



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112624137 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 09

(21) 申请号 201910906215.2

(22) 申请日 2019.09.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112624137 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油  
化工科学研究院

(72) 发明人 赵晨 梁世航 王永睿 慕旭宏

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283  
专利代理师 刘国平 顾映芬

(51) Int.Cl.

B01J 20/08 (2006.01)

C01B 37/06 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112624151 A, 2021.04.09

CN 108147423 A, 2018.06.12

CN 101367530 A, 2009.02.18

CN 105600800 A, 2016.05.25

WO 2019104778 A1, 2019.06.06

审查员 付佳

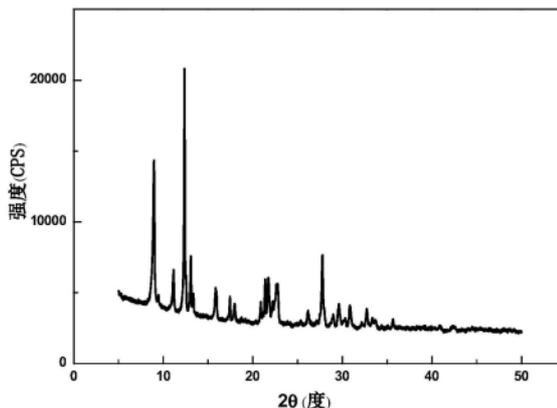
权利要求书3页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

钴磷铝组成的AFN结构分子筛及其合成方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及催化材料合成领域,具体公开了一种钴磷铝组成的AFN结构分子筛及其合成方法和应用。所述AFN结构分子筛的杂原子为Co。本发明提供的AFN结构钴磷铝分子筛的合成方法为以异丙胺作为模板剂,采用磷铝干胶液相转化法合成。所述AFN结构钴磷铝分子筛可应用于气体吸附分离中,具有良好的应用前景。



1. 一种包括钴磷铝的AFN结构分子筛,其特征在于,所述AFN结构分子筛的杂原子为Co;其中,包括钴磷铝的AFN结构分子筛原粉XRD图谱至少含有如下表1所示的衍射峰;

表1

2 $\theta$ (deg)	相对强度(100 $\times$ I/I <sub>0</sub> )
8.961	68.91
9.460	23.37
11.141	31.80
12.362	100
13.071	36.47
13.360	23.80
15.828	25.66
15.933	24.61
17.443	22.77
17.956	20.35
20.897	20.91
21.369	28.50
21.737	29.09
22.210	21.11
22.630	26.93
22.787	27.04
27.777	36.80
29.634	20.24
30.823	19.75
32.727	18.65

上表主要列出相对强度 $100\times I/I_0>10$ 的XRD衍射峰数据。

2. 一种权利要求1所述的包括钴磷铝的AFN结构分子筛的合成方法,其特征在于,所述合成方法包括:

提供初始凝胶混合物,所述初始凝胶混合物含有磷铝干胶、钴源、模板剂和水;

将所述初始凝胶混合物进行晶化;

将晶化产物进行固液分离,将得到的固相进行洗涤,干燥以及可选的焙烧;

其中,所述模板剂为异丙胺。

3. 根据权利要求2所述的合成方法,其中,所述合成方法包括如下步骤:

(1) 提供混合物A,所述混合物A含有磷源、铝源和水;

(2) 将混合物A进行老化,然后干燥,制得磷铝干胶;

(3) 提供初始凝胶混合物B,所述初始凝胶混合物B含有步骤(2)制得的磷铝干胶、钴源、模板剂和水;

(4) 将初始凝胶混合物B进行晶化;

(5) 将晶化产物进行固液分离,将得到的固相进行洗涤,干燥以及可选的焙烧;

