

# SAPO-11 分子筛合成条件的探究

于 青, 栾君萍, 张 宁, 王忠卫, 田秀娟

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘 要:**从铝源、物料加入方式、晶化温度与时间以及铝磷比五个方面探究了 SAPO-11 分子筛合成的最佳条件。通过 XRD、粒径分析和 SEM 对样品进行了表征。结果表明,以拟薄水铝石为铝源,物料配比为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{DPA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 : 1 : 1.2 : 0.3 : 120$ ,用物料加入方式 III 配置混合溶液,180 °C 晶化 24 h,可合成出高纯度和高结晶度的 SAPO-11 分子筛。

**关键词:**SAPO-11; 铝源; 物料加入方式; 晶化条件; 铝磷比

中图分类号: O782

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2016)04-0062-05

## Synthetic Conditions of SAPO-11 Molecular Sieves

YU Qing, LUAN Junping, ZHANG Ning, WANG Zhongwei, TIAN Xiujuan

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** The synthesis of SAPO-11 zeolite molecular sieves was systematically investigated from five aspects, including aluminum source, material addition methods, crystallization temperature, crystallization time and the Al : P ratio. XRD, laser particle size analysis and SEM were used to characterize the as-synthesized samples. The results show that the SAPO-11 molecular sieves with high crystallinity and purity can be synthesized under the following conditions: pseudoboehemite is used as aluminum source; the material ratio is  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{DPA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 : 1 : 1.2 : 0.3 : 120$ ; material addition method III is adopted to get the mixed solution; and the solution is crystallized for 24 hours at the temperature of 180 °C.

**Key words:** SAPO-11; aluminum source; material addition method; crystallization conditions; ratio of aluminum to phosphorus

1984 年, Lok 等<sup>[1]</sup>首次合成 SAPO 系列分子筛, 此类分子筛是类菱沸石晶体的微孔状结构<sup>[2]</sup>, 其骨架由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{PO}_2^+$  三种四面体基本单元所构成。这就使得原本呈电中性的  $\text{AlPO}_4$  分子筛的骨架有了可交换的电荷, 从而使其具有了类似于硅铝沸石的质子酸性。同时, SAPO 分子筛还继承了  $\text{AlPO}_4$  分子筛优异的热稳定性和水稳定性, 可用于催化、吸附等, 并且引发了国内外各界的广泛关注<sup>[3]</sup>。

SAPO-11 分子筛为中孔型, 具有一维的十元环道结构, 成椭圆形孔 ( $0.63 \text{ nm} \times 0.39 \text{ nm}$ )<sup>[4]</sup>。因其具有适宜的孔道结构, 在异丁烯反应中表现出较高的选择性和稳定性, 是理想的沸石催化剂之一<sup>[5-7]</sup>。SAPO-11 分子筛通常采用水热法合成, 合成过程中所选原料和条件均对产品纯度和催化性能影响甚大<sup>[8-9]</sup>。因此, 探索 SAPO-11 分子筛的适宜合成条件对其工业化应用有着重要的意义。本研究详细考察了铝源、物料加入方式、晶化温度、晶化时间和铝磷比对 SAPO-11 分子筛合成的影响, 结合 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 粒径分析和扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 得出了本体系中最优的合成条件。

收稿日期: 2015-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21103099); 青岛市科技计划基础研究项目 (13-1-4-242-jch)

作者简介: 于 青 (1983—), 女, 山东烟台人, 副教授, 博士, 主要从事多孔材料合成及多相催化研究。E-mail: laura9751@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 主要化学试剂

异丙醇铝(AR,成都市科龙化工试剂厂),拟薄水铝石(工业级,中国铝业有限公司山东分公司),正磷酸(质量含量 85%,莱阳经济技术开发区精细化工厂),二正丙胺(AR,国药集团化学试剂有限公司),正硅酸乙酯(AR,天津博迪化工股份有限公司),蒸馏水。

### 1.2 分子筛合成

将蒸馏水、铝源(异丙醇铝或拟薄水铝石)、磷酸、二正丙胺( $C_6H_{15}N$ , di-n-propylamine, DPA)、正硅酸乙酯按照一定物料比和加入方式配置成初始反应液。充分搅拌 2 h 后,将反应混合液装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在一定温度晶化一定时间。取出、离心洗涤、烘干,得到样品。

### 1.3 产品表征

XRD 测定在日本理学 D/Max2500PC 型 X-射线衍射仪上进行,扫描范围: $4^\circ \sim 50^\circ$ ,电压 40 kV,电流 100 mA,Cu 靶。粒度分析在 Rise-2002 型激光粒度分析仪上进行测定。SEM(scanning electron microscope)测试在中国科仪的扫描电子显微镜(KYKY-28B)上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝源的影响

