

不同模板剂合成 SAPO-34 分子筛 的表征与热分解过程研究

刘红星^{a*}, 谢在库^b, 张成芳^a, 陈庆龄^b

(a. 华东理工大学化工工艺所 274 信箱, 上海 200237; b. 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 采用 XRD、SEM、FT-IR、TG-DTA 等表征手段, 对分别以正磷酸、拟薄水铝石和硅溶胶为磷源、铝源和硅源, 用五种模板剂合成的 SAPO-34 分子筛进行了表征. 不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛在晶粒粒度分布上有相当大的差异. 通过 TEOAH-Et₃N 或者 TEOAH-Morpholine 复合模板剂法可以有效地调节晶粒粒度. 不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛的红外骨架振动相似, 而模板剂分子与分子筛骨架的作用方式有区别. 模板剂种类对 SAPO-34 分子筛骨架热稳定性没有影响, 但对其热分解的行为有影响.

关键词: 分子筛; SAPO-34; 模板剂; 热分解

中图分类号: O643 文献标识码: A

Characterization and Thermal Decomposition Modes of SAPO-34 Molecular Sieves Synthesized with Different Templates

Liu Hongxing^a, Xie Zaiku^b, Zhang Chengfang^a, Chen Qingling^b

(a. Chemical Technology Institute of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;

b. Shanghai Research Institute of petrochemical Technology, Shanghai 201208)

Abstract Triethylamine(Et₃N), Morpholine, tetraethylammonium hydroxide(TEOAH), TEOAH-Et₃N dual template and TEOAH-Morpholine dual template can all be used to synthesize pure SAPO-34 molecular sieve. The SAPO-34 molecular sieve samples are synthesized with the five kinds of templates mentioned above and characterized with XRD, SEM, FTIR, NMR and TGA techniques, etc. And the samples are also evaluated by methanol-to-olefins(MTO) reaction. The SAPO-34 sample synthesized with single Et₃N has the defects in the crystal lattice which could be proved by the undistinguished low peaks at 2θ value 26°, 31° and the lower characteristic peaks in the XRD pattern. These defects can be effectively improved by using the dual template TEOAH-Et₃N system as is shown by the two more distinct double peaks at 2θ value 26°, 31° and the higher characteristic peaks. The relative crystallinity of sample synthesized with the dual template TEOAH-Morpholine(Et₃N) is between the sample with single TEOAH and that with single Morpholine(Et₃N). This phenomenon shows an interesting " additional effect ". Different templates could synthesize SAPO-34 molecular sieves with different crystal sizes. TEOAH is favourable to produce the small crystal SAPO-34, while Morpholine would synthesize big crystals and Et₃N forms the crystals whose size is between TEOAH one and Morpholine one. The crystal size can be adjusted by the dual template method effectively. The SAPO-34 molecular sieve samples with the use of TEOAH have far smaller crystal sizes than the samples with single Morpholine or Et₃N no matter TEOAH is the sole template or a composite template. Framework

vibrancy modes of SAPO-34 molecular sieve samples synthesized from different templates are similar, while their interaction modes between templates molecules and framework are different. TEOAH is more effective in the formation of SAPO-34 structure, and it is more favourable to enter the pore system of SAPO-34 and easier to react with the negative charge of the structure of SAPO-34 to form the protonated molecules which are thermally decomposed at a higher temperature. The amount of Morpholine and Et_3N is more than that of TEOAH in the initial gel, so the main role of Morpholine or Et_3N is filling the cavity of SAPO-34. The SAPO-34 synthesized from different templates has the same thermal stability as their structures all thermally collapse at ca. 1155°C . The SAPO-34 molecular sieve synthesized with the dual template system has higher ($\text{C}_2^- + \text{C}_3^-$) selectivity in MTO reaction than the sample with single Morpholine or single Et_3N , while it is still lower than the TEOAH sample. This phenomenon also shows a kind of the additional effect.

