



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102847557 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201210347935. 8

(22) 申请日 2012. 09. 18

(71) 申请人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路  
27 号

(72) 发明人 王睿 张学杨

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 彭成

(51) Int. Cl.

B01J 31/26 (2006. 01)

B01J 35/02 (2006. 01)

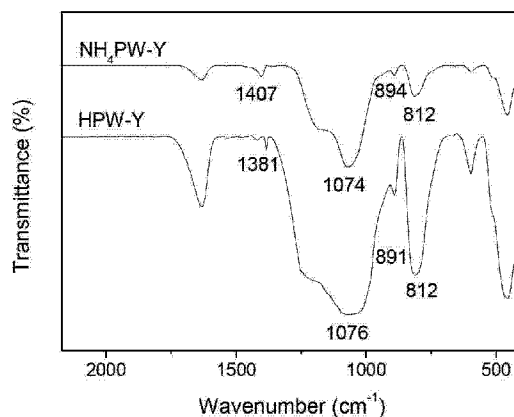
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

### (54) 发明名称

一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,是通过以下制备方法制备得到的:首先在微波辐射作用下,将磷钨杂多化合物原位合成于 Y 型沸石笼中,然后通过铵离子取代杂多化合物中阳离子的方式制备出沸石笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂,最后通过 NO<sub>2</sub> 氧化沸石笼中的磷钨酸铵生成磷钨酸,从而制备出 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船型催化剂,其有益效果是:通过采用微波辐射辅助合成杂多化合物具有缩短反应历时、提高反应效率、且不破坏沸石结构的优点;通过铵离子取代杂多化合物中的阳离子形成磷钨酸铵,而后通过 NO<sub>2</sub> 氧化磷钨酸铵成磷钨酸,从而制备出了 Y 型沸石笼中只含有纯净磷钨酸的瓶中船型催化剂。



1. 一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,其特征在于:是通过以下制备方法制备得到的:

1) 将经煅烧除沸石水的 Y 型沸石在剧烈搅拌下加至含有磷酸氢二钠和钨酸钠的混合液中,控制温度为  $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,继续搅拌反应  $20\text{min} \pm 2\text{min}$  后逐滴加入盐酸,调节混合液 pH 至  $0.8 \sim 1.0$ ;然后将混合液移入微波化学实验仪中进行微波辐射,过滤混合液除去液体,所得固形滤出物用  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水多次洗涤,洗涤后干燥,制得 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物;

2) 将步骤 1) 制得的 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物在剧烈搅拌下加至氯化铵水溶液中,  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  下超声处理  $20\text{min} \pm 2\text{min}$ ;处理完毕后过滤混合液除去液体,将所得滤出物用  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水多次洗涤,洗涤后干燥,制得 Y 型沸石超笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂;

3) 将步骤 2) 制得的 Y 型沸石超笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂升温至  $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$  后通入  $\text{NO}_2$ ,利用  $\text{NO}_2$  将 Y 型沸石笼中的磷钨酸铵氧化为磷钨酸,以傅里叶红外谱图中无  $\text{NH}_4^+$  振动峰检出为反应完毕判定标准,反应结束后,即得 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,其特征在于:所述经煅烧除沸石水的 Y 型沸石是通过以下方式得到的:将 Y 型沸石于  $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  马弗炉中煅烧 3h,即得。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,其特征在于:所述盐酸的质量百分浓度为  $36\% \sim 38\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,其特征在于:所述含有磷酸氢二钠和钨酸钠的混合液中,磷酸氢二钠和钨酸钠的摩尔比为  $1:10 \sim 14$ ,磷酸氢二钠的浓度为  $0.08 \sim 0.12\text{mol/L}$ ,Y 型沸石与磷酸氢二钠的用量质量比为  $3:1$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,其特征在于:所述微波辐射的频率为  $2.45\text{GHz}$ ,功率为  $500 \sim 700\text{W}$ ,辐射时间为  $5 \sim 10\text{min}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,其特征在于:所述氯化铵水溶液中,氯化铵的浓度为  $1 \sim 6\text{mol/L}$ ,氯化铵的用量为 H/NaPW-Y 重量的  $1 \sim 3$  倍。

