

引用格式:金银樱,杨鹏,王叶青. 固相合成 MAPO-5 分子筛及其在甲苯催化燃烧中的应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(2): 24-30.

JIN YinYing, YANG Peng, WANG YeQing. Solvent-free syntheses of aluminophosphate-based zeolites MAPO-5 and their performances in the catalytic combustion of toluene[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(2): 24-30.

固相合成 MAPO-5 分子筛及其在甲苯催化燃烧中的应用

金银樱 杨 鹏 王叶青

(绍兴文理学院 化学化工学院, 绍兴 312000)

摘 要: 以二正丙胺磷酸盐($\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$)和四乙基溴化铵(TEABr)为双模板剂,采用简单、绿色、高效的固相研磨法合成了多级孔杂原子磷酸铝分子筛 CeAPO-5 和 CoAPO-5 ;为提升催化性能,增加分子筛中铈离子的含量,制备了一系列不同铈掺杂量的 CeAPO-5 分子筛,包括 CeAPO-5 分子筛($w(\text{Ce}) = 2\%$)、 1.2CeAPO-5 分子筛($w(\text{Ce}) = 2.4\%$)和 2CeAPO-5 分子筛($w(\text{Ce}) = 4\%$)。通过 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、 N_2 吸脱附测试(BET)、固体紫外可见(UV-Vis)漫反射光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对所合成分子筛进行表征,同时以甲苯为目标污染物,考察了分子筛催化剂在催化燃烧反应中的催化性能。结果表明,所合成的分子筛都具有典型的 AFI 结构,结晶度较高,且 Ce 离子和 Co 离子被成功引入到分子筛骨架中; CeAPO-5 分子筛在甲苯催化燃烧反应中较 CoAPO-5 分子筛具有更好的催化性能;在将金属 Ce 的含量从 2% 提高到 4% 的过程中,催化剂催化氧化甲苯的活性也有所提高,当反应温度为 400°C 时, 2CeAPO-5 分子筛的甲苯转化率接近 100%;通过对催化剂在 360°C 时催化氧化甲苯的稳定性进行研究发现, 2CeAPO-5 分子筛在经过 30 h 的反应后仍保持 70% 左右的甲苯转化率。

关键词: 固相合成; 杂原子取代; CeAPO-5 分子筛; CoAPO-5 分子筛; 甲苯催化燃烧

中图分类号: O643.3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.02.003

引 言

挥发性有机物(VOCs)通常是指熔点低于室温且沸点在 $50 \sim 260^\circ\text{C}$ 之间的易挥发有机物,常见的有苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、二异氰酸酯等。由于 VOCs 可以形成光化学烟雾和二次有机气溶胶,会对大气环境及人类健康造成严重的威胁,其中,以苯、甲苯等为典型的化合物毒害作用极大,具有致癌致突变危害。因此 VOCs 作为影响大气环境最主要的污染物之一,如何对其进行有效处理是全社会关注的热点^[1-2]。目前,在实际应用中,催化燃烧法和吸附法是比较常见的 VOCs 治理方法^[3-5]。其中,

材料的选择发挥着至关重要的作用。分子筛因其较大的比表面积、均一的孔道结构和较高的水热稳定性而具有独特的优势^[6],既可作为吸附材料,在室温条件下对污染物进行选择性吸附^[7-8],也可作为载体,在引入贵金属、稀土金属或过渡金属等活性组分后,于升温阶段催化燃烧 VOCs 过程中展现良好的催化性能^[9-10]。

磷酸铝分子筛(AlPO_4-n)是 20 世纪 80 年代初 Wilson 等^[11]首次开发的一类微孔分子筛体系,这类新的分子筛具有硅铝分子筛所没有的独特的孔道结构,且拥有很强的可塑性,可将多种非金属、稀土金属和过渡金属等元素引入到其骨架结构中,其中包括引入非金属元素硅的 SAPO- n 系列^[12]。SAPO- n 已被广泛应用于催化工业领域^[13],而引入金属元素所得到的 MAPO- n 系列由于活性组分的加入使得催化性能也有所提高^[14-15]。在分子筛催化燃烧 VOCs 反应的研究方面,报道较多的是在硅铝分子

收稿日期: 2021-09-25

基金项目: 浙江省基础公益研究计划分析测试项目(LGC20B010001);国家自然科学基金(21906106)

