

文章编号: 1001-8719(2015)01-0025-06

# Co 杂化 AFI 双功能分子筛的制备

孙伟娜<sup>1,2</sup>, 杨文申<sup>1</sup>, 郎林<sup>1</sup>, 吴创之<sup>1</sup>, 阴秀丽<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所 可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用水热合成法制备了 CoAPO-5 和 CoSAPO-5 分子筛, 并对其进行了 XRD、SEM、XRF、NH<sub>3</sub>-TPD、UV-Vis DRS 表征, 考察了金属添加量对其晶体形貌、结晶度、酸性和氧化性的影响。结果表明, Co 以同晶取代分子筛骨架 Al 的方式进入其中, Co/Al 摩尔比较低时, 制备得到的分子筛为纯相晶体, 具有典型的 AFI 形貌特征, Co/Al 摩尔比为 0.15 时出现 CHA 杂晶; 制备过程中加入少量 Si 可促进更多的 Co 进入分子筛骨架。金属杂化 AFI 型分子筛具有 2 种酸中心, Co 添加量相同时, CoSAPO-5 分子筛的酸性位比 CoAPO-5 分子筛多。Co 以四配位的 Co<sup>2+</sup> 存在于分子筛骨架结构中, 经过焙烧后部分 Co<sup>2+</sup> 被氧化为 Co<sup>3+</sup>, 使分子筛存在一定的氧化活性中心。

**关键词:** AFI; CoAPO-5; CoSAPO-5; 双功能; 制备

**中图分类号:** TQ426.6 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2015.01.004

## Preparation of Co Hybrid AFI Bifunctional Molecular Sieves

SUN Weina<sup>1,2</sup>, YANG Wenshen<sup>1</sup>, LANG Lin<sup>1</sup>, WU Chuangzhi<sup>1</sup>, YIN Xiuli<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** CoAPO-5 and CoSAPO-5 molecular sieves were prepared by hydrothermal method. The samples were characterized by XRD, SEM, XRF, NH<sub>3</sub>-TPD and UV-Vis DRS. The effects of Co content on the structure, crystallinity, acidity and oxidability of the prepared molecular sieves were investigated. The results showed that Co was incorporated into the frame in place of Al of the molecular sieves. When Co/Al molar ratio was low, the prepared samples had a typical AFI structure, but when Co/Al molar ratio reached 0.15, CHA structure crystals were detected in the molecular sieves. A small amount of Si added could improve the content of Co in the molecular sieves. Metal hybridized molecular sieves had two acid sites, and the quantities of acid sites in CoSAPO-5 molecular sieve were larger than that in CoAPO-5 molecular sieve. The tetrahedral Co<sup>2+</sup> in the lattice frame of molecular sieves could be partially oxidized to Co<sup>3+</sup> to form certain redox centers by calcination.

**Key words:** AFI; CoAPO-5; CoSAPO-5; bifunctional; preparation

AFI 型分子筛<sup>[1-2]</sup>是磷酸铝分子筛家族中重要的一员。其中, AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛具有孔直径为 0.73 nm 的单一直孔道结构, 但由于其骨架呈电中性, 缺乏质子酸, 制约了其在催化反应中的应用; SAPO-5 是另一种 AFI 型分子筛, 其骨架呈负电性, 具有一定的正离子交换能力, 水热稳定性和耐酸性均优于

前者<sup>[3]</sup>。在这两者中引入过渡金属不仅可以调节分子筛的表面酸性, 而且过渡金属本身也可以形成氧化活性中心。在萘异丙基化反应中, SAPO-5 分子筛硅含量增多时, 催化剂的质子酸位数增加, 导致其催化活性增强<sup>[4]</sup>。在低温烷烃选择氧化转化反应中, 金属杂化的 CoAPO-5 和 MnAPO-5 催化剂能更

收稿日期: 2013-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51176032)资助

第一作者: 孙伟娜, 女, 硕士研究生, 从事分子筛制备及其应用研究

通讯联系人: 阴秀丽, 女, 研究员, 博士, 从事生物质能基础和应用研究; Tel: 020-87057731; E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

