SAPO-5 分子筛中硅的取代及其性能研究

严爱珍 徐开俊 史 波 须沁华 (南京大学化学系,南京)

本文采用三乙胺为模板剂,用水热法合成不同含硅量的 SAPO-5 分子筛,并用 X 射线衍射、扫描 电镜、电子探针分析、真空重量吸附等方法对其进行了表征,结果表明硅已进入了骨架,硅同晶非等比 取代磷和铝,并且分子筛的孔道是畅通的,

用微型反应器测定了AIPO₄ - 5及不同量硅取代的 SAPO-5 分子筛上的异丙苯裂解和邻二甲苯异构 化催化反应,结果表明 Si 引入了催化活性很低的磷酸铝骨架后使其催化活性明显增加,进一步证实了硅 是同晶非等比取代磷和铝,因而使分子筛骨架带负电性.

硅进入磷酸铝分子筛骨架的 SAPO-5 分子筛经红外光谱实验发现不仅具有表面羟基,而且都是酸性 羟基.吸附吡啶后的红外光谱结果表明 SAPO-5 上同时存在 B 酸和 L 酸中心, B 酸中心数目随着硅含 量的增加而增加,

关键词:分子筛 磷酸硅铝 磷酸铝 硅的取代

引 言

磷酸铝分子筛(AIPO₄-n)是第一类的无硅含氧骨架分子筛,它由美国联合碳化物公司于 1982 年首先合成^[1],由PO₄和AIO₄四面体组成中性骨架,具有类沸石型和新型的结构^[2];它 具有适中的亲水性和良好的热稳定性,可用作吸附分离剂,催化剂载体等,由于骨架为中 性,它不具有阳离子交换能力,呈弱酸性主要为L酸中心^[3],因而它们的应用受到一定的限 制,不是良好的催化剂。

1984 年该公司又在AIPO₄ -n 分子筛研究的基础上合成了另一类新型分子筛-磷酸硅铝分子筛^[4].它具有含配位数为4的硅、铝、磷氧四面体骨架,其组成一般认为硅取代了磷酸铝分子筛骨架中的磷或铝或同时取代磷和铝^[5].磷酸铝分子筛具有磷氧和铝氧四面体交替有序地排列形成的中性骨架。若硅氧四面体取代铝氧四面体则形成带正电性的骨架,这种结构难以保持骨架结构的静电平衡,形成这种结构的可能性很小。硅氧四面体若取代磷氧四面体后所形成的结构。使分子筛骨架带负电性,这种结构排列能保持原晶面间骨架的静电平衡,且带来了构成质子酸中心的可能性。一对硅取代⁴-对磷和铝而形成的结构也是可能的,这时骨架仍保持中性,这种结构显然不可能使分子筛的催化活性发生多大变化。

本文合成了不同含硅量的 SAPO-5 分子筛,并用吸附、红外光谱及微反法初步考察了不同含硅量的 SAPO-5 分子筛性能.表明硅的取代方式为非等比取代磷铝而得负电性骨架的 SAPO 分子筛.

本文于1987年4月24日收到。

实验部分

一、样品的合成及分析

SAPO-5 样品采用水热合成法,以三乙胺为模板剂,在衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应罐 内,依下列次序加入反应试剂配制反应混合物。

85wt% H₃PO₄ + H₂O <u>搅拌</u> + Al₂O₃ <u>搅拌</u> + 硅溶胶 <u>搅拌</u> + Et₃N

反应混合物搅拌均匀后,将反应罐密封,置恒温箱中,在473K 温度下静置晶化24-27 小时.然后取出反应罐在水中骤冷,抽滤,用热蒸馏水洗涤至滤液的 pH 值接近于 7. 样品经干燥后,在日本理学 D / MAX-RA 型 X 光衍射仪上拍摄 X 光粉末衍射图并在日本 Hitachi 公司 X650 型扫描电子显微分析仪上拍摄样品的 SEM 图.

制得的 SAPO-5 样品用 240C 元素分析仪分析其中的 C、H、N 的含量, 灼烧后的样品进行SiO₂、P₂O₅ 及 Al₂O₃ 的化学组成分析. 作物性测定用的样品均在 873K 空气气氛中焙烧 5-7 小时以除去有机胺, 然后置于干燥器中备用.