分别选取异丙醇铝和拟薄水铝石作为铝源,按照  $n(Al_2O_3) : n(P_2O_5) : n(DPA) : n(SiO_2) : n(H_2O) = 1 : 1 : 1.2 : 0.3 : 120$  的摩尔比配置初始反应液,将混合溶液放入反应釜中,置于  $180^\circ C$  烘箱中静态晶化 24 h。所得产品的 XRD 图如图 1 所示。由图可见,两个样品均出现了 SAPO-11 分子筛的特征衍射峰( $2\theta = 8.1^\circ, 9.5^\circ, 13.2^\circ, 15.7^\circ$  和  $21^\circ$  等处)<sup>[10-11]</sup>。对比可知,以异丙醇铝作为铝源合成得到的产物中伴随大量杂质,而以拟薄水铝石为铝源时产品纯度更高。这一结果说明,对于以二正丙胺为模板剂的合成体系而言,有机铝源(异丙醇铝)不适于合成 SAPO-11 分子筛;而在该体系下采用无机铝源(拟薄水铝石)有利于合成高纯度的 SAPO-11 分子筛。因此,后续研究采用拟薄水铝石为铝源。

### 2.2 物料加入方式的影响

采用拟薄水铝石为铝源按照  $n(Al_2O_3) : n(P_2O_5) : n(DPA) : n(SiO_2) : n(H_2O) = 1 : 1 : 1.2 : 0.3 : 120$  物料配比合成 SAPO-11 分子筛,晶化条件为  $180^\circ C$  下晶化 24 h。实验采用的三种不同的物料加入方式和所得样品的 XRD 图分别如图 2 和图 3 所示。

由图 3 可知,三种物料加入方式所得样品均出现了属于 SAPO-11 的特征衍射峰。但是加入方式 I 和 II 可以明显观测到其他杂峰,而加入方式 III 未见杂峰。这一结果说明,加入方式 III 可得到高纯度的目标产物 SAPO-11 分子筛,且其结晶度亦优于前两种物料加入方式。一般认为 SAPO 分子筛的形成之初形成

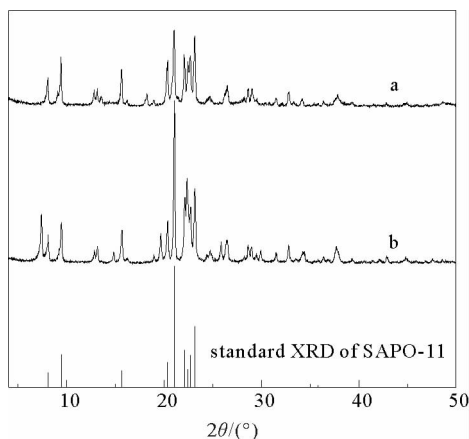


图 1 以拟薄水铝石(a)或异丙醇铝(b)为铝源所得样品的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of the samples obtained with pseudoboehmite (a) or aluminium isopropoxide (b) as Al source

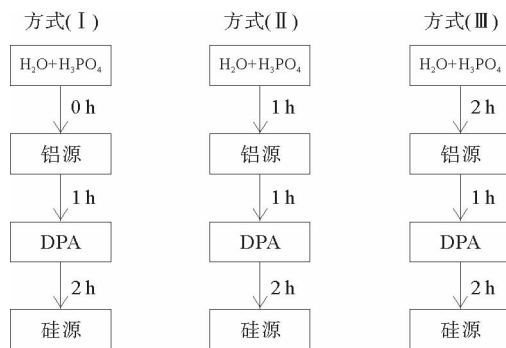


图 2 三种物料加入方式

Fig. 2 Three material addition methods

AlPO<sub>4</sub> 骨架,进而反应产生磷酸铝聚合物前驱体,然后再通过模板剂的作用使 Si 进入骨架,发生取代作用,生成 SAPO 分子筛<sup>[12-15]</sup>。由此可见,物料加入方式直接影响着其骨架的形成。所选用的三种物料加入方式中,方式 III 使其反应更加充分,因此更有利于 SAPO-11 分子筛的合成。

