

SAPO-11 分子筛的粒度调控

韩 磊 崔 晓 刘欣梅*

(中国石油大学(华东)重质油加工国家重点实验室, 青岛 266580)

摘要: 采用干凝胶法, 通过向合成体系中添加适量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或氟化氢(HF)控制 SAPO-11 分子筛的粒度。采用 SEM、XRD、IR、MAS NMR、TPD、TEM、TG-DSC 以及低温 N_2 吸附脱附对产物进行表征。结果表明, CTAB 或 HF 的加入不仅能够减小分子筛的粒度, 而且能调控分子筛骨架元素组成、表面形貌、孔道结构及酸性质等。其中, CTAB 的加入有利于 Si 进入分子筛骨架, 增加产物的酸量; HF 的加入使样品由不规则的微米级颗粒调控为 500 nm 左右的棒状单晶, 增强了分子筛的稳定性, 但阻止了硅进入骨架, 降低产物的酸量。

关键词: 干凝胶法; SAPO-11; 超细; 分子筛

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0565-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.103

Particle Size Control for SAPO-11 Molecular Sieves

HAN Lei CUI Xiao LIU Xin-Mei*

(State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract: In the presence of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) or fluoride ions (HF), superfine SAPO-11 was obtained via steam-assisted conversion method. The samples were characterized by SEM, XRD, IR, MAS NMR, TPD, TEM, TG-DSC and Nitrogen adsorption-desorption. The introduction of CTAB or HF can not only decrease the particle size, but also control the framework, morphology, pore structure and acid properties of SAPO-11 zeolites. The surfactant (CTAB) promotes the incorporation of Si atoms into the framework and leads to the increase of acid sites. The rod-like SAPO-11 monocrystal with 500 nm can be obtained in the presence of HF. F^- ions could contribute to the higher thermal stability of the sample, while they inhibit Si atoms to incorporate into the framework of the zeolite, which causes a significant decrease of acid sites.

Key words: steam-assisted conversion; SAPO-11; superfine; zeolites

随着人们环保意识的增强, 轻质油品的清洁化日趋重要, 对于汽油将更加严格地控制其硫和烯烃含量。目前, 我国汽油主要由催化裂化(FCC)汽油(占总量(V/V)的 80%左右)组成, 具有烯烃含量(V/V)高(约为 40%)、硫含量高($300\sim 600\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)的特点。为满足欧 V 汽油质量标准, 深度加氢势在必行, 但深度加氢不可避免造成汽油辛烷值的严重损失。为解决深度加氢造成的瓶颈, 加氢后的异构化改质增加汽油中的异构烷

烃将是最理想的选择。这是由于异构烃不仅可以增加汽油的稳定性, 而且具有较高的辛烷值, 被认为汽油最理想的组成。而异构化工艺过程优化的关键是相应催化剂的开发。研究表明, SAPO-11 因其温和的酸性和独特的孔道结构特征被认为是具有优异异构化功能的催化剂。

但常规粒度的 SAPO-11 分子筛因反应物种在其晶内的扩散阻力大。易造成深度反应, 导致催化剂快

收稿日期: 2012-09-24。收修改稿日期: 2012-11-16。

中国石油科技创新基金项目(No.2012D-5006-0402)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lxmei@upc.edu.cn, Tel: 0532-86983056

速失活^[1];同时,研究表明长链烷烃异构化反应遵循锁钥催化反应机理^[2]。这便决定了分子筛外比表面积、表面孔口数量和孔道长度直接影响着催化剂的活性和选择性,由此也决定了减小 SAPO-11 分子筛粒度对长链烷烃异构化反应的重要性。减小分子筛颗粒度一方面能够增加外表面和孔口数量,提高催化剂的活性与选择性;另一方面能够减小孔道长度,增大催化剂表面扩散效应,减小结焦失活的倾向。

