



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102139888 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201010102887. 7

审查员 孔令国

(22) 申请日 2010. 01. 29

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 田志坚 魏莹 裴仁彦 李科达
徐云鹏 王磊

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰 周秀梅

(51) Int. Cl.

C01B 39/54 (2006. 01)

C01B 37/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1541942 A, 2004. 11. 03, 实施例 1-7.

CN 1923688 A, 2007. 03. 07, 实施例 1-6.

CN 1834015 A, 2006. 09. 20, 实施例 1-10.

US 4440871 A, 1984. 04. 03, EXAMPLE 1-54.

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种 AFO 结构磷酸硅铝分子筛的合成方法

(57) 摘要

本专利涉及一种 AFO(国际沸石协会指定代码)结构磷酸硅铝分子筛的制备方法,本发明克服了常规 AFO 结构磷酸硅铝分子筛合成的缺点:水热或有机溶剂热高压过程、使用昂贵的模板剂,大量的有机酸碱废液排放。其合成特点是采用离子热的合成方法,在常压或较低的自生压力下进行晶化反应,离子液体可以回收重复使用,合成成本低,合成过程无酸碱废液排放,环境友好。

1. 一种 AFO 结构磷酸硅铝分子筛的合成方法,其特征在于:采用离子热的合成方法,合成过程包括,

A) 制备初始混合物:于离子液体中依次加入含磷原料、含铝原料和含硅原料,搅拌均匀得前体混合物,混合物中 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : 离子液体的摩尔比例为 1 : 0.5 ~ 5 : 0.01 ~ 1 : 5 ~ 100 ;

B) 将制得的初始混合物加热到 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下晶化,晶化时间 ≥ 1 分钟 ;

C) 晶化结束后,将反应混合物冷却至室温,过滤、洗涤并干燥,得到的固体样品为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛 ;

离子液体为烷基季铵离子 $[\text{NR}_4]^+$, 烷基季膦离子 $[\text{PR}_4]^+$, 烷基取代的咪唑离子 $[\text{Rim}]^+$, 烷基取代的吡啶离子 $[\text{Rpy}]^+$ 中的一种或几种混合物的离子液体, R 为 C1-C16 的烷基。

2. 按照权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:含磷原料为磷酸或磷酸盐中的磷酸铵、磷酸一氢铵或磷酸二氢铵。

3. 按照权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:含铝原料为异丙醇铝、拟薄水铝石、水合氧化铝、硫酸铝或硝酸铝。

4. 按照权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:含硅原料为硅溶胶、水玻璃、白炭黑或正硅酸乙酯。

5. 按照权利要求 1 的合成方法所述,其特征在于晶化温度为 $120^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$, 晶化时间 ≥ 5 分钟。

6. 按照权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:所述离子液体在加入原料前升温至 $10\text{--}150^\circ\text{C}$, 即原料的混合温度为 $10\text{--}150^\circ\text{C}$ 。

7. 按照权利要求 6 所述的合成方法,其特征在于:所述原料的混合温度为 $70 \sim 110^\circ\text{C}$ 。

8. 按照权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:所述初始混合物中含有一定比例水,水由原料带入,或额外加入,含水量为前体混合物总重量的 0-10wt%。

一种 AFO 结构磷酸硅铝分子筛的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分子筛的合成方法,具体地涉及一种 AFO(国际沸石协会指定代码)结构磷酸硅铝分子筛的合成方法。

背景技术

[0002] AFO(国际沸石协会指定代码)结构磷酸硅铝分子筛(Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed., Elsevier, Amsterdam, 2007; <http://www.iza-structure.org/databases/>)具有一维椭圆 10 元环直孔道,孔径尺寸为 0.70nm×0.43nm。这种分子筛对于芳烃的烷基化反应显示出了良好的催化活性和选择性。同时,由于这种分子筛的孔道结构尺寸与几何构型非常有利于单支链烷烃异构体的形成,负载铂钯金属的 Pt-Pd/AFO 磷酸硅铝分子筛催化剂在长直链烷烃异构化中显示了非常优异的催化性能。