第一作者: 女,1988 年生,硕士,实验师

E-mail: jinyi1128@usx.edu.cn

筛如 ZSM-5 中负载金属来考察其催化氧化性能^[4];此外,研究发现,金属铈和钴改性的分子筛在反应中表现出较好的活性^[9-10]。但这类分子筛的金属组分容易流失,且目前还未曾有将直接引入金属的杂原子磷铝分子筛用于催化燃烧 VOCs 方面的报道。因此本文通过无溶剂固相合成的绿色路线制备了 CeAPO-5 和 CoAPO-5 分子筛,以 VOCs 中常见的甲苯作为目标污染物,研究所合成分子筛在其催化燃烧反应中的催化性能,并通过增加金属含量进一步提高其反应性能,最后考察了分子筛的催化稳定性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

薄水铝石(70% Al_2O_3),淄博森驰精细化工有限公司; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, 分析纯,阿拉丁试剂有限公司; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、四乙基溴化铵(TEABr)、二正丙胺、85%磷酸、无水乙醇、甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 MAPO-5 分子筛的制备

模板剂 $\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 的合成 二正丙胺和磷酸以物质的量比 1.1:1 反应。室温下,将磷酸缓慢滴入二正丙胺中,加入适量的无水乙醇,搅拌 2~3 h,得到的白色固体用乙醇清洗 3~4 次,最后干燥得到模板剂。

MAPO-5 分子筛的合成 将 0.075~0.150 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 0.050 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 倒入研钵中研细,之后继续称量 0.364 g 薄水铝石、0.100 g TEABr 及 0.760~0.790 g $\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 倒入研钵,研磨混合 5~10 min,然后装入反应釜中晶化,晶化条件为温度 200℃,48 h;通过抽滤、洗涤、干燥得到样品,再在 550℃空气中煅烧 4 h 除去模板剂。最终分别得到金属 Ce 含量分别为 2%、2.4%、4% 的分子筛和金属 Co 含量为 2% 的分子筛,依次命名为 CeAPO-5、1.2CeAPO-5、2CeAPO-5 和 CoAPO-5。

1.3 分析与测试

X-射线粉末衍射(XRD)分析在 Empyrean 型 X-射线衍射仪(荷兰 PANALYTICAL 公司)上进行, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 $6(^{\circ})/\text{min}$;利用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM,日本电子)对样品的形貌进行观察; N_2 吸附脱附(BET)测试在

77 K 下由 TRISTAR II 3020 分析仪(美国 Micromeritics 公司)自动完成,测试前,样品先在 200℃真空条件下预处理 6 h,样品的比表面积采用 BET 方程计算得到;MAPO-5 分子筛的固体紫外可见(UV-Vis)漫反射光谱在 Lambda 20 紫外可见光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)上测得,参比物为 BaSO_4 ;X 射线光电子能谱(XPS)测试在 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)上进行,以 $\text{C}1\text{s}$ 284.80 eV 结合能为能量标准进行荷电校正;利用 TGA/DSC 2 型同步热分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)测定样品积碳,在空气中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 200℃,保持 60 min,再继续升温至 800℃。

1.4 MAPO-5 分子筛的催化性能评价

分子筛的催化性能评价在常压固定床反应器(石英管内径 0.8 cm,长 28 cm)中进行。通过管式电阻炉(龙口市先科仪器有限公司)加热、CKW-1100 温控仪(北京市朝阳区自动化仪表厂)控温,实验考察温度分别为 280、320、360、400℃,分子筛用量 0.500 g(通过压片机压制并用筛子过筛后得到粒径为 0.30~0.45 mm 的颗粒样品),反应物为 $4113 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的甲苯/空气,流速 75 mL/min,空速 4500 mL/h,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,每个温度点先稳定 20 min 后再进行测试。反应物和产物的浓度由配备热导池检测器(TCD)和氢火焰检测器(FID)的 GC-1690A 气相色谱仪(杭州科晓化工仪器设备有限公司)进行检测,每次分析至少重复 3 次以减少实验误差。