其中,所述模板剂为异丙胺。

4. 根据权利要求3所述的合成方法,其中,  
所述磷源以 $P_2O_5$ 计,所述铝源以 $Al_2O_3$ 计,混合物A中,磷源、铝源和水的摩尔比为0.6-1.2:1:30-70;  
所述磷铝干胶以 $Al_2O_3$ 计,所述钴源以CoO计,初始凝胶混合物B中,磷铝干胶、钴源、模板剂和水的摩尔比为1:0.01-0.8:1-3:10-150。
5. 根据权利要求4所述的合成方法,其中,  
所述磷源以 $P_2O_5$ 计,所述铝源以 $Al_2O_3$ 计,混合物A中,磷源、铝源和水的摩尔比为0.8-1.2:1:35-65;  
所述磷铝干胶以 $Al_2O_3$ 计,所述钴源以CoO计,初始凝胶混合物B中,磷铝干胶、钴源、模板剂和水的摩尔比为1:0.05-0.6:1.5-3:20-100。
6. 根据权利要求2-5中任意一项所述的合成方法,其中,所述晶化为两段晶化过程,包括第一段晶化和第二段晶化,第一段晶化温度低于第二段晶化温度;  
第一段晶化在自生压力以及130-170°C下晶化25-45小时,第二段晶化在自生压力以及170-200°C下晶化30-55小时。
7. 根据权利要求6所述的合成方法,其中,第一段晶化在自生压力以及135-165°C下晶化25-40小时,第二段晶化在自生压力以及170-195°C下晶化35-50小时。
8. 根据权利要求7所述的合成方法,其中,第一段晶化在自生压力以及140-160°C下晶化30-40小时,第二段晶化在自生压力以及175-190°C下晶化40-50小时。
9. 根据权利要求2-5中任意一项所述的合成方法,其中,所述晶化为单段晶化过程,所述晶化在自生压力以及170-210°C下晶化30-92小时。
10. 根据权利要求9所述的合成方法,其中,所述晶化在自生压力以及170-200°C下晶化40-85小时。
11. 根据权利要求10所述的合成方法,其中,所述晶化在自生压力以及180-190°C下晶化50-81小时。
12. 根据权利要求3所述的合成方法,其中,所述磷源选自正磷酸、亚磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵和有机磷化物中的至少一种。
13. 根据权利要求12所述的合成方法,其中,所述有机磷化物为三甲基磷和/或三乙基磷。
14. 根据权利要求3所述的合成方法,其中,所述铝源选自铝盐、拟薄水铝石、异丙醇铝、氢氧化铝干胶和活性氧化铝中的至少一种。
15. 根据权利要求14所述的合成方法,其中,所述铝盐为氯化铝和/或硫酸铝。
16. 根据权利要求2-5中任意一项所述的合成方法,其中,所述钴源为四水合醋酸钴和/或六水合硝酸钴。
17. 根据权利要求16所述的合成方法,其中,所述钴源为四水合醋酸钴。
18. 根据权利要求3所述的合成方法,其中,步骤(2)中将混合物A进行老化在搅拌下进行,老化温度为50-80°C,老化时间为6-20小时;干燥的温度为80-110°C,干燥的时间为15-35小时。
19. 根据权利要求18所述的合成方法,其中,步骤(2)中将混合物A进行老化在搅拌下进行,老化温度为60-70°C,老化时间为10-18小时;干燥的温度为80-100°C,干燥的时间为20-

30小时。

20. 根据权利要求2-5中任意一项所述的合成方法, 其中, 将得到的固相进行干燥的温度为90-120°C, 焙烧的温度为400-700°C。

21. 权利要求1所述包括钴磷铝的AFN结构分子筛在气体吸附分离中的应用。

## 钴磷铝组成的AFN结构分子筛及其合成方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化材料合成领域,具体地说,涉及钴磷铝组成的AFN结构分子筛及其合成方法和所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛的应用。

### 背景技术

[0002] 磷铝分子筛是一类重要的多孔材料,广泛应用于吸附、分离、催化和离子交换等领域。1982年,美国联合碳化物公司(UCC)首次开发出一系列的磷铝分子筛 $AlPO_4-n$ ( $n$ 代表结构型号),之后研究者采用水热合成法、溶剂热合成法、干凝胶合成法等,以不同体系的有机物为模板剂或结构导向剂成功合成出60多种不同结构类型的磷铝分子筛。典型的磷铝分子筛骨架呈电中性, $P/Al$ 比为1,是由 $PO_4$ 四面体和 $AlO_4$ 四面体通过氧桥严格交替排列而成。后来,一些金属元素以及非金属元素也被引入到磷铝分子筛骨架,部分取代骨架中的 $P$ 和 $Al$ ,形成杂原子磷铝分子筛(如 $MeAPO-n$ 、 $SAPO-n$ ),丰富了骨架组成,拓展分子筛的结构类型,拓展了磷酸铝分子筛在催化、磁学、电学、光学等方面的应用。

[0003]  $AlPO-14$ 分子筛是1982年UCC公司开发的磷铝分子筛,国际分子筛协会(IZA)指定其结构代码为AFN。其化学式为 $Al_8P_8O_{32}$ ,属于三斜晶系,空间群为 $P-1$ ,晶胞参数为 $a=9.704 \text{ \AA}$ ,  $b=9.736 \text{ \AA}$ ,  $c=10.202 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=77.81^\circ$ ,  $\beta=77.50^\circ$ ,  $\gamma=87.69^\circ$ ,具有三维八元环的孔道结构,沿 $[100]$ 方向八元环孔径 $0.19 \times 0.46 \text{ nm}$ ,沿 $[010]$ 方向八元环孔径 $0.21 \times 0.49 \text{ nm}$ ,沿 $[001]$ 方向八元环孔径 $0.33 \times 0.40 \text{ nm}$ ,属于小孔分子筛。

[0004] 1982年,USP4310440首次公开了两种 $AlPO-14$ 的合成方法。方法一是在水热条件下 $150^\circ\text{C}$ 晶化96小时,采用磷酸为磷源,拟薄水铝石为铝源,以叔丁胺( $t\text{-BuNH}_2$ )为模板剂,合成过程按 $1.0t\text{-BuNH}_2:Al_2O_3:P_2O_5:40H_2O$ 的摩尔配比。方法二是在水热条件下 $200^\circ\text{C}$ 晶化24小时,采用磷酸为磷源,水合氧化铝为铝源,以异丙胺( $i\text{PrNH}_2$ )为模板剂,合成过程按 $1.0i\text{PrNH}_2:Al_2O_3:P_2O_5:40H_2O$ 的摩尔配比。

