

SAPO-5 及 AlPO_4-5 分子筛表面羟基及酸性的红外光谱研究*

须沁华 严雯珍 徐开俊 江善根**

(南京大学化学系)

摘 要

本文用红外光谱法以重水和吡啶为探针分子考察了 AlPO_4-5 , SAPO-5 和 HZSM-5 分子筛上的表面羟基和酸性质。结果表明, 在 SAPO-5 上 3745cm^{-1} , 3677cm^{-1} , 3630cm^{-1} 和 3520cm^{-1} 附近出现四个羟基谱带, 并且都是酸性羟基, 而 AlPO_4-5 仅在 3677cm^{-1} 和 3630cm^{-1} 处存在两个非常微弱的羟基峰。吡啶吸附的红外光谱实验结果进一步表明 SAPO-5 上同时存在 B 酸和 L 酸中心。从氨的程序升温脱附谱明显看出 HZSM-5 沸石上存在有强酸和中强酸两类酸中心, 而 AlPO_4-5 和 SAPO-5 上只有中强酸这一类酸中心, 其总酸量和酸强度的大小次序为: HZSM-5 > SAPO-5 > AlPO_4-5 。

关键词: 磷酸铝分子筛, 磷酸硅铝分子筛, 表面羟基和酸性质, 红外光谱

磷酸铝 (AlPO_4-n) 及磷酸硅铝 (SAPO- n) 两类分子筛都是由美国联合碳化物公司于 80 年代才开发出来的新型分子筛, 可用作为催化剂和催化剂载体, 这两类分子筛皆用有机胺或季胺盐作为模板剂, 用水热法合成^[1,2]。根据文献报道^[3], AlPO_4-n 系列分子筛骨架中, PO_4 和 AlO_4 四面体交替出现, 因此, 其骨架为中性, 并且没有离子交换性能, 呈现弱酸性的催化性能。在合成磷酸硅铝分子筛时, 当硅等比取代骨架中的磷及铝原子时, 骨架仍为中性, 当硅取代骨架中的铝原子时, 骨架应呈正电性, 若硅取代骨架中的磷原子后, 则骨架应呈负电性, 并且具有阳离子交换性能及 B 酸中心^[4]。但是有关这两类分子筛的表面羟基、表面酸性等尚未见到文献的详细报道。

AlPO_4-5 分子筛在磷酸铝分子筛中具有最大孔径, 即 0.8nm , 其结构已被测定^[5]。SAPO-5 分子筛具有与 AlPO_4-5 相同的结构^[4]。本文用红外光谱及 TPD 等方法研究了 AlPO_4-5 及 SAPO-5 分子筛的表面羟基和表面酸性。

一、实 验

1. 样品制备

AlPO_4-5 和 SAPO-5 样品采用水热法合成^[6-9], 以三乙胺为模板剂, 其反应混合物配比

1987 年 12 月 18 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 南京大学现代分析中心。

为: $1.5\text{Et}_3\text{N} \cdot 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{SiO}_2 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, 反应混合物在 200°C 静止晶化, 然后进行离心分离、洗涤和干燥即得 SAPO-5 样品, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 样品除反应混合物中不加 SiO_2 外, 其余与 SAPO-5 合成方法相同。以上样品的化学组成为: $\text{AlPO}_4\text{-5}$: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.96\text{P}_2\text{O}_5$; SAPO-5: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.81\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.36\text{SiO}_2$ 。

HZSM-5 样品为无胺合成的 ZSM-5¹⁾ 经 NH_4NO_3 溶液进行六次交换焙烧所得。其化学组成为: HZSM-5: $0.01\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 43.6\text{SiO}_2$ 。

在进行表面羟基、表面酸性和催化性能测定之前, 所用的样品均经 600°C 空气中焙烧 7h。

2. 红外光谱测定

红外光谱测定是在 Nicolet 170 SX FT-IR 光谱仪上进行, 扫描次数为 100 次, 样品在 8 吨压力下制成 $7.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的薄片, 红外池窗口采用 CaF_2 晶片, 所有红外光谱图均在室温下测得。

