

SAPO-34 分子筛表面酸性质的研究

何长青 刘中民 蔡光宇

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

辛勤 应品良

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 以水热合成法制备了三个具有不同硅磷铝组成的硅磷酸铝分子筛 SAPO-34 样品, 采用红外光谱(IR)和氨法程序升温脱附(TPD)两种方法考察了它们的表面酸性质. 红外谱图中的 3600 cm^{-1} 和 3621 cm^{-1} 谱峰归属于处于 SAPO-34 分子筛结构中不同位置的两种桥联羟基(Si-OH-Al)的振动. NH_3 -IR 测定结果显示, 这两种羟基具有较强的 B 酸特性, 并且是分子筛酸性的主要来源; 而分子筛具有的 L 酸中心的酸性较弱. 比较三个样品的 NH_3 -TPD、 NH_3 -IR 和骨架组成后发现, SAPO-34 的酸性受其骨架硅含量的强烈影响: 当 Si/Al 摩尔比小于 1 时, 酸性随硅含量增高而变弱; 当 Si/Al 摩尔比大于 1 时, 酸性将随硅含量增高而变强.

关键词 分子筛 SAPO-34 TPD IR 酸性质

1. 前言

硅磷酸铝分子筛 SAPO-34 是一种由 SiO_2 、 AlO_2^- 和 PO_4^{3-} 等三种四面体单元构成的非沸石分子筛. 其结构类似于菱沸石, 窗口孔径在 0.43-0.50 nm 之间^[1]. 尽管它出现的时间不长, 但由于它在甲醇转化选择制取 C_2 - C_4 轻烯烃的反应过程中具有比 ZSM-5 更优异的催化性能^[2], 因而颇受重视.

分子筛最主要的特征在于它是一种均匀微孔结构的酸性材料, 其催化作用来源于它的酸性和结构择形性. 因此, 深入研究 SAPO-34 的酸性具有重要的实际意义. 考察分子筛酸性的方法有程序升温脱附(TPD)和红外光谱法. Flanigen^[3] 和 Zubkov^[4] 等人利用红外光谱法测定了 SAPO-34 的羟基振动, 将 3625 cm^{-1} 和 3605 cm^{-1} (或 3600 cm^{-1}) 谱峰分别归属于骨架上两种桥联羟基(Si-OH-Al)的振动: 对应于 3625 cm^{-1} 的羟基指向椭球形笼的中心; 对应于 3605 cm^{-1} (或 3600 cm^{-1}) 的羟基位于六棱柱内. Inui^[5] 等人利用 NH_3 -TPD 测定了不同晶化时间 SAPO-34 的酸性差别. 但是, 有关 SAPO-34 酸性的研究报道还较少, 有待深入探讨. 本文利用 NH_3 -TPD 和 NH_3 -IR 比较详细地考察了 SAPO-34 分子筛的酸性质与其骨架硅含量的关系.

2. 实验部分

2.1 样品的制备

1995年2月20日收到初稿, 1995年7月10日收到修改稿.

按照文献[2]的水热合成方法,在三乙胺模板剂存在下,固定合成反应的初始混合物中其它组成,只改变硅源加入量,合成出 SI-1、SI-2 和 SI-3 等三个分子筛原粉样品. 将它们在 873 K 焙烧,除去模板剂后,即得到氢型分子筛样品,以供表征使用.

2.2 表征

用元素化学分析法测定样品的骨架组成;采用氨法程序升温脱附(NH₃-TPD)和红外光谱法(IR)测定样品的酸性质. IR 测定方法如下:将样品制成自支撑片,装入红外吸收池,加热至 773 K,同时抽空至 0.01 Pa 以下. 恒温抽空 4 h 后,降至室温,测定样品的 IR 本底谱. 然后通 0.67 kPa 的 NH₃ 吸附后,在不同温度下抽空 10 min,测定 NH₃-IR 谱. 所用 NH₃ 的制备方法为:将普通氨气通过事先活化过的 4A 分子筛,其中的 H₂O 优先被分子筛选择吸附掉,收集到的气体取样测定红外光谱,结果与 NH₃ 的标准谱图相同,证明所制备的 NH₃ 的纯度达到光谱级. 所用仪器为美国产 Perkin-Elmer 580 B 型红外光谱仪.