Key words Molecular sieves, SAPO-34, Templates, Thermal decomposition

1 引 言

SAPO-34 分子筛是美国联合碳化物公司 (UCC) 于 1982 年首次合成的 SAPO- n 系列分子筛中的一员, 具有类菱沸石结构, 具有中等酸性以及良好的热稳定性和水热稳定性, 由于它对甲醇催化制取低碳烯烃反应表现出优异的催化性能而备受关注^[1-3]. 最开始, SAPO-34 分子筛是以 TEOAH、异丙胺 ($i\text{-PrNH}_2$) 或 TEOAH 和二正丙胺 ($d\text{-}n\text{-PrNH}$) 的混合物等作为模板剂的^[1], 但是这些模板剂昂贵且不易得, 难以进行工业应用. Prakash 等采用廉价的吗啉合成了 SAPO-34 分子筛^[2]. 刘中民等采用了另外一种廉价的模板剂三乙胺作为合成 SAPO-34 的模板剂^[4], 使得合成成本下降了 80% 以上, 并报道了 TEOAH- Et_3N 双模板剂合成 SAPO-34 的方法^[5].

最近, 我们尝试采用一种 HF- Et_3N 复合模板剂的方法改善了 Et_3N 模板剂合成的 SAPO-34 分子筛的催化性能^[6], 而且还尝试采用一种 TEOAH-Morpholine 双模板剂方法来改善吗啉合成 SAPO-34 的性能. 本工作采用相同的硅源、磷源和铝源, 仅仅改

变模板剂种类, 将五种模板剂合成的 SAPO-34 分子筛进行了系统的比较.

2 实 验

2.1 分子筛的合成与表征

表 1 示出了分子筛样品的合成条件. 分别以正磷酸、拟薄水铝石和硅溶胶为磷源、铝源和硅源. 根据晶化液配比, 称取各种物料按照一定顺序混合均匀, 封入 200 mL 晶化釜在 200°C 和自生压力下静止晶化 48 h. 将得到的固体产物用去离子水洗涤至中性, 即为 SAPO-34 分子筛原粉.

XRD 测试在日本理学 D/MAX-1400 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu $\text{K}\alpha$ 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 25 kV, 1.0×10^{-11} A. FTIR 测试使用 Bruker 公司 IFS88 红外光谱仪上, 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4.0 cm^{-1} , 100 次扫描累加, KBr 压片制样.

TG-DTA 使用美国 UniversalV1.10B TA 仪, 氮

表 1 分子筛样品的制备配比

Table 1 Compositions of the initial gels of molecular sieve samples

Sample	Template	Composition of initial gel
A	Et_3N	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.6\text{SiO}_2 : 3.0\text{Et}_3\text{N} : 60\text{H}_2\text{O}$
B	Morpholine	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.6\text{SiO}_2 : 2.0\text{Mor} : 60\text{H}_2\text{O}$
C	TEAOH	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.6\text{SiO}_2 : 2.0\text{TEAOH} : 60\text{H}_2\text{O}$
D	TEAOH- Et_3N	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.6\text{SiO}_2 : 2.0\text{Et}_3\text{N} : 0.5\text{TEAOH} : 60\text{H}_2\text{O}$
E	TEAOH-Morpholine	$1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.6\text{SiO}_2 : 2.0\text{Mor} : 0.5\text{TEAOH} : 60\text{H}_2\text{O}$

气流为60 mL/min,升温速率 20°C/min.

2.2 考评装置和实验条件

考评装置采用(12 mm × 1 mm × 33.0 cm)的不锈钢管制成的固定床反应器,内装催化剂 1.46 g;反应产物经气液分离以后,用在线色谱进行气相产物组成分析.分析仪器为两台 HP 4890 色谱,分别采用 0.32 mm × 50 m HP Plot Al₂O₃ 毛细管柱和 0.53 mm × 30 m HP Plot Q 毛细管柱,氢火焰离子检测器.用 HP 3395 色谱仪数据机记录图谱并打印分析结果.反应条件为:装载催化剂 1.46 g,预热温度 200°C,反应温度 450°C,甲醇空速 1.0 h⁻¹,进料摩尔比 nN₂:nCH₃OH:nH₂O = 3:1:5,反应压力为常压,催化性能考评原料为分析纯甲醇.

