

新型磷酸铝分子筛 CNU— n ($n=1, 2, 3$) 的 研 制 及 性 质

须 沁 华 董 家 驷 严 爱 珍 金 长 太

(南京大学化学系)

以季铵盐为模板剂,用水热法合成了文献上从未报导过的新型磷酸铝分子筛, CNU— n ($n=1, 2, 3$)。由 x 射线衍射图及红外光谱图的测定,表明这些样品经 600°C 焙烧后发生或多或少的骨架改变,最终形成“筛子”。用真空法测定水及几种碳氢化合物在 CNU— n 上的吸附等温线,结果表明 CNU—1 的孔径为 0.3nm , CNU—2 的孔径介于 0.41 及 0.58 之间,且 CNU—3 为大孔筛子,其孔径为 0.8nm 。

关键词: 磷酸铝 分子筛 季铵盐

从 50 年代初到目前为止,人工合成的沸石分子筛已超过 150 种,它们的骨架结构是以 AlO_4 及 SiO_4 四面体为主体在碱性介质中形成的。80 年代美国联合碳化物公司首次报导了第一类无硅含氧的 AlPO_4 分子筛,它们的骨架结构是以 AlO_4 及 PO_4 四面体为主体在微酸性介质中形成的。 AlPO_4 分子筛具有沸石般的特性,有可能发展成为优良的吸附剂及催化剂^[1-6]。

据目前文献[3]报导仅合成出 20 余种 AlPO_4 分子筛,这比沸石分子筛的数目要少得多,预计在磷酸铝分子筛系中还有不少未被发现。我们合成出专利文献[3]中未曾报导过,经实验证明它具有“筛子”性能的磷酸铝分子筛 CNU— n (中国南大— n) 即小孔 CNU—1, CNU—2, 及大孔 CNU—3 分子筛。本文报导了它们的合成及其性能的研究。

实 验 部 分

1. 试剂

合成用的活性氧化铝系抚顺石油三厂生产的似薄水铝石; H_3PO_4 (含量为 85%) 系分析纯试剂; 有机胺或季铵盐系化学纯试剂; 吸附物: 正己烷, 苯, 环己烷, 邻二甲苯, 1,3,5-三甲苯均为分析纯试剂。

2. 实验仪器及方法:

中国科学院基金资助的课题。

本文于 1985 年 2 月 2 日收到。

(1) 合成: 反应混合物放在自制的不锈钢高压釜中, 用水热法进行晶化合成, 产品经过滤、洗涤、干燥制得。

(2) 鉴定方法及设备: x 射线衍射分析: 用D—MDX/II型 x 射线衍射仪拍摄样品的 x 射线粉末衍射图。其主要测量参数为: 工作电压为 30—35kV, 工作电流为 10—15mA, 时间参数为 2 秒, 转速为 4°/分。

热分析: 用日本理学差热热重分析仪测定样品的DTA及TG图, 其主要测量参数为: 升温速度为 40°/分, TG满刻度为 10mg, DTA满刻度为 100 μ V。

晶形的测定: 用X—650扫描电子显微镜拍摄照片, 其主要测量参数为: 工作电压为 10—20kV, 放大倍数为 6K—15K。

吸附: 用真空重量法, 于室温测定样品的吸附等温线, 其测高仪精度为 ± 0.05 mm, 真空度为 10^{-4} mmHg。

红外光谱: 用Nicolet 170SX FT—IR光谱仪测定样品的红外振动光谱, 样品用KBr稀释。

结 果 与 讨 论

1. 合成:

将活性氧化铝用水浸湿后与 H_3PO_4 按摩尔比为 1:1 在加热情况下均匀混合, 然后根据配方补加水量, 搅拌均匀, 维持在一定温度下使其形成 $AlPO_4$ 凝胶, 最后加入有机胺或季铵盐做模板剂, 采用水热法于 150°—200°C 静止晶化一定时间后, 过滤洗涤, 然后在 120°C 下干燥即得产物。