7. 一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂的制备方法,其特征在于:步骤如下:

1) 将经煅烧除沸石水的 Y 型沸石在剧烈搅拌下加至含有磷酸氢二钠和钨酸钠的混合液中,控制温度为  $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,继续搅拌反应  $20\text{min} \pm 2\text{min}$  后逐滴加入盐酸,调节混合液 pH 至  $0.8 \sim 1.0$ ;然后将混合液移入微波化学实验仪中进行微波辐射,过滤混合液除去液体,所得固形滤出物用  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水多次洗涤,洗涤后干燥,制得 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物;

2) 将步骤 1) 制得的 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物在剧烈搅拌下加至氯化铵水溶液中,  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  下超声处理  $20\text{min} \pm 2\text{min}$ ;处理完毕后过滤混合液除去液体,将所得滤出物用  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水多次洗涤,洗涤后干燥,制得 Y 型沸石超笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂;

3) 将步骤 2) 制得的 Y 型沸石超笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂升温至  $150 \sim$

200℃后通入  $\text{NO}_2$ , 利用  $\text{NO}_2$  将 Y 型沸石笼中的磷钨酸铵氧化为磷钨酸, 以傅里叶红外谱图中无  $\text{NH}_4^+$  振动峰检出为反应完毕判定标准, 反应结束后, 即得 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于: 所述含有磷酸氢二钠和钨酸钠的混合液中, 磷酸氢二钠和钨酸钠的摩尔比为 1:10 ~ 14, 磷酸氢二钠的浓度为 0.08 ~ 0.12mol/L, Y 型沸石与磷酸氢二钠的用量质量比为 3:1。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于: 所述微波辐射的频率为 2.45GHz, 功率为 500 ~ 700W, 辐射时间为 5 ~ 10min。

10. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于: 所述氯化铵水溶液中, 氯化铵的浓度为 1 ~ 6mol/L, 氯化铵的用量为 H/NaPW-Y 重量的 1 ~ 3 倍。

## 一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 磷钨酸因其氧化还原性及强酸性而被广泛应用于催化领域,然而其本身的低热稳定性、低比表面积以及在液相中高的溶解度制约了它在多相催化中的工业应用。现有技术中,为克服这些缺陷,引入各种载体材料制备负载型磷钨酸,在增大了比表面积的同时也提高了其热稳定性,然而磷钨酸从载体材料上的流失仍不可避免。

[0003] Y 型沸石是一种具有直径为 1.3nm 内腔,且沸石表面具有开孔直径为 0.74nm 的笼状材料,由于 Keggin 结构磷钨酸分子直径为 1.1nm,因此,可将磷钨酸前驱物置入 Y 型沸石笼中,并在沸石笼中原位合成磷钨酸,从而制备出磷钨酸固载于 Y 型沸石笼的瓶中船型催化剂,克服磷钨酸由载体上流失的问题。目前并未见有相关报道。

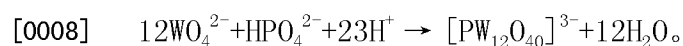
### 发明内容

[0004] 针对上述现有技术,本发明提供了一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂及其制备方法。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂,是通过以下制备方法制备得到的:

[0007] 1) 将经煅烧除沸石水的 Y 型沸石在剧烈搅拌下加至含有磷酸氢二钠和钨酸钠的混合液中,控制温度为  $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,继续搅拌反应  $20\text{min} \pm 2\text{min}$  后逐滴加入盐酸,调节混合液 pH 至 0.8 ~ 1.0;然后将混合液移入微波化学实验仪中进行微波辐射,过滤混合液除去液体,所得固形滤出物用  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水多次洗涤,以除去残留于 Y 型沸石外的杂多化合物,洗涤后干燥,制得 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物(简称 H/NaPW-Y),反应方程式如下:



[0009] 所述经煅烧除沸石水的 Y 型沸石是通过以下方式得到的:将 Y 型沸石于  $550^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  马弗炉中煅烧 3h,以除沸石水,即得。

