

SAPO—34 分子筛研究进展

专 论
综 述

谭涓, 何长青, 刘中民*

(中国科学院大连化学物理研究所 116023)

摘要: 论述了 SAPO—34 分子筛在化学合成、结构组成、酸性及催化甲醇或二甲醚制烯烃反应等方面的研究进展。

关键词: 磷酸硅铝(SAPO); 分子筛; 合成; 甲醇制烯烃(MTO)

0 前言

磷酸硅铝(SAPO)系列分子筛是美国联合碳化物公司(UCC)于1984年开发的新型分子筛, SAPO—34为其中一员。其晶体结构类似菱沸石型, 属于小孔沸石, 具有特殊的吸水性能和质子酸性, 可用作吸附剂、催化剂和催化剂载体^[1~3]。以SAPO—34催化甲醇制烯烃(MTO)反应, 低碳烯烃选择性高于90%, 乙烯选择性可达50%以上, 几乎没有C₅以上产物, 充分显示了SAPO—34分子筛催化MTO反应的优越性^[4~6]。近期文献^[7~9]报道, 以Ni改性得到的Ni-SAPO—34分子筛, 低碳烯烃选择性达95%以上, 乙烯选择性可达90%。由甲醇或二甲醚制低碳烯烃是C₁化学中重要的研究课题之一, 由于SAPO—34在这一反应中表现出优异的催化性能, 因而引起各国科研工作者的广泛关注, 并进行了大量的研究。这一课题也是本所承担的“八五”攻关项目——合成气经由二甲醚制低碳烯烃的重要专题之一。本文结合本所的实际工作和国内外的研究成果对有关SAPO—34的合成、结构组成、性质表征、催化性能等方面进展加以介绍。

1 合成

SAPO—34分子筛通常采用水热法合成^[10]。理想的硅源、铝源和磷源分别为硅溶胶、假勃姆石或烷基铝及正磷酸。常用模板剂

为四乙基氢氧化铵(TEAOH)^[11,11]、吗啉(C₄H₉NO)^[11,11,12]、异丙基胺(i-PrNH₂)^[11,13]及新开发的三乙胺(TEA)^[14~16]、二乙胺(DEA)^[17]、呱啶^[18]等。

按照关系式(0.5~10)R (0.05~10)SiO₂ (0.2~3)Al₂O₃ (0.2~3)P₂O₅ (20~200)H₂O(R为模板剂)确定原料组成, 在搅拌的同时, 将计量原料按一定顺序混合, 充分搅拌成凝胶, 装入不锈钢高压釜中, 封闭加热到150~250℃, 在自身压力下, 进行恒温晶化反应, 待晶化完全后, 将固体产物经过滤或离心分离, 水洗并干燥后, 即可得SAPO—34分子筛原粉。

1.1 SAPO—34合成的影响因素

沸石的合成是个相当复杂的过程, 会受到许多因素的影响, 成功地合成SAPO—34分子筛取决于反应物的组成、模板剂的种类和浓度及晶化条件等。

1.1.1 反应混合物组成的影响

反应混合物的组成是影响沸石产品和合成过程的主要因素。反应混合物的配比不同, 酸碱条件不同, 合成沸石的品种也不同^[10,19]。

1.1.2 模板剂的影响

在SAPO—34的合成中, 模板剂的影响不

*通讯联系人

可忽视。它的重要性不仅表现在其结构导向作用上,而且能够控制硅在骨架上的分布^[11],因此,采用不同的模板剂合成体系,对产品的合成条件、产物性质都有显著的影响。采用不同模板剂合成体系的典型合成条件见表 1。

表 1 采用不同模板剂合成 SAPO—34 分子筛的典型合成条件

样品	配比条件					<i>t</i>	反应时间	文献
	TEMP	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O			
Morpholine	2.0	0.6	1.0	1.0	60	200	48	12
TEAOH	2.0	0.3	1.0	1.0	49	200	120	1
TEA	1.2	0.5	1.0	0.9	50	200	50	15
DEA	2.7	0.8	1.0	2.2	53	200	72	17
<i>i</i> -PrNH ₂	1.0	0.6	1.0	1.0	50	200	51	1
TEAOH/ Pr ₂ NH	1.0/1.5	0.6	1.0	1.0	50	200	24	1
TEAOH/ TEA	0.4/0.6	0.3	1.0	1.05	100	200	100	20
Piperidine	1.1	0.8	1.0	0.6	100	200	240	18

