

SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 的合成与性能

鲍书林 须沁华 章方良

(南京大学化学系, 南京 210008)

Sn 原子的异质同晶取代 AlPO₄₋₅ 和 SAPO₅ 分子筛的骨架原子从而制得了 SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 样品。这二个样品的 DTA 谱基本相似。从 TPR 谱所得结果表明, Sn 已进入骨架且不易被还原成零价的 Sn。AlPO₄₋₅ 的 IR 谱上无羟基峰出现, 其表明没有 B 酸位存在, 而 SnAPO₅ 出现了 3666cm⁻¹ 和 3620cm⁻¹ 二个羟基峰, 表明有 B 酸位存在。SnSAPO₅ 和 SAPO₅ 都有 B 酸位存在, 且酸性相差不大。AlPO₄₋₅ 和 SnAPO₅ 上的甲醇转化反应仅生成二甲醚, 而 SAPO₅ 和 SnSAPO₅ 上则生成碳氢化合物。

关键词: 磷酸铝分子筛

序 言

被称作第三代分子筛的是以无硅含氧骨架的 AlPO₄₋₅ 系列分子筛为标志的一类分子筛。近年来又发展成 SAPO₅ 系列分子筛, 它是以 Si 异质同晶取代了 AlPO_n 骨架中部分 P 或 (P+Al) 原子而形成^(1,2)。AlPO_n 和 SAPO_n 这两类分子筛因其结构和性能与沸石分子筛不同, 人们期望在 AlPO_n 和 SAPO₅ 骨架中由于杂质原子的引入而能显示出在催化应用中比沸石分子筛出现更优异的某些性能, 现在引入 AlPO_n 和 SAPO_n 骨架的杂原子有⁽³⁾:

AlPO_n: Li, Be, B, Mg, Si, Ga, Ge, As, Ti, Mn, Fe, Co, Zn.

SAPO_n: Be, Ga, Ge, Ti, Fe, As, B, Li.

关于含 Sn 的 AlPO₅ 和 SAPO₅ 分子筛的合成与性能研究尚未见文献报导。我们采用水热法, 以 Et₃N 为模板剂合成了 SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 分子筛。并对其性能作了研究, 以探讨其在吸附与催化中应用的前景。

实 验 部 分

一、样品的合成与鉴定

1. 样品的合成: 采用水热法合成了含有 Sn 的 AlPO₅ 和 SAPO₅ 分子筛。在衬有聚四氟乙烯的反应罐中, 依下列次序加入反应物:

$$\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)+\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{搅拌}} +\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{搅拌}} +\text{硅溶胶} \xrightarrow{\text{搅拌}} +\text{加入杂原子的活性源} \xrightarrow{\text{搅拌}} +\text{Et}_3\text{N}$$

在 200℃ 晶化, 待其晶化完全, 洗涤、分离、烘干, 即得分子筛样品。含 Sn 分子筛的合成是以 SnCl₄·5H₂O 或 SnO₂·H₂O 作为 Sn 源。

2. 样品的鉴定:

(1) 化学分析: 在 600℃ 焙烧以除去模板剂 Et₃N, 然后进行化学分析和计算晶胞组成。

(2)扫描电镜:用日本 Hitachi 公司的 X650 型 SEM 仪进行。

(3)XRD 分析:用日本岛津 X-30A X-射线衍射仪进行测定。实验条件为: Cu 靶、 $K\alpha$ 线、管压为 35kV、管流为 20mA、扫描 $45^\circ \sim 5^\circ$ 。

二、样品的物理化学性能:

1. DTA 测定:样品预先在含有 NH_4Cl 饱和溶液的恒湿器中饱和 48 小时,然后在 CDY、CDR-1 型差热仪上测定其差热谱图。

2. 吸附量的测定:用真空重量法测定了样品对于水和环己烷的吸附等温线。

3. TPR 谱的测定:称取 10mg 样品于 U 形石英反应管中,在 500°C 下活化一小时,然后于 100°C 通 He 气吹扫 10 分钟,再从 100°C 开始以 $8^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度进行程序升温,同时通入 H_2+N_2 的混合气。TPR 仪由四川分析仪器厂产的 Sc-6 型色谱仪,外接反应炉构成。还原信号由 CDMC-1 微处理机记录处理。

三、样品的酸性研究:

