

影响水热合成 VPI-5 及 Si-VPI-5 的因素

王坚强** 段人怡 严爱珍*

(南京大学化学系, 南京 210008)

使用二正丙胺(DPA)和二正丁胺(DBA)作结构导向剂合成出 VPI-5 和 Si-VPI-5, 并以二异丙胺(DIPA)为结构导向剂成功地合成出高结晶度的超大孔磷酸铝分子筛 VPI-5, 其 XRD 谱图中未检测出其他杂质峰。VPI-5 分子筛不同于一般中微孔磷酸铝分子筛, 合成条件极其苛刻。为此对原料组成、成胶条件、陈化时间和温度、晶化时间和温度、结构导向剂种类、pH 等合成条件对 VPI-5 分子筛结晶度的影响作了较为详尽的研究, 结果表明有机胺在晶化过程中具有结构导向作用, 但不起空间填充作用, 加有机胺前的陈化过程是必要的。

关键词: VPI-5 水热合成 Si-VPI-5 晶化 结构导向剂

引言

1988年, 美国 Virginia Polytechnic Institute 的 Davis 等首次合成出新型磷酸铝超大孔分子筛 VPI-5^(1,2), 同时在骨架中引入 Co 和 Si, 实现了沸石界科学工作者多年来的梦想。早在 1963 年 Barrer 和 Villiger 就提出了分子筛的拓朴空间可以具有 18 或 24 员环的一维孔道⁽³⁾。1984 年 Smith 和 Dytrych 从理论上论证了 81 (1) 网络结构 (18 员环) 和 81 (2) 网络结构 (24 员环) 的存在⁽⁴⁾。Meier 从理论上进行了评价, 指出 81 (1) 结构可能是立体化学上可行和稳定的结构⁽⁵⁾, 但同时指出大孔分子筛骨架可能仅由一维孔道体系组成。

VPI-5 是一族具有相同三维拓朴学的磷酸铝系分子筛, 主孔道由 18 员环构成, 具有 1.2-1.3nm 的孔径, 能吸附三异丙苯。

自 1988 年以来, VPI-5 分子筛引起了人们极大的兴趣, 各种反应条件对合成的影响虽有报道⁽²⁾, 但极不详尽, 为此本文对原料组成、成胶条件、陈化时间和温度、晶化时间和温度、结构导向剂种类、pH 值等合成条件对 VPI-5 分子筛结晶度的影响进行了较为详尽的研究。

实验部分

一. 实验试剂 本文中所用结构导向剂含量为 98% 的 C.P. 级试剂; 磷源为 85% H₃PO₄, A.R. 级试剂; 铝源为溧阳产的拟薄水氧化铝含量为 70%; 其他有机试剂皆为 C.P. 级。

二. 样品的合成方法 VPI-5 合成包括下列几步: (1) 将拟薄水氧化铝在水中打浆; (2) 用水

本文于 1991 年 7 月 22 日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 本文联系人。

** 现在江苏省农科院工作。

稀释 H_3PO_4 ; (3) 将磷酸溶液加入铝源中; (4) 搅拌陈化上述混合物; (5) 加入结构导向剂, 搅拌陈化, 形成最终反应混合物; (6) 将反应混合物装入衬有聚四氟乙烯的反应釜中, 加热晶化; (7) 晶化一定时间后, 取出反应釜在水中急冷, 用去离子水离心洗涤, 分离出固相, 在真空干燥器中抽真空干燥。

Si-VPI-5 的合成采用两相法, 相 I 由前述 5 个步骤组成, 相 II 由 TEOS 正硅酸乙酯和正己醇组成, 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. 仪器及方法 XRD 谱是在 D/Max-RA 型旋转阳极 X 射线衍射仪上测定的, 采用铜靶, 石墨单色器, 电压 30kV, 电流 40mA。

将样品在 PE240C 元素分析仪上分析 C.N.H 含量, 分析精度为 $\pm 0.3\%$, 电子微量天平感量为 10^{-7}g 。

pH 值的测量用 pH δ -4 型酸度计, 使用玻璃电极, 温度补偿 298K, 校正标准: pH = 6.86(298K) 的混合磷酸盐缓冲溶液和 pH = 1.68(298K) 的草酸三氢钾缓冲溶液。