[0005] 1986年,文献(*Acta Crystallographica*, 1986, C42, 670-673)报道了一种镓磷元素组成的AFN结构分子筛 $GaPO-14$ 。该分子筛合成在水热条件下 $200^\circ\text{C}$ 晶化86小时,采用磷酸为磷源,含镓化合物为镓源,以异丙胺( $i\text{PrNH}_2$ )为模板剂,合成过程按 $1.0i\text{PrNH}_2:Ga_2O_3:P_2O_5:40H_2O$ 的摩尔配比。

[0006] 2004年,文献(*Inorganic Chemistry*, 2004, 43, 2703-2707)报道了一种锰磷铝三种元素组成的AFN结构分子筛 $MnAPO-14$ 。该分子筛合成是在水热条件下 $180^\circ\text{C}$ 晶化6天,采用磷酸为磷源,异丙醇铝为铝源,四水合氯化锰为锰源,以1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)为模板剂,合成过程按 $(0.5-1.5)MnCl_2 \cdot 4H_2O:1.0Al(i\text{PrO})_3:4.0H_3PO_4:4.0DABCO:500H_2O$ 的摩尔配比。2005年,文献(*Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 85, 252-259)报道了锰磷铝元素组成的另外一种AFN结构分子筛 $MnAPO-14\text{-PDA}$ 。该分子筛的合成晶化条件及原料均与 $MnAPO-14$ 分子筛的相同,只是将模板剂改变为1,3-丙二胺(1,3-PDA),并辅以草酸,合成过程摩尔配比为 $1.0MnCl_2 \cdot 4H_2O:1.4Al(i\text{PrO})_3:5.0H_3PO_4:1.60H_2C_2O_4:(4-6)1,3\text{-PDA}:920H_2O$ 。

[0007] 2016年,CN108147423A报道了合成硅磷铝元素组成的AFN结构分子筛SAPO-14的方法。该分子筛以1-异丙基-4-哌啶酮为模板剂,采用磷铝干胶液相转化法或水热法制得。实施例1以氢氧化铝干胶、正磷酸、固体硅胶作为原料,合成过程摩尔配比为:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.15SiO<sub>2</sub>:2.0R:20H<sub>2</sub>O,在水热条件下150℃晶化36小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时。

[0008] 综上所述,目前已合成的AFN结构分子筛包括AlPO-14、GaPO-14、MnAPO-14、SAPO-14四种分子筛,未见合成其他元素组成的AFN结构分子筛的报道。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种骨架元素为钴磷铝组成的AFN结构分子筛及其制备方法和应用。

[0010] 根据现有技术可知,目前已合成的AFN结构分子筛包括AlPO-14、GaPO-14、MnAPO-14、SAPO-14四种分子筛,但是还没有合成出钴磷铝组成的AFN结构分子筛。以异丙胺为模板剂,采用水热合成法仅合成出AFN结构AlPO-14分子筛和GaPO-14分子筛,未见合成其他元素组成的AFN结构分子筛的报道。

[0011] 本发明的发明人以廉价的异丙胺为模板剂,采用磷铝干胶液相转化法能够成功合成出AFN结构钴磷铝分子筛。

[0012] 为了实现上述目的,根据本发明的第一个方面,本发明提供一种钴磷铝组成的AFN结构分子筛,其中,所述AFN结构分子筛的杂原子为Co。

[0013] 优选地,所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛原粉XRD图谱至少含有如下表1所示的衍射峰:

[0014] 表1

2θ (deg)	相对强度 (100×I/I <sub>0</sub> )
8.961	68.91
9.460	23.37
11.141	31.80
12.362	100
13.071	36.47
13.360	23.80
15.828	25.66
15.933	24.61
17.443	22.77
17.956	20.35
20.897	20.91
21.369	28.50
21.737	29.09
22.210	21.11
22.630	26.93
22.787	27.04

27.777	36.80
29.634	20.24
30.823	19.75
32.727	18.65

[0016] 上表主要列出相对强度 $100 \times I/I_0 > 10$ 的XRD衍射峰数据。

[0017] 根据本发明的第二个方面,本发明提供一种钴磷铝组成的AFN结构分子筛的合成方法,其中,所述合成方法包括:

[0018] 提供初始凝胶混合物,所述初始凝胶混合物含有磷铝干胶、钴源、模板剂和水;

[0019] 将所述初始凝胶混合物进行晶化;

[0020] 将晶化产物进行固液分离,将得到的固相进行洗涤,干燥以及可选的焙烧;

[0021] 其中,所述模板剂为异丙胺。

[0022] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛在气体吸附分离中的应用。

[0023] 本发明获得一种以廉价异丙胺为模板剂,采用磷铝干胶液相转化法合成的AFN结构杂原子分子筛,本发明首次合成出的所述AFN结构分子筛的骨架元素组成为AFN结构钴磷铝分子筛。

[0024] 本发明制备的钴磷铝组成的AFN结构分子筛可以用于气体分离吸附,尤其是用于 $C_3H_6/C_3H_8$ 、 $CO_2/CH_4$ 、 $CO_2/N_2$ 等混合气体的吸附分离中,具有良好的应用前景。

#### 附图说明

[0025] 图1为实施例1合成的分子筛样品的XRD谱图;

[0026] 图2为实施例1合成的分子筛样品的SEM照片;