2 结果与讨论

2.1 MAPO-5 分子筛的表征结果

图 1 为 Ce 和 Co 掺杂改性的分子筛的 XRD 图谱,其中 CeAPO-5、1.2CeAPO-5、2CeAPO-5 和 CoAPO-5 样品很好地显示了典型的 AFI 结构的特征峰,说明所合成产物即为 MAPO-5 分子筛^[16]。从图中可以看出,刚开始随着 Ce 含量的增加,以特征峰高来看,分子筛的结晶度虽稍有下降,但仍保持较高的水平,说明可以得到纯相的分子筛。但当 Ce 含量达到原始掺杂量的 2.6 倍时(样品 2.6CeAPO-5),产物结晶度出现明显下降,且在 22.4° 左右有杂峰出现。同样可以看出,当 Co 含量仅达到原始掺杂量的 1.2 倍时(1.2CoAPO-5),就已经在 7.8° 和 21.6° 左右出现了杂峰。

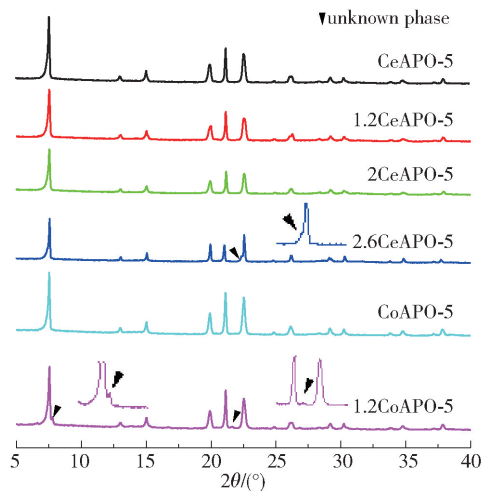


图1 不同金属及含量 MAPO-5 分子筛的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of MAPO-5 with different metal species and contents