(1) CNU—1 分子筛

采用 TMAOH 作为模板剂, 原料配比为: $R:Al_2O_3:P_2O_5:H_2O = 1:1:1:50$ 的条件, 于 75—85°C 成胶, 凝胶在自制的不锈钢压力釜中晶化。晶化温度为 150°C, 晶化时间约 100 小时即得到矩形柱体 CNU—1 分子筛, 其 x 射线衍射谱图如图 1A 所示。有趣的是如果在上述配比条件下, 降低成胶温度, 而且使晶化时间由 100 小时缩短到 65~72 小时, 则合成出球形 $AlPO_4-20$ 分子筛。

(2) CNU—2 分子筛

用配比为: $R:Al_2O_3:P_2O_5:H_2O = 1:1:1:50$ 其中 R 为 TBAOH, 反应混合物的成胶温度为 35~45°C, 晶化温度为 150°C, 晶化时间为 135~145 小时即得到 CNU—2 分子筛。其 x 射线粉末衍射图谱如图 2A 所示。

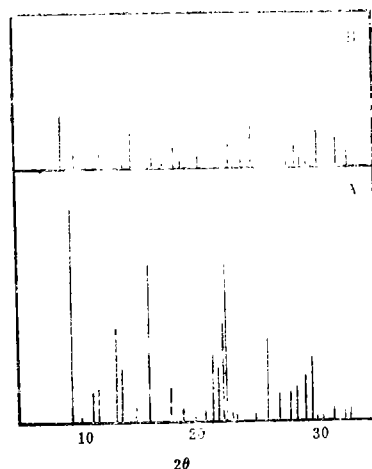


图1CNU—1 分子筛的 x 射线衍射图

A. 焙烧前样品 B. 焙烧后样品

Fig.1 X-Ray diffraction patterns of CNU-1

A: before calcination B: after calcination

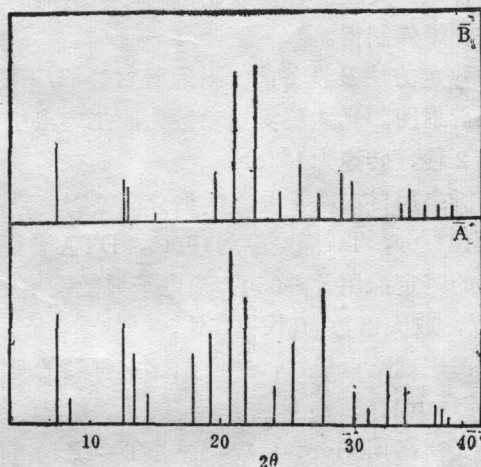
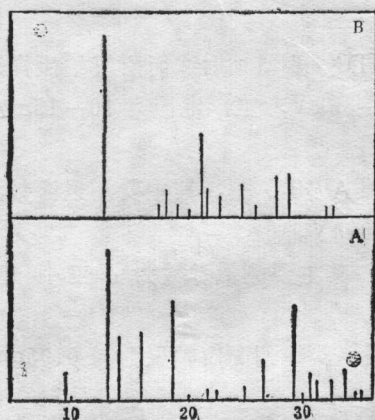


图 2 CNU—2分子筛的 x 射线衍射图

Fig.2 X-Ray diffraction patterns of CNU—2

A: 焙烧前样品 B: 焙烧后样品

A: before calcination B: after calcination

图 3 CNU—3 分子筛的 x 射线衍射图

Fig.3. X-Ray diffraction patterns of CNU—3

A: 焙烧前样品 B: 焙烧后样品

A: before calcination B: after calcination

(3) CNU—3分子筛

用配比为 $\text{HCl}:R:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O} = 0.33:0.67:1:1:40$, 其中 R 为四乙基氢氧化铵, 若使反应混合物的成胶温度在 45°C — 75°C 之间, 晶化温度在 150°C , 晶化时间为 $\sim 34^0$ 小时, 则可获得CNU—3 分子筛, 其 x 射线衍射图如图 3A所示。

