

研究简报

硅花园法合成硅酸铝质子酸

菅盘铭^{*1} 李昭侠¹ 夏亚穆² 刘萍¹¹扬州大学理学院化学化工系,扬州 225002)²兰州大学化学系,兰州 730000)关键词: 硅花园 硅酸铝质子酸 合成 异丙苯裂解
分类号: O613.72 O614.3+1

“硅花园”是基础无机化学中硅性质的一个普通实验,是将某些水溶性金属盐晶粒放入一定浓度的水玻璃中,在金属盐表面形成不溶性硅酸盐半透膜,由于膜两边盐浓度的不同,膜内外存在一渗透压,使得水分子不断进入膜内,最后膜破裂沉淀,在晶粒表面形成新的硅酸盐半透膜。这样不断地形成半透膜、渗透、破裂、沉淀循环,直到晶粒完全形成硅酸盐。由于其反应过程的复杂性,只有近两年 Collins C. 课题小组才对该方法进行了研究^[1,2]。目前还没有将该方法用于催化剂合成的报道。传统方法合成的无定型硅酸铝是一种较为普遍的酸性催化剂或催化剂载体^[3],但由于其酸性较弱,结构不规整和催化性能差等原因,应用越来越少,逐步被晶型硅酸铝(如硅铝分子筛)所代替。硅花园法是一个大家都非常熟悉的实验方法,其操作简单,省时省力,勿需特殊设备。如将此方法用于催化剂的合成,可望能得到一种合成催化剂的新途径。本文对“硅花园”法用于硅酸铝催化剂的合成进行了探索,制备了一系列硅酸铝质子酸催化剂,考察了样品对异丙苯裂解的催化活性,并与 HY 分子筛、传统方法合成的无定型硅酸铝催化剂进行了比较。

1 实验部分

1.1 样品制备

硅花园硅酸铝质子酸的制备参照文献^[2]。室温下,在直径约 5cm 的烧杯中加入 30mL 6.4mol·L⁻¹ 的硅酸钠溶液,剧烈搅拌下加入一定量的去离子水,

所得溶液的 pH 值大约为 12,加入 4g 固体 AlCl₃·6H₂O 于溶液中,保持硅大量过量,盖好烧杯放置过夜。过滤,用去离子水多次洗涤沉淀,在 318K 下烘干。在 348K 剧烈搅拌下将粉碎后的沉淀加入到 100mL 1mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液中,10h 后再加入 400mL NH₄Cl 溶液,离子交换 3 天。过滤沉淀,并用去离子水洗涤,直至无氯离子为止。滤饼在 723K 焙烧 4h,即得产品,密封保存备用。

传统法合成的酸性硅酸铝催化剂按照文献^[4]的方法合成硅酸铝,离子交换方法与硅花园质子酸催化剂相同。

HY 催化剂是将 NaY(由兰州炼油总厂提供)原粉经 0.1mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液三次交换 723K 三次焙烧制得。经分析交换率达 83%。

1.2 仪器与检测

XRD 谱所用仪器为日本岛津 XR-3A 记录式 X-射线衍射仪, Cu K α 光源 ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), 镍晶体滤光。工作电压 35kV, 电流 15mA, 扫描速度 4°·min⁻¹, 扫描范围 5°~70°。

XPS 在 VG SCIENTIFIC ESCALAB 210 型光电子能谱化学分析仪上摄得。电压 15kV, 电流 20mA, Mg K α 辐射 (1253.6eV) 作激发源。以 C_{1s} 结合能 ($E_B = 284.6\text{eV}$) 为内标。样品压成 $\phi = 1.0\text{cm}$ 的薄片, 823K 预处理, 之后迅速置于 XPS 预处理腔内 (10^{-3}Pa) 脱气, 直至接近测试腔内真空度 (10^{-8}Pa) 时, 送入测试腔内摄谱。

NH₃-TPD 测定: 将 0.300g (60~80 目) 催化剂装

收稿日期: 2001-09-10。收修改稿日期: 2001-11-05。

* 通讯联系人。

第一作者: 菅盘铭, 男, 40 岁, 副教授, 博士; 研究方向: 多相催化。

入反应管恒温区, 两端填有惰性石英砂, 先在高纯氮气流中 823K 吹扫 30min, 降温至 393K, 吸附 NH_3 至饱和后在 393K 用氮气流吹扫 $15\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 以除去物理吸附, 自 393K 开始以 $\beta = 15\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度进行程序升温脱附。催化剂的比表面积在 ST-03 比表面积测定仪上测定。

