

## SAPO-5 分子筛的制备及其催化合成对氨基苯酚

王淑芳, 王延吉, 高 杨, 赵新强

河北工业大学绿色化工与高效节能河北省重点实验室, 天津 300130

**摘要:** 采用水热法在常规无氟和含氟体系中制备了磷酸硅铝(SAPO-5)分子筛,并运用X射线衍射、扫描电镜、固体核磁共振、红外光谱和氨程序升温脱附等方法对样品进行了表征,考察了初始凝胶硅含量及HF的加入对分子筛结构、硅插入方式、酸性及其在硝基苯加氢合成对氨基苯酚(PAP)反应过程中催化苯基羟胺重排反应活性的影响.结果表明,含HF体系中合成的分子筛中Si的取代以SM3机理为主,产生了较多的Si(4Si)纯硅区,导致分子筛表面酸量降低,酸强度增加.HF的存在提高了SAPO-5分子筛晶化的完整度,抑制了高硅含量条件下凝胶态SiO<sub>2</sub>的产生,促进了Si在分子筛结构中的插入.在硝基苯加氢合成PAP反应过程中,含氟体系中合成的分子筛催化重排反应性能明显高于无氟体系合成的分子筛样品,PAP最高收率达53.2%.

**关键词:** 磷酸硅铝分子筛; 氟化氢; 对氨基苯酚; 硝基苯; 加氢

中图分类号: O643/TQ203.2/TQ223.27 文献标识码: A

## Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of *p*-Aminophenol

WANG Shufang, WANG Yanji\*, GAO Yang, ZHAO Xinqiang

Hebei Provincial Key Laboratory of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

**Abstract:** Silicoaluminophosphate molecular sieves (SAPO-5) were synthesized by hydrothermal crystallization using both a conventional aqueous medium and a HF medium. The SAPO-5 samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, solid state NMR, Fourier transform infrared reflectance spectroscopy, and temperature-programmed desorption of adsorbed NH<sub>3</sub>. The effect of Si content and presence of HF in the initial gel on the structure of the SAPO-5 synthesized and the manner of Si incorporation into the framework were investigated. Their acidity and catalytic activity for phenylhydroxylamine (PHA) rearrangement in the synthesis of *p*-aminophenol (PAP) from nitrobenzene were studied. The incorporation of Si in the samples prepared in the presence of HF was mainly by the SM3 mechanism and patches of Si(4Si) were predominant. This resulted in a decrease in the acid amount and increase in acid strength. The presence of HF during synthesis increased the integrity of the SAPO-5 crystal and helped incorporate more Si in the SAPO-5 structure by inhibiting the polymerization of Si species to a reticulated silica gel. The samples prepared in the HF medium exhibited better catalytic performance for PHA rearrangement in the synthesis of PAP, and a PAP yield of 53.2% could be obtained.

**Key words:** silicoaluminophosphate molecular sieve; hydrogen fluoride; *p*-aminophenol; nitrobenzene; hydrogenation

对氨基苯酚(PAP)是合成医药、农药及染料等的重要中间体,目前其合成工艺广泛采用硝基苯(NB)直接加氢,该工艺主要以活性炭或二氧化硅负载的铂或钨为催化剂,于10%~20%的硫酸中进行<sup>[1-3]</sup>.在反应过程中,NB首先在金属活性位上加氢生成苯基羟胺(PHA),然后PHA在酸性位上发生

重排生成PAP<sup>[4]</sup>.由于该工艺以硫酸为反应介质,腐蚀性强,同时副产大量的稀硫酸铵溶液,导致后处理工艺复杂.开发适宜的固体酸催化剂是简化生产工艺,实现环境友好的关键. Chaudhari等<sup>[5]</sup>以离子交换树脂和Pt-S/C为催化剂,在2.0~2.7 MPa, 80 °C下进行催化氢化反应,PAP收率为13.9%.储伟等<sup>[6]</sup>分

收稿日期: 2009-12-01.

联系人: 王延吉. Tel: (022)60204061; E-mail: yjwang@hebut.edu.cn

基金来源: 科技部重大基础研究前期研究专项(2005CCA06100); 国家自然科学基金(20636030, 20476022, 20876033); 天津市应用基础研究计划(07JCZDJC00100); 河北省教育厅(2005005D).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

别以 HF-SiO<sub>2</sub>, HZSM-5 及杂多酸为载体, 制备了 Pt-固体酸双功能催化剂, 但该催化剂在非酸介质中的活性还较低. Komatsu 等<sup>[7]</sup>在金属-沸石型双功能催化剂上进行硝基苯气相加氢合成 PAP 反应, 发现 Pt/HZSM-5 具有最高的加氢和重排反应活性, PAP 最高收率为 20%. Wang 等<sup>[8]</sup>制备了 Pt-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 双功能催化剂, 并以水为反应介质进行了 NB 直接加氢合成 PAP 反应, PAP 最高收率为 23.9%. 可见, 所研究的固体酸催化剂上 PAP 收率远不如液体酸. 提高固体酸催化剂的酸性、改善其重排活性是提高 PAP 收率的关键.

