

文章编号:1671-6833(2016)03-0032-04

SAPO-56 分子筛的晶化区研究

詹予忠, 董贺新, 董佳佳, 宋孟璐, 韩 丽

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)为模板剂、拟薄水铝石为铝源、白炭黑为硅源、磷酸为磷源,采用静态水热法合成 SAPO-56 分子筛.产物晶相和结晶度采用 XRD 确定,考察原料配比对分子筛合成的影响,获得了合成 SAPO-56 分子筛的晶化区.结果表明,可合成 SAPO-56 分子筛的摩尔比范围大致为: $0.16 < n(\text{SiO}_2/\text{M}) < 0.31$, $0.35 < n(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}) < 0.56$, $0.26 < n(\text{P}_2\text{O}_5/\text{M}) < 0.45$, 其中 $\text{M} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$;调节水量和模板剂的量还可以扩展 SAPO-56 分子筛的晶化区.

关键词:磷酸硅铝分子筛;水热合成;晶化区;模板剂

中图分类号: TQ426.95 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.03.007

0 引言

沸石分子筛是具有规则孔道结构和巨大比表面积的多孔晶体材料,在催化、吸附分离和离子交换等领域有广泛应用.人造沸石一般采用水热法合成,合成条件如原料及配比、模板剂(结构导向剂)、添加剂、晶化温度和时间等强烈影响特定沸石相的生成.即使同一种沸石,合成条件不同,产物的元素含量、精细结构、晶体缺陷、晶体形貌和晶体大小也不同,这将强烈影响沸石的性能特别是催化性能.因此,研究沸石的合成影响因素,获得合成特定沸石的晶化区,从而可以在晶化区内调变沸石性能,是沸石进一步应用研究的基础.

SAPO-56 分子筛是 Wilson 等^[1]1994 年首次报道的一种磷酸硅铝分子筛,其拓扑结构以 AFX 命名.这种分子筛的三维孔道结构由双六元环、gme 笼和 aft 笼构成,其八元环孔口尺寸为 $0.34 \text{ nm} \times 0.36 \text{ nm}$ ^[2-3],属于具有大空穴结构的小孔沸石.SAPO-56 分子筛在催化和吸附分离等领域有较好的应用前景,但其合成研究很少.2001 年田鹏等^[4]考察了原料添加量对 SAPO-56 分子筛合成的影响,获得了合成的晶化区间.2003 年杨一青等^[5]考察了 SAPO-56 分子筛的晶化历程.2013 年 Xie 等^[6]采用微波辅助合成出了小晶粒的 SAPO-56,并大大缩短了合成时间.需要指出的

是,这些合成研究均采用较昂贵的硅溶胶做硅源.2014 年作者课题组采用较廉价的白炭黑为硅源,初步考察了合成硅铝比、正丙胺部分替代模板剂、添加晶种对 SAPO-56 分子筛形貌和粒径的影响^[7].本文的目的,是研究以白炭黑为硅源时合成条件对生成 SAPO-56 分子筛的影响.在首先固定水、模板剂和磷用量的情况下,通过系统改变硅、铝的添加量,研究硅、铝量对合成的影响,并进一步确定 SAPO-56 分子筛的晶化区间.在此基础上,选择典型实验点,研究水量、模板剂量对合成的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

磷酸(分析纯,洛阳市化学试剂厂);拟薄水铝石(工业级,山西铝厂);白炭黑(工业级,苏州市东化钒硅有限公司);N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)(工业级,玛雅高纯度化学品);去离子水(自制).

1.2 分子筛的合成方法

采用静态水热法合成 SAPO-56 分子筛.按特定原料组成配比,首先向磷酸中加入去离子水,在搅拌下缓慢加入拟薄水铝石和白炭黑,然后缓慢加入模板剂 TMHD,待充分混合后,将凝胶转移至 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,

收稿日期:2015-10-11;修订日期:2015-12-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1204215);中国石油天然气股份有限公司项目(12-08-05-05)

作者简介:詹予忠(1965—),男,河南罗山人,郑州大学教授,博士,主要从事应用表面与胶体化学研究,E-mail:zhanyanz@zzu.edu.cn.

