

# SAPO-11 分子筛的合成及反应温度对其催化性能的影响

张利霞,任行涛,杨光,刘艳惠,裴庆君

(中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院,橡塑新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500)

**摘要:**采用水热合成法合成 SAPO-11 分子筛,通过 XRD 和 SEM 对其进行表征得到样品的晶相结构和微观形貌。采用  $\text{NH}_3$ -TPD 对样品的酸性进行了测定。用 BET 方法对催化剂的比表面积和孔容进行了测试。以醚后混合碳四为原料在固定床微型反应器上考察了反应温度对 SAPO-11 分子筛的催化性能影响。不同反应温度 SAPO-11 分子筛的正丁烯异构化的反应性能评价结果表明,通过延长反应时间,在反应一定时间后活性趋于稳定而后逐渐降低,适当升温可以提高异丁烯的选择性,当反应温度提高至  $380^\circ\text{C}$  后,正丁烯转化率和异丁烯选择性都有所降低,说明催化剂已经失活,不能再通过提高反应温度来提高催化剂的活性,此时需对催化剂进行再生。

**关键词:**SAPO;分子筛;合成;异构化;催化剂

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0099-03

## Synthesis of SAPO-11 molecular sieve and effect of reaction temperature on catalytic performance

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

(Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, National Engineering Research Center for Synthesis of Rubber & Plastic, Beijing 102500, China)

**Abstract:** SAPO-11 molecular sieve is synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the crystal and microstructure of the obtained SAPO-11 molecular sieve.  $\text{NH}_3$ -TPD is used to determine the acidity. BET is employed to evaluate the specific surface area and hole volume. The effect of reaction temperature on the catalytic performance of SAPO-11 molecular sieve is studied on a packed bed microreactor by using etherified C4 as raw materials. The results show that increasing the reaction temperature, the catalytic reactivity increases at first after a certain reaction time, and then decreases gradually. The appropriate increase in the reaction temperature leads to the increase of the selectivity of iso-butylene. When the reaction temperature is above  $380^\circ\text{C}$ , the selectivities of *n*-butylene and iso-butylene both decrease, indicating the deactivation of the catalyst. It suggests that the regeneration is needed to be carried out to improve the catalytic performance.

**Key words:** SAPO; molecular sieve; synthesis; isomerisation; catalyst

磷酸铝型(SAPO)分子筛是美国联合碳化物公司1984年推出的一类新型非沸石型分子筛。SAPO-*n*是由Si原子取代 $\text{AlPO}_4$ -*n*骨架中的P或Al原子后形成由 $\text{AlO}_4$ 、 $\text{PO}_4$ 及 $\text{SiO}_4$ 四面体构成的非中性分子筛骨架,具有可交换的阳离子,并具有质子酸性;同时SAPO-*n*型分子筛的孔径为0.3~0.8 nm,几乎包括沸石分子筛的全部孔径范围;SAPO-*n*型分子筛的孔体积( $\text{H}_2\text{O}$ )为0.18~0.48  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。SAPO-*n*分子筛优异的物化性能,使其在吸附分离、天然气转化(MTO)、烷烃异构化等领域中都具有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。其中,SAPO-11分子筛具有一维10元环孔道结构,目前被认为是对异丁烯的选择性高和稳定性较好的异构化催化剂之一<sup>[2-4]</sup>。

笔者采用水热合成法合成了SAPO-11分子筛,并对制备的分子筛进行结构、形貌、比表面积和酸性分析,考察了反应温度对SAPO-11分子筛催化性能

的影响。

## 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;二异丙胺,天津市光复精细化工研究所生产;去离子水,自制。3L合成釜,山东省烟台科力自控设备研究所生产。

### 1.2 分子筛的合成

分别以拟薄水铝石、磷酸和硅溶胶为铝源、磷源和硅源,以二异丙胺(DPA,化学纯)为模板剂,按一定的比例和顺序加入到3L合成釜中,然后升温至 $200^\circ\text{C}$ 晶化72 h,反应结束后,冷却,离心洗涤,干燥,得样品。

### 1.3 分子筛的表征

利用美国热电公司生产的ARLX'TRA型衍射仪

表征样品的晶体结构,  $\text{CuK}\alpha$ , 工作电压为 35 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描范围为  $5^\circ \sim 35^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ 。利用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

