

新型磷酸硅铝分子筛 SAPO-56 的合成与表征

田 鹏 许 磊 刘中民 孙承林 黄 韬

(中国科学院大连化学物理研究所, 天然气化工与应用催化研究室, 大连 116023)

摘要 以 N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺(TMHD)为模板剂, 采用水热法在 Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 体系中合成了 SAPO-56 分子筛。固定模板剂和水, 得到 Al-Si-P 三元体系相图。当原料物质的量比为 $0.5 < n(SiO_2)/n(M) < 0.7$ ($M=SiO_2+Al_2O_3+P_2O_5$), $0.15 < n(Al_2O_3)/n(M) < 0.4$ 及 $0.1 < n(P_2O_5)/n(M) < 0.3$ 时, 出现 SAPO-56 合成的纯相区。固定合成凝胶中硅、铝、磷和水的量, 模板剂的用量改变对合成影响较大。 $n(TMHD)/n(P_2O_5) \geq 2$ 时, 产物是纯 SAPO-56。用 XRD, SEM, IR, DTA-TG 和吸附等方法研究了产物的物化性能。结果表明, SAPO-56 分子筛具有较好的热稳定性(骨架坍塌温度为 $1150\text{ }^\circ\text{C}$) 和较大的水吸附量(41%)。SAPO-56 分子筛催化剂对甲醇转化制烯烃反应表现出了良好的催化活性和较高的 C_2 和 C_3 烯烃选择性。

关键词 SAPO-56; 分子筛; 合成; 甲醇转化

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)06-0991-04

$AlPO_4$ 分子筛由 AlO_4^- 和 PO_4^{+} 四面体交替组成, 整个骨架呈电中性, 因而不具有离子交换性能和强酸性^[1,2]。SAPO 分子筛可看作是硅替代 P 或 Al-P 进入 $AlPO_4$ 骨架后形成的。硅的介入使得 SAPO 分子筛骨架呈负电性, 具有可交换的阳离子。根据合成条件和样品中硅量的变化, SAPO 分子筛可呈现出中强酸和强酸的性质^[3]。SAPO-56^[4] 是一种新型结构的小孔分子筛, 具有八元环的三维孔道, 孔径 $0.34\text{ nm} \times 0.36\text{ nm}$ 。目前, 对其合成规律、吸附和热稳定性等的系统研究尚未见报道。本文考察了 SAPO-56 的合成条件、吸附性能和热稳定性等物理化学性质, 并用甲醇转化制低碳烯烃反应考察了其催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及测试条件

N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺(简称 TMHD, 自制); 假勃姆石(工业品); 硅溶胶(25% SiO_2 , 工业品); 磷酸(85%, 沈阳化学试剂厂)。理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪, $CuK\alpha$, 管电流和管压分别为 40 kV 和 50 mA ; HITACHI S-3200N 型扫描电子显微镜; Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 日本岛津 DT-30 系热分析仪, 温度范围 $1\ 200\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气流速 $35\text{ mL}/\text{min}$ 。样品的吸水率用静态吸附法测定。

1.2 原料合成及催化活性评价

按一定物质的量的配比, 于搅拌下依次在烧杯中加入假勃姆石、蒸馏水、磷酸、硅溶胶和模板剂, 强烈搅拌 $30\sim 60\text{ min}$, 使混合物呈凝胶状。将此凝胶装入 100 mL 不锈钢反应釜内, 密封, 加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化后, 离心分离, 于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥得合成型 SAPO-56 分子筛原粉。分子筛样品经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 以除去模板剂, 压片经筛分后取 $20\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 作催化剂。采用固定床评价催化剂的催化性能, 催化剂剂量 1.5 g 。反应前催化剂先于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 通氮气活化 1 h , 然后降至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ (反应温度), 用氮气携带甲醇进料, 氮气流速 $65\text{ mL}/\text{min}$, 甲醇重量空速 2.0 h^{-1} 。在线分析反应产物, 氢火焰检测器, Porapak QS 色谱柱。

收稿日期: 2000-04-25。

联系人简介: 刘中民(1964 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师。从事分子筛合成、催化新材料的开发及应用、固体酸碱催化及其过程和 C₁ 化学与工程研究。E-mail: zml@ms.dicp.ac.cn

2 结果与讨论

2.1 SAPO-56 的晶相与晶貌

所得典型样品[凝胶组成为 $n(\text{TMHD}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 0.8 : 1.0 : 0.6 : 50$, 晶化温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 晶化时间 48 h]的 XRD 谱图及 SEM 照片分别示于图 1 和图 2, 与文献结果一致^[5]. 由图 2 可见, SAPO-56 的晶体呈平面六方形结构, 最大晶粒直径约为 $25\text{ }\mu\text{m}$.

