FAPSO-5分子筛的合成、结构及性能的研究

辛敏谦* 袁式纶 徐雁 庞文琴

(吉林大学合成与催化研究所，长春 130023)

以三乙胺为模板剂，在HF参与下，采用水热晶化法合成了纯相的含铁的SAPO-5(FAPSO-5)分子筛。用EPMA，EPR，XPS和Mossbauer等技术对其结构进行了研究。XPS和Mossbauer等实验表明，分子筛中Fe以Fe(Ⅲ)和Fe(Ⅱ)两种价态共存。Fe在FAPSO-5分子筛中以多种状态存在：大部分Fe以FeO_4四面体形式参与了分子筛骨架的构成；部分Fe可能以氧化物或氢氧化物形式存在于分子筛空腔内；少部分Fe可能成为平衡分子筛骨架负电荷的阳离子。FAPSO-5分子筛具有良好的热稳定性和表面酸性。利用乙苯的裂解和脱氢反应考查了FAPSO-5分子筛的催化性能，表明它既有SAPO-5的裂解活性，又具有FAPO-5的脱氢活性。

关键词： 分子筛 磷铝酸盐 铁 硅

$AlPO_4$系列分子筛是1982年由美国联合碳化物公司开发的一类新型分子筛[1,2]。由于等价磷酸铝分子筛属中性骨架，不具有离子交换性，且酸性较弱，使这类分子筛的应用受到一定限制。把其他原子引入磷酸铝分子筛骨架，实现对其结构的调变和改性，受到人们的普遍关注。据文献报道，目前至少有13种元素可以对磷酸铝分子筛骨架进行同晶置换[3]。1984年，Lok[4]等首次报道了含硅的磷酸铝分子筛(SAPO)的合成。1985年，Messina[5]等制备了含Fe的磷酸铝分子筛（FAPO)。把硅原子和过渡金属原子同时引入磷酸铝分子筛骨架，使其既具有SAPO分子筛良好的热稳定性和酸性，又具有过渡金属分子筛的独特性质，可能对磷酸铝系列分子筛的进一步开发应用产生积极的作用。同时含硅和铁的FAPSO-5型分子筛，Lok[6]等曾在专利文献中有过报道，但未对其结构进行任何表征。本文报道以三乙胺为模板分子，在HF的参与下，FAPSO-5分子筛的合成、结构表征及其物化和催化性能。

实验部分

一、主要原料和合成方法

合成FAPSO-5型分子筛所用的原料为：H_3PO_4(A.R级，85%)；$Al(OH)_3$(A.R级)；正硅酸乙酯(A.R级)；$Fe_2(SO_4)_3$(A.R级)；三乙胺(Et_3N，A.R级)；HF(A.R级，40%)和去离子水。

采用水热晶化法，将一定量的$Fe_2(SO_4)_3$溶于40%的H_3PO_4溶液中，然后加入定量的正硅酸乙酯，再加入$Al(OH)_3$，小火加热至凝胶形成.待此凝胶经搅拌均匀后，再用计量的去离子水稀释，在搅拌中小火加热使之形成均匀凝胶，缓缓加入三乙胺和适量的氢氟酸，搅拌1

本文于1989年4月18日收到。
国家自然科学基金重大项目资助课题。
* 现在东北农学院。

小时后，将此混合物装入带有聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中．在给定温度下晶化一定时间，过滤，用去离子水充分洗涤固体产物，在110℃下烘干得FAPSO-5分子筛．

二、仪器及操作条件

样品的物相分析采用日本理学D/MAX-ⅢA型X射线衍射仪，Cu$K\alpha$辐射．FAPSO-5分子筛晶胞参数的测定采用1°/8min的慢扫描方式，KCl为内标物，在10～40° (2θ)区间选择10条相对独立的衍射峰，经最小二乘法修正得到．样品的骨架振动用美国Nicolet公司的FTIR 5DX型红外光谱仪，KBr压片．分子筛酸性的测量用本底压片法，在400℃活化后吸附吡啶，真空度为0.1Pa，200℃下脱去物理吸附后用红外光谱仪测定．用日本日立公司的X-650型装配有波谱分析的扫描电镜对FAPSO-5分子筛进行晶体形貌和电子探针微区分析．顺磁共振谱用西德Bruker公司的200D-SDC型谱仪记录室温下的分子筛顺磁信号．X射线光电子能谱在英国VG公司的MARK-Ⅱ型光电子能谱仪上记录，检测真空度为10^{-7}Pa，电子结合能数值以污染碳C1s=284.60eV为标准．样品的Mossbauer谱在室温下测定，辐射源为^{57}Co(Rb)，全谱用计算机拟合．催化性能实验采用脉冲反应方式，以N_2为载气，流速为30ml·min^{-1}．