近年来, 磷酸铝 (SAPOs) 分子筛以其可调变的酸性及潜在的工业应用前景而广泛应用于异构化、烷基化、加氢及脱氢转化等反应中<sup>[9-14]</sup>. SAPOs 分子筛中质子酸来源于 Si-(OH)-Al 结构, 其酸量及酸强度与 Si 在 AlPO<sub>4</sub> 四面体中的插入数量和方式有关<sup>[15]</sup>. 理论上 Si 的取代方式有 3 种: (1) 1 个 Si 取代 1 个 Al (SM1 机理); (2) 1 个 Si 取代 1 个 P (SM2 机理); (3) 2 个 Si 取代一对毗邻的 Al 和 P (SM3 机理). 而 SAPOs 中 Si 的取代是通过 SM2 机理和 SM3 机理共同进行的<sup>[16]</sup>. SM2 机理可形成 Si-(OH)-Al 基团, 使骨架产生净负电荷, 呈现质子酸性; SM3 机理不产生骨架电荷, 但 Si(*n*Al, 4-*n*Si) (*n* = 0~3) 多硅基团的形成会使一些硅原子形成“硅岛”, 影响骨架电荷的分布, 形成不同强度的 B 酸中心<sup>[17]</sup>. 已有研究表明, 通过适当调节合成条件来控制 Si 在 AlPO<sub>4</sub> 骨架中的插入数量、方式及其配位环境, 会明显改变 SAPOs 分子筛的酸性及其催化反应性能. Roldán 等<sup>[9]</sup>以 *N*-甲基二乙基胺为模板剂, 考察了初始凝胶硅含量及 pH 值对 SAPO-5 分子筛合成及其催化正庚烷加氢异构化反应活性的影响, 发现高 pH 值及低硅含量条件下制备的 SAPO-5 分子筛表面酸量及反应活性均明显高于低 pH 值及高硅含量条件下制备的 SAPO-5 分子筛, 并且认为, 低 pH 值及高硅含量条件下分子筛结构中较多“硅岛”及骨架外无定形 SiO<sub>2</sub> 的形成是其酸性和活性降低的主要原因. Wang 等<sup>[18]</sup>以二乙胺为模板剂, 在较高的晶化温度和较短的晶化时间条件下, 通过改变初始凝胶的硅含量合成了 Si/Al 为 0.25 和 0.42 的 SAPO-5 分子筛, 发现随着 Si/Al 比的提高, 分子筛表面总酸量降低, 但中强酸与弱酸中心的数量比提

高, 而在催化高碳烷烃加氢裂解反应中, 具有较多弱酸中心的低硅含量分子筛活性较高. Sinha 等<sup>[19]</sup>发现, 在乙二醇等非水溶液介质中合成 SAPOs 分子筛, 更能有效促进 Si 对 P 的同晶取代, 抑制分子筛结构中大量“硅岛”的形成, 从而有效提高分子筛的表面酸量及其催化烷烃异构反应活性. 氟离子是沸石合成过程中常用的矿化剂和结构导向剂, 它能够像有机模板剂一样进入材料的空穴中, 改善材料的结构和性能. 人们分别在含氟体系中合成了 SAPO-31, SAPO-34 及 SAPO-11 分子筛, 发现氟离子的加入可以提高分子筛的结晶度和晶化速率<sup>[20-24]</sup>. 张胜振等<sup>[24]</sup>发现, 在合成体系中添加 HF 会使 SPAO-11 分子筛酸量降低, 但中强酸比例有较大幅度的提高. 而氟离子对 SAPO-5 分子筛的合成及其结构、性质的影响目前尚不十分清楚. 另外, 尽管 SAPOs 分子筛在酸催化反应中的应用很多, 但尚未见将其用于合成 PAP 反应的报道.

本文以三乙胺 (Et<sub>3</sub>N) 为模板剂, 在常规无氟和含氟体系中通过改变初始凝胶硅含量合成了一系列 SAPO-5 分子筛, 系统考察了硅含量及 HF 的加入对分子筛结构、形貌、硅插入数量和方式以及酸量和酸强度分布的影响, 并在此基础上研究了 SAPO-5 分子筛表面不同的酸性对其催化合成 PAP 反应性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

以 Et<sub>3</sub>N 为模板剂, 正磷酸、拟薄水铝石和正硅酸乙酯分别为磷源、铝源和硅源. 常规无氟体系中初始凝胶的摩尔比为 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(0.2~2.5)SiO<sub>2</sub>:1.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:*n*Et<sub>3</sub>N:45H<sub>2</sub>O; 含氟体系中控制 HF 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 0.2, 其它条件均与无氟体系相同. 通过调节 Et<sub>3</sub>N 量控制晶化液的 pH 值为 6.0, 于 200 °C 晶化 24 h. 晶化产物经离心分离并洗涤后, 于 80 °C 干燥至恒重得到分子筛原粉, 再于 550 °C 焙烧 10 h 得到分子筛样品. 两种体系中所合成的样品分别记为 WSAPO-5-*x* 和 FSAPO-5-*x*, *x* 为 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比.

### 1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶, 管电

压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$ , 扫描速率  $8^\circ/\text{min}$ . 样品的扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDX) 分析在 Philips 公司 XL 30W/TMP 型扫描电镜上进行. 加速电压 0.1~30 kV. 样品的比表面积在美国麦克公司 ASAP 2020 型分析仪上测定. 样品用量 0.3 g 左右, 预先在  $300^\circ\text{C}$  处理 1 h. 样品的固体核磁共振 ( $^{29}\text{Si}$  MAS NMR) 谱在 Varian Infinity Plus-400 NMR 核磁共振光谱仪上测定, 共振频率为 59.162 MHz, 以四甲基硅烷为参比. 红外光谱 (FT-IR) 分析在美国尼高力仪器公司 NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. 将样品压制均匀薄片, 在装有  $\text{CaF}_2$  窗片的石英样品池中进行预处理和录谱. 抽空净化温度为  $400^\circ\text{C}$ , 压力为  $1 \times 10^{-3}$  Pa. 仪器分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ . 样品的氨程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 分析在美国麦克公司 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行. 准确称取 120 mg 待测样品 (30~40 目) 装入石英管反应器中, 在 He 气氛中  $500^\circ\text{C}$  吹扫 1 h. 降至  $120^\circ\text{C}$  吸附氨气至平衡后, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率进行程序升温脱附.

