

功能材料

SAPO-5 分子筛形貌调控的研究

问娟娟^{1,2}, 赵新红^{2*}, 张爽¹, 贺新怀¹, 刘浪浪³, 李金前¹

(1. 陕西国际商贸学院 医药学院 陕西 咸阳 712046; 2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 3. 陕西宝塔山油漆股份有限公司 陕西 兴平 713100)

摘要: 以丁二酸/癸二酸、氯化胆碱与四乙基溴化铵复配形成的低共熔体作为溶剂和模板剂, 采用微波-离子热法合成了 SAPO-5 分子筛。考察了晶化温度、前驱物的种类及低共熔混合物的种类对多级孔 SAPO-5 分子筛形貌的影响。采用 XRD、SEM、N₂ 物理吸附对合成产物的结构、形貌和孔结构进行了表征。SEM 结果表明, 铝源为异丙醇铝时, 其样品为六棱柱晶体和纳米粒子团聚物, 铝源为碱式乙酸铝时, 样品为具有不同长宽比的柱状晶体。N₂ 物理吸附表明, 癸二酸部分替换丁二酸在无氢氟酸条件下合成的样品 F1, 介孔体积较大, 为 0.297 cm³/g。SEM、N₂ 物理吸附分析表明, 该分子筛是一种同时含有微孔和介孔结构的磷酸铝分子筛。将 3 种具有不同孔结构的催化剂用于苯与苯醇的烷基化反应中, F1 表现出较高的催化活性, 苯醇的转化率达到 91%。

关键词: 离子热合成; 微波辐射; SAPO-5; 低共熔混合物; 烷基化反应; 功能材料

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2017)06-0645-07

Morphology Control of SAPO-5 Molecular Sieve

WEN Juan-juan^{1,2}, ZHAO Xin-hong^{2*}, ZHANG Shuang¹, HE Xin-huai¹, LIU Lang-lang³, LI Jin-qian¹

(1. School of Pharmacy, Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xi'an Yang 712046, Shaanxi, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 3. Shaanxi Baotashan Paint Co., Ltd., Xingping 713100, Shaanxi, China)

Abstract: SAPO-5 molecular sieve was ionothermally synthesized by microwave irradiation and using eutectic mixture based on succinic acid/sebacic acid, choline chloride and tetraethyl ammonium bromide as solvent and template. The influences of various experimental parameters, such as crystallization temperature, types of precursors and kinds of eutectic mixture on morphology of SAPO-5 molecular sieve were systematically investigated. The resulting SAPO-5 molecular sieve was characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N₂ physical adsorption-desorption techniques. SEM analysis revealed that the sample with hexagonal column-shaped crystals and nanoparticle aggregates was obtained when aluminium isopropoxide was used as aluminum source, while aluminum subacetate was used as aluminum source, the column-shaped crystals with different aspect ratio were formed. N₂ physisorption measurements confirmed that the synthesized sample exhibited larger mesoporous volume by replacing partly succinic acid with sebacic acid and in the absence of hydrofluoric acid. The results from SEM and N₂ physical adsorption-desorption showed that the resultant material was aluminophosphate molecular sieve with hierarchical micro-and meso-porous structure. Three kinds of SAPO-5 catalysts with different pore structure were selected as catalysts in the alkylation of benzene with benzyl alcohol. The results indicated that among all catalysts, the sample with mesoporous volume of 0.297 cm³/g exhibited high catalytic activity, and

收稿日期: 2016-08-16; 定用日期: 2017-01-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.2017.06.008

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306072); 红柳青年基金资助项目(Q201113)

作者简介: 问娟娟(1987—), 女, 硕士, E-mail: wjj1596249227@163.com。联系人: 赵新红, 副教授, E-mail: licpzhaoh@126.com。

the conversion rate of benzyl alcohol reached 91%.

Key words: ionothermal synthesis; microwave irradiation; SAPO-5; eutectic mixture; alkylation reaction; functional materials

Foundation items: National Nature Science Foundation of China (Grant No. 21306072) and Development Program of Lanzhou University of Technology for Excellent Teachers (Grant No. Q201113)

分子筛材料因具有较高的热稳定性、规则的孔道结构、高的比表面积以及自身独特的物理化学性质,广泛地应用于催化、吸附、分离、离子交换等领域^[1]。近几年发展起来的多级孔磷酸铝分子筛由于同时结合了微孔和介孔分子筛的优点而在多种催化反应中显示出比传统微孔分子筛更好的催化活性^[2-3],因此,引起了相关领域研究人员的极大关注。目前,人们已经成功开发了制备多级孔磷酸铝分子筛的方法。Naydenov^[4]、Christensen^[5]和Yang^[6]分别以阳离子交换树脂球、炭和廉价的蔗糖为硬模板合成了介孔的 AlPO_4-5 、 AlPO_4-11 和 AlPO_4-34 分子筛; Bokhoven^[7]研究了有机硅烷软模板合成的介孔H-SAPO-5分子筛在苯(环己基苯)与苄基醇的烷基化反应中的催化性能。然而,此前发展的这些方法均为水热合成法,晶化过程中产生较高的自生压力使其在操作存在一定的安全问题,且部分合成方法的步骤还较为繁琐。