2. 性能

(1) 晶形: 用X—650 扫描电子显微镜拍摄三种新型磷酸铝分子筛的晶形, 其中CNU—1 分子筛为矩形晶体, 形貌如图4所示; CNU—2 分子筛为柱状晶体, 其形貌如图5所示; CNU—3 分子筛为板状晶体, 其形貌如图 6 所示。

(2) 热稳定性

600 $^\circ\text{C}$ 焙烧: 将CNU— n ($n=1, 2, 3$) 样品, 在空气中 600 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 小时后, 所拍摄的 x 射线粉末衍射图, 皆有不同程度地改变, 其中CNU—1 分子筛变化最大, 如图1 B 所示, 不仅峰的位置及相对强度发生了很大改变, 而且在低衍射角的位置上明显地增加了新的谱线。CNU—2 分子筛变化次之, 有些谱线消失, 如图 2B 所示。CNU—3 分子筛变化最少, 如图 3B 所示。从红外光谱图看, 焙烧后的样品也是如此。图 7 为CNU— n 分子筛在焙烧前后的红外光谱图, 图中表明新型磷酸铝分子筛样品的红外光谱

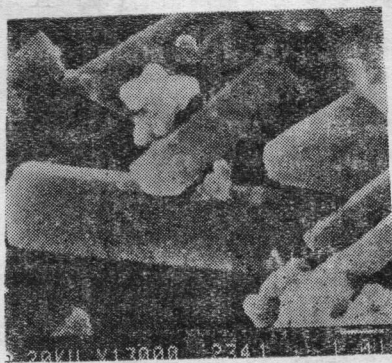
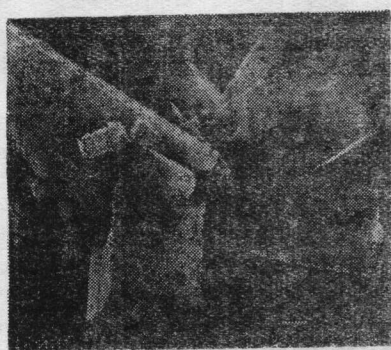
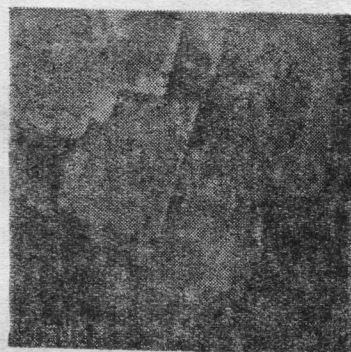
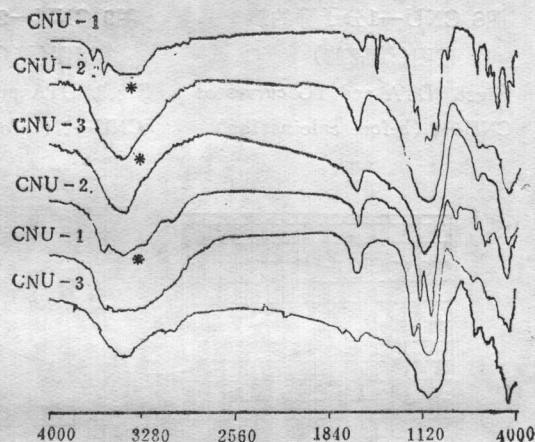


图4 CNU—1 分子筛的SEM图($\times 13000$)

Fig.4. SEM of CNU-1($\times 13000$)

图5 CNU-2 分子筛的SEM图($\times 6000$)Fig. 5 SEM of CNU-2($\times 6000$)图6 CNU-3分子筛的SEM图($\times 15000$)Fig. 6 SEM of CNU-3($\times 15000$)