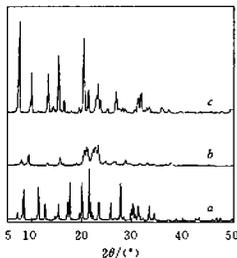


Fig. 1 XRD powder diffraction patterns

a. SAPO-56; b. SAPO-11; c. $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

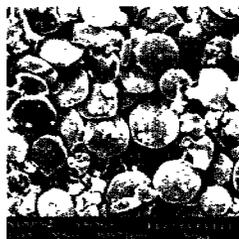


Fig. 2 SEM image of SAPO-56

2.2 反应混合物料组成及晶化时间对合成的影响

SAPO-56 的合成属多元水热体系. 体系中各物料的组成配比、晶化时间和晶化温度对合成产物均有影响. 在固定 H_2O 和 TMHD 用量及特定晶化条件下 [$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{TMHD}) = 9.5$, $n(\text{TMHD})/n(\text{Al} + \text{P} + \text{Si}) = 0.48$, 晶化温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 晶化时间 48 h], 对合成 SAPO-56 的条件进行了系统考察. 得到 SAPO-56 分子筛水热合成的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元体系相图(图 3). 由图 3 可见, 当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{M}) < 0.5$ ($\text{M} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) 时, 局部有 SAPO-56 生成, 但产物多数是含有 SAPO-17 杂晶的 SAPO-56; 当 Si 含量为 0 时, 晶化产物不是 $\text{AlPO}_4\text{-56}$, 而是 $\text{AlPO}_4\text{-17}$ (图 1c). 在 $0.5 < n(\text{SiO}_2)/n(\text{M}) < 0.7$, $0.15 < n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{M}) < 0.4$ 及 $0.1 < n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{M}) < 0.3$ 时, 出现 SAPO-56 合成的纯相区. 原料中的高硅含量有利于 SAPO-56 的合成. 但凝胶中硅含量较高时, 所得的 SAPO-56 结晶度一般较低.

在固定凝胶配比 [$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.8 : 1.0 : 0.6 : 50$] 的情况下, 改变模板剂 TMHD 的加入量, 于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 48 h , 考察模板剂用量对合成的影响. 当 $n(\text{TMHD})/n(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 2$ 时, 产物是纯的 SAPO-56; 模板剂用量降低, 则有未知杂晶或 SAPO-11 与 SAPO-56 共生; 当 $n(\text{TMHD})/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.5$ 时, 产物为 SAPO-11(图 1b). 表明不仅模板剂的种类对合成产品有重要影响, 其用量的改变也会导致产物种类的变化.

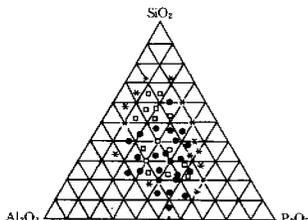


Fig. 3 Ternary phase diagram of SAPO-56

○ SAPO-56; ● amorphous phase; ▲ $\text{AlPO}_4\text{-17}$;

■ SAPO-56 containing other crystal.

选择典型的凝胶配比 [$n(\text{TMHD}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 0.8 : 1.0 : 0.6 : 50$], 于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 考察了晶化时间对 SAPO-56 合成的影响. 所得样品的 XRD 谱图(图 1)中只出现了

