

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

微波辐射法合成 SAPO-5 分子筛中硅铝比对产物结晶度和甲苯吸附性能的影响

郝志显^{1,*} 赵海涛^{1,2} 王利军^{2,*} 解丽丽² 田震² 李庆华²¹ 同济大学化学系, 上海 200092; ² 上海第二工业大学城市建设与环境工程学院, 上海 201209

摘要: 采用硅溶胶作硅源, 用微波辐射法在酸性条件下(pH=4.5-5.0)合成了 SAPO-5 分子筛, 利用 X 射线衍射(XRD), 傅立叶变换红外光谱(FT-IR), 扫描电镜(SEM)和 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积分析对样品的结晶度、形貌和比表面等进行表征, 考察了晶化原料硅铝比对分子筛结晶度和晶体颗粒长径比(*c/a*)的影响, 测定了分子筛对甲苯的吸附性能. 结果显示, 采用微波辐射法合成的 SAPO-5 分子筛, 在硅铝摩尔比为 0.50 附近生成产物的结晶度最好, 晶体颗粒的长径比最小(约为1.0). 尽管不同硅铝比条件下得到的样品比表面测定结果变化不大, 但对甲苯的吸附实验显示, 在硅铝比为 0.50 时样品的吸附速率和饱和吸附量均达到了最大值. 这与表征所得的结晶度和长径比的变化一致, 即结晶度好, 长径比小的 SAPO-5 分子筛具有更好的甲苯吸附性能.

关键词: SAPO-5 分子筛; 微波辐射法; 硅铝比; 结晶度; 长径比; 甲苯吸附

中图分类号: O647

Effects of Si/Al Molar Ratio on the Crystallinity and Toluene Adsorption of SAPO-5 Synthesized under Microwave Radiation

HAO Zhi-Xian^{1,*} ZHAO Hai-Tao^{1,2} WANG Li-Jun^{2,*} XIE Li-Li² TIAN Zhen² LI Qing-Hua²¹Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; ²School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, P. R. China

Abstract: SAPO-5 molecular sieves were synthesized using high pressure microwave radiation and at pH=4.5-5.0. Effects of silica/alumina (Si/Al) molar ratios of the initial reaction sol-gel on the aspect ratio (*c/a*) of resulting crystal particles and the toluene adsorption capability of the products were investigated. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analyses showed that good crystallinity and low crystal aspect ratio were apparent at a Si/Al molar ratio of 0.50. The highest toluene adsorption rate and quantity was obtained at around the same Si/Al molar ratio of 0.50. BET surface areas were approximately constant despite the products were obtained under the reaction conditions of different Si/Al molar ratios. The agreement obtained from the characterization and adsorption indicates that SAPO-5 molecular sieves with high crystallinity and low aspect ratio are valuable for toluene adsorption.

Key Words: SAPO-5 molecular sieve; Microwave radiation; Si/Al molar ratio; Crystallinity; Aspect ratio; Toluene adsorption

SAPO-5 分子筛是以 PO_4^- 、 AlO_4^- 和 SiO_4 四面体交替构成的十二元环一维孔结构为基本单元的微孔分子筛, 骨架呈负电性, 具有阳离子交换能力和可调

控的表面酸性^[1], 被广泛地用于催化分离^[2], 膜^[3]和光学材料^[4,5]等开发领域. 传统 SAPO-5 分子筛采用酸性条件下水热法合成, 得到的六棱柱分子筛颗粒长

Received: November 18, 2008; Revised: January 30, 2009; Published on Web: March 10, 2009.

*Corresponding authors. Email: haozhixian@tongji.edu.cn, ljwang@eed.sspu.cn; Tel: +86-13370032676.

上海教委重点基金(06ZZ95)、国家自然科学基金(50503011)、上海市教育发展基金会晨光计划(2007CG72)和上海重点学科项目(P1701)资助

径比在 2.0–6.0 范围内^[6,7]. 微波辐射法作为一种新颖的分子筛合成方法得到广泛应用. 使用微波辐射法制备 SAPO-5 分子筛具有晶化时间短, 成核迅速, 产品结晶度高, 粒径分布狭窄且不易出现混晶等多种优点^[8]. 有人使用微波辐射法成功合成了低长径比(最低为 0.50)的 SAPO-5 分子筛^[9], 但侧重报道了碱性条件下的实验结果, 其中酸性条件下给出的结果比较笼统, 而有关酸性条件下晶化原料硅铝比和晶粒长径比之间关系的考察并未见文献报道.

