

具有特殊形貌的多级孔 SAPO-5 分子筛的常压合成

赵新红, 李晓斌, 陈 静, 祁永东, 问娟娟, 季 东

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要: 以丁二酸-氯化胆碱-四乙基溴化铵三元低共熔混合物作为溶剂和模板剂, 借助微波辐射在常压下合成了具有多级孔结构的 SAPO-5 分子筛。系统地考察了 P_2O_5/Al_2O_3 与 HF/Al_2O_3 摩尔比, 硅源与晶化时间等条件对多级孔 SAPO-5 分子筛合成的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、 N_2 物理吸附脱附以及 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振(^{29}Si MAS-NMR)等手段对合成产物的结构和性质进行了表征。分析结果表明: 在 SAPO-5 分子筛晶体中同时存在晶体内介孔和晶体间介孔, ^{29}Si MAS-NMR 分析表明 Si 的取代方式以 SM3 取代机理为主。此外, 通过 SEM 可知在特定合成条件下可得到具有六角纳米盘状特殊形貌的多级孔 SAPO-5 分子筛。

关 键 词: SAPO-5; 低共熔混合物; 微波辐射; 多级孔

中图分类号: O613 文献标识码: A

Ambient Pressure Synthesis of Hierarchical Structured SAPO-5 Molecular Sieve with Special Morphology

ZHAO Xin-Hong, LI Xiao-Bin, CHEN Jing, QI Yong-Dong, WEN Juan-Juan, JI Dong

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Hierarchical structured SAPO-5 molecular sieve was ionothermally synthesized by microwave irradiation using a mixture solution of succinic acid, choline chloride and tetraethyl ammonium bromide as solvent and template under ambient pressure. The effects of the molar ratios of P_2O_5/Al_2O_3 and HF/Al_2O_3 , silicon source, and crystallization time on the structure of SAPO-5 molecular sieve were systematically investigated. The resulting SAPO-5 molecular sieve was characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscope (TEM), N_2 physical adsorption-desorption and ^{29}Si magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (^{29}Si MAS-NMR) techniques, respectively. The results indicate that intra-crystalline and inter-crystalline mesopores coexist within the SAPO-5 molecular crystals, while ^{29}Si MAS-NMR test shows that the incorporation of Si in the sample follows the SM3 mechanism. In addition, SEM images exhibit that hierarchical structured SAPO-5 molecular sieve with hexagonal nanometer-disc morphology can be synthesized under specific synthetic conditions.

Key words: SAPO-5; eutectic mixture; microwave radiation; hierarchical structured

磷酸铝分子筛以其可调变的酸性和特殊的拓扑结构, 在石油化工、气体吸附与分离以及环境保护等诸多工业领域中发挥着不可替代的重要作用^[1]。

近几年发展起来的多级孔磷酸铝分子筛结合了微孔和介孔分子筛的优点, 在多种催化反应中比传统的微孔分子筛显示出更好的催化活性^[2-3], 因此引起

了人们的极大关注。目前,已经成功开发了多种合成多级孔磷酸铝分子筛的方法。Naydenov^[4]、Christensen^[5]和Yang^[6]等分别以阳离子交换树脂球、炭和廉价的蔗糖为硬模板合成了介孔AlPO-5、AlPO-11和AlPO-34分子筛,Ryoo^[7]、Ahn^[8]、Bokhoven^[9]和Bao^[10]等分别以有机硅烷表面活性剂和长链的烷基磷酸为软模板合成了一系列AlPO-5和AlPO-11多级孔分子筛。此外,借助一些特殊的小分子模板或者铝前驱物结合微波辐射在无介孔模板剂的条件下也可合成出多级孔的磷酸铝分子筛^[11-12]。然而,此前发展的上述方法均为水热合成法,晶化过程中产生的较高自生压力使得其在操作上存在一定的安全问题,部分合成方法的步骤还较为繁琐。我们在前期研究中,采用离子热法以季戊四醇-氯化胆碱二元低共熔混合物作为溶剂和模板剂,在常压下合成了多级孔SAPO-5分子筛^[13],但该分子筛的合成范围较窄,介孔体积较小,在催化应用中无法体现出介孔的优势。

