

模板剂对 SAPO-34 分子筛晶粒尺寸和性能的影响

何长青* 刘中民 杨立新 蔡光宇

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

提 要 分别以三乙胺、四乙基氢氧化铵及二者的混合物为模板剂合成了硅磷酸铝分子筛 SAPO-34. 应用 XRD, SEM, DTA 和 NH_3 -TPD 等方法考察了合成产品的物化性能. 所得结果表明, 模板剂的种类对 SAPO-34 的晶粒大小和酸性质有显著影响. 在甲醇转化制低碳烯烃的过程中, 以不同模板剂合成的 SAPO-34 的催化性能也不同, 其中, 以双模板剂合成的分子筛具有较高的低碳烯烃选择性.

关键词 SAPO-34, 模板剂, 晶粒尺寸, 酸性, 甲醇转化

沸石分子筛具有均匀的孔径、大表面和酸性, 在吸附和催化领域中广为应用. 但是, 分子筛的吸附和催化性能还受其它一些因素影响, 例如, TS-1 型钛硅分子筛对酚类的羟基化反应有优良的催化作用, 可是当它的晶粒太大(大于 $10\ \mu\text{m}$)时, 其催化活性就很差^[1]. 由此可见, 在分子筛合成中对晶粒尺寸的控制是非常重要的. 影响分子筛晶粒尺寸的因素很多, 如我们在硅磷酸铝分子筛 SAPO-34 的合成中发现, 模板剂的种类也能影响分子筛的晶粒大小. 本文考察了 SAPO-34 分子筛合成中所用模板剂对分子筛的晶粒尺寸和性能的影响.

实 验 部 分

1 SAPO-34 分子筛的合成 三乙胺(TEA)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)水溶液(含量为 25%)均为化学试剂, 硅溶胶和假勃姆石为工业产品. 在搅拌下, 将计量的原料按一定顺序混合, 制成凝胶, 装入不锈钢反应釜中, 加热至 $200\ ^\circ\text{C}$ 晶化. 待晶化完全, 分离出固体产物, 水洗、干燥, 得分子筛原粉.

2 表征 采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪测定合成产品的晶相; 用日本电气公司产 JEM-1200EX 电子显微镜观察分子筛晶粒的形貌和大小; 用美国产 2500 型吸附仪测定产品的比表面积; 用美国 PE 公司产 DTA-1700 差热分析仪测定产品的热稳定性; 用 NH_3 -TPD 法测定样品的酸性. 测定前, 先将样品在 $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧除掉模板剂, 再压片制成 20~40 目的颗粒.

3 催化性能 采用连续流动的固定床反应装置评价 SAPO-34 对甲醇转化反应的催化性能, 反应器材质为石英玻璃. 将分子筛原粉于 $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧除去模板剂后, 冷却至室温, 压片、破碎, 筛取 20~40 目颗粒作为催化剂. 反应条件为: 甲醇重量空速 $2\ \text{h}^{-1}$, 反应温度 $450\ ^\circ\text{C}$, 常压. 用在线气相色谱仪分析产物的组成.

1994 年 4 月 7 日收到.

* 通讯联系人.

结果与讨论

1 分子筛合成

在相同的硅磷铝组成、pH 值和水热条件下,采用不同摩尔比的 TEAOH/TEA 模板剂合成了一系列分子筛并进行了表征,其结果列于表 1. 由表 1 可知,所合成的各种产品均为纯净的 SAPO-34 分子筛,其中典型的 X 射线衍射谱如图 1 所示. 图 1 表明,以不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱的峰位相同,但各峰的相对强度不同. 如表 2 所示,当模板剂由 TEA 改为 TEAOH 时,较大角度上的衍射峰的相对强度由弱变强. 这表明,模板剂对 SAPO-34 的结构有影响.