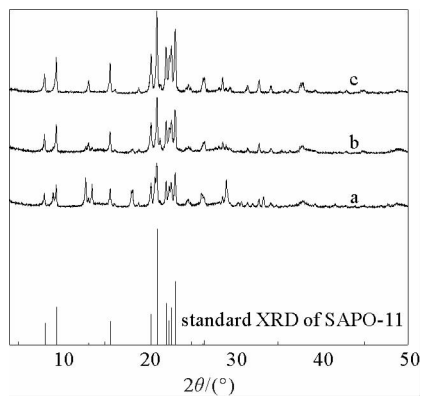
### 2.3 晶化温度的影响

在研究铝源和物料加入方式的基础上,采取上述最优条件进一步考察晶化温度对 SAPO-11 分子筛合成的影响。

晶化温度与晶化时间是合成 SAPO 分子筛的两个重要因素<sup>[16]</sup>,通过相关文献查阅可得知:在较低或较高的晶化温度下,难以合成出纯净的 SAPO-11 分子筛。这是由于分子筛的合成一般分为两个阶段,即诱导期和晶化期,当晶化温度过低或过高时,会影响其晶体生长速度与结晶度,同时也会出现转晶现象导致产生杂质相。因此,重点考察了 180 °C 与 190 °C 两个适中温度点。所得样品的 XRD 如图 4 所示。由图可见,所选两个晶化温度均可得到 SAPO-11 分子筛。但对比可知,190 °C 晶化所得样品出现了 SAPO-11 以外的杂质相,且结晶度不高;180 °C 晶化所得样品无杂质相,且结晶度高。因此,在本合成体系下,最适宜的晶化温度为 180 °C。

### 2.4 晶化时间的影响

在优选物料加入方式和晶化温度的基础上,考察了晶化时间对 SAPO-11 合成的影响,结果如图 5 所示。由图可知,当晶化时间为 24 h 时,SAPO-11 分子筛即可晶化完全。继续延长晶化时间至 48 h,产品发生了转晶,延长晶化时间导致分子筛之间凝结从而生成杂质相。在 SAPO-5 分子筛合成中,肖天存等<sup>[17]</sup>发现,随着晶化时间的变化,液相与固相中 Al、P、Si 等物种是相互转化的。因而,在一定时间内,液、固相组成的变化,可能最终诱发分子筛晶体结构的变化,从而出现混晶现象。因此,在本体系中 180 °C 晶化 24 h 即可得到高纯度的 SAPO-11 分子筛。



a—方式 I; b—方式 II; c—方式 III

图 3 采用不同物料加入方式所得样品的 XRD 图  
Fig. 3 XRD patterns of the samples obtained by different material addition methods

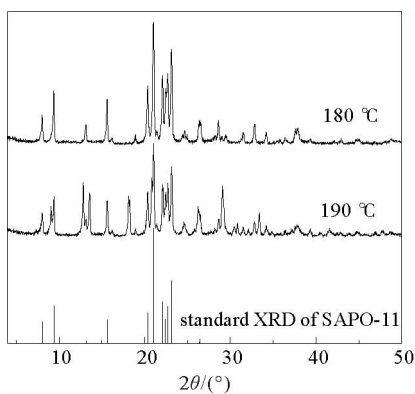


图 4 不同温度晶化 24 h 所得样品的 XRD 图  
Fig. 4 XRD patterns of samples crystallized at different temperatures for 24 h

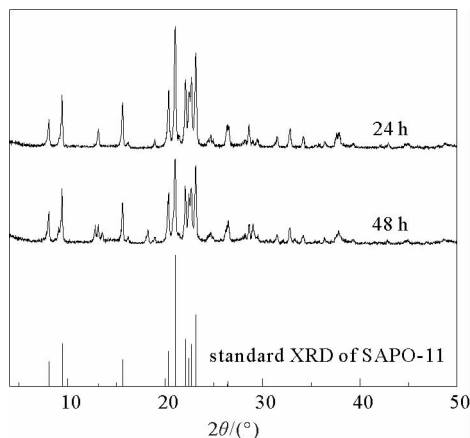


图 5 180 °C 不同晶化时间所得样品的 XRD 图  
Fig. 5 XRD patterns of samples crystallized at 180 °C for different times

### 2.5 铝磷比的影响

采用上述确定的最优合成条件(拟薄水铝石为铝源,物料加入方式 III, 180 °C, 晶化 24 h),考察了铝磷比对 SAPO-11 合成的影响。在  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{DPA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 1.2 : 0.3 : 120$  的物料配比基础上,通过增加或减少拟薄水铝石的用量调整铝磷比( $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.7 : 1, 1 :$

