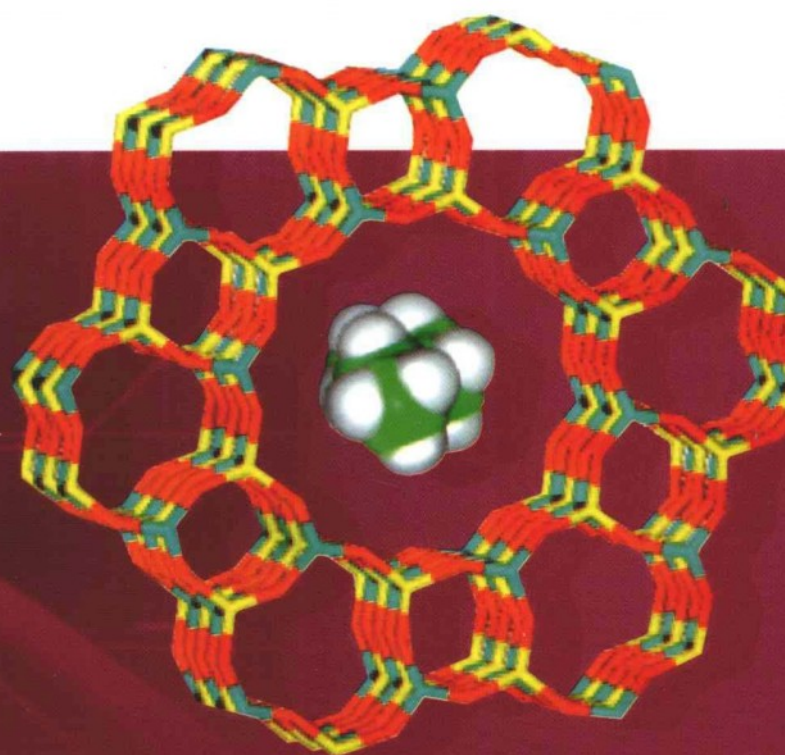


ZAYUANZI LINLUFENZISHAI
JI YINGYONG

杂原子磷铝分子筛 及应用

张瑞珍 等编著

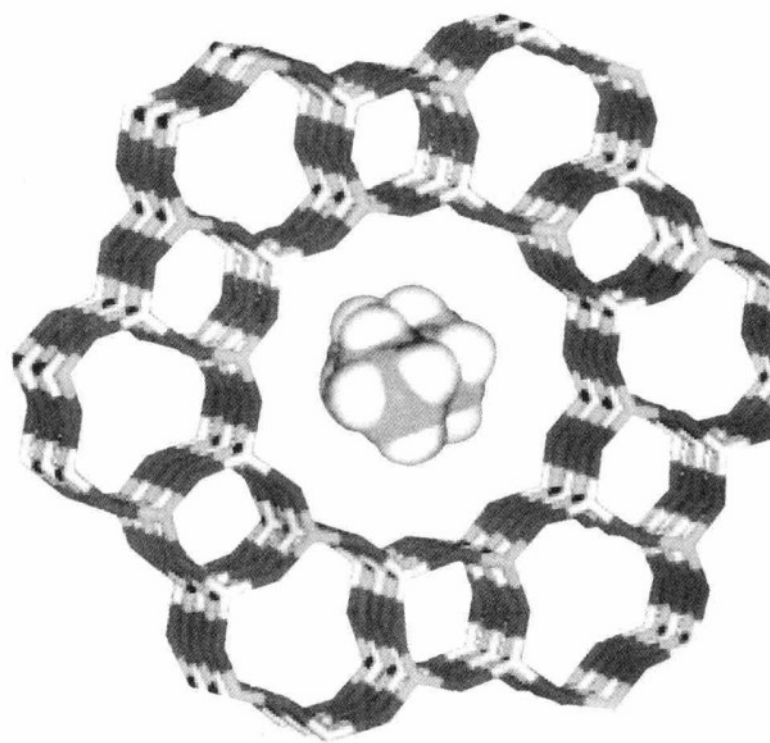


化学工业出版社

ZAYUANZI LINLUFENZISHAI
JI YINGYONG

杂原子磷铝分子筛 及应用

张瑞珍 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从分子筛的骨架结构、种类、制备技术以及仪器表征手段和分子模拟技术在分子筛表征及催化性能预测的应用等方面对杂原子磷铝分子筛进行了较详细的论述,重点讨论了过渡金属取代的杂原子微孔、介孔磷铝分子筛 MeAPO-5 和 CrAPO-M41 的结构、物化性能及其在环己烷选择性氧化中的催化性能,并提出了杂原子磷铝分子筛催化(在 CO₂ 为超临界介质)的烷烃选择氧化新工艺。该书可供从事微孔材料以及分子筛催化应用科学与技术研究的技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

