

SAPO-34 分子筛晶化过程中硅进入骨架的方式和机理

谭 涓 刘中民 何长青 刘宪春 韩秀文 翟润生 包信和

(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)

提 要 采用 XRD, SEM, IR 和 NMR 等手段考察了 SAPO-34 分子筛的晶化过程, 深入研究了晶化过程中硅进入 SAPO-34 晶格骨架的方式和机理. 结果表明, 在 SAPO-34 分子筛的整个晶化过程中没有 AIPO-34 分子筛晶相生成. 在初始凝胶的制备过程中, 模板剂的添加和混合凝胶的老化处理对 SAPO-34 晶化过程的进行起着关键性的作用. 晶化前期 (< 2.5 h), 硅原子直接参与晶核的形成和晶粒的长大过程, 形成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构, 此阶段基本上可以排除硅取代磷机理的作用; 晶化后期 (> 2.5 h), 少量硅以取代方式进入分子筛骨架形成 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n = 0 \sim 4$) 多种硅结构.

关键词 SAPO-34 分子筛, 合成, 表征

分类号 O643

自 1948 年人工合成分子筛获得成功以来, 分子筛已被广泛应用于许多重要的工业过程, 如石油加工、环境保护及精细化学品的合成等. 这些分子筛以硅铝体系为主. 1982 年, 美国联合碳化物公司相继推出了新型的磷酸铝和磷酸硅铝分子筛, SAPO-34 是其中重要的一员, 它的结构为菱沸石型, 孔口大小为 0.43 nm, 正是由于它独特的小孔结构和合适的中等强度的酸性, 使它在催化甲醇/二甲醚制低碳烯烃反应中表现出很高的活性和乙烯选择性^[1~4].

文献中一般认为, SAPO 类分子筛的生成遵循硅取代机理, 即首先生成 AIPO 分子筛, 硅原子再通过取代单个骨架磷原子, 或两个硅原子同时取代一对磷铝原子的方式进入分子筛骨架, 形成 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n = 0 \sim 4$) 硅结构^[5~11]. 硅单独取代磷将产生负的骨架电荷, 形成一定强度的 B 酸中心; 硅同时取代一对磷铝原子的方式, 虽无骨架电荷产生, 但形成的 $\text{Si}(n\text{Al})$ 结构直接影响骨架负电荷的分布, 因而形成不同强度的 B 酸中心. 所以, 分子筛骨架中 B 酸中心的强度及数目与骨架硅原子的结构及数目密切相关^[7, 12], 而分子筛骨架中 B 酸中心的强度和数目又直接影响 SAPO-34 的酸性质和催化性能. 因此, 硅进入分子筛骨架的方式和机理的研究成为 SAPO-34 分子筛晶化机理研究中关键性的问题. 在我们以前的工作中发现硅原子直接参与了 SAPO-34 分子筛晶核的形成过程, 但在整个晶化过程中并不能排除取代机理的共同作用^[13]. 本文通过考察相同合成条件下无硅空白实验结果以及晶化过程中液固相样品结构组成的变化, 深入研究了硅进入骨架的方式和机理, 为硅的直接参与机理提供了新的证据.

1 实验部分

1.1 样品制备 采用水热快速合成法合成 SAPO-34 分子筛^[13]. 原料: 假勃姆石, 85% 的正磷酸, 硅溶胶, 三乙胺和水. 在搅拌的同时, 将计量原料按一定顺序混合制成凝胶, 装入容积为 2 L 的不锈钢反应釜中, 密封, 加热至 200 °C, 在自生压力下, 恒温晶化, 取出不同晶化时间的产物, 进行固液分离. 固体产物经水洗和干燥后, 得到分子筛原粉; 液相产物经抽滤, 得到较清的液体样品. 除不加硅源外, 采用相同的实验条件和技术进行合成对照实验.

