

催化剂制备与研究

季铵盐-季戊四醇低共熔混合物中合成磷酸铝分子筛

裴仁彦¹, 田志坚², 于海斌^{1*}, 张耀日¹, 霍志萍¹

(1. 中海油天津化工研究设计院 催化技术重点实验室, 天津 300131;
2. 中国科学院大连化学物理研究所 洁净能源国家实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:在4种季铵盐和季戊四醇的低共熔混合物中合成了磷酸铝分子筛,并通过X射线衍射、扫描电子显微镜、热重分析以及核磁共振技术进行表征。结果表明,在氯化胆碱和四乙基氯化铵的低共熔混合物中分别合成了 AlPO_4-16 和 AlPO_4-5 分子筛,而在四丙基溴化铵和四丁基溴化铵低共熔混合物中仅得到方石英致密相。表明在实验条件下,季铵盐阳离子的电荷密度影响结构导向能力,电荷密度越小,结构导向能力越弱。

关键词:催化化学;低共熔混合物;磷酸铝分子筛;结构导向

doi:10.3969/j.issn.1008-1143.2013.06.008

中图分类号: O643.36; TQ426.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2013)06-0037-04

Synthesis of aluminophosphate molecular sieves in quaternary ammonium salts and pentaerythritol eutectic mixture

PEI Renyan¹, TIAN Zhijian², YU Haibin^{1*}, ZHANG Yaori¹, HUO Zhiping¹

(1. Key Laboratory of Catalytic Technology, CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China; 2. National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Aluminophosphate molecular sieves were synthesized in eutectic mixtures consisted of quaternary ammonium salts and pentaerythritol. The as-synthesized products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermal gravimetric analysis and NMR spectroscopy. The results showed that AlPO_4-16 and AlPO_4-5 molecular sieves were synthesized in the eutectic mixture of tetraethylammonium chloride and choline chloride, while a cristobalite dense phase was formed in the eutectic mixture of tetrapropylammonium bromide and tetrabutylammonium bromide. The structure-directing abilities of the quaternary ammonium cation was subject to its charge density. The smaller the charge density of the quaternary ammonium was, the weaker structure-directing ability it had.

Key words: catalytic chemistry; eutectic mixture; aluminophosphate molecular sieves; structure-direction

doi:10.3969/j.issn.1008-1143.2013.06.008

CLC number: O643.36; TQ426.6 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2013)06-0037-04

分子筛具有规则孔道结构,广泛应用于催化、吸附和分离等领域^[1]。几十年来,研究人员一直致力于合成不同孔道特征的分子筛作为特定化学反应过程的催化剂。

分子筛一般通过水热合成法制得,但合成机理尚不明确^[2]。很多沸石分子筛的合成均需要有机物参与,属于主客体材料范畴,有机客体物种起结构导向剂作用^[3],去除后即可得到空旷骨架结构。主

收稿日期:2013-03-25

作者简介:裴仁彦,1979年生,男,博士,研究方向为分子筛合成及多相催化。

通讯联系人:于海斌,男,教授级高级工程师,长期从事载体合成和工业催化方面的研究。E-mail: yuhaibin9227@163.com

客体材料相互作用在分子筛空旷骨架的形成过程起重要作用。水是优良溶剂,水的存在促进无机物种水解、聚合和重排,但在水热合成体系中,水的溶剂化作用影响主客体材料的相互作用^[4],使研究客体分子的结构导向作用更加困难。

2004年,Cooper E R等^[5]提出采用离子液体同时作溶剂和模板剂合成分子筛的方法,使分子筛合成可以在常压下进行,引起研究者广泛关注^[6]。离子热合成法成为合成新颖结构分子筛和研究合成机理的有效手段^[7-10]。

两种物质构成的混合物具有比任一组分都低的共熔点,被称为低共熔混合物。由季铵盐和一些质子供体物可以形成低共熔混合物,且物化性能与离子液体十分相近,可作为离子热合成溶剂^[11-12]。因此,可通过考察在不同季铵盐阳离子构成的低共熔混合物中合成分子筛研究合成过程中的主客体材料的相互作用。本文在几种季铵盐(氯化胆碱、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵以及四丁基氯化铵)与季戊四醇组成的低共熔混合物中合成磷酸铝分子筛,比较不同季铵盐阳离子的结构导向能力。

1 实验部分

1.1 低共熔混合物中合成磷酸铝分子筛

将季戊四醇与氯化胆碱、四乙基氯化铵、四丙基氯化铵及四丁基氯化铵按质量比1:1、1:1、1:1和1:2混合,并缓慢加热至熔融状态制得低共熔混合物,分别标记为Ch-P、TE-P、TP-P和TB-P。