小分子低碳芳烃如苯、甲苯和二甲苯等被广泛地用作涂料和胶粘剂等的有机溶剂, 由于其沸点低, 易挥发, 可造成环境污染. 国家环保总局 18883 标准 (GB/T 18883-2002) 指出, 甲苯已作为一个重要考察指标来衡量室内空气污染的程度. 这种低碳芳烃的另一个特点是难以消除, 目前低碳芳烃的处理多使用活性炭, 尽管其吸附量大, 但吸附缓慢, 且再生复杂^[10,11]. 所以研究一种能够快速吸附低碳芳烃, 并且再生方便的多孔材料具有十分重要的应用价值.

本文采用高压微波辐射法合成 SAPO-5 分子筛, 在酸性条件下考察了硅铝比对产物结晶度和晶粒长径比的影响, 测定了不同晶化原料中硅铝比条件下得到的分子筛对甲苯的吸附性能, 为 SAPO-5 分子筛的进一步研究和应用提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂

拟薄水铝石(Al_2O_3 含量 77.3%, 温州双华试剂公司); 硅溶胶(SiO_2 含量 30.3%, 上海吴泾电化厂); 磷酸(分析纯, 85.0%, 国药集团化学试剂有限公司); 三乙胺(分析纯, 99.0%, 上海凌峰化学试剂有限公司)和甲苯(分析纯, 99.5%, 苏州市振亚化工厂). 所有药品和试剂均未经进一步处理直接使用.

1.2 SAPO-5 分子筛的合成

实验使用高压微波辐射法合成 SAPO-5 分子筛, 微波加热装置(MDS-6 型)由上海新仪微波化学科技有限公司生产. 合成过程以三乙胺为模板剂, 拟薄水铝石、去离子水、磷酸和模板剂的摩尔比用量分别为 1.0:50:1.5:2.4. 氧化硅和氧化铝的比例通过加入不同质量的硅溶胶来调节, 不同晶化原料中硅铝原子比分别控制在 0.05、0.15、0.30、0.50、0.75 和 1.00, 所得溶胶的 pH 值范围为 4.5–5.0. 将配制好的原料搅拌均匀后置于含聚四氟乙烯内衬的微波高压釜中, 合成压力控制在 2500 kPa (晶化温度约为 465

K), 晶化时间 180 min, 微波功率和频率分别为 600 W 和 2450 MHz. 反应结束后冷却到室温, 过滤所得产物, 用 200 mL 蒸馏水洗涤 3–5 次. 所得样品于 373 K 干燥 10 h, 在空气中 823 K 焙烧 12 h 除去模板剂后备用.

1.3 SAPO-5 分子筛样品的表征

样品的表面积和孔结构用 ASAP2020M 表面孔径分析仪测定, 氮吸附前 523 K 处理 10 h 除去样品表面吸附的杂质; 使用 PhilipsXL-30 型扫描电子显微镜考察样品的形貌; 样品的振动光谱用 KBr 压片法在 Bruker V70 红外光谱仪上测定, 扫描范围 4000–400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} ; 结晶度在 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪上测定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描范围 5°–25°, 管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA.

1.4 SAPO-5 分子筛对甲苯吸附性能的测定

吸附实验在密闭的甲苯饱和蒸汽体系中进行^[12], 用电子天平记录样品质量随时间的变化关系, 根据最终质量计算样品的饱和吸附量. 实验前样品预先在 473 K 下活化 24 h, 吸附过程在室温下进行, 样品用量 1.0 g, 天平精度 0.0001 g.