表 1 TEAOH/TEA 的摩尔比对合成 SAPO-34 分子筛的影响

Table 1 Effect of TEAOH/TEA molar ratio on synthesized SAPO-34 zeolite

Sample	TEAOH : TEA (molar ratio)	XRD pattern	BET surface area (m ² /g)
SP05	0 : 1	SAPO-34	—
SP41	0.0067 : 1	SAPO-34	—
SP40	0.0133 : 1	SAPO-34	368.15
SP39	0.0200 : 1	SAPO-34	385.03
SP38	0.0267 : 1	SAPO-34	—
SP37	0.0333 : 1	SAPO-34	—
SP36	0.0667 : 1	SAPO-34	—
SP35	0.1000 : 1	SAPO-34	—
SP34	0.1333 : 1	SAPO-34	—
SP33	0.1667 : 1	SAPO-34	492.56
SP42	1 : 0	SAPO-34	551.76

表 2 XRD 谱峰的相对强度变化

Table 2 The variation of the relative intensities of XRD peaks

Sample	Template	I/I ₀ × 100			
		2θ			
		9.5	16.0	20.5	30.5
SP05	TEA	100	15.3	45.0	4.0
SP38	TEA+TEAOH	100	19.6	49.3	4.6
SP42	TEAOH	100	43.8	100	13.4

2 模板剂对晶粒尺寸的影响

表 1 中部分 SAPO-34 分子筛样品的扫描电镜照片列于图 2. 由图可见, SAPO-34 分子筛为四方晶体. 但模板剂不同时,所合成样品的晶粒尺寸不同,其相对大小顺序为: SP05 > SP38 > SP33 > SP42. 该结果表明: TEA 有利于生成大晶粒, TEAOH 则有利于生成小晶粒;若将两者联用,可以合成大小居间的晶粒,

而且增大 TEA-TEAOH 双模板剂中 TEAOH 的比例时,还能在一定范围内使晶粒由大变小. 同时,表 1 数据显示,随双模板剂中 TEAOH 比例增大,该分子筛表面积也增大.

Flanigen 和徐如人等^[2,3]的研究结果表明,对于磷酸盐分子筛的合成,有机模板剂是分子筛晶化初期晶核形成的模板,对分子筛的结构类型有重要影响. 由于 SAPO-34 分子筛的硅铝比较低^[3],其晶化过程中要涉及硅酸根离子的解聚,(水)凝胶中较高的有机碱浓度将有利于晶核的形成. 因此,所加入的有机模板剂的碱性及其在水热体系中的分散度对晶化初期的总包成核速度有重要影响. 但本试验中除模板剂不同外,其它合成条件(如 pH 值等)均相同,因而我们认为,模板剂对 SAPO-34 分子筛晶粒尺寸的影响主要应归因于模板剂在水热合成体系中分散度的差异. 模板剂的分散度取决于它在水热体系中的溶解性. 在水溶性方面,室温下每 100 g H₂O 中 TEAOH 的溶解度高于 150 g^[4],而 TEA 在 30℃ 的溶解度仅为 5.5 g/100 g H₂O^[5]. 本试验体系中模板剂的含量在 10~50% 之间,因

此,所用的 TEA 不能完全溶解在水中,大部分以聚集态存在于水热体系中,模板剂的分散度较低. 因而在晶化初期形成的晶核数量较少,晶化完全后晶粒数量也较少;然而当模板剂为 TEAOH 时,它能均匀分散于水热合成体系中,晶化时形成的晶核数量,即晶粒数量就比较多. 晶化完全后,生成的分子筛晶体的质量是一定的,故晶粒数多的,晶粒尺寸必然小;晶粒数少的,晶粒尺寸必然就大. 因此,模板剂为 TEA 时 SAPO-34 的晶粒较大,模板剂为 TEAOH 时晶粒便小. 使用 TEAOH-TEA 双模板剂时,其总分散度介于 TEAOH 和 TEA 的分散度之间,合成的晶粒尺寸必然居中. 增大或减少双模板剂中 TEAOH 的比例,就增大或减小了模板剂的总分散度,必然减小或增大晶粒的尺寸. 综上所述,应用双模板剂调节 SAPO-34 晶粒大小的本质主要在于,利用不同模板剂在水热体系中分散度的差异,以改变晶粒数量的方法来调变晶粒尺寸. 因此,该方法有可能用于其它分子筛晶粒尺寸的调节.