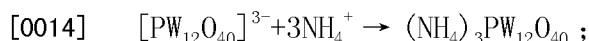
[0010] 所述盐酸的质量百分浓度为 36% ~ 38%。

[0011] 所述含有磷酸氢二钠和钨酸钠的混合液中,磷酸氢二钠和钨酸钠的摩尔比为 1:10 ~ 14,磷酸氢二钠的浓度为 0.08 ~ 0.12mol/L, Y 型沸石与磷酸氢二钠的用量质量比为 3:1。

[0012] 所述微波辐射的频率为 2.45GHz,功率为 500 ~ 700W,辐射时间为 5 ~ 10min。

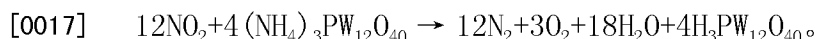
[0013] 2) 将步骤 1) 制得的 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物(H/NaPW-Y)在剧烈搅拌下加至氯化铵水溶液中,  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  下超声处理  $20\text{min} \pm 2\text{min}$ ;处理完毕后过滤混合液除去液体,将所得滤出物用  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  的蒸馏水多次洗涤,以除去氯化钠及过量氯化铵,洗涤后干燥,制得 Y 型沸石超笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂(简

称  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$ ), 反应方程式如下:



[0015] 所述氯化铵水溶液中, 氯化铵的浓度为  $1 \sim 6\text{mol/L}$ , 氯化铵的用量为  $\text{H/NaPW-Y}$  重量的  $1 \sim 3$  倍。

[0016] 3) 将步骤 2) 制得的 Y 型沸石超笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂 ( $\text{NH}_4\text{PW-Y}$ ) 装入石英管中, 并将石英管置于具有智能温控功能的管式电阻炉中, 通过电阻炉升温至反应温度  $150 \sim 200^\circ\text{C}$  后通入  $\text{NO}_2$ , 利用  $\text{NO}_2$  将 Y 型沸石笼中的磷钨酸铵氧化为磷钨酸, 以样品的傅里叶红外谱图中无  $\text{NH}_4^+$  振动峰检出为反应完毕判定标准, 至此即得 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂 (简称  $\text{HPW-Y}$ ), 反应方程式如下:



[0018] 本发明首先在微波辐射作用下, 将磷钨杂多化合物原位合成于 Y 型沸石笼中, 然后通过铵离子取代杂多化合物中阳离子的方式制备出沸石笼中只含有磷钨酸铵的瓶中船型催化剂, 最后通过  $\text{NO}_2$  氧化沸石笼中的磷钨酸铵生成磷钨酸, 从而制备出 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船型催化剂, 其有益效果是: 通过采用微波辐射辅助合成杂多化合物具有缩短反应历时、提高反应效率、且不破坏沸石结构的优点; 通过铵离子取代杂多化合物中的阳离子形成磷钨酸铵, 而后通过  $\text{NO}_2$  氧化磷钨酸铵成磷钨酸, 从而制备出了 Y 型沸石笼中只含有纯净磷钨酸的瓶中船型催化剂。

#### 附图说明

[0019] 图 1:  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  及由  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  与  $\text{NO}_2$  反应生成的 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂  $\text{HPW-Y}$  的红外谱图。

[0020] 图 2:  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  及由  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  与  $\text{NO}_2$  反应生成的  $\text{HPW-Y}$  的吸附吡啶红外谱图。

[0021] 图 3:  $\text{HPW-Y}$  及  $\text{HPW}$  分别吸附  $\text{NO}_x$  后的 TPD-MS 谱图, 其中, (a):  $\text{HPW-Y}$ ; (b):  $\text{HPW}$ 。

#### 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0023] 实施例 1 制备 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂

[0024] 步骤如下:

[0025] 1) 将经煅烧除沸石水的 Y 型沸石 (将 Y 型沸石于  $550^\circ\text{C}$  马弗炉中煅烧 3h 所得, 下同) 4.26g 在剧烈搅拌下加至含有 0.01mol 磷酸氢二钠与 0.1mol 钨酸钠的 90mL 混合液中, 控制温度为  $70^\circ\text{C}$ , 继续搅拌 20min 后逐滴加入浓盐酸 (质量百分浓度为 36%, 下同) 调节混合液 pH 至 1.0, 将混合液移入微波化学实验仪中, 500W 功率下辐射 10min (频率为 2.45GHz, 下同), 随后过滤混合液, 并用  $80^\circ\text{C}$  蒸馏水洗涤滤出物 10 次, 以除去残留于 Y 型沸石外的杂多化合物, 将滤出物干燥, 制得 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物 (简称  $\text{H/NaPW-Y}$ )。

[0026] 2) 将步骤 1) 制得的  $\text{H/NaPW-Y}$  在剧烈搅拌下加至含 5g 氯化铵的 50mL 水溶液, 于  $60^\circ\text{C}$  下超声处理 20min, 处理完毕后过滤混合液, 将滤出物用  $80^\circ\text{C}$  蒸馏水多次洗涤, 以除去氯化钠及过量氯化铵, 干燥滤出物, 制得 Y 型沸石超笼中只含有  $\text{NH}_4\text{PW}$  的瓶中船型催化剂 (简称  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$ )。

[0027] 3)将步骤2)制得的  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  装入石英管中,并将石英管置于具有智能温控功能的管式电阻炉中,通过电阻炉升温至  $150^\circ\text{C}$  后通入  $\text{NO}_2$ ,利用  $\text{NO}_2$  将 Y 型沸石笼中的磷钨酸铵氧化为磷钨酸(以样品的傅里叶红外谱图中无  $\text{NH}_4^+$  振动峰检出为反应完毕判定标准,下同),即得 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂。

[0028] 图 1 示出了  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  及由  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  与  $\text{NO}_2$  反应生成的 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂 HPW-Y 的红外谱图,从图中可以看出,在  $1407\text{cm}^{-1}$  位置的  $\text{NH}_4^+$  吸收峰消失,表明样品  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  中的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NO}_x$  反应完全, $\text{NH}_4\text{PW}$  均已转变为 HPW,即  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  完全转化为 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂 HPW-Y。

[0029] 图 2 示出了  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  及由  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  与  $\text{NO}_2$  反应生成的 HPW-Y 的吸附吡啶红外谱图,对吡啶吸附红外结果进行分析,结果示于表 1。结果表明,催化剂  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  反应后 Brønsted 酸位显著增加,而该酸位的增加是由于  $\text{NH}_4^+$  转化为  $\text{H}^+$  所致。因此,吡啶吸附红外的结果进一步证实了  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  与  $\text{NO}_x$  反应产物为 HPW-Y。

[0030] 表 1  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  及由  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  与  $\text{NO}_2$  反应生成的 HPW-Y 的酸强度比较

|                                 | Brønsted acid sites    |             | Lewis acid sites       |             | $A_B/A_L$ |
|---------------------------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|-----------|
|                                 | $\nu_B/\text{cm}^{-1}$ | $A_B/a. u.$ | $\nu_L/\text{cm}^{-1}$ | $A_L/a. u.$ |           |
| [0031] $\text{NH}_4\text{PW-Y}$ | 1548                   | 0.619       | 1444                   | 1.839       | 0.336     |
| HPW-Y                           | 1542                   | 1.035       | 1442                   | 2.353       | 0.440     |

[0032] 图 3 示出了 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂 HPW-Y(a) 及单纯的 HPW(b) 分别吸附  $\text{NO}_x$  后催化分解  $\text{NO}_x$  的 TPD-MS 谱图,对催化剂的催化性能的分析结果示于表 2。结果表明,HPW-Y 在  $\text{NO}_x$  催化分解中,对  $\text{NO}_x$  的转化率及  $\text{N}_2$  选择性均优于单纯的 HPW 催化剂。

[0033] 表 2  $\text{NO}_x$  ( $x=1, 2$ ) 在催化剂 HPW 及 HPW-Y 上转化率及  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  选择性

