

“一步法”合成多级孔 SAPO-34 分子筛

白亚东 郑家军 范彬彬*

(太原理工大学能源化工与催化技术研究中心, 太原 030024)

摘要: 以 TPOAC 和硅溶胶为硅源, 合成了多级孔 SAPO-34 分子筛, 总比表面积达到 $649 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。详细考察了 TPOAC 和硅溶胶的配比对多级孔 SAPO-34 外比表面的影响, 通过 XRD、BET、SEM、 NH_3 -TPD 等对其结构进行表征, 结果表明多级孔 SAPO-34 的外比表面积可调变, 晶体外观有较多缺陷位置, 弱酸量减少, 强酸位有变弱的趋势。在 TPOAC 与硅溶胶的投料比为 3:2, 晶化时间为 10 d, 投料比为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Si}}:n_{\text{TPOAC}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.9:0.5:2:60$ 时, 合成的多级孔 SAPO-34 的外比表面积达到最大, 为 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 中孔 SAPO-34; 硅烷偶联剂; 合成

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1505-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.225

One Step Synthesis of SAPO-34 Molecular with Hierarchical Porosity

BAI Ya-Dong ZHENG Jia-Jun FAN Bin-Bin*

(Research Centre of Energy Chemical and Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Meso-SAPO-34 molecular sieve was synthesized with TPOAC and colloidal silica as the silica source, the total surface area is up to $649 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The ratio of TPOAC and silica sol was investigated, which affects external surface area of SAPO-34. The structure was determined by XRD, BET, SEM, NH_3 -TPD, results show that mesoporous SAPO-34 external surface area can be adjusted, more the defect position crystal appearance, reduce the amount of strong acid weak acid, a weak trend. Under the condition of the ration of TPOAC and silica sol was 3:2, reaction time was 10 days and the ratio of $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Si}}:n_{\text{TPOAC}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.9:0.5:2:60$, the external surface area of synthetic mesoporous SAPO-34 reaches the maximum, the value is $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: mesoporous SAPO-34; silane coupling agent; synthesis

SAPO-34 是具有类菱沸石型结构^[1]的分子筛, 属于三方晶系。其骨架主要由硅铝磷酸盐及 $[\text{SiO}_2]$ 、 $[\text{PO}_2]$ 、 $[\text{AlO}_2]$ 四面体构成的八元环笼状晶体网架结构组成, 笼子环形口直径大约为 0.40~0.45 nm, 具有双六元环、八元环与四元环构成的椭球形 CHA 笼以及三维交叉孔道结构^[2-3]。SAPO-34 具有高选择性, 高水热稳定性, 适宜的酸性, 在 MTO 反应中表现出优异的催化性能, 然而 SAPO-34 有限的孔径尺寸 (0.43 nm), 有限的分子传递速率、较大的扩散阻

力、较长的扩散路径及较低的活性中心使其在工业上的应用受限, 严重的限制了大分子的吸附与扩散, 最终使催化剂失去活性^[4-5]。

为了解决上述问题, 科学家在 SAPO-34 分子筛中引入中孔, 合成多级孔 SAPO-34, 使反应物分子能快速进入活性中心参与反应^[6-8], 从而提高其催化和吸附性能。多级孔分子筛的合成主要包括: 一是减小分子筛晶粒的尺寸制备小粒径分子筛, 二是在分子筛晶内引入中孔从而形成具有多级孔结构的

收稿日期: 2014-12-10。收修稿日期: 2015-06-10。

国家自然科学基金项目(No.21371129, 21376157, 21246003)和中国石油化工股份有限公司(No.111110)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: 56429158@qq.com