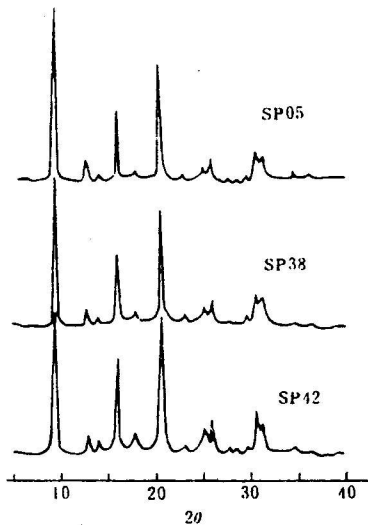


图 1 SAPO-34 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of SAPO-34

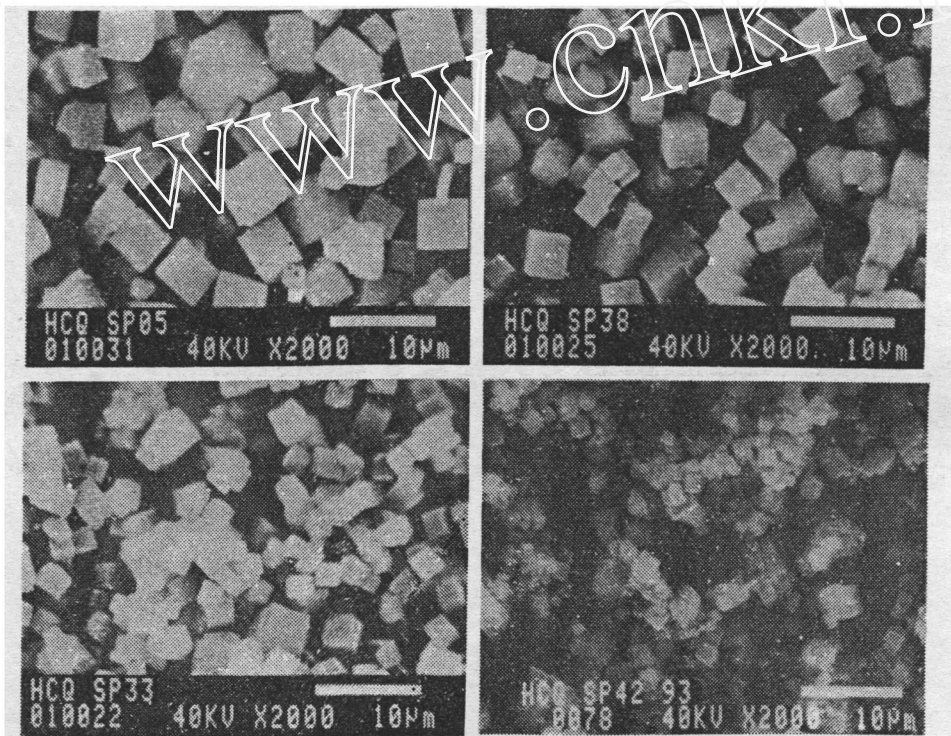


图 2 SAPO-34 的 SEM 照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of SAPO-34

3 热稳定性

图3列出了典型样品的差热分析曲线。其中40~300℃之间很大的负峰是脱水吸热峰,表明SAPO-34有强烈的吸水能力。1000~1200℃之间的小峰为分子筛骨架破坏的放热峰,它表明SAPO-34具有很高的热稳定性。比较图3中各曲线的峰位可知,模板剂的种类对SAPO-34的热稳定性没有明显影响。

4 酸性

图4的NH₃-TPD曲线表明,SAPO-34分子筛具有强、弱两种酸中心,分别对应于480℃和250℃左右。三个样品的两种酸中心的比例关系为:强酸中心,SP42<SP40<SP05;弱酸中心,SP42>SP40>SP05。从每一样品的酸中心的分布看:SP42的强弱两种酸中心的数量相近;SP05的强酸中心远多于弱酸中心;SP40的强酸中心也多于弱酸中心,但其差别不如SP05的悬殊。由表1可知,TEA有利于强酸中心的生成。将TEAOH与TEA联用,能减少SAPO-34的强酸中心,增多弱酸中心。

