

文章编号: 1001-3555(2020)05-0436-10

SAPO 系磷铝分子筛的晶化及其复合催化剂 对 CO 加氢的影响

刘振新, 贾高鹏, 田红美, 赵晨曦, 高玉集, 邢 宇*

(郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 探索了机械搅拌、配料组成、晶化参数等因素对 SAPO-34 和 SAPO-5 磷铝分子筛水热合成的影响, 考察了混粒(颗粒混合)工艺和研粉(粉体研磨)工艺对“磷铝分子筛/尖晶石”复合催化剂制备的影响. 与 SAPO-34 分子筛相比, SAPO-5 分子筛晶体对机械作用的耐受性较强. 用 XRD、 N_2 物理吸附、FESEM、EDS 研究了材料的结构和织构特征. 对比了 4 种复合催化剂的 CO 催化加氢性能. 能够使复合催化剂更加抑制 C—C 偶合、从而更富产低碳烃的物相次序为: SAPO-34 > SAPO-5 > “ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石相. 能够使复合催化剂具有更高 CO 加氢活性(即 CO 转化率)的物相次序为: “ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石相 > SAPO-34 > SAPO-5.

关键词: 加氢; 催化剂; 费托; 分子筛; 晶化

中图分类号: TQ426.64

文献标志码: A

联合碳化物公司(UCC)开发的磷铝系列分子筛^[1], 具有许多独特的晶内微孔体系和巨大的择形催化潜力, 骨架引入硅元素的磷酸硅铝分子筛作用非凡^[2-6]. 其中, SAPO-34 小孔径沸石分子筛可用于甲醇或二甲醚制烯烃等重要反应^[7-9], SAPO-5 大孔径沸石分子筛在化学反应中可用于烷基化、异丙基化、催化裂化、甲醇制汽油(MTG)等多种应用领域^[10-15]. 通过不同的 CO 催化加氢工艺可以制取油、蜡、烯烃、含氧化合物等有用的基本有机化学品甚至精细有机化学品^[16-24]. 磷铝分子筛用于合成气转化(即 CO 催化加氢)制取化学品(尤其是高附加值低碳烯烃)的研究, 在近几年引起了人们的重大关注^[25-28]. 从文献来看, 合成气直接制低碳烯烃催化剂中的复合氧化物, 其关键元素是锌元素; 所用分子筛主要是 SAPO-34、AlPO-18、高硅丝光沸石^[25-28]. 相关文献以工艺报道居多, 而对于分子筛合成参数、催化剂成型细节等基础性研究则较少.

通过水热法合成了 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛, 考察了机械搅拌、配料组成、晶化参数等合成因素, 并与“ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石通过混粒工艺(granule-mixing process)或研粉工艺(powder-grinding process)构筑复合催化剂, 探索了催化剂的基础性制备细节以及用于 CO 加氢的反应性能.

1 实验部分

1.1 磷铝分子筛的水热晶化

分子筛合成所用硅源、铝源、磷源、模板剂、水分别为酸性硅溶胶(30% SiO_2 , 型号 sw-30, 购自青岛龙腾飞硅胶干燥剂厂)、拟薄水铝石(进口 SB 粉, Al_2O_3 含量 73%, 购自 Sasol Germany GmbH)、磷酸(85%, 优级纯, 国药试剂)、三乙胺(优级纯, 西亚试剂)、去离子水. 按照表 1 所示水热晶化名义组成的摩尔比例进行配料, 按照表 1 所示温度、时间等条件进行自生压力水热合成. 以样品 L4 为例,

收稿日期: 2020-07-12; 修回日期: 2020-07-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21571161); 河南省高等学校重点科研项目资助计划(20A150044); 省属高校基本科研业务费专项资金项目(19KYYWF0402); 郑州轻工业大学博士科研基金(2016BSJJ034/CLY20170069/LZX2016) (Financial support from National Natural Science Foundation of China (21571161), Grant Program for Key Scientific Research Projects of Henan Provincial Higher Education Institutions (20A150044), Special Funds for Basic Scientific Research Costs of Henan Provincial Universities (19KYYWF0402), and Research Funding for Ph.D. Faculty of Zhengzhou University of Light Industry (2016BSJJ034/CLY20170069/LZX2016)).

作者简介: 刘振新(1974-), 女, 博士, 副教授, 从事工业催化、电极材料等方面的研究. E-mail: zhenxinliu11@163.com (LIU Zhen-xin (1974-), female, PhD, Associate Professor, Mainly engaged in industrial catalysis and electrode materials research. E-mail: zhenxinliu11@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: yuxing@zzuli.edu.cn.

表 1 磷铝分子筛合成条件与 XRD 结果

Table 1 Synthetic conditions and XRD results of silicoaluminophosphate zeolites

Samples	Nominal composition for hydrothermal crystallization SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : H ₃ PO ₄ : TEA : H ₂ O (Molar ratio)	Hydrothermal temperature /℃	Hydrothermal time /h	Vigorous stirring in hydrothermal process	Characteristic crystalline phase
M1	0.8 : 1 : 1.7 : 3.0 : 283.5	190	20	No	γ-Al ₂ O ₃
M2	0.8 : 1 : 1.7 : 3.0 : 283.5	190	28	No	γ-Al ₂ O ₃
M3	0.8 : 1 : 1.7 : 3.0 : 283.5	200	20	No	γ-Al ₂ O ₃
M4	0.8 : 1 : 1.7 : 3.0 : 283.5	200	28	No	SAPO-5
L4	0.5 : 1 : 1.6 : 3.0 : 50.0	200	28	No	SAPO-34
J4	0.5 : 1 : 1.6 : 3.0 : 50.0	200	28	Yes	SAPO-5

按照 SiO₂ : Al₂O₃ : H₃PO₄ : TEA(三乙胺) : H₂O 的摩尔比例(0.5 : 1 : 1.6 : 3.0 : 50.0)将试剂(不包括 TEA)加入聚四氟衬里, 常温搅拌 7 h. 然后加入 TEA, 再搅拌 1 h. 将聚四氟衬里封装进水热釜, 放入烘箱, 在 200 ℃ 无搅拌状态自生压力晶化 28 h. 水热晶化完成后, 自然冷却至室温. 离心分离并用去离子水充分洗涤, 然后在 110 ℃ 烘干 12 h, 在马弗炉空气气氛下于 550 ℃ 煅烧 3 h, 得到的样品命名为“L4”. 其他样品(M1~M4、J4)用类似方法, 依照表 1 所示的条件合成. 制备样品 J4 的水热晶化步骤采用了 500 r/min 的强力搅拌.