2004年, Morris 研究组开发了一种新颖的离子热合成法,以蒸汽压极低的离子液体同时作为溶剂和模板剂,在常压下成功合成了一系列结构新颖的磷酸铝分子筛材料,避免了传统的水热合成法由于高压所带来的安全风险^[8]。作者在前期的研究工作中,以低共熔混合物为溶剂,微波辐射为热源,在不添加介孔模板的条件下,常压下合成了具有多级孔的 FeAlPO_4-5 和SAPO-5分子筛材料^[9],考察了物料组成和硅源对合成反应的影响。Khoo^[10]报道了以1-乙基-2,3-二甲基咪唑溴盐离子液体为溶剂和模板剂,采用离子热法在常压下合成具有六角薄片状形貌的 AlPO_4-5 分子筛的研究结果。大量的研究表明:控制沸石的形貌不管是从在理论研究和还是实际应用中的角度来说都是非常重要的。

苯和苄醇进行的Friedel-Crafts烷基化反应的目标产物二苯甲烷是一种重要的精细化工产品 and 中间体,广泛地应用于香料、药物、塑料、杀虫剂和喷气燃料添加剂等诸多产品的生产中。传统的苯与苄醇的烷基化反应主要使用的均相酸性催化剂,不仅腐蚀设备、严重污染环境,而且还易生成多烷基或多苯基芳烃化合物等副产物。因此,探索制备高效、绿色的固体催化剂催化苯与苄醇的烷基化反应具有应用价

值。近年来,国内外十分重视对该反应的催化剂和工艺的研究,所用催化剂的种类有金属氧化物^[11]、杂多酸盐^[12]和分子筛催化剂^[13]等。传统的含铁金属配合物在烷基化反应中展示了较高的催化活性,但是存在回收困难而不能重复利用的缺点^[14]。传统沸石材料可以克服配合物催化剂的这些缺点,但其较小的微孔孔径,大分子只能在其外表面或孔口处被催化,造成了大量内部活性位的浪费。因此,有必要通过调控分子筛的形貌开发一类具有更多可被大分子利用的活性中心及优异传质性能的磷酸铝分子筛催化材料。

本文以丁二酸/癸二酸、氯化胆碱与四乙基溴化铵复配形成的低共熔体作为溶剂和模板剂,采用微波-离子热法合成了SAPO-5分子筛,并系统地考察了晶化温度、前驱物的种类及低共熔混合物的种类对SAPO-5分子筛形貌的影响。通过 N_2 物理吸附脱附对合成产物SAPO-5分子筛的孔结构进行了分析。以苯与苄基醇的烷基化反应为探针,考察了几种代表性的SAPO-5分子筛的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁二酸、氯化胆碱、四乙基溴化铵、癸二酸、碱式乙酸铝、拟薄水铝石、硅溶胶、氟化铵、硅酸钠、磷酸二氢铵、苯、二苯甲烷、亚磷酸、浓硫酸、五氧化二磷、纳米二氧化硅、丙酮(国药集团有限公司,AR);异丙醇铝(国药集团有限公司,CP);磷酸(质量分数为85%,北京化工厂,AR);去离子水(自制)。XH-MC-1型微波合成仪(北京祥鹤科技有限公司,加热功率200W)。

1.2 SAPO-5 分子筛的合成

首先将丁二酸/癸二酸、氯化胆碱和四乙基溴化铵所组成的低共熔混合物(记为EM),纳米 SiO_2 、异丙醇铝经过研磨混合均匀后,置于三口烧瓶中,再加入磷酸、氢氟酸。最终所得到的混合物物质的量比为: $n(\text{EM}) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{HF}) : n(\text{SiO}_2) = 62:1.1:1.0:(0.05:1.0):0.2$ 。其中 $n(\text{EM})$ 表示EM中四组分的总物质的量。用电热套加热上述混合物至熔化,然后置于微波合成仪中加热至 180°C ,在此温度及温和的搅拌下常压晶化60 min或120 min。晶

化完毕后,冷却混合物至室温,加水稀释,并用蒸馏水和丙酮对产物进行反复离心洗涤。最后,将产物于 80 °C 下干燥 150 min、600 °C 下焙烧 6 h,即得到焙烧样品,具体合成条件及其对应产物见表 1。