1.2 样品晶相的测定 采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪测定固体产物的晶相, 测试条件: Cu 靶, K 辐射源, 电压 30~40 kV, 电流 40~50 mA. 不同晶化时间样品的晶粒形貌和大小

收稿日期: 1998-02-03. 第一作者: 谭涓, 女, 1973 年生, 博士生.

联系人: 刘中民. Tel: (0411)4685510; E-mail: zml@rose.dicp.ac.cn.

在 KYKY 的 H-660 型电子显微镜上获得。

1.3 固液相样品组成的测定 采用 Bruker DRX-400 型 NMR 谱仪,液体探头,进行不同晶化时间液相样品结构组成的测定。 ^{31}P 的外标为 85% 的 H_3PO_4 。原粉样品的红外骨架振动光谱采用 KBr 压片法,利用 PE983 型红外光谱仪测定。采用 Bruker DRX-400 型 NMR 谱仪,应用 MAS 和 CP/MAS 技术,测定合成样品的 ^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P 等核的 NMR 谱。 ^{29}Si 的外标选用 DDS(三甲基硅丙磺酸钠), ^{27}Al 的外标为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ^{31}P 的外标为 85% 的 H_3PO_4 。 ^{27}Al 选用小搬倒角,脉冲宽度为 0.8 s。硅的弛豫延迟为 4 s。样品的旋转速度: ^{27}Al 核为 8000,其它核为 4000。实验中均采用高功率 ^1H 去偶。

2 结果与讨论

2.1 SAPO-34 晶化过程及无硅对照实验中产物晶相变化 不同晶化时间的 SAPO-34 样品的 SEM 照片见图 1。其晶化过程可分为三个阶段^[13]: 晶化初期(<0.5 h)为分子筛晶核形成的诱导期,晶化中期(0.5~2.5 h)为分子筛晶粒的生长期,晶化后期(>2.5 h)为晶化过程的完成期。在整个晶化过程中没有发现 AIPO-34 分子筛晶相的生成。