有效地抑制深度氧化,提高目的产物选择性<sup>[5]</sup>; CoAPO-5 分子筛在对二甲苯、对甲酚氧化反应中均有良好的催化性能<sup>[6]</sup>。因此,研究金属离子加入对 MeAPO-5 和 MeSAPO-5 催化性能的影响,有助于更好地调变催化剂的催化性能。

金属取代分子筛骨架元素对其骨架具有破坏作用,且在晶化过程中,CHA 结构<sup>[1]</sup>和 AFI 结构的分子筛可发生同晶转化<sup>[7-11]</sup>。如何控制合成条件,制备出纯相 AFI 型分子筛,避免产生 CHA 杂晶,成为金属杂化 AFI 分子筛制备过程中的一个关键问题。金属杂化型分子筛被合成以来,已有关于 MeAPO-5 分子筛的制备和催化性能的研究报道<sup>[12]</sup>,但是有关具有相同骨架结构的 MeSAPO-5 分子筛的研究却鲜有涉及。笔者采用水热合成法制备一系列不同 Co 含量的 CoAPO-5 和 CoSAPO-5 分子筛,并通过有关表征,考察 Co 含量对 CoAPO-5 和 CoSAPO-5 分子筛酸性和氧化性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

异丙醇铝,分析纯,天津市光复精细化工研究

所产品;磷酸,分析纯,广州化学试剂厂产品;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯(SiO<sub>2</sub> 质量分数 28%),天津市福晨化学试剂厂产品;三乙胺(TEA)、六水合硝酸钴(II),分析纯,天津市大茂化学试剂厂产品;实验用水均为去离子水。

### 1.2 分子筛制备

采用水热法制备 Co 杂化 AFI 型分子筛。将定量的异丙醇铝粉末和去离子水充分混合后密封于水热合成反应釜中,在 150℃油浴中搅拌溶解 5 h,得到澄清透明的铝溶胶。在搅拌下,将磷酸溶液逐滴加入铝溶胶中,滴加完毕后持续搅拌 1 h。之后逐步顺次加入定量的硝酸钴、TEA 及 TEOS,并将溶胶液 pH 值调至 4,而后继续搅拌 5 h(每次滴加新物质前须确认合成液为均一混合相)。将合成液封入不锈钢反应釜后在 180℃油浴中晶化 24 h。晶化产物经冷却、洗涤和离心分离,105℃下 12 h 干燥后,得到 CoSAPO-5 分子筛原粉。将此原粉转入马福炉中,在 550℃空气气氛(升温速率 5℃/min)下焙烧 10 h,以脱除模板剂。按相同方法可制备得到 CoAPO-5 分子筛。制备时采用的原料配比和相应分子筛的相对结晶度列于表 1。

表 1 合成 Co 杂化 AFI 型分子筛的原料配比和产物相对结晶度( $\alpha$ )  
Table 1 Gel compositions and  $\alpha$  of product in Co hybrid AFI molecular sieves

Co hybrid AFI	Sample No.	Gel composition	Phase	$\alpha^{1)}/\%$
AlPO series	1	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 2.4 : 150$	AlPO <sub>4</sub> -5	100
	2	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.075 : 2.4 : 150$	CoAPO-5	74.6
	3	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.15 : 2.4 : 150$	CoAPO-5	60.6
	4	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.3 : 2.4 : 150$	CoAPO-5 & CoAPO-34	56.1
SAPO series	5	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.075 : 2.4 : 150$	SAPO-5	115.9
	6	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.075 : 0.075 : 2.4 : 150$	CoSAPO-5	76.8
	7	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.075 : 0.15 : 2.4 : 150$	CoSAPO-5	68.1
	8	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.075 : 0.3 : 2.4 : 150$	CoSAPO-5 & CoSAPO-34	55.1
	9	$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{CoO}) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 0.15 : 0.075 : 2.4 : 150$	CoSAPO-5 & CoSAPO-34	39.2