1. IR 光谱测定表面羟基:将焙烧去模板剂的样品在 5 吨压力下压成 $\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的圆片,于 300°C 10^{-4}torr 下脱附一小时,冷却至室温,在 PE983 型 IR 仪上测定其谱图。

2. TPD 测定:测定了样品对于 NH_3 吸附的 TPD 谱, N_2 流速为 $80\text{ml}/\text{分}$,温度为 85°C ,约 50mg 样品在 500°C 下 N_2 气流中活化 2 小时。然后降至室温并注入 NH_3 40ml,室温下吹扫 2 小时,以 $8^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速度进行程脱。

四、催化剂活性的测定:

称取 $\sim 100\text{mg}$ 样品装入反应管中,于 500°C 活化 1.5 小时, N_2 流速为 $20\text{ml}/\text{分}$,降至 350°C ,用微量进样器连续进入甲醇,反应一段时间后取样分析,以研究对于甲醇转化的活性。

结果与讨论

一、分子筛的合成与鉴定:

我们采用水热法,以 Et_3N 为模板剂, Sn 源分别采用无定形 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,合成条件列于下表:

表 1 SnAPO_5 的合成条件

Table 1 Synthesized Condition of SnAPO_5

sample	reaction mixture composition (mol.)					Sn source	XRD characteristic
	H_2O	P_2O_5	Al_2O_3	SnO_2	Et_3N		
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	40.0	1.05	1.00	—	1.61	—	$\text{AlPO}_4\text{-5}$
SnAPO_5 (1)	40.0	1.05	1.00	0.11	1.50	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5
SnAPO_5 (2)	40.0	1.05	1.00	0.32	1.85	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5
SnAPO_5 (3)	40.0	0.90	1.00	0.53	1.85	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5 less amorphism
SnAPO_5 (4)	40.0	0.90	1.00	0.75	1.85	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5 impurity crystal
SnAPO_5 (5)	40.0	1.05	1.00	0.20	1.50	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5 impurity crystal
SnAPO_5 (6)	40.0	1.05	1.00	0.40	1.50	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5 impurity crystal
SnAPO_5 (7)	40.0	1.05	1.00	0.60	1.50	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnAPO_5 impurity crystal

表2 SnSAPO₅ 的合成条件Table 2 Synthesized Condition of SnSAPO₅

sample	reaction mixture composition (mol.)						Sn source	XRD characteristic
	H ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SnO ₂	Et ₃ N		
SAPO ₅	40.0	1.05	1.00	0.507	—	1.61	—	SAPO ₅
SnSAPO ₅₋₁	40.0	1.19	1.00	0.507	0.485	2.07	SnCl ₄ · 5H ₂ O	SnSAPO ₅
SnSAPO ₅₋₂	40.0	1.39	1.00	0.507	0.73	2.45	SnCl ₄ · 5H ₂ O	SnSAPO ₅ amorphism, impurity crystal
SnSAPO ₅₋₃	40.0	0.90	1.00	0.507	0.32	1.73	SnCl ₄ · 5H ₂ O	SnSAPO ₅
SnSAPO ₅₋₄	40.0	1.05	1.00	0.507	0.16	1.50	SnCl ₄ · 5H ₂ O	SnSAPO ₅
SnSAPO ₅₋₅	40.0	1.05	1.00	0.507	0.27	1.50	SnCl ₄ · 5H ₂ O	SnSAPO ₅
SnSAPO ₅₋₆	40.0	1.05	1.00	0.507	0.11	1.50	SnO ₂ · xH ₂ O	SnSAPO ₅ amorphism, impurity crystal
SnSAPO ₅₋₇	40.0	1.05	1.00	0.507	0.23	1.50	SnO ₂ xH ₂ O	SnSAPO ₅ amorphism, impurity crystal
SnSAPO ₅₋₈	40.0	1.05	1.00	0.507	0.35	1.50	SnO ₂ · xH ₂ O	SnSAPO ₅ amorphism, impurity crystal
SnSAPO ₅₋₉	40.0	1.05	1.00	0.507	0.46	1.50	SnO ₂ · xH ₂ O	SnSAPO ₅ amorphism impurity crystal

由表值可见, 以 SnCl₄ · 5H₂O 和 SnO₂ · xH₂O 为原料可分别合成出 SnAPO₅ 和 SnSAPO₅, 当 SnO₂ / Al₂O₃ > 0.50 时有杂晶峰出现。