### 1.3 催化剂的评价

合成 PAP 反应在 100 ml 高压反应釜中进行, 以 1%Pt/SiO<sub>2</sub> 为加氢催化剂. 将 0.1 g Pt/SiO<sub>2</sub> 催化剂、3.0 g SAPO-5 分子筛、3.6 g 硝基苯、0.01 g 十六烷基三甲基溴化铵以及 50 ml 水一同加入反应釜中, 经氮气置换后, 升温至  $150^\circ\text{C}$ . 通入氢气维持反应釜压力为 0.9 MPa, 反应至体系不再吸氢为止. 反应产物采用高压液相色谱进行分析, 色谱柱为 C18 反相柱, 流动相为 70% 甲醇-30% 水 (v/v) 溶液.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

图 1 为不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比条件下合成的 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的 XRD 谱. 可以看出, 两种体系中所合成的样品均出现明显的 SAPO-5 结构的特征衍射峰. 在常规无氟体系中, 当初始凝胶的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比为 0.2~1.2 时, 合成的分子筛具有较高的结晶度和纯度, 无明显的杂晶相. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增至 1.5 时, 样品结晶度明显下降, 出现无定形态 SiO<sub>2</sub> 弥散峰. 这应与高硅含量条件下硅酸根之间发生缩聚形成凝胶态产物, 导致 Si 无法正常进入分子筛骨架有关. 合成过程中加入 HF 后, 在相同

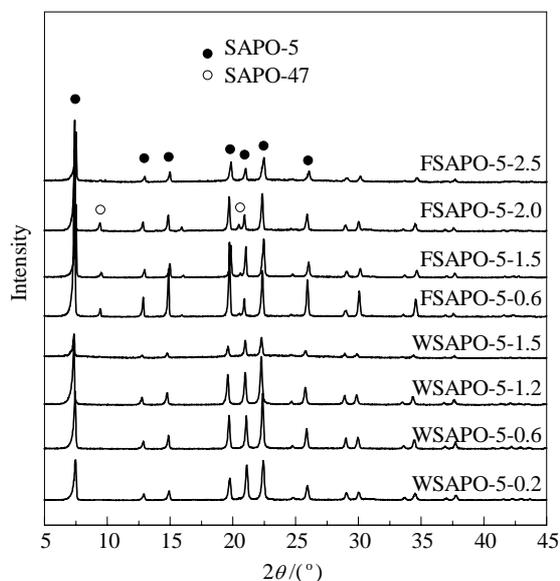


图 1 在不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比条件下合成的 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the as-synthesized WSAPO-5 and FSAPO-5 samples prepared at different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (the number after the dash in the catalyst name).

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比条件下, 样品的 SAPO-5 特征衍射峰强度均高于无氟体系中合成的样品, 但出现了微量的 AlPO<sub>4</sub>-47 结构的杂晶相衍射峰. 显然, HF 的加入能促进 SAPO-5 分子筛的晶化和 AlPO<sub>4</sub>-47 结构的形成. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增至 2.5 时, 含氟体系中合成的样品中才产生无定形态 SiO<sub>2</sub>, 表明 HF 的加入抑制了高硅含量条件下凝胶态产物的生成, 促进了 Si 在分子筛结构中的插入.

### 2.2 样品的形貌

图 2 为两种体系中合成的分子筛样品的 SEM 照片. 由图可见, 无氟体系中合成的 WSAPO-5-0.2 样品为由片状微晶聚集成长径比为 1 左右的近似圆柱状颗粒, 聚集体形状紧密, 表面较光滑. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增至 0.6 时, 虽然聚集体形状仍为近似圆柱状颗粒, 但组成该聚集体的片状体明显松散, 颗粒表面粗糙. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比进一步增至 0.8 时, 颗粒为增长的圆柱体形状, 但结构不十分规整. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比为 1.2 时, 聚集体的不规整程度加大. 含氟体系中制备的分子筛样品, 颗粒的规整程度明显提高. FSAPO-5-0.6 和 FSAPO-5-0.8 样品为非常规整且结构紧密的六方棱柱体形状. 随着 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增加, 棱柱体中心收缩, 形成哑铃体形