[0003] 1984 年, Flanigen 等人首次在专利 US4, 440, 871 中公开了 AFO 结构磷酸硅铝分子筛的合成,然而合成过程中很难得到纯相的 AFO 结构分子筛,产物中经常会出现 AEL 和 ATO 结构磷酸硅铝等杂相。之后很多关于 AFO 结构磷酸硅铝分子筛的合成方法或改进的合成方法的出现(J. Catal., 1997, 169, 55-66; Microporous Mesoporous Mater., 1998, 26, 161-173; J. Mol. Catal. B, 2006, 250, 9-14; CN1448336A; CN1456502A; CN1194890C; CN1541942A; CN1923688A)。这些方法的共同特点是在水热或醇热的条件下合成。一般水热或醇热的合成过程为:铝源、磷源、有机模板剂和水或醇成胶,有些过程加入表面活性剂,胶体混合物经过老化过程或直接进入晶化过程,晶化结束后,对产品进行过滤、洗涤、干燥。这些合成过程的缺点是:分子筛晶化过程在高压下进行,反应设备投资大,工艺复杂,操作困难;分子筛晶化过程需要使用有机模板剂,价格昂贵,不能回收,合成成本高;晶化结束后,需要过滤洗涤分子筛产品,含磷酸和有机模板剂、表面活性剂及有机醇等的反应废液无法回收,直接排放后对环境造成污染。

[0004] 离子热合成方法是一种新型的合成方法,它是指采用离子液体为反应介质或同时作为模板剂的一种合成方法(Nature, 2004, 430, 1012-1016)。离子液体是一种熔点在室温附近的低温熔融盐,一般由特定的体积相对较大的有机阳离子(如:咪唑离子、吡啶离子、一般的季铵离子)和体积相对较小的无机阴离子(如:卤素阴离子、四氟硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子)构成。与传统的分子型溶剂相比,离子液体具有如下特性:离子液体蒸汽压几乎为零,是不挥发性液体;离子液体具有良好的导电性能;离子液体溶解性可以调节,对极性化合物和非极性化合物都有很强的溶解能力;离子液体结构种类复杂,理论上讲,有超过万亿种可能的离子液体。基于离子液体的上述特性,离子热合成分子筛具有许多优点,如:分子筛合成反应可在敞口的常压容器中进行;分子筛的晶化不需要另加其它有机模板剂;在合成新型结构和组成的分子筛方面具有极大的潜力。

[0005] 目前已经有许多关于离子热法合成分子筛的文献和专利报道。Morris RE 等人利用离子热法已经合成出多种磷酸铝和杂原子 Co 取代的磷酸铝分子筛(Nature, 2004, 430, 1012-1016; J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 2204-2205),例如: SIZ-3(AEL 结构)、SIZ-4(CHA

结构), SIZ-7(SIV 结构)SIZ-8(AEI 结构)、SIZ-9(SOD 结构)。田志坚等人在中国专利文献 CN100363260C 中公开了一种 SAPO-11 分子筛合成方法,该方法采用离子热的合成方法,因此晶化过程可以在常压或较低蒸汽压力下进行,反应装置无须使用高压容器,过程经济性强,而且操作安全方便,同时离子液体可以回收,合成成本低,合成过程无酸碱排放,环境友好。田志坚等人在中国专利文献 CN1850606A 中公开了一种合成磷酸铝或磷酸硅铝分子筛的合成方法,这种方法用离子液体作为反应介质,添加有机胺作为辅助模板剂控制分子筛的晶化过程,从而提高目的产物的选择性。徐云鹏等人在中国专利文献 CN100410172C 中公开了微波加热合成磷酸铝分子筛的方法,这种方法采用离子热的合成方法,同时以微波辐射作为加热方式,克服了常规磷酸铝分子筛水热合成过程中水热高压过程、分子筛晶化时间长等缺点。另外, Morris R E 等人在文献 (Nature, 2004, 430, 1012-1016) 中报道了 SIZ-5(AFO 结构)磷酸铝分子筛的合成,然而其合成条件中需要加入大量的水,合成过程属于是水热合成,而离子液体在其中只起到模板剂的作用。因此,到目前为止还没有离子热法合成 AFO 结构磷酸硅铝分子筛的报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种 AFO(国际沸石协会指定代码)结构磷酸硅铝分子筛的合成方法,其特征在于采用离子热的合成方法,使得其合成在常压下进行,无需使用有机模板剂,而且合成过程无酸碱废液排放。