合成过程中的影响因素:

1. 水配比的影响: H₂O / Al₂O₃ = 30~150 范围内变化并不影响产品的质量。
2. 加料顺序: 在合成过程中并未发现由于加料顺序的改变而影响产物性能。
3. 反应混合物的 pH 值: pH 值在 5~6 间可得到良好的晶体。
4. 晶化时间: 在 200℃ 晶化~5 小时即完成。20 小时其结晶度最高。晶化时间延长至 40 小时仍未见有任何杂晶或转晶现象出现。分析结果列于表 3。

表3 样品的化学组成及晶胞

Table 3 Chemical Composition and Cell of Samples

sample	chemical composition (mol.)				cell composition
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SnO ₂	
SnAPO ₅	—	0.776	1.00	0.024	Al _{11.8} P _{10.8} Sn _{0.14} O ₄₈
SnSAPO ₅	0.24	0.810	1.00	0.036	Al _{12.6} P _{10.9} Si _{1.3} Sn _{0.19} O ₄₈

样品的 XRD 分析表明, SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 的结构与 AlPO₄₋₅ 相类似^[1]。

我们还对合成样品拍摄了扫描电镜, 从图 1 可有趣的观察到三种不同样品的晶粒皆由较小的长方柱形以不同的方式聚集而成, 具有形状各异的晶形。

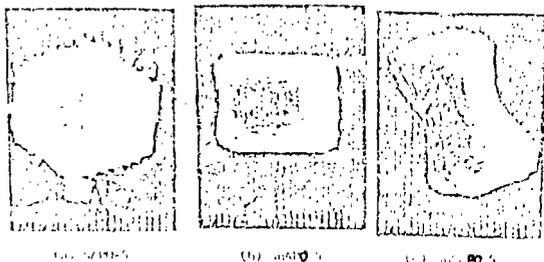


图1 样品的SEM图

Fig.1 SEM of samples

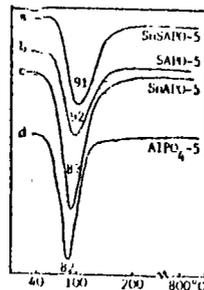


图2 样品焙烧后的DTA图

Fig.2 DTA curves of samples after calcination

二、SnAPO₅和SnSAPO₅的物化性质:

1. DTA 谱测定: 测定了 SnAPO₅和 SnSAPO₅焙烧后的 DTA 谱(图 2)。在 80~90℃ 之间有一吸热峰, 其为吸附 H₂O 的脱除。峰温可用来表征脱附活化能的大小。Kissinger⁽⁴⁾ 从热传导方程得出: $\frac{E\Phi}{RT_M} = Ae^{-E/RT_M}$ Φ : 升温速率, T_M: 峰尖温度, 因而, T_M 的大小与活化能 E 是相对应的。AlPO₄₋₅ 峰温最低, 因为在 AlPO₄₋₅ 中 Al 和 P 交替排列, 形成中性骨架, 表面势能场小, 故吸附的 H₂O 易于脱除, 而在 SAPO₅ 和 SnSAPO₅ 中, 由于杂原子的引入骨架, 使得骨架带负电荷, 与 H₂O 的作用有所增强, 故 T_M 值亦有所提高。在 900℃ 时尚未见结构破坏。

2. 吸附等温线的测定: 用真空重量法测定了样品对于水和环己烷的吸附等温线(图 3, 4)。对于水的吸附, AlPO₄₋₅ 和 SnAPO₅ 的等温线呈“S”型, 而 SAPO₅ 的吸附等温线接近于 Langmuir 型, 而对于环己烷的吸附等温线均呈 Langmuir 型。由于杂原子的引入骨架, 改变了对于极性吸附物水之吸附等温线的形状。

3. TPR 的研究: 分别测定了 SnO₂, SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 的 TPR 谱, 在 SnO₂ 的 TPR 谱图上, 在 731℃ 处有一峰, 而 SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 上均无该还原峰出现, 故认为

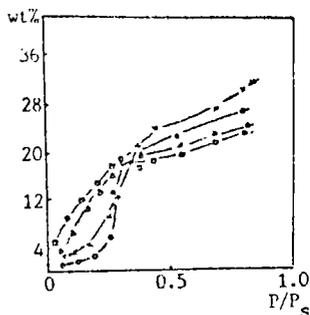


图3 H₂O 在室温下的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms for H₂O

at room temperature

• AlPO₄₋₅, SnAPO₅,
SAPO₅, SnSAPO₅.

