

文章编号: 1000-5862(2012)03-0301-03

一种新型磷酸硅铝分子筛的合成及表征

罗五魁¹, 陈 峰¹, 颜桂炆², 叶 楠¹

(1. 宁德师范学院化学与环境科学系, 福建 宁德 352100; 2. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350108)

摘要: 采用水热合成法, 以三乙烯四胺(TETA)为模板剂, 磷酸、正硅酸乙酯、乙酸镁及氢氧化铝为原料, 通过调节模板剂的用量、晶化温度、晶化时间和 pH 值, 合成出含镁的磷酸硅铝分子筛, 原料的物质的量之比为 $n(\text{P}): n(\text{Si}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{Ni}): n(\text{Al}): n(\text{TETA}) = 1.00: 0.25: 0.18: 0.51: 30.00: 0.65$, 晶化温度为 150~170 °C, pH 值为 6.0, 晶化时间为 24 h.

关键词: 分子筛; 磷酸硅铝; 水热合成

中图分类号: O 614.3⁺1

文献标志码: A

0 引言

近年来, 过渡金属作为杂原子进入沸石或微孔磷酸铝分子筛的组成骨架后, 过渡金属磷酸盐的合成、结构性能的研究得到了较快发展. 目前, MeAPO- n 系列中Me已发展为包括非金属在内的几十种阳离子, 如 Li^+ 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{2+} 、 Sn^{4+} 、 V^{5+} 等. 若将Si和Me同时引入到 AlPO_4-n 骨架中则可以得到 MeSAPO- n 系列分子筛^[1]. 现已见报道的在不同模板剂作用下得到的SAPO- n 分子筛及其衍生物已达几十种, 有-5、-8、-9、-11、-12、-14、-16、-17、-18、-20、-21、-22、-23、-24、-25、-31、-34、-35、-37、-40、-41、-42、-44、-54及-56等型号.

随着磷酸硅铝分子筛种类不断地发展, 其在石油化工、环境保护、精细化工以及现代工业等领域有很大的应用前景^[2-7]. 在催化过程中, 若使用大孔结构的分子筛催化剂, 其使用寿命可以得到延长, 但对低碳烯烃的选择性会降低; 若使用小孔结构的分子筛催化剂, 可提高对低碳烯烃的选择性, 但在反应过程中其催化性能降低, 使用寿命较短. 因此, 合成制备新型的磷酸硅铝分子筛已经成为分子筛研究领域的重要课题. 本文着重探索利用三乙烯四胺为模板剂, 采用传统的水热合成法合成新型含镁分子筛, 并对合成的分子筛结构和性能进行表征.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

氢氧化铝(A.R., 天津大茂化学试剂厂); 质量分

数为 85%的磷酸(A.R., 天津福晨化学试剂厂); 正硅酸乙酯(C.P., 上海国药集团化学试剂有限公司); 乙酸镁(A.R., 天津福晨化学试剂厂); 三乙烯四胺(C.P., 上海国药集团化学试剂有限公司). 氨水(上海国药集团化学试剂有限公司)、乙酸(上海国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯试剂.

聚四氟乙烯内衬高压反应釜(50 mL, 烟台科立), AF-1 电热干燥箱, 美国 FFI 公司 Quanta 200 型扫描电子显微镜, 日本理学公司 D/Max2550VB+/PC 型 X-射线衍射仪, 德国耐驰公司 STA409 PC 型同步热分析仪.

1.2 实验步骤

在定量的磷酸中加入适量蒸馏水、正硅酸乙酯, 快速搅拌, 待正硅酸乙酯完全水解后, 加入适量的乙酸镁, 搅拌使其完全溶解, 然后再加入氢氧化铝及模板剂三乙烯四胺, 搅拌均匀后用乙酸或氨水调节溶液的 pH 值, 最后装入聚四氟乙烯内衬的应釜中, 在烘箱中于 130~200 °C 下晶化 1~7 d, 取出观察晶体形貌.

1.3 样品表征

(1) 扫描电子显微镜(SEM): 用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜拍摄合成的分子筛形貌照片, 并确定晶体粒径大小.

