维普资讯 http://www.cqvip.com

第3期
2003年3月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 19, No. 3
Mar., 2003

硅源量和晶化时间对SAPO-34分子筛结构和性能的影响

刘红星*,[1] 谢在库[2] 张成芳[1] 陈庆龄[2] 杨一青[2]
([1]华东理工大学化工工艺研究所,上海 200237)
([2]上海石油化工研究院,上海 201208)

以吗啡啉为模板剂合成了SAPO-34分子筛,研究了晶化液SiO_2/Al_2O_3比(硅源量)的影响。当$SiO_2/Al_2O_3 \geqslant 0.6$时,能合成出纯净的SAPO-34分子筛;$SiO_2/Al_2O_3 = 1.0$时,分子筛骨架中出现"硅岛"结构,此时合成的分子筛样品具有最高的(乙烯+丙烯)选择性。继续增大硅铝比对(乙烯+丙烯)选择性是不利的。对SAPO-34分子筛晶化历程的研究结果表明,SAPO-34的晶化存在一个最佳晶化时间,在36h左右;此后继续晶化,将会使更多Si原子进入分子筛骨架,形成更多或者更大的"硅岛",使(乙烯+丙烯)选择性下降。

关键词: SAPO-34 **硅源量** **晶化时间** **结构** **催化性能**
分类号: O611.6 O643

0 引 言

SAPO-34分子筛是SAPO-n分子筛家族中的一员,由美国联合碳化合物公司于1982年首先合成得到[1]。SAPO-34分子筛由SiO_2、AlO_2^-、PO_2^+三种四面体相互连接而成,具有类菱沸石的结构,由于其在甲醇催化制低碳烯烃(MTO)中展现出优异的催化性能而备受关注[2,3]。四乙基氢氧化铵、异丙胺或四乙基氢氧化铵和二正丙胺的混合物均可作为合成SAPO-34分子筛的模板剂[1],但是这些模板剂较为昂贵,难以应用于工业之中。吗啡啉是一种廉价的模板剂,由之亦可合成得到纯净的SAPO-34分子筛[4]。SAPO-34分子筛一般在473K下晶化,是合成SAPO-34分子筛合成的最佳温度[1,4]。但有关晶化时间对SAPO-34分子筛合成的影响报道较少,特别是以吗啡啉为模板剂的晶化时间及SiO_2/Al_2O_3比对SAPO-34结构和性能的影响未见报道。本文以吗啡啉为模板剂,研究了不同硅铝比和不同晶化时间下SAPO-34分子筛的合成,发现了SAPO-34分子筛的合成有较佳的硅铝比和一个较佳晶化时间。

1 实验部分

1.1 分子筛的合成与表征

以吗啡啉为模板剂,分别以正磷酸、拟薄水铝石和硅溶胶为磷源、铝源和硅源,不同的SiO_2/Al_2O_3比和不同晶化时间制备分子筛的合成条件如表1所示。实验所用吗啡啉为上海南翔试剂厂生产的化学纯产品(含量 > 98.5%)。将合成得到的分子筛原粉在823K下,经5.0h烧去模板剂,然后压片,破碎成20-40目样品以备催化性能测试。

XRD测试在日本理学D/MAX-1400型X-射线粉末衍射仪上进行,扫描范围5°~50°,电压40kV,电流40mA,Cu $K\alpha$辐射。

SEM测试在日本电子株式会社JSM-35C型扫描电镜仪上进行,SEI 25kV,1×10~11A。

MAS NMR实验在Bruker公司AMX-400型核磁共振仪上进行,^{29}Si的共振频为79.49MHz、^{27}Al的共振频率为104.26MHz、^{31}P的共振频率为161.97MHz,脉冲宽度分别为2μs(对应π/2的脉冲)、0.5μs(对应π/13脉冲)、3μs(对应2π/3的脉冲)对应的循环延迟分别是100s、1s、60s,化学位移的参比样品分别为TMS(四甲基硅)、氯化铝饱和溶液、

收稿日期:2002-07-30。收修改稿日期:2002-12-02。
中石化重点科技攻关项目(No. 401085)。
*通讯联系人。E-mail: lhx_lhx@21cn.com
第一作者:刘红星,男,26岁,博士研究生;研究方向:分子筛催化。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 1　分子筛样品的合成条件

