

文章编号:1673-5005(2006)03-0113-06

硅或钛取代 AIPO-11 分子筛的合成及表征

胡松青¹, 许本静², 阎子峰², 柏晓红³, 于 静³

(1. 中国石油大学 物理科学与技术学院, 山东 东营 257061; 2. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061; 3. 大庆石化公司 研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:介绍了硅、钛取代 AIPO-11 分子筛 SAPO-11、TAPO-11 的合成方法,采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重-差热、氮气吸脱附等手段对合成的分子筛进行了表征,考察了晶化温度和原料比对分子筛合成的影响。结果表明,硅、钛取代 AIPO-11 分子筛能生成 AEL 结构的 TAPO-11 分子筛;SAPO-11 与 AIPO-11 分子筛表现形貌相差不大,而 TAPO-11 分子筛表现形貌则与 AIPO-11 分子筛有很大不同;硅、钛取代后分子筛的孔道半径及其孔径有所改变;3 种分子筛都具有较好的热稳定性。

关键词:取代 AIPO-11 分子筛; 硅铝比; 钛铝比; 晶化温度

中图分类号:TE 624.95 **文献标识码:**A

Synthesis and characterization of APO-11 molecular sieves substituted by Si or Ti

HU Song-qing¹, XU Ben-jing², YAN Zi-feng², BAI Xiao-hong³, YU Jing³

(1. College of Physical Science and Technology in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China;

2. State Key Laboratory for Heavy Oil Processing in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China;

3. Research Institute of Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, Heilongjiang Province, China)

Abstract: The synthesis methods of AIPO-11, SAPO-11 and TAPO-11 molecular sieves substituted by Si or Ti were proposed. The molecular sieves were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) and N₂-adsorption. The effects of ratio of Si/Al, Ti/Al and crystallization temperature on synthesis of molecular sieves were discussed. The XRD results show that SAPO and TAPO molecular sieves with AEL structure can be obtained. The SEM results show that there is a great difference between the shapes of AIPO-11 and TAPO-11, and no great difference between the shapes of AIPO-11 and SAPO-11. The BET results show that the pore diameters and pore volumes are influenced by the incorporation of Si or Ti. It also shows that AIPO-11, SAPO-11 and TAPO-11 molecular sieves have good thermal stability.

Key words: substituted AIPO-11 molecular sieves; ratio of Si/Al; ratio of Ti/Al; crystallization temperature

磷酸铝系列分子筛是一类新型分子筛^[1],由于其骨架表面的选择特性及新颖的晶体结构,以及良好的吸附性、热稳定性和水热稳定性,使得其应用前景十分广阔。但分子筛骨架中的 AlO₄⁻四面体和 PO₄⁻四面体严格有序地交替排列,它不具有离子交换性,表面酸性很弱。Lok 等^[2,3]将硅引入 AIPO₄系列分子筛中,合成出一系列磷酸硅铝(SAPO)分子

筛,其骨架呈负电性,具有可交换的阳离子,并具有质子酸性。磷酸硅铝分子筛具有与相应的磷酸铝分子筛类似的吸附性质、孔大小、热稳定性和水热稳定性。将过渡金属引入到磷酸铝分子筛骨架所得的金属磷酸铝盐分子筛在吸附和催化领域有着广泛的应用。金属磷酸铝盐分子筛具有与相应的磷酸硅铝分子筛类似的结构和酸性,但金属磷酸铝盐分子筛的

收稿日期:2005-11-07

基金项目:中国石油天然气股份公司科技攻关项目(02-1752)

作者简介:胡松青(1967-),男(汉族),湖北松滋人,高级实验师,硕士,研究方向为材料合成。

热稳定性和水热稳定性要比磷酸铝和磷酸硅铝要差些^[4]。引入过渡金属后,它们取代磷或铝或同时取代磷和铝,从而使 MeAPOs 分子筛具有酸性位或氧化还原活性位。笔者采用传统的水热合成法合成 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛,用 X 射线衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM),热重-差热(TG-DTA)等分析手段对其结构与性能进行表征,并对其取代机制进行初步探索。

1 实验

1.1 合成原料

合成原料为异丙醇铝(质量分数 99%,分析纯)、磷酸(质量分数 85%,分析纯)、硅溶胶(质量分数 26.5%,工业试剂)、二正丙胺(质量分数 99%,分析纯)、二异丙胺(质量分数 99%,分析纯)、四氯化钛(质量分数 98%,分析纯)、乙醇(质量分数 99.7%,分析纯)及去离子水。