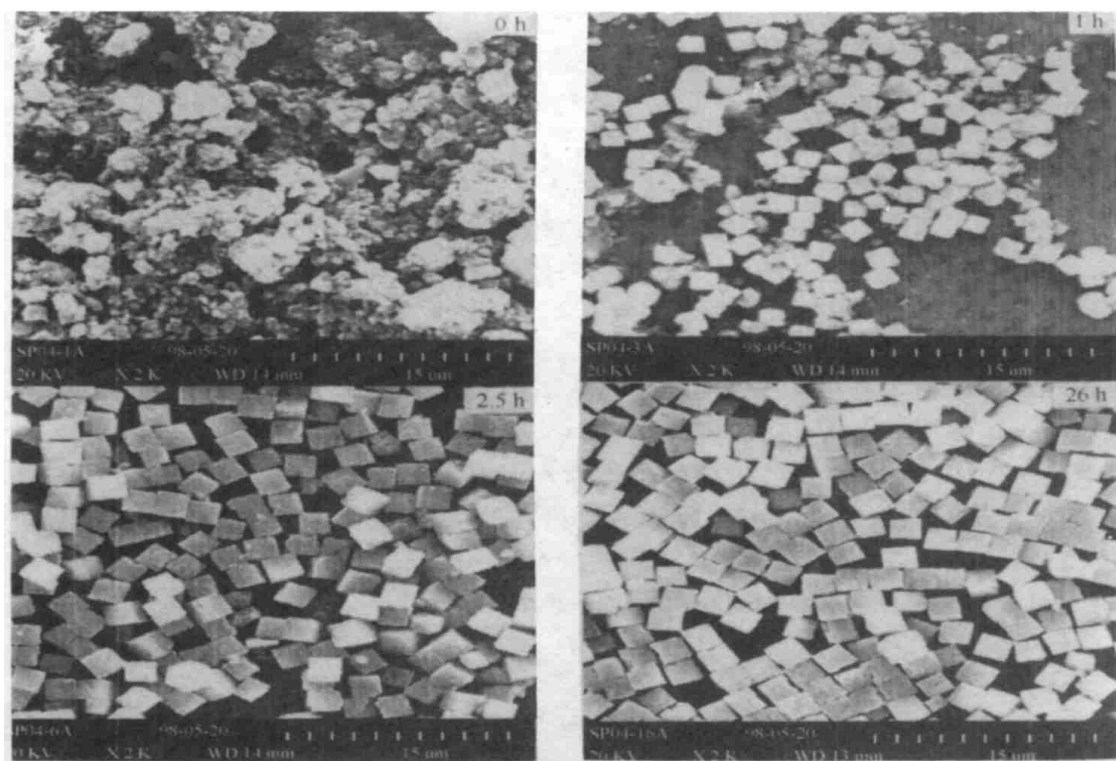


图 1 不同晶化时间的 SAPO-34 样品的 SEM 照片

Fig 1 Scanning electron micrographs of as-synthesized SAPO-34 samples at different crystallization time

文献中普遍认为, SAPO-34 分子筛是 Si 同晶取代 AIPO-34 的结果。为验证这一结论,我们做了与 SAPO-34 分子筛合成过程相同的无硅源合成体系的对照实验,即合成 AIPO-34 的实验。其 XRD 测试结果见图 2。SAPO-34 分子筛合成体系在晶化时间达 1 h 后即有明显的 SAPO-34 晶相生成^[13],而相应的无硅对照实验体系中晶化时间达 1 h 时并没有 AIPO-34 分子筛晶相出现,说明 SAPO-34 分子筛的生成并不是硅原子同晶取代 AIPO-34 的结果。晶化时间达 2 h 后,反应体系中出现与 SAPO-34 分子筛晶相相似的衍射峰,其中 2 为 9.46 处的衍射峰位置与 SAPO-34 分子

筛 9.52 处的峰位置基本相同,位于 20.80 处的衍射峰略向右偏移,而位于 16.85 处的衍射峰与 SAPO-34 分子筛 16.55 处的衍射峰比较,向右侧偏移的程度较大,说明样品衍射峰位置的变化并不是系统误差造成的.同时,对照实验中晶化时间为 2 h 的样品的 XRD 谱上还有一些小的衍射峰,随着晶化时间的延长,这些小峰强度逐渐增大,它们是 AIPO-5 分子筛的特征峰^[14],因此,无硅源合成实验产物为该未知分子筛和 AIPO-5 的共晶相,无法得到纯晶相的未知样品.

表 1 元素的鲍林离子半径^[16]
Table 1 Pauling radius of ions

Ion	Pauling radius (nm)	Radius rate $R_{T^+}/R_{O^{2-}}$
O^{2-}	0.140	1.0
Al^{3+}	0.050	0.357
Si^{4+}	0.041	0.293

研究结果表明,纯相的 AIPO-34 分子筛很难合成,但在 Si 或金属原子的存在下则容易得到具有相似菱沸石结构的 SAPO-34 或 MeAPO-34 分子筛^[15].理论上,Al 和 Si 的原子序数相近,其鲍林离子半径也非常相近(表 1),因此 AIPO-34 分子筛结构与 SAPO-34 相比较键长键角的变化对晶面的影响不会引起衍射峰位置的较大偏差.因此, Si 含量降低所引起的组成改变不应是造成上述结果的主要原因,这一现象应与 Si 进入分子筛的机理有关.

2.2 SAPO-34 晶化过程中液相化学环境的变化 从初始凝胶的制备到分子筛的晶化过程中,我们采用液相 NMR 技术对 SAPO-34 合成过程中液相组成和化学环境随时间的变化进行了监测.由于液相探头会产生很强的铝背景和硅背景,掩盖液相中不同结构的硅铝原子的共振信号,而且液体谱比较复杂,要正确归属是非常困难的,因此只能根据合成过程中不同时间液相样品的³¹P NMR 谱,对反应体系中液相化学环境变化进行解释(如图 3 所示).其中样品 a 为加入计量的铝源、磷源和硅源后经搅拌制成的混合凝胶中分离得到的液相样品,样品 b 为加入模板剂后得到的液相样品,0h 样品为经老化处理得到的晶化反应初始时刻的液相样品.