目前,SAPO-11 分子筛大多采用常规的静态水热合成法合成,颗粒尺寸大约在 5~15 μm 之间^[3,4]。有关超细 SAPO-11 分子筛合成的文献较少,见诸报道的仅有张胜振等^[5]以水热法为基础,采用两段晶化法合成的颗粒尺寸为 400~500 nm 的样品。因而探索新的分子筛合成方法和优化合成条件以获得超细粒度的 SAPO-11 分子筛一直是广大研究人员努力的方向。干凝胶合成法与传统水热法相比,具有合成产物颗粒度小、产生废液少、有机模板剂可重复利用等优点^[6,9],近期引起人们的广泛关注。本文利用干凝胶法,设想通过向合成体系中添加适量的 CTAB 或者 HF 控制产物的粒度,以期合成出超细 SAPO-11 分子筛。

1 实验部分

1.1 SAPO-11 分子筛的制备

将拟薄水铝石、磷酸、硅溶胶和二正丙胺按一定比例与去离子水充分混合,然后加入适量的 CTAB 或者 HF,并升温到 80 $^{\circ}\text{C}$ 制备干胶;将干燥后的干胶放于聚四氟乙烯小杯中,在高压反应釜内于 180~200 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化,将晶化产物用去离子水洗涤、干燥,并在 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,即得 SAPO-11 分子筛。将无添加物、添加 CTAB 和添加 HF 的合成产物分别命名为 SAC, SAC-CTAB 和 SAC-HF。

1.2 SAPO-11 分子筛的表征

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO MPD 型号 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构表征,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,波长 0.154 18 nm,步长 0.0170 $^{\circ}$,扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 60^{\circ}$,扫描速度 10 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$;样品的相对结晶度定义为 XRD 图中 $2\theta=8.14^{\circ}$, 9.48 $^{\circ}$, 13.24 $^{\circ}$, 15.70 $^{\circ}$, 20.46 $^{\circ}$, 21.10 $^{\circ}$, 22.18 $^{\circ}$, 22.6 $^{\circ}$, 23.22 $^{\circ}$ 共 9 个主要特征衍射峰峰面积之和与标准样品特征峰峰面积之和的比值。

采用日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征样品的表观形貌,测定前对样品表面进行喷金,加速电压 0.5~30 kV,放大倍数为 30~800 000 倍。采用高分辨率透射电子显微镜(TEM)表征

样品的形貌以及晶型,透射电子显微镜的型号为 JEM-2100,加速电压为 200 kV。

样品的比表面积和孔结构采用美国麦克公司生产的 ASAP 2010 型多功能吸附仪进行测试。以高纯氮为吸附介质,液氮为冷阱。比表面积通过 BET 法测算,微孔和中孔分别采用 HK、BJH 法测定。

采用 NEXUS 型红外光谱仪分析样品的表面酸性。将吸附吡啶的样品放在原位池中抽真空处理,然后用 N_2 气吹扫后程序升温至所需温度,待稳定后再降至室温,进行测试;扫描次数为 32,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。采用美国 Quantachrome 公司生产的 CHEMBET-3000 TPR/TPD 化学吸附仪对样品的酸量和酸强度进行分析。样品在 600 $^{\circ}\text{C}$, He 气氛下处理 0.5 h,后降温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 NH_3 ,吸附饱和后从 100 $^{\circ}\text{C}$ 开始,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 650 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 NETZSCH 公司生产的 STA449C 分析仪在空气气氛下对样品进行热稳定性测试,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用瑞士布鲁克(Bruker)Advance 400 型核磁共振仪对 Si、P、Al 的配位方式进行表征。标定物质分别为四甲基硅烷(化学位移为 1.534 ppm)、85%磷酸(化学位移为 0)、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液(化学位移为 0)。 ^{29}Si 、 ^{27}Al 和 ^{31}P 的共振频率分别为 79.49, 104.26 和 161.97 MHz;脉冲宽度分别为 2, 0.5 和 3 μs ;循环延迟分别为 100, 1 和 60 s; ^{31}P 谱和 ^{27}Al 谱的样品转速为 10 kHz, ^{29}Si 谱的样品转速为 5 kHz。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 给出了样品的 XRD 图。从图中可以看到 3 种样品均具有良好的纯度和结晶度。SAC 与 SAC-CTAB 的衍射峰的位置及相对强度基本相同,最强衍