1.2 复合氧化物的制备

复合氧化物合成所用锌源、铝源、铬源、沉淀

剂、水分别为 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O(分析纯, 阿拉丁试剂)、Al(NO₃)₃ · 9H₂O(分析纯, 阿拉丁试剂)、Cr(NO₃)₃ · 9H₂O(分析纯, 国药试剂)、(NH₄)₂CO₃(分析纯, 国药试剂)、去离子水. 按照 Zn_{1.0}Al_{1.0}Cr_{1.0}O_{4.0} 的组成, 将锌源、铝源、铬源的共同水溶液与 (NH₄)₂CO₃水溶液在 70 ℃ 实施共沉淀, 滴入完成后在 70 ℃ 老化 3 h, 抽滤, 用去离子水洗涤, 在 110 ℃ 烘干 2 h, 在马弗炉空气气氛下于 500 ℃ 煅烧 1 h, 制得复合氧化物“ZnAlCrO₄”.

1.3 复合催化剂的制备

S34A 的制备: 如表 2 所示, 将具有 SAPO-34 结构的分子筛 L4、复合氧化物“ZnAlCrO₄”的粉体分别在 10 MPa 压片 30 s, 分别破碎过筛(0.450~

表 2 复合催化材料的命名与组成

Table 2 Nomenclature and composition of composite catalysts

Samples	Nominal composition of catalyst (by weight) ^a	Preparation method
S34A	50% (SAPO-34)/50%ZnAlCrO ₄	Granule-mixing process
S34B	50% (SAPO-34)/50%ZnAlCrO ₄	Powder-grinding process
S5A	50% (SAPO-5)/50%ZnAlCrO ₄	Granule-mixing process
S5B	50% (SAPO-5)/50%ZnAlCrO ₄	Powder-grinding process

a. Composition based on mass percentage.

0.280 mm), 然后将两种等质量的 0.450~0.280 mm 颗粒混合摇匀. S5A 的制备与 S34A 的制备方法一致, 唯一的区别是分子筛采用具有 SAPO-5 结构的分子筛 J4. 选取 L4 和 J4 分子筛用于催化反应的原因, 在于 L4 和 J4 虽然结构不同, 但是具有相同的水热晶化名义组成, 即水热合成时的配料是相同

的, 适于对比研究.

S34B 的制备: 如表 2 所示, 将具有 SAPO-34 结构的分子筛 L4、复合氧化物“ZnAlCrO₄”的粉体通过共同研磨混合均匀, 然后在 10 MPa 压片 30 s, 破碎过筛(0.450~0.280 mm). S5B 的制备与 S34B 的制备方法一致, 唯一的区别是分子筛采用具有

SAPO-5 结构的分子筛 J4.

1.4 表征

样品结构用 Panalytical X'Pert Pro 粉末 X 射线衍射仪测定. 化学组成用 Perkin-Elmer Elan 9000 型电感耦合等离子体质谱仪测定. 样品的 N_2 物理吸附用美国麦克默瑞提克 ASAP2460 4MP 多站扩展式全自动比表面与孔隙度分析仪测定, 介孔分布采用吸附支等温线数据以 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法解析, 微孔分布采用吸附支等温线数据以 Horvath-Kawazoe (H-K) 法解析, 在低压区域检测了充足的数据支持用 H-K 方法计算微孔分布. 样品形貌用美国 FEI 公司 QUANTA Q400 热场发射电子显微镜观察. EDS 能谱分析用美国 EDAX 公司 GENESIS 能谱仪测量.

1.5 CO 加氢反应条件

反应装置使用天大北洋生产的固定床费托合成装置. 将复合催化剂(0.450~0.280 mm, 4 mL)装入反应器后, 先在 550 °C 常压下用 50% H_2 /50% He 混合气原位吹扫处理 6 h, 然后切换至预混合的合成气(H_2 /CO/Ar = 45/45/10, by Mole fraction)单程通过反应器并缓慢升压至 2.0 MPa, 温度缓慢升至所需测定的反应温度实施费托合成反应, 空速为 $1500\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 气相产物用北京普瑞 6890 型气相色谱仪分析, 合成气中的 Ar 为内标气. CO、 CH_4 和 CO_2 检测分析使用配有 TDX-01 填充柱(长度 3 m)的 TCD 检测器气相色谱仪. 烃类分析使用配有 PLOT $Al_2O_3/S(50\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 25\text{ }\mu\text{m})$ 毛细管柱的 FID 检测器气相色谱仪. CO 转化率指 CO 转化掉的量所占引入 CO 总量的百分比. CO_2 选择性指 CO 转化为 CO_2 的量占 CO 总转化量的百分比. 烃类选择性是 C_1 (即甲烷)、 C_2 - C_4 、 C_5^+ 等产物分别在全部烃类产物中所占的碳基 (即基于 C 元素) 摩尔分数. 例如, C_2^- - C_4^- 的烃类选择性即为 C_2 - C_4 中的烯烃总和 (包括乙烯、丙烯、丁烯) 在全部烃类产物中所占的碳基物质的量的百分数. C_2 - C_4 烷烃比代表了 C_2 - C_4 产物中烯烃总和与烷烃总和之间的比值. 分别在 340 和 380 °C 测试了各种复合催化剂的 CO 加氢性能.