[0007] 为实现上述目的,本发明所提供的 AFO 结构磷酸硅铝分子筛合成方法,其特征在于采用离子热的合成方法,合成过程包括:将含磷原料、含铝原料、含硅原料和离子液体制成均匀反应混合物,然后将反应混合物在一定温度压力下进行离子热晶化一定时间,然后过滤、洗涤、干燥,得到 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉。

[0008] 具体合成步骤如下:

[0009] 1. 将离子液体升温至 10-150°C,依次加入含磷原料、含铝原料和含硅原料,搅拌均匀得前体混合物,混合物中 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔比)1 : 0.1 ~ 10 : 0.01 ~ 10 : 0.01 ~ 1000;

[0010] 2. 将前体混合物加热至 100 ~ 300°C,常压或自生压力下晶化,晶化时间不少于 1 分钟;

[0011] 3. 晶化结束后,将反应混合物冷却至室温,加水,过滤,用水或有机溶剂对样品进行洗涤,室温 ~ 110°C 干燥,得到的固体样品为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛。

[0012] 4. 收集反应废液,在旋转蒸发器中将其中的水分和洗涤分子筛的溶剂蒸出,回收离子液体。

[0013] 采用 X 射线粉末衍射和 X 射线荧光光谱分析对该分子筛结构和组成进行分析,通过与 XRD 粉末衍射数据库卡片比较确定其结构具有国际沸石协会确认的 AFO 结构,同时 X-射线荧光光谱元素含量分析结果确定该分子筛中 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 (铝、磷和硅采用氧化物的形式表示)摩尔比例。

[0014] 上述合成方法中前体混合物中优选的 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔比)1 : 0.5 ~ 5 : 0.1 ~ 1 : 5 ~ 100。

[0015] 上述合成方法中离子液体采用含有以下阳离子:烷基季铵离子 $[NR_4]^+$,烷基季膺

离子 $[\text{PR}_4]^+$, 烷基取代的咪唑离子 $[\text{Rim}]^+$, 烷基取代的吡啶离子 $[\text{Rpy}]^+$ 中的一种或几种混合物的离子液体, R 为 C1-C16 的烷基, 其中离子液体阴离子可为: Br^- 、 Cl^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 中的一种或几种; 含磷原料采用磷酸或磷酸铵、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵等磷酸盐; 含铝原料采用异丙醇铝、拟薄水铝石、水合氧化铝、硫酸铝或者硝酸铝; 含硅原料采用硅溶胶、水玻璃、白炭黑或者正硅酸乙酯。

[0016] 上述合成方法步骤 1 中优选的原料的混合温度为 $70 \sim 110^\circ\text{C}$; 步骤 2 中优选的晶化温度为 $120 \sim 280^\circ\text{C}$, 优选的晶化时间为不少于 5 分钟, 加热可以采用传统的热源加热方式, 如: 烘箱加热, 油浴加热, 也可以采用微波辐射的加热方式。

[0017] 上述合成方法中前体混合物中可以含有一定比例水, 水可由磷酸溶液等原料带入, 也可在当采用磷酸二氢铵等为原料时额外的少量加入, 其含水量可为前体混合物总重量的 0-10wt%。

[0018] 本方法的有益效果:

[0019] AFO 结构磷酸硅铝分子筛的合成过程采用离子热合成方法, 由于离子液体的蒸气压低, 因此晶化过程可以在常压或较低蒸汽压力下进行, 反应装置无须使用高压容器, 过程经济性强, 而且操作安全方便; 合成过程中不使用昂贵的有机模板剂, 离子液体可以回收, 合成成本低, 合成过程无酸碱排放, 环境友好。

[0020] 图例说明

[0021] 图 1 为本发明实施例 1 中样品的粉末 X-射线衍射 (XRD) 谱图。

[0022] 图 2 为本发明实施例 2 中样品的 XRD 谱图。

[0023] 图 3 为本发明实施例 3 中样品的 XRD 谱图。

[0024] 图 4 为本发明实施例 4 中样品的 XRD 谱图。

[0025] 图 5 为本发明实施例 5 中样品的 XRD 谱图。

[0026] 图 6 为本发明实施例 6 中样品的 XRD 谱图。

具体实施方式

[0027] 以下的实施例对本发明做进一步的说明, 但本发明并不局限于以下的实施例中, 比如: 本发明中的含铝原料包括异丙醇铝、拟薄水铝石、水合氧化铝、硫酸铝或者硝酸铝, 为简明起见, 只举异丙醇铝为例, 但在实际操作中, 只要符合本发明的条件, 使用其它几种含铝原料都可以达到本发明的目的。

[0028] 实施例 1

[0029] 在 80°C 下, 将 16.5g 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体、0.75g 磷酸、0.44g 异丙醇铝和 0.006g 白炭黑混合, 搅拌至均匀得反应前体混合物, 混合物中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$: 离子液体 (铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示) 的比例为 (摩尔比) 1 : 3 : 0.1 : 80。将反应混合物转移至带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中, 然后放入 150°C 的烘箱中晶化, 晶化 2 天后取出, 冷却反应釜, 然后将反应混合物加入 150ml 去离子水, 搅拌, 超声洗涤, 将反应物过滤, 得到白色固体粉末, 重复洗涤三次, 并将该白色粉末用 50ml 丙酮洗涤。将最终白色粉末置于 110°C 烘箱中烘干, 经 XRD 和 XRF 测试确定, 该白色粉末为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉。在旋转蒸发器中将洗涤后的滤液中的水分和溶剂蒸出, 回收离子液体。

[0030] 实施例 2

[0031] 在 80℃下,将 16.5g 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体、0.75g 磷酸、0.44g 异丙醇铝和 0.012g 白炭黑混合,搅拌至均匀得反应前体混合物,混合物中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$: 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔比)1 : 3 : 0.2 : 80。将反应混合物转移至带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中,然后放入 150℃的烘箱中晶化,晶化 2 天后取出,冷却反应釜,然后将反应混合物加入 150ml 去离子水,搅拌,超声洗涤,将反应物过滤,得到白色固体粉末,重复洗涤三次,并将该白色粉末用 50ml 丙酮洗涤。将最终白色粉末置于 110℃烘箱中烘干,经 XRD 和 XRF 测试确定,该白色粉末为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉。在旋转蒸发仪中将洗涤后的滤液中的水分和溶剂蒸出,回收离子液体。

[0032] 实施例 3

[0033] 在 80℃下,将 16.5g 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体、0.75g 磷酸、0.44g 异丙醇铝和 0.03g 白炭黑混合,搅拌至均匀得反应前体混合物,混合物中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$: 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔比)1 : 3 : 0.5 : 80。将反应混合物转移至带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中,然后放入 150℃的烘箱中晶化,晶化 2 天后取出,冷却反应釜,然后将反应混合物加入 150ml 去离子水,搅拌,超声洗涤,将反应物过滤,得到白色固体粉末,重复洗涤三次,并将该白色粉末用 50ml 丙酮洗涤。将最终白色粉末置于 110℃烘箱中烘干,经 XRD 和 XRF 测试确定,该白色粉末为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉。在旋转蒸发仪中将洗涤后的滤液中的水分和溶剂蒸出,回收离子液体。

