

CuSAPO-5 分子筛的合成、表征及对甲苯吸附性能

罗五魁^{*,1} 颜桂炆¹ 李世荣²

(¹ 宁德师范学院化学系,福建省绿色能源与环境催化高校重点实验室,宁德 352100)

(² 陕西师范大学化学与化工学院,西安 710062)

摘要: 采用水热合成法,以三乙烯四胺(TETA)为模板剂,合成 CuSAPO-5 分子筛。通过扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重(TG)、N₂ 吸附及元素分析等手段对分子筛样品进行表征,考察了不同硅铝比对合成分子筛晶体的影响,并测定了分子筛样品对甲苯的吸附性能。结果表明,将合成液的 pH 值调节为 4.8~5.0,于 150~170 °C 晶化 1 d,可合成晶体形貌为球体的 CuSAPO-5 分子筛,粒径约为 30 μm。分子筛样品具有较好的热稳定性,仍保持了 SAPO-5 分子筛的 AFI 骨架结构,属于微孔分子筛,孔径约为 0.70 nm,比表面积约为 265 m²·g⁻¹。元素分析结果表明分子筛中 P、Si、Al 和 Cu 的含量分别为 12.56%、4.48%、7.17% 和 6.25%。样品对甲苯的吸附约在 120 min 时达到饱和,吸附量约为 180 mg·g⁻¹。

关键词: CuSAPO-5 分子筛; 合成; 磷酸硅铝; 吸附

中图分类号: O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)08-1370-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.174

Synthesis and Characterization of CuSAPO-5 Molecular Sieve for Toluene Adsorption

LUO Wu-Kui^{*,1} YAN Gui-Yang¹ LI Shi-Rong²

(¹Department of Chemistry, Ningde Normal University, Fujian Province University Key Laboratory
of Green Energy and Environment Catalysis, Ningde, Fujian 352100, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Microspheres CuSAPO-5 molecular sieves with 30 μm in diameter were synthesized under the hydrothermal condition with triethylenetetramine as template. The feature of CuSAPO-5 were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG), N₂ adsorption and elemental analysis. The results showed that when crystallization temperature was between 150 and 170 °C for 1 d and with pH value of 4.8~5.0, CuSAPO-5 molecular sieves showed good crystallinity and still remained AFI structure of SAPO-5 with good thermal stability, pore diameter (0.7 nm), and specific surface area (265 m²·g⁻¹). Effects of the silica-alumina ratio for the synthesis of molecular sieves and the toluene adsorption capability of the products were investigated. The elemental analyzer indicated that the contents of P, Si, Al and Cu were 12.56%, 4.48%, 7.17% and 6.25% in the CuSAPO-5 molecular sieves; The highest toluene adsorption were obtained at around the 120 min and absorption of about 180 mg·g⁻¹.

Keywords: CuSAPO-5 molecular sieves; synthesis; silicoaluminophosphate; adsorption

收稿日期: 2016-01-27。收修改稿日期: 2016-05-08。

国家自然科学基金(No.21473096)、福建省教育厅中青年项目(No.JB14124)、宁德市科技局项目(No.20140163)和宁德师范学院服务海西项目(No.2013F08)资助。

*通信联系人。E-mail: luowukui222@163.com

0 引言

SAPO-5分子筛是微孔分子筛,在催化裂解、异构化、烷基化、羟基化、羰基化等反应中表现出良好的催化行为^[1-7]。SAPO-5分子筛具有AFI型骨架结构,由2个六员环与2个四员环交替连接形成十二员环主孔道,因其骨架带有负电荷而使SAPO-5分子筛具有离子交换能力,且具有质子酸性,而其表面酸性和酸量可通过各种杂原子的引入来调节,杂原子的引入使之变为双功能催化剂,适用于不同的反应,使其在催化领域有着较高的研究价值。