#### 1.4 催化剂的制备

将制备的样品与黏合剂(拟薄水铝石)按一定比例均匀混合, 同时加硝酸, 挤条成型, 于  $120^\circ\text{C}$  干燥约 4 h, 然后  $450 \sim 550^\circ\text{C}$  焙烧约 6 h, 得成型催化剂。

#### 1.5 催化剂的表征

采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2000 型微孔吸附仪对样品进行测定, 样品处理温度为  $350^\circ\text{C}$ , 真空度为 0.132 Pa, 在液氮温度下测定样品。利用美国麦克仪器公司生产的 Autochem 2920 型全自动化学吸附仪对分子筛的酸性进行测定。

#### 1.6 催化剂的评价

在常压连续流动固定床微型反应器上对催化剂样品进行性能评价。装置管线均采用不锈钢管材, 反应器内径为 9 mm。催化剂装量为 2 g, 粒度为 20~40 目, 催化剂装入反应恒温区内, 两端装填石英砂。反应产物通过六通阀取样后进入色谱在线分析系统, 六通阀及相关管线由加热带伴热保温 ( $140^\circ\text{C}$ ), 以免产物中高碳烃在定量管内积存。采用 Agilent 6890N 气相色谱在线分析反应物和产物分布, 色谱柱为 50 m 经 KCl 处理的 PLOT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充柱, 氢火焰检测, 氮气作为载气。评价原料为醚后混合碳四, 其组成如表 1 所示。

表 1 原料组成 %

异丁烷	正丁烷	反 2-丁烯	1-丁烯	异丁烯	顺 2-丁烯
35.20	11.36	15.64	24.22	4.27	9.31

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。

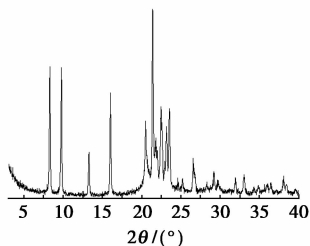


图 1 样品的 XRD 谱图

从图 1 可以看出, 在  $2\theta$  为  $8.15^\circ$ 、 $9.40^\circ$ 、 $13.20^\circ$  和  $15.57^\circ$  等处均出现了 SAPO-11 的特征峰, 说明所得产物即为 SAPO-11 分子筛。同时样品的 XRD 衍射特征峰比较清晰, 没有杂峰出现, 表明样品的结晶度较高且是纯相 SAPO-11 分子筛。

### 2.2 SEM 分析

样品的 SEM 照片如图 2 所示。

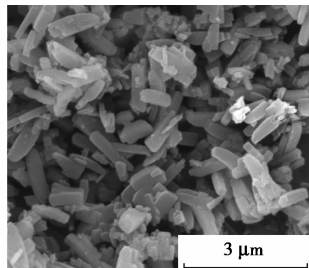


图 2 样品的 SEM 图

从图 2 中可以看出, 样品为厚度 300 nm 左右、宽度 400 nm 左右、长度 800 nm 左右的长方体型结构。

### 2.3 $\text{NH}_3$ -TPD 分析

采用氨程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 对样品的酸性进行测定, 结果如图 3 所示。

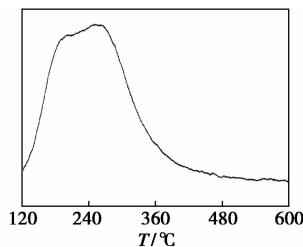


图 3 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

由图 3 可以看出,  $200^\circ\text{C}$  左右  $\text{NH}_3$  的脱附峰对应于  $\text{NH}_3$  在样品表面上弱酸中心的脱附,  $300^\circ\text{C}$  左右  $\text{NH}_3$  的脱附峰对应于  $\text{NH}_3$  在样品表面上中强酸中心的脱附,  $400^\circ\text{C}$  左右  $\text{NH}_3$  的脱附峰对应于  $\text{NH}_3$  在样品表面上强酸中心的脱附。由图可见, 样品以弱酸和中强酸为主, 中强酸为异构化反应的活性位, 而强酸中心易诱发二聚、裂解等副反应。并且催化剂的中强酸数量将直接影响异构反应的活性, 催化剂上的中强酸数量越多活性越高。

