

SAPO-11 型分子筛水热合成改进工艺研究

余秋惠,李 军,徐旺生*

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘要:使用廉价的二乙胺为模板剂,以合适的硅源、磷源、铝源,采用先陈化后晶化的合成方式,合成了 SAPO-11 分子筛,并研究了不同因素对 SAPO-11 分子筛合成的影响.结果表明:二乙胺为 SAPO-11 分子筛合成的合适模板剂,不同的加料方式对分子筛的合成有影响,最佳的陈化时间和晶化时间分别为 24 h,36 h.

关键词:二乙胺;SAPO-11 分子筛;陈化时间;晶化时间

中图分类号:TQ426.6

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.01.015

0 引言

自美国联合碳化物公司(UCC)开发出磷酸硅铝系列分子筛(SAPO n, n 代表型号)以来^[1], SAPO 11 分子筛因其独特的催化性能,在正丁烯异构化^[2],低碳烯烃转化汽油^[3]等方面得到较好的应用.

制备 SAPO 11 分子筛的传统方法是水热合成法^[4],即将铝源、磷源、模板剂、硅源按一定比例和反应配比,在一定温度下直接晶化.其中的铝源为异丙醇铝或拟薄水铝石,磷源为磷酸,硅源常用的是酸性硅溶胶,这些反应原料较为固定,而对于模板剂尚需要进一步的研究.常用的为二正丙胺和二异丙胺,但价格较为昂贵.文献[5]指出,分子筛吸附性能的强弱和分子筛孔径大小与被吸附物质的分子大小匹配度相一致.二乙胺分子尺寸与 SAPO-11 分子筛的 c 轴方向尺寸更接近,因而二乙胺比传统模板剂更有利于合成出高硅含量的 SAPO-11 分子筛^[6].常规的水热合成法合成的 SAPO-11 分子筛往往颗粒粒径较大且比表面积也相对较小^[7].本实验通过使用廉价的二乙胺为模板剂,采用低温陈化过程合成了高比表面积的 SAPO-11 分子筛,并系统地研究了加料方式、陈化时间、晶化时间等因素对 SAPO 11 分子筛性质的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异丙醇铝,国药集团上海化学试剂公司生产,

化学纯(Al_2O_3 的质量分数 $\geq 24.7\%$);磷酸,武汉市化学试剂厂生产,分析纯(H_3PO_4 85%);二乙胺(DEA),国药集团上海化学试剂公司生产,分析纯;酸性硅溶胶,武汉远成化工公司生产,工业级(SiO_2 质量分数为 30%);SX-2.5-10 型箱式电阻炉,湖北英山国营无线电元件厂生产;501 型超级恒温器,上海实验仪器有限公司生产;DJ1C 型增力电动搅拌器,江苏大地自动化仪器厂生产;XD-5A 型 X 射线衍射仪,日本岛津公司生产.

1.2 SAPO 11 分子筛的合成

以异丙醇铝,酸性硅溶胶,磷酸,二乙胺分别为铝源、硅源、磷源和模板剂,按一定加料顺序和配比关系混合搅拌均匀,将混合物移入反应釜内,陈化并搅拌一段时间后在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下静态晶化,经冷却,洗涤,过滤,110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h,550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h,即得 SAPO-11 分子筛样品.反应物的摩尔配比为 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{DEA} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 0.6 : 55$.

1.2 SAPO-11 分子筛的表征

采用日本岛津公司生产的 XD-5A 型粉晶 X 射线衍射仪进行 XRD 检测, $\text{CuK}\alpha$ 射线,加速电压 30 kV,管电流 30 mA,扫描范围是 $2\theta = 5 \sim 40^{\circ}$.在 BET 氮气吸附装置上测定样品粉末的比表面积.

2 结果与讨论

2.1 加料方式对分子筛合成的影响

本研究总结了 SAPO-11 分子筛合成过程中的四种加料方式,分别标记为 A, B, C, D. 具体加料方式如表 1 所示. 以下过程均在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温进

行并搅拌. 晶化条件为, 190 ℃下晶化 36 h, 所得样品的 XRD 图谱如图 1 所示.