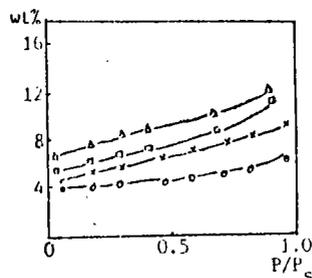


图4 环己烷在室温下的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms for cyclo-

hexane at room temperature

• AlPO₄₋₅, SnAPO₅,
SAPO₅, SnSAPO₅.

SnO₂ 中的 Sn 可以从+4价被还原到零价, 因而有一个还原峰, 而 SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 中的 Sn 是被“固定”在骨架中, 难以被还原, 故而在 TPR 谱上不出现还原峰, 这亦说明 Sn 确进入分子筛骨架。

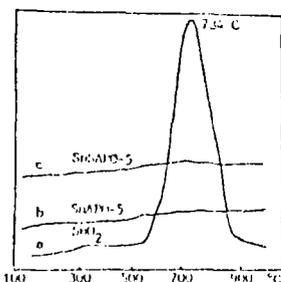


图5 SnO₂、SnAPO₅和SnSAPO₅的TPR图

Fig.5 TPR spectra of SnO₂, SnAPO₅ and SnSAPO₅

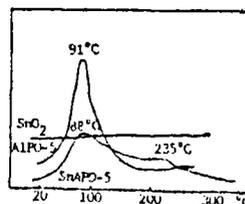


图6 SnO₂、AlPO₄₋₅和SnAPO₅的TPD谱

Fig.6 TPD spectra of SnO₂, AlPO₄₋₅ and SnAPO₅

三、SnAPO₅ 和 SnSAPO₅ 的酸性及反应活性:

1. TPD 的测定: 测定了样品的 TPD 谱并用外推法计算了酸中心数目。从图 6 可见 AlPO₄₋₅ 在 91℃ 处出现一个很尖锐的峰, 其说明酸性较弱且酸中心均匀。SnAPO₅ 在 88℃ 和 235℃ 处出现二个峰, 有较宽的酸性分布。SnO₂ 的 TPD 图上无峰出现, 因而 SnAPO₅ 中高温区的峰不可能是由 SnO₂ 引起的, 而是由于 Sn 进入骨架而导致产生了中等强度的酸中心。SAPO₅ 和 SnSAPO₅ 的 TPD 图基本相似(图 7), 这表明 Sn 引入骨架后对酸性的影响不大。

表 4 分子筛样品上酸中心数

Table 4 Density of Acid Center on Molecular Sieve Samples

sample	T _m (°C)	acid center / g · sample
AlPO ₄₋₅	91	2.87 × 10 ²⁰
SnAPO ₅	88	2.50 × 10 ²⁰
	235	1.87 × 10 ²⁰
SAPO ₅	130	4.30 × 10 ²⁰
	230	4.26 × 10 ²⁰
SnSAPO ₅	135	6.05 × 10 ²⁰
	235	4.90 × 10 ²⁰

2. 红外光谱的测定: 样品在 400℃ 下脱附以净化其表面, 用 IR 仪测定了其表面羟基。(4000~3400cm⁻¹), 从图 8 可见, AlPO₄₋₅ 上无羟基峰出现, SnAPO₅ 在 3666 和 3610cm⁻¹ 处有二个羟基, 在同样实验条件下, 测定了 SnO₂ 的 IR, 其亦无羟基峰出现, 由此可见 SnAPO₅

上2个羟基峰不是由于 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 上负载了 SnO_2 所致, 而是由于 Sn 进入骨架而产生。在分子筛骨架中, Sn 和 Si 均为+4价, Sn 进入骨架后可形成与 Si 相类似的羟基峰, 我们认为: 3666cm^{-1} 归属于孔道内的 Sn-OH 峰, 而 3610cm^{-1} 归属于与 Sn-O-Al 相关联的羟基^[5]。SAPO₃ 和 SnSAPO₃ 上分别出现四个羟基峰 3740、3660、3620 和 3518 cm^{-1} , 其分别归属于末端硅羟基或杂质硅羟基、孔道内 Si-OH、与 Si-O-Al 相关联的羟基和铝羟基。

