

模板剂对 SAPO-34 分子筛性能的影响

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)

辛 勤 应品良

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘 要 分别以三乙胺、四乙基氢氧化铵以及二者的混合物为模板剂, 采用水热法合成了三种 SAPO-34 分子筛样品。用化学分析、XRD、TPD 和 IR 方法研究了不同模板剂对 SAPO-34 分子筛性能的影响。实验结果表明, 四乙基氢氧化铵有利于硅进入分子筛骨架; 三乙胺有利于生成较多的强酸中心; 将三乙胺与四乙基氢氧化铵联用, 能有效地调变所合成的 SAPO-34 的酸中心分布, 使其对甲醇转化制低碳烯烃具有较高的选择性。

关键词 模板剂, SAPO-34, 酸性质, 甲醇转化

磷酸硅铝分子筛(SAPO_n)是由 SiO₂、AlO₂ 和 PO₄³⁻ 三种四面体单元构成的微孔晶体^[1]。它们的物化性能类似于硅铝沸石, 但又具有一些更优异的特点^[2,3]。同时, 结构不同的 SAPO 分子筛又各有特色。例如在催化剂应用上, SAPO-11 对烃类异构的选择性显著优于 ZSM-5^[4], 而小孔的 SAPO-34 对甲醇转化制低碳烯烃反应的选择性独居(磷)硅铝分子筛之首^[3]。然而, 在不同模板剂体系中可以合成出同一种 SAPO 分子筛^[5], 但其性能会有程度不同的差异。例如, 分别在四乙基氢氧化铵和异丙胺存在下合成的两种 SAPO-34 分子筛的吸水量分别为 42.3W% 和 23.7W%^[2], 表明了模板剂对分子筛性能的强烈影响。本文考察了四乙基氢氧化铵(TEAOH)和三乙胺(TEA)对 SAPO-34 分子筛性能的影响。

1 实验部分

1.1 分子筛的合成

采用相同的硅、磷、铝等原料组成和水热条件, 分别在 TEA、TEA-TEAOH 混合物和 TEAOH 存在下合成三种分子筛原粉: SPO1、SPO2 和 SPO3。将它们于 873K 焙烧, 除掉模板剂后, 转化为氢型分子筛。

1.2 催化性能

用固定床反应器考察 SAPO-34 分子筛对甲醇转化反应的催化性能。将氢型分子筛制成

10~40 目的颗粒,作为催化剂。反应在常压进行,产物组成由在线气相色谱分析,层析柱为 Porapak-QS。

1.3 表征

合成产品的结构由 XRD 鉴定;产品的骨架组成用化学分析法测定;采用氮吸附的程序升温脱附(TPD)和红外光谱(IR)考察分子筛的酸性。IR 测定方法为:将样品加热至 773K,抽空至 0.1Pa 之下。恒温处理 4h 后,降至室温,测定样品的本底 IR 谱。然后再通入 666.6Pa NH_3 吸附后,在不同温度下抽空,测定 IR 谱。所用仪器为 Perkin Elmer 580 型红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 物性

图 1 为合成样品的 XRD 谱。根据文献^[2]可知,三个样品均为纯净的 SAPO-34 分子筛晶体。表 1 列出了所用的模板剂和骨架组成。它表明了模板剂对 SAPO-34 骨架组成有明显的影响:TEAOH 比 TEA 更利于硅进入分子筛骨架。

由图 1 可见,三个样品的 XRD 谱的相对强度不同。如表 2 所示,较大角度上的衍射强度发生了规律性的变化: $\text{SPO1} < \text{SPO2} < \text{SPO3}$ 。这表明三个样品的微观结构有所差别。其主要原因可能在于分子筛骨架中 Si/Al 比不同,晶胞中各原子的排列位置亦有微小的差别。

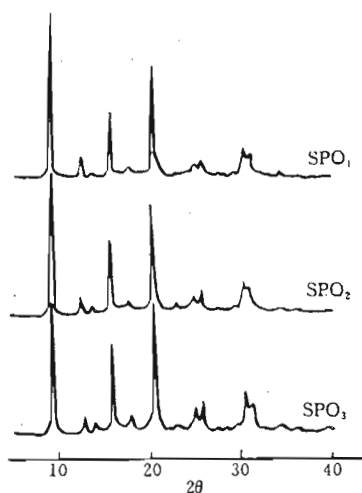


图 1 SAPO-34 的 X 射线衍射谱

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

表 1 分子筛骨架的元素组成

Table 1 The element compositions of molecular sieve framework

Sample No.	TEA: TEAOH in synthesis (mole ratio)	Composition (mole ratio)		
		P	Al	Si
SPO1	1 : 0	0.831	1	0.223
SPO2	70 : 1	0.796	1	0.270
SPO3	0 : 1	0.615	1	0.485