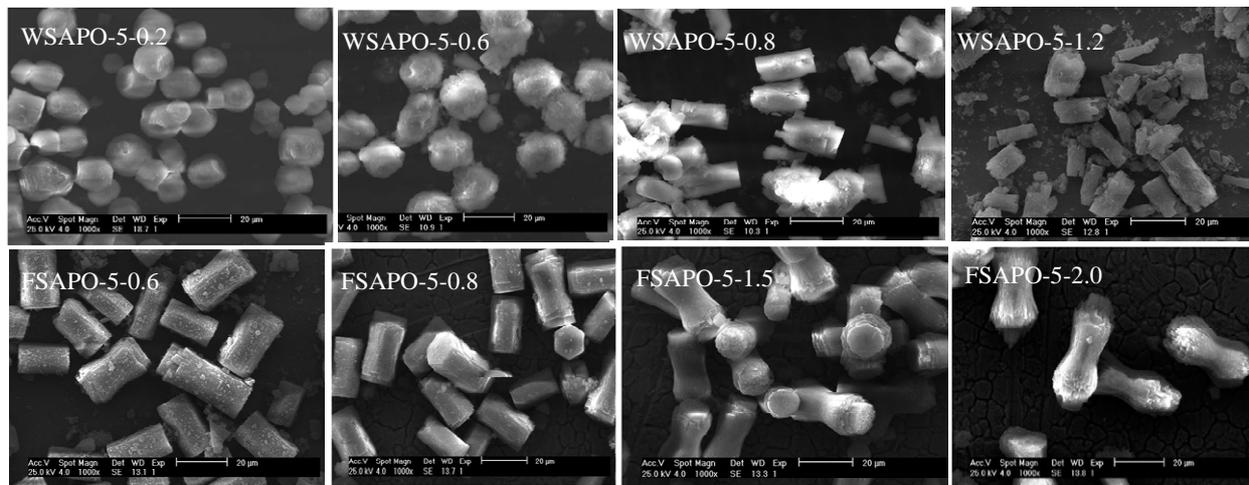


图2 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of the as-synthesized WSAPO-5 and FSAPO-5 samples.

状,且结构趋于松散. HF 及硅含量对分子筛形貌的影响可能与它们在晶化过程中所产生的不同电荷环境有关.

### 2.3 样品的比表面积和化学组成

表 1 为各样品比表面积及化学组成. 可以看出, 各样品比表面积在 194~273 m<sup>2</sup>/g, 虽有差别, 但没有发现比表面积与初始凝胶中 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比有明显的对应关系. 从合成样品的化学组成看, 低硅含量条件下, 随着 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比提高, WSAPO-5 样品中的硅含量明显提高, 但当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比由 0.6 增加至 0.8 时, 硅含量的变化不再明显. 在相同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比条件下, FSAPO-5 样品中的硅含量明显高于 WSAPO-5 样品, 表明 HF 的存在的确在很大程度上提高了 Si 在分子筛中的插入数量.

表 1 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的比表面积及化学组成  
Table 1 BET surface area and elemental composition of the as-synthesized WSAPO-5 and FSAPO-5 samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Elemental composition
WSAPO-5-0.2	238	(Al <sub>0.491</sub> P <sub>0.467</sub> Si <sub>0.042</sub> )O <sub>2</sub>
WSAPO-5-0.4	273	(Al <sub>0.466</sub> P <sub>0.465</sub> Si <sub>0.069</sub> )O <sub>2</sub>
WSAPO-5-0.6	194	(Al <sub>0.452</sub> P <sub>0.462</sub> Si <sub>0.086</sub> )O <sub>2</sub>
WSAPO-5-0.8	254	(Al <sub>0.452</sub> P <sub>0.460</sub> Si <sub>0.088</sub> )O <sub>2</sub>
FSAPO-5-0.8	202	(Al <sub>0.423</sub> P <sub>0.436</sub> Si <sub>0.141</sub> )O <sub>2</sub>
FSAPO-5-1.5	248	(Al <sub>0.408</sub> P <sub>0.447</sub> Si <sub>0.145</sub> )O <sub>2</sub>
FSAPO-5-2.0	230	(Al <sub>0.397</sub> P <sub>0.453</sub> Si <sub>0.150</sub> )O <sub>2</sub>

### 2.4 <sup>29</sup>Si MAS NMR 结果

为了考察初始凝胶中硅含量及 HF 对 SAPO-5 分子筛形成的影响, 对合成样品进行了 <sup>29</sup>Si MAS

NMR 分析, 结果如图 3 所示. 由图可见, 对于 WSAPO-5 样品, 当初始凝胶中 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比为 0.2 时, <sup>29</sup>Si 谱只在  $\delta = -92$  处出现了强共振峰, 对应于 Si(4Al) 结构的硅物种, 由 Si 原子单独取代 P 原子形成. 提高 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比至 0.6~0.8 时, <sup>29</sup>Si 谱中强共振峰迁移至  $\delta = -95$ , 并在 -103, -107 及 -112 处出现了共振峰, 分别归属于 Si(3Al,1Si), Si(2Al,2Si), Si(1Al,3Si) 和 Si(4Si) 多硅取代结构, 由一对硅原子同时取代一对磷和铝原子形成<sup>[9]</sup>. 显然, 在低硅含量条件下, WSAPO-5 样品中 Si 的取代主要是通过 SM2 机理进行. 随着初始凝胶中硅含量提高, 同时

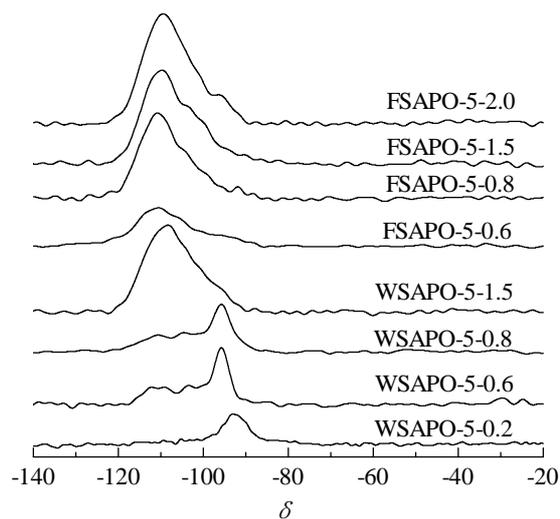


图 3 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的 <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱  
Fig. 3. <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of the as-synthesized WSAPO-5 and FSAPO-5 samples.

