

SAPO-11 分子筛的合成及其晶貌

于振臣 严爱珍 刘 杨 须沁华

(南京大学化学系, 南京)

以二异丙胺或二正丙胺为模板剂用水热合成法合成 SAPO-11 分子筛, 发现 pH 值及模板剂的种类对所生成的 SAPO-11 晶体形貌有着明显的影响, 通常观察到的球形晶貌实属长形柱体的聚集体。

关键词: 磷酸硅铝分子筛 合成 晶貌

引 言

1984 年美国联合碳化物公司继 1982 年首先合成磷酸铝分子筛(APO-n)后, 又研究出另一类磷酸硅铝分子筛(SAPO-n), 其骨架由 PO_4 、 AlO_4 及 SiO_4 四面体构成^[1]。据文献报道, SAPO-11 分子筛属中孔分子筛, 其结构与 APO-11 分子筛相似; SAPO-11 的晶粒呈园球状^[2]。但是关于其晶貌研究得甚少, 尤其是合成条件对其晶貌的影响尚未见报道。本文采用二异丙胺或二正丙胺为模板剂, 用水热法合成 SAPO-11 分子筛, 并考察了合成条件对晶貌的影响。

实 验 部 分

1. SAPO-11 分子筛的合成

原料: 以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为铝源, 85% A.R. 级的 H_3PO_4 作为磷源, 17.4% 的硅溶胶作为硅源, 二正丙胺或二异丙胺作为模板剂。

合成步骤: 室温下在聚四氟乙烯釜中加入水、磷酸和氧化铝, 搅拌均匀, 再加入硅溶胶及模板剂, 搅匀后密封, 放入烘箱, 在 473K 下晶化一定的时间; 取出, 冷却, 产物用 353K 蒸馏水洗至 pH 值不变, 烘干后即得 SAPO-11 样品。

2. SAPO-11 分子筛的物化性能测定

XRD 测定用日本岛津产 XD-3A 型 X 射线衍射仪, 测定条件为: 工作电压为 35kV, 工作电流为 20mA, 时间参数为 2sec, 转速为 $4^\circ/\text{min}$, Cu 靶, $K_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ 。

电子扫描电镜照片是在日本 JEDL 公司生产的 JSM-35 CF 型扫描电镜仪上拍摄。

差热分析采用上海天平仪器厂生产的 CDR-1 8311 差动热分析仪, 升温速率为 $10\text{K}/\text{min}$ 。

SAPO-11 分子筛的吸附性能是在高真空 BET 装置上测定, 样品在 673K 10^{-2}Pa 下活化 4h 环境温度为 $303\text{K} \pm 0.5\text{K}$ 。

本文于1989年1月23日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

实验结果与讨论

1. 反应物的组成对 SAPO-11 生成的影响

合成样品所用的反应混合物组成列于表 1。从表 1 可知, 用二异丙胺作模板剂时采用表中第一行的特定配比条件, 反应前的 pH 值为 3.8-5.0 时, 可得纯 SAPO-11 样品。增加反应物中的模板剂用量, 使 $R:P_2O_5$ 比值 ≥ 3 , P_2O_5 与 Al_2O_3 的比值为 1 时, 得到纯 SAPO-34 (表中第二行), 即在一定范围内 (Al, P 相差不大时) 当 $(i-Pr)_2NH/[P_2O_5-(1/2SiO_2)] \geq 5$ 时, 则生成纯 SAPO-34, 若该比值小于 5 而大于 3 时会生成 SAPO-11 与 SAPO-34 的混晶。当反应混合物组成为 $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot xSiO_2 \cdot 3.0(i-Pr)_2NH \cdot 50H_2O$, 其中 $x=1.0$ 时, 即为纯 SAPO-34 产物。这从模板剂的效应得到解释, 模板剂的主要效应通常认为是由于电子效应和空间效应。一般模板剂为有机胺, 我们设想 N 上面的电子易与骨架上的 PO_2^+ 发生作用, 故模板剂与 P 量关系密切。SAPO-34 为菱沸石结构, 其中骨架上每个 P 所占有的 $(i-Pr)_2NH$ 分子数比 SAPO-11 多, 所以当反应物中 $(i-Pr)_2NH$ 与 P_2O_5 的比值增加时, 模板剂周围的 P、Si 和 Al 原子就会排列成利于生成 SAPO-34 的结构; 又由于反应物中的 Si 要取代一部分 P, 所以是否生成纯 SAPO-34 还与 Si 量有关。

