

## 双模板剂法控制 SAPO-34 分子筛的晶粒尺寸

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)

**摘要** 分别在  $\text{NEt}_3$ , TEAOH 和 TEAOH- $\text{NEt}_3$  双模板剂存在下合成了磷酸硅铝分子筛 SAPO-34. 考察了模板剂的组成对 SAPO-34 的晶粒尺寸、比表面、热稳定性和对甲醇转化反应催化性能的影响. 实验表明, 采用 TEAOH- $\text{NEt}_3$  双模板剂法, 能有效地控制 SAPO-34 的晶粒尺寸. 以微量的 TEAOH 与  $\text{NEt}_3$  为双模板剂合成的大晶粒 SAPO-34 分子筛, 对甲醇转化产物中  $\text{C}_2^=$  和  $\text{C}_2^- - \text{C}_1^-$  烯烃的选择性有显著提高.

**关键词** SAPO-34 分子筛, 晶粒尺寸, 双模板剂法, 四乙基氢氧化铵, 三乙胺, 甲醇转化反应.

### 1. 前 言

沸石分子筛具有表面积大和孔径均匀的特点, 因此它在作为催化剂时具有活性及选择性高的优点. 然而, 分子筛的催化性能和吸附性能还会受到其它一些因素影响. 其中之一就是它自身的晶粒尺寸. 例如, 对烃类氧化反应有较高的活性和选择性的 TS-1 分子筛, 当其晶粒太大时, 催化活性很差<sup>[1]</sup>. 因此, 在分子筛合成中对其晶粒大小的控制显得十分重要. 常用于控制晶粒尺寸的主要参数有: 晶化温度、晶化时间、凝胶浓度、加盐与否、缓冲剂、稳定剂及搅拌速度等. 我们在合成磷酸硅铝分子筛 SAPO-34 时发现: 不同模板剂对晶粒大小有显著影响. 本文介绍四乙基氢氧化铵-三乙胺双模板剂法调节 SAPO-34 晶粒尺寸的规律及对性能的影响.

### 2. 实验部分

#### 2.1 SAPO-34 分子筛的合成

**2.1.1 原料** 磷酸、四乙基氢氧化铵(TEAOH)和三乙胺( $\text{NEt}_3$ )为分析纯试剂, 硅溶胶和假勃姆石(铝源)为工业产品.

**2.1.2 合成方法** 在搅拌下将计量的原料按一定顺序混合, 制成凝胶, 装封入不锈钢高压釜中, 加热至 200 C 晶化. 待晶化完全将固体产物分离出, 经水洗、干燥、得分子筛原粉.

#### 2.2 测试

采用日本产理学 D-9C 型 X-射线衍射仪测定合成产品的晶相, 用北京科学仪器厂出产的 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜测定分子筛的形貌和尺寸; 用美国产 2500 型吸附仪测定产品的比表面; 用美国 PE 公司 DTA-1700 型差热分析仪测定产品的热稳定性.

1993 年 10 月 18 日收到初稿, 1993 年 12 月 23 日收到修改稿.

### 2.3 催化性能考察

采用固定床反应装置评价 SAPO-34 分子筛对甲醇转化反应的催化性能. 将分子筛原粉于 550℃ 焙烧 6 h 后, 冷却至室温, 压片、破碎, 取 20—40 目筛分作为催化剂. 将 1.28 g 催化剂装入反应器, 首先在 500℃ 用 N<sub>2</sub>(60 ml/min) 吹扫 1 h, 再降温至 450℃, 用 N<sub>2</sub> 将甲醇带入反应器. 甲醇的重量空速是 2 h<sup>-1</sup>. 用在线气相色谱仪分析反应产物.

