第4期

超大孔磷酸铝分子筛的合成及性能

严爱珍 王坚强 须沁华

(南京大学化学系,南京 210008)

关键词: 超大孔磷酸铝分子筛 合成 性能

1988 年 Davis 等首次报道了以二正丙胺和四丁基氢氧化铵为结构导向剂合成出一种命名 为 VPI-5 的新型磷酸铝超大孔分子筛⁽¹⁻³⁾。它是一族具有相同三维拓朴学骨架的磷酸铝系分 子筛,该结构的对称性属六方晶系,*P6₃cm*空间群,单位晶胞由 36 个 TO₂ 组成,晶胞参数 *a*=1.8989nm,*c*=0.8112nm,其主孔道由 18 员环构成,孔直径约为 1.2–1.3nm。

近来, VPI-5分子筛引起了国内外沸石界学者们的兴趣⁽⁴⁻⁷⁾, Davis 又报道了他对 VPI-5合成进一步的研究工作。在合成工作中观察到 VPI-5水热转晶生成 AlPO₄-11, 焙烧 转晶生成 AlPO₄-8⁽⁹⁻¹²⁾。对此进行了详尽研究。但晶化动力学及红外酸性及表面羟基研究至 今未见报道,本文对 VPI-5和 Si-VPI-5的合成、吸附、表面羟基及酸性进行了研究。

实验部分

一. 实验试剂

结构导向剂二异丙胺(DIPA),二正丙胺(DPA)和二正丁胺(DBA)皆为化学纯试剂, 其浓度为 98%;磷酸为 85%的 A.R.级试剂,假勃水氧化铝含 70%,江苏溧阳产;正硅酸乙 酯(TEOS)作为硅源,正已醇作为有机相,95%乙醇作洗涤剂,皆为 C.P.级试剂。

二. 样品的合成

VPI-5 的合成方法见文献[9],在第五步中结构导向剂改用以上三种试剂,第七步分离出 **VPI-5** 晶体后在真空干燥器中抽真空干燥。

Si--VPI-5的合成采用两相法⁽⁴⁾,相I由前述五个步骤组成,相II由 TEOS 和正已醇组成,两相倾入同一反应釜中,搅拌陈化一定时间,然后在烘箱中加热晶化,产物离心洗涤, 真空干燥。

三. 性能测试

XRD 分析是采用日本理学电机株式会社产 D / Max-R A 型旋转阳极 X 射线仪上报谱; 样品的红外骨架振动测定是在 Nicolet 5DX 型红外光谱仪上进行; Si-VPI-5 及 VPI-5 的表面 羟基测定是将样品与 0.2mol·l⁻¹NH₄Cl 溶液室温交换 6 次,真空焙烧除去有机胺,在 4T / cm² 的压力下压成~7mg / cm² 的薄片,装入 CaF₂ 窗口的石英红外池中,在 10⁻²Pa 真空

本文于1991年7月22日收到。

国家自然科学基金资助项目。

度下脱附活化,然后室温摄谱。

使用美国 Micromerities Instrument Corp.生产的比表面和孔隙率测定仪(ASAP 2400 型)对样品进行低温氮吸附等温线的自动测定。样品在 573K,真空度 0.4Pa 下处理 12 小时。

结果与讨论

在晶化温度为 423K 晶化 1.75h 条件下反应混合物组成摩尔比为 1.1R:1.0A1₂O₃:1.1P₂O₅:41H₂O(R 为二异丙胺)合成出高结晶度的 DIPA-VPI-5 分子筛如图 la 所示, Si 同晶取代后合成出的 Si-VPI-5 分子筛仍具有 VPI-5 的骨架结构 (图 1b),经 XRD 鉴定,图 la,b显示了 Davis 报道的 VPI-5 分子筛粉末 X-射线衍射图谱中的全部衍射 峰⁽¹⁾,图 la 为我们以二异丙胺为模板剂首次合成出高结晶度的 VPI-5 分子筛.



焙烧除去有机胺前后的 VPI-5 和 Si-VPI-5 样品的扫描电镜图(图 2)表明,焙烧除去有机 胺之前,DPA-VPI-5 样品晶化温度 413 及 433K 时所得的晶体都是棒状;DBA-VPI-5 同时 以棒状和絮状晶体存在;DIPA-VPI-5 则以棒状聚集体存在;Si-VPI-5 同时以棒状和絮状存 在。图 3 表明 DPA-VPI-5 和 Si-VPI-5 经过焙烧除去有机胺后,晶形皆转变为六方片状聚集 体.



a. DPA-VPI-5





c. DIPA-VPI-5

d. Si-VPI-5

图 2 VPI-5及Si-VPI-5的SEM图 Fig.2 SEM of VPI-5 and Si-VPI-5



a. DPA-VPI-5

b. Si-VP1-5

图 3 焙烧后的 VPI-5 和 Si-VPI-5 的 SEM 图

Fig.3 SEM of calcined VPI-5 and Si-VPI-5

Si-VPI-5样品经过电子探针测定表明体相中和分子筛孔道中都未发现有非骨架形式的硅存在,并且通过微区元素组成分析表明棒状晶体含硅量为10.3wt%,絮状体含硅量为1.51wt%,说明晶形与硅含量有一定关系。

到目前为止尚未见有关 Si-VPI-5 和 VPI-5 羟基红外研究的公开报道,我们在 PE-983G 型红外光谱仪上研究了 Si-VPI-5 和 VPI-5 的表面羟基,以及重水吸附和吡啶吸附的红外光 谱研究,结果表明, VPI-5 上几乎看不到羟基峰, Si-VPI-5 上只有在 3653cm⁻¹ 附近有一个 较小的吸收峰,可归属于硅铝氧桥羟基吸收峰,为硅的引入于骨架得到进一步证实。