置于烘箱中静态水热晶化. 晶化条件固定为 200 ℃、72 h. 将产品抽滤并用去离子水洗涤至滤液接近中性,100 ℃干燥,550 ℃焙烧 6 h 除去模板剂.

1.3 分子筛的表征

晶体结构测定采用德国 BRUKER-AXS 有限公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,使用石墨单色器,Cu K α 射线,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描速度 5°/min,扫描范围 5°~40°. 产物品相组成采用 Jade 软件和相关文献[8]确定,XRD 图中未标注的峰为 SAPO-56 的衍射峰,杂晶峰均有标注.

2 结果与讨论

2.1 硅添加量对合成 SAPO-56 分子筛的影响

首先摩尔比按 2 (TMHD): x (SiO_2):1 (Al_2O_3):1 (P_2O_5):40 (H_2O),研究单独变化硅量对合成的影响,硅量 x 变化范围为 0.3~1.0,产物的 XRD 结果见图 1. 由图 1 可知,当 x 在 0.4~0.9 时基本可以获得纯净的高结晶体 SAPO-56 分子筛(x 为 0.5 时有微弱 SAPO-20 杂晶),过高或过低硅量则产物有明显的 SAPO-20 杂晶,相应 SAPO-56 的结晶体降低很多. 文献[2]报道,硅用量低时将生成 SAPO-17 或 AIPO-17 杂晶,而我们的研究结果是硅用量低时将产生 SAPO-20 杂晶. SAPO-20 是具有 SOD 结构的分子筛^[3],孔径很小不能容纳 TMHD 模板剂,一般不加模板剂即可生成.

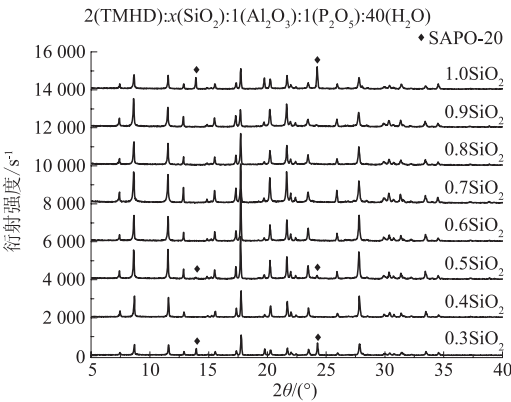
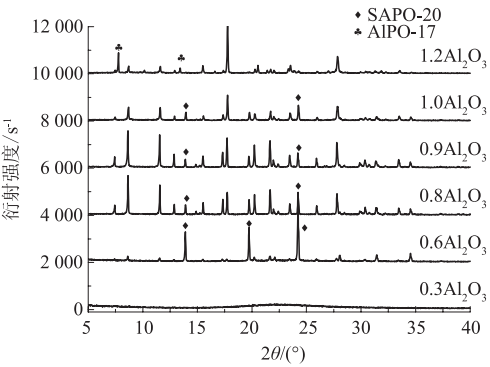


图 1 不同硅添加量合成样品的 XRD 图
Fig. 1 XRD Patterns of Products Synthesized with Different Si Contents

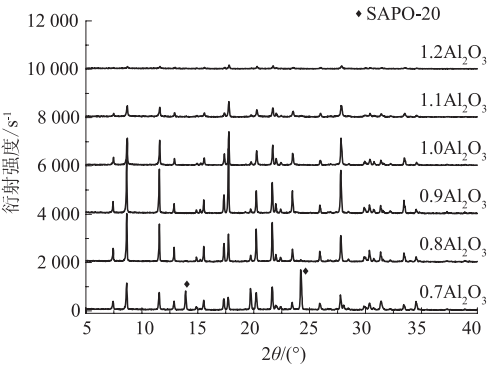
2.2 铝添加量对合成 SAPO-56 分子筛的影响

摩尔比按 2 (TMHD): x (SiO_2): y (Al_2O_3):1 (P_2O_5):40 (H_2O),选择 3 个典型的硅用量(x 分别为 0.3、0.4 和 1.0),研究单独变化铝量对合成的影响,产物 XRD 见图 2. 当硅用量为 0.3 时,