3. 结果与讨论

3.1 样品的结构组成

按水热合成法制备的三个样品(SI-1, SI-2 和 SI-3)经 X-射线粉末衍射和电镜扫描检测,均为结构单一、晶形完整且不含无定形物质的纯净 SAPO-34 分子筛晶体. 其骨架的化学元素组成示于表 1. 可见,各样品的 Si/Al 比顺序为:SI-1 < SI-2 < SI-3,且它们的摩尔比均小于

表 1 分子筛骨架的元素组成

Table 1 The elemental compositions of molecular sieves framework

Sample	P	Al	Si
(mole ratio)			
SI-1	0.831	1	0.223
SI-2	0.796	1	0.270
SI-3	0.715	1	0.485

0.5. 同时,它们的 P/Al 摩尔比均小于 1. 由于 SAPO-34 分子筛骨架是由 SiO₂、AlO₂⁻ 和 PO₄³⁻ 三种结构单元构成的,P 与 Al 的相对多少将决定骨架所带电荷的种类和多少,因此各样品的骨架均带负电荷,其相对量为:SI-1 < SI-2 < SI-3. 负电荷的平衡物种为有机胺阳离子(在 SAPO-34 原粉中)或质子(氢型 SAPO-34).

3.2 NH₃-TPD 法考察表面酸性质

表 1 所列样品的 NH₃-TPD 谱(图 1)显示,它们都有强、弱两种酸中心,对应的 TPD 峰温分别为 750—765 K 和 525—540 K. 同时可见,三个样品的两种酸中心数量的相对比例不同. SI-1 和 SI-2 的强酸中心大大多于弱酸中心,而 SI-3 的两种酸中心的数量相近. 此外,弱酸中心在总酸量中所占比例的相对大小为:SI-1 < SI-2 < SI-3,而强酸中心的比例关系则与上一顺序相反.

3.3 红外光谱法研究酸性

3.3.1 羟基的振动及其酸性 如图2所示,三个样品在 3621 cm^{-1} 处都有一个尖锐的吸收峰,在 3600 cm^{-1} 处都有较强的肩峰,它们正处于羟基的特征红外吸收区间,表明这三个样品的骨架上都有两种羟基.

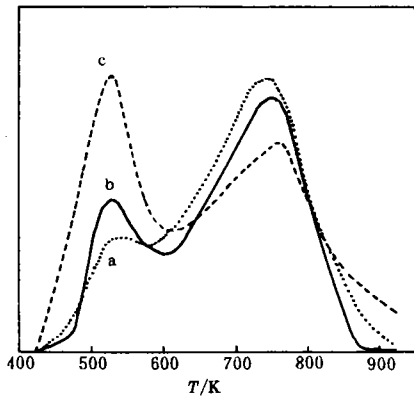


图1 SAPO-34的 NH_3 -TPD谱

Fig. 1 NH_3 -TPD profiles of SAPO-34

(a) SI-1; (b) SI-2; (c) SI-3

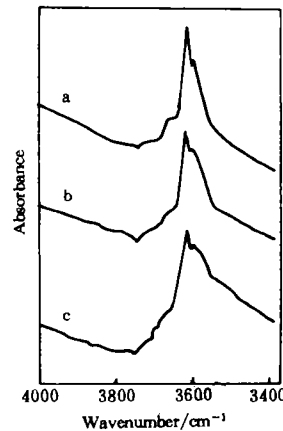


图2 SAPO-34的OH红外振动谱图

Fig. 2 IR spectra of hydroxyl vibration of SAPO-34

(a) SI-1; (b) SI-2; (c) SI-3

羟基的酸性质可从图3所示的 NH_3 -IR谱发现. 首先,三个样品吸附 NH_3 后,谱峰 3621 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 全部消失,但在 1620 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 两处出现很强的吸收峰. 由文献^[1]可知,它们分别表征了SAPO-34的L型和B型两类酸中心. 样品经 473 K 抽空后,

