

SAPO-5 Molecular Sieve Synthesis and Application Research Progress

Xinfeng Zhang, Aihua Xing, Qiyao Feng

National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing
Email: zhangxinfeng@nicenergy.com

Received: Aug. 20th, 2015; accepted: Sep. 21st, 2015; published: Sep. 24th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this paper, the synthesis and application of SAPO-5 in the area of chemical reaction were reviewed. The synthesis methods of SAPO-5 were systematically discussed. The applications of SAPO-5 were also previewed.

Keywords

SAPO-5 Molecular Sieve, Synthetic Methods, Application

SAPO-5分子筛合成技术及应用研究进展

张新锋, 邢爱华, 冯琦瑶

北京低碳清洁能源研究所, 北京
Email: zhangxinfeng@nicenergy.com

收稿日期: 2015年8月20日; 录用日期: 2015年9月21日; 发布日期: 2015年9月24日

摘要

这篇文章综述了SAPO-5分子筛合成方法以及其在化学反应中应用的研究现状, 系统的论述了各种方法合成SAPO-5分子筛的特点, 以及对SAPO-5分子筛的应用进行了展望。

关键词

SAPO-5分子筛, 合成方法, 应用

1. 引言

SAPO-5 分子筛是 SAPO 系列分子筛中的重要一员。最早由美国联合碳化合物公司(UCC)于 1982 年首次合成出来的[1] [2]。SAPO-5 分子筛具有 AFI 的特殊结构, 如图 1 所示, 骨架是由四元环和六元环构成十二元环的一维孔道结构, 孔径为 0.8nm, 其骨架呈现电负性, 具有适中的质子酸性并且具有良好的热稳定性和水热稳定性[3], 其在择形催化、催化剂载体、裂化反应、烷基化反应、芳香族化合物反应、异构化反应、MTO 转化反应等领域有着广泛的应用。SAPO-5 分子筛独特的结构特点使其在催化领域得到了广泛应用。本文结合近年来国内外学者对 SAPO-5 分子筛的研究成果, 介绍了 SAPO-5 分子筛的各种合成技术并对其应用领域进展进行了总结和概括。

2. 合成方法

SAPO-5 分子筛的合成方法很多, 国内外学者对各种合成方法进行了探索, 随着分子筛合成技术的不断发展, 目前合成 SAPO-5 分子筛主要的方法有: 水热合成法、微波合成法、两相合成法、溶剂热合成法、干胶转移合成法等。

2.1. 水热合成法

常规水热合成法[4] [5]是分别将铝源、硅源、磷源和模板剂制成混合物并形成凝胶, 将凝胶装入不锈钢高压釜中, 密闭后在适宜的温度条件下, 利用自生压力进行一定时间的恒温晶化反应, 待晶化完成后将固体产物经过洗涤、过滤、烘干等步骤得到 SAPO-5 分子筛原粉。再经过高温焙烧脱除模板剂之后得到活化的 SAPO-5 分子筛。

赵大庆等[6]以磷酸和磷酸二氢铵为磷源, 以硅溶胶和白炭黑为硅源, 以水铝石和硫酸铝为铝源, 以三丙胺为模板剂, 在 F⁻离子存在下合成出了 SAPO-5 分子筛。并对影响合成的诸多因素进行了研究和讨论。

张国宏[7]通过水热合成法, 以正硅酸乙酯为硅源, 以磷酸为磷源, 以氢氧化铝粉末为铝源, 以三乙胺为模板剂, 经过 150℃和 180℃两段晶化法, 合成出了 SAPO-5 分子筛, 并通过 X 射线、红外光谱、电