1.2 合成步骤

先将一定质量的异丙醇铝、水和磷酸溶液混合搅拌一定时间,然后加入一定量的硅溶胶(或 $TiCl_4$ 的乙醇溶液)搅拌一段时间。加入一定量的模板剂(二正丙胺和二异丙胺的混合物),再搅拌一段时间后,将溶液 pH 值调到合适的范围。然后将反应混合物转移到高压反应釜中,在 120~200 °C 下恒温晶化一定时间后取出冷却,然后用去离子水抽滤洗涤至 pH 恒定,在 100 °C 下干燥 24 h,得到分子筛原

粉,最后于 500~600 °C 下焙烧除去模板剂。

1.3 样品的表征

XRD 表征采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-III A 型 X 射线衍射仪,其测试条件为:Cu 靶, $K\alpha$ 射线(管压 40 kV,管流 40 mA)。EDS 元素分析及 SEM 表征采用 JEOL 公司制造的 JEM 5410LV 型电子扫描电镜(20 kV,800~5 000 倍)。TG-DTA 采用北京分析仪器厂生产的 WCT-2 微分差热仪进行分析,样品量一般在 0.02 g 左右,升温速率 10 °C/min。比表面和孔分布的表征采用美国麦克公司(Micromeritics Instrument Corporation, USA)的 ASAP2010 多功能吸附仪,微孔采用 HK 法测定。

2 结果及其分析

2.1 定性分析

XRD 谱图(见图 1)表明,AlPO-11、SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛的 XRD 谱图基本相同,只是 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛的峰强度要比 AlPO-11 分子筛的峰强度低。峰强度减弱的原因一方面可能是由于杂原子的引入改变了各晶面附近的化学微环境,从而影响了各晶面的生长,另一方面可能是由于杂原子的存在,使分子筛内非骨架物种增加从而改变了各晶面生长速率。这说明钛和硅等杂原子能进入分子筛骨架,但完全进入骨架有一定的难度^[5]。

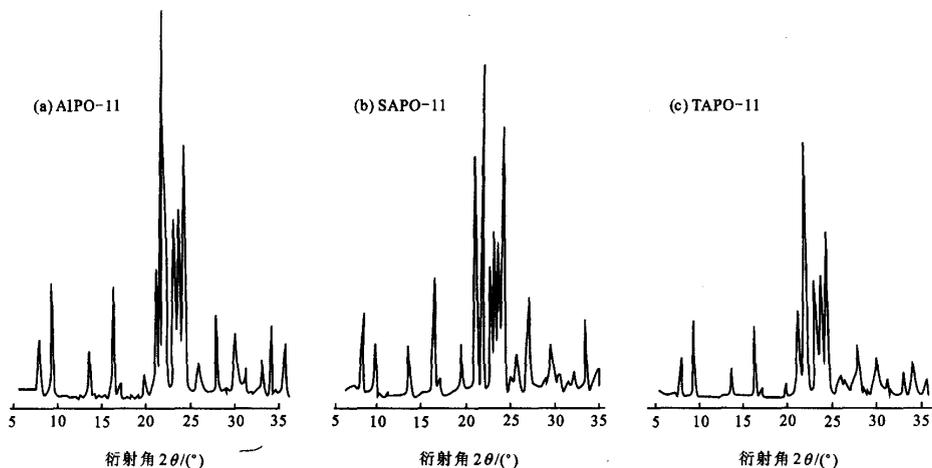


图 1 AEL 骨架结构分子筛的 XRD 谱图

同时从图 1 可以看出,TAPO-11 分子筛的峰强度比 SAPO-11 的低。峰强度的降低说明钛的引入对晶面化学微环境的改变更大程度地影响了各晶面

的生长。同时由于 Ti^{4+} 的离子半径与 Al^{3+} 和 P^{5+} 的离子半径相差较大,而 Si^{4+} 的离子半径(42 pm)与 Al^{3+} (50 pm)和 P^{5+} (34 pm)的离子半径则相差

较小,这样由于空间效应, Ti^{4+} 发生骨架取代则相对困难,因此钛的难取代性造成非骨架物种的生成或增多,非骨架物种无疑会阻碍晶体的生长,这就造成同样的晶化条件下,TAPO-11 分子筛的结晶度要低于 SAPO-11 分子筛。