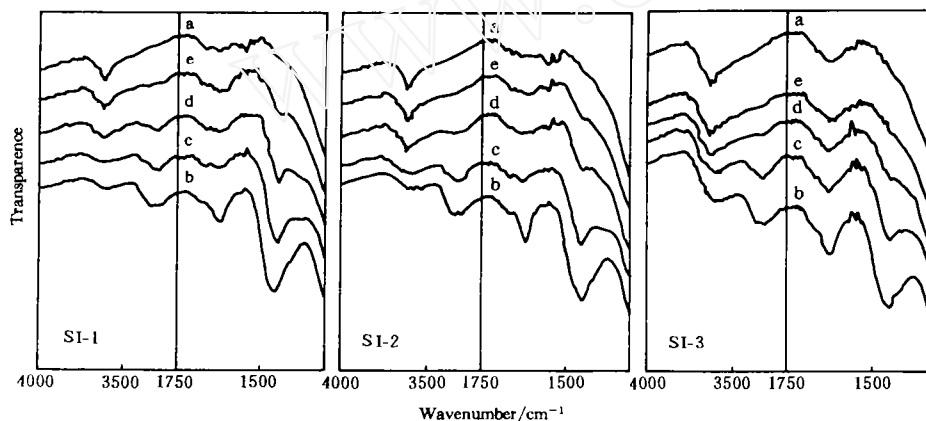


图3 吸附氨的SAPO-34在指定温度抽空后的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of NH_3 adsorbed on SAPO-34 after evacuation at the indicated temperatures

(a) Background; (b) 273 K ; (c) 473 K ; (d) 573 K ; (e) 693 K

1620 cm^{-1} 处的吸收峰大大减弱,而 1450 cm^{-1} 谱峰仍然很强, 3621 cm^{-1} 附近还未出现明显的谱峰. 直至在 573 K 或更高温度下脱氨, 1450 cm^{-1} 处的谱峰大幅度减弱后,谱峰 3621 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 才开始出现,并逐渐增强. 这说明对应于这两个谱峰的羟基具有较强的B酸特征,为SAPO-34的B酸中心.

同时,这三个样品的两种羟基的IR频率(3621 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1})与Flanigen等人^[3]测

定的结果(3625 cm⁻¹ 和 3605 cm⁻¹)相比,向低波数迁移了 4—5 cm⁻¹. 根据文献^[6]可知,这三个样品的两种羟基具有较强的酸性.

比较图 3 中三个样品的 NH₃-IR 谱可发现,它们的特征峰随抽空处理温度升高而变化的规律是不同的. 由此可知,它们的酸性质也是不同的.

3.3.2 酸中心分布及 Si/Al 比的影响 图 4 为吸附氨的样品在指定温度抽空后的 IR 谱减去本底所得差谱. 显然,表征 B 酸的差谱峰(1450cm⁻¹)远远大于 L 酸差谱峰(1620 cm⁻¹). 一般认为, B 酸中心和 L 酸中心对红外光谱的消光系数相近. 因此,由图 4 可知, SAPO-34 的 B 酸中心远多于 L 酸中心. 同时由图 3 和图 4 可见,样品经 293K 抽空处理后,谱峰 1620 cm⁻¹ 的收缩速度显著快于谱峰 1450 cm⁻¹, 这表明大部分 L 酸是弱酸. 综上可知, B 酸中心是 SAPO-34 酸性的主要部分,其强度将决定分子筛的酸性强弱.

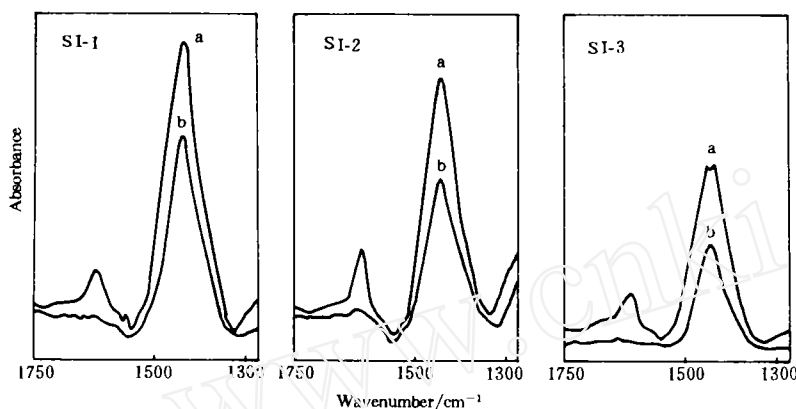


图 4 SAPO-34 的 NH₃-IR 差谱

Fig. 4 NH₃-IR difference spectra of SAPO-34 (a) 293 K; (b) 473 K

表 2 SAPO-34 的酸中心分布

Table 2 Distribution of the acidic centers of SAPO-34

Sample	Distribution (%)	
	≥293 K	≥473 K
SI-1	100	79
SI-2	100	69
SI-3	100	52

图 4 中各差谱线与水平轴之间的面积表示了强度高于指定温度的酸中心的多少,它们在总酸量中所占的比例列于表 2. 图 4 和表 2 显示, SI-1 和 SI-2 的强度高于 473 K 的酸中心, 占总量的绝大部分, 显著多于强度低于 473 K 的弱酸中心; 而 SI-3 的弱酸中心大致为酸中心总数的一半. 同时, 强酸中心所占比例的相对大小为: SI-1 > SI-2 > SI-3, 这与 TPD 结果一致.