二、样品的物理化学性能测试

(1)吸附量的测定

用真空重量法测定指定比压下的水和环已烷的吸附量,环已烷为色谱纯试剂。

(2)催化活性评价

以异丙苯裂解和邻二甲苯异构化反应为探针反应对样品进行催化活性评价。催化活性的 测定是在连续流动固定床微型反应器上进行。以H₂为载气,流速为 40ml/分,邻苯二甲酸二 壬酯为色谱柱,样品在 17ml/分 H₂流速下 823K 活化 1 小时,然后在H₂流速为 14.5ml/分 下进行反应,反应物的进料量为 20μl/分・克,升温速率 16K/分.

(3)红外光谱实验

样品的红外光谱实验是在 Nicolet 170 SX 型 FT-IR 仪上完成的,于室温下 4000~1300 cm⁻¹区域内扫描 100 次下摄谱. 红外池窗口采用CaF₂晶片,样品在 8 吨/cm²的压力下压成 7.5mg/cm²的薄片,在 673K 真空度为10⁻⁵ torr 的条件下活化 2 小时,待样品降至室温,拍摄样品的表面羟基振动谱和吸附吡啶后的光谱图.

实验结果与讨论

一、SAPO-5分子筛的组成与结构

AlPO₄-5 分子筛结构已由 Bennett, Smith 等测定得出PO₄、AlO₄四面体在分子筛骨架中 严格有序地交替排列¹⁶¹. 它具有平行于 001 方向的十二元环、六元环和四元环直通道的三维结 构,每个晶胞含有 24 个 P 和 Al 的原子数. SAPO-5 分子筛具有与AlPO₄-5 相同的结构,表 明 Si 的引入并未改变其结构.

样品合成时改变 Si、A1、P 的浓度得到一系列不同 Si 含量的 SAPO-5 样品。样品经化学 分析测得其化学组成及单胞组成,列入表 1;部分样品的 X 光粉末衍射图如图 1 所示。



表1	SAPO-5	样品的化学组	1成及单胞组成
----	--------	--------	---------

sample number	mole ratio	of chemical c	composition		
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	unit cen composition	
1	1.00	0.927	0.138	Si _{0.84} Al _{12.02} P _{11.14} O ₄₈	
2	1.00	0.955	0.217	Si _{1.27} Al _{11.69} P _{11.04} O ₄₈	
3	1.00	0.833	0.286	Si _{1.68} Al _{12.24} P _{10.08} O ₄₈	
4	1.00	0.812	0.366	Si _{2.16} Al _{12.00} P _{9.84} O ₄₈	
5	1.00	0.840	0.440	Si _{2.64} Al _{11.76} P _{9.60} O ₄₈	
6	1.00	0.906	0.520	Si _{2.88} Al _{11.04} P _{10.08} O ₄₈	
7	1.00	0.928	0.580 •	Si _{3.12} Al _{10.80} P _{10.08} O ₄₈	
8	1.00	0.930	0.591	Si _{3,12} Al _{10.80} P _{10.08} O ₄₈	
9	1.00	0.883	0.653	Si _{3.60} Al _{10.80} P _{9.60} O ₄₈	
10	1.00	0.917	0.960	Si _{4.80} Al _{10.08} P _{8.40} O ₄₈	

Table 1 Chemical Composition and Unit Cell Composition of SAPO-5

5卷

将焙烧后的样品拍摄扫描电镜图如图 2、3 所示,从图中可见,SAPO-5 分子筛明显为六角棱柱体,且晶体颗粒完整,AlPO₄ - 5分子筛为六角棱柱体的聚集体,因此它们属于同一晶系.



