



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109225317 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201811265406.7

(22)申请日 2018.10.29

(71)申请人 钟祥博谦信息科技有限公司

地址 431900 湖北省荆门市钟祥市经济开  
发区西环二路钟祥创业园D7栋211

(72)发明人 张跃进 曾庆生 李波

(74)专利代理机构 北京细软智谷知识产权代理  
有限责任公司 11471

代理人 王金宝

(51) Int. Cl.

B01J 29/83(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

### (54)发明名称

一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的  
的合成工艺

### (57)摘要

本发明公开了一种在AFI磷酸铝分子筛膜上  
负载贵金属钯的合成工艺,所述合成工艺包括以  
下步骤:合成AFI磷酸铝分子筛膜;在AFI磷酸铝  
分子筛膜上负载贵金属钯。本发明的有益效果  
为:本发明所述合成工艺在反应过程中,PdCl<sub>2</sub>渗  
透到AFI磷酸铝分子筛膜的孔道内,降低了PdCl<sub>2</sub>  
表面的自由能,即阻止了在AFI磷酸铝分子筛膜  
上负载贵金属钯在催化过程中发生烧结、催化  
剂活性降低的现象发生,保证了PdCl<sub>2</sub>本身的催  
化活性;因AFI磷酸铝分子筛膜在引入杂原子后,  
其离子交换能力增强,使得其催化活性也大大地  
增强,即本发明所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负  
载贵金属钯不仅保证了PdCl<sub>2</sub>本身的催化性能不  
被降低,而且增强了其催化性能,进而降低了在  
实际生产中贵金属Pd的应用,节省了生产成本。

1. 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,包括以下步骤:

- (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;
- (2) 在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

2. 根据权利要求1所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,步骤(1)中,AFI磷酸铝分子筛膜的合成工艺,包括以下步骤:

- a、向反应器中加入磷酸、水、拟薄水铝石,混合搅拌均匀,得反应液;
- b、向反应液中加入三乙胺,并混合搅拌均匀,得混合液;
- c、将铝片置于混合液中,进行晶化;
- d、晶化反应结束后,在550—650℃的温度下灼烧5.5—6.5h,得AFI磷酸铝分子筛膜。

3. 根据权利要求2所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,步骤a中,磷酸、水、拟薄水铝石的质量比为:1.8:14:1。

4. 根据权利要求2所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,步骤b中,所加三乙胺的质量与拟薄水铝石的质量比为1.2:1。

5. 根据权利要求2所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,步骤c中,所述晶化为在180—200℃的条件下,晶化18—22h。

6. 根据权利要求1所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,步骤(2)中,在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的工艺为:将PdCl<sub>2</sub>加入弱碱性溶液中,混合搅拌均匀,使PdCl<sub>2</sub>充分溶解,将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液中进行反应,待反应结束后,取出AFI磷酸铝分子筛膜,并进行灼烧,得所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

7. 根据权利要求6所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,所述弱碱性溶液为氨水,所述弱碱性溶液的pH值为7—8。

8. 根据权利要求6所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,所述PdCl<sub>2</sub>与弱碱性溶液的重量比为:0.1—0.2:10。

9. 根据权利要求6所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,AFI磷酸铝分子筛膜与溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液反应的时间为2—3h。

10. 根据权利要求6所述一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,其特征在于,灼烧的温度为500—600℃,时间为4.5—5.5h。

## 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,具体涉及一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺。

### 背景技术

[0002] AFI型分子筛晶体具有独特的平行一维孔道结构,在磷酸铝分子筛系列里备受关注。这种分子筛的孔道是十二圆环结构,孔径大小为7.3Å,与芳香烃的分子大小相近,故具有较好的吸附性能;AFI型分子筛具有十分良好的水热稳定性,在600℃、含20%水蒸气的环境中,骨架不会产生变形,并且具有优越的热稳定性,在1000℃的温度下其晶体结构仍可保持完整;而且在引入杂原子后,表面酸性增强,离子交换能力增强,使得其催化活性大大增强,

[0003] 过度金属纳米粒子因表面存在大量未配位的原子而可以催化很多化学反应,但过度金属纳米粒子在实际催化反应过程中会发生烧结,因粒子表面自由能会随着粒子粒径的变小而增大,所以在反应中,纳米粒子会聚集在一起结成团状物,使表面积降低、催化活性降低,在工业生产中造成损失。

[0004] 将AFI型分子筛与过度金属纳米粒子结合避免纳米粒子烧结的合成工艺未见报道,而将AFI型分子筛与过度金属纳米粒子结合,可制备出具有较高稳定性和活性的负载金属催化剂,进而降低工业应用贵金属的含量,提高贵金属的利用率降低生产成本,此合成工艺所形成的双功能型催化剂具有很高的应用前景。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,从而降低贵金属钯作为催化剂进行催化反应时,出现烧结、催化活性降低的现象。