2 结果与讨论

2.1 硅铝比对 SAPO-5 分子筛结晶度的影响

图 1(a) 是不同硅铝比反应条件下所得样品的 XRD 谱图. 主要特征峰位于 2θ 值 7.4° 和 19°–23° 附近, 这同文献报道^[13] 的 SAPO-5 分子筛特征衍射峰位置完全一致, 说明高压微波辐射条件下合成的样品为 SAPO-5 分子筛. 其中硅铝比为 0.50 的样品在 7.4° 处的衍射峰最强, 表明结晶度最好. 这一结果可以从图 1(b) 所示样品的相对结晶度和硅铝比的关系进一步得到证明. 这里将不同条件下合成的各分子筛样品 XRD 图谱中 5°–25° 范围内的衍射峰面积分别相加, 以衍射峰面积和最大的样品(硅铝比为 0.50) 为标准物, 其他样品的衍射峰面积和同标准物的峰面积和相比, 得到的比值定义为相对结晶度(%). 图 1(b) 中纵坐标为相对结晶度. 可以看出随着硅原子比例的增加样品的结晶度增大, 但当硅铝比大于 0.50 时样品的结晶度显著下降, 样品的相对结晶度在硅铝比为 0.50 时出现了明显的极大值, 这可能是由于无定型硅聚集在样品表面或堵塞在分子筛孔道中造成的^[14].

不同样品 5°–10° 的 XRD 衍射峰的精细变化如图 1(c) 所示, SAPO-5 样品的 [100] 晶面出峰位置较

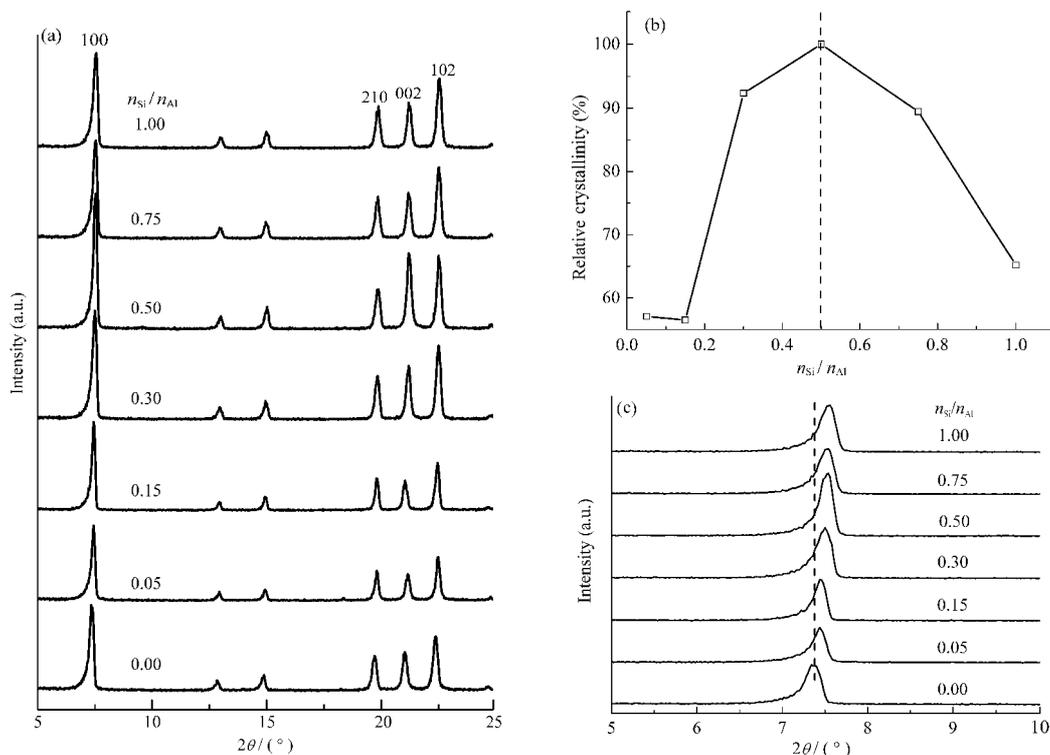


图 1 不同硅铝比 SAPO-5($\text{AlPO}_4\text{-5}$)分子筛的 XRD 表征结果

Fig.1 XRD characteristics of SAPO-5 ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) molecular sieves from different Si/Al molar ratios

(a) scan range 2θ of XRD patterns: $5^\circ\text{--}25^\circ$, (b) relative crystallinity vs Si/Al molar ratio, (c) scan range 2θ of XRD patterns: $5^\circ\text{--}10^\circ$