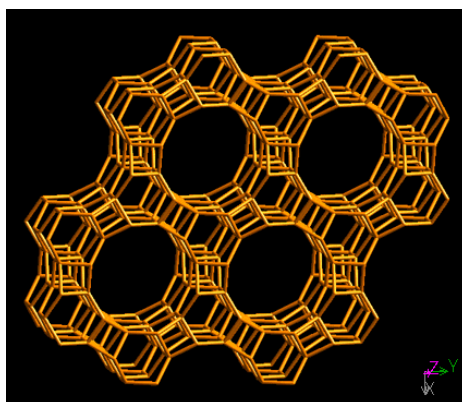


Figure 1. Structure of SAPO-5 molecular sieve

图 1. SAPO-5 分子筛结构图

子显微镜等表征手段对产物进行了检测,并对 SAPO-5 分子筛合成的三元(Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5)等温介稳相图进行了研究,发现 SAPO-5 分子筛在晶化过程中是一种介稳相,随着时间的增长或温度增加,会转化为更稳定的 AlPO_4 致密相杂晶。通过扫描电镜可以看出 SAPO-5 分子筛是六方片状晶粒所构成的晶团,具有较规整的晶体形貌。

于晓波[8]等通过水热合成法,以异丙醇铝为铝源,以磷酸为磷源,以二氧化硅为硅源,以三乙胺为模板剂制备出了 SAPO-5 分子筛,并且考察了不同的水热合成条件对 SAPO-5 分子筛晶体形貌的影响。通过扫描电镜可以看出,晶化温度为 140°C 时,得到的 SAPO-5 分子筛晶体为片状六方形,正方体杂晶较多。当晶化温度为 180°C 时,得到的 SAPO-5 分子筛晶体为六方棱柱形,当温度升高至 200°C 时,得到的 SAPO-5 分子筛为球形。

徐立陆[9]等通过水热合成法,以三乙胺为模板剂,拟薄水铝石为铝源,磷酸为磷源,硅溶胶为硅源,在 373 K 下老化 12 h ,然后于 473 K 下晶化 24 h ,合成出了 SAPO-5 分子筛。并且考察了不同晶化原料中硅铝原子比分别为 0.075 、 0.15 、 0.3 、 0.5 、 0.7 、和 1.0 的条件下,得到 SAPO-5 分子筛晶体的形貌。通过扫描电镜可以看出,当硅铝原子比为 0.075 时,得到的 SAPO-5 分子筛晶体呈现长棒状六棱柱,随着硅铝原子比逐渐增加,晶体的长度逐渐缩短,呈现短粗状六棱柱,当硅铝原子比增加到 0.3 以上时,晶体的长度改变已经不明显。

李宏愿等[10]通过水热合成法,以拟薄水铝石为铝源,以磷酸为磷源,以硅溶胶为硅源,以四乙基氢氧化胺为模板剂,晶化温度为 200°C 的条件下,制备出了 SAPO-5 分子筛,通过扫描电镜可以看出合成的 SAPO-5 分子筛晶体为球形。

2.2. 微波合成法

微波技术应用于分子筛合成领域起始于 20 世纪 80 年代[11]。与传统的水热合成法不同,微波合成法是将混合好的物料放置于微波加热炉里进行恒温晶化。其优点是晶化时间短,晶体的结晶度较高,晶体粒子大小较为均一[12]。

Jhung 等[12]以拟薄水铝石为铝源,以磷酸为磷源,以硅溶胶为硅源,以三乙胺为模板剂进行制备凝胶,将制备的凝胶分别用于微波合成法和水热合成法进行恒温晶化。晶化温度为 180°C 和 190°C 。微波晶化时间分别为 1 h 和 2 h ,水热晶化时间为 24 h 和 48 h 。并通过 XRD 和扫描电镜对各晶化产物进行了表征和对比。通过扫描电镜可以看出,在微波加热条件下,合成出了 SAPO-5 分子筛,制备的晶体粒子是短粗的六方棱柱形,而水热晶化条件下得到的是立方体形状的 SAPO-34 分子筛。微波合成法适合在短时间内合成纯相的 SAPO-5 分子筛。

