan²

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials of Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: SAPO-11 molecular sieve has already been used in the industrial production of lubricant isodewaxing. The effects of preparation methods and raw materials on the structure and acidity of SAPO-11 molecular sieve are reviewed. Some research progress in bifunctional catalysts with SAPO-11 as a support used in alkane isomerization is introduced.

Key words: alkane isomerization; SAPO-11 molecular sieve; preparation; modification

长链烷烃分子的存在会提高润滑油的倾点, 影响油品的低温流动性能, 需通过异构脱蜡工艺将其转化为相应的异构产物, 以获得高黏度指数、低倾点的优质油品。早期研究者采用 ZSM-5 分子筛作为烷烃异构反应应用催化剂载体, 但经实验发现, 使用该分子筛得到的油品黏度指数较低^[1]; 同时, 在烷烃异构反应中, 如果裂解产物过多, 则油品挥发度增大^[2]。因此, 选择具有适宜孔径范围及酸强度的分子筛在烷烃异构反应中就显得尤为重要。已实现工业化应用的异构脱蜡催化剂主要包括美国 Chevron 公司的 Pt/SAPO-11 及美国 Mobil 公司的 Pt/ZSM-23, 其中 SAPO-11 分子筛具有适宜的孔径尺寸及强度适中的酸性, 在润滑油异构反应中起着十分重要的作用。

1 烷烃异构化的催化机理

通常认为烷烃异构反应遵循“金属位-酸中心”催化机理, 即中间体发生裂解或异构反应主要取决于其存在时间, 而此时间又受分子筛酸强度、金属位活性、中间体结构、反应温度等因素的影响。Tiong 等^[3]提出质子环丙烷(PCP)作用机理, 对上述观点

进行了补充。

1.1 支链产生场所

“金属位-酸中心”及 PCP 反应机理已得到众多研究者的认可, 但关于支链产生场所仍存在较大的意见分歧。如果支链在分子筛孔道内形成, 则 SAPO-11 分子筛的孔径(0.39 nm × 0.63 nm)可抑制多支链异构中间体形成, 从而降低裂解反应发生的概率。例如 Campelo 等^[4]通过对庚烷异构化反应的研究发现, 与 SAPO-11 相比, 当以 SAPO-5(0.80 nm × 0.80 nm)为催化剂载体时, 反应转化率升高, 裂解产物增多, 选择性下降, 从而推断分子筛孔内为支链产生的场所。但是他们也发现, 当反应温度为 425℃时, 异构产物中出现 2,2(及 3,3)-二甲基戊烷, 该分子的直径(0.70 nm)超出 SAPO-11 的孔径范围, 应在分子筛孔道外生成。Höchtel 等^[5]在以 Pd/SiO₂ 及 Pd/AlPO₄-11 等不含 B 酸的催化剂进行庚烷异构反应时, 也得到了异构产物。对此, Roessner 等^[6]提出了有别于传统反应机理的氢溢流理论, 即认为 H₂ 可在金属位上解离生成 H⁺, 作为新的酸中心, 完成烷烃的质子化过程, 因此烷烃异构反应也可以发生在分子筛孔道外。

收稿日期: 2006-03-08; 修回日期: 2006-05-23

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目基金(W050509-01-05)

作者简介: 张钺伟(1982-), 男, 硕士生; 翁端(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境材料和稀土催化材料, 通讯联系人, 010-62772726, duanweng@tsinghua.edu.cn。

1.2 金属位与酸中心

在双功能反应机理中,金属位与酸中心的相互关系是影响反应选择性的重要因素之一。若金属位过多,则氢解反应增多;若酸性过强,则异构烷烃会进一步裂解。因此,寻求二者之间的平衡点对于优化催化剂就显得尤为关键。Höchtel 等^[5]在 SAPO-11 分子筛上负载 0.1% ~ 2.0% (质量分数,下同)的 Pd,进行催化庚烷异构反应。微反结果表明,当 Pd/H 摩尔比为 0.02 ~ 0.03 时,催化剂活性最高。同时,作者还比较了 Pd/SAPO-11、Pd/SiO₂ + SAPO-11(机械混合)、Pd/SiO₂ + SAPO-11(紧密压缩)、Pd/SiO₂ + SAPO-11(分层放置)、Pd/SiO₂ 及 Pd/AlPO₄-11 的催化性能,并研究了金属位与酸中心的距离对选择性的影响。结果表明,前 3 类催化剂的转化率、选择性基本相同,且远高于后者。由此作者推断如果酸中心与金属位能够紧密接触,则二者的距离对于异构选择性影响不大。