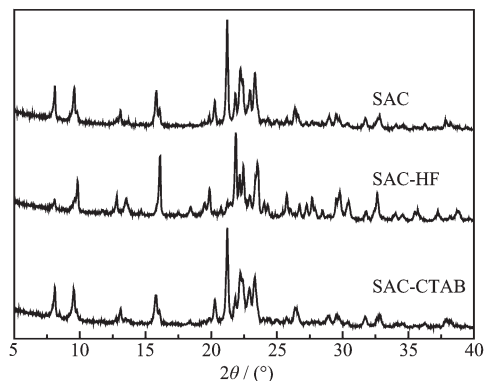


图1 SAPO-11 分子筛的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of SAPO-11 zeolites

射峰在 $2\theta=21.21^\circ$ 处。但凝胶体系中引入 F 后,导致样品最强衍射峰出现在 21.87° 处,表明 F 具有促进晶面生长的功能。由衍射峰强度可以得到,3 种样品中 SAC 的结晶度最高。以 SAC 为对比样品,SAC-HF 相对结晶度为 92%,而 SAC-CTAB 的相对结晶度最低,为 90%。

2.2 微观结构

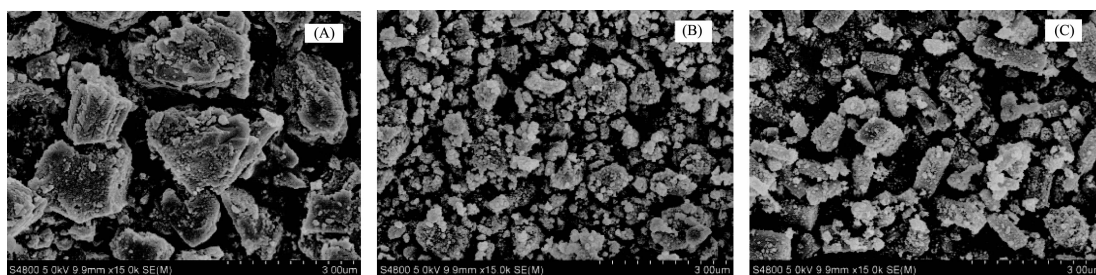
图 2 为样品的 SEM 照片。从图中可以看到,SAC 和 SAC-CTAB 为形状不规则的颗粒,其颗粒尺寸分别为 $3\ \mu\text{m}$ 和 $400\ \text{nm}$ 。合成体系中引入 CTAB 导致合成产物颗粒度减小是由于 CTAB 不仅能够降低水的表面张力,降低颗粒之间的自聚能力,而且能在分子筛前驱体之间产生空间位阻,有效抑制颗粒的生长。与引入 CTAB 不同的是,合成体系中加入 HF 后,所得产物是颗粒尺寸分布均匀且长度约为 $500\ \text{nm}$ 的棒状颗粒。这说明 F 在分子筛合成过程中,一方面具有结构

导向生成棒状结构的作用;另一方面因其具有极强的电负性使生成晶粒之间存在排斥力,有效地阻止晶粒之间的自聚,导致合成产物的颗粒比较小。

图 3 为 SAC-HF 的 TEM 图和选区电子衍射图 (SAED)。由图 3A 得到 SAC-HF 的颗粒尺度与 SEM 的一致,为 $400\sim 500\ \text{nm}$ 的棒状颗粒。图 3B 清晰整齐排列的衍射点阵表明合成的产物为晶型完整的棒状单晶。