Table 1　Synthesis Conditions of Molecular Sieve Samples

sample	composition of initial gel(mol ratio)					temp. /K	time/h
	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	H_2O	morpholine		
A-1	1.0	1.0	0.1	60	2.0	473	48
A-2	1.0	1.0	0.3	60	2.0	473	48
A-3	1.0	1.0	0.6	60	2.0	473	48
A-4	1.0	1.0	1.0	60	2.0	473	48
A-5	1.0	1.0	1.3	60	2.0	473	48
A-6	1.0	1.0	1.5	60	2.0	473	48
B-1	1.0	1.0	1.0	60	2.0	473	6
B-2	1.0	1.0	1.0	60	2.0	473	12
B-3	1.0	1.0	1.0	60	2.0	473	24
B-4	1.0	1.0	1.0	60	2.0	473	36
B-5	1.0	1.0	1.0	60	2.0	473	60

表 2　考评条件

Table 2　Evaluation Conditions

preheating temperature/K	reaction temperature/K	reaction pressure/Mpa	WHSV/h^{-1}	n_{N_2}: n_{CH_3OH}	weight of catalyst/g
473	723	0.1	1.0	3: 1	2.7

85% H_3PO_4, ^{29}Si 谱、^{27}Al 谱样品转速为 4kHz, ^{31}P 谱样品转速为 5kHz。

1.2　考评装置和实验条件

考评装置采用 (12 × 1mm 的不锈钢管制成的固定床反应器, 内装催化剂 2.7g; 反应产物经气液分离以后, 用在线色谱进行分析气相产物组成。分析仪器为两台 HP4890 色谱, 分别采用 0.32mm × 50m HP Plot Al_2O_3 毛细管柱和 0.53mm × 30m HP Plot Q 毛细管柱, 氢火焰离子检测器。用 HP3395 色谱仪数据机记录图谱并打印分析结果。反应条件如表 2 所示。催化性能考评原料为分析纯甲醇。

2　结果与讨论

2.1　硅铝比的影响

2.1.1　XRD 结果

从图 1 可以看出, 当 $SiO_2/Al_2O_3 = 0.1$ 时, 合成的样品 (A-1) 中仅有少量的 SAPO-34 分子筛, 绝大部分为 SAPO-5 分子筛; $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$ 时, 样品 (A-2) 中 SAPO-34 的生成量增加, 与 SAPO-5 分子筛各占晶化产物的一半左右; $SiO_2/Al_2O_3 = 0.6$ 时, 晶化产物为比较纯净的 SAPO-34 分子筛, 仅在 $2\theta = 9.5°$处的特征峰边出现一个小的杂质峰, 其为何种物质, 尚待进一步的实验确证; $SiO_2/Al_2O_3 = 1.0$、

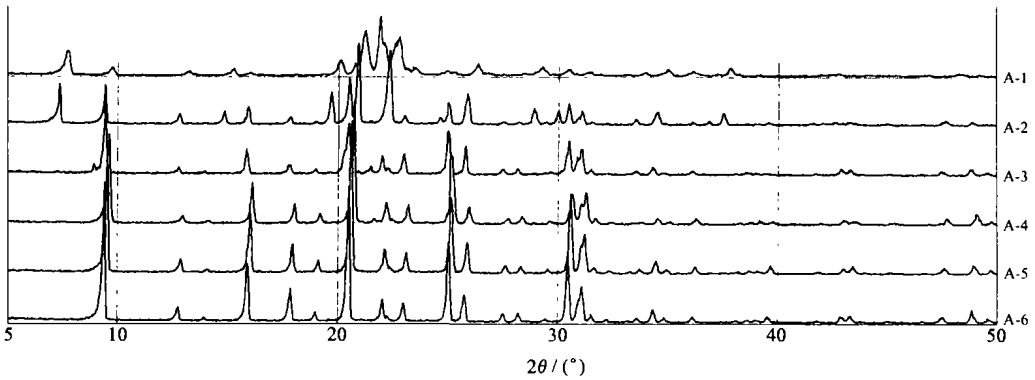

图 1　不同 SiO_2/Al_2O_3 比晶化液合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of samples with different SiO_2/Al_2O_3 ratios in gel