郝志显等[13]通过微波合成法,以拟薄水铝石为铝源,以硅溶胶为硅源,以磷酸为磷源,以三乙胺为模板剂进行制备凝胶,将凝胶置入微波加入装置,晶化温度为 465 K ,晶化时间为 180 min 。并且考察了硅铝原子比变化对晶体形貌的影响,以及不同硅铝比制备出的 SAPO-5 分子筛对甲苯吸附量的变化。由扫描电镜可以看出,当硅铝原子比为 0.05 时,得到的 SAPO-5 分子筛晶体的形貌为长棒状六棱柱,当硅铝原子比为 0.5 时,晶体为粗块状六棱柱,当硅铝原子比继续增加到 0.75 时,长度变化不明显。通过甲苯吸附试验可知,当硅铝原子比为 0.5 时,甲苯的吸附量最大。

高俊萍等[14]通过微波合成法,以拟薄水铝石为铝源,以磷酸为磷源,以二氧化硅为硅源,以三乙胺为模板剂,在一定的温度和压力下,晶化 400 min 后制得 SAPO-5 分子筛,并且考察了不同模板剂用量对形成 SAPO-5 分子筛晶粒大小和形貌的影响。通过 XRD 与扫描电镜可以发现,当三乙胺用量在 $0.77\sim 1.84$ 的时候,得到的晶体粒径最小。当三乙胺用量为 $1.12\sim 1.30$ 时,生成的球状 SAPO-5 晶体粒径为 $18\sim 25$ 微米,三乙胺用量为 $2.00\sim 2.60$ 时,得到的 SAPO-5 分子筛晶体粒径为 $2\sim 5$ 微米。

2.3. 两相合成法

两相合成法是由 Mobil 公司的 Derouane 等于 1985 年首次提出的[15]。在醇和水两相介质中合成一系列 SAPO 分子筛[16]。其中有机相是由硅酯和乙醇溶液组成，水相是由磷酸铝胶体以及模板剂组成，将两相混合后在一定的温度下晶化一段时间，最后制备出 SAPO 系列的分子筛。

Franco 等[17]通过两相合成法，以磷酸和拟薄水铝石混合形成的硅铝凝胶为水相，以正硅酸乙酯、乙醇和表面活性剂的混合物为有机相，将两者在 393k 下混合搅拌一定时间后，在 443 K 下晶化 48 h。最终制备出了 SAPO-5 分子筛。得到的晶体形貌有板片状的六角形、棱柱形、球形和梯形。实验表明，只有阴离子表面活性剂的浓度达到一定值时，浓度的改变才会引起 SAPO-5 分子筛的晶粒大小和形貌的改变。但是球形的晶体大小与表面活性剂的浓度无关，在一定范围内，表面活性剂的浓度降低会导致微晶尺寸的增长。

2.4. 溶剂热合成法

溶剂热合成区别于水热合成，其溶剂不是水而是有机溶剂，其合成以及晶化过程是在非水体系下完成的。1985 年 Bibby 等[18]首次在自然杂志上发表文章报道了在高压釜中利用非水溶剂合成沸石的报道。有机溶剂的沸点低，在同样的条件下，可以达到比水热合成更高的气压，有利于沸石的结晶。

徐如人等[19]通过溶剂热合成法，合成出了 AIPO4-5、AIPO4-11 和 AIPO4-21 分子筛。并研究了有机溶剂种类对晶化产物的影响。

Sellan 等[20]通过以异丙醇铝为铝源，磷酸为磷源，白炭黑为硅源，二丙胺为模板剂，在非水的乙二醇体系中合成出了 SAPO-5 分子筛，并通过 XRD、XRF、TG-DTA、SEM 等表征手段对其进行了研究并证明在非水体系下合成的 SAPO-5 分子筛相对结晶度较高，并且分子筛中硅含量较高，将其应用于甲苯烷基化反应，显示出较高的酸性和选择性。与低硅含量的 SAPO-5 分子筛相比，其在酸催化反应中具有潜在的应用价值。