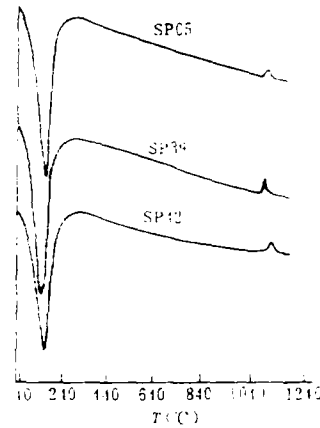


图3 SAPO-34的DTA曲线

Fig. 3 The DTA curves of SAPO-34

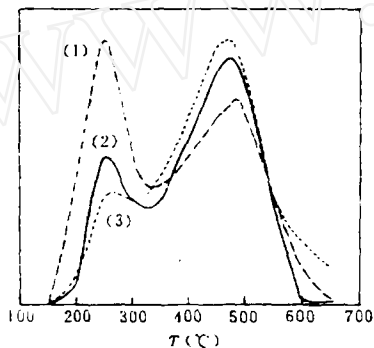


图4 样品的NH₃-TPD谱

Fig. 4 TPD spectra of NH₃ adsorbed on SAPO-34

(1) SP42, (2) SP40, (3) SP05

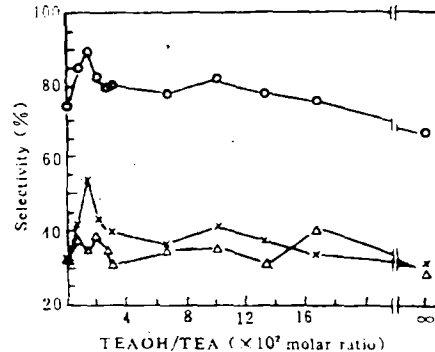


图5 SAPO-34催化甲醇转化反应结果

Fig. 5 Results of methanol conversion catalyzed by SAPO-34

○ C₂~C₄, × C₂~C₃, △ C₂

5 催化性能

将表1所列SAPO-34样品作为催化剂,进行甲醇转化试验。反应进行3 min时取样分析。此时甲醇转化率均为100%,烃类产品中C₂~C₄低碳烯烃的选择性与合成SAPO-34所用模板剂的TEAOH/TEA摩尔比的关系如图5所示:(1)以TEA为模板剂合成的SP05优于以TEAOH合成的SP42;(2)以TEAOH-TEA双模板剂合成的样品优于以TEAOH或TEA单一模板剂合成的样品,且低碳烯烃的选择性随双模板剂中TEAOH/TEA摩尔比的不同而变化,当TEAOH/TEA=0.0067~0.0200时,C₂和C₂~C₃的选择性较高,C₄很少。

由于分子筛的催化作用主要来源于其酸功能。因此对于甲醇转化反应,模板剂对低

碳烯烃选择性的影响主要是通过改变 SAPO-34 的酸性质来实现的。比较图 4 与图 5 可发现: 强酸中心较有利于低碳烯烃的生成, 弱酸中心过多时低碳烯烃的选择性较低, 但要获得最佳选择性, 则要求强、弱两种酸中心在数量上有合理的匹配。试验表明, 将 TEOH 与 TEA 联用, 能够调节 SAPO-34 分子筛的强、弱酸中心的比例, 提高甲醇转化产物中低碳烯烃的选择性。

致 谢 本所黄兴云、曲广卿和苗延芬等同志在测试方面给予了帮助, 特表感谢!

参 考 文 献

- 1 van der Pol A J H P *et al.* *Appl Catal A*, 1992, 92(2): 113
- 2 Flanigen E M *et al.* *Pure & Appl Chem*, 1986, 58: 1351
- 3 徐如人, 庞文琴等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987. 345
- 4 中国医药公司上海化学试剂采购供应站. 试剂手册. 第二版. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 340
- 5 Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 2. Third Edition. New York: John Wiley & Sons, 1978. 274

EFFECT OF TEMPLATE ON CRYSTALLITE SIZE AND PROPERTIES OF SAPO-34 MOLECULAR SIEVE

He, Chang-qing; Liu, Zhong-min; Yang, Li-xin and Cai, Guang-yu

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023*)

ABSTRACT

Silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-34 was synthesized with triethylamine (TEA), tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) and the mixture of TEA and TEOH as template, respectively. The physical and chemical properties of synthesized samples were investigated by XRD, SEM, DTA and NH₃-TPD. The results obtained suggested that the crystallite dimension and acidity of SAPO-34 could be adjusted effectively by changing the molar ratio of TEOH/TEA in synthesis system. The influences of templates on the catalytic properties of SAPO-34 in methanol conversion were observed, and samples synthesized with the mixtures of TEA and TEOH as templates gave higher selectivity for light olefins.

Key words SAPO-34, template, crystallite dimension, acidity, methanol conversion