维普资讯 http://www.cqvip.com

1.3, 1.5 的样品 (A-4, A-5, A-6) 均为纯净的 SAPO-34 分子筛。

2.1.2 ^{29}Si MAS NMR 结果

由图 2 可知, 样品 A-1 的 ^{29}Si MAS NMR 谱在 -90ppm 左右出现一个宽峰, 对应于 Si(4Al) 结构, 由硅原子单独取代磷原子得到(硅取代机理 Ⅱ)[4,5], 但由于硅含量低, A-1 的 ^{29}Si MAS NMR 谱的信号噪音比较低。样品 A-3 的 ^{29}Si MAS NMR 谱仅在 -91 ppm 出现强共振峰, 表明 A-3 中不存在 Si(4Al)外的硅结构。样品 A-4 的 ^{29}Si MAS NMR 谱中, 除 -91 ppm 的强峰外, 在 -94ppm、-110ppm 出现小峰, 分别对应于 Si(3Al)、Si(4Si) 结构。这是在取代机理 Ⅱ 和取代机理 Ⅲ (一对硅原子取代一对磷、铝原子) 形成"硅岛"后形成的[4,6]。样品 A-5 的 ^{29}Si MAS NMR 谱相对于样品 A-4 而言, 在 -98ppm, -104ppm 出现小峰, -94ppm 峰增强; A-5 的 MAS NMR 谱一共出现五种硅结构, 分别是 Si(4Al) (-91 ppm), Si(3Al) (-94ppm), Si(2Al) (-98ppm), Si (Al) (-104ppm), Si(4Si) (-110ppm)[5]。样品 A-4, A-5 的 ^{29}Si MAS NMR 谱还在 -112ppm 处出现小峰, 可归属为未进入骨架的无定形硅。Si(4Al)和"硅岛"的平面示意图如图 3 所示。

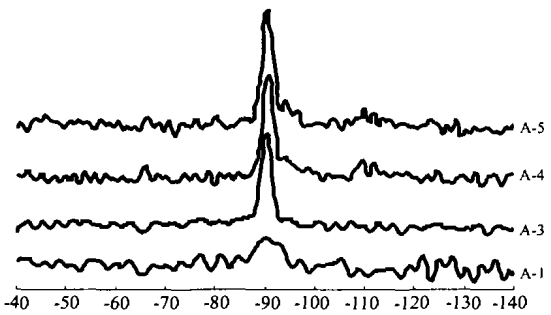

图 2 ^{29}Si MAS NMR 图谱

Fig. 2 ^{29}Si MAS NMR Spectra

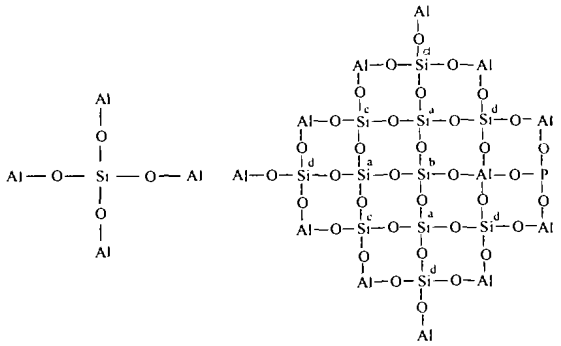

图 3 Si(4Al)(左)、"硅岛"(右)结构示意图

Fig. 3 Abridged general view of Si(4Al)(left) and "silicon island" structure(right)

a: Si(0Al), b: Si(Al), c: Si(2Al), d: Si(3Al)

2.1.3 MTO 反应结果

将样品 A-3, A-4, A-5, A-6 分子筛原粉, 制成 20~40 目的催化剂, 分别对其催化性能进行考评。结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 四个样品具有几乎相同的丙烯选择性, 但乙烯的选择性相差很大, 样品 A-4 有最高的乙烯选择性, 其(乙烯 + 丙烯)选择性亦为最高。样品 A-4 中相对于 A-3 而言, 骨架中出现"硅岛"结构, 而相对于 A-5, 硅结构种类较少。"硅岛"很大程度上决定了分子筛的表面酸性[8,9]。表 3 的结果表明, A-4 的表面酸性有利于高的乙烯选择性; "硅岛"对丙烯的选择性的影响不大。"硅岛"与表面酸性的定量关联关系尚待进一步的实验研究。

2.2 晶化时间的影响

2.2.1 XRD、SEM 结果

以具有最高(乙烯 + 丙烯)选择性的 A-4 样品为代表, 研究其晶化历程。从 XRD 图谱和电镜照片(图 4, 图 5) 来看, 晶化时间 6.0h(B-1) 时, XRD 图谱上几乎没有衍射峰, 固体产物为无定形物质, 无分子筛晶体出现; 12.0h(B-2) 时, 已经有大量的 SAPO-34分