[0027] 图3为实施例1合成的分子筛样品的UV-ViS曲线;

[0028] 图4为实施例3合成的分子筛样品的SEM照片;

[0029] 图5为实施例3合成的分子筛样品的UV-ViS曲线。

#### 具体实施方式

[0030] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0031] 本发明中的技术术语,给出定义的从其定义,未给出定义的则按本领域的通常含义理解。

[0032] 本发明中的模板剂,在本领域中也称为结构导向剂或有机结构导向剂。

[0033] 根据本发明的第一个方面,本发明提供一种钴磷铝组成的AFN结构分子筛,其中,所述AFN结构分子筛的杂原子为Co。

[0034] 根据本发明,钴磷铝组成的AFN结构分子筛原粉XRD图谱至少含有如下表1所示的衍射峰;

[0035] 表1

[0036]	$2\theta$ (deg)	相对强度 ( $100 \times I/I_0$ )
	8.961	68.91
	9.460	23.37
	11.141	31.80
	12.362	100
	13.071	36.47
	13.360	23.80
	15.828	25.66
	15.933	24.61
	17.443	22.77
	17.956	20.35
	20.897	20.91
	21.369	28.50
	21.737	29.09
	22.210	21.11
	22.630	26.93
	22.787	27.04
	27.777	36.80
	29.634	20.24
	30.823	19.75
	32.727	18.65

[0037] 上表主要列出相对强度 $100 \times I/I_0 > 10$ 的XRD衍射峰数据。

[0038] 通过上述AFN结构钴磷铝分子筛原粉XRD图谱含有的衍射峰数据以及AFN结构钴磷铝分子筛的晶胞参数数据可以证明得到的是AFN钴磷铝分子筛。

[0039] 本发明提供的AFN结构钴磷铝分子筛的合成方法为磷铝干胶液相转化法,且以异丙胺作为模板剂。

[0040] 根据本发明的第二个方面,所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛的合成方法包括:

[0041] 提供初始凝胶混合物,所述初始凝胶混合物含有磷铝干胶、钴源、模板剂和水;

[0042] 将所述初始凝胶混合物进行晶化;

[0043] 将晶化产物进行固液分离,将得到的固相进行洗涤,干燥以及可选的焙烧。

[0044] 根据本发明的具体实施方式,所述磷铝干胶液相转化法包括如下步骤:

[0045] (1) 提供混合物A,所述混合物A含有磷源、铝源和水;

[0046] (2) 将混合物A进行老化,然后干燥,制得磷铝干胶;

[0047] (3) 提供初始凝胶混合物B,所述初始凝胶混合物B含有步骤(2)制得的磷铝干胶、钴源、模板剂和水;

[0048] (4) 将初始凝胶混合物B进行晶化;

[0049] (5) 将晶化产物进行固液分离,将得到的固相进行洗涤,干燥以及可选的焙烧。

[0050] 根据本发明的上述合成方法,所述模板剂为异丙胺。

[0051] 本文中,“至少一种”表示一种或两种以上。

[0052] 根据本发明,采用磷铝干胶液相转化法合成本发明所述分子筛,在制备所述混合物A时,所述混合物A含有磷源、铝源和水,所述磷源以 $P_2O_5$ 计,所述铝源以 $Al_2O_3$ 计,磷源、铝源和水的摩尔比为0.6-1.2:1:30-70,优选为0.8-1.2:1:35-65。在制备所述混合物A时,所述的水为总水量,例如,包括加入的水,还包括磷源和铝源中的水。在制备初始凝胶混合物B时,所述初始凝胶混合物B含有步骤(2)制得的磷铝干胶、钴源、模板剂和水,所述磷铝干胶以 $Al_2O_3$ 计,所述钴源以CoO计,磷铝干胶、钴源、模板剂和水摩尔比为1:0.01-0.8:1-3:10-150,优选为1:0.05-0.6:1.5-3:20-100。在制备初始凝胶混合物B时,所述的水为总水量,例如,包括加入的水,还包括磷铝干胶、钴源以及模板剂中的水量。

[0053] 根据本发明,采用磷铝干胶液相转化法合成本发明所述分子筛,可以采用常规方法制备磷铝干胶,并将磷铝干胶、钴源、模板剂和水混合,从而得到所述初始凝胶混合物B。具体地,将铝源与水混合,然后伴随搅拌添加磷源,得到混合物A,将混合物A在搅拌下进行老化,老化温度可以为50-80℃,优选为60-70℃,老化时间可以为6-20小时,优选为10-18小时,然后将老化后的混合物A进行干燥,干燥的温度可以为80-110℃,优选为80-100℃,干燥的时间可以为15-35小时,优选为20-30小时,制得磷铝干胶。将磷铝干胶、钴源、水和模板剂依次加入并混合均匀,从而得到所述初始凝胶混合物B。

[0054] 本发明对于磷源、钴源以及铝源的种类没有特别限定,可以为常规选择。

[0055] 一般地,所述磷源可以选自正磷酸、亚磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵和有机磷化物中的至少一种。