杂原子磷铝分子筛及应用/张瑞珍等编著. —北京:
化学工业出版社, 2009. 6
ISBN 978-7-122-05508-8

I. 杂… II. 张… III. 催化剂 IV. TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 065857 号

责任编辑: 靳星瑞
责任校对: 顾淑云

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 13 字数 205 千字 2009 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

分子筛是一种具有筛分分子作用的材料。传统的沸石分子筛是由 SiO_4 和 AlO_4 四面体作为一级结构单元通过氧桥连接而成的具有一维、二维或三维结构的微孔晶体。由于其具有规则的孔道结构和独特的表面性质，已被广泛用于石油与天然气化工、精细化工、环境保护等领域，用作催化剂、离子交换剂和气体吸附分离剂等。

20 世纪 80 年代，美国联合碳化物公司（UCC）相继开发出了磷铝分子筛（ $\text{AlPO}_4\text{-}n$ ）、磷酸硅铝分子筛 $\text{SAPO-}n$ 、过渡金属（Fe、Mg、Zn、Co、Mn 等）取代的杂原子磷铝分子筛 $\text{MeAPO-}n$ 以及杂原子磷酸硅铝分子筛 $\text{MeSAPO-}n$ 。这一系列分子筛具有新型的晶体结构（分子筛骨架结构是由 AlO_4 和 PO_4 四面体连接而成）和独特的性能，不仅丰富了分子筛家族，而且打破了分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统观念，受到了各国科学工作者的高度重视。

钛硅分子筛 TS-1 成功用于 30% 过氧化氢参与的烃类选择氧化反应，使得分子筛从酸碱催化领域扩展到氧化还原催化领域，TS-1 用作选择性氧化的催化剂被认为是 20 世纪 80 年代分子筛催化的里程碑，从此，对杂原子分子筛乃至杂原子磷铝分子筛的研究得到高度的关注。一系列含有不同过渡金属的杂原子磷铝分子筛被相继合成，这些分子筛集过渡金属的氧化还原性、分子筛的酸性和择形性于一身，给微孔材料的合成及其催化方面的应用带来了新的机遇，引起了人们了解和掌握磷酸铝分子筛研究成果的极大兴趣。针对这种需求，作者在文献调研的基础上，将近年与磷铝分子筛相关的一些研究成果和自己的相关研究工作进行系统总结，编写成书，以杂原子磷铝分子筛的制备、表征及其在烷烃低温液相氧化和超临界氧化方面的应用为重点，比较全面、系统地介绍分子筛、杂原子分子筛、杂原子磷铝分子筛的结构、制备、表征、计算方法以及在催化方面的应用。

全书共分为七章。第一章、第二章、第三章、第四章、第六章、第七章由太原理工大学张瑞珍编写，第五章由中科院煤化所赵亮富编写。第一章简要综述分子筛、杂原子分子筛以及过渡金属取代的杂原子磷铝分子筛的骨架

结构、种类、特点及其催化应用方面的研究动态和发展前景；第二章系统介绍微孔分子筛、介孔分子筛、杂原子磷铝分子筛的水热晶化法、气相法等制备方法、生成机理以及合成过程影响因素，重点介绍过渡金属取代的MeAPO-5和CrAPO-M41杂原子微孔介孔磷铝分子筛的合成；第三章全面地介绍杂原子磷铝分子筛的现代检测技术、分析仪器、方法、原理以及分子模拟技术的基本知识及其在分子筛表征以及催化性能预测方面的研究进展及应用实例；第四章以过渡金属取代的杂原子磷铝分子筛MeAPO-5为主要研究对象，对杂原子微孔磷铝分子筛的结构、物化性质进行详细的表征，重点揭示过渡金属原子在分子筛中的存在状态及其催化氧化活性；第五章以过渡金属取代的杂原子介孔磷铝分子筛CrAPO-M41为主要研究对象，揭示杂原子介孔磷铝分子筛的结构特征、物化性能及其过渡金属原子的存在状态和催化氧化性能；第六章叙述了环己烷液相氧化反应的传统工艺以及工业催化剂类型，重点考察了杂原子磷铝分子筛为催化剂、 O_2 作氧化剂的环己烷液相选择氧化反应及其氧化反应机理；第七章测定了环己烷选择氧化真实反应混合物的临界性质及其随反应进程的变化，并将具有氧化还原催化活性的CoAPO-5分子筛应用到环己烷的超临界二氧化碳氧化反应体系，对不同相区反应的转化率和选择性进行比较研究，获得不同相态下烷烃选择氧化规律，提出 CO_2 为超临界介质的烷烃选择氧化新工艺。