表 2 XRD 谱峰的相对强度变化

Table 2 The variation of the relative intensities of XRD peaks

Sample No.	$I/I_0 \times 100$			
	2θ			
	9.5	16.0	20.5	30.5
SPO1	100	16.3	46.0	4.0
SPO2	100	19.6	49.3	4.6
SPO3	100	43.8	100	13.4

2.2 催化性能

表 3 所示,三个催化剂对甲醇转化制低碳烯烃的反应都具有较高的选择性,但它们之间亦有显著的差别, $SPO2 > SPO1 > SPO3$,其根本原因就在于催化剂合成中所用的模板剂不同,而造成它们各自的物化性质,包括晶粒大小、晶粒的均匀性、骨架组成及酸性的不同。这表明模板剂对 SAPO-34 的催化性能有显著影响: TEA 的效果比 TEAOH 好,而 TEA 和 TEAOH 的混合物的效果更好。

表 3 甲醇转化反应结果

Table 3 The conversion results of methanol^a

Catalyst No.	Hydrocarbon distribution in products /W% ^b								
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅₊	C ₂ ⁺ ~C ₇ ⁺
SPO1	3.56	40.02	2.80	31.70	5.74	10.98	5.20	0	82.70
SPO2	6.19	53.62	1.18	35.55	3.48	0	0	0	89.15
SPO3	1.82	36.59	2.49	37.44	10.98	5.35	5.33	0	79.38

a—reaction conditions; pressure, 1.0×10^5 Pa; carrier, N₂; Cat. 1.28g;

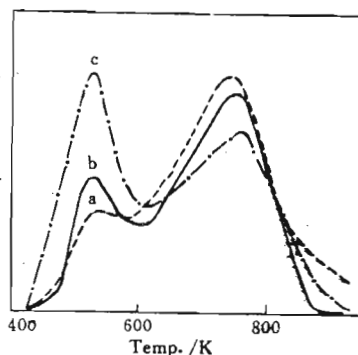
GHSV, 1426h⁻¹; methanol WHSV, 2h⁻¹; reaction temperature, 723K

b—reaction time, 10min; conversional ratio of methanol, 100%

2.3 酸性质考察

2.3.1 NH₃-TPD 法

如图 2 所示,三个样品都有强、弱两种酸中心,分别对应于 753K 和 523K 附近。SPO1 和 SPO2 的强酸中心显著多于弱酸中心,而 SPO3 的两种酸中心的数量相近。同时,弱酸中心分布的相对多少为: $SPO1 < SPO2 < SPO3$; 而强酸中心分布的相对多少为: $SPO1 > SPO2 > SPO3$ 。表明了 SAPO-34 的合成中模板剂对其酸性有显著的影响: TEA 比 TEAOH 更利于强酸中心的生成,而 TEA 与 TEAOH 的混合模板剂减少了强酸中心,增多了弱酸中心。

图 2 SAPO-34 的 NH₃-TPD 谱Fig. 2 NH₃-TPD profiles of SAPO-34

(a) SPO1; (b) SPO2; (c) SPO3

2.3.2 IR 研究

从图 3 的谱线(a)可见,三个样品在 3621cm^{-1} 处都有一个较强的吸收峰。根据文献^[6-8]可知,它属于 SAPO-34 分子筛骨架上 SiOHAl 基团中的 OH 伸缩振动。当样品吸附 NH_3 后, 3621cm^{-1} 处的吸收峰消失,表明 OH 具有 B 酸性。同时,在 1620cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 附近出现两个较强的吸收峰(如谱线 e),根据文献^[3]可知,它们是 L 型和 B 型酸中心。比较谱线 b、c、d、e 可知, L 酸较弱, B 酸较强,各特征峰的强度变化规律亦不同。

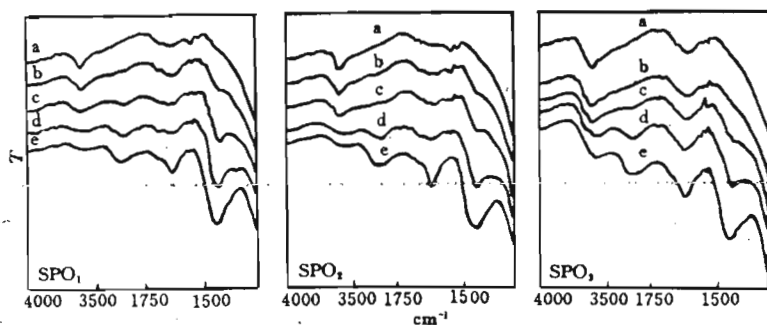


图 3 吸附氨的 SAPO-34 在指定温度抽空后的红外光谱图
Fig. 3 IR spectra of NH_3 adsorbed on SAPO-34 after evacuation at the indicated temperatures

