

文章编号: 1001-8719(2007)01-0015-05

含 N 微孔 SAPO-34 分子筛的制备、 表征及催化性能

PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF N-CONTAINING MICROPOROUS SAPO-34 MOLECULAR SIEVES

关新新^{1,2}, 武光军¹, 刘克成¹, 章福祥¹, 关乃佳¹GUAN Xin-xin^{1,2}, WU Guang-jun¹, LIU Ke-cheng¹, ZHANG Fu-xiang¹, GUAN Nai-jia¹

(1. 南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 郑州大学 工业催化研究所, 河南 郑州 450052)

(1. *Institute of New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071, China;*2. *Institute of Industrial Catalysis, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

摘要: 采用高温下 NH₃ 氮化的方法制备了含 N 微孔 SAPO-34 分子筛, 采用 XRD、BET、NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 等手段对 SAPO-34 分子筛氮化后的结构和酸碱性进行了表征。结果表明, SAPO-34 分子筛经高温氮化后, 仍具有良好的结晶度、晶体结构和高比表面积, 表面酸中心强度和数目都有所降低, 并产生了新的碱性中心。首次将含 N 的 SAPO-34 分子筛用于甲醇制烯烃(MTO)反应, 与未氮化的 SAPO-34 分子筛相比, 低碳烯烃的选择性明显提高, 乙烯选择性从 11.6% 提高到 39.7%。

关键词: SAPO-34 分子筛; 氮化; 表征; 甲醇制烯烃(MTO)反应; 低碳烯烃选择性

中图分类号: TQ116.2 **文献标识码:** A

Abstract: Nitrogen containing SAPO-34 microporous molecular sieves were prepared by a secondary technique with a starting material of SAPO-34 treatment at elevated temperature by NH₃. Comparing with precursor, after post treated at high temperature the obtained samples still kept high crystallinity and high specific surface area, detected by XRD and BET measurements. The characterization of NH₃-TPD and CO₂-TPD indicated that the acidity and basicity of N containing SAPO-34 were different from that of SAPO-34, and new basic sites were produced on its surface. The catalytic performance of N containing SAPO-34 for the reaction to prepare olefin from methanol (MTO) was investigated. It was found that light olefins selectivity over N containing SAPO-34 was more than that over SAPO-34, in which ethylene selectivity increased from 11.6% to 39.7%.

Key words: SAPO-34 molecular sieves; nitridation; characterization; reaction to prepare olefin from methanol (MTO); selectivity of light olefin

固体酸、碱催化剂因具有可重复使用、产物易于分离、对设备腐蚀性小等优点而被誉为环境友好催化剂。随着固体酸催化剂研究的蓬勃发展, 固体碱催化剂的研究也逐渐开始引起了人们的极

大兴趣。从 20 世纪 80 年代开始, 高温氮化无定形磷酸盐制备无定形磷酸盐氮氧化物(AIPON)的研究成为固体碱催化剂研究中的一个新的亮点。AIPON 主要对 Knoevenagel 缩合反应有较高的催

收稿日期: 2006-03-09

基金项目: 国家 973 计划项目 (2003CB615801) 资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23500319, 022-23500341; E-mail: guanj@nankai.edu.cn

化活性^[1-3],对其他的碱催化反应也有一定的活性^[4]。分子筛具有较高的比表面积、优良的择形催化性能和良好的结构稳定性被人们作为高温氮化法制备固体碱催化剂的前驱体,但是由于分子筛高度有序的结构特征和良好的稳定性,使得分子筛的氮化相对无定形磷酸盐的氮化来说比较困难,氮化后分子筛 N 含量较低,碱性较弱,其应用仅限于对碱式探针反应的活性测试。众所周知,SAPO-34 分子筛以其特有的结构、中等酸性和良好的稳定性被认为是甲醇制烯烃(MTO)反应的首选催化剂。为进一步提高低碳烯烃的选择性,人们进行了许多关于 SAPO-34 分子筛改性的研究^[5-8],主要是从表面酸性和孔道尺寸两个方面着手。笔者采用高温下 NH₃ 氮化分子筛的方法,制备出具有一定碱性的含 N 微孔 SAPO-34 分子筛,采用 XRD、BET 法、NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 表征分子筛氮化前后晶体结构和比表面积的变化以及分子筛的酸碱性。根据分子筛氮化后碱性不强但表面酸性发生了变化这一结果,首次将氮化后的 SAPO-34 分子筛用于甲醇制烯烃反应中,考察氮化对 SAPO-34 分子筛催化剂的活性和低碳烯烃选择性的影响。