2.3 比表面和孔结构

表 1 给出了分子筛的比表面和孔结构数据。与 SAC 相比,SAC-CTAB 与 SAC-HF 的外表面增加,外表面占总比表面的比例也由 26.9% 分别增加到 29.5% 和 28.2%;引入 CTAB 与 HF 后样品具有较高的外表面归因其较小的颗粒尺寸,这与 SEM 和 TEM 的数据相一致。此外,质子化的 CTAB 与前驱体端基 $\text{P}=\text{O}$ 或者 $\text{P}-\text{OH}$ 可形成氢键^[10],在晶化过程中部分进入颗粒内部,起到造孔作用,因而 SAC-CTAB 的微孔孔容也有



(A) SAC, (B) SAC-CTAB, (C) SAC-HF

图 2 SAPO-11 分子筛的 SEM 图

Fig.2 SEM images of SAPO-11 zeolites

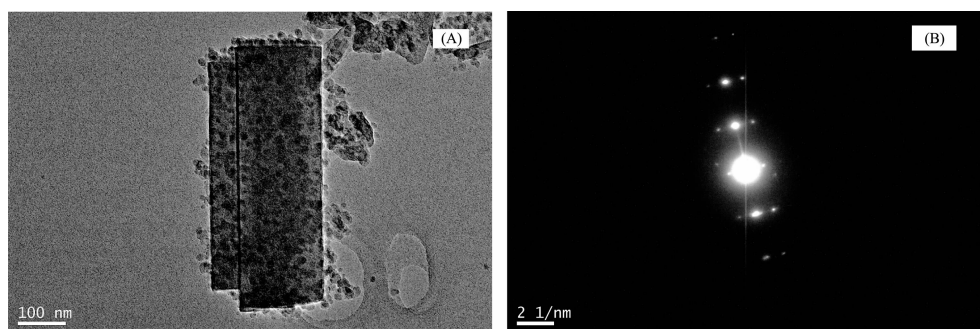


图 3 样品 SAC-HF 的 TEM (A) 和 SAED 图 (B)

Fig.3 TEM (A) and SAED (B) images of SAC-HF sample

表 1 样品的比表面积和孔结构数据

Table 1 Surface area and pore structure of SAPO-11 zeolites

Sample	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			Volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)		$S_{\text{Exterior}} / S_{\text{BET}} / \%$	d / nm
	S_{Total}	S_{Micro}	S_{Exterior}	V_{Total}	V_{Micro}		
SAC	192	140	52	0.121	0.072 5	26.9	2.53
SAC-HF	174	125	49	0.191	0.064 8	29.5	4.39
SAC-CTAB	216	164	64	0.149	0.084 9	28.2	2.75

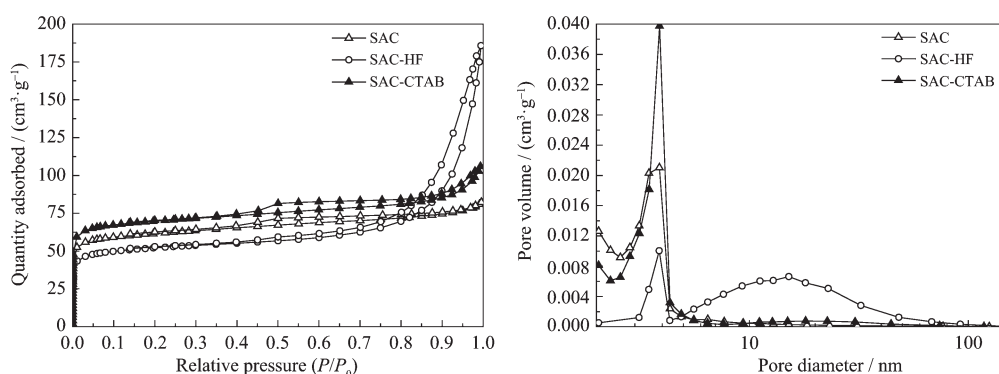
图 4 样品低温 N_2 吸附脱附曲线及孔径分布图

Fig.4 Low temperature nitrogen adsorption isotherms and pore distribution of different SAPO-11 zeolites

