

文章编号:1671-6833(2014)06-0023-04

# SAPO-56 分子筛的形貌和粒径控制

詹予忠, 董佳佳, 宋孟璐, 韩 丽, 陈宜俚

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**以 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)为模板剂,采用静态水热法合成了 SAPO-56 分子筛,考察了硅铝比、正丙胺作为部分替代模板剂以及加入晶种对 SAPO-56 形貌和粒径的影响.结果表明:各实验条件下均能合成结晶度相近的纯 SAPO-56 分子筛相;硅铝比增大,合成的 SAPO-56 由正六边形的片状变成圆片状,粒径为 20  $\mu\text{m}$  左右;用正丙胺作为部分替代模板剂可以缩短晶化时间,而且 SAPO-56 由正六边形片状变成了厚的切顶六方双锥,但粒径变化不明显;再向其中加入晶种之后,合成的 SAPO-56 变成了六方双锥,粒径显著变小至 3  $\mu\text{m}$  左右.因此,可以通过改变实验条件调节 SAPO-56 分子筛的形貌和粒径.

**关键词:**SAPO-56 分子筛;水热合成;模板剂;晶种;晶体粒径;晶体形貌

**中图分类号:**TQ426.95 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.06.006

## 0 引言

SAPO-56 分子筛是一种新型的小孔磷酸硅铝分子筛,由 Wilson 等在 1994 年首次报道<sup>[1]</sup>.它具有三维八元环结构,孔口尺寸为 0.34 nm  $\times$  0.36 nm<sup>[2-3]</sup>.凭借其特殊的孔道结构,SAPO-56 分子筛在甲醇制烯烃(MTO)反应中具有较好的发展前景<sup>[4-5]</sup>.同时,SAPO-56 分子筛对二氧化碳有较大的吸附容量,有望作为天然气等混合气中二氧化碳的捕集剂<sup>[6]</sup>.微波辅助合成的小晶粒 SAPO-56 分子筛对二氧化碳的吸附容量大于常规合成产物,用于催化环氧氯丙烷与二氧化碳反应合成氯丙烷碳酸酯较常规产物有高得多的催化活性(产率由 42.2% 提高至 84.8%)<sup>[7]</sup>.

通常条件下合成的 SAPO-56 分子筛粒径较大,一般为几十微米的六方片状.如 2001 年田鹏等<sup>[4]</sup>报道了合成 SAPO-56 的三元体系相图,典型条件下合成出的 SAPO-56 最大粒径为 25  $\mu\text{m}$ .2003 年杨一青等<sup>[5]</sup>研究了 SAPO-56 晶化过程中晶粒的变化过程,六方片状晶粒的直径从 48 h 的 40  $\mu\text{m}$  长大到 120 h 的 84  $\mu\text{m}$ .分子筛粒径大则孔道长,对分子在孔道内的扩散有限制作用,会严重

影响分子筛的吸附和催化性能<sup>[8]</sup>.2013 年, Xie 等<sup>[7]</sup>用微波辅助晶化法合成出了粒径约 3~4  $\mu\text{m}$  的小晶粒 SAPO-56,但是产物含有 SAPO-17 杂晶.同年,中国石油化工股份有限公司申请了用廉价的有机胺部分替代原合成模板剂 N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)的专利,发现合成的 SAPO-56 粒径有所减小<sup>[9]</sup>.

目前有关 SAPO-56 的合成研究很少,而通常合成条件下所得晶粒较大,因此,研究影响 SAPO-56 粒径和形貌的因素有实际意义.笔者分别考察了硅铝比、廉价模板剂替代下晶化时间以及晶种加入量对 SAPO-56 形貌和粒径的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

磷酸(分析纯,洛阳市化学试剂厂);拟薄水铝石(工业级,山西铝厂);白炭黑(工业级,苏州市东化钒硅有限公司);N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)(工业级,玛雅高纯度化学品);正丙胺(化学纯,阿拉丁试剂);去离子水(自制).

