

# CoAPSO-34 分子筛的合成与性能

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)

**提 要** 以三乙胺为模板剂, 在碱性条件下用水热活化法将钴元素引入了硅磷铝分子筛骨架, 合成出 CoAPSO-34 分子筛。实验表明, 在碱性介质中以低价态引入的钴元素首先转化为高价态 Co(III), 然后才进入分子筛骨架。利用 X 射线粉末衍射和红外光谱对其进行了结构分析, 确认钴元素进入了分子筛骨架。利用程序升温氨脱附和氨红外光谱考察了 CoAPSO-34 的表面酸性。将 CoAPSO-34 用作甲醇转化的催化剂时, 随钴含量增高, 催化剂稳定性下降, 反应产物中 C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> 烯烃的选择性升高。

**关键词** CoAPSO-34 分子筛, 三乙胺, 碱性介质, 酸性, 甲醇转化

美国联合碳化物公司在八十年代相继开发了新型的磷酸铝、硅磷酸铝和杂原子磷酸铝等系列的分子筛<sup>[1,2]</sup>, 随后其相应的合成与应用的研究迅速展开。以往文献报导这类分子筛都是在弱酸性或中性介质中合成的<sup>[3-5]</sup>, 然而, 我们采用三乙胺为模板剂时, 只有在碱性条件下才能合成出 SAPO-34 分子筛<sup>[6]</sup>。本文考察了在碱性介质中 CoAPSO-34 分子筛的合成和性能。

## 1 实验部分

**1.1 CoAPSO-34 分子筛的合成** 按文献[6]方法合成 CoAPSO-34 所用原料磷酸(85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、硝酸钴(II)和三乙胺(NEt<sub>3</sub>)均为化学试剂, 假勃姆石(氢氧化铝)和硅溶胶为工业产品。

**1.2 物化性能表征** 用 X 射线粉末衍射(XRD)法测定产品的晶相; 用红外光谱(IR)测定产品的骨架振动; 用程序升温氨脱附(TPAD)和NH<sub>3</sub>-IR 测定样品的表面酸性。NH<sub>3</sub>-IR 测定方法是: 将样品制成自支撑片, 装入红外吸收池, 加热至 773 K, 同时抽空至 0.01 Pa 以下。恒温抽空 4 h 后, 降至室温, 测定样品的 IR 本底谱, 然后通 0.67 kPa 的 NH<sub>3</sub>, 吸附 5 min 后, 在不同温度下抽空 10 min, 测定 NH<sub>3</sub>-IR 谱。所用红外光谱仪为 Perkin-Elmer 580B 型, NH<sub>3</sub> 经纯化处理。

**1.3 甲醇转化实验** 采用固定床石英反应器评价产品的催化性能。将分子筛原粉于 823 K 焙烧除掉模板剂后, 转化为氢型样品, 制成 20~40 目的颗粒催化剂。将 1.28 g 催化剂装入反应器后, 先在 773 K 用氮气活化 1 h, 再调节到适宜温度, 用氮气(60 ml/min)将甲醇带入反应器进行转化反应。用在线气相色谱分析反应产物的组成, 色谱柱填料为 Porapak Q/S。

## 2 结果与讨论

**2.1 分子筛的合成** 表 1 列出了以三乙胺为模板剂时, 各次合成试验的反应初始混合物中钴(II)的添加量及其它条件。图 1 为其晶化产品的 XRD 谱, 其中图 1(2), (3), (4), (5) 与文献

表 1 CoAPSO-34 分子筛的合成条件

Table 1 Requirements for synthesizing molecular sieve CoA PSO-34

| Sample   | Synthesis requirement         |     |              |              | XRD pattern of product |
|----------|-------------------------------|-----|--------------|--------------|------------------------|
|          | $n_{\text{Co}}/n_{\text{A1}}$ | pH  | $T/\text{K}$ | $t/\text{h}$ |                        |
| Co-1     | 0.02                          | 9   | 473          | 48           | CoA PSO-34             |
| Co-2     | 0.10                          | 9   | 473          | 48           | CoA PSO-34             |
| Co-3     | 0.20                          | 9   | 473          | 48           | CoA PSO-34             |
| Co-4     | 0.40                          | 9   | 473          | 48           | CoA PSO-34             |
| SA PO-34 | 0                             | 9.5 | 473          | 48           | SA PO-34               |

