

不同晶化方式对 SAPO-11 分子筛的物化性质的影响

刘艳惠,任行涛,杨光,张利霞,裴庆君

(中国石化北京化工研究院燕山分院,北京 102500)

摘要:以二异丙胺为模板剂,采用动态和静态 2 种晶化方式进行了 SAPO-11 分子筛的合成研究。通过 XRD、NH₃-TPD、TG、BET 和 SEM 等方法对其进行结构表征,结果表明:采用动态晶化方式能够获得分散均匀、粒度 < 1 μm 片状长方体形貌的颗粒,而静态晶化获得 SAPO-11 分子筛的形貌为相对较大的球形团聚颗粒。同时动态晶化获得的 SAPO-11 分子筛具有更大的比表面积和孔容,分子筛酸量为 0.32 mmol/g,以弱的酸性中心为主。

关键词:SAPO-11;分子筛;动态晶化;晶粒;晶化方式

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0100-03

Effect of different crystallization ways on physical and chemical properties of SAPO-11

LIU Yan-hui, REN Xing-tao, YANG Guang, ZHANG Li-xia, PEI Qing-jun

(Yanshan Division of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: The synthesis of SAPO-11 molecular sieve by dynamic and static crystallization method is studied using diisopropylamine as template agent. XRD, NH₃-TPD, TG, BET and SEM are used to characterize the physical and chemical properties of SAPO-11 from two crystallization ways. The results show that the static crystallization method leads to the formation of SAPO-11 with relatively large spherical agglomerated particles. In contrast, SAPO-11 molecular sieve obtained from the dynamic crystallization method are rectangular sheet particles with a uniform dispersion and particle size of less than 1 μm. More importantly, it exhibits a greater specific surface area and pore volume with 0.32 mmol/g of acidic zeolite.

Key words: SAPO-11; zeolite; crystallization dynamic; grain; crystallization methods

SAPO-11 分子筛是美国联碳公司合成的磷酸硅铝分子筛(SAPO-n)中重要的一种分子筛,SAPO-11 分子筛具有适宜的孔结构、酸性以及良好的热稳定性和水热稳定性,广泛应用于异构化、催化裂化、加氢裂化和异构脱蜡等石油化工过程^[1]。

SAPO-11 分子筛常规的水热合成采用二正丙胺和/或二异丙胺为模板剂,拟薄水铝石为铝源,磷酸为磷源,正硅酸乙酯或硅溶胶为硅源,在晶化温度为 200℃ 的条件下水热晶化处理一定时间得到分子筛原粉。但对于常规静态水热合成法来说,由于 SAPO-11 分子筛晶核形成以后很容易发生自聚,使得分子筛的颗粒尺寸比较大,一般为 2~10 μm,甚至更大^[2]。而实际工业化生产中,晶化过程是在连续搅拌动态状况下进行。有关动态晶化对 SAPO-11 分子筛的晶体形貌和物化性质的影响报道很少。笔者通过 2 种不同的晶化方式制备出 SAPO-11 分子筛,并利用 XRD、SEM、BET 等表征方法对动静 2 种晶化方式对 SAPO-11 分子筛物化性质的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

拟薄水铝石,山东铝业公司生产;磷酸,质量分数为 85%;硅溶胶 JN-25,青岛海洋化工生产;二异丙胺,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;3L 合成釜,定制,山东省烟台科立自控设备研究所生产。

1.2 SAPO-11 分子筛制备

1.2.1 静态晶化法合成

分别以拟薄水铝石粉、硅溶胶和磷酸为铝源、硅源和磷源,二正丙胺(DPA,化学纯)为模板剂,按一定的摩尔比配料,在剧烈搅拌条件下将拟薄水铝石、模板剂、硅溶胶、磷酸溶液混合成胶,然后将此反应物凝胶装入 200 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,于 85℃ 条件下静态老化,然后 200℃ 静态晶化 72 h,晶化完成后,冷却,反复洗涤及干燥处理,即可得到 SAPO-11 分子筛原粉,记为样品 A。

1.2.2 动态晶化法合成

分别以拟薄水铝石粉、硅溶胶和磷酸为铝源、硅

源和磷源,二正丙胺(DPA,化学纯)为模板剂,按一定的摩尔比配料,顺序加入到3L合成釜中,投料完成后,于85℃条件下动态老化,然后200℃动态晶化72 h,反应始终在剧烈搅拌条件下进行,晶化完成后,冷却,反复洗涤及干燥,即可得到SAPO-11分子筛原粉,记为样品B。

2 样品的表征

采用德国BrukerD8型X射线衍射仪测定样品结晶度,分析条件:Cu靶,K α 辐射源($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$),电压为40 kV,电流为30 mA,扫描速率为1($^\circ$)/min,扫描范围 2θ 为5~80 $^\circ$,步长为0.02 $^\circ$ 。