[0034] 实施例 4

[0035] 在 80℃下,将 16.5g 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体、0.77g 磷酸、0.44g 异丙醇铝和 0.06g 白炭黑混合,搅拌至均匀得反应前体混合物,混合物中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$: 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔比)1 : 3 : 1 : 80。将反应混合物转移至带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中,然后放入 150℃的烘箱中晶化,晶化 2 天后取出,冷却反应釜,然后将反应混合物加入 150ml 去离子水,搅拌,超声洗涤,将反应物过滤,得到白色固体粉末,重复洗涤三次,并将该白色粉末用 50ml 丙酮洗涤。将最终白色粉末置于 110℃烘箱中烘干,经 XRD 和 XRF 测试确定,该白色粉末为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉。在旋转蒸发仪中将洗涤后的滤液中的水分和溶剂蒸出,回收离子液体。

[0036] 实施例 5

[0037] 在 80℃下,将 16.5g 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体、0.77g 磷酸、0.44g 异丙醇铝和 0.006g 白炭黑混合,搅拌至均匀得反应前体混合物,混合物中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$: 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔比)1 : 3 : 0.1 : 80。将反应混合物转移至带有聚四氟内衬的不锈钢反应釜中,然后放入 190℃的烘箱中晶化,晶化 1 天后取出,冷却反应釜,然后将反应混合物加入 150ml 去离子水,搅拌,超声洗涤,将反应物过滤,得到白色固体粉末,重复洗涤三次,并将该白色粉末用 50ml 丙酮洗涤。将最终白色粉末置于 110℃烘箱中烘干,经 XRD 和 XRF 测试确定,该白色粉末为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉。在旋转蒸发仪中将洗涤后的滤液中的水分和溶剂蒸出,回收离子液体。

[0038] 实施例 6

[0039] 在 80℃下,将 18.9g 1-丁基-3-甲基溴化咪唑离子液体、0.74g 磷酸二氢铵、0.13g 拟薄水铝石和 0.04g 正硅酸乙酯混合,搅拌至均匀得反应前体混合物,混合物中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$: 离子液体(铝、磷和硅按照其氧化物的形式表示)的比例为(摩尔

比)1 : 3 : 0.1 : 80。上述前体混合物在微波辐射的条件下加热至 200℃,然后将反应混合物冷却至室温,加入 150ml 去离子水,搅拌,超声洗涤,将反应物过滤,得到白色固体粉末,重复洗涤三次,并将该白色粉末用 50ml 丙酮洗涤。将最终白色粉末置于 110℃ 烘箱中烘干,经 XRD 和 XRF 测试确定,该白色粉末为 AFO 结构磷酸硅铝分子筛原粉,含杂晶。在旋转蒸发仪中将洗涤后的滤液中的水分和溶剂蒸出,回收离子液体。

[0040] 表 1. 本发明实施例 1 ~ 6 中样品的 XRD 衍射峰位置和相对强度

相对强度 位置	样品实 施例号					
	1	2	3	4	5	6
6.82±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
9.76±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
13.71±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
18.36±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
20.34±0.2	弱	弱	弱	弱	中等	弱
21.34±0.2	强	强	强	强	强	强
22.36±0.2	中等	中等	中等	中等	中等	中等
23.00±0.2	中等	中等	中等	中等	中等	中等
25.44±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
25.84±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
29.63±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱
31.57±0.2	弱	弱	弱	弱	弱	弱

[0042] 表 2. 本发明实施例 1 ~ 6 中样品的 XRF 元素含量分析结果

[0043]

样品实 施例号	Al ₂ O ₃ 含量 (wt%)	P ₂ O ₅ 含量 (wt%)	SiO ₂ 含量 (wt%)	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : SiO ₂ (摩尔比)
1	56.9	39.2	3.9	1 : 0.96 : 0.04
2	55.9	37.4	6.7	1 : 0.93 : 0.07
3	46.1	27.2	26.7	1 : 0.82 : 0.34
4	39.8	21.0	39.2	1 : 0.73 : 0.58
5	57.2	59	39.9	1 : 0.97 : 0.03
6	56.6	38.6	4.8	1 : 0.95 : 0.05