Triethylamine as template

[7]中的 CoA PSO-34 的 XRD 结果相符,从而证明晶化产品为 CoA PSO-34 分子筛。相比之下,图 1(5)峰强度比图 1(2), (3), (4)的弱,表明过多的钴添加量会减慢晶化速度。图 1(2), (3), (4)和(5)与(1)有不同程度的差别。图 1(1)与文献[8]中 SA PO-34 的 XRD 数据基本相符,表明该样品具有 SA PO-34 分子筛结构,但它在  $2\theta$  为  $16.6^\circ \sim 17^\circ$  和  $21^\circ \sim 21.5^\circ$  等区间多出一些强度较弱的峰,而且较大衍射角( $2\theta > 10^\circ$ )的各衍射峰强度明显弱于以四乙基氢氧化铵为模板剂合成的 SA PO-34 的相应 XRD 谱峰,这些特点可能暗示:与四乙基氢氧化铵相

比,以三乙胺为模板剂合成的 SA PO-34 在孔结构上有微小的差别。然而,当向合成体系中由少至多地加入钴元素(表 1)后,晶化产品 Co-1, Co-2, Co-3 和 Co-4 的 XRD 谱呈现规律性的变化:(1)  $2\theta$  为  $16.6^\circ \sim 17^\circ$  和  $21^\circ \sim 21.5^\circ$  等区间的衍射峰不断变弱,在图 1(4)上已全部消失;(2) 在较大衍射角( $2\theta > 10^\circ$ )的各衍射峰的相对强度按 Co-1, Co-2, Co-3, Co-4 的顺序不断增强,如在图 1(4)上,  $I_{2\theta=20.5^\circ} > I_{2\theta=9.5^\circ}$ 。这种变化规律可能是钴元素进入骨架后,孔道结构参数发生变化而引起的,因而也是钴元素进入分子筛骨架的证据之一。

样品的红外骨架振动谱提出了钴元素进入分子筛骨架的另一个证据,如图 2 所示。从图 2(1)~(5)可见,在  $714 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰不断增强。由于  $714 \text{ cm}^{-1}$  描述的是分子筛的基本结构单元  $\text{TO}_4$  四面体的对称伸缩振动<sup>[9]</sup>,所以这说明在分子筛骨架中多了一种新的四面体单元。显然,它就是  $\text{CoO}_4$  四面体,从而证明钴元素进入分子筛。由于增加钴元素后,产品的 XRD 谱上没有增加杂质谱峰,所以综合 XRD 和 IR 结果可以判断:在以三乙胺为模板剂的碱性介质中,容易将钴元素嵌入磷酸盐分子筛骨架。

在实验中观察到文献[7]未曾报道过的现象:加入钴(II)的初始反应混合物呈棕红色,待晶化完全后,固体产品及母液都变成了蓝色。这显示钴(II)在晶化过程中变成了钴(III)。根据这种现象可认为,钴是在晶化过程中先由二价态变为三价态后再进入分子筛骨架的。这种方式有利于提高分子筛的稳定性,其理由是:在碱性条件及有三乙胺存在时三价态钴相当稳定( $\text{Co(III)}$ )。Co(II)的标准电极电势在  $0.1 \sim 0.2 \text{ V}$  之间<sup>[10]</sup>,因而在水热条件下 Co(II)容

图 1 分子筛的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of molecular sieves

(1) SA PO-34, (2) Co-1, (3) Co-2,  
(4) Co-3, (5) Co-4

易被空气中的氧氧化成 Co (III); Co (III) 所形成的  $\text{CoO}_4$  四面体具有较高的稳定性, 从而有利于形成稳定的分子筛骨架。金属离子半径与 Pauling 规则 (即形成稳定  $\text{MO}_4$  四面体的条件是  $r_M/r_{\text{O}^{2-}} = 0.225 \sim 0.414$ ) 的偏差越小, 它所形成的四面体越稳定, 也更有利于保持分子筛骨架的稳定性<sup>[11]</sup>。三价态钴比二价态钴的离子半径小得多 ( $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.063 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$ ), 与 Pauling 规则的偏差更小, 形成的  $\text{CoO}_4$  四面体的稳定性较高, 有利于分子筛骨架的稳定性。因此, 三价态钴氧四面体优先进入分子筛骨架, 从而降低了溶液中游离的三价钴的浓度, 促进了二价钴向三价钴的转化。

**2.2 分子筛的表面酸性考察** 图 3 示出了各样品的 TPA 谱, 它表明 CoA PSO-34 有强弱两种酸中心。与 SA PO-34 相比, CoA PSO-34 的酸中心, 尤其是强酸中心较少。随着 Co 含量的增高, 酸中心, 特别是强酸中心不断减少, 弱酸中心减少得很慢。这说明改变钴元素的引入量能够调变 CoA PSO-34 的酸性。