实验结果与讨论

一、FAPSO-5分子筛的合成

表1列出了FAPSO-5分子筛的典型合成实验及其结果．

表1 典型的合成条件及产物

Table 1 Typical Synthetic Conditions and Products

reaction mixture composition[a] (mole ratios)	pH	crystallization time(h) 150℃	190℃	products[b]
$0.02Fe_2O_3 \cdot 0.8HF \cdot 60H_2O$	5.5	12	15	FAPSO-5
$0.10Fe_2O_3 \cdot 0.8HF \cdot 80H_2O$	5.0	12	24	FAPSO-5
$0.15Fe_2O_3 \cdot 1.0HF \cdot 100H_2O$	4.5	12	30	FAPSO-5
$0.10Fe_2O_3 \cdot 0.5HF \cdot 80H_2O$	6.5	12	28	FAPSO-5+D[c]
$0.10Fe_2O_3 \cdot 0.8HF \cdot 70H_2O$	3.5	12	24	D
$0.25Fe_2O_3 \cdot 1.2HF \cdot 110H_2O$	5.0	12	32	G[d]+FAPSO-5
$0.02Fe_2O_3 \cdot 0.8HF \cdot 60H_2O$	5.5	12	36	FAPSO-5+D
$0.02Fe_2O_3 \cdot 0.8HF \cdot 60H_2O$	5.5	12	56	D+FAPSO-5
$0.10Fe_2O_3 \cdot 0.8HF \cdot 80H_2O$	5.0	0	24	D+FAPSO-5

a reaction mixture composition of $1P_2O_5 \cdot 0.90Al_2O_3 \cdot 0.15SiO_2 \cdot 2.0Et_3N$ was held

b phase identified by XRD c D: dense phase of $AlPO_4$ d G: gel

实验表明，当起始混合物凝胶的pH值过高、过低或晶化时间过长时，都会有$AlPO_4$致密相的生成．不经过低温（150℃）晶化，而直接在高温(190℃)晶化，也会伴生这一杂晶相．加入适量的F^{-1}离子，可以形成FeF_6^{3-}配合物，提供晶化所需的活性组分．但若加入$Fe_2(SO_4)_3$过量，会使晶化变得困难并导致凝胶化合物的产生．在HF的参与下，通常可制备纯净和粒度均匀的较大颗粒FAPSO-5分子筛晶体．

二、结构研究

X射线衍射分析表明FAPSO-5分子筛具有$AlPO_4$-5型的结构特征．它的单位晶胞参数为 $a=13.696$，$c=8.487$Å，$V=1378.7$Å^3．与SAPO-5的参数 $a=13.693$，$c=8.404$Å，$V=1364.7$Å^3 相比，其数值稍有增大．这可能是由于 Fe^{3+}半径(0.49Å)大于 Al^{3+}半径(0.39Å)，Fe对Al的同晶取代引起的．在FAPSO-5的红外光谱中，T-O键（T=P，Al，Si，Fe）的反对称伸缩振动谱带（1124cm^{-1}）较SAPO-5（1130cm^{-1}）向低波数位移了6个波数．这可归结为Fe原子参与了分子筛骨架晶格点的构成，使T-O键的力常数减小和折合质量增大．

图1是FAPSO-5分子筛晶体中Fe的电子探针微区分析照片．可以看出，Fe原子是均匀地分布在分子筛晶体中．化学分析表明，样品的化学组成为：$Fe_{1.6}\cdot Si_{0.5}\cdot Al_{10.3}\cdot P_{11.6}\cdot O_{48}$．

FAPSO-5分子筛的EPR谱具有明显的 g=4.2，2.3和2.0的顺磁共振信号．参考Fe-ZSM-5的归属情况[7]，我们把g=4.2处的信号指认为Fe(Ⅲ)以FeO_4四面体存在于FAPSO-5分子筛骨架中．相似地，g=2.3和g=2.0处的EPR信号为Fe（Ⅲ）以六配位八面体形式存在于分子筛空腔内或平衡骨架负电荷的阳离子位置．FAPSO-5分子筛的Mossbauer谱见图2．从图中可以得到四组参数，即 $IS_1=0.28$，$QS_1=0.58$；$IS_2=0.32$，$QS_2=1.12$；$IS_3=0.93$，$QS_3=1.97$；$IS_4=1.38$，$QS_4=2.25$mm·sec^{-1}．由同质异能位移 IS 的数值可以判定，头两组参数可归属为Fe（Ⅲ），后两组参数可指认为Fe(Ⅱ)的行为．第一组峰是全谱中的最强峰，它是以FeO_4四面体形式存在的Fe(Ⅲ)的行为．第二组峰是非骨架Fe（Ⅱ）的作用，即存在于分子筛空腔或阳离子位置Fe（Ⅲ）的氧化物或氢氧化物．上述归属与Fe-ZSM-5相似[8]．相似地，第三组峰可能表征Fe(Ⅱ)以FeO_4四面体形式存在于分子筛骨架中，而 IS 较大的第四组峰可能是非骨架的Fe（Ⅱ）组分．