表 1 合成条件及其对应产物相

Table 1 Conditions and corresponding synthetic products

样品	$n(\text{EM}):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{HF}):n(\text{SiO}_2)$	温度 / °C	反应时间 / min	产物相
A1	62:1.1:1.0:0.2	160	60	AFI + 方石英
A2	62:1.1:1.0:0.2	170	60	AFI + 少量方石英
B1	62:1.1:1.0:0.5:0.2	180	60	AFI
B2	62:1.1:1.0:1.0:0.2	180	60	AFI
B3	62:1.1:1.0:0.5 ^a :0.2	180	60	AFI + 少量方石英
B4	62:1.1:1.0:1.0 ^a :0.2	180	60	AFI
C1	62:1.1:1.0:0:0.2 ^b	180	60	AFI
C2	62:1.1:1.0:1.0:0.2 ^b	180	60	AFI
C3	62:1.1:1.0:0:0.2 ^c	180	60	AFI
C4	62:1.1:1.0:1.0:0.2 ^c	180	60	AFI
D1	62:1.1:1.0 ^d :0:0.2	180	60	致密相
D2	62:1.1:1.0 ^d :1.0:0.2	180	60	致密相
D3	62:1.1:1.0 ^e :0:0.2	180	60	致密相
D4	62:1.1:1.0 ^e :1.0:0.2	180	60	AFI + 致密相
E1	62:1.1 ^f :1.0:0:0.2	180	60	AFI
E2	62:1.1 ^f :1.0:1.0:0.2	180	60	AFI
E3	62:1.1 ^g :1.0:0:0.2	180	60	无定形相
E4	62:1.1 ^g :1.0:1.0:0.2	180	60	无定形相
F1	62:1.1:1.0:0:0.2	180	120	AFI
F2	62:1.1:1.0:0:0.2	180	60	AFI

①a—氟化铵; b—硅溶胶; c—硅酸钠; d—碱式乙酸铝; e—拟薄水铝石; f—磷酸二氢铵; g—亚磷酸; ②F1 样品中,低共熔体 EM 组分: $n(\text{癸二酸}):n(\text{丁二酸}):n(\text{氯化胆碱}):n(\text{四乙基溴化铵}) = 5.33:2.67:8:1$; ③如不作特殊说明,铝源、氟源和硅源分别为异丙醇铝、氯化氢和白炭黑; $n(\text{癸二酸}):n(\text{丁二酸}):n(\text{氯化胆碱}):n(\text{四乙基溴化铵}) = 0:8:8:1$; ④AFI 是 SAPO-5 分子筛拓扑结构的代码。

1.3 苯与苄醇的烷基化反应

1.3.1 合成

将 SAPO-5 分子筛与浓度为 1 mol/L 的 NH_4NO_3 在 348 K 下回流并伴有磁力搅拌进行离子交换 2 h,过滤洗剂,然后在 120 °C 下干燥 1 h,重复操作 3 次。将催化剂在 723 K 氮气保护下焙烧 4 h,得到焙烧样品。称取 0.11 g 焙烧样品置于三口烧瓶中,加入苯 14.9 g、苄醇 0.26 g ($n(\text{苯}):n(\text{苄醇}) = 80:1$),混合均匀后,将其转移至高压反应釜中。在压力为 2.5 MPa 433 K 氮气保护下,置换釜内空气。然后,将高压反应釜置于油浴锅中,调整转速为 1 250 r/min,反应过程中始终维持反应物以液相形式存在。待反应温度升至 433 K 开始计时,反应 3.5 h,采用进样器取样进行气相色谱分析。

1.3.2 反应收率的计算

由于反应体系中苯过量,计算反应物的转化率

以苄醇的量为基准。转化率(X)、二苯甲烷的选择性(S)和收率(Y)分别按下式计算:

$$X/\% = \frac{x_{\text{加}} - x_{\text{余}}}{x_{\text{加}}} \times 100$$

$$S/\% = \frac{x_{\text{生}}}{x_{\text{加}} - x_{\text{余}}} \times 100$$

$$Y/\% = X \times S \times 100$$

式中: $x_{\text{加}}$ 表示苄醇加入物质的量; $x_{\text{余}}$ 表示苄醇剩余物质的量; $x_{\text{生}}$ 表示二苯甲烷物质的量。

1.4 表征

气相产物分析:采用日本岛津仪器有限公司的 GC-9AM 型高效气相色谱仪测定。SE-54 毛细管柱(0.32 mm × 0.5 μm × 30 m),载气为高纯氮气, FID 检测器,柱温、进样口和检测器的温度分别设置为 180、250、250 °C,柱压为 0.6 MPa,分流,进样量约为 0.100 μL,灵敏度衰减至 10^2 。此外,进样时从第 2 min 开始程序升温(50→180 °C),色谱工作站显示的苯、苄醇和二苯甲烷的保留时间分别约为 1.615、2.165、5.265 min。在此条件下,本实验采用气相色谱法(校正面积归一化法)对苯与苄醇的烷基化反应进行定量分析。

X 射线衍射(XRD)分析:采用日本理学公司 X 射线衍射仪对产物进行物相分析。铜靶,扫描范围 2θ 为 5°~50°,管电流 150 mA,扫描速度为 5(°)/min。

扫描电镜(SEM)分析:采用日本电子光学公司 JSM-6701F 型扫描电子显微镜观测样品形貌,样品测试前表面需要经过喷金处理。

N_2 物理吸附脱附分析:采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动快速比表面积及介孔/微孔分析仪对样品的比表面积和孔体积进行分析,氮气吸附前在 250 °C 下处理样品 4 h 以便除去样品表面吸附的杂质。外表面积 = BET 比表面积 - 微孔表面积;微孔体积采用 t-plot 法计算;介孔体积由 BJH 法计算。

