

文章编号:1671-6833(2005)03-0004-04

新型催化材料氮化磷酸铝的制备研究

詹予忠, 陈宜良, 徐 军, 郭士岭, 刘大壮

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 通过无定型磷酸铝在大约 800 °C 的高温下同氨反应, 制备了新型催化材料氮化磷酸铝. 考察了磷酸铝粒度、氨流量和氮化温度对制备的影响. 实验发现材料粒径对氮化有一定的影响, 粒径小于 0.25 mm 时此影响消失. 氮化过程需要很大的氨流量, 才能保证较快的氮化速度. 氨流量低时, 反应速度太慢, 氮化时间很长. 氮化速度随着氮化温度的升高而加快. 实验还发现 800 °C 下氮化已有明显的磷损失, 氮化开始 5 h P/A (原子数比) 由 1 降至 0.75 左右, 然后保持恒定. 建立了描述氮化过程中样品的氮含量随氮化时间变化的一级表观动力学方程, 该方程能较好的拟合实验数据.

关键词: 多孔磷酸铝; 氮化; 氮化磷酸铝; 制备; 一级动力学方程

中图分类号: TQ 426.68

文献标识码: A

0 引言

传统的催化材料主要是氧化物, 寻找非氧化物新材料有助于开发全新的催化过程. 氮化磷酸铝是近年开发的一种新型含氮材料, 高比表面的无定型磷酸铝在大约 800 °C 的高温下同氨反应, 氨中的氮原子可以部分取代磷酸铝中的氧原子进入磷酸铝骨架, 生成氮化磷酸铝(aluminophosphate oxynitride 简称 APON)^[1]. 该催化剂已用于 Knoevenagel 缩合反应^[2], 载镍用于丙酮一步合成 MBK^[3] 和载铂、锡用于异丁烷脱氢制异丁烯^[4], 表现出良好的催化性能. 由于可以制备高比表面(300~500 m²/g) 的磷酸铝前体, 且 P/A (原子数比) 可调, 制备过程中氮的引入量也是可以控制的, 所以 APON 的物理化学性质是便于调变的, 有望成为有应用价值的新型催化材料.

催化剂的制备是催化研究的第一步, 制备方法的不同强烈地影响着催化剂的性能. 对于氮化磷酸铝而言, 引入的氮含量是一个重要指标, 直接影响着催化剂的酸碱性. 哪些因素影响制备过程, 怎样快速、廉价地得到合适氮含量的氮化磷酸铝是一个需要解决的问题, 但是文献并没有提供详细的数据. 笔者主要从控制引入氮含量的角度研究制备条件的影响.

1 实验方法

1.1 高比表面磷酸铝的制备^[3]

试剂: AlCl₃·6H₂O, 分析纯, 使用前采用络合滴定法测定铝含量. 磷酸, 分析纯, 使用前稀释至一定浓度并用酸碱滴定法测定其准确浓度. 环氧丙烷, 化学纯.

将定量的 AlCl₃·6H₂O 溶于定量的 1 ml·L⁻¹ H₃PO₄ 溶液中, 使 P/A (原子数比) = 1. 将溶液降温至 0 °C, 在搅拌下缓慢滴加定量的环氧丙烷, 滴加时保持溶液温度在 0 °C 至 5 °C. 加完后体系在室温静置 24 h. 将所得透明凝胶破碎, 不洗涤, 120 °C 烘 24 h, 800 °C 焙烧 24 h. 样品保存在干燥器中.

1.2 APON 的制备

氮化磷酸铝的制备装置如图 1 所示. 取 AlPO₄ 1 g 置于内径 6 mm 不锈钢反应管中, 样品的上下填充适量粒径 0.42~0.85 mm 的石英砂. 通高纯氮并升至一定温度, 切换纯氨气, 恒温一定时间后, 切换氮气并自然降至室温. 筛分出样品保存在干燥器中.

1.3 样品分析

准确称取一定量样品于小烧杯中, 用 1+4 硫酸小心加热溶解. 氮含量测定: 将溶解后的样品定量转移至克式蒸馏装置中, 加入过量的浓 NaOH

收稿日期: 2005-03-24; 修订日期: 2005-05-10

基金项目: 河南省科技攻关项目(0424270087)

作者简介: 詹予忠(1965-), 男, 河南省罗山县人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事多孔材料制备及应用研究.