图2 为所合成纯相 MAPO-5 分子筛的高倍率与低倍率 SEM 图片。由图 2(a) ~ (f) 可以看出,引

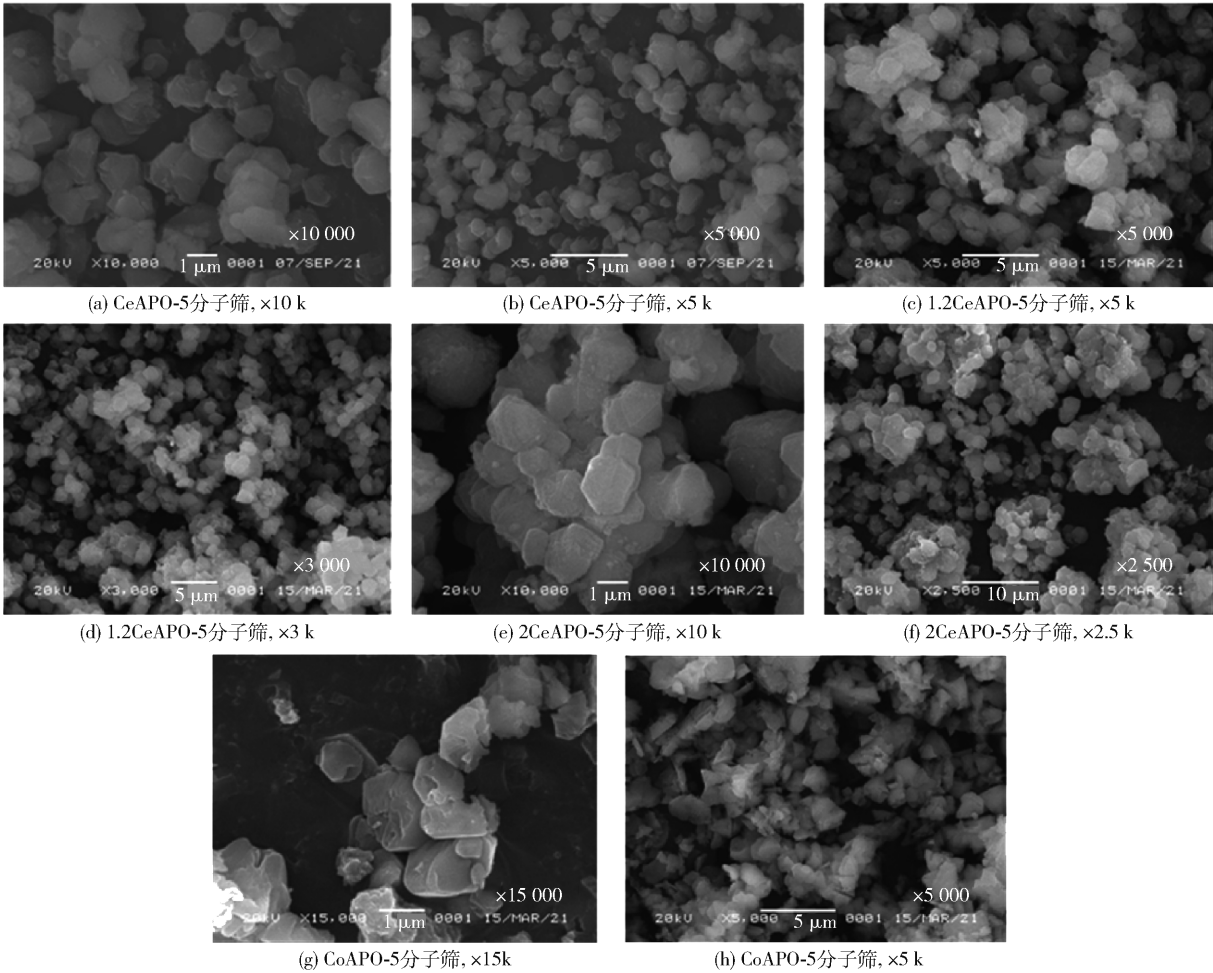


图2 不同金属及含量 MAPO-5 分子筛的 SEM 图片
Fig.2 SEM images of MAPO-5 with different metal species and contents

入 Ce 以后的分子筛大都为 $1 \sim 2\,\mu\text{m}$ 的均匀小晶体,随着 Ce 含量的增加,有更多的小晶体团聚在一起。而从图 2(g)、(h) 可以看到 CoAPO-5 是比较不规则的块状晶体。

图3 为焙烧后纯相分子筛的氮气吸脱附曲线。由图可见,几种分子筛在 $p/p_0 = 0.45 \sim 0.95$ 区域都可以观察到滞后环的存在,表明样品中既有介孔又有大孔,这可能是由于原料本身就具有这两种孔,而分子筛的整个晶化过程是一个固相转化的过程^[17]。

表1 为 MAPO-5 分子筛的吸附数据,同样可以看出焙烧后的样品中都有介孔的存在。在相同的金属掺杂量下,CoAPO-5 分子筛比 CeAPO-5 分子筛的比表面积和孔容均要小;随着 Ce 含量的增加,样品的比表面积和总孔容均有明显的下降,这可能是由于 Ce 的原子半径大,使得孔道变小,介孔的孔容变化较微孔不是很明显。

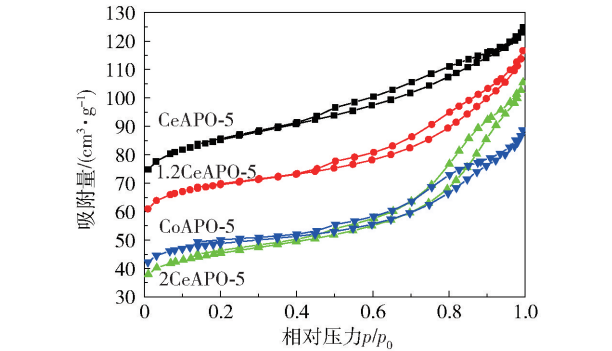


图 3 不同金属及含量 MAPO-5 分子筛的 N₂ 吸脱附曲线

Fig. 3 N₂ sorption isotherms of MAPO-5 with different metal species and contents

表 1 MAPO-5 分子筛的氮气吸脱附数据

Table 1 Textural parameters of MAPO-5

催化剂	总比表面/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔比表面/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	介孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
CeAPO-5	287.66	76.19	0.19	0.09
1.2CeAPO-5	233.83	52.66	0.17	0.09
2CeAPO-5	153.97	54.44	0.15	0.11
2CeAPO-5-30h*	68.49	54.27	0.10	0.09
CoAPO-5	164.56	38.44	0.13	0.08

