

摘要

目前,离子液体作为一种新型的绿色和环境友好溶剂受到了极大的关注。它是由较大的有机阳离子和较小的无机阴离子组成的盐类,与一般的离子化合物不同,它在室温或室温附近呈液态,因而也可以称为低温熔融盐。离子液体具有以下性质:(1)蒸汽压极低、不可燃;(2)溶解能力极佳,可以对各种有机物、无机物及聚合物进行溶解;(3)热稳定性和化学稳定性高、液程宽(-90 °C~300 °C);(4)离子电导率高,电化学电位窗大。目前,在多相催化、有机合成、电化学、分离分析化学等化学化工领域中得到了广泛的应用。将离子液体用于合成分子筛材料的报道始于2004年,Cooper等以[C₂mim]Br为溶剂和模板剂在常压下合成了磷酸铝型分子筛。近年来,人们对分子筛催化剂的研究在不断深入,新的分子筛合成方法、模板剂的不断改进,使离子热合成分子筛具有重大意义。

本论文中,在全面了解了离子液体的组成、性能和在反应中的应用的基础上,合成了[C₂mim]Br离子液体,论文重点研究以溴化N-烷基咪唑类离子液体中间体为反应介质,采用离子热合成方法合成AEL型磷酸铝分子筛AlPO₄-11以及掺杂过渡金属的MeAPO-11(Me包括:Fe、Cu、Mn和Co)。离子热合成法与传统的使用分子溶剂的水热和溶剂热合成方法不同,以[C₂mim]Br离子液体同时作为溶剂和模板剂进行分子筛的合成,合成过程中没有添加模板剂,表明在离子液体热合成过程中所用离子液体不仅作为溶剂,还作为模板剂起到结构导向作用,减少了溶剂和模板剂之间的竞争,有利于晶化过程,使AlPO₄-11和MeAPO-11分子筛可以在合成条件下有序的生成。离子液体中的阴离子可以与溶胶羟基形成氢键,从而起到溶剂和模板剂的作用影响胶团的晶化过程。我们利用这种方法合成出了晶体呈球形和长条形,晶粒约1.5-2μm的磷酸铝分子筛。通过X射线衍射、扫描电镜、红外光谱以及紫外光谱等现代表征手段对产物进行表征,并考察了磷铝比、离子液体用量、晶化时间、晶化温度、HF酸用量和Fe量等合成条件对AlPO₄-11和FeAlPO₄-11分子筛合成的影响。而且对合成机理进行了初步的探讨。实验结果表明:晶化温度140-160 °C,晶化时间14-24 h,磷铝比为2-3,离子液体与铝源的摩尔比为10-20, HF酸用量0.1-0.3 g,铁铝比1:20-1:5时,为离子热合成AlPO₄-11分子筛的最佳条件。

另外论文还以合成的FeAPO-11分子筛为催化剂对苯直接氧化生成苯酚进行了研究。

摘 要

在实验中借助气相色谱等手段对反应结果进行了表征。在苯的羟化反应中， $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛没有活性；而 FeAPO-11 分子筛有一定的活性，且选择性很高，随着 Fe/Al 比的增大，选择性仍然很高，活性略有提高。

关键词： 离子液体热合成，磷酸铝分子筛，离子液体，晶化条件

Abstract

Nowdays, as a new type of green environment-friendly solvent, ionic liquids(ILs) have attached much interest of the researchers. ILs are salts that are composed of big organic cations and small inorganic anions. Different from other ionic compounds, melting points of ILs are close to the room temperature, so it is also called "low temperature melting salts". They have unique properties: (1) nonvolatile, nonflammable; (2) good solvents for a wide range of organic, inorganic materials and polymer; (3) high thermal stability and chemical stability, wide range of liquids temperatures(-90 °C~300 °C); (4) good ionic conductivity and large electrochemical window. Up to now, they are widely used in different chemical processes such as heterogeneous catalysis, organic synthesis, electrochemistry and analytical chemistry. The research according to the using of ILs in zeolite synthesis is reported in 2004, that Cooper et al. used [C₂mim]Br as both solvents and templates in the synthesis of molecular sieves. Recently continuous progress has been made in molecular sieves, besides new methods of synthesis and changes of template also make the synthesis of molecular sieves much more important.

In the thesis, the character, synthesis and application of the ionic liquids have been roundly described. A series of N-Alkyl Imidazolium cation and bromide anion ionic liquids have been synthesized. AlPO₄-11 and MeAPO₄-11(Me: Fe, Cu, Mn and Co) molecular sieve with AEL structure is ionothermally synthesized using 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ([Emim] Br) ionic liquid as medium. ILs can be used as the synthesis solvent, Ionothermal synthesis is different from traditional hydrothermal synthesis and solvothermal synthesis in which "molecular solvent" is used. 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid ([emim] Br) is used as both solvent and template in the synthesis of molecular sieve. The synthesized process is free of other templates. It indicates that ILs is not only used as the reaction solvent, but also used as template for the "the structure-directing action". It decreases the competition during solvent and template, and makes for the crystallization and regular growth of AlPO₄-11 and MeAPO-11. AlPO₄-11 zeolites with micropore are successfully synthesized in our experiments, which has sphericity and rectangle with 1.5~2 μm diameters. The effects of the synthesized conditions(conditions: P/Al, ILs, crystalzation time, crystalzation temperature, HF and Me) on the structure of

AlPO₄-11 and MeAlPO₄-11 were investigated. Ionic liquids were recycled for the synthesis of AlPO₄-11. The structure and characteristics of molecular sieve samples were characterized by X-ray diffraction(XRD) 、 scanning electron microscopy(SEM) 、 IR spectra and UV. And we easily investigated the mechanism of zeolite synthesis. The results indicate that AlPO₄-11 molecular sieve with inimitable particle figure could be synthesized under a certain P/Al molar ratio; and ionic liquid could be recycled for the synthesis of AlPO₄-11.

The research on hydroxylation reactions of benzene as FeAlPO₄-11 as catalyst is included in the thesis. The result of reaction was characterized by GC. In hydroxylation reactions of benzene, AlPO₄-11 had no catalytic conversion; FeAPO-11 had demonstrated definite catalytic activities for the conversion of benzene; And the selectivity of phenol was 100%; Besides as Fe:Al ratio increased, the catalytic activity had an apprecial increase .

Keywords: ionothermal; aluminophosphate molecular sieze; ionic liquid; crystalization

关于硕士学位论文使用授权的说明

论文题目：离子热法合成磷酸铝系列分子筛的研究

本学位论文作者完全了解大连轻工业学院有关保留、使用学位论文的规定，大连轻工业学院有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

是否保密（否），保密期至 年 月 日为止。

学生签名：苏家鹏 导师签名：李坤元

2007年 4 月

第一章 绪 论

1.1 离子液体的概述

1.1.1 离子液体的简介和性质

20世纪90年代中期以来,在世界范围内掀起了研究离子液体的热潮。离子液体(ILs)是在室温或室温附近只有离子存在的液态物质,它是一种离子化合物,它们与一般的离子化合物不同。通常的离子化合物在室温下一般都是固体,阴阳离子半径相似,在晶体中做最有效的紧密堆积,强大的离子键使阴、阳离子在晶格上只能作振动,不能转动或平动,一般具有较高的熔、沸点和硬度。而离子液体由较大的有机阳离子和较小的无机阴离子组成,阴、阳离子极不对称,由于空间阻碍,强大的静电力也无法使阴、阳离子在微观上做密堆积,使得在室温下,阴、阳离子不仅可以振动,甚至可以转动、平动,使整个有序的晶体结构遭到彻底破坏,离子之间作用力也将减小,晶格能降低,从而使这种离子化合物的熔点下降,在室温或室温附近呈液态,因而也可以称为低温熔融盐。迄今为止,已合成出200多种烷基咪唑类离子液体。目前,离子液体作为一种可用于绿色清洁技术和环境友好催化体系的理想介质受到了极大的关注^[1-19]。

离子液体具有一些独特的物理化学性质:(1) 蒸汽压极低,几乎不挥发;(2) 熔点低于或接近室温(最低达 $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$),液态温度范围很宽($300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右);(3) 电导率高,电化学稳定电位窗口很宽(可达 5 V),电化学稳定性高;(4) 溶解能力极佳,可以通过调整离子液体的结构,对各种有机物、无机物及聚合物进行选择性的溶解;(5) 物理、化学稳定性、热稳定性都较高;(6) 酸性可调,离子液体能够调至Lewis酸性、中性或碱性;(7) 毒性低,不可燃,可传热,可流动;(8) 其物理、化学性质可以通过改变阴阳离子的结构来实现,即具有“结构可调节性”,使得对于某种特定应用,可以合成出所需要的离子液体。

1.1.2 离子液体的种类和合成

当前研究的离子液体的阳离子基本上有4类:

烷基季铵离子 $[\text{NR}_4]^+$; 烷基季磷离子 $[\text{PR}_4]^+$; 烷基取代的咪唑离子,例如1-丁基-3-甲基咪唑离子记为: $[\text{bmim}](1\text{-ethyl-3-methylimidazolium})$ 、1-乙基-3-甲基咪唑

离子记为： $[\text{emim}](1\text{-ethyl-3-methylimidazolium})$ ；烷基取代的吡啶离子简记为 $[\text{Rpy}]^+$ ，如 $[\text{bupy}]^+$ (N-butylpyridinium)。

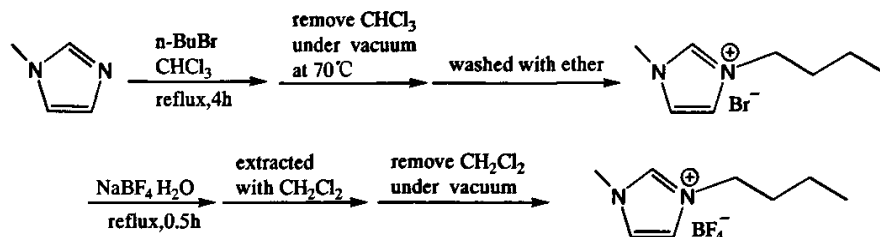
根据负离子的不同可将离子液体分为两大类：一类是含 AlCl_3 的卤化盐(正离子仍为上述4种，其中Cl也可用Br代替)，例如 $[\text{bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ，当 AlCl_3 的摩尔分数 $x=0.5$ 时称为中性的。 $X>0.5$ 时为碱性的、 $X<0.5$ 时为酸性的。另一类离子液体是在1992年发现 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ (熔点为 12°C)后发展起来的，与第一类不同的是其组成固定，而且大多数对水和空气是稳定的。负离子多用 BF_4^- 、 PF_6^- 、也有 $\text{TA}^-(\text{CF}_3\text{COO}^-)$ 、 $\text{HB}^-(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-)$ 、 $\text{TfO}^-(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ 、 $\text{NfO}^-(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-)$ 等；正负离子的组合几乎是千变万化。也许不能任意组合一种正离子和负离子，但对于给定的正离子，总可以找到与之匹配的负离子形成离子液体，反之亦然。

离子液体种类繁多，改变阳离子与阴离子的不同组合，可以设计合成出不同的离子液体。离子液体合成大体上有两种基本方法：直接合成法和两步合成法。多数离子液体的合成方法采用两步法，也有少部分用直接合成法。

(1) 直接合成法 就是通过酸碱中和反应或季铵化反应一步合成离子液体，操作经济简便，没有副产物，产品易纯化。例如，硝基乙胺离子液体就是由乙胺的水溶液与硝酸中和反应制备。

具体制备过程是：中和反应后真空除去多余的水，为了确保离子液体的纯净，再将其溶解在乙腈或四氢呋喃等有机溶剂中，用活性炭处理，最后真空除去有机溶剂得到产物离子液体。另外，通过季铵化反应也可以一步制备出多种离子液体，如1-丁基-3-甲基咪唑啉盐 $[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 等。

(2) 两步合成法 如果直接合成法难以得到目标离子液体，就必须使用两步合成法。首先，通过季铵化反应制备出含目标阳离子的卤盐([阳离子] X 型离子液体)；然后用目标阴离子 Y^- 置换出 X^- 离子或加入Lewis酸 MX ，来得到目标离子液体，通过产生沉淀或气体等，来除去杂质；若加入强质子酸 HY ，反应要求在低温搅拌条件下进行，然后多次水洗至中性，用有机溶剂提取离子液体，最后真空除去有机溶剂得到纯净的离子液体。图1.1中给出了 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 的合成路径。应特别注意的是，在用目标阴离子(Y^-)交换 X^- 阴离子的过程中，必须尽可能地使反应进行完全，确保没有 X^- 阴离子留在目标离子液体中，因为离子液体的纯度对于其应用和物理化学特性的表征至关重要，高纯度二元离子液体的合成通常是在离子交换器中利用离子交换树脂通过离子交换来制备。另外，直接将Lewis酸(MX)与卤盐结合，可制备[阳离子] $[\text{MX}]$ 型离子液体。

图 1.1 [bmim][BF₄]的合成路径之一Fig. 1.1 One of the synthetic routes for [bmim][BF₄]

1.1.3 离子液体的发展

最早关于室温离子液体的文献记载可以追溯到1914年，Sudgen等人报道了第一个在室温下呈液体的有机盐类硝酸乙基胺^[3]，其熔点为12°C，但之后几乎没有关于离子液体的报道。

三十几年后的1951年，才有Hurley和Wier等^[20]人以三氯化铝和溴化乙基吡啶（摩尔比为1:2）合成了室温离子液体，这是第一个氯铝酸类离子液体体系AlCl₃-Ethylpyrid bromide (EtPyBr)，并且报道了利用这种离子液体进行的金属电沉积的研究工作，但是并没有引起人们足够的重视。

直到20世纪70年代，美国的Colorado州大学的Robert Osteryoung和J. Robinson等人^[22-26]研究有机化学时，利用AlCl₃/[N-EtPy]Br作电解液，发现这种室温离子液体是很好的电解液，它具有能和有机物混溶、不含质子、电化学窗口宽等特点，此后，人们对室温离子液体的研究逐渐深入。

经过长时间的研究人们发现，吡啶基离子液体尽管在物化性质方面有很多优点，但其在土壤中不易降解，而且一些物化性质也没有达到十分理想的程度，所以人们开始研究以其它有机基团代替吡啶作为阳离子，合成新型的离子液体。1982年，C. L. Hussey^[27,28]报道了由AlCl₃与氯化1-乙基-3-甲基咪唑[C₂MIC]制成的一种新的室温离子液体。它与烷基吡啶类离子液体有相似的性质，但电化学性质明显优于烷基吡啶类离子液体，电导率比AlCl₃-BPC体系高2-3倍，而且粘度约降低为原来的一半。该体系最低熔点是在AlCl₃与EMIC的摩尔比为2:1处，为-75°C。这种离子液体可以溶解二茂铁、CuCl₂、TiCl₄等多种物质，也可与苯、甲苯、乙腈等溶剂混溶。另外，咪唑类离子液体在室温下就很容易被土壤中的细菌分解。在F-C反应中，该室温离子液体既作为催化剂又作为反应介质，

得到了很好的收率及选择性^[29]。室温离子液体还迅速的被应用在配位化学方面，过渡金属卤化物的络合物在水、乙腈、二氯甲烷等分子溶剂中常被溶剂化、溶剂分解及离解等副反应所干扰，如电子光谱被歪曲，电化学结果被模糊等，而在碱性的C₂IMIC/AlCl₃室温离子液体中，Ti, V, Cr, Mn, 等多种金属的络合物光谱与水溶液中的吸收光谱相比，分辨率明显增加^[30]。

1992年，Wikos等^[31]在1,3-二烷基咪唑盐类离子液体基础上，将氯铝酸盐离子液体中对水和空气敏感的氯铝酸根置换为BF₄、PF₆和NO₃等阴离子。以这几种阴离子构成的离子液体具有对水和空气稳定的特点，非常适合用于萃取操作和作为均相过渡金属催化反应的介质。1996年，Pierre等^[32]采用固定阴离子，变化阳离子，即改变咪唑分子上的不同的取代基的方法，系统的合成了一系列的离子液体。

除了以上所述，人们还合成了其它类型的室温离子液体，如乳酸类室温离子液体、三氟甲基磺酸盐类室温离子液体^[33-43]。由于阳离子一般为季胺盐和季磷盐，其取代基的多样性导致室温离子液体的种类很多，而室温离子液体的各种物理和化学性质往往决定于取代基和阳离子的种类。我们可以通过合成不同取代基和阴离子的室温离子液体来满足各种不同的需要。

1.1.4 离子液体的应用

1.1.4.1 离子液体在有机合成中的应用

作为溶剂或催化剂用于有机反应是离子液体的一项十分重要的应用。最早用于有机合成反应的是AlCl₃类离子液体，这种离子液体具有很强的Lewis酸性，并且酸度可调，具有良好的催化能力，可直接用于付氏烷基化^[44]、酰基化^[45]、酯化^[46]和催化^[47]等反应。但是，由于AlCl₃体系对水和空气极其敏感，操作条件比较苛刻，限制了其在实际中的应用。因而人们开始将注意力集中在对水和空气不十分敏感的体系，中性的C₂IMBF₄，C₂IMPF₆等体系能够达到这种要求。此类体系一般本身不具备催化性能，但可将其直接作为化学反应的溶剂，或将催化剂溶解于其中，进行催化反应。这种体系已经应用于各种有机反应中，其中较为成功的是Diels-Alder反应^[48, 49, 50]。在室温离子液体中进行Diels-Alder反应有一些明显的优点：体系蒸气压低、可再生循环、无可燃性、热稳定好且易于操作。

经过长时间的研究，人们发现作为反应系统的溶剂离子液体表现出很多优点，如：取代了有毒、易挥发的有机溶剂；为化学反应提供了不同于传统分子溶剂的环境，可能

改变反应机理使催化剂活性、稳定性更好, 转化率、选择性更高; 离子液体种类多, 选择余地大; 因离子液体蒸气压极低, 液相温度范围宽, 产物的分离可用倾析、萃取、蒸馏等方法, 简化了产物的分离过程; 将催化剂溶于离子液体中, 与离子液体一起循环利用, 催化剂兼有均相催化效率高、多相催化易分离的优点; 离子液体作溶剂时化学反应可以是单相的, 选用亲水的离子液体则可与有机相形成二相系, 选用憎水的离子液体则可与水形成二相系。同时, 酸功能化室温离子液体因为兼有固体酸和液体酸的优点, 而且无挥发、低腐蚀, 已经在环境友好的酸催化方面表现出很大的潜力^[51]; 固载化离子液体因其高效性、离子液体用量少、易分离等特点也展现出很好的发展势头^[52]; 手性室温离子液体研究报道, 可能为不对称催化和合成引出新的催化反应体系和反应效果^[53]。离子液体作溶剂或催化剂取得的这些良好的效果, 使得离子液体应用的研究得以迅速发展。目前为止, 以离子液体作为反应介质中, 基本上所有以人名命名的重要有机反应, 如Friedel-Crafts, Diels-Alder, Heck, Stille, Suzuki, Michael, Biginelli, Knoevenagel, Aldol, Kabachnik-Fields 等反应均被人们重新研究。

1.1.4.2 离子液体在分离过程中的应用

室温离子液体选择性的溶解能力和合适的液态范围使其在多种液-液萃取中得到了广泛的应用。Huddlestou等^[16]用与水不溶的离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ($[C_4MIM][PF_6]$) 从水中萃取苯的衍生物如甲苯、苯胺、苯。还有人利用离子液体从水中萃取金属离子, 核废燃料的萃取等等, 特别是近年来备受关注的机动车燃油中有机硫或氮化物去除等过程^[16, 53-55]。Blanchard等^[56]在研究了超临界 CO_2 和 $[C_4MIM][PF_6]$ 离子液体之间的相行为基础上, 考察了 CO_2 在 $[C_4MIM][PF_6]$ 中的分配情况, 在13.8MPa、40℃的条件下, 离子液体在二氧化碳相中的摩尔溶解比例小于 10^{-5} , 这可以说它们对二氧化碳相不存在污染问题, 而超临界 CO_2 在离子液体中具有良好的溶解性, 这就避免了水和有机溶剂萃取分离室温离子液体中物质时造成的交叉污染, 给催化反应完成后产物从室温离子液体中的分离提供了一种良好的选择^[57-59]。