本工作采用丁二酸-氯化胆碱-四乙基溴化铵三元低共熔混合物作为溶剂和模板剂,借助微波辐射在常压下一步合成了介孔体积较大的多级孔SAPO-5分子筛。采用XRD、SEM、TEM、N₂物理吸附和²⁹Si MAS-NMR等手段对合成产物的结构和性质进行了表征,系统地考察了P₂O₅/Al₂O₃与HF/Al₂O₃摩尔比,硅源与晶化时间等条件对多级孔SAPO-5分子筛合成的影响。

1 实验方法

1.1 SAPO-5 分子筛的合成

SAPO-5分子筛的合成步骤如下:以摩尔比为8:8:1的丁二酸-氯化胆碱-四乙基溴化铵三元低共熔混合物(EM)作为溶剂和模板剂,正磷酸、异丙醇铝、白炭黑和氢氟酸分别为磷源、铝源、硅源和矿化剂,初始物料摩尔比为:62EM:(1.1~2.2)P₂O₅:1.0Al₂O₃:(0~2.0)HF:(0~0.8)SiO₂。称取适量上述反应物混合均匀后转移至圆底烧瓶中,用电热套加热至熔化,然后置于微波合成仪中加热至180℃,并在该温度下常压晶化1~2 h。晶化完毕后冷却反应体系至室温,用蒸馏水和丙酮交替离心洗涤晶化产物。最后,产物在80℃干燥2.5 h,并在600℃焙烧5 h即得样品。样品编号记为Si_xAlP_yF_z-n,其中x、y和z分别代表SiO₂/Al₂O₃、P₂O₅/Al₂O₃与HF/Al₂O₃摩尔比,n代表晶化时间。

1.2 SAPO-5 分子筛的表征

采用日本理学公司D/Max-2400型X射线衍射

仪对产物进行X射线衍射(XRD)分析,铜靶,管电流100 mA,扫描范围2θ为5°~80°,扫描速度为1°/min。采用日本电子光学公司JSM-6701F冷场发射型扫描电子显微镜观测样品形貌,样品表面经过喷金处理。采用JEM 2010型透射电子显微镜观测样品的孔体系,最高加速电压为200 kV,晶格分辨率为0.194 nm,点分辨率为0.23 nm。采用ASAP 2010型分析仪对样品的比表面积和孔径进行分析,氮气吸附前在250℃下处理样品10 h以便除去样品表面吸附的杂质。采用Bruker Advance 500型核磁共振光谱仪对硅的取代机理进行分析,4 mm探头,旋转频率为10 kHz,弛豫时间为10 s。

2 结果与讨论

2.1 合成参数对SAPO-5型分子筛的影响

图1(S1~S8)显示了不同P₂O₅/Al₂O₃和HF/Al₂O₃摩尔比时所得产物的XRD图谱,由图可知,当反应体系的P₂O₅/Al₂O₃=1.1,不加入HF时,SAPO-5分子筛的特征峰很弱,表明其结晶度较低;当HF/Al₂O₃=1.0时,得到了特征峰尖锐、结晶度较高的具有AFI拓扑结构的分子筛;当HF/Al₂O₃进一步增大到2.0时,产物的特征峰则呈现弥散趋势,结晶度下降。由文献[14-15]研究结果可知:在离子热合成磷酸铝分子筛过程中,作为矿化剂的F⁻可与配合物作用,影响其晶化过程和生成速率。因此,HF的添加量应适量:不添加HF时,所得产物的结晶度较低;添加HF量过多时,会造成产物的产率降低,甚至会破坏离子液体作为溶剂和结构导向剂的功能,进而影响分子筛的晶化。对于磷酸铝分子筛的合成而言,铝源的水解速率、Al-P-O键以及初级骨架的形成速度,乃至最终的产物结构主要受到磷酸的量(pH)的影响。从图1可以看出,当反应体系的P₂O₅/Al₂O₃=2.2,即体系的pH值较低时,所得产物中除SAPO-5晶体外还含有较多的致密相。Wragg等^[16]发现向体系中引入过量水会干扰离子液体的模板能力,进而导致致密相的生成。然而,在本研究体系中致密相的生成不应归结于大量水的存在,而应归因于体系较低的pH值,因为本反应体系中H₂O/EM的摩尔比仅为0.06。基于上述研究结果,后续对其它合成条件的考察固定P₂O₅/Al₂O₃和HF/Al₂O₃摩尔比分别为1.1和1.0。