表 2 结晶相随反应混合物中模板剂用量的变化^[14,19]

TEAOH/P ₂ O ₅	XRD 物相分析	TEA/M*	XRD 物相分析
1.0~1.25	SAPO-5	≤0.96	SAPO-5
1.25~2.0	SAPO-5 + SAPO-34	0.96~1.15	SAPO-5 + SAPO-34
2.0~3.0	SAPO-34	1.15~1.92	SAPO-34

$$* M = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$$

其原因可能有两种^[14],其一,SAPO 分子筛的骨架结构是由 SiO₂、PO₂⁺ 和 AlO₂³⁻ 3 种四面体按一定方式相互连接而成,模板剂用量不同,它们相互连接时受到的模板作用就不同,因而它们连接的顺序和取向也将不同,最终产生不同结构类型的晶相;其二,不同模板剂自身酸碱性不同,用量不同则反应体中 pH 值及其变化规律也不同,因而 Si、P、Al 存在状态也不同,引起产物结构类型的变化。

在 SAPO—34 的合成中,模板剂不仅对合成纯相的 SAPO—34 起着关键作用,对晶核的生成、晶粒的生长及合成产物的组成、酸性等都有很大影响^[21]。以 TEAOH 和 TEA 两种模板剂合成体系的比较来看,TEA 有利于生成大晶粒,而 TEAOH 则有利于生成小晶粒;TEAOH 作为模板剂比 TEA 更有利于硅进入骨架;在 SAPO—34 合成中,TEA 有利于较多强酸中心的生成,而 TEAOH 则有利于生成数量相当的强、弱两种酸中心。采用三乙胺-四乙基氢氧化胺 (TEA-TEAOH) 两种模板剂联用可实现对 SAPO—34 分子筛晶粒大小和强、

在 SAPO—34 的合成中,反应混合物中即使 Al、P、Si 的量保持不变,只改变模板剂用量,也能使 Si、Al、P 所处的状态发生变化,以致在相同晶化温度下,得到结构完全不同的产物^[19],如表 2 所示。

弱酸中心比例的调度,进而改善其催化性能。

1.1.3 晶化条件的影响

晶化温度和晶化时间是分子筛合成的两个重要参数。一般来说,升高温度可加速晶核的生成。因此,随着晶化温度的升高,诱导期缩短,SAPO—34 的晶化速率显著提高,晶化时间缩短。如 Inui 的快速合成法^[8],将初始凝胶由室温加热至 160,再以 1.5 /min 的速率升温至 200,恒温晶化 4h,即可得到 SAPO—34 产物。

在相同晶化温度条件下,不同模板剂对 SAPO—34 晶化速度的影响不同^[14],TEA 和 TEAOH 两种模板剂对 SAPO—34 晶化速率的影响见表 3。从表 3 可见,三乙胺体系的晶化速度远快于四乙基氢氧化铵体系。原因之一可能是^[14],TEAOH 一般以稀水溶液(浓度为 10%~30%)与其他原料混合,混合时无剧烈反应;而 TEA 是以纯组份形式加入混合物的,由于三乙胺有碱性,混合时能与磷酸和硅酸等剧烈反应放热,使混合物温升达 20 以上,这种现象也说明三乙胺与 P、Si 原子之间有较强的作用,有利于加快晶化过程。

1.1.4 SAPO—34 分子筛的生成机理

SAPO—34 分子筛作为一种新型分子筛,对其生成机理还缺乏深入的研究。到目前为

止,关于它的生成机理存在两种假定,一种是硅取代机理,另一种是硅直接参与晶化机理。第一种机理必然导致硅在分子筛骨架上分布的不均匀性,而第二种则可得到较均匀的骨架结构。关于硅取代机理^[2,3,12,13,22,23]的实验依据较多。有关硅进入磷酸铝骨架的方式又存在两种可能:(1)硅取代 P;(2)2Si 取代 Al + P。如果按第一种方式取代,则导致 SAPO 分子筛形成带净负电荷的阴离子骨架,并因而具有阳离子交换性质和潜在的 B 酸中心,B 酸中心浓度与所取代的 Si 原子数密切相关。而第二种方式,则无法产生骨架电荷。