催化剂质子酸浓度的测定采用离子交换法^[5]。强酸和中等强度质子酸浓度的测定: 取样品 1g, 加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOAc 溶液 20mL 在 298K 或 373K 离子交换 20h。过滤, 催化剂用去离子水多次洗涤, 滤液用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定。用未经酸处理的催化剂原粉作空白实验, 从滴定结果中扣除空白实验所产生的误差。298K 下离子交换得到的质子酸浓度为强酸浓度, 373K 下离子交换得到的质子酸浓度为中等强度酸和强酸浓度之和。总酸量的测定: 总酸量的测定方法与强酸浓度的测定方法相似, 只是将催化剂于 298K 下用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液离子交换, 滤液用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定。

异丙苯催化裂解反应在自制的脉冲反应色谱上进行。反应器为内径 4mm、长 300mm 的不锈钢管, 催化剂用量 100mg。异丙苯为分析纯化学试剂。

2 结果与讨论

2.1 样品的性能

实验采用在不同浓度的水玻璃中加入 AlCl_3 水合晶体沉淀的方法制备了 6 种硅花园硅酸铝质子酸

(以 GSA 表示), 同时又采用传统方法制备了 6 种与硅花园硅酸铝质子酸硅铝比相同的酸性硅酸铝 (以 TSA 表示)。样品的理化参数与催化性能列于表 1。从表 1 可以看出, 水玻璃的浓度对硅花园质子酸催化剂的硅铝比的影响较大, 当水玻璃的浓度从 $1.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $6.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硅花园质子酸催化剂的硅铝比从 3.2 增大到 7.1。并且对催化剂的强酸浓度有较大的影响 (从 0.19 变到 0.28); 对催化性能也有一定的影响, 但对比表面积影响不大。总酸量随着硅铝比的增大而逐步减小。硅花园硅酸铝质子酸催化剂与传统的酸性硅酸铝相比, 在硅铝比相同时, GSA 有较大的比表面积, 强酸浓度明显增大, 总酸量基本相同。与 HY 分子筛相比, GSA 的强酸浓度、总酸量和比表面积都不如 HY 大。从表 1 还可以看出, 硅花园质子酸催化剂的催化活性比传统法合成的酸性硅酸铝催化剂的活性高, 而比 HY 分子筛催化剂的催化活性稍低。我们知道异丙苯裂解生成苯与丙烯, 是作为强酸或次强酸催化的典型反应^[6]。硅花园质子酸催化异丙苯裂解反应具有较好的活性, 证明硅花园质子酸中存在强酸或次强酸中心。

2.2 NH_3 -TPD 图谱分析

样品的 NH_3 -TPD 图谱结果如图 1 所示。图 1 显示出, HY 分子筛在 793 和 583K 处有两种酸中心形成的 NH_3 脱附峰; TSA-1 催化剂在 523K 处有一明显的 NH_3 脱附峰, 而在 720K 处的 NH_3 脱附峰不明显; GSA-1 催化剂在 583K 处和 795K 处有两个

表 1 不同催化剂的性能
Table 1 Properties of Catalysts

catal.	C ^a /(mol · L ⁻¹)	atoms rate of Si and Al	SA/(m ² · g ⁻¹)	protonic acidity/(mmol · g ⁻¹)			conversion ^b /%
				strong	medium	total	
GSA-1	1.8	3.2	149	0.19	0.43	2.27	66.0
GSA-2	2.7	4.7	141	0.21	0.45	1.96	66.7
GSA-3	3.8	5.6	145	0.23	0.45	1.70	68.2
GSA-4	4.8	6.3	150	0.24	0.44	1.45	68.1
GSA-5	5.5	6.8	147	0.26	0.46	1.34	68.9
GSA-6	6.4	7.1	145	0.28	0.46	1.26	69.4
TSA-1	6.4	3.2	132	0.04	0.47	2.68	45.6
TSA-2	6.4	4.7	135	0.06	0.50	2.07	47.9
TSA-3	6.4	5.6	138	0.07	0.52	1.84	48.3
TSA-4	6.4	6.3	137	0.09	0.53	1.55	48.7
TSA-5	6.4	6.8	137	0.10	0.53	1.47	49.0
TSA-6	6.4	7.1	138	0.12	0.54	1.41	50.1
HY	—	2.6	767	0.63	0.86	2.99	75.5

a: The concentration of sodium silicate; b: The conversion of cumene, the reaction temperature is 673K.