溶液,加热蒸馏.馏出的氨用 50 mL 3% 硼酸溶液吸收,甲基红指示剂,标准盐酸溶液滴定,根据消耗盐酸的体积计算样品氮含量.磷含量测定:准确吸取一定量溶解后样品于烧杯中,加入适量水稀释,加热至沸腾,趁热加入喹钼柠酮试剂.沉淀用事先恒重的 4# 玻璃砂芯漏斗过滤并洗涤干净,于 120 ℃ 烘至恒重,根据沉淀质量计算样品的磷含量.

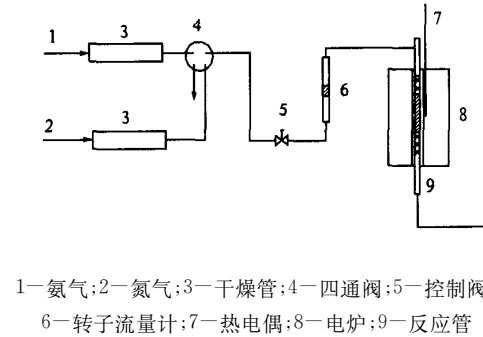


图 1 氮化磷酸铝制备装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for APON preparation

2 结果与讨论

2.1 粒度对氮化磷酸铝制备的影响

氮化温度 800℃、氨流量 480 mL/min 时磷酸铝的颗粒度大小对制备的影响如图 2 所示.粒度大则反应速度慢,这反映了氨的扩散对反应有影响,但是这种影响与通常的扩散限制有所不同.因为氮化是非常慢的反应,内、外扩散本不至于成为控速步骤;但是,由于氨在扩散过程中的大量分解,使得扩散到磷酸铝表面(主要是内表面)的氨量很少,从宏观上看内扩散对氮化速率有一定的影响.实验结果表明,随着磷酸铝颗粒变小,在同样氮化时间下,样品的氮含量逐渐提高,当样品粒径小于 0.25 mm 后此影响消失.以后的实验均采用粒径 0.18~0.25 mm 的磷酸铝.

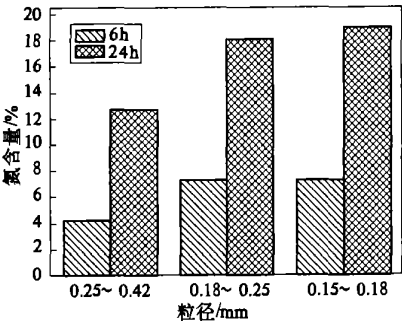


图 2 磷酸铝粒度对制备的影响

Fig. 2 Effect of AlPO_4 sizes on preparation of APON (800 ℃, NH_3 480 mL/min)

2.2 氨流量的影响

有关氮化磷酸铝的文献均没有讨论氨流量对制备的影响.但是制备氮化磷酸铝需要很高的氨流量,氨流量的大小强烈的影响着制备过程,如图 3 所示.

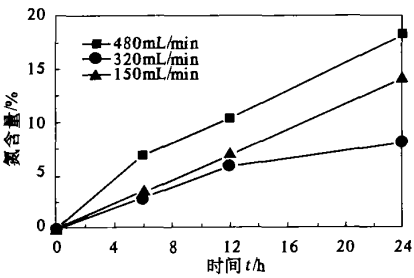


图 3 氨流量对制备的影响

Fig. 3 Effect of NH_3 flow on APON preparation (800 ℃)

从热力学上看,氨在高温下是不稳定的,有严重的分解趋势.如果氨分解平衡瞬间达到,根据热力学计算的 800 ℃ 下的平衡氨含量很低,以至于这些氨即使全部进入磷酸铝骨架,24 h 也只能得到 10% 左右的氮含量.图 3 显示的实验结果比该值高,说明氨分解并没有达到平衡.另外如果在氨分解平衡的条件下进行实验,在一定范围内,氨流量将不会影响反应速度,但实验结果并非如此,也说明了氨分解并没有达到平衡.

氮化过程有水生成,高的氨流量有助于带走反应生成的水,避免逆反应的发生.

2.3 氮化温度的影响

氮化磷酸铝的制备是在大约 800 ℃ 的高温下进行的,氮化温度对最终产物的氮含量有很大的影响,如图 4 所示.800 ℃ 氮化 24 h 所得样品氮含量约 18%,在 700 ℃ 同样条件下只能达到约 7%.温度降低,要得到氮含量高的样品则需要很长的时间.