(2) 粉末 X-射线衍射(XRD): 用日本理学公司生产的 D/Max2550VB+/PC 型 X-射线衍射仪鉴定合成分子筛的物相. 工作条件为铜靶、 K_α 辐射、 $\lambda=0.15406$ nm、石墨单色器、线焦点、管压 40 kV、管流 30 mA、扫

收稿日期: 2012-03-01

作者简介: 罗五魁(1982-), 男, 甘肃礼县人, 讲师, 硕士, 主要从事分子筛的合成及其催化性能研究.

描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 得到晶体的衍射数据谱及粉末衍射图.

(3) 热稳定性能: 用德国耐驰公司 STA409 PC 型同步热分析仪测定分子筛的稳定性.

实验条件为空气气氛, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温范围为室温 $\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$, 空气流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 合成反应的影响因素

2.1.1 pH 值的影响 磷酸硅铝分子筛一般是在弱酸性介质中合成的, pH 值过低或过高均不利于合成分子筛. 实验表明, 在合成体系中生成晶体的适宜 pH 值为 6.0. 当 pH 值 <5.1 时, 无晶体产生; 当 pH 值 >7.5 时, 则产生大量的碎晶.

2.1.2 晶化温度的影响 分子筛是一种亚稳态结构, 合成时须在一定温度范围内晶化. 温度太低达不到其合成反应的活化能, 原料不会发生反应; 温度过高, 则易由亚稳态的分子筛相向稳定态的致密相转变. 实验结果表明, 合成过程较理想的温度为 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$.

2.1.3 晶化时间的影响 晶化时间是同晶化温度相关的因素, 温度低则所需晶化时间较长, 温度高则所需晶化时间较短, 而在同一晶化温度下, 晶化时间不足则晶化不完全. 实验表明, 晶化时间约需 24 h 可完全晶化, 延长时间至 7 d 其晶形没有变化, 说明该晶体在体系中是稳定的.

2.2 晶体形貌与晶相

以三乙烯四胺为模板剂, 当原料配比(摩尔比)为 $n(\text{P}): n(\text{Si}): n(\text{Mg}): n(\text{Al}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{TETA}) = 1.00: 0.25: 0.18: 0.51: 30.00: 0.65$ 时, 合成的分子筛形貌见图 1, 该分子筛的粒径约 $110\text{ }\mu\text{m}$.

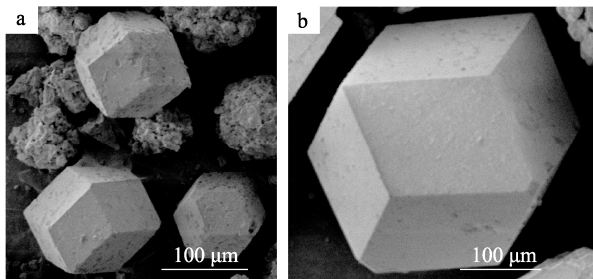


图 1 分子筛的 SEM 照片

分子筛原粉的衍射谱图见图 2, 与标准 PDF 卡片对比, 没有发现与其相同的谱图, 将其命名为 MgSAPO-100 型分子筛.

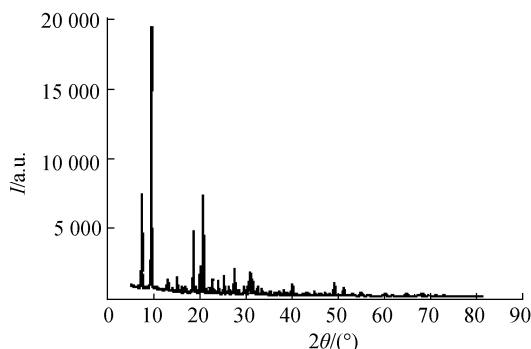


图 2 分子筛的 XRD 谱图

2.3 热稳定性分析

分子筛的 DTA-TG 曲线见图 3. 由图 3 可知, 在加热过程中, 分子筛在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间质量损失约为 3.25%, 此过程为吸附水的热脱附过程; 在 $220\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之间质量损失约为 10.75%, 说明模板剂开始热裂解, 所以在高温煅烧脱模板剂过程中, 煅烧的最佳温度选择在 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$; 在 500°C 以后质量无明显损失.