发生了 SM3 取代, 形成了一定数量的多硅环境. 当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比增加至 1.5 时,  $^{29}\text{Si}$  谱以  $\delta = -108$  共振峰为主, 结合 XRD 结果, 推断该共振峰应归属于无定形态  $\text{SiO}_2$  物种. 合成体系中加入一定量的 HF 对 Si 取代方式产生了一定的影响. 当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比为 0.6~2.5 时, FSAPO-5 样品均在  $\delta = -80 \sim -120$  出现了一较宽的叠加共振峰, 对应于  $\text{Si}(n\text{Al}, 4-n\text{Si})$  ( $n = 0 \sim 3$ ) 的多硅取代结构, 各共振峰均以  $\delta = -110$  的共振峰为主, 表明含氟体系中合成的 SAPO-5 分子筛中 Si 更多的以  $\text{Si}(4\text{Si})$  结构存在, HF 对  $\text{Si}(4\text{Si})$  结构的形成具有明显的促进作用. 由图还可以看出, 随着体系中硅含量增加, 共振峰强度增加, 表明 Si 插入数量随硅含量的增加而有所提高.

## 2.5 FT-IR 结果

图 4 为部分 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品在  $3800 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  羟基区的 FT-IR 谱. 可以看出,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛只在  $3673 \text{ cm}^{-1}$  处出现了对应于磷端羟基 P-OH 的吸收峰. P-OH 结构通常被认为是  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  表面弱酸中心的来源, 由分子筛中的晶格缺陷产生. 对于硅插入的 SAPO-5 分子筛, 除 P-OH 的吸收峰外, 还在  $3740, 3625$  和  $3520 \text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的吸收振动峰, 其中  $3740 \text{ cm}^{-1}$  峰归属于硅端羟基 Si-OH 结构, 而  $3625$  和  $3520 \text{ cm}^{-1}$  则归属于与分子筛表面的 B 酸中心直接相关的桥式羟基 Si-(OH)-Al 结构<sup>[25,26]</sup>, 其产生应与硅和磷发生同晶取代插入  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  骨架有关. 从吸收峰强度看,

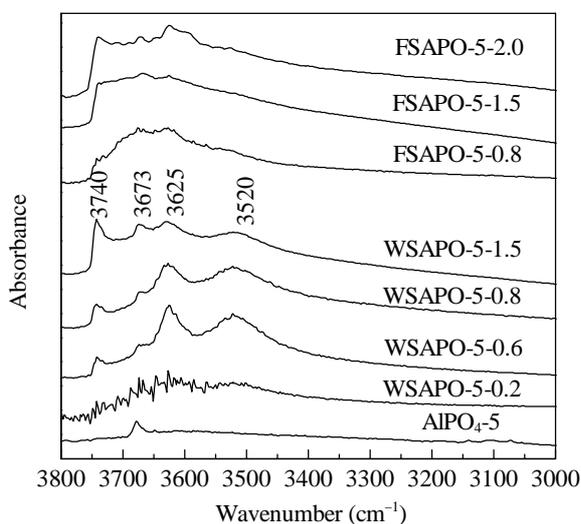


图 4 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的羟基区 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of the OH stretching region of WSAPO-5 and FSAPO-5 samples.

硅含量较低的 WSAPO-5-0.2 分子筛在羟基区的振动峰相对较弱, 表明硅插入分子筛骨架的数量较少, 随着硅含量增加, 羟基区尤其是 Si-(OH)-Al 的振动峰明显增强, 表明随着凝胶组成中硅含量提高, 硅插入分子筛骨架的数量也明显增加. 当初始凝胶中  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比增至 1.5 时, Si-(OH)-Al 的振动峰强度有所降低, 但 Si-OH 的吸收峰强度显著增加. 结合 XRD 结果可以推测, Si-OH 数量的增多与样品中产生了较多的无定形态  $\text{SiO}_2$  有关. 与无氟体系中制备的样品相比, FSAPO-5 样品中  $3520 \text{ cm}^{-1}$  处架桥羟基的吸收峰强度明显减弱, 表明其结构中 Si-(OH)-Al 数量减少, 这与  $^{29}\text{Si}$  NMR MA 结果较为一致.

图 5 为部分样品吸附吡啶的 FT-IR 谱. 由图可见, 样品于  $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  出现 3 个由于吡啶吸附形成的 C-C 弯曲振动峰, 其中  $1541 \text{ cm}^{-1}$  处峰为吡啶吸附在 B 酸位形成的;  $1452 \text{ cm}^{-1}$  处峰为吡啶吸附在 L 酸位形成的;  $1488 \text{ cm}^{-1}$  处峰为吡啶吸附在 B 酸位及 L 酸位共同形成的. 可以看出, 单纯的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛表面酸性很弱, 只存在较弱 B 酸和 L 酸中心. 与之相比, 硅取代后的 SAPO-5 分子筛 B 酸与 L 酸中心数量明显增加, 初始凝胶中硅含量及 HF 酸的加入均对样品表面酸性产生了一定的影响. 随着凝胶中  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比增加, 两种体系中合成的分子筛中 B 酸量均明显增加, L 酸量则变化不大. 而在相同的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比条件下, FSAPO-5 样品中

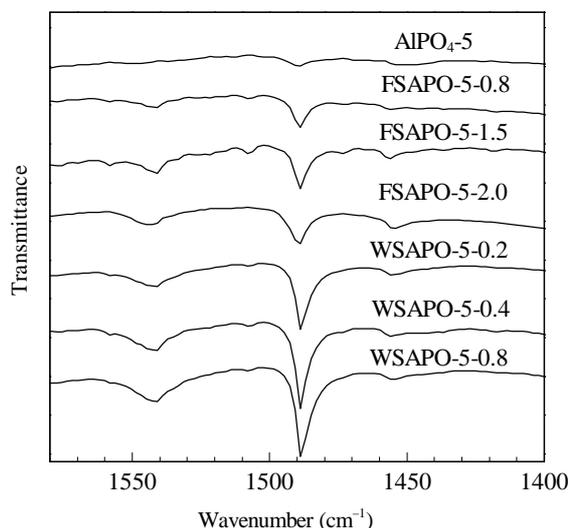


图 5 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的吡啶吸附 FT-IR 谱

Fig. 5. FT-IR spectra of pyridine adsorbed on WSAPO-5 and FSAPO-5 samples.