王建国研究员对本书的编写给过很多指导，在此表示衷心的感谢，同时本书部分研究成果是在国家科技支撑计划（2007BAB24B04）“煤焦油制备清洁燃料油及煤系针状焦技术开发”以及太原理工大学材料科学与工程博士后流动站的大力支持下完成的，在此敬致诚挚谢意。借出版之机，谨向鼓励、关心和支持本书出版的同仁表示诚挚的谢意。如果本书的出版能引起广大读者的兴趣，促进杂原子磷铝分子筛制备及应用的研究进展，作者将感到莫大的欣慰。

由于作者知识有限，加之过渡金属取代的杂原子磷铝分子筛研究领域发展很快，许多新成果可能反映得不十分全面，难免有不足之处，恳请读者不吝赐教。

编 者
2009年3月于太原

目 录

1 绪论	1
1.1 分子筛的问世	1
1.2 分子筛的研究发展趋势	2
1.3 分子筛家族的构成	4
1.4 分子筛的骨架结构	5
1.4.1 分子筛的结构类型	5
1.4.2 分子筛的结构单元	5
1.4.3 介孔分子筛的结构	13
1.4.4 磷铝分子筛的结构特点	17
1.4.5 磷铝分子筛的发展	21
1.5 杂原子分子筛	22
1.5.1 杂原子微孔分子筛	22
1.5.2 杂原子介孔分子筛	23
1.6 杂原子磷铝分子筛及其研究进展	23
1.6.1 杂原子取代机理	24
1.6.2 杂原子磷铝分子筛的种类	24
1.6.3 杂原子磷铝分子筛的催化应用	25
参考文献	28
2 杂原子磷铝分子筛的制备技术	32
2.1 微孔分子筛的合成与生成机理	33
2.1.1 经典的水热合成方法	33
2.1.2 非水体系合成法	33
2.1.3 其他合成方法	34
2.1.4 微孔分子筛的晶化机理	36
2.2 介孔分子筛的合成与生成机理	37

2.2.1	介孔分子筛的合成	37
2.2.2	介孔分子筛的形成机理	40
2.2.3	介孔磷铝分子筛的合成	43
2.3	杂原子磷铝分子筛 SAPO 的合成	45
2.3.1	SAPO 分子筛的合成方法	45
2.3.2	SAPO 分子筛合成过程影响因素	45
2.4	杂原子磷铝分子筛 MeAPO- n 的合成	47
2.4.1	MeAPO- n 分子筛的合成方法	47
2.4.2	MeAPO- n 分子筛水热合成影响因素	48
2.4.3	磷铝分子筛合成所用模板剂类型和作用	51
	参考文献	54
3	杂原子磷铝分子筛的测试分析及计算技术	56
3.1	分子筛的实验分析及计算模拟概述	56
3.2	分子筛的基本结构表征	57
3.2.1	X 射线粉末衍射 (XRD)	57
3.2.2	扫描电镜 (SEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM)	60
3.2.3	氮气物理吸附	60
3.2.4	元素分析 (ICP-AES)	62
3.2.5	热重-差热分析 (TG-DTA)	62
3.3	程序升温表征	63
3.3.1	NH ₃ -TPD	63
3.3.2	H ₂ -TPR 和 O ₂ -TPO	64
3.4	光谱分析	64
3.4.1	傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)	64
3.4.2	吸附吡啶的红外光谱	66
3.4.3	紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)	68
3.4.4	紫外激光拉曼光谱 (UV-LR)	70
3.4.5	X 射线吸收精细结构 (XAFS)	71
3.4.6	固体魔角核磁共振谱 (MAS-NMR)	76
3.4.7	电子自旋共振 (ESR)	79
3.4.8	X 射线荧光光谱 (XRF)	80
3.5	X 射线光电子能谱分析 (XPS)	81
3.5.1	X 射线光电子能谱分析基本原理	81

3.5.2	X 射线光电子能谱测定分子筛骨架杂原子的存在	81
3.6	分子筛的计算机模拟技术	83
3.6.1	计算机分子模拟方法	83
3.6.2	分子筛研究的计算机分子模拟	84
3.6.3	分子筛研究的量子化学方法	90
3.6.4	化学反应过渡态理论	91
3.6.5	量子化学方法在分子筛催化研究中的应用	92
	参考文献	93
4	杂原子微孔磷铝分子筛的结构与性能	96
4.1	MeAPO-5 分子筛的合成	96
4.1.1	化学试剂	96
4.1.2	合成过程	97
4.2	MeAPO-5 分子筛的表征方法	97
4.2.1	XRD 表征	97
4.2.2	形貌分析	97
4.2.3	元素分析	98
4.2.4	氮气物理吸附	98
4.2.5	热重分析	98
4.2.6	紫外可见漫反射表征	98
4.2.7	XAFS 表征	98
4.2.8	程序升温表征	98
4.3	MeAPO-5 分子筛的结构和形貌	99
4.3.1	XRD 表征及 ICP 元素分析	99
4.3.2	SEM 表征	104
4.3.3	N ₂ -吸附表征	105
4.3.4	TG/DTG 表征	106
4.4	MeAPO-5 分子筛中杂原子的存在状态	109
4.4.1	CoAPO-5	109
4.4.2	MnAPO-5	114
4.4.3	CrAPO-5	115
4.4.4	VAPO-5	116
4.5	MeAPO-5 分子筛的酸性	117
4.6	MeAPO-5 分子筛的氧化还原性	118