从1999年开始, 离子液体被越来越多的学者应用于色谱分析中, 正逐渐成为备受关注的崭新领域^[60]。1999年, Armstrong等^[61]首先将 $[C_4MIM]PF_6$ 及相应的氯化物 $[C_4MIM]Cl$ 用作气相色谱固定相, 开创了离子液体应用于色谱领域的先河。He等^[62]最早报道了离子液体在液相色谱中用作流动相, 研究了不同浓度的 $[C_4MIM]BF_4$ 作流动相, pH 3.0时在 C_{18} 柱上分离麻黄碱的色谱行为。另外, 在色谱分析中离子液体还大量应用在毛细管电泳领域^[63, 64]。

1.1.4.3 离子液体在电化学中的应用

与常规的分子溶剂相比,离子液体的一大优点是具有良好的电化学性质,如人们熟知的高导电性,宽电化学窗口等。在电化学方面的研究不仅是离子液体早期发展的推动力,也是当前研究的重点与热点。离子液体在电池、电容器、晶体管、电沉积等方面具有广泛的应用前景。

最早受关注的 AlCl_3 类离子液体就是在高效储能电池的要求下发展起来的。Charles、Hussey^[66]等从大量的含氮离子中精心筛选出来的1,3-二烷基咪唑阳离子,兼具低熔点及电化学稳定的优点,但由 AlCl_3 带来的水敏感性也由此为离子液体的特征性缺点。

1992年美国 Air Force Academy 化学研究中心的 Wilkes 等研制的 DIME 电池中使用的离子液体包含正离子为 $[\text{emim}]^+$, $[\text{epmim}]^+$, 负离子为 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AlCl_4^- 、 CF_3SO_3^- 等的离子液体。瑞士 Swiss Federal Institute of Technology 的 Bonhote 研究用离子液体做太阳电池的电解质,因其蒸气压极低,粘度低,导电性高,有大的电化学窗口,在水和氧存在下有热稳定性和化学稳定性,耐强酸,研究了一系列 $[\text{RRim}]^+$ 与憎水的负离子形成的离子液体,熔点在一 30°C 至常温之间,特别适用于应排除水气且长期操作的电化学系统。离子液体 $[\text{emim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 的电化学窗口大于4V,在空气中 400°C 下仍然稳定,适用于要求高导电性、低蒸气压的光伏打电池。

离子液体用作电解液的缺点是粘度太高,但只要混入少量有机溶剂就可以大大降低其粘度,并提高其离子电导率,再加上其高沸点、低蒸气压、宽阔的电化学稳定电位窗等优点,使其非常适合用于光电化学太阳能电池的电解液。锂离子电池一直被认为是具有吸引力的能源而被广泛应用,鉴于安全性和稳定性的考虑,人们一直在寻求具有高的锂离子导电性的固体电解质材料。MacFarlane^[67]等设计出新型离子液体为塑晶网络,再将锂离子掺杂其中,由于这种晶格旋转无序性且存在空位,锂离子可在其中快速移动,导电性好,使离子液体在二次电池上的应用很有前景。

1.1.4.4 离子液体在生物催化中的应用

2000年Erbeldinger^[68]小组首次在生物催化领域中应用了离子液体,他们在1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]/\text{H}_2\text{O}$ (95/5 v/v)中用蛋白酶thermolysin催化合成阿斯巴甜(Z-aspartame)。随后,由于离子液体具有增加酶的稳定性,改善一部分酶在离子液体中反应的立体选择性,可设计,不挥发等优点,离子液体中的酶催化反应成为一个新的研究热点,Sheldon^[69]小组在无水的离子液体 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 中发现脂

肪酶CAL-B (*Candidaantarctica* B) 和其它的脂肪酶具有催化酯化反应, 酰胺化反应和过氧化反应能力。目前, 在生物催化领域中, 每年都有许多新的发现和报道^[70-73]。

1.2 磷酸铝系列分子筛的概述

1.2.1 磷酸铝系列分子筛的组成和性质

1.2.1.1 磷酸铝系列分子筛的组成

1982年美国UOP公司首先开发出磷酸铝系列分子筛以来, 目前已报道的不同结构的磷酸盐分子筛有28种。除了Al和P元素以外, 另有13种不同的元素可以进入该类分子筛的骨架结构。表1.1列出了磷酸盐分子筛的组成元素和结构类型。

表 1.1 磷酸盐分子筛的组成元素

Tab. 1.1 The composition of Aluminophosphate Molecular Sieve

简称	骨架组成	Me 或 EI 元素
AlPO ₄	Al、P	
SAPO	Si、Al、P	
MeAPO	Me、Al、P	Co、Fe、Mg、Mn、Zn
MeAPSO	Me、Al、P、Si	Co、Fe、Mg、Mn、Zn
EIAPSO	EI、Al、P	As、B、Ba、Ga、Ge、Li、Ti
EIAPSO	EI、Al、P、Si	As、B、Ba、Ga、Ge、Li、Ti

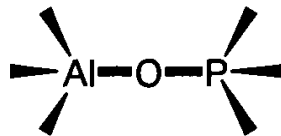


图1.2 磷酸铝分子筛的基本结构单元

Fig 1.2 the basic framework cell of AlPO_{4-n}

磷酸铝 (AlPO_{4-n}) 分子筛的骨架是由 SiO₄ 四面体和 AlO₄ 四面体而体构成, 由于这两种四面体的量相等, 分子筛的骨架不具有离子交换性, 因而此类分子筛基本不显酸性或弱酸性, 因此限制了它的进一步应用。尽管磷酸铝 SiO₄ 四面体和 AlO₄ 四面体分子筛一般都具有良好的热稳定性和水热稳定性, 但也只能用作催化剂载体。杂原子引入分

子筛的骨架中, 取代 Al 或 P 原子, 可以实现分子筛的酸性调变, 如 SAPO-n 分子筛就是用 Si 原子取代部分 P 原子, 从而拓宽其在石油化工过程中应用。

中孔 SAPO-11 和大孔 SAPO-5 分子筛是较有代表性的两种磷酸铝分子筛, 对其合成及性能已进行了较深入的研究, 具有较好的工业应用前景。SAPO-11 分子筛是由美国 UOC 公司 1984 年首先合成的^[74], 具有 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体构成的骨架结构, 含有可交换的阳离子, 属斜方晶系, 主孔道由椭圆的 10 元环构成, 直径为 $6.3 \times 3.9\text{nm}$, 对烷烃、烯烃骨架异构化有独特的催化性能。

1.2.1.2 磷酸铝系列分子筛的性质

1.2.1.2.1 热稳定性

$\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛具有优良的热稳定性和水热稳定性。例如大多数 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛在 1000°C 高温下灼烧后结构是稳定的。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-17}$ 在 600°C 用 16% 的水蒸气处理, 骨架也不破坏。而二维层状结构的 AlPO_4 分子筛对热不稳定, 在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 时骨架发生塌陷和重排。

SAPO-n 分子筛的热稳定性更强。大多数 SAPO-n 分子筛在 1000°C 灼烧后仍保持完整的骨架结构, 在 600°C 用 20% 水蒸气处理, 骨架结构仍保持不变^[75]。

1.2.1.2.2 吸附性

SAPO-n 分子筛的晶内孔体积 (H_2O) 为 $0.18\sim 0.43\text{cm}^3/\text{g}$, 吸附孔径在 $0.3\sim 0.8\text{nm}$ 之间, 包括了沸石和 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛中已知的孔径和孔容范围。表 1.2 列出了 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 的吸附性能。由表 1.2 可见, 磷酸铝系列分子筛可以用于气体的吸附和分离。

表 1.2 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛的吸附性

Tab. 1.2 The adsorption of $\text{AlPO}_4\text{-n}$

孔类型	$\text{AlPO}_4\text{-n}$	孔径 (nm)	环大小	吸附性能
最小孔	16	0.30	6 元环	吸附 H_2O
	20	0.30	6 元环	不吸附 O_2
小孔	14	0.41	8 元环	吸附氙
	33	0.41	8 元环	不吸附正丁烷
	17	0.46	8 元环	吸附正丁烷

中孔	18	0.46	8 元环	不吸附异丁烷
	11	0.61	10 或 12 元环	吸附环己烷不吸附 2,2-二氯甲烷
大孔	5	0.80	12 元环	吸附 2,2-二氯丙烷不吸
	37	0.80	12 元环	附 (C ₄ F ₉) ₃ N

1.2.1.2.3 酸性和催化活性

AlPO₄-n 分子筛表面酸性很弱,引入 Si 和杂原子后,骨架带负电性,表面酸性明显增强。由氨程序升温脱附 (TPD-NH₃) 测得 SAPO-5 的酸性比 ZSM-5 弱,但较 AIPO-5 强。SAPO-5 的 IR 光谱发现,在 3745cm⁻¹、3677cm⁻¹、3630cm⁻¹ 及 3520cm⁻¹ 附近有 4 个羟基峰。在进行化学吸附吡啶后,出现 B 酸中心和 L 酸中心的特征谱峰。说明在 SAPO-5 分子筛上既存在 B 酸中心,也存在 L 酸中心^[76]。分子筛最主要的特征在于它是一种均匀微孔结构的酸性材料,其催化作用来源于它的酸性和结构特征,不同的分子筛由于其表面酸性和结构不同,因而体现出不同的选择催化性。SAPO-n 分子筛由于引入 Si 原子使表面的酸性增强,使它的催化性能比 AlPO₄-n 分子筛及某些沸石更为优越,而杂原子的分子筛的催化活性又比相应的 SAPO-n 还高。

1.2.2 磷酸铝系列分子筛的应用和发展

1756 年瑞典矿物学家 Cronstedt^[77] 发现有一类天然硅铝酸盐矿物在灼烧时会产生沸现象,称之为沸石 (Zeolite)。沸石是自然界碱金属或碱土金属的结晶硅铝酸盐矿物,人们很早就知道它具有特殊的吸附性和离子交换性。1932 年 McBain^[78] 最早提出了“分子筛”这个专用名词,用以表示能在分子水平上分离物质的多孔材料。虽然分子筛这个名词包含的内容比沸石更为广泛 (因为具有分子筛作用的材料不仅仅是沸石,还有碳、玻璃、磷铝酸盐等多孔材料),但是沸石是其中最突出的代表,所以“沸石”和“分子筛”两个名词常常被混用。

沸石作为一种矿物,从发现至今已经有数百年的历史。而人工合成沸石分子筛却不过是几十年的时间。在无机合成的历史上,人工合成沸石分子筛是具有里程碑意义的大事。由于人工合成沸石分子筛技术的出现,大量具有新结构的孔结构被制备出来。一批性能稳定的沸石分子筛广泛应用于石油化工,环保等领域直到今天,依然发挥着不可替代的作用。同时,也发展了一种极其重要的合成方法——水热合成。目前,水热合成及

相伴而生的溶剂热合成已经成为制备孔材料,晶体生长以及其它特殊结构和功能材料的最重要方法之一。

传统上,人们将沸石分子筛定义为一类具有规则孔道结构的硅铝酸盐,通常是指由 TO_4 四面体为基本结构单元组成,其典型骨架由初级结构单元 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体连接而成,具有特定孔道结构和狭窄孔径分布。和随处可见的岩石等地壳组成物质相比,沸石分子筛在化学组成上并无不同。但是,由于沸石在特定的地壳深度形成,是在一定的温度和压力下形成的介稳态,其骨架具有独特的有序孔道结构。和活性炭,多孔硅等常见的孔材料相比,沸石分子筛的孔道结构是由于晶体的点阵空间排列而形成,这使得沸石分子筛的孔道结构具有高度有序,孔径分布窄等特性。

20世纪40年代初,英国Barrer首先成功地进行了合成沸石的实验。此阶段沸石多为自然界具有含低、中硅铝比的A、X、Y、M沸石,为小孔径的硅酸盐材料,被称为第一代分子筛。

60年代,有机添加剂被引入到合成凝胶,随之开发出来高硅、三维交叉直通道的结构沸石,以ZSM-5为代表,称为第二代分子筛。这些高硅沸石水热稳定性高,亲油疏水,具有0.45nm左右分子大小的孔径。

80年代,由美国UOP公司首次开发成功的磷酸盐分子筛,被誉为第三代分子筛。包括磷酸铝分子筛,杂原子磷酸盐分子筛,金属硅酸盐分子筛等。杂原子磷酸盐分子筛是以杂原子部分地取代磷酸铝骨架中的磷或铝,而制得一系列具有一定骨架结构的分子筛晶体。分子筛组成元素的可变性使得分子筛的酸性、结构及催化性能均可在一定范围内调变,而适用于不同的应用领域。

磷酸铝($AlPO_4-n$)分子筛是骨架结构中首次不含硅氧四面体,具有新型的晶体结构和独特性能。它的出现立即受到各国科学工作者的高度重视,相继进行了大量的研究,至今已开发出60多种此类微孔分子筛材料。由于 $AlPO_4-n$ 的中性骨架结构,没有离子交换性能,表面酸性较弱,于是人们对 $AlPO_4-n$ 分子筛进行改性研究,通过同晶置换,使许多元素部分取代骨架的磷和铝,已合成出大量的SAPO-n、MeAPO-n以及MeAPSO-n等系列分子筛。它们包括有类似 $AlPO_4-n$ 的30多种结构,16种元素的骨架组成和200种以上的化学组成。由于杂原子引入 $AlPO_4-n$ 的骨架上,极大地提高了磷酸铝系列分子筛的离子交换性能和催化性能,每种构型的分子筛在加氢裂化、异构烷基化、聚合、重整、加氢、脱氢、水合等反应中都具有自己的独特性能。近年来,除了磷酸铝和磷硅酸铝等系列分子筛外,又研究合成出了磷酸锌和磷酸镓系列分子筛。因此以磷酸铝为基

础的分子筛(简称磷酸铝系分子筛)的开发和研究,开拓了分子筛材料的一个崭新领域,在吸附分离和催化性能方面展示了新的应用。

由于磷酸铝系列分子筛具有新型的骨架结构和独特的性能,可作为催化剂、催化剂载体和吸附分离剂,作为催化剂可用于加氢裂化、芳烃烷基化、二甲苯异构化、重整、聚合、烷基转移等化工反应中。

从有关磷酸硅铝分子筛的研究报道看出,当前其应用集中在其表面酸性的利用上。其表面酸性和酸量可通过各种杂原子的引入来调变,使之适用不同的反应。最近几年,国内外发表多篇将杂原子引入 SAPO 骨架结构形成 MeSAPO 双功能催化剂及其相对于 SAPO 分子筛改变性能的研究文章。(Me=Mg、Zn、Cd、Co、Mn、Fe、Pt……)进入骨架中的某些金属是重要的催化剂组份,它们化学性质和催化的规律变化是有导向性的基础研究,值得重视。

磷酸硅铝分子筛的合成和性能研究,就其结构类型、品种和性能而言可谓多姿多彩。就现有文献看,国内在合成方面做了不少工作,成绩突出,以吉林大学、大连物化研究所等单位在此方面走在前列。但对其应用的研究很少,很少见到这类分子筛实际工业应用的详细报道。可以加强对其应用的开发研究,包括石油化工、精细有机工业、环保、能源各个领域,并在研究中深入认识其性能,使对磷酸硅铝分子筛的认识在应用过程中有突破性进展。

1.2.3 磷酸铝系列分子筛的合成

磷酸铝系列分子筛通常采用水热合成法合成。合成 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛的主要原料是磷酸和拟薄水铝石或异丙醇铝,合成 SAPO-n 分子筛用的硅源为溶胶、有机硅酸酯或白炭黑,金属元素则由相应的可溶性盐类提供,常用的模板剂为各种有机胺和季胺碱。按照一定的摩尔比,将氧化铝的水合物加到正磷酸溶液中,经搅拌制得凝胶,再将有机胺模板剂加到凝胶中,强力搅拌均匀后,将所得混合物装入 PTFE 衬里的不锈钢反应釜中,使其水热晶化。将结晶产物于 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧,脱除模板剂和水,从而形成各种特定的孔隙骨架的 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛。

对于杂原子磷酸铝分子筛可采用水热合成法、气-固相置换法、液-固相骨架元素同晶置换等合成技术。硅源采用硅溶胶、正硅酸乙酯等,杂原子采用相应的杂原子化合物。在合成磷铝分子筛时,反应混合物的 pH 值通常在 $3\sim 10$ 之间,水热晶化温度在 $100\sim 200^\circ\text{C}$,提高温度可加快晶化速度。一般来说,AlPO 和 MeAPO 类分子筛比 SAPO

类分子筛的晶化速率快。

成功地合成磷酸铝系列分子筛取决于反应物的组成、模板剂的种类和浓度、反应体系的 pH 值、晶化温度等因素。

1.2.3.1 反应混合物的组成和酸碱度对分子筛合成的影响

在分子筛的合成过程中，硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$) 和碱度是影响合成过程及主要产品质量的主要因素。在其它条件不变的情况下，体系中的硅铝比越高，则晶化速度越慢，而产品的硅铝比也越高；反之，若将体系中的硅铝比降低，则晶化速度加快，但产品中的硅铝比也降低。

所谓碱度是指体系中碱的浓度，它取决于体系中的水钠比。当体系中水量固定时，过量的碱越高，则碱度越大。碱度主要有两个作用，一个是控制硅酸盐阴离子的状态（特别是它的聚合度）；另一个是控制体系中各组分平衡状态的位置，以保证在一定的条件下反应向生成某种分子筛的方向进行。在生成某种分子筛的配比范围下，当其它条件固定时，碱度越大，则晶化速度越快，而产品的硅铝比越低，粒度也越小；反之，碱度越低，则晶化速度越慢，而产品的硅铝比越高，粒度也越大。在磷酸硅铝系列分子筛的合成过程中，发现 pH 值的变化不仅对生成固相的性质很敏感，而且还影响了它的晶体形貌。在酸性介质所得产物皆为长方体单晶；在碱性介质中为球形聚集体。

1.2.3.2 模板剂

在分子筛的合成过程中，反应体系内常常被引入一些阳离子，无论是无机阳离子还是有机阳离子，在一定条件下导致了分子筛骨架晶格结构的生长，对分子筛的晶化过程起着模板作用或结构导向作用，有十分重要的影响，因此这些阳离子化合物又被成为“模板剂”、“结构导向剂”或“结构填充剂”。

模板作用 (true-templating effect): 是指有机物在微孔化合物生成过程中起着真正的结构模板作用，导致某种特殊结构的生成。某些微孔化合物目前只发现极为有限的模板剂，甚至是在唯一与之相匹配的模板剂作用下才能成功合成 (模板剂类型对分子筛结构类型的影响可以从表 1.3 中看出)。在这种情况下，有机分子与无机骨架之间通常具有相当紧凑的匹配，并且在它们在其孔道或笼中只有一种取向，而不能自动的运动，模板作用只有在骨架结构与模板剂分子的几何和电子构型完美匹配时才发生^[79,80]。

表 1.3 SAPO 分子筛合成时采用的典型模板剂的结构类型及吸附性质

Tab.1.3 The template structure and adsorption of SAPO molecular sieve

SAPO-n	典型模板剂	结构类型	孔径 (nm)	环大小	内晶孔容 cm ³ /g	
					O	P
-5	三正丙胺	AlPO ₄ -5	0.80	12	0.23	0.31
-11	二正丙胺	AlPO ₄ -11	0.60	10 或 12 皱环	0.13	0.18
-16	喹啉环	AlPO ₄ -16	0.30	6	d	d
-20	四甲基胺离子	方钠石	0.30	6	0.00	0.40
-31	二正丙胺	AlPO ₄ -31	~0.70	10 或 12 皱环	0.13	0.21
-35	喹啉环	插晶菱沸石	0.43	8	0.26	0.48
-40	四甲基胺离子	八面沸石	~0.70	10 或 12 皱环	0.31	0.33
-41	四丁基胺离子	新型	0.60	10 或 12 皱环	0.10	0.22
-44	环己胺	新型	0.43	8	0.28	0.34

结构导向作用 (structure-directing effect): 一般结构导向作用是指有机物容易导向一些小的结构单元、笼或孔道的生成, 从而影响整体骨架结构的生成, 但它与骨架结构间不存在一一对应的关系。

结构导向剂分子变长, 但其导向生成笼的大小不是逐渐增加的, 这可能是由于链状的客体分子具有很大的柔性, 在成核过程中, 客体与骨架间的相互作用导致客体分子在微孔化合物骨架中可能产生一些形变 (与其自由状态相比), 一般来说, 有机分子的链越长柔性越大, 它可能产生的形变也越大。