表 1 SAPO-11 分子筛合成过程中的加料方式

Table 1 The process of feeding methods on the SAPO-11 zeolites synthesized

代号	加料方式
A	将异丙醇铝、二乙胺合硅溶胶依次加入到磷酸溶液中, 搅拌 4 h
B	将异丙醇铝加入到磷酸溶液中, 充分搅拌 2 h 之后加入二乙胺和硅溶胶继续搅拌 4 h
C	将异丙醇铝加入到磷酸溶液中, 充分搅拌 2 h, 再加入二乙胺搅拌 2 h, 硅溶胶搅拌 2 h
D	将异丙醇铝加入到磷酸溶液中, 充分搅拌 2 h, 再加入硅溶胶搅拌 2 h, 二乙胺搅拌 2 h

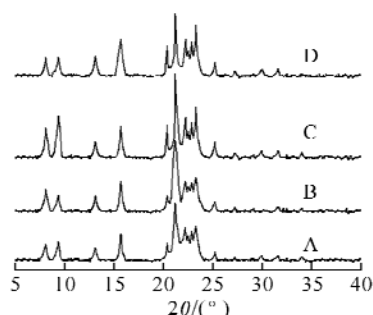


图 1 不同加料方式合成的 SAPO-11 分子筛 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of SAPO-11 zeolites synthesized with different feeding methods

由图 1 对比 SAPO 11 分子筛标准 XRD 图谱可知, 四种加料方式均可得到晶形完整的 SAPO-11 分子筛, 但是样品峰的强度略有差异. 具体表现为, 加料方式 C 所得到的样品峰强度相对较高, 因此, 采取加料方式 C 为最佳, 以下讨论均以加料方式 C 为例进行.

2.2 陈化时间对分子筛合成的影响

合成过程中采用加料方式 C, a 为 190 ℃下直接晶化 24 h, b、c 和 d 为先 35 ℃下分别陈化 12, 24, 36 h, 再在 190 ℃下晶化 36 h. 所得样品 XRD 图如图 2 所示.

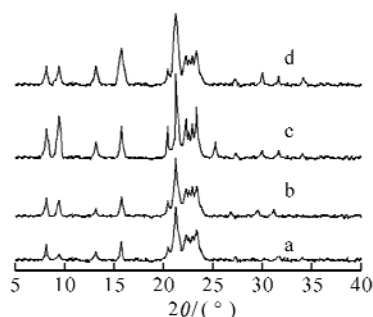


图 2 不同陈化时间下合成的 SAPO-11 分子筛 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of SAPO-11 zeolites synthesized with different aging time

由图 2 可知, a、b、c、d 四中样品均为 SAPO-11 分子筛, 且晶形较为完整. 比较 a、b、c、d 四个样品的 XRD 曲线, 样品的衍射峰强度随着陈化时间的变化而变化, 经过陈化所得的样品衍射峰强度明显高于未经陈化的样品 a. 而当陈化时间为 24 h 时, 所得到得样品 c 具有较高的衍射峰, 因此最佳的陈化时间为 24 h.

由表 2 可知, 经过低温陈化过程能明显提高分子筛的比表面积, 这是因为分子筛的成核即发生在低温陈化阶段, 陈化过程有利于形成更多的分子筛晶核, 从而能有效地减小分子筛的颗粒粒径. 但是, 随着陈化时间的延长, 晶核之间会发生聚集, 因而在陈化 36 h 之后, 得不到具有较大比表面积的 SAPO-11 分子筛.

表 2 陈化时间对 SAPO-11 分子筛合成的影响

Table 2 Influence of aging time on the SAPO-11 zeolites synthesized

样品编号	陈化时间/h	$\Lambda_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
a	0	181.9
b	12	207.4
c	24	244.9
d	36	197.2

2.3 晶化时间对分子筛合成的影响

合成过程中采用 C 种加料方式, 在 35 ℃下陈化 24 h, 然后在 190 ℃下晶化 12, 24, 36, 48 h. 所得样品 XRD 图如图 3 所示.