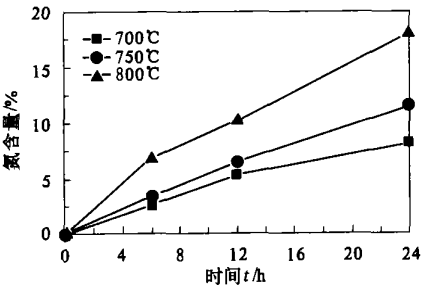


图 4 氮化温度对制备的影响

Fig. 4 Effect of nitridation temperature on APON preparation (NH_3 480 mL/min)

2.4 氮化过程中磷的损失

文献 [9] 认为,氮化温度超过 850 ℃ 会引起磷

的损失,最终生成纯的 $\text{AlN} \cdot \text{Conanec}^{[1]}$ 认为超过 500°C 即有 PH_3 气体生成,但文献上 800°C 下的制备数据均按磷未损失计算. 我们发现在 800°C 下氮化有明显的磷损失,见图 5. 磷开始损失相当快,氮化 5 h 后则趋于不变, P/Al 比保持在 0.75 左右.

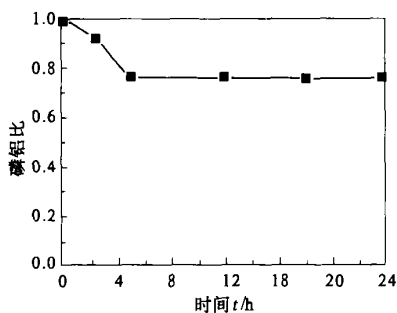


图 5 氮化对 P/Al 比的影响

Fig. 5 Effect of nitridation on P/Al of AlPON samples (800°C , NH_3 480 mL/min)

2.5 氮化磷酸铝制备表观动力学

氮化磷酸铝的制备属于高温下的气-固非催化反应过程,不能简单套用气固催化反应动力学习惯的处理方法. 虽然原则上讲可以根据反应的机理推导出适合这个反应特点的动力学方程并根据实验数据求得动力学参数,但是,由于反应机理和产物的结构式都有待于进一步的研究,对氮分解的动力学只能有一个初浅的认识,所以只能从宏观角度建立一个在一定条件下适用的表观动力学方程,以对前面的实验数据进行拟合,以期对样品的制备有一定的指导作用.

假定氮化过程可以用下述动力学方程描述:

$$\frac{dx}{dt} = k(c - x)^n,$$

式中: k 是表观速率常数; x 是样品的氮含量; c 是样品可达到的最高氮含量; n 是反应级数.

将上式积分,对不同的 n 值,用非线性最小二乘法拟合氮化温度 800°C 、氨流量 480 mL/min 条件下的实验数据,发现当 $n=1$ 时拟合效果最好,即氮化过程符合一级动力学方程. 拟合参数 $k=0.07257$, $c=19.57\%$. 于是,氮化过程的表观动力学方程可用下式表示:

$$\ln(1 - x/19.57) = -0.07257t,$$

计算值与实验结果的比较见图 6,两者符合较好. 800°C 下样品的最大氮含量也是与文献一致的.

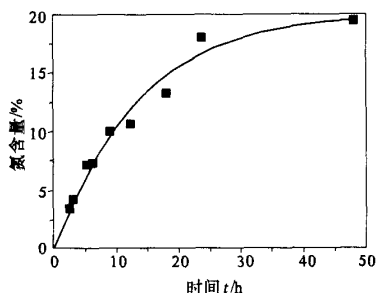


图 6 用动力学方程拟合实验数据

Fig. 6 Fitting results of kinetic equation for experiment data (800°C , NH_3 480 mL/min)

3 结论

(1) 制备了不同氮含量的氮化磷酸铝,考察了磷酸铝粒度、氨流量和氮化温度对制备的影响. 粒度对氮化有一定影响,粒径小于 0.25 mm 时此影响消失. 氮化过程需要很大的氨流量,才能保证较快的氮化速度. 氨流量低时,反应速度太慢,氮化时间很长. 氮化速度随着氮化温度的升高而加快.

(2) 发现 800°C 下氮化已有明显的磷损失,磷开始损失相当快,氮化 5 h 后则趋于不变, P/Al 比保持在 0.75 左右.

(3) 建立了描述氮化过程中样品的氮含量随氮化时变化的一级表观动力学方程,该方程能较好地拟合实验数据.