4.6.1	CoAPO-5 和 MnAPO-5 的 TPR-TPO 表征	118
4.6.2	CrAPO-5 的 TPR-TPO 表征	119
4.6.3	MAPO-5 的氧化还原反应机理	122
4.7	结论	123
	参考文献	124
5	杂原子介孔磷铝分子筛的结构与性能	127
5.1	CrAPO-M41 介孔分子筛的合成	127
5.2	CrAPO-M41 介孔分子筛的结构和形貌	128
5.2.1	XRD 表征	128
5.2.2	HRTEM 表征	128
5.2.3	N ₂ -吸附表征	131
5.2.4	TG/DTG 表征	132
5.3	CrAPO-M41 介孔分子筛中 Cr 的存在状态	133
5.4	CrAPO-M41 介孔分子筛的酸性分析	134
5.5	结论	135
	参考文献	135
6	杂原子磷铝分子筛催化的烷烃液相选择氧化	137
6.1	环己烷的液相选择氧化反应	138
6.1.1	环己醇和环己酮工业化生产工艺	138
6.1.2	传统的环己烷液相选择氧化	138
6.1.3	分子筛催化的环己烷液相选择氧化	141
6.2	MeAPO-5 催化的环己烷液相选择氧化反应	146
6.2.1	液相催化氧化实验过程	146
6.2.2	液相催化氧化产物分析	146
6.2.3	MeAPO-5 分子筛上环己烷的氧化反应行为	147
6.2.4	Co 含量对 CoAPO-5 催化环己烷氧化行为的影响	149
6.3	CrAPO-M41 催化的环己烷液相选择氧化反应	150
6.4	杂原子磷铝分子筛催化的环己烷液相选择氧化反应机理	152
6.5	结论	153
	参考文献	154
7	杂原子磷铝分子筛催化的烷烃选择氧化工艺研究	157
7.1	超临界流体在化学反应中的应用	158
7.1.1	超临界流体及其特性	158

7.1.2	超临界流体在多相催化反应中的应用	158
7.1.3	超临界 CO ₂ 下环己烷与 O ₂ 的氧化反应	160
7.2	反应体系临界性质的测定方法	161
7.2.1	测定 T_c - V_c 法	162
7.2.2	测定 T_c - P_c 法	162
7.2.3	测定 T_c - P_c - V_c 法	163
7.3	超临界 CO ₂ 的特性	164
7.4	环己烷氧化反应混合物临界性质的测定	165
7.4.1	实验装置介绍	166
7.4.2	实验方法与过程	166
7.4.3	反应体系的组成及近似处理	167
7.4.4	实验装置可靠性考察	168
7.4.5	二元系临界参数的测定	168
7.4.6	实际反应混合物临界参数的测定	169
7.4.7	小结	173
7.5	CO ₂ 介质下 CoAPO-5 催化的环己烷选择氧化反应	174
7.5.1	实验方法及过程	174
7.5.2	反应混合物临界参数的插值计算	174
7.5.3	反应相区的划分	175
7.5.4	反应条件的选择	177
7.5.5	超临界催化氧化反应性能评价	178
7.5.6	小结	182
	参考文献	183
附表-1	环己烷氧化反应混合物临界参数插值计算结果	189
附表-2	CO ₂ 为介质、不同表观密度下环己烷氧化反应混合物组成	190
附图-1	不同初始组成的环己烷氧化反应混合物相图	193

1 绪 论

材料科学与能源科学、信息技术并列为现代科学技术的三大支柱，其作用和意义不言而喻。在各种各样不断被开发和应用的材料当中，多孔无机材料一直受到全世界科研工作者的普遍关注。物质的结构决定其性质，由于多孔无机材料具有中空结构和大的表面积，它们被广泛地应用于很多领域，如离子交换、吸附与分离、主客体化学等，在催化工业中，它们也是最重要的一类催化剂和催化剂载体^[1,2]。多孔材料化学，由于其内涵的基础科学问题与广阔的应用前景，随着研究水平的提高越来越吸引着人们强烈的研究兴趣，并且由于涉及到多个研究领域的交叉，使它已从传统的化学问题发展成为新的交叉学科与研究领域。