表 3 模板剂对 SAPO—34 晶化速率的影响^[21]

样品	模板剂	晶化时间(h)	结晶度(W%)
SP—1	TEAOH	71	12
SP—2	TEAOH	120	100
SP—3	TEA	48	100

* 晶化温度为 200

Prakash 认为^[12],在低硅含量的情况下,SAPO—34 的合成是按照硅取代机理中第一种方式(即 Si 取代 P)进行的;而硅含量较高时,则有第二种方式(即 2Si 取代 Al + P)协同进行。由图 1 可见,高硅 SAPO—34 沸石骨架中共有 5 种硅结构单元 Si(nAl),其中 n = 0 ~ 4,从 Si(4Al)到 Si(0Al),其化学位移依次降低。由各峰程度的比较可见,大部分 Si 原子进入骨

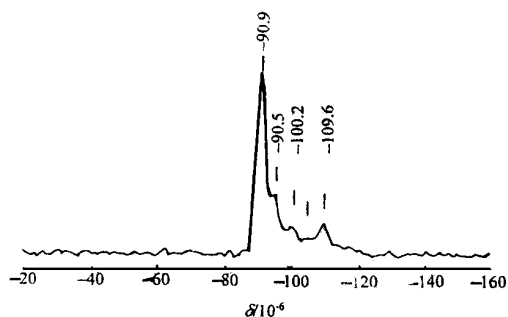


图 1 SAPO—34 的²⁹Si MAS NMR 谱

架是按第一种方式进行的。

关于 SAPO 分子筛生成机理的研究还不够深入,其机理的完善还有待于实验验证。

1.2 Me-SAPO—34 的合成

近年来人们已成功地将各种元素引入 SAPO—34 分子筛骨架上,得到称为 MAPSO 或 ELPSO 的分子筛,并出现了某些新的结构和性能^[3]。

Me-SAPO—34 的合成有两种方式,一种是在合成过程中通过起始原料的改变将金属离子引入分子筛骨架或阳离子位;另一种是在 SAPO—34 分子筛合成后,进行金属离子改性。金属离子的引入会引起分子筛酸性及孔口大小的变化,以其综合效应影响催化反应性能。孔口变小限制了大分子的扩散,有利于小分子烯烃选择性的提高;在 MTO 反应中,由于金属离子对 SAPO—34 分子筛酸中心强度的调变,形成中等强度的酸中心,也将有利于烯烃的生成^[6,8]。

2 结构、组成与酸性

2.1 SAPO 分子筛的结构

SAPO—34 分子筛组成元素为 Si、P、Al 和 O 4 种元素,其元素组成可在适当范围内变化,但一般 $m(\text{Si})/m(\text{Al}) < 1$ 、 $m(\text{P})/m(\text{Al}) < 1$,其分子筛骨架是由 PO_4 、 AlO_4 和 SiO_4 四面体构成的三维骨架结构,因而可得负电性骨架,含有可交换的阳离子,且具有质子酸性。该分子筛的晶体骨架结构^[12,24]为菱沸石型,具有八元环构成的椭圆球形笼和三维孔道结构,孔口大小为 $(4.3 \sim 5.0) \times 10^{-10} \text{ m}$,孔体积为 $\sim 0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$,其空间对称群为 $R3m$,属三方晶系。

表 4 SAPO—34 分子筛的红外骨架振动谱带的归属^[22]

样品	非对称	对称	双六元	T-O
	伸缩振动	伸缩振动	环振动	弯曲振动
SAPO—34	1105	740	636	524
	1040		565	479
菱沸石				432
	1136	738	625	508
	1007	678		452
				426

SAPO—34 典型的 XRD 谱示于图 2^[24]。其晶体的 SEM 照片显示^[19],其结晶的晶粒呈四方体形。红外骨架振动光谱^[22]分析结果(见表 4)