B 酸与 L 酸中心数量明显低于 WSAPO-5 样品, 结合 FT-IR 结果, 我们认为, FSAPO-5 样品酸量的降低应与其结构中 Si-(OH)-Al 数量的减少有关.

## 2.6 NH<sub>3</sub>-TPD 结果

为了进一步研究制备条件对分子筛表面酸强度分布的影响, 对合成样品进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 分析, 结果如图 6 所示. 由各 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线进行分峰拟合计算出的不同酸性位的酸量大小列于表 2. 可以看出, WSAPO-5 样品表面均存在两种酸性中心, 即对应于脱附温度为 160 °C 左右的弱酸中心和脱附温度为 240 °C 左右的中强酸中心. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比较低的 WSAPO-5-0.2 分子筛酸量相对较低, 随着 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增加, 样品表面两种酸强度中心的数量均明显增加, 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增加至 0.6~0.8 时, 样品酸量接近最大, 随 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比变化不再明显. 进一步提高 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比至 1.5 时, 酸量明显降低, 中强酸中心与弱酸中心的数量比也有所下降. 结合前文结果不难发现, WSAPO-5 样品表面酸量大小与分子筛样品中硅插入数量直接相关. 初始凝胶中硅含量较低时, 随着 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比提高, 分子筛样品中硅插入数量明显增加, 样品中 Si-(OH)-Al 基团数量增加, 样品表面酸量增加. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比高于 0.6 时, 硅插入数量随硅含量变化不再明显, 因此样品表面酸量变化也不再明显. 而当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比提高至 1.5 时, 产生的较多无定形态 SiO<sub>2</sub> 直接抑制了硅在分子筛中的插入, 导致酸量降低. 相比无氟条件下

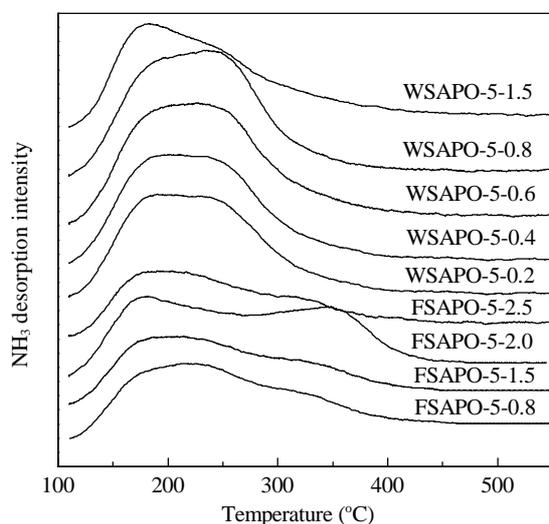


图 6 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱

Fig. 6. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of WSAPO-5 and FSAPO-5 samples.

表 2 WSAPO-5 和 FSAPO-5 样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 分析结果

Table 2 NH<sub>3</sub>-TPD data of WSAPO-5 and FSAPO-5 samples

Sample	Amount of acid sites (mmol/g)			
	Total	Weak	Medium	Strong
WSAPO-5-0.2	0.63	0.20	0.43	—
WSAPO-5-0.4	0.71	0.24	0.47	—
WSAPO-5-0.6	0.83	0.21	0.62	—
WSAPO-5-0.8	0.84	0.22	0.62	—
WSAPO-5-1.5	0.58	0.15	0.43	—
FSAPO-5-0.8	0.68	0.08	0.22	0.38
FSAPO-5-1.5	0.73	0.10	0.23	0.40
FSAPO-5-2.0	0.76	0.11	0.22	0.43
FSAPO-5-2.5	0.53	0.06	0.13	0.34

合成的样品, 在相同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比条件下制备的 FSAPO-5 分子筛表面总酸量明显减少, 但从酸强度分布看, 除对应于 160 和 240 °C 左右的弱酸和中强酸中心外, 还在脱附温度为 350 °C 附近出现了一个较明显的强酸中心. FSAPO-5 样品表面酸量的减少和强酸中心的产生应该与其结构中较多的 Si(4Si) 配位环境有关. 较多 Si(4Si) 区的形成一方面导致 Si-(OH)-Al 基团数量减少, 同时也会影响 Si-(OH)-Al 基团周围骨架电荷的分布, 从而导致酸性增强. 初始凝胶中硅含量对 FSAPO-5 样品酸量也有一定影响, 在 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比为 0.8~2.0 的较高硅含量范围内, 随着 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增加, 样品酸量增加, 酸量大小与所给出的分子筛元素组成中硅含量大小同样呈现出明显的正相关性. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增至 2.5 时, 样品酸量有所减少, 这同样应与较多无定形态 SiO<sub>2</sub> 的生成有关.