1.2.4 离子热法合成分子筛的发展

Zones S I 在 1989 年^[81]首次报道了利用高熔点二烷基咪唑氢氧化物盐作为水溶液中的模板剂。在 2001 年^[82]有报道使用 1-烷基-3-乙基溴化咪唑作为非沸石多孔材料 MCM-41 (一种无定型硅材料) 的模板, 之前几乎没有任何先例用离子液体制备多孔材料, 也没有任何报道利用离子液体和低共熔点混合物作为模板来制备微孔、介孔材料或分子筛。

受合成多孔材料相关的挑战, 新型分子筛 (如硅铝分子筛和类分子筛) 和制备分子筛的新方法到今天为止依然很有意义。通常这些材料是通过水热合成方法合成, 以水为溶剂在一个密封的高压釜中自生压力下来制备的。英国的 Copper E R 等人在 2004 年首

次报道了用离子液体与低共熔点混合物制备磷铝酸盐分子筛。以一种咪唑基离子液体为溶剂和模板剂,在不同实验条件下形成四种不同框架结构的分子筛,这种结构的特点可以追溯到所用的化学溶剂。由于离子液体具有极低的蒸汽压,合成发生在环境压力下,消除了有安全隐患的水热合成法合成所需的高压。

最近有利用离子液体合成介孔材料、纳米材料的报道。河南大学特种功能材料重点实验室利用化学氧化法在室温离子液体 1-烷基-3-甲基咪唑氟硼酸盐中制备了金属银纳米微粒和镍微粒^[83,84]。Antoietti M 等人在 *Angew.Chem.Int.Ed.*上发表了利用离子液体来制备功能性纳米粒子和其它无机纳米结构材料,并叙述了在离子液体中的溶胶凝胶反应过程。另外即离子液体中合成分子筛的报道后又有离子液体作为新的模板剂合成无机-有机混合介孔硅材料的报道^[85-91]。

离子液体合成分子筛将分子筛的合成带到了一个完全崭新的领域,因而受到人们的高度重视,但迄今为止离子热合成分子筛的研究报道较少。本论文工作以溴化 N-烷基咪唑类离子液体为溶剂和模板剂合成了磷铝分子筛,对合成条件进行了初步的探索,并用 XRD、SEM、TGA 等手段对分子筛的结构和性能进行表征。

1.3 苯氧化成苯酚研究进展

苯酚是一种重要的石油化工基础原料,主要用来制备酚醛树脂、双酚A以及医药中间体。近几年我国苯酚的需求增长速度较快,1995年消费达21.05万吨,2000年已达34.35万吨,到2005年达到38.75万吨。我国苯酚的消费主要用于酚醛树脂(约占40%),其次用于水杨酸(约占11%),而用于双酚A消费的比例(约占8%)则远远低于日本、美国。随着国内汽车、电子行业的发展,聚碳酸酯对双酚A的需求将急剧增加,双酚A将成为我国苯酚最具潜力的消费领域。业内人士预计,到2008年我国双酚A消费苯酚的比例将达到44%。可以预测我国对苯酚的需求量将持续增长,我国的苯酚行业将前景广阔。

但目前工业上生产苯酚主要采用苯间接多步反应制备苯酚。传统苯酚的生产方法有:磺化碱熔法,氯苯水解法,甲苯-苯甲酸法,环己酮-环己醇法和异丙苯法(图1-3),其中异丙苯法是目前生产苯酚使用最广泛的方法,本法的重要特点是可同时得到两大重要的有机化工原料苯酚和丙酮,装置的一次性投资和生产成本都较低。因此异丙苯法是工业上生产苯酚的主要方法。这几种多步反应制取苯酚的方法能耗大、苯酚收率低、反应中要添加多种有机试剂,造成资源浪费、操作不便及环境的严重污染,不符合可持续发展的战略,有悖绿色化学的发展方向。随着上世纪80年代末以来绿色化学的普及,人

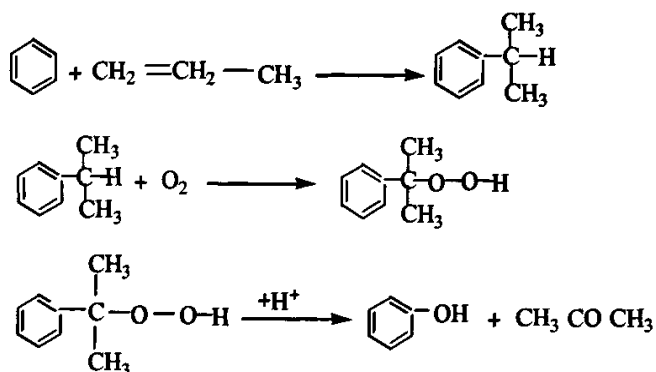


图 1.3 异丙苯法合成苯酚化学反应方程式

Fig 1.3 Scheme of synthesis phenol by cymene

们从提高反应的原子经济性和环保性方面着手，故直接将苯一步羟基化制备苯酚的反应吸引了各国科学家的注意。一步羟基化制苯酚，减少了中间步骤，设备规模减小，降低了投资和生产成本，同时其原子利用率高，节约能源。因此，一步法是最有希望替代传统苯酚生产方法的。

1.4 本论文选题的意义和主要内容

伴随着绿色化学概念的提出，在离子液体中进行磷酸铝系列分子筛的合成，是一项前瞻性的科研课题。在前言中我们已经提到，离子液体作为一种新型的溶剂，已经在多个领域得到了广泛的应用，而且它具有的一些独特的性能使其在无机材料的合成中显示出一些优势。目前，已经有人研究证明可以在离子液体中进行分子筛的合成，并由此衍生出一种新的分子筛合成方法——离子液体热合成法。这种方法最大的特点是：合成可以在常压下，开口的玻璃仪器中进行，且压力在相当范围内不随温度变化，无需传统水热合成中的高压釜，使操作上简化了许多；同时，在合成的多孔材料上加一些杂原子，使其具有活性，应用于催化反应，因而具有很大的研究价值和应用价值。

本论文所要研究的内容包括 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体的合成和表征；以合成的 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体为溶剂和模板剂合成了 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 和 MeAPO-11 分子筛 (Me 包括: Fe、Cu、Mn 和 Co)，并通过 X 射线衍射、扫描电镜、红外光谱以及紫外光谱等现代表征手段对其结构和特性进行了表征；还考察了磷铝比、离子液体用量、晶化时间、晶化温度、HF 酸用量和 Fe 量等合成条件对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 和 $\text{FeAlPO}_4\text{-11}$ 分子筛合成的影响；以合成的 FeAPO-11 分子筛为催化剂对苯直接羟基化生成苯酚进行了研究；另外论文还对合成过程中得到的未知结构晶体进行了研究。

第二章 离子液体的合成和表征

2.1 前言

离子液体的合成有一步合成法和两步合成法两种^[1]。一步合成法通过酸碱中和反应或季胺化反应一步合成离子液体，操作简单易行，没有副产物，产品易纯化，目前，人们应用一步合成法制备了大量的1,3-二烷基咪唑卤盐和吡啶卤盐。两步合成法首先通过季胺化反应合成出有目标阳离子的卤盐，然后用目标阴离子置换卤素离子得到目标离子液体，四氟硼酸盐类和六氟磷酸类离子液体以及AlCl₃系列离子液体基本都用两步合成法来合成。最近，Morris等首次在[C₂mim]Br离子液体中合成了AlPO₄-11等分子筛材料，从而发明了一种新的分子筛合成方法——离子液体热合成法的产生^[92,93]。本文准备进一步研究[C₂mim]Br离子液体中的沸石分子筛的合成，我们根据文献^[10]的描述设计了合成步骤，合成了[C₂mim]Br离子液体。我们以溴乙烷和N-甲基咪唑（均为分析纯）为原料，反应无溶剂、时间短、产品纯度高，易于产品分离纯化。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品

溴乙烷	化学纯，中国医药集团上海化学试剂公司
N-甲基咪唑	化学纯，中国医药集团上海化学试剂公司

2.2.2 实验仪器

1000ml三口烧瓶	玻璃仪器
分液漏斗	玻璃仪器
球型冷凝管	玻璃仪器
水银温度计	玻璃仪器
DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器	中国巩义市英峪予华仪器厂
DW-1型多功能电动搅拌器	中国巩义市英峪予华仪器厂
RE-52C型旋转蒸发器	中国巩义市英峪予华仪器厂

SHZ-D(III)型循环水式真空泵

中国巩义市英峪予华仪器厂

Spectrum one-B 型红外光谱仪

美国铂金埃尔默仪器有限公司

DF-2002 电化学分析系统工作站

郑州杜甫仪器公司

2.2.3 1-烷基-3-甲基溴化咪唑离子液体的合成

1-乙基-3-甲基咪唑溴盐可以通过N-甲基咪唑与溴乙烷经一步反应制得。其反应的机理为季胺化反应，反应方程如下(图2.1)所示：

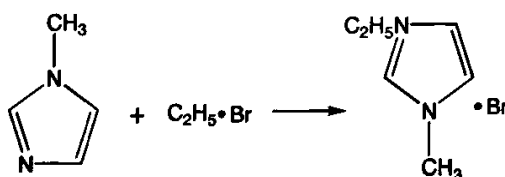


图2.1 甲基咪唑的烷基化反应

Fig2.1 alkylation reaction of methylimidazolium

实验步骤如下：

(1) 反应物纯化：溴乙烷应用旋转蒸发仪进行蒸馏纯化，蒸馏过程中，由于溴乙烷的沸点仅有38.4℃，在常压下蒸馏提纯。N-甲基咪唑进行减压蒸馏。

(2) 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐合成：称取一定量已蒸馏N-甲基咪唑 (溴乙烷和N-甲基咪唑的摩尔比为 1.3:1) 置于1000 ml三口烧瓶中放于水浴锅中，称溴乙烷于分液漏斗中，水浴升温至60℃。打开氮气瓶，控制氮气速度不要太大。开循环水泵，使冷凝管在工作状态下。此时，开搅拌器，搅拌速度很快，控制溴乙烷缓慢滴入N-甲基咪唑中，滴加过程中反应液有无色变为浅黄色，冷凝管中有大量液体回流，继续搅拌，并维持水浴温度为60度，保持反应始终在氮气环境中，反应6小时。尔后，将反应混合液冷却至室温，得到略带浅黄色结晶固体(颜色深的原因是因为溴乙烷的颜色深)。所得离子液体与溴乙烷混合液用旋转蒸发仪在水浴温度80℃~90℃下真空蒸馏4 h，产品密封保存。由于产物中的过量原料N-甲基咪唑不容易除去，而另一种原料溴乙烷容易除去，所以在1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体的制备实验中考虑让溴乙烷过量。

2.3 离子液体的表征与讨论

采用红外光谱仪、电化学电导仪来表征所合成的化合物的结构。所有样品在进行测定前都经过干燥处理。

2.3.1 离子液体的红外谱图分析

物质的红外光谱是其分子结构的客观反映，谱图中的吸收峰都对应着分子和基团的振动形式。通过对离子液体红外光谱特征频率区和指纹区的分析，可以初步判断其基团的结构与位置，从而推断出离子液体阴阳离子的组成与结构。对离子液体红外光谱进行分析结果如下：

红外谱图由 Spectrum one-B 型红外光谱仪给出。采用 KBr 压片法制备试样，测定波数范围 $4000\sim 450\text{cm}^{-1}$ 。红外光谱是分子振动与转动光谱，其吸收的位置与强度，反映了分子结构的特点，可以用来确定化合物的官能团。我们采用红外光谱对离子液体中的咪唑环、烷基、阴离子等官能团进行了表征。

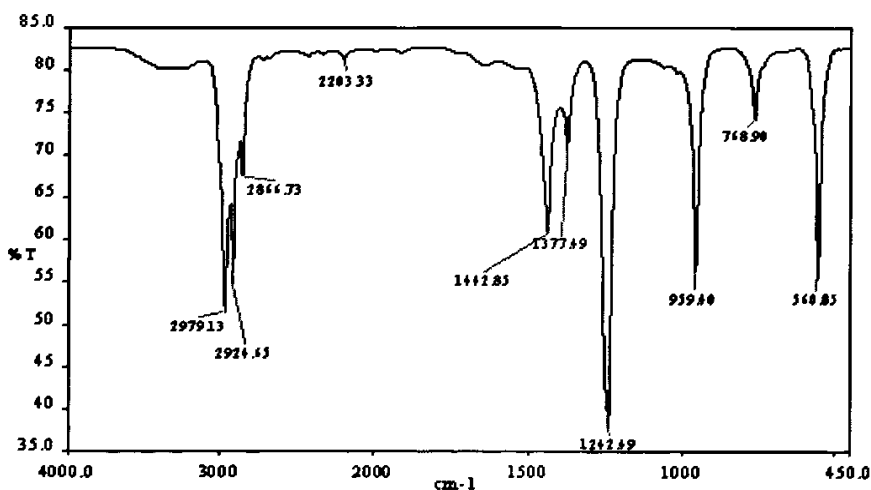


图 2.2 溴乙烷的红外光谱图

Fig.2.2 FTIR spectra of bromethane

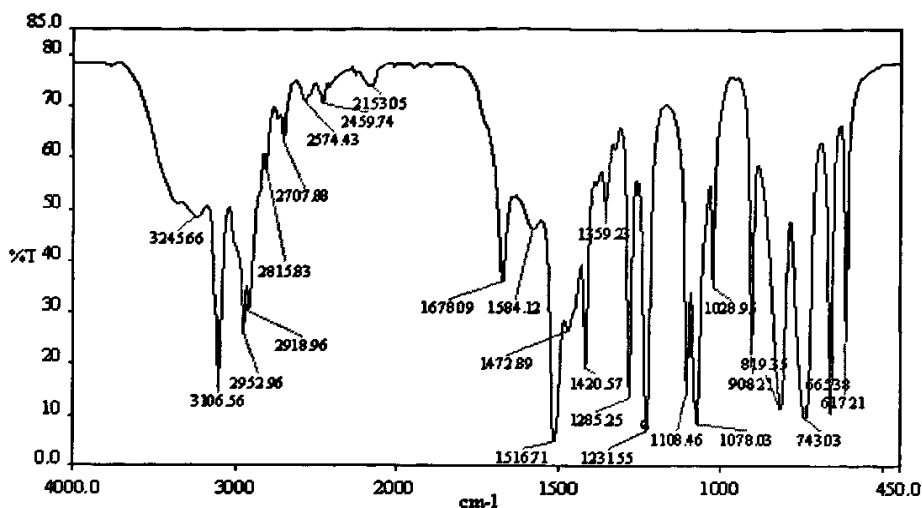


图 2.3 N-甲基咪唑的红外光谱图

Fig.2.3 FTIR spectra of N-alkyl-imidazolium

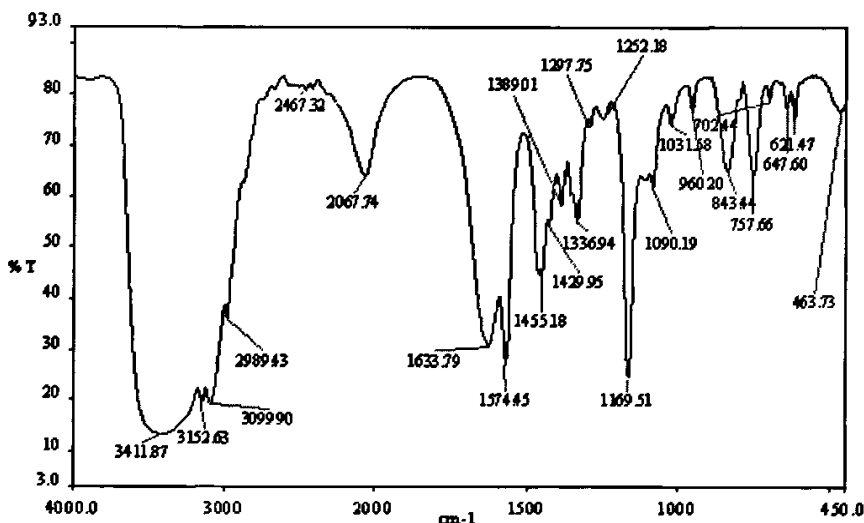


图 2.4 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐的红外光谱图

Fig.2.4 FTIR spectrum of 1-ethyl-3-methylimidazolium salts

图 2.4 为离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐的红外光谱图。图中的特征谱带数据提供了一些有关离子液体结构和性质的信息。在大于 3400 cm^{-1} 有水的吸收峰，峰型很宽，表明离子液体吸水性很强，其中仍含有少量水。阳离子的特征基团在其 IR 光谱中得到了体现， $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 在 3152.63 、 3099.90 cm^{-1} 的特征谱带咪唑环上 C-H 的伸缩振动；

2989.43 cm^{-1} 属于甲基上 C-H 反对称伸缩振动；波数在 1574.45、1455.18 cm^{-1} 是环上 C=C 的对称伸缩振动；1429.95、1389.01 cm^{-1} 是甲基上的 C-H 不对称振动；1169.51 cm^{-1} 属于 C-N 伸缩振动；波数在 757.66 cm^{-1} 是咪唑环的弯曲振动。由此可见，从红外光谱可以得到离子液体结构的基本骨架，并且得到了这种离子液体简单的物理特性（水溶性）。

2.3.2 离子液体的电化学分析

电化学循环伏安曲线由 DF-2002 电化学分析系统工作站给出。在始终通入氮气保护的情况下，以饱和氯化钾为参比电极，213 型铂电极为工作电极，铂电极为辅助电极，扫描速率为 100mV/s，测得离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐的循环伏安曲线如图 2.5。在图 2.5 中，当电极的电位由 -1.8 V 升至 0.5 V，体系所通过的电流基本保持不变，说明在此电位区间离子液体是相对稳定的，它的电化学窗口约为 2.3 V。

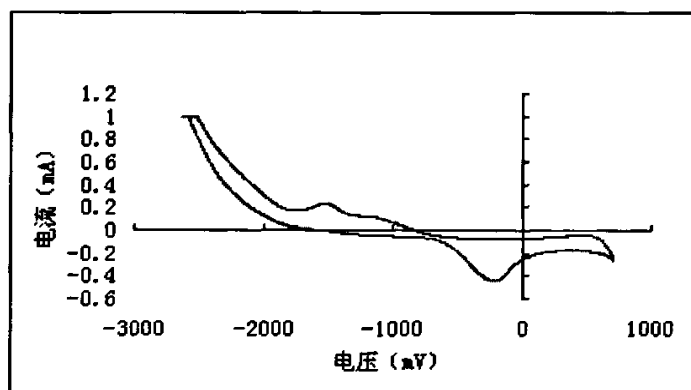


图 2.5 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐的电化学窗口

Fig.2.5 The electrochemical stability window of 1-ethy-3-methylimidazolium salts

2.4 本章小节

1) 采用两步合成法合成了1-乙基-3-甲基咪唑离子液体，操作简单易行，对合成条件要求较低，一般实验室即可实施。

2) 在合成过程中，为保证较高的产率，采取沸点较低易蒸除的反应原料溴代烷过量，产物易提纯。

3) 通过对离子液体进行红外光谱表征，谱图结果证实了所合成离子液体的准确性。

从大多离子液体的红外光谱图中可以发现少量水杂质的存在，这也在一定程度上说明了离子液体的极易吸湿性。

4) 通过对离子液体的电化学分析，结果表明如文献所述离子液体具有很宽的电化学窗口接近4V，可以作为电化学研究的良好溶剂。

第三章 在离子液体中 AlPO₄-11 的合成和表征

3.1 前言

分子筛在催化、吸附、分离等方面获广泛应用与其微观尺度上具有规则孔道的结构特征有关。为获得具有大尺度孔穴、孔径的分子筛需在人工合成过程中加入模板剂。

最早使用的模板剂是碱金属或碱土金属阳离子，后来称之为第一代模板剂，只能合成出较小孔径或笼的分子筛。60年代初 Barrer&Denny 等人首次用四甲基季铵盐或季铵碱成功地合成出具有方钠石笼的沸石。随后人们使用其它如四乙基季铵阳离子合成出高硅或全硅沸石，是所谓第二代模板剂。80年代初，人们用有机胺合成出磷铝分子筛。继而发现醇、酮、吗啉、甘油、有机硫等均可作为模板剂合成分子筛，是所谓第三代模板剂^[94]。本论文采用 N,N'-烷基溴化咪唑离子液体既作为溶剂又作为模板剂采用离子热合成法，合成磷铝分子筛对合成条件进行了探索，并对分子筛进行表征。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品