2.5. 干胶转移合成法

与水热合成法不同，干胶转移合成法是在不加模板剂的情况下，先将合成沸石分子筛所需的各种物料混合，将得到的混合液先制备成干胶，将干胶与有机模板剂分离放置于内衬聚四氟的不锈钢反应釜中，有机模板剂的蒸汽在一定温度下与干胶相互作用，并最终将干胶转化为沸石分子筛。

Bandyopadhyay 等[21]以硅溶胶为硅源，将其加入到搅拌好的磷铝凝胶中，再以三乙胺为模板剂，使用干胶合成法，成功合成出了 SAPO-5 分子筛，并考察了不同硅含量对 SAPO-5 分子筛合成的影响，并通过 XRD、核磁和 SEM 等方法对合成出的 SAPO-5 样品进行了表征。

上述各种合成方法的优缺点比较见表 1。

3. SAPO-5 分子筛的应用

3.1. 裂化反应

由于 SAPO-5 分子筛具有 B 酸中心和 L 酸中心，因而具有裂化活性。高大维等[22]通过正己烷在不同硅含量 SAPO-5 分子筛上进行裂化反应，对不同硅含量 SAPO-5 分子筛的裂化性能进行了研究，并将其 450℃裂化活性、ESR 幅值、积炭量变化以及反应前后吸附吡啶的 IR 谱特征加以比较。结果表明，其裂化反应在 B 酸中心和 L 酸中心上同时发生。相同反应时间，ESR 幅值随 SAPO-5 分子筛硅含量增加而增加，积炭量也随着硅含量增加而增加。

Table 1. Comparison of the advantages and disadvantages of the synthetic methods

表 1. 合成方法优缺点比较

合成方法	优点	缺点
水热合成法	工艺简单, 成本较低	晶粒大小分布不均
微波合成法	晶化时间短, 晶体的结晶度较高, 晶体粒子大小较为均一	微波技术目前很难实现工业化
两相合成法	可以合成大晶粒的 SAPO-5 分子筛	需要加入离子表面活性剂, 增加了成本
溶剂热合成法	可以合成高硅含量的 SAPO-5 分子筛	需要对有机溶剂和模板剂进行回收
干胶转移合成法	产量高, 废液量少	工艺相对复杂

3.2. 烷基化反应

张春虹等[23]将 SAPO-5 分子筛应用于萘与丙烯的烷基化反应, 并进行了活性研究。结果表明, 反应温度在 270℃时, 萘的转化率为 97.56%, 2,6-DIPN 的收率和选择性分别为 40.06%和 41.06%, 其催化性能优于 β 分子筛。

Sridevi 等[24]将 SAPO-5 分子筛应用于甲苯与异丙醇的烷基化反应, 并研究了异丙苯的收率及选择性随温度的变化, 结果表明在 513 K, 4 atm, 苯与异丙醇的摩尔比为 6, 重时空速为 3~6.5 h⁻¹, 时, 异丙苯的收率值最大。使对催化剂进行评价, 用微分反应器得到的异丙苯收率结果优于使用积分反应器得到的结果。异丙苯在 SAPO-5 分子筛上的选择性与 H β 上相近。SAPO-5 分子筛应用于异丙苯的合成具有很好的潜力。

3.3. 异构化反应

刘国珍等[25]将 SAPO-5 分子筛应用于间二甲苯异构化反应, 结果可以看出 SAPO-5 分子筛表面 B 酸中心和强度直接影响着间二甲苯异构化的活性和选择性, 其中的弱酸和少量超强酸, 使得 SAPO-5 分子筛成为一种具有较高初活性和选择性的间二甲苯异构化催化剂。