## 2.7 催化剂的活性评价

为了考察所制备的 SAPO-5 分子筛在合成 PAP 反应过程中催化 PHA 重排反应的活性, 将其与浸渍法制备的 Pt/SiO<sub>2</sub> 加氢催化剂混合, 进行了 NB 直接加氢合成 PAP 反应, 结果见图 7. 由于反应是在相同的加氢活性条件下进行, 因此产品 PAP 收率可直接反映 SAPO-5 分子筛催化重排反应活性. 由图可见, 无氟与含氟条件下合成的分子筛催化剂上 PAP 收率差异较大. 对于 WSAPO-5 分子筛, 低硅含量条件下随着初始凝胶中 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比提高, 所得样品上 PAP 收率提高. 当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比为 0.6 时, PAP 收率达到 29.1%, 进一步提高 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比至 0.8, PAP 收率变化不大. 这与 NH<sub>3</sub>-TPD 结果反映出的

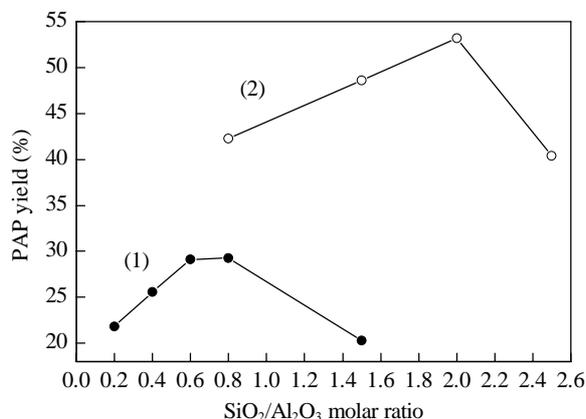


图7 WSAPO-5与FSAPO-5样品催化合成PAP反应性能  
 Fig. 7. Catalytic performance of WSAPO-5 (1) and FSAPO-5 (2) samples. Reaction conditions: 0.1 g Pt/SiO<sub>2</sub>, 3.0 g SAPO-5, 3.6 g nitrobenzene, 0.01 g hexadecyl trimethyl ammonium bromide, 50 ml H<sub>2</sub>O, 150 °C, 0.9 MPa.

酸性变化规律较为一致。当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比增加至 1.5 时, PAP 收率有所降低, 这应与该条件下无定形 SiO<sub>2</sub> 的产生导致分子筛酸性下降有关。FSAPO-5 分子筛催化剂上 PAP 收率明显更高, 且随着初始凝胶中 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比的增加而增加。当 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比为 2.0 时, PAP 收率达到最高 (为 53.2%)。进一步增加 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比至 2.5, PAP 收率有所降低。可以看出, 两种体系中合成的分子筛催化剂催化重排活性均与其表面酸量有一定的正相关性。制备过程中无定形 SiO<sub>2</sub> 的产生, 都在很大程度上抑制了催化剂酸性和活性的进一步提高。同时, 反应结果也表明, 尽管 FSAPO-5 样品中形成了大量的 Si(4Si) 纯硅区配位环境, 导致酸中心数量明显降低, 但产生的较强酸性中心更有利于重排反应的进行。这可能是因为强酸中心与 PHA 之间的更强的相互作用加速了 PHA 从金属催化剂表面的脱附, 从而抑制了连串加氢副反应的进行。显然, 对 SAPO-5 分子筛催化剂而言, 能否进一步提高分子筛表面酸强度乃至数量, 对改善其催化反应性能至关重要。

在活性评价的基础上, 选择具有最佳重排反应性能的 FSAPO-5-2.0 为载体, 制备了相同 Pt 负载量的 Pt/FSAPO-5-2.0 金属-酸双功能催化剂, 并对其进行了反应性能评价。结果表明, 其加氢活性及 PAP 收率均与混合催化剂体系接近。可见, 在催化合成 PAP 反应过程中, 所合成的 SAPO-5 分子筛可同时起到载体和酸催化剂的双重作用。

### 3 结论

在常规水热法的基础上, 通过在初始凝胶中加入一定量 HF, 在较高的硅含量条件下合成了 SAPO-5 分子筛催化剂。HF 的存在抑制了高硅含量条件下凝胶态 SiO<sub>2</sub> 的产生, 促进了 Si 在分子筛结构中的插入和分子筛结构中 Si(4Si) 配位环境的形成。较多 Si(4Si) 区的形成导致含氟体系合成的分子筛酸量降低, 但酸强度增加。在合成 PAP 反应中, 无氟与含氟体系中合成的分子筛催化重排反应活性均与其表面酸量呈一定的正相关性, 而酸强度的增加对重排反应活性的影响更为显著。较强酸中心的产生使含氟体系中合成的分子筛酸催化反应性能明显高于无氟体系中合成的分子筛样品, PAP 最高收率达 53.2%。如何在提高 SAPO-5 分子筛表面酸中心强度的同时, 进一步提高强酸中心数量, 将是进一步改善其催化合成 PAP 反应性能的关键。