### 2.4 催化剂的性能

#### 2.4.1 催化剂的物化性质

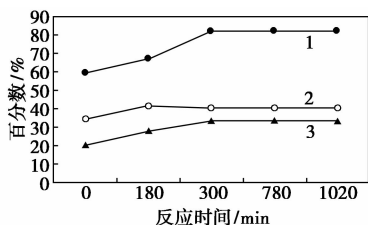
对成型的催化剂进行物化性质表征和分析, 结果如表 2 所示。

表2 催化剂物化性质

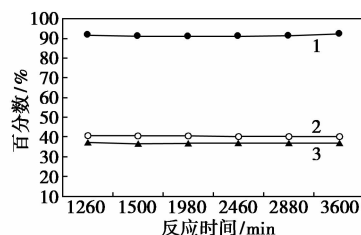
项目	形状或外观	大小/ mm	孔容/ (mL·g <sup>-1</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
指标	圆柱形	φ 2~3	>0.35	>200

## 2.4.2 反应温度对 SAPO-11 分子筛的催化性能的影响

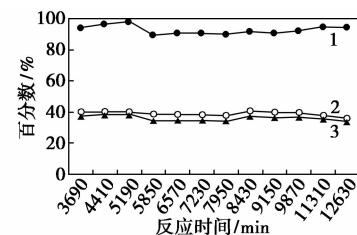
不同反应温度下 SAPO-11 分子筛的正丁烯异构化的反应性能评价结果如图 4 所示。



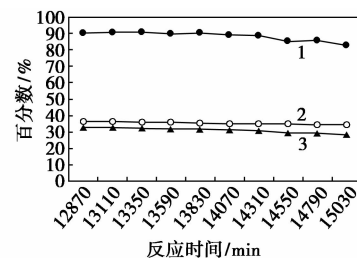
(a) 反应温度为 320°C



(b) 反应温度为 340°C



(c) 反应温度为 360°C



(d) 反应温度为 380°C

1—选择性;2—转化率;3—收率

图4 SAPO-11分子筛在正丁烯异构化反应上的催化性能

在反应温度为 320°C 时,正丁烯转化率随着时间的延长逐渐升高并趋于稳定,异丁烯的选择性逐渐提高并趋于稳定,在反应 1 020 min 时,正丁烯转化率为 40.6%,异丁烯选择性为 82.1%,收率为 33.3%;升高温度至 340°C,正丁烯转化率基本不变,而异丁烯的选择性明显提高,在反应 2 340 min 时,正丁烯转化率降为 40.1%,异丁烯选择性提升到 92%,收率为 36.9%;升高温度至 360°C,反应一段时间后,正丁烯转化率降为 35.7%,异丁烯选择性提升到 94.4%,收率为 33.7%;升温至 380°C,反应一段时间后,正丁烯转化率降为 34.2%,异丁烯选择性降为 82.8%,收率为 28.3%。通过延长反应时间可以看出,在反应一定时间后活性趋于稳定而后是逐渐降低的,适当升温可以提高异丁烯的选择性,当反应温度提高至 380°C 后,正丁烯转化率和异丁烯选择性都有所降低,说明催化剂已经失活,不能再通过提高反应温度来提高催化剂的活性,此时需对催化剂进行再生。

## 3 结论

采用水热合成法合成了 SAPO-11 分子筛,合成的样品结晶度较高且是纯相 SAPO-11 分子筛,同时具有长方体结构、较大的孔容和比表面积,并且以弱酸和中强酸为主。不同反应温度 SAPO-11 分子筛的正丁烯异构化的反应性能评价结果表明,通过延长反应时间,在反应一定时间后活性趋于稳定而后逐渐降低,适当升温可以提高异丁烯的选择性,当反应温度提高至 380°C 后,正丁烯转化率和异丁烯选择性都有所降低,说明催化剂已经失活,不能再通过提高反应温度来提高催化剂的活性,此时需对催化剂进行再生。

## 参考文献

- [1] 须沁华. SAPO 分子筛[J]. 石油化工,1988,17(2):186-192.
- [2] 田辉平,袁健兵,朱泽霖,等. SAPO-11 分子筛用 i-Pr2NH 导向合成及其酸性性质[J]. 燃料化学学报,1997,25(6):514-518.
- [3] 汪哲明,阎子峰. 丁烯骨架异构化催化剂进展[J]. 石油化工,2002,31(4):514-518.
- [4] 汪哲明,阎子峰. 新型取代型磷酸铝分子筛的合成与表征[J]. 燃料化学学报,2001,29:9-11. ■