由图 3 可见,在整个合成过程中,液相样品的³¹P NMR 谱中都有一个主峰,说明在各个样品中大部分的磷以一种状态存在.未加入模板剂的液相样品 a 的 NMR 谱中主峰位置(-3.4)与加入模板剂后一系列样品的谱图中出现的主峰位置(-1.0 ~ -2.0)有较大的差异,说明加入模板剂后,混合凝胶中液相的化学环境有了较大的变化,这是由于三乙胺自身很强的碱性造成反应体系中 pH 值的变化,从而引起了反应物化学状态的变化.令人感兴趣的是,在加入模板剂后(样品 b),主峰右侧从 -2.0 到 -8.7 范围内出现一些小的共振峰,经过老化处理后(样品 0 h)这些小峰的强度明显增强,随着晶化过程的进行这些小峰的强度迅速减弱,至 2.5 h 小峰强度变化减慢,26 h 后小峰基本消失.

我们认为,这些小峰的出现及其相对强度的变化与 SAPO-34 晶化过程中结构单元的形成及扩大直接相关.加入模板剂后,液相中的 SiO_2 , PO_4^{3-} 和 AlO_4^{5-} 四面体在其结构导向的作用下按照

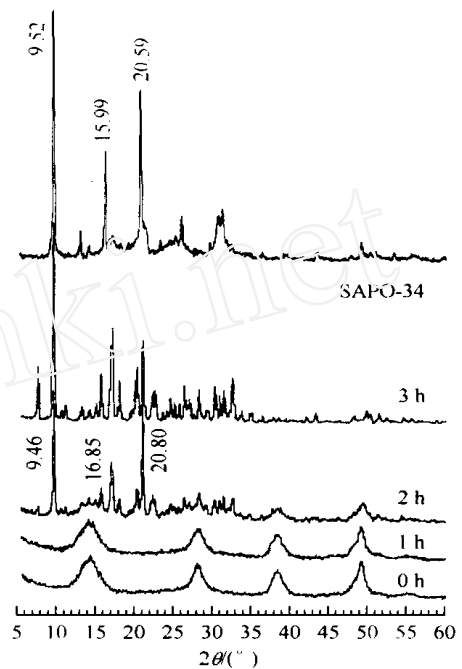


图 2 对照实验中不同晶化时间样品的 XRD 谱
Fig 2 XRD spectra of SAPO-34 and as-synthesized samples at different crystallization time without addition of silicon source

一定的顺序和取向重新排列,形成少量的 SAPO-34 的初级结构单元. 经老化处理得到的初始凝胶的液相样品(0 h)中,反应物的化学状态没有大的变化,但小峰强度的增大表明模板剂的作用更加明显. 这一现象说明在初始凝胶的制备过程中,模板剂的添加和混合凝胶的老化处理对晶化过程的进行起着关键性的作用. 此后,随着温度的升高,晶化过程开始,这些初级结构单元缩聚反应形成晶核,晶核长大形成晶粒,小峰强度减弱,晶化时间达 2.5 h,晶化基本完全,此后,随着晶化时间的延长,晶化速度减慢,液相组成趋于均一.

2.3 晶化过程中固相结构微环境的变化 红外骨架振动光谱的测试结果表明, SAPO-34 分子筛晶核的形成过程既是一个硅氧四面体、磷氧四面体和铝氧四面体由无序排列的胶团结构到有序排列的晶格骨架的重排过程,同时又是羟基缔合脱水形成 SAPO-34 分子筛特征骨架结构的过程^[13]. 另外,在初始反应物的固相胶团结构中,就有明显的 Si—O 键的伸缩振动峰和硅氧四面体结构的弯曲振动峰,随着晶化过程的进行及 SAPO-34 晶核的形成, Si 原子进入分子筛的晶格骨架.