表 3 不同硅铝比合成 SAPO-34 分子筛催化剂的转化结果*

Table 3 MTO Reaction Results of SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst Synthesized with Different SiO_2/Al_2O_3 Ratios in the Initial Gel

sample	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_5 +	$C_2^= + C_3^=$
					wt%				
A-3	2.11	3.57	22.54	16.83	36.05	1.71	14.27	2.92	58.39
A-4	2.05	2.77	39.65	8.45	36.00	0.68	9.57	0.83	75.65
A-5	2.39	3.09	34.66	8.86	36.25	0.0	12.10	2.65	70.91
A-6	2.36	3.02	31.83	10.06	36.06	0.0	12.06	4.91	67.89

*The time of taking samples is 1.0h on the stream and methanol conversion is 100%.

维普资讯 http://www.cqvip.com

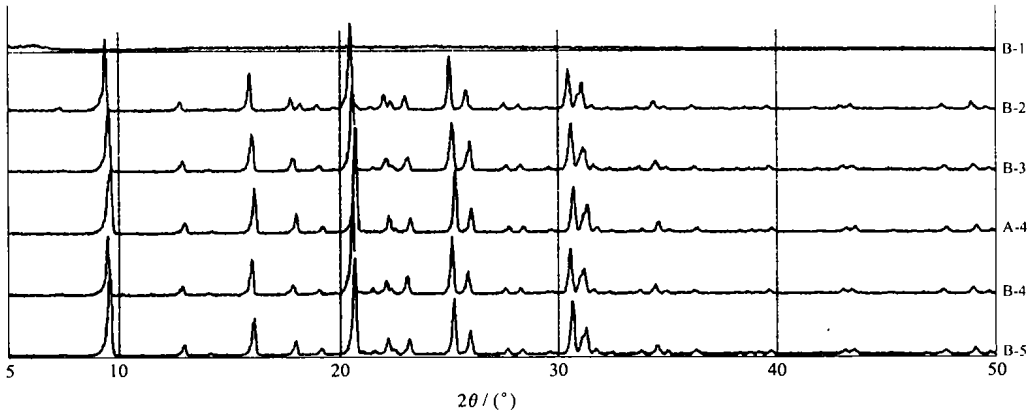

图 4　不同晶化时间样品的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of SAPO-34 molecular sieves with different crystallization times