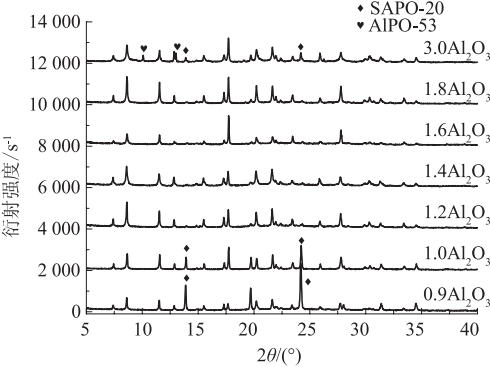
各铝用量下均不能合成纯净的 SAPO-56 分子筛(图 2(a)). 铝量为 0.3 时产物为无定形,铝量为 0.6 时产物是 SAPO-20 分子筛,仅有极微弱的 SAPO-56 峰. 铝量为 0.8、0.9 和 1.0 时产物含明显的 SAPO-20 杂晶,且 SAPO-56 的衍射峰逐渐下降. 当铝量为 1.2 时,产物主要是 AIPO-17 分子筛,仅含少量 SAPO-56,这进一步说明低硅用量不利于 SAPO-56 分子筛的生成.



(a) 2(TMHD):0.3(SiO₂): x (Al₂O₃):1(P₂O₅):40(H₂O)



(b) 2(TMHD):0.4(SiO₂): x (Al₂O₃):1(P₂O₅):40(H₂O)



(c) 2(TMHD):1.0(SiO₂): x (Al₂O₃):1(P₂O₅):40(H₂O)

图 2 不同铝添加量合成样品的 XRD 图
Fig. 2 XRD Patterns of Products Synthesized with Different Al Contents

当将硅用量提高至 0.4、铝为 0.7 时产物仍含有明显的 SAPO-20 杂晶;但铝用量为 0.8、0.9 和 1.0 时产物是纯净的高结晶体 SAPO-56 分子

筛;提高铝量至 1.1,产物结晶度明显下降但没有杂晶;进一步提高铝量至 1.2,产物接近无定形,仅有微弱的 SAPO-56 衍射峰,但没有杂晶峰。

当硅用量提高至 1.0 时,适中的铝添加量下(铝摩尔含量为 1.2~1.8)仍能合成纯净的 SAPO-56 分子筛。但铝用量更低时,产物含有明显的 SAPO-20 杂晶。铝用量更高时,产物含明显的 SAPO-20 和 AIPO-53 分子筛杂晶。

2.3 SAPO-56 分子筛的晶化区

摩尔比按 2 (TMHD): x (SiO_2): y (Al_2O_3): 1 (P_2O_5): 40 (H_2O),即固定模板剂量、磷量和水用量,在固定晶化温度和晶化时间下,通过系统改变硅、铝的添加量,在三元相图上可以确定合成 SAPO-56 分子筛的结晶区,结果如图 3 所示,图中直线 A、B、C、D 上的实验点分别对应于图 1 和图 2。可合成 SAPO-56 分子筛的摩尔比范围大致为: $0.16 < n(\text{SiO}_2/\text{M}) < 0.31$, $0.35 < n(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}) < 0.56$, $0.26 < n(\text{P}_2\text{O}_5/\text{M}) < 0.45$,其中 $\text{M} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 。该相图直观显示了可稳定合成 SAPO-56 分子筛的原料配比,在 SAPO-56 结晶区内调节配比可以调节合成产品的性能,以适应不同的应用。另外,一些实验点产物仅含极微量杂晶,有些实验点产物结晶度较差,预计通过适当改变晶化温度、时间等,在这些点也可得到纯净的高结晶度 SAPO-56 分子筛。