同 IR 结果相对应的是,在晶化初期(~ 0.5 h),样品的³¹P NMR 谱和²⁹Si NMR 谱中就有与 SAPO-34 分子筛晶格骨架中的 P(4Al)和 Si(4Al)结构相同位置的小的共振峰出现,说明晶化初期的固相样品中存在少量与 SAPO-34 分子筛晶格骨架中类似的磷、硅结构; ²⁷Al NMR 谱中,由于铝原子受水和模板剂作用的影响较大,掩盖了不同结构微环境的铝原子的信号^[13]. 对 0 h 的样品进行焙烧脱水处理的结果表明,在晶化初期²⁷Al NMR 谱中也有与 SAPO-34 晶格骨架中类似的铝结构(见图 4),说明在加入模板剂后经老化处理的初始反应物介质中已经形成了类似 SAPO-34 分子筛的初级结构, SAPO-34 分子筛的晶核就是在这些初级结构的基础上缩聚长大形成的. 同时,²⁹Si NMR 谱的结果也清楚地表明, Si 原子直接参与了 SAPO-34 分子筛晶核的形成及晶粒的长大过程.

²⁷Al, ³¹P 和 ²⁹Si NMR 谱结果表明,晶化 1 h 后,开始出现 SAPO-34 分子筛的特征谱峰, ²⁷Al NMR 谱在 $\delta = 38$ 处出现很强的共振峰,对应于 SAPO-34 分子筛骨架中四配位的铝原子, ³¹P 和 ²⁹Si NMR 谱分别在 $\delta = -27.4$ 和 -90.5 处出现单峰,分别对应于 SAPO-34 分子筛晶格骨架上 P(4Al)和 Si(4Al)结构^[13]. 晶化时间达 2.5 h 后, ²⁷Al NMR 谱在 $\delta = 8$ 处的共振峰出现明显的位移(移至 12 处),对应于 SAPO-34 分子筛骨架中由于模板剂的存在而形成的六配位的铝原子^[7-9,17-19],说明晶化过程已基本完成. 进入晶化后期, ²⁷Al 和 ³¹P NMR 谱都没有明显的变

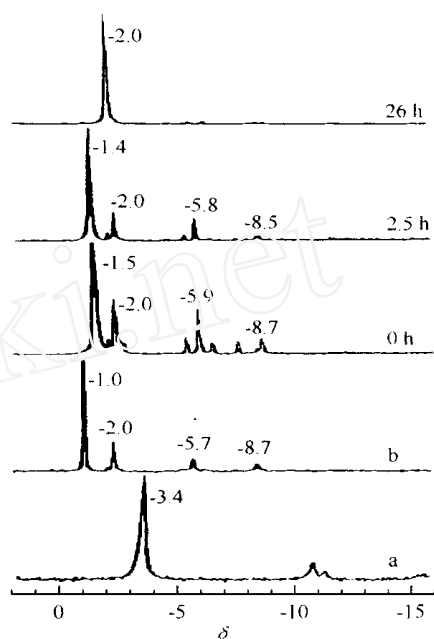


图 3 晶化过程中液相的³¹P NMR 谱
Fig 3 ³¹P NMR of liquid samples during crystallization process

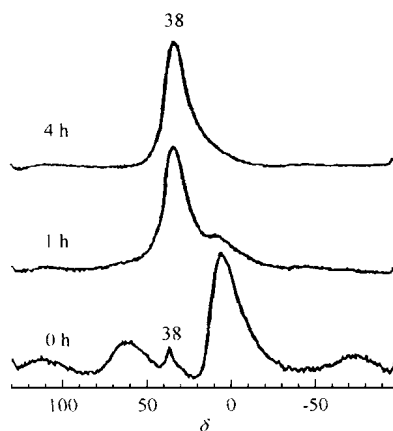


图 4 不同晶化时间的焙烧脱水样品的
²⁷Al NMR 谱
Fig 4 ²⁷Al MAS NMR spectra of SAPO-34 samples calcined and hydrated