表 1 反应混合物的组成

Table 1 Composition of Reaction Mixture

template, R	$\frac{R}{Al + P + Si}$	$\frac{R}{P_2O_5}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{P_2O_5}$	$\frac{P_2O_5}{Al_2O_3}$	product
$(i-Pr)_2NH$	0.20-0.27	1.00-1.50	0.50-1.50	0.40-1.25	1.00-1.50	SAPO-11
	0.60-0.80	3.00-4.00	0.25-1.00	0.35-1.00	0.75-1.00	SAPO-34
	0.66-0.70	3.00	0.10-0.60	0.10-0.60	1.00	SAPO-11+-34
	0.18-0.37	1.00-1.50	<0.50 or >2.00	0.31-3.30	0.30-1.20	SAPO-11+-5
	0.25-0.34	1.30-2.00	0.24-1.20	0.40-1.30	0.50-0.87	SAPO-11+amorphous Al_2O_3
$(n-Pr)_2NH$	0.22-0.36	1.00-2.00	0.17-1.00	0.28-0.80	0.60-1.20	SAPO-11
	0.28-0.33	2.00	0.50-1.00	0.85-1.70	0.60	SAPO-11+-5

当合成 SAPO-11 时, SiO_2/Al_2O_3 在 0.50-1.50 范围内, 模板剂用 $(i-Pr)_2NH$ 较好, 少于 0.50 时用二正丙胺为好。同时, 反应物中 $P_2O_5/Al_2O_3 \geq 1$ 时为最佳, 若 Al 比 P 量大得多, 产物中杂质会增多, 在 XRD 谱图上在 $2\theta = 14 \sim 16$ 范围内出现有杂质峰。若 P 量比 Al 大得多, 会降低反应物的 pH 值而生成 $AlPO_4$ 的致密相。

SAPO-11 的主要杂晶为 SAPO-5, 反应混合物中 $(i-Pr)_2NH$ 与 P_2O_5 的摩尔用量应大于 1, 若二异丙胺量少, 则生成 SAPO-5 的杂晶增加, 同时 SiO_2 的用量过多或过少, 在产物 SAPO-11 中皆可检测出有 SAPO-5 的杂晶。因此, SAPO-11 产物中含杂晶的量与合成时 SiO_2 的用量密切相关。

由表 1 看出, 由于 Si 的引入, 在特定的反应混合物组成下, 用二正丙胺作模板剂, 尽管晶化条件相同, 同样得到 SAPO-11 纯样品, 但使用同样模板剂则较难生成 APO-11 纯样,

因此,在生成 SAPO-11 分子筛时,模板剂的电荷效应似乎发生了较明显的作用^[3]。硅的引入,破坏了 APO 分子筛骨架的电中性,随着合成时引入的 Si 含量不同,以硅溶胶作硅源时,可得到一系列的 Si 非等比取代的磷酸硅铝分子筛,它具有带负电性的骨架,具有阳离子交换性能,从而大大改善了 APO 分子筛的催化性能^[4]。不同 Si 含量的 SAPO-11 分子筛样品的单胞组成列于表 2。