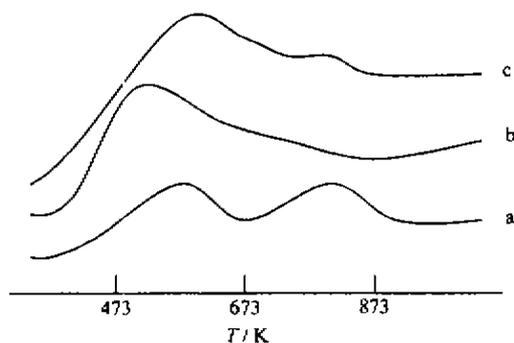


图 1 样品的 NH₃-TPD 谱
Fig. 1 NH₃-TPD patterns of samples
a: HY; b: TSA-3; c: GSA-3

NH₃ 脱附峰, 只是后一峰强度较弱。从样品的 NH₃ 脱附谱可以说明, GSA-1 催化剂和 HY 有相同强度的酸中心和相似的酸中心结构, 只是 GSA-1 催化剂的强酸中心数没有 HY 分子筛的强酸中心数多; 而 TSA-1 催化剂的酸强度较弱。这一结果和离子交换法测得的质子酸强度分布结果基本一致。

2.3 XRD 分析结果

XRD 谱图如图 2 所示。结果表明, TSA 为无定型结构, 酸交换过程并不影响其结构; GSA 主要为不完整的晶型结构, 在 2θ 为 14.1, 19.2, 29.5 和 42.0° 有弱的衍射峰, 说明 GSA 中有少量的晶型结构存在, 正是这少量的晶型结构提高了 GSA 的酸性。随着水玻璃浓度的增大, 这些弱的衍射峰减弱, 这可能与 GSA 表面硅的富积有关, 由于表面硅的富积, 影响了对 X 光的衍射, 使得本来就弱的衍射峰逐渐减弱。

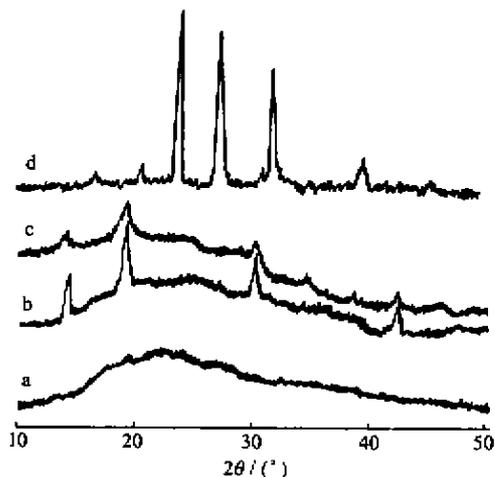


图 2 催化剂的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of catalysts
a. TSA-1; b. GSA-1; c. GSA-6; d. HY

在所实验的三类催化剂中 HY 分子筛为晶型结构, 具有最强的酸性; GSA 具有少量的晶型结构, 其酸性居中; TSA 完全为无定型结构, 酸性最弱。这些都和硅花园质子酸催化剂的结构有关。在晶型硅酸铝 (如 Y 沸石) 中, 酸中心强度取决于 Al 原子的周围环境, 即与次邻位 (Next Nearest Neighbor) Al 原子的数目 *n*-NNN 有关。*n*-NNN 越小其 Al 原子形成的酸位就越强, 0-NNN 的 Al 原子形成的酸位最强, 即 Al 含量越低, 晶型硅酸铝中质子酸的酸位就越强。GSA 中少量晶型结构的存在, 使得 GSA 符合上述规律, 即 Al 含量越低, GSA 中质子酸的酸位就越强。这就很好地解释了 GSA 中随着 Si/Al 的增大 (Al 含量降低), 强酸浓度增大的实验现象, 与 GSA 的异丙苯裂解催化活性变化规律完全一致。说明硅酸铝酸性催化剂的制备方法不同, 其结构不同, 催化活性也不同。

2.4 XPS 分析

X 光电子能谱分析结果列于表 2。结果表明, 随着水玻璃浓度的增大, 硅花园质子酸催化剂中表面硅铝比 (ESCA 硅铝比) 与本体硅铝比 (化学分析硅铝比) 相比有较大的差别。水玻璃的浓度较小时本体硅铝比大于表面硅铝比 (如 GSA-1 和 GSA-2), 说明铝在催化剂表面富积, 当水玻璃浓度为 3.8 mol · L⁻¹ 时, 二者差别不大, 再继续增大水玻璃的浓度, 表面硅铝比反而大于本体硅铝比, 说明硅在催化剂表面富积。而传统法硅酸铝催化剂上无这种富积现象。在硅花园质子酸催化剂中, 铝以两种形态存在, 两种形态的电子结合能 *E_b* 分别为 75.0 和 74.2 eV,