化;而 ^{29}Si NMR 谱在晶化时间达 10 h 后,在 $\delta = -94.4, -99.6, -104.3$ 和 -109.8 等处出现多种硅结构的共振信号,它们分别对应于 $\text{Si}(3\text{Al}), \text{Si}(2\text{Al}), \text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$ 等结构微环境,说明 Si 通过取代方式进入分子筛骨架形成 $\text{Si}(n\text{Al}) (n=0\sim 3)$ 结构。

2.4 Si 进入 SAPO-34 分子筛骨架的方式和机理 在固体 NMR 实验中,不同晶化时间样品的用量及采集时间等技术条件的一致保证了样品数据之间的可比性。将原粉样品的 $^{27}\text{Al}, ^{31}\text{P}$ 和 ^{29}Si MAS NMR 谱进行拟合积分可以分别计算出进入 SAPO-34 晶格骨架中的四配位铝及骨架磷、硅的相对含量,得到它们的相对含量随晶化时间的变化曲线(见图 5)。

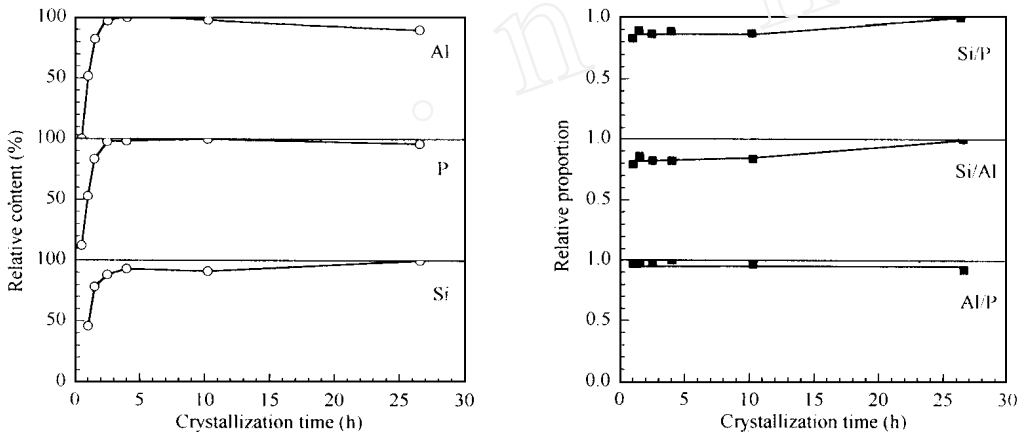


图 5 SAPO-34 骨架中 Al, P, Si 相对含量及相对比例随晶化时间的变化
Fig 5 Changes of the relative content and relative proportion of Al, P and Si in the as-synthesized SAPO-34 samples with the crystallization time

IR 和 NMR 的结果表明,硅参与了晶化诱导期内 (< 0.5 h) 晶核的形成过程,结晶 1h 后,开始形成 SAPO-34 晶粒时,硅就已经进入骨架,形成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构,骨架硅的相对含量为最高含硅量的 50% 左右;随着晶化时间的延长,骨架硅含量持续增长,晶化 2.5 h 时,骨架硅的相对含量达最高含硅量的 90% 左右;晶化后期少量硅以取代方式进入分子筛骨架。但是,在晶化前期 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构的形成并不能排除硅取代磷机理的共同作用^[13]。因此,我们考察了晶化过程中 Si, P 和 Al 进入分子筛骨架的相对比例(见图 5)。结果表明,在整个晶化过程中,Al 与 P 进入骨架的相对比例基本恒定(约为 0.95);在晶化前期, Si/P 和 Si/Al 的相对比例也基本恒定,说明晶化前期 Si, P 和 Al 以一定的相对比例和速率同时进入 SAPO-34 分子筛骨架。这一结论基本上可以排除硅取代机理的作用,说明晶核形成和晶粒长大的过程中,硅原子直接参与晶化反应生成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构。晶化后期 (> 2.5 h),晶化速度减慢,晶化 10 h 后, $\text{Si}(3\text{Al}), \text{Si}(2\text{Al}), \text{Si}(1\text{Al})$ 及 $\text{Si}(0\text{Al})$ 结构的出现和 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构的生长,说明少量硅以同时取代一对磷铝原子或单独取代一个磷的方式进入骨架。