2.2 硅铝比和钛铝比效应

图2和图3分别为随物料中硅铝比(物质的量之比)和钛铝比的不同合成的 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛 XRD 谱图。由图可以看出,随着硅铝比

和钛铝比的增大,虽然其主要晶型仍为 AEL 型,但其峰强度降低,杂晶(主要为 AFI 晶相)和无定形物质增多。曾昭槐^[6]指出,硅取代磷酸铝分子筛骨架上的铝原子,将使 SAPO 分子筛骨架上带负电荷。随着硅取代量的增加,其骨架负电性增加,同时分子筛骨架上所容纳的因硅原子取代而产生的负电荷数也终将趋于饱和,最终导致非骨架物种的生成。TAPO-11 分子筛的情况与 SAPO-11 分子筛相似。

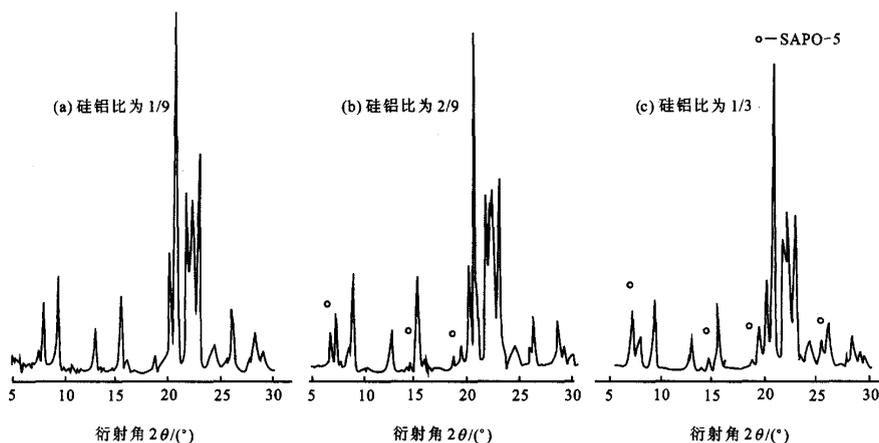


图2 以二异丙胺和二正丙胺为模板剂合成的 SAPO-11 随硅铝比变化的 XRD 谱图

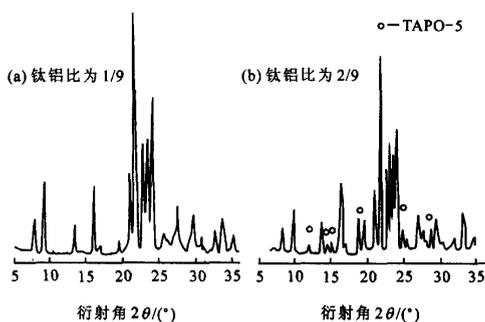


图3 以二异丙胺和二正丙胺为模板剂合成的 TAPO-11 随钛铝比变化的 XRD 谱图

2.3 温度效应

温度是分子筛合成中的重要影响因素之一,温度对 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛合成的影响见图4和图5。随着温度的降低,SAPO-11 分子筛和 TAPO-11 分子筛结晶度降低,同时在温度降到 160℃时,合成不出 TAPO-11 晶相,只能得到无定形物质。文献^[7]显示,在 120℃下,模板剂为二异丙胺即使晶化长达 120~140 h,也没有 SAPO-11 晶体生成。在以二正丙胺为模板剂合成的过程中发现,在温度为 120℃时(图4),晶化 24 h 可以得到 SAPO-

11 晶体。对于这一发现可以有如下解释:一方面,可能与所用模板剂不同有关;另一方面,由于不同的研究使用的加热器和控温器不同,并且反应釜也不相同,因此会造成反应混合物的升温速度和恒温范围不尽相同^[8]。XRD 峰强度的降低也反映出了晶体尺寸的减小,这说明晶化温度影响分子筛晶体的尺寸。当然由于晶体不同的生长面有不同的活化能,温度还可能影响其晶体的形貌,这有待进一步实验证明。另外,TAPO-11 分子筛的最低合成温度要大于 SAPO-11 分子筛,同样说明了钛的难取代性。

2.4 SEM 表征

由扫描电镜照片(图6)可以看出,AIPO-11 和 SAPO-11 分子筛晶体形貌均为 2~10 μm 的球形颗粒,而 TAPO-11 分子筛晶貌为块状或条状聚集体,其颗粒大小为 7~10 μm 左右。由放大的扫描电镜照片可以看出,在 TAPO-11 晶粒表面有一些无定形物质和一些絮状或条状的杂晶,这些可能是非骨架钛物种或其他晶型的 TAPO 分子筛。这表明,由于钛的引入,分子筛的骨架结构未发生巨变(仍为 AEL 骨架结构),但其晶粒聚集状态发生了显著变化。显然,杂原子的介入对 AIPO-11 分子筛的合成