在 ~ 400 — $\sim 750\text{cm}^{-1}$ 处变化最大,焙烧后样品的谱线比焙烧前明显减少,其中CNU-3分子筛在 $\sim 550\text{cm}^{-1}$ 及 658cm^{-1} 处的谱线几乎消失;CNU-2分子筛在 $\sim 710\text{cm}^{-1}$ — $\sim 850\text{cm}^{-1}$ 区间内的谱线全部消失;而CNU-1分子筛在 $\sim 450\text{cm}^{-1}$ — $\sim 750\text{cm}^{-1}$ 区域内仅保持着为数不多的几条谱线。图7中还表明这些分子筛样品的红外光谱在四面体伸缩振动 $\sim 1030\text{cm}^{-1}$ — $\sim 1120\text{cm}^{-1}$ 处以CNU-1变化较大。故焙烧前后的CNU- n ($n=1, 2, 3$)分子筛样品的红外光谱表明CNU-1分子筛的骨架结构发生显著变化,而CNU-3分子筛则变化不大,CNU-2分子筛为居中,这一结果与相对应样品的 x 射线粉末衍射图谱的变化程度是一致的。从上述实验结果反映出在 600°C 脱水,脱铵后的CNU- n ($n=1, 2, 3$)样品的骨架发生改变,并最终形成具有“筛子”的微孔固体。

图7 CNU- n ($n=1, 2, 3$)焙烧前后的红外光谱图 *表示焙烧后样品Fig. 7 IR Spectra of CNU- n before and after calcination *after calcination

DTA及TG图:用日本理学差热及热重分析仪测得CNU- n 分子筛样品的热谱图,如图(8)—(10)所示,图中表明样品具有高的热稳定性,直至 950°C 尚未出现结构破坏峰,在 270°C 附近的吸热峰被认为是有机胺的解吸峰, 300°C — 600°C 的放热峰被认为是有机胺的氧化峰,也可能包括CNU- n 分子筛相转变时的热效应。而脱水峰在焙烧前后的变化较大,其中CNU-1分子筛焙烧前脱水峰在 80°C 左右,但焙烧后样品经湿基平衡测出的脱水峰有两个,分别在 46°C 及 106°C 处,这解释成该样品结构发生变化而导致水吸附在两个不同的位置上;CNU-2分子筛焙烧前后的脱水峰分别在 152°C 及 106°C 处;至于CNU-3分子筛焙烧前的样品在 72°C 及 160°C 处出现两个明显的脱水峰,而焙烧后则只有一个吸水峰,出现在 92°C 处。DTA图上出现两个脱水峰可能解释成有两种不同的吸附水位置,这两种位置上

的水具有不同的挥发度。

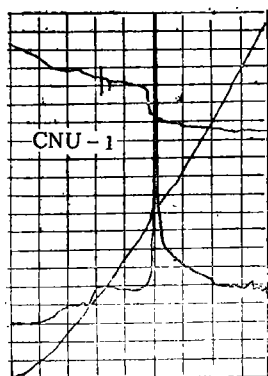


图8 CNU-1分子筛的热谱图(焙烧前)

Fig.8 DTA and TG curves of CNU-1 (before calcination)

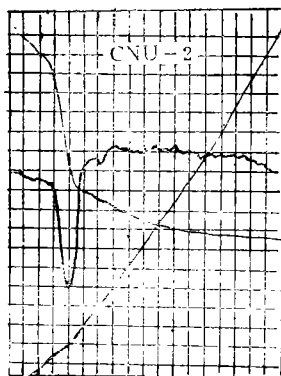


图9 CNU-2分子筛的热谱图(焙烧前)

Fig.9 DTA and TG curves of CNU-2 (before calcination)

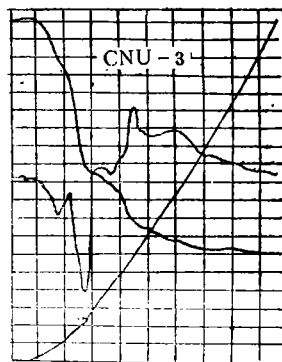


图10 CNU-3分子筛的热谱图(焙烧前)

Fig.10 DTA and TG curves of CNU-3 (before calcination)

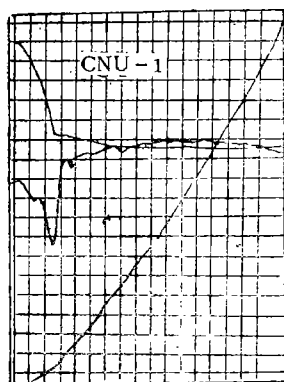


图11 CNU-1分子筛的热谱图(焙烧后)

