

# SAPO-34 分子筛的热稳定性及水热稳定性

刘中民 黄兴云 何长青 杨 越 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** 利用高温 X 射线衍射技术, 结合差热分析, 对 SAPO-34 分子筛烧除模板剂及随后吸附-脱附水的过程进行了研究。发现模板剂烧除的强放热效应不会导致分子筛骨架结构的破坏, 活化后的分子筛中吸附-脱附水, 其 X 射线衍射强度可逆地减弱与恢复。高温(800 °C)长时间焙烧及水蒸气处理考察结果表明, SAPO-34 分子筛具有优异的热稳定性和良好的水热稳定性。800 °C 条件下连续焙烧 300 h, SAPO-34 的结晶度仍大于 80%, 但同温度下长时间水热处理将导致 SAPO-34 向无定形转变, 并伴有硅原子向晶体表面迁移。

**关键词** SAPO-34 分子筛, 热稳定性, 水热稳定性

微孔磷酸铝硅(SAPO)晶体是近年来开发出的一类新型分子筛。由于其骨架结构中引入了大量的磷原子, 故该类分子筛具有许多有别于硅铝沸石的特殊性能, 在吸附分离和催化方面有着广阔的应用前景。SAPO-34 的结构类型与菱沸石相同, 属于小孔分子筛。它不但具有特别好的吸水性能, 而且是甲醇或二甲醚转化为低碳烯烃的有效催化剂<sup>[1]</sup>; 在提高低碳烯烃尤其是乙烯的选择性方面, 其性能优于其它类型的分子筛。但是, 曾有报道指出, 磷酸铝硅分子筛的热稳定性低于同结构的硅铝沸石, 且模板剂的烧除及随后的吸附水均可导致骨架结构的破坏<sup>[2-4]</sup>。作者在从事 SAPO-34 分子筛的大量研究中所得出结论与此相反。本工作应用高温 X 射线衍射技术, 结合差热分析和 XPS 等, 对 SAPO-34 分子筛的热及水热稳定性进行了研究。

## 1 实验部分

SAPO-34 分子筛是以磷酸、假勃姆石和硅溶胶为原料, 以三乙胺为模板剂, 在水热条件下合成的<sup>[5]</sup>。本文所用 SAPO-34 分子筛经 X 射线衍射证实为纯净 SAPO-34 晶体。去除模板剂的样品, 由 SAPO-34 原粉经 350, 400, 450 和 500 °C 各恒温焙烧 1 h, 然后在 550 °C 焙烧 3 h 而得到。样品的差热分析(DTA)测试在 PE-1700 型热分析仪上完成。测试条件为: 样品量 45 mg, 空气流速 40 ml/min。常温 X 射线衍射实验在 D/max-rb 衍射仪上进行。采用日本理学 D-9C 型 X 射线衍射仪及高温衍射附件, 对经各种不同处理的样品进行高温 X 射线粉末衍射测试。除特别指明者外, 测试条件均为: Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 24 mA。

## 2 结果与讨论

**2.1 模板剂去除前后的 DTA 与 XRD 结果** 图 1 示出了去除模板剂前后 SAPO-34 样品的 DTA 结果。两种样品除低温区脱附水的吸热峰的大小与位置明显不同外, 中温区亦有很大差别, 原粉样品中有机胺模板剂氧化、分解表现出强的放热效应, 但标志着分子筛骨架破坏的高温区放热峰则基本相同, 峰温点高达 1100 °C。单从 DTA 图中的骨架破坏峰推测, SAPO-34 分子筛应具有很高的热稳定性。模板剂的烧除似应不造成骨架结构破坏。然而, 两种样品的 X 射线衍射结果却显示出明显的差别, 焙烧去除模板剂后的样品, 其 XRD 峰强度大大降低, 如图 2 所示。