1.1 分子筛的问世

分子筛，俗称沸石或沸石分子筛，是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物，它是由 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体为基本结构单元，通过桥氧连接组成中空骨架结构，在结构中有很多孔径均匀的孔道和排列整齐、内表面积很大的空穴。此外还含有电价较低而离子半径较大的金属离子和化合态的水。由于在加热后连续地失去水分子，但晶体骨架结构不变，形成了许多大小相同的空腔，空腔又有许多直径相同的微孔相连，这些微小的孔穴直径大小均匀，能把比孔道直径小的分子吸附到孔穴的内部中来，而把比孔道大得分子排斥在外，因而能把形状直径大小不同的分子，极性程度不同的分子，沸点不同的分子，饱和程度不同的分子分离开来，即具有“筛分”分子的作用，故称为分子筛。不同的硅（铝）氧骨架排列方式，形成不同结构的沸石分子筛。

沸石分子筛可分为天然沸石分子筛和合成沸石分子筛两类。人们最早发现天然微孔的硅铝酸盐（natural aluminosilicate）即天然沸石（zeolite）是

在 1756 年，瑞典科学家 A. F. Cronstedt 将一种矿物 Stilbite 进行焙烧时发现
有气泡产生，类似液体的沸腾现象，因此将其命名为“沸石”^[3]，这就是沸
石分子筛名称的由来。“分子筛”一词是 McBain 于 1932 年提出的，为了描
述一类具有选择吸附性质的材料（可以是结晶的也可以是无定形的）。当时，
只有两类分子筛材料是已知的：天然沸石和活性炭。后来，又有多种分子筛
材料被发现，包括硅酸盐、磷酸盐、氧化物等。

天然沸石大部分由火山凝灰岩和凝灰质沉积岩在海相或湖相环境中发生
反应而形成。目前已发现有 1000 多种沸石矿，较为重要的有 35 种，常见的
有斜发沸石、丝光沸石、毛沸石和菱沸石等。主要分布于美国、日本、法国
等国，中国也发现有大量丝光沸石和斜发沸石矿床，日本是天然沸石开采量
最大的国家。因天然沸石受资源限制，从 20 世纪 50 年代开始，大量采用合
成沸石（见表 1-1）。

表 1-1 常见的合成沸石

类型	和天然沸石 对应的名称	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 组成比	化学式	孔径/Å
A	方沸石	≈2	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂]·27H ₂ O	≈4
X	八面沸石	2~3	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₀]·264H ₂ O	8~9
Y	八面沸石	3~6	Na ₅₆ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆]·264H ₂ O	8~9
M	丝光沸石	9~12	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀]·24H ₂ O	长轴 6.9 短轴 5.8
ZSM	—	>40	(Na,TPA) ₃ [(AlO ₂) ₅ (SiO ₂) ₉₃]·16H ₂ O	长轴 7 短轴 5

注：TPA 为四丙烯基铝。1Å=0.1nm，下同。

1.2 分子筛的研究发展趋势

从 1756 年首次发现天然沸石以来，人们在多孔材料的结构、性能、合
成和应用等方面取得了一系列巨大的成就。早期的研究主要是对天然沸石的
结构和性质的认识，发现了多种不同结构的天然沸石，并随着人们对天然沸
石的认识不断深入，其应用范围越来越广，但由于天然沸石不能满足工业上
的大规模需要，因此，用合成的沸石代替天然沸石已成为生产实践中的迫切

要求。人工合成沸石可分为两种：①低硅铝比沸石；②高硅铝比沸石和纯硅沸石。

20 世纪 40 年代，以 R. M. Barrer 为首的沸石化学家，首次模仿天然沸石的生成环境，在水热条件下合成了天然不存在的低硅铝比的沸石分子筛^[4]，为 20 世纪直至 21 世纪分子筛工业与科学的大踏步发展奠定了科学的基础。

20 世纪 50~60 年代，美国联合碳化物公司（UCC）的 Milton 和 Breck^[5] 等人采用低温水热合成技术（反应温度通常为 100℃，自生蒸汽压力），成功地合成出了一系列没有天然对应物的低硅铝比与中硅铝比（Si/Al=2.5）沸石：A 型^[6]、X 型^[6]、L 型^[7]和 Y 型沸石^[8]，以及丝光沸石等。

