

SbAlPO₄-5 的合成及性能研究

冯丽娟* 袁式纶 庞文琴

(吉林大学无机合成与催化研究所, 长春 130023)

关键词: 均相体系 磷酸铝盐 杂原子分子筛

据文献报道现在已经合成二十余种磷酸铝系列的分子筛⁽¹⁾, 其中三维结构的有十四种, 二维结构的六种⁽²⁾。为了改善磷酸铝分子筛的性能, 沸石工作者把 P、Al 以外的其他原子引入了磷酸铝分子筛骨架, Be、Li、B、Ti、V、Fe、Co、Ge 等杂原子磷酸铝分子筛的合成已见报道^(3, 4)。本文探索了均相体系 SbAlPO₄-5 的合成方法并对其物化性能作了研究。

实验部分

按着一定的配料比量取磷酸、水、三乙胺、氢氧化铝、三氯化铋、氢氟酸以固定的加料顺序混合, 加热搅拌, 制得澄清的反应混合物, 在 150℃-200℃ 下晶化 20-48 小时, 晶化产物过滤、洗涤, 得到 SbAlPO₄-5 分子筛, XRD 谱图如图 1。

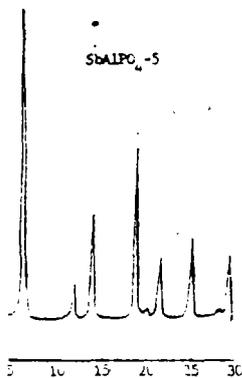


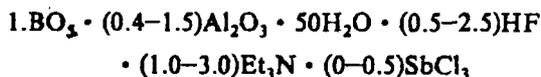
图 1 SbAlPO₄-5 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of SbAlPO₄-5

结果与讨论

一. 配比、晶化时间对合成的影响:

总结大量实验, 得到在均相体系中 SbAlPO₄-5 合成的最佳原料配比范围:



用此方法合成, 反应混合物中 Al 的量远小于投料的 Al 的量, 所以铝的投料量能在较大的范围内变化, 氢氟酸的作用有三点: 一是用来调解反应混合物的 pH 值; 二是由于它能提供 F⁻, 而 F⁻ 与反应混合物中的 P、Al 配位, 从而改变混和物中 P、Al 的存在形式; 三是由于 F⁻ 对 P、Al 的配位作用使搅拌获得澄清溶液的时间大大缩短。

晶化时间是获得纯 SbAlPO₄-5 另一重要因素, 晶化时间太长, 则产生磷酸盐杂晶相。

二. 产物的组成分析与晶胞参数

本文于 1989 年 4 月 27 日收到。

本工作为国家自然科学基金资助项目。

* 现在中国科学院山西煤炭化学研究所。

SbAlPO₄-5 组成分析与晶胞参数实验数据列于表 1、表 2, 分析结果表明 Sb 基本上取代了 AlPO₄-5 沸石中的 Al。因为引入的是三价态的锑, 这结果是合理的, 而且由于 Sb 的加入使晶胞体积膨胀了, 并且晶胞体积随着 Sb 量的增加而增加, 这是由于 Sb-O 键长大于 Al-O 键长的缘故。

表 1 SbAlPO₄-5 的化学组成分析

Table 1 Chemical Composition of SbAlPO₄-5

molar ratios of reaction mixture		molar ratios of product	
Al/P	Sb/P	Al/P	Sb/P
0.765	0.03	0.96	0.053
0.765	0.04	0.92	0.069

表 2 SbAlPO₄-5 的晶胞参数

Table 2 Unit Cell Parameters of SbAlPO₄-5

Sb/P ratio of sample	unit cell parameters of SbAlPO ₄ -5			
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0	13.66	13.66	8.39	1356
0.053	13.70	13.70	8.44	1365
0.069	13.74	13.74	8.46	1370

三. 差热分析

图 2 显示了 AlPO₄-5 与 SbAlPO₄-5 的 TG-DTA 曲线。SbAlPO₄-5 脱三乙胺的温度 (408℃) 略高于 AlPO₄-5 脱三乙胺的温度 (359℃)。这可能是由于 Sb 的引入使三乙胺在沸石孔道里的结合力增大了。

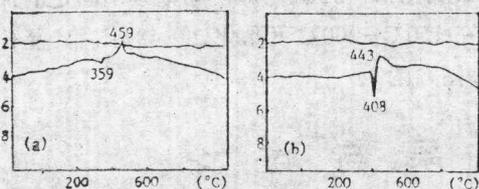


图 2 AlPO₄-5 (a) 与 SbAlPO₄-5 (b) 的 TG-DTA 曲线
Fig. 2 TG-DTA curves of AlPO₄-5 (a) and SbAlPO₄-5 (b)

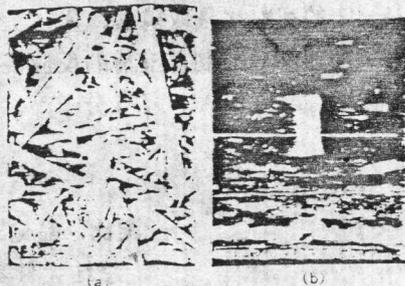


图 3 SbAlPO₄-5 扫描电镜 (a) 与电子探针 (b) 照片
Fig. 3 (a) SEM of SbAlPO₄-5 and (b) EPMA of SbAlPO₄-5

四. 形貌与电子探针

SbAlPO₄-5 呈棒状, 电子探针结果表明 Sb 均匀地分布在晶体里如图 3。

根据以上实验, 得到如下结论: 利用上清液水热合成法可合成纯的 SbAlPO₄-5, Sb 存在于沸石骨架中, 且 Sb 主要取代的是 AlPO₄-5 中的铝。

参 考 文 献

[1] Stucky, G., Dwyer, Dr. F. G., *ACS Symp. Ser.*, 218, 19-106 (1983).
 [2] 庞文琴、赵大庆、徐雁, *石油化工*, 1, 60 (1988).
 [3] Kaiser, S. W. et al., *Eur. Pat. Appl.* EP 0105512 (1983).
 [4] 徐如人、庞文琴、屠昆岗, *沸石分子筛的结构与合成*, 91-103 (1987).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SbAlPO₄-5

Feng Lijuan Qiu Shilun Pang Wenqin

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

SbAlPO₄-5 was directly synthesized from the homogeneous system of H₃PO₄, Et₃N, SbCl₃, H₂O, HF at 150–190°C. The Sb / Al ratios of reactant mixture were 0–1.5. Some typical results of XRD, SEM, EPMA, DTA were demonstrated in the text. In conclusion, aluminium of the framework of AlPO₄-5 can be replaced by antimony.

Keywords: aluminophosphate hetero-atom molecular sieve homogeneous system