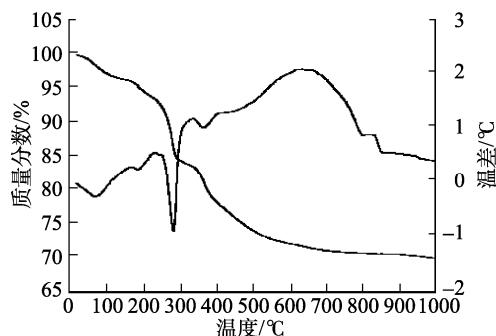


图 3 分子筛的 DTA-TG 曲线

3 结论

在三乙烯四胺体系中, 以氢氧化铝、磷酸、正硅酸乙酯、乙酸镁为原料, 合成得到分子筛原粉, 合成反应的优化条件是原料配比(摩尔比)为 $n(\text{P}): n(\text{Si}): n(\text{Mg}): n(\text{Al}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{TETA}) = 1.00: 0.25: 0.18: 0.51: 30.00: 0.65$, 其晶化时间为 24 h, 晶化温度为 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$, pH 值为 6.0. 粉末 X-射线衍射分析和扫描电子显微镜分析表明, 所得分子筛在合成范围内具有较高的纯度和结晶度, 通过差热-热重曲线可知, 所得分子筛具有较好的热稳定性.

4 参考文献

- [1] 毛海立. 磷酸硅铝分子筛(SAPO- n)的合成及应用简介 [J]. 黔

- 南民族师范学院学报, 2001(6): 51-54.
- [2] 徐玲, 徐海燕, 吴通好, 等. 新型复合分子筛的合成和催化应用[J]. 催化学报, 2006, 27(12): 1149-1158.
- [3] 崔晓燕, 王雷, 沈健. 分子筛催化剂在苯与烯烃烷基化中的研究进展 [J]. 化学研究, 2010, 21(3): 92-96.
- [4] 马守涛, 王东青, 吴显军, 等. 复合分子筛催化剂的重油加氢裂化性能 [J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(8): 38-41.
- [5] 王姗, 窦涛, 李玉平, 等. 一类新颖的介孔-微孔复合分子筛的合成 [J]. 科学通报, 2005, 50(1): 24-27.
- [6] 徐如人, 庞文琴, 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 自然科学出版社, 2004.
- [7] Liu Qiying, Wu Wenliang, Wang Jun, et al. Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2004, 76(1): 51-60.
- [8] Ooi Y S, Zakaria R, Mohamed A R, et al. Catalytic conversion of fatty acids mixture to liquidfuel and chemicals over composite microporous/mesoporous catalysts [J]. Energy Fuels, 2005, 19(3): 736-743.
- [9] Liu Chunying, Liu Yunqi, Li Wangliang, et al. Hydrogenation of naphthalene on HY/MCM-41 composite supported sulfided Ni-Mo catalysts [J]. Pet Sci Technol, 2006, 24(2): 207-215.
- [10] 罗五魁, 陈峰, 叶楠. 分子筛的催化应用 [J]. 科技创新与生产力, 2012(3): 90-92.
- [11] 徐玲, 朱广山, 储彬, 等. 一种新型介孔磷酸硅铝(SAPO)分子筛的合成及表征 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(9): 1585-1588.
- [12] 田鹏, 许磊, 刘中民, 等. 新型磷酸硅铝分子筛 SAPO-56 的合成与表征 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(6): 991-994.

The Synthesis and Characterization for a Novel of Silicoaluminophosphate Molecular Sieve

LUO Wu-kui¹, CHEN Feng¹, YAN Gui-yang², YE Nan¹

(1. Department of Chemistry and Environmental Science, Ningde Normal University, Ningde Fujian 352100, China;
2. School of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian 350108, China)

Abstract: Using triethylenetetramine (TETA) as template and phosphate acid, tetraethyl orthosilicate, magnesium acetate and aluminum hydroxide as raw material, the raw powder of silicoalum inophosphate molecular sieves containing magnesium was synthesized by hydrothermal synthesis method with adjusting the dosage of the template, the crystallization temperature, the crystallization time and the pH value. Then, molecular sieves containing magnesium was prepared by using the raw powder of silicoalum inophosphate molecular sieves and roasting 4-20 h at 300-350 °C. The optimum molar ratios of raw materials are $n(\text{P}): n(\text{Si}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{Ni}): n(\text{Al}): n(\text{TETA}) = 1.00: 0.25: 0.18: 0.51: 30.00: 0.65$, the crystallization temperature is 150-170 °C, the pH value is 6.0 and the crystallization time is 24 h.

Key words: molecular sieves; silicoaluminophosphate; hydrothermally synthesise

(责任编辑: 刘显亮)