科 学 通 报
第 39 卷 第 4 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 2 月

超大孔沸石矿物的合成*

张铨昌 刘蔚玲 韩 成 张振禹 徐晓岚
(中国科学院地质研究所,北京 100029)

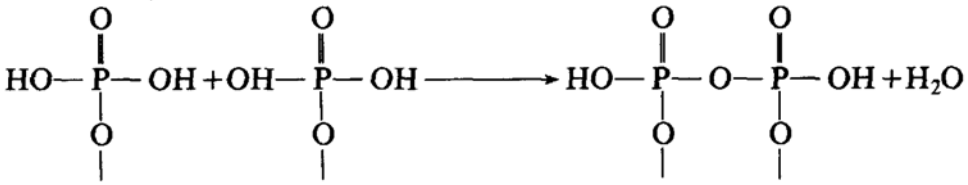
关键词 沸石、超大孔、模板、合成

70 年代后期,被誉为新一代沸石分子筛材料——多孔铝磷酸盐矿物的出现[1],沸石格架组成从铝-硅体系发展到铝-磷体系. 沸石结构最大次级结构单元——12 元环保持 180 多年之久[2],1988 年才为美国 Davis 等人[3] 所突破,成功地合成出具有 18 元环次级结构单元的分子筛矿物,并以 Davis 所在的 Virginia Polytechnic Institute 命名为 VPI-5. 但是,Duncan 等[4] 对此持不同意见,认为 VPI-5 不是一种新的微孔相,只不过是在有模板存在条件下合成的 H1. 由于名称上有争议,故本文统称之为超大孔沸石. 沸石分子筛材料已广为工业所利用,而超大孔分子筛材料应用潜力巨大,前景更为广阔,从而成为沸石分子筛科学的热点[5].

文献[3] 报道的合成方法,无法保证体系充分反应,难以获得超大孔分子筛矿物. 本文提出一种新的合成程序,能抑制体系凝胶化,使反应能充分、完全地进行,可有效地用于超大孔沸石分子筛矿物的合成.

1 Al_2O_3-P_2O_5-H_2O 体系的物理化学特征

体系的铝来源于拟薄水铝石,AlO(OH);磷来自磷酸(85wt%). 试验中发现:(1)拟薄水铝石在水中溶解度不高,在水中形成悬浮液;(2)拟薄水铝石与磷酸的反应速度比较慢,而且生成铝的磷酸盐含有羟基,有强烈的缩聚反应(Condensation-polymerization)倾向:



使体系由溶胶态迅速变为凝胶态;(3)拟薄水铝石颗粒为凝胶所复盖,严重妨碍其进一步与磷酸反应.

由于体系具有上述一些特点,一般合成方法又无法克服凝胶化对体系反应的障碍,因此所获合成产物是一种含水铝磷酸盐 H3,而不是超大孔沸石分子筛矿物.

为了创造良好的反应条件,首先要防止体系凝胶化;其次,要有足够的反应(老化)时间.

1993-07-02 收稿,1993-10-30 收修改稿.
*国家自然科学基金资助项目.

2　抑制 Al_2O_3-P_2O_5-H_2O 体系凝胶化

体系物理化学特征揭示，合成超大孔铝磷酸盐矿物的关键是创造充分反应的条件，而创造这些条件的核心是解决体系凝胶化问题．试验证明，对于一般胶体溶液，利用其触变性，通过连续搅拌可以改变其粘度状态，但对于有强烈缩聚倾向的磷酸盐胶体溶液却是无效的，因此，只有开始就设法抑制磷酸盐的缩聚反应，防止凝胶化，使体系保持溶胶状态，那么再通过连续搅拌，破坏分子间的吸引力或结合力，增加运动自由度，创造良好的反应条件．

从反应可知，磷酸盐是通过羟基脱水产生缩聚作用，而且这是放热反应．根据化学平衡理论，我们提出增水 - 升温方法，试图解决体系凝胶化问题．增水 - 升温方法的实质是在反应混合物组成中增加水的克分子比，并在老化过程中适当提高体系的温度．实践证明，这是抑制缩聚反应，防止体系凝胶化的有效方法．体系凝胶化问题的解决，为确立超大孔铝磷酸盐矿物的合成方法奠定了基础．