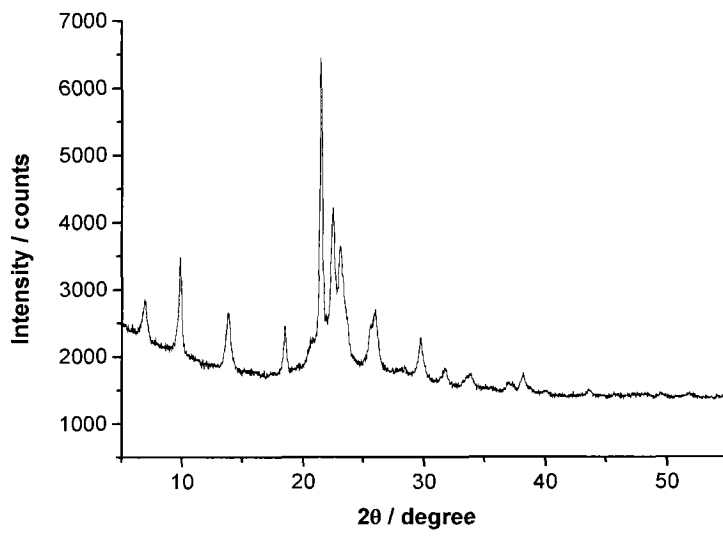


图 1

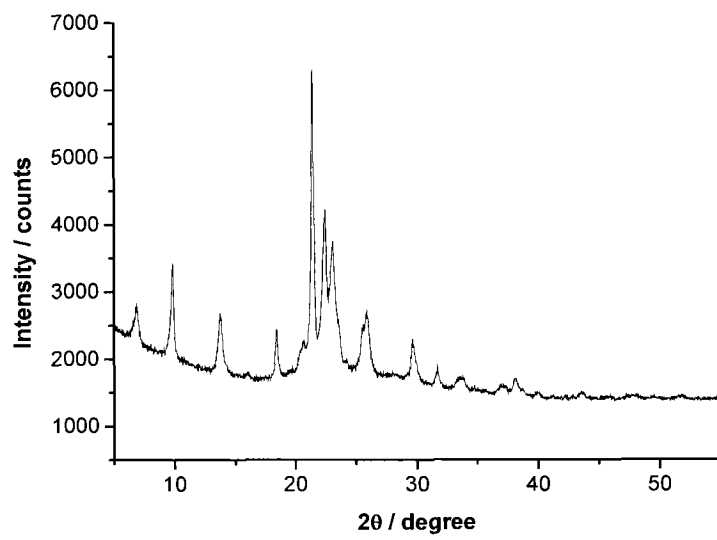


图 2

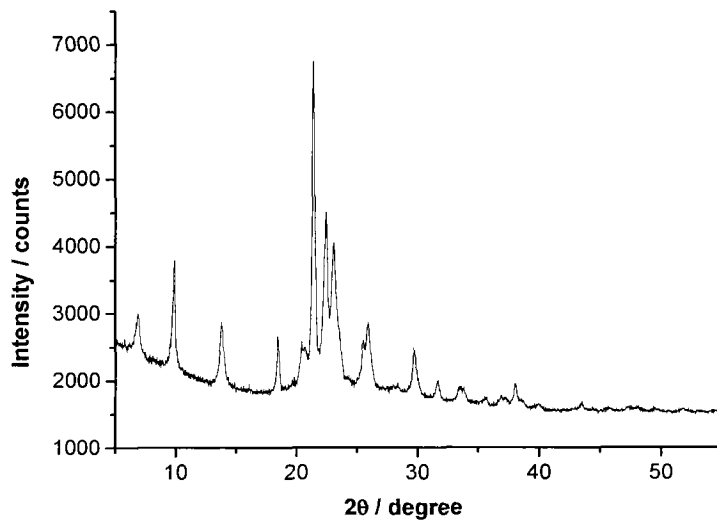


图 3