分子筛^[9]。目前,人们已经用后处理法^[10-11]、硬模板剂法^[12-13]、软模板剂法^[14-15]和键阻断法^[16]等成功地制备出了多种多级孔 SAPO-34 分子筛。例如 Kaskel 等^[17]用碳模板在晶化过程中使用超声技术,合成出多级孔 SAPO-34,外比表面高达 $184 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总比表面为 $501 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Arvind 等^[18]在晶化过程中加入 CTAB,成功合成出多级孔 SAPO-34,比表面高达 $587 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,外比表面为 $79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。值得注意的是,软模板法由于对中孔结构良好的可控性和孔道大小的可调节性,受到科学家广泛的关注。其中 Yang 等^[19]在制备成胶过程加入少量硅烷偶联剂合成出具有规整介孔的 SAPO-34。陈璐等^[20]在合成过程加入少量硅烷偶联剂 TPHAC 成功制备出多级孔 SAPO-34。Kim 等^[21]也在制备过程中加入硅烷偶联剂 TPOAC 成功制备出介孔 SAPO-34,并将其用于 CO_2 和 N_2 的分离。Wu 等^[22]采用加入少量硅烷偶联剂 TPOAC 合成出多级孔 SAPO-34,总比表面高达 $778 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。值得一提的是,于吉红等^[23]在合成过程中加入少量 TPOAC 制备出多级孔 SAPO-34,相比传统的微孔 SAPO-34 的催化寿命延长 4 倍以上,且烯烃(乙烯+丙烯)的选择性提高了 10%。上述文献中无机硅与硅烷偶联剂的配比接近 10:1,合成的多级孔 SAPO-34 性能优异,但其合成步骤繁琐,制备成胶过程均为 2 步,即先水解有机硅源,然后将其加入反应体系搅拌成胶,最后晶化。

迄今的报道均没有对硅烷偶联剂的引入量对应合成多级孔 SAPO-34 物化性能和酸性能的变化趋势有过系统报道。本文采用硅烷偶联剂二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(TPOAC)为部分硅源,省去其水解过程,“一步”加入成胶,合成出多级孔 SAPO-34 分子筛,并系统考察 TPOAC 的引入量对合成多级孔 SAPO-34 物化性能和酸性能的变化趋势。

1 实验部分

1.1 实验原料、仪器及测试条件

四乙基氢氧化铵(TEAOH, 25%水溶液),硅溶胶(AR),磷酸(H_3PO_4 , 85%, AR),拟薄水铝石(70%),二甲基十八烷基 [3-(三甲氧基硅基) 丙基] 氯化铵(TPOAC, 甲醇溶液 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

粉末 X 射线衍射数据在 Shimadzu XRD-6000 型衍射仪上测试, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.1506 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 石墨单色器, 扫描范围为 $5^\circ \sim$

40° , 扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, DS(divergence slit)为 1° , RS(receiving slit)为 1° , SS(scatter slit)为 0.15 mm, FWHM 由 Shimadzu 软件 Basic process 得出。采用美国 Quantachrome 公司 QUADRASORB SI 型比表面积和孔径测试仪测试低温 N_2 吸附/脱附等温线,样品的比表面积由 BET 方程计算得知,微孔孔容、外比表面积由 t-plot 法求得,孔径分布由吸附曲线依据 DFT 模型得到,中孔体积由 DFT 计算所得的总孔体积减去微孔体积而得。测试前样品的活化在真空(至 10^{-5} Pa)下,先 100°C 保持 1 h,再 200°C 保持 1 h,最后 300°C 保持 2 h。SEM 测试采用日本电子株式会社 JSM-6700F 型扫描电子显微镜。 NH_3 -TPD 测试采用美国 Micromeritics 公司生产的 AutochemII 2920 型程序升温化学吸附仪。具体过程如下:将 10 mg 样品置于石英直管中,先用 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的载 He 气进行吹扫,后对样品进行以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 400°C 的预处理;然后以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度降至 120°C ,用 $V_{\text{NH}_3}:V_{\text{He}}=15:85$ 的混合气以 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度吸附 30 min,然后切换为纯 He 气吹扫,待基线平稳后,以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 600°C 进行 NH_3 程序升温脱附,进而使用 TCD 检测器检测 NH_3 的脱附量。

1.2 多级孔 SAPO-34 的合成

合成 SAPO-34 的配比为: $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Si}}:n_{\text{TEAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.9:0.5:2:60$,硅源采用硅溶胶和 TPOAC,具体步骤为:先称取 4.9 g 拟薄水铝石,然后加入 39.3 mL TEAOH,水浴恒温 303 K,搅拌,至铝源充分溶解后加入 4.8 mL 磷酸,等温度恒定再加入一定量的硅溶胶,加入 7.0 mL 蒸馏水,用恒压滴液漏斗逐滴加入硅烷偶联剂 TPOAC,恒温搅拌 24 h。将反应混合物转移至 100 mL 具有内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 473 K 温度下晶化 10 d 时间,然后冷却,用蒸馏水洗涤至中性,过滤,在室温下干燥,得到淡黄色粗 SAPO-34。在 823 K 温度下用氧气烧 6 h,冷却至室温,得到白色粉末中孔 SAPO-34。