1 实验部分

1.1 样品的合成

按文献[9]中方法合成 SAPO-34 分子筛,550 焙烧除去模板剂。在装有石英管的管式炉中进行分子筛氮化。氮化开始前,先抽空 30 min,然后控制 NH₃ 流速为 30 ml/min,调节不同的温度和时间进行氮化。氮化结束后,抽空石英管中的 NH₃,通入 N₂ 使样品冷却至室温。

1.2 样品的表征

采用碱熔的方法分析样品的 N 含量^[10]。称取一定量的氮化分子筛与 KOH 混合,400 下熔融,用 H₂SO₄ 吸收逸出的 NH₃,然后用 NaOH 滴定。

在日本理学 D/max-2500 X-射线衍射仪上测定样品的 XRD,Cu K 为射线源,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描速率 8.0°/min,扫描范围 5~40°。

采用 NOVA1000e 测定仪测定样品的比表面积。在 300 下脱气处理 1 h,70 K 下吸附 N₂ 进行测试。在 1001 型气相色谱和微型反应器组成的

装置上进行 NH₃-TPD 测试。N₂ 为载气,脉冲注射至吸附平衡,吹扫除去物理吸附的 NH₃,程序升温加热样品,记录脱附曲线。

采用 TG 检测方法(即 TPD-TG)进行 CO₂-TPD 测试,首先将样品在真空下加热处理,冷却至室温后,吸附 CO₂,达到平衡后,用高纯 He 吹扫,脱除物理吸附至恒重,程序升温脱附至平衡,记录脱附曲线。

在固定床反应器上进行催化剂活性评价。取 10~20 目催化剂 2 g 放入反应器的中部,在常压下加热到指定温度(370)后,稳定 30 min,开始注入甲醇原料。质量空速(MHSV)为 1.0 h⁻¹,载气流速 20 ml/min,用气相色谱在线分析产物组成。

2 结果与讨论

2.1 氮化温度对分子筛结构的影响

不同氮化温度下得到的含 N 微孔 SAPO-34 的 XRD 谱图如图 1 所示,其比表面积和 N 含量结果见表 1。图 1 中 700N、800N、900N 分别表示氮化温度为 700、800、900 。从图 1 可以看到,当氮化温度分别为 700、800 时,氮化后的分子筛保持完好的晶体结构;而氮化温度为 900 时,氮化后分子筛的特征衍射峰强度略有下降,表明此时分子筛的晶体规整性有所下降,骨架略有塌陷。表 1 中的 BET 结果也证明了这一结论,与氮化前驱体 SAPO-34 相比,SAPO-34-700N 和 SAPO-34-800N 的比表面积变化不大,而 SAPO-34-900N 的比表面积有所下降。上述实验结果说明,微孔分子筛 SAPO-34 经高温氮化后,基本保持了分子筛原有的晶体结构和较高的比表面积。这一结果为氮化得到的含 N 微孔分子筛作为催化剂使用提供了良好的基本条件。

表 1 不同温度下氮化的 SAPO-34 样品的比表面积和 N 质量分数

Sample	T/	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	WN/ %
SAPO-34	-	456	0
SAPO-34-700N	700	440	0.66
SAPO-34-800N	800	425	1.24
SAPO-34-900N	900	364	0.82

NH₃ flow rate 30ml/min, Nitridation time 10 h

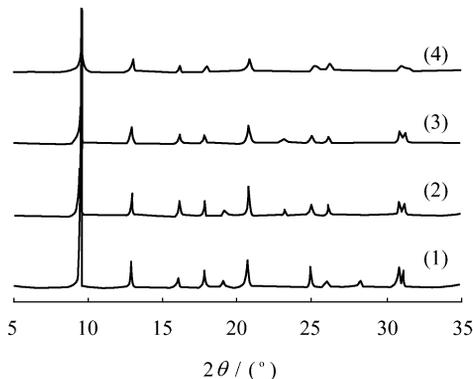


图 1 不同温度下氮化的 SAPO-34 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray powder patterns for samples nitridized at different temperatures