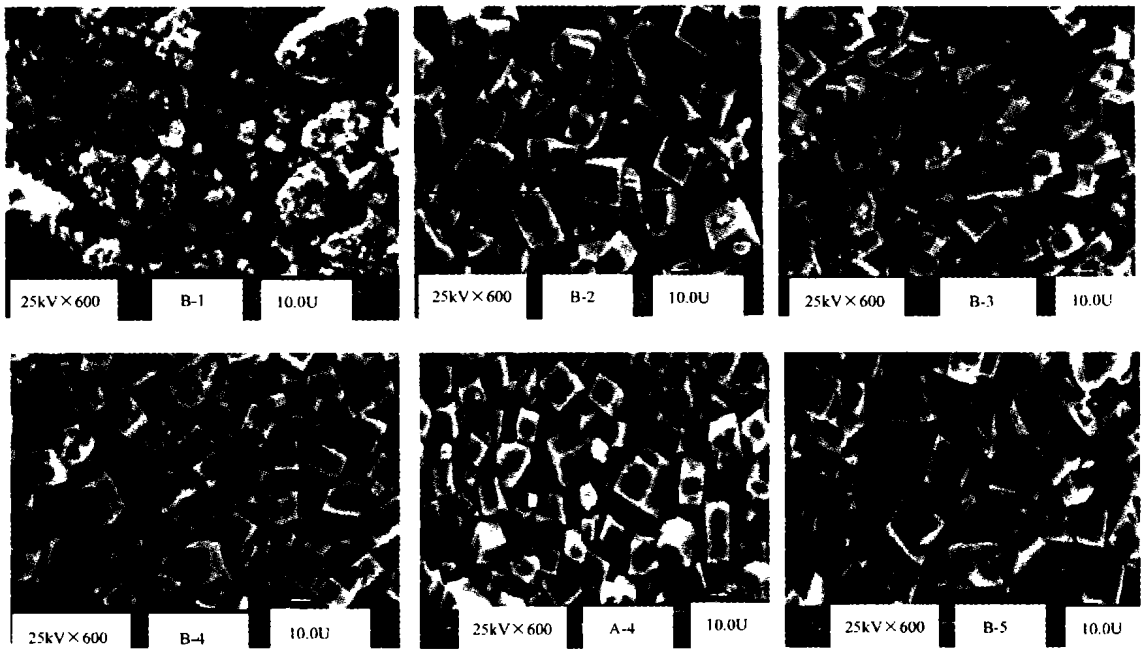

图 5　不同晶化时间样品的电镜照片

Fig. 5　SEM photographs of samples with different crystallization times

子筛的立方体晶体出现，但是还有少量的 SAPO-5 分子筛杂质; 24.0h(B-3) 时，SAPO-5 分子筛杂质已经趋于消失; 36.0h(B-4) 时，晶化达到完全，形成分布均匀、平均粒度约 12μm 的分子筛晶体。继续延长晶化时间，由于晶化混合物中的部分晶核的集聚，形成的分子筛晶粒度较大。

从图 6 可以知道，晶化 36h 时，晶化混合物已经完成晶化，延长晶化时间，相对结晶度变化不大。这与三乙胺模板剂合成 SAPO-34 分子筛时[11]，晶化 10h 后，其结晶度的变化不大相似。但从本文实验结果来看，以吗啡啉模板剂合成 SAPO-34 时，完成晶化需要的时间长于三乙胺模板剂。

2.2.2　NMR 结果

晶化时间 6.0h、12h、24h、36h、48h 和 60h 样品经焙烧后得到的系列 SAPO-34 样品的 ^{29}Si MAS NMR、^{27}Al MAS NMR、^{31}P MAS NMR 谱如图 7、8、9 所示。

晶化 6h 时，样品 B-1 的 ^{29}Si MAS NMR 谱中无

维普资讯 http://www.cqvip.com

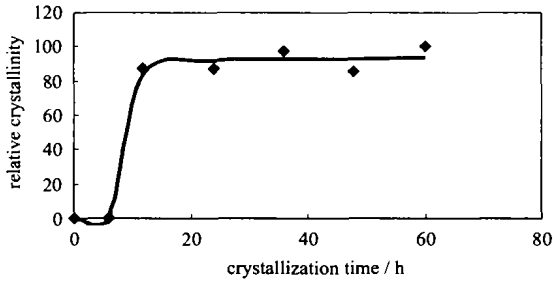

图 6 相对结晶度随晶化时间的变化

Fig. 6 Change of relative crystallinity with time

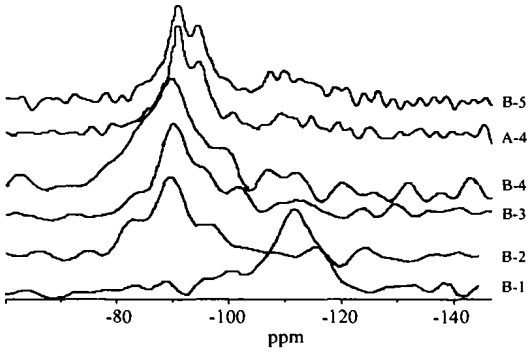

图 7 ^{29}Si MAS NMR 图谱

Fig. 7 ^{29}Si MAS NMR Spectra

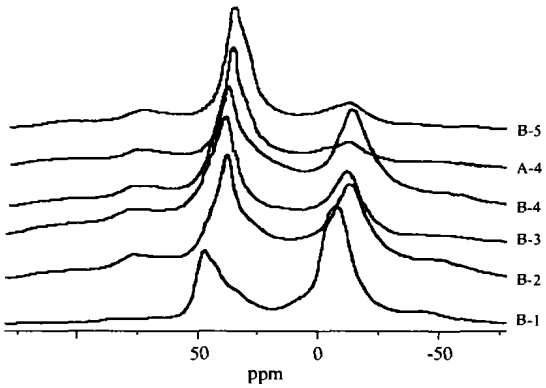

图 8 ^{27}Al MAS NMR 图谱

Fig. 8 ^{27}Al MAS NMR Spectra

骨架 Si(4Al) 信号，硅原子均以无定形硅（化学位移 −112ppm）的形式存在。晶化 12h 时，样品 B-2 的 ^{29}Si 谱在 −91ppm 出现表征 Si(4Al) 的共振峰，对比图 2 中样品 A-4 的 ^{29}Si 谱可知，在烧除模板剂后，−91ppm 峰变得宽泛，与文献[7]结果一致；同时在 −91ppm ~ −100ppm 范围出现的共振峰是“硅岛”边缘的 Si(3Al) 结构[5]；随着晶化时间的延长，Si(3Al) 的比例增加，样品 A-4，B-5 的 ^{29}Si 谱相对于

