

金属磷铝(MeAPO)分子筛的合成及 催化活性

季明 孙德坤 徐年凤
(南京大学化学系)

本文用水热法合成了 MAPO-5、CoAPO-5、CoMAPO 及 MAPO-36 四种分子筛。对新合成的样品进行了 XRD、IR、SEM 及原子吸收光谱分析。确认各样品皆为分子筛结构。初步证实金属 Mg 和(或)金属 Co 进入到分子筛的结构骨架。金属磷铝分子筛比磷铝分子筛裂化活性提高很大。从分析产物 C_3 及 C_4 看出各样品的低催化活性对应于低的 C_4/C_3 。 C_4/C_3 值反映了分子筛的窄小空腔或弯曲通道^[1,2]。

关键词: 金属磷铝 分子筛 催化活性

磷铝分子筛是一种新型分子筛, 1982 年美国联合碳化公司发表的专利文献^[3,4]首次报道了 $AlPO_4$ 分子筛的合成及吸附性质。以后又报道了 $AlPO_4 - n$ 分子筛有机胺的“模板作用”、晶体形貌、结构、吸附等温线、热稳定性等方面的研究结果。

由于 $AlPO_4 - n$ 分子筛是由磷氧四面体和铝氧四面体交替组成的中性骨架构成, 故不能进行离子交换, 所以 $AlPO_4 - n$ 分子筛催化活性很低。人们设法将分子筛骨架中的 P 或 Al 用金属部分取代, 从而形成了一类取代型的磷酸铝分子筛—金属磷铝分子筛^[5]。这类分子筛骨架中除了铝氧四面体和磷氧四面体以外, 还有金属与氧的配位四面体。它与沸石分子筛诸多相似之处, 沸石分子筛经离子交换后, 大大改进了裂化活性^[6], 而 MeAPO 分子筛较 $AlPO_4$ 分子筛具有更活泼的催化性能, 如裂化、烷基化、异构化等反应活性。

$AlPO_4$ 分子筛和 MeAPO 分子筛的开发, 开拓了分子筛材料的一个崭新的领域。它不仅在基础理论上具有研究的价值, 并且在石油化工上也得到日益广泛的应用。

本文研制了 MAPO-5、MAPO-36、CoMAPO 及 CoAPO-5 四种分子筛。并对其催化活性进行了考察。

实 验 部 分

样品合成步骤 将一定量的 H_3PO_4 、水、镁源和(或)钴源、活性氧化铝(或异丙基氧化铝)按一定比例和次序加入到不锈钢合成罐的玻璃衬里缸中, 高速搅拌成胶, 然后再加入模板剂, 搅匀后将玻璃衬里缸置于合成罐中, 在指定温度下反应, 再将产物分离, 用蒸馏水洗涤, 产物在室温自然干燥。

X射线粉末衍射及元素分析 将合成的样品采用常规实验条件, 在岛津 XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪上测定其 X 射线衍射谱。

将样品用盐酸溶解,配制成 ppm 级浓度的溶液,用原子吸收光谱测定其中的金属元素含量。

扫描电镜技术(SEM) 样品经喷金处理后,在日本电子公司 JSM-35CF 仪上观察拍照。

红外吸收光谱测定 将样品粉末与 KBr 以 1:50 的比例混合均匀,磨细、压成薄片装在样品架上,在 Perkin-Elmer 983G 型红外光谱仪上测定样品的骨架振动谱,扫描范围为 $300-400\text{cm}^{-1}$ 。

催化活性测定 采用脉冲进样固定床微型催化反应器与 2305 型气相色谱仪串联装置,附 DP-03 型色谱数据处理机。测定正己烷的裂化转化率。详细步骤参见文献[7]。

结 果 和 讨 论

合成金属磷酸铝($MeAPO$)分子筛所用反应物摩尔组成表示为: $mR(Me_xAl_yP_z)_2O_2 \cdot 6H_2O$ 式中 R 为模板剂, m 为模板剂摩尔数。x、y、z 取值限制在图 1 三角形中的六边形 EFGHIJ 内,根据文献报道合成产物分子筛各组分的 x、y、z 数值落在图 1 的四边形 ABCD 范围内,更确切地讲,在实际合成过程中,产物 x、y、z 数值落在图 1 的 abcd 四边形内。