[0034]

| Catalysts | $\text{NO}_x$ conversion/<br>(mol/mol %) | Selectivity/ (mol/mol %) |                      |
|-----------|------------------------------------------|--------------------------|----------------------|
|           |                                          | $\text{N}_2$             | $\text{N}_2\text{O}$ |
| HPW       | 54.1                                     | 53.4                     | 46.6                 |
| HPW-Y     | 60.6                                     | 74.6                     | 25.4                 |

[0035] 实施例 2 制备 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂

[0036] 步骤如下:

[0037] 1)将经煅烧除沸石水的 Y 型沸石 4.26g 在剧烈搅拌下加至含有 0.01mol 磷酸氢二钠与 0.12mol 钨酸钠的 100mL 混合液中,控制温度为  $70^\circ\text{C}$ ,继续搅拌 20min 后逐滴加入浓盐酸调节混合液 pH 至 1.0,将混合液移入微波化学实验仪中,600W 功率下辐射 8min,随后过滤混合液,并用  $80^\circ\text{C}$  蒸馏水洗涤滤出物 10 次,以除去残留于 Y 型沸石外的杂多化合物,将滤出物干燥,制得 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物(简称 H/NaPW-Y)。

[0038] 2)将步骤 1)制得的 H/NaPW-Y 在剧烈搅拌下加至含 8g 氯化铵的 50mL 水溶液,于  $60^\circ\text{C}$  下超声处理 20min,处理完毕后过滤混合液,将滤出物用  $80^\circ\text{C}$  蒸馏水多次洗涤除去氯化钠及过量氯化铵,干燥滤出物,制得 Y 型沸石超笼中只含有  $\text{NH}_4\text{PW}$  的瓶中船型催化剂(简

称  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  )。

[0039] 3)将步骤2)制得的  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  装入石英管中,并将石英管置于具有智能温控功能的管式电阻炉中,通过电阻炉升温至  $170^\circ\text{C}$  后通入  $\text{NO}_2$ ,利用  $\text{NO}_2$  将 Y 型沸石笼中的磷钨酸铵氧化为磷钨酸,即得 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂。

[0040] 实施例 3 制备 Y 型沸石固载磷钨酸的瓶中船型催化剂

[0041] 步骤如下:

[0042] 1)将经煅烧除沸石水的 Y 型沸石 4.26g 在剧烈搅拌下加至含有 0.01mol 磷酸氢二钠与 0.14mol 钨酸钠的 120mL 混合液中,控制温度为  $70^\circ\text{C}$ ,继续搅拌 20min 后逐滴加入浓盐酸调节混合液 pH 至 1.0,将混合液移入微波化学实验仪中,700W 功率下辐射 7min,随后过滤混合液,并用  $80^\circ\text{C}$  蒸馏水洗涤滤出物 10 次,以除去残留于 Y 型沸石外的杂多化合物,将滤出物干燥,制得 Y 型沸石笼中含有磷钨酸及其钠盐的瓶中船型催化剂前驱物(简称 H/NaPW-Y)。

[0043] 2)将步骤1)制得的 H/NaPW-Y 在剧烈搅拌下加至含 12g 氯化铵的 50mL 水溶液,于  $60^\circ\text{C}$  下超声处理 20min,处理完毕后过滤混合液,将滤出物用  $80^\circ\text{C}$  蒸馏水多次洗涤除去氯化钠及过量氯化铵,干燥滤出物,制得 Y 型沸石超笼中只含有  $\text{NH}_4\text{PW}$  的瓶中船型催化剂(简称  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$ )。

[0044] 3)将步骤2)制得的  $\text{NH}_4\text{PW-Y}$  装入石英管中,并将石英管置于具有智能温控功能的管式电阻炉中,通过电阻炉升温至  $200^\circ\text{C}$  后通入  $\text{NO}_2$ ,利用  $\text{NO}_2$  将 Y 型沸石笼中的磷钨酸铵氧化为磷钨酸,即得 Y 型沸石笼中只含有磷钨酸的瓶中船催化剂。