2 结果与讨论

TPOAC 和硅溶胶的投料物质的量配比见下表。

表 1 TPOAC 与硅溶胶的物质的量配比

Table 1 Ratio of molar content of TPOAC and Ludox

Sample No.	1	2	3	4
n_{Ludox}	0.8	0.6	0.4	0.2
n_{TPOAC}	0.2	0.4	0.6	0.8

样品经焙烧后命名为 1S、2S、3S 和 4S。

样品 1、2、3 和 4 晶化 10 d 的 XRD 图见图 1, 图 1a 是合成的多级孔 SAPO-34 未去除有机导向剂的 XRD 图, 图 1b 是去除有机导向剂的 XRD 图。由图可见, 使用 TPOAC 和硅溶胶作为混合硅源, 均能合成出 CHA 结构的 SAPO-34 分子筛。在去除有机导向剂后, 多级孔 SAPO-34 的衍射峰更为尖锐, 且 CHA 结构没有破坏, 说明多级孔 SAPO-34 的热稳定性较好。

从表 2 中的 FWHM 得出, 有机硅烷偶联剂的增加, 对应 SAPO-34 的 XRD 衍射峰出现宽化, 说明有机硅烷偶联剂 TPOAC 晶化到 CHA 骨架能促使多级孔 SAPO-34 的晶粒变小。结合前面 XRD 图发现有机硅与无机硅的配比增加到 4:1 时, 部分硅烷偶联剂未能参与成胶过程, 直接团聚, 导致出现 SiO_2 杂晶, 表现出峰强度减弱, 且结晶度变低。

图 2 为样品未去除有机导向剂的 SEM 图。常规合成的 SAPO-34 分子筛的外观形状为表面平滑的正方体^[8,23], 加入硅烷偶联剂 TPOAC 后, 合成的多级孔 SAPO-34 形貌有一定的改变, 由图 2 可见, 硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶的配比小于 4:1 时, 生成晶体形貌为长方体, 同时从形貌上看, 实验合成的样品 1、样品 2 和样品 3 外观较常规微孔 SAPO-34 外观要粗糙很多, 且晶体有不同程度的缺陷位, 其

原因是由于硅烷偶联剂 TPOAC 加入晶化到 CHA 结构的骨架, 造成晶体晶化生长时具有一定的空间位阻碍效应, 由此产生了不同程度的中孔。值得注意的是, 随着硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶配比的增大, 可以清晰的看到晶体的缺陷位置也增多, 在有机硅 TPOAC 与硅溶胶的配比为 3:2 时, 直观的看到晶体呈最大限度的缺陷位。而随硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶的配比增大到 4:1 时, 硅烷偶联剂出现了一定程度的团聚, 聚集成为 20 μm 左右聚集体, 且较难发现常规的 SAPO-34 晶体。

图 3 为 1S、2S、3S 和 4S 号样品晶化 10 d 的氮气吸附脱附等温线及 DFT 孔径分布图。从图中可以看出, 4 个样品均为 I+IV 型氮气吸附等温线, 在较低相对压力下吸附量上升较快, 而后出现吸附饱和; 说明上述样品有微孔特征, 当相对压力达到 $p/p_0 \approx 0.4$ 时吸附量随压力增加而迅速增加, 吸附、脱附等温线不在重合, 等温线上出现明显的滞后环, 即出现毛细凝聚现象, 表现出典型的介孔材料特征, 且中孔的孔道特征不规整。在 $p/p_0 > 0.8$ 后均出现了随压力增加急剧增加的现象, 反映出其中还有大孔的存在。样品 1S、2S 和 3S 随硅烷偶联剂 TPOAC 不断晶化到 CHA 骨架, 其比表面、外比表面亦逐步增加, 而样品 4S 反而出现外比表面积下降的趋势, 结合前面图 1、图 2, 原因是 TPOAC 的量与硅溶胶