1、1.5 : 1、2 : 1)。所得样品的 XRD 如图 6 所示。

由图 6 可知,在  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1$  的基础上,适当增加拟薄水铝石的用量可提高样品分子筛的结晶度。但当继续增加拟薄水铝石的用量(即  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 2 : 1$  时),可很明显看到特征峰的峰高减弱。在  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1$  的基础上,降低拟薄水铝石的用量导致杂峰的出现。因此,  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.5 : 1$  为本体系中 SAPO-11 分子筛合成的最佳铝磷比。对  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1$  和  $1.5 : 1$  时所得样品进行了粒度分析(图 7)。

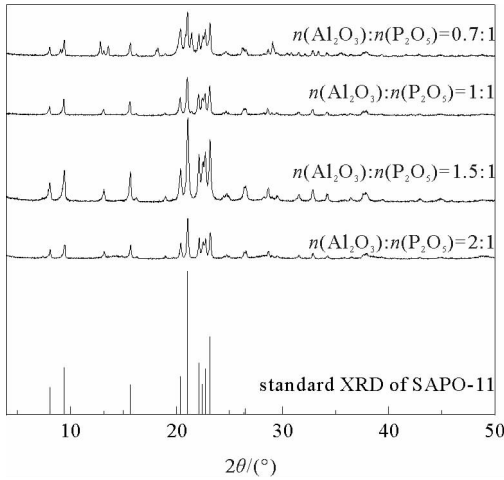


图 6 不同铝磷比合成所得样品的 XRD  
Fig. 6 XRD patterns of samples obtained with different  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5)$  ratios

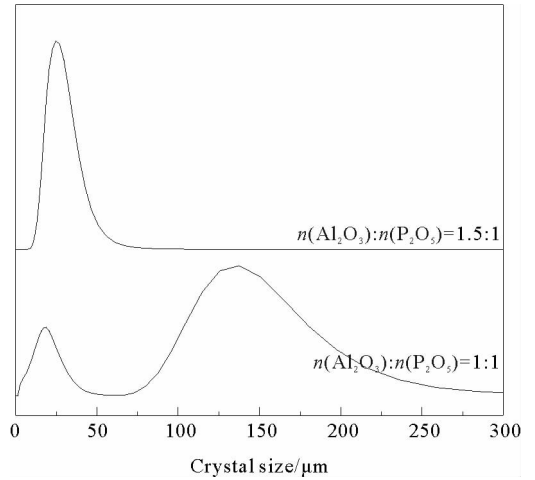
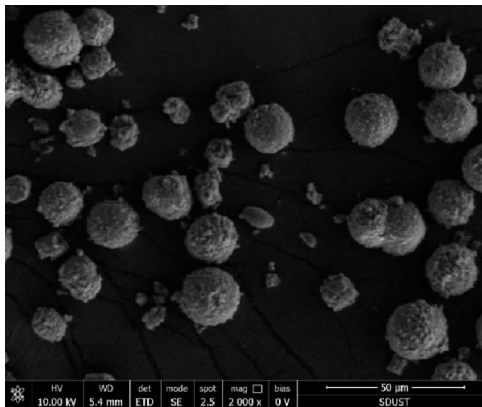
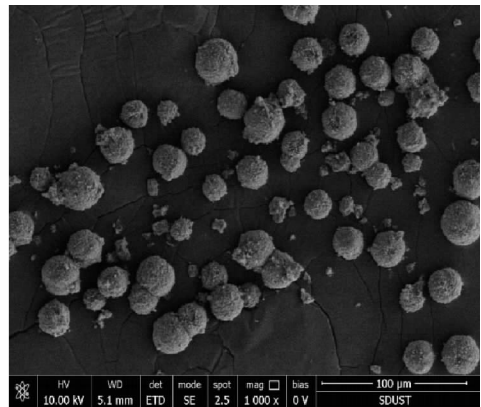


图 7 不同铝磷比样品的粒度分析  
Fig. 7 The granularity analysis of samples with different  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5)$  ratios



$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1$



$n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.5 : 1$

图 8 不同铝磷比的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of samples with different  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5)$  ratios

通过粒径分析可知,铝磷比不但影响 SAPO-11 分子筛的结晶度,亦影响其粒径分布。 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.5 : 1$  时,其粒径在  $16 \sim 42 \mu\text{m}$  之间均匀分布; $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1$  时,其粒径分布为两个区域,且粒径较大,分布不均。通过 SEM 图可看出,所得样品符合 SAPO-11 分子筛的形貌。从 SEM 图中也可看出,当  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1$  时,粒径分布不均且偏大,进一步说明  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.5 : 1$  为本体系合成 SAPO-11 分子筛的最佳铝磷比。