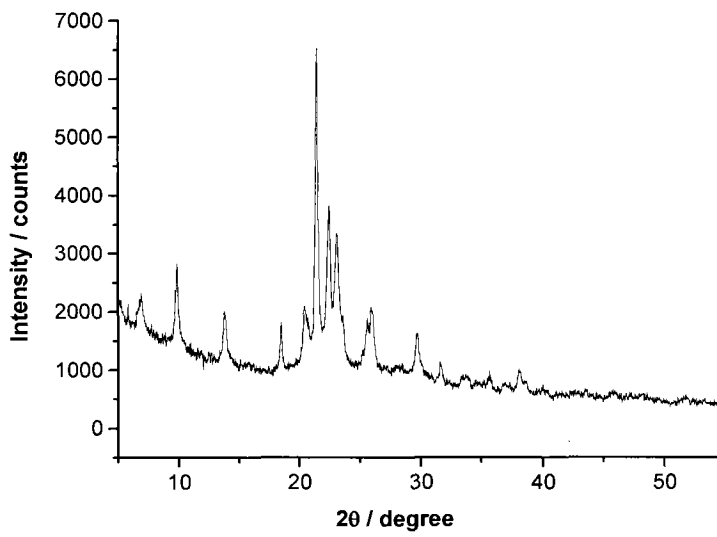


图 4

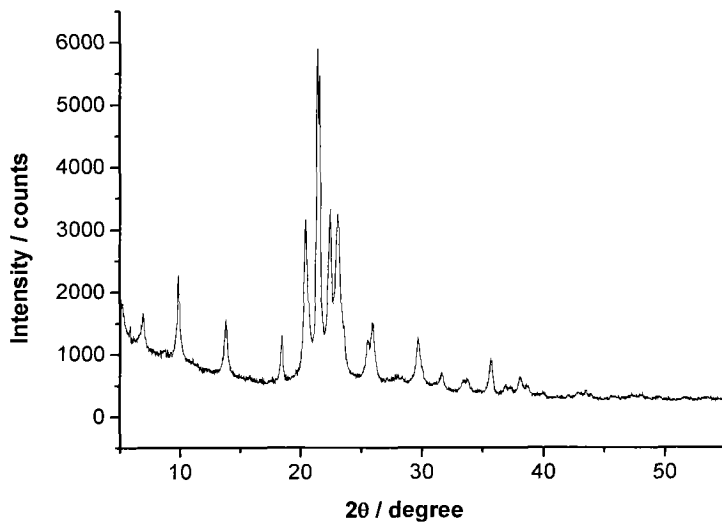


图 5

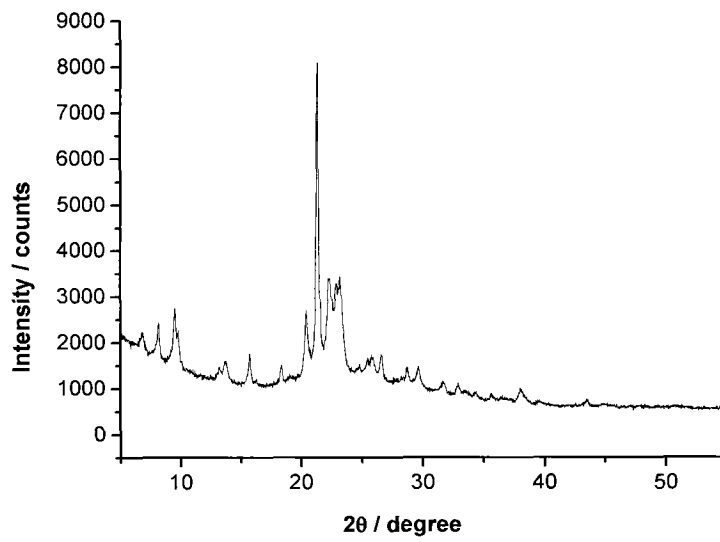


图 6