肖天存等^[8]通过掺杂法制备了PtSAPO-5,并与浸渍法制备的Pt/SAPO-5作比较,在正己烷的异构化反应中PtSAPO-5的酸性和选择性高于Pt/SAPO-5。Mathisen等^[9]研究了硅对CuSAPO-5分子筛催化性能的影响。张艺等^[10]合成了NbSAPO-5分子筛,结果表明合成的分子筛具有AFI的晶体结构,并考察了对合成丙酮酸甲酯反应的催化酯化活性,表明Nb的引入提高了分子筛的酯化性能,提高了酸酯总收率。目前将杂原子Ti、As、B、Li、Ga、Fe、Pd、Nb、Pt、Cu、Co及Sn等引入到SAPO-5分子筛骨架^[11-14],也得到了不同催化性能的杂原子分子筛。另一方面,将Cu引入到其他分子筛骨架得到含铜分子筛,如CuAPO-5^[15]、Cu-MCM-41^[16]、CuY^[17]等,而将Cu原子引入到SAPO-5分子筛骨架的报道还很少^[18-19],以三乙烯四胺为模板剂合成CuSAPO-5分子筛还未见报道。

甲苯和二甲苯等物质在涂料和胶粘剂等溶剂中被广泛使用,由于此类物质具有较低的沸点,因此易挥发污染环境,现常用活性炭或分子筛吸附处理,不过活性炭吸附时间比较长且不易再生,而分子筛多次重复使用后易失活,因此合成新型多孔材料能更方便吸附甲苯和二甲苯等物质具有重要的应用价值。

为此本文采用水热合成法,以三乙烯四胺为模板剂,合成了CuSAPO-5分子筛,运用多种方法对合成的分子筛样品进行表征,并考察了CuSAPO-5分子筛对甲苯的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三乙烯四胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;磷酸,质量分数为85%,国药集团化学试剂有

限公司;氢氧化铝,分析纯,西陇化工有限公司;硫酸铜,分析纯,西陇化工有限公司;正硅酸四乙酯,分析纯,天津福晨化学试剂厂;甲苯,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;三乙胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

扫描电子显微镜(SEM)采用荷兰FEI公司Quanta 200型扫描电子显微镜;粉末X射线衍射(XRD)采用日本Rigaku X射线衍射仪,Cu K α 辐射源, $\lambda=0.154\ 1\ \text{nm}$,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描区间5°~35°;热重(TG)采用德国耐驰公司STA409 PC型同步热分析仪,实验温度从室温至1 000 °C;红外(IR)采用美国尼高力公司Nicolette is10型红外光谱仪,扫描范围400~4 000 cm^{-1} ;采用美国安捷伦公司VARIAN AA140/240型原子吸收光谱仪测定Al、P、Si、Cu的含量;采用美国美克公司ASAP2010型物理吸附仪测定样品的孔径大小及比表面积。

1.2 样品的制备

1.2.1 CuSAPO-5 分子筛的制备

室温条件下,将4.5 mL磷酸和30~60 mL蒸馏水混合均匀,加入适量的氢氧化铝和正硅酸四乙酯,搅拌使其完全溶解。搅拌均匀后加入4.0 g硫酸铜和5 mL有机模板剂TETA,经搅拌后得到初始溶胶。调节溶胶的pH值至4.8~5.0,最后将溶胶装入有聚四氟乙烯内衬的100 mL反应釜中,于150~170 °C晶化1 d,晶化完成后,取出反应釜将产物洗涤干净并干燥,可得到分子筛原粉。将分子筛原粉在马弗炉中加热到350 °C,恒温5 h,得到CuSAPO-5分子筛,根据其硅铝比 $x=n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$,样品记为CuSAPO-5- x 。

1.2.2 SAPO-5 分子筛的制备

在干净的烧杯中分别加入磷酸、氢氧化铝、正硅酸四乙酯和三乙胺,并加入适量的蒸馏水,物质的量之比为: $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{TETA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=0.6:1:1:1:40$,充分搅拌形成初始溶胶。将溶胶装入100 mL反应釜中,于200 °C晶化1 d,待晶化完成后,产物经洗涤、干燥后可得SAPO-5分子筛原粉。将分子筛原粉于450 °C恒温5 h,得到SAPO-5分子筛。