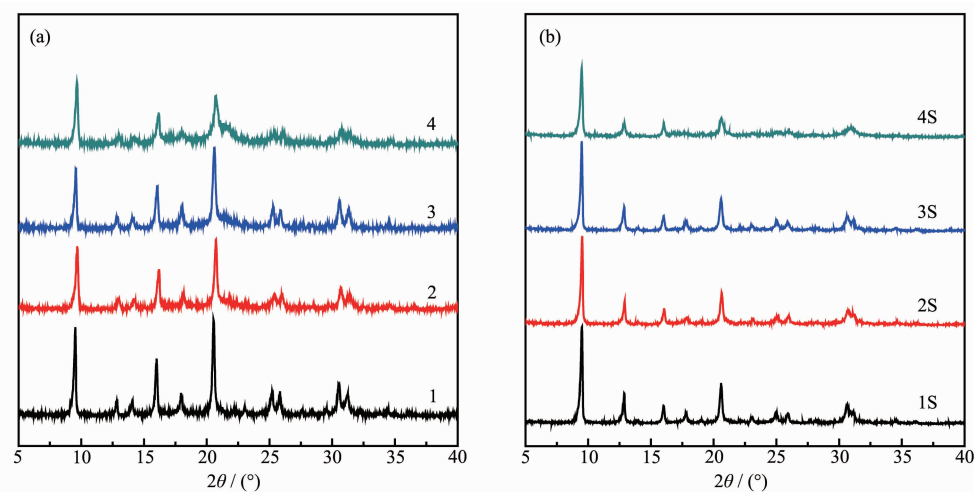


图 1 样品烧结前后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples before (a) and after (b) calcination

表 2 样品晶化 10 d 的 [100] 晶面半峰宽数据表

Table 2 Data table of 10 d crystallized samples with 100 crystal plane FWHM

Sample	1S	2S	3S	4S
FWHM / (°)	0.184 1	0.184 7	0.185 3	0.226 0

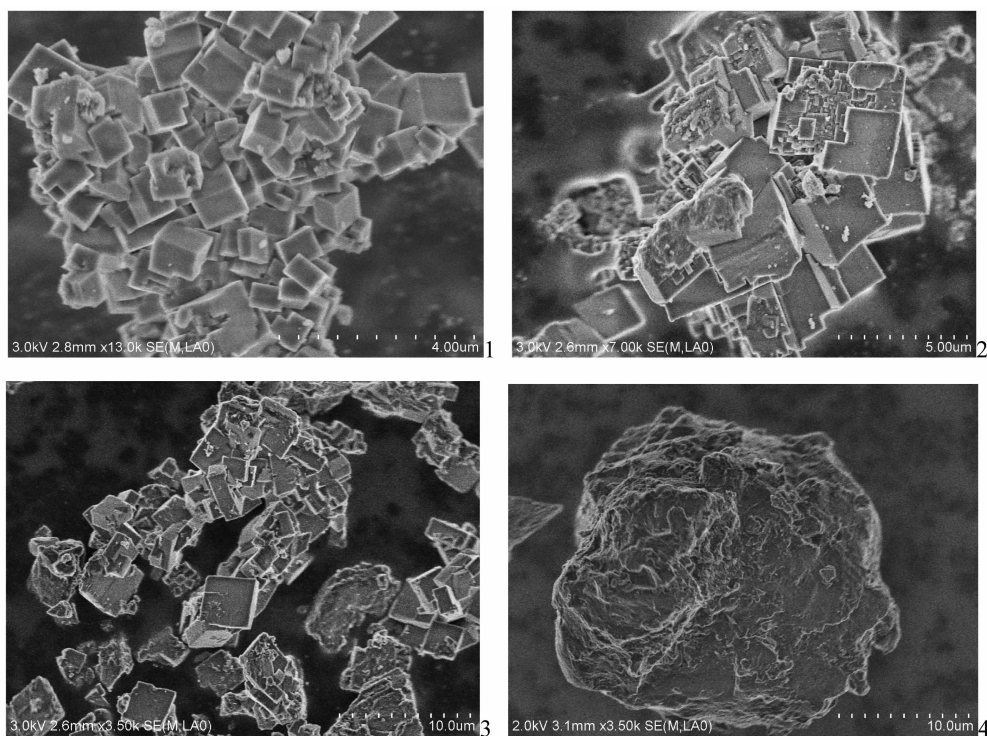
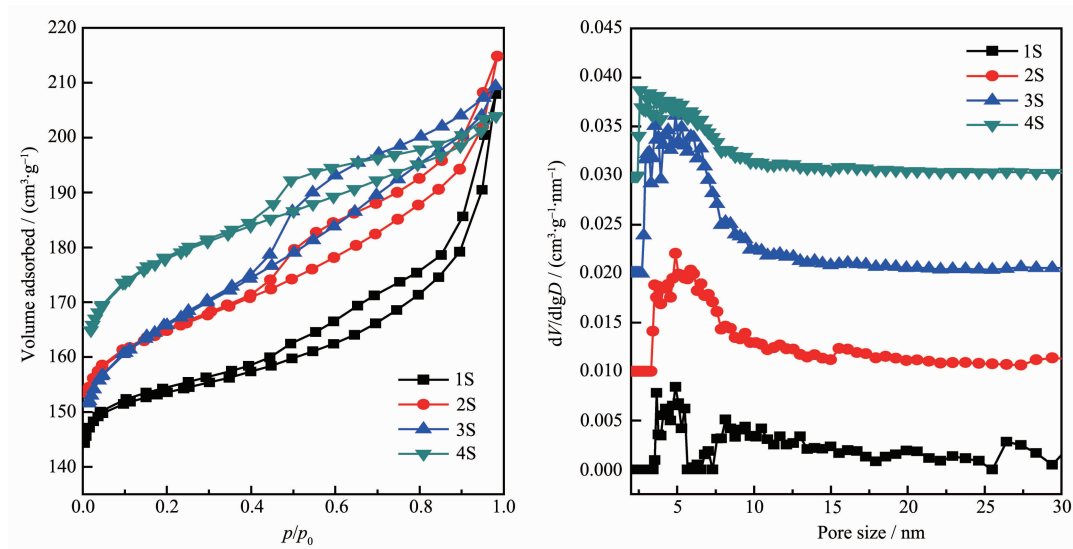