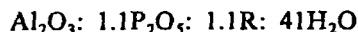
红外骨架振动的测定是将样品与 KBr 以 1:50 比例均匀混合, 在 $4\text{T}/\text{cm}^2$ 的压力下压成薄片, 在 Nicolet 5DX 型红外光谱仪上进行, 扫描 60 次, 平滑 17。

结果与讨论

VPI-5 分子筛与一般中孔和微孔磷酸铝分子筛相比, 其合成条件较为苛刻, 很多因素对其合成有显著影响, 某些因素的微小改变可能影响晶化产物的质量和纯度, 除结晶度外, 还会影响杂晶的种类和数量, 例如对高压釜的处理, 这在 AlPO_4 分子筛的合成上几乎不成问题, 但在 VPI-5 分子筛的合成中, 高压釜必须进行处理如用 HF 溶液或用热碱处理, 将聚四氟乙烯内衬的表面处理干净, 不能留有任何晶种, 否则会生成 H_3 杂晶 ($\text{AlPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 具有 4, 6 和 8 员环)⁽⁶⁾, 为此我们对原料配比、配料方式、成胶条件、陈化时间和温度、晶化时间和温度、结构导向剂的种类、pH 值等合成条件对 VPI-5 分子筛结晶度的影响作了较为详尽的研究。

一. 反应混合物配比的影响

首先固定铝源的投料量, 分别改变其他组分的投料量, 当 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比 $>$ 或 < 1.1 时, 产物的结晶度皆有所降低, 比值为 1.1 时, 产物的结晶度最佳; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 35~45 范围内变化时, 对产物的结晶度影响不大; 有机胺含量对产物的纯度影响较大, 偏离 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩比为 1.1 的范围, 会导致大量杂晶生成, 在我们实验条件下合成 VPI-5 的最佳原料配比为:



以下条件试验皆采取这一反应混合物组成。

二. 配料方式和成胶条件的影响

合成 VPI-5 分子筛的配料方式和其他 AlPO_4 分子筛相同, 但成胶条件对 VPI-5 的合成有显著影响, 只有将磷酸溶液慢慢滴加入拟薄水氧化铝浆中, 同时充分搅拌, 才能得到纯的 VPI-5 分子筛样品, 否则晶化产物中将有大量 H_3 杂晶生成; 同样, 有机胺也必须慢慢滴入反应体系中, 并剧烈搅拌, 否则有大量 H_3 杂晶生成, 甚至可以得到纯的 H_3 晶体。

三. 陈化条件的影响

超大孔磷酸铝分子筛的合成方法与众不同之处在于混合物晶化之前的陈化, 不经陈化通常生成 H3, 陈化时间过长, 也得不到 VPI-5 产物。

在我们的实验条件下, 陈化温度控制在 $299 \pm 1\text{K}$ 范围为宜, 否则结晶度会显著下降; 加有机胺前陈化时间不得少于 2.0h, 若少于 1.5h 就不能得到 VPI-5 分子筛。加入有机胺后陈化仍不可缺少, 陈化期间体系的 pH 值慢慢上升, 表明发生了化学反应, 一般以陈化 3.0h 为佳, 少于 3.0h 则有杂晶生成。

四. 晶化时间和温度的影响

晶化温度控制在 415-443K 范围内均可合成出 VPI-5 分子筛, 但以 423K 为最佳, 其晶化条件的影响列于表 1。

图 1a 为 423K 时 DIPA-VPI-5 分子筛的晶化过程 XRD 谱图; 图 1b 为 423K 时 DPA-VPI-5 分子筛的晶化过程 IR 谱图。由图 1a 可见 DIPA-VPI-5 于 1.75h 已晶化完全, DPA-VPI-5 的最佳晶化时间为 3.0h, 当晶化时间为 1.67h 时, VPI-5 的特征峰 740cm^{-1} 已明显长大, 1267cm^{-1} 峰开始出现, 3.0h 时为最大。