有很大影响。

AlPO-11 分子筛晶体一般为圆形聚集体,显然在三维空间上磷酸铝微晶生长是非常均匀的,且硅原子的介入并未对这种“惯性”有所改变,但钛原子的介入使 AlPO-11 分子筛的表面形貌发生了显著

变化。张克从等^[9]指出,某些杂质介入晶体的生成过程,可以选择性地沉淀在某些方向上,导致了分子筛生长的不均匀性,最终促进了分子筛表面形貌的形成。

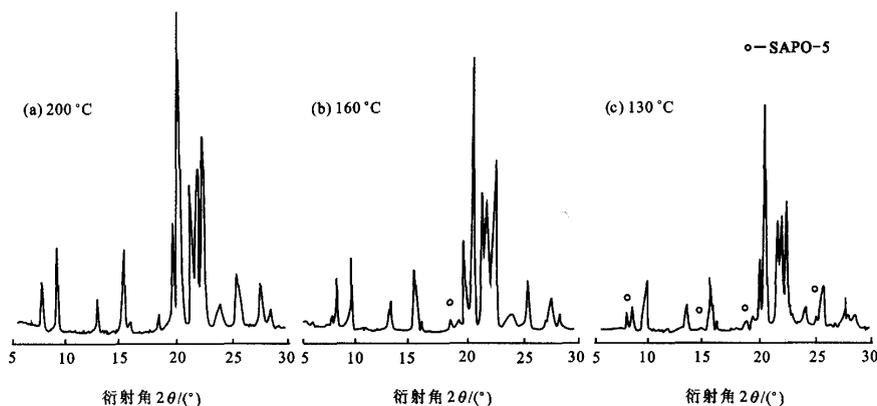


图4 SAPO-11 分子筛随温度变化的 XRD 谱图

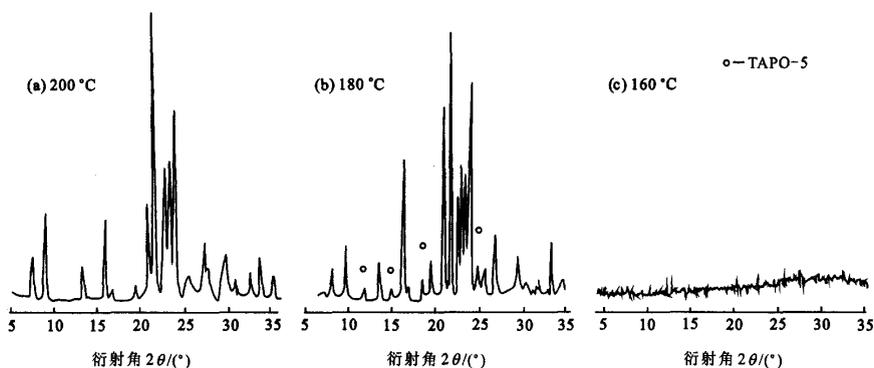


图5 TAPO-11 分子筛随温度变化 XRD 谱图

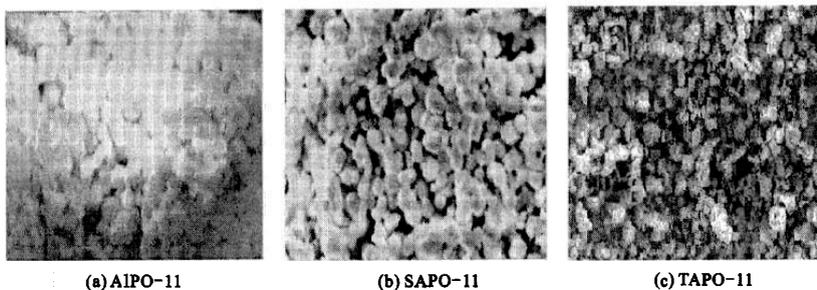


图6 AEL 骨架结构分子筛的扫描电镜照片

2.5 氮气吸脱附表征

AlPO-11、SAPO-11 以及 TAPO-11 分子筛的孔分布和吸附性能用氮气吸脱附表征,结果见表 1。由表 1 看出,这 3 种分子筛的 BET 比表面积为 160