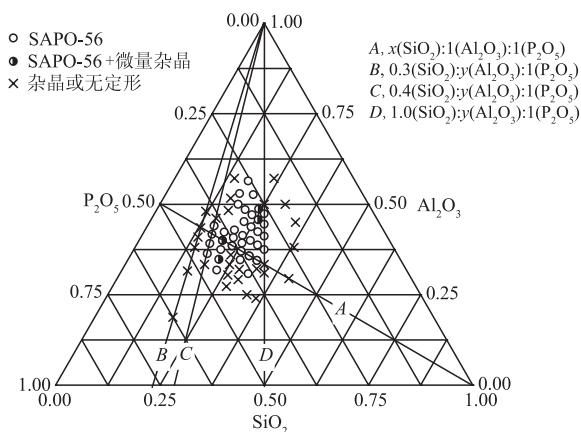


图 3 SAPO-56 分子筛水热合成的 Si-Al-P 三元体系相图

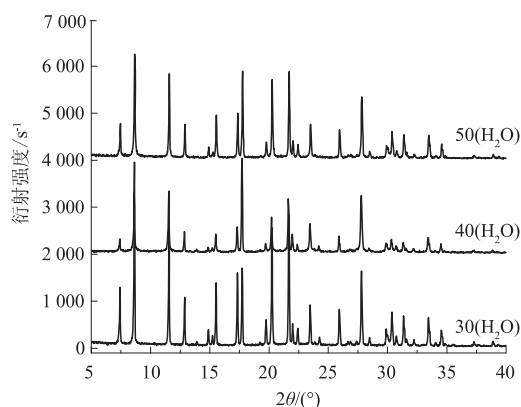
Fig.3 Ternary phase diagram of SAPO-56

2.4 水量对合成 SAPO-56 分子筛的影响

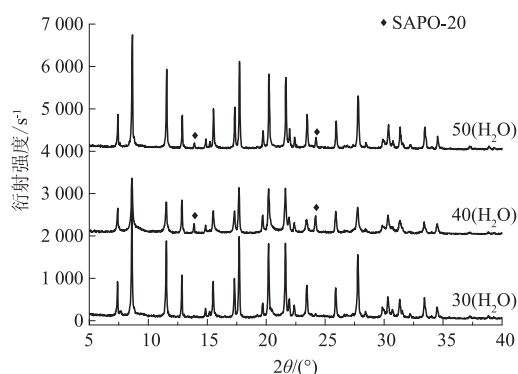
水对分子筛的合成起着非常重要的作用,因此研究水量对合成的影响也是很有必要的。在前述合成相区的基础上,选择两个实验点研究增加和减少水量对合成的影响。

当摩尔配比按 2 (TMHD):0.5 (SiO_2):

1 (Al_2O_3):1 (P_2O_5): x (H_2O)合成时,水量 x 为 40 可以合成纯净的 SAPO-56 分子筛,减少水量到 30 或增加水量到 50 仍能合成纯净的 SAPO-56 分子筛,而且结晶度均有所提高(图 4(a))。当摩尔配比按 2 (TMHD):0.9 (SiO_2):1.6 (Al_2O_3):1 (P_2O_5): x (H_2O)合成时,水量为 40 和 50 均不能生成纯净的 SAPO-56 分子筛,产物含有少量 SAPO-20 杂晶。但当水量降低至 30 时,产物为纯净的高结晶度 SAPO-56 分子筛(图 4(b)),这表明调节水量也可扩大 SAPO-56 分子筛的晶化范围。



(a) 2(TMHD):0.5(SiO_2):1(Al_2O_3):1(P_2O_5): x (H_2O)



(b) 2(TMHD):0.9(SiO_2):1.6(Al_2O_3):1(P_2O_5): x (H_2O)

图 4 不同水量合成样品的 XRD 图

Fig.4 XRD Patterns of Products Synthesized with Different H_2O Contents

2.5 模板剂量对合成 SAPO-56 分子筛的影响

模板剂对一些分子筛的合成是必不可少的。由于模板剂多采用价格较昂贵的有机胺,而且后期还需焙烧除去,成本高又污染环境,因此降低模板剂的用量有实际意义。对于 SAPO-56 分子筛的合成,目前报道的模板剂只有 TMHD 一种。这里配比按 x (TMHD):0.6 (SiO_2):1.2 (Al_2O_3):1 (P_2O_5):40 (H_2O),研究模板剂量对合成 SAPO-56 分子筛的影响,其中 x 取 0.5、1.0、1.4、1.8、2.0,产物 XRD 见图 5。由图可知,当采用通

常模板剂量为2时,在此配比下产物并非纯净的SAPO-56分子筛,而是含有明显的三水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。当降低模板剂量为1.8和1.4时,产物为纯净的SAPO-56分子筛,这表明不仅可以大幅度降低模板剂用量,而且可以通过调节模板剂用量扩大SAPO-56分子筛的晶化范围。当模板剂降至1.0时,产物含有明显的SAPO-17杂晶;进一步降低模板剂至0.5,产物则几乎为纯的SAPO-11分子筛。文献[2]也已指出低TMHD用量将导致生成SAPO-11分子筛。