## 3. 结果与讨论

### 3.1 SAPO-34 分子筛的合成

采用相同 Si、Al、P 组成及 pH 值和水热合成条件, 在不同组成的模板剂存在下合成了一系列磷酸硅铝分子筛. 各模板剂组成和产品的 X-射线粉末衍射测定结果列于表 1, 其中典型

表 1 合成 SAPO-34 的模板剂组成

Table 1 The composition of template synthesizing SAPO-34

Sample No	TEAOH : NEt <sub>3</sub> in synthesis (mole)	XRD pattern	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
SP05	0.0000 : 1	SAPO-34	—
SP41	0.0367 : 1	SAPO-34	—
SP40	0.0133 : 1	SAPO-34	368.15
SP39	0.0200 : 1	SAPO-34	385.08
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
SP12	1.0000 : 0	SAPO-34	551.76

的 X-射线衍射谱描绘于图 1. 由表 1 可见, 分别在 TEAOH, NEt<sub>3</sub> 和不同比例的 TEAOH-NEt<sub>3</sub> 双模板剂存在下都能合成出纯净的 SAPO-34 分子筛. 由图 1 可见, 在不同组成的模板剂存在下合成的 SAPO-34 的衍射谱的谱峰位相同, 但相对强度有差别. 例如, 2θ 为 20.5° 的特征峰的相对强度, SP05, SP39 和 SP42 分别是 46, 54 和 100. 由此可推测, 在它们的某些细微结构(如孔径分布)可能有差别.

### 3.2 TEAOH-NEt<sub>3</sub> 双模板剂调节 SAPO-34 晶粒尺寸及对热稳定性的影响

表 1 中 SP05、SP34、SP39 和 SP42 样品的扫描电镜照片列于图 2. SAPO-34 为类菱沸石结构, 晶形为四方体, 这在样品 SP05、SP39 和 SP34 的照片中清晰可见. 而样品 SP42 的照

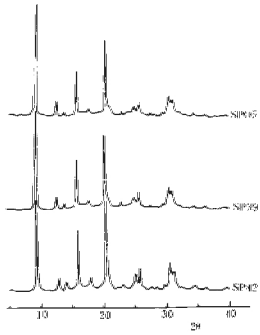


图 1 SAPO-34 的 X-射线衍射谱图

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

片中仅见无规则图形,实际是微小晶体的聚集体.比较各样品的晶粒尺寸可得它们的大小顺序为:SP42<SP34<SP39<SP05.由表 1 可知,NEt<sub>3</sub> 有利于合成大晶粒 SAPO-34,而 TEOAH 有利于合成微晶 SAPO-34.将 TEOAH 与 NEt<sub>3</sub> 联合使用,能合成中间粒度的 SAPO-34.改变 TEOAH-NEt<sub>3</sub> 双模板剂中二者的比例,能有效调节 SAPO-34 的晶粒尺寸;增大 TEOAH/NEt<sub>3</sub> 摩尔比,能减小 SAPO-34 的晶粒尺寸.另一方面,由表 1 所列 BET 比表面数据可知,SAPO-34 的比表面积随着 TEOAH/NEt<sub>3</sub> 摩尔比增加而增大,即随晶粒尺寸变小而增大.

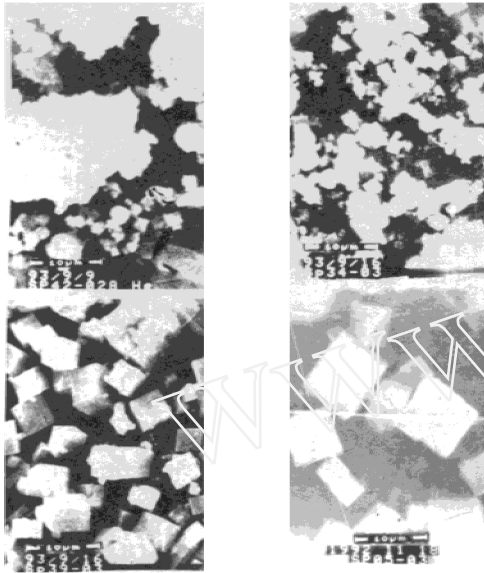


图 2 SAPO-34 的 SEM 照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of SAPO-34 Magnification: 2000.