图 4 为样品 SA PO-34, Co-1 和 Co-3 的 IR 和  $\text{NH}_3$ -IR 谱图。从样品本底的 IR 谱图 4(1) 可见, 在  $3600 \text{ cm}^{-1}$  附近 CoA PSO-34 的羟基伸缩振动吸收峰比 SA PO-34 的弱, 且随 Co 引入量的增加而不断减弱, 表明将 Co 引入骨架后, 活性羟基数减少, 如样品 Co-3 在  $3600 \text{ cm}^{-1}$  处只有很弱的吸收峰。样品吸附氨后, 羟基吸收峰消失, 转而在  $1450 \text{ cm}^{-1}$  附近出现吸收峰, 表明分子筛的骨架羟基为 B 酸中心<sup>[9]</sup>。同时, 在  $1620 \text{ cm}^{-1}$  附近也出现较强的吸收峰, 说明分子筛骨架上存在 L 酸中心。比较上述两个峰的强度变化情况可知, 引入钴元素后, 主要引起 B 酸中心的变化, 其数量和强度都明显下降, 且其下降的程度随钴量增加而增大。

**2.3 甲醇转化试验** 表 2 列出了以 CoA PSO-34 及 SA PO-34 为催化剂的甲醇转化反应结果。从反应时间为 2 min 的结果看, CoA PSO-34 对  $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$  的选择性优于 SA PO-34, 且随骨架 Co 含量的增高, 轻烯烃的选择性提高。CoA PSO-34 的稳定性不如 SA PO-34, 且随 Co 含量增加, 稳定性不断下降。由图 4 和表 2 可知, 催化剂稳定性的下降与酸中心数量的减少是同步的, 而催化剂的酸中心强度分布对反应产物的选择性有很大的影响, 例如, 强酸中心较多的

图 3 分子筛的程序升温氨脱附谱

Fig 3 TPA profiles of molecular sieves

- (1) SA PO-34, (2) Co-1, (3) Co-2,  
(4) Co-3, (5) Co-4

图 4 吸附氨的分子筛在指定温度抽空后的红外光谱

Fig 4  $\text{NH}_3$ -IR spectra of molecular sieves after evacuation at given temperatures

(1) Background, (2) 293 K, (3) 473 K, (4) 573 K, (5) 673 K

## SA PO-34 促使较多烷烃的产生

表 2 甲醇转化反应结果

Table 2 The reaction results of methanol conversion\*

| Catalyst | $t/\text{min}$ | Conversion (%) | Hydrocarbon distribution (%) |                        |                        |                        |                        |                        |                           |                 |                    |
|----------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|
|          |                |                | $\text{CH}_4$                | $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_6$ | $\text{C}_3\text{H}_6$ | $\text{C}_3\text{H}_8$ | $\text{C}_4\text{H}_8$ | $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $\text{C}_{5+}$ | $\text{C}_{2-4}^-$ |
| Co-1     | 2              | 100            | 0.84                         | 29.91                  | 1.55                   | 35.88                  | 14.41                  | 14.11                  | 3.30                      | 0               | 79.09              |
|          | 30             | 98.85          | 1.12                         | 41.71                  | 1.37                   | 39.65                  | 5.37                   | 9.25                   | 1.54                      | 0               | 90.61              |
|          | 60             | 32.23          | 2.07                         | 47.69                  | 2.47                   | 44.76                  | 2.47                   | 0                      | 0                         | 0               | 92.72              |
| Co-2     | 2              | 100            | 4.19                         | 36.74                  | 1.33                   | 34.33                  | 9.19                   | 11.89                  | 2.21                      | 0               | 83.06              |
|          | 30             | 93.36          | 1.50                         | 43.91                  | 1.40                   | 37.37                  | 5.39                   | 8.23                   | 1.89                      | 0               | 89.51              |
|          | 60             | 23.47          | 0.46                         | 52.51                  | 5.77                   | 11.57                  | 23.68                  | 0                      | 0                         | 0               | 64.08              |
| Co-3     | 2              | 100            | 2.29                         | 42.38                  | 1.39                   | 37.96                  | 7.66                   | 10.29                  | 2.32                      | 0               | 90.43              |
|          | 30             | 83.83          | 6.28                         | 51.77                  | 1.11                   | 37.13                  | 3.71                   | 0                      | 0                         | 0               | 88.90              |
| Co-4     | 2              | 100            | 4.92                         | 43.49                  | 1.03                   | 35.57                  | 5.01                   | 8.52                   | 1.47                      | 0               | 87.58              |
|          | 30             | 25.85          | 13.95                        | 53.38                  | 6.48                   | 26.90                  | 0                      | 0                      | 0                         | 0               | 80.28              |
| SA PO-34 | 5              | 100            | 2.85                         | 24.29                  | 1.63                   | 31.45                  | 18.45                  | 15.56                  | 5.77                      | 0               | 71.30              |
|          | 21             | 100            | 2.42                         | 29.62                  | 1.88                   | 34.90                  | 11.73                  | 14.87                  | 4.59                      | 0               | 79.39              |
|          | 39             | 99.10          | 2.86                         | 40.77                  | 2.19                   | 39.42                  | 8.86                   | 3.72                   | 2.19                      | 0               | 83.91              |
|          | 56             | 73             | 2.85                         | 41.77                  | 1.88                   | 39.71                  | 5.13                   | 7.36                   | 1.31                      | 0               | 88.84              |