### 1.2 样品的合成方法

采用静态水热法合成 SAPO-56 分子筛.向定

收稿日期:2014-07-02;修订日期:2014-09-03

基金项目:河南省人才培养联合基金项目(U1204215074SGYS30250);中国石油天然气股份有限公司项目(12-08-05-05)

作者简介:詹予忠(1965-),男,河南罗山人,郑州大学教授,博士,主要从事应用表面与胶体化学研究,E-mail:zhanyz@zzu.edu.cn

量磷酸中加入定量的去离子水,在搅拌下加入拟薄水铝石和白炭黑,然后加入模板剂 TMHD. 若需加替代模板剂或晶种,则在加模板剂 TMHD 之后加入并混合均匀. 将凝胶转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,置于烘箱中于 200 ℃ 静态水热晶化一定时间. 产品经抽滤并用去离子水洗涤至滤液接近中性,120 ℃ 干燥,550 ℃ 灼烧 6 h 除去模板剂.

### 1.3 样品的表征

晶体结构测定采用德国 BRUKER - AXS 有限公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,使用石墨单色器, Cu K $\alpha$  射线,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描速度 5°/min. 形貌观察采用日本 JEOL 公司的 JSM - 7500 F 型扫描电子显微镜,根据显微镜照片标尺估算晶体粒径.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅铝比对分子筛晶粒的影响

硅铝比是分子筛合成中一个比较关键的因素,会影响合成的晶化区、晶化曲线,也影响产物的结晶度、形貌、晶粒大小等<sup>[10]</sup>. 笔者首先研究了硅铝比变化对合成的影响,采用的原料摩尔配比为 2 (TMHD):  $x$  (SiO $_2$ ): 1 (Al $_2$ O $_3$ ): 1 (P $_2$ O $_5$ ): 40 (H $_2$ O), 其中  $x$  分别为 0.5, 0.7, 0.9. 图 1 为不同硅铝比合成样品的 XRD 图. 对比文献可知,硅铝比为 0.5, 0.7, 0.9 时,均能合成出纯净的 SAPO-56 分子筛,没有杂晶,产物的相对结晶度也相差不大<sup>[11]</sup>.

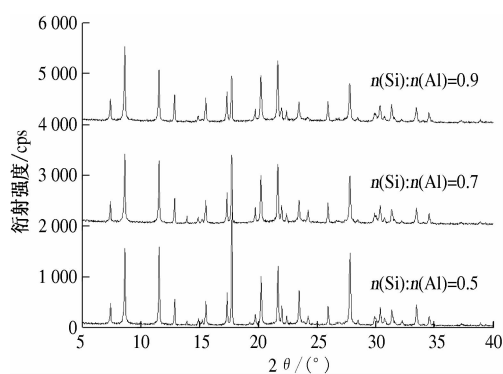


图 1 不同硅铝比合成样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of products synthesised with different ratio of silicate to aluminium

图 2 为不同硅铝比下合成样品的 SEM 图. 从图中可以看出,随着硅铝比的增加,SAPO-56 分子筛的粒径和形貌也发生了变化. 硅铝比为 0.5 时,粒径在 18  $\mu$ m 左右,呈正六边形片状结构,晶粒

不均匀,晶体表面不光滑. 硅铝比为 0.7 和 0.9 时,晶体由正六边形片状逐步变成了圆片形,粒径分布也不均匀,平均粒径为 20  $\mu$ m.

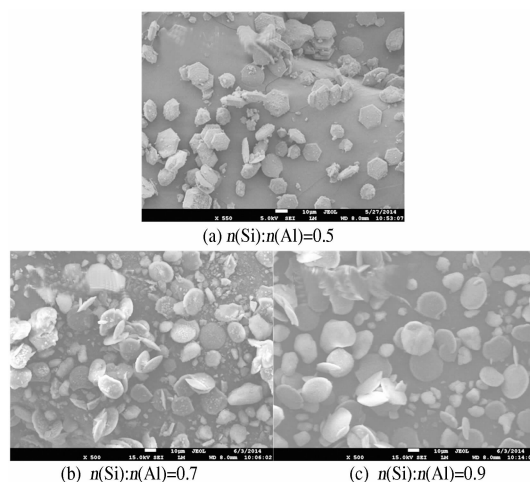


图 2 不同硅铝比合成样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of products synthesised with different ratio of silicate to aluminium