表 1 晶化时间和晶化温度对合成 DPA-VPI-5 分子筛的影响

Table 1 Dependence of Time and Temperature on Crystallization of DPA-VPI-5

(Reaction Mixture Composition: 1.1 R:1.0Al₂O₃:1.1P₂O₅:41H₂O Aged

for 2h and 3h Before and After the Addition of DPA Respectively at $299 \pm 1\text{K}$)

temperature / K	time / h	crystallinity / %
415 ± 1	0.00	0.00
	1.00	0.00
	1.42	0.00
	1.83	19.1
	2.25	64.3
	3.00	100.0
423 ± 1	0.00	0.00
	1.00	0.00
	1.42	18.2
	1.67	47.8
	2.00	89.7
	3.00	100.0
433 ± 1	0.00	0.00
	1.00	0.00
	1.25	38.7
	1.50	87.3
	2.00	100.0

晶化温度和时间与其他分子筛一样, 对合成 VPI-5 分子筛的影响也很大, 其规律与硅铝分子筛相似, 随晶化温度的升高, 晶化时间相应减少, 反之则增加, 并且在无定形凝胶晶化成 VPI-5 过程中存在明显诱导期, 不同温度合成 VPI-5 所需诱导期长短不一 (见表 2), 因此提高晶化温度可加快自发成核和晶体生长速度; 不同结构导向剂自发成核所需时间也不一样。

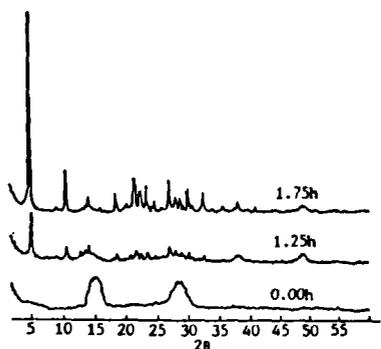


图 1a DIPA-VPI-5 分子筛晶化过程的 XRD 谱图

Fig.1a XRD spectra of DIPA-VPI-5 in the crystallization process

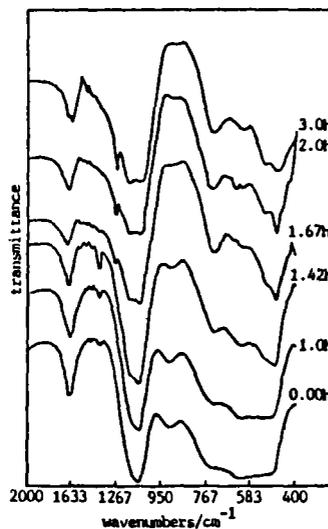


图 1b DIPA-VPI-5 晶化过程的 IR 谱图

Fig.1b IR spectra of DIPA-VPI-5 in the crystallization process

表 2 不同晶化温度下合成 VPI-5 分子筛所需要的诱导期和最佳晶化时间(R = DPA)

Table 2 Influence on the Nucleation and on the Growth of the DPA-VPI-5 Crystallization at Different Time

crystallization temperature / K	415	423	433
time of induction period / h	1.67	1.27	1.07
optimum time of crystallization / h	3.0	3.0	2.0

五. 结构导向剂种类的影响

我们研究了以二正丙胺 (DPA)、二异丙胺 (DIPA) 和二正丁胺 (DBA) 为结构导向剂对合成 VPI-5 的影响。反应条件为: 原料配比: 1.1R: 1.0Al₂O₃: 1.1P₂O₅: 41H₂O, 陈化温度均为 299 ± 1K, 加有机胺前后的陈化时间分别为 2.0 和 3.0h, 晶化温度为 423 ± 1K, 其结果列于表 3; 晶化曲线如图 2 所示。

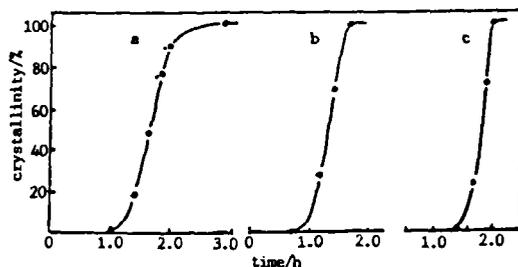


图 2 不同结构导向剂合成 VPI-5 的晶化曲线

Fig.2 Crystallization curves for VPI-5 with different structure directing agents (a)DPA, (b)DIPA, (c)DBA

表3 模板剂种类对合成 VPI-5 分子筛的影响

template	dipropylamine (DPA)	diisopropylamine (DIPA)	dibutylamine (DBA)
time of induction period / h	1.27	1.10	1.57
optimum time of crystallization / h	3.00	1.75	2.00