3. 程序升温脱附

氮在样品上的程序升温脱附图谱用气相色谱技术测定, 载气为 N_2 , 样品用量为 100mg, 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C 活化 2h; N_2 流速为 $100\text{ml}/\text{min}$, 于 80°C 吸附 NH_3 , 然后在该温度下吹扫 3h 后进行 TPD 实验。

二、结果与讨论

1. 红外光谱研究表面羟基

为了考察 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 SAPO-5 样品上的表面羟基, 样品在不同温度及 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 真空度下脱附 2h, 随后进行红外光谱测定。发现在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 样品上由室温到 350°C 脱附后均未有明显的羟基峰出现(图 1a), 只是在 350°C 脱附后谱图的透射率坐标放大 5.5 倍后才发现在 3677 和 3630cm^{-1} 附近出现两个非常微弱的 OH 峰(图 1b)。而在 SAPO-5 样品上在 350°C 同样的脱附条件下却在 3745 , 3677 , 3630 和 3520cm^{-1} 附近出现明显的四个 OH 峰(图 1c)。根据文献[3], 在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 上的 3677cm^{-1} 谱带归属于 P—OH 键的吸收峰, 在 3745cm^{-1} 处的谱带通常在沸石上被认为是骨架中晶格末端或杂质 Si—OH 的吸收峰。同时在 SAPO-5 上出现的 3630cm^{-1} 和 3520cm^{-1} 处的强峰可归属为 Al—OH 的吸收峰。正由于硅原子引入磷酸铝分子筛骨架, 不但使原来极其微弱的 3677 和 3630cm^{-1} 处的吸收峰大大增强, 而且还出现两个新的 3745cm^{-1} 处的 Si—OH 峰及 3520cm^{-1} 处的 Al—OH 峰, 这说明在 SAPO-5 样品中硅原子已进入了骨架。

为了考察表面羟基随脱附温度的变化情况, 我们测定了不同脱附温度下的红外羟基谱。样品处理温度从室温到 500°C , 在 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 下抽空脱附 2h 后的红外光谱图见图 2。

由图 2 看出在 SAPO-5 上的这些羟基峰的频率基本上不随脱附温度的变化而变化。室温下抽脱 2h 后, 只在 $3200\text{—}3700\text{cm}^{-1}$ 间出现一个宽的吸收带, 但未见有明显的羟基吸收峰; 而 Vedrine 对 HZSM-5 的研究以及 Uytterhoeven 对 HY 的研究皆表明, 25°C 下抽脱, 即出现羟基峰^[10,11]。说明 HZSM-5 和 HY 沸石上的羟基峰出现所需脱附温度皆比 SAPO-5 样

1) 该样品由南开大学分子筛厂提供。

品所需温度要低。SAPO-5 上的羟基吸收峰强度随脱附温度的变化关系如图 3 所示。四个羟基吸收峰强度随着脱附温度的上升,在 400℃ 前都明显增加; 3740 和 3677 cm^{-1} 的吸收峰在 300—350℃ 达最大, 350℃ 以后由于发生了明

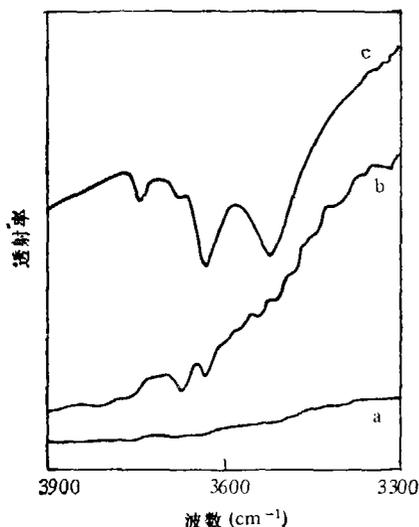


图 1 SAPO-5 和 AlPO_4-5 的红外羟基谱
(a— AlPO_4-5 , b— AlPO_4-5 ; a 透射率坐标放大 5.5 倍, c—SAPO-5)