2 制备条件对分子筛性能的影响

1984 年, Lok^[7]将硅源、铝源、磷源及有机模板剂经混合、晶化、煅烧后制得 SAPO-11 分子筛。Si 取代 AlPO₄-11 中的部分 P 与 Al,生成的桥连 SiAl—OH 即为分子筛的 B 酸中心。由“金属位-酸中心”机理可知,分子筛的酸强度及酸量对于烷烃的异构选择性起着十分重要的作用;同时,分子筛的晶化度、晶粒尺寸等结构特征也影响反应物与酸位的接触几率。因此,众多研究者通过改进制备条件来改变分子筛的结构与酸性,以寻求性能更优良的烷烃异构化催化剂。

2.1 原料的影响

合成 SAPO-11 分子筛的原料包括硅源、铝源、磷源和有机模板剂。除磷源通常采用 85% 的磷酸外,其他原料的种类和配比不同均会对分子筛的物化性能产生较大影响。

2.1.1 硅源

桥连 SiAl—OH 是 SAPO-11 的酸性来源,因此, Si 的掺杂量势必对分子筛的酸性带来影响。当 Si 的掺杂量较低时,产生的酸位少;但若 Si 的掺杂量过高,会造成分子筛的部分坍塌,影响结晶度,也会降低酸量。Antonio 等^[8]考察了 Si 含量对分子筛结构及酸性的影响,当分子摩尔组成为 (Si_{0.15}Al_{0.42}P_{0.43})O₂ 时, SAPO-11 分子筛的结晶度最好,同时酸量最大。Alfonzo 等^[9]制备了摩尔组成分别为 (Si_{0.05}Al_{0.48}P_{0.47})O₂、(Si_{0.14}Al_{0.43}P_{0.43})O₂ 及 (Si_{0.24}Al_{0.38}P_{0.38})O₂ 的分子

筛,由傅里叶变化-红外 (FT-IR) 表征得到 (Si_{0.05}Al_{0.48}P_{0.47})O₂ 分子筛的酸量最大。同时作者在 (Si_{0.24}Al_{0.38}P_{0.38})O₂ 分子筛的²⁹Si MAS NMR 谱图中发现纯 Si 晶区的谱峰,而且通过 X 射线衍射 (XRD) 得知样品煅烧后该晶区以 α-石英的形式从分子筛中析出,造成分子筛局部坍塌,影响结晶度。

另外,也有研究者尝试采用价格低廉的硅源制备分子筛,但结果并不理想。Nieminen 等^[10]发现,以硅酸钠作为硅源时不能得到 SAPO-11 分子筛,并推断其原因是磷酸优先与钠盐反应,从而影响了 SAPO-11 分子筛晶体的成核过程。

2.1.2 铝源

铝源会影响分子筛的晶粒形状及聚集状态。Höchtel 等^[11]分别以拟薄水铝石及异丙醇铝作为铝源制备 SAPO-11 分子筛。扫描电镜 (SEM) 结果表明,当采用拟薄水铝石作为铝源时,得到的分子筛为 1 ~ 5 μm 长的棱状或片状晶粒;而采用异丙醇铝作为铝源时,得到的是由针状及棱状晶粒聚集而成的直径为 10 ~ 20 μm 的多晶球体。

2.1.3 模板剂

模板剂会影响分子筛的结晶度和物相组成。Alfonzo^[9]与 Walendziewski 等^[12]发现,与异二丙胺 (DIPA) 相比,当采用正二丙胺 (DPA) 作为有机模板剂时制备的 SAPO-11 分子筛结晶度最好。刘月明等^[13]经实验发现,若同时采用正二丙胺和异二丙胺作为模板剂,可有效避免单胺法制备分子筛时出现 SAPO-5、SAPO-31 杂相的问题,并将其原因归结为 DPA 的存在抑制了 DIPA 导向 SAPO-5 的能力,而 DIPA 的存在又抑制了 DPA 导向 SAPO-31 的能力;同时作者发现,产物的相对结晶度随正二丙胺含量的增加呈波形变化。