### 3 结论

通过一系列实验,详细研究了 SAPO-11 分子筛合成的诸多因素,如铝源、物料加入方式、晶化温度、晶化时间以及铝磷比,并得到了本体系中最优的合成条件:以拟薄水铝石( $\text{AlOOH}$ )为铝源,按照  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{DPA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 : 1 : 1.2 : 0.3 : 120$  物料配比配制反应溶液,物料加入方式为:首先将水与磷酸混合搅拌 2 h;再加入拟薄水铝石搅拌 2 h;然后加入二正丙胺再搅拌 2 h;最后加入硅源。晶化条件为 180 °C 晶化 24 h。

### 参考文献:

- [1] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves; Another new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106: 6092-6093.
- [2] 淡保松, 王伟, 赵峰伟, 等. SAPO-34 分子筛的合成[J]. *工业催化*, 2010, 18(9): 52-54.  
DAN Baosong, WANG Wei, ZHAO Fengwei, et al. The synthesis of SAPO-34 zeolites[J]. *Industrial Catalysis*, 2010, 18(9): 52-54.
- [3] BANDYOPADHYAY M, BANDYOPADHYAY R, TAWADA S, et al. Catalytic performance of silicoaluminophosphate (SAPO) molecular sieves in the isopropylation of biphenyl[J]. *Applied Catalysis A-general*, 2002, 225: 51-62.
- [4] 徐翊华, 胡启富, 陆玉琴, 等. SAPO-11 构型分子筛的合成与结构研究[J]. *高等学校化学学报*, 1990, 11(7): 676-680.  
XU Yihua, HU Qifu, LU Yuqin, et al. A study on synthesis and structure of SAPO-11 silicoaluminophosphate molecular sieves of SAPO-11 type[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1990, 11(7): 676-680.
- [5] 田辉平, 袁健兵, 朱泽霖, 等. SAPO-11 分子筛用  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  导向合成及其酸性性质[J]. *燃料化学学报*, 1997, 25(6): 514-518  
TIAN Huiping, YUAN Jianbing, ZHU Zelin, et al.  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  templated synthesis and acidity of SAPO-11 zeolites[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1997, 25(6): 514-518.
- [6] 汪哲明, 阎子峰. 丁烯骨架异构化催化剂进展[J]. *石油化工*, 2002, 31(4): 311-315.  
WANG Zheming, YAN Zifeng. Catalyst review of n-butene isomerization[J]. *Petrochemical Technology*, 2002, 31(4): 311-315.
- [7] 汪哲明, 阎子峰. 新型取代型磷酸铝分子筛的合成与表征[J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(增): 9-11.  
WANG Zheming, YAN Zifeng. The synthesis and characterization of new type ZrAPO-11 zeolite[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(S): 9-11.
- [8] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Crystalline silicoaluminophosphates[P]. US patent: 4440871, 1984-04-03.
- [9] LOPEZ C M, MACHADO F J, GOLDWASSER J, et al. The successive crystallization and characterization of SAPO-31 and SAPO-11 from the same synthesis gel; Influence on the selectivity for 1-butene isomerization[J]. *Zeolites*, 1997, 19(5): 133-141.
- [10] LI B, TIAN P, LIU Z M, et al. Study of crystallization process of SAPO-11 molecular sieve[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(3): 593-603.
- [11] MYOUNG Y K, KYUNGHOO L, MINKEE C. Cooperative effects of secondary mesoporosity and acid site location in Pt/SAPO-11 on n-dodecane hydroisomerization selectivity[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 319: 232-238.
- [12] TAPP N J, MILESTONE N B, BIBBY D M. Synthesis of  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ [J]. *Zeolites*, 1988, 8(1): 183-188.
- [13] LOK B M, CANNAN T R, MESSINA C A. The role of organic molecular in molecular sieve synthesis[J]. *Zeolites*, 1983, 3(1): 282-291.
- [14] XU R, KOMAARNENI S, ROY D M. The role of gel chemistry in synthesis of aluminophosphate molecular sieves[J]. *Zeolites*, 1991, 11(1): 142-147.
- [15] OLIVER S, KUPERMAN A, LOUGH A, et al. New insight into the mode of formation of  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  molecular sieves[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84(2): 219-225.
- [16] 谭涓, 何长青, 刘中民. SAPO-34 分子筛研究进展[J]. *天然气化工*, 1999, 24(2): 47-52.  
TAN Juan, HE Changqing, LIU Zhongmin. The research progress of SAPO-34 molecular sieve[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 1999, 24(2): 47-52.
- [17] XIAO T C, AN L D, WANG H L. Dependence of the nature and catalytic performance on the synthesis factors of SAPO-5 molecular sieve[J]. *Applied Catalysis A-general*, 1995, 130(2): 187-194.