### 2.2 正丙胺部分替代模板剂对分子筛晶粒的影响

许多分子筛的合成需要特定分子结构的模板剂,不加模板剂就不能合成相应的分子筛<sup>[12]</sup>. 然而模板剂在分子筛合成中起着非常复杂的作用,其中可能只有一部分起模板导向作用,大部分可能只是起调节合成体系碱性的作用,这就使得用廉价模板剂部分代替昂贵模板剂成为可能. 现选择正丙胺部分替代模板剂 TMHD,并且大幅度降低了总有机胺配比. 原料摩尔配比为: 0.6 (CH $_3$ CH $_2$ CH $_2$ NH $_2$ ): 0.8 (TMHD): 0.5 (SiO $_2$ ): 1 (Al $_2$ O $_3$ ): 1 (P $_2$ O $_5$ ): 40 (H $_2$ O), 晶化时间分别为 12 h、48 h 和 72 h.

图 3 是不同晶化时间下合成样品的 XRD 图. 由图 3 可以看出,晶化 12 ~ 72 h 都能合成出 SAPO-56 分子筛,并且其相对结晶度差别不大,这表明正丙胺作为替代模板剂之后,12 h 就能生成 SAPO-56 晶核,但此时产物中含有一些无定形物,48 h 就能合成出纯净的 SAPO-56,晶化时间可以明显缩短.

图 4 是合成产物的 SEM 图. 由图 4 可知,用正丙胺部分替代模板剂 TMHD 后,SAPO-56 的形貌发生了明显变化,由原来的六边形片状变成了比较厚的切顶六方双锥. 晶化时间为 12 h 时,六方体晶粒初步长成,粒径分布不均匀,平均粒径为 18  $\mu$ m. 此时体系中还有一些无定形物,晶体表面不光滑,表明晶化不完全. 随着晶化时间的增长,无定型物逐渐减少,晶粒也逐渐在长大. 晶化 48 h

时,粒径在 20  $\mu\text{m}$  左右,此时体系中无定型物消失,并且晶粒比较均匀,晶体表面光滑,表明此时晶化完全. 晶化 72 h 时,粒径在 21  $\mu\text{m}$  左右,体系中有一些细小的碎屑,与只用 TMHD 作为模板剂相比,粒径变化不大. 因此晶化 48 h 时可以合成出粒径分布均匀的纯净的 SAPO-56 分子筛.

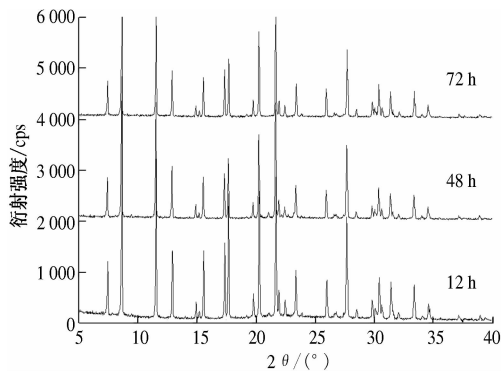


图 3 不同晶化时间合成样品的 XRD 图  
Fig. 3 XRD patterns of products synthesised with different crystallization time

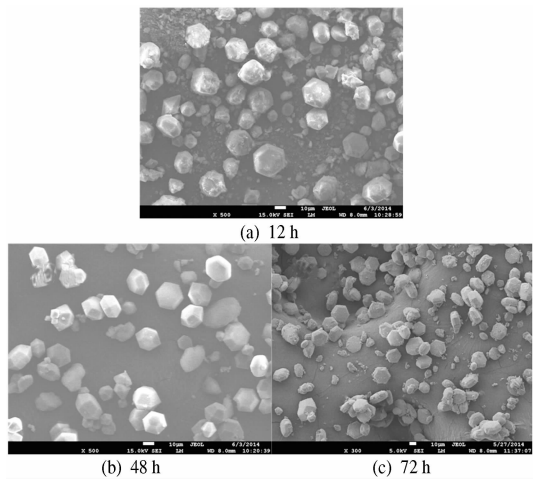


图 4 不同晶化时间合成样品的扫描电镜图  
Fig. 4 SEM images of products synthesised with different crystallization time