[0056] 优选地,所述有机磷化物为三甲基磷和三乙基磷中的至少一种。

[0057] 所述铝源可以选自铝盐、拟薄水铝石、异丙醇铝、氢氧化铝干胶和活性氧化铝中的至少一种。

[0058] 优选地,所述铝盐为氯化铝和硫酸铝中的至少一种。

[0059] 所述钴源可以为四水合醋酸钴和/或六水合硝酸钴,优选为四水合醋酸钴。

[0060] 根据本发明,所述晶化过程可以在单段温度下进行,一般情况下,所述晶化在自生压力以及170-210℃下晶化30-92小时;优选,所述晶化在自生压力以及170-200℃下晶化40-85小时;更优选,所述晶化在自生压力以及180-190℃下晶化50-81小时。

[0061] 根据本发明,优选情况下,所述晶化过程采用两段变温晶化,即包括第一段晶化和第二段晶化,通常情况下,第一段晶化温度低于第二段晶化温度,各段晶化条件各自独立地为:第一段晶化在自生压力以及130-170℃下晶化25-45小时,第二段晶化在自生压力以及170-200℃下晶化30-55小时;优选第一段晶化在自生压力以及135-165℃下晶化25-40小时,第二段晶化在自生压力以及170-195℃下晶化35-50小时;更优选第一段晶化在自生压力以及140-160℃下晶化30-40小时,第二段晶化在自生压力以及175-190℃下晶化40-50小时。

[0062] 根据本发明,将晶化得到的混合物进行固液分离、水洗得到的固相可以在常规条件下进行干燥以及可选的焙烧,从而得到分子筛。本发明中,“可选”表示非必要,可以理解为包括或不包括。具体地,所述干燥可以在90-120℃的温度下进行,所述干燥的时间可以根据干燥的温度进行选择,一般可以为6-14小时。所述焙烧的目的主要在于脱除分子筛合成过程中残留在分子筛孔道中的模板剂,可以根据具体使用要求确定是否进行焙烧。优选在干燥完成后进行焙烧。所述焙烧可以在400-700℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间可以

根据焙烧的温度进行选择,一般可以为3-6小时。所述焙烧一般在空气气氛中进行。此外,将固液分离得到的固相在干燥之前进行洗涤,即,将水热晶化得到的晶化产物进行固液分离、洗涤和干燥,可得分子筛原粉;或者,将水热晶化得到的晶化产物进行固液分离、洗涤、干燥和焙烧,可得焙烧后的氢型分子筛。其中,所述洗涤的方法可以采用常规方法进行,为了避免引入其他杂质,优选去离子水洗涤至中性。所述固液分离的方法可以采用常规方法进行,例如过滤、离心分离等。

[0063] 根据本发明,对所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛合成方法中任一步骤的升温方式均无特别的限制,可采用程序升温的方式,例如 $0.5^{\circ}\text{C}-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0064] 根据本发明,对所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛合成方法中的晶化过程压力没有特别的限制,可为晶化体系的自生压力。

[0065] 根据本发明的第三个方面,本发明还提供了所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛在气体吸附分离中的应用,特别是用于 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 等混合气体的吸附分离中,具有良好的应用前景。

[0066] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0067] 以下实施例中,X射线粉末衍射物相分析(XRD)采用荷兰帕纳科Empyrean型衍射仪,其配备有PIXcel<sup>3D</sup>检测器。测试条件:Cu靶,K $\alpha$ 辐射,Ni滤波片,管电压40kV,管电流40mA,扫描范围 $5^{\circ}-50^{\circ}$ 。

[0068] 以下实施例中,扫描电子显微镜形貌分析(SEM)采用日本日立S4800型扫描电镜。测试条件:样品干燥研磨处理后,将其粘在导电胶上。分析电镜加速电压为5.0kV,放大倍数20-800000倍。

[0069] 以下实施例中,<sup>29</sup>Si MAS NMR分析的测试仪器为BrukerAvance III 500MHz型核磁共振波谱仪。测试条件:采用7mm双共振探头;共振频率为99.28MHz;采样时间为17.3ms;延迟时间为4s;脉冲宽度为2.1 $\mu\text{s}$ ;采样次数为5000次;转速为5000Hz。

[0070] 以下实施例中,UV-Vis分析的仪器为Aligent Cary 300型紫外光谱仪,在190~800nm范围内以漫反射方式进行测定,梯度为13nm。

[0071] 以下实施例中以R代表模板剂,模板剂为异丙胺。

[0072] 实施例1-6用于说明采用磷铝干胶液相转化法合成本发明所述钴磷铝组成的AFN结构分子筛。

[0073] 实施例1

[0074] 将16.67克异丙醇铝( $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ 质量分数98%)与34.31克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.22克正磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 质量分数85%),在 $80^{\circ}\text{C}$ 下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于 $110^{\circ}\text{C}$ 下干燥15小时制得磷铝干胶。

[0075] 取5.87克制得的磷铝干胶(固含量83.14%)加入聚四氟乙烯内衬中,依次加入1.50克四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量分数99.50%),12.97克去离子水,2.39克异丙胺( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%),搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.30$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ 。

[0076] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化: $165^{\circ}\text{C}$ 晶化26小时,再升温至 $190^{\circ}\text{C}$ ,进行第二段晶化: $190^{\circ}\text{C}$ 晶化40小时,待晶化完成,高压釜温度降