2.2 制备工艺的影响

SAPO-11 分子筛的制备过程通常包括成胶、晶化、煅烧等步骤,不同的制备方法及其工艺参数均会对分子筛的结构及酸性产生影响。

2.2.1 晶化过程

控制晶化温度和升温速率,有助于加快分子筛结晶过程,提高晶粒均一性和酸性。Nieminen 等^[10]将晶化温度由传统的 100 ~ 250℃ 提高到 400℃。XRD 谱图表明,制得的分子筛结晶度较好。Sinha 等^[14]将溶胶以 1.5℃/min 的速率加热至 160℃ 后,再以 0.5℃/min 的速率升至 200℃,可在 1 ~ 2 h 内得到 SAPO-11 分子筛,实现快速晶化,分子筛粒径均一,酸性增强。

选择适当的晶化时间(约 24 h)非常重要,时间过长或过短都会对分子筛结晶度造成影响,并导致杂相出现。Nieminen 等^[10]考察了晶化 24、48 h 及 72 h 对分子筛结构的影响。通过 XRD 谱图发现,晶化 24 h 时得到的分子筛结晶度最好;当晶化时间为 48 h 时,出现 SAPO-31 杂质。Walendziewski 等^[12]也由实验证实,与晶化时间为 4、96 h 相比,当晶化时间为 20 h 时分子筛结晶度最好。如果晶化时间过短,会导致 SAPO-11 来不及完全形成,如汪哲明等^[15]认为 SAPO-11 的晶化诱导期为 4 h,24 h 后可完全晶化。Alfonzo 等^[9]发现,当晶化时间为 12 h 时,产物主要为磷石英,SAPO-11 只是作为掺杂相出现。

2.2.2 合成方法

水热法是目前较为成熟的 SAPO-11 分子筛的合成方法,不少研究者尝试改变制备工艺,以得到性能更加优异的分子筛。Sinha 等^[16-17]以微硅粉、异丙醇铝及乙烯基乙二醇为原料,在无水条件下合成了 SAPO-11 分子筛,并与水热法合成的分子筛进行了比较。²⁹Si MAS NMR 谱图表明,在无水条件下制得的分子筛纯硅晶区量小,复合 Si(n Si, $4-n$ Al)晶区量大,说明有更多的 Si 进入了分子筛骨架,形成更多的 SiAl—OH。吡啶 TPD 实验表明,该分子筛的酸量为 112.0 $\mu\text{mol/g}$,高于水热法制得的分子筛酸量(59.0 $\mu\text{mol/g}$)。作者分析,在无水条件下,溶液的 pH 较高,有利于 Si 解聚并进入分子筛骨架,从而提高了 Si 的分散度。同时,SEM 结果表明,采用新工艺制得的分子筛晶粒尺寸更为均一。Wang 等^[18]也通过实验证明,在无水条件下制得的分子筛酸量增大。

3 SAPO-11 的改性研究

3.1 负载改性

长期以来,国内外关于 SAPO-11 分子筛的改性研究主要集中在用贵金属(如 Pt 和 Pd)改性上,改性后的分子筛多应用于长链烷烃支链化反应、润滑油降凝以及加氢裂化尾油异构脱蜡等方面。但由于贵金属 Pt 和 Pd 对原料中的硫含量要求比较苛刻,同时价格昂贵,所以贵金属改性的 SAPO-11 分子筛在含硫油品方面的应用受到一定的限制。近年来研究者发现,通过浸渍法在分子筛上负载过渡金属,可以降低成本,并进一步提高分子筛催化剂的性能。

Eswaramoorthi 等^[19]将不同量的 Ni(质量分数分别为 0.2%、0.4% 及 0.6%)负载至 0.2% Pt/SAPO-

11 分子筛上,发现 Ni 及 Pt 进入分子筛孔道经 H_2 还原后聚集长大,造成分子筛部分坍塌,影响分子筛的结晶度,同时由化学分析用电子能谱法(ESCA)发现,当 Ni 质量分数为 0.6% 时,颗粒中有未被还原的 NiO 及 NiAl_2O_4 。庚烷^[19]及己烷异构^[20]的微反结果表明,当 Ni 的掺杂质量分数为 0.4% 时,反应选择性最高。Liu 等^[21]在 0.5% Pt/SAPO-11 分子筛中负载不同量的 Sn 元素,并通过十二烷烃异构反应考察其活性。实验结果表明,当反应转化率达到 87% 时,以(1% Sn + 0.5% Pt)/SAPO-11 为催化剂的选择性为 93%,优于 0.5% Pt/SAPO-11 的选择性(85%),表明 Sn 的添加有助于提高异构选择性。柯明等^[22]采用共浸法制备了不同 Ni 和 W 含量的 NiW/SAPO-11 催化剂,并考察其在辛烷异构反应中的催化性能。实验结果表明,负载过渡金属能够增加分子筛的酸量,当 $n(\text{W}):n(\text{Ni}) = 2:1$ 时,SAPO-11 分子筛的酸性可与 Ni 和 W 的活性达到较好的平衡,在特定反应条件下正辛烷的转化率为 70%,异构化和芳构化产物选择性分别为 80% 和 1.5%。