1995 年 11 月 13 日收到

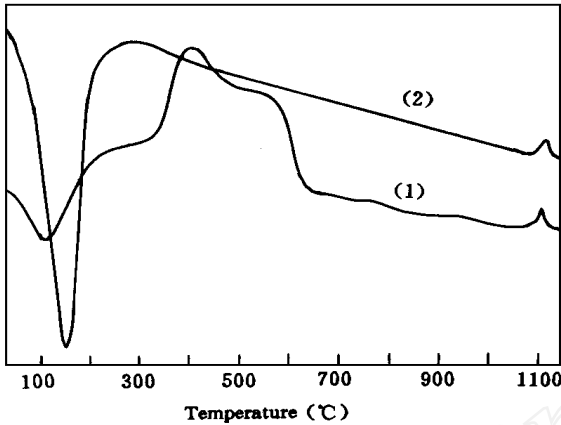


图 1 SAPO-34 样品的 DTA 谱

Fig 1 DTA profiles of SAPO-34

- (1) As synthesized sample,  
(2) Template-free sample

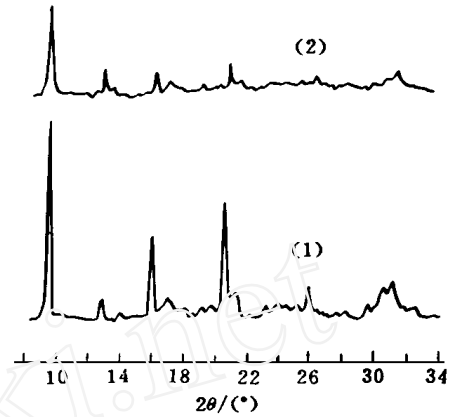


图 2 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of SAPO-34

- (1) As synthesized sample,  
(2) Template-free sample

**2.2 高温 XRD 结果** 对模板剂程序升温烧除及随后吸附水的过程进行了连续监测, 结果示于图 3。随着温度的升高, 模板剂逐渐被烧除, 样品的衍射峰强度普遍增强, 特别是  $2\theta = 9.6$  处的主峰及  $2\theta = 13.2$  处的峰变化最明显。450 时衍射峰强度达到最大并趋于稳定, 直至样品变白, 模板剂被完全烧除 (700)。随后的降温过程, 温度至 140, 样品的衍射峰强度仍基本不变, 至室温才稍微减弱。上述结果表明, 模板剂的烧除过程, 虽然伴有强烈的热效应, 但并不造成 SAPO-34 分子筛骨架结构破坏而引起结晶度下降。

令人感兴趣的是, 降至室温后的上述样品, 放置较长时间或与水汽接触后, 其衍射峰强度明显下降 (图 3(a-7))。造成这一现象有两种可能的原因: 一是高度活化后的分子筛吸附水的强放热效应造成分子筛骨架结构部分破坏; 二是由于水的吸附影响衍射峰强度, 但并未造成晶体骨架结构破坏。为了弄清吸附水是否引起样品结晶度改变, 我们又设计了一组实验, 考察 SAPO-34 分子筛在吸附-脱附水的过程中其 XRD 峰的变化, 结果示于图 3(b)。上述吸水后的样品, 经抽空及升温处理脱附水后, 其衍射峰强度明显增强并恢复, 样品降至室温放空后, 峰强仅稍微减弱; 若再与水汽接触, 峰强则明显减弱, 接触时间越长, 峰强减弱越显著。饱和吸附水后的样品, 在室温下经抽空处理就可使 XRD 峰有较大幅度增强。即样品的 XRD 峰强度随水的吸附、脱附可逆地减弱与恢复。这充分说明, 吸附水仅引起 SAPO-34 分子筛的 XRD 峰强度减弱, 并不造成其骨架结构破坏。

**2.3 分子筛的热稳定性及水热稳定性** 图 1 显示 SAPO-34 分子筛的骨架破坏温度高达 1100, 初步说明它具有较高的热稳定性。本工作选择较苛刻的条件, 重点对其长周期耐热及水热性能进行考察。800 连续焙烧处理对 SAPO-34 分子筛结晶度的影响列于表 1。焙烧时间长达 300 h, 样品的结晶度与经 50 h 焙烧者相当, 仍高于 80%, 说明 SAPO-34 分子筛具有优异的高温热稳定性。

表 1 800 连续焙烧处理对 SAPO-34 分子筛结晶度的影响

$t/h$	0	50	100	150	200	250	300
Crystallinity (%)	100	82.7	85.4	74.0	71.5	79.2	83.2

以 100% 的水蒸气, 在 700, 750 和 800 对 SAPO-34 进行水热处理 2 h, 处理后样品的 XRD 结果示于图 4。经水热处理前后样品的 XRD 强度变化并不明显, 表明即使温度高达