至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0077] 将得到的分子筛进行X射线衍射分析,XRD谱图见图1,证实为纯相AFN结构钴磷铝分子筛。采用SEM对分子筛的形貌进行观察,SEM照片见图2,呈现片状形貌。采用紫外可见光谱分析钴磷铝分子筛中钴的状态,其UV-Vis曲线见图3,分子筛在538、580、630nm处有较强的三重吸收峰,说明钴进入分子筛骨架中。

[0078] 实施例2

[0079] 将4.91克拟薄水铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数83%)与33.88克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢加入8.76克正磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 质量分数85%),在70℃下充分搅拌,老化10小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于95℃下干燥22小时制得磷铝干胶。

[0080] 取5.80克制得的磷铝干胶(固含量81.62%)加入聚四氟乙烯内衬中,并依次加入2.00克四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量分数99.50%),19.95克去离子水,2.99克异丙胺( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%),搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.95$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.40$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=60$ 。

[0081] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:140℃晶化40小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化48小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0082] 将得到的分子筛进行X射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相AFN结构钴磷铝分子筛,样品形貌为片状形貌。

[0083] 实施例3

[0084] 将5.44克氢氧化铝干胶( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数75%)与37.61克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入15.75克亚磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_3$ 质量分数50%),在65℃下充分搅拌,老化15小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于85℃下干燥26小时制得磷铝干胶。

[0085] 取6.67克制得的磷铝干胶(固含量81.64%)加入聚四氟乙烯内衬中,并依次加入0.30克六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量分数98.00%),34.68克去离子水,1.79克异丙胺( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%),搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.05$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 。

[0086] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行单段晶化:210℃晶化35小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0087] 将得到的分子筛进行X射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相AFN结构钴磷铝分子筛,采用SEM对分子筛的形貌进行观察,SEM照片见图4,呈现片状形貌。采用紫外可见光谱分析钴磷铝分子筛中钴的状态,其UV-Vis曲线见图5,分子筛在535、578、629nm处有三重吸收峰,说明钴进入分子筛骨架中。

[0088] 实施例4

[0089] 将4.91克拟薄水铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数83%)与27.82克去离子水搅拌混合至均匀,

在搅拌状态下缓慢细流加入8.62克磷酸氢铵( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 质量分数98%),在70℃下充分搅拌,老化12小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥24小时制得磷铝干胶。

[0090] 取5.25克制得的磷铝干胶(固含量82.14%)加入聚四氟乙烯内衬中,并依次加入1.50克四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量分数99.50%),13.01克去离子水,3.58克异丙胺( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%),搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.80$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.30$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ 。

[0091] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化36小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化45小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0092] 将得到的分子筛进行X射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相AFN结构钴磷铝分子筛,样品形貌为片状形貌。

[0093] 实施例5

[0094] 将16.67异丙醇铝( $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ 质量分数98%)与24.79克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢细流加入9.30克磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 质量分数99%),在70℃下充分搅拌,老化10小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于80℃下干燥28小时制得磷铝干胶。

[0095] 取5.60克制得的磷铝干胶(固含量87.12%)加入聚四氟乙烯内衬中,并依次加入3.00克四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 质量分数99.50%),16.41克去离子水,2.39克异丙胺( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%),搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.00$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.60$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ 。

[0096] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:150℃晶化40小时,再升温至180℃,进行第二段晶化:180℃晶化50小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0097] 将得到的分子筛进行X射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相AFN结构钴磷铝分子筛,样品形貌为片状形貌。

[0098] 实施例6

[0099] 将10.78克氯化铝( $\text{AlCl}_3$ 质量分数99%)与43.12克去离子水搅拌混合至均匀,在搅拌状态下缓慢加入14.43克亚磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_3$ 质量分数50%),在65℃下充分搅拌,老化18小时制得混合物A。将混合物A倒入托盘中,置于90℃下干燥22小时制得磷铝干胶。

[0100] 取6.10克制得的磷铝干胶(固含量84.54%)加入聚四氟乙烯内衬中,并依次加入0.59克六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量分数98.00%),6.03克去离子水,1.79克异丙胺( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 质量分数99%),搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1.1$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.10$ 、 $\text{R}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ 。

[0101] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该

高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行单段晶化:180℃晶化81小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0102] 将得到的分子筛进行X射线衍射分析并采用SEM对分子筛的形貌进行观察,表征结果表明样品为纯相AFN结构钴磷铝分子筛,样品形貌为片状形貌。

[0103] 对比例1

[0104] 按照实施例1的方法合成分子筛,不同的是,本对比例是采用水热合成法。

[0105] 将8.34克异丙醇铝( $C_3H_7AlO_3$ 质量分数98%),13.10克去离子水,4.61克正磷酸( $H_3PO_4$ 质量分数85%),1.50克四水合醋酸钴( $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 质量分数99.50%),2.39克异丙胺( $C_3H_9N$ 质量分数99%),依次加入聚四氟乙烯内衬中,搅拌均匀,其中各组分的加入摩尔比为: $P_2O_5/Al_2O_3=1.0$ 、 $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O/Al_2O_3=0.30$ 、 $R/Al_2O_3=2.0$ 、 $H_2O/Al_2O_3=40$ 。