图2(S9~S12)显示了采用不同硅源,在不同晶化时间下合成产物的XRD图谱。当采用正硅酸乙酯(TEOS)做硅源,晶化时间为1 h时,所得产物为无定形相(图略);当晶化时间延长至1.5 h和2 h时,所得

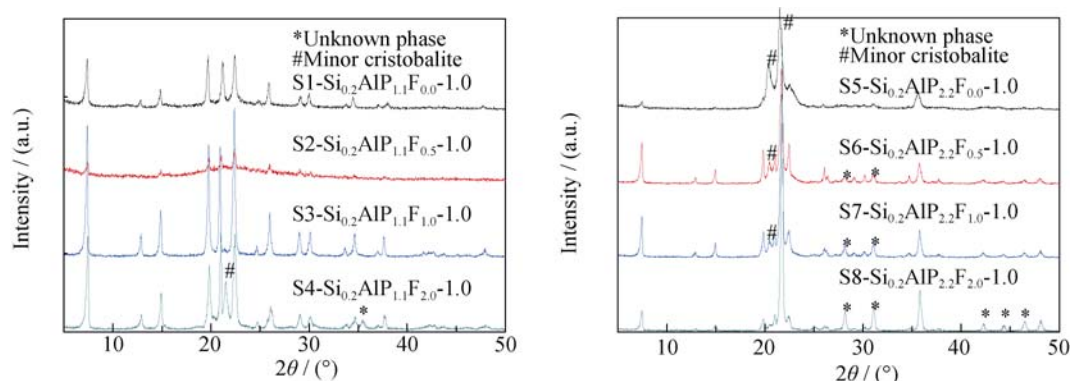
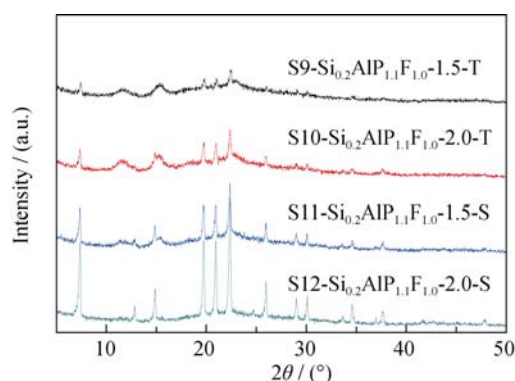
图 1 不同 P_2O_5/Al_2O_3 和 HF/Al_2O_3 摩尔比下所得产物的 XRD 图谱Fig.1 XRD patterns of products synthesized with different molar ratios of P_2O_5/Al_2O_3 to HF/Al_2O_3 

图 2 不同硅源条件下所得产物的 XRD 图谱 (T-正硅酸乙酯, S-硅酸钠)

Fig. 2 XRD patterns of products synthesized with different silicates (T- $(C_2H_5O)_4Si$, S- $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)

产物中有晶体生成, 但特征峰弥散, 存在较多无定形相。这一结果表明: 相对于白炭黑, TEOS不太适用于离子热法合成SAPOs分子筛, 这是由于TEOS呈溶胶-凝胶态, 在进入分子筛骨架之前需要水解成分散的纳米 SiO_2 , 才能进入到分子筛的骨架中。