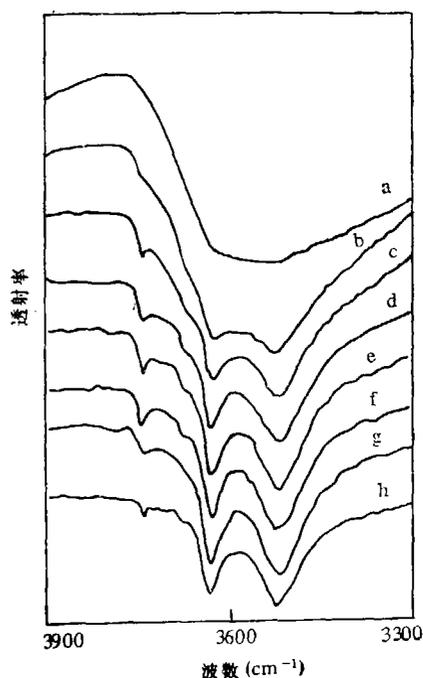
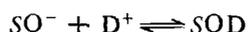
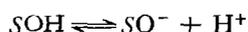


图 2 SAPO-5 在不同脱附温度下的红外羟基谱
(a—室温, b—100℃, c—200℃, d—250℃, e—300℃, f—350℃, g—400℃, h—500℃)

显的脱羟基作用,致使峰强度降低; 3630 和 3520 cm^{-1} 的吸收峰在 350—400℃ 达最大值, 400℃ 以后开始发生明显的脱羟基作用。Vedrine 对 HZSM-5 的研究结果表明, 3740 cm^{-1} 吸收峰在 400℃ 开始脱羟基, 3610 cm^{-1} 吸收峰在 450℃ 开始脱羟基。Ward 发现在 HY 上 3740 cm^{-1} 吸收峰强度开始随温度升高而增强, 在 600—700℃ 之间达最大, 温度继续升高, 就发生了脱羟基作用^[12], 由此可见, SAPO-5 上的羟基比 HY 和 HZSM-5 沸石上的羟基更容易脱除。

2. 吸附重水和吡啶后的红外光谱研究

用重水与 SAPO-5 样品上的羟基进行氘化实验, 样品在 350℃ 真空度为 1.33×10^{-3} Pa 脱附 2h 后降到室温或 200℃, 与 D_2O 在 1.6×10^3 Pa 的蒸气压下接触 2 或 20min, 在 200℃ 下真空脱附 1h。当交换温度为 200℃ 时, 发现 3745, 3677, 3630 和 3520 cm^{-1} 处的 OH 峰几乎完全消失(图 4a), 而在 2760, 2711, 2676 及 2603 cm^{-1} 处出现相应的 OD 峰, 这种氘化作用可以认为在分子筛表面上发生了下列反应:



式中 S 表示分子筛表面。

我们实验还表明, 即使在室温下 ($\sim 15^\circ$), 仅交换 2min, 这四个羟基也很容易被交换(图

4b), 说明这些 OH 基是处在磷酸硅铝分子筛十二元环的主孔道中, 并且是处在容易被水抵达的位置上.

吡啶吸附的红外光谱常用来表征沸石和其它固体酸的表面酸性质和酸强度, 这也是鉴别

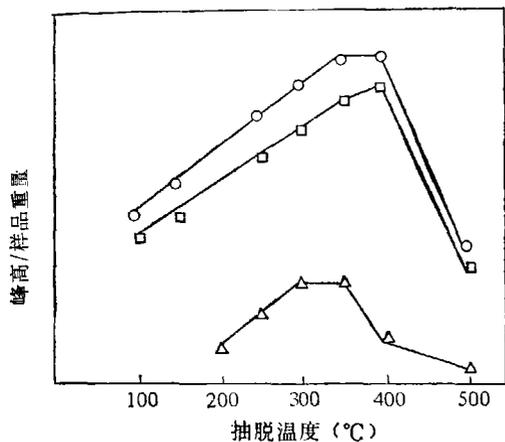


图 3 SAPO-5 的羟基峰强度随抽脱温度的变化 (○— 3630cm^{-1} , □— 3520cm^{-1} , △— 3740cm^{-1})