3 结果与讨论

3.1 XRD

从图1可以看出,与文献[1]相比较,采用五种模板剂均可合成出纯 SAPO-34 分子筛.但是对于每一种模板剂,情况又有所不同.2θ 值在 26°、31° 处各出现一个双峰,是 SAPO-34 分子筛特征峰之一^[1].样品 A 的 XRD 谱在 26° 处仅出现一个单峰;31° 处出现宽矮、不明显的双峰,这说明由 Et₃N 合成

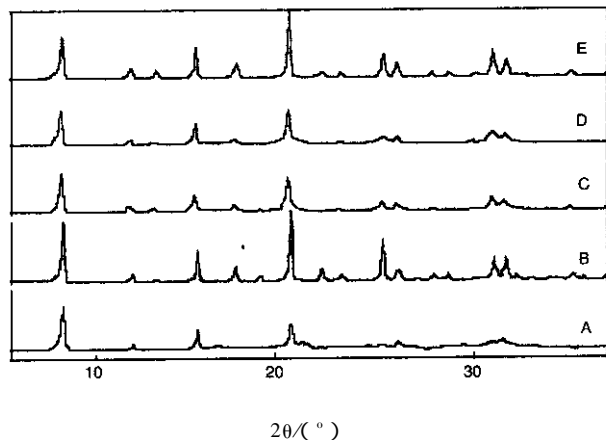


图1 分子筛样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of molecular sieve samples

的样品结晶可能有缺陷.由 TEAOH-Et₃N 双模板剂合成的样品 D 的 XRD 谱与文献[1]基本一致,26°、31° 处分别出现一个双峰,说明由在三乙胺中混以少量的 TEAOH 能够弥补分子筛的结晶缺陷,并且提高分子筛相对结晶度(表2).与文献[1]比较,样品 B 的 XRD 谱具有较强的衍射峰,因而具有较高的相对结晶度.样品 E 的 XRD 谱与 B 相似,亦有较强

的衍射峰.以样品 B 结晶度为 100%,各个分子筛样品的相对结晶度计算结果列于表2.较有趣的是,以 TEAOH-Et₃N 双模板剂合成的样品 D 的相对结晶度介于样品 A、C 之间;以 TEAOH-Morpholine 双模板剂合成的样品 E 的相对结晶度则介于样品 B、C 之间,体现了一种“加合”效应.

表2 分子筛样品的相对结晶度

Table 2 Relative crystallinity of SAPO-34 molecular sieve samples

Sample	Template	Relative crystallinity
A	Et ₃ N	41.67%
B	Morpholine	100%
C	TEAOH	51.81%
D	TEAOH-Et ₃ N	46.38%
E	TEAOH-Morpholine	84.06%

3.2 SEM

从图2可以看出,吗啉有利于生成大晶粒的 SAPO-34,其平均晶粒度达 35 μm;而四乙基氢氧化铵有利于生成比较小的晶粒(图2C),其平均晶粒度为 1.0 μm;由三乙胺合成的分子筛晶粒度则介于以上两者之间,平均晶粒度为 4.5 μm.由双模板剂 TEAOH-Et₃N 合成的分子筛的晶粒度远小于单纯三乙胺的合成样品,平均粒度为 1.2 μm,接近于 TEAOH 合成样品;由双模板剂 TEAOH-Morpholine 合成的分子筛样品则明显含有个别超大晶粒,但绝大部分均为粒度 1.0~5.0 μm 的晶粒,其平均粒度为 1.8 μm.因此,采用 TEAOH-Et₃N(Morpholine)双模板剂的方法可以有效地调节分子筛的晶粒度.