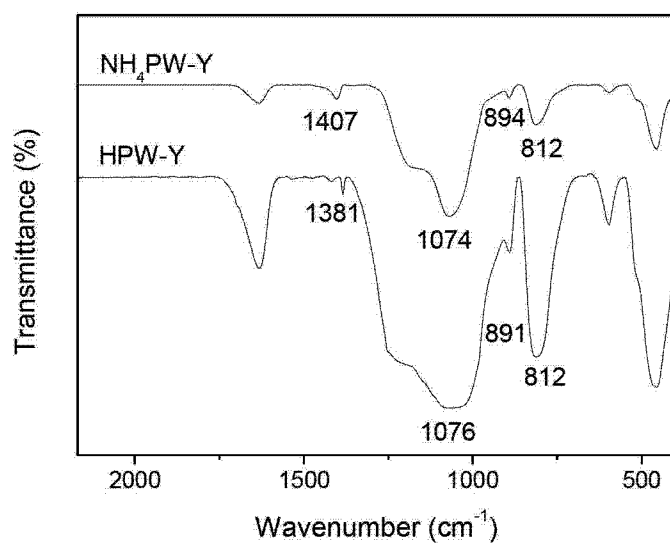


图 1

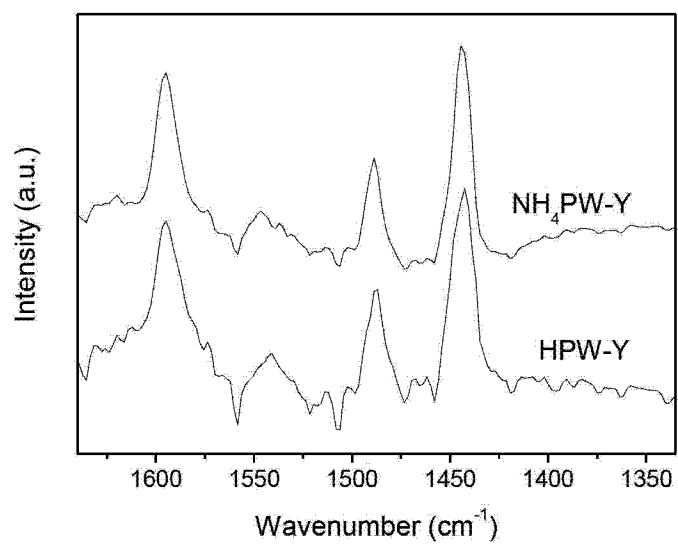


图 2



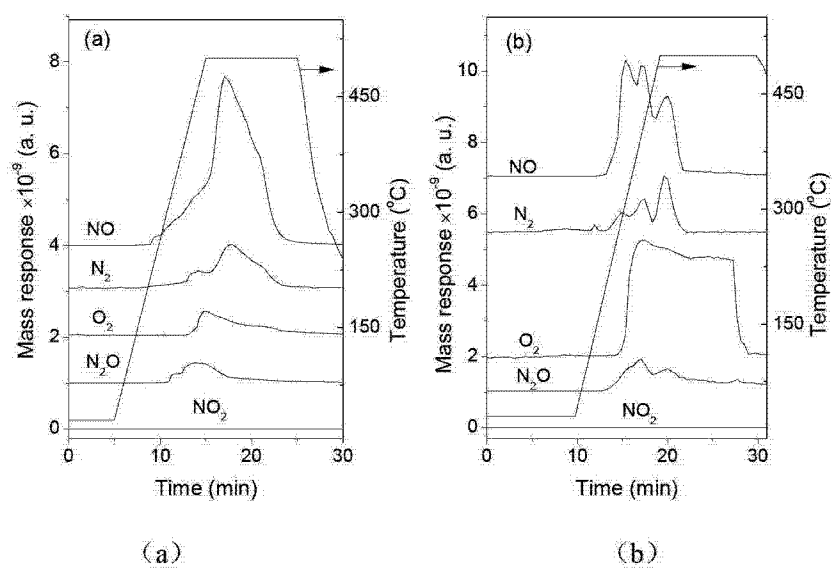


图 3