XPS分析支持Mossbauer谱的研究结果．FAPSO-5分子筛原粉中Fe $2p^{3/2}$ 光电子峰主要在712.8eV处，这是以FeO_4四面体形式存在的Fe(Ⅲ)．在低能方向708.8eV处还可观察到一个肩峰，这一峰位是典型的Fe（Ⅱ）的作用．样品经在空气中灼烧后，Fe(Ⅱ)被氧化成Fe(Ⅲ)，低能方向的肩峰消失．综合XPS和Mossbauer研究可以认为，Fe以Fe(Ⅲ)和Fe(Ⅱ)状态共存．

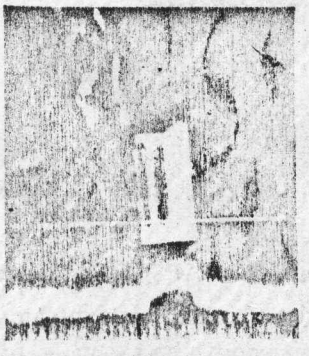

图1　FAPSO-5的电子探针照片

Fig.1　EPMA photograph of FAPSO-5 (for Fe analysis)

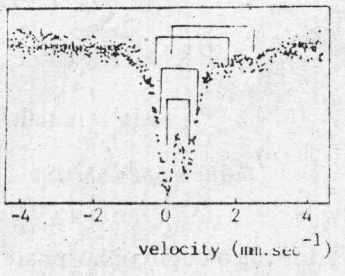

图2　FAPSO-5的Mossbauer谱

Fig.2　Mössbauer spectra of FAPSO-5

三、物化性能

用红外光谱法测定了样品的表面酸性，探针分子为吡啶．FAPSO-5分子筛显示与

SAPO−5 相似的情况，即在 1550 和 1450cm^{-1} 处分别存在有表征 B 酸中心和 L 酸中心的吸收谱带．这是由于 Si^{4+}对 P^{5+}的同晶取代引起的．Fe^{3+}对 Al^{3+}的取代不产生新的 B 酸中心．以乙苯为反应原料，考查了样品对乙苯的裂解和脱氢两种反应的催化活性，其产物分布列在表 2．骨架电中性的 $AlPO_4$−5 几乎没有什么催化活性．SAPO−5 显示出较高的裂解活性，FAPO−5 则因骨架 Fe 的作用，表现出很强的脱氢活性．FAPSO−5 由于既有 SAPO−5 的较强酸性，又有骨架 Fe 的作用，因而具有裂解和脱氢两种活性．这种新型分子筛可能成为一种有前途的双功能磷铝酸盐分子筛催化剂．

表 2　乙苯裂解和脱氢反应的产物分布

Table 2　Yield of Ethylbenzene Cracking and Dehydrogenation at 873K

catalyst	C_1−C_2 (wt%)	benzene (wt%)	toluene (wt%)	styrene (wt%)
$AlPO_4$−5	0.34	0.89	0.35	4.76
SAPO−5	21.80	68.62	6.31	0.30
FAPO−5	4.64	14.37	8.20	40.56
FAPSO−5	11.65	60.02	1.43	15.16

参 考 文 献

(1) Wilson, S.T., Lok, B.M., Flanigen, E.M., US Pat. 4, 310, 440(1982).

(2) Wilson, S.T., Lok, B.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).

(3) Flanigen, E.M. et al., Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, p.103, (1986).

(4) Lok, B.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092(1984).

(5) Messina, C. A. et al., Eur. Pat. 131, 946(1985).

(6) Lok, B.M. et al., Eur. Pat. 161, 191(1985).

(7) Wichterlova, B., *Zeolites*, **1**, 181 (1981).

(8) Calis, G. et al., *Zeolites*, **7**, 319 (1987).

STUDY ON SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF FAPSO−5 MOLECULAR SIEVE

Xin Minqian　Qiu Shilun　Xu Yan　Pang Wenqin

(*Institute of Synthetic and Catalytic Chemistry, Jilin University, Changchun* 130023)

Iron silicoaluminophosphate molecular sieve number 5 (FAPSO−5) was hydrothermally crystallized in the presence of hydrogen fluoride and triethylamine as a template. Investigation on the structure was performed by means of EPMA, EPR, XPS and Mossbauer techniques. The Mossbauer and XPS study proves that Fe(Ⅲ) and Fe(Ⅱ) coexist in the FAPSO−5 crystals. The FAPSO−5 has good thermal stability, acidity and catalytic activities in both ethylbenzene cracking and dehydrogenation.

Keywords: **molecular sieve　aluminophosphate　iron　silicon**