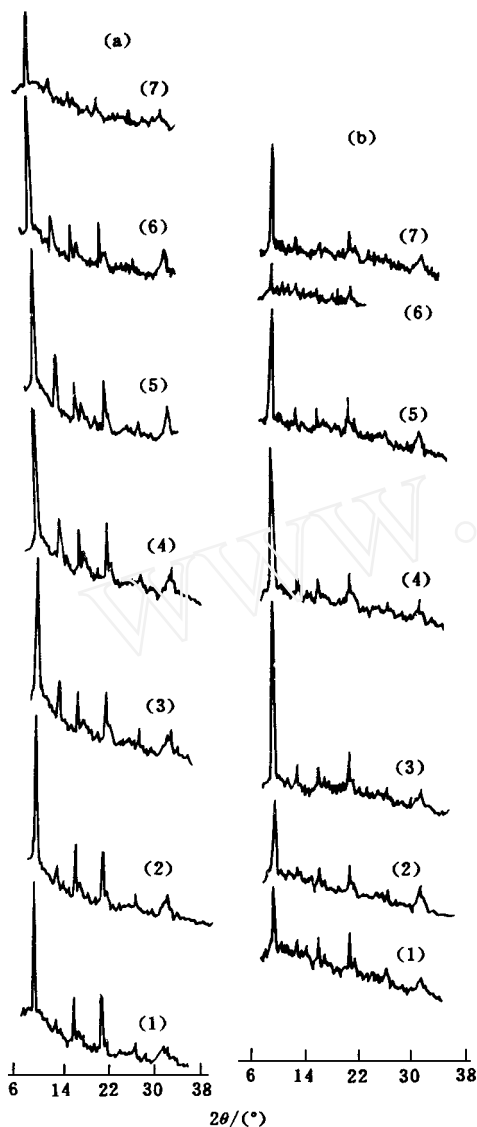


图3 SAPO-34分子筛的XRD谱

Fig 3 XRD patterns of SAPO-34

(a) During calcination

(1) RT; (2) 210 °C; (3) 450 °C; (4) 700 °C; (5) 140 °C; (6) RT; (7) RT, air humidity 60%

(b) During H<sub>2</sub>O adsorption-desorption

(1) RT, H<sub>2</sub>O; (2) RT, 0.3 Pa; (3) 600 °C, vacuum; (4) RT, air; (5) RT, air humidity 70%; (6) air humidity 60% ~ 70%, 50 d; (7) RT, 0.3 Pa

800 °C的水蒸气处理, 在短时间内并不会造成 SAPO-34 分子筛骨架结构破坏。进一步, 我们又在 800 °C, 100% 水蒸气的条件下, 对该分子筛进行了更长时间的水热稳定性考察, 结果列于表 2。相对于焙烧处理, 水热处理对 SAPO-34 分子筛的影响更严重, 时间长时, 将对骨架结构起破坏作用。800 °C, 150 h 的水热处理, 导致分子筛晶体结构完全破坏, XRD 结果显示已转变为无定形。但是, 相对于其它类型的分子筛而言, SAPO-34 仍具有良好的水热稳定性。