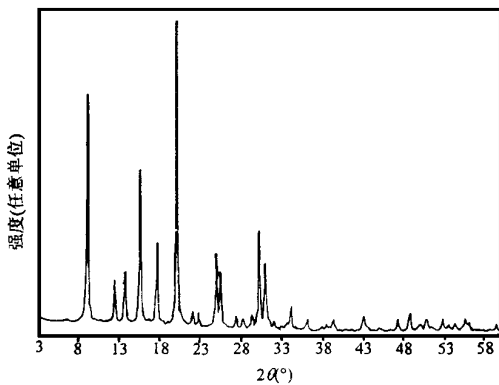


图2 SAPO—34的XRD图谱

表明,SAPO—34的结构类似于菱沸石。

2.2 SAPO—34的组成特征

由 ^{29}Si 、 ^{31}P 、 ^{27}Al MASNMR谱可以测定SAPO—34沸石骨架的结构组成,得到有关沸石骨架中Si、P、Al原子的排列情况(即 SiO_4 和 PO_4 四面体与周围原子连接的结构情况)。

2.2.1 ^{29}Si MASNMR谱^[12,13,22~25]

由不同硅含量的SAPO—34分子筛的 ^{29}Si CP MASNMR谱可见,低硅含量的SAPO—34在 $(-90) \times 10^{-6}$ 处显示一单峰,Blackwell和Patton等认为是由硅取代磷进入骨架形成的单一的 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构单元的特征峰,而高硅含量的SAPO—34则不同,其骨架存在多种硅环境。高硅样品的 ^{29}Si MASNMR谱(见图1),可以将不同硅原子所处的化学环境所对应的共振谱清楚地区分开,说明典型的SAPO—34分子筛的一般组成特征是 $\text{Si}(4\text{Al}) \gg \text{Si}(3\text{Al}), \text{Si}(2\text{Al}), \text{Si}(1\text{Al}), \text{Si}(0\text{Al})$ 。

2.2.2 ^{27}Al MASNMR谱^[12,13,22,24~26]

SAPO-34的 ^{27}Al MASNMR谱显示有两个四极共振峰,其中化学位移为 40×10^{-6} 处所对应的共振峰,说明沸石骨架中大部分Al原子为四面体配位;另一个较小的峰化学位移为 -13×10^{-6} ,相当于沸石骨架中六配位的Al原子。Blackwell认为,它的出现并不意味着骨架Al原子的脱除,而是由于样品中模板剂的存在或吸水作用,造成Al原子与-OH的键合,使相当数量的Al原子以高于四配位的状态存在。经焙烧和脱水的SAPO—34沸石,骨架中只有一种四配位的Al原子存在。

2.2.3 ^{31}P MASNMR谱^[12,13,22,24~26]

SAPO—34为 ^{31}P MASNMR谱只有一个位于 28×10^{-6} 的共振峰,说明沸石骨架中只有一种 $\text{P}(4\text{Al})$ 结构单元存在,与SAPO分子筛骨架中不存在 $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ 键的事实相一致。

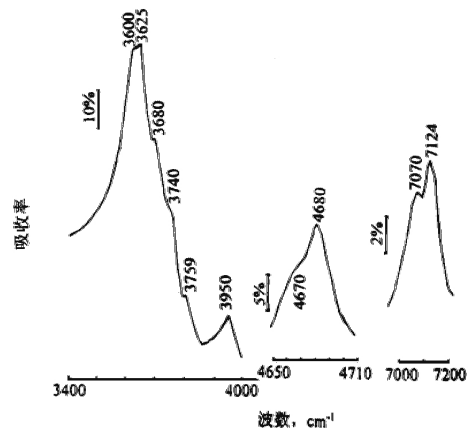


图3 SAPO-34的羟基振动红外光谱

2.3 酸性表征

SAPO—34分子筛合成过程中若不引入碱金属阳离子,其原粉烧除有机模板剂后,即表现出酸性;若引入碱金属阳离子,可通过离子交换使其转化为氢型。其酸强度介于 AlPO_4 和ZSM-5之间^[4]。SAPO—34分子筛的程序升温脱附谱(NH_3 -TPD)显示其具有强、弱两种酸中心,对应的氨脱附温度分别为685 K左右^[21,22]。