合成 $MeAlPO$ 分子筛最好的磷源是 H_3PO_4 , 有机磷酸酯(如磷酸三乙酯)也可以作为磷源。铝源以铝的氧化物较好。结晶的或无定形的 $AlPO_4$ 即可作磷源也可作为铝源。金属的来源可以是盐、氧化物或金属氢氧化物。本文中所采用的原料是 H_3PO_4 、活性氧化铝(或异丙基氧化铝)。钴、镁的酯酸盐。合成条件如表 1 所示。

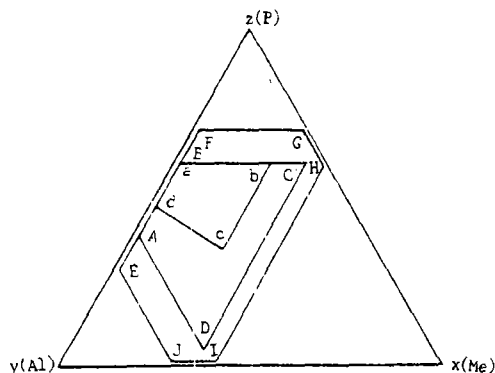


图 1 $mR(Me_xAl_yP_z)_2O_2$ 中 x, y, z 的关系图

Fig 1 Relative diagram
of x, y, z in
 $mR(Me_xAl_yP_z)_2O_2$

表 1 金属磷铝分子筛的合成条件

Table 1 Condition of Synthesis of Metal Aluminophosphate Molecular Sieves

sample	reaction temp. (°C)	reaction time(hr)	templating agent	Al_2O_3 / P_2O_5
MAPO-5	150	24	Pr_3N	0.80
CoAPO-5	150	48	Pr_3N	0.75
CoMAPO	100	144	TEAOH	0.80
MAPO-36	150	72	Pr_3N	0.917

合成的四种分子筛产物经 X 射线粉末衍射分析, 谱图表示于图 2 和图 3。结果与专利^[5]报道基本一致。

从合成的过程和结果来看, 反应混合物的摩尔比尤其是磷铝比、模板剂的种类、反应温度、晶化时间、原料分散均匀与否等对产物影响均很大, 必须严格控制。

由表 1 看出 CoMAPO 与 MAPO-5 虽然 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 值相同, 但因所用模板剂不同, 所得的产物结构类型不同, 正如图 2、图 3 的 XRD 所示。换言之, 同一磷铝比在不同模板剂作用下、所得产物晶相不同; 相反, 磷铝比虽有所差异, 在相同的模板剂作用下, 所得产物结构相似。如 CoAPO-5 和 MAPO-5, 它们的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 值分别为 0.75 和 0.8, 但模板剂均用三丙胺, 所得产物的 XRD 谱的 2θ 峰却相对应, 即晶相结构相同, 如图 2 所示。由此可见, 模板剂在合成过程中起着导向作用, 但并不排斥 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 值的主导作用。

从图 2 CoAPO-5、MAPO

-5 和 AlPO_4-5 的 XRD 谱来看, 它们的晶相结构基本相同。但是 CoAPO-5 各峰的 2θ 值与 AlPO_4-5 比较依次右移 0.1° 。 2θ 值的增大说明 CoAPO-5 的晶胞常数较 AlPO_4-5 为小。显然, 由于在 AlO_4 四面体中 Al-O 共价半径为 130 pm, 而 CoO_4 四面体中 Co-O 共价半径为 126 pm, 金属 Co 取代了 AlPO_4-5 中的部分金属 Al, Co-O 键长较 Al-O 键长为小, 从而减小了晶胞常数。故使 2θ 角右移。而 MAPO-5 各峰的 2θ 值较 AlPO_4-5 的 2θ 值相应地左移 $0.1^\circ-0.2^\circ$ 。换言之, 其 2θ 值减小。同理由 Mg-O 共价半径为 145 pm, 较 Al-O 共价半径为 130 pm 为大, 故 Mg 进入骨架使晶胞常数增大所致。可见, 金属进入到 AlPO_4-5 分子筛骨架以后, 表现在 XRD 谱上, 使谱峰位置按一定规律位移。

