

无机微孔晶体 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 合成与性能研究 I.

于龙 庞文琴

(吉林大学合成与催化研究所, 长春 130023)

关键词: 合成 孔 无机晶体

自从八十年代美国 UCC 首次合成出非硅铝酸盐的 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 系列分子筛以来⁽¹⁾, 由于其特殊的骨架结构和物化性质, 引起人们的广泛重视⁽²⁾. 我们用乙二胺基乙醇作模板剂合成出 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$. 经多晶 X 射线衍射, 红外光谱及扫描电镜等结构表征, 证明其为纯的, 新型无机微孔晶体, 吸附实验证明其具有 4 人的孔道.

$\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 的制备: 反应物摩尔配比: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : (1.0-1.8)$ 乙二胺基乙醇 $:(90-120) \text{H}_2\text{O}$. 以铝源[硫酸铝水溶液(含 Al_2O_3 7.04%)]、磷源(磷酸铵)、有机胺、水的次序逐一混合各原料, 强烈搅拌, 均匀成胶后, 装入有聚四氟乙烯釜衬的不锈钢釜中. 于 190°C 晶化 24-40 小时. 产物经水洗, 过滤, 于空气中 90°C 干燥.

多晶 X 射线衍射数据见表 1. 与先前报道的磷酸铝分子筛相比较, $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 为新型晶相^(3,4).

扫描电镜上获得的合成样品的晶体形貌(图 1). 可看出合成样品是形状单一的晶体, 晶体完整, 干净, 无伴生相, 亦证明 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 为新品相.

表 1 X 射线多晶衍射数据

Table 1 X-ray Diffraction Data

2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
11.46	7.72	39	23.33	3.81	13	30.10	2.97	22
12.97	6.83	32	23.59	3.77	13	31.29	2.86	10
14.82	5.99	100	25.15	3.54	13	31.79	2.81	59
18.80	4.72	25	26.45	3.37	10	33.86	2.65	41
20.57	4.32	13	27.85	3.20	61	35.94	2.64	29
21.00	4.23	16	29.30	3.05	19	35.47	2.53	6
21.69	4.10	6	29.80	2.99	16			

以 EDTA-铜盐配位滴定法测铝, 以磷酸铵沉淀中和法测磷, 热重法测有机胺, 得到样品组成为: 32.83% Al_2O_3 ; 47.54% P_2O_5 ; 19.48% 乙二胺基乙醇; 4.61% 水.

采用 KBr 压片法, 测得 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 的红外光谱(图 2). 灼烧前样品的红外光谱较复杂. 经 200°C 焙烧后, 样品的红外光谱变得简单, 呈现明显的 TO_4 四面体振动特征. 其中 $1000-1250\text{cm}^{-1}$ 是四面体(内部和外部)反对称伸缩振动. $400-500\text{cm}^{-1}$ 吸收峰是四面体内部 T-O 弯曲振动. 而 $500-600\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰则是分子筛的环振动, 因此证明 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 具有由 TO_4 四面体构成的骨架.

$\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 对水, 甲醇, 苯和环己烷的吸附等温线见图 3 和图 4。对水和甲醇的吸附量较大, 是典型的 I 型 Langmuir 等温线。对苯和环己烷的吸附量较小, 可以认为样品具有微孔结构, 孔口为 4 Å。



图 1 晶体形貌

Fig.1 Shape of crystal

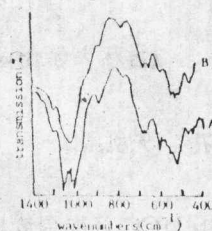


图 2 样品红外光谱

Fig.2 IR spectra of sample

A: precursors

B: after calcination at 200°C

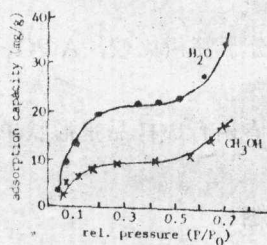


图 3 水和甲醇吸附等温线

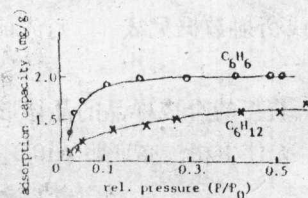
Fig.3 Adsorption isotherm for
water and methylalcohol(20°C)

图 4 苯和环己烷吸附等温线

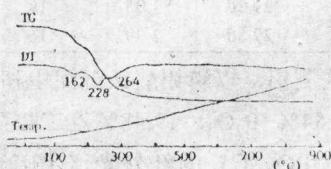
Fig.4 Adsorption isotherm for
benzene and cyclohexane(20°C)

图 5 样品 TG-DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curve of sample

由图 5 中可得出:样品在 162℃ 左右脱除孔道内的水,在 228℃ 左右脱除有机模板剂。在 264℃ 伴随有机胺的进一步脱除,而产生相转变。

$\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ 是一种新型无机微孔晶体,具有 TO_4 四面体构成的骨架结构,其微孔孔径为 4 Å。

参 考 文 献

- (1) Wilson, S.T., Lok, B.M., Flanigen, E.M., U.S. Pat., 4,310,440(1982).
- (2) Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1146(1982).
- (3) Wilson, S.T., Lok, B.M., Flanigen, E.M., European Patent, 43,562(1982).
- (4) Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R., Flanigen, E.M., *ACS Symposium Series, No.218 (Intrazeolite Chemistry)*, 79(1983).

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF INORGANIC MICROPOROUS CRYSTAL $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$

Yu Long Pang Wenqin

(Institute of Synthesis and Catalysis, Jilin University, Changchun 130023)

In this paper, we have synthesized inorganic microporous crystal $\text{AlPO}_4\text{-CJ}_1$ by hydrothermal crystallization from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-N}$, N-diethylaniline- H_2O system. We verified that it is new crystal and studied its infrared spectrum and got its shape by SEM. It is demonstrated that it has channel structure by measurement of DT-TG analysis and adsorption properties.

Keywords: synthesis pore inorganic crystal