2 结果与讨论

2.1 晶化温度对合成的影响

图 1 为在不同温度下所合成产物 A1、A2、B2 的 XRD 谱图。可以明显看出,温度为 160、170 或 180 °C 均能合成具有 AFI 拓扑结构的 SAPO-5 分子筛。晶化温度为 180 °C 所合成样品比 160 或 170 °C 下所合成样品的结晶度高且可得到纯的 AFI 相产物。同时, A2 样品中杂相峰的强度明显弱于 A1。因此,微波辐射晶化温度对合成 SAPO-5 分子筛有很大的影响。晶化温度的升高不仅有利于纯的 AFI 相产物的形成,而且可在一定程度上抑制杂相的生成。因此,180 °C 是较恰当的合成 SAPO-5 分子筛的晶化温度。

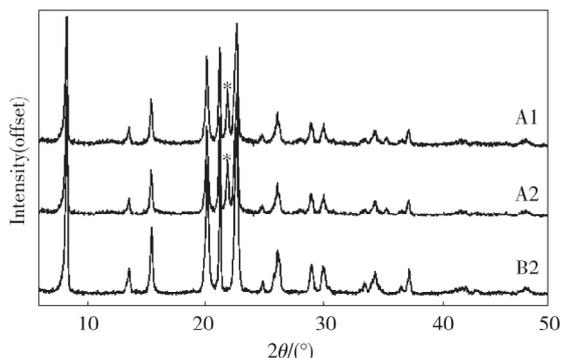


图 1 不同晶化温度下所得产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of products synthesized under different crystallization temperatures

2.2 前驱物种类对合成的影响

2.2.1 矿化剂(HF、NH₄F)对晶化过程的影响

图 2 为采用不同矿化剂、在不同物料比下所合成产物的 XRD 谱图。

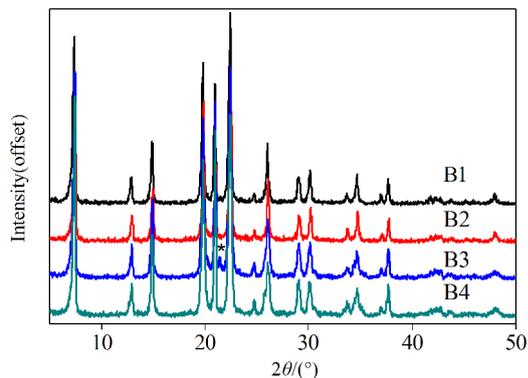


图 2 不同矿化剂条件下所得产物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of products synthesized with different mineralizers

在磷酸铝分子筛^[15]及杂原子磷酸硅铝分子筛^[16]的合成过程中, HF 和 NH₄F 是两种常用的矿化剂。除了可溶解反应物外, F⁻ 还可作为结构导向剂或模板剂进入到骨架中, 改变晶体形貌和稳定骨架结构。由图 2 可以看出: 当反应体系 $n(\text{HF}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 : 1.0$ 时, 主要产物均为具有 AFI 拓扑结构的 SAPO-5 分子筛。值得注意的是, 当采用 NH₄F 作为矿化剂时 $n(\text{NH}_4\text{F}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5 : 1.0$ 时, B3 样品中还存在少量方石英相杂质, 该物相的生成可归结于 NH₄F 较强的矿化或共模板效应^[17]。因此, 随后对其他合成条件的考察固定矿化剂为 HF。

2.2.2 硅源对晶化过程的影响

图 3 为采用不同硅源、在不同物料比下所合成产物的 XRD 谱图。从图中可以看出: 在不添加 HF 或 $n(\text{HF}) / n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.0$ 的条件下, 采用不同硅源时, 均可合成 AFI 相产物和少量无定形相。在此体系中, 不同硅源对最终产物相类型的影响不大。在

一定条件下, SAPO-5 分子筛可采用多种原料合成得到。结合前期作者对 FeAPO-5 分子筛合成的研究, 得出本法可以方便地应用于其他 MeAPO-5 分子筛的合成^[18]。与文献中报道的 SAPO-5 的水热合成法相比^[19-20], 本法是一种更为安全和高效, 并且合成条件更为宽泛的制备 SAPO-5 分子筛的方法。

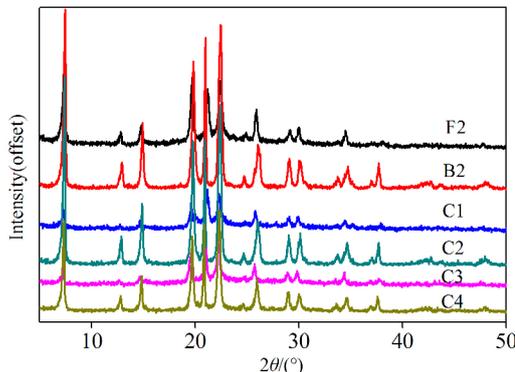


图 3 不同硅源条件下所得产物的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of products synthesized with different silicon sources

2.2.3 铝源、磷源对晶化过程的影响

在合成磷酸铝分子筛过程中, 由于不同铝源与磷酸的反应活性不同, 从而导致最终产物具有不同的形貌^[21]。图 4a、b 分别采用不同铝源、磷源在不同物料比下合成产物的 XRD 谱图。