(a) basis; (b) 673K; (c) 573K; (d) 473K; (e) 293K

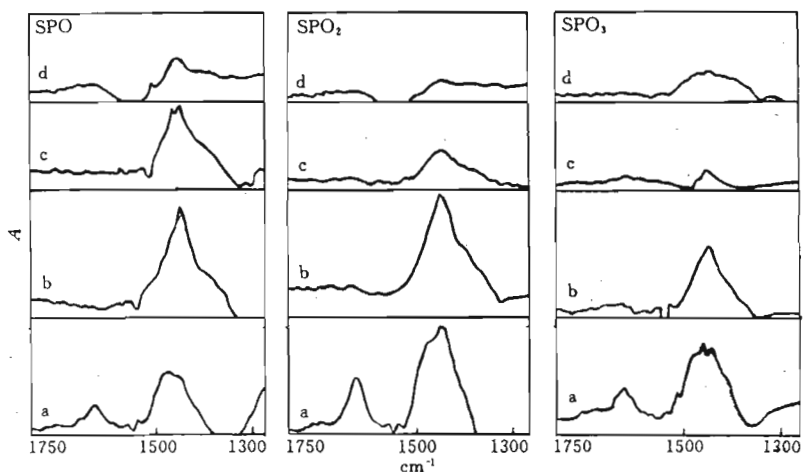


图 4 SAPO-34 的 NH_3 -IR 差谱

Fig. 4 The NH_3 -IR difference spectra of SAPO-34

(a) 293-473(K); (b) 473-573(K); (c) 573-673K; (d) 673K-basis

表 3 SAPO-34 的酸中心分布

Table 3 The distribution of the acidic centers of SAPO-34

Sample	Distribution / %			
	293-473K	473-573K	573-673K	$\geq 673\text{K}$
SPO1	22	31	29	18
SPO2	31	44	14	11
SPO3	48	23	15	14

图 4 为吸附 NH_3 的样品在两个指定温度下抽空脱附后的 IR 谱图相减所得差谱。各差谱下的面积可代表相应的酸中心数,各自在总酸量中所占比例如表 4 所示。图 4 表明,SAPO-34 分子筛的酸性主要来源于 B 酸中心。同时,脱附温度表征了酸中心的强度,即脱附温度越高,酸中心的酸性越强。因此,图 4 和表 4 表明了不同强度的酸中心的分布特点。如果以 473K 作为强、弱酸中心的分界点,则可得出与 NH_3 -TPD 谱对应一致的结果。另外,图 4 与表 4 还描述了 SPO2 有近一半的酸中心(44%)分布在 473~573K 的中强酸范围内,其集中程度是 SPO1 和 SPO3 所没有的。这表明,将 TEA 和 TEAOH 联用,对 SAPO-34 分子筛酸中心的分布规律具有特殊有效的调变作用。

结 论

- (1) 在 SAPO-34 分子筛的合成中,模板剂对其骨架组成有明显影响,TEAOH 比 TEA 更有利于 Si 元素进入骨架。
- (2) SAPO-34 的酸性主要来源于 B 酸中心。TEA 比 TEAOH 更利于强酸中心的生成,将 TEAOH 与 TEA 联用能显著地提高弱酸和中强酸中心的比例。
- (3) TEA-TEAOH 混合模板剂有利于提高 SAPO-34 对甲醇转化产物中低碳烯烃的选择性。

参 考 文 献

- 1 Lok B M, Messina C A, Patton R L et al. *J Am Chem Soc*, 1984, **106**(20):6092
- 2 Lok B M, Messina C A, Patton R L et al. *Eur Pat EPO* 103 117, 21 Mar, 1984
- 3 徐如人,庞文琴,屠昆岗等. 沸石分子筛的结构与合成, 长春: 吉林大学出版社, 1987:345
- 4 Pujado P R, Rabo J A et al. *Catalysis Today*, 1992, **13**(1):113
- 5 Flanigen E M, Patton R L, Wilson S T. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **37**:13
- 6 Hegde S G et al. *Zeolites*, 1988, **8**(2):137
- 7 Zubkov S A, Kustov L M et al. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, **87**(6):897
- 8 Zibrowius B, Loffler E, Hunger M. *Zeolites*, 1992, **12**(2):167

EFFECTS OF TEMPLATES ON PROPERTIES OF SAPO - 34 MOLECULAR SIEVE

He Changqing · Liu Zhongmin · Yang Lixin · Cai Guangyu

(Research Lab. for Acid - Alkali Catalysis, Dalian Institute of

Chemical Physics, Dalian, Chinese Academy of Sciences)

Xin Qin · Ying Pinliang

(National Lab. for Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian)

ABSTRACT Three samples of SAPO - 34 molecular sieve have been synthesized by using triethylamine (TEA) or tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) or and their mixture as template. The influences of the templates on the properties of SAPO - 34 have been investigated with chemical analysis, XRD, TPD and IR. Experimental result showed that TEAOH is helpful to the incorporation of silicon into SAPO - 34 framework, and TEA is suitable for the preparation of SAPO - 34 with stronger acidity. The sample synthesized with the mixture of TEAOH and TEA as template has a special distribution of acidic centers and the highest selectivity of light olefins in methanol conversion.

KEY WORDS template, SAPO - 34, acidity, methanol conversion

127