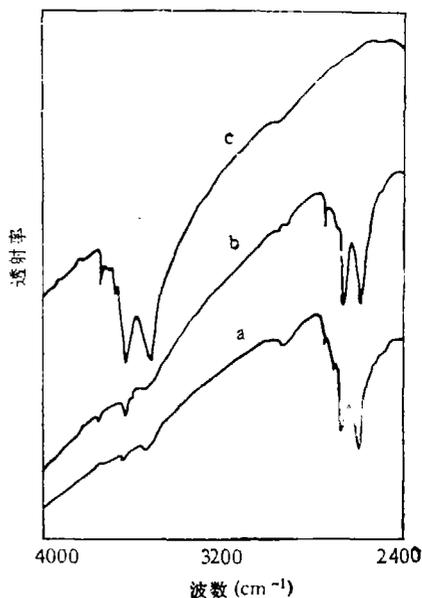


图 4 SAPO-5 不同温度下氧化后的红外光谱 (a— 200°C 氧化 20min, b— 15°C 氧化 2min, c— 400°C 脱附 2h)

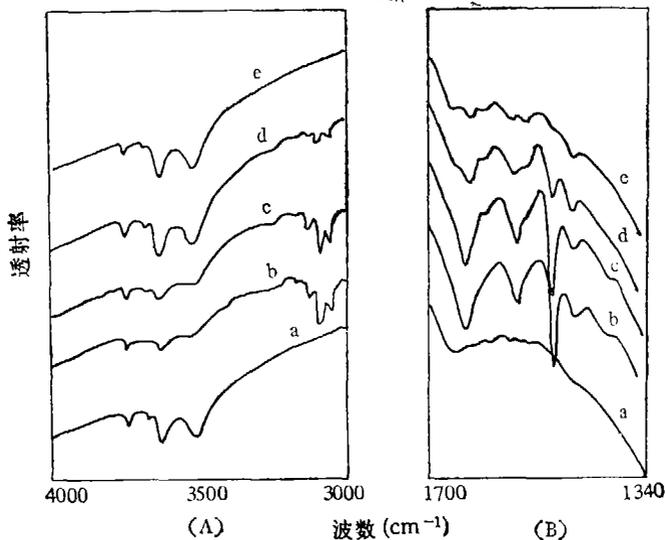


图 5 SAPO-5 吸附吡啶后的红外光谱 (a— 400°C , $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 脱附 2h, b—吸附吡啶后 150°C 抽脱半小时, c—同 b, 250°C , d—同 b 350°C , e—同 b 450°C)

B 酸和 L 酸中心的有力依据. 我们将 SAPO-5 样品在 400°C , $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 真空度下脱附 2h, 随后降温到室温, 和室温下的吡啶饱和蒸气接触 6min, 然后在不同的温度下抽脱半小时, 它们的红外光谱如图 5 所示. 在 150°C 抽脱去过量的及弱吸附的吡啶后, 发现在 $3000-1$

4000 cm^{-1} 范围内的四个 OH 峰的强度明显减弱(图 5(A)-b), 而在 3138, 3102 和 3070 cm^{-1} 处出现化学吸附的 C—H 键伸缩振动谱带; 随脱附温度增加到 400 $^{\circ}\text{C}$, 原有的 OH 峰的强度逐渐恢复, 而化学吸附吡啶峰完全消失(图 5(A)-c). 以上这些现象说明了 SAPO-5 上的四个 OH 基都可以和吡啶分子作用, 所以它们都是酸性羟基.

Vedrine 指出羟基的酸强度可以通过化学吸附吡啶在升温脱附时羟基恢复的快慢程度来判别. 我们发现在 SAPO-5 上 250 $^{\circ}\text{C}$ 抽脱后 3740, 3677 cm^{-1} 吸收峰基本恢复, 因此可认为四个羟基的酸性强弱次序为: 3630~3520 cm^{-1} > 3740~3677 cm^{-1} . 值得指出的是, 3630 和 3520 cm^{-1} 羟基的酸强度差别不大, 而 Ward 进行的 HY 吸附吡啶后的红外光谱实验结果表明, 3640 和 3550 cm^{-1} 羟基都能和吡啶作用, 250 $^{\circ}\text{C}$ 抽脱时 3550 cm^{-1} 峰就能恢复, 3640 cm^{-1} 峰却不能恢复, 这意味着 3640 cm^{-1} 羟基比 3550 cm^{-1} 羟基的酸性强^[12,13]. Hughes 和 White 的实验结果也说明 3640 cm^{-1} 羟基的酸性大于 3550 cm^{-1} 羟基的酸性^[14], 这可能和在 HY 沸石中这两个羟基处于不同的位置有关, 因此表现出酸性的差别. 在 SAPO-5 上 3630 和 3520 cm^{-1} 羟基可能皆处于十二元环的主孔道中, 因此不表现出较大的酸性差异. 另外, 和众多的沸石一样, 3740 cm^{-1} 羟基只表现出很弱的酸性.