Fig.11 DTA and TG curves of CNU-1 (after calcination)

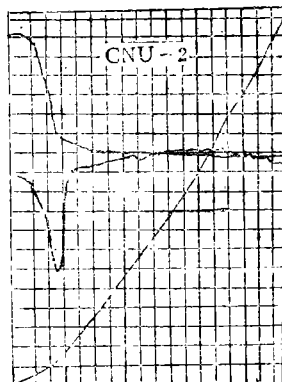


图12 CNU-2分子筛的热谱图(焙烧后)

Fig.12 DTA and TG curves of CNU-2 (after calcination)

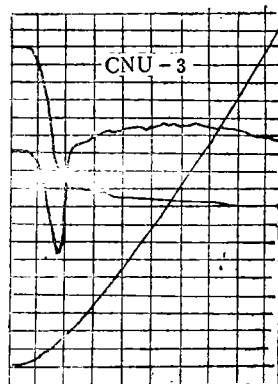


图13 CNU-3分子筛的热谱图(焙烧后)

Fig.13 DTA and TG curves of CNU-3 (after calcination)

由上述样品焙烧前后的 x 射线粉末衍射图, 红外光谱图以及差热热重谱图的变化表明新型磷酸铝分子筛在焙烧过程中发生了结构改变, 最终形成“筛子”的微孔 AlPO_4 分子筛。

(3) 吸附性质

CNU- n 样品经 600°C 焙烧后, 用真空重量法测定水及烃类在这些样品上的吸附等温线, 见图14—图16, 发现CNU-1分子筛只能吸附水, 表明孔径和 AlPO_4 -20分子筛相同, 约为 0.3nm ; CNU-2分子筛不但能吸附水, 还能吸附正己烷, 但不吸附苯, 故孔径在 $0.41\text{nm} \leq r < 0.58\text{nm}$; CNU-3分子筛不但能吸附水, 正己烷, 而且还能吸附苯, 环己烷, 邻

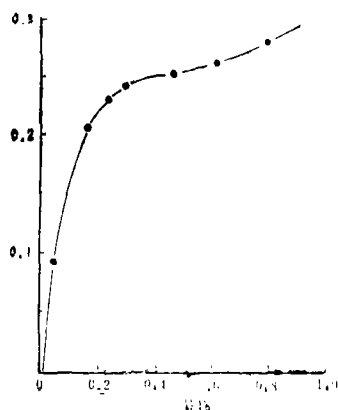


图14 室温下CNU-1分子筛的吸附等温线

Fig.14 Adsorption isotherm of water CNU-1 at 25°C

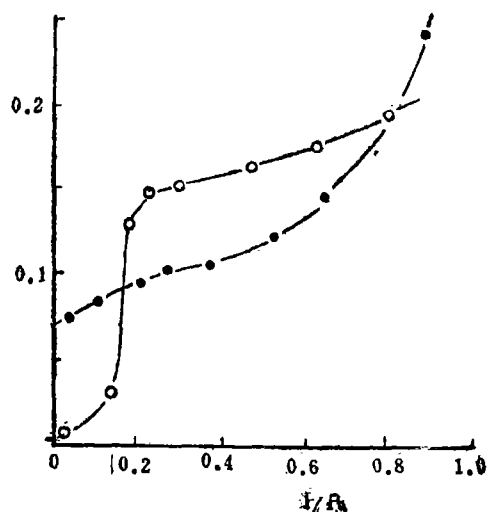


图15 室温下CNU-2分子筛的吸附等温线

 •——水 ; °——正己烷
Fig.15 Adsorption isotherms on CNU-2 at 25°C
•——water; °——n-hexane

二甲苯, 以及 1, 3, 5 三甲苯。其中对水的吸附等温线形状与 AlPO_4-5 分子筛相类似, 即在 $P/P_0 < 0.2$ 时, 水吸附量很小, 而在 $P/P_0 = 0.2-0.4$ 之间样品吸水量猛增, 在 $P/P_0 > 0.6$ 时, 吸附线上翘; 而对烃类吸附, 则近似第 I 型。