2 结果与讨论

2.1 磷铝分子筛的合成与结构

如表 1 和图 1 所示, 水热合成样品 M1~M4 的配料是相同的, 配料所含 $SiO_2 : Al_2O_3$ 均为 0.8 : 1,

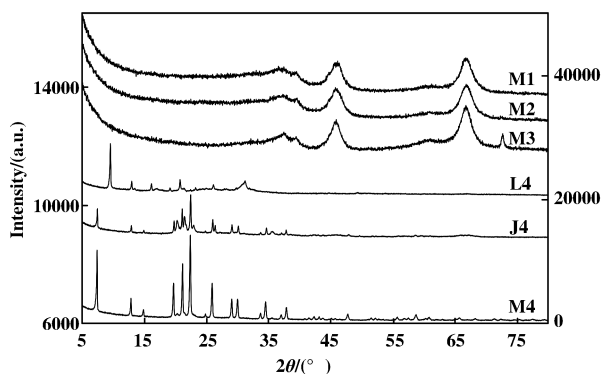


图 1 水热合成材料的 X-射线衍射谱图

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of hydrothermally synthesized materials

且水热晶化过程均未使用机械搅拌. 样品 M1 的合成条件是 190 °C 晶化 20 h, 其结晶相为 γ - Al_2O_3 相 (JCPDS: 10-425), 其余组分为 X-射线无定形 (X-ray amorphous) 物相. 样品 M2 的合成温度也是 190 °C, 但是晶化时间延长到了 28 h, 其结晶相仍为 γ - Al_2O_3 相, 其余组分仍为 X-射线无定形 (X-ray amorphous) 物相. 与样品 M1 相比, 样品 M3 的晶化时间也是 20 h, 但是合成温度提高到了 200 °C, 其结晶相除了 γ - Al_2O_3 相之外, 在 2θ 为 72.7° 出现了中等强度的未知物相单个衍射峰. 样品 M4 的合成温度与 M3 相同, 均为 200 °C, 但是 M4 的晶化时间延长到了 28 h, 其结晶相不是 γ - Al_2O_3 相, 而是 SAPO-5 磷酸硅铝分子筛相 (JCPDS: 47-0619). 这说明在该配料组成条件下, 生成 SAPO-5 分子筛不仅需要相对较高的合成温度 (200 °C), 而且需要相对较长的晶化时间 (28 h). 同时可以推测, 样品 M3 在 2θ 为 72.7° 出现的中等强度未知物相单个衍射峰, 很可能是从 γ - Al_2O_3 相及 X-射线无定形相朝着 SAPO-5 分子筛相转变过程的结晶态中间物相. 这个晶型转变, 其过程可能依次为 γ - Al_2O_3 相的逐步降解、结晶态中间物相的逐步生成、结晶态中间物相的相应降解伴随着 SAPO-5 分子筛晶体的逐步生成.

仍使用制备 M4 所用的晶化温度和时间, 但是改变水热晶化名义组成, 即改变配料组成, 将配料所含 $SiO_2 : Al_2O_3$ 降为 0.5 : 1 (同时伴随磷酸和水的比例调整), 可以制备样品 L4. 样品 L4 和样品 M4 的水热晶化过程均未使用机械搅拌. 与样品 M4 的 SAPO-5 分子筛结构不同, 样品 L4 的结构为 SAPO-34 分子筛相 (JCPDS: 47-0429). 这说明在没有机械搅拌的静态水热晶化条件下, 配料组成对生成哪一

种磷铝分子筛具有决定性影响. 与合成 M4 的配料组成相比, 合成 L4 的配料组成当中酸性硅溶胶和磷酸与 Al_2O_3 的比值均有所降低, 会导致合成 L4 的配料组成 pH 值 (≈ 8.0) 高于合成 M4 的配料组成 pH 值 (≈ 7.5), 从而改变对产物结构的导向作用.

合成样品 J4 和 L4 的配料组成、晶化温度和时间均相同, 唯一的不同之处在于, L4 的水热晶化过程没有使用机械搅拌, 而 J4 的水热晶化过程则使用了 500 r/min 的机械搅拌. 样品 L4 的结构为 SAPO-34 分子筛, 而样品 J4 的结构则是 SAPO-5 分子筛. 这说明水热晶化过程中的机械搅拌可以使 SAPO-34 分子筛转晶为 SAPO-5 分子筛, 这也说明所制 SAPO-34 分子筛晶体难以耐受水热晶化过程中的机械搅拌. J4 的 XRD 谱图中 SAPO-5 衍射峰呈中等强度, 说明其 SAPO-5 相的结晶度不是很高. 样品 J4 在 2θ 为 20.4° 和 21.5° 有杂质相衍射峰, 该杂质相可能是 SAPO-34 分子筛降解过程的残余物相, 也可能是 SAPO-34 分子筛转晶为 SAPO-5 分子筛过程的过渡物相.

2.2 复合催化剂的制备与结构

如表 2 所示, 用混粒工艺制备了复合催化剂 S34A 和 S5A. 混粒工艺是将分子筛单独压片、破碎、过筛的颗粒, 与复合氧化物 “ ZnAlCrO_4 ” 单独压片、破碎、过筛的颗粒, 经混合摇匀制得. 如图 2 所示, S34A 的 XRD 结晶相包括 SAPO-34 分子筛相,

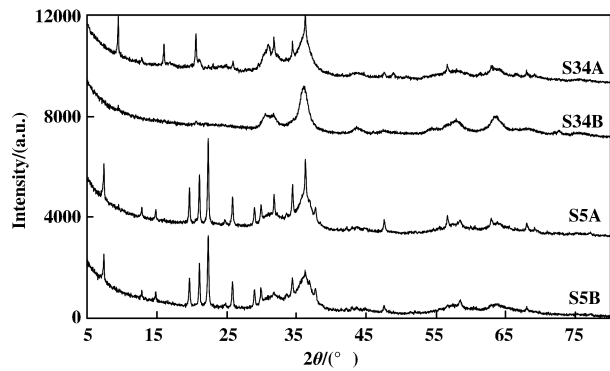


图 2 复合催化剂的 X-射线衍射谱图

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of composite catalysts

以及类似 ZnAl_2O_4 (JCPDS: 05-0669) 或 ZnCr_2O_4 (JCPDS: 22-1107) 的 AB_2O_4 型尖晶石相 (“ ZnAlCrO_4 ”). S5A 的 XRD 结晶相包括 SAPO-5 分子筛相, 以及该 “ ZnAlCrO_4 ” 尖晶石相. 这说明混粒工艺可以有效保留 SAPO-34 和 SAPO-5 分子筛的晶体结构.