由图 5(B) 中观察到 1340—1700 cm^{-1} 范围内有 1635, 1624, 1550, 1490 和 1455 cm^{-1} 谱带出现, 通常把 1550 cm^{-1} 处的谱带归属为吡啶离子 C—C 键伸缩振动的吸收峰, 一般用它来检测 B 酸中心; 把 1455 cm^{-1} 处的谱带归属于配位键合吡啶络合物的 C—C 键伸缩振动的吸收峰, 一般用它来检测 L 酸中心^[10]. 由此可见, SAPO-5 和 HZSM-5 沸石一样, 同时存在 B 酸中心和 L 酸中心.

将 1455 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 峰的峰高随抽脱温度变化的关系绘成图 6. 从图中明显可见表示 B 酸中心的 1550 cm^{-1} 峰随抽脱温度的升高迅速降低, 到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时几乎全部消失; 而表示 L 酸中心的 1455 cm^{-1} 峰降低很少, 450 $^{\circ}\text{C}$ 抽脱时大约只降低了 30%, 此时 SAPO-5 上几乎全部是 L 酸中心. 但根据 Vedrine 所做的吡啶吸附红外光谱实验看出对于 HZSM-5 沸石, 脱附温度直到 690 $^{\circ}\text{C}$ 表征 B 酸中心和 L 酸中心的谱带仍未消失, 这也可说明 SAPO-5 的酸强度

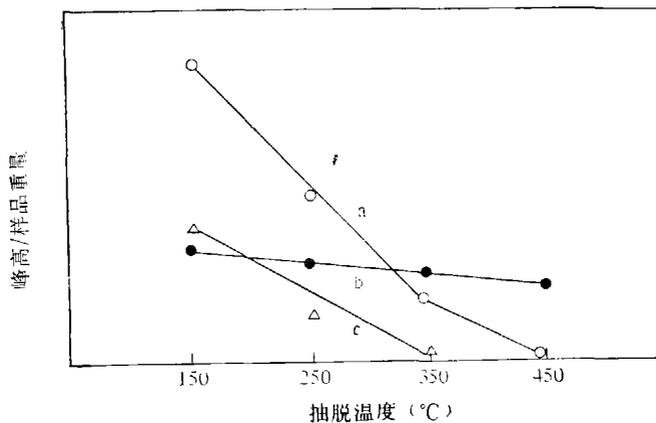
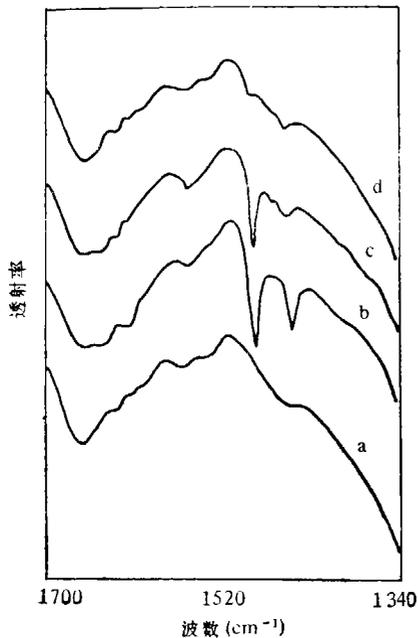
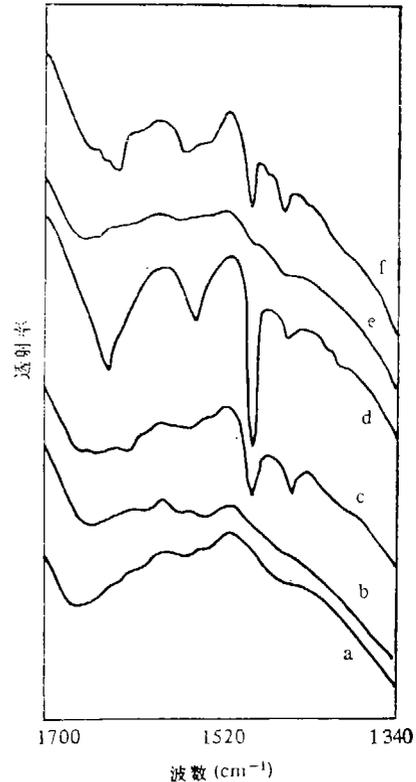