实验结果表明, 如果不用有机胺就得不到 VPI-5, 另外从表 4 和图 2 可见, 结构导向剂的种类不同直接影响到合成所需的诱导期和最佳晶化时间, 这可能与结构导向剂本身的结构和碱度直接有关。二正丙胺和二正丁胺为链状的, 二异丙胺具有支链, 体积较大, 更易被包含在它周围的磷和铝氧四面体之中, 形成体积较大的孔道, 因而以二异丙胺为结构导向剂合成 VPI-5 所需的诱导期和最佳晶化时间都低于二正丙胺和二正丁胺的。

表4 反应过程体系的 pH 值变化

template	DPA	DIPA	DBA
pH value of the precursor mixture	0.9-1.2	0.9-1.2	0.9-1.2
in the nucleation period	3.05	3.33	3.15
in the period of crystal growth	5.50-6.40	5.00	4.20

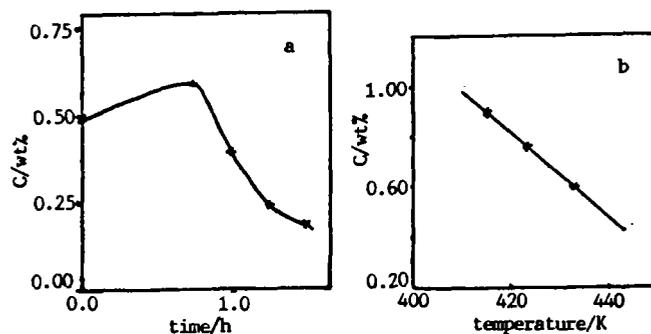


图3 DIPA-VPI-5 晶化时固相中有机胺含量(以 C wt%表示)随时间(a)和温度(b)的变化曲线

Fig.3 Change of organic amine content in solid during DIPA-VPI-5 crystallization with (a) time and (b) temperature

过去, 人们通常从结构导向和平衡电荷两个方面来讨论有机胺在分子筛合成中的作用。Davis 认为有机胺在 VPI-5 合成过程中不起模板剂的作用, 只起调节体系 pH 值的作用。我们的实验证明, 如果反应体系中缺乏有机胺, 只能合成出致密相的 $AlPO_4$, 以二异丙胺合成 VPI-5, 在不同晶化时间取样分析固体产物中有机胺的含量, 结果见图 3a。随着反应体系的不断晶化, 固相中的有机胺含量先上升后呈下降趋势。图 3b 为不同温度下合成 DIPA-VPI-5 产物中有机胺含量的碳氮元素分析结果曲线。随着晶化温度的提高, VPI-5 分子筛中有机胺含量(以其中碳含量 C wt%表示)呈线性下降趋势, 这表明有机胺在晶化开始时确实起着结构导向作用。由 18 员环组成的 VPI-5 主孔道中, 有机胺与晶内电场作用较弱, 有机胺分子的

运动比较自由，可以溶入合成体系的液相之中，随着晶化温度的升高，有机胺不断溶入液相，导致最终产物中有机胺含量较低，因此不起空间填充作用，同时在 pH 值对合成的影响研究观察到有机胺也不起调节晶化过程中 pH 值的作用。

六.pH 值的影响

反应体系 pH 的控制不容忽视，反应过程中体系的 pH 变化如图 4abc 所示，其值列于表 4。H₃PO₄-Al₂O₃ 反应混合物体系凝胶相的 pH 值稳定在 0.9-1.2 之间，滴加有机胺后 pH 值迅速上升，到成核过程的陈化阶段基本保持恒定，其值取决于有机胺的种类及其碱性的强弱。对于同一种有机胺，不同晶化温度下合成 VPI-5 的最佳晶化 pH 值近似相同，以二正丙胺为例，在 415、423 和 433K 下合成 VPI-5 的最佳晶化 pH 值分别为 6.14、6.31 和 5.70。

图 4 不同结构导向剂合成

VPI-5 时 pH 随时间变化

Fig.4 pH value vs. time for synthesis of VPI-5 with different structure directing agents (a)DPA, (b)DBA and (c) DIPA