与TEOS相比, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 的水解过程相对较快, 在晶化时间达到2 h时, 反应已经合成了结晶度较高的具有AFI拓扑结构的SAPO-5分子筛。显然, 在这三种硅源当中, 白炭黑更适用于SAPO-5分子筛的合成。因此, 后续对硅含量的考察硅源固定为白炭黑。

上述研究结果表明, 晶化时间对分子筛的结晶度也有显著影响。在其它条件不变的情况下, 当 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比增大到0.4和0.8时, 无法成功合成结晶度较高的SAPO-5分子筛。徐云鹏等^[17]的研究结果表明: 硅的引入会阻碍分子筛的晶化, 因此向合成体系中添加适量的HF才能合成结晶度较高的SAPOs分子筛。因此, 要成功合成硅含量较高的SAPO-5分子筛, 必须同时进行调节HF添加量和晶化时间。图3(S13-S18)给出了当 $SiO_2/Al_2O_3 = 0.4$ 和0.8时, 改变HF添加量和晶化时间所得产物的XRD图谱, 从图中可明显看出, 在适当的合成条件下, 可得到结晶度较高的SAPO-5分子筛。

2.2 SAPO-5 分子筛的表征

上述研究结果表明结晶度较高的SAPO-5分子

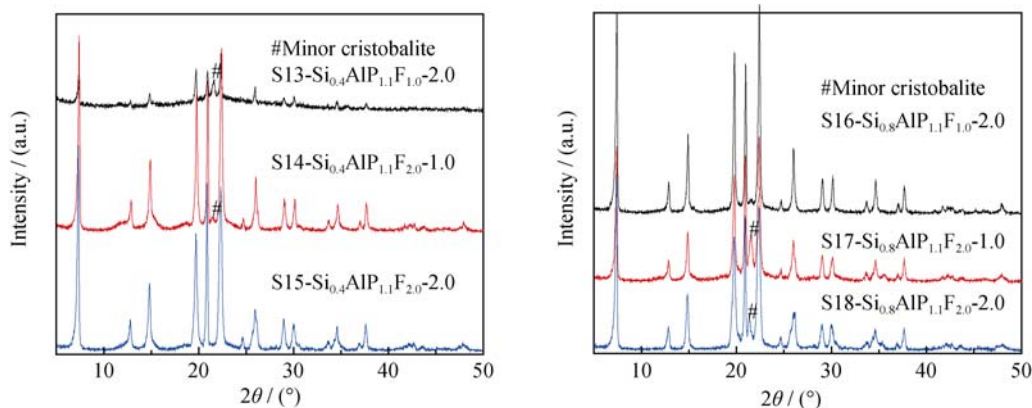


图 3 改变 HF 添加量和晶化时间所得产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of products synthesized with different HF additions and crystallization time

表 1 代表性样品的 N₂ 物理吸脱附表征数据

Sample	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Micro surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Exter surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Micropore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Mesopore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
Si _{0.2} AlP _{1.1} F _{0.0} -1.0	245	147	98	0.067	0.207
Si _{0.2} AlP _{1.1} F _{0.5} -1.0	120	28	92	0.012	0.285
Si _{0.2} AlP _{1.1} F _{1.0} -1.0	279	235	44	0.108	0.100
Si _{0.2} AlP _{1.1} F _{1.0} -2.0-S	155	79	76	0.036	0.275
Si _{0.4} AlP _{1.1} F _{2.0} -2.0	320	265	55	0.122	0.203
Si _{0.8} AlP _{1.1} F _{1.0} -2.0	305	235	70	0.108	0.229