所增加。SAC-HF 分子筛总孔容和平均孔径明显增加是由棒状结构的堆积形成二次孔道造成的。

图 4 为分子筛的吸附-脱附等温线及孔径分布图。从样品的 N_2 吸附-脱附曲线中可知, SAC 和 SAC-CTAB 的滞后回环属于 H4 型, 说明介孔来源于固体颗粒堆积形成的狭缝孔; 而 SAC-HF 的滞后回环属于 H3 与 H4 的“混合”型, 这说明介孔来源除了固体颗粒间堆积的狭缝孔外, 还有大量棒状颗粒堆积形成的裂型孔结构^[11], 增加了其孔容以及平均孔径。

2.4 分子筛的酸性质

图 5 是 3 种 SAPO-11 分子筛吸附吡啶的红外光谱图。这里将 150 °C 脱附温度的红外光谱作为总酸分布; 200 °C 的为中强酸和强酸分布; 350 °C 的为强酸分布。由图 4 可知, 3 种分子筛均存在着 B 酸与 L 酸。200 °C 脱附后 SAC 和 SAC-CTAB 在 1450 cm^{-1} 处峰强度大幅度降低, 而 SAC-HF 的峰强度降低较小; 350 °C 脱附后 SAC-HF 在 1450 cm^{-1} 处峰再次降低。说明 SAC 和 SAC-CTAB 的 L 酸是以弱酸形式存在, 由于骨架中 F 的强电负性使得 SAC-HF 的 L 酸中存在部分中强酸及少量强酸。同时可以发现, 随着脱附温度的升高, 1540 cm^{-1} 处的峰强度降低幅度较小, 说明 3 种样品的 B 酸是以中强酸和强酸存在。

图 6 是 3 种分子筛的 NH_3 -TPD 图。分子筛在 200 °C 和 350 °C 下存在 2 个脱附峰。由表 2 的数据得到, 干凝胶法合成分子筛是以中强酸和强酸为主。颗粒尺寸小的 SAC-CTAB 的弱酸、中强酸以及强酸酸量要比常规粒径 SAC 要高很多。原因有两方面: 一是小颗粒具有更高的外比表面积, 导致样品中更多 Al、P、Si 原子裸露在外表面, 增加了 L 酸位及 B 酸位; 另一方面是因为 CTAB 的加入有利于 Si 进入分子筛骨架, 提高了 B 酸位^[12]。但是, 颗粒尺寸同样小的 SAC-HF 的总体酸量却明显降低。这是因为 F 易与 Si 反应形成稳定的 SiF_6^{2-} , 与骨架中的 F 存在排斥力, 阻止了硅源进入分子筛骨架, 从而降低了 SAC-HF 的总体酸性。关于分子筛骨架中 Si 的含量可由下面的 NMR 数据佐证。

表 2 SAPO-11 分子筛的酸强度

Table 2 Acid strength of SAPO-11 zeolites

Sample	Amount of acid sites / (mmol·g ⁻¹)			
	Weak	Medium	Strong	Total
SAC	0.063	0.138	0.269	0.470
SAC-HF	0.056	0.119	0.216	0.391
SAC-CTAB	0.081	0.160	0.279	0.520

*Weak acid: 150 °C~200 °C; Medium acid: 200~350 °C; Strong acid: >350 °C.