1) Referred to as-synthesized AlPO<sub>4</sub>-5

### 1.3 分子筛表征

采用帕纳科公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪对分子筛进行 XRD 分析, Cu 靶和石墨单色器,  $2\theta$  扫描范围为  $5^\circ \sim 50^\circ$ 。采用日立公司 S-4800 FESEM 型场发射扫描电子显微镜观察分子筛的形貌。采用帕纳科公司 AxiosmAX Petro 波长色散型 X 射线荧光光谱仪对分子筛进行 XRF 分析。采用康塔仪器公司 CPB-1 型全自动程序升温化学吸附分析仪进行分子筛的  $\text{NH}_3$  程序升温脱附实验, 样品首先在 He 气氛下  $500^\circ\text{C}$  预处理 60 min, 以除去水分和其他吸附性杂质, 随后降温至  $120^\circ\text{C}$  并在此温度下吸附  $\text{NH}_3$  至饱和, 然后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $600^\circ\text{C}$ 。采用 PerkinElmer 公司 Lambda 750 型分光光度计进行分子筛的 UV-Vis DRS 分析, 光谱采集范围  $200 \sim 800 \text{ nm}$ ,  $\text{BaSO}_4$  粉末作参考样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co 杂化 AFI 型分子筛的结构和形貌

所制备的 Co 杂化 AFI 型分子筛的 XRD 谱示于图 1, 它们的 SEM 照片示于图 2。由图 1 可以看出, 当未加入 Co 或  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  较低时, 所制备的分子筛具有典型的 AFI 拓扑结构, 无其他晶相的特征衍射峰。当  $n(\text{Co})/n(\text{Al}) = 0.15$  时, 所制备的样品在  $2\theta = 21.4^\circ$  处出现了 CHA 结构的特征衍射峰。在制备过程中, AFI 和 CHA 两种晶型可以相互转化, Co 取代分子筛的骨架元素会致使框架结构不稳定, 相同反应条件下后者的热稳定性比前者高, 更容易稳定存在<sup>[7,13]</sup>, 故需要控制  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  在一定范围内以合成纯相 AFI 型分子筛。由图 2 可见, 样品 1~3 均为比较规则的六棱柱型晶体, Co 的加入并未明显改变分子筛的形貌。随着  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  的增加, 分子筛晶体表面越来越不规则, 晶粒大小不均, 晶型变差, 这是由于金属离子同晶取代分子筛骨架原子所致。另外, 分子筛结晶度随着  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  的增加而降低(见表 1), 说明初始溶胶中 Co 对分子筛的晶化具有阻碍作用, 增加  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  不利于提高分子筛结晶度。

由图 1、2 还可见, SAPO 系列分子筛的 XRD 谱也有类似于 AIPO 系列分子筛的变化趋势, 但是相同  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  的 SAPO 系列分子筛的相对结晶度比 AIPO 系列的稍高, 并且, 纯相 SAPO 系列分子筛颗粒较为光滑且均一性更好, 说明添加少量 Si

有利于分子筛结晶度的提高。另外, 当  $n(\text{Co})/n(\text{Al}) = 0.15$  时, 样品 8 同样出现了 CHA 型晶体的特征衍射峰, 并且峰强度增强、峰数量增多, 其 SEM 照片中出现了更多的  $\text{CoSAPO-34}$  立方晶体, 说明相同  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  条件下, 加入 Si 后更易形成 CHA 型分子筛。对比样品 8 和样品 9 的 XRD 谱发现, 后者 AFI 晶型在  $2\theta = 7.5^\circ$  处的特征峰几乎消失, 而 CHA 特征衍射峰更加明显, 说明 Si 含量提高晶体更易转化为 CHA 型。由此可见, 需将  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  和  $n(\text{Si})/n(\text{Al})$  控制在一定的范围内, 才能制备出纯相 AFI 型分子筛。