表 2 不同 Si 含量的 SAPO-11 分子筛的单胞组成

Table 2 Composition of Unit Cell for SAPO-11 Containing Different Amount of Si

sample	chemical composition
APO-11	$(P_{0.49}Al_{0.51})O_2$
SAPO-11 (13-2)*	$(P_{0.45}Al_{0.49}Si_{0.06})O_2$
SAPO-11 (13-3)	$(P_{0.45}Al_{0.45}Si_{0.07})O_2$
SAPO-11 (19-3)	$(P_{0.41}Al_{0.52}Si_{0.07})O_2$
SAPO-11 (10-4)	$(P_{0.36}Al_{0.51}Si_{0.11})O_2$
SAPO-11 (15-4)	$(P_{0.39}Al_{0.50}Si_{0.11})O_2$
SAPO-11 (13-4)	$(P_{0.42}Al_{0.44}Si_{0.14})O_2$

* number of sample

2. SAPO-11 分子筛的物化性能

SAPO-11 样品的 XRD 谱图与文献[1]一致,表明 SAPO-11 分子筛具有与 APO-11 分子筛相同的骨架结构。根据文献报道^[5,6],APO-11 晶体属正交晶系,具有扁椭圆形十元环一维孔道结构,孔口大小为 $0.67\text{nm} \times 0.40\text{nm}$ 。SAPO-11 样品经 873K 焙烧后,其 XRD 谱图中 d 值和相对强度发生明显变化,谱线增多,与 APO-11 分子筛经焙烧前后所发生的变化十分类似,可能由于晶内孔道中存在的相当大的模板剂分子在焙烧时被脱除,使原来扭曲的 SAPO-11 晶格得到松弛,晶格结构又恢复到稳态所致。

用真空重量法测得水在 SAPO-11 和 SAPO-34 上的吸附等温线(图 1)。SAPO-11 的吸附等温线为 Langmuir 型,SAPO-34 的吸附等温线在较高比压时向上翘,是由于水在孔道中发生凝聚所致。用单点法测定了环己烷在 SAPO-11 和 SAPO-34 上的吸附量($T=294\text{K}$, $P/P_0=0.55$),分别为 7.1 和 3.5w/w%。SAPO-11 中的十元环孔径在 0.60-0.62nm 之间,根据水吸附量测得其孔容为 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$,SAPO-34 的孔容约大于 $0.30\text{cm}^3/\text{g}$,从环己烷吸附量可知 SAPO-34 的孔径比 SAPO-11 的要小,但是它的孔容却比 SAPO-11 大一倍,这是由于它们的孔结构不同,SAPO-34 为菱沸石结构^[1],因而水分子几乎可进入所有的孔腔,而 SAPO-11 只能进入十元环的主孔道。

用 DTA 法测定了 SAPO-11 分子筛的热稳定性(图 2)。实验结果表明在 373K 和 533K 处有 2 个吸收峰,分别为样品的脱水峰和脱胺峰,与分子筛表面吸附作用很弱的那部分有机胺可在较低温度下脱除出来,而不发生氧化分解,它们表现为吸热峰;随着温度的升高,未脱除的另一部分有机胺在 683K 和 848K 处发生热分解产生两个放热峰,为样品晶内处于不同位置上的有机胺氧化分解峰。从 DTA 数据可知在 1197K 前分子筛的结构不发生破坏,SAPO-11 呈现出良好的热稳定性。

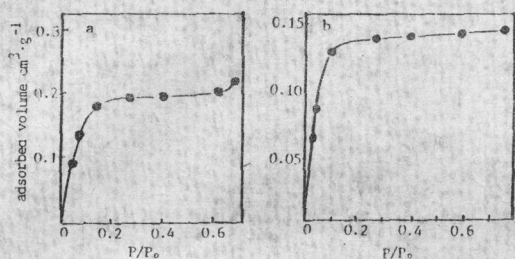


图1 水在 SAPO-34(a, T=299K)和
SAPO-11(b, T=303K)上的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of water on

SAPO-34(a, T=299K) and SAPO-11(b, T=303K)