### 参 考 文 献

- Rode C V, Vaidya M J, Jaganathan R, Chaudhari R V. *Chem Eng Sci*, 2001, **56**: 1299
- Rode C V, Vaidya M J, Chaudhari R V. US 6 403 833. 2002
- 王延吉, 张海涛, 赵茜, 王淑芳, 李芳, 赵新强, 郝东珍, 高志军, 张文会, 段敬稳 (Wang Y J, Zhang H T, Zhao Q, Wang Sh F, Li F, Zhao X Q, Hao D Zh, Gao Zh J, Zhang W H, Duan J W). CN 1 562 467. 2004
- March J. *Advanced Organic Chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977. 616
- Chaudhari R V, Diveher S S, Vaidya M J, Rode C V. US 6 028 227. 2000
- 储伟, 武森涛, 崔名全 (Chu W, Wu S T, Cui M Q). CN 1 562 465. 2004
- Komatsu T, Hirose T. *Appl Catal A*, 2004, **276**: 95
- Wang S F, Ma Y H, Wang Y J, Xue W, Zhao X Q. *J Chem Technol Biotechnol*, 2008, **83**: 1466
- Roldán R, Sánchez-Sánchez M, Sankar G, Romero-Salguero F J, Jimenez-Sanchidrian C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **99**: 288
- Zhang S Z, Chen S L, Dong P, Yuan G M, Xu K Q. *Appl Catal*, 2007, **332**: 46
- Komatsu T, Ikenaga H. *J Catal*, 2006, **241**: 426
- 刘红星, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄, 杨一青. 无机化学学报 (Liu H X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L, Yang Y Q. *Chin J Inorg Chem*), 2003, **19**: 240
- Walendziewski J, Pniak B. *Appl Catal A*, 2003, **250**: 39
- Höchtel M, Jentys A, Vinek H. *Appl Catal*, 2001, **207**: 397
- Barthomeuf D. *Zeolite*, 1994, **14**: 394

- 16 de Saldarriaga L S, Saldarriaga C, Davis M E. *J Am Chem Soc*, 1987, **109**: 2686
- 17 Man P P, Briend M, Peltre M J, Lamy A, Beaunier P, Barthomeut D. *Zeolites*, 1991, **11**: 563
- 18 Wang L, Guo C, Yan S, Huang X, Li Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, **64**: 63
- 19 Sinha A K, Sivasanker S. *Catal Today*, 1999, **49**: 293
- 20 Kessler H. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **22**: 517
- 21 Abbad B, Attou M, Kessler H. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **21**: 13
- 22 刘红星, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄. 催化学报 (Liu H X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 279
- 23 Vistad O B, Akporiaye D E, Taulelle F, Lillerud K P. *Chem Mater*, 2003, **15**: 1639
- 24 张胜振, 陈胜利, 董鹏, 井秀娟, 姜凯. 催化学报 (Zhang Sh Zh, Chen Sh L, Dong P, Jing X J, Jiang K. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 868
- 25 Hedge S G, Ratnasamy P, Kustov L M, Kazausky V B. *Zeolites*, 1988, **8**: 137
- 26 Zibrowius B, Löffler E, Hunger M. *Zeolites*, 1992, **12**: 167

## 关于召开现代催化研究方法讲习班的通知

随着催化科学的快速发展, 催化剂材料表征的研究也越来越重要, 甚至已成为催化科学与技术发展的一个瓶颈. 近年来我国各催化研究单位的催化表征条件得到了很大改善, 不少单位的实验装备达到了发达国家的水平, 但是大家也认识到我国的表征研究水平与发达国家仍存在一定差距, 亟需进一步提高. 自从2007年在大连召开了催化剂表征技术高级研讨班后, 大家希望能够择机举办一个更为普及、参加人数更多的催化和材料研究方法学习班. 学习班着重当前主要的现代物理方法基本原理、应用实例和存在的问题等, 对象主要是高等院校青年教师、研究生和企业相关技术人员. 以辛勤、罗孟飞主编2009年由科学出版社出版的《现代催化研究方法》为背景教材. 计划于今年九月中旬在浙江师范大学举办为期4天的“现代催化研究方法讲习班”. 主讲教师是分别来自中国科学院大连化学物理研究所(简称中科院大化所)、德国Fritz-Haber研究所、北京大学、清华大学、复旦大学等单位的催化界精英. 相信参加者能从中获得收益. 欢迎广大科研工作者报名参加.

### 一、讲授内容

1. 催化剂宏观测试方法 田志坚研究员 中科院大化所
2. 高分辨分析电镜显微方法 苏党生教授 德国Fritz-Haber研究所
3. 热分析方法 孙立贤研究员 中科院大化所
4. 射线衍射分析 王映霞教授 北京大学化学系
5. 核磁共振方法 贺鹤勇教授 复旦大学化学系
6. 红外光谱方法 辛勤研究员 中科院大化所
7. 拉曼光谱方法 李灿研究员(院士) 中科院大化所

(待定)

8. 光电子能谱方法 盛世善高级工程师 中科院大化所
9. 催化反应动力学方法 徐柏庆教授 清华大学化学系

每个单元授课时间3.5小时. 教材:《现代催化研究方法》, 辛勤、罗孟飞主编, 科学出版社出版, 2009

### 二、讲习班规模、费用和学员待遇

讲习班预计招收学员100名.

讲习班费用: 在职教师/研究人员(含在职博士研究生)1100元; 研究生900元.

培训期间, 所有学员的食宿、交通及其它相关费用自理. 组织者可帮助预定浙江师范大学附近的宾馆(60~70元/床/天).

学员待遇: 培训期间, 组织者将免费提供《现代催化研究方法》教材一本及半天的旅游活动.

报名方式: 请有意参加讲习班的人员填写报名表, 于2010年8月31日前发送至mengfeiluo@zjnu.cn(罗孟飞).

讲习班时间: 2010年9月中旬, 为期4天.

联系人: 金凌云; 电话: 0579-82291486, 13867975929; E-mail: 2005210267@zjnu.net

### 现代催化研究方法讲习班学员报名表

姓名	性别	单位	职别	电话	E-mail	住宿要求 (单间或合住)

(浙江师范大学)