采用美国FEI公司QUANTA200型电镜观察样品晶粒形貌和大小。

BET分析采用美国Micromeritics公司的ASAP 2020 V3.04 H型微孔吸附仪,分析条件:氮气做吸附质,吸附温度为-195.8℃,He为载气,用静态容量法测定样品的比表面积、孔体积和平均孔径。

采用Universal V2.5H TA Instruments热重分析仪对样品进行失重分析,分析条件:氮气气氛,氮气流速为50 mL/min,温度范围为30~800℃,升温速率为10 K/min。

NH₃-TPD分析采用麦克II 2920全自动程序升温化学吸附仪,热电导检测器。测试样品用量约0.2 g。在氦气流下,室温程序升温至600℃(15℃/min),保持30 min后降温至100℃,开始吸附氨60 min,接着用氦气吹扫30 min至无物理吸附氨,然后程序升温(15℃/min)至600℃,记录脱附量,进行样品酸性测定。

3 结果与讨论

3.1 XRD分析

2种不同合成方法合成的SAPO-11分子筛样品的XRD分析谱图如图1所示。由图1可知,样品1

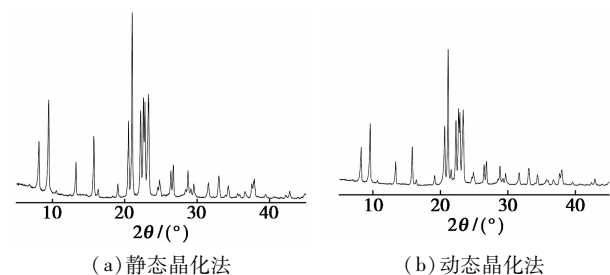
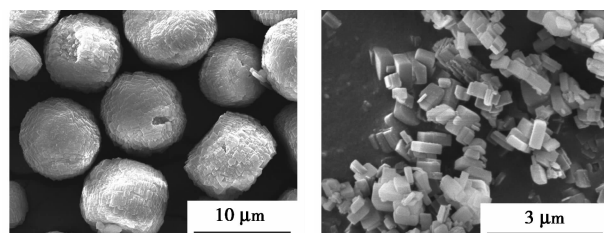


图1 不同合成方法合成的SAPO-11分子筛XRD图

和样品2在 $2\theta = 8.12、9.42、13.18、15.68、20.46、21.04、22.14、22.66、23.18^\circ$ 处出现SAPO-11的特征衍射峰,衍射峰面积之和与文献[3]中报道的特征衍射峰位置相对应且强度高,表明静态晶化法和动态晶化法均合成了纯相的SAPO-11分子筛,样品具有较好的晶体结构和较高的结晶度。

3.2 SEM分析

对合成的样品进行SEM分析,静态晶化合成样品1和动态晶化合成样品2的扫描图如图2所示。从图2可以看出,2种不同晶化方式合成的分子筛在形貌和颗粒大小方面存在明显差别。样品1的晶粒均聚集成球状颗粒,平均粒径3~6 μm ;样品2的晶粒分散呈片状长方体结构,粒径较均匀,厚为0.3 μm 左右,宽为0.4 μm 左右,长为0.8 μm 左右。



(a) 静态晶化法 (b) 动态晶化法

图2 2种不同方法合成的SAPO-11分子筛SEM图

根据上面的表征结果,对不同合成方法合成的SAPO-11样品的晶化过程分析如下:在晶化初期,反应体系中只有无定形物质存在;随着体系晶化温度升高,晶化过程进入到分子筛晶核形成的诱导期,釜内生成大量微晶;随着晶化时间延长,物相中无定形物质和微晶消失,分子筛进入晶粒生长期;而晶化后期,晶化速度减慢。静态晶化合成时颗粒表面由于具有较大的表面吉布斯自由能而聚集在一起,从而形成独特的球状结构^[4]。动态法合成过程中,由于釜内物相一直处于高速运转状态,使得晶核形成过程中分散均匀,晶粒生长过程中不易聚集,从而形成分散度高的单一微晶,晶体颗粒均匀,呈长方体形貌^[5]。

3.3 微孔分析

分子筛的比表面和孔结构数据如表1所示。与样品1相比,样品2的外表面增加,这是由于样品2有较小的颗粒尺寸,这与SEM数据相一致。样品2大量的颗粒堆积增加了孔容及平均孔径。样品2的颗粒小,分散度大,分布更均匀,更有利于传质,理论上讲,样品2作为催化剂便于产物移出,提高选

择性。

表 1 静态晶化法和动态晶化法合成 SAPO-11 分子筛样品的比表面积 (S) 和孔体积 (Vp)

样品	比表面积 (S)/(m ² ·g ⁻¹)			孔体积 (Vp)/(cm ³ ·g ⁻¹)		
	微孔表面积	外延表面积	BET 比表面积	微孔孔体积	介孔孔体积	总孔体积
1	182	25	208	0.074	0.058	0.108
2	271	21	292	0.109	0.088	0.138