3　合 成 程 序

本实验使用原料包括：(1)拟薄水铝石．德国产 SB Al_2O_3．根据差热分析，其含水量为 26.6wt%，Al_2O_3，73.4wt%；(2)85wt% 磷酸 (A.R.)；(3)有机模板：(a)四丁基氢氧化铵 (Tetrabutylammonium hydroxide, $C_{16}H_{37}NO$, TBA)，55—60wt% 水溶液 (Fluk)；(b)二正丙胺 (Dipropylamine, $C_6H_{15}N$, DPA)，(Aldric)．表 1 概述用 DPA 和 TBA 合成超大孔铝磷酸盐矿物的合成程序．

表 1　超大孔铝磷酸盐矿物的合成程序

反应混合物组成	
DPA · Al_2O_3 · P_2O_5 · 50 H_2O	TBA · Al_2O_3 · P_2O_5 · 55H_2O
1. 6.0g SB Al_2O_3 加入 27.0g H_2O，搅拌使成悬浮液	1. 6.0g SB Al_2O_3 加入 21.0g 水，搅拌均匀，使成悬浮液
2. 在 10.0g H_3PO_4 (85wt%) 中加入 10.0g 水稀释，搅匀	2. 在 9.4g H_3PO_4 (85wt%) 加入 10.7g 水稀释搅拌均匀
3. 在搅拌下，将磷酸溶液加入 SB Al_2O_3 悬浮液，在 30±2°C 恒温水浴中搅拌老化 1.5—2.0h	3. 在搅拌下，将稀磷酸加入 SB Al_2O_3 悬浮液，在 30±2°C 恒温水浴中静置老化 2—3h
4. 在上述混合物中加入 4.4g DPA，继续在 30±2°C 恒温水浴搅拌老化 1.5—2.0h	4. 在上述混合物中加入 20.0g TBA (55—60 wt%)，在 30±2°C 恒温水浴搅拌老化 2h
5. 将最终反应混合物放入有不锈钢外套的聚四氟乙烯蒸压器中，放入烘箱，在 142°C 加热 24h	5. 将最终反应混合物放入有不锈钢外套的聚四氟乙烯蒸压器中，放入烘箱，在 150°C 加热 24h
6. 通过倾析和过滤，洗涤并收集反应产物	6. 通过倾析和过滤，洗涤并收集反应产物
7. 风干反应产物	7. 风干反应产物

4　结 果 与 讨 论

按照拟定的合成程序，成功地利用 DPA 和 TBA 作模板合成出超大孔铝磷酸盐矿物 (VPI-5/H1)，合成产物的 X- 射线衍射图 (见图 1)．为便于比较，表 2 列出 Davis 的 VPI-5 及本法合成产物的 X- 衍射数据．

(1)从反应混合物组成可以看出，无论是用 DPA，还是 TBA 作为有机模板，其中水的克分子比都比一般方法 (DPA · Al_2O_3 · P_2O_5 · 40H_2O；TBA · Al_2O_3 · P_2O_5 · 50H_2O) 所采用的克