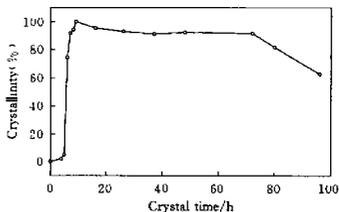


Fig. 4 The crystallization curve of SAPO-56

SAPO-56 分子筛的特征峰, 而无其它晶体存在。以不同晶化时间所对应产物的结晶度作图(结晶度计算方法: 以图 1 中 5 个最强峰的平均强度为基准, 将所有产物中平均强度最大者计为结晶度 100%, 其余的与此最大平均强度相比即得到对应的结晶度), 得到合成 SAPO-56 的晶化曲线(图 4)。由图 4 可见, 在晶化 5 h 时, 凝胶体系中只有很少量的晶体存在; 在 5~9 h 内 SAPO-56 的结晶度迅速增加, 6 h 时即达 74.7%, 9 h 达到 100%。SAPO-56 的合成具有快速晶化的特点, 但此时晶粒很细小。这种晶化曲线变化的特点表明, SAPO-56 的晶化过程属于自发生成核体系, 且成核后的合成体系表现出自催化晶化特征。随着晶化时间的延长, 晶粒进一步长大, 但结晶度有轻微下降。在 14~72 h 之间, SAPO-56 结晶度相对稳定, 72 h 后结晶度开始明显下降, 此时从 XRD 谱图上可以看到有无定型物质存在。

2.3 SAPO-56 的红外骨架光谱

SAPO-56 分子筛的红外骨架振动光谱示于图 5(A)。由图 5(A)可见, 其谱图比较复杂, 经 550 °C 焙烧除去有机胺模板剂后, 其谱峰变得简单, 其中少量吸收峰消失, 但主要特征吸收峰的位置基本相同。SAPO-56 原粉中多余的吸收峰可能是由于模板剂的存在造成的。其中 $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 T—O—T 键的弯曲振动峰; $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 SAPO-56 独特的结构单元振动; 750 和 $1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为内部四面体的对称和反对称振动; 870 和 $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 T—O—T 键的对称和反对称振动; $1\,650$ 和 $3\,440 \text{ cm}^{-1}$ 处为晶格水和羟基振动吸收峰^[6-8]。

图 5(B)为 TMHD 的红外谱图, SAPO-56 原粉焙烧后消失的谱峰与其并无重叠之处。这可能是由于模板剂在分子筛孔道内与分子筛骨架之间发生了强相互作用, 使得模板剂的吸收峰发生位移所致。

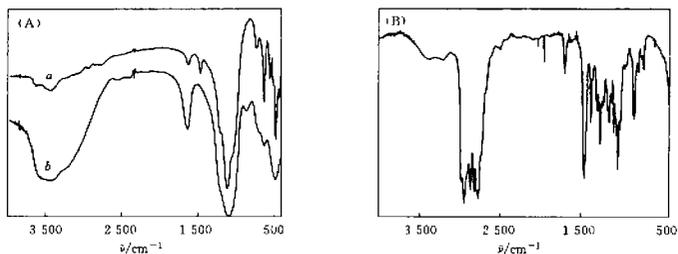


Fig. 5 IR spectra of SAPO-56(A) and template TMHD(B)

a. As-synthesized, b. calcined.

2.4 SAPO-56 的热稳定性及吸附性能

由图 6 可见, 在低温 $\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间 SAPO-56 的 DTA 曲线上有一个吸热峰, 对应的 TG 线样品失重 4.37%, 应为物理吸附的水和模板剂的脱附峰; 在 $250 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, DTA 上出现有 2 个强放热峰, 相应的样品失重为 5.67% 和 8.34%, 可能是部分模板剂的燃烧及残留炭的燃烧放热所致; 在 $1\,150 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右 DTA 曲线上有一个小的放热峰, 对应的 TG 曲线上并无失重现象, 此为高温下骨架倒塌放热所致(分子筛样品在 $1\,150 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后的 XRD 结果显示其为无定型物质), 表明 SAPO-56 分子筛具有良好的骨架稳定性。将一定量的样品于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 后, 用静态吸附法测得其对水的吸附量(表 1)。结果表明, SAPO-56 的吸附性能良好, 对水的吸附量可高达 40%。此外, 随着样品合成原料中硅量的增加, 其吸水量呈下降趋势, 这可能是由于骨架中憎水的硅氧键增加所致。

2.5 SAPO-56 的甲醇转化制烯炔反应催化性能

将 SAPO-56 分子筛于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧除去模板剂后, 用甲醇转化制烯炔(MTO)反应评价其催化性能,

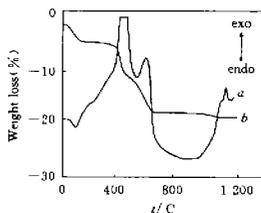


Fig. 6 DTA and TG patterns of SAPO-56

a. DTA curve, b. TG curve.