由此可以认为合成的 MeAlPO 分子筛, 金属 Co 和金属 Mg 都进入到晶体骨架内。

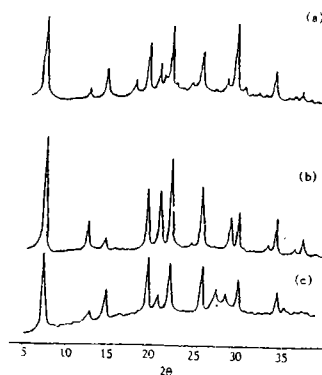


图 2 MAPO-5 (a)
 AlPO_4-5 (b)
和 CoAPO-5 (c)
的 X 射线衍射图

Fig. 2
X-ray diffraction
pattern of MAPO-5 (a)
 AlPO_4-5 (b) and
CoAPO-5 (c)

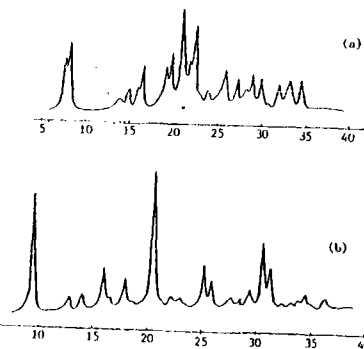
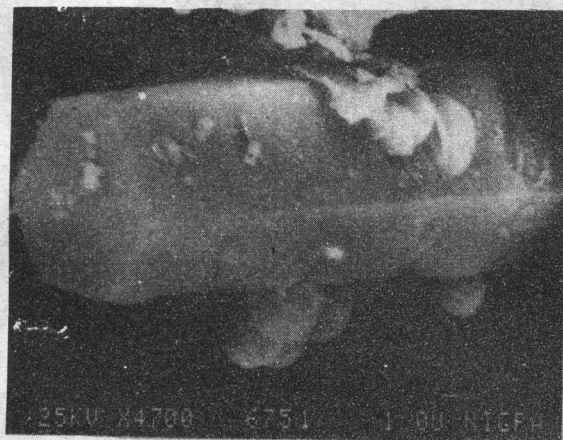


图 3 MAPO-36 (a) 和
CoMAPO (b) X 射
线衍射图

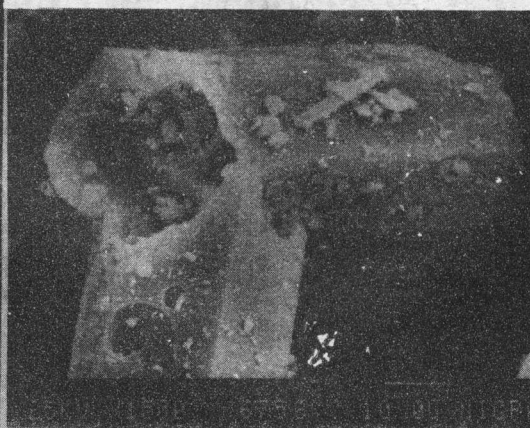
Fig. 3 X-ray diffraction
pattern of MAPO-36
(a) and CoMAPO (b)

表 2 MeAPO 分子筛中金属的含量
Table 2 Content of Metal of Molecular Sieves

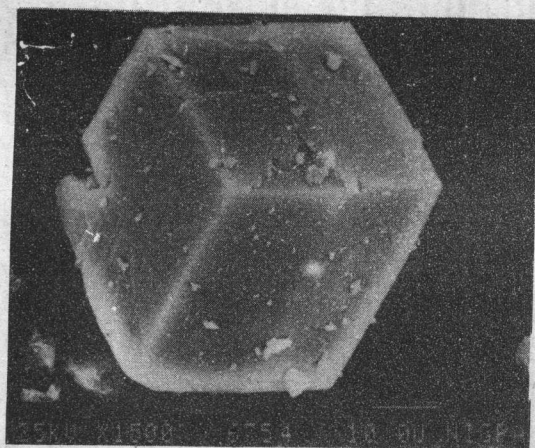
sample	MgO%		CoO%	
	test value	literature ^[5] value	test value	literature ^[5] value
MAPO-5	11.9			
MAPO-36	2.89	2.4		
CoMAPO	2.69	2.5	4.59	4.8
CoAPO-5			8.44	