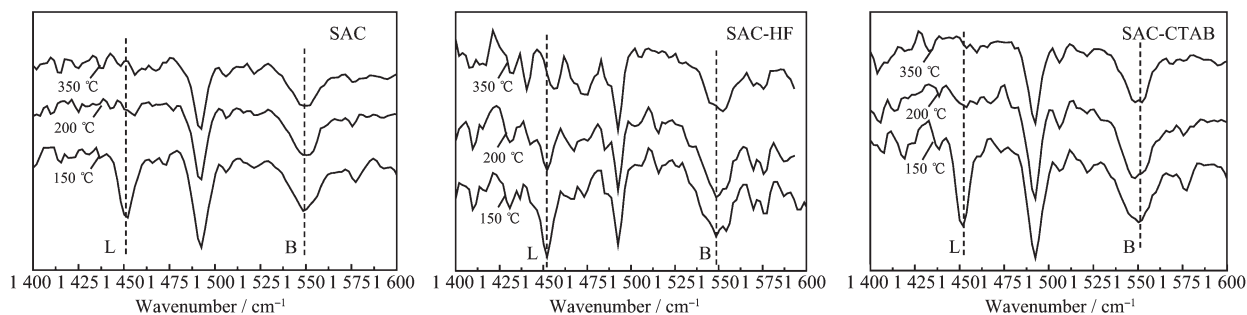
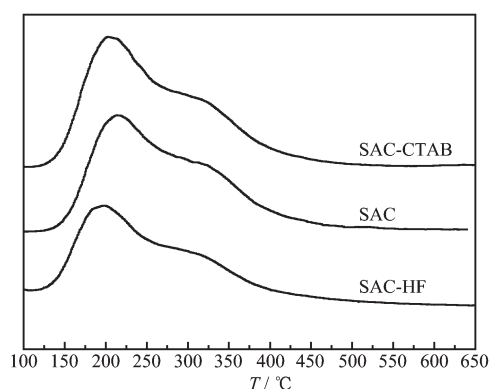


图 5 不同脱附温度下样品的吡啶-红外光谱

Fig.5 Pyridine-IR spectra of samples at different desorption temperatures

图6 分子筛的 NH_3 -TPD 图Fig.6 NH_3 -TPD profiles of SAPO-11 samples

2.5 分子筛骨架 Si、P、Al 的配位方式

图 7A 是 SAPO-11 分子筛的 ^{27}Al MAS NMR 谱图。化学位移 37 ppm 处的峰归属于 SAPO-11 分子筛中的 AlO_4 四面体中铝的信号峰^[13]。从图中可知,3 个样品中的 Al 基本是以四配位形式存在。SAC 的信号峰面积最强,而 SAC-CTAB 的最低,说明 SAC 的四配位的骨架 Al 含量最高,而 SAC-CTAB 中骨架铝最低。另外,F 能够进入分子筛骨架内代替 O 原子桥联 Al、P 或者 Al、Si,形成 Al-F-P 或者 Al-F-Si 键^[10]。这一部分的

骨架 Al 会因为 F 的强电负性影响而使得化学位移出现迁移。因此 SAC-HF 的 ^{27}Al MAS NMR 谱在化学位移 23 ppm 以及 43 ppm 处出现了小峰。

图 7B 是 SAPO-11 分子筛 ^{31}P MAS NMR 谱图。化学位移 -30 ppm 处的峰归属于 SAPO-11 分子筛中的 PO_4 四面体中 P 的信号峰^[14]。从图中可知 3 个样品的 P 基本是以四配位形式存在。但它们的骨架磷含量不同,其中 SAC 的四配位的骨架 P 最高,而 SAC-CTAB 的最低;这与骨架铝的规律相一致。SAC-HF 谱图在化学位移 -22 ppm 处出现弱的信号是由于骨架中 F 的强电负性^[10]使得 P 的电子云密度变小,从而向低场方向迁移造成的。

^{29}Si MAS NMR 谱图(图 7C)显示了硅在 SAPO-11 分子筛骨架中 5 种不同的化学环境,化学位移在 -88、-97、-103、-108、-112 ppm 处,分别对应 Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al)、Si(0Al)^[15-16]。由图可知,SAC-CTAB 的 Si 信号峰强度最强,意味着有更多的硅进入了分子筛骨架。说明 CTAB 的加入能够促使硅进入分子筛骨架,从而增加了分子筛的总酸量^[12]。而样品 SAC-HF 的骨架 Si 含量最少,这是由于 HF 与 SiO_2 反应形成了稳定的 SiF_6^- ,减少了 Si 进入分子筛骨架的几率。