根据 Flanigen 等人<sup>[2-3]</sup>的研究结果,对于磷酸盐分子筛的合成,有机模板剂虽然不进入骨

www.cnki.net

架,但对分子筛的结构类型和有效合成起着极为重要的作用,几乎是必不可少的原料.如前所述,在本系列 SAPO-34 合成中,除模板剂组成之外,其它条件均相同.因此,我们认为,模板剂的种类和组成对 SAPO-34 晶粒尺寸的影响应归因于它们在水热合成体系中分散状态的差别.对于本试验体系,初始原料中模板剂的量与其它组分总量的比值大于 8/100.室温下,TEAOH 在水中的溶解度高于 150 g/100 g H<sub>2</sub>O 而 30℃ 时 NEt<sub>3</sub> 在水中的溶解度仅有 5.5 g/100 g H<sub>2</sub>O<sup>[4,5]</sup>.当 TEAOH 作为模板剂时,它能均匀地分散于水热体系中,因而在晶化初期的核晶过程中有较多的晶核形成.晶化完全时,晶粒数量较多,粒径必然较小.而 NEt<sub>3</sub> 在水中的溶解度较差,加入的 NEt<sub>3</sub> 不能均匀分散于水热合成体系中,部分以聚集态存在,晶化过程中形成的晶粒数量较小,以晶体长大为主.晶化完全时,晶粒数量较少,粒径必然较大.使用 TEAOH-NEt<sub>3</sub> 双模板剂时,模板剂的总分散度必然介于 TEAOH 和 NEt<sub>3</sub> 二者之间,晶化完全后晶粒的尺寸必然介于二者之间.增大或减小双模板剂中 TEAOH/NEt<sub>3</sub> 比,即增大或减小了模板剂在水热体系中的总分散度,必然减小或增大晶粒的尺寸.综上所述,该双模板剂法调节 SAPO-34 晶粒尺寸的本质在于利用不同模板剂在水热合成体系中分散性的差别,以改变晶粒数量的方法调节分子筛的晶粒尺寸.所以,本方法有可能应用于其它分子筛晶粒尺寸的调节.

图 3 为 SAPO-34 的差热分析曲线.其中,40—300℃ 之间很大的负峰为脱水吸热峰,它表明 SAPO-34 有很强的吸水能力.在 1000~1200℃ 之间的峰为分子筛骨架破坏的放热峰,表明 SAPO-34 分子筛具有很强的热稳定性.对比图 3 与表 1 可知,模板剂的种类及组成对 SAPO-34 的热稳定性没有显著影响.

### 3.3 催化性能

将表 1 所列 SAPO-34 分子筛样品作为催化剂,进行甲醇转化反应试验.反应进行 2 min 后取样分析,结果是各样品对应的甲醇转化率均为 100%.产物中 C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub> 低碳烯烃的选择