图 2 多级孔 SAPO-34(编号 1、2、3 和 4)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Meso-SAPO-34 (sample 1, 2, 3, 4)

图 3 N_2 吸附/脱附等温线及 DFT 孔径分布图Fig.3 N_2 -adsorption/ desorption isotherms and DFT pore distributions

的配比达到 4:1 时,部分有机硅源直接团聚,造成其未能全部晶化到 SAPO-34 分子筛的骨架上,导致制造中孔的有机基团变少,出现外比表面积下降。

由 DFT 孔径分布图进一步清楚地看到了 1S、2S、3S 和 4S 样品在中孔范围内的多级孔分布,4 个样品的平均孔径均为 4.9 nm。由图明显看到样品 2S、3S 和 4S 具有类似的孔径分布图。1S、2S 样品孔

径分布在 6~15 nm 左右,3S 样品的孔径分布略微靠前,在 2.5~15 nm 左右,4S 样品孔径分布在 2~15 nm 左右。

表 3 为由 4 个样品的氮吸附/脱附等温线计算而得的孔结构参数,4 个样品具有类似的比表面 S_{BET} ,但随硅烷偶联剂 TPOAC 含量的增加,样品对应的比表面逐渐增大,中孔比表面先增大后减小,

表 3 Meso-SAPO-34 的孔结构参数
Table 3 Parameters of Meso-SAPO-34 pore structure

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1S	619	574	45	0.22	0.10
2S	623	552	71	0.22	0.11
3S	649	549	100	0.21	0.11
4S	670	603	67	0.25	0.06

在有机硅 TPOAC 与硅溶胶的配比为 3:2 时达到最大值 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

多级孔 SAPO-34 的 NH_3 -TPD 图见图 4。由图可见,所有多级孔 SAPO-34 分子筛的 NH_3 -TPD 图均显示 2 个明显的脱附峰,位于 300°C 以内的低温脱附峰归属于弱酸性位与氨的相互作用, $300\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内的高温脱附峰归属于强酸性位与氨的相互作用。样品 1S、2S 和 3S 的峰面积逐步减小,说明改性硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶配比的增加,导致多级孔 SAPO-34 弱酸、强酸酸量的逐步减小,同时高温脱附峰随参与晶化有机硅含量的增加,有向低温方向转移的趋势,在硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶的配比为 3:2 时, 420°C 左右就能脱附 NH_3 , 而配比为 1:4 时需要到 450°C 才能脱附。而 4S 样品由于有机硅与无机硅配比大于 3:2, 部分有机硅源直接团聚,未加入成胶,导致 CHA 骨架上有机硅源的变少,致使脱附温度向高温方向偏移^[20]。