(1) SAPO-34; (2) SAPO-34-700N; (3) SAPO-34-800N; (4) SAPO-34-900N

2.2 含 N 微孔 SAPO-34 的酸性表征(NH₃-TPD)

为了考察 SAPO-34 氮化前后酸性的变化,对氮化温度分别为 700 和 800 得到的 SAPO-34-700N 和 SAPO-34-800N 进行了 NH₃-TPD 表征,结果见图 2。

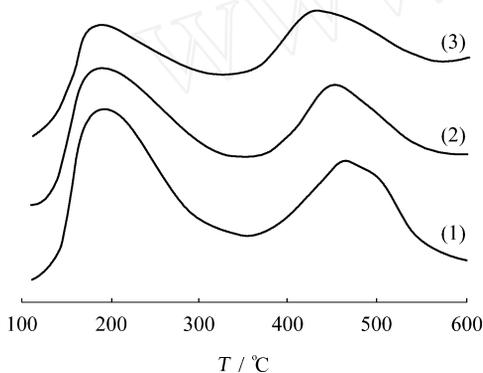


图 2 SAPO-34、SAPO-34-700N 和 SAPO-34-800N 的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 2 The NH₃-TPD plots of SAPO-34, SAPO-34-700N and SAPO-34-800N

(1) SAPO-34; (2) SAPO-34-700N; (3) SAPO-34-800N

由图 2 可以看到, SAPO-34 氮化前后都有 2 个 NH₃ 的脱附峰,分别对应于弱酸性位和强酸性位。分子筛氮化前的 2 个 NH₃ 脱附峰对应的温度分别约为 195 和 470,氮化后这 2 个脱附峰的温度都发生了变化,SAPO-34-700N 的 2 个 NH₃ 脱附温度分别约为 189 和 455,

SAPO-34-800N 的 2 个 NH₃ 脱附温度分别约为 185 和 435,表明氮化后分子筛表面酸中心强度发生了变化,强酸中心的酸强度有比较明显的减弱,而弱酸中心的酸强度变化比较微弱;从 NH₃ 脱附峰面积来看,氮化后分子筛表面的强酸中心和弱酸中心的数量都有所减少。何长青等^[11]采用红外光谱(IR)和氨程序升温脱附(NH₃-TPD)法研究了 SAPO-34 分子筛表面的酸性质,认为在分子筛结构中不同位置的桥联羟基(Si—OH—Al)具有较强的 B 酸特性,是分子筛酸性的主要来源,而分子筛的 L 酸中心酸性较弱。由图 2 还可以看到,SAPO-34 经氮化后,强酸中心的酸性明显变弱,说明有较强 B 酸特性的桥联羟基发生了变化,导致强酸中心的酸强度和数量减少,因此,笔者推测,分子筛在高温氮化过程中 N 原子有可能取代了桥联羟基生成桥胺基(Si—NH—Al),而氮化温度的升高有利于这种变化的进行。

2.3 含 N 微孔 SAPO-34 的碱性表征(CO₂-TPD)

图 3 为 SAPO-34 和 SAPO-34-800N 的 CO₂-TPD 曲线。由图 3 可以看到,SAPO-34 有 2 个 CO₂ 脱附峰,对应的温度分别约为 120 和 220。较低的脱附温度(120)对应于物理吸附的 CO₂ 的脱附,较高的脱附温度(220)对应于 SAPO-34 表面较弱的碱性位,如表面的 O²⁻ 或 —OH 与 CO₂ 形成双齿碳酸盐中的 CO₂ 的脱附^[12]。SAPO-34-800N 的 CO₂-TPD 曲线上除了在 120 和 220 处的 CO₂ 脱附峰外,又在 440 处出现 1 个明显的 CO₂ 脱附峰,表明氮化后分子筛表面产生了新的碱性位,且具有一定的碱强度。