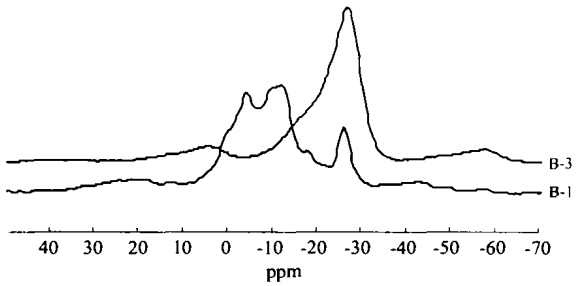

图 9 ^{31}P MAS NMR 图谱

Fig. 9 ^{31}P MAS NMR Spectra

B-4 而言，此变化尤为明显。这表明，由于晶化时间的延长，更多硅原子进入骨架，将单独的硅结构（Si(4Al)）转化为“硅岛”，“硅岛”数量增加；或者在原有“硅岛”基础上形成更大的“硅岛”；这改变了分子筛的表面酸性[8,9]。从图 7 可以发现，B-4 是 ^{29}Si MAS NMR 谱发生变化的拐点，从后文可知，此拐点时的乙烯选择性最高。

由图 8 可见，晶化 6h 时，^{27}Al MAS NMR 谱在 48.1ppm，−6.4ppm 出现两个共振峰，而化学位移 38ppm 表征四配位铝的位置无共振峰，表明此时铝原子以一种无定形物质存在；晶化 12h 以后的样品 B-2 ~ B-5 和 A-4 的 ^{27}Al MAS NMR 谱均在 38ppm 出现四配位铝的强共振峰；在 −10ppm 出现六配位的 ^{27}Al 信号，是一部分四配位的 Al 原子与 H_2O 作用，使其以高于四配位的状态存在[17]。

由图 9 可以看出，6h 时样品的 ^{31}P MAS NMR 谱在 −28ppm 已出现小共振峰，对应于 P(4Al) 结构，但大部分的磷原子以正磷酸及多聚磷酸的形式存在；这表明晶化 6.0h 时，已经有磷和铝结合形成了一定量的四配位结构，而硅、铝原子的四配位结构尚未出现（图 7、图 8）。这表明，以吗啡啉为模板剂合成 SAPO-34 分子筛时，磷、铝先形成磷酸铝结构，随着晶化时间的延长，硅原子通过取代机理进入分子筛骨架。这个结果与 SAPO-5 的合成历程中出现的现象一致[10]。

综上所述，SAPO-34 分子筛的晶化过程是磷铝首先结合，随后硅进入骨架，共同作用逐步形成有序连接的过程。

2.2.3 MTO 反应结果

从表 4 列出的考评结果可以看出，晶化时间对丙烯选择性的影响不大；对乙烯选择性的影响明显，样品 B-4 的乙烯选择性最高，（乙烯 + 丙烯）的选择

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 4　不同晶化时间合成 SAPO-34 分子筛催化剂的转化结果*

Table 4　MTO Reaction Results of SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst with Different Crystallization Times

sample	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_5 +	$C_2^=+C_3^=$
					wt%				
B-2	2.71	2.90	30.15	11.48	35.90	1.21	10.67	4.98	66.05
B-3	2.62	2.86	32.73	12.09	35.66	1.14	11.40	1.50	68.39
B-4	1.74	1.87	45.32	4.87	36.65	0	8.77	0.78	81.97
A-4	2.05	2.77	39.65	8.45	36.00	0.68	9.57	0.83	75.65
B-5	1.93	2.55	29.72	10.93	36.08	1.25	11.49	6.05	65.80

*The time of taking samples is 1.0h on the stream and methanol conversion is 100%.