表面羟基是产生分子筛表面酸性的重要来源,它的位置和数量及其环境等和催化剂的活性密切相关。SAPO—34的羟基振动红外光谱^[13,23,27]见图3,分析结果见表5。图3中位于 3625cm^{-1} 处的强吸收峰和 3600cm^{-1} 处的肩峰,显示SAPO—34具有两种主要的骨架羟基 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$,它们位于分子筛晶格中的不同位置,其中对应于 3625cm^{-1} 的羟基指向椭圆形笼的中心,而对应于 3600cm^{-1} 的羟基则位于六棱柱内^[23];位于3795、3740和 3680cm^{-1} 的三个弱吸收峰与Peri^[13]在无定形 AlPO_4 中所发现的结果相近,因此属于晶体表面的 $\text{Al}-\text{OH}$ 和 $\text{P}-\text{OH}$ 的伸缩振动引起的吸收峰;另外,在 $3790 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 范围之外有一附加峰,位于 3950cm^{-1} ,Zubkov^[13]认为它是

由水合羟基引起的。研究结果表明^[31], SAPO—34 中两种主要的骨架羟基 Si—OH—Al 是较强的 B 酸中心,而其 L 酸中心的强度较弱,其酸性的主体是 B 酸,L 酸所占比例很小。

表 5 SAPO—34 的羟基振动红外光谱分析结果^[23]

$\nu^{0-1}\text{OH}$	$\nu^{0-2}\text{OH}$	$\nu^{0-1}\text{OH}$	归属	
3795	7425		Al - OH	
3740	7330		Al - OH - AlorSi - OH	
3680	7210		P - OH	
3625	7124	4680	1055	Si - OH - Al
3600	7070	4670	1070	Si - OH - Al

3 催化性能

SAPO—34 的结构和酸性特征表明,它可用于一些小分子的催化转化反应,由甲醇二甲醚制低碳烯烃仅是其中的一例。SAPO—34 催化甲醇转化反应结果见表 6。SAPO—34 对 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 的选择性高于 80% (m), 乙烯选择性达 40% 以上,明显优于 HZSM-5^[14]。值得指出的是,经过改性处理的 SAPO—34 显示出优异的 MTO 转化性能^[6]。

表 6 甲醇转化反应结果*

催化剂	模板剂	产物组成 (W %)								
		C_1^0	C_2^-	C_2^0	C_3^-	C_3^0	C_4^-	C_4^0	$\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$	芳烃
HZSM-5	-	6.78	13.30	1.20	20.04	9.10	12.20	15.70	49.40	8.30
SAPO—34	TEA	2.86	40.77	2.19	39.42	4.75	5.91	4.10	86.10	0
SAPO—34	TEAOH	3.14	41.29	5.02	33.23	5.99	8.10	3.23	82.62	0
改性 SAPO—34	TEA	1.70	57.57	0.76	37.14	1.91	0.93	0	95.64	0

* 反应条件:固定床,723 K,常压, WHSV = 2h^{-1} , 30min

4 展望

SAPO—34 作为一种新型的催化材料,可用于小分子的择形催化反应,但对它的合成、酸性质及催化性能的研究仍有待于深入。目前它在 MTO 反应中的催化作用已受到充分的重视,也反映出该分子筛的良好的应用前景。以下几方面的问题值得进一步研究:(1) 合成方法的改进,包括组成、组份分布的有效控制及合成的廉价化;(2) 有关晶化机理及组成、性质、性能之间内在联系的研究;(3) 新的催化反应领域的应用及吸附剂应用的开发等。

SAPO—34 的优良的催化性能与它特殊的小孔结构和中等强度的酸中心密切相关^[16,28~30]。首先,SAPO—34 的孔口直径限制了 C_5 以上较大分子的生成,其小孔特征有利于小分子烃类的生成和扩散;另外,酸性太强的酸中心倾向于分子量较大的烃类的生成,而 SAPO—34 所具有的中等强度的酸中心限制了乙、丙烯的进一步反应,这些均有利于提高乙烯、丙烯等低碳烯烃的选择性。

大连化物所承担的“八五”攻关课题——二甲醚裂解制低碳烯烃,已完成中试放大试验。采用经工业级放大制备的改性 SAPO—34 分子筛实现二甲醚单程转化率大于 97%, $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 的选择性为 90% 左右,催化剂连续经历 1500 次左右的反应再生操作,反应性能未见明显变化,催化剂损耗与工业用 FCC 催化剂时相当。这一良好结果已达国际先进水平,并因此获得三部委“八五”攻关重大成果奖及中科院科技进步特等奖,为“九五”攻关项目的顺利启动,加快工业化进程奠定了良好的基础。