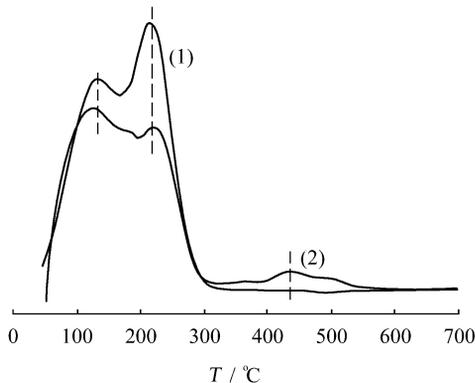


图 3 SAPO-34 和 SAPO-34-800N 的 CO₂-TPD 曲线

Fig. 3 The CO₂-TPD plots of SAPO-34 and SAPO-34-800N

(1) SAPO-34; (2) SAPO-34-800N

笔者认为, 该碱性位可能是分子筛在氮化过程中形成的具有碱性的 $-PNH_2^{[13]}$ 或 $Si-NH-Al$ 基; 或者是由于 N 原子的引入, 使分子筛表面上原有的 O^{2-} 的电性发生变化, 增强了 O^{2-} 的碱性。

2.4 含 N 微孔 SAPO-34 的催化性能

人们对 SAPO-34 分子筛进行改性主要是通过改变分子筛的孔口大小和酸性达到进一步提高低碳烯烃选择性的目的。用硅烷和乙硅烷对 SAPO-34 分子筛进行改性^[14], 通过改变分子筛的酸性, 使低碳烯烃的选择性有明显提高。

根据上述结果可知, SAPO-34 分子筛氮化后仍能保持其原有的晶体结构, 而其表面酸性发生了一定程度的变化, 因此, 笔者首次将高温氮化处理得到的含 N 微孔 SAPO-34 用于甲醇制烯烃反应中, 期望由氮化这种方法得到的含 N 分子筛对低碳烯烃的选择性有所提高。初步比较了未氮化的 SAPO-34 和具有不同 N 含量的 SAPO-34 (SAPO-34-5、SAPO-34-10 和 SAPO-34-15 分别表示氮化时间为 5、10 和 15 h) 的低碳烯烃选择性, 结果列于表 2。

表 2 不同 SAPO-34 催化剂上的甲醇转化率及部分产物的选择性

Table 2 Conversion of methanol and selectivity of some products over various SAPO-34

Catalyst	$w_N / \%$	$x / \%$	$s / \%$			$s(C_2^-) / s(C_3^-)$
			C_2^-	C_3^-	$C_2^- + C_3^-$	
SAPO-34	0	100	11.6	17.5	29.1	0.66
SAPO-34-5	0.81	100	35.3	14.4	49.7	2.45
SAPO-34-10	1.24	100	39.7	19.5	59.2	2.04
SAPO-34-15	0.88	100	37.6	17.6	55.2	2.14

Reaction conditions: Pure methanol feed; Reaction temperature of 450 ; MHSV = 1 h^{-1}

由表 2 可以看到, 低碳烯烃的选择性随着分子筛中 N 含量的增加而明显提高, 特别是乙烯的选择性由 11.6% 提高到 39.7%; 乙烯与丙烯的选择性比值由 0.66 提高到 2.45。一般认为, MTO 反应中, 烯烃的选择性与分子筛的孔口尺寸和表面酸性有关, 孔口尺寸过大, 容易生成芳烃等副产物, 而表面酸性过强使烯烃容易发生齐聚, 导致烯烃选择性下降。笔者采用 NH_3 高温处理的方法得到含 N 微孔 SAPO-34 分子筛, 其晶体结构、比表面积没有发生明显变化, 而随着分子筛中 N 含量的增加, 其酸性逐步减弱。在 MTO 反应中, 催化剂酸性减弱可以抑制低碳烯烃发生齐聚反应, 从而提高烯烃的选择性。从表 2 还可以看到, 随着含 N 微孔 SAPO-34 中 N 含量的增加, 丙烯的选择性变化不大, 但乙烯的选择性明显提高, 说明当催化剂表面酸性较强时, 乙烯更容易发生齐聚, 适当调节催化剂酸性可以较大幅度地减少乙烯的齐聚, 提高乙烯和丙烯的收率比, 有利于提高乙烯的收率。因此, 采用氮化的方法对分子筛的酸性进行调变, 既能保持分子筛原有的晶体结构又能调变分子筛的酸性, 是一种很有实用意义的分子筛改性方法。