离子液体		实验室自制
异丙醇铝	化学纯	中国医药集体上海化学试剂公司
磷酸 (H ₃ PO ₄) ≥85%	分析纯	沈阳市联邦试剂厂
氢氟酸 (HF) ≥40%	分析纯	沈阳市联邦试剂厂
丙酮 (≥99.5%)	分析纯	沈阳化学试剂厂

3.2.2 实验仪器

250ml 三口烧瓶	玻璃仪器
100ml 聚四氟乙烯合成釜	实验室加工
KDM 型调温电热套 (功率 150W)	中国龙口市先科仪器公司
人工智能温度控制器 (型号 A1-708)	厦门宇光电子技术有限公司
101-A 型电热鼓风干燥箱	吴江沪苏烘箱电炉制造有限公司

DW-1型多功能电动搅拌器	中国巩义市英峪予华仪器厂
SHZ-D(III)型循环水式真空泵	中国巩义市英峪予华仪器厂
HH-YS 型恒温油水浴锅	中国巩义市英峪予华仪器厂
CX' Pert PRO 型 X 射线衍射仪	荷兰 Philips 仪器公司
JSN-6460LV 型扫描电子显微镜	日本电子公司
Spectrum one-B 型红外光谱仪	美国铂金埃尔默仪器有限公司
MagiX 型元素分析仪	荷兰 Philips 仪器公司
NOVA 2200e (BET 测定仪)	美国康塔公司
Pyris 1 型热重分析仪	美国 PerinElmer 公司

3.2.3 AlPO_4-11 分子筛的合成

取 57 g [emim]Br 和 4.61 g $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$ 置于 250 ml 三口烧瓶中, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下使离子液体完全熔化, 搅拌均匀后, 分批加入 4.08 g 异丙醇铝, 待其全部溶解后, 加入 0.2 g HF(40%), 升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 晶化 18 h。晶化结束后, 待反应混合物自然冷却, 加入少量去离子水抽滤, 并用去离子水和丙酮多次淋洗滤饼, 干燥得白色固体。

3.2.4 AlPO_4-11 分子筛的表征

采用 X 射线衍射仪、红外、扫描电子显微镜等仪器来表征所合成的 AlPO_4-11 分子筛的结构。所有样品在进行测定前都经过干燥, 然后程序升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 8 h。

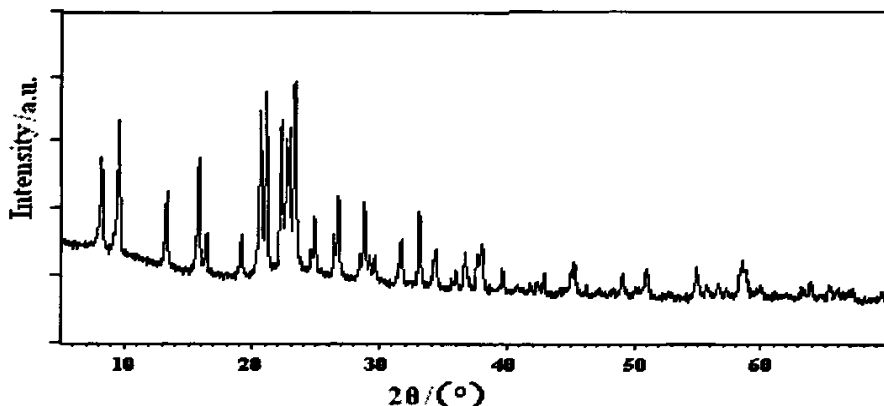


图 3.1 离子热合成的 AlPO_4-11 的 XRD 谱图

Fig. 3.1 The XRD pattern of AlPO_4-11 synthesized with ionothermal synthesis

X 射线衍射图谱由 CX' Pert PRO 型 X 射线衍射仪给出。采用压片法制备试样, CuK_α 射线, 管压 40 kV, 电流 40 mA, 2θ 扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 2θ 测定角度范围 $5\sim 70^\circ$ 。下图为物料 (配比 15 [emim]Br: $2\text{H}_3\text{PO}_4$: $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$: 0.22HF) 在晶化温度 150°C , 晶化时间 18 h 下合成样品的 XRD 谱图。从图中可以看出合成的样品在 $2\theta= 8.05^\circ$, 9.4° 处以及 $20.4^\circ \sim 23.4^\circ$ 的范围内均出现 AEL 结构分子筛的特征峰, 显示所合成的样品为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛的结构 (JSPDF 00-043-0563)。

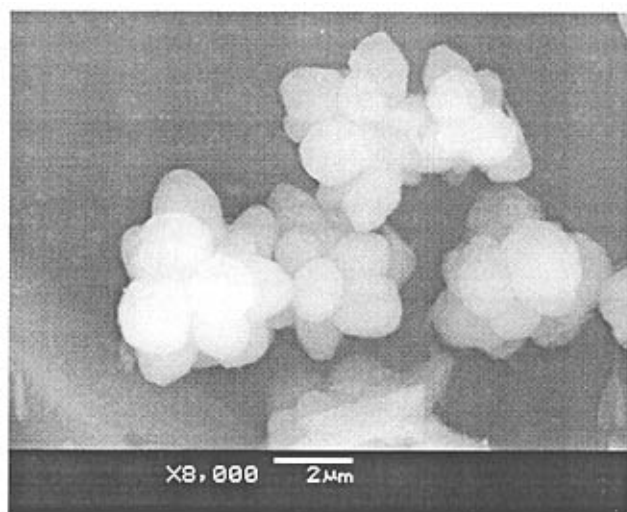


图 3.2 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的 SEM 照片

Fig. 3.2 The SEM micrograph of $\text{AlPO}_4\text{-11}$

扫描电子显微镜照片由 JSN-6460LV 型扫描电子显微镜给出。通过照片可以得到产物的颗粒尺度, 外观形貌, 分散程度等信息。图 2 为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 样品的扫描电镜照片。由图可见, 所得到的分子筛呈球状生长聚集体, 晶粒约为 $1.5\text{-}2\ \mu\text{m}$, 而传统的水热体系下合成的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的晶粒为 $10\text{-}15\ \mu\text{m}$ ^[95]。曹洁明等人^[96]认为, 晶粒不同表面的活性是决定晶粒形貌的重要因素之一。晶体不同的表面具有不同的动力学参数, 因此可推测不同的溶剂和模板剂, 不同的晶化时间和温度, 引起晶体生长环境的明显差异, 导致形成的晶体形貌不同。

3.3 结果与讨论

为了考察并优化离子热法合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的合成条件，分别考察了离子液体用量、磷铝比、HF 用量、晶化时间以及晶化温度对合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛的影响。

3.3.1 离子液体的用量对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛合成的影响

首先考察了离子液体用量对离子热合成的影响。图 3-3 为磷铝比为 2:1，晶化温度 150 °C，晶化时间 18 h 下不同离子液体用量对分子筛合成过程的影响。由图可见，当 [emim]Br 与铝源摩尔比为 15 时，产物为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 结构；当 [emim]Br 与铝源摩尔比达到 20 或 10 时，产物为未知结构 ILU（其 XRD 谱图见图 3-4）。

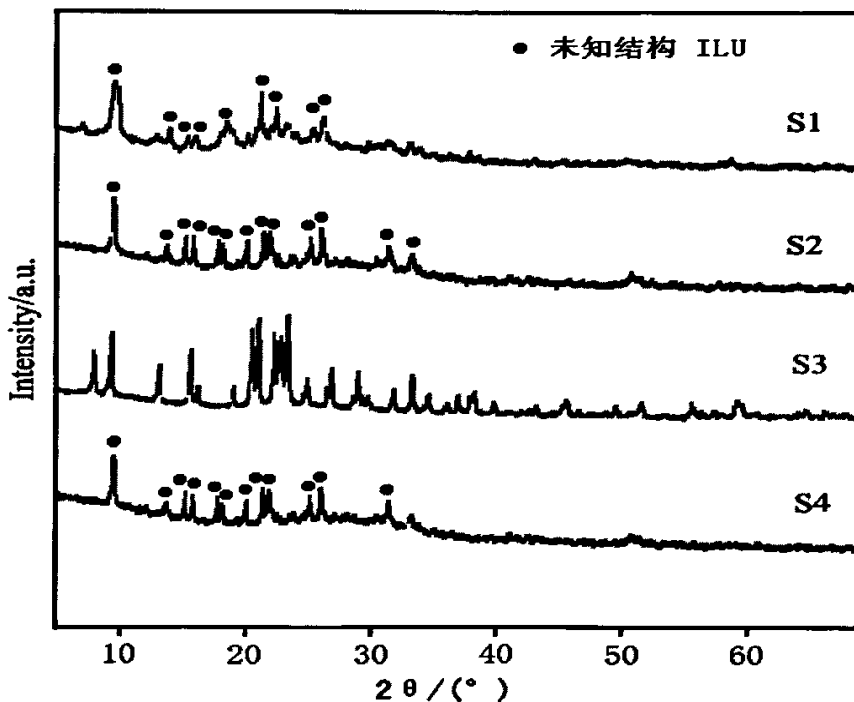


图 3.3 S1-S4 样品的 XRD 谱图

Fig. 3.3 The XRD patterns of S1-S4 samples

(S1) $n(\text{IL}/\text{Al})=5$; (S2) $n(\text{IL}/\text{Al})=10$; (S3) $n(\text{IL}/\text{Al})=15$; (S4) $n(\text{IL}/\text{Al})=20$;

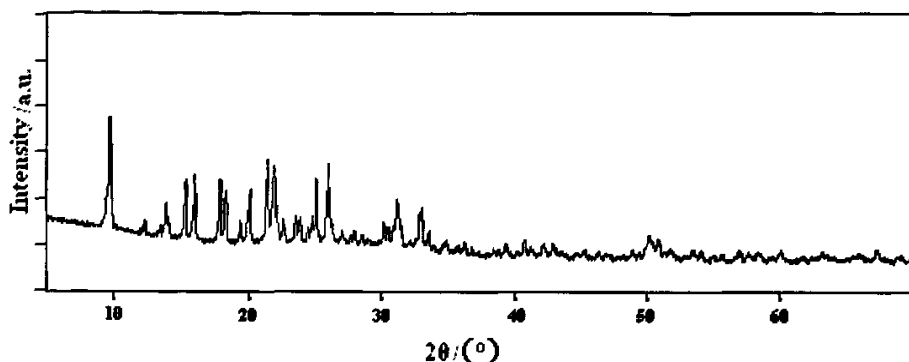


图 3.4 未知结构晶体 X 射线衍射图

Fig. 3.4 XRD pattern of unknown structure

合成过程中没有添加模板剂,表明在离子液体热合成过程中所用离子液体不仅作为溶剂,还作为模板剂起到结构导向作用^[97],减少了溶剂和模板剂之间的竞争,有利于晶化过程,使 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛可以在合成条件下有序的生成。Zhou Y 等人^[98]认为,离子液体中的阴离子可以与溶胶羟基形成氢键,从而起到溶剂和模板剂的作用影响胶团的晶化过程。

对于得到的未知结构 ILU,我们推测可能是受到离子液体的用量、磷铝比以及晶化时间等条件的影响,从而导致了离子液体的液晶性质、自组装能力的明显变化,产生了未知结构 ILU。在无机材料合成中,离子液体最重要的性质是:它们在液态下能够通过“延长”的氢键,形成较好的结构体系^[99]。所以,离子液体也被称为超分子溶剂,而溶剂的结构是分子识别和自组装过程的基础,离子液体可以作为两亲性分子来自发地形成组织良好、长程有序的结构。(我们在第五章做了进一步地研究)

3.3.2 磷铝比对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛合成的影响

其次考察了晶化温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,晶化时间 18 h 下磷铝比对离子热合成分子筛结构的影响。如图 3-5 所示,离子热合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的最佳磷铝比在 1.5-4 的范围内,当磷铝比小于 1.5 时产物为无定型,当磷铝比达到 4 时出现未知结构 ILU。

由实验结果可知,合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛时需要磷酸在合成体系中过量。由于采用的磷源是 85% 的磷酸水溶液,使用的磷酸在分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 结构形成过程中提供 P 源的同时还引入了少量的水,在分子筛合成过程水可以作为化学组分参与化学反应,也可

作为反应和重排的促进剂。在离子热合成中，少量的水存在时，水作为孤立分子与离子

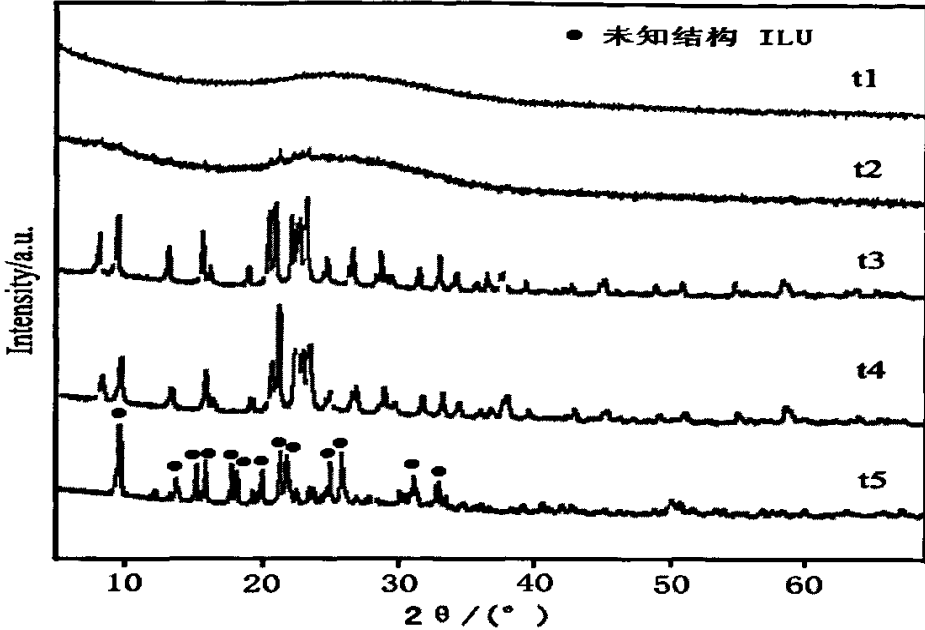


图 3.5 t1-t5 样品的 XRD 谱图

Fig. 3.5 The XRD patterns of t1-t5 samples

(t1) $n(\text{P}/\text{Al})=1$; (t2) $n(\text{P}/\text{Al})=1.5$; (t3) $n(\text{P}/\text{Al})=2$; (t4) $n(\text{P}/\text{Al})=3$; (t5) $n(\text{P}/\text{Al})=4$;

液体中的阴离子有强烈的反应，因此我们认为磷酸的量一方面直接影响异丙醇铝的水解速度、 Al-P-O 键的形成以及初级骨架的形成速度；另一方面磷酸的量增加的同时，引入水的量也随之增加，导致离子液体的超分子结构发生变化，从而在磷铝比达到 4:1 时形成了 ILU 晶相。

3.3.3 氢氟酸用量对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛合成的影响

表 3-1 列出了在一定的合成条件下，HF 用量对产品结构的影响。如表 3-1 所示，当 HF 用量在 0.1-0.3 g 这个范围，得到的产品结构为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ，当 HF 用量在 0.2 g 时， $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的相对结晶度到达最高，而不加入 HF，得到的产品为磷酸铝盐，当 HF 的用量高于 0.4 g 时，出现未知结构 ILU。这表明 HF 用量也是离子热合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛中的一个重要因素，直接影响分子筛的晶化过程与速度。

表 3.1 HF 的用量对 AlPO₄-11 合成反应的影响

Table.3.1 structures of products of ionothermal synthesis and the variety of HF

Sample No.	HF(40%)/g	Product Structures	Crystallinity
S1	0.0	Aluminum phosphate	—
S2	0.1	AlPO ₄ -11	63.41%
S3	0.2	AlPO ₄ -11	100%
S4	0.3	AlPO ₄ -11	42.57%
S5	0.4	ILU	—

synthesis condition: n(P/Al)= 2; n(IL/Al)=15;

crystallization time 18 h; crystallization temperature 150 °C

3.3.4 晶化时间对 AlPO₄-11 分子筛合成的影响

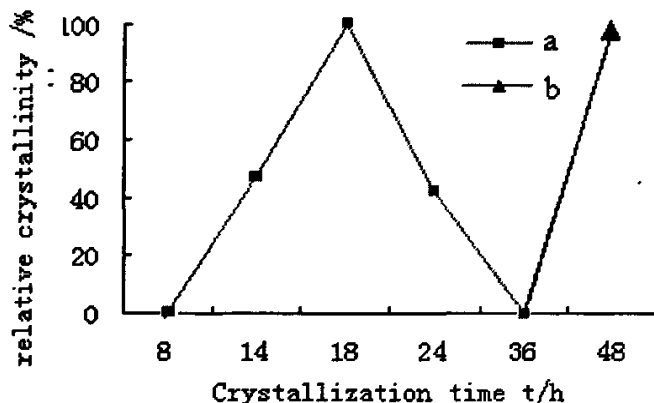


图 3.6 离子热体系下随晶化时间变化的晶化曲线

Fig. 3.6 Crystallinity as a function of crystallization time in ionothermal synthesis

(a) AlPO₄-11 of ionothermal synthesis; (b) unknown structure ILU of ionothermal synthesis;

进一步考察了磷铝比为 2:1，晶化温度 150 °C 下不同晶化时间对产物相对结晶度的影响。从图 3-6 中可以看出，晶化时间在 14-24 h 这个范围为 AlPO₄-11 的最佳晶化时间，晶化时间为 8 h 或 36 h，产品为无定型，当晶化时间达到 48 h 后，得到未知结构 ILU。

是因为在晶化过程中形成的某些结构随着时间的延长会发生热力学稳定的相转变^[100]。与水热体系一样，一种产物可以从某反应体系在一定温度范围内晶化一定时间得到，若是超出了这个特定的时间和温度范围，则会发生转晶生成另一种产物。

3.3.5 晶化温度对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛合成的影响

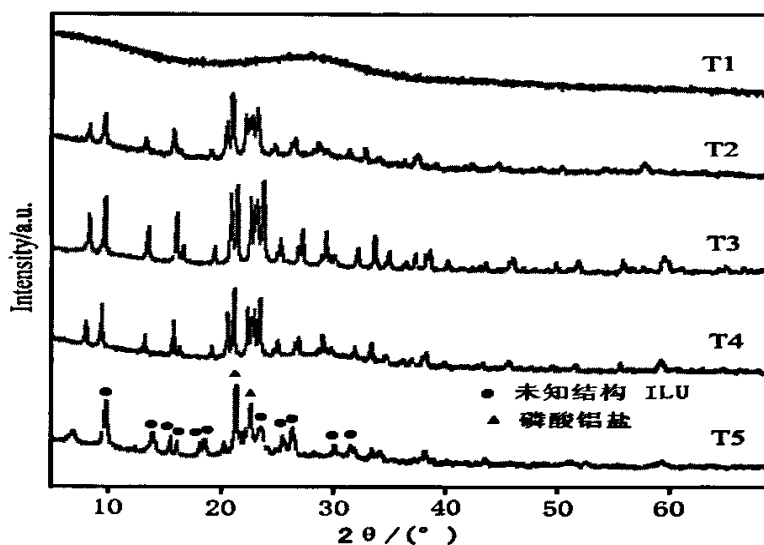


图 3.7 T1-T5 样品的 XRD 谱图

Fig. 3.7 The XRD patterns of T1-T5 samples

(T1) 130 °C; (T2) 140 °C; (T3) 150 °C; (T4) 160 °C; (T5) 170 °C;

我们考察了磷铝比为 2:1，晶化时间 18 h 下不同晶化温度对产品结构的影响。如图 3-7 所示，晶化温度在 130 °C 时，产物为无定型；在 130-150 °C 的范围内，随温度的提高，相对结晶度升高；当达到 150 °C 时，随温度的升高，相对结晶度下降；当晶化温度达到 170 °C 时 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的晶相生长转变为 ILU 和磷酸铝盐的混合晶相（如图 3-7-T5）。