3.3 FT-IR

图3给出了分子筛样品的 FT-IR 光谱,不同模板剂合成的 SAPO-34 分子筛具有基本相同的骨架振动吸收谱带.波数从低到高可归属如下^[7-10]: 480 cm⁻¹为 SiO₄ 四面体的 T-O 弯曲振动峰; 530 cm⁻¹为 SiO₄(或者 AlO₄) T-O 弯曲振动峰; 570 cm⁻¹为 PO₄ 的 T-O 弯曲振动峰; 640 cm⁻¹为双六元环振动峰; 730 cm⁻¹为 P-O(或者 Al-O) 对称振动峰; 1110 cm⁻¹为 O-P-O 非对称振动峰; 1215 cm⁻¹为 P-O-Al(或者 P-O-P)非对称振动峰.从图3还可以看到,所有样品的 FT-IR 光谱在 1400 和 1480 cm⁻¹处均出现的两个吸收峰可归属为 CH₂ 基团,来源于填充在分子筛孔道结构中的模板剂分子^[7].样品 B、E 的 FT-IR 光谱在 870 cm⁻¹出现

的一个吸收峰,可归属为质子化的吗啉分子^[9]. 模板剂为 TEAOH 或者含有 TEAOH 合成的样品 C、D、E 在 3010 cm^{-1} 均出现的一个吸收峰,可归属为质子化的 TEAOH 分子中的含 N 基团^[9]. 而样品 A、B 则在 3010 cm^{-1} 处并未出现明显的吸收峰. 1640 cm^{-1} 为分子筛样品所吸附的水^[7,9].

对于烧除模板剂的样品 A', 我们发现, 1400 和 1480 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 1640 cm^{-1} 的水吸收信号变强, 说明脱除模板剂后, 部分孔道结构为更多水分子所填充; 480 cm^{-1} 处的 SiO_4 四面体 T-O 弯曲

振动峰迁移到了 490 cm^{-1} ; 647 cm^{-1} 的双六员环振动峰、 1110 cm^{-1} 的 O-P-O 非对称振动峰变得宽泛, 前者亦有位移现象(从 640 到 647 cm^{-1}); 730 cm^{-1} 的 P-O(或者 Al-O)对称振动峰变得难以确定. 530 、 570 、 1215 cm^{-1} 的骨架振动峰消失. 这可能与模板剂脱除以后分子筛吸附水, 从而导致短程有序遭到破坏有关. 因为低于 100°C 时, 水分子会攻击分子筛骨架, 导致 Si-OH-Al 键的断裂^[7], 从而使得骨架振动峰发生了如上所述的一些变化.