\* Reaction conditions: 723 K, atmospheric pressure,  $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$ 

由上述可得出如下结论: (1) 在以三乙胺为模板剂的碱性条件下, 采用水热晶化法容易将钴元素引入硅磷铝分子筛骨架, 合成出 CoA PSO-34 分子筛; 在碱性条件下, 钴元素是先由低价态转化为三价态后才进入分子筛骨架的 (2) CoA PSO-34 的表面酸性随钴含量的增加而减弱 (3) 将 CoA PSO-34 用作甲醇转化反应的催化剂时, 随钴含量增加, 反应产物中  $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$  烯烃的选择性升高, 但催化剂稳定性下降

## 参 考 文 献

- 1 Wilson S T, Lok B M, Flanigen E M. US P 4 310 440 1982; Lok B M *et al* US P, 4 440 871 1984
- 2 Flanigen E M, Lok B M, Patton R L *et al* In: Murakami Y, Iijima A, Ward J W eds Proceedings of the 7th International Zeolite Conference Tokyo: Kodansha 1986 103
- 3 Lok B M, Messina C A, Patton R L *et al* *J Amer Chem Soc*, 1984, **106**: 6092
- 4 李宏愿, 梁娟, 刘宝祥等 催化学报, 1987, **8**: 103
- 5 李宏愿, 梁娟, 汪荣慧等 石油化工, 1987, **16**: 340
- 6 何长青, 刘中民, 杨立新等 天然气化工, 1993, **18**(6): 14
- 7 布伦特, 马库斯, 弗拉尼金 中国发明专利公开说明书 CN 85 1 03 238 A. 1986
- 8 Lok B M, Messina C A, Patton R L *et al* EP 0 103 117 A 1 1986
- 9 徐如人, 庞文琴, 屠昆刚等 沸石分子筛的结构与合成 长春: 吉林大学出版社, 1987. 345
- 10 Robert C W, Melvin J A, William H B. CRC Handbook of Chemistry and Physics 66th, Ins Boca Raton, Florida: CRC Press, 1985/1986 D 152
- 11 何福成, 朱正和 结构化学 北京: 人民教育出版社, 1979, 252

## INVESTIGATION ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MOLECULAR SIEVE CoAPSO-34

He Changqing, Liu Zhongmin, Yang Lixin, Cai Guangyu

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

Xin Qin, Ying Pinliang

*(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics,*

*Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)*

**Abstract** Cobalt has successfully been incorporated into the tetrahedral site of aluminophosphate-based molecular sieve in alkaline medium with triethylamine ( $\text{NEt}_3$ ) as template, and thus CoAPSO-34 has been synthesized. As observed in synthesis tests, cobalt tends to transform from its lower oxidation state  $[\text{Co}(\text{II})]$  into higher oxidation state  $[\text{Co}(\text{III})]$  before the incorporation into the skeleton of molecular sieve. The results of XRD and IR give the proofs of the incorporation of cobalt into the framework of molecular sieve. The surface acidity of CoAPSO-34 has been investigated with temperature-programmed desorption of ammonia (TPAD) and  $\text{NH}_3$ -IR. CoAPSO-34 has been used as the catalyst for methanol conversion in that the increase of cobalt content lowers the catalyst stability but improves the selectivity for  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  olefins in reaction products.

**Key words** CoAPSO-34 molecular sieve, Triethylamine, Alkaline medium, Acidity, Methanol conversion