致 谢 感谢郭文珪老师(IR)、黄兴云老师(XRD)和金美芳老师(SEM)给予的大力支持与协作。

参 考 文 献

- 1 Lok B M, Messina C A, Lyle P R *et al.* USP 4 440 871, 1984
- 2 Liang J, Li H Y, Zhao S Q *et al.* *Appl Catal*, 1990, **64**: 31
- 3 Seshan K. *Appl Catal*, 1988, **41**: 341
- 4 Inui T. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **105**: 1441

- 5 Lok B M, Messina C A, Lyle P R *et al.* *J Am Chem Soc*, 1984, **106**: 6092
- 6 须沁华. 石油化工, 1988, **17**(3): 186
- 7 Zbrowius B, Loffler E, Hunger M. *Zeolites*, 1992, **12**(2): 167
- 8 Prakash A M, Unnikrishnan S. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, **90**(15): 2291
- 9 Ashtekar S, Chilukuri S V V, Chakrabarty D K. *J Phys Chem*, 1994, **98**(18): 4878
- 10 Borade R B, Clearfield A. *J Mol Catal*, 1994, **88**: 249
- 11 Schnabel K H, Fricke R, Grnus I *et al.* *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1991, **87**(21): 3569
- 12 Sastre G, Lewis D W, Richard A C. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(27): 5249
- 13 谭涓, 刘中民, 何长青 等. 催化学报, 1998, **19**(5): 436
- 14 Treacy M M J, Higgins J B, Von Ballmoos R. *Zeolites*, 1996, **16**: 323
- 15 Chakrabarty D K, Ashtekar S, Prakash A M *et al.* *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **105**: 517
- 16 何福成 等. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979. 252
- 17 Anderson M W, Sulikowski B, Barrie P J *et al.* *J Phys Chem*, 1990, **94**(7): 2730
- 18 Blackwell C S, Patton R L. *J Phys Chem*, 1984, **88**(25): 6135
- 19 Blackwell C S, Patton R L. *J Phys Chem*, 1988, **92**(13): 3965

METHOD AND MECHANISM OF Si INCORPORATION INTO LATTICE OF SAPO-34 MOLECULAR SIEVE

Tan Juan, Liu Zhongmin, He Changqing, Liu Xianchun, Han Xiuwen,
Zai Runsheng, Bao Xinhe

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract In the crystallization process of small pore molecular sieve SAPO-34, a series of samples were withdrawn by a self-designed apparatus and characterized by XRD, SEM, IR and NMR techniques. The crystalloid, structure and composition changes of the liquid and solid samples during the crystallization process were investigated in order to get evidence for the method and mechanism of Si incorporation into SAPO-34 lattice. It was shown that there is no the crystalloid of ALPO-34 produced in the synthesis process. The template and the aging are crucial for the later crystallization of SAPO-34. According to IR and NMR studies, Si atoms directly take part in the formation of the crystal nucleus and the growth of the crystal grains other than substitute for P atoms in the initial stage (< 2.5 h) of the crystallization. It can be ruled out that the replacement of the P atoms by Si for the increase of the Si content in the initial stage (< 2.5 h) of the crystallization. It was found that the relative content of Si increased slightly with slight decrease of Al and P after 10 h. The increase of Si(4Al) and appearance of the Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) and Si(0Al) in the later stage suggested that the substitution of the Si atoms for the P and for the P-Al pair took place.

Key words SAPO-34 molecular sieve, synthesis, characterization

(Ed L YX)