3.4. 催化合成对氨基苯酚

王淑芬等[26]将 SAPO-5 分子筛应用于硝基苯加氢催化合成对氨基苯酚的反应中, 将一定量的 Pt/SiO₂ 催化剂与 SAPO-5 分子筛混合, 在 100 ml 高压反应釜内, 以十六烷基三甲基溴化铵、硝基苯和水为原料, 在 0.9 兆帕的氢气压力下进行反应, 从结果可以看出, 在合成对氨基苯酚的反应中, SAPO-5 酸强度的增加对重排反应活性的影响更为显著, 对氨基苯酚的收率最高为 53.2%。

3.5. 催化合成甲基异丁基酮

田晓光等[27]将 SAPO-5 分子筛应用于甲基异丁基酮的催化合成反应中, 将其 SAPO-5 分子筛与 USY 进行复合, 得到载体后, 再负载一定量的 CuO 和, 经过压片、筛分后置入反应器内, 以异丙醇和丙酮为原料, 在一定温度和一定的空速下进行反应。从结果可以看出, 在 NiO 负载量为 0.9%, 反应压力为 2.0 MPa, 反应温度为 200℃, 空速为 1.25 h⁻¹, 丙酮/异丙醇为 1 的最佳工艺条件下, 异丙醇转化率为 43.1%, 甲基异丁基酮的选择性为 85.2%。

3.6. 在柴油加氢精制催化剂中的应用

肖寒等[28]将 SAPO-5 分子筛应用于柴油加氢精制催化剂中, 首先是将 SAPO-5 分子筛与 γ -Al₂O₃ 按一定比例混捏成型后, 再负载金属镍和钨在上面, 经过干燥焙烧后得到加氢精制催化剂。将催化剂装入 50 ml 固定床微反评价装置, 经过硫化后, 在 340℃, 压力为 8 MPa, 氢油体积比为 750, 体积空速为 1.5

h^{-1} 的条件下进行活性评价。从结果可以看出, 含有 SAPO-5 分子筛的催化剂具有更高的比表面积、酸量以及 B 酸, SAPO-5 分子筛的引入, 使得柴油催化加氢催化剂表现出优异的加氢脱硫、加氢脱氮与芳烃加氢饱和性能, 加氢精制的产物的硫含量可达到欧 V 排放标准对柴油的要求。

4. 结语

SAPO-5 分子筛作为磷酸铝分子筛家族中的重要一员, 已经引起研究者的广泛关注, 分子筛的合成技术也在不断发展, 不同晶体结构以及酸性分布的 SAPO-5 分子筛被陆续合成出来, 其在炼油化工、环保领域以及甲醇转化反应等方面以助剂或主要催化剂被广泛应用, 但对 SAPO-5 分子筛的热稳定性和水热稳定性的研究还很少, 这关系到未来 SAPO-5 分子筛工业应用的催化剂寿命以及生产成本, 如何通过对 SAPO-5 进行改性和修饰以提高其稳定性和活性, 或将成为未来研究的热点。

参考文献 (References)