如表 2 所示, 用研粉工艺制备了复合催化剂 S34B 和 S5B. 研粉工艺是将分子筛和复合氧化物 “ ZnAlCrO_4 ” 的两种粉体均加入同一个研钵, 通过共同研磨达到均匀的混合, 然后将均匀混合后的粉体压片、破碎、过筛而制得. 如图 2 所示, S5B 的结晶相与 S5A 一致, 仍旧包括 SAPO-5 分子筛相和该 “ ZnAlCrO_4 ” 尖晶石相. 虽然 S5B 中 SAPO-5 分子筛相的晶体结构仍在, 但是与 S5A 相比, S5B 中 SAPO-5 分子筛相的衍射峰强度也有所下降, 说明机械研磨可以一定程度地降低 SAPO-5 分子筛的结晶度. 然而, S34B 的结晶相则主要是该 “ ZnAlCrO_4 ” 尖晶石相, 经研磨加工的 SAPO-34 分子筛衍射峰变得相当弱并近乎消失. 这说明研粉工艺对 SAPO-5 分子筛的结晶度只会造成有限程度的降低, 但是对 SAPO-34 分子筛的晶体结构则会造成几近彻底的毁坏, 即把 SAPO-34 分子筛变为 X-射线无定形态. SAPO-34 分子筛的骨架结构是由双六元环通过四元环连接而成的层状结构, 且以 ABC 顺序堆积, 这种层状构造或许是其难以耐受晶化时的机械搅拌、晶化后的机械研磨加工等机械作用的内在原因.

2.3 磷铝分子筛的 N_2 物理吸附研究

如图 3 所示, 样品 L4 具有 IUPAC 定义的 type I 型 N_2 物理吸附-脱附等温线^[29], 说明 L4 属于 (晶

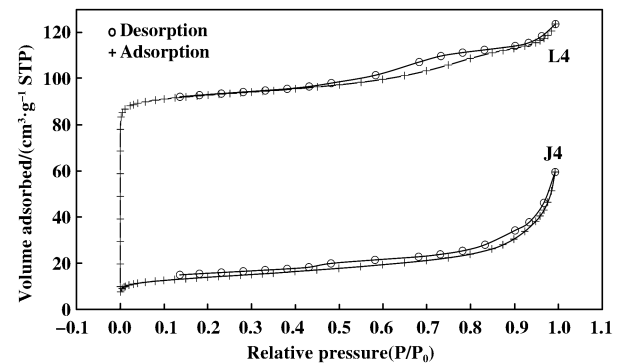


图 3 磷铝分子筛的 N_2 物理吸附等温线

Fig.3 Isotherm plots of N_2 physical sorption of silicoaluminophosphate zeolites

体) 外表面积极低但 (晶内) 微孔发达的固体, 其吸附量是由气体分子可到达的微孔孔体积所决定的. 在 P/P_0 为 0.011 的低压区域, 样品 L4 的气体吸附量即可高达 $86.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP), 说明该样品拥有丰富的微孔孔隙. 样品 L4 具有较扁的 H4 型滞后环, 虽然一般认为这种滞后环是窄缝状孔隙的特征, 但

是 IUPAC 认为对于 type I 型等温线的样品来说, 这种滞后环则意味着微孔孔隙(即孔径小于 2 nm 的孔隙)的存在^[29].

在 P/P_0 为 0.011 的低压区域, 样品 J4 的气体吸附量仅为 $9.8\text{ cm}^3/\text{g}$ (STP), 说明该样品拥有较 L4 少得多的微孔孔隙. 样品 J4 的等温线在低压区域较矮, 在高压区域 (P/P_0 为 $0.9\sim 1.0$) 显著上翘, 实际上介于 type I 型和 type II 型等温线之间, 说明该样品不仅有一定的微孔孔隙, 而且有相当数量孔

径较大的孔隙. 样品 L4 具有较扁的 H3 型滞后环, 说明存在板状/片状颗粒聚集而成的夹缝状孔隙^[29].

SAPO-34 分子筛的椭球型笼通过八元环窗口 ($0.38\times 0.38\text{ nm}$) 相互连接构成三维孔道, 其八元环的形状可为椭圆、圆或起皱形, 孔口尺寸随八元环形状变化而变化, 有效直径为 $0.43\sim 0.50\text{ nm}$ ^[30-31]. 如图 4b 所示, 用 H-K 法对 N_2 物理吸附数据解析可知, 样品 L4 的主孔径 (major pore width)

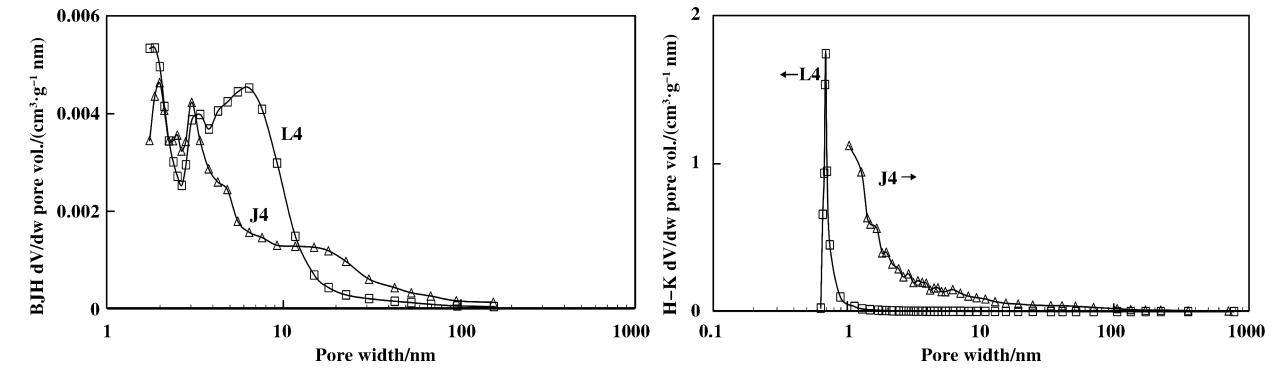


图 4 磷铝分子筛的孔分布曲线
Fig.4 Pore size distribution curves of silicoaluminophosphate zeolites