3.2 掺杂改性

SAPO-11 具有离子交换性,晶化前加入金属前驱体可将金属离子引入分子筛骨架,取代四面体中的中心 Al^{3+} 、 Si^{4+} 或 P^{5+} 。金属离子进入分子筛骨架后,其本征特性及其与骨架中桥连原子的相互作用会对分子筛的孔结构、结晶度、酸性及氧化还原特性等产生影响。Vieira 等^[23]发现,与 SAPO-11 相比,MnAPSO-11 分子筛由于 Mn^{2+} 置换 Al^{3+} 后产生了新的 P—OH,酸量排序为 MnAPSO-11 > SAPO-11 > Mn/SAPO-11;负载贵金属 Pt 后进行丁烷异构化反应,实验结果表明,分子筛掺杂 Mn 后,反应产率和选择性都得以提高。Murthy 等^[24]发现,Cr、V、Ti 等过渡元素的存在会导致 SAPO-11 分子筛的结晶度降低,孔体积及平均孔径增大,这可能是由于离子半径较大的过渡金属置换 Si、Al 后起到了扩孔的作用。张志华等^[25]采用传统水热合成法合成了 Co、Ti 及 Mg 改性的分子筛。由 XRD 及 BET 等表征结果可知,随着改性物质掺杂量的增大,分子筛结晶度下降,且由于非骨架物种增多,造成孔道堵塞,致使孔径降低。

在实验室微反评价中,原料通常为十二烷、庚烷、己烷等,其结果可供柴油及汽油的工业生产参考。由于异丁烯与甲醇反应生成的甲基叔丁基醚(MTBE)可提高燃料的辛烷值,Machado^[26]、Yang 等^[27]也进行了以 SAPO-11 为载体的催化剂在丁烷

或丁烯生产异丁烯反应中的研究,同时也有关于将 SAPO-11 分子筛用于间二甲苯异构化^[20]、丁烷合成芳烃^[28]、联苯异丙基化^[29]等的研究报道。但是,与润滑油相关的长链烷烃分子(碳原子数 > 16)异构的实验研究很少,且多采用模拟原料,不含硫、氮等杂质,与实际情况有一定偏差。

4 展望

SAPO-11 分子筛的酸性及其择形效应具有重大的应用价值,已在润滑油异构脱蜡工业生产中发挥重要作用,相关的研究工作正在深入展开。今后有关 SAPO-11 分子筛的主要研究方向在于确定反应机理,优化制备工艺,通过元素掺杂进行材料改性,以进一步提高异构反应的活性和选择性,并提高实验原料的真实性,探索在其他石油化工领域中的应用。