3.4 离子液体的回收和利用

图 3-8、3-9 分别是回收前后的 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体的红外光谱图。由图 8 分析得到 3150.5 cm^{-1} 、 3094.6 cm^{-1} 为咪唑环上 C-H 振动吸收峰， 2989.4 cm^{-1} 为咪唑环上烷基取代 C-H 振动吸收峰， 1633.6 cm^{-1} 为 C=N 振动吸收峰， 1573.8 cm^{-1} 、 1453.5

cm⁻¹ 是 C=C 振动吸收峰, 1169.8 cm⁻¹ 为 C-N 振动吸收峰。回收后的离子液体在 997.4 cm⁻¹ 处多出一吸收峰, 此峰为回收后离子液体中未完全除去的磷酸根离子的振动吸收峰, 回收前后的离子液体的红外光谱图大致相近, 这是 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体在合成 AlPO₄-11 分子筛中能循环利用的一个充分条件。

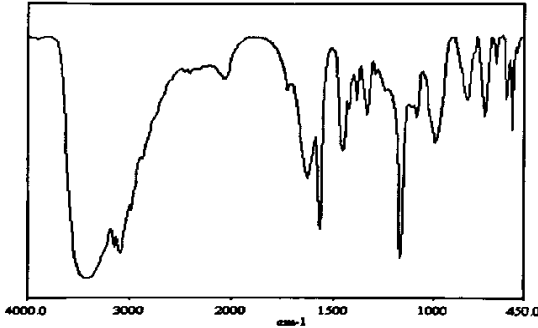


图 3.8 回收后 1-乙基-3-甲基溴化咪唑红外光谱

Fig. 3.8 FTIR spectra of recovered [Emim] Br

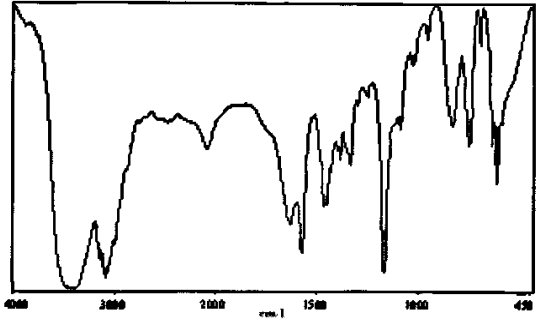


图 3.9 1-乙基-3-甲基溴化咪唑红外光谱

Fig. 3.9 FTIR spectra of [Emim] Br

表 3.2 回收离子液体对 AlPO₄-11 合成反应的影响

Table.3.2 The effects of reclaimed ils for synthesis of molecular sieve samples

Sample No.	Ils	Product Structures	Crystallinity
SA1	fresh	AlPO ₄ -11	100%
SA2	recovered	AlPO ₄ -11	98.84%
SA3	recovered	AlPO ₄ -11	98.32%
SA4	recovered	AlPO ₄ -11	98.27%
SA5	recovered	AlPO ₄ -11	97.60%

synthesis condition: n(P/Al)= 2; n(IL/Al)=15; HF 0.2 g;
crystallization time 18 h; crystallization temperature 150 °C

离子液体具有低蒸汽压, 无挥发性的特点, 所以它易于分离回收, 可以循环使用, 被人们称为“绿色溶剂”。为此我们考察了回收离子液体对合成分子筛的影响, 如表 3-2 所示。从表 3-2 中可以看出, 回收四次后离子液体合成出的产物相对结晶度下降不大, 表明离子液体可以进行循环使用。这是常规水热合成所不能实现的, 将是离子热合成沸石分子筛更具发展的优势所在。

3.5 本章小节

通过离子热方法合成磷酸铝分子筛的合成研究、表征以及分析,可以得出如下结论:

1) 以 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液为溶剂和模板剂,在晶化时间 18 h,晶化温度 150 °C 条件下可以得到纯晶相结晶度很好的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛结构,并通过 XRD、SEM、IR 以及 UV 等多种检测手段进行表征。

2) 通过对离子液体用量、磷铝比、矿化剂氢氟酸、晶化时间以及晶化温度的考察,发现在磷铝比为 2-3,离子液体与铝源的摩尔比为 10-20, HF 酸用量为 0.1-0.3 g,晶化温度 140-160 °C,晶化时间 14-48 h,合成的产物为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛。

3) 产物分离处理简单,且离子液体不会形成恒沸体系,回收比较方便,重复使用多次均可得到纯晶相 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛结构。

第四章 在离子液体中 FeAlPO₄-11 的合成、表征以及其催化活性的研究

4.1 前言

由于 AlPO-11 分子筛的骨架是中性的骨架结构,没有离子交换性能,表面酸性较弱,而金属磷酸铝分子筛骨架中除了磷氧四面体和铝氧四面体外,还有金属与氧的配位四面体,因此较 APO-11 有更活泼的催化氧化能力。尤其是掺铁的磷酸铝分子筛和 TS-1 相似,具有中性骨架和四配位的铁,且孔径大小可以调整,在大分子的催化氧化方面有很广泛的前景。

因此本章也尝试了对 AlPO-11 分子筛进行改性研究,对引入铁原子进入分子筛骨架利用离子热合成方法合成 FeAlPO₄-11 分子筛进行了初步的探索,并且我们考察了不同铁源、不同铁量、不同晶化时间和不同磷铝比对合成 FeAlPO₄-11 分子筛的影响以及把 FeAlPO₄-11 应用于苯直接氧化生成苯酚的反应中。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

离子液体		实验室自制
异丙醇铝	化学纯	中国医药集体上海化学试剂公司
磷酸 (H ₃ PO ₄ %) ≥85%	分析纯	沈阳市联邦试剂厂
氢氟酸 (HF%) ≥40%	分析纯	沈阳市联邦试剂厂
丙酮 (≥99.5%)	分析纯	沈阳化学试剂厂
三氯化铁 (无水)	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
硝酸铁 (Fe(NO ₃) ₂ · 9H ₂ O)	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
苯	分析纯	沈阳市试剂五厂
乙腈	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
过氧化氢(30wt%)	分析纯	天津市博迪化工有限公司
苯酚	分析纯	天津市天河化学试剂厂

甲苯	分析纯	公主岭市化学试剂厂
环己酮	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心

4.2.2 实验仪器

250ml 三口烧瓶	玻璃仪器
50ml 三口烧瓶	玻璃仪器
球型冷凝管	玻璃仪器
50ml 恒压滴液漏斗	玻璃仪器
四氟乙烯搅拌棒	实验室加工
100ml 聚四氟乙烯合成釜	实验室加工
101-A 型电热鼓风干燥箱	吴江沪苏烘箱电炉制造有限公司
DW-1型多功能电动搅拌器	中国巩义市英峪予华仪器厂
SHZ-D(III) 型循环水式真空泵	中国巩义市英峪予华仪器厂
HH-YS 型恒温油水浴锅	中国巩义市英峪予华仪器厂
CX' Pert PRO 型 X 射线衍射仪	荷兰 Philips 仪器公司
JSN-6460LV 型扫描电子显微镜	日本电子公司
Spectrum one-B 型红外光谱仪	美国铂金埃尔默仪器有限公司
Lamber-35 紫外可见光分光光度计	上海天普分析仪器公司
GC7890 气相色谱仪	中国大连中汇达仪器公司

4.2.3 FeAPO-11 的合成

取 57 g [emim]Br 和 4.61 g $H_3PO_4(85\%)$ 置于 250 ml 三口烧瓶中, 在 90 °C 下使离子液体完全融化, 搅拌均匀后, 分批加入 4.08 g 异丙醇铝, 待其全部溶解后, 加入 0.322g 三氯化铁, 待其全部溶解后, 加入 0.2 g HF(40%), 升温至 150 °C, 晶化 18 h。晶化结束后, 待反应混合物自然冷却, 加入少量去离子水抽滤, 并用去离子水和丙酮多次淋洗滤饼, 干燥得白色固体。

4.2.4 FeAPO-11 的表征

FeAPO-11 分子筛及 $AlPO_4-11$ 分子筛的 XRD 谱图见图 4-1。由图 4-1 可见, 合成的

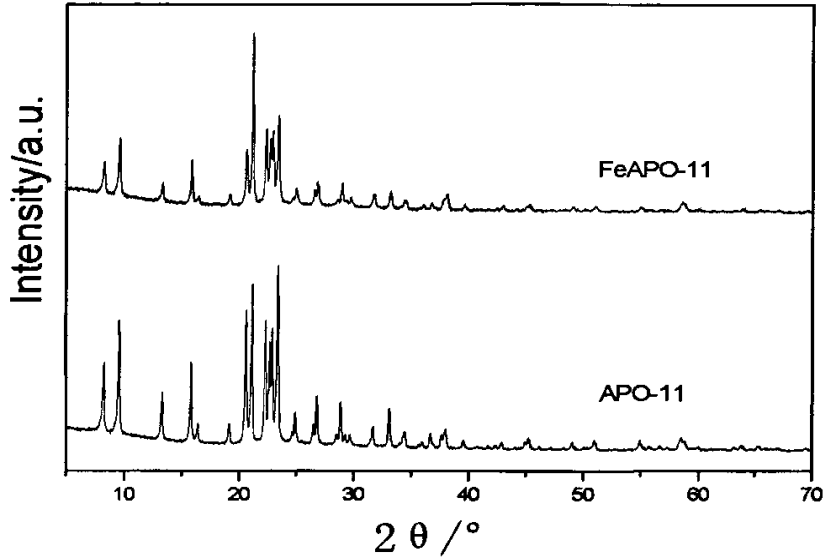


图 4.1 FeAPO-11 和 AlPO₄-11 的 X 射线衍射图

Fig. 4.1 XRD of molecular sieves

表 4.1 FeAPO-11 和 AlPO₄-11 的 X 射线衍射数据表

Table. 4.1 XRD data of FeAPO-11 and AlPO₄-11

FeAPO-11			AlPO ₄ -11		
2θ	d(Å)	100*I/I ₀	2θ	d(Å)	100*I/I ₀
8.2622	10.70167	18.30	8.2234	10.75204	37.11
9.6331	9.18153	32.91	9.5733	9.23882	62.40
13.3863	6.61452	10.90	13.3291	6.64280	26.05
15.8679	5.58524	25.29	15.8189	5.60242	43.70
16.4614	5.38516	4.72	16.4019	5.40458	10.33
19.1912	4.62489	5.56	19.1299	4.63956	10.80
20.6300	4.30547	32.76	20.5736	4.31715	74.17
21.1721	4.19644	100.00	21.0983	4.21096	88.58
22.3405	3.97955	44.46	22.2637	3.99309	68.59
22.7089	3.91582	39.44	22.6381	3.92790	56.86
22.9333	3.87800	44.13	22.8674	3.88903	64.24

FeAPO-11 分子筛和 AlPO₄-11 分子筛的 XRD 谱图基本相同，从 XRD 数据表(表 4-1)中

可以看出, 给出数据只是在某些 2θ 值时峰强度有所不同, 且 FeAPO-11 分子筛的衍射峰有略微地右移, 这说明铁取代 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 后生成的分子筛仍是 AEL 型骨架结构。某些 2θ 值时峰强度的不同以及衍射峰的位移的原因可能是由于 FeO_4 四面体中 Fe-O 的共价半径要比 Al-O 共价半径大, 铁原子的存在改变了各晶面附近的化学微环境, 使得晶胞常数变大, 或使分子筛内非骨架物种增加, 从而改变各晶面生长速率, 而且谱图上没有出现杂质峰。这说明铁原子能进入骨架, 但完全进入骨架有一定的难度。

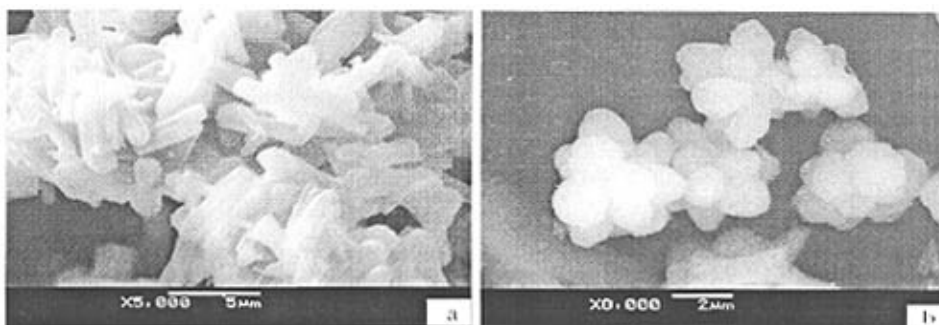


图 4.2 FeAPO-11 和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的 SEM 照片

Fig. 4.2 The SEM micrograph of $\text{AlPO}_4\text{-11}$ and FeAPO-11

a. FeAPO-11; b. $\text{AlPO}_4\text{-11}$

图 4-2 分别是 FeAPO-11 分子筛和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛的 SEM 照片。从图 4-2 可以看出, FeAPO-11 分子筛晶粒分布较均匀, 晶型以长方体为主且纯度较高, 杂晶很少; 由图 4-2 可以看出两者的表现形貌有很大的不同。这说明由于铁的引入, 分子筛的骨架结构未发生巨变(仍主要为 AEL 骨架结构), 但其晶粒聚集状态发生了显著变化。显然, 杂原子的介入对 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛晶体的生长有很大影响。

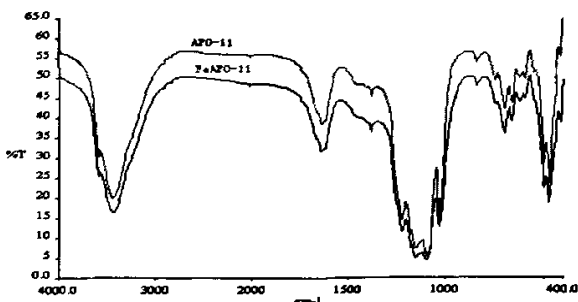


图 4.3 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 和 FeAPO-11 的红外光谱图

Fig.4.3 FTIR spectra of $\text{AlPO}_4\text{-11}$ and FeAPO-11

图 4-3 是 FeAPO-11 分子筛和 AlPO₄-11 分子筛的红外光谱图。由图可以看出, 在 1362~733cm⁻¹、712~669cm⁻¹、545cm⁻¹ 三个波段都是磷酸铝分子筛的特征谱带。1362 cm⁻¹、1121cm⁻¹、733cm⁻¹、是骨架内部连接的 P-O-Al 反对称伸缩振动, 712cm⁻¹ 和 669cm⁻¹ 是内部连接的四面体 P-O-Al 对称伸缩振动, 在 545cm⁻¹ 的是磷酸铝特有的骨架振动。与 AlPO₄-11 分子筛的谱图相比, FeAPO-11 分子筛的红外吸收峰向低波数方向偏移, 这是因为 Fe 取代了 Al, 而 Fe³⁺ 半径大于 Al³⁺ 的半径, 随离子半径的增大, 红外吸收峰的波数会减小^[101]。

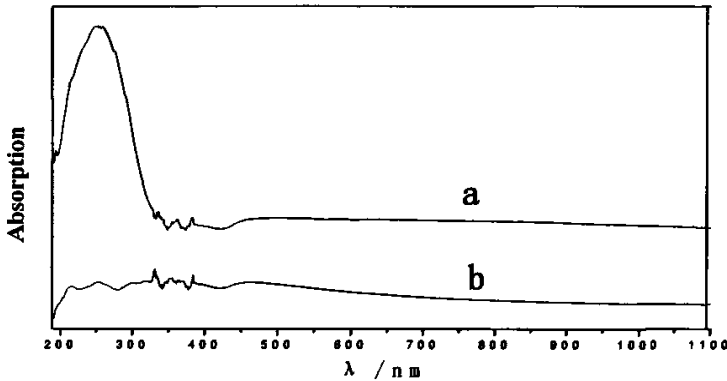


图 4.4 FeAPO-11 和 AlPO₄-11 的紫外漫反射谱图

Fig. 4. 4 UV of molecular sieves

a. FeAPO-11; b. AlPO₄-11

FeAPO-11 分子筛和 AlPO₄-11 分子筛的紫外漫散射谱图见图 4-4。由图 4-4 可以看出, 与 AlPO₄-11 分子筛相比, FeAPO-11 分子筛的谱图在 241 nm 处有特征吸收峰出现, 根据以前的报道可知, 此吸收峰属于铁原子的骨架特征吸收峰^[102], 说明铁原子已经引入分子筛骨架中。

图 4-5 为以吡啶(Py)为探针测试 FeAPO-11 分子筛酸性的 FT-IR 谱。从图 4-5 中可以看出, 纯的吡啶在 1437 cm⁻¹ 处显示出特征吸收的单峰; 当吡啶与 FeAPO-11 分子筛作用后, 此特征吸收峰向高波段发生位移, 这个结果说明 FeAPO-11 分子筛具有 Lewis 酸性, 而且在苯直接氧化的过程中 Lewis 酸中心比 Brønsted 酸中心更具催化活性。

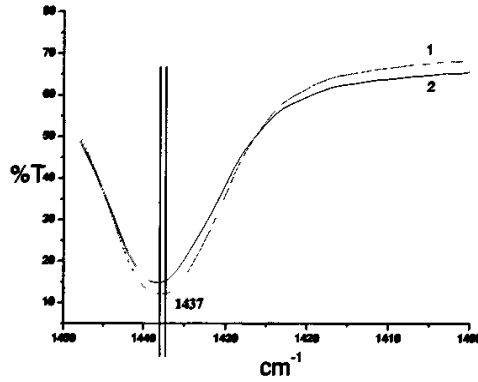


图 4.5 吡啶的红外谱图

Fig. 4.5 FT-IR spectra of samples using pyridine as probe

1 FT-IR spectra of pure pyridine; 2 FT-IR spectra of pyridine adsorption on FeAPO-11

4.2.5 FeAPO-11 合成工艺条件的改进

上述合成的样品通过电镜照片可以看到,其晶貌成长的不是很完美,有一定的缺陷,为了达到完美的晶貌,我们在此晶化条件的基础上,在晶化过程中加入 4%(质量分数)的晶种 AlPO₄-11,结果证明,晶貌得到了明显的改善。

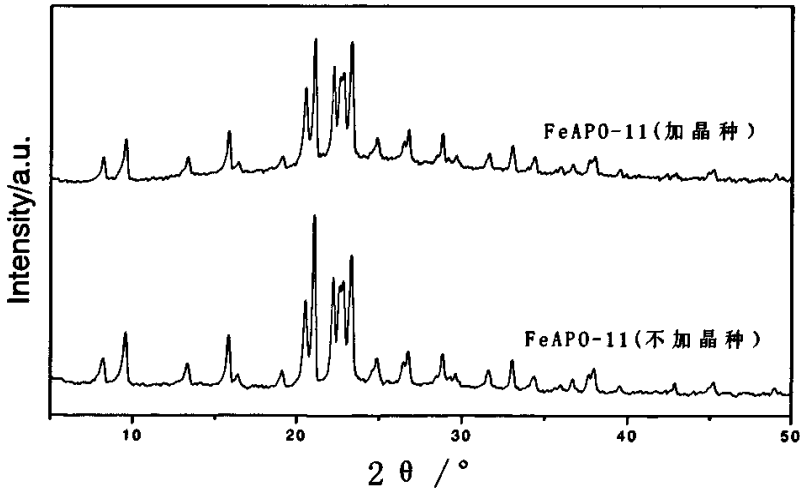


图 4.6 FeAPO-11 和 AlPO₄-11 的 X 射线衍射图

Fig. 4.6 XRD of molecular sieves

如图所 4-6 示, 加晶种后合成出的样品与不加晶种合成的 FeAPO-11 的 XRD 谱图基本相同, 都是 AEL 型骨架, 说明加晶种后合成出的样品依然是 FeAPO-11 分子筛。图 4-7 是不加晶种和加晶种后合成的 FeAPO-11 分子筛的电镜照片, 从图中可以看出, 加晶种后合成出的 FeAPO-11 分子筛形状更加规则, 表面几乎无杂质, 晶貌确实得到了明显的改善