(a) BJH mesopore/macropore size distribution; (b) H-K micropore/mesopore/macropore size distribution

为 0.69 nm . SAPO-5 分子筛是由四元环和六元环构成的十二元环的一维孔道系统, 孔径约为 0.80 nm ^[30]. H-K 法是解析微孔分布的国际通用方法, BJH 法是解析介孔/大孔分布的国际通用方法^[29]. 用 H-K 法解析可知, 样品 J4 的主孔径 (major pore width) 为 1.04 nm . 这说明 N_2 物理吸附法测得的两

种分子筛微孔主孔径数据均高于其结构学微孔孔径.

图 4b 的 BJH 孔分布曲线说明, 除了微孔孔隙之外, 样品 L4 和 J4 均拥有一些介孔/大孔孔隙体系. 由表 3 可知, 样品 L4 和 J4 的 BET 比表面积分别为 375.82 和 $49.93\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 说明样品 L4 中的分子

表 3 磷铝分子筛的孔织构特征

Table 3 Textural features of silicoaluminophosphate zeolites

Samples	Characteristic crystalline phase	BET	BJH	Average porewidth ^b /nm	H-K Median pore width /nm	Single point	BJH cumulative
		specific surface area /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	cumulative surface area of meso/large-pores ^a /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)			total pore volume V_{porec} /($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	volume of meso/large-pores V_{pore} /($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
L4	SAPO-34	375.82	33.10	2.04	0.72	0.191	0.061
J4	SAPO-5	49.93	26.96	7.38	48.13	0.092	0.082

a. BJH adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 and 300.0000 nm width; b. $4V/A$ by BET; c. Single point adsorption total pore volume of pores less than 321.8221 nm width at $p/p_0 = 0.994\ 022\ 568$.

筛相结晶度较高, 得以展示发达的晶内微孔体系的吸附能力; 而样品 J4 中的分子筛相则结晶度较低,

高比表面积的微孔晶体物相所占比重较低, 低比表面积的介孔/大孔物相所占比重较高. 样品 L4 和 J4

的 BJH 介孔/大孔比表面积均较低,说明晶间孔能够提供的比表面积远低于分子筛晶内微孔所能提供的比表面积.

样品 L4 和 J4 的 4V/A 法平均孔径分别为 2.04 和 7.38 nm,说明样品 L4 的孔体系主要来源于孔径相对较小的孔隙即分子筛晶内微孔,而样品 J4 的孔体系主要来源于孔径相对较大的孔隙即非分子筛相的孔隙. 样品 L4 和 J4 的 H-K 中值孔径分别为 0.72和 48.13 nm,进一步说明了这一点,并且可以看出样品 J4 中的分子筛相所占比重很可能低于非分子筛相所占比重. 样品 L4 和 J4 的单点总孔体积分别为 0.191 和 0.092 cm³/g,说明 L4 的吸附容量显著高于 J4,亦即分子筛相所占比重较高的样品的吸附容量会显著高于分子筛相所占比重较低的样品

的吸附容量.

样品 L4 的 BJH 介孔/大孔孔体积为 0.061 cm³/g,显著低于其单点总孔体积 0.191 cm³/g,进一步说明构成样品 L4 孔隙体系的主要来源是 SAPO-34 分子筛晶内(intracrystalline)微孔,次要来源是分子筛晶间的(intercrystalline)介孔/大孔. 样品 J4 的 BJH 介孔/大孔孔体积为 0.082 cm³/g,仅仅略微低于其单点总孔体积 0.092 cm³/g,说明构成样品 J4 孔隙体系的主要来源是非分子筛相以及分子筛相的晶间介孔/大孔,次要来源是 SAPO-5 分子筛晶内(intracrystalline)微孔.

2.4 磷铝分子筛的电子显微研究

如图 5b 所示,样品 L4 是立方体形貌的 SAPO-34 分子筛,不同立方体的边长可达 4~15 μm,大小

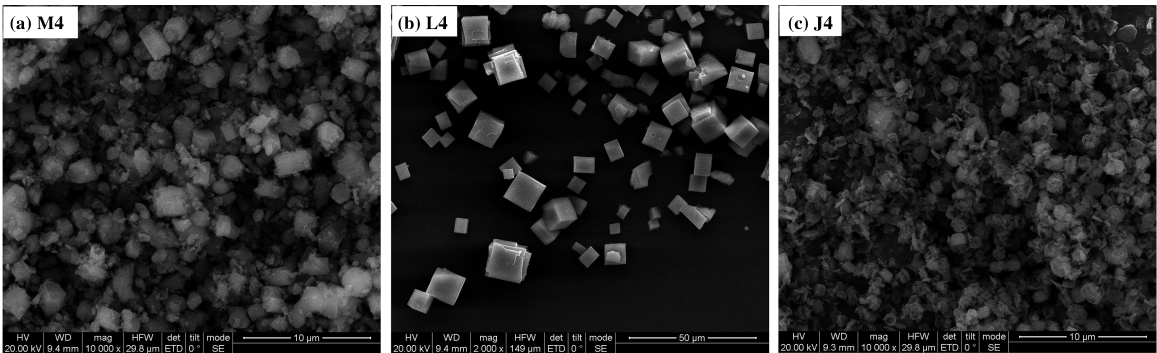


图 5 磷铝分子筛的 FESEM 图像与 EDS 谱图

Fig.5 FESEM images and EDS spectra of silicoaluminophosphate zeolites

不一,说明水热合成的奥氏熟化作用明显,即大晶体通过消耗小晶体而越生长越大,同时小晶体则会逐渐变小乃至消亡. 如图 5a 所示,样品 M4 是约略呈棱柱状形貌的 SAPO-5 分子筛,但是其形貌还没有达到 L4 那样具有规则形貌的程度. 样品 M4 的粒径约为 0.2~2 μm,粒径主要分布在 1~2 μm 的范围.