图 2 SAPO-5 的 SEM 图(-1.0µm) Fig.2 SEM of SAPO-5(-1.0µm)



图 3 AIPO₄ - 5的 SEM 图 Fig.3 SEM of AIPO₄ - 5





(a) SAPO - 5(5)^{*}
(b) SAPO - 5(2)^{*}
图 4 SAPO - 5 分子筛的电子探针照片
Fig.4 Scanning electron probe of SAPO - 5 molecular sieves
* sample number

进行电子探针分析之前,我们对所测样品用去离子水进行充分洗涤,并对焙烧后的样品 进行了水和环已烷的吸附量测定,在环已烷的比压为 0.60 时,吸附量达 7.1wt%,而在水的比 压为 0.82 时,吸附量平均为 21.5wt%,孔容都十分相近,表明分子筛的孔道是畅通的,没有 无定形物填塞孔道,从电子探针照片(图 4)中清楚地看出 Si 已进入分子筛的骨架,

从我们所得不同含 Si 量的 SAPO-5 样品单胞组成还可看出, SiO₄取代PO₄多于AIO₄四 面体, 样品的骨架带负电性, 未发现有中性更没有正电性骨架, 这种带负电性骨架结构不但 能保持原晶面间骨架的静电平衡, 而且带来了构成质子酸中心的可能性. 实验结果表明在我 们的合成条件下所得不同含硅量的 SAPO-5 样品骨架中硅氧四面体为非等比取代磷和铝氧四 面体, 且使其催化活性明显增大.

二、SAPO-5分子筛的催化活性

用微型反应器测定了 SAPO-5 分子筛样品上异丙苯裂解和邻二甲苯异构化反应的催化活性,并与AIPO₄-5 分子筛进行了比较.活性数据列于表 2.

reaction	conversion (%)							
	cumene cracking				isomerization of o-xylene			
(K)	A1PO ₄ – 5	SAPO – 5 (2)	SAPO – 5 (6)	SAPO – 5 (9)	A1PO ₄ – 5	SAPO – 5 SAPO (2) (6	SAPO – 5 (6)	SAPO – 5 (9)
523	0	6.0	10.5	11.5	0	0.3	4.3	~0
573	~0.5	53.4	61.5	71.4	0	0.5	2.4	1.2
623	~1.0	89.4	92.6	92.9	0	23.0	45.8	38.4
673	2.6	96.4	98.7	97.5	0	57.4	65.0	57.6
						1	(648K)	(648K)

表 2 样品的催化反应活性

Table 2 Activity of Catalytic I	Reaction on	SAPO-5
---------------------------------	-------------	--------

* sample number

反应活性数据表明AIPO₄ - 5对上述两类反应是非活性的,而 SAPO-5 样品却具相当高的活性,并且随着样品中的硅含量而增高.这是由于硅引入磷酸铝分子筛骨架后,使其原来为中性的骨架带负电性的结构, Si-O-AI 键上的氧可与H⁺结合而构成质子酸位,使原来非催化活性的磷酸铝分子筛变得具有催化活性,硅非等比取代磷量越多,致使质子酸位越多,而对阳碳离子反应活性也越高.因此催化活性的明显提高也进一步证实了硅非等比取代了磷和铝.

三、SAPO-5分子筛的表面羟基和酸性





Fig.5 IR spectra of OH groups for SAPO-5 with different Si content, dehydrating at 623K for 2h on (a)SAPO-5(2), (b) SAPO-5(7), (c) SAPO-5(6), (d) SAPO-5(4)

图 5 为不同含硅量的 SAPO-5 分子筛样品表面羟基谱图,在 3745、3677、3630 和 3520 cm⁻¹出现四个羟基峰。由于硅进入了磷铝骨架,不但大大增强了AIPO₄-5 分子筛中原来有的 极其微弱的 P-OH 键振动的 3677cm⁻¹和 Al-OH 键振动的 3630cm⁻¹处的吸收峰,而且还出 现了 3745cm⁻¹处的 Si-OH 峰和 3520cm⁻¹处的 Al-OH 吸收峰^[3]。这又进一步提供了硅已进 人骨架的实验依据。

AIPO₄ – 5 上吸附吡啶的红外光谱和 SAPO-5 上吸附吡啶的红外光谱图进行了比较 (图 6)^[8]. 从图中可以看出 423K 的脱附温度下,在AIPO₄ – 5 上明显可见表征 L 酸中心的 1455cm⁻¹谱带,同时它的强度和 SAPO-5 者相近,而AIPO₄ – 5 上表征 B 酸中心的 1550 cm⁻¹谱带强度却极其微弱,表明AIPO₄ – 5 的 B 酸量极少.在 623K 脱附温度下,A1PO₄ – 5 的 1455cm⁻¹谱带已经消失,而 SAPO-5 在 723K 脱附后仍有峰存在,这说明了AIPO₄ – 5 的 L 酸强度比 SAPO-5 的酸强度要弱.AIPO₄ – 5 上的配位铝是产生 L 酸中心的原因^[7].