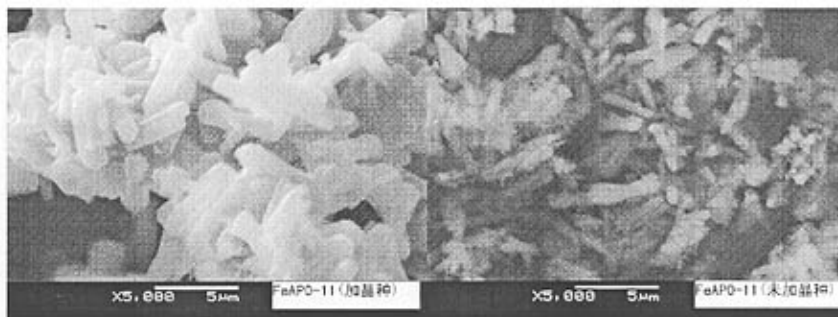


图 4.7 FeAPO₄-11 的 SEM 照片
Fig. 4.7 The SEM micrograph of FeAPO₄-11

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同铁源对 FeAPO-11 合成的影响

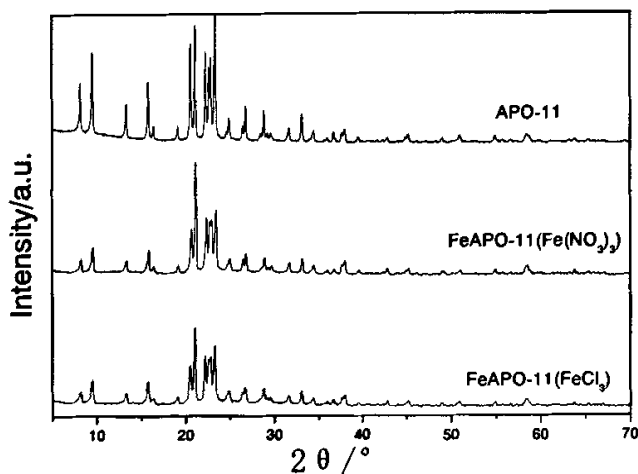


图 4.8 FeAPO-11 和 AlPO₄-11 的 X 射线衍射图

Fig. 4.8 XRD of molecular sieves

图 4-8 为分别以 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源合成的 FeAPO-11 和 AlPO_4 -11 的 XRD 谱图。由图可知, 分别以 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源合成的 FeAPO-11 和 AlPO_4 -11 的 XRD 谱图基本相同, 都是 AEL 型结构。从图中还可以看出, 由于引进杂原子的原因, 掺杂 Fe 原子的分子筛的结晶度有明显的下降。图 4-9 为分别以 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源合成的 FeAPO-11 的电镜照片。从图中可以看出, 两种铁源合成出的 FeAPO-11 的形貌是一致的, 都是团簇在一起的长条形小棒。

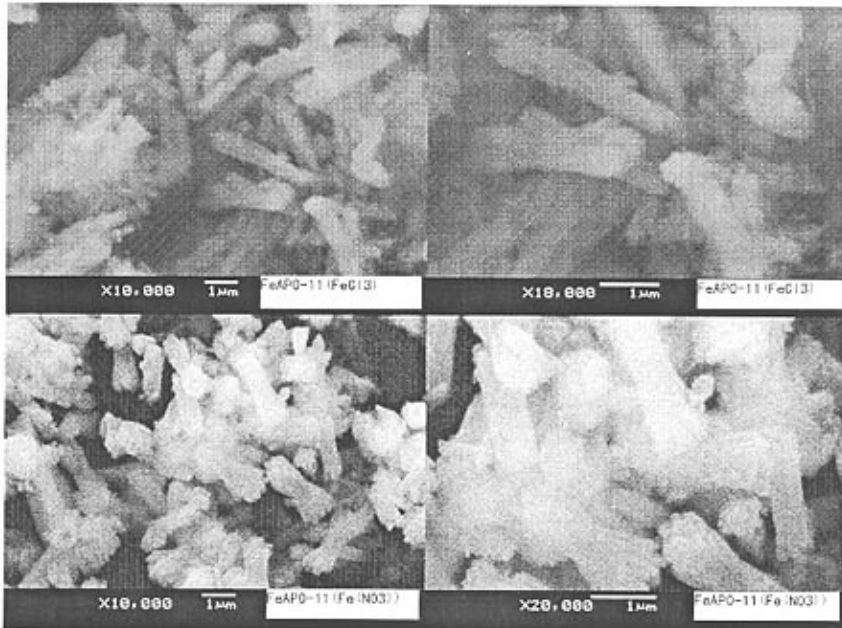


图 4.9 FeAPO₄-11 的 SEM 照片

Fig. 4.9 The SEM micrograph of FeAPO₄-11

图 4-10 为分别以 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源合成的 FeAPO-11 和 AlPO_4 -11 的紫外漫反射谱图。由图可知, 与 AlPO_4 -11 分子筛相比, FeAPO-11 分子筛的谱图在 241 nm 处有特征吸收峰出现, 根据以前的报道可知, 此吸收峰属于铁原子的骨架特征吸收峰^[102], 说明铁原子已经引入分子筛骨架中。以 FeCl_3 为铁源合成的 FeAPO-11 分子筛的吸收峰比以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源合成的 FeAPO-11 的吸收峰更强烈, 说明以 FeCl_3 为铁源更容易把 Fe 原子引入到分子筛的骨架上。

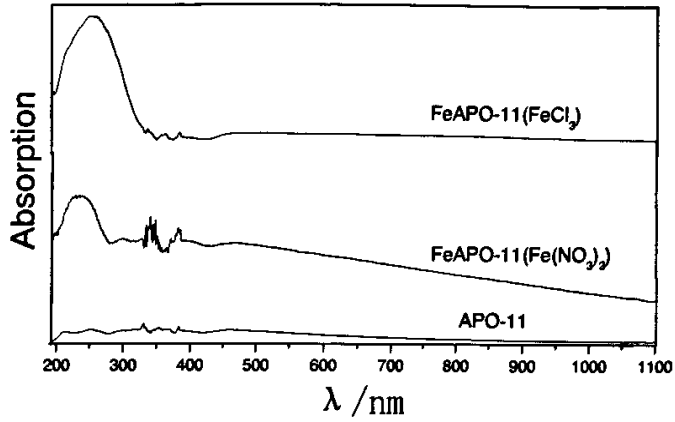


图 4.10 FeAPO-11 和 APO-11 的紫外漫反射谱图

Fig. 4.10 UV of molecular sieves

4.3.2 铁量对 FeAPO-11 分子筛合成的影响

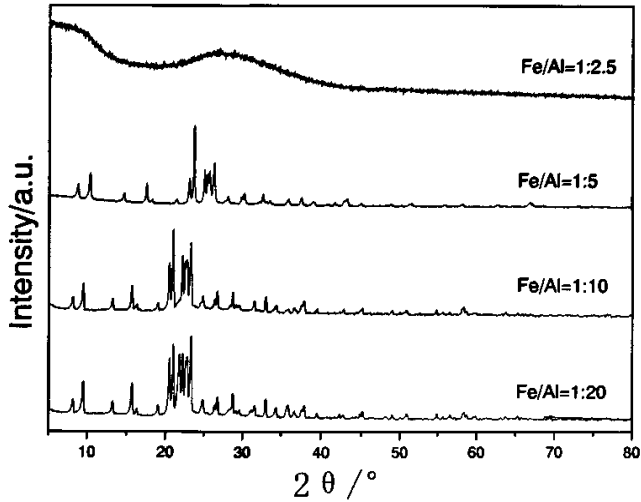


图 4.11 不同 Fe 量合成的样品的 X 射线衍射图

Fig. 4.11 XRD of samples about different Fe quantum

首先考察了掺杂的铁量对 FeAPO-11 合成的影响。图 4-11 为磷铝比为 2:1, 晶化温度 150 °C, 晶化时间 18 h 下不同铁量对分子筛合成过程影响的 XRD 谱图。由图可见, 当 Fe/Al 比为 1:2.5 时, 产物为无定型结构; 当 Fe/Al 比达到 1:5 时, 产物为 AlPO₄-11 结构, 并随着掺杂 Fe 量的减少, 产物的结晶度增高; 上述结果说明, 掺杂的 Fe 量会影响产物结构的形成。

4.3.3 晶化时间对 FeAPO-11 分子筛合成的影响

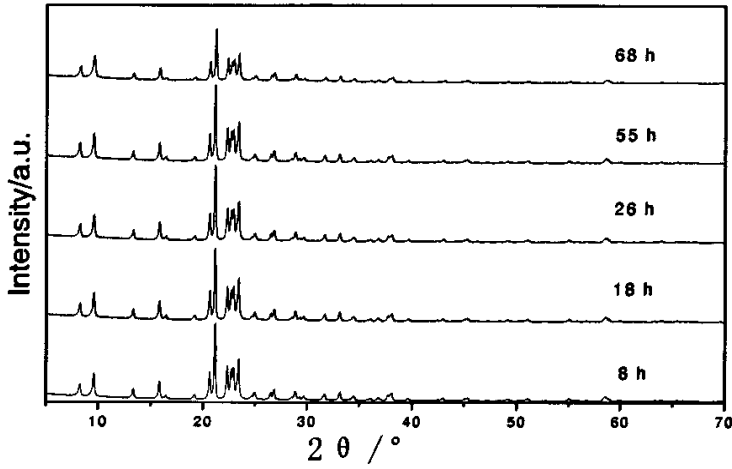


图 4.12 不同晶化时间合成的样品的 X 射线衍射图

Fig. 4.12 XRD of samples about different crystallization times

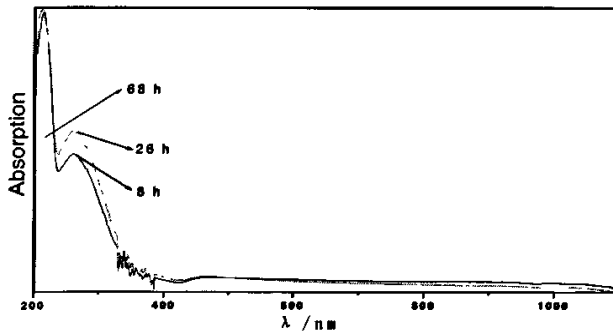


图 4.13 不同晶化时间合成的样品的紫外漫反射谱图

Fig. 4.13 UV of sampes about different crystallization times

其次考察了磷铝比 2:1，晶化温度 150 °C 下晶化时间对离子热合成分子筛的影响。入图 4-12 所示，当晶化时间达到 8 h 时，产物为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 结构，随着晶化时间的延长，一直到 68 h 时，产物都为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 结构。图 4-13 为不同晶化时间下合成样品的紫外漫反射谱图。从图中可以看出，晶化时间为 26 h 的样品的吸收峰明显比晶化时间为 8 h 的样品的吸收峰强烈，说明随着晶化时间的延长，Fe 原子进入骨架的量也跟着增加。

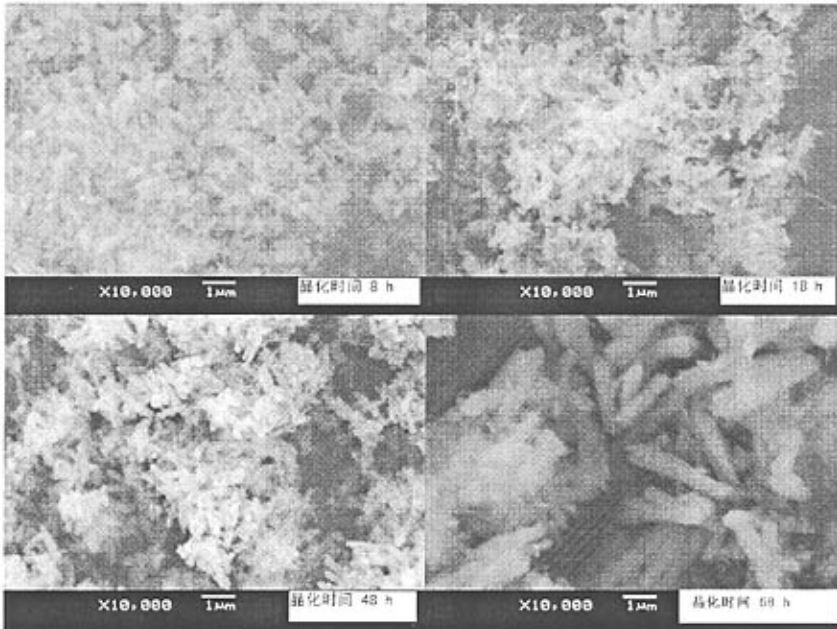


图 4.14 不同晶化时间下合成样品的 SEM 照片

Fig. 4.14 The SEM micrograph of samples about different crystallization times

图 4-14 为不同晶化时间下合成样品的 SEM 照片。图中分别给出了 8 h、18 h、48 h 和 68 h 下合成样品的 SEM 照片，可以看出，随着晶化时间的延长，样品的形貌不断成长地过程，由不规则到规则。说明晶化时间越长，样品的形貌生长地越好。

4.3.4 磷铝比对 FeAlPO-11 分子筛合成的影响

进一步考察了晶化温度 150 °C，晶化时间 18 h 下磷铝比对离子热合成分子筛结构的影响。如图 4-15 所示，当磷铝比为 1:1 时，合成的产物为无定型；当磷铝比达到 1.5:1 时，产物为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 结构，并随着磷铝比的增加，一直达到 2.5:1 时，产物都为 $\text{AlPO}_4\text{-11}$

结构。图 4-16 为不同磷铝比下合成样品的紫外漫反射谱图。从图中可以看出，当磷铝比为 1.5:1 时，样品的铁吸收峰最强烈；而磷铝比为 2.5:1 时，样品的铁吸收峰最弱。说明随着磷铝比的下降，样品中的铁量相反会增加。

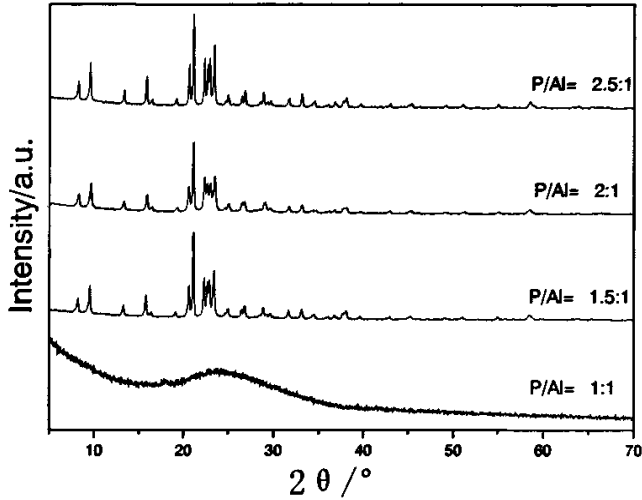


图 4.15 不同磷铝比合成的样品的 X 射线衍射图
Fig. 4.15 XRD of samples about different P/Al

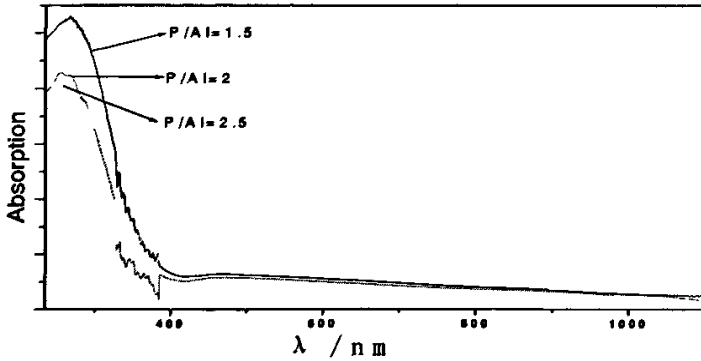


Fig. 4.16 UV of sampes about different P/Al

4.3.5 FeAlPO-11 分子筛的催化活性(苯羟基化反应)

金属磷酸铝分子筛骨架中除了磷氧四面体和铝氧四面体外，还有金属与氧的配位四

面体，因此较 APO-11 有更活泼的催化氧化能力。尤其是掺铁的磷酸铝分子筛和 TS-1 相似，具有中性骨架和四配位的铁，且孔径大小可以调整，在大分子的催化氧化方面有很广泛的前景。因此我们把 FeAPO₄-11 应用于苯直接氧化生成苯酚的反应中。

4.3.5.1 苯直接羟基化制备苯酚

将 0.18g 催化剂 FeAPO-11 分子筛，苯 45mmol 分别置于 50ml 圆底烧瓶中，装好装置，缓慢升温到所需要的反应温度再将所需剂量的 50mmol H₂O₂ (30%) 和 15ml 乙腈混合溶液装入到恒压滴液漏斗中。待反应温度稳定后，在常压下，滴加过氧化氢和乙腈的混合液到圆底烧瓶中，大约 30min 滴加完毕后开始计时，升温至 70 °C 反应 6 h。反应完毕，取上层液体物质进行气相色谱定量分析，分别以甲苯和环己酮为内标物来定量分析反应结束后反应体系中苯和苯酚的含量。反应装置如图 4-17。

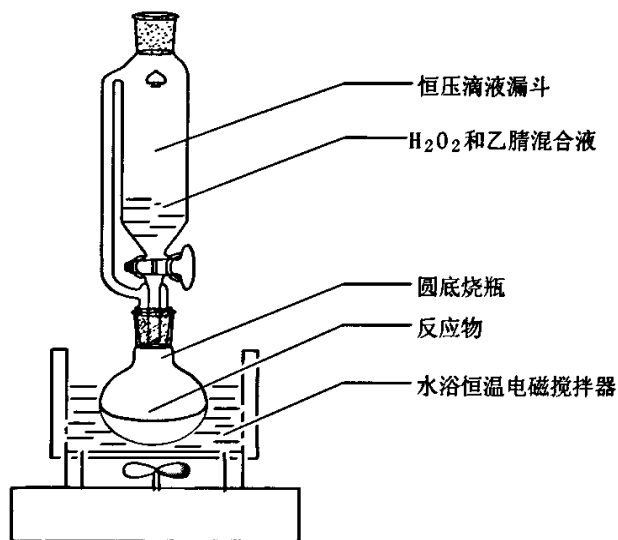


图 4.17 苯直接氧化反应的装置图

Fig. 4.17 the equipment of hydroxylation reaction of benzene to phenol

4.3.5.2 气相色谱条件及校正因子

毛细管柱

载气：高纯氮气

氧源：压缩空气

燃烧气：高纯氢气

汽化室温度：200°C

柱温：120°C

检测器温度：200℃

氢气来源：高纯氢气发生器

尾气排放：排空

数据处理：色谱工作站

进样量：5 μL

计算方法：内标法

内标物：甲苯，环己酮

所谓内标法是将一定量的纯物质作为内标物，加入到准确称量的试样中，根据被测物和内标物的质量及其在色谱上相应的峰面积比，求出某组分的含量。例如要测定试样中组分 i（质量为 m_i ）的质量分数 w_i ，可于试样中加入质量为 m_s 的内标物，试样质量为 m ，则

$$n_i = f_i A_i$$

$$m_s = f_s A_s$$

$$m_i/m_s = A_i f_i / A_s f_s$$

$$m_i = (A_i f_i / A_s f_s) \cdot m_s$$

$$w_i = (m_i/m) \times 100\% = (A_i f_i / A_s f_s) \cdot (m_s/m) \times 100\%$$

一般常以内标物为基准，则 $f_s = 1$ ，此时计算可简化为

$$w_i = (A_i/A_s) \cdot (m_s/m) \cdot f_i \times 100\%$$

由上述计算式可以看到，本法是通过内标物及欲测组分的峰面积的相对值来进行计算的，因而由于操作条件变化引起的误差，都将同时反映在内标物及欲测组分上而得到抵消，所以可得到较准确的结果。这是内标法的主要优点，在很多仪器分析上得到应用。

内标物的选择是很重要的。它应该是试样中不存在的纯物质；加入的量应接近于被测组分；同时要求内标物的色谱峰位于被测组分色谱峰附近，或几个被测组分色谱峰的中间，并与这些组分完全分离；还应注意内标物于欲测组分的物理及物理化学性质（如挥发度、化学结构、极性以及溶解度等）相近，这样当操作条件变化时，更有利于内标物及欲测组分作均匀的变化。