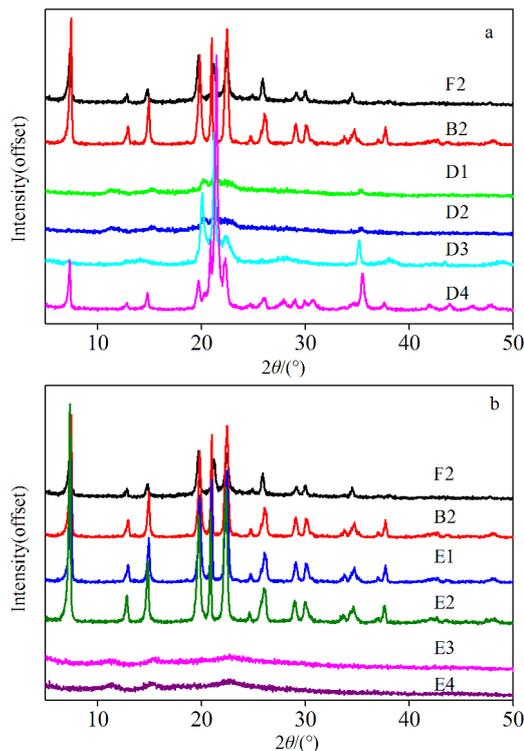


图 4 不同铝源 (a) 和磷源 (b) 条件下所得产物的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the synthesized products under the conditions of different aluminum sources (a) and phosphorus sources (b)

由图 4a 可见,当铝源为碱式乙酸铝时,所得产物为致密相(D1 和 D2);当铝源为拟薄水铝石时,所得到的产物为致密相(D3)和 AFI 相+致密相(D4)。显然,碱式乙酸铝和拟薄水铝石不适合于此体系下 SAPO-5 分子筛的合成。因此,随后对其他因素的考察固定异丙醇铝为铝源。由图 4b 可见,当磷源为磷酸二氢铵时,可得到结晶度较好且不含杂晶的 SAPO-5 分子筛;当磷源为亚磷酸时,所得产物为无定形相。结果表明:亚磷酸不适合于此体系下 SAPO-5 分子筛的合成。

2.3 低共熔混合物类型对晶化过程的影响

图 5 为不同低共熔混合物作为溶剂的条件下所得产物的 XRD 谱图。

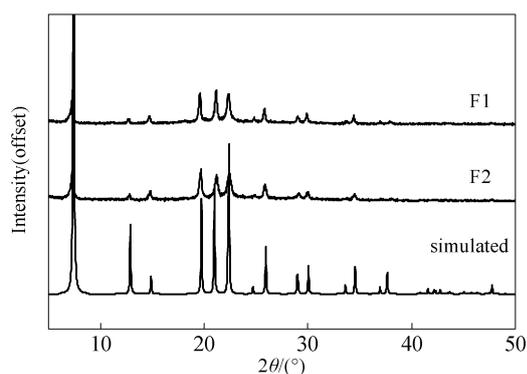


图 5 不同低共熔体的类型所得产物的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of products synthesized with different eutectic mixture solvent

由图 5 可以看出: F1 和 F2 样品均为具有 AFI 拓扑结构的 SAPO-5 分子筛。这与文献所报道的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的 XRD 谱图也是一致的^[22-23]。由表 2 可知, F1 样品的介孔体积明显大于 F2 样品的介孔体积,说明部分癸二酸替换丁二酸,对 SAPO-5 分子筛的孔结构影响很大,同时也表明丁二酸和癸二酸在此体系下共同起着模板的作用。

2.4 SAPO-5 分子筛的形貌与物料类型之间的关系

图 6 为所合成样品 C1、C3、B2、D2、E1 和 E2 的 SEM 照片。其中, C1、C3 是以不同硅源(硅溶胶、硅酸钠)在相同工艺条件下合成的产物。

由图 6 可看出,样品 C1、C3 均由纳米尺寸的颗粒组装成盘状晶体堆叠而成,纳米颗粒间及盘状晶体的层与层间存在晶体间介孔,而且样品的外观形貌没有发生较大的变化,值得注意的是, C1 样品呈向内凹进花瓣状形貌,而 C3 样品形貌更为规整。这说明不同的硅源对所合成样品形貌影响不大。

B2 和 D2 是在不同铝源(异丙醇铝、碱式乙酸铝)条件下合成的产物,通过比较发现, B2 由典型六棱柱晶体和纳米粒子团聚物所构成,晶体表面比较光滑,而 D2 样品则由不同长宽比的柱状晶体所组成。这说明由于不同的铝源与磷酸的反应活性不同,导致最终晶体的形貌有很大的差别。样品 E1 和 E2 采用磷源为磷酸二氢铵,未添加 HF 的条件下合成的产物 E1 是由纳米尺寸的颗粒组装成盘状晶体堆叠而成,添加 HF 的样品 E2 具有不规则的六棱柱形貌。结果说明, HF 的加入对晶体形貌的影响很大。