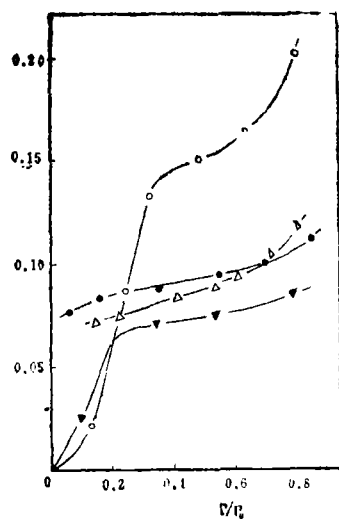


图16 室温下CNU-3分子筛的吸附等温线

Fig.16 Adsorption isotherms on CNU-3 at 25°C

○—水 •—环己烷 △—邻二甲苯 ▼—1,3,5三甲苯
○—water •—cyclohexane △—o-xylene ▼—1,3,5-trimethyl benzene

 表 1 CNU- n 分子筛的吸附性质

 Table 1 Adsorption Properties of CNU- n

样品名称 samples	内晶吸水的孔容 cm^3/g	
	吸附法 adsorption method $p/p_0 = 0.8$	TG法 TG method
CNU-1	0.28	0.25
CNU-2	0.19	0.18
CNU-3	0.21	0.22

用吸附法及DTA法测出 CNU— n 分子筛对水的吸附孔容列入表 1, 表明两种方法测出的数值彼此很好地符合。实验结果表明 CNU—2 分子筛吸附正己烷 ($P/P_0 = 0.5$ 计) 的孔容约为水的 70%, 而 CNU—3 分子筛吸附 RH 化合物的孔容约为水的 50—60%

综上所述, 证明新型磷酸铝晶体 CNU— n ($n = 1, 2, 3$) 经焙烧脱水脱胺后骨架发生重排, 产生具有一定“筛孔”的稳定结构磷酸铝分子筛。其中新型 CNU—1 分子筛的孔径为 $\sim 0.3\text{nm}$, CNU—2 分子筛的孔径介于 0.41nm 与 0.58nm 之间, 而 CNU—3 分子筛的孔径为 0.8nm 属于大孔分子筛。

参 考 文 献

- [1] Wilson, S. T., Messina, C. A., Cannan, T.R., Lok, B. M., and Flanigen, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1146, (1982).
- [2] Haggin, J., *Chem. Eng. News*, **61**, No.25, 36(1983); **60**, No. 50, 9 (1982).
- [3] Wilson, S. T., Oak, S., Lok, B. M., Flanigen, E. M., U. S. 4,310, 440, (1982).
- [4] Slucky, G. D., and Dwyer, F. G., *Intrazeolite chemistry*, ACS Symposium Series **218**, 79 (1983).
- [5] 须沁华, 董家驊, 鲍书林, 严爱珍, 南京大学学报 (化学版) **1**, 172 (1984)。

SYNTHESES AND PROPERTIES OF NEW ALUMINOPHOS

—PHATE MOLECULAR SIEVES CNU— n ($n = 1, 2, 3$)

Xu Qinhua Dong Jialu Yan Aizhen Jin Changtai

(Department of Chemistry, Nanjing University)

The new family members of aluminophosphate molecular sieves—CNU— n ($n = 1, 2, 3$) have been synthesized hydrothermally in the presence of quaternary ammonium templates. The determination of X-ray diffraction and IR-spectroscopy showed that framework topology of these samples were changed more or less after calcination at 600°C . DTA shows no structural collapse below $\sim 950^\circ\text{C}$. The adsorption isotherms of water and several hydrocarbons were determined by gravimetric method. The results show that the pore size of CNU—1 is about 0.3nm , CNU—2 is 0.41nm to 0.58nm and CNU—3 having the largest pore size, 0.8nm .

Keywords aluminophosphate molecular sieve quaternary ammonium salt