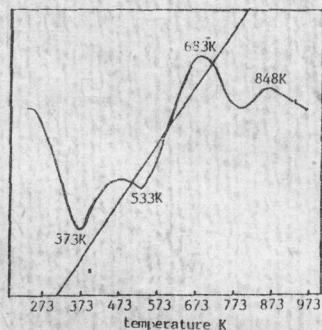


图2. SAPO-11 的 DTA 谱

Fig.2 DTA curve of SAPO-11

3. 晶化后的 pH 值对 SAPO-11 晶貌的影响

SAPO-11 合成过程中, pH 值的变化不仅对生成固相的性质很敏感, 而且还影响了它的晶体形貌。图 3 和图 4 分别列出了用二异丙胺和二正丙胺在不同 pH 值下得到 APO-11 和 SAPO-11 的晶貌。图 3a,b 中的样品晶化后在酸性介质中所得的产物皆为长方柱体单晶, 晶粒大小为 0.5–1.0 μm; 图 3c,d 为 SAPO-11 在晶化后 pH > 7.0 时所得产物的 SEM 照片, 与酸性介质中的有所不同, 为聚集体, 随着 pH 值变大聚集体由长方柱形过渡到园球状聚集体。表明晶化后介质的 pH 值对晶貌产生一定的影响。

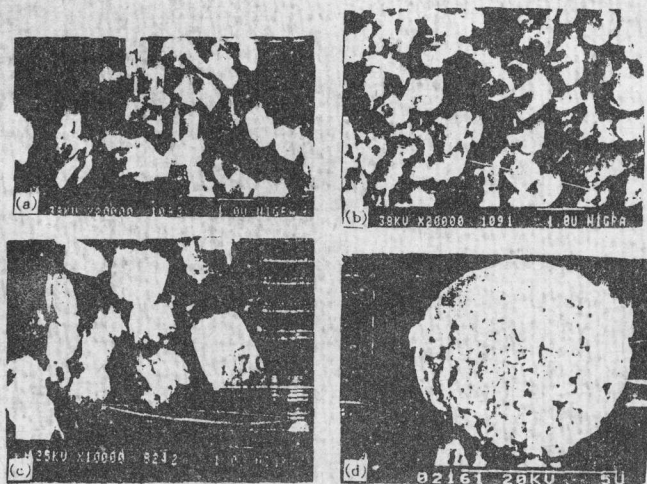


图3 APO-11 和 SAPO-11 分子筛的 SEM 图(以二异丙胺为模板剂)

Fig.3 SEM of APO-11 and SAPO-11(di-isopropylamine as template)

(a) APO-11; pH=6.0 after crystallization

(b) SAPO-11(13-2); pH=6.0 after crystallization

(c) SAPO-11(19-3); pH=8.2 after crystallization

(d) SAPO-11(19-4); pH=9.3 after crystallization

若以二正丙胺为模板剂, 一般皆在碱性介质中才获得 SAPO-11 晶体, 也可得到 APO-11

分子筛。它们的晶貌皆为园球形聚集体, 如图 4a,b,c 所示, 样品经过超声波振荡, 园球形聚集体分散后出现长方柱体单晶 (图 4d)。在合成 APO-11 分子筛时, 发现晶化后碱性介质的

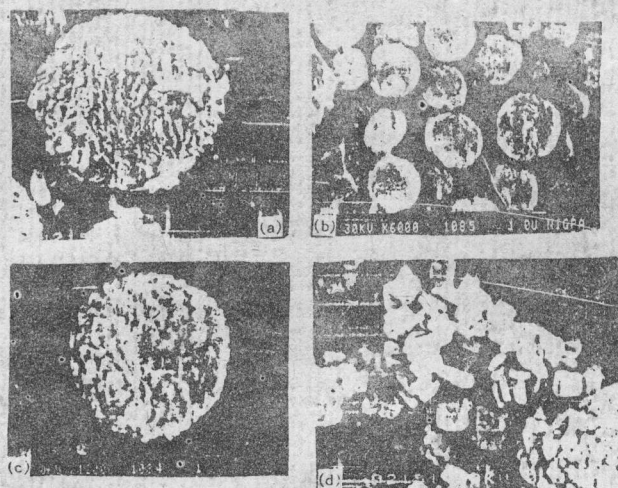


图 4 在碱性介质中得到 APO-11 和 SAPO-11 分子筛的 SEM 图(以二正丙胺为模板剂)