了代表性样品的 N₂ 物理吸脱附表征数据。从表 1 可以看出, Si_{0.2}AlP_{1.1}F_{0.5}-1.0 和 Si_{0.2}AlP_{1.1}F_{1.0}-2.0-S 的微孔体积较小, 而介孔体积较大, 故可将它们看作一种准介孔分子筛材料; Si_{0.2}AlP_{1.1}F_{1.0}-1.0 的介孔体积在所有测试样品中是最小的, 但其微孔体积与文献中报道的典型微孔 SAPO-5 分子筛的微孔体积相当, 故可将其看作一种以微孔为主的分子筛材料; 其它三个样品既具有较多的介孔, 又具有数量可观的微孔, 是同时具有微孔-介孔的多级孔分子筛材料。

图 4 显示了三种多级孔分子筛的 N₂ 物理吸脱附等温线和孔径分布(PSD)图(其它样品的图谱略), 图中吸脱附等温线属于第 IV 类等温线, 存在明显的滞后环, 可以判断所合成的晶体中存在介孔, 这与

文献报道的多级孔 SAPO-5 分子筛^[9,18]的表征结果相一致。由等温线可知, 在相对压力(p/p_0)较大处出现滞后环表明所合成的晶体中存在纹理间介孔。样品的孔径分布曲线表明: Si_{0.2}AlP_{1.1}F_{0.0}-1.0 含有两种尺寸的介孔, 一种在孔径约 3.8 nm 处, 另一种在孔径约 32 nm 处; 而其它两个样品均只含有一种尺寸分布较宽的介孔。根据本研究组前期研究结果^[19], 晶体中介孔的形成很可能与焙烧方式以及微波加热效应有关。

图 5 给出了三种多级孔 SAPO-5 分子筛的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片。从图 5 SEM 照片可以看到, 样品 Si_{0.2}AlP_{1.1}F_{0.0}-1.0 的形貌非常特殊, 由纳米尺寸的颗粒组装成的盘状晶体堆叠而成, 纳米颗粒间及盘状晶体的层与层间存在晶体间

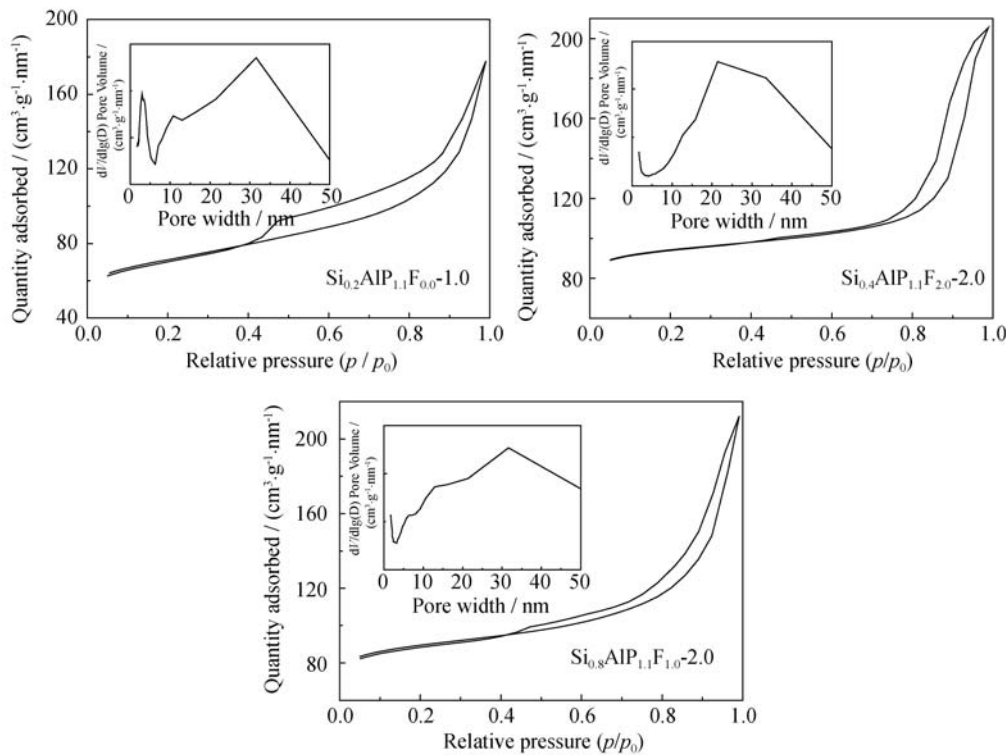


图 4 三种多级孔分子筛样品的 N₂ 物理吸脱附等温线及孔径分布图

Fig. 4 N₂ physical adsorption-desorption isotherm with pore size distribution of hierarchical structured SAPO-5 molecular sieves