此法优点是定量较准确，而且不像归一法有使用上的限制，但每次分析都要确称取试样和内标物的质量，因而它不宜于作快速控制分析。

内标物质的选择：在苯氧化成苯酚这一反应体系中，由于苯与苯酚的物理化学性质相差很大，并且在反应体系中苯和苯酚的含量也相差和多，因此经过反复实验研究最终确定，使用甲苯标定反应物中苯的含量，环己酮标定反应体系中苯酚的含量。

内标校正因子 f 的确定过程：分别取与反应体系苯和苯酚几乎相同的甲苯和环己酮进行内标因子校正。每个内标样测试三次，取平均值为内标因子。计算结果如表 4-1 到

表 4-3 中。

表 4.1 1 号标准样实验数据

Tab 4.1 No 1 experimental data

试剂	含量	校正因子计算公式
乙腈	10ml	
苯	0.742g (0.85ml)	$f_1 = m_{\text{苯}} A_{\text{甲}} / m_{\text{甲}} A_{\text{苯}}$
甲苯	0.648g (0.75ml)	
苯酚	0.164g	$f_2 = m_{\text{酚}} A_{\text{环}} / m_{\text{环}} A_{\text{酚}}$
环己酮	0.378g (0.4ml)	
	$f_1 = 1.0254$	$f_2 = 0.9843$

表 4.2 2 号标准样实验数据

Tab 4.2 No 2 experimental data

试剂	含量	校正因子计算公式
乙腈	10ml	
苯	0.655g (0.75ml)	$f_1 = m_{\text{苯}} A_{\text{甲}} / m_{\text{甲}} A_{\text{苯}}$
甲苯	0.648g (0.75ml)	
苯酚	0.272g	$f_2 = m_{\text{酚}} A_{\text{环}} / m_{\text{环}} A_{\text{酚}}$
环己酮	0.378g (0.4ml)	
	$f_1 = 1.0038$	$f_2 = 1.0380$

表 4.3 3 号标准样实验数据

Tab 4.3 No 3 experimental data

试剂	含量	校正因子计算公式
乙腈	10ml	
苯	0.567g (0.65ml)	$f_1 = m_{\text{苯}} A_{\text{甲}} / m_{\text{甲}} A_{\text{苯}}$
甲苯	0.648g (0.75ml)	
苯酚	0.368g	$f_2 = m_{\text{酚}} A_{\text{环}} / m_{\text{环}} A_{\text{酚}}$
环己酮	0.378g (0.4ml)	
	$f_1 = 1.0153$	$f_2 = 1.0933$

计算得苯对甲苯的相对校正因子的平均值为： $f_1 = (1.0254 + 1.0038 + 1.0153) / 3 = 1.0148$ ；苯酚对环己酮的相对校正因子的平均值为： $f_2 = (0.9843 + 1.0380 + 1.0933) / 3 = 1.0385$ 。再利用公式 $W_i = (A_i / A_s) \cdot (m_s / m) \cdot f_i \times 100\%$ 可以计算出反应后体系中苯和苯酚的含量，最后由公式：苯的转化率 (%) = $(1 - \text{产物中苯含量} / \text{反应物中苯含量}) \times 100\%$ 和苯酚的选择性 (%) = $(\text{产物中苯酚含量} / \text{产物总量}) \times 100\%$ 可计算出反应物苯的转化率和目标产物苯酚

的选择性。

4.3.5.3 苯的羟基化反应

表 4-4 是不同催化剂样品在苯羟基化反应中的催化性能。由表 3 可以看出, 在苯的羟基化反应中, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛没有活性; 而 FeAPO-11 分子筛有一定的活性, 且选择性很高, 随着 Fe/Al 比的增大, 选择性仍然很高, 活性略有提高。

表 4.4 不同的催化剂样品在苯羟基化反应中的催化活性

Table. 4.4 Catalytic performance of different catalyst samples in benzene hydroxylation

Catalyst	Conversion of benzene (%)	Selectivity of phenol (%)
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	—	—
$\text{FeAPO-11}(\text{Fe/Al}=1:10)$	0.93	100.0
$\text{FeAPO-11}(\text{Fe/Al}=1:5)$	1.24	100.0

Reaction conditions: $n(\text{C}_6\text{H}_6)=45$ mmol, $n(\text{C}_6\text{H}_6)/n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:1.2$, $m(\text{cat})=180$ mg, $T=70$ °C, $t=6$ h

4.4 本章小节

通过离子热方法合成 FeAPO-11 分子筛的合成研究、表征以及分析, 可以得出如下结论:

1) 以 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液为溶剂和模板剂, 在晶化时间 68 h, 晶化温度 150 °C 条件下可以得到纯晶相结晶度很好的 FeAPO-11 分子筛结构, 加晶种后, 形貌得到明显的改善。

2) 通过对不同 Fe 源、Fe 源用量、磷铝比以及晶化时间的考察, 发现分别以 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源, 在铁铝比 1:5 以下, 晶化时间 8-68 h, 磷铝比 1.5:1-2.5:1 的条件下, 合成出了 $\text{FeAPO}_4\text{-11}$ 分子筛。

3) 以 $\text{FeAPO}_4\text{-11}$ 分子筛为催化剂进行了苯直接羟基化得到了苯酚, 证明了 $\text{FeAPO}_4\text{-11}$ 分子筛有一定的催化活性。

第五章 在离子液体中 MeAlPO₄-11 的合成、表征以及未知结构晶体的研究

5.1 前言

本论文还尝试了对 AlPO₄-11 分子筛进行改性研究,对引入铜原子、锰原子和镁原子进入分子筛骨架利用离子热合成方法合成 MeAlPO-11 分子筛进行了初步的探索。

我们在合成 FeAlPO-11 的前期过程中,合成出了一种未知结构的晶体,我们对其做了相关地考察,结果表明,这种未知结构的晶体没有太大的应用价值。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料

离子液体		实验室自制
异丙醇铝	化学纯	中国医药集体上海化学试剂公司
磷酸 (H ₃ PO ₄ %) ≥85%	分析纯	沈阳市联邦试剂厂
氢氟酸 (HF%) ≥40%	分析纯	沈阳市联邦试剂厂
丙酮 (≥99.5%)	分析纯	沈阳化学试剂厂
三氯化铁 (无水)	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
硝酸铁 (Fe(NO ₃) ₂ · 9H ₂ O)	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
二氯化钴 (CoCl ₂)	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
二氯化锰 (MnCl ₂ · 4H ₂ O)	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
硫酸铜 (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心

5.2.2 实验仪器

250ml 三口烧瓶	玻璃仪器
四氟乙烯搅拌棒	实验室加工
100ml 聚四氟乙烯合成釜	实验室加工
101-A 型电热鼓风干燥箱	吴江沪苏烘箱电炉制造有限公司

DW-1型多功能电动搅拌器	中国巩义市英峪予华仪器厂
SHZ-D(III)型循环水式真空泵	中国巩义市英峪予华仪器厂
HH-YS型恒温油水浴锅	中国巩义市英峪予华仪器厂
CX' Pert PRO型X射线衍射仪	荷兰 Philips 仪器公司
JSN-6460LV型扫描电子显微镜	日本电子公司

5.2.3 CoAPO-11 的合成

取 57 g [emim]Br 和 4.61 g H₃PO₄(85%)置于 250 ml 三口烧瓶中, 在 90 °C 下使离子液体完全熔化, 搅拌均匀后, 分批加入 4.08 g 异丙醇铝, 待其全部溶解后, 加入 0.260g 二氯化钴, 待其全部溶解后, 加入 0.2 g HF(40%), 升温至 150 °C, 晶化 18 h。晶化结束后, 待反应混合物自然冷却, 加入少量去离子水抽滤, 并用去离子水和丙酮多次淋洗滤饼, 干燥得白色固体。

5.2.4 MnAPO-11 的合成

取 57 g [emim]Br 和 4.61 g H₃PO₄(85%)置于 250 ml 三口烧瓶中, 在 90 °C 下使离子液体完全熔化, 搅拌均匀后, 分批加入 4.08 g 异丙醇铝, 待其全部溶解后, 加入 0.396g 二氯化锰, 待其全部溶解后, 加入 0.2 g HF(40%), 升温至 150 °C, 晶化 18 h。晶化结束后, 待反应混合物自然冷却, 加入少量去离子水抽滤, 并用去离子水和丙酮多次淋洗滤饼, 干燥得白色固体。

5.2.5 CuAPO-11 的合成

取 57 g [emim]Br 和 4.61 g H₃PO₄(85%)置于 250 ml 三口烧瓶中, 在 90 °C 下使离子液体完全熔化, 搅拌均匀后, 分批加入 4.08 g 异丙醇铝, 待其全部溶解后, 加入 0.500g 硫酸铜, 待其全部溶解后, 加入 0.2 g HF(40%), 升温至 150 °C, 晶化 18 h。晶化结束后, 待反应混合物自然冷却, 加入少量去离子水抽滤, 并用去离子水和丙酮多次淋洗滤饼, 干燥得白色固体。

5.2.6 MeAPO-11 的表征

采用 X 射线衍射仪、红外、扫描电子显微镜、紫外以及化学吸附等仪器来表征所合成的产物的结构。所有样品在进行测定前都经过干燥处理。

利用 Philips Co. X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行 X 射线粉末衍射分析 (XRD), 采用 Cu K α 辐射, $\lambda=0.15404\text{nm}$, 管压 40kV, 管流 40mA, 步进扫描, 步长 0.017° , 步扫时间 8.3s, 扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 70^\circ$ 。利用日本 JEOL 公司的 JSM-6460LV 型扫描电镜 (SEM, 20kV) 观察分子筛形貌, 放大倍数 1000~11000 倍。

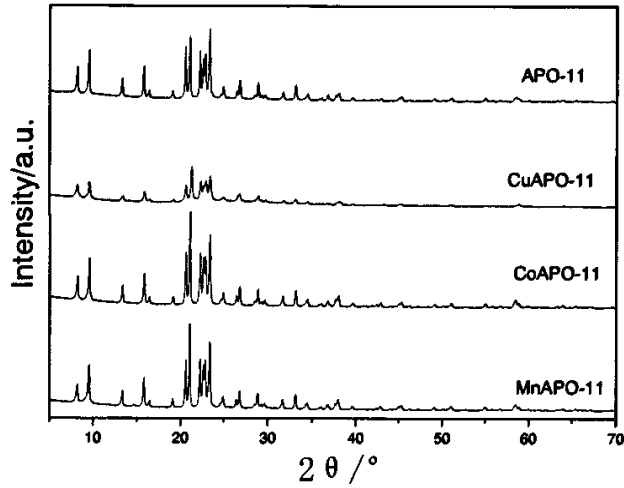


图 5.1 掺杂不同金属合成的样品的 X 射线衍射图

Fig. 5.1 XRD of samples about different Me

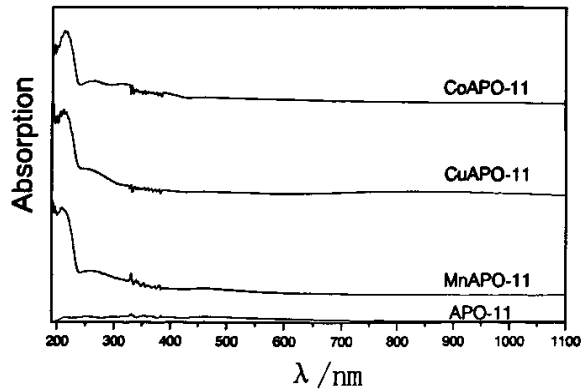


图 5.2 掺杂不同金属合成的样品的紫外漫反射谱图

Fig. 5.2 UV of samples about different Me

上图 5-1 为物料 (配比 15 $[\text{emim}]\text{Br}$: $2\text{H}_3\text{PO}_4$: $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$: 0.22HF) 在晶化温度 150°C , 晶化时间 68 h 下合成样品的 XRD 谱图。从图中可以看出合成的样品在 $2\theta = 8.05^\circ$, 9.4° 处以及 $20.4^\circ \sim 23.4^\circ$ 的范围内均出现 AEL 结构分子筛的特征峰, 显示所合成的样品具有 APO-11 分子筛的结构 (JSPDF 00-043-0563)。 (如图 5-1)

图 5-2 为掺杂不同金属合成的样品和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的紫外漫反射谱图。由图 5-2 可以看出, 与 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛相比, FeAlPO-11 分子筛的谱图在 241 nm 处有特征吸收峰出现, 根据以前的报道可知, 此吸收峰属于铁原子的骨架特征吸收峰^[102], 说明铁原子已经引入分子筛骨架中。

5.3 未知结构晶体的研究

在合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 和 FeAlPO-11 分子筛的过程中, 我们还合成出了一种未知结构的晶体, 由谱图得出, 该晶体为菱沸石结构, 经过实验证明, 该晶体热稳定性很差, 无实用价值。

5.3.1 未知结构晶体的物相分析

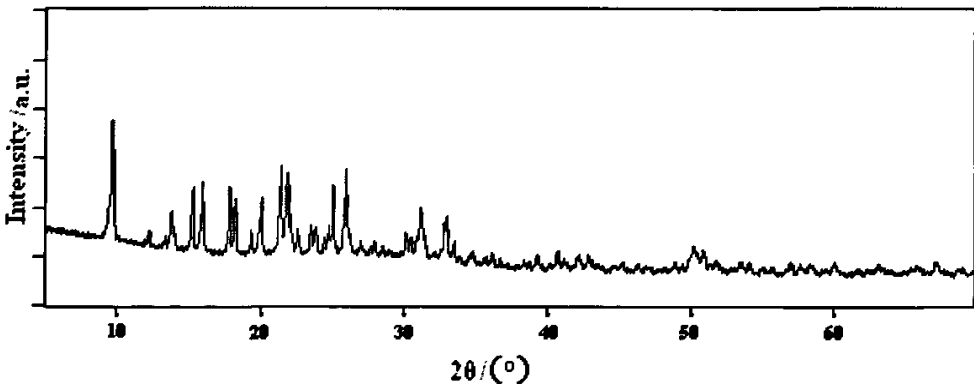


图 5.3 未知结构晶体的 X 射线衍射图

Fig. 5.3 XRD of unknown framework

上图为未知结构晶体的 XRD 谱图(如图 5-3)。从图中可以看出合成的样品在 $2\theta = 9.4^\circ$ 处以及 $20.4^\circ \sim 23.4^\circ$ 的范围内均出现 CHA 结构分子筛的特征峰, 显示所合成的样品为菱沸石结构。图 5-4 为未知结构晶体的 SEM 照片, 从图中可以看出, 该晶体没有形成很规则的形貌, 只是团聚在一起的小颗粒。

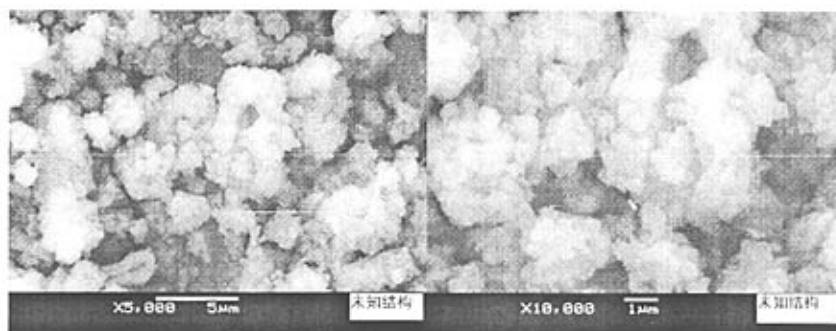


图 5.4 未知结构晶体的 SEM 照片

Fig. 5.4 SEM of unknown framework

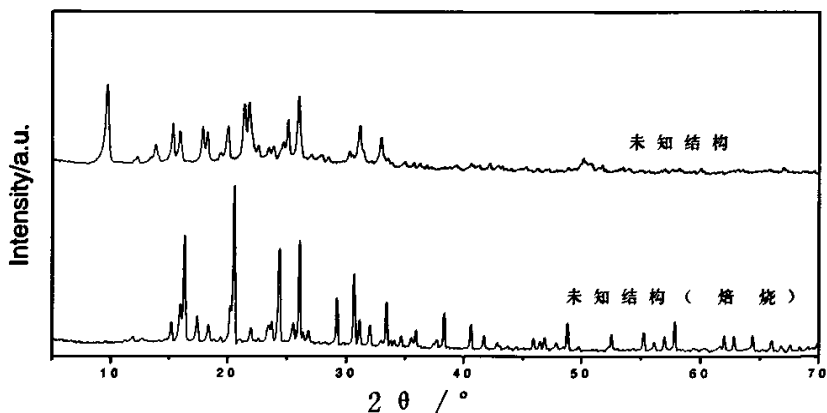


图 5.5 未知结构晶体的 X 射线衍射图

Fig. 5.5 XRD of unknown framework

为了测试该未知结构晶体的热稳定性，我们对该晶体做了焙烧实验。图 5-5 为未知结构晶体焙烧前后的 XRD 衍射图(焙烧条件：450°C, 8 h)。从图中可以看出，经过焙烧后的样品骨架已经坍塌，产物为致密的磷酸铝晶体。说明该未知结构晶体的热稳定性很差。

5.3.2 咪唑对形成未知结构晶体的影响

合成 FeAlPO-11 分子筛是以前期的 AlPO-11 的优化条件为基础， P/Al 、IL 的用量、晶化温度和 HF 的用量都是一致的，只是在合成 FeAlPO-11 的过程中有 Fe 的掺入和晶化

时间的延长。所以，我们在 Fe 量和晶化时间上进行考察，结果表明，这两个条件不是形成未知结构的原因。最后，我们考察了离子液体本身，实验结果表明由于离子液体纯度不够，含有大量未反应的咪唑，导致模板剂的结构发生变化，从而形成了这种未知结构。

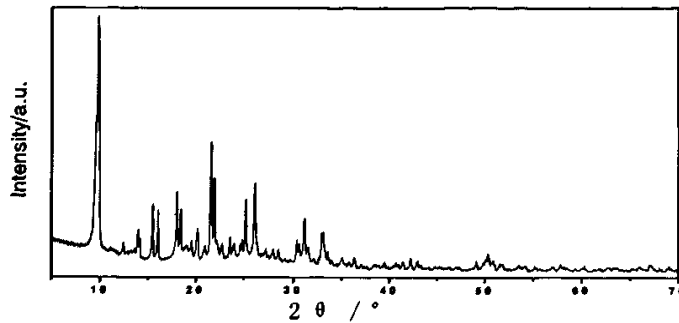


图 5.6 未知结构晶体的 X 射线衍射图

Fig. 5.6 XRD of unknown framework

如图 5-6 所示，此 XRD 衍射图显示的是在等量的咪唑和离子液体共同作为模板剂的条件下合成样品的结构。说明了由于模板剂中咪唑的引入，从而导致模板剂的结构发生变化，形成了这种未知结构。

5.4 本章小节

通过离子热方法合成 MeAPO-11 分子筛的合成研究、表征以及分析，并对未知结构进行了研究，可以得出如下结论：

1) 以 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液为溶剂和模板剂，在晶化时间 68 h，晶化温度 150 °C 条件下可以得到纯晶相结晶度较好的 MnAPO-11、CuAPO-11 和 CoAPO-11 分子筛结构，并通过 XRD、SEM、IR 以及 UV 等多种检测手段进行表征。

2) 通过对合成条件的考察得到，由于咪唑的过量，导致模板剂结构变化，从而形成一种未知结构晶体；XRD 谱图比较得知该晶体为 CHA 结构的菱沸石，实验结果表明，其热稳定性差，没有很大的实际应用价值。

结 论

本论文通过对离子液体热合成磷酸铝系列分子筛这一领域的研究, 得出了如下主要结论, 并且以后的工作进行了展望。

1. 制备了 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 $[C_2mim]Br$ 离子液体, 并通过红外光谱、紫外光谱和电化学分析等检测手段对其进行了详细的表征。
2. 以 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 $[C_2mim]Br$ 离子液体为溶剂和模板剂, 在晶化时间 18 h, 晶化温度 $150^{\circ}C$ 的条件下, 可以合成得到纯晶相结晶度较高的 $AlPO_4-11$ 分子筛。产物分离处理简单, 且离子液体重复使用多次均可得到纯晶相分子筛结构。通过对离子液体用量、磷铝比、矿化剂氢氟酸、晶化时间以及晶化温度的考察, 发现在磷铝比为 2-3, 离子液体与铝源的摩尔比为 10-20, HF 酸用量为 0.1-0.3 g, 晶化温度 $140-160^{\circ}C$, 晶化时间 14-48 h, 合成的产物为 $AlPO_4-11$ 分子筛。
3. 分别以 $FeCl_3$ 和 $Fe(NO_3)_3$ 为铁源, 以 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 $[C_2mim]Br$ 离子液体为溶剂和模板剂, 在晶化时间 68 h, 晶化温度 $150^{\circ}C$ 的条件下, 我们合成得到了 $FeAlPO_4-11$ 分子筛。并通过添加少量的晶种使 $FeAlPO_4-11$ 分子筛的形貌得到了明显的改善, 通过条件实验, 我们在铁铝比 1:5 以下, 晶化时间 8-68 h, 磷铝比 1.5:1-2.5:1 的条件下, 合成出了 $FeAlPO_4-11$ 分子筛。