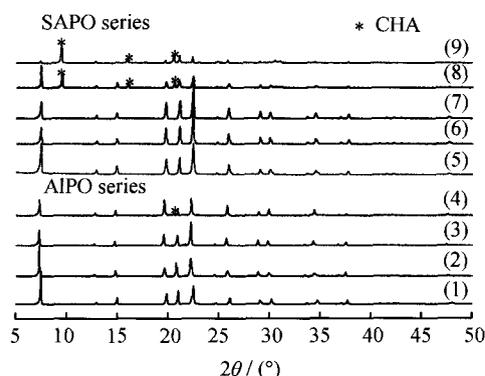


图 1 Co 杂化 AFI 型分子筛的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Co hybrid AFI molecular sieves

$n(\text{Co})/n(\text{Al})$ : (1), (5) 0; (2), (6), (9) 0.0375;  
(3), (7) 0.075; (4), (8) 0.15  
 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ : (5), (6), (7), (8) 0.075; (9) 0.15;  
(1), (2), (3), (4) AIPO series;  
(5), (6), (7), (8), (9) SAPO series

### 2.2 Co 杂化 AFI 型分子筛的元素组成

表 2 列出了 Co 杂化 AFI 型分子筛元素分析归一化结果。AIPO<sub>4-5</sub> 分子筛中, 骨架元素 Al 和 P 交替排列,  $n(\text{Al})/n(\text{P}) = 1$ 。过渡金属元素进入分子筛会同晶取代骨架元素, 改变分子筛的组成。由表 2 可知, 对于 AIPO 系列分子筛, 随着初始溶胶中  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  的增加, 进入分子筛中的 Co 含量增加, Al 含量减少, 但  $(\text{Co} + \text{Al})$  总量基本不变, 说明 Co 同晶取代了骨架中的 Al。而当 Si 加入分子筛中, Al 含量超过 P,  $(\text{Al} - \text{P})$  的量与分子筛中的 Si 含量几乎相等, 说明 Si 主要取代分子筛中的 P。另外, 对比样品 2 与样品 6、3、7 可知, 初始溶胶  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  相同时, SAPO 系列分子筛的 Co 含量大于 AIPO 系列分子筛的 Co 含量, 说明加入少量 Si 对 Co 进入分子筛具有一定的促进作用。

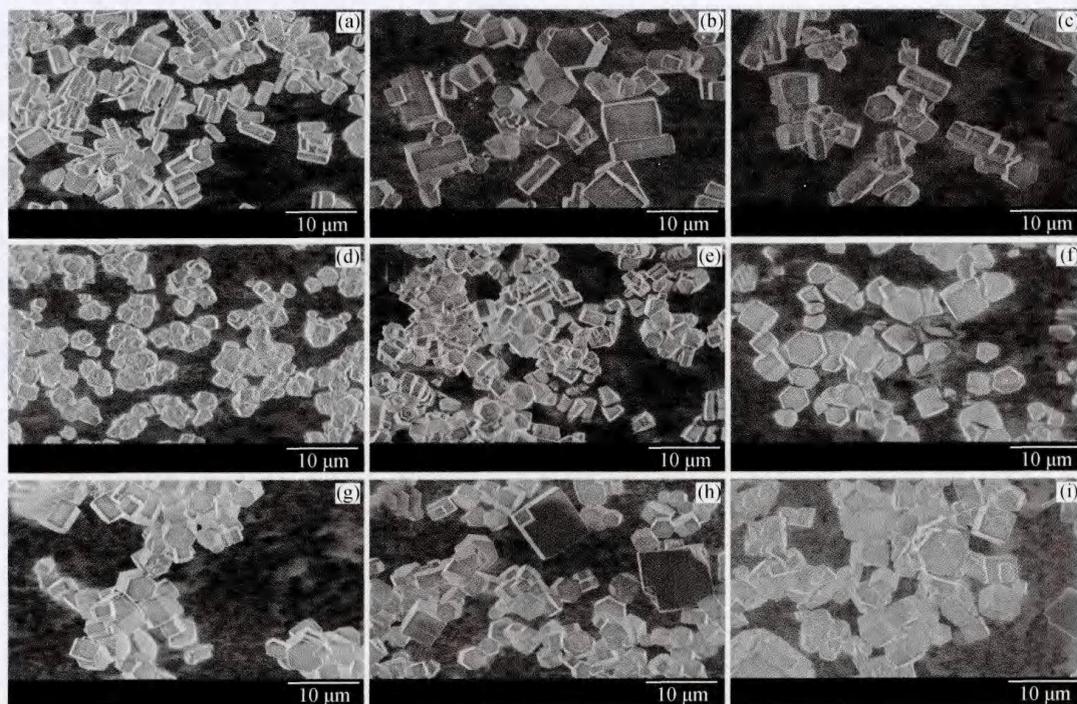


图 2 Co 杂化 AFI 型分子筛的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Co hybrid AFI molecular sieves