20 世纪 60 年代，相关的研究又取得了巨大的进步。以前沸石的人工合成仅使用无机的反应物，1961 年人们开始在反应物中使用季铵离子^[9,10,11]。在反应物中引入有机组分对沸石的合成产生了重要影响，随后在 1967 年合成了高硅 β 型沸石（zeolite beta），1972 年，发现了另一种高硅沸石 ZSM-5^[12]。20 世纪 50 年代中期到 80 年代初期，沸石分子筛经历了从低硅沸石到高硅沸石以至全硅沸石的全面发展，人工合成了大量新结构的沸石，并在多个领域得到了广泛应用。

1982 年，UCC 公司 S. T. Wilson 等^[13]成功地合成与开发出一个全新的分子筛家族——磷酸铝分子筛，是一类完全不含硅的微孔化合物，这在多孔材料的发展史上是一个重要的里程碑。1988 年，Davis 等人^[14]成功合成了第一个具有 18 元环圆形孔道（12.7 Å×12.7 Å）的磷酸铝分子筛 VPI-5，突破了硅铝沸石孔道最大为 12 元环的界限。在磷酸铝微孔化合物的家族中，包括大孔、中孔和小孔的 AlPO_4-n 分子筛，而且可以将多种元素，包括主族金属与过渡金属以及非金属元素引入到骨架中，形成 24 种具有开放骨架结构的微孔化合物。这些结构中，除去少量具有与沸石相同的结构外，其他都是新型的开放骨架结构。随后其他的类沸石微孔化合物也相继被成功合成，比如磷酸稼、钛硅沸石（titanosilicates）。截止到 2007 年 4 月，国际沸石协会（International Zeolite Association, IZA）公布的微孔化合物的结构类型为 176 种，其中大多数是人工合成的新结构。微孔化合物的组成也从硅铝沸石，扩展到包括磷酸铝、磷酸稼和硅酸钛等微孔化合物。这些新型微孔材料的合成，使得沸石的化学组成和骨架结构具有丰富的多样性。

1992 年 Mobil 公司 C. T. Kresge^[15,16]报道了以表面活性剂作为模板剂合成 M41S 系列介孔材料，这是多孔材料发展史上又一次飞跃，十几年来，又

陆续合成了多种不同结构的有序介孔材料。这些介孔材料具有大的孔道尺寸，但其骨架不是通常意义上的结晶态。介孔材料的出现，不仅使得人们可以获得更大孔道尺寸的多孔材料，而且介孔材料也代表了一种新的物质结构，即由无定形的骨架形成的有序孔道结构。目前孔径在光波长范围内的有序大孔材料正在起步，由于其独特的光学性质和其他性质，这类材料也受到了人们的广泛关注。

1.3 分子筛家族的构成

在过去的几十年中，沸石分子筛化学的发展一方面是以提高硅铝比为方向，从低硅（A、X、Y 为代表）、中硅（M、 β 、 Ω 为代表）发展到高硅（ZSM、EU、FU 为代表），直到出现纯硅沸石分子筛这种极限情况；一方面是追求大孔化，主孔道从四元环、六元环向数值较大的多元环发展；另一方面是杂原子化，由一些性质相似的元素如 Ga、P、Ge、Fe、Zr、Ti 等部分地取代骨架元素硅（铝）。随着黄磷矿的出现，人们逐渐认识到自然界存在着 Fe-O 八面体、Al-O 三角双锥和 P-O 四面体所组成的非铝硅酸盐分子筛。因此，Meier 等从理论上提出了沸石分子筛经典定义的转变，他认为沸石化学不应局限于多孔硅铝酸盐骨架。从这个意义上讲，分子筛的品种数量几乎趋近于无限。根据其结构特征，可分为硅铝分子筛、磷酸铝分子筛和其他一些层柱状化合物（如图 1-1）。

沸石分子筛作为一种无机多孔固体材料具有规则而均匀的孔道结构，其中包括孔道与窗口的大小尺寸和形状；孔道的维数、孔道的走向、孔壁的组成与性质等^[17]。无机多孔固体材料可以是晶体或是无定形。由于其内部孔隙尺寸分布范围宽和拓扑学结构的多样性，它们被广泛地应用在吸附、非均相催化、各类载体和离子交换等领域。孔道的大小尺寸是多孔结构中最重要特征，按照国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）的定义，多孔材料可以按它们的孔直径分为三类：小于 2nm 为微孔（micropore）材料；2~50nm 为介孔（mesopore）材料；大于 50nm 为大孔（macropore）材料，有时也将小于 0.7nm 的微孔材料称为超微孔材料。从微孔到介孔一直到大孔，所有的分子筛多孔材料，其规整孔道骨架的组成全是纯无机化合物。近年来以配位聚合物，无机有机杂化物质为主体的有序多孔骨架（porous metal-organic frameworks, MOFs）的大量兴起，且在结构与功能上显示出 MOFs