1.2.3 分子筛样品对甲苯吸附性能的测定

将CuSAPO-5与SAPO-5分子筛在200 °C活化2 d,实验时分别称取1.0 g两种分子筛样品,置于干净表面皿上,并将其放置在有甲苯饱和蒸汽的密闭体系中,每隔一定时间准确称取分子筛的重量,用精度为0.000 1 g电子天平记录样品的质量变化。

2 结果与讨论

2.1 CuSAPO-5 的表征

2.1.1 样品形貌

图 1 是不同硅铝比时合成分子筛样品的 SEM 图。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.4$ 时,合成的分子筛晶体形貌呈球体,粒径约为 $30\ \mu\text{m}$,晶体纯度较高,见图 1(a)。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}$ 约为 0.5 时,合成的分子筛晶体出现孪晶现象,见图 1(b)。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.7$ 时,合成体系中出现了大量杂质,见图 1(c)。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=1.0$ 时,晶体趋于松散,见图 1(d)。

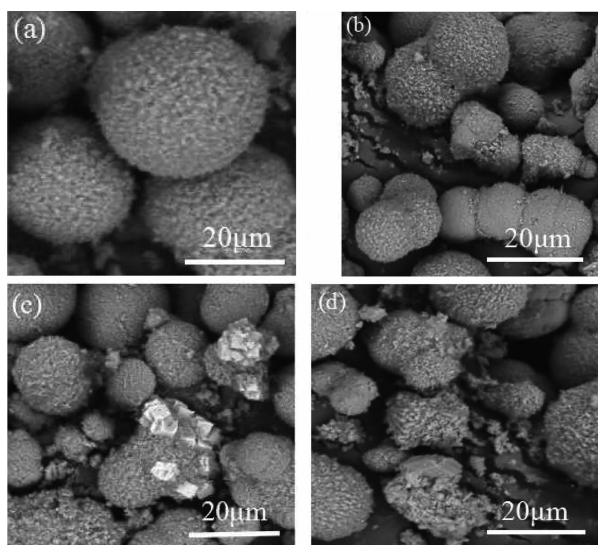


图 1 CuSAPO-5 分子筛的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CuSAPO-5 molecular sieves

2.1.2 XRD 分析

图 2 是合成分子筛样品的 XRD 图。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.4$ 时,CuSAPO-5 样品出现了 SAPO-5 分子筛的结构特征衍射峰,说明合成的分子筛样品具有 AFI 型骨架结构,没有明显的杂晶相。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=$

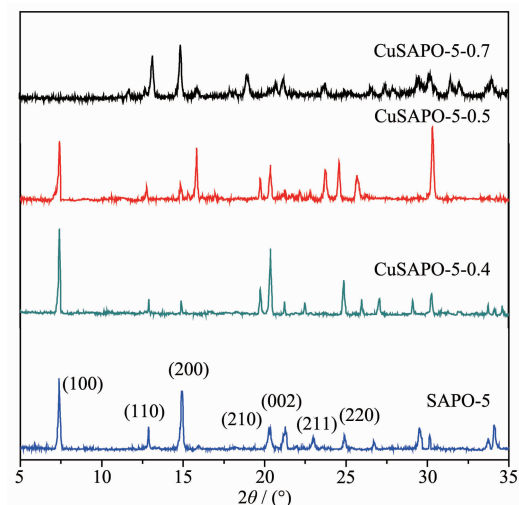


图 2 CuSAPO-5 和 SAPO-5 分子筛的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CuSAPO-5 and SAPO-5 molecular sieves

0.5 时,样品的结晶度有所下降。当 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.7$ 时,样品的结晶度明显下降,可能是硅酸根之间发生缩聚从而导致 Si 或 Cu 无法正常进入分子筛骨架,破坏了 SAPO-5 分子筛结构的规整有序性,使样品中没有出现 [100] 晶面峰,表明微孔材料的有序性下降。