$n(\text{Co})/n(\text{Al})$ : (a), (e) 0; (b), (f), (i) 0.0375; (c), (g) 0.075; (d), (h) 0.15

$n(\text{Si})/n(\text{Al})$ : (e), (f), (g), (h) 0.075; (i) 0.15

(a), (b), (c), (d) AlPO series; (e), (f), (g), (h), (i) SAPO series

表 2 Co 杂化 AFI 型分子筛元素分析归一化结果

Table 2 Elemental analysis results after normalization in Co hybrid AFI molecular sieves

Co hybrid AFI	Sample No.	$n(\text{Co})/n(\text{Al})^{1)}$	$n/\text{mol}$				
			P	Al	Co	Si	Co+Al
AlPO series	1	0	1	0.998	0	0	0.998
	2	0.0375	1	0.972	0.0291	0	1.001
	3	0.0750	1	0.930	0.0734	0	1.003
SAPO series	5	0	1	1.021	0	0.0212	1.021
	6	0.0375	1	0.986	0.0338	0.0209	1.020
	7	0.0750	1	0.944	0.0771	0.0210	1.021

1) In gel

### 2.3 Co 杂化 AFI 型分子筛的酸性

过渡金属进入分子筛骨架后, 会破坏骨架的电中性结构, 使分子筛产生一定的负电荷, 在焙烧除去模板剂后, 杂化型分子筛中就会产生一定的酸性位。图 3 为 Co 杂化 AFI 型分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线。由图 3 可见, AlPO 系列分子筛中, 样品 1 仅在 200℃ 左右出现很弱的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 此峰是由吸

附于弱酸性位(L 酸性位和 P—OH 键末端)的  $\text{NH}_3$  脱附所形成<sup>[14-15]</sup>, 而加入 Co 后脱附峰向右偏移至 230℃ 左右, 表明分子筛的酸性有所增强; 在 400℃ 出现新的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 表明分子筛中除有类似于 AlPO<sub>4-5</sub> 分子筛的弱酸中心外还存在强酸中心。这是因为 Co 进入了分子筛骨架中, 打破了分子筛的电荷平衡, 使分子筛骨架带有负电荷, 为保持电荷

平衡分子筛表面吸附  $H^+$ ，产生了强酸中心。随着  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  的增加，所制备的分子筛的  $\text{NH}_3$  脱附峰的强度和面积逐渐增加，表明分子筛酸性位量逐渐增加。此外，SAPO-5 分子筛的  $\text{NH}_3$  脱附曲线虽然也出现 2 个峰，但峰位都在  $300^\circ\text{C}$  之前，说明 Si 取代骨架元素后主要产生弱酸性位，这也从另一方面说明分子筛的强酸性位是由金属取代了骨架元素所产生。CoSAPO-5 分子筛脱附峰的面积和强度比 CoAPO-5 分子筛的更大和更高，说明加入少量 Si 对促进 Co 进入分子筛中取代骨架元素有积极作用。

#### 2.4 Co 杂化 AFI 型分子筛的氧化性

CoAPO-5、CoSAPO-5 分子筛原粉和焙烧样品的 UV-Vis DRS 谱示于图 4。由图 4 可以看出，分子筛原粉在 538、578 和 626 nm 处存在强的三重吸收峰，这与高自旋四配位的  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) 中  $d-d$  电子跃迁有关，而 480 nm 处对应的八配位  $\text{Co}^{2+}$  的吸收峰却很弱，说明大部分 Co 以四配位的  $\text{Co}^{2+}$  结构存在于分子筛骨架中。随着 Co 含量的增加，三重吸收峰的强度稍有增加，说明进入分子筛的金属含量增加，与 XRF 结果一致。分子筛经过焙烧后，其三重吸收峰的强度减弱，在 330 和 390 nm 附近出现新的吸收峰，这是分子筛骨架中  $\text{Co}^{3+}$  的典型吸收峰，