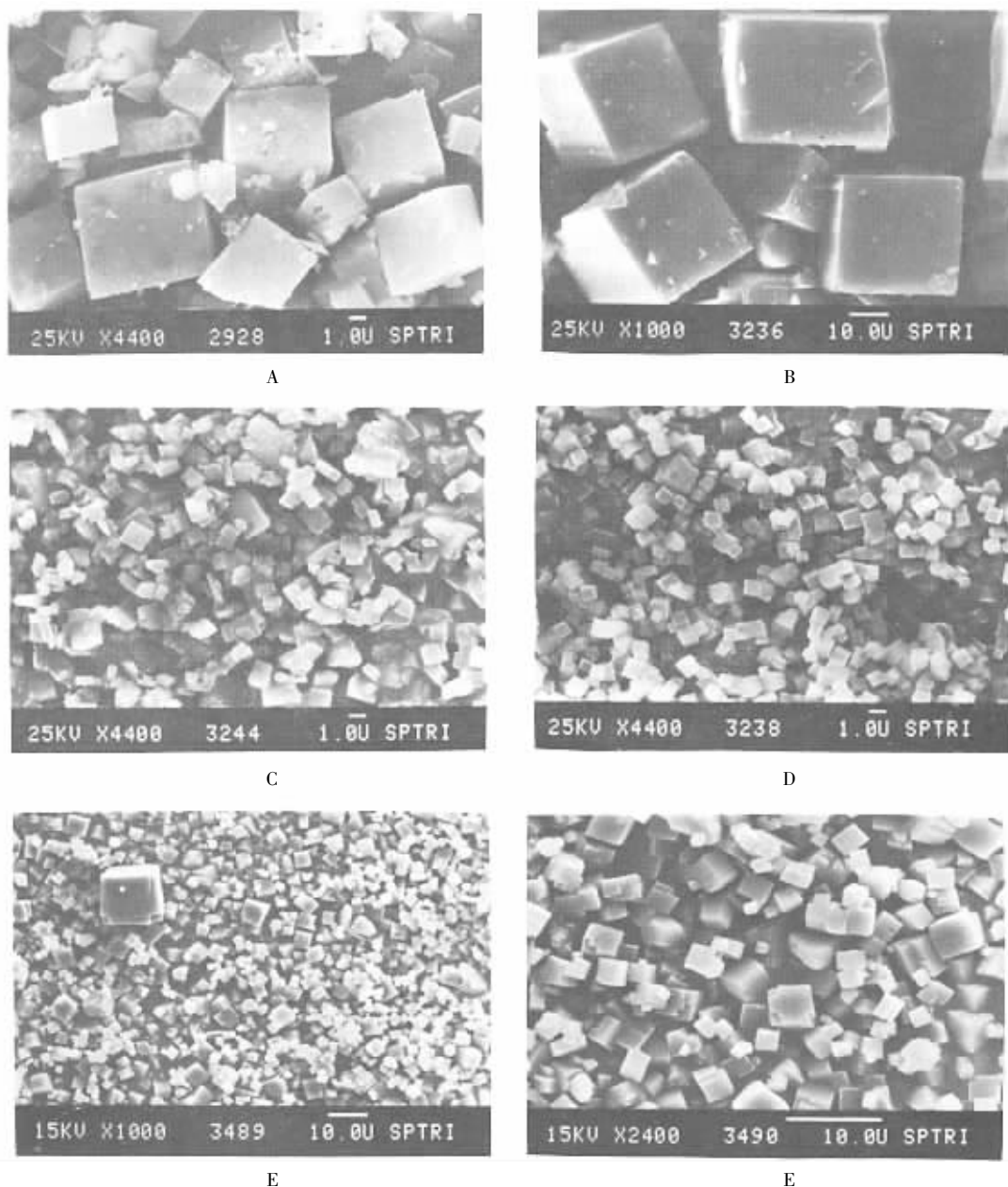


图 2 分子筛样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of molecular sieve samples