2.1.3 TG 分析

图 3 是 CuSAPO-5 和 SAPO-5 分子筛的 DSC-TG 图,由图可以看出,CuSAPO-5 分子筛在 $100\sim170\ ^\circ\text{C}$ 失重约 8%,应该是分子筛孔道中水分子的热脱附。在 $190\sim300\ ^\circ\text{C}$ 失重约 20%,应该是分子筛孔道中模板剂的热分解,在 $500\ ^\circ\text{C}$ 后 CuSAPO-5 分子筛质量没有发生明显变化。SAPO-5 分子筛 $100\sim170\ ^\circ\text{C}$ 脱水失重约 9%,在 $190\sim300\ ^\circ\text{C}$ 脱除模板剂失重约 10%。CuSAPO-5 分子筛脱除模板剂应选择温度范围 $300\sim350\ ^\circ\text{C}$,其保持了 SAPO-5 分子筛良好的

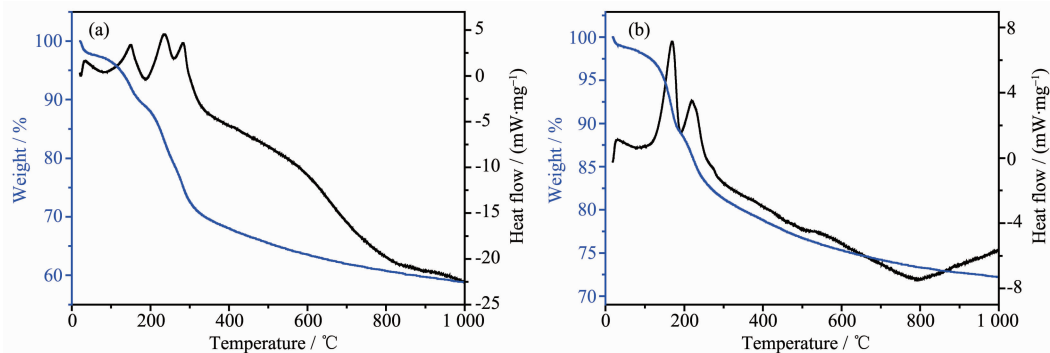


图 3 CuSAPO-5 (a)和 SAPO-5 分子筛 (b)的 DSC-TG 图

Fig.3 DSC-TG curves of CuSAPO-5 (a) and SAPO-5 (b) molecular sieves

表 1 CuSAPO-5 分子筛的化学组成
Table 1 Chemical compositions of CuSAPO-5 molecular sieve

	n_P	n_{Si}	n_{Al}	n_{Cu}	$(n_{Al}+n_{Cu}) / n_P$
CuSAPO-5	1	0.39	0.65	0.24	0.89

热稳定性。

2.1.4 样品化学组成分析

表 1 是分子筛样品的化学组成。CuSAPO-5 分子筛 P、Si、Al 和 Cu 的含量分别为 12.56%、4.48%、7.17% 和 6.25%，其 $(n_{Cu}+n_{Al})/n_P$ 约为 0.89，说明分子筛骨架因 Cu 原子的引入而带负电荷，部分模板剂质子化后在骨架外平衡电荷。

2.1.5 FT-IR 分析

图 4 是分子筛样品红外骨架振动光谱图。图中 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 处为分子筛孔道吸附水分子的特征峰，

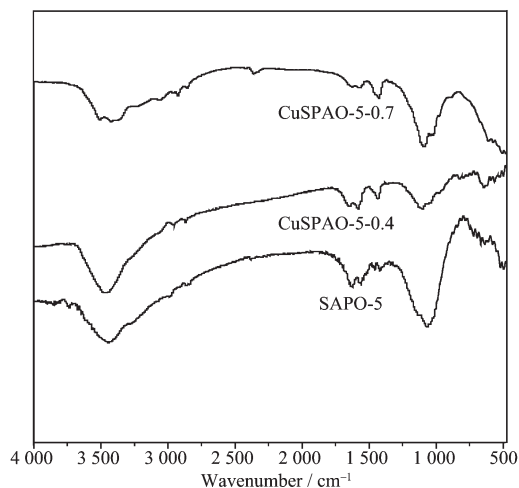


图 4 CuSAPO-5 和 SAPO-5 分子筛的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of CuSAPO-5 and SAPO-5 molecular sieves

