

气—固相置换法合成杂原子磷酸盐分子筛及其性能研究

左丽华* 庞文琴 裘式纶 孟宪平 陈克增

(吉林大学 合成与催化研究所)

用气—固相置换法合成SAPO—5, TAPO—5, BAPO—5分子筛。通过顺磁共振波谱, X射线光电子能谱, 固体高分辨魔角核磁共振谱, 红外酸性及晶胞参数等的测定多种研究方法, 为杂原子Ti, Si, B进入分子筛骨架提供了证据。考察了分子筛的热稳定性, 吸附性和晶体形貌。

关键词: 气—固相置换法 杂原子 磷酸盐分子筛

1982年,以Flanigen为首的U.C.C.Tarrytown^[1]研究中心的工作者开发了新型磷酸铝分子筛。AlPO₄—n具有中性骨架, 弱酸性, 无离子交换性, 使它的应用受到了限制。近年来, 人们把杂原子引入磷酸铝分子筛进行改性, 用水热法合成了Si, Ti, Mg, Co, Fe, B^[2-6]等杂原子磷酸盐分子筛。我们首次用气—固相置换法合成了Ti, Si, B的杂原子磷酸铝分子筛。

实 验 部 分

一、原料和试剂

SiCl₄ (分析纯), TiCl₄ (分析纯), BBr₃ (优级纯), AlPO₄—5 [用氢氧化铝 (分析纯), 三乙胺 (分析纯), 磷酸 (分析纯) 为原料水热法自制]。

二、仪器

顺磁共振用西德ER-200D-SRL型顺磁共振仪测定。光电子能谱用岛津650B型X射线光电子能谱仪。电子探针在Hitachi—650型扫描电镜上完成。红外光谱用Nicolet公司FT-IR 5DX型红外光谱仪。晶胞参数用D/MAX-rA型旋转阳极X射线仪测定, 阶梯扫描, 阶梯间隔为0.02°, 用5-15μ α—SiO₂ 对测角仪进行外标校正。CuK_α 辐射, 管压40kV, 管流120mA。差热在西德Leitz WEITILAR38095型高温镜热谱仪测得。

* 左丽华为联系人。(北京九一四信箱基础部)

本文于1987年3月9日收到。

此文系科学基金资助项目。

三、合成方法

水热晶化法合成 AlPO_4-5 原粉：采用气—固相置换合成法。将自制的 AlPO_4-5 分子筛原粉先在 600°C 焙烧3h，然后装入反应管，升温并通入净化干燥的氮气。分别于 400°C ， 450°C ， 500°C 加热1h，2h，1h，以脱除吸附水。最后升温至反应温度（ 550°C — 600°C ），通入反应质气体，保持一定反应时间（5—9h）。反应结束后继续通入净化干燥氮气吹扫3h，以除去过量反应质，缓慢降至室温，产品用无水乙醇，四氯化碳等洗涤，干燥，贮于干燥器备用。表1是反应质加热温度。