3.4 热重分析

静态晶化法和动态晶化法合成的样品热重分析曲线如图 3 所示。

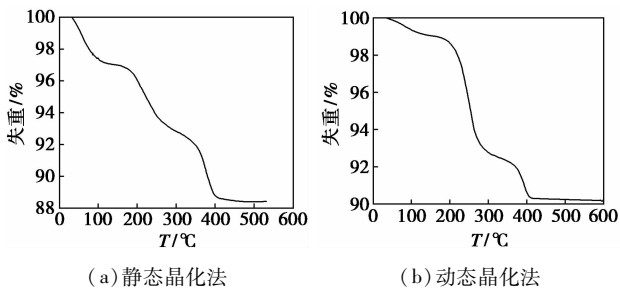


图 3 不同合成方法合成的 SAPO-11 分子筛样品的 BTG 图

从图 3 中可以看出,2 种合成方法的热重曲线梯度基本一致,分子筛热重主要发生在 3 个温度范围:80℃左右出现的第 1 段失重阶梯来源于样品中吸附水的脱附;250℃左右出现的第 2 段失重阶梯来源于分子筛样品中有机胺模板剂的分解和物理脱除;380℃左右的第 3 段失重阶梯来源于滞留在分子筛孔道内模板剂的脱除燃烧。500℃后样品失重曲线保持平稳,分子筛孔道内的有机模板剂燃烧完全^[6]。有机模板剂的脱附、燃烧温度与分子筛骨架间的作用强度密切相关,高温脱附的存在说明分子筛骨架于模板剂之间存在强的相互作用。

3.5 分子筛酸性

静态晶化法和动态晶化法合成 SAPO-11 分子筛的 NH₃-TPD 图如图 4 所示。

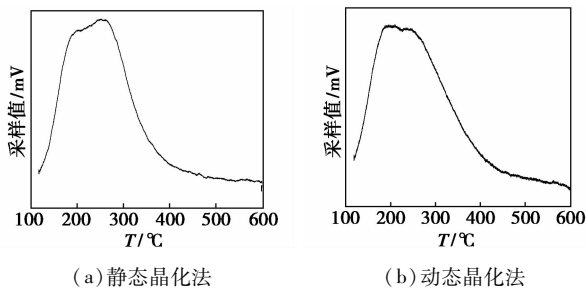


图 4 不同合成方法合成 SAPO-11 分子筛样品的 NH₃-TPD 图

由图 4 可以看出,2 种合成方法合成的分子筛样品均在 230℃附近出现脱附峰,说明合成分子筛具有弱酸中心,酸量较大。

4 结论

采用静态晶化法和动态晶化法制备了 SAPO-11 分子筛。静态晶化法合成的 SAPO-11 分子筛呈球状结构,动态晶化法合成 SAPO-11 分子筛呈长方体结构。动态晶化法合成的 SAPO-11 分子筛具有更小的颗粒尺寸,较大的孔容和比表面积。所制备 SAPO-11 分子筛显示出弱酸性性质。

参考文献

- [1] 田志坚,梁东白,林励吾. 烃类加氢异构化及加氢异构裂化催化剂的研究开发[J]. 催化学报,2009,30(8):705-710.
- [2] 陈锡武,王劲松,徐芳莉. SAPO-11 基催化剂对加氢裂化尾油异构脱蜡技术的研究[J]. 石油与天然气化工,1999,28(4):252-256.
- [3] Meriaudeau P, Tuan V, Nghiem V T, et al. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves: Synthesis, characterization and catalytic properties[J]. J Catal, 1997, 169(1):55-64.
- [4] 许本静,钱岭,阎子峰,等. SAPO-11 分子筛合成技术研究进展[J]. 天然气化工,2003,28(4):37-41.
- [5] Li Bing, Tian Peng, Qi Yue, et al. Study of crystallization process of SAPO-11 molecular sieve[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(3):593-603.
- [6] 张瑞珍,等. 杂原子分子筛及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2009. 62-63. ■

甲烷非催化部分氧化与甲烷蒸汽转化联产合成气的方法和系统 (CN 103693616A)

本发明提供了一种甲烷非催化部分氧化与甲烷蒸汽转化联产合成气的方法,甲烷蒸汽转化预热过程利用甲烷非催化部分氧化反应中产生的热量,生产第一合成气后,与甲烷非催化部分氧化反应生产的第二合成气,进行混合;应用本发明的有益效果:采用本方法能够利用气化过程中的热

量,减少热损。消除管式炉因燃烧天然气而产生的二氧化碳排放,真正做到低碳生产。可减少甲烷蒸汽转化系统中换热器,降低甲烷蒸汽转化系统的投资成本,利用本方法进行甲烷转化合成气联产,能够做到节能、降耗、减排、降低成本,具有一定的经济价值。