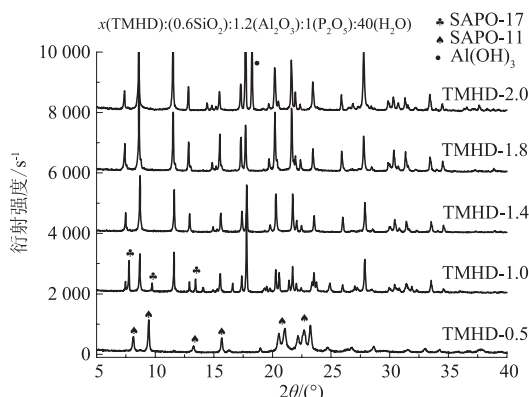


图5 不同模板剂含量合成样品的XRD图

Fig.5 XRD Patterns of Products Synthesized with Different Template Contents

3 结论

通过系统研究硅、铝对合成的影响,获得合成SAPO-56分子筛的晶化相区,可合成SAPO-56分子筛的摩尔比范围大致为: $0.16 < n(\text{SiO}_2/\text{M}) < 0.31$, $0.35 < n(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}) < 0.56$, $0.26 < n(\text{P}_2\text{O}_5/\text{M}) < 0.45$, 其中 $\text{M} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, 且调节水量和模板剂用量可以扩展SAPO-56分子筛的晶化区。

其中 $\text{M} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, 且调节水量和模板剂用量可以扩展SAPO-56分子筛的晶化区。

参考文献:

- [1] WILSON S T. Crystalline silicoalumion phosphates SAPO-36 and SAPO-56: US5370851 [P]. 1994 - 04 - 25.
- [2] WILSON S T, BROACH R W, BLACKWELL C S, et al. Synthesis, characterization and structure of SAPO-56, a member of the ABC double-six-ring family of materials with stacking sequence AABCCBB [J]. Microporous mesoporous mater, 1999, 28: 125 - 137.
- [3] BAERLOCHER C, MEIER W M, OLSON D H. Atlas of zeolite framework types [M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [4] 田鹏, 许磊, 刘中民, 等. 新型磷酸硅铝分子筛SAPO-56的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 991 - 994.
- [5] 杨一青, 刘红星, 谢在库, 等. SAPO-56分子筛的晶化历程及其催化性能[J]. 工业催化, 2003, 11(1): 43 - 46.
- [6] XIE Z Z, ZHU M Q, NAMBO A, et al. Microwave-assisted synthesized SAPO-56 as catalyst in the conversion of CO_2 to cyclic carbonates [J]. Dalton Trans, 2013, 42: 6732 - 6735.
- [7] 詹予忠, 董佳佳, 宋孟璐, 等. SAPO-56分子筛的形貌和粒径控制[J]. 郑州大学学报(工学版), 2014, 35(6): 23 - 26.
- [8] TREACY M M J, HIGGINS J B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites [M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.

Study on Crystallization Area of SAPO-56 Molecular Sieve

ZHAN Yuzhong, DONG Hexin, DONG Jiajia, SONG Menglu, HAN Li

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: SAPO-56 molecular sieve was synthesized hydrothermally using N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diamine (TMHD) as template agent, pseudo-boehmite as aluminum source, white carbon black as silicon source, and phosphate acid as phosphorus source. The crystal phase and crystallinity of product were identified by XRD. The influence of synthetic conditions on the molecular sieves was studied and the crystallization area of SAPO-56 molecular sieve was obtained. The results showed that the crystallization area of SAPO-56 was $n(0.16 < n(\text{SiO}_2/\text{M}) < 0.31, 0.35 < n(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}) < 0.56 \text{ and } 0.26 < n(\text{P}_2\text{O}_5/\text{M}) < 0.45$, where $\text{M} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$. The crystallization area can be extended by adjusting the amount of water and template agent.

Key words: silicoalumino-phosphate molecular sieve; hydrothermal synthesis; crystallization area; template agent