* 反应 30 h 后的 2CeAPO-5 样品。

图 4 是为焙烧后 CeAPO-5 与 CoAPO-5 分子筛的紫外可见漫反射光谱。从图 4(a) 可以看出,所合成的 CeAPO-5 主要在 236 nm 和 274 nm 左右有两个强的吸收峰,这与从 O²⁻ 到 Ce³⁺ 的电子跃迁有关,说明 Ce³⁺ 已被成功引入 CeAPO-5 分子筛骨架中^[18]。从图 4(b) 可以看出,所合成的 CoAPO-5 在 530 ~ 640 nm 波长范围内有强的三重吸收峰,这些吸收带的产生与高自旋四配位的 Co²⁺ (d⁷) 中的 d-d 电子跃迁有关,对应⁴A₂→⁴T₁(p) 的跃迁^[19],这 3 个特征峰的出现充分证实了 Co²⁺ 已进入分子筛骨架。

为进一步考察分子筛上金属元素的存在状态,对 CeAPO-5 和 CoAPO-5 分子筛进行了 XPS 表征,结果如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出,CeAPO-5 分子筛在 904.1、900.9、885.7 eV 和 882.5 eV 左右处出现了 4 组峰,前两组峰对应三价铈离子的 Ce 3d_{3/2} 峰,后两组峰对应三价铈离子的 Ce 3d_{5/2} 峰,证明了 Ce³⁺ 的存在,且不存在 Ce⁴⁺ ^[20]。由图 5(b) 可以看出,在 796 ~ 805 eV 之间有两组峰,在 780 ~ 786 eV 之间也有两组峰,分别归属于二价钴离子的

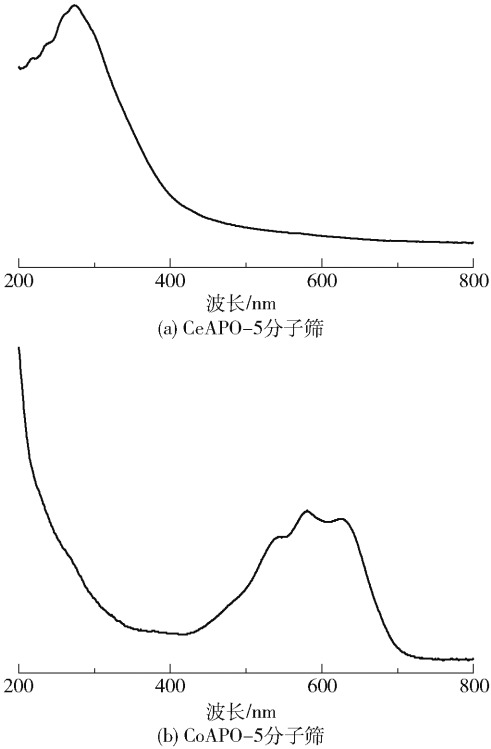


图 4 CeAPO-5 和 CoAPO-5 的紫外可见漫反射光谱

Fig. 4 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of CeAPO-5 and CoAPO-5

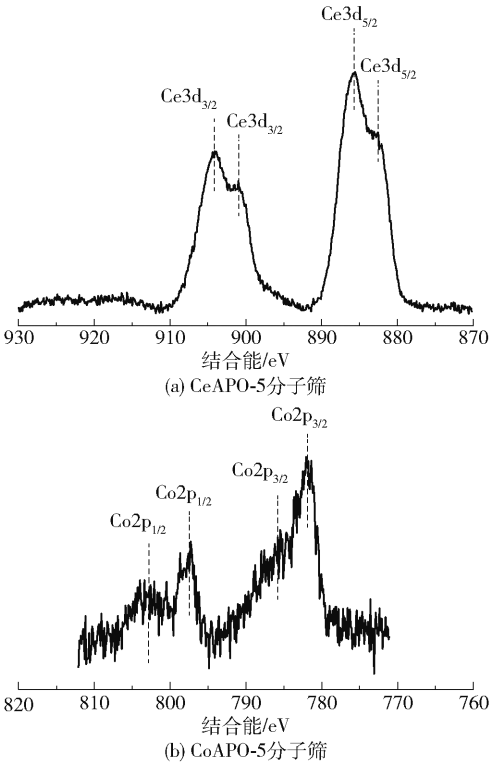


图 5 MAPO-5 分子筛中 Ce3d 和 Co2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 Ce3d and Co2p XPS spectra of MAPO-5