表1 反应质加热温度
Table 1 Temperature of Reactant

reactant	SiCl_4	TiCl_4	BBr_3
temperature($^\circ\text{C}$)	ambient temp.	120	70

结果和讨论

一、物相分析

X射线粉末衍射分析结果示于图1。

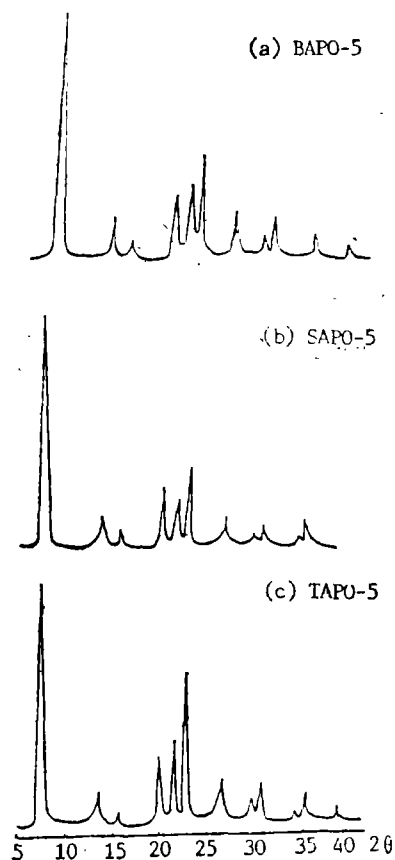


图1 X射线衍射分析谱

Fig.1 X-ray powder
diffraction

图2是BAPO-5, SAPO-5, TAPO-5分子筛的晶体形貌照片。

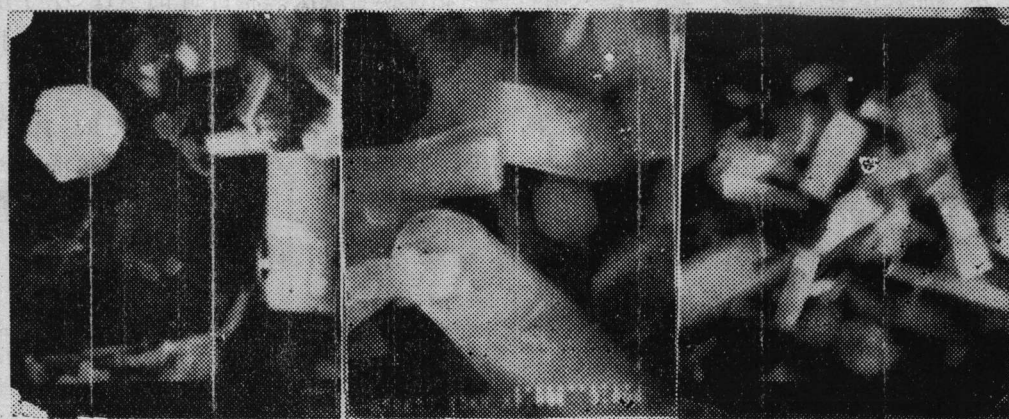


图2 晶体形貌照片

Fig. 2 Photo of crystal morphology

二、热稳定研究

图3, 4是M(Ti, Si, B)APO-5差热分析谱, 由图可知, 各分子筛均于120℃左右呈现一吸热峰, 是样品表面吸附水的脱水反应, 在1000℃以上分别是各分子筛骨架塌陷的放热峰, 其相应温度列于表2。

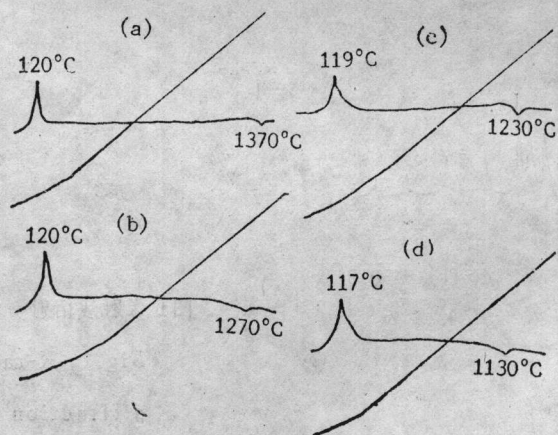


图3 DTA图

Fig. 3 Pattern of DTA

差热分析结果表明MAPO₄-5(M = Ti, Si, B)分子筛具有良好的热稳定性。

三、顺磁共振波谱研究

ESR谱是测量未配对单电子在外磁场作用下对微波的共振吸收。在一般条件下, 分子筛中Ti⁴⁺不含有单电子。用Co⁶⁰γ射线对TAPO-5分子筛粉末进行辐照(总剂量为5×10⁵rad)使部分Ti⁴⁺俘获一个电子还原成Ti³⁺而其配位结构不变^[7]。经辐照的分子筛立即测量。图5是测得的ESR谱。