[0006] 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,包括以下步骤:

[0007] (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;

[0008] (2) 在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0009] 进一步地,步骤(1)中,AFI磷酸铝分子筛膜的合成工艺,包括以下步骤:

[0010] a、向反应器中加入磷酸、水、拟薄水铝石,混合搅拌均匀,得反应液;

[0011] b、向反应液中加入三乙胺,并混合搅拌均匀,得混合液;

[0012] c、将铝片置于混合液中,进行晶化;

[0013] d、晶化反应结束后,在550—650℃的温度下灼烧5.5—6.5h,得AFI磷酸铝分子筛膜。

[0014] 进一步地,步骤a中,磷酸、水、拟薄水铝石的质量比为:1.8:14:1。

[0015] 进一步地,步骤b中,所加三乙胺的质量与拟薄水铝石的质量比为1.2:1。

[0016] 进一步地,步骤c中,所述晶化为在180—200℃的条件下,晶化18—22h。

[0017] 拟薄水铝石为无毒、无味、无臭、白色胶状体或粉末,晶相纯度高、胶溶性能好、粘

结性强,具有比表面高、孔容大等特点,其含水态为触变性凝胶。是合成磷铝分子筛及杂原子磷铝分子筛的首选铝源。对于合成磷铝分子筛及杂原子磷铝系列分子筛来说,最好在加入磷源和铝源的同时伴随着氧源的加入,而一般铝盐的铝原子上没有连接氧原子,若用它做铝源,则很难或得足够的氧源,所以一般情况下不用铝盐,考虑到反应混合物均匀分散的要求,加入的铝源最好能溶于弱酸或中等强度的酸溶液中,而三氧化二铝或氢氧化铝只溶于强酸或强碱溶液中不利于反应混合物的分散,不太合适做铝源,而拟薄水铝石可以满足氧源和反应混合均匀分散的要求,是实验首选的铝源。

[0018] 进一步地,步骤(2)中,在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的工艺为:将PdCl<sub>2</sub>加入弱碱性溶液中,混合搅拌均匀,使PdCl<sub>2</sub>充分溶解,将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液中进行反应,待反应结束后,取出AFI磷酸铝分子筛膜,并进行灼烧,得所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0019] 进一步地,所述弱碱性溶液为氨水,所述弱碱性溶液的pH值为7—8。因分子筛在强酸或强碱环境中结构会被破坏,故溶解PdCl<sub>2</sub>的溶液不可以是强酸或强碱溶液,所以选择氨水,且pH不能高于8。

[0020] 进一步地,所述PdCl<sub>2</sub>与弱碱性溶液的重量比为:0.1—0.2:10。

[0021] 进一步地,AFI磷酸铝分子筛膜与溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液反应的时间为2—3h。将PdCl<sub>2</sub>溶解在氨水中形成盐溶液,然后将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于盐溶液中,这时PdCl<sub>2</sub>会渗透到AFI磷酸铝分子筛膜的孔道内,再经干燥、灼烧还原即可获得在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0022] 进一步地,灼烧的温度为500—600℃,时间为4.5—5.5h。

[0023] 本发明的有益效果为:本发明所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺所使用的原料AFI型分子筛晶体具有独特的孔道结构,而在反应过程中,PdCl<sub>2</sub>渗透到AFI磷酸铝分子筛膜的孔道内,降低了PdCl<sub>2</sub>表面的自由能,即阻止了在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯在催化过程中发生烧结、催化剂活性降低的现象发生,保证了PdCl<sub>2</sub>本身的催化活性;因AFI磷酸铝分子筛膜在引入杂原子后,其离子交换能力增强,使得其催化活性也大大地增强,即本发明所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯不仅保证了PdCl<sub>2</sub>本身的催化性能不被降低,而且增强了其催化性能,进而降低了在实际生产中贵金属Pd的应用,节省了生产成本。

## 具体实施方式

[0024] 实施例一

[0025] 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,包括以下步骤:

[0026] (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;

[0027] (2) 在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0028] 实施例二

[0029] 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,包括以下步骤:

[0030] (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;

[0031] 向反应器中加入磷酸、水、拟薄水铝石并混合搅拌均匀,得反应液;向反应液中加入三乙胺,并混合搅拌均匀,得混合液;将铝片置于混合液中,进行晶化;待晶化反应结束

后,在550℃的温度下灼烧5.5h,得AFI磷酸铝分子筛膜。

[0032] (2) 将PdCl<sub>2</sub>加入弱碱性溶液中,混合搅拌均匀,使PdCl<sub>2</sub>充分溶解,将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液中进行反应,待反应结束后,取出AFI磷酸铝分子筛膜,并进行灼烧,得所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0033] 实施例三