图 6 SAPO-5 与 AlPO_4-5 上 B 酸和 L 酸强度随抽脱温度的变化关系
(a—1550 cm^{-1} , 在 SAPO-5 上, b—1455 cm^{-1} , 在 SAPO-5 上,
c—1455 cm^{-1} , 在 AlPO_4-5 上)

图 7 AlPO_4-5 吸附吡啶的红外光谱图

(a—400°C, 脱附 2h,
b—吸附吡啶后 150°C 抽脱,
c—200°C 抽脱
d—350°C 抽脱)

图 8 AlPO_4-5 和 SAPO-5 吸附吡啶的红外光谱图的比较

(a— AlPO_4-5 , 400°C 抽脱, b—SAPO-5, 400°C 抽脱,
c— AlPO_4-5 , 吸附吡啶后 150°C 抽脱, d—SAPO-5, 吸附
吡啶后 150°C 抽脱, e— AlPO_4-5 , 吸附吡啶后 350°C 抽脱,
f—SAPO-5, 吸附吡啶后 350°C 抽脱)

比 HZSM-5 的要弱得多。

AlPO_4-5 吸附吡啶的红外光谱如图 7 所示, 并和 SAPO-5 上吸附吡啶的红外光谱图进行比较(图 8)。从图中可以看出, 在 150°C 的脱附温度下, AlPO_4-5 上明显可见表征 L 酸中心的 1455cm^{-1} 谱带。同时它的强度和 SAPO-5 上的相近, 而 AlPO_4-5 上表征 B 酸中心的 1550cm^{-1} 谱带强度却极其微弱, 表明 AlPO_4-5 的 B 酸量极少。在 350°C 脱附温度下, AlPO_4-5 上的 1455cm^{-1} 谱带已经消失, 而 SAPO-5 在 450°C 脱附后仍有峰存在, 这说明了 AlPO_4-5 的 L 酸强度比 SAPO-5 的酸强度要弱得多。

3. TPD 研究酸性质

氨在 SAPO-5, AlPO_4-5 及 HZSM-5 上的程序升温脱附谱图如图 9 所示。在我们的实验条件下不会出现弱酸峰, 因此在 HZSM-5 上 200°C 和 380°C 处出现的程脱峰, 分别相对应于中强酸和强酸中心^[15]。与之不同的是, 在 SAPO-5 上呈现一个 240°C 的中强酸峰, 而没有强酸峰出现, 故不存在强酸中心。 AlPO_4-5 上在 200°C 处出现一个中强酸峰, 同样不存在强酸中心, 这和前面的吸附吡啶的红外光谱实验结果是一致的。用外标法计算出在这些样品上的酸中心数目, 列于表 1。

由表中可见, 在我们所用的 HZSM-5 样品上强酸中心数大于中强酸中心数, 而 SAPO-5

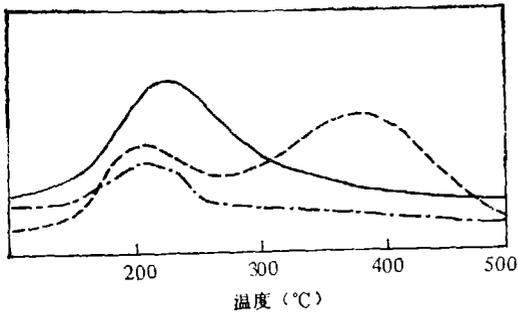


图9 各样品的氨 TPD 谱

(—SAPO-5; ---- AlPO₄-5; --- HZSM-5)