如图 5c 所示,样品 J4 由两种主要形貌的颗粒组成. 一种呈六棱柱形貌,粒径约为 0.5~1.5 μm,应该归属于 SAPO-5 分子筛. 另一种呈板状,厚度约 0.1~0.2 μm,长度约为 0.2~1 μm,应该归属于分子筛降解过程中形成的非分子筛杂质相.

磷铝分子筛的 EDS 能谱数据解析结果列于表4. 测得的样品 M4、L4、J4的EDS能谱 Al/Si 原子

表 4 磷铝分子筛的 EDS 能谱数据

Table 4 EDS data of silicoaluminophosphate zeolites

Samples	Atom/%						Nominal atomic ratio Al/Si	EDS atomic ratio Al/Si	Weight% Si
	C	O	Na	Al	Si	P			
M4	8.23	54.02	0.27	17.37	5.58	14.53	2.5	3.11	7.66
L4	7.90	58.48	0.08	17.10	3.53	12.92	4.0	4.84	4.97
J4	10.50	50.03	0.09	19.45	2.79	17.14	4.0	6.97	3.80

比数值分别比水热合成配料时的各自名义 Al/Si 原子比数值高出了 24%、21%、74%. 这说明磷铝分子筛相的结晶度越高, 则实际 Al/Si 原子比就越接近配料投放的名义 Al/Si 原子比. 虽然样品 L4 与 J4 的名义 Al/Si 原子比均为 4.0, 但是 J4 中的 Si 元素

重量含量(3.80%) 低于 L4 中的 Si 元素重量含量(4.97%). EDS 能谱中的一些碳元素说明这些材料表面有模板剂焙烧后的残留炭.

2.5 复合催化剂的催化性能

复合催化剂的CO加氢性能列于表5. Jiao等^[32]

表 5 复合催化材料的 CO 加氢催化结果

Table 5 Catalytic results for CO hydrogenation comparing different composite catalysts

Samples	T^a /°C	X_C^b /%	$S_{CO_2}^c$ /%	O/P ^d (C ₂ -C ₄)	Hydrocarbon selectivity/%				
					C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ ⁺	C ₁ -C ₄	C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻
S34A	340	16.5	52.4	0.87	12.0	70.4	17.6	82.4	32.8
	380	26.1	45.1	0.44	22.9	75.1	2.0	98.0	23.7
S34B	340	11.0	30.6	1.28	6.2	15.9	77.9	22.1	9.0
	380	15.6	40.7	0.42	21.3	49.6	29.1	70.9	14.7
S5A	340	9.7	46.5	2.30	7.2	25.7	67.1	32.9	17.9
	380	13.7	51.2	0.55	16.5	58.1	25.4	74.6	20.6
S5B	340	7.9	49.7	3.29	0.7	2.1	97.2	2.8	1.6
	380	12.6	44.0	0.72	13.6	50.8	35.6	64.4	21.3

a. Reaction temperature; b. CO conversion; c. CO₂ selectivity; d. C₂-C₄ olefin/paraffin ratio

Note: 1. Reaction condition: $P_{total} = 2.0\text{ MPa}$, $H_2/CO/Ar = 45/45/10$ (by mole), Space velocity (SV) = $1500\text{ [mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$; 2. The data are based on the mole number of C element.

认为, 含铬尖晶石(ZnCrO_x)可部分还原, 在FTO反应之前适合预先进行含氢气氛的原位还原处理, 因此我们对所用SAPO-34/ZnAlCrO₄型催化剂也开展了原位还原. 如3.2节所述, 研粉工艺制得的复合催化剂S34B的结晶态当中, SAPO-34分子筛相已经几乎被机械研磨破坏殆尽, 其主体结晶态物相仅为“ZnAlCrO₄”尖晶石相, 其在340和380℃的CO转化率均低于S34A, 较长链C₅⁺的烃类选择性均高于S34A, 较短链C₁-C₄的烃类选择性均低于S34A. 这说明同时含有SAPO-34分子筛结晶相和“ZnAlCrO₄”尖晶石结晶相的复合催化剂(即S34A), 与仅含单一“ZnAlCrO₄”尖晶石结晶相的催化剂(即S34B)相比, 不但催化活性不同, 而且产物分布也会出现显著的不同. S34B的XRD和催化反应数据表明, 由于该催化剂所含SAPO-34分子筛的结晶相已被破坏殆尽, 而仅存的结晶态物相即“ZnAlCrO₄”尖晶石结晶相则表现出了CO加氢活性, 但是在340℃的温和反应条件下倾向于产生较长链的C₅⁺烃类. 结合S34A和S34B的催化反应数据可知, SAPO-34分子筛结晶相则倾向于将产物分布向较短

链的C₁-C₄烃类收窄, 即展示了较强的择形催化作用, 优先生成分子较小的烃类.

小孔径分子筛SAPO-34相的存在(即S34A催化剂), 可以增高催化剂活性, 更显著的是可以抑制C—C耦合, 减少较长链的烃类产物, 从而有效增加较短链的烃类产物. 所测4种复合催化剂当中, 最高的CO转化率、最高的低碳烃(C₁-C₄)烃类选择性、最高的低碳烯烃(C₂⁻-C₄⁻)烃类选择性均产生于S34A催化剂. S34A催化剂这种有利于较短链烃类产物的选择性, 应该归因于其小孔径分子筛相(即SAPO-34)相对较强的择形催化作用所致.

S34A和S5A均为使用混粒工艺制备的复合催化剂. 与S34A相比, 催化剂S5A的CO转化率相对低一些, 较长链C₅⁺的烃类选择性显著高于S34A, 较短链C₁-C₄的烃类选择性显著低于S34A. S5A催化剂这种有利于较短链烃类产物的选择性, 应该归因于其大孔径分子筛相(SAPO-5)相对较弱的择形催化作用所致.