2.3 添加晶种对分子筛晶粒的影响

用正丙胺部分替代模板剂后,合成的 SAPO-56 的粒径变化不是很明显. 因此在替代模板剂的基础上,向体系中加入同配比制成的 SAPO-56 原粉作为晶种,晶化时间缩短为 24 h,考察晶种加入量的影响.

图 5 为不同晶种加入量下合成样品的 XRD 图. 由图 5 可以看出,晶种加入量为 1% (质量分数,晶种添加质量占硅铝总质量的百分比)到 10% (质量分数)时都能合成出 SAPO-56,相对结晶度相差不大,并且没有杂晶. 由此可以得出结论:加入晶种之后 SAPO-56 的合成时间可以进一步缩短.

图 6 为不同晶种加入量下合成样品的 SEM 图. 由图 6 可以看出,加入晶种后,分子筛由原来的切顶六方双锥变成了六方双锥. 随着晶种加入量的增加,SAPO-56 晶粒逐渐变小,平均粒径为 3  $\mu\text{m}$ ,并且晶粒很均匀,表面也很光滑. 加入晶种之后,晶粒明显变小,这是因为晶核的形成速率和晶体的增长速率会影响晶体的粒径,向合成体系中加入晶种之后,为晶体的生长提供了生长表面,体系中单位体积的晶核数增加,从而粒径也会变小.

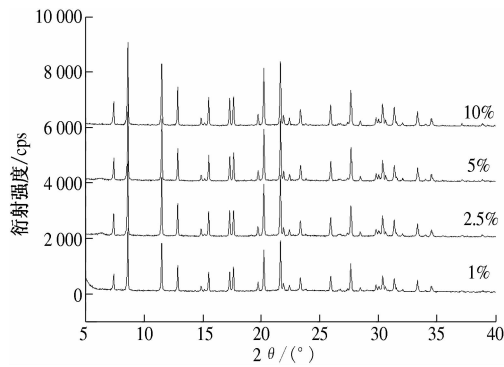


图 5 不同晶种加入量合成样品的 XRD 图  
Fig. 5 XRD patterns of products synthesised with different seed crystal contents

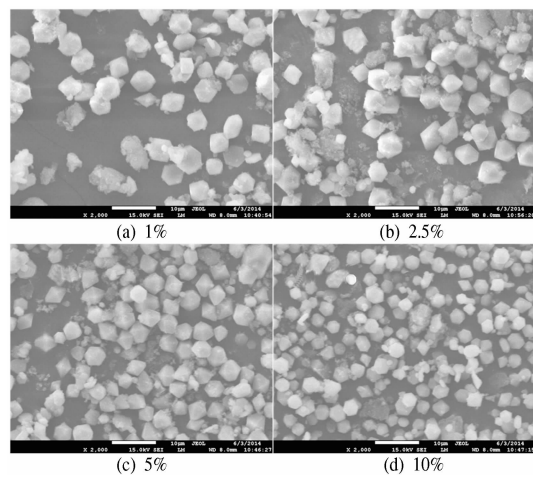


图 6 不同晶种加入量合成样品的扫描电镜图  
Fig. 6 SEM images of products synthesised with different seed crystal contents

2.4 关于 SAPO-56 分子筛形貌的讨论

SAPO-56 分子筛晶体属于三方晶系<sup>[3]</sup>. 三方晶系晶体的单形可为六方双锥,聚形可为切顶六方双锥<sup>[13]</sup>. 晶体的实际外形与晶面的生长速度有关,晶体呈现的晶面是生长速度较慢的晶面. 通常条件下合成的 SAPO-56 呈六方片状,表明 {001} 面生长慢,加入正丙胺后 {001} 面生长变快,晶体为较厚的切顶六方双锥. 加入晶种后 {001} 面生长进一步加快,{001} 面最后消失,合成的晶体呈