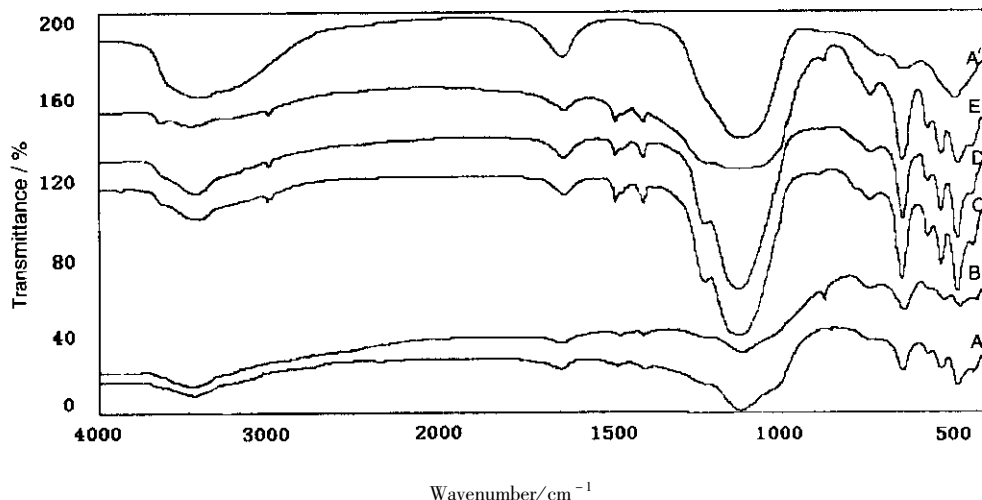


图 3 分子筛样品的 FT-IR 光谱

A ~ E : 分子筛原粉 ; A' : A 的焙烧样品

Fig. 3 FT-IR spectra of molecular sieve samples

A ~ E : as synthesized ; A' : Calcined sample A

3.4 TG-DTA

由图 4 可以看出 样品 A 在 N_2 流中的 DTA 谱有三个吸热峰和一个骨架崩塌放热峰. 第一个大的吸热峰是脱水峰 ; 第二个吸热峰表征为填充在分子筛孔道中的模板剂分子的分解 ; 第三个则表征为质子化的三乙胺分子的分解^[11]. 比较第二、第三个吸热分解峰可以发现 , 第三个吸热峰相对比较弥散 , 分解温度为 $489 \sim 669^\circ C$, 温度差为 $180^\circ C$. 而 TEAOH- Et_3N 双模板剂制成的样品 D 的 DTA 谱中 , 第一个仍为脱水峰 , 第二个吸热峰温度比样品 A 的第二个峰高 $10^\circ C$ 左右 , 这说明 TEAOH 的分解温度高于

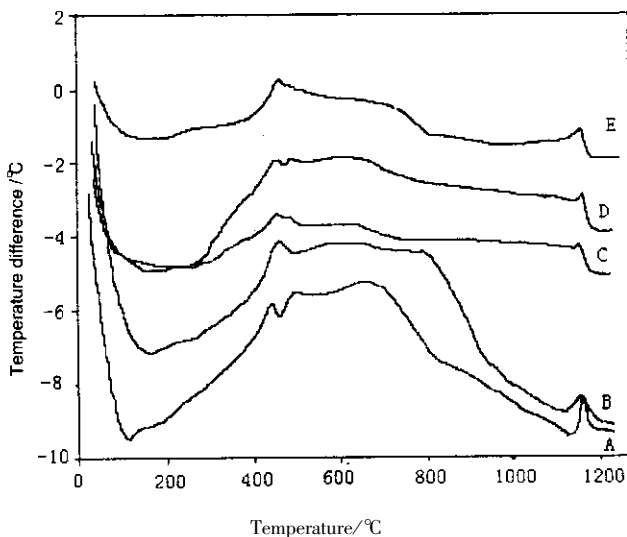


图 4 分子筛样品的 DTA 谱(载气 : N_2)

Fig. 4 DTA profiles of molecular sieve samples(Carrier gas : N_2)

Et_3N ; 值得注意的是 , 第三个吸热峰的温度为 $493 \sim 613^\circ C$, 温差仅为 $120^\circ C$, 与样品 A 的第三个峰比较而言 , 变的相对尖锐. 由 TEAOH 制成的样品 C 的 DTA 曲线上的分解峰情况与样品 D 类似 , 第二个吸热峰温度高于样品 A 的第二个峰 $10^\circ C$ 左右 , 但第三个吸热峰跨越温度范围进一步缩小 , $483 \sim 570^\circ C$, 温差约为 $87^\circ C$.

从以上的叙述可以知道 , 在晶化液中只加入少量的 TEAOH , 已经很明显地影响了模板剂的分解过程 , 我们推测双模板剂的作用机理 , 即 TEAOH 在晶化初期极易和硅源、磷源和铝源作用形成小晶核 , 因而由 TEAOH 对形成分子筛骨架的作用明显 , 晶化液中三乙胺含量比较大 , 主要起到了填充分子筛孔道的作用. 因而 , TEAOH- Et_3N 双模板剂合成样品 D 第二个峰的分解规律与样品 C 的分解规律相接近. 由何长青等的工作^[12]可以知道 , Et_3N 有利于生成较多而且不均匀的强酸中心 , 因此 , 质子化的模板剂分子与分子筛骨架结合相对紧密而不均匀 , 吸热分解峰比较弥散 , 在 N_2 气氛中分解过程较为漫长. 而 TEAOH 比较容易生成较多的弱酸中心 , 模板剂分子的脱除过程相对比较短暂 ; 但是 , 由于 TEAOH 本身分解温度高于 Et_3N , 因而 , 样品 C、D 模板剂分子分解的第二、第三个分解峰的起点温度均高于样品 A.