Si-VPI-5 样品氘化后 3653cm⁻¹ 峰消失在 2700cm⁻¹ 附近有一个微弱的 OD 峰,表明 Si-VPI-5 上的羟基处于易被重水抵达的位置,可能处于 18 员环的主孔道中。

VPI-5 和 Si-VPI-5 样品在 1350-1700cm⁻¹ 范围内吸附吡啶的红外光谱图表明(图 4ab), 在 1611, 1543, 1491, 1447cm⁻¹ 处出现吸收峰,但 1543cm⁻¹ 峰较弱,说明有少量 B 酸中心 存在,而在 VPI-5 上儿乎没有 B 酸中心,绝大多数为 L 酸中心,L 酸强度亦弱于 Si-VPI-5 上的。





Fig.4 IR spectra of pyridine adsorption on

VPI-5(A) and Si-VPI-5(B) calcined at

a.723K, b.623K, c.523K and d. 423K



图 5 在 Si-VPI-5(a), VPI-5(b)和 AlPO₄-5(c) 上吸附 1,3,5 三甲苯的吸附速率曲线

Fig.5 Adsorption rate of 1,3,5-trimethylbenzene on a.Si-VPI-5, b.VPI-5,

c. AlPO₄-5(T = 393K, P = 218.5Pa)

吸附性能研究是证实 VPI-5 中存在超大孔的有效工具,低温氯吸附测得 Si-VPI-5 和 VPI-5 的 吸 附 容 量 分 别 为 0.224 和 0.228cm³/g(*p* / *p*₀=0.928), 与 文 献 [1]报 道 的 0.249cm³/g(*p* / *p*₀=0.987) 基本一致,此外,从 VPI-5、Si-VPI-5 和 AIPO₄-5 三种分子筛 在 *P*=218.5Pa, *T*=393K 对 1, 3, 5-三甲苯 (动力学直径为 0.76nm) 的吸附速率曲线 (图 5) 中可知 Si-VPI-5 和 VPI-5 的吸附速率远大于 AIPO₄-5 的,进一步表明 VPI-5 具有超大 孔道。

结 论

以二异丙胺为结构导向剂成功地合成出高结晶度的 VPI-5 分子筛, XRD 谱图表明没有杂 质峰存在; N₂ 吸附容量及 1, 3, 5-三甲苯吸附速率证实 VPI-5 及 Si-VPI-5 超大孔结构的存 在; 电子探针分析及红外酸性及表面羟基测定表明 Si 已进入分子筛骨架, 其表面酸性与 AlPO₄-5,-11 等相似。

参考文献

 Davis, M.E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J., Crowder, C., Zeolites, 8, 362, (1988); Nature, 331, 698(1988).

[2] Davis, M.E., Montes, C., Hathaway, P.E., Arhancet, J.P., Hasha, D.L., Garces, J.M., J. Am.

dÈ.

Chem. Soc., 111, 3919(1989).

- [3] Davis, M.E., Hathaway, P.E., Montes, C., Zeolites, 9, 436(1989).
- [4] Derouane, E.G., Maistriau, L., Gabelica, Z., Tuel, A., Nagy, J.B., Bollmoos, R. von, Applied Catal., 51, L13(1990).
- [5] 裘式纶、姚尚清、庞文琴, 高等学校化学学报, 11, 300(1990).
- [6] Rudolf, P.R., Crowder, C.E., Zeolites, 10, 163(1990).
- [7] 王坚强,超大孔磷酸铝分子筛的合成及性能研究,南京大学硕士论文(1991).
- [8] Davis, M. E., Montes, C., Hathaway, P.E., Garces, J.M., Stud. Surf. Sci. Catal., 49, 199(1991).
- [9] 严爱珍、王坚强、须沁华, VPI-5 和 Si-VPI-5 的水热转晶和焙烧转晶,全国第六届石油化工催化会议论文, E04,镇海 1991 年 12 月.
- [10] 徐翊华等,高等学校化学学报(英文版),(1991).
- [11] Vogt, E.T.C., Richardson, Jr.L.W., J. solid State Chem., 87, 469(1990).
- [12] Prased, S., Balakrishnan, I., Inorg. Chem., 29, 4830(1990).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF

ALUMINOPHOSPHATE AND SILICOALUMINOPHOSPHATE

WITH EXTRA-LARGE PORES

Yan Aizhen Wang Jianqiang Xu Qinhua

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves VPI-5 and Si-VPI-5 with extra-large pores have been synthesized using di-isopropylamine(DIPA), di-propylamine(DPA), and di-butylamine (DBA) as structure directing agents. It is emphasized that we synthesized DIPA-VPI-5 with high crystallinity shown in XRD pattern without peaks of impurities.

The hydroxyl and their acidic properties of VPI-5 and Si-VPI-5 have been examined by means of IR spectroscopy using the adsorption of D_2O and pyridine as probes. The experimental results indicate that both of Bronsted and Lewis acid sites are examined on the Si-VPI-5 with moderate acid strength.

The adsorption of nitrogen gas under liquid nitrogen temperature at $p/p_0 = 0.928$ was measured on VPI-5 and Si-VPI-5 samples. Their adsorption capacities are 0.2284 and 0.2236cm³/g respectively, consistent with Davis's data.

The adsorbed velocities of 1,3,5-trimethylbenzene on VPI-5 and Si-VPI-5 are extremely larger than that on $AIPO_4$ -5 at 393K. From above results it further gives evidences that VPI-5 and Si-VPI-5 possess extra-large pore in their topology.

Keywords: VPI-5 Si-VPI-5 synthesis characterization