$1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由孔道吸附水分子的变形振动引起的。CuSAPO-5 分子筛由 T-O-T 不对称伸缩振动引起的吸收峰在 $1\,085\text{ cm}^{-1}$ 处，由四面体的弯曲振动引起的吸收峰在 495 cm^{-1} 处，而由双环的变形振动所引起的吸收峰在 625 cm^{-1} 处。SAPO-5 分子筛由 T-O-T 不对称伸缩振动、四面体的弯曲振动及双环的变形振动所引起的吸收峰分别在 $1\,065$ 、 485 和 610 cm^{-1} 处。

由于 Cu 原子部分取代 Al 原子进入分子筛骨架，导致了吸收峰的红移，使吸收峰向高波数方向移动。

2.1.6 N_2 吸附-脱附分析

图 5(a) 是合成分子筛的 N_2 吸附等温线，其为典型的 I 型等温线，在相对压力 $p/p_0 < 0.1$ 时有明显的突跃，表明合成的分子筛具有微孔结构，其孔径尺寸较均匀。图 5(b) 是合成分子筛的孔径分布图，样品在小于 2 nm 范围内能观察到窄而尖锐的孔径分布峰。CuSAPO-5 分子筛孔径约为 0.70 nm ，比表面积约为 $265\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。CuSAPO-5 分子筛的最可几孔径小于 SAPO-5 分子筛的，这可能是由于孔道中非骨架铜部分堵塞了分子筛孔道造成的。

2.2 分子筛样品对甲苯吸附性能

图 6 是分子筛样品对甲苯吸附量随时间的变化关系图。(a) 是 $n_{Al_2O_3}/n_{SiO_2} = 0.4$ 时 CuSAPO-5 样品对甲苯的吸附曲线，从曲线可知，样品对甲苯的吸附

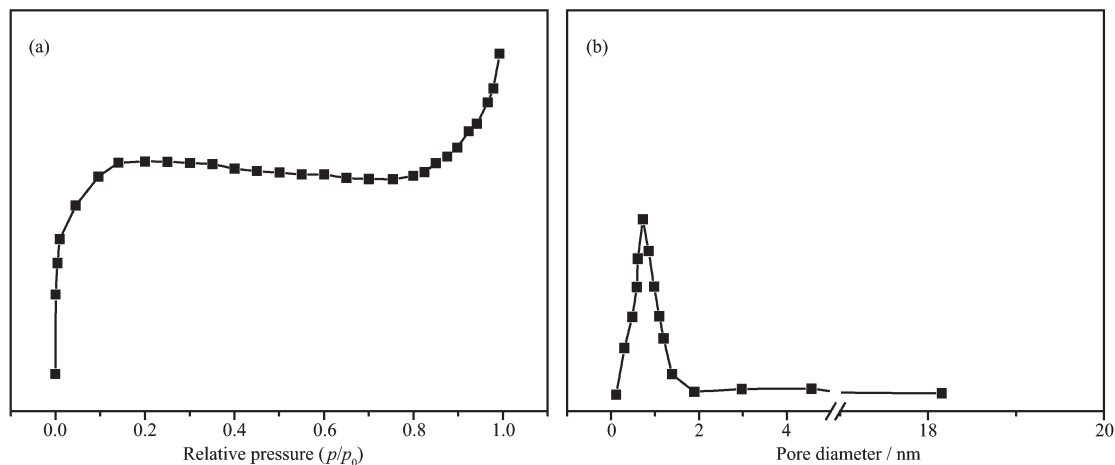


图 5 CuSAPO-5 分子筛的 N_2 吸附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.5 N_2 adsorption isotherms of CuSAPO-5 (a) and pore size distribution of CuSAPO-5 (b)

量约为 $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(b)是样品重复使用后对甲苯的吸附曲线,再生后对甲苯仍有较好的吸附量。(c)是 SAPO-5 分子筛样品对甲苯的吸附曲线,其对甲苯的吸附量约为 $135 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这与文献报道基本一致。文献^[20]中不同硅铝比的 SAPO-5 分子筛约在 180 min 内达到饱和,其吸附总量约 $120 \sim 220 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CuSAPO-5 分子筛在 120 min 内对甲苯吸附基本达到饱和,吸附量约为 $180 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(d)是 SAPO-5 分子筛样品重复使用后对甲苯的吸附曲线,吸附量约为 $115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(e)是 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{SiO}_2}=0.5$ 时样品对甲苯的吸附曲线,吸附量约为 $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(f)是再生样品对甲苯的吸附曲线,因样品发生了晶体堆积现象,部分孔道被堵塞,从而使吸附量下降。