2p_{1/2}峰和 2p_{3/2}峰,证明分子筛中 Co²⁺ 的存在^[21]。上述表征结果均与紫外可见光谱所测结果一致。

2.2 MAPO-5 分子筛在甲苯催化燃烧中的催化性能

在甲苯催化燃烧反应中,MAPO-5 分子筛上甲苯的转化率随反应温度的变化如图 6 所示。由图可以看出,温度越高,分子筛的催化活性也随之提高。通过比较可以得出,CeAPO-5 分子筛比 CoAPO-5 分子筛更有利于甲苯的消除,这可能是由于 CeAPO-5 分子筛较 CoAPO-5 分子筛具有更大的比表面积与孔容,有利于反应物的吸附;此外,也可能与 Ce 具有未充满电子的 4f 轨道而呈现良好的储放氧性能有关:在氧气存在条件下,Ce³⁺ 比 Co²⁺ 更易发生氧化反应生成 Ce⁴⁺ 来活化分子筛表面的氧物种^[22],从而更有利于甲苯的氧化,因此在甲苯催化燃烧过程中 Ce³⁺ 表现出比 Co²⁺ 更强的活性。随着 Ce 含量的增加,分子筛对甲苯燃烧的催化活性也在提高,几种分子筛的活性大小顺序为 CoAPO-5 < CeAPO-5 < 1.2CeAPO-5 < 2CeAPO-5。360 ℃ 时,CeAPO-5、1.2CeAPO-5 和 2CeAPO-5 分子筛的甲苯转化率分别为 41.6%、51.0% 和 76.0%,而当温度升到 400 ℃ 时,只有 2CeAPO-5 分子筛的甲苯转化率达到 100%。以上结果表明较高 Ce 含量的 MAPO-5 分子筛在甲苯催化燃烧反应中具有较好的催化活性。

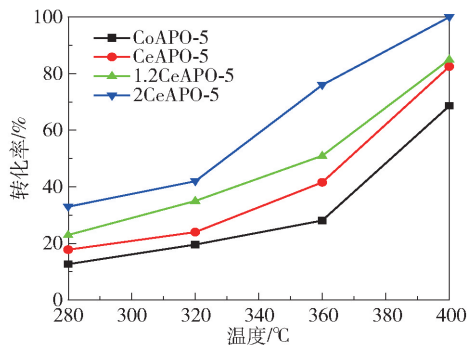


图 6 反应温度对 MAPO-5 分子筛在甲苯催化燃烧反应中催化活性的影响

Fig. 6 Effect of temperatures on the catalytic combustion of toluene with MAPO-5 catalyst

为分析最优催化剂 2CeAPO-5 分子筛的稳定性,在反应温度为 360 ℃ 的条件下进行 30 h 的连续甲苯催化燃烧反应实验,所得稳定性结果如图 7 所示。由图可知,该催化剂在前 12 h 内活性保持在 75% 左右;随着反应时间的继续延长,催化剂对甲苯的转化率稍微有所下降;当反应时间达到 30 h 时,催化剂对甲苯的转化率降至 70% 左右。总体来说,

2CeAPO-5 分子筛对甲苯的催化燃烧具有良好的稳定性,活性的下降可能是由积碳造成的。

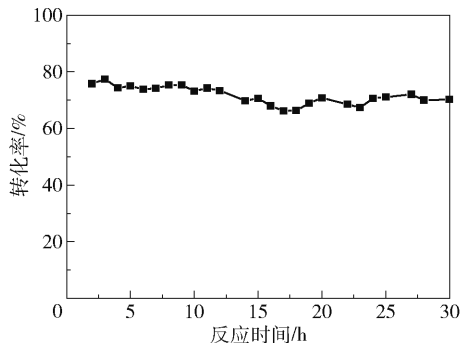


图 7 2CeAPO-5 分子筛的稳定性

Fig. 7 Stability of the 2CeAPO-5 catalyst

利用同步热分析仪对反应 30 h 后的 2CeAPO-5 分子筛进行表征,测定分子筛的积碳量,所得热重曲线如图 8 所示。通常来说,温度低于 400 ℃ 的失重归因于分子筛吸附水的脱附,高于 400 ℃ 的失重是由积碳引起的。由图 8 可知,分子筛在反应 30 h 后的积碳量约为 2.3%。通过表 1 的氮气吸附脱附数据也可以看出,反应后的分子筛的比表面积明显降低,但介孔的比表面和孔容的下降幅度不大,说明积碳主要发生在微孔孔道。2CeAPO-5 分子筛独特的多级孔结构可以有效促进气体在孔道内部的扩散,减少积碳的形成^[23]。