研究^[7]表明, 磷酸铝分子筛骨架是由 PO₄³⁻ 和 AlO₄⁵⁻ 两种四面体单元按照 1/1 的比例严格地交替相连而构成的, 整个骨架呈电中性, 没有明显的 B 酸特性, 且总体酸性极弱. 当骨架中的部分 P 或/和 Al 被 Si 取代后, 骨架产生净的负电荷, 从而产生酸性. 文献^[3]指出, 在 SAPO 分子筛骨架中不存在 $\begin{matrix} | & & | \\ -P-O-Si- \\ | & & | \end{matrix}$ 的结构. 因而从局部看, 只有在分子筛结构

—Si—O—Al— 的 Si—O—Al 区间才有净的负电荷存在. 由此可知:①氢型分子筛中平衡骨架负电荷的物种 H^+ 位于距 P 较远, 而距 Al 和 Si 较近的位置; ②引起 SAPO-34 酸性变化的直接原因不是 P/Al 比变化, 而是 Si/Al 比变化. 从表 1 图 1 图 4 和表 2 可知, SAPO-34 的酸性受其骨架硅含量的强烈影响, 并随骨架中 Si/Al 比的升高而变弱.

表面上, 这里发现的 Si/Al 比对 SAPO-34 酸性的影响的规律与硅铝沸石的酸性变化规律不同, 但是, 深入分析它们的内在关系后, 就会发现二者并不矛盾. 众所周知, 硅铝沸石的 Si/Al 摩尔比不小于 1, 其酸性主要来源于羟基. 对于同一种结构的沸石分子筛, 随 Si/Al 比增大, 骨架上的羟基减少, 质子酸的强度增高, 酸性增强^[6]. 如前所述, 磷酸铝分子筛骨架的部分 P 或/和 Al 被 Si 取代后产生 B 酸中心. 对于合成的硅磷酸铝分子筛, 其 Si/Al 摩尔比一般都在 0—1 之间. 当 SAPO-34 的 Si/Al 摩尔比小于 1 时, 随 Si/Al 比升高, 骨架上的羟基必然增多, 结果是酸性变弱; 反之, 当 Si/Al 比升高时, 羟基减少, 结果是酸性增强. 显而易见, 无论是 SAPO-34, 还是硅铝沸石, 其酸性都是随其骨架上羟基的减少而增强的. 因此, Si/Al 比对硅铝沸石和硅磷酸铝分子筛的酸性的影响规律在本质上是是一致的.

基于上述分析, 可以推测: 当 SAPO-34 骨架 Si/Al 摩尔比达到 1 时, 羟基数量最多, 分子筛的酸性最弱. 但当 Si/Al 摩尔比超过 1 后, 随骨架硅含量增大, 羟基减少, 分子筛酸性将增强. 这种酸性变化规律也可能适用于其它结构类型的硅磷酸铝分子筛.

有必要指出, 按照 Barthomeuf^[8] 提出的一种较为精确的观点, 同一种结构类型的分子筛的酸强度取决于其骨架的拓扑结构. 例如, 分子筛骨架中有硅岛形成时, 其酸性并不是单纯地随其骨架 Si/Al 比的变化而增强或减弱, 有时会出现偏差. 然而, 根据我们的实验和文献数据, 从酸性变化的总趋势上看, 同一种结构的分子筛的酸性还是随其骨架 Si/Al 比的变化而增强或减弱的. 掌握这种规律对分子筛的合成及其催化应用具有十分重要的意义.