[0106] 将装有上述反应混合物的聚四氟乙烯内衬加盖,放入不锈钢高压釜中密封,将该高压釜置于转动对流烘箱中,转速设定为20r/min,在自生压力下进行第一段晶化:165℃晶化26小时,再升温至190℃,进行第二段晶化:190℃晶化40小时,待晶化完成,高压釜温度降至室温时取出晶化产物,经过滤或离心分离,将得到的固相用去离子水洗涤至中性,110℃干燥12小时即得分子筛原粉。

[0107] 将得到的固体进行X射线衍射分析,证实为无定型相,由此可知,采用水热合成法无法合成AFN结构的钴磷铝分子筛。

[0108] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0109] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0110] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

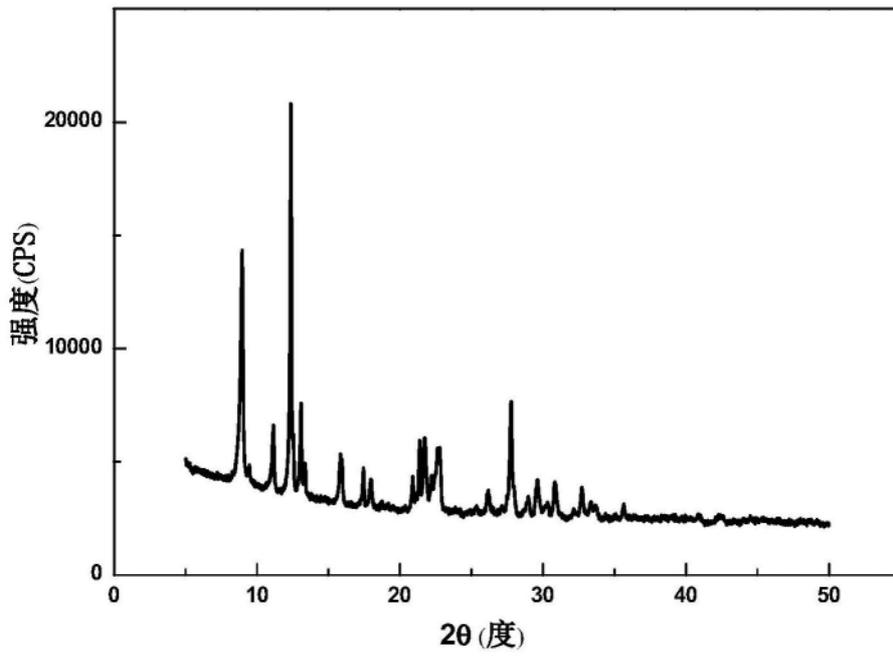


图1

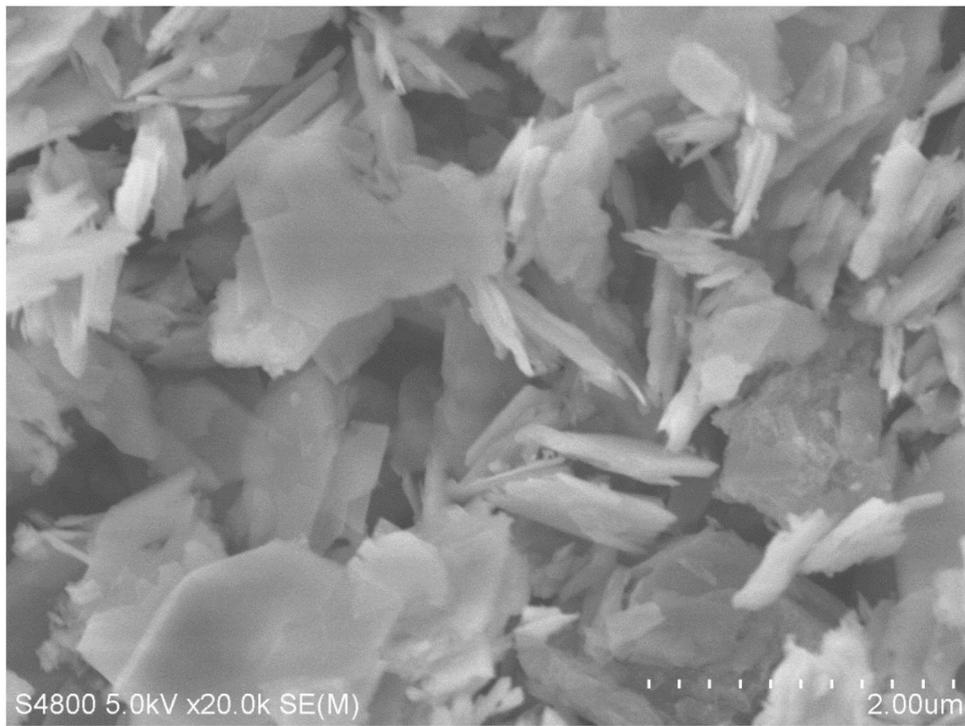


图2

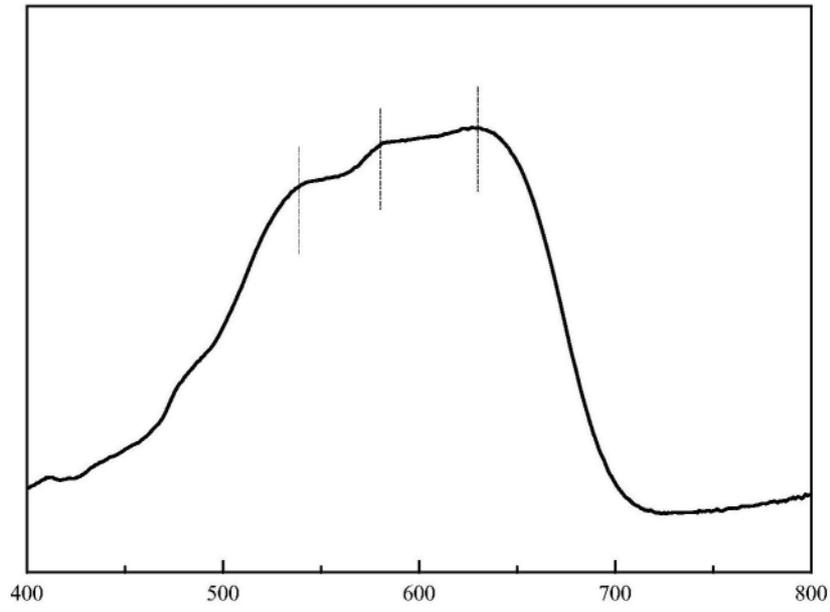


图3

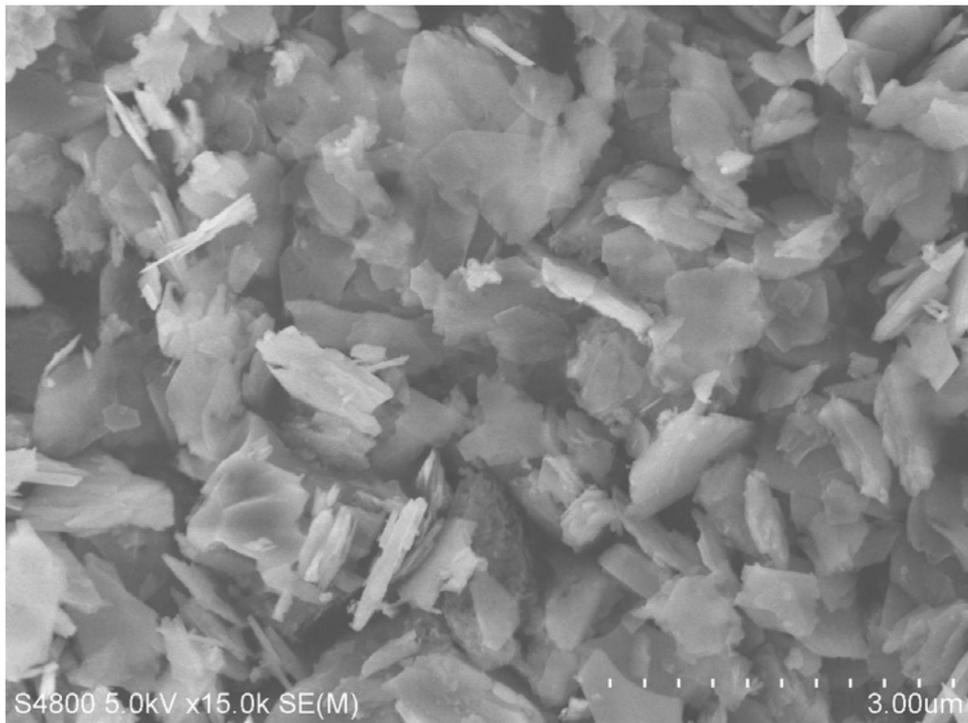


图4

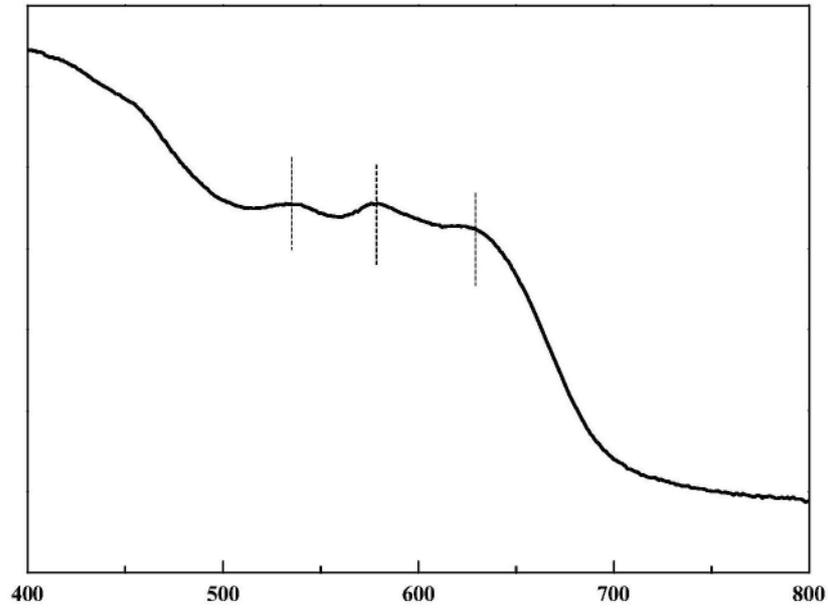


图5