3 结 论

(1) 高温下 NH_3 氮化 SAPO-34 可以得到晶体结构保持完好, 并且具有高比表面积的含 N 微孔 SAPO-34。

(2) SAPO-34 氮化后, 表面酸性发生了变化, 强酸性位的酸强度降低比较明显, 弱酸性位的酸强度变化较小, 但酸性位的数目都有所减少, 并且产生了有一定强度的新的碱性位, 说明氮化法可望成为制备碱性分子筛的一种简便易行的方法。

(3) 根据 SAPO-34 氮化后表面酸性发生变化的特点, 将含 N 微孔 SAPO-34 用于甲醇制烯烃反应, 低碳烯烃的选择性明显提高。

参 考 文 献

- [1] MASSINON A, ODRIOZOLA J A, BASTIANS P, et al. Influence of nitrogen content on the acid-base properties of aluminophosphate oxynitrides[J]. Applied Catalysis A, 1996, 137(1): 9 - 23.
- [2] CLIMENT M J, CORMA A, FORNÉS V, et al. Aluminophosphates oxynitrides as base catalysts: Nature of the base sites and their catalytic

- implications[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163(2): 392 - 398.
- [3] GRANGE P, BASTIANS P, CONANEC R, et al. Influence of nitrogen content of a new aluminophosphate oxynitride catalyst: AIPON in Knoevenagel condensation[J]. *Applied Catalysis A*, 1994, 114(2): 191 - 196.
- [4] DELSARTE S, MAUG F, GRANGE P. Isobutane dehydrogenation over supported platinum acid-base AlGaPON catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 202(1): 1 - 13.
- [5] WILAON S, BARGER P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins [J]. *Microporous and Mesoporous Mater*, 1999, 29(1 - 2): 117 - 126.
- [6] KANG M. Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s)[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2000, 160(2): 437 - 444.
- [7] DUBOIS D R, OBRZUT D L, LIU J, et al. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 83(1 - 3): 203 - 218.
- [8] EXXON. Use of alkaline earth metal containing small pore nonzeolitic molecular sieve catalysts in oxygenate conversion: US, 6040264[P]. 2000.
- [9] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 硅源量和晶化时间对 SAPO-34 分子筛结构和性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(3): 240 - 245. (LIU Hong-xing, XIE Zai-ku, ZHANG Cheng-fang, et al. Effects of silicon source content and crystallization time on the structure and catalytic performance of SAPO-34 molecular sieve[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(3): 240 - 245.)
- [10] BENITEZ J J, DIAZ A, LAURENT Y, et al. Characterization, surface hydrolysis and nitrogen stability in alumin-phosphate oxynitride (AIPON) catalysis[J]. *Applied Catalysis A*, 1999, 176(2): 177 - 187.
- [11] 何长青, 刘中民, 蔡光宇, 等. SAPO-34 分子筛表面酸性质的研究[J]. *分子催化*, 1996, 10(1): 48 - 54. (HE Chang-qing, LIU Zhong-min, CAI Guang-yu, et al. Investigation on the surface acidity of SAPO-34 molecular sieve[J]. *Chinese Journal of Molecular Catalysis*, 1996, 10(1): 48 - 54.)
- [12] BENITEZ J J, DÍAZ A, LAURENT Y, et al. CO₂ adsorption and surface basicity evaluation of aluminophosphate oxynitride (AIPON) catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 54(3): 159 - 164.
- [13] BLASCO T, CORMA A, FORNÁDEZ L, et al. Magic angle spinning NMR investigations on amorphous alumin-phosphate oxynitrides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(18): 4493 - 4499.
- [14] MEES F D P, VOORT P V D, COOL P, et al. Controlled reduction of the acid site density of SAPO-34 molecular sieve by means of silanation and disilanation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(14): 3161 - 3167.

作者简介:

关新新(1966 -), 女, 副教授, 博士, 从事催化材料的合成与应用研究;
武光军(1983 -), 男, 博士研究生, 从事催化材料的合成与应用研究;
刘克成(1981 -), 男, 硕士, 从事催化反应的研究;
章福祥(1977 -), 男, 副教授, 博士, 从事催化材料的合成与应用研究;
关乃佳(1956 -), 女, 教授, 博士, 从事催化材料的合成与应用研究。