3. 催化活性的测定: 初步探讨了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 SnAPO_3 、 SAPO_3 和 SnSAPO_3 上甲醇转化反应的活性和选择性, 其结果如表 5 所示:

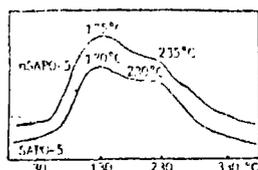


图7 SAPO₃ 和 SnSAPO₃ 的 TPD 谱

Fig.7 TPD spectra of SAPO₃ and SnSAPO₃

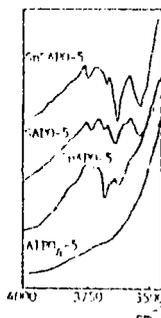


图8 样品的表面羟基

Fig.8 Surface hydroxyl groups IR spectra of samples

表 5 甲醇转化反应的活性和选择性

Table 5 Activity and Selectivity of Methanol Conversion Reaction

product sample	(CH ₃) ₂ O	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	conversion (%)
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	100.0	-	-	-	-	-	-	58.4
SnAPO_3	100.0	-	-	-	-	-	-	66.0
SAPO_3	2.76	5.94	-	55.29	25.45	6.73	3.82	92.1
SnSAPO_3	15.08	4.67	-	53.82	20.67	5.75	1.37	86.7

实验结果表明: 在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 SnAPO_3 上只能生成二甲醚, 不能得到碳氢化合物, 只有在 SAPO_3 和 SnSAPO_3 上才能生成碳氢化合物。

据文献报道^[6], 甲醇在 HZSM₅ 上的转化过程是分二步进行的: (1) 甲醇首先转化成二甲醚。(2) 二甲醚再进一步反应生成碳氢化合物。二甲醚是反应的中间产物, 对于甲醇转化为二甲醚, 文献报道亦有所不同, Keeding^[7] 认为, 甲醇在 HZSM₅ 上转化成二甲醚是在 B 酸上进行的, 但 Dong Qingnian 等^[8] 研究表明: 甲醇转化为二甲醚的反应是在 L 酸上进行的。根据我们的实验, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 上无 B 酸位, L 酸亦较弱, 而二甲醚的转化率却很高。可见, 在较弱的 L 酸位上能生成二甲醚, 但不能进一步使二甲醚生成碳氢化合物。SAPO₃ 和 SnSAPO₃ 上 B 酸较强, 量亦较多, 因而能使二甲醚进一步反应转化成烃类。

参 考 文 献

(1) Wilson, S. T. et al., U. S. Pat., 4, 310, 440 (1982).

- (2) Lok, B. M. et al., U. S. Pat., 4, 440, 871 (1984).
- (3) Lok, B. M. et al., Eur. Pat., 0161,491, (1985).
- (4) Kissinger, H. E., *Analyst Chem.*, 29, 1702 (1957).
- (5) Sayed, M. B. et al., *J. Catal.*, 88, 177 (1984).
- (6) Chang, C. D. et al., *Catal. Rev.*, 25, 1 (1983).
- (7) Keeding, W. W. et al., *J. Catal.*, 61, 155 (1980).
- (8) Dong Qingnian et al., Proceeding of China-Japan Sym. on Coal and Oil Chemistry, Taiyuan, PRC (1985).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SnAPO₅ AND SnSAPO₅ MOLECULAR SIEVES

Bao Shulin Xu Qinhua Zhang Fangliang

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

The atom Sn isomorphous substitution was verified that Sn can be inserted in the framework of AlPO₄₋₅ and SAPO₅ molecular sieves and modified some properties of AlPO₄₋₅ and SAPO₅ were hardly reduced to zero valence Sn.

The IR spectrum research shows, there were no hydroxyl groups and no B acid sites on the AlPO₄₋₅. But there were two hydroxyl groups at 3666cm⁻¹ and 3620 cm⁻¹ on the SnAPO₅. B acid sites were present. The acid properties of SAPO₅ and SnSAPO₅ were similar.

It was also studied that methanol conversion reaction by above synthesised samples. It was discovered that methanol can be transferred only into dimethylether on the AlPO₄₋₅ and SAPO₅ and methanol can be transferred into hydrocarbon either on SAPO₅ or SnSAPO₅.

Keywords: aluminophosphate molecular sieves