本文第一作者:谭涓,女,1973 年 12 月生,硕士研究生

参考文献

- [1] Lok B M, Messina C A, Lyle P R, *et al.*, Crystalline silicoaluminophosphate [P]. U S 4440871 (1984)
- [2] Lok B M, Messina C A, Lyle P R, *et al.*, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous inorganic solids [J]. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106: 6092-6093
- [3] 须沁华. SAPO 分子筛 [J]. 石油化工, 1988, 17: 186~192
- [4] Lian J, Li H Y, Zhao S Q, Guo W G, *et al.*,

- Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion[J]. Applied Catalysis, 1990, 64: 31-40
- [5] Ross J, Methanol to olefins[J]. Appl. Catal., 1998, 41: 341
- [6] 中国科学院大连化物所. 合成气经由二甲醚制低碳烯烃鉴定会报告(1995)
- [7] Inui T, Phatanasri S and Matsuda H, Highly selective synthesis of ethene from methanol on a novel nickel-silicoaluminophosphate catalyst [J]. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, 3: 205~206
- [8] Inui T, Phatanasri S and Matsuda H, *et al.*, Highly selective synthesis of light olefins from methanol on the novel metal-containing silicoaluminophosphate[J]. Catalytic Science and Technology, 1991, Vol. 1: 85~90
- [9] Inui T [J]. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, 105: 1441~1467
- [10] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 吉林大学出版社 1987. 347
- [11] Vomscheid R, Briend M, Peltre M J, *et al.*, The role of the template in directing the Si distribution in SAPO Zeolites[J]. J. Phys. Chem., 1994, 98: 9614~9618
- [12] Parakash AM and Unnikrishnan S, Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, 90(15): 2291~2296
- [13] Bodo Zbrowius and Elke Loffler Michael Hunger, Multinuclear MAS n. m. r. and i. r. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves [J]. Zeolites, 1992, 12(2): 167~174
- [14] 何长青, 刘中民, 蔡光宇等. 三乙胺法合成磷硅铝分子筛 SAPO-34 的研究[J]. 天然气化工, 1993, 18: 14-18
- [15] 刘中民, 蔡光宇, 何长青等. 三乙胺法合成磷硅分子筛 [P]. 中国发明专利申请, 公开号 CN1088483(1994)
- [16] Xu Y, Grey C P, Thomas J M, *et al.*, An investigation into the conversion of methanol to hydrocarbons over a SAPO-34 catalyst using magic-angle-spinning NMR and gas chromatography [J]. Catal. Lett., 1990, 4: 251-259
- [17] 何长青, 刘中民, 蔡光宇等. 二乙胺法合成磷硅铝分子筛 [P]. 中国发明专利申请, 公开号 CN1096496(1994)
- [18] Dumttriu E, Azzouz A, Hulea V, Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent [J]. Microporous Materials, 1997, 10(1-3): 1~12
- [19] 李宏愿, 梁娟, 汪荣慧等. 硅磷酸铝分子筛 SAPO-34 的合成[J]. 石油化工, 1987, 16: 340~346
- [20] 何长青, 刘中民, 蔡光宇等. 双模板剂法合成 SAPO 分子筛 [P]. 中国发明专利申请, 公开号 CN1106715(1995)
- [21] 何长青, 刘中民, 蔡光宇等. 模板剂对 SAPO-34 分子筛晶粒尺寸和性能的影响[J]. 催化学报, 1995, 16(1): 33~37
- [22] Sunil Ashtekar, Satyanarayana V V Chilukuri and Dipak K Chakrabarty, Small-pore molecular sieves SAPO-34 and SAPO-44 with chabazite structure: A study of silicon incorporation [J]. J. Phys. Chem., 1994, 98: 4878-4883
- [23] Sergei A Zubkov, Leonid M Kustov and Vadim B Kazansky, Investigation of hydroxyl groups in crystalline silicoaluminophosphate SAPO-34 by diffuse reflectance infrared spectroscopy [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991, 87(6): 897~900
- [24] Anderson M W, Sulikowski B, Barrie P J, *et al.*, In situ solid-state NMR studies of the catalytic conversion of methanol on the molecular sieve SAPO-34[J]. J. Phys. Chem., 1990, 94: 2730~2734
- [25] Blackwell CS and Patton R L, Aluminum-27 and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of aluminophosphate molecular sieves[J]. J. Phys. Chem., 1984, 88: 6135~6139