图 6 AIPO₄ - 5和 SAPO-5 吸附吡啶 红外光谱图的比较^[8] Fig.6 Comparison of IR spectra after pyridine adsorption for SAPO-5 to that for AIPO₄ - 5, outgassing at 673K for 2h on (a) AIPO₄ - 5 and (b) SAPO-5, desorption at 423K after pyridine adsorption on (c) AIPO₄ - 5 and (d) SAPO-5, desorption at 623K on (c) AIPO₄ - 5 and (f) SAPO-5^[8]

图 7 为不同含硅量的 SAPO-5 分子筛吸附吡啶的红外光谱图. 从图中可明显地看出随着 硅含量的增加分子筛上质子酸中心数目也增加,这进一步证明了硅进入骨架使分子筛产生了 质子酸中心,同时也表明了硅为非等比取代。



图 7 不同含硅量的 SAPO-5 分子筛样品的吡啶吸附的 红外光谱图 Fig.7 IR spectra after pyridine adsorption at room temperature and following desorption at 423K on SAPO-5 with different Si content (a) AIPO₄ - 5, (b) SAPO-5 (2),

综上所述,对于 SAPO-5 分子筛硅进入骨架的多少直接决定了骨架所带的电荷,而且 SAPO-5 的酸性质和催化性质是与骨架电荷密切相关的。

参考文献

- [1] Wilson, S.T. et al., US Pat. 4, 310, 442(1982).
- [2] Wilson, S.T. et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 1146(1982).
- [3] Xu Qinhua, Yan Aizhen, Bao Shulin and Xu Kaijun, Stud. Surf. Sci. Catal., 28, 835(1986)(New Dev. Zeolite Sci. Technol.).
- [4] Lok, B.M. et al., US Pat. 4, 440, 871(1984).
- [5] Haggin, J., Chem. Eng. News, 63, (1), 17(1985).
- [6] Bennett, J.M., Cohen, J.P., Flanigen, E.M., Pluth, J.J., and Smith, J.V., Intrazeolite Chemistry, A.C.S. Symposium Series 218, 109-118(1983).
- [7] Peri, J.B., Discuss. Faraday Soc., 52, 55(1971).
- [8] 须沁华、严爱珍、徐开俊、江善根,中国科学 B 辑,(8),789(1988).

PROPERTIES OF SAPO-5 MOLECULAR SIEVES AND SILICON SUBSTITUTION IN ITS FRAMEWORKS

Yan Aizhen Xu Kaijun Shi Bo Xu Qinhua

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

The SAPO-5 molecular sieves with different silicon contents have been synthesized hydrothermally by using Et₃N as a templete. The products were characterized by the methods of XRD, SEM, scanning electron probe analysis and adsorption. The results show that the silicon substitutes unequal-proportionally for phosphorus and aluminum in the hypothetical aluminophosphate frameworks.

The catalytic properties of the cumene cracking and o-xylene isomerization on the samples have been investigated. The results demonstrate that after the Si is substituted into the aluminophosphate frameworks the resulting samples of SAPO-5 become more catalytic active than

 $AIPO_4 - 5$. It further gives the evidence that silicon has substituted for phosphorus and aluminum unequal-proportionally in the frameworks, leading to SAPO-5 compositions having anionic frameworks with negative charge with concomitant cation exchange properties and potential for Bronsted acid sites.

The hydroxyl groups and their acidic properties of SAPO-5 have been examined by means of IR spectroscopy. Four hydroxyl groups are clearly observed and they are acidic. From the IR experiments of pyridine adsorption, it is evident that both Bronsted acid sites and Lewis acid sites exist. The experiments also show that the amount of Bronsted acid sites increases as the silicon content in the SAPO-5 increases.

keywords: molecular sieve silicoaluminophosphate aluminophosphate silicon substitution