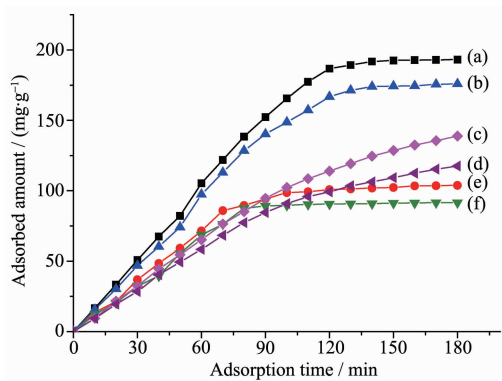


图 6 CuSAPO-5 分子筛对甲苯的吸附量随时间的变化关系

Fig.6 Toluene adsorption amount of CuSAPO-5 molecular sieves vs time

3 结 论

以三乙烯四胺为模板剂,调节合成液 pH 值为 4.8~5.0,并在 150~170 °C 时晶化 1 d,合成得到形貌为球体的微孔 CuSAPO-5 分子筛,其具有 SAPO-5 分子筛的 AFI 骨架结构,CuSAPO-5 分子筛的结晶状态较好且纯度较高,对甲苯表现出了较好的吸附性能。

参考文献:

[1] WANG Shu-Feng(王淑芬), WANG Yan-Ji(王延吉), GAO Yang(高阳), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2010**,**31**(6):

637-644

- [2] Yang W S, Liu X F, Zhang L, et al. *Langmuir*, **2009**,**25**(4): 2271-2277
- [3] Tian P, Su X, Wang Y X, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(6): 1406-1413
- [4] Danilina N, Krumeich F, Bokhoven J A. *J. Catal.*, **2010**,**272**(1):37-43
- [5] Zhao H X, Wen J J, Zhao B J, et al. *J. Porous Mater.*, **2015**,**22**(3):577-584
- [6] Zhang Q, Li C Y, Xu S J, et al. *J. Porous Mater.*, **2013**,**20**(1): 171-176
- [7] Utchiriyajit K, Wonkasemjit S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**135**:116-123
- [8] Xiao T C, Wang H T, Lu Y L, et al. *Korean J. Chem. Eng.*, **1998**,**15**(5):505-509
- [9] Mathisen K, Stockenhuber M, Nicholson D G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**,**11**:5476-5488
- [10] ZHANG Yi(张艺), BAI Zi-Long(柏子龙), JIN Hong-Xuan(金宏轩). *Chem. Res.*(化学研究), **2008**,**19**(2):9-12
- [11] Valizadeh B, Askari S, Halladj R, et al. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2014**,**44**(1):79-83
- [12] WANG Li-Jun(王利军), GUO Chang-Wen(郭昌文), TIAN Ting(田汀), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2003**,**61**(10):1664-1666
- [13] Kumar N, Villegas J I, Salmi T, et al. *Catal. Today*, **2005**, **100**(4):355-361
- [14] Hoang D L, Dang T T H, Engeldinger J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**,**184**(8):1915-1923
- [15] ZHAO Hong-Xin(赵红星), WEN Juan-Juan(闻娟娟), CHEN Jing(陈静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(1):29-36
- [16] ZHU Hai-Yan(朱海燕), LIU Bing-Hua(刘炳华), ZHANG Hui-Liang(张惠良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(1):53-58
- [17] LI Zhong(李忠), FU Ting-Jun(付廷俊), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(8):1483-1490
- [18] Moen A, Nicholson D G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, **91**(19):3529-3535
- [19] Dang T T H, Zubowa H L, Bentrup U, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**123**:209-220
- [20] HAO Zhi-Xian(郝志显), ZHAO Hai-Tao(赵海涛), WANG Li-Jun(王利军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2009**,**25**(5):829-834