合成步骤:烧杯中放入定量熔融的低共熔混合物,将研细的异丙醇铝($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$)粉末加入并搅拌,加热至100℃使异丙醇铝在低共熔混合物中均匀溶解。反应物按 $n(\text{Al}):n(\text{P}):n(\text{F})=1:1:1$ 加入一定量40%氢氟酸和85%磷酸,搅拌至反应溶液均匀。通过程序升温控制反应溶胶温度并恒温晶化若干小时,然后将烧杯内液体溶于冷水停止晶化。用去离子水和丙酮反复洗涤,110℃烘干后得到粉末状样品,分别标记为AP-Ch、AP-TE、AP-TP和AP-TB。

1.2 分析和表征

Philips X'Pert Pro型X射线衍射仪,CuK α , $\lambda=0.15418\text{ nm}$,工作电压40 kV,工作电流40 mA,扫描范围 $5(^{\circ})\sim 55(^{\circ})$,扫描速率 $5(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜。Perkin Elmer Pyris 1 TGA热重分析仪,空气气氛,样品装填量(2~2.5) mg,升温速率 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。Varian Infinity plus 400核磁共振波谱仪。

2 结果与讨论

2.1 XRD

在4种低共熔混合物中合成产物的XRD图如图1所示。

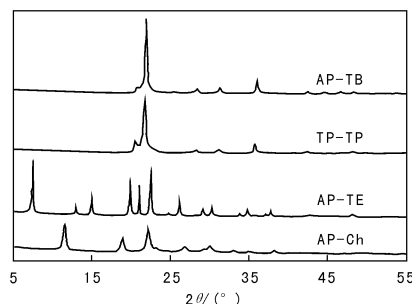


图1 不同季铵盐阳离子构成的低共熔混合物中合成产物的XRD图

Figure 1 XRD patterns of as-synthesized products in the eutectic mixture consisted of the cations of different quaternary ammonium salts

由图1可见,4种低共熔混合物中合成得到不同晶相的产物。经寻峰并与谱图库对比,确定AP-Ch为 AlPO_4-16 分子筛,属于AST拓扑结构,骨架密度为 $16.7\times 10^{27}\text{ T}\cdot\text{m}^{-3}$ (T为骨架原子),骨架中含有两种多面体结构,分别是六面体 $[4^6]$ 笼和切去顶端的菱形十二面体 $[4^66^{12}]$ 笼^[13]。峰形宽化,强度较弱,说明样品具有较小的晶粒尺寸。离子热合成条件下胆碱阳离子对该产物起到结构导向作用,Liu L等^[11]在该低共熔混合物体系中以不同配比合成了ZON型分子筛(八元环孔口,骨架密度为 $18\times 10^{27}\text{ T}\cdot\text{m}^{-3}$),合成对比对产物的最终晶相结构影响显著。氯化胆碱体系中合成的AP-TE产物为 AlPO_4-5 分子筛,属于AFI拓扑结构。AP-TP和AP-TB均为方石英相,不具有分子筛的孔道结构,这种稳定的致密相产物没有可容纳客体分子的孔道。

2.2 TG

图2为在低共熔混合物中合成产物的TG曲线。由图2可见,(30~200)℃,AP-Ch和AP-TE分别失重10.1%和2.3%,对应于分子筛孔道内吸附水的脱除;(200~850)℃,AP-Ch和AP-TE分别失重17.6%和13.0%,对应于有机物的分解和逸出,说明有机模板剂和氟物种填充在分子筛孔道中,AP-TE在约420℃完成有机物的脱出,而AP-Ch在(400~850)℃持续失重,原因是AP-Ch分子筛内的有机物含量较高,孔道较小,有机物分子焙烧分解后不易逸出。而AP-TP和AP-TB焙烧至850℃仅有微