样品 B 的 DTA 谱上 , 除大的脱水吸热峰以外 , 只在 $485^\circ C$ 出现一个吸热峰 , 表征为吗啉分子的分

解,这说明质子化的吗啉分子与起填充作用的吗啉分子是在同一个温度段脱除的.而对于样品 E,由于TEAOH的介入,DTA谱上出现了两个模板剂分子脱除峰,中心温度分别为490和580℃,这一点从以空气为载气的DTA图谱(图5)上可以看得更加清

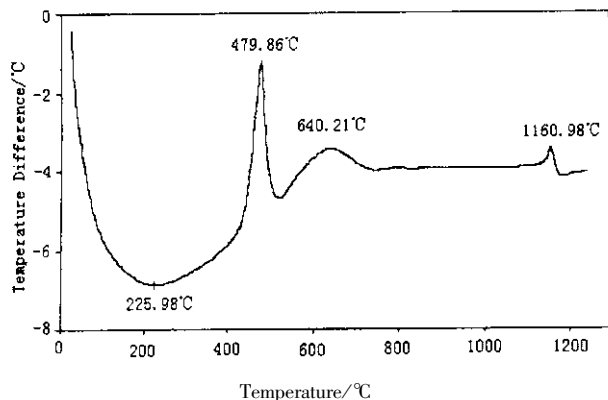


图5 分子筛样品E的DTA谱(载气:空气)

Fig. 5 DTA profile of molecular sieve sample E (Carrier gas: air)

楚,在480和640℃出现两个清晰的放热峰,分别是吗啉分子的分解氧化峰和TEAOH分子的分解氧化峰.这进一步说明,TEAOH对分子筛骨架的形成作用明显,更有利于与分子筛骨架负电荷作用,形成质子化的分子,其分解的温度较高.

从表3可以知道,如果以100g分子筛样品为计算标准的话,样品A~E中包藏的模板剂的摩尔数分别是0.096、0.10、0.092、0.12、0.12mol,这说明不同模板剂种类合成的分子筛样品包藏的模板

剂数量是不同的,这可能与模板剂分子的大小有关.而样品D、E包藏模板剂的摩尔数最大,说明晶化液中模板剂平均分子量小于被包藏的模板剂平均分子量,亦就是说,包藏的模板剂中,TEAOH-Morpholine(Et_3N)的比例大于晶化液中的该比值.这说明,TEAOH的活性较强,更易于进入分子筛孔道,尽管含量较少.从表3还可以看到,模板剂的种类对分子筛热稳定性没有影响,所有的样品均在1155℃左右发生骨架崩塌,表现出优异的热稳定性^[13].

3.5 SAPO-34分子筛用于MTO反应

从表4不难看出,双模板剂合成的分子筛样品的(乙烯+丙烯)选择性均高于单独使用三乙胺或者吗啉合成的样品;但是四乙基氢氧化铵合成的样品具有最高的(乙烯+丙烯)选择性.这再一次表现出了一种“加和”效应.

4 结论

三乙胺(Et_3N)、吗啉(Morpholine)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四乙基氢氧化铵-三乙胺(TEAOH- Et_3N)、四乙基氢氧化铵-吗啉(TEAOH-Morpholine)均可作为合成纯SAPO-34分子筛的模板剂.以TEAOH-Morpholine(Et_3N)复合模板剂合成的样品的相对结晶度则介于TEAOH、Morpholine(Et_3N)样品之间,表现了一种“加合”效应. TEAOH有利于合成小晶粒的SAPO-34; Morpholine有利于合成大晶粒的SAPO-34; Et_3N 合成的SAPO-34晶粒度介于以上的两者之间.而通过TEAOH- Et_3N 或者TEAOH-