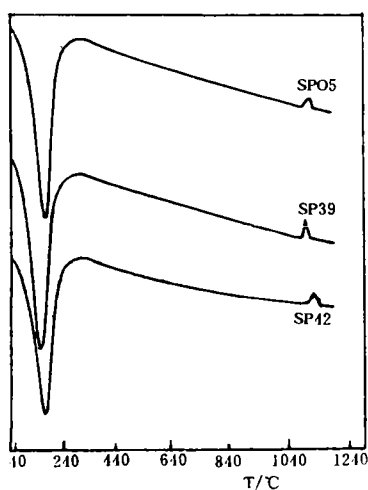


图 3 SAPO-34 的 DTA 曲线

Fig. 3 The DTA curves of SAPO-34

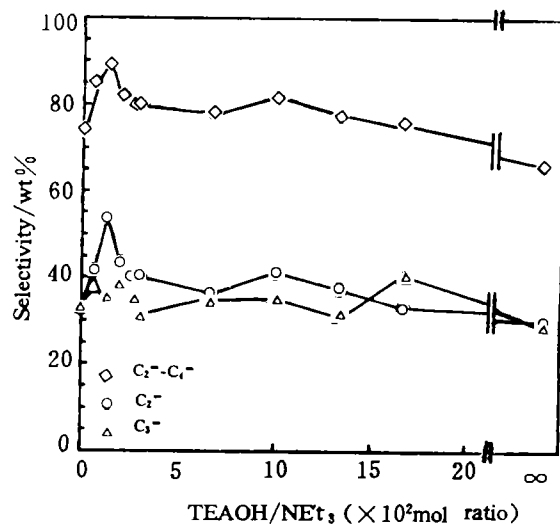


图 4 SAPO-34 催化剂催化甲醇转化反应结果

Fig. 4 Results of methanol conversion catalyzed by SAPO-34

性与合成 SAPO-34 模板剂的组成的关系见图 4.从图 4 可见:①在 NEt<sub>3</sub> 存在下合成的 SP05

优于在 TEAOH 存在下合成的 SP42; ② 在双模板剂存在下合成的 SAPO-34 的选择性较好; ③ 采用双模板剂, 当 TEAOH/NEt<sub>3</sub> 摩尔比从 0.1667 降至 0.0133 时, C<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 C<sub>2</sub><sup>-</sup>-C<sub>4</sub><sup>-</sup> 的选择性逐渐升高, TEAOH/NEt<sub>3</sub>=0.0133 时, 选择性最高; 当 TEAOH/NEt<sub>3</sub> 比继续变小时, 低碳烯烃的选择性逐渐下降; ④ 当 TEAOH/NEt<sub>3</sub>=0.0067~0.0267 时, C<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 C<sub>2</sub><sup>-</sup>-C<sub>4</sub><sup>-</sup> 的选择性较高, C<sub>4</sub><sup>-</sup> 很少。

比较表 1、图 2 和图 4 可知, 较大的 SAPO-34 晶粒有利于 C<sub>2</sub><sup>-</sup>-C<sub>4</sub><sup>-</sup> 低碳烯烃的选择性; 而在 NEt<sub>3</sub> 和微量 TEAOH 构成的双模板剂存在下合成的 SAPO-34, 能够显著提高 C<sub>2</sub><sup>-</sup>-C<sub>4</sub><sup>-</sup> 的选择性。

## 4. 结 论

4.1 采用 TEAOH-NEt<sub>3</sub> 双模板剂合成 SAPO-34 分子筛, 通过改变 TEAOH/NEt<sub>3</sub> 摩尔比, 能够有效调控分子筛的晶粒尺寸及比表面。提高 TEAOH/NEt<sub>3</sub> 摩尔比能使晶粒变小, 比表面增大。

4.2 模板剂的种类对 SAPO-34 的热稳定性没有显著影响。

4.3 模板剂的组成对合成 SAPO-34 催化甲醇转化反应的性能有较显著的影响。在较低的 TEAOH/NEt<sub>3</sub> 摩尔比(0.0067~0.0267)双模板剂存在下, 用合成的较大晶粒 SAPO-34 作为催化剂时, 转化产物中 C<sub>2</sub><sup>-</sup>-C<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 C<sub>2</sub><sup>-</sup> 烯烃选择性显著升高。

致谢: 本所黄兴云、曲广卿、高永敏和苗延芬等同志在测试方面给予了帮助, 特此表示感谢!

## 参 考 文 献

- 1 Van der Pol AJHP et al. . *Appl Catal A*, 1992, **92**(2): 113
- 2 Flanigen E M et al. . *Pure & Appl Chem*, 1986, **58**(10):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”, 3<sup>rd</sup>ed, New York; John Wiley & Sons, 1978, 2: 274

## Adjusting the Crystallite Size of SAPO-34 Molecular Sieve by the Dual Template Method

He Changqing, Liu Zhongmin, Yang Lixing, Cai Guangyu

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

### Abstract

Silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-34 was synthesized with triethyl amine ( $\text{NEt}_3$ ), tetraethylammonium (TEAOH), and the mixture of  $\text{NEt}_3$  and TEAOH as the template respectively. The influences of the composition of template on the crystallite size, BET surface area and thermal stability of SAPO-34 were investigated. The experimental results show that the crystallite size was reduced and BET surface area was increased when the mole ratio of TEAOH vs.  $\text{NEt}_3$  in the dual template system was increased. However, the thermal stability of SAPO-34 was not changed substantially when the template composition was altered. The effect of template's composition was also studied on the catalytic properties for the conversion of methanol to  $\text{C}_2 = \text{C}_4$  light olefins. The results of catalytic test indicated that the selectivity of  $\text{C}_2 = \text{C}_4$  increased remarkably when minute TEAOH was added into  $\text{NEt}_3$  template in the synthesis of SAPO-34 molecular sieve.

**Key words** SAPO-34 molecular sieve, Crystallite size, Dual template method, TEAOH,  $\text{NEt}_3$ , Methanol conversion.