所得结果见表 2。从表 2 可以看出, SAPO-56 分子筛催化剂在反应初期具有高的 MTO 反应催化活性和 C₂ 和 C₃ 烯烃选择性(70.22%), 但催化剂极易结焦失活, 在 0.5 h 内几乎完全失去其催化活性。这可能是由于 SAPO-56 的孔径小, 而其内部却具有较大的笼, 在反应过程中生成的高碳氢比化合物不易从孔道中扩散出来, 堵塞孔道所致。

Table 1 Gel compositions and adsorption property of SAPO-56^{*}

Sample	Gel compositions					Water adsorption(%)
	TMHD	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	H ₂ O	
SAPO-56-1	2	1	1	0.4	50	41.00
SAPO-56-2	2	0.8	1	0.6	40	37.43
SAPO-56-3	2	0.8	1	0.9	40	31.56

* 13 C, P_{H₂O} = 1 366.6 Pa.

Table 2 MTO reaction results of SAPO-56

t/min	t/C	Conv.%(%)	Product distribution(%)							
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺ +C ₅ ⁺	C ₆ ⁺ +C ₇ ⁺	C ₇ ⁺ +C ₈ ⁺
2	450	100	3.14	35.22	0.42	35.00	11.10	9.43	5.68	70.22
29	450	1.9	22.77	13.86	—	—	—	—	62.38	13.86

* Methanol conversion = X/[X + 2M(Me₂O) + M(MeOH)], X = M(CH₄) + ∑ nM(C_nH_{2n}) + ∑ nM(C_nH_{2n+2}), n = 2~5.

参 考 文 献

- Wilson S. T., Lok B. M., Flanigen E. M., USP. 4 310 440[P], 1982
- Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., J. Am. Chem. Soc. [J], 1982, **104**: 1 146—1 147
- LIU Yun-Ling(刘云凌), WANG Dong-Xing(王东兴), PANG Wen-Qin(庞文琴) *et al.*, Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(10): 1 451—1 454
- Wilson S. T., McGuire N. K., Kirchner R. M., Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1995, **98**: 9—10
- Wilson S. T., Broach R. W., Blackwell C. S. *et al.*, Microporous and Mesoporous Materials. [J], 1999, **28**: 125—137
- XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Gang(屠昆岗) *et al.*, Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis(沸石分子筛的结构与合成)[M], Changchun: Jilin University Press, 1987: 90—126
- Venkateshri N., Hegde S. G., Rajamohanam P. K. *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1997, **93**: 3 411—3 415
- CAI Qiang(蔡强), WEI Chang-Ping(魏长平), XU Yong-Yi(许永宜) *et al.*, Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(3): 344—349

Synthesis and Characterization of SAPO-56, a New Member of Silicoaluminophosphate

TIAN Peng, XU Lei, LIU Zhong-Min*, SUN Cheng-Lin, HUANG Tao

(Natural Gas Utilization & Applied Catalysis Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract The molecular sieve SAPO-56 has been synthesized hydrothermally using *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-dioxane as template. In the Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ medium, phase diagram of SAPO-56 was obtained. Pure phase region of SAPO-56 appeared in the range of 0.5 < n(SiO₂)/n(M) < 0.7 (M = SiO₂ + Al₂O₃ + P₂O₅), 0.15 < n(Al₂O₃)/n(M) < 0.4 and 0.1 < n(P₂O₅)/n(M) < 0.3. The effect of template amount on the synthesis of SAPO-56 was also investigated. Provided that other compositions (Si, Al, P and H₂O) was fixed, it presented pure SAPO-56 crystal in the ratios of n(TMHD)/n(P₂O₅) ≥ 2. The properties of SAPO-56 were characterized by XRD, SEM, TG-DTA, IR and adsorption technique which suggested that SAPO-56 had a good thermal stability and large water adsorption capacity. In the methanol-to-olefins reaction, SAPO-56 catalyst exhibited a high activity and selectivities to C₂, C₃ olefins.

Keywords SAPO-56; Molecular sieve; Synthesis; Methanol conversion (Ed.: Y, V, X)