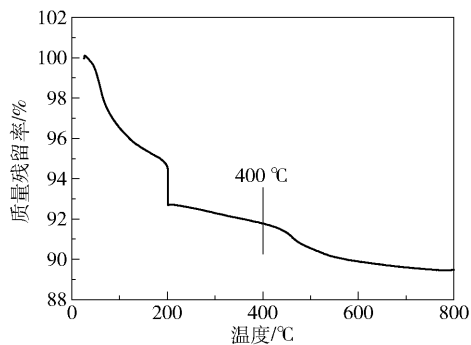


图 8 反应 30 h 后 2CeAPO-5 分子筛的 TG 曲线

Fig. 8 TG curve of the 2CeAPO-5 catalyst after reaction for 30 h

3 结 论

(1) 在无溶剂条件下,以 DPA·H₃PO₄ 和 TEABr 为磷源和模板剂,以薄水铝石为铝源,通过金属 Ce 和 Co 的引入,在 200 ℃ 下晶化 48 h 成功合成了具有 AFI 结构的金属取代的磷酸铝分子筛 MAPO-5。与传统的水热方法相比,本文方法不仅显著提高了原

料的利用率,又极大程度地降低了晶化过程中存在的高压安全隐患,更加简便、安全、绿色。

(2)在没有大分子模板剂的存在下,所合成的分子筛仍然具有独特的多级孔结构,从而减少了积碳的产生。甲苯催化燃烧反应实验结果表明,在相同金属含量下,CeAPO-5 比 CoAPO-5 分子筛具有更好的催化性能,且引入的 Ce 含量越高,所得分子筛的活性越好。当反应温度为 400 °C 时,2CeAPO-5 分子筛对甲苯的转化率接近 100%;在 360 °C 的反应温度下,2CeAPO-5 分子筛经过 30 h 的催化燃烧操作后对甲苯的转化率略有下降,但仍保持在 70% 左右。通过反应后催化剂的比表面积分析和热重分析,可以得出活性的下降主要是受微孔内积碳的影响。

参考文献:

- [1] FENG Z T, REN Q M, PENG R S, et al. Effect of CeO₂ morphologies on toluene catalytic combustion[J]. *Catalysis Today*, 2019, 332: 177 – 182.
- [2] WANG Q Y, YEUNG K L, BAÑARES M A. Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: a review[J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 141 – 154.
- [3] YANG P, LI J R, ZUO S F. Promoting oxidative activity and stability of CeO₂ addition on the MnO_x modified kaolin-based catalysts for catalytic combustion of benzene[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 162: 218 – 226.
- [4] 刘强, 卢文新, 刘佳, 等. 分子筛材料在 VOCs 治理中的应用研究进展[J]. *化肥设计*, 2020, 58(3): 5 – 8.
LIU Q, LU W X, LIU J, et al. Research progress of molecular sieve materials application in VOCs treatment[J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2020, 58(3): 5 – 8. (in Chinese)
- [5] YANG P, JIN Y Y, ZHANG X W, et al. Influence of Ce/Nb molar ratios on oxygen-rich Ce_xNb_{1-x}O_{4+δ} materials for catalytic combustion of VOCs in the process of polyether polyol synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152: 523 – 537.
- [6] CORMA A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(6): 2373 – 2419.
- [7] 黄海凤, 戎文娟, 顾勇义, 等. ZSM-5 沸石分子筛吸附-脱附 VOCs 的性能研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3144 – 3151.
HUANG H F, RONG W J, GU Y Y, et al. Adsorption and desorption of VOCs on the ZSM-5 zeolite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12): 3144 – 3151. (in Chinese)
- [8] HUSSEIN M S, AHMED M J. Fixed bed and batch adsorption of benzene and toluene from aromatic hydrocarbons on 5A molecular sieve zeolite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 181: 512 – 517.
- [9] DE RIVAS B, SAMPEDRO C, LÓPEZ-FONSECA R, et al. Low-temperature combustion of chlorinated hydrocarbons over CeO₂/H-ZSM5 catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 417/418: 93 – 101.
- [10] ROKICINŠKA A, DROZDEK M, BOGDAN E, et al. Combustion of toluene over cobalt-modified MFI zeolite dispersed on monolith produced using 3D printing technique[J]. *Catalysis Today*, 2021, 375: 369 – 376.
- [11] WILSON S T, LOK B M, MESSINA C A, et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(4): 1146 – 1147.
- [12] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106(20): 6092 – 6093.
- [13] IZADBAKHS A, FARHADI F, KHORASHEH F, et al. Effect of SAPO-34's composition on its physicochemical properties and deactivation in MTO process[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 364(1-2): 48 – 56.
- [14] TIAN P, LIU Z M, WU Z B, et al. Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic properties in the selective oxidation of cyclohexane[J]. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 735 – 742.
- [15] ZHOU W Y, PAN J G, SUN F A, et al. Catalytic oxidation of 4-*tert*-butyltoluene to 4-*tert*-butylbenzaldehyde over cobalt modified APO-5 zeolite[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, 117(2): 789 – 799.
- [16] BAERLOCHER C, MCCUSKER L B, OLSON D H. Atlas of zeolite framework types[M]. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [17] JIN Y Y, SUN Q, QI G D, et al. Solvent-free synthesis of silicoaluminophosphate zeolites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(35): 9172 – 9175.
- [18] LIU Y X, XU L, ZHAO L M, et al. Substituting effect of Ce³⁺ on the AlPO-11 molecular sieve[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11): 3821 – 3831.
- [19] GRANDJEAN D, BEALE A M, PETUKHOV A V, et al. Unraveling the crystallization mechanism of CoAPO-5