表 2 样品的 ESCA 结果

Table 2 ESCA Results of Samples

samples	rate of aluminum and silicon (Si/Al atoms)	bonding energy/eV		
		Al(2p)	Si(2p)	O(1s)
GSA-1	2.9	74.2, 74.9	102.2, 103.0	532.4
GSA-2	4.5	74.2, 74.9	102.2, 103.0	532.3
GSA-3	5.7	74.2, 75.0	102.2, 103.1	532.4
GSA-4	7.2	74.3, 75.0	102.2, 103.0	532.4
GSA-5	7.9	74.3, 75.1	102.3, 103.0	532.3
GSA-6	8.4	74.3, 75.1	102.3, 103.1	532.4
TSA-1	3.5	74.3	102.5	532.3
TSA-2	4.8	74.3	102.6	532.4
TSA-3	5.5	74.3	102.6	532.4
TSA-4	6.7	74.4	102.5	532.3
TSA-5	7.1	74.4	102.5	532.4
TSA-6	7.6	74.4	102.5	532.4
HY	2.5	74.0	102.5	532.2

这分别是六配位铝和四配位铝的讯号。硅也有两种形态, E_b 分别为 103.0 和 102.2 eV。这一结果与 Collins^[2] 等人的固体 NMR 研究结果完全一致。在传统硅酸铝催化剂中, 硅和铝的 XPS 检测峰基本对称, 无明显的分裂, 可认为硅和铝是以一种形态存在。在 HY 分子筛晶格中, 铝是以四配位的形态存在的, 但由于 HY 的硅铝比小 (2.5), 铝的 E_b (74.0 eV) 比硅花园质子酸催化剂中四配位铝的 E_b (74.2 eV) 低, 而比 Al_2O_3 中铝的 E_b (73.8 eV)^[2] 高。

3 结 论

通过对硅花园法和传统法合成的两种类型的硅酸铝和 HY 分子筛的结构表征分析和催化活性检测可得出如下结论:

(1) 硅花园质子酸硅酸铝中铝有两种不同类型的结构, 即六配位铝和四配位铝。并有少量的晶型结构存在, 这种晶型结构使得催化剂形成不同的两种质子酸中心。而传统法制备的硅酸铝为无定型结构。

(2) HY、GSA 和 TSA 三种样品中, HY 分子筛酸性最强, 异丙苯裂解催化活性最高。TSA 酸性最弱, 催化活性最差。GSA 的酸强度、强酸浓度和催化性能三方面都处于 HY 和 TSA 催化剂之间。

(3) 通过对两种合成方法制备的硅酸铝的比

较, 可以看出, 硅花园法省力省时, 操作简单, 用于制备共沉淀催化剂有其独特之处, 这种古老的无机化学实验方法可在催化剂合成中开拓出新的催化剂共沉淀法合成领域。

参 考 文 献

- [1] Collins C. M., Zhao W. Z., Mackay A. L., Klinowski J. *Chem. Phys. Letter*, **1998**, **286**, 88.
- [2] Collins C. M., Mann G., Hoppe E., Duggal T., Barr T. L., Klinowski J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, **1**, 3685.
- [3] JIAN Pan-Ming(菅盘铭), YAN Zhi-Feng(阎子峰), WANG Qiu-Ying(王秋莹), XU Yan-He(许言和), ZHU Chao(朱超), ZHAI Ying-Li(翟应离) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1993**, **51**, 289.
- [4] WANG Qiu-Ying(王秋莹), JIAN Pan-Ming(菅盘铭), XU Yan-He(许言和), ZHU Chao(朱超), ZHAI Ying-Li(翟应离) *Zhongguo Zhuanli (CN Patent)*, ZL9111341. X, **1997**.
- [5] Marczewski M., Juszczy W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, **94**, 719.
- [6] WANG Qiu-Ying(王秋莹), ZHAI Ying-Li(翟应离), JIAN Pan-Ming(菅盘铭), SHENG Fen-Ling(盛芬玲), ZHU Chao(朱超), XU Yan-He(许言和) *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bulletin)*, **1992**, **37**, 1377.

The Method of Silica Garden for the Synthesis of Aluminasilicate Brönsted Acid

JIAN Pan-Ming^{*1} LI Zhao-Xia¹ XIA Ya-Mu² LIU Ping¹

⁽¹⁾ Department of Chemistry, College of Science, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

⁽²⁾ Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

A series of aluminasilicate Brönsted acid catalysts were synthesized with the "silica garden" method, and characterized with XRD, XPS and NH_3 -TPD technique. Acid center concentration was measured using ionic exchange method. The catalytic activities for cumene cracking of the silica garden Brönsted acid catalysts were observed and compared to that of zeolite HY and traditional acidic aluminasilicate catalysts. It was found that the 6-coordinate and 4-coordinate aluminum atoms were in silica garden Brönsted acid catalysts. There were two kinds of acid centers and a little of crystal in silica garden Brönsted acid catalysts. And it was also found that the crystal increased the acidities of the catalysts. The catalytic activity and strong acid center concentration of the silica garden Brönsted acid catalysts were between that of zeolite HY and traditional acidic aluminasilicate catalysts.

Keywords: silica garden aluminasilicate Brönsted acid synthesis cumene cracking