(a)



(b)



(c)



(d)

图 4 MeAPO 电子扫描显微图

Fig. 4 Scanning electron microscopic photograph of MeAPO

(a) CoAPO-5

(b) MAPO-5

(c) CoMAPO

(d) MAPO-36

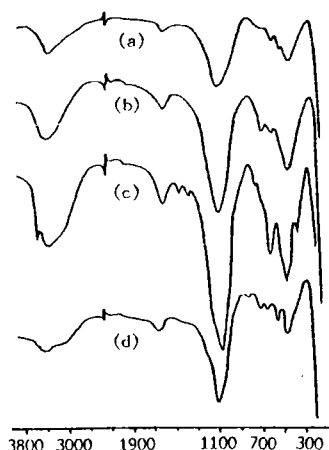


图 5 MeAPO 分子筛的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of MeAPO molecular Sieves

- (a) CoAPO-5 (b) MAPO-5
(c) CoMAPO (d) MAPO-36

T-O-T 的对称伸缩振动范围为 $720-650\text{cm}^{-1}$ 。内部连接 T-O-T 弯曲振动范围为 $420-530\text{cm}^{-1}$ 。图 5 所示四种金属磷铝分子筛都具有上述的红外光谱谱带，它们在 1110cm^{-1} ， 710cm^{-1} 和 480cm^{-1} 附近都有相对应的吸收峰。所以说 CoAPO-5，MAPO-5，CoMAPO 和 MAPO-36 都具有分子筛结构。

测定各样品在 500°C 的正己烷裂化转化率，并计算平均表观速率常数 $\bar{K}$ ，MeAPO 的活性以表观速率常数 $\bar{K}$ 表示之。结果如表 3 所示。从实验结果可知，金属磷铝分子筛的活性远比磷铝分子筛为大。因为 AlPO_4-5 的酸性极其微弱，致使它的裂化活性极低。

表 3 MeAPO 分子筛的裂化活性

Table 3 Cracking Activity of MeAPO Molecular Sieves

sample	weight (mg)	conversion (%)	$\bar{K}$ (s^{-1})	C_4/C_3
MAPO-36	50	20.5	2.1	0.95
MAPO-5	100	5.3	0.24	0.1
CoAPO-5	50	7.3	0.68	0.14
CoAPO-5	100	4.5	0.20	0.11
AlPO_4-5	100	~ 1	0.05	

用原子吸收光谱法测得各产物中的金属含量，测试结果列于表 2。从表 2 可以看出，除 MAPO-5 及 CoAPO-5 无文献值外，其他几种分子筛金属含量均与文献[5]报道值基本一致。

由图 4 的电子扫描显微图得知：CoAPO-5，MAPO-5 及 MAPO-36 分子筛皆为六角柱体晶体，而双金属磷铝分子筛 CoMAPO 则呈立方体结晶。

图 5 显示 MeAPO 分子筛在 $300-4000\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱谱图。

根据文献^[8]报道，合成的沸石分子筛在 $1250-950\text{cm}^{-1}$ 范围是骨架内部连接的 T-O-T 反对称伸缩振动。内部连接四面体

对于 MeAPO 分子筛则大不相同。根据“二价金属只取代 AlPO_4 骨架中的铝而不取代磷”这个模型^[9]来看,取代结果导致骨架荷负电,使 MeAPO 具有了离子交换性质和潜在的 $B(\text{Bronsted})$ 酸中心。这就不难解释 MeAPO 分子筛裂化活性提高的原因。并且更进一步证明了金属 Mg 和金属 Co 进入到分子筛骨架。