表2 DTA 结果

Table 2 Results of DTA

sample	AlPO ₄ -5	SAPO-5	TAPO-5	BAPO-5
collapse temp.	1370℃	1270℃	1230℃	1130℃

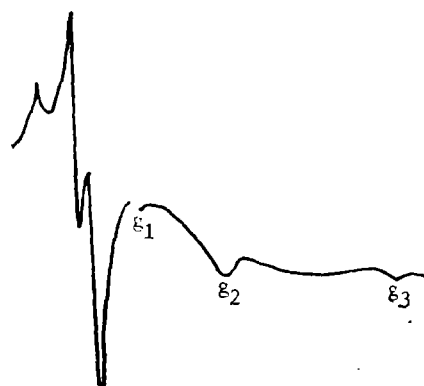


图4 Ti³⁺的ESR谱
Fig. 4 ESR analysis of Ti³⁺

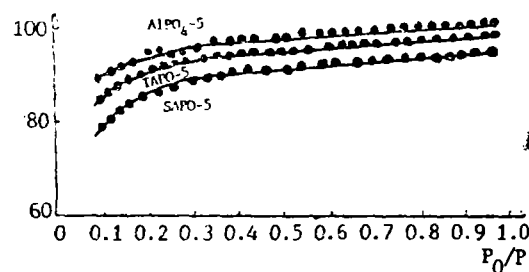


图5 N₂吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of N₂

从图5可以得到三个各向异性的 g 因子分别为 $g_1 = 1.991$, $g_2 = 1.971$, $g_3 = 1.920$ 。AMOCOB⁽⁸⁾研究了经 γ 射线辐照后Ti³⁺在Ti—Si玻璃中所处的环境,指出处于畸变四面体环境的Ti³⁺ESR谱有三个各向异性的 g 因子,它们是 $g_1 = 1.995$, $g_2 = 1.975$, $g_3 = 1.915$ 。庞文琴,裴式纶⁽⁹⁾研究了 γ 射线辐照后的Ti—Si—ZSM-5(水热合成)沸石的Ti³⁺的ESR谱;得到处于畸变四面体Ti³⁺的三个各向异性 g 因子为: $g_1 = 1.991$, $g_2 = 1.976$, $g_3 = 1.919$ 。TAPO-5分子筛ESR谱中三个 g 因子与文献值有较好的一致,因此,TAPO-5分子筛中,Ti⁴⁺是处于四面体场,即Ti进入分子筛骨架。

四、电子探针的研究

只有在确证分子筛骨架的孔道是畅通而无其他堵塞物前提下才能进行X射线电子探针微区分析。为此,测定了分子筛N₂吸附等温线,证明分子筛孔道中不存在非骨架堵塞场。图5是几种分子筛的N₂吸附等温线。

图中可以看到,SAPO-5, TAPO-5分子筛与母体AlPO₄-5分子筛具有相同的吸附类型和相近的吸附量。说明它们的孔道是畅通的。在此基础上进行其电子探针微区分析,照片示图6。

照片中,直线是电子束扫描方向,锯齿峰表示杂原子含量相对值。当电子束扫过晶体时,有杂原子含量的信号。可见杂原子Si, Ti存在于分子筛骨架结构中,为杂原子Si, Ti进入分子筛骨架提供了进一步的证据。

五、光电子能谱分析

测定了TAPO-5, SAPO-5分子筛的XPS,表3给出了Ti 2P^{3/2}, Si 2P的结合能数据及文献值。

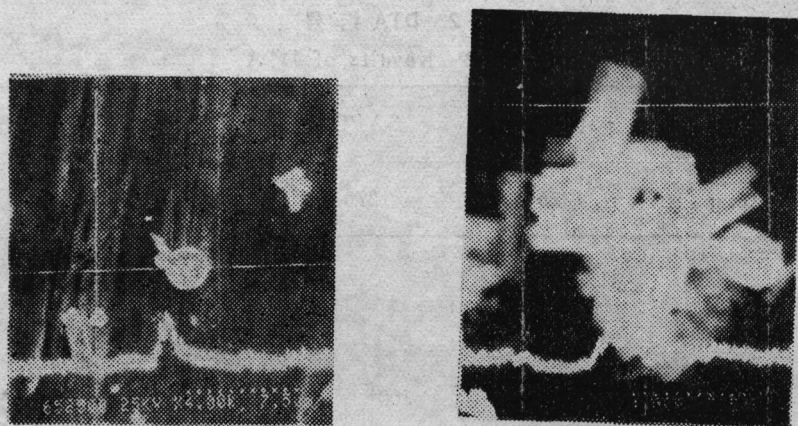


图6 电子探针照片

Fig. 6 X-ray electron probe

表3 XPS 分析数据

Table 3 XPS Analysis

sample \ electron combine energy(eV)	Ti $2P^{3/2}$	Si $2P$	supplement
TAPO-5	458.4		this paper
Ti-Si-ZSM-5	458.9		[9]
SAPO-5		104.2	this paper
Y zeolite		102.84	[10]
A zeolite		101.43	[10]
Hzeolon zeolite		103.84	[10]
SiCl ₄		110.2	[10]