~190 m²/g,总孔容为 0.100~0.160 cm³/g。微孔孔径分布(图 7)显示,AEL 骨架结构分子筛的微孔主要分布在 0.45~0.50 nm。TAPO-11 分子筛与 AlPO-11 分子筛相比,由于 Ti⁴⁺ 离子半径远远大于

Al³⁺ 和 P⁵⁺ 的离子半径, Ti—O 的键长要大于 Al—O 和 P—O, 所以钛取代铝和磷后对骨架孔道结构造成影响。钛铝比为 1/9 合成的 TAPO-11 分子筛微孔孔径及微孔和中孔孔容有一定增大, 尤其是其中孔孔容增大较多, 这是由于钛的引入增大了孔径, 同时沉积在孔道的非骨架物种可能也比较少, 从而使

孔容增大。与 SAPO-11(硅铝比为 1/9) 分子筛对比可以看出, 虽然由于 Ti⁴⁺ 的离子半径大于 Si⁴⁺ 使 TAPO-11 的孔径大于 SAPO-11, 但是由于钛的难取代性造成其非骨架物种增多, 并且非骨架物种部分沉积在孔道内, 这样就造成 TAPO-11 分子筛的微孔孔容小于 SAPO-11 的微孔孔容。

表 1 TAPO-11 分子筛氮气吸脱附表征结果

样品	钛铝比或 硅铝比	BET 比表面积 S ₁ /(m ² ·g ⁻¹)	微面积 S ₂ /(m ² ·g ⁻¹)	孔容 V ₁ /(cm ³ ·g ⁻¹)	微孔容 V ₂ /(cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔径 d/nm
AIPO-11	0	183.6	126.6	0.101	0.052	0.45
SAPO-11	1/9	181.5	161.6	0.132	0.081	0.46
TAPO-11	1/9	178.8	138.0	0.156	0.075	0.48

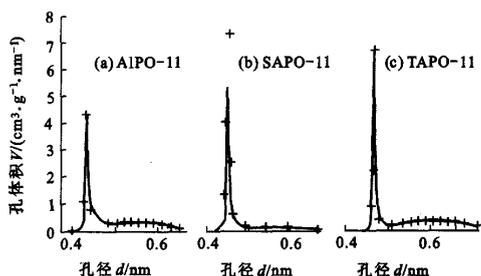


图 7 AEL 骨架结构分子筛微孔孔径分布图

EDS (energy dispersive spectrometer) 谱图 (图 8) 上明显出现了钛, 铝, 磷和氧元素的特征峰, 表明晶体表面存在这 4 种元素。从 X 射线粉末衍射及吸附数据看出, 结晶度相对较低, 所合成的晶体含有部分无定形基质, 经焙烧后, 孔道畅通, 这说明非骨架物种没有堆积在微孔孔道口。

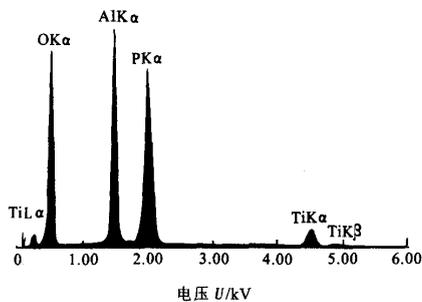


图 8 TAPO-11 分子筛 EDS 谱图

2.6 热重-差热分析

图 9 是 AIPO-11, SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛原粉在氮气气氛下的热重分析图。由图可以看出分子筛的失重主要分为 3 步: (1) 20~130 °C, 水的脱附; (2) 130~350 °C, 物理吸附有机胺的脱附; (3) 350~600 °C, 有机胺的分解。

随着温度的升高, 分子筛逐步失重。当温度达到 600 °C 后, 分子筛的质量保持稳定, 这说明 3 种

AEL 骨架结构的分子筛都具有较好的热稳定性。

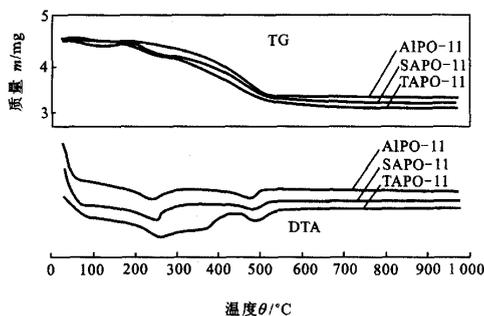


图 9 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛热重分析

3 结论

- (1) 水热合成法能合成出结晶度较好的 AIPO-11, SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛。
- (2) 原料中物质的量之比的变化对 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛的合成有一定影响。
- (3) 温度是 SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛合成中重要的影响因素之一。
- (4) 硅、钛等杂原子的引入对 AIPO-11 分子筛的比表面积以及孔道结构等有一定影响。
- (5) AIPO-11, SAPO-11 和 TAPO-11 分子筛具有较好的热稳定性。