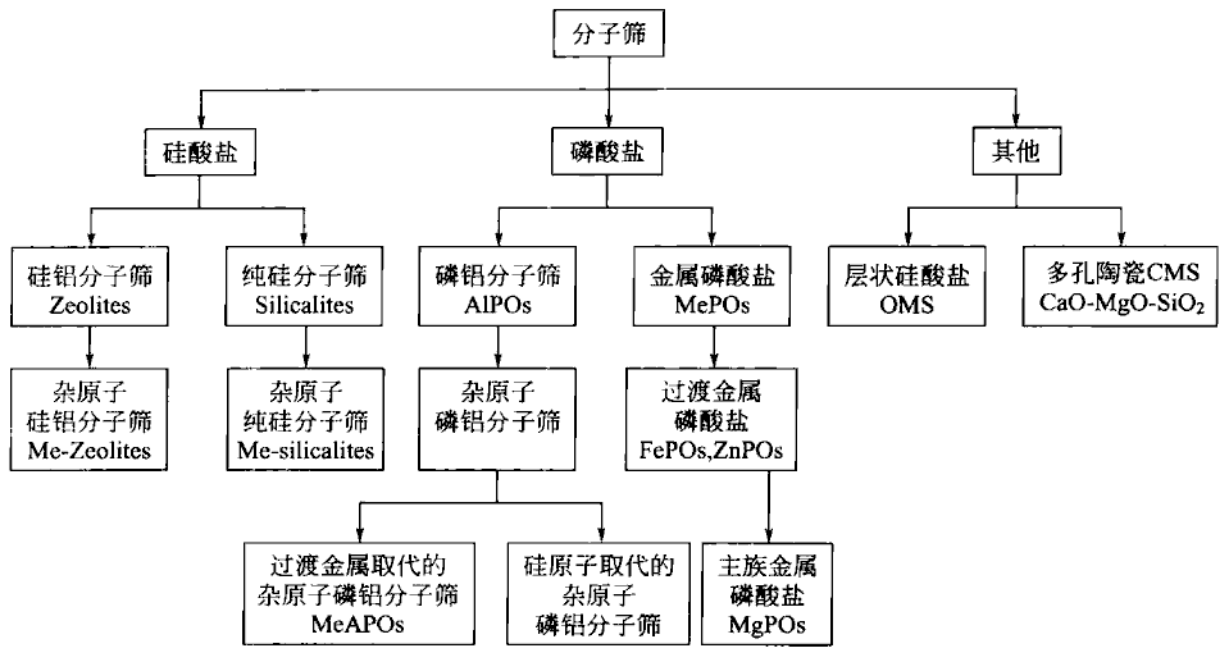


图 1-1 分子筛的家族图谱

的特色，这又为多孔材料的多样化与组成的复杂性增添了新的领域，且为多孔材料的进一步发展拓宽了视野。

1.4 分子筛的骨架结构

1.4.1 分子筛的结构类型

分子筛是无机微孔晶体材料中最重要的家族。根据国际分子筛结构委员会（IZA, Astructure Commission）的统计，截止到 2006 年 7 月，目前已发现或合成出的独立的分子筛骨架结构共计 167 种，列于表 1-2 中。每一种骨架类型以三个大写字母并按字母排列顺序而成的编码来表示。编码通常是根