分子比高．因为磷酸盐通过羟基脱水产生缩聚反应，结果生成水，提高反应混合物水的克分子比，反应平衡会向左移动(参见上列的磷酸盐缩聚反应式)，起抑制缩聚反应的作用．

(2)除了增水外，还采用升温连续搅拌老化措施，目的也是为了抑制体系缩聚反应．由于

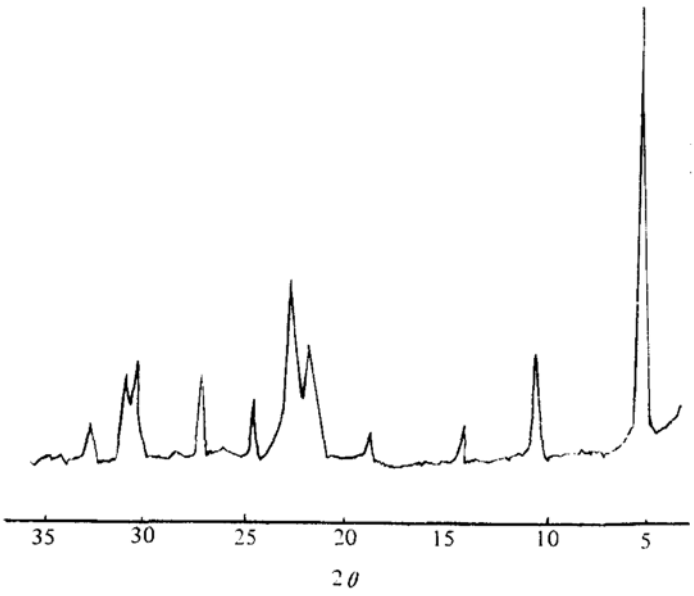


图1 超大孔铝磷酸盐矿物(VPI-5/H1)X-射线衍射图

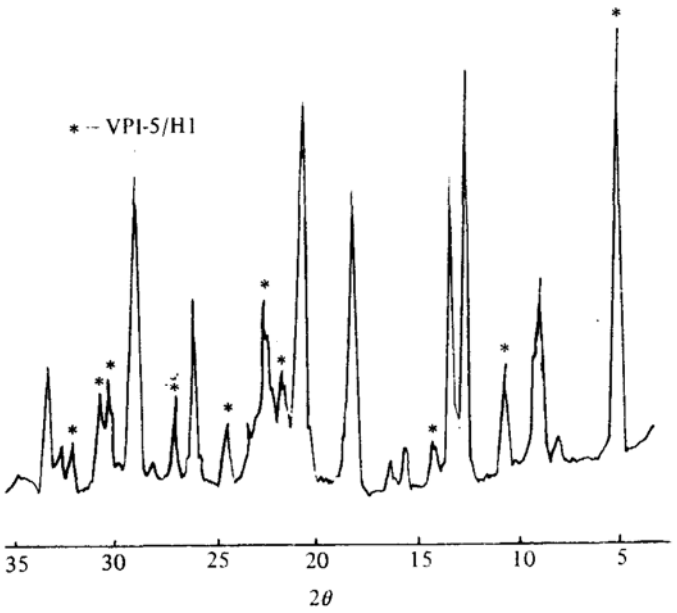


图2 (VPI-5/H1)和H3(混合物)的X-射线衍射图

升温连续搅拌，反应混合物的水是会蒸发的．因此，增水量要适当控制，温度亦不宜过高，以老化终止时，反应混合物中水的克分子比接近正常水平(DPA · Al_2O_3 · P_2O_5 · $40H_2O$; TBA · Al_2O_3 · P_2O_5 · $50H_2O$)为宜．否则，合成产物除超大孔铝磷盐矿物(VPI-5/H1)外，还夹杂H3(见图2).

表 2　合成产物的 X-射线衍射数据

VPI-5 (Davis)			合成产物(本实验)		
2θ	d(Å)	I/t_0	2θ	d(Å)	I/I_0
5.38	16.43	100	5.4	16.36	vvs
10.75	8.23	14	10.7	8.27	s
14.26	6.21	6	14.3	6.19	w
21.92	4.05	22	21.9	4.06	s
22.60	3.94	15	22.6	3.93	s
24.46	3.64	4	24.5	3.63	w
27.17	3.28	16	27.1	3.30	s
30.28	2.95	8	30.4	2.94	s
30.88	2.90	5	30.8	2.90	w

(3) 由于采用增水 - 升温措施，反应物不发生凝胶化，提高合成实验的成功率；同时，可以缩短老化时间.

(4) 用 DPA 作模板，加热晶化结束时，要用凉水将反应器淬火，否则反应产物在母液中会产生相变；而用 TBA 作模板时则不需淬火，因为反应产物在母液中稳定性好，不会发生相变.

参　考　文　献

[1] Flannigen, E. M., Lok, B. M., Potton, R. L. *et al.*, *New Development in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Tokyo, 1986, 103—189.

[2] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974, 188—189.

[3] Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C. *et al.*, *Nature*, 1988, **311**:698—699.

[4] Duncan, B., Szostak, R., Sorby, K. *et al.*, *Catal. Lett.*, 1990, 7:367—376.

[5] 张铨昌，硅酸盐学报，1992, **20**:544—550.