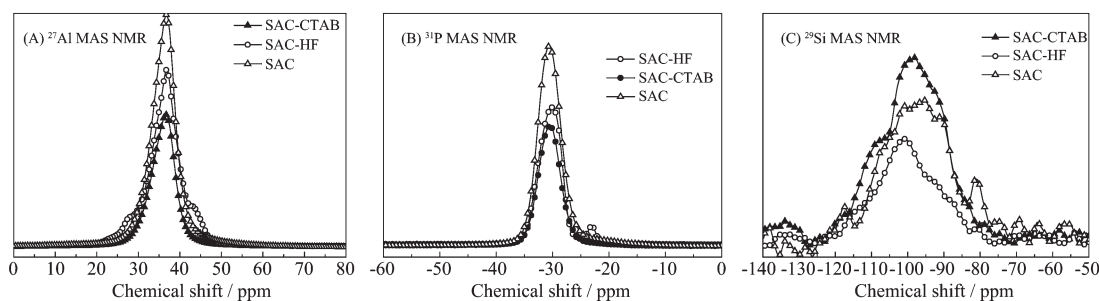


图7 不同 SAPO-11 分子筛的固体核磁共振图谱

Fig.7 MAS NMR spectra of different SAPO-11 zeolites

2.6 分子筛的热稳定性

由 ^{29}Si MAS NMR 数据得知,SAC-CTAB 骨架中硅含量高于 SAC 并且 CTAB 的正电荷需要分子筛骨架缺陷造成的负电荷来平衡,这便致使分子筛的稳定性较低,缺陷位较多,因而 800 °C 焙烧后 SAC-CTAB 的相对结晶度仅为 62%(如图 8 和表 3 所示)。SAED 分析结果表明 SAC-HF 为晶形较完整的分子筛单晶,因而骨架的缺陷位少,稳定性高,800 °C 焙烧后其相对结晶度仍能达到 91%。

为了进一步考察不同 SAPO-11 分子筛的热稳定性,将样品进行了 TG-DSC 表征。从图 9 中的 TG 曲线可以发现,样品的失重主要发生在 120 °C 之前,这主要是由吸附水的脱附造成的。120 °C 之后 TG 曲线再

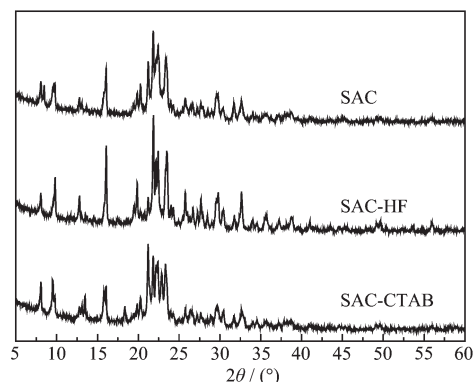


图8 SAPO-11 在 800 °C 下焙烧后的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of different SAPO-11 zeolites calcined at 800 °C

表 3 不同温度焙烧后分子筛的相对结晶度

Table 3 Relative crystallinity of SAPO-11 calcined at different temperatures

Sample	Relative crystallinity / %	
	600 °C	800 °C
SAC	100	71
SAC-HF	92	91
SAC-CTAB	90	62