在Ti-Si-ZSM-5分子筛中, Ti^{4+} 处于四面体场中, 以四配位 $(TiO_4)^{4-}$ 四面体形式存在。本文测得TAPO-5中Ti $2P^{3/2}$ 的结合能与Ti在Ti-Si-ZSM-5分子筛中 $2P^{3/2}$ 的结合能一致^[9], 说明Ti在TAPO-5分子筛中是处于四面体场以 $(TiO_4)^{4-}$ 四面体形式存在, 表明Ti是进入TAPO-5分子筛骨架结构中。

在SAPO-5中, Si $2P$ 结合能与Y, A Hzeolon^[10]等分子筛中 Si $2P$ 结合能相近, 而于SiCl₄中Si $2P$ 结合能相差较大, 可以认为Si是以 $(SiO_4)^{4-}$ 的形式存在于分子筛中而进入分子筛骨架。

六、SAPO-5分子筛的酸性研究

分别将AlPO₄-5, SAPO-5分子筛在不同温度下进行吡啶吸附并测定其红外光谱, 见图7。

由图7可知, 在 $1446cm^{-1}$ 表征L酸酸强 SAPO-5 较 AlPO₄-5 有强的吸收峰。在200℃较低温度时AlPO₄-5有弱的L酸吸收峰, 当温度达到350℃时, 该表征L酸的吸收

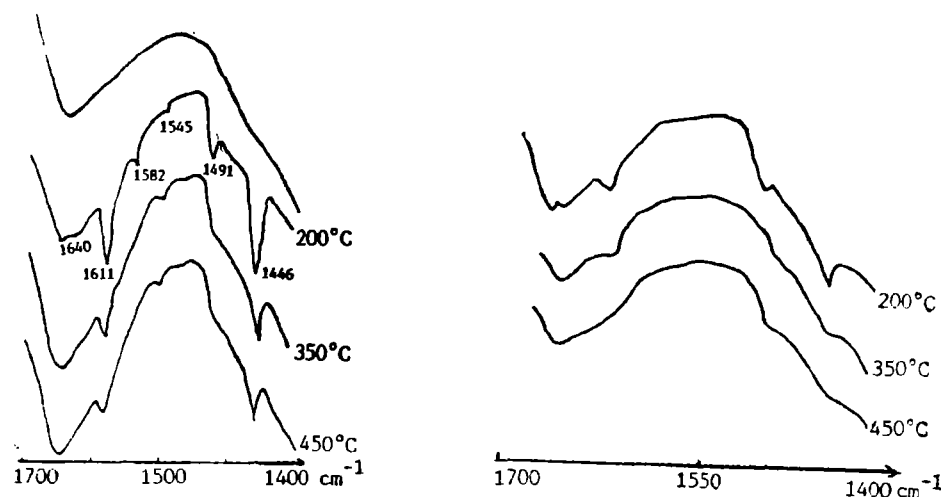


图7 不同温度下吡啶脱附IR谱

Fig. 7 IR spectra after pyridine desorption

峰消失。而SAPO-5分子筛在450℃仍有弱的L酸吸收峰。在 1582cm^{-1} 附近, SAPO-5分子筛还有弱的B酸吸收峰, 可见, SAPO-5较 AlPO_4 -5分子筛有较强的酸性, 这是由于Si进入分子筛骨架使中性骨架磷酸铝分子筛酸性得以改善, 也为Si进入骨架结构提供了很好的证据。

七、固体魔角核磁共振研究

BAPO-5分子筛进行 ^{11}B MAS. NMR分析, 其谱图如图8。除去两个边带外, ^{11}B NMR谱得到唯一的尖峰, 该峰对 Et_2OBF_3 的化学位是 -4.65ppm 。J. Scholte 和 W. S. Vee-