此外, S34A的C₂-C₄烯烷比(O/P)低于S5A, 可能是由于SAPO-34分子筛粒径接近SAPO-5分子

筛的10倍,微孔内部反应区域过长,使得过度加氢二次反应易于发生所致.因此,我们将来的进一步研究将会首先着眼于降低复合催化剂中SAPO-34分子筛相的粒径,例如采用能够导向小粒径SAPO系晶体的模板剂等方法,以期显著提高烯烷比,获得更好的低碳烯烃选择性.

S5A与S5B分别采用混粒工艺和研粉工艺制得,虽然具有相同的催化剂名义组成,但是S5A中的结晶态SAPO-5分子筛相对多一些,S5B中的结晶态SAPO-5分子筛由于机械研磨的影响而相对少一些.与S5A相比,催化剂S5B的CO转化率相对较低一些,较长链 C_5^+ 的烃类选择性高于S5A,较短链 C_1 - C_4 的烃类选择性低于S5A.这应该归因于两者当中结晶态SAPO-5分子筛相的相对含量,也说明SAPO-5分子筛相与“ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石相相比具有活性更强、对C—C偶合更有抑制作用的特点.综合来看,能够使复合催化剂更能抑制C—C偶合、从而更富产低碳烃的物相次序为:SAPO-34 > SAPO-5 > “ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石相;能够使复合催化剂具有更高CO加氢活性的物相次序为:“ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石相 > SAPO-34 > SAPO-5.

此外,升高反应温度均提高了催化剂的活性,并降低了 C_5^+ 烃类选择性,提高了 C_1 - C_4 烃类选择性,并降低了烯烷比.升高温度提高CO转化率,符合阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation).升高温度会促进中间体从催化剂表面的脱附,从而抑制了C—C偶合.升高温度还会促进氢的活化,从而促进加氢作用,降低烯烷比.

3 结论

在一定配料组成条件下,水热晶化生成SAPO-5分子筛不仅需要相对较高的合成温度(如200℃),而且需要相对较长的晶化时间(如28h).在没有机械搅拌的静态水热晶化条件下,配料组成对生成何种磷铝分子筛具有重要影响,生成SAPO-34分子筛的pH值高于生成SAPO-5分子筛的pH值.所制SAPO-34分子筛难以耐受水热晶化时的机械搅拌或晶化后的粉体研磨加工.水热晶化过程中的机械搅拌可以使SAPO-34分子筛转晶为SAPO-5分子筛.对SAPO-34粉体的研磨可以将其结构破坏为无定形态.混粒工艺制备复合催化剂可以有效保留SAPO-34和SAPO-5分子筛的晶体结构.对于复合催化剂来说,分子筛相所占比重较高的样品的气体

吸附容量会显著高于分子筛相所占比重较低的样品的气体吸附容量.能谱分析表明,磷铝分子筛相的结晶度越高,其实际Al/Si原子比就越接近水热晶化配料投放时的名义Al/Si原子比.与大孔径分子筛SAPO-5相和“ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石相比较可知,小孔径分子筛SAPO-34相可以增高催化剂活性,抑制C—C偶合.“ $ZnAlCrO_4$ ”尖晶石结晶相具有CO加氢活性,但是在340℃的温和反应条件下倾向于产生较长链的 C_5^+ 烃类.SAPO-34分子筛结晶相可将产物分布向较短链的 C_1 - C_4 烃类收窄,优先生成分子较小的烃类.

参考文献:

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, *et al.* Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *J Am Chem Soc*, 1982, **104** (4): 1146–1147.
- [2] Lok B M, Messina C A, Patton R L, *et al.* Silicoaluminophosphate molecular sieves: Another new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, **106** (20): 6092–6093.
- [3] Hartmann M, Kevan L. Transition-metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: Location, interaction with adsorbates and catalytic properties[J]. *Chem Rev*, 1999, **99** (3): 635–663.
- [4] Flanigen E M, Patton R L, Wilson S T, *et al.* Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, **37**: 13–27.
- [5] Yadav R, Sakthivel A. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2014, **481**: 143–160.
- [6] Corma A, Diazcaban M J, Martineztriguero J, *et al.* A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst[J]. *Nature*, 2002, **418** (6897): 514–517.
- [7] Yang X Y, Chen L H, Li Y, *et al.* Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and structure design[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46** (2): 481–558.
- [8] Sun Q, Xie Z, Yu J, *et al.* The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion[J]. *Nat Sci Rev*, 2018, **5** (4): 542–558.
- [9] Cao Ying-qian(曹迎倩), Gao Yu-li(高玉李), Chen Sheng-li(陈胜利), *et al.* La_2O_3 synergetic effect to im-