[0034] 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,包括以下步骤:

[0035] (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;

[0036] 向反应器中加入质量比为1.8:14:1的磷酸、水、拟薄水铝石并混合搅拌均匀,得反应液;向反应液中加入与拟薄水铝石质量比为1.2:1的三乙胺,并混合搅拌均匀,得混合液;将铝片置于混合液中,在180℃的条件下晶化18h;待晶化反应结束后,在550℃的温度下灼烧5.5h,得AFI磷酸铝分子筛膜。

[0037] (2) 将PdCl<sub>2</sub>加入pH值为7.5氨水溶液中,且PdCl<sub>2</sub>与氨水溶液的重量比为:0.1:10(因分子筛在强酸或强碱环境中结构会被破坏,故溶解PdCl<sub>2</sub>的溶液不可以是强酸或强碱溶液,所以选择氨水,且pH不能高于8)混合搅拌均匀,使PdCl<sub>2</sub>充分溶解,将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液中进行反应,待反应2h后(将PdCl<sub>2</sub>溶解在氨水中形成盐溶液,然后将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于盐溶液中,这时PdCl<sub>2</sub>会渗透到AFI磷酸铝分子筛膜的孔道内,再经干燥、灼烧还原即可获得在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯),取出AFI磷酸铝分子筛膜,在温度为500℃的条件下灼烧4.5h,得所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0038] 实施例四

[0039] 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,包括以下步骤:

[0040] (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;

[0041] 向反应器中加入质量比为1.8:14:1的磷酸、水、拟薄水铝石并混合搅拌均匀,得反应液;向反应液中加入与拟薄水铝石质量比为1.2:1的三乙胺,并混合搅拌均匀,得混合液;将铝片置于混合液中,在190℃的条件下晶化20h;待晶化反应结束后,在600℃的温度下灼烧6h,得AFI磷酸铝分子筛膜。

[0042] (2) 将PdCl<sub>2</sub>加入pH值为7.8的氨水溶液中,且PdCl<sub>2</sub>与氨水溶液的重量比为:0.15:10(因分子筛在强酸或强碱环境中结构会被破坏,故溶解PdCl<sub>2</sub>的溶液不可以是强酸或强碱溶液,所以选择氨水,且pH不能高于8)混合搅拌均匀,使PdCl<sub>2</sub>充分溶解,将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液中进行反应,待反应2.5h后(将PdCl<sub>2</sub>溶解在氨水中形成盐溶液,然后将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于盐溶液中,这时PdCl<sub>2</sub>会渗透到AFI磷酸铝分子筛膜的孔道内,再经干燥、灼烧还原即可获得在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯),取出AFI磷酸铝分子筛膜,在温度为550℃的条件下灼烧5h,得所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0043] 实施例五

[0044] 一种在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯的合成工艺,包括以下步骤:

[0045] (1) 合成AFI磷酸铝分子筛膜;

[0046] 向反应器中加入质量比为1.8:14:1的磷酸、水、拟薄水铝石并混合搅拌均匀,得反应液;向反应液中加入与拟薄水铝石质量比为1.2:1的三乙胺,并混合搅拌均匀,得混合液;

将铝片置于混合液中,在200°C的条件下晶化22h;待晶化反应结束后,在650°C的温度下灼烧6.5h,得AFI磷酸铝分子筛膜。

[0047] (2) 将PdCl<sub>2</sub>加入pH值为8的氨水溶液中,且PdCl<sub>2</sub>与氨水溶液的重量比为:0.2:10 (因分子筛在强酸或强碱环境中结构会被破坏,故溶解PdCl<sub>2</sub>的溶液不可以是强酸或强碱溶液,所以选择氨水,且pH不能高于8) 混合搅拌均匀,使PdCl<sub>2</sub>充分溶解,将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于溶有PdCl<sub>2</sub>的弱碱性溶液中进行反应,待反应3h后(将PdCl<sub>2</sub>溶解在氨水中形成盐溶液,然后将AFI磷酸铝分子筛膜浸没于盐溶液中,这时PdCl<sub>2</sub>会渗透到AFI磷酸铝分子筛膜的孔道内,再经干燥、灼烧还原即可获得在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯),取出AFI磷酸铝分子筛膜,在温度为600°C的条件下灼烧5.5h,得所述在AFI磷酸铝分子筛膜上负载贵金属钯。

[0048] 本发明不局限于上述最佳实施方式,任何人在本发明的启示下都可得出其他各种形式的产品,但不论在其细节上作任何变化,凡是具有与本申请相同或相近似的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。