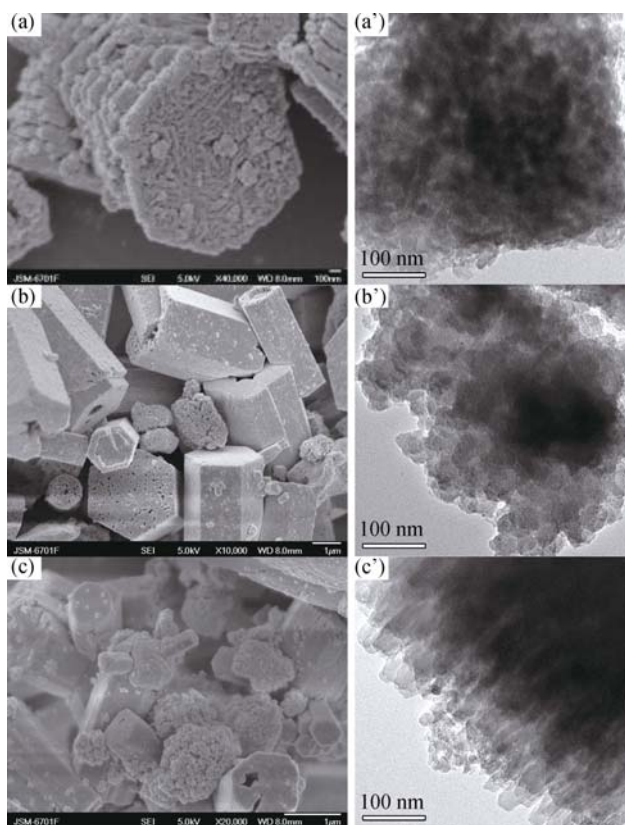


图 5 三种多级孔 SAPO-5 分子筛的 SEM 和 TEM 照片
Fig. 5 SEM and TEM images of three kinds of hierarchical structured SAPO-5 molecular sieves
(a, a') $\text{Si}_{0.2}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{0.0-1.0}$; (b, b') $\text{Si}_{0.4}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{2.0-2.0}$; (c, c') $\text{Si}_{0.8}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{1.0-2.0}$

介孔; $\text{Si}_{0.4}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{2.0-2.0}$ 具有典型的六棱柱形貌, 在部分晶体的横断面上可明显观测到介观尺度的空隙; $\text{Si}_{0.8}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{1.0-2.0}$ 则由不甚完整的六棱柱晶体和纳米粒子的团聚物所构成, 晶体间的介孔可能主要来源于后者。从图 5 中 TEM 照片可以看到, 三个样品均存在一些亮斑, 这是晶体内部(边缘)薄厚不均造成的, 表明样品中存在晶体内介孔^[9]。上述结果与 N_2 物理吸脱附的表征结果相一致。此外, TEM 所附带的 EDS 能谱分析结果表明: 样品 $\text{Si}_{0.2}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{0.0-1.0}$ 和 $\text{Si}_{0.4}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{2.0-2.0}$ 的硅物种分布比较均匀, 其 Si: Al: P 原子比分别为 2.6: 17: 17 和 0.8: 19: 19; 与上述两个样品不同, $\text{Si}_{0.8}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{1.0-2.0}$ 在不同区域的硅物种含量相差很大, 晶体中存在明显的 Si(4Si)富硅区, 其 Si: Al: P 原子比高达 15: 13: 13。在其它区域 Si: Al: P 原子比为 1.3: 20: 20, 2.9: 16: 16 和 5.6: 21: 21。从原子比来看, 虽然硅的比例在一个较大的范围内发生波动, 然而 Al: P 比始终为 1: 1, 因此这三个样品中硅的插入方式均应以 SM3 取代机理为主, 即两个硅原子同时取代一对磷原子和铝原子。