样品上虽然没有强酸中心,但中强酸中心数目却比 HZSM-5 上多。在 AlPO₄-5 上的

表1 酸中心数目

样 品	T_m (°C)	酸中心数/克样品
HZSM-5	200	1.8×10^{20}
	380	4.4×10^{20}
SAPO-5	240	3.3×10^{20}
AlPO ₄ -5	200	0.9×10^{20}

中强酸中心数和酸强度皆比 SAPO-5 上低,并且吡啶吸附的红外光谱实验表明, AlPO₄-5 上主要是 L 酸中心,而只有极少数的 B 酸中心。这也说明了为什么 AlPO₄-5 样品不能作为阳碳离子型反应的催化剂,而 SAPO-5 却对阳碳离子型反应具有良好的催化性能^[16]。

三、结 论

1. SAPO-5 样品上红外光谱测定出在 3745, 3677, 3630 和 3520 cm⁻¹ 附近的四个表面羟基谱带;重水氧化作用表明四个羟基皆易进行氧化,系位于易为吸附物分子抵达的十二元环主孔道壁。

2. 从吡啶吸附的红外光谱结果表明在 SAPO-5 上 B 酸中心和 L 酸中心同时存在,而在 AlPO₄-5 上主要是 L 酸中心和只有极其少量的 B 酸中心。

3. 从 TPD 数据看出在 HZSM-5 上存在中强酸和强酸两类强度的酸中心,而在 SAPO-5 和 AlPO₄-5 上只存在一类中强酸中心,但 AlPO₄-5 上的酸中心数和酸强度皆比 SAPO-5 上低。

4. 鉴于 AlPO₄-5 和 SAPO-5 分子筛的酸性质,未改性的 AlPO₄-5 不能作为阳碳离子型反应的催化剂,而 SAPO-5 却具有良好的催化性能。

参 考 文 献

- [1] Wilson, S. T., Lok, B. M. and Flanigen, E. M., *U. S. Pat.*, 1982; 4, 310, 440.
- [2] Lok, B. M. et al., *ibid.*, 1984, 4, 440, 871.
- [3] Wilson, S. T. et al., *ACS Symp. Ser.*, 218 (1983), —106.
- [4] Lok, B. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 106(1984), 6092.
- [5] Bennett, J. M. et al., *ACS Symp. Ser.*, 218(1983), 109f.
- [6] 须沁华、董家骥、鲍书林、严爱珍, *南京大学学报(化学专刊)*, 1984, 172—173.
- [7] 须沁华、董家骥、严爱珍、金长太, *无机化学*, 1(1985), 74—80.
- [8] 须沁华、董家骥、金长太, *高等学校化学学报*, 7(1986), 391—396.
- [9] Xu Qinhu, Dong Jialu, Yan Aizhen and Jin Changtai, *Proceeding of the International Symposium on Zeolite Catalysis, Siofok/Hungary /May 13—16, 1985*, 99—108.
- [10] Vadrine, J. C. et al., *J. Catal.*, 59(1979), 248.
- [11] Uytterheven, J. B. et al., *J. Phys. Chem.*, 69(1965), 2117.
- [12] Ward, J. W., *J. Catal.*, 9(1967), 225.
- [13] Eberly, P. E. et al., *Adv. Chem. Ser.*, 102(1971), 374.
- [14] Hughes, T. R. and White, H. M., *J. Phys. Chem.*, (1967), 2192.
- [15] Borade, R. B., Hegde, S. G., Kulkarni, S. B. and Ratnasamy, P., *Applied Catalysis*, 13(1984), 27.
- [16] Xu Qinhu, Yan Aizhen, Bao Shulin and Xu Kaijun, *Proceeding of the 7th International Zeolite Conference* (Eds. Murakami, Y., Iijima, A. and Ward, J. W.), Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1986, 835—842.