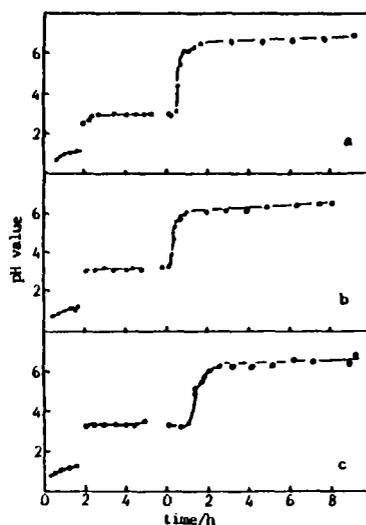
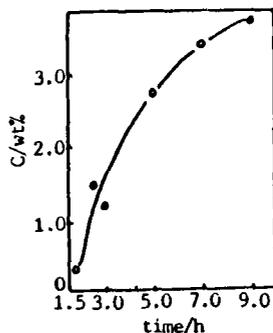


图 5 VPI-5 向 AlPO₄-11 转晶时固相中有机胺含量(以 C wt% 表示)变化

Fig.5 Change of organic amine content (C wt%) in solid during transformation of VPI-5 to AlPO₄-11

随着晶化过程的进行，体系的 pH 值迅速上升，以二正丙胺为结构导向剂，最佳晶化 pH 值在 5.50-6.40 范围内；二异丙胺则在 5.00 左右，二正丁胺要低些约为 4.20。对该实验事实的一种可能解释为：在晶体生长过程中水合凝胶发生重排，减少了正在生长晶粒和凝胶颗粒表面自由羟基的数目^[4]。值得注意的是，随着 VPI-5 向 AlPO₄-11 转晶，体系的 pH 逐渐上升，这一点也可从转晶过程分子筛中的碳含量变化情况（见图 5）得出，由此可见，有机胺在 AlPO₄-11 分子筛的晶体生长过程中起了结构导向作用和空间填充作用，而在 VPI-5 过程中却不起空间填充作用。

结 论

1. 超大孔磷酸铝分子筛 VPI-5 和 Si-VPI-5 是迄今为止孔径最大, 合成条件最为苛刻的一种新型分子筛, 合成时高压釜的聚四氟乙烯内衬要处理干净, 以免生成杂晶。
2. 在我们实验室根据所用的铝源, VPI-5 最佳合成条件为: 反应物组成摩尔比为: 1.1R: 1.0Al₂O₃:1.1P₂O₅:41H₂O; 加有机胺前后各陈化 2.0 和 3.0h, 加有机胺应慢慢滴加, 并剧烈搅拌; 晶化温度在 415-443 范围内均可合成出 VPI-5 分子筛, 但以 423K 为最佳。晶化时间只需 3h, 晶化温度较高时还可缩短到 2h, 因此控制好晶化温度和晶化时间, 能合成出高结晶度的 VPI-5 分子筛。

参 考 文 献

- [1] 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. Chem. Soc.*, **111**, 3919(1989); *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 199(1991).
- [3] Barrer, R.M., Villiger, H.Z., *Kristalic*, **128**, 352(1963).
- [4] Smith, J.N., Dytrych, W.J., *Nature*, **304**, 607(1984).
- [5] Meier, W.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 13(1986).
- [6] Dyvoire, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1762, (1961).

FACTORS AFFECTING THE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF VPI-5 AND Si-VPI-5 WITH EXTRA-LARGE PORES

Wang Jianqiang Duan Renyi Yan Aizhen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

VPI-5 and Si-VPI-5 with extra-large pores have been synthesized using di-*n*-propylamine(DPA) and di-*n*-butylamine(DBA) as structure directing agents, it is emphasized that we have synthesized VPI-5 with high crystallinity using di-*n*-isopropylamine(DIPA).

Differing from aluminophosphate molecular sieves with middle or small pores, the demands are strict during synthesis of VPI-5. Thus, systematic studies on the factors affecting the hydrothermal synthesis of VPI-5 and Si-VPI-5 are reported. Our observation may suggest that the organic amines act as structure directing agents rather than as space fillers. Aging of the precursor aluminophosphate gel before and after the addition of organic amine is necessary.

Keywords: VPI-5 Si-VPI-5 hydrothermal synthesis crystallization structure direct agent