我们以合成得到的 $FeAlPO_4-11$ 分子筛为催化剂, 对苯进行羟基化反应得到了苯酚, 证明了 $FeAlPO_4-11$ 分子筛有一定的催化活性。

4. 在掺杂 Fe 原子的基础上, 我们还以其他金属为金属源, 以 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 $[C_2mim]Br$ 离子液体为溶剂和模板剂, 在晶化时间 68 h, 晶化温度 $150^{\circ}C$ 的条件下, 合成得到了 $CoAlPO_4-11$ 、 $MnAlPO_4-11$ 和 $CuAlPO_4-11$ 分子筛。

此外, 我们还对未知结构晶体进行了研究, 由于离子液体纯度不够, 含有大量未反应的咪唑, 导致模板剂的结构发生变化, 从而形成了这种未知结构。该未知结构晶体为 CHA 结构的菱沸石, 其热稳定性差, 无实际应用价值。

综上所述, 本论文应用一种新的分子筛合成方法, 离子液体热合成法合成了具有 AEL 结构的 $AlPO_4-11$ 和 $MeAlPO_4-11$, 并进行了表征。系统地研究了晶化条件、原料组成等因素对晶化产物的影响, 从中得出了一些有益的结论。还以 $FeAlPO_4-11$ 分子筛为催化剂, 对苯进行羟基化反应得到了苯酚。尽管其中某些反应的结果不尽人意, 但至少为我们以后研究离子液体热合成提供了一些思路。

参考文献

- [1] 李汝雄. 绿色溶剂—离子液体的合成与应用, 第1版, 北京: 化学工业出版社, 2004, 5~9.
- [2] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green. Chem.*, 2001, 3(4): 156~164.
- [3] Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, 1999, 99(8): 2071~2083.
- [4] Denise A, Hussey C L, Sedden K R, et al. Room-temperature ionic liquid as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes. *Nature*, 1994, 323(16): 615~616.
- [5] Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, et al. Althy-limidazolium Chloroaluminate Melts, A New Class of Room Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry Spectroscopy and Systhesis. *Inorg. Chem.*, 1982, 21: 1263~1268.
- [6] Wilks J S, Zaworwtko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commn.*, 1992, 13: 965~967.
- [7] 顾彦龙, 石峰, 邓友全. 室温离子液体: 一类新型的软介质和功能材料. 科学通报, 2004, 49(6): 515~521.
- [8] 杨雅立, 王晓化, 寇元等. 不断壮大的离子液体家族. 化学进展, 2003, 15(6): 471~476.
- [9] 刘卉, 陶国宏, 邵元华等. 功能化的离子液体在电化学中的应用. 化学通报, 2004, 11: 795~801.
- [10] Elaiwi A, Hitchcock P B, Sedden K R, et al. Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 21: 3467~3472.
- [11] Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B, et al. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 4988~4992.
- [12] Gordon C M, Holbrey J D, Kennedy A R, et al. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(12): 2627~2636.
- [13] Boon J A, Levisky J A, Pflug J L, et al. Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *J. Org. Chem.*, 1986, 51: 480~483.
- [14] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.*, 1996, 35(5): 1168~1178.
- [15] Kakiuchi T, Tsujioka N. Cyclic voltammetry of ion transfer across the polarized interface between the organic molten salt and the aqueous solution. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5(3): 253~256.
- [16] Huddlestou J G, Willauer H D, Rogers R D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chem. Commun.*, 1998, 16: 1765~1766.
- [17] Sheng D, Ju Y H, Barnes C E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using

- room-temperature ionic liquids. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1999, 8: 1201~1202
- [18] Armstrong D W, Anderson J L. High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography. *Anal Chem*, 2003, 75(18): 4851-4858.
- [19] 黄晓玲, 白金泉, 陈秋月. 离子液体的设计合成[J]. 化工新型材料, 2005, 33 (1) :39~42
- [20] Fuller J, Carlin R T, Long D, et al. Structure of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium hexafluoro phosphate, made for room temperature molten salts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 299~301.
- [21] Koch V R, Milleer L L, Osteryoung R A. Electroinitiated Friedel-Crafts Transalkylations in a Room-Temperature Molten-Salt Medium. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98 (17): 5277~5284.
- [22] Robonson J, Osteryoung R A. An Electrochemical and Spectroscopic study of some Aromatic Hydrocarbons in the room temperature Molten Salts System Aluminum Chloride-n-Butylpyridinium Chlorid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 102(2): 323~327.
- [23] Ronald A C, Lowell A K, Richard E L, et al. Electric Conductivity and Viscosity of Several N-alkylpyridinium Halides and Their Mixtures With Aluminum Chlorid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 126(10): 1644~1647.
- [24] Hussey C L, King L A, Carpio R A. The electrochemistry of copper in a room temperature acidic chloroaluminate melt. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126(6): 1029~1034.
- [25] Hussey C L, Laher T M. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Cobalt (II) in Molten Aluminum Chloride-N-Butyl-pyridinium Chlorid. *Inorg. Chem.*, 1981, 112(20): 4201~4206.
- [26] Robinson J, Osteryoung R A. An Investigation into Electrochemical Oxidation of Some Aromatic Amines in the Room-Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n- Butylpyridinium Chlorid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102(13): 4415~4440.
- [27] Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, et al. Alkyl-imidazolium Chloro aluminate Melts, A New Class of Room Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry Spectroscopy and Synthesis. *Inorg. Chem.*, 1982, 21: 1263~1268.
- [28] 凌国平, 逢清强. 室温熔盐电镀的新进展. 化学通报, 2000, 4: 35.
- [29] Christopher J A, Martyn J G, Roberts, et al. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquid. *Chem. Commun.*, 1998, 19(7): 2097~2098.
- [30] Denise A, Hussey C L, Sedden K R, et al. Room-temperature ionic liquid as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes. *Nature*, 1994, 323(16), 615~616.
- [31] Fuller J, Carlin R T, Osteryoung R A. A. Electrochemical Studies of Chromium (III) and Chromium (II) Chloride Complexes in Basic Aluminum Chloride-1-Methyl -3- ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salts. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 3881~3885.
- [32] Akihiro N V. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochimica. Acta*, 2000, 45: 1265~1270.
- [33] Elaiwi A, Hitchcock P B, Sedden K R. Hydrogen Bonding in Imidazolium Salts and its Implications for Ambient Temperature Halogenoaluminate (II) Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.*, 1995,

- 3467~3471.
- [34] Pierre B, Ddias A P, Nicholus P K, et al. Hydrophobic, Highly conductive ambient temperature molten salt. *Inorg. Chem.*, 1996, 35: 1186~1178.
- [35] Anna S L, John D H, Fook S T, et al. Designing Ionic Liquids, Imidazolium Melts with Inert Carborane Anion. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(14): 7264~7272.
- [36] Leone A M, Weatherly S C, Williams M E. An Ionic Liquid Form of DNA, Redox-Active Molten Salts of Nucleic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(2): 218~222.
- [37] Ohno H, Nishimura N. Ion conductive characteristics of DNA film containing ionic liquids. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(4): 168~170.
- [38] Zulfiqar F, Kitazume T. Lewis acid-catalyzed sequential reaction in ionic liquid. *Green. Chem.*, 2000, 2(6): 296~297.
- [39] Tames H D, AndKerri J, Forrester J. Thazolium-ion based orgnic ionic liquids (QILs), novel QILs which promote the benzoin condensatio. *Tetrahedron Letters*, 1999, 40, 1621~1622.
- [40] Abbott A P, Lapper G, David D L, et al. Preparation of novel, moister-stable, Lewis-active ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional sidechain. *Chem. Comm.*, 2001, 15: 2020~2011.
- [41] Tao G H, He L, Sun N, et al. New generation ionic liquids: cations derived from amino acids. *Chem. Commun.*, 2005, 3562~3564.
- [42] Ni B, Headley A D, Li G G. Design and Synthesis of C-2 Substituted Chiral Imidazolium Ionic Liquids from Amino Acid Derivatives. *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 10600-10602
- [43] 桂劲松. 室温离子液体性质的研究: (硕士学位论文). 沈阳: 沈阳师范大学, 2005.
- [44] Chauvin Y, Hirschauer A, Olivier H. Alkylolation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride aluminum chloride molten salts as catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, 92(1): 155~165.
- [45] Christopher J A, Martyn J G, Roberts, et al. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids, *Chem. Common.* 1998, 19(7): 2097~2098.
- [46] Deng Y Q, Shi F, Beng J, Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *J. Mo1.Catal. A, Chem.*, 2001, 165(1-2): 33~36.
- [47] Wheeler C, West K N, Charles E A, et al. Ionic liquids as catalytic green solvents for nucleophilic displacement reactions, *Chem. Common.* 2001, 10: 887~888.
- [48] Earle M J, Seddon K R. Diels-Alder reactions in ionic liquids, *Green Chemistry*, 1999, 23~25.
- [49] Gordon M, Holbrey J, Kennedy R, et al. Ionic Liquid Crystals, hexafluorophosphate Salts, *J. Mater. Chem.*, 1998, 8: 2627~2633.
- [50] 阎立峰, 朱清时. 离子液体及其在有机合成中应用. *化学通报*, 2001, 11, 673~679.
- [51] Zhu H P, Yang F, Tang J, et al. Brønsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification. *Green Chem*, 2003, 5: 38~39.

- [52] 邓友全, 石峰, 彭家建 等. 微孔材料装载金属络合物——离子液体催化剂. 中国专利, CN1389298A, 2003.
- [53] Bao W, Wang Z, Li Y. Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids. *J. Org. Chem.*, 2003, 68: 591~593.
- [54] Isser A E, Swatloski R P, Rogers R D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem Commun*, 2001, 135~136.
- [55] Harmon C D, Smith W H, Costa D A. Criticability calculations for plutonium metal at room temperature in ionic liquid solutions. *Radn Phy Chem*, 2001, 60: 157~159.
- [56] Zhang S, Zhang Q, Zhang Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(2): 614~622.
- [57] Blanchard L A, Dan Hancu, Beckman E J. Green processing using ionic liquids and CO₂ *Nature*, 1999, 399(6731), 28~29.
- [58] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. CO₂ as a separation switch for ionic liquid/organic mixtures. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 10276~10277.
- [59] Bösmann A, Franciò G, Janssen E, et al. Activation, tuning, and immobilization of homogeneous catalysts in an ionic liquid/compressed CO₂ continuous-flow system. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, 40(14): 2697~2699.
- [60] 肖小化, 刘淑娟, 刘霞 等. 离子液体及其在分离分析中的研究进展. 分析化学评述与进展, 2005, 4(33): 569~574.
- [61] 韩熠, 李正宇, 孟霞 等. 离子液体在色谱分析中的应用. 化学试剂, 2005, 27 (11), 662~664; 701
- [62] Armstrong D W, He L F, Liu Yansong. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Ana. Chem.*, 1999, 71(17): 3873~3876.
- [63] He L J, Zhang W Z, Zhao L, et al. Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2003, 1007 (1-2): 39~45.
- [64] Yanes E G, Gratz S R, Stalcup A M. Tetraethylammonium tetrafluoroborate: A novel electrolyte with a unique role in the capillary electrophoretic separation of polyphenols found in grape seed extracts. *Analyst*, 2000, 125 (11): 1919~1923.
- [65] Yanes E G, Gratz S R, Baldwin M J, et al. Capillary electrophoretic application of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Anal. Chem.*, 2001, 73 (16): 3838~3844.
- [66] Wiles J S. *Green Chemistry*, 2002, 4: 73~80
- [67] 杨雅立, 王晓化, 寇元等. 不断壮大的离子液体家族. 化学进展, 2003, 15 (6) : 471~476
- [68] Erbdinger M, Mesiano M, Russell A J. Enzymatic catalysis of formation of Z-aspartame in ionic liquid - An alternative to enzymatic catalysis in organic solvents. *Biotechnol. Prog.*, 2000, 16: 1129~1131.

- [69] Lau R M, Van R F, Seddon K R, et al. Lipase-Catalyzed Reactions in Ionic Liquids. *Org. Lett.*, 2000, 26(2): 4189~4191.
- [70] Van R F, Lau R M, Sheldon R A. Biocatalytic transformations in ionic liquids. *Trends in Biotechnology*, 2003, 21(3): 131~138.
- [71] Sheldon R A, Lau R M, Sorgedrager M J, et al. Biocatalysis in ionic liquids. *Green Chem.*, 2002, 4: 147~151.
- [72] Park S, Kazlauskas R J. Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14: 432~437.
- [73] 刘庆彬, 张占辉, 张福军. 离子液体中的生物催化反应. *化工进展*, 2005, 17(6): 1060~1066.
- [74] M. Nakajima, I. Miyoshi, K. Kanayama, S-I. Hashimoto. Enantioselective Synthesis of Binaphthol Derivatives by Oxidative Coupling of Naphthol Derivatives Catalyzed by Chiral Diamine • Copper Complexes. *J. Org. Chem.* 1999, 64(7), 2264~2271
- [75] 翁文, 朱津, 李赛清等. 过渡金属络合物催化合成联萘酚. *应用化工*, 2004, 33 (5): 19~20
- [76] Xu Qinhuo et al., *ibid*, 1986, 835p
- [77] Lee Byunghwan, Luo Huimin, Yuan C Y, et al. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid mesoporous silica materials with new templates. *Chem. Commun.*, 2004, 240~241
- [78] Brezesinski Torsten, Erpen Christian, Imura Ken-ichi, et al. Mesostructured Crystalline Ceria With a Bimodal Pore System Using Block Copolymers and Ionic Liquids as Rational Templates. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 1683~1690
- [79] a): 毛海立. 磷酸硅铝分子筛 (SAPO-n) 的合成及应用简介. *黔南民族师范学院学报*, 2001, 6: 51~54
b): 许磊, 王公慰, 魏迎旭等. 模板剂在分子筛合成中的作用. *石油化工*, 2000, 29 (4): 248~251
- [80] 徐如人, 庞文琴, 于吉红等. 分子筛于多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004, 388~392
- [81] Zones S T. Synthesis of pentasil zeolites from sodium-silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds. *Zeolites*, 1989, 9: 458~467
- [82] Adams C J, Bradkey A E, Seddon K R. The synthesis of mesoporous materials using novel ionic liquid templates in water. *Aust. J. Chem.*, 2001, 54: 679~681
- [83] 张晟卯, 张春丽, 吴志申等. 室温离子液体介质中尺寸、结构可控 Ni 纳米微粒的制备及结构表征. *化学学报*, 2004, 62 (12): 1443~1446
- [84] 张晟卯, 张春丽, 张志伟等. 室温离子液体中银纳米微粒的制备及结构表征. *物理化学学报*, 2004, 20 (5): 554~556
- [85] 陈利娟, 张晟卯, 吴志申. 离子液体中 ZnO 纳米棒的制备与表征. *应用化学*, 2005, 22 (5): 554~556
- [86] Trewyn B G, Whitman C M, Lin V Y. Morphological Control of Room-Temperature Ionic liquid Templated Mesoporous Silica Nanoparticles for Controlled Release of Antibacterial Agents. *Nano*

- Letters, 2004,4 (11): 2139~2143
- [87] Zhou Y, Schattka J H, Antonietti Markus. Room-Temperature Ionic liquids as Template to Monolithic Mesoporous Silica With Wormlike Pores via a Sol-Gel Nanocasting Technique. *Nano Letters*, 2004,4 (3): 477~481
- [88] Antonietti Markus, Kuang Daibin, Smarsly Bernd, et al. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004,43:4988~4992
- [89] Xu Yunpeng, Tian Zhijian, Xu Zhusheng, et al. Ionothermal Synthesis of Silicoaluminophosphate Molecular Sieve in N-Alkyl Imidazolium Bromide. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005,26(6): 446~448
- [90] Lee Byunghwan, Luo Huimin, Yuan C Y, et al. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid mesoporous silica materials with new templates. *Chem. Commun.*, 2004,240~241
- [91] Brezesinski Torsten, Erpen Christian, Iimura Ken-ichi, et al. Mesostructured Crystalline Ceria With a Bimodal Pore System Using Block Copolymers and Ionic Liquids as Rational Templates. *Chem. Mater.*, 2005,17:1683~1690
- [92] 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. *Nature*, 2004, 430: 1012~1015.
- [93] 徐云鹏, 田志坚, 徐竹生 等. 溴化N-烷基取代咪唑中离子热合成硅磷酸铝分子筛. *催化学报*, 2005, 26: 446~448.
- [94] 叶天旭, 张予辉, 刘金河等. 烷基咪唑氟硼酸盐离子液体的合成与溶剂性质研究. 2004, 28 (4): 105~108
- [95] 汪哲明, 阎子峰. Si、Zr 取代型 APO-11 分子筛的合成与表征[J]. *石油学报*, 2001, 5 :76-79.
- [96] 曹洁明, 王军, 房宝青. 离子液体中不同形貌 ZnO 纳米材料的合成与表征[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(6) :668-672.
- [97] Emily R Parnham, Paul S Wheatley, Russell E Morris. The ionothermal synthesis of SIZ-6—a layered aluminophosphate[J]. *Chem Commun*, 2006, 380-382.
- [98] Zhou Y, Antonietti M. A series of highly ordered, super-microporous lamellar silicas prepared by nanocasting with ionic liquids[J]. *Chem Mater*, 2004, 16 :544-550.
- [99] 曹洁明, 王军, 房宝青. 离子液体在无机纳米材料合成上的应用[J]. *化学进展*, 2005, 17(6) :1028-1032.
- [100] 曹洁明, 王军, 房宝青. 离子液体中不同形貌 ZnO 纳米材料的合成与表征[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(6) :668-672.
- [101] 游效曾. 结构分析导论[M]. 北京: 科技出版社, 1982
- [102] S.K. Mahapatra, B. Sahoo, W. Keune, P. Selvam, *Chem. Commun.* (2002) 1466.

致 谢

接近三年的研究生学习即将结束，我的毕业论文也得以顺利完成。

本论文是在导师李坤兰副教授的精心指导和严格要求下完成的，导师渊博的专业知识、严谨的治学作风、求实的科学精神、不倦的育人态度给我以深刻的教诲和启迪。在论文完成之际，谨向尊敬的导师表示最真诚的感谢和最诚挚的敬意。

感谢大连轻工业学院给我提供了一个良好的学习环境，感谢化学工艺专业的余加祐、安庆大、王少君、李明慧、魏莉、刘娜、刘彦军老师的指导与帮助，使我受益匪浅。同时要感谢赵吉祥老师、师兄马英冲、师姐胡别、李东鹃同学等在我作硕士学位论文期间给予我的指导与帮助，使我的学位论文能够顺利完成。

感谢扫描电子显微镜与能谱实验室的史非老师，红外光谱检测室的王继红老师帮助我完成产物的 SEM-EDS 与 FT-IR 测试！这对我学业的完成起到了很大的作用，在此向他们表示衷心的感谢。感谢化学工艺专业 2004 级研究生全班同学对我的支持和帮助！感谢我所有的朋友对我的关心和支持！

最后还要感谢我的父母、亲人一直以来对我的无怨无悔的大力鼓励、支持和帮助！他们无私的支持与关爱是我学习的动力，更是我生活的支柱！同时在我写作的过程中参阅了许多他人的研究成果，从中我受益匪浅。虽然我力图在本文的参考文献中尽量一一列出，但难免会有遗漏之处，特在此表示歉意与感谢。

附 录

硕士期间发表文章:

- (1) 离子热法合成磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的研究. 《化学世界》2007, 48:1, 5~9