- molecular sieves under hydrothermal conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(41): 14454–14465.
- [20] ZHAO R, WANG Y Q, GUO Y L, et al. A novel Ce/AlPO-5 catalyst for solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexane by oxygen[J]. Green Chemistry, 2006, 8(5): 459–466.
- [21] SUN D L, CHAO Z S. MeAPO₄ berlinite as an effective catalyst for mild oxidation of cyclohexane[J]. Advanced Materials Research, 2013, 709: 102–105.
- [22] 彭超, 于迪, 王澜懿, 等. 铈基氧化物催化燃烧柴油机炭烟颗粒的性能及机理研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(8): 1029–1059.
- PENG C, YU D, WANG L Y, et al. Recent advances in performances and mechanisms of cerium-based oxide catalysts for catalytic combustion of soot particles released from diesel engines[J]. Scientia Sinica Chimica, 2021, 51(8): 1029–1059. (in Chinese)
- [23] LI D B, CHEN Y M, HU J P, et al. Synthesis of hierarchical chabazite zeolite via interzeolite transformation of coke-containing spent MFI[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118881.

Solvent-free syntheses of aluminophosphate-based zeolites MAPO-5 and their performances in the catalytic combustion of toluene

JIN YinYing YANG Peng WANG YeQing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Hierarchically porous aluminophosphate-based zeolites CeAPO-5 and CoAPO-5 have been successfully synthesized using a green solvent-free method with di-n-propylamine phosphate ($\text{DPA} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$) and tetraethylammonium bromide as templates. In order to improve the activity of molecular sieves, the amount of cerium was increased, giving a series of cerium-doped molecular sieves, CeAPO-5, 1.2CeAPO-5 and 2CeAPO-5, with 2%, 2.4% and 4% mass fractions of cerium, respectively. The as-synthesized molecular sieves were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen sorption measurements (BET), UV-visible diffuse reflectance spectrometry (UV-Vis) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that as-synthesized zeolites have good crystallinity with their structure is in agreement with that of an AFI zeolite and that Ce and Co have been successfully incorporated into the frameworks. In the catalytic combustion of toluene, CeAPO-5 zeolite exhibited better catalytic properties than CoAPO-5 zeolite. Furthermore, as the Ce content was increased from 2% to 4%, the catalytic activities of CeAPO-5 zeolite improved. At a temperature of 400 °C, toluene can eventually be almost eliminated over 2CeAPO-5 zeolite. Additionally, the 2CeAPO-5 zeolite appears to show good stability during the catalytic combustion of toluene and affords a toluene removal efficiency of about 70% after testing for 30 hours at 360 °C.

Key words: solvent-free synthesis; heteroatomic substitution; CeAPO-5; CoAPO-5; catalytic combustion of toluene

(责任编辑:吴万玲)