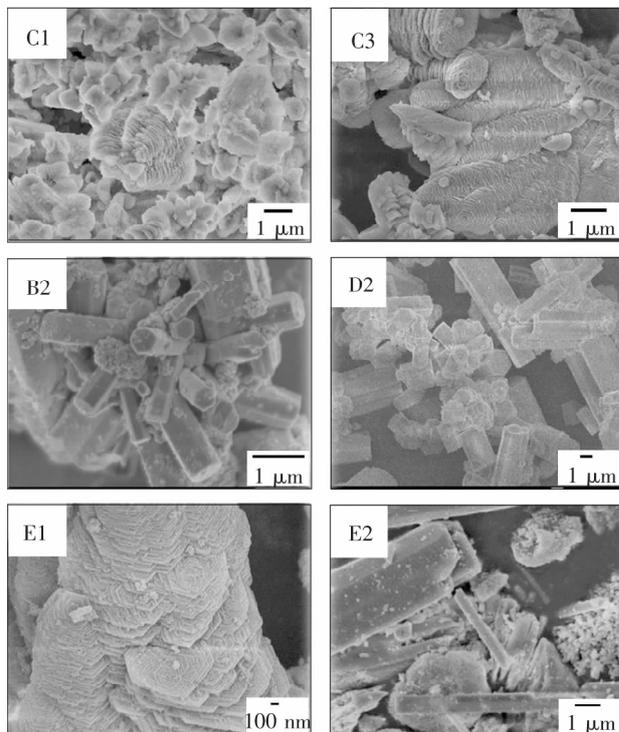
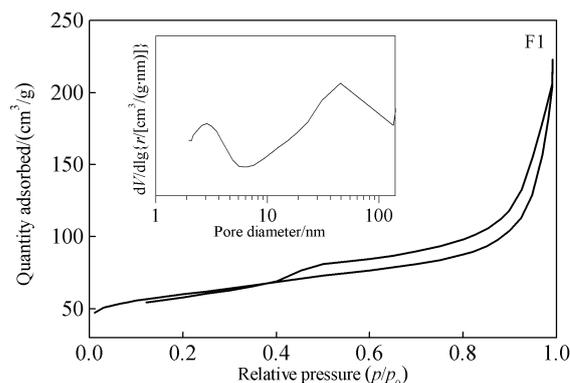


图 6 样品 C1、C3、B2、D2、E1 和 E2 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of sample C1, C3, B2, D2, E1 and E2

2.5 氮气物理吸脱附表征

图 7 为样品 F1、F2、B2 的 N_2 物理吸脱附等温线和孔径分布(PSD)图。



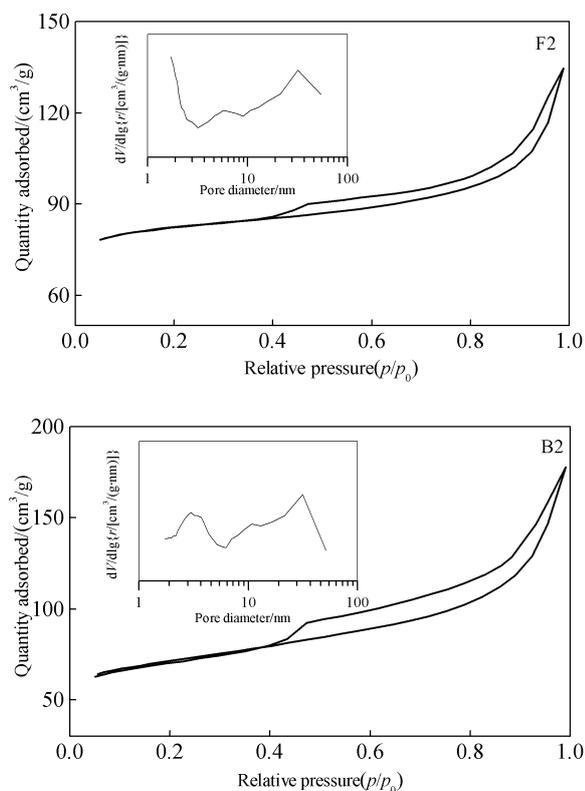


图 7 样品 F1、F2、B2 的 N₂ 物理吸脱附等温线及孔径分布图
Fig. 7 N₂ physical adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of representative samples

图 7 中的等温线属于第 IV 类吸附等温线,存在明显的回滞环,可以判断所合成的晶体中存在介孔。这与文献中所报道的多级孔 SAPO-5 分子筛^[7,16] 的表征结果是一致的。由等温线可知,在相对压力 (p/p_0) 较高处出现滞后环表明所合成的晶体中存在纹理间介孔。样品的孔径分布曲线表明: F1、F2、B2 3 种样品均含有两种尺寸的介孔,根据作者前期的研究结果^[9],这些晶体中介孔的形成很可能与焙烧方式以及微波加热效应有关。

表 2 代表性样品的 N₂ 物理吸脱附表征数据

Table 2 Nitrogen physisorption data of the representative samples

Sample	$S_{BET}^{①}$ /(m ² /g)	$S_{Mic}^{②}$ /(m ² /g)	$S_{Ext}^{③}$ /(m ² /g)	$V_{Mic}^{④}$ /(cm ³ /g)	$V_{Mes}^{⑤}$ /(cm ³ /g)
F1	206	106	100	0.049	0.297
F2	245	147	98	0.067	0.207
B2	279	235	44	0.108	0.104

注:采用 t-plot method and BJH method; ① S_{BET} : BET surface area; ② S_{Mic} : Micropore surface area; ③ S_{Ext} : External surface area; ④ V_{Mic} : Micropore volume; ⑤ V_{Mes} : Mesopore volume.