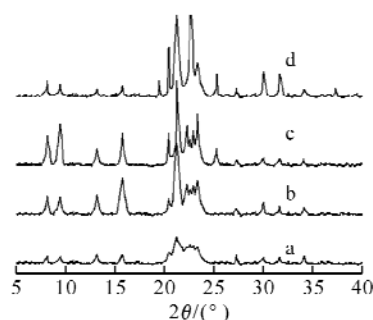


图 3 不同晶化时间下合成的 SAPO-11 分子筛 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of SAPO-11 zeolites synthesized with different crystallization time

由图 3 可知, 当晶化时间为 12 h 时, 已经出现 SAPO 11 分子筛的特征峰, 但是峰强度低, 说明样品晶化时间太短, 结晶不完全. 而当晶化时间为 24 h 时, 晶化基本完全, 但对比晶化时间为 36 h 的样品 c, 峰强度仍然相对较低. 继续延长晶化时间至 48 h, 所产生的样品峰强度有所降低, 且出现杂质峰. 汪哲明^[8]指出, 随着晶化时间的延长, SAPO-11 在晶化过程中会出现转晶现象, 因而当晶化时间为 48 h 时, 产品转化为 SAPO-11 和另外

一种杂晶的混晶. 实践证明, SAPO-11 分子筛合成的最佳晶化时间为 36 h.

3 结 语

a. 陈化过程在 SAPO-11 分子筛合成起着重要作用, 能有效地提高分子筛样品的结晶度和比表面积. 研究结果显示, SAPO-11 分子筛合成的最佳陈化时间为 24 h.

b. 研究显示, 以二乙胺为模板剂, SAPO-11 分子筛最佳晶化时间为 36 h, 时间过短, 物料晶化不完全, 晶化时间过长会使物料发生转晶现象而影响分子筛的纯度.

参考文献:

- [1] Pujado P R, Robo J A, Antos G J. Industrial Catalytic Applications of Molecular Sieves[J]. Catal Today, 1992, 13(1): 112 - 113.
- [2] 付晔, 王乐夫, 谭宇新, 等. SAPO 分子筛的研究现状及应用前景[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(1): 55 - 59.
- [3] 徐翊华, 胡启富, 陆玉琴, 等. SAPO-11 构型分子筛的合成与结构研究[J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(7): 676 - 680.
- [4] 李全芝. SAPO-11 分子筛及其制备方法: 中国, 1392099[P], 2002 - 07 - 30.
- [5] 车小军, 李毅梅, 周勇, 等. 正戊烷在 ZSM 系分子筛中吸附性质的分子模拟[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(3): 12 - 15.
- [6] 王利军, 黄茜丹, 赵伟, 等. SAPO-11 分子筛改进合成及正十二烷加氢异构化性能[J]. 化学学报, 2002, 60(6): 1122 - 1124.
- [7] 汪哲明, 阎子峰. SAPO-11 分子筛的合成[J]. 燃料化学学报, 2003, 4(8): 360 - 366.
- [8] 阎子峰. 纳米催化技术[M]. 化学工业出版社, 2004: 91 - 92.

Research on Technique of SAPO-11 molecular sieve by an improved hydrothermal method

YU Qiu-hui, LI Jun, XU Wang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology;
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: SAPO 11 molecular sieve was synthesized using low cost diethylamine as template, the appropriate choice of silicon source, phosphorus source, aluminum source and using the mode of aging firstly and then crystallization. Feeding methods, aging time and crystallization time on SAPO-11 synthesis was systematically discussed. The results indicated that diethylamine is suitable template for the synthesis of SAPO 11 molecular sieve and the best aging time and crystallization time are 24 h and 36 h.

Key words: diethylamine; aging time; crystallization time; SAPO-11 molecular sieve

本文编辑: 张 瑞