图 5 为吸附氨的样品依次在两个指定温度下抽空后的 NH_3 -IR 谱相减所得差

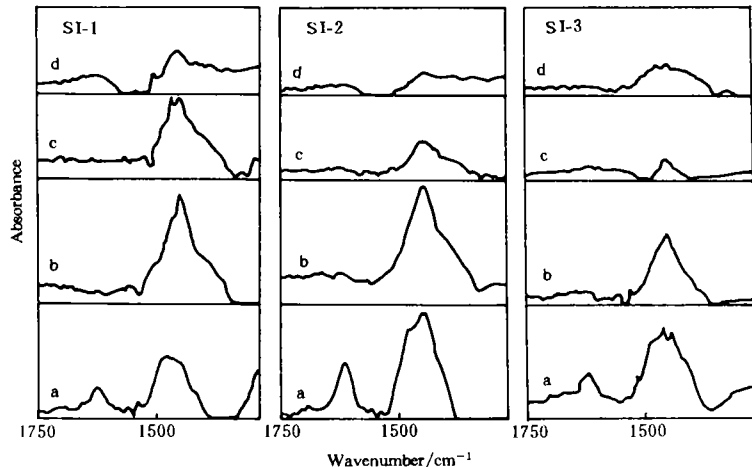


图 5 SAPO-34 的 NH_3 -IR 差谱

Fig. 5 NH_3 -IR difference spectra of SAPO-34

(a) 293—473 K; (b) 473—573 K; (c) 573—673 K; (d) 673 K—background

谱图. 该差谱线与水平轴之间的面积显示了强度在这两个温度区间的酸中心的多少. 各强度范围内的酸中心数在总量中所占比例如表 3 所列. 可见:①强度在 293—473 K 之间的弱酸中心的比例上, SI-1<SI-2<SI-3; ②在三个样品中, SI-2 的酸中心的强度分布的集中性最强, 它有近半数(44%)的酸中心分布在 473—573 K 的中强度范围内, 但它的强度高于 673 K 的强酸中心的分布比例在三个样品中最少; ③SI-1 有显著高的强酸中心分布比例, 尤其是强度高于 673 K 的酸中心比例.

表 3 SAPO-34 的酸中心分布

Table 3 Distribution of the acidic centers of SAPO-34

Sample	Distribution (%)			
	293—473 K	473—573 K	573—673 K	≥673 K
SI-1	22	31	29	18
SI-2	31	44	14	11
SI-3	48	23	15	14

上述结果表明, 改变 SAPO-34 骨架的硅含量, 能有效调节其酸中心的强度分布, 从而可能调变其催化及吸附性能.

4. 结 论

4.1 SAPO-34 分子筛具有 B 型和 L 型两类酸中心. 其中, L 型酸中心的数量较少, 且大部分的强度较低; B 酸中心的强度较高, 数量较多, 为 SAPO-34 酸性的主要来源. 本实验合成的 SAPO-34 的桥联羟基(Si—OH—Al)是较强的 B 酸中心.

4.2 NH₃-TPD 和 NH₃-IR 结果均表明, SAPO-34 的骨架 Si/Al 比对其酸性质有强烈影响, 其酸性随 Si/Al 比升高而变弱. 改变骨架 Si/Al 比能有效调节 SAPO-34 酸中心的强度分布.

参考文献

- 1 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗等. 《沸石分子筛的结构与合成》, 长春: 吉林大学出版社, 1987, 345
- 2 何长青, 刘中民, 杨立新等. 天然气化工, 1993, 18(6):14
- 3 Flanigen E M, Patton R L, Wilson S T. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, 37:13
- 4 Zubkov S A, Kustov L M et al. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1991, 87(6):897
- 5 Inui T, Matsuda H, Okaniwa A. *Appl Catal*, 1990, 58:155
- 6 Bartho M D. *Stud Surf Sci Catal*, 1980, 5: 55
- 7 Tapp N J, Milestone N B, Bibby D M. *Stud Surf Sci Catal*, 1988, 37:393
- 8 Bartho Meuf D. *Mater Chem Phys*, 1987, 17:49

Investigation on the Surface Acidity of SAPO-34 Molecular Sieve

He Changqing, Liu Zhongmin, Cai Guangyu

(*Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023*)

Xin Qin, Ying Pinliang

(*State Key Lab. for Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023*)

Abstract

Three samples of silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-34 with different Si-Al-P compositions were synthesized and their surface acidities have been investigated with infrared (IR) spectrometry and temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia. The bands at 3621 cm^{-1} and 3600 cm^{-1} are possibly assigned to two types of bridging hydroxyl groups $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ located at different positions of the frameworks of SAPO-34. The IR spectra of the three samples adsorbed with ammonia show that these two types of bridging hydroxyl groups of SAPO-34 are strong Brønsted acidic centers and the main source of the acidity of the molecular sieve. Lewis acidic centers have also been observed in NH_3 -IR spectra but their acidities are much weaker than Brønsted ones. The results from NH_3 -IR, NH_3 -TPD and chemical elemental analyses reveal that the acidity of SAPO-34 is strongly influenced by the contents of silicon in its framework; the acidity decreases with the increase of silicon contents when the mole ratio of silicon versus aluminum in framework is below 1.

Keywords Molecular sieve, SAPO-34, TPD, IR, Acidity