- [1] Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A., et al. (1982) Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 1146-1147. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00368a062>
- [2] Wilson, S.T., Lok, B.M. and Messina, C.A., et al. (1982) Crystalline metallophosphate compositions. US Patent No. 4310440.
- [3] 须沁华 (1988) SAPO 分子筛. *石油化工*, **3**, 186-192.
- [4] Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., et al. (1984) Crystalline silicoaluminophosphates. US Patent No. 4440871.
- [5] Cao, G. and Shah, M.J. (2004) US 6680278.
- [6] 赵大庆, 庞文琴, 姚秀琴 (1991) SAPO-5 分子筛的合成与表征. *高等学校化学学报*, **3**, 304-306.
- [7] 张国宏 (1989) SAPO-5 分子筛的合成相图及其性能研究. *石油化工*, **9**, 600-605.
- [8] 于晓波, 王澍, 蒋巍, 刘长玲 (2011) SAPO-5 分子筛的制备与表征. *吉林化工学院学报*, **28**, 4-7.
- [9] 徐立陆, 郝志显, 王利军, 赵海涛, 解丽丽, 袁昊 (2010) SAPO-5 分子筛硅铝比对催化合成二甲醚的影响. *上海第二工业大学学报*, **1**, 36-41.
- [10] 李宏愿, 梁娟, 刘宝祥, 等 (1987) 硅磷酸铝分子筛 SAPO-5 的合成. *催化学报*, **1**, 103-107.
- [11] 黄双艳, 李永红 (2003) 微波技术在分子筛领域的应用进展. *天津化工*, **1**, 13-16.
- [12] Jhung, S.H., Chang, J.S., Hwang, J.S., et al. (2003) Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, **64**, 33-39. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00501-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00501-8)
- [13] 郝志显, 赵海涛, 王利军, 解丽丽, 田震, 李庆华 (2009) 微波辐射法合成 SAPO-5 分子筛中硅铝比对产物结晶度和甲苯吸附性能的研究. *物理化学学报*, **5**, 829-834.
- [14] 高俊萍, 董涛, 王集杰, 王太山, 陈亚芍 (2006) 模板剂的用量对 SAPO-5 分子筛微球大小和形貌的影响. *陕西师范大学学报*, **4**, 73-76.
- [15] 郭军利, 孙艳平 (2006) SAPO-5 分子筛合成技术研究进展. *精细石油化工进展*, **8**, 24-28.
- [16] Derouane, E.G., Valyocsik, E.W. and Von, B.R. (1985) Synthesis of silicophosphoaluminate. EP 0146384.
- [17] Franco, M.J., Mifsud, A. and Perez-Pariente, J. (1995) Study of SAPO-5 obtained from surfactant-containing gels: Part 1. crystallization parameters and mechanism of Si substitution. *Zeolites*, **15**, 117-123. [http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00032-N](http://dx.doi.org/10.1016/0144-2449(94)00032-N)
- [18] Bibby, D.M. and Dale, M.P. (1985) Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems. *Nature*, **317**, 157-158.
- [19] Huo, Q.S. and Xu, R.R. (1990) Syntheses of $AlPO_4-5$, $AlPO_4-11$, $AlPO_4-21$ from non-aqueous systems. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 783-784.
- [20] Sellan, S. and Sinha, A.K. (2004) Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **215**, 149-152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2004.01.014>
- [21] Bandyopadhyay, R., Bandyopadhyay, M., Kubota, Y., et al. (2002) Synthesis of $AlPO_4$ molecular sieves with AFI and AEL structures by dry-gel conversion method and catalytic application of their SAPO counterparts on isopropylation of biphenyl. *Journal of Porous Materials*, **9**, 83-95.

- [22] 高大维, 黄彦, 孙铁, 等 (1997) 正己烷在不同硅含量 SAPO-5 分子筛上的裂化反应特性. *催化学报*, **1**, 68-71.
- [23] 张春虹, 郑嘉明, 等 (2006) 硅磷酸铝分子筛(SAPO-5)的合成. *化学工业与工程*, **2**, 133-137.
- [24] Sridevi, U., Pradhan, N.C., Rao, B.K.B., et al. (2002) Alkylation of benzene with isopropyl alcohol over SAPO-5 catalyst in an integral pressure reactor. *Catalysis Letters*, **79**, 69-73. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1015348402324>
- [25] 刘国珍, 李昉 (1999) SAPO-5 分子筛的酸性及异构化性能. *分子催化*, **1**, 49-53.
- [26] 王淑芬, 王延吉, 高杨, 赵新强 (2010) SAPO-5 分子筛的制备及其催化合成对氨基苯酚. *催化学报*, **6**, 637-644.
- [27] 田晓光, 尹延超, 等 (2013) USY/SAPO-5 复合分子筛的制备与改性及催化合成甲基异丁基酮的工业研究. *石化技术与应用*, **1**, 18-22.
- [28] 肖寒, 刘红光, 杨建国, 于海斌 (2013) 多级孔 SAPO-5 分子筛的合成及其在柴油加氢精制催化剂中的应用. *石油炼制与化工*, **1**, 16-21.