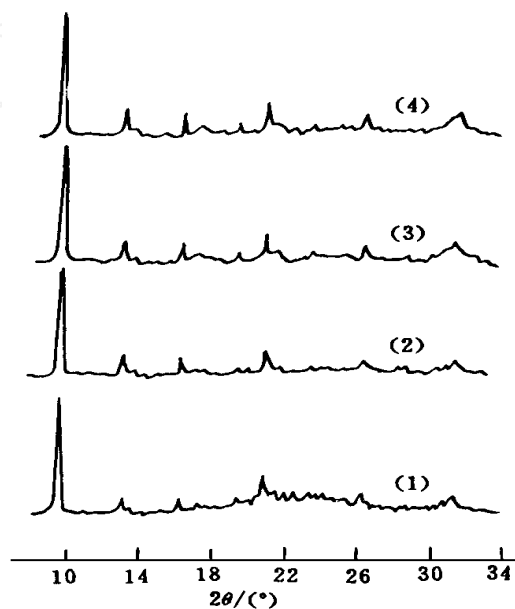


图4 SAPO-34分子筛经不同温度水蒸气处理后的XRD谱

Fig 4 XRD patterns of SAPO-34 before and after steam treatment for 2 h

(1) Untreated sample, (2) 700 °C, (3) 750 °C, (4) 800 °C

对于硅铝沸石, 热或水热处理常伴随着骨架组成发生变化, 铝原子趋于向晶体外表面迁移, 使得表面比体相富铝。SAPO-34 分子筛的 XPS 分析结果(表 3)表明, 经 800 °C 焙烧处理 300 h, 其表面组成仅有微小变化。说明该类分子筛在具有优异的结构热稳定性的同时, 也具有优异的组成热稳定性; 只有经长时间水热处理(800 °C, 65 h)时, 其表面组成才有较明显的变化。与硅铝沸石相反, SAPO-34 分子筛表面比体相具有更多的硅原子, 表面磷原子则部分地向体相迁移。这种现象可以从 SAPO 分子筛

表 2 800 水蒸气处理对 SAPO-34 分子筛结晶度的影响

Table 2 Effect of steam treatment on the crystallinity of SAPO-34 at 800

$t/h$	0	15	30	45	65	100	150
Crystallinity (%)	100	82.0	82.3	81.3	57.9	11.0	0

表 3 800 焙烧及水蒸气处理前后 SAPO-34 分子筛的表面组成

Table 3 The surface composition of SAPO-34 before and after calcination and steam treatment at 800

Sample treatment condition	Surface composition ( $n_{Si}$ $n_P$ $n_{Al}$ )		
Untreated	0.13	0.45	1.00
Calcined for 150 h	0.15	0.43	1.00
Calcined for 300 h	0.14	0.44	1.00
Treated with steam for 65 h	0.21	0.41	1.00

的结构特点及电价平衡原则得到解释。SAPO 分子筛本身是一种亚稳态结构,  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$  和  $Al^{3+}$  均以四面体形式与氧原子配位形成其基本结构单元, 硅氧四面体为电中性, 铝氧四面体带负电荷, 而磷氧四面体带正电荷。为了保持分子筛晶粒及结构局部的电荷平衡, 磷氧四面体更趋向于与铝氧四面体相邻, 高温及水汽的存在将使这种趋势成为可能, 并促使硅原子脱离结构骨架或向晶粒外表面迁移。但因硅原子在全部组成中的比例并不大, 这种迁移作用只有在苛刻的条件下才明显发生。从上述分析可以推测, SAPO 分子筛随着骨架硅原子的增多, 在  $n_{Si}/n_{Al} < 1$  的范围内, 其组成的热稳定性及水热稳定性将下降,  $AlPO_4$  分子筛比 SAPO 分子筛具有更高的组成稳定性。

### 参 考 文 献

- 1 Cai Guangyu, Liu Zhongmin, Shi Renmin *et al.* *Appl Catal, A: General*, 1995, **125**: 29
- 2 Vogt E T C, Richardson J W Jr. *J Solid State Chem*, 1990, **87**: 469
- 3 Briend M, Shikholeslamia A, Peltre M J *et al.* *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1989, (7): 1361
- 4 Goepfer M, Guth F, Demotle L *et al.* *Stud Surf Sci Catal*, 1989, **49**: 857
- 5 刘中民, 蔡光宇, 何长青等. 中国专利: CN 1 087 292A

## THERMAL AND HYDROTHERMAL STABILITY OF SAPO-34 MOLECULAR SIEVE

Liu Zhongmin, Huang Xingyun, He Changqing, Yang Yue,  
Yang Lixin, Cai Guangyu

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

**Abstract** Thermal and hydrothermal stability of SAPO-34 molecular sieve have been studied by using high temperature XRD and DTA techniques. It has been found that the thermal effect during the removal of template does not destroy the framework of SAPO-34 molecular sieve. However, water adsorption on the template-free SAPO-34 causes the intensity decrease of its XRD peaks. After the desorption of water, the intensity of the XRD peaks restores. Calcination at high temperature (800 °C) for a long time (300 h) shows that SAPO-34 possesses good thermal stability (its crystallinity is still greater than 80%). Steam treatment at the same temperature for a shorter time (ca 100 h) will result in the destroy of framework and migration of Si atoms from bulk to surface.

**Key words** SAPO-34 molecular sieve, Thermal stability, Hydrothermal stability