图 6 中显示了多级孔 SAPO-5 分子筛的 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振(^{29}Si MAS-NMR)图谱, 由图可知:

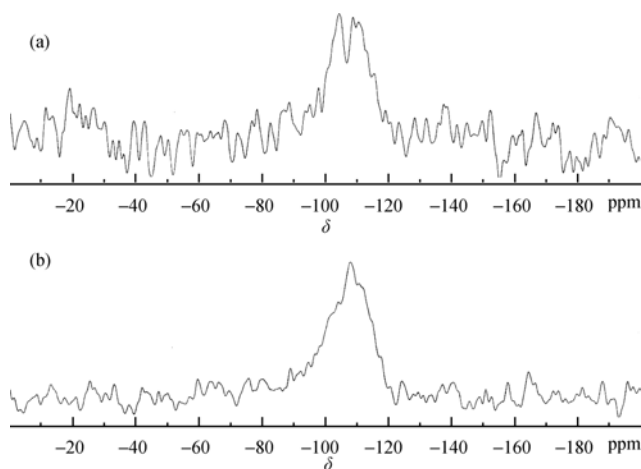


图 6 $\text{Si}_{0.2}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{0.0-1.0}$ (a)和 $\text{Si}_{0.8}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{1.0-2.0}$ (b)的 ^{29}Si MAS-NMR 图谱
Fig. 6 ^{29}Si MAS NMR spectra of $\text{Si}_{0.2}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{0.0-1.0}$ (a) and $\text{Si}_{0.8}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{1.0-2.0}$ (b)

样品的核磁信号峰既宽泛又不对称, 这表明所合成分子筛样品中的硅物种处于不同的化学环境位置上^[9]。根据文献[20-22], 样品 $\text{Si}_{0.2}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{0.0-1.0}$ 在 $\delta = -104.8$ 和 -109.2 两处较强信号可分别归属于 Si(2Al, 2Si)和 Si(1Al, 3Si)。样品 $\text{Si}_{0.8}\text{AlP}_{1.1}\text{F}_{1.0-2.0}$ 在 $\delta = -102.7$ 、 -108.3 和 -112.7 (三处)共振峰, 前两个信号同样归属于 Si(2Al, 2Si)和 Si(1Al, 3Si), 而 $\delta = -112.7$ 的信号对应于 Si(4Si)富硅区中的硅物种。显然, 该结果与 EDS 的分析结果是一致的。

3 结论

以微波作为热源,低共熔混合物作为溶剂, 在常压下一步合成了同时具有微孔和介孔的多级孔 SAPO-5 分子筛。合成该类分子筛的最佳摩尔比为 EM: P_2O_5 : Al_2O_3 : HF: $\text{SiO}_2 = 62: 1.1: 1.0: (1.0 \sim 2.0): (0.2 \sim 0.8)$, 白炭黑是最佳硅源。分析结果表明: 在多级孔 SAPO-5 分子筛晶体中同时存在晶体内介孔和晶体间介孔, 硅的取代以 SM3 取代机理为主。在特定的合成条件下可得到具有六角纳米盘状特殊形貌的多级孔 SAPO-5 分子筛。

参考文献:

- [1] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004: 13-20.
- [2] CHEN L H, TANG Y, XIAO F S, *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 17381-17403.
- [3] HUA Z L, ZHOU J, SHI J L. Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances. *Chem.*