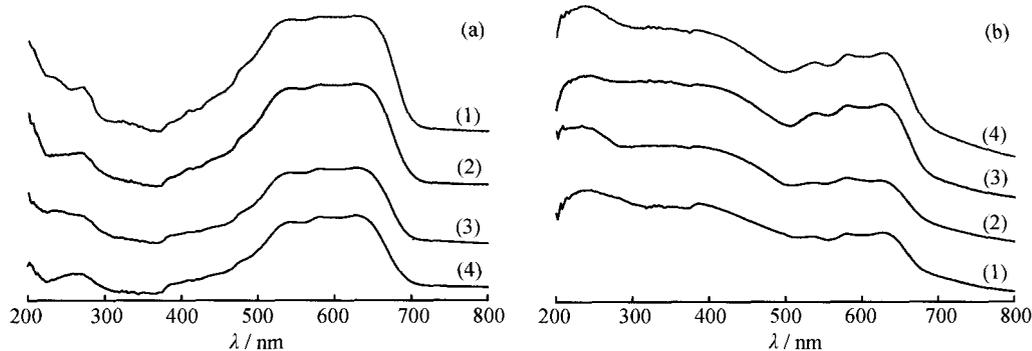


图 4 CoAPO-5、CoSAPO-5 分子筛原粉和焙烧样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of as-synthesized and calcined CoAPO-5, CoSAPO-5 molecular sieves

(a) As-synthesized; (b) Calcined

(1) CoAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.0375$ ); (2) CoAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.075$ );  
(3) CoSAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.0375$ ); (4) CoSAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.075$ )

### 3 结论

(1) 采用水热合成法成功合成出不同 Co 含量的纯相 CoAPO-5 和 CoSAPO-5 分子筛。

(2) Co 以取代骨架元素 Al 的方式进入分子筛中，Co 添加量较低时，所制备的分子筛为纯相 AFI

由骨架 O 原子和  $\text{Co}^{3+}$  之间产生的配体-金属的核电转移所引起，说明经过焙烧，有部分  $\text{Co}^{2+}$  被氧化成  $\text{Co}^{3+}$ ，分子筛具有一定的氧化还原性能。虽然  $\text{Co}^{2+}$  的三重吸收峰强度减弱，但仍能明显观察到它的存在，说明分子筛中的  $\text{Co}^{2+}$  并非全被氧化成  $\text{Co}^{3+}$ ，即焙烧后分子筛仍存在较多强酸性位。

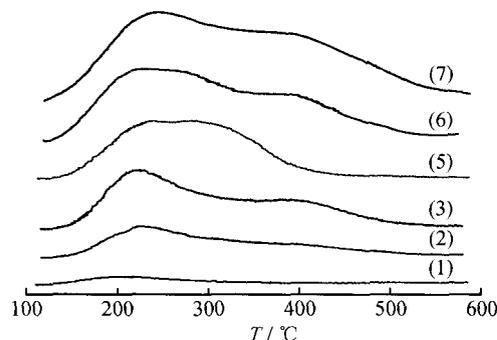


图 3 Co 杂化 AFI 型分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

Fig. 3  $\text{NH}_3$ -TPD curves of Co hybrid AFI molecular sieves

(1)  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0$ );  
(2) CoAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.0375$ );  
(3) CoAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.075$ );  
(5) SAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0$ );  
(6) CoSAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.0375$ );  
(7) CoSAPO-5 ( $n(\text{Co})/n(\text{Al})=0.075$ )

结构；Co 添加量较高时，倾向于得到结构更加稳定的 CHA 型分子筛。相同  $n(\text{Co})/n(\text{Al})$  时，加入少量 Si 可促进更多的 Co 进入分子筛骨架中，这对于提高分子筛的酸性和氧化性有重要作用。