参考文献

- [1] Chevron Research Company. Production of low pour point lubricating oils: US, 4921594[P]. 1990-05-01.
- [2] Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins[J]. Appl Catal A: Gen, 2005, 293: 1-10.
- [3] Tiong S S. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons: 1. Discussion of existing mechanisms and proposal of a new mechanism[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(8): 1881-1889.
- [4] Campelo J M, Lafont F, Marinus J M. Comparison of the activity and selectivity of Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 in the *n*-hexane and *n*-heptane hydroconversion[J]. Appl Catal A: Gen, 1997, 152(1): 53-62.
- [5] Höchtl M, Jentys A, Vinek H. Hydroisomerization of heptane isomers over Pd/SAPO molecular sieves: Influence of the acid and metal site concentration and the transport properties on the activity and selectivity[J]. J Catal, 2000, 190(2): 419-432.
- [6] Roessner F, Roland U. Hydrogen spillover in bifunctional catalysis[J]. J Mol Catal A: Chem, 1996, 112(3): 401-412.
- [7] Union Carbide Corporation (Danbury, CT). Crystalline silicoaluminophosphates: US, 4440871[P]. 1984-04-03.
- [8] Antonio A S, Fernandess V J. Hydrothermal synthesis and crystallographic properties of silicoaluminophosphate with different content of silicon[J]. Mater Res Bulletin, 1999, 34(9): 1369-1373.
- [9] Alfonso M, Goldwasser J, Lopez C M, et al. Effect of the synthesis conditions on the crystallinity and surface acidity of SAPO-11[J]. J Mol Catal A: Chem, 1995, 98(1): 35-48.
- [10] Nieminen V, Kumar N, Heikkilä T, et al. Isomerization of 1-butene over SAPO-11 catalysts synthesized by varying synthesis time and silica sources[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 259(2): 227-234.
- [11] Höchtl M, Jentys A, Vinek H. Alkane conversion over Pd/SAPO molecular sieve: Influence of acidity, metal concentration and structure[J]. Catal Today, 2001, 65(2/3/4): 171-177.
- [12] Walendziewski J, Pniak B. Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 250(1): 39-47.
- [13] 刘月明, 张凤美, 舒兴田. 用 DPA 和/或 DIPA 模板剂合成 SAPO-11 分子筛[J]. 石油学报(石油加工), 2002, 18(6): 26-30.
- [14] Sinha A K, Sainkar S, Sivasanker S. An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31[J]. Micropor Mesopor Mater, 1999, 31(3): 321-331.
- [15] 汪哲明, 阎子峰. SAPO-11 分子筛的合成[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 360-366.
- [16] Sinha A K, Sivasnaker S. Hydroisomerization of *n*-hexane over Pt-SAPO-11 and Pt-SAPO-31 molecular sieves[J]. Catal Today, 1999, 49(1/2/3): 293-302.
- [17] Sinha A K, Seelan S. Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 270(1/2): 245-252.
- [18] Wang Z M, Tian Z J, Teng F, et al. Hydroisomerization of long-chain alkane over Pt/SAPO-11 catalysts synthesized from nonaqueous media[J]. Catal Lett, 2005, 103(1/2): 109-116.
- [19] Eswaramoorthi I, Lingappan N. Ni-Pt load silicoaluminophosphate molecular for hydroisomerization of *n*-heptane[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 218(2): 229-239.
- [20] Eswaramoorthi I, Lingappan N. Hydroisomerisation of *n*-hexane over bimetallic bifunctional silicoaluminophosphate based molecular sieves[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 245(1): 119-135.
- [21] Liu Y Q, Liu C Y, Liu C G, et al. Sn-modified Pt/SAPO-11 catalysts for selective hydroisomerization of *n*-paraffins[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1266-1271.
- [22] 柯明, 陈彦广, 宋昭峥, 等. Ni/SAPO-11 催化剂的异构化性能[J]. 石油加工, 2005, 34(8): 729-733.
- [23] Vieira A, Tovar M A, Pfaff C. A study of manganese-silicoaluminophosphate molecular sieves[J]. J Mol Catal A: Chem, 1999, 144(1): 101-116.
- [24] Murthy K V, Kulkarni S J, Khaja M S. Sorption properties of modified silicoaluminophosphate(SAPO)-5 and SAPO-11 molecular sieve[J]. Micropor Mesopor Mater, 2001, 43(2): 201-219.
- [25] 张志华, 韩雪莲, 许本静, 等. Me-SAPO-11 磷酸铝分子筛的合成与结构表征[J]. 化工时刊, 2005, 19(9): 1-5.
- [26] Machado J F, Lopez C M, Campos Y, et al. The transformation of *n*-butane over Ga/SAPO-11: The role of extra-framework gallium species[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 226(1/2): 241-252.
- [27] Yang S M, Lin J Y, Guo D H, et al. 1-butene isomerization over aluminophosphate molecular sieves and zeolites[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, 181(1): 113-122.
- [28] Narendra K, Rune B, Mikko K, et al. Synthesis and characterization of Pd-MCM-22 and Pt-SAPO-11 catalysts for transformation of *n*-butane to aromatic hydrocarbons[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 227(1/2): 97-103.
- [29] Bandyopadhyay M, Bandyopadhyay R, Tawada S, et al. Catalytic performance of silicoaluminophosphate (SAPO) molecular sieves in the isopropylation of biphenyl[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 225(1/2): 51-62. ■