表3 分子筛样品的热分解数据^a

Table 3 Thermal decomposition data of molecular sieve samples^a

Sample	Template	Water desorption temperature/°C	First peak temperature of template decomposition/°C	Second peak temperature of template decomposition/°C	Temperature of structure collapse/°C	Weight ratio of template ^d /%
A	Et_3N (101.19) ^b	111	469	583	1159	9.68
B	Morpholine (87.12) ^b	146	485	/	1154	8.76
C	TEAOH (147.26) ^b	220	468	527	1157	13.60
D	TEAOH- Et_3N (110.40) ^c	164	473	553	1163	13.18
E	TEAOH-Morpholine (99.15) ^c	194	485	580	1161	11.88

a. Carrier gas: N_2 ; Temperature increase velocity: 20°C/min.

b. In the bracket is the molecular weight of template.

c. Average molecular weight of template in the initial gel calculated as: $0.2M_{\text{TEAOH}} + 0.8M_{\text{Et}_3\text{N or Morpholine}}$.

d. Measured by TG technique.

表4 SAPO-34 分子筛转化 MTO 反应的结果
Table 4 MTO reaction results on SAPO-34 molecular sieves

Sample	Composition%								
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅ ⁺	C ₂ ⁼ + C ₃ ⁼
A	1.22	0.53	45.17	2.34	37.47	0.066	10.71	2.49	82.64
B	1.33	1.11	48.01	3.32	34.47	0	9.84	2.36	82.48
C	1.31	0.38	49.08	1.06	36.10	0.15	9.83	2.09	85.18
D	1.21	0.44	47.93	1.65	36.83	0	10.45	1.49	84.76
E	1.20	0.53	48.93	1.43	35.68	0.17	9.60	2.46	84.61

* The time of taking samples :2.0 h on the stream , methanol conversion 100%.

Morpholine 复合模板剂法可以有效地调节晶粒度。TEAOH 对分子筛骨架的形成作用明显,更有利于与分子筛骨架负电荷作用,形成质子化的分子,其分解的温度较高。不同模板剂合成的 SAPO-34 均在 1155℃ 左右发生骨架崩塌,表现出优异的热稳定性。复合模板剂 TEAOH-Morpholine(ET₃N)合成的分子筛样品的(乙烯+丙烯)选择性均高于单独使用三乙胺或者吗啉合成的样品;但是四乙基氢氧化铵合成的样品具有最高的(乙烯+丙烯)选择性。

参 考 文 献

- [1] Lok B M , Messina C A , Patton R L , *et al.* US 4440871 , 1982.
- [2] Prakash A M , Unnikrishnan S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1994 , **90** : 2291
- [3] Liu Hongxing (刘红星) , Xie Zaiku (谢在库) , Zhang Chengfang (张成芳) , Chen Qingling (陈庆龄) . *Tianranqi Huagong* (天然气化工) , 2002 , **27** (3) : 49
- [4] Liu Zhongmin (刘中民) , Cai Guangyu (蔡光宇) , He Changqing (何长青) , *et al.* CN 1088483 , 1997.
- [5] He Changqing (何长青) , Liu Zhongmin (刘中民) , Cai Guangyu (蔡光宇) , *et al.* CN 1106715 , 1997.
- [6] Liu Hongxing (刘红星) , Xie Zaiku (谢在库) , Zhang Chengfang (张成芳) , Chen Qingling (陈庆龄) . *Chin. J. Catal.* (催化学报) , 2003 , **27** : 279
- [7] Briend M , Vomscheid R , Peltre M J , *et al.* *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** : 8270
- [8] Ashtekar S , Chilukuri S V V , Chakrabarty D K. *J. Phys. Chem.* , 1994 , **98** : 4878
- [9] Narchese L , Frache A , Gianotti E. *et al. Micro. Meso. Mater.* , 1999 , **30** : 145
- [10] Tan J , Liu Z M , Bao X H. *et al. Micro. Meso. Mater.* , 2002 , **53** : 97
- [11] Borade R B , Clearfield A A. *J. Mole. Catal.* , 1994 , **88** : 249
- [12] He Changqing (何长青) , Liu Zhongmin (刘中民) , Cai Guangyu (蔡光宇) . *et al. Chin. J. Mole. Catal.* (分子催化) , 1996 , **10** : 48
- [13] Watanabe Y , Koiwai A , Takeuchi H. *et al. J. Catal.* , 1993 , **143** : 430