

有机硅烷辅助合成特殊形貌 SAPO 分子筛

王治^{1,2}, 张晓思², 孙丽婧², 李冰², 刘琳², 杨淼^{2,*}, 田鹏^{2,*}, 刘仲毅¹,
刘中民²

(1.郑州大学化学学院, 绿色催化研究中心, 郑州 450001

2.中国科学院大连化学物理研究所, 甲醇制烯烃国家工程实验室,
洁净能源国家实验室, 大连 116023)

摘要 以异丙胺(IPA)为模板剂, 3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷(PZPMS)为助剂, 水热合成出由纳米片组装而成的鸟巢状 SAPO-5 和纳米晶组装体 SAPO-34。系统考察了模板剂、有机硅烷和硅投料量对晶化的影响, 发现合成产品的晶相和形貌随有机硅烷的添加依次变为 SAPO-14, SAPO-5 和 SAPO-5/SAPO-34 的混相。固定 PZPMS 的量不变, 产品晶相随硅投料量的增加从 SAPO-5 逐渐转变成 SAPO-34 分子筛。对合成的特殊形貌 SAPO 分子筛进行了详细表征, 并结合对比实验, 揭示 PZPMS 与 IPA 的复配是获得特殊形貌 SAPO 分子筛的关键。此外, 所制备的 SAPO-34 样品由于良好扩散传质性能, 在甲醇制烯烃(MTO)反应中显示了优异的催化性能, 最高乙烯加丙烯选择性高达 86.95%。

关键词 SAPO 分子筛; 形貌调控; 有机硅烷; 水热合成

中图分类号 O611 **文献标志码** A

磷酸硅铝分子筛(SAPO-n)是一类重要的无机微