文献[10]曾报道:在 $\text{Ni}/\text{AlPO}_4-11$ 分子筛上的活性中心除酸性外还有金属 Ni^0 。可以推想 MeAPO 分子筛的金属 Mg 和(或)金属 Co 也是活性中心之一。当然,关于这方面的工作还有待进一步证实。

表3列出金属磷铝分子筛的催化活性 $\bar{K}$ 和产物的 C_4/C_3 值,显然 C_4/C_3 值与裂化活性 $\bar{K}$ 成顺变关系。根据文献[1]、[2]报道:用 C_4 裂化产物的 C_4/C_3 值可表征沸石分子筛的空腔或通道。低的 C_4/C_3 值反映了小空间的笼或弯曲的通道。我们测得 $\text{MAPO}-36$ 分子筛的 C_4/C_3 值为 0.95, 比其他金属磷铝分子筛的 C_4/C_3 值大,可以推论, $\text{MAPO}-36$ 分子筛的有效空腔较大,通道也较少弯曲,使反应分子在其中流动更加自由或成线流。所以说,从正己烷在催化剂上裂化产物 C_4/C_3 值可以获得催化剂结构的依据。

Mg 和 Co 两种金属都进入分子筛骨架的 CoMANPO 分子筛,其活性虽比 $\text{MAPO}-5$ 和 $\text{CoAPO}-5$ 分子筛高,但仍低于 $\text{MAPO}-36$ 分子筛。这可能是由于 CoMAPO 分子筛属于 AlPO_4-34 构型所致。正如 $\text{MAPO}-5$ 和 $\text{CoAPO}-5$ 分子筛是 AlPO_4-34 构型所致,虽然它们具有较大的主孔道,但裂化活性最低。说明分子筛构型对催化活性的影响很大。比较它们的 C_4/C_3 值也可以从中得到一些启示。

综上所述,合成的四种磷酸铝属于分子筛。金属 Mg 和(或)金属 Co 进入分子筛骨架。由于二价金属 Mg 和(或) Co 取代骨架上三价 Al ,使骨架荷负电。从而 MeAPO 分子筛具有了离子交换性质和潜在的 B 酸中心,导致它们的催化活性较 AlPO_4-5 分子筛提高很大。

参 考 文 献

- [1]Martens,J.A., and Jacobs,P.A.,*Zeolites*,6 (5),334(1986).
- [2]Mirodatos,C., and Barthomeuf,D.,*J.Catal.*,93,246(1985).
- [3]Wilson,S.T. et al.,USP,4,310,440(1982).
- [4]Wilson,S.T. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,104,1146(1982).
- [5]Wilson,S.T. et al.,E.P.,0132,708(1985).
- [6]季明,催化学报, 5,(1) 91(1984).
- [7]季明,须沁华;催化学报, 8 (1),41(1987).
- [8]Rabo, J.A. "Zeolites Chemistry and Catalysis" p.85(1976).
- [9]Flanigen, E.M. et al., "Proceeding of the seven Intl. Zeolite Conf.", p.103(1987).
- [10]季明,须沁华;催化学报,8(3),274(1987)

SYNTHESIS AND CATALYTIC OF METAL ALUMINOPHOSPHATE (MeAPO) MOLECULAR SIEVES

Ji Ming Sun Dekun Xu Nianfeng

(Department of Chemistry, Nanjing University)

Hydrothermal synthesis of MAPO-5, CoAPO-5, CoMAPO and MAPO-36, four family members of the metal aluminophosphate molecular sieves have been investigated. Samples of these sieves were characterized by XRD, IR, SEM and atom absorption spectrophotometry, and proved to be of molecular sieve structure. That the metal Mg and (or) metal Co were incorporated into microporous frameworks was also demonstrated. The cracking activity of metal aluminophosphate molecular sieve is higher than that of the aluminophosphate molecular sieves. From analysed C_3 and C_4 products, low catalytic activity may be explained by the presence of small cages or tortuous channels in the structure of the sieve.

Keywords: metalaluminophosphate molecular sieves catalyticactivity