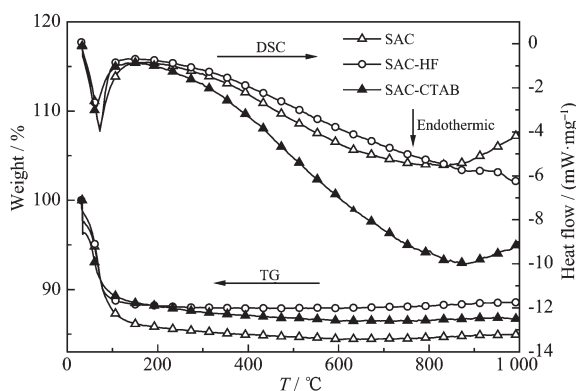


图 9 SAPO-11 分子筛的 TG-DSC 图

Fig.9 TG-DSC curves of different SAPO-11 zeolites

没有任何失重峰。DSC 曲线的第一个峰对应着分子筛中水的脱附。当温度上升到 900 °C 时, SAC 和 SAC-CTAB 出现了强放热, 说明分子筛骨架开始遭到破坏^[7]。而 SAC-HF 的 DSC 曲线在 1 000 °C 时仍没出现分子筛骨架坍塌的信号, 说明 SAC-HF 具有更高的热稳定性。

3 结 论

干凝胶法合成 SAPO-11 过程中, 通过向合成体系引入适量的 CTAB 或者 HF 可以得到高纯度的超细 SAPO-11 分子筛。合成体系中引入 CTAB 的产物是尺寸约 400 nm 的形貌不规则颗粒; 引入 HF 的合成产物是长度约为 500 nm 的棒状单晶。超细磷铝分子筛不仅具有较高的总表面和外表面, 而且具有较高的热稳定性。SAPO-11 分子筛的表面强酸主要是以 B 酸位存在; SAC 与 SAC-CATB 表面的 L 酸基本为弱酸, 而 SAC-HF 存在部分 L 中强酸。CTAB 的加入使得硅源更有利于进入骨架, 增强了分子筛的总酸量; HF 的加入却降低了硅源进入骨架几率, 使其酸量减少, 但增强

了分子筛的稳定性。

参考文献:

- [1] Sugimoto M, Katsuno H, Takasu K, et al. *Zeolites*, **1987**, *7*(6): 503-507
- [2] Jindrich H, Hansidaar S, Nienhuis J Q, et al. *J. Catal.*, **1999**, *176*(1):83-89
- [3] Lok B, Messina C A, Patton R L, et al. *US Patent*, 444087 [P], 1984-1-13.
- [4] Mériaudeau P, Tuan V A, Nghiem V T, et al. *J. Catal.*, **1997**, *169*(1):55-66
- [5] ZHANG Sheng-Zheng(张胜振), CHEN Sheng-Li(陈胜利), DONG Peng(董鹏), et al. *Chinese J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2007**, *28*(10):857-864
- [6] Bandyopadhyay M, Bandyopadhyay R, Kubota Y, et al. *Chem. Lett.*, **2000**, *29*(9):1024-1025
- [7] Xu W, Dong J, Li J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, *10*: 755-756
- [8] Yuichiro H, Kenji M. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, *123*(2-3): 507-509
- [9] Song C M, Feng Y, Ma L L. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, *147*(1):205-211
- [10] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**:5-237
- [11] XIN Qin(辛勤), LUO Meng-Fei(罗孟飞). *The Modern Catalytic Research Methods*(现代催化研究方法). Beijing: Science Press, **2009**:9-31
- [12] Blasco T, Chica A, Corma A. *J. Catal.*, **2006**, *242*(1):153-161
- [13] Bandyopadhyay R, Bandyopadhyay M, Kubota Y, et al. *J. Porous Mater.*, **2002**, *9*(2):83-95
- [14] Chen B H, Chen Y N. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(42): 15236-15243
- [15] Ren X T, Li N, Cao J Q, et al. *Appl. Catal. A*, **2006**, *298*(2): 144-151
- [16] Mériaudeau P, Tuan V A, Lefebvre F, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, *22*(1-3):435-449
- [17] LIU Zhong-Min(刘中民), HUANG Xing-Yun(黄兴云), HE Chang-Qing(何长青), et al. *Chinese J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **1996**, *17*(6):540-543