图8 ^{11}B NMR谱Fig. 8 ^{11}B MAS. NMR

man⁽¹¹⁾在研究水合对B-Si-ZSM-5分子筛中B的配位状态影响时, 测定了 ^{11}B MAS. NMR, 指出当硼以三配位 BO_3 形式存在时, 它对 Et_2OBF_3 的化学位是 $10 \pm 1\text{ppm}$, 而当它以四配位 BO_4 形式存在时, 其化学位是 $-3 \pm 0.5\text{ppm}$ 。可见, BAPO-5分子筛中 ^{11}B 的NMR化学位与四配位形式 BO_4 的化学位相近, 而与三配位的 BO_3 形式的化学位有较大差距。

可以认为, 硼在BAPO-5分子筛中是以 BO_4 四面体形式存在而进入分子筛骨架结构。

SAPO-5分子筛 ^{29}Si NMR分析的化学位移是 $-110.8\text{ppm} \sim -114.0\text{ppm}$ 。一般认为, 在分子筛骨架结构中, ^{29}Si 的NMR化学位移在 $-80 \sim -120\text{ppm}^{(12)}$ 之间。可见, Si是在SAPO-5分子筛的骨架结构中。

NMR分析为杂原子B, Si进入分子筛骨架提供了强有力的证据。

八、晶胞参数的测定

杂原子磷酸铝分子筛的晶胞参数如下表4所示。

表4 MAPO-5(M=Si, Ti, B)分子筛晶胞参数
Table 4 Cell Parameter of MAPO-5(M=Ti, Si, B)

sample	parameter	$a=b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
AlPO_4-5		13.780	8.378	1377.6
TAPO-5		13.778	8.380	1377.5
SAPO-5		13.767	8.374	1374.5
BAPO-5		13.718	8.409	1370.5

九、化学分析

表5 化学分析数据
Table 5 Results of Chemical Analysis

sample	result $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MmO}_n$ (wt%)	$\text{P}:\text{Al}:\text{M}^{**}(\text{mol})$
AlPO_4-5	58.4:41.9:0	1.01:1.00:0
SAPO-5	46.2:35.2:18.6	0.94:1.00:0.45
TAPO-5	53.2:37.2: 9.6	1.04:1.00:0.16
BAPO-5	57.5:34.1: 8.4	1.21:1.00:0.36

* when M=Ti, Si, $m=1$, $n=2$

when M=B, $m=2$, $n=3$

** M=Ti, Si, B

参 考 文 献

- [1] Wilson, S.T. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1146(1982).
[2] Deronane, E.G., EP. 0146385—0146389(1984).
[3] Kaiser, S.W., EP. 0105512.
[4] Witson, S.T. et al, EP. 0132908.
[5] Flanigen, E.M., Lok, B.M., Patton, R.L., EP. 0158976.
[6] Messina, C.A., EP. 131946(1983).
[7] Arafa, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 137(1972).
[8] Амосов, А.В., Вахальов, В.К., Юбнн, Д.Н.Ф.Ц.
[9] 庞文琴、裘式纶, 化学学报, 43, 739-744(1985).
[10] Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photo-electron, D. Briggs and M.D. Seab 1983 John Willy and Sons Ltd.
[11] Scholle, K.F.M.G.J. and Veeman, W.S., *Zeolite*, 5, 118(1985).
[12] Klinowski, J., Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites Progess in N.M.R Spectroscopy 16, 250(1984).

STUDY ON VAPOR-SOLID REPLACEMENT AND PROPERTIES OF HETERO-ATOM ALUMINO- PHOSPHATE MOLECULAR SIEVES

Zuo Lihua Pang Wengqin Qiu Shilun Men Xianping Chen Kezeng

(*Institute of Synthetic and Catalytic Chemistry
of Jilin University, Changchun*)

In this paper, Sapo-5, Tapo-5, Bapo-5 hetero-atom aluminophosphate molecular sieves were synthesized by Vapor-Solid phase replacement. The crystal morphology, ability of adsorption, thermal stability of them were studied. The structure of aluminophosphate hetero-atom molecular sieves has been also researched with ESR, XPS, XEP, IR, MAS, NMR and XRD. The results show that titanium, silicon, boron were introduced to the framework of molecular sieves.

Keywords vapor-solid phase replacement hetero-atom
alumino-phosphate molecular sieve