参考文献:

- [1] CONANEC R, MARCHAND R, LAURENT Y. Synthèse et caractérisation d'aluminophosphates azotés [J]. High Temp Chem Process, 1992, 1: 157~164.
- [2] GRANGE P, BASTIANS P, CONANEC R et al. Influence of nitrogen content of a new aluminophosphate oxynitride catalyst: AlPON in Knoevenagel condensation [J]. Appl Catal A, 1994, 114: 191~196.
- [3] GANDIA L M, MALM R, MARCHAND R et al. Application of a new hydrogenated aluminophosphate oxynitride (AlPON) as a catalytic support for the one step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone [J]. Appl Catal A, 1994, 114: 1~7.
- [4] MASSINON A, GUEGUEN E, CONANEC R et al. An example of novel basic catalysts: the aluminophosphate oxynitrides or " AlPONs " [A]. Hightower Joe W. 11th ICC [C]. Amsterdam: Elsevier, 1996. 77~85.
- [5] 詹予忠, 徐军, 陈宜良, 等. 氮化磷酸铝的制备及结构特征 [J]. 郑州工业大学学报, 1999, 20(2): 15~17.

[6] BENTEZ J , DIAZ A , LAURENT Y . Study of alu -
minophosphate oxynitride (APON) materials by Xray
photoelectron(XPS) and diffuse reflectance Fourier trans -
formIR spectroscopy(DRIFTS)[J] . J Mater Chem , 1998 ,
8 (3) : 687 ~ 691 .

Preparation of New Catalysis Material Aluminophosphate Oxynitride (APON)

ZHAN Yu -zhong , CHEN Yi -liang , XU Jun , GUO Shi -ling , LIU Da -zhuang

(School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China)

Abstract : The new catalysis material aluminophosphate oxynitrides (APONs) are prepared by nitradation porous a -
lunionphosphate precursor with ammonia at 800℃ . The effects of the size of alunionphosphate precursor , ammonia
flow and nitridation temperature on preparation of APON are investigated . It is found that the size of precursor in -
fluences the preparation , but the effect can be ignored if the size is smaller than 0.25 mm . The very high ammonia
flow must be used during the nitridation procedure . If the flow is small , the rate of nitridation reaction will be very
low and the preparation will last very long . The nitridation temperature influences greatly the preparation . The high -
er the temperature , the quicker the rate of preparation . The obvious loss of phosphorus can be observed at 800℃ .
The P /AL rate decreases from 1 to 0.75 during the initiative 5h , then it keeps constant . The apparent first order ki -
netics equation which describes the nitrogen content and nitradation time is established . The equation fits the kinet -
ics experiment results .

Key words : porous alunionphosphate ; nitridation ; aluminophosphate oxynitrides (APONs) ; preparation ; first order
kinetics equation

(上接第 3 页)

[6] 范忠雷 , 唐四叶 , 刘大壮 , 等 . 氯化聚丙烯研究进展
[J] . 现代化工 , 2004 , 24 (12) : 16 ~ 19 .

[7] 范忠雷 , 刘 扬 , 刘大壮 , 等 . 氯化聚丙烯相关物性参
数的测定 [J] . 塑料工业 , 2003 , 31 (4) : 44 ~ 47 .

[8] 马向东 . 氯化聚丙烯接枝物的合成及其与醇酸树脂
的相容性 [D] . 郑州 : 郑州大学 , 2004 .

Study on Dilution Ratio of N-Hexane
to Chlorinated Polypropylene -Toluene Solution

LIU Da -zhuang¹ , LIU Mn¹ , OU Yu -jing²

(¹ . School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China ; ² . Department of Chemical Engineering , Lanzhou
University of Technology , Lanzhou 730050 , China)

Abstract : The law of dilution ratio influenced by temperature and the concentration of chlorinated polypropylene -
toluene solution is studied using laser monitoring observation system and classical method of turbidity . Results show
that the dilution ratio increases with the increasing temperature , and declines with the increasing concentration .
When the concentration is more than 0.01g · mL⁻¹ , the decline speed of dilution ratio with concentration is slower .
The laws that dilution ratio decreases with the increasing chlorine content and it declines with the increasing grafting
yield are also found . The results are caused by the increasing molecular polarity . The relation between dilution ratio
and chlorine content and the relation between dilution ratio and grafting yield can be described by the same equa -
tion .

Key words : chlorinated polypropylene ; chlorine content ; grafting yield ; dilution ratio