量的吸附水失重,超过 200 ℃,质量基本稳定,证明有机物种未填充在其致密骨架结构中。

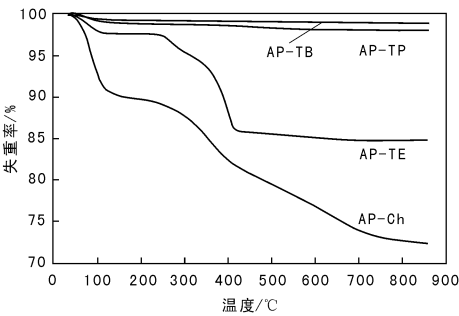


图 2 合成产物 AP-Ch、AP-TE、AP-TP 和 AP-TB 的 TG 曲线

Figure 2 TG curves of as-synthesized AP-Ch, AP-TE, AP-TP and AP-TB

2.3 SEM

合成产物 AP-Ch 和 AP-TE 的 SEM 照片如图 3 所示。

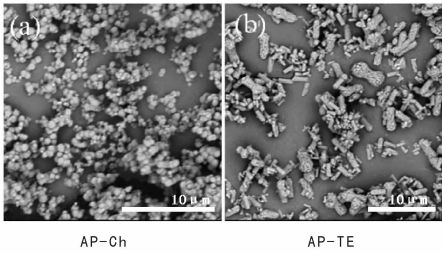


图 3 合成产物 AP-Ch 和 AP-TE 的 SEM 照片
Figure 3 SEM images of as-synthesized AP-Ch and AP-TE

由图 3 可以看出,AP-Ch 为球状颗粒,直径约为 (150 ~ 400) nm,颗粒较细微,与 XRD 结果一致。AP-TE 的形貌为典型的条棒状,条棒长度小于 10 μm,有些条棒单独生长,具有六方棱柱侧面以及三重对称的底面,为典型的六方相结构,也有一些呈现为捆状的 AlPO₄-5 条棒生长在一起,且条棒略呈向外发散。

2.4 ¹³C NMR

合成产物 AP-Ch 和 AP-TE 的¹³C NMR 谱图如图 4 所示。

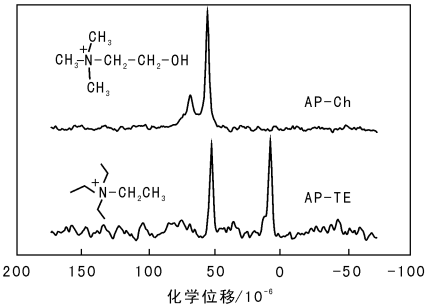


图 4 合成产物 AP-Ch 和 AP-TE 的¹³C NMR 谱图
Figure 4 ¹³C NMR spectra of as-synthesized AP-Ch 和 AP-TE

由图 4 可见,AP-Ch 在 56.3×10^{-6} 和 68.1×10^{-6} 处有两个共振信号, 56.3×10^{-6} 处峰应归属为胆碱分子中的 3 个甲基上的碳原子以及与羟基相连的碳原子,二者差别较小,固体碳谱中交叠在一起, 68.1×10^{-6} 处峰应为与 N 相连的亚甲基上的碳原子;AP-TE 有两个等高的核磁信号,分别归属于 TEA⁺ 阳离子中的甲基和亚甲基。表明胆碱阳离子和 TEA⁺ 阳离子分别导向生成了 AlPO₄-16 和 AlPO₄-5 型分子筛并填充孔道。

2.5 季铵盐阳离子结构导向能力

在季铵盐和季戊四醇组成的低共熔混合物中,胆碱和 TEA⁺ 铵阳离子起结构导向作用,分别生成 AlPO₄-16 和 AlPO₄-5 分子筛;而以 TPA⁺ 和 TBA⁺ 阳离子组成低共熔混合物体系中不能得到空旷骨架的材料,只能得到磷酸铝致密相(方石英)产物。文献^[14]研究了季铵盐阳离子作为添加剂在甲基丁基溴化咪唑离子液体中合成磷酸铝分子筛时对晶化反应的影响。

考察季铵盐阳离子结构导向作用,结果见表 1。

表 1 季铵盐阳离子对离子热合成体系产物的影响
Table 1 Influence of quaternary ammonium cations on the crystallization product in ionothermal system

季铵盐阳离子	分子量	[BMIm]Br 体系 ^[14]		低共熔混合物体系	
		产物	结构导向作用	产物	结构导向作用
胆碱阳离子	104	AFI	胆碱协同[BMIm] ⁺	AST	是
TEA ⁺	130	AFI	TEA ⁺ 单独取代[BMIm] ⁺	AFI	是
[BMIm] ⁺	139	AEL	—	AEL	是
TPA ⁺	172	AEL	未变	方石英	否
TBA ⁺	228	AEL	未变	方石英	否

由表1可见,在仅有 $[\text{BMIIm}]^+$ 为模板剂的离子热合成体系中,得到一维十元环孔道的 AlPO_4-11 分子筛。作为添加剂,胆碱阳离子可以协同离子液体阳离子导向 AlPO_4-5 分子筛;而 TEA^+ 可单独导向六方相AFI型分子筛并填充其孔道,离子液体阳离子 $[\text{BMIIm}]^+$ 没有填充产物孔道,可能与无机物种相互作用的能力不及 TEA^+ ;但当添加 TPA^+ 和 TBA^+ 阳离子,体系产物没有改变,仍是 $[\text{BMIIm}]^+$ 导向的 AlPO_4-11 分子筛,说明二者未起结构导向作用。