参考文献:

[1] WILSON S T, LOK B M, FLANIGN E M. Crystalline metallophosphate compositions: US, 4310440[P]. 1982-03-12.
 [2] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids: US, 4440871 [P]. 1984-01-12.
 [3] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Sili-

- coaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1984,106:6092-6093
- [4] ZHAO X S, LU G Q. Aluminophosphate-based mesoporous molecular sieves: synthesis and characterization of TAPOs [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001,44-45:185-194.
- [5] 汪哲明, 阎子峰. Si、Zr 取代型 APO-11 分子筛的合成与表征 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2001,17(5):76-79.
WANG Zhe-ming, YAN Zi-feng. Synthesis and characterization of substituted APO-11 zeolites with Si, Zr heteroatoms [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2001,17(5):76-79.
- [6] 曾昭槐. 择形催化[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994:102-104.
- [7] 李宏愿, 梁娟, 刘子明, 等. 硅磷酸铝分子筛 SAPO-11 的合成[J]. *石油化工*, 1989,18(8):503-507.
LI Hong-yuan, LIANG Juan, LIU Zi-ming, et al. Synthesis of SAPO-11 molecular sieves [J]. *Petrochemical Technology*, 1989,18(8):503-507.
- [8] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学[M], 北京: 高等教育出版社, 2001:432.
- [9] 张克从, 张乐穗. 晶体生长科学与技术[M], 北京: 中国科学出版社, 1997:157.

(编辑 刘为清)

(上接第 108 页)

(3)空时少,丁烯的转化率高,乙烯和丙烯的收率也高。

(4)丁烯的转化率、乙烯、丙烯的收率在反应的初期有所下降,反应超过 40 h 后趋于平稳。催化剂在运行 180 h 后仍然保持较高的活性和选择性。

参考文献:

- [1] THI C. Ethylene capacity growth flat in 1999, large increase expected in 2000[J]. *Oil & Gas Journal*, 2000,98(4):56-60.
- [2] MICHAEL A. Refinery sources will fill the future "propylene gap"[J]. *Oil & Gas Journal*, 2003,101(1):52-54.
- [3] DAVID N. NAKAMURA. Global ethylene capacity growth slows to lowest level since mid-1980s[J]. *Oil & Gas Journal*, 2004,102(3):48-64.
- [4] JOCHIEF G. E. Triolefins process of increase propylene [J]. *Oil & Gas Journal*, 1999,97(38):62-66.
- [5] FAGERSTOLT K, KRAUSE O, KAARIAINEN K. Process and apparatus for producing light olefins: CA, 2186744[P]. 2003-06-24.
- [6] 谢朝钢, 钟孝湘, 杨铁男. 催化裂化工艺技术的发展近况[J]. *石油炼制与化工*, 2001,32(3):26-30.
- XIE Chao-gang, ZHONG Xiao-xiang, YANG Tie-nan. Latest advances in fluid catalytic cracking process[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2001,32(3):26-30.
- [7] DAVID L J, KHUSHRAV E N, ROBERT A W. Catalytic production of light olefins rich in propylene: US, 6222087B1 [P]. 1999-07-12.
- [8] MOHSEN N H. Fluidized catalyst process for upgrading olefins: US, 5164071[P]. 1991-02-28.
- [9] KLEPEL O, LOUBENTSOV A, BÖHLMANN W, et al. Oligomerization as an important step and side reaction for skeletal isomerization of linear butenes on H-ZSM-5 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003,255:349-354.
- [10] HOUŽVIČKA J, DIEFENBACH O, PONEC V. The role of bimolecular mechanism in the skeletal isomerization of *n*-butene to isobutene[J]. *Journal of Catalysis*, 1996,164:288-300.
- [11] RUTENBECK D, PAPP H, FREUDE D, et al. Investigations on the reaction mechanism of the skeletal isomerization of *n*-butenes to isobutene(1): reaction mechanism on H-ZSM-5 zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001,206:57-66.

(编辑 刘为清)