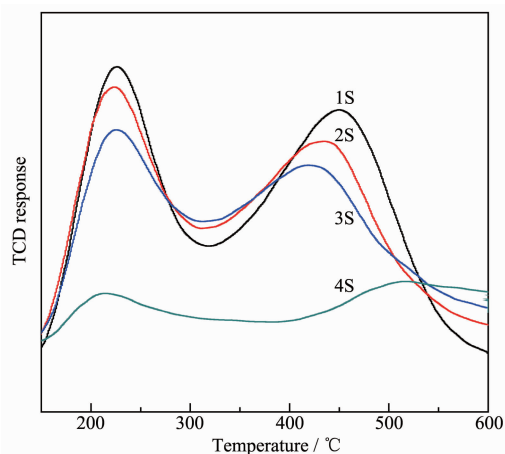


图 4 多级孔 SAPO-34(编号 1S、2S、3S 和 4S)的 NH_3 -TPD 图

Fig.4 NH_3 -TPD profiles of Meso-SAPO-34 (sample 1, 2, 3, 4)

3 结 论

在水热体系中,以硅烷偶联剂 TPOAC 为部分硅源,省去其水解过程,“一步”成胶,成功制备出具

有 CHA 结构的多级孔 SAPO-34 分子筛。样品经 X 射线衍射、扫描电镜、氮气吸附/脱附、 NH_3 -TPD 等分析手段表明,硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶的配比改变能实现多级孔 SAPO-34 外比表面积的调变,随 TPOAC 量的不断参与晶化到 CHA 骨架,强弱酸量不断减小,同时强酸酸性有减弱的趋势。使用硅烷偶联剂 TPOAC 合成的多级孔 SAPO-34 的平均孔径均为 4.9nm ,且在硅烷偶联剂 TPOAC 与硅溶胶的配比为 3:2,投料比为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{Si}}:n_{\text{TEAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.9:0.5:2:60$ 时,合成的多级孔 SAPO-34 的外比表面积达到最大为 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总比表面积为 $649 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。配比大于 3:2,部分硅烷偶联剂 TPOAC 直接团聚,不能全部晶化到 SAPO-34 的骨架上,使得合成样品的外比表面积减小。

参考文献:

- [1] LIU Hong-Xing(刘红星), XIE Zai-Ku(谢在库), ZHANG Cheng-Fang(张成芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(3):240-246
- [2] Anderson M W, Sulikowski B, Barrie P, et al. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**:2730-2734
- [3] Parakash A M, Unnikrishnan S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**,**90**(15):2291-2296
- [4] Qi G, Xie Z, Yang W, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2007**, **88**:437-441
- [5] LIU Guang-Yu(刘广宇), TIAN Peng(田鹏), LIU Zhong-Min(刘中民). *Prog. Chem.*(化学进展), **2010**,**22**:1531-1537
- [6] Valiullin R, Krger J, Cho K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**,**142**(1):236-244
- [7] Askari, Sima Halladj, Rouein, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**, **48**(5):1851-1856
- [8] Sun Q, Ma Y, Wang N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(42): 17828-17839
- [9] Möller K, Bein T. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(9):3689-3707
- [10] Verboekend D, Perez-Ramirez J. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**(4): 1137-1147
- [11] Groen J C, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. *J. Mater. Chem.*,

- 2006**,**16**(22):2121-2131
- [12] Jacobsen C J H, Madsen C, Houzvicka J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(29):7116-7117
- [13] Tao Y, Kanoh H, Kaneko K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(40): 10974-10976
- [14] Wang L, Zhang Z, Yin C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**131**(1):58-67
- [15] Wang H, Pinnavaia T J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(45):7603-7606
- [16] Xue Z, Ma J, Hao W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(6): 2532-2538
- [17] Franz S, Silvia P, Eike B, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**164**:214-221
- [18] Singh A, Yadav R, Sakthivel A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**181**(15):166-174
- [19] Yang S, Kim J, Chae H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**,**47**: 3888-3892
- [20] CHEN Lu(陈璐), WANG Run-Wei(王润伟), DING Shuang(丁双), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2011**,**31**(9):1693-1693
- [21] Kim J, Kim J, Yang S, et al. *Fuel*, **2013**,**108**:515-520
- [22] Wu L, Hensen E J M. *Catal. Today*, **2014**,**235**:160-168
- [23] Sun Q, Wang N, Xi D, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(49): 6502-6505