分子筛由主客体材料组装形成,是热力学上的亚稳结构^[15],但对客体分子或离子在微孔化合物生成中的作用以及机理的认识尚不明确。一般认为,主客体之间的非键相互作用包括静电作用,范德华力和氢键作用影响结构导向作用。Lobo R F等^[3]考察水热体系中带不同电荷的有机模板剂从水相到氯仿相的迁移率,并考察模板剂与主体的相互作用,认为分子尺寸、碳氮原子总数与其对产物的选择性密切相关,适度疏水的分子是作为模板剂的最佳候选。以铵盐的低共熔混合物同时作为溶剂和模板剂合成分子筛,排除了溶剂对主客体相互作用的影响。当前体系中,季铵盐阳离子均带有一个正电荷,但电荷密度不同。 TPA^+ 和 TBA^+ 阳离子的分子量分别为172和228,具有较大的分子体积,较低的电荷密度分布,不能很好地与主体无机材料发生相互作用。胆碱和 TEA^+ 阳离子的分子量仅分别为104和130,二者电荷密度较大。作者认为,电荷密度显著影响阳离子与无机物种的匹配作用,进而影响晶化时所发生的结构导向作用以及最终产物。当前的合成体系中,铵盐阳离子导向生成分子筛的能力不同,季铵盐阳离子的电荷密度影响结构导向能力,电荷密度越小,结构导向能力越弱,但对于其他合成配比,这一结论并非通用,或许电荷密度的匹配是关键。

3 结 论

(1) 在低共融混合物体系中可以合成磷酸铝材料,在氯化胆碱和四乙基氯化铵的低共熔混合物中分别合成了 AlPO_4-16 和 AlPO_4-5 分子筛,在四丙基溴化铵和四丁基溴化铵低共熔混合物中仅得到石英致密相。

(2) 在实验条件下,季铵盐阳离子的电荷密度影响结构导向能力,电荷密度越小,结构导向能力越弱。

参考文献:

- [1] Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications[J]. *Nature*, 2002, 417(6891): 813–821.
- [2] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, 82(1/2): 1–78.
- [3] Lobo R F, Zones S I, Davis M E. Structure-direction in zeolite synthesis[J]. *J Inclusion Phenom Mol Recognit Chem*, 1995, 21(1/4): 47–78.
- [4] Morris R E, Weigel S J. The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents [J]. *Chem Soc Rev*, 1997, 26(4): 309–317.
- [5] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues[J]. *Nature*, 2004, 430(7003): 1012–1016.
- [6] Morris R E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials[J]. *Chem Commun*, 2009, (21): 2990–2998.
- [7] Ma H J, Tian Z J, Xu R S, et al. Effect of water on the ionothermal synthesis of molecular sieves[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26): 8120–8121.
- [8] Wang L, Xu Y P, Wei Y, et al. Structure-directing role of amines in the ionothermal synthesis [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(23): 7432–7433.
- [9] Wei Y, Tian Z J, Gies H, et al. Ionothermal synthesis of an aluminophosphate molecular sieve with 20-ring pore openings[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, 49(31): 5367–5370.
- [10] Parnham E R, Morris R E. The ionothermal synthesis of cobalt aluminophosphate zeolite frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(7): 2204–2205.
- [11] Liu L, Li X, Xu H, et al. Template control in ionothermal synthesis of aluminophosphate microporous materials [J]. *Dalton Trans*, 2009, 38(47): 10418–10421.
- [12] Parnham E R, Drylie E A, Wheatley P S, et al. Ionothermal materials synthesis using unstable deep-eutectic solvents as template-delivery agents [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(30): 4962–4966.
- [13] Michael B J, Kirchner R M. The structure of as-synthesized AlPO_4-16 determined by a new framework modeling method and Rietveld refinement of synchrotron powder diffraction data[J]. *Zeolites*, 1991, 11(5): 502–506.
- [14] Pei R Y, Tian Z J, Wei Y, et al. Ionothermal synthesis of AlPO_4 molecular sieves in the presence of quaternary ammonium cation [J]. *Mater Lett*, 2010, 64(19): 2118–2121.
- [15] Navrotsky A, Trofymuk O, Levchenko A A. Thermochemistry of microporous and mesoporous materials [J]. *Chem Rev*, 2009, 109(9): 3885–3902.