Fig.4 SEM of APO-11 and SAPO-11 obtained in the alkaline medium

(di-*n*-propylamine as template)

a. APO-11(1-2-1); pH = 10.5 after crystallization

b. SAPO-11(15-4); pH = 9 after crystallization

c. SAPO-11(15-4) magnified; pH = 9 after crystallization

d. SAPO-11(22-1) vibrated with ultrasonic waves; pH = 9.3 after crystallization

pH 值较小(pH = 8.0)所得 APO-11 的电镜照片是很有趣的, 有长方柱体单晶(图 5b)、锥形聚集体(图 5c)、扇形聚集体(图 5d)以及园球形聚集体(图 5e)等多种晶形存在, 也有方柱体聚集体。图 5a 为此种分子筛的全貌图, 从图 5f 中揭示了园球形聚集体的形成过程。其生长方式可能是由单晶沿棱面平行连生成锥形、扇形直到园球形聚集体, 碱性介质的 pH 值越大, 园球形聚集体越趋完整, 晶粒大小越趋均匀, 约为 5-6 μm , 有的最大晶粒可达 10-30 μm 。SAPO-11 的聚集体成长过程与 APO-11 基本相同。

结 论

1. 以二异丙胺为模板剂在特定的合成条件下获得纯 SAPO-11; 以二正丙胺为模板剂, 适当降低反应混合物中的硅含量和磷含量同样能合成纯 SAPO-11 分子筛。2. 用二异丙胺为模板剂, 在酸性介质中晶化所得 SAPO-11 产物的晶貌为长方形单晶, 晶粒大小一般在 0.5-1.0 μm 左右; 在碱性介质中晶化所得 SAPO-11 产物系由单晶聚集成长方形或球形聚集体, 晶粒大小一般在 6-7 μm 。用二正丙胺为模板剂, 在酸性介质中大多得到球形聚集体, 其晶粒大小一般为 2-3 μm ; 在碱性介质中却得到全部为球形聚集体, 晶粒为 5-6 μm 大小。



图5 APO-11 分子筛(1-3-2)的 SEM 图(以二正丙胺为模板剂,晶化后 pH=8.0)

Fig.5 SEM of APO-11(1-3-2) (pH=8 after crystallization; di-*n*-propylamine as template)

- (a) SEM of APO-11
- (b) SEM of APO-11 single crystals
- (c) SEM of APO-11 taper-like growth aggregates
- (d) SEM of APO-11 fan-like growth aggregates
- (e) SEM of APO-11 sphere-like growth aggregates
- (f) SEM of APO-11 sphere-like growth aggregates

参 考 文 献

- [1] Lok, B.M. et al., U.S. Pat. 4440871(1984); *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6092(1984).
- [2] 李宏愿、梁娟等, 催化学报, 9, 87 (1988).
- [3] 须沁华、董家驷、金长太, 高等学校化学学报, 7, 391 (1986).
- [4] 严爱珍、徐开俊、史波、须沁华, 无机化学学报, 5(3), 9 (1989).
- [5] Bennett, J.M., Smith, J.V., *Z. Krist.*, 171, 65 (1985).
- [6] Bennett, J.M., Richardson, Jr., J.W., Pluth, J.J., Smith, J.V., *Zeolites*, 7, 160 (1986).

SYNTHESIS AND CRYSTAL MORPHOLOGY OF SAPO-11

Yu Zhenchen Yan Aizhen Liu Yang Xu Qinhua

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing,)

Microporous silicoaluminophosphate SAPO-11 was synthesized hydrothermally with di-*n*-propylamine or di-*iso*-propylamine as a template. The results show that pH values and types of template directly affected the habit of SAPO-11 crystalline. The scanning electron micrographs of a typical SAPO-11 generally show sphere-like growth aggregates. Actually, it was found that these aggregates substantially were composed of single crystals with lower symmetric hexagonal prisms, approximately 5-7 μm across.

keywords: silicoaluminophosphate molecular sieve
synthesis crystal morphology