由表 2 可以看出,无 HF 条件下合成的两个样品(F1、F2)的介孔体积要明显大于样品 B2 的介孔体积,原因可归结为前者纳米尺度的晶体间存在较

多的介孔空隙。而 F1 样品的微孔体积较小,介孔体积较大,可归因于丁二酸和癸二酸共模板效应^[18]。值得注意的是: B2 样品的介孔体积在 3 种样品中是最小的,但其微孔体积与文献中报道的典型 SAPO-5 分子筛的微孔体积相当,故可将其看作一种以微孔为主的分子筛材料。

2.6 SAPO-5 分子筛催化烷基化反应性能评价

表 3 为 SAPO-5 分子筛(F1、F2 和 B2)催化苯与苄醇烷基化反应的结果。

表 3 SAPO-5 分子筛催化苯与苄醇烷基化反应

Table 3 SAPO-5 molecular sieve catalysis for alkylation of benzene with benzyl alcohol

样品	苄醇转化率/%	二苯甲烷选择性/%
F1	91	100
F2	45	100
B2	48	100

由表 3 可知, F1 表现出较高的催化活性,且催化剂 F1 对苄醇的转化率达到 91%。此外,虽然 F2 的介孔体积大于 B2,但 B2 对苄醇的转化率比 F2 要高。上述结果表明,介孔体积不是影响催化剂活性的最关键因素。考虑到烷基化反应是一个典型的酸催化反应,作者认为 SAPO-5 催化剂的性能应同时受其传质性能及酸中心性质的控制。

3 结论

用丁二酸/癸二酸、氯化胆碱和四乙基溴化铵复配形成的低共熔混合物作为溶剂和模板剂,借助微波-离子热法合成出具有 AFI 拓扑结构的多级孔 SAPO-5 分子筛。SEM 表明,铝源、磷源对 SAPO-5 分子筛形貌的影响很大。N₂ 物理吸脱附表明,癸二酸部分替换丁二酸对 SAPO-5 分子筛孔结构的影响很大。该分子筛是一种同时含有微孔和介孔的多级孔结构磷酸铝分子。其中,异丙醇铝为最合适的铝源,最佳晶化时间为 60 min。在催化苯与苄醇的烷基化反应中, F1 样品表现出较高的催化活性,对苄醇的转化率达到 91%。

参考文献:

[1] Xu R R, Pang W Q, Yu J H, et al. Chemistry-zeolites and porous materials[M]. Beijing: Science Press 2004: 15-19.
[2] Chen L H, Tang Y, Xiao F S, et al. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications[J]. J Mater Chem 2012 22: 17381-17403.
[3] Hua Z L, Zhou J, Shi J L. Recent advances in hierarchically structured zeolites: synthesis and material performances[J]. Chem Commun 2011 47(38): 10536-10547. (下转第 661 页)

- [6] Run F, Cheng X S, Xu X R. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater [J]. *Bioresource Technol* 2010, 101(19): 7323-7329.
- [7] Emil G W, Walter J B. Reaction of unsulfonated lignin formaldehyde and secondary amines and product: US2709696 [P]. 1955-05-31.
- [8] Brown E C, Driesen W H, Guepet J S. Continuous process for producing bituminous emulsions: US2782169 [P]. 1957-02-19.
- [9] Ludwig C H, Fisk L B. Cationic bituminous emulsion: US4017419 [P]. 1977-04-01.
- [10] Mastushita Y, Yasuda S. Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin [J]. *Wood Sci* 2003, 49(2): 166-171.
- [11] Chen C Z, Li M F, Wu Y Y, *et al.* Modification of lignin with dodecyl glycidyl ether and chlorosulfonic acid for preparation of anionic surfactant [J]. *RSC Adv* 2014, 4(33): 16944-16950.
- [12] Zhou M S, Wang W L, Yang D J, *et al.* Preparation of a new lignin-based anionic/cationic surfactant and its solution behavior [J]. *RSC Adv* 2014, 10: 1-9.
- [13] Liu Z G, Lu X, An L Z, *et al.* A novel cationic lignin-amine emulsifier with high performance reinforced via phenolation and mannich reactions [J]. *Bio Resources* 2016, 11(3): 6438-6451.
- [14] Zheng Dafeng(郑大锋), Qiu Xueqing(邱学青), Lou Hongming(楼宏铭). The structure of lignin and its chemical modification [J]. *Fine Chemicals(精细化工)* 2005, 22(4): 249-252.
- [15] Zheng Jianqiang(郑建强), Liu Li(刘莉), Rao Xiaoping(饶小平) *et al.* Synthesis and antibacterial activity of rosinyol choline quaternary ammonium surfactants [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products(林产化学与工业)* 2015, 35(5): 98-104.
- [16] Zheng Y J, Yao K J, Lee J *et al.* Well-defined renewable polymers derived from gum rosin [J]. *Macromolecules* 2010, 43(14): 5922-5924.
- [17] Lundquist K, Kirk T K. Fractionation-purification of an industrial kraft lignin [J]. *Tappi* 1980, 63(1): 80-82.
- [18] Liu Zuguang(刘祖广), Huang Canjing(黄灿靖), Li Pinzhen(李品珍) *et al.* Preparation and evaluation of a novel phenolated lignin derivative as a cationic emulsifier [J]. *Transactions of China Pulp and Paper(中国造纸学报)* 2015, 30(1): 23-26.
- [19] GB/T8146—2003. Test methods for rosin [S]. Beijing: Standards Press of China 2003.
- [20] Liu Z G. Study on preparation and emulsifying mechanism of modified lignin cationic asphalt emulsifiers [D]. Guangzhou: Guangzhou South China University of Technology 2004.