- prove catalytic performance of SAPO-34 molecular sieve used for dimethyl ether to olefins reaction(La_2O_3 协同增强 SAPO-34 的二甲醚制烯烃催化性能)[J]. *CIESC J* (化工学报), 2017, **68**(12): 4607-4614.
- [10] Bandyopadhyay M, Bandyopadhyay R, Tawada S, *et al.* Catalytic performance of silicoaluminophosphate (SAPO) molecular sieves in the isopropylation of biphenyl[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2002, **225**(1/2): 51-62.
- [11] Danilina N, Krumeich F, Van Bokhoven J A, *et al.* Hierarchical SAPO-5 catalysts active in acid-catalyzed reactions[J]. *J Catal*, 2010, **272**(1): 37-43.
- [12] Zhu Z, Chen Q, Xie Z, *et al.* The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **88**(1/3): 16-21.
- [13] Zhang Jun-wei (张峻维), Duan Wei-ting (段维婷), Zhao Xin-hong (赵新红). Ionothermal synthesis of SAPO-5 molecular sieve nanosheets and its catalytic performances(纳米薄层 SAPO-5 分子筛的离子热合成及催化性能)[J]. *Fine Chemicals*(精细化工), 2020, **37**(3): 547-554.
- [14] Oliveira A C, Essayem N, Tuel A, *et al.* Structural, acidic and catalytic features of transition metal-containing molecular sieves in the transformation of C4 hydrocarbon[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, **382**(1): 10-20.
- [15] Danilina N, Castelanelli S A, Troussard E, *et al.* Influence of synthesis parameters on the catalytic activity of hierarchical SAPO-5 in space-demanding alkylation reactions[J]. *Catal Today*, 2011, **168**(1): 80-85.
- [16] Buss J A, Bailey G A, Oppenheim J, *et al.* CO coupling chemistry of a terminal Mo carbide: Sequential addition of proton, hydride, and CO releases ethenone[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(39): 15664-15674.
- [17] Xing Y, Jia G, Liu Z, *et al.* Development of highly selective support for CO hydrogenation to light olefins with partially passivated iron catalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2019, **11**(14): 3187-3199.
- [18] Xing Y, Zhao C, Jia G, *et al.* Coprecipitated Fe/K/spinel nanocomposites for Fischer-Tropsch to lower olefins[J]. *J Nanopart Res*, 2018, **20**(7): DOI: 10.1007/s11051-018-4304-5.
- [19] Liu Z, Xing Y, Xue Y, *et al.* Synthesis, characterization, and Fischer-Tropsch performance of cobalt/zinc aluminate nanocomposites via a facile and corrosion-free coprecipitation route[J]. *J Nanopart Res*, 2015, **17**(2): DOI: 10.1007/s11051-015-2899-3.
- [20] Xing Y, Liu Z, Xue Y, *et al.* Variation trends of CO hydrogenation performance of (Al)-O-(Zn) supported cobalt nanocomposites: Effects of gradual doping with Zn-O lewis base[J]. *Catal Lett*, 2016, **146**(3): 682-691.
- [21] Liu Z, Xue Y, Wu D, *et al.* Effects of water addition on CO hydrogenation over zinc-containing spinel-supported cobalt catalyst[J]. *Catal Lett*, 2015, **145**(11): 1941-1947.
- [22] Liu Z, Wu D, Xing Y, *et al.* Effect of in-situ sulfur poisoning on zinc-containing spinel-supported cobalt CO hydrogenation catalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2016, **514**: 164-172.
- [23] Liu B, Li W, Xu Y, *et al.* Insight into the intrinsic active site for selective production of light olefins in cobalt-catalyzed fischer-tropsch synthesis [J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(8): 7073-7089.
- [24] Xing Yu (邢宇), Zhao Chen-xi (赵晨曦), Jia Gao-peng (贾高鹏), *et al.* Investigation on Fe/K/Mg-O-Al catalysts for direct production of lower olefins from syngas (合成气直接制低碳烯烃用 Fe/K/Mg-O-Al 催化剂)[J]. *Fine Chemicals*(精细化工), 2020, **37**(5): 968-975.
- [25] Wang S, Wang P, Shi D, *et al.* Direct conversion of syngas into light olefins with low CO_2 emission [J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(3): 2046-2059.
- [26] Su J, Zhou H, Liu S, *et al.* Syngas to light olefins conversion with high olefin/paraffin ratio using $\text{ZnCrO}_x/\text{Al-PO-18}$ bifunctional catalysts[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 1-8.
- [27] Ni Y, Liu Y, Chen Z, *et al.* Realizing and recognizing syngas-to-olefins reaction via a dual-bed catalyst[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(2): 1026-1032.
- [28] Xing Y, Guo X, Jia G, *et al.* Investigations on Zn/Fe ratio and activation route during CO hydrogenation over porous iron/spinel catalysts [J]. *React Kinet Mech Catal*, 2020, **129**(2): 755-772.
- [29] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure & Appl Chem*, 1985, **57**(4): 603-619.
- [30] Zhang Hai-rong (张海荣), Zhang Gui-zhi (张桂枝), Liu Hong-yan (刘红艳), *et al.* Selective synthesis of AFI and CHA molecular sieves(选择性合成 AFI 和 CHA 型分子筛)[J]. *Guangzhou Chemical Industry* (广州化工), 2018, **46**(18): 16-19.
- [31] Song Qing-nan (宋庆南), Zhang Yu-ting (张玉亭), Zhang Chun (张春), *et al.* Diethylamine template-di-

rected synthesis of hollow fiber supported SAPO-34 membranes(二乙胺导向合成中空纤维负载型 SAPO-34 分子筛膜)[J]. *CIESC J*(化工学报), 2019, **70**(6):

2316-2324.

[32] Jiao F, Li J, Pan X, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, **351**: 1065-1068.

Crystallization of SAPO Series Silicoaluminophosphate Zeolites and Effect of Their Composite Catalysts on CO Hydrogenation

LIU Zhen-xin, JIA Gao-peng, TIAN Hong-mei, ZHAO Chen-xi, GAO Yu-ji, XING Yu^{*}
(Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science, School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, 450002, China)

Abstract: The effects of mechanical stirring, ingredient composition and crystallization parameters on hydrothermal synthesis of SAPO-34 and SAPO-5 silicoaluminophosphate zeolites were investigated. The effects of granule-mixing process and powder-grinding process on the preparation of “silicoaluminophosphate zeolite/spinel” composite catalysts were investigated. Compared with SAPO-34 zeolite, SAPO-5 zeolite crystals exhibited stronger tolerance to mechanical action. XRD, N₂ physical adsorption, FESEM and EDS were employed to investigate the structure and texture features of the materials. The catalytic performance of four composite catalysts for CO hydrogenation was compared. The sequence of phases which can make a composite catalyst more suppress C—C coupling and produce more light hydrocarbons is: SAPO-34 > SAPO-5 > “ZnAlCrO₄” spinel phase. The sequence of phases that can make a composite catalyst have higher CO hydrogenation activity (i.e., CO conversion) is: “ZnAlCrO₄” spinel phase > SAPO-34 > SAPO-5.

Key words: hydrogenation; catalyst; Fischer Tropsch; molecular sieves; crystallization