- Commun.*, 2011, **47**(38): 10536–10547.
- [4] NAYDENOV V, TOSHEVA L, ANTZUTKIN O N, *et al.* Meso/macroporous AlPO-5 spherical macrostructures tailored by resin templating. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **78**(2/3): 181–188.
- [5] EGEBLAD K, KUSTOVA M, KLITGAARD S K, *et al.* Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **101**(1/2): 214–223.
- [6] YANG X M, LU T L, CHEN C, *et al.* Synthesis of hierarchical AlPO-n molecular sieves templated by saccharides. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **144**(1/2/3): 176–182.
- [7] CHOI M, SRIVASTAVA R, RYOO R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks. *Chem. Commun.*, 2006(42): 4380–4382.
- [8] KIM J, BHATTACHARJEE S, JEONG K E, *et al.* CrAPO-5 catalysts having a hierarchical pore structure for the selective oxidation of tetralin to 1-tetralone. *New J. Chem.*, 2010, **34**(12): 2971–2978.
- [9] DANILINA N, KRUMEICH F, VAN BOKHOVEN J A. Hierarchical SAPO-5 catalysts active in acid-catalyzed reactions. *J. Catal.*, 2010, **272**(1): 37–43.
- [10] FAN Y, XIAO H, SHI G, *et al.* Alkylphosphonic acid- and small amine-templated synthesis of hierarchical silicoaluminophosphate molecular sieves with high isomerization selectivity to di-branched paraffins. *J. Catal.*, 2012, **285**(1): 251–259.
- [11] ALICIA M S, MANUEL S S, PEDRO M G, *et al.* Non-templated intercrystalline mesoporosity in heteroatom-doped AlPO₄-5 using N-methyldicyclohexylamine as structure-directing agent. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, **131**(1/2/3): 331–341.
- [12] KANCHANA U, SUJITRA W. Effect of synthesis parameters on mesoporous SAPO-5 with AFI-type formation via microwave radiation using alumatrane and silatrane precursors. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, **135**(1/2/3): 116–123.
- [13] ZHAO X H, WANG H, KANG C X, *et al.* Ionothermal synthesis of mesoporous SAPO-5 molecular sieves by microwave heating and using eutectic solvent as structure-directing agent. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, **151**: 501–505.
- [14] MORRIS R E, BURTON A, BULL L M, *et al.* SSZ-51-A New Aluminophosphate zeotype: synthesis, crystal structure, NMR, and dehydration properties. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(15): 2844–2851.
- [15] KUPERMAN A, NADIMI S, OLIVER S, *et al.* Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves. *Nature*, 1993, **365**(6443): 239–242.
- [16] WRAGG D S, SLAWIN A M Z, MORRIS R E. The role of added water in the ionothermal synthesis of microporous aluminum phosphates. *Solid State Sciences*, 2009, **11**(2): 411–416.
- [17] XU Y P, TIAN Z J, WANG S J, *et al.* Microwave-enhanced ionothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieves. *Angew. Chem.*, 2006, **118**(24): 4069–4074.
- [18] DANILINA N, CASTELANELLI S A, Troussard E, *et al.* Influence of synthesis parameters on the catalytic activity of hierarchical SAPO-5 in space-demanding alkylation reactions. *Catal. Today*, 2011, **168**(1): 80–85.
- [19] ZHAO X H, CHEN J, SUN Z P, *et al.* Formation mechanism and catalytic application of hierarchical structured FeAlPO-5 molecular sieve by microwave-assisted ionothermal synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, **182**: 8–15.
- [20] OLIVEIRA A C, ESSAYEM N, TUEL A, *et al.* Structural, acidic and catalytic features of transition metal-containing molecular sieves in the transformation of C₄ hydrocarbon. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2010, **382**(1): 10–20.
- [21] WANG S F, WANG Y J, GAO Y, *et al.* Preparation of SAPO-5 and its catalytic synthesis of p-aminophenol. *Chinese J. Catal.*, 2010, **31**(6): 637–644.
- [22] PASTORE H O, COLUCCIA S, MARCHESE L. Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2005, **35**(3): 351–395.