(上接第 650 页)

- [4] Naydenov V, Tosheva L, Antzutkin O N *et al.* Meso/macroporous AlPO-5 spherical macrostructures tailored by resin templating [J]. *Micropor Mesopor Mater* 2005, 78(2/3): 181-188.
- [5] Egeblad K, Kustova M, Klitgaard S K *et al.* Mesoporous zeolite and zeolite single crystals synthesized in fluoride media [J]. *Micropor Mesopor Mater* 2007, 101(1/2): 214-223.
- [6] Yang X M, Lu T L, Chen C *et al.* Synthesis of hierarchical AlPO-*n* molecular sieves templated by saccharides. *Micropor Mesopor Mater* 2011, 144(1/2/3): 176-182.
- [7] Danilina N, Krumeich F, Van Bokhoven J A. Hierarchical SAPO-5 catalysts active in acid-catalyzed reactions [J]. *J Catal* 2010, 272(1): 37-43.
- [8] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues [J]. *Nature* 2004, 430: 1012-1016.
- [9] Zhao X H, Chen J, Sun Z P, *et al.* Formation mechanism and catalytic application of hierarchical structured FeAlPO-5 molecular sieve by microwave-assisted ionothermal synthesis [J]. *Micropor Mesopor Mater* 2013, 182: 8-15.
- [10] Khoo D Y, Kok W M, Mukti R R *et al.* Ionothermal approach for synthesizing AlPO-5 with hexagonal thin-plate morphology influenced by various parameters at ambient pressure [J]. *Solid State Sciences* 2013, 25: 63-69.
- [11] Litvintsev N N, Litvintsev I Y, Mitnik Y V *et al.* Method of joint production of pyrocatechol and hydroquinone [J]. *J Mater Chem*, 1988, 33(1): 23-24.
- [12] Shimizu K I, Niimi K J, Satsuma A. Polyvalent-metal salts of heteropolyacid as catalyst for Friedel-Crafts alkylation reactions [J]. *Applied Catalysis A: General* 2008, 349(1/2): 1-5.
- [13] Kazu O, Kyoichi N, Miki N. Prominent catalytic activity of Ga-containing MCM-41 in the Friedel-Crafts alkylation [J]. *Micropor Mesopor Mater* 2001, 44/45(6): 509-516.
- [14] Zhao Xinhong(赵新红), Li Xiaobin(李晓斌), Chenjing(陈静). Ambient pressure synthesis of hierarchical structured SAPO-5 molecular sieve with special morphology [J]. *Journal of Inorganic Mater(无机材料学报)* 2014, 29: 821.
- [15] Morris R E, Burton A, Bull L M *et al.* SSZ-51-A new aluminophosphate zeolite: synthesis, crystal structure, NMR, and dehydration properties [J]. *Chem Mater* 2004, 16(15): 2844-2851.
- [16] Zones S I, Darton R J, Morris R *et al.* Studies on the role of fluoride ion vs reaction concentration in zeolite synthesis [J]. *Phys Chem B* 2005, 109(1): 652-661.
- [17] Danilina N, Castelanelli S A, Troussard E, *et al.* Influence of synthesis parameters on the catalytic activity of hierarchical SAPO-5 in space-demanding alkylation reactions [J]. *Catal Today* 2011, 168(1): 80-85.
- [18] Zhao X H, Wang H, Li G X *et al.* Facile synthesis of FeAlPO-5 molecular sieve in eutectic mixture via a microwave-assisted process [J]. *Micropor Mesopor Mater* 2012, 151: 56-63.
- [19] Dan Li, Jianfeng Yao, Huanting Wang. Hydrothermal synthesis of AlPO₄-5: Effect of precursor preparation on the morphology of crystals [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(6): 684-692.
- [20] Yang Qing, Li Ming, Zeng Changfeng *et al.* Hydrothermal synthesis of pencil-like SAPO-5 and observation of its reversed crystal-growth process [J]. *Chem Eur J* 2013, 19: 365-371.
- [21] Hentit H, Bachari K, Ouali M S *et al.* Alkylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride over iron-containing aluminophosphate molecular sieves [J]. *J Mol Catal A-chem*, 2007, 275(1/2): 158-166.
- [22] Chen F, Do M H, Zheng W *et al.* Catalytic reduction of N₂O with CH₄ over FeAlPO-5 catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(15): 2481-2484.
- [23] Shiju N R, Fiddy S, Sonntag O *et al.* Selective oxidation of benzene to phenol over FeAlPO catalysts using nitrous oxide as oxidant [J]. *Chem Commun* 2006, 47: 4955-4957.