性亦为最高。这表明, 晶化时间对(乙烯+丙烯)的选择性具有较强的影响。36h 是 SAPO-34 分子筛晶化的一个最佳晶化时间, 36h 后继续晶化, 分子筛骨架中出现更多的"硅岛", 形成较多的强酸中心[8, 9], 使分子筛的(乙烯+丙烯)的选择性降低。

2.3 讨　论

从上面的论述可以看到, 调节晶化液的硅铝比、控制晶化时间均对硅岛的形成有影响。

SAPO-34 分子筛的表面酸性主要来源于桥联羟基 Si-OH-Al 构成的 B 酸中心[12]。从图 3 可以看出, "硅岛"内部的硅原子(Si(4Si))不会形成 B 酸中心, 但"硅岛"边缘的 Si(nAl) ($n=1\sim3$) 形成的羟基具有强于单独硅结构(Si(4Al))的酸性, 而且"硅岛"越大, 其边缘的酸性越强[8, 9]。晶化液 $SiO_2/Al_2O_3=1.0$ 时, 合成的 SAPO-34 分子筛中出现了"硅岛"; 晶化 36h 后, 分子筛骨架中的 Si(3Al) 的数量增大, 说明更多的硅原子进入骨架, 使"硅岛"的数量增大或者原有的"硅岛"变大, SAPO-34 的表面酸性增强。从表 3、表 4 可知, 分子筛骨架中"硅岛"状况的变化对乙烯的选择性影响非常大, 但对丙烯基本上没有影响。由此可知有利于生成乙烯的表面酸性处于一定的强度范围中。因此, 在 SAPO-34 的合成中, 我们可以通过调控硅铝比和晶化时间控制"硅岛"的形成, 从而控制分子筛的表面酸性、提高乙烯的选择性。

参　考　文　献

[1] Lok B. M., Messina C. A., Patton R. L., Gajek R. T., Cannan T. R., Flanigen E. M. *US* 4440871, **1982**.

[2] Liang J., Li H. Y., Zhao S. Q., Guo W. G., Wang R. H., Ying M. L. *Appl. Catal.*, **1990**, **64**, 31.

[3] Wilson S., Barger P. T. *Micro. Meso. Mater.*, **1999**, **29**, 117.

[4] Prakash A. M., Unnlkrishnan S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, **90**(15), 2291.

[5] Ashtekar S., Chilukuri S. V. V., Chakrabarty D. K. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 4878.

[6] Vomscheid R., Briend M., Peltre M. J., Man P. P., Barthomeuf D. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 9614.

[7] Briend M., Vomscheid R., Peltre M. J., Man P. P., Barthomeuf D. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 8270.

[8] Sastre G., Lewis D. W., Catlow C. R. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 5249.

[9] Sastre G., Lewis D. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, **94**, 3049.

[10] XIAO Tian-Cun(肖天存), WANG Hai-Tao(王海涛), CHEN Fang(陈　方), LU Yu-Li(鹿玉理), AN Li-Dun(安立敦), WANG Hong-Li(王弘立) *Cuihua Xuebao*(*Chinese J. Catal.*), **1998**, **19**(2), 144.

[11] Tan J., Liu Z. M., Bao X. H., Liu X. C., Han X. W., He C. Q., Zhai R. S. *Micro. Meso. Mater.*, **2002**, **53**, 97.

[12] Flanigen E. M., Patton R. L., Wilson S. T. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, **37**, 13.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Effects of Silicon Source Content and Crystallization Time on the Structure and Catalytic Performance of SAPO-34 Molecular Sieve

LIU Hong-Xing*·[1] XIE Zai-Ku[2] ZHANG Cheng-Fang[1] CHEN Qing-Ling[2] YANG Yi-Qing[2]

([1] *Chemical Technology Institute of East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237)

([2] *Shanghai Research Institute of petrochemical Technology, Shanghai* 201208)

SAPO-34 molecular sieve is synthesized using morpholine as the template. The effect of silicon content on structure and catalytic performance of SAPO-34 is investigated. When $SiO_2/Al_2O_3 \geqslant 0.6$ in the initial gel, pure SAPO-34 molecular sieve is obtained; When $SiO_2/Al_2O_3 = 1.0$, "silicon island" forms and the sample synthesized has the highest ($C_2^= + C_3^=$) selectivity. However, when SiO_2/Al_2O_3 value is increased to a value greater than 1.2, ($C_2^= + C_3^=$) selectivity decreases. The crystallization process of SAPO-34 is also investigated, and the results show that there is an optimal crystallization time, ca 36h; if the crystallization process continues after 36h, more or bigger "silicon island" would form and result in low ($C_2^= + C_3^=$) selectivity.

Keywords: **SAPO-34** **silicon source content** **crystallization time** **structure** **catalytic performance**