据材料类型的名字衍生而来，它们只是描述骨架的拓扑连接方式，而与组成、晶胞尺寸或对称性无关。

1.4.2 分子筛的结构单元

1.4.2.1 初级结构单元

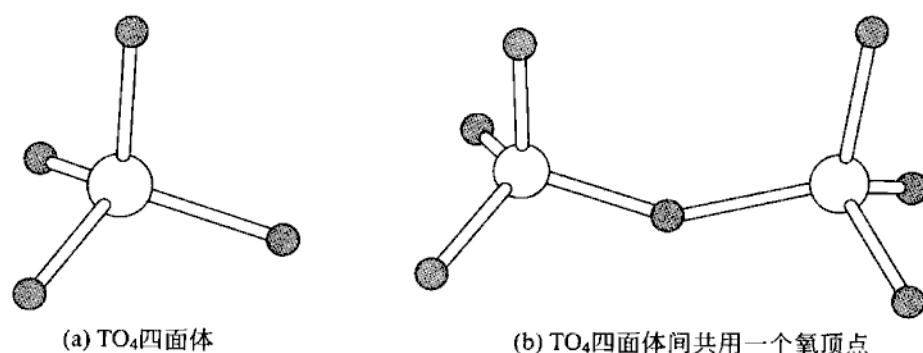
硅铝和磷铝分子筛是具有分子尺度的孔道和笼的微孔材料，具有三维中

空骨架结构，由初级结构单元（ TO_4 四面体^[17]）和次级结构单元（SBU）（所有 TO_4 四面体通过共享氧原子连接成多元环和笼）按一定的方式组合而成，其中骨架 T 原子通常是指 Si、Al 或 P 原子，在少数情况下是指其他原子，如 B、Ga、Be 等。磷以四配位 PO_4 形式存在，Al 大多数以四面体 AlO_4 存在，少数铝以五配位 AlO_5 和六配位 AlO_6 存在。这些 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 或 $[\text{PO}_4]$ 等四面体构成了分子筛骨架的最基本结构单元，即初级结构单元。在这些四面体中，硅、铝和磷等都以高价氧化态的形式出现，采取 sp^3 杂化轨道与氧原子成键，每个氧原子与两个骨架原子相连。Si-O 键的平均键长为 1.61Å，Al-O 键的平均键长为 1.75Å，P-O 键的平均键长为 1.54Å。

表 1-2 分子筛的结构类型

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS
ATT	ATV	AWO	AWW	BCT	BEA	BEC	BIK	BOG	BPH	BRE	CAN
CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CZP	DAC	DDR
DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR
EUO	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFR	IHW
ISV	ITE	ITH	ITW	IWR	IWW	JBW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT
LOS	LOV	LTA	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI
MFS	MON	MOR	MOZ	MSO	M ⁺ TF	MTN	MTT	MTW	MWW	NAB	NAT
NES	NON	NPO	NSI	OBW	OFF	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PHI
PON	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAO	SAS
SAT	SAV	SBE	SBS	SBT	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SGT
SOD	SOS	SSY	STF	STI	STT	TER	THO	TON	TSC	UEI	UFI
UOZ	USI	UTL	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YUG	ZON	

在分子筛中，每个 T 原子都与 4 个氧原子配位 [图 1-2(a)]，每个氧原子桥连 2 个 T 原子 [图 1-2(b)]，因此，分子筛的结构类型能够用 (4 : 2) 连接来表示。但在某些开放骨架的磷酸铝结构中，如在 AlPO-21 和 VPI-5 中，存在着 5 配位或 6 配位的 Al 原子，它们除了与 4 个桥氧原子配位外，还与额外物种 OH^- 或 H_2O 物种配位。

图 1-2 TO_4 四面体

硅铝沸石的骨架通常是带负电荷的，因为铝是+3价，所以铝氧四面体中有一个氧原子的负电荷没有得到中和，这样就使得骨架中每存在一个 Al^{3+} 离子，骨架就要带一个负电荷，从而使整个铝氧四面体带有负电荷。为了保持电中性，需要引入骨架外阳离子来平衡骨架电荷，即在铝氧四面体附近必须有带正电荷的金属阳离子来抵消它的负电荷。硅铝酸盐分子筛的化学通式为： $\text{A}_{x/n}(\text{SiO}_2)_y(\text{AlO}_2)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (A：阳离子，价态为 n)，阳离子和吸附水位于孔道中。对于天然沸石，这些阳离子通常是 Na^+ 、 K^+ 和碱土金属离子，这些离子可用其他阳离子交换。对于人工合成沸石，这些阳离子通常是 Na^+ 、季铵盐离子和质子(H^+)。而对于大多数磷酸铝分子筛，骨架中的 PO_4 四面体和 AlO_4 四面体通常都是严格交替排列的，因而骨架大多都是电中性的，不需要额外的阳离子来平衡骨架电荷，只有吸附水或模板剂分子存在于孔道之中。但磷酸铝分子筛可以通过骨架原子的不等价取代，在骨架中引入电荷，从而使得磷酸铝分子筛具有离子交换性能和催化性能。

在通常情况下，分子筛的结构遵循 Lowenstein 规则，即四面体位置上的两个 Al 原子不能相邻。与此类似的是，在磷酸盐及取代的磷酸盐(4:2)连接的骨架结构中，铝不能与二价或三价金属原子相邻，磷不能与硅或磷原子相邻。

硅铝四面体和磷铝四面体在相互连接时要遵守 Lowenstein 规则，即磷和铝通过氧严格交替排列，不存在 P-O-P 键，少数 Al-O-Al 键存在，但一定有结构水或羟基。Al-O-Al 键中的氧来源于结构水或结构羟基。四面体位置上的两个 Al 原子不能相邻。与此相类似的是，在磷酸盐及取代的磷酸盐骨架结构中，Al 不能与二价或三价金属原子相邻，磷不能与硅或磷原子相邻。SBU 在三维空间按一定的对称操作进行排列，形成了具有特定结构和尺寸的孔道(channel)、笼(cage)或穴(cavity)，进而构筑成各种结构的沸石