(3) 金属杂化型分子筛相对于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛具有较强的酸中心和更多的酸性位，是性能良好的

双功能催化剂,但要控制 Co 添加量在一定的范围内,保证其为纯相 AFI 结构。另外,可以通过加入一定量的 Si 使更多的 Co 进入分子筛骨架中,提高分子筛的酸性。Co 以骨架元素结构存在于分子筛中,可使分子筛具有一定的氧化能力。

#### 参 考 文 献

- [1] BAERLOCHER C, OLSON D H, MEIER W M. Atlas of Zeolite Structure Types [M]. Amsterdam: Elsevier, 1987: 18, 42.
- [2] 徐如人, 庞文琴, 霍启升, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 254-255.
- [3] 孟宪平, 周凤歧, 陆玉琴. APO-5 和 SAPO-5 分子筛对于水蒸气及酸的稳定性[J]. 石油学报(石油加工), 1988, 4(4): 29-35. (MENG Xianping, ZHOU Fengqi, LU Yuqin. The stability of APO-5 and SAPO-5 type molecular sieves towards steam and acidic solution[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1988, 4(4): 29-35.)
- [4] 杨长喆. 分子筛催化合成 2, 6-二异丙基萘的初步研究 [D]. 天津: 天津大学, 2003.
- [5] RAJA R, SANKAR, THOMAS J M. Powerful redox molecular sieve catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air [J]. Journal of the Chemical Society, 1999, 121(5): 11926-11927.
- [6] PEETERS M P J, BUSIO M, LEIJTEN P. Autoxidation of *p*-cresol to *p*-hydroxy benzaldehyde using  $\text{CoCl}_2$ , CoAPO-5 and CoAPO-11 [J]. Applied Catalysis A, 1994, 118 (1): 51-62.
- [7] CONCEPCIOON P, LÓPEZ NIETO J M, MIFSUD A, et al. Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite type materials [J]. Zeolites, 1996, 16 (1): 56-64.
- [8] HE Changchun, LIU Zhongmin, YANG Lixing, et al. Synthesis of silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-34 with triethylamine as template [J]. Natural Gas Chemical Industry, 1993, 18(6): 14-18.
- [9] XU Yan, MADDOX P J, COUVES J W. The synthesis of SAPO-34 and CoSAPO-34 from a triethylamine hydrofluoric acid water system [J]. Journal of the American Chemical Society, Faraday Trans, 1990, 86 (2): 425-429.
- [10] LOHSE U, BERTRAM R, JANCKE K, et al. Acidity of aluminophosphate structures Part 2 Incorporation of cobalt into CHA and AFI by microwave synthesis [J]. Journal of the American Chemical Society, Faraday Trans, 1995, 91(11): 1163-1172.
- [11] UYTTERHOEVEN M G, SCHOONHEYDT R A. Electronic structure of paramagnetic clusters of transition metal ions III: Magnetic properties and scattered wave description of the electronic structure of the hexanuclear octahedral cluster [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1994, 52(3): 265-270.
- [12] 王敬中, 潘履让, 项寿鹤, 等. 磷酸(锰、铁、钴)铝(MeAPO-5)型分子筛的酸性及催化性能的研究[J]. 石油学报(石油加工), 1989, 5(1): 103-108. (WANG Jingzhong, PAN Lürang, XIANG Shouhe, et al. Study of acidic and catalytic properties of (Mn, Fe, Co)APO-5 type molecular sieves [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1989, 5(1):103-108.)
- [13] INOUE M, DHUPATEMIYA P, PHATANASRI S, et al. Synthesis course of the Ni-SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 28(1): 19-24.
- [14] HOCHTL M, JENTYS A, VINEK H. Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of *n*-heptane [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 31(3): 271-285.
- [15] ROQUE-MALHERBE R, LOPEZ-CORDERO R, GONZALES-MORLES J A, et al. A comparative study of MeAPO molecular sieves with AFI structure type [J]. Zeolites, 1993, 13(6): 481-484.