六方双锥形。

### 3 结论

笔者研究了影响 SAPO-56 形貌和粒径变化的因素。结果表明:不同硅铝比和用正丙胺作为替代模板剂,都会使产物的形貌发生变化,但是粒径变化不大;在替代模板剂的基础上向体系中加入晶种后,分子筛的形貌发生了很大的变化,由正六边形的片状结构变成了六方双锥,并且随着加入晶种量的增加,粒径也逐渐减小,最终粒径可以达到  $3\text{ }\mu\text{m}$  左右。因此,可以通过改变实验条件调节 SAPO-56 分子筛的形貌和粒径。

### 参考文献:

- [1] WILSON S T. Crystalline silicoalumino phosphates SAPO-36 and SAPO-56; US, 5370851 [P]. 1994 - 09 - 04.
- [2] WILSON S T, BROACH R W, BLACKWELL C S, et al. Synthesis, characterization and structure of SAPO-56, a member of the ABC double-six-ring family of materials with stacking sequence AABCCBB [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 28: 125 - 137.
- [3] BAERLOCHER C, MEIER W M, OLSON D H. Atlas of zeolite framework types [M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [4] 田鹏, 许磊, 刘中民, 等. 新型磷酸硅铝分子筛 SAPO-56 的合成与表征 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(6): 991 - 994.
- [5] 杨一青, 刘红星, 谢在庄, 等. SAPO-56 分子筛的晶化历程及其催化性能 [J]. *工业催化*, 2003, 11(1): 43 - 46.
- [6] CHEUNG O, LIU Qing-ling, BACSIK Z, et al. Silicoaluminophosphates as  $\text{CO}_2$  sorbents [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 156: 90 - 96.
- [7] XIE Zhen-zhen, ZHU Min-qi, NAMBO A, et al. Microwave-assisted synthesized SAPO-56 as catalyst in the conversion of  $\text{CO}_2$  to cyclic carbonates [J]. *Dalton Trans*, 2013, 42: 6732 - 6735.
- [8] PÉREZ-RAMÍREZ J, CHRISTENSEN C H, EGE-BLAD K, et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2530 - 2542.
- [9] 赵昱, 刘红星, 钱坤, 等. SAPO-56 分子筛的制备方法: CN, 103058208 [P]. 2013 - 05 - 07.
- [10] BARRER R M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites* [M]. New York: Academic Press, 1982.
- [11] TREACY M M J, HIGGINS J B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites* [M]. New York: Elsevier, 2007.
- [12] CUNDY C S, COX P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 82: 1 - 78.
- [13] 秦善. *晶体学基础* [M]. 北京: 北京大学出版社, 2004.

## Control of Crystal Morphology and Size of SAPO-56 Molecular Sieve

ZHAN Yu-zhong, DONG Jia-jia, SONG Meng-lu, HAN Li, CHEN Yi-liang

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** SAPO-56 molecular sieve was hydrothermally synthesized with N,N,N',N'-tetramethyl-hexane-1, 6-diamine (TMHD) as template agent. The effects of silica alumina ratio, propylamine partly replacing template, and seeding in synthetic system on morphology and size of SAPO-56 were investigated. The results showed that pure SAPO-56 phase with similar crystallinity could be obtained under the experimental conditions. With the increase of silica alumina ratio, the morphology of SAPO-56 synthesized changed from hexagonal flake to disk, and the crystal size was about  $20\text{ }\mu\text{m}$ . Propylamine partly replacing the template agent could decrease the crystallization time, and the synthesized SAPO-56 changed to thick cutter top hexagonal-dipyramidal, but the crystal size showed little change. Further seeding into the synthetic system the SAPO-56 changed to hexagonal-dipyramidal, and the crystal size decreased significantly to about  $3\text{ }\mu\text{m}$ . So the morphology and crystal size of SAPO-56 could be adjusted by changing experimental conditions.

**Key words:** SAPO-56 molecular sieve; hydrothermal synthesis; template agent; seed crystal; crystal size; morphology