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 右移 $0.1^\circ\text{--}0.2^\circ$, 说明 SAPO-5 分子筛的晶胞常数变小, 这是由于硅进入分子筛骨架造成的。样品中硅铝比增大, 骨架内 Si—O 结构单元增多, 而 Si—O 键长(0.161 nm)比 Al—O 键长(0.175 nm)^[15]短, 导致晶体的晶胞收缩, 最终使 XRD 特征峰向 2θ 值增加的方向偏移。

除了衍射峰强度和位置的变化, 相同样品不同晶面的衍射峰强度也存在较大差异。Iwasaki 等^[16]曾报道硅用量的增加对晶体沿 c 轴方向的生长起着一定的抑制作用; 硅原子的引入对分子筛在 ab 面和 c 轴上的增长作用不同, 这直接影响分子筛的形貌^[17]。由于 c/a 的值随(100)、(210)及(102)晶面 XRD 衍射峰强度的增加而变大, 随(002)晶面衍射峰强度的增加而减小^[9,18], 将同一样品中(002)晶面的衍射峰强度和(100)、(210)以及(102)晶面衍射峰强度的比值对样品合成中原料的硅铝比作图, 如图 2 所示。可以看出这一比值随硅铝比的变化存在着很大差异, 但均在硅铝比 0.50 时出现了极大值。这证明硅铝比为 0.50 的合成条件对 SAPO-5 分子筛晶体长径比(c/a)的变化产生的影响最大。

2.2 硅铝比对 SAPO-5 分子筛骨架振动的影响

图 3 是不同硅铝比反应条件下所得样品的 FT-IR 谱图。在 1109 、 576 和 472 cm^{-1} 附近的吸收峰分别归属为分子筛骨架的 O—T—O 反对称伸缩振动(T=Si, Al 或 P)、双环变形振动(四元环和六元环)和

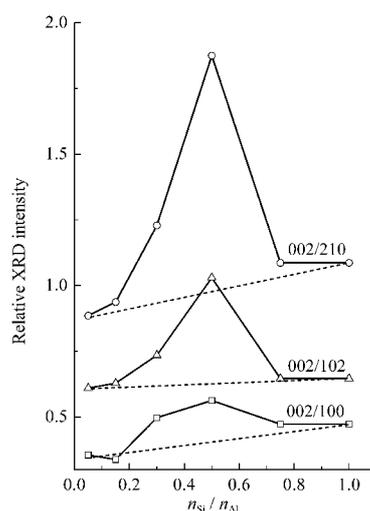


图 2 硅铝比对 SAPO-5 分子筛晶面衍射峰相对强度的影响

Fig.2 Effects of Si/Al molar ratio on the relative XRD intensities of SAPO-5

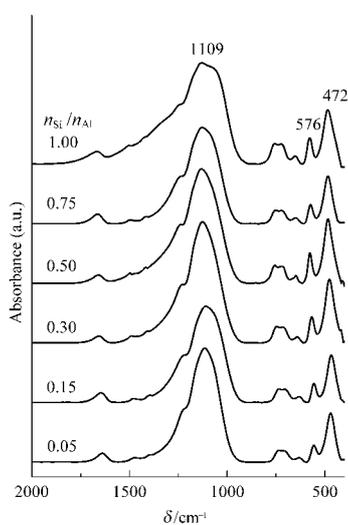


图3 不同硅铝比 SAPO-5 分子筛的 FI-IR 图谱
Fig.3 FI-IR spectra of SAPO-5 samples synthesized with different Si/Al ratios in sol-gel mixture

硅氧四面体或铝氧四面体的弯曲振动^[19], 这些都是 SAPO-5 分子筛的特征红外吸收. 其中双环的变形振动($\delta=576\text{ cm}^{-1}$)和四面体的弯曲振动($\delta=472\text{ cm}^{-1}$)对样品结晶度的差异非常敏感^[20], 可以看出随着样品硅铝比的增大, 这两个吸收峰增强, 且峰型略有变宽, 在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=0.50$ 时吸收出现极大值, 同时双环变形振动和四面体弯曲振动吸收向高波数方向稍有移动, 这种规律性的变化同 XRD 所得结晶度的表征结果完全一致.

2.3 硅铝比对 SAPO-5 分子筛形貌的影响

不同硅铝比条件下合成的 SAPO-5 分子筛扫描电镜照片如图 4(a)所示. 可以看出, 随着硅铝比的变化, 晶体颗粒的长径比 cla 存在着较大差别. 原料硅铝比为 0.05 条件下得到的样品多呈六棱柱长棒状, cla 约为 3.0, 结晶颗粒不均匀, 且存在碎片或表面凹陷; 当硅铝比增至 0.50 时, 样品为六棱柱短粗块状, 粒径均匀, cla 约为 1.0; 当硅铝比增加到 0.75 时, 长径比变化不明显, 但样品表面变粗糙, 粒径分布产生了较大差异.

根据电镜照片的统计数据(固定区域内可统计的 50 个结晶颗粒的平均值), 得到晶体颗粒长径比随晶化原料中硅铝比的变化关系如图 4(b)所示. 硅铝比低时, 样品的长径比大(cla 约为 3.0); 随着硅铝比增加, 长径比逐渐减小, 硅铝比为 0.50 时达到最小值, 约为 1.0, 这一比值比水热合成法得到的 SAPO-5 分子筛长径比 2.0–6.0 低得多^[4], 由此可见使用高压辐射微波法合成 SAPO-5 分子筛通过改变硅铝比可以更大范围地调节生成样品晶体颗粒的长径比. 这同 XRD 衍射分析所得的结果相吻合(图 2).

2.4 不同硅铝比条件下合成的 SAPO-5 分子筛的甲苯吸附性能

不同晶化原料中硅铝比条件下得到的 SAPO-5 分子筛对甲苯的吸附结果如图 5 所示, 图中纵坐标为每克样品吸附甲苯的质量. 随着时间的延长甲苯的吸附量迅速增大, 180 min 后样品吸附逐渐趋于平衡. 从整个吸附量随时间的变化关系看, 当硅铝比

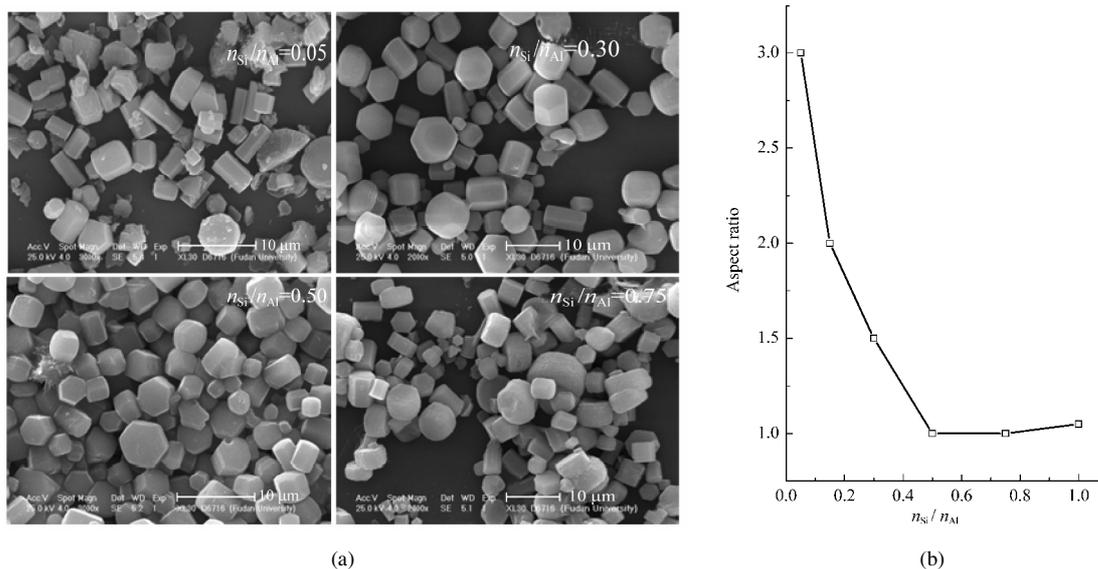


图4 不同硅铝比微波合成 SAPO-5 分子筛的 SEM 图和长径比
Fig.4 SEM images and aspect ratio of SAPO-5 with different Si/Al molar ratios
(a) SEM images, (b) relationship between aspect ratio and Si/Al molar ratio

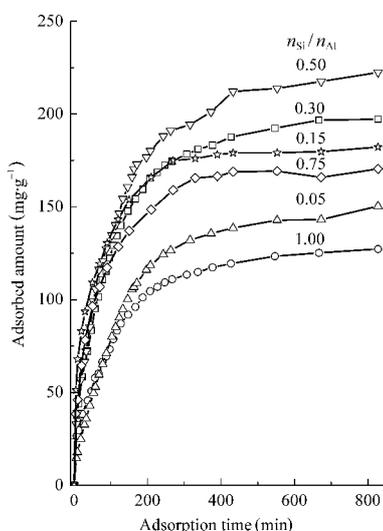


图5 SAPO-5 分子筛上甲苯的吸附量随时间的变化关系
Fig.5 Toluene adsorption amount of SAPO-5 molecular sieves vs time

为0.05和1.00时,所得样品对甲苯的吸附速率和吸附量均较差;当硅铝比为0.50时,样品吸附性能最好。

将图5中不同样品前150 min的吸附量同时间相比得到样品的平均吸附速率如表1所示,其平衡吸附量为样品连续吸附24 h的数据。从表1可以看出当硅铝比较小或较大时样品的吸附速率均较小(硅铝比为0.05和1.00时吸附速率分别为0.685和0.621 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$),但当硅铝比接近0.50时样品的吸附速率达到最大值,为1.038 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。这一特点从平衡吸附量的数据可以更清楚地看出,随着原料中硅铝比从0.05增加到0.50,样品的饱和吸附量从151.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加到221.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;继续增大硅铝比,饱和吸附量则下降到132.7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种吸附速率和吸附量的变化规律进一步证明,改变晶化原料中硅铝比能显著改变SAPO-5分子筛的甲苯吸附性能。

比表面往往是评价材料吸附性能的重要参数,

表1 不同硅铝比条件下合成的SAPO-5分子筛吸附结果
Table 1 The adsorption results of SAPO-5 samples from different Si/Al molar ratios

$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	Adsorption rate ^a ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Adsorbed amount ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
0.05	0.685	151.3
0.15	1.036	182.1
0.30	0.965	197.0
0.50	1.038	221.3
0.75	0.921	169.9
1.00	0.621	132.7

^a average adsorption rate in 150 min

表2 不同硅铝比条件下得到的SAPO-5分子筛BET分析结果

Table 2 BET results of SAPO-5 samples from different Si/Al molar ratios

$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore width (nm)
0.05	279	0.156	0.726
0.15	300	0.162	0.731
0.30	292	0.160	0.732
0.50	280	0.164	0.726
0.75	288	0.157	0.722
1.00	255	0.143	0.657

不同原料硅铝比条件下所得SAPO-5分子筛的BET数据如表2所示。除了硅铝比1.00样品的数值略有下降,其余样品的比表面积、孔体积和孔径大小均约维持在290 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.160 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和0.730 nm。这表明在高压微波辐射法合成SAPO-5分子筛过程中原料中硅铝比变化对样品的比表面积影响不大。

微孔中甲苯的吸附在初始阶段必然经过孔内的扩散限制过程,从样品不同晶面XRD衍射峰强度的变化(见图2)和扫描电镜图片(见图4)来看,合成反应中晶体粒子的长径比在晶化原料中硅铝比为0.50时出现了极小值,长径比越小,径向孔道越短,正是SAPO-5分子筛这种径向孔道的长短决定了甲苯初始扩散速率的快慢,因此硅铝比为0.50条件下合成的孔道最短的SAPO-5分子筛出现了最快的吸附速率。

不同样品XRD衍射峰强度(见图1)和红外光谱骨架振动(见图3)的结果说明当晶化原料中硅铝比为0.50时SAPO-5分子筛表现出最好的结晶度,这种结晶度的差异反映了分子筛的本征性能,是影响甲苯吸附量变化的直接原因(见表1)。

3 结论

以硅溶胶为硅源,用高压微波辐射法在不同硅铝比条件下合成了SAPO-5分子筛。晶化原料中硅铝比为0.50附近生成产物的结晶度最好,晶体颗粒的长径比最小(约为1.0),对甲苯能够进行良好吸附。样品的结晶度和长径比对晶化原料中硅铝比的依赖性以及由此产生的甲苯吸附性能的差异对分子筛的进一步合成和应用具有一定的指导意义。

References

- Xiao, C.; An, L. D.; Wang, H. L. *Applied Catalysis A-General*,

1995, 130: 187

- 2 Liu, G. Z.; Li, Y. *J. Mol. Catal.*, **1999**, **13**: 49 [刘国珍, 李扬. 分子催化, **1999**, **13**: 49]
- 3 Ciobanu, G.; Carja, G.; Ciobanu, O. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2008**, **115**: 61
- 4 Qiu, S. L.; Zhai, Q. Z.; Xiao, F. S.; Zhang, Z. T.; Han, Y. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **1998**, **14**: 1116 [裘式纶, 翟庆洲, 肖丰收, 张宗韬, 韩宇. 物理化学学报, **1998**, **14**: 1116]
- 5 Caro, J.; Marlow, F.; Hoffmann, K.; Striebel, C.; Kornatowski, J.; Girmus, I.; Noack, M.; Kölsch, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, **105**: 2171
- 6 Schunk, S. A.; Demuth, D. G.; Schulz-Dobrick, B.; Unger, K. K.; Schüth, F. *Microporous Materials*, **1996**, **6**: 273
- 7 Masukawa, T.; Komatsu, T.; Yashima, T. *Zeolites*, **1997**, **19**: 429
- 8 Jhung, S. H.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Park, S. E. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2003**, **64**: 33
- 9 Jhung, S. H.; Chang, J. S.; Kim, D. S.; Park, S. E. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2004**, **71**: 135
- 10 Song, Y.; Qiao, W. M.; Yoon, S. H.; Mochida, I. *New Carbon Materials*, **2005**, **20**: 294
- 11 Benkhedda, J.; Jaubert, J. N.; Barth, D.; Perrin, L.; Bailly, M. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2000**, **32**: 401
- 12 Wang, L. J.; Zhao, H. T.; Hao, Z. X.; Yuan, H.; Xie, L. L.; Tian, Z.; Chen, S. W.; Wang, J. F.; Li, Q. H. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, **65**: 1929 [王利军, 赵海涛, 郝志显, 袁昊, 解丽丽, 田震, 陈胜文, 王继芬, 李庆华. 化学学报, **2007**, **65**: 1929]
- 13 Wang, L. J.; Guo, C. W.; Yan, S. R.; Huang, X. D.; Li, Q. Z. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2003**, **64**: 63
- 14 Xiao, T. C.; Wang, H. T.; Su, J. X.; Chen, F.; Lu, Y. L.; An, L. D.; Wang, H. L. *J. Mol. Catal.*, **1998**, **12**: 367 [肖天存, 王海涛, 苏继新, 陈方, 鹿玉理, 安立敦, 王弘立. 分子催化, **1998**, **12**: 367]
- 15 Qi, X. L.; Wang, Z.; Li, S. J.; Li, B.; Liu, X. Y.; Lin, B. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 198 [祁晓岚, 王战, 李士杰, 李斌, 刘希尧, 林炳雄. 物理化学学报, **2006**, **22**: 198]
- 16 Iwasaki, A.; Sano, T.; Kodaira, T.; Kiyozumi, Y. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2003**, **64**: 145
- 17 Roldá, R.; Sáchez-Sáchez, M.; Sankar, G.; Romero-Salguero, F. J.; Jiménez-Sanchidrián, C. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2007**, **99**: 288
- 18 Jhung, S. H.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Park, S. E. *Microporous Mesoporous Mat.*, **2004**, **67**: 151
- 19 Schnabel, K. H.; Finger, G.; Kornatowski, J.; Löffler, E.; Peuker, C.; Pilz, W. *Microporous Materials*, **1997**, **11**: 293
- 20 López, C. M.; Rodríguez, K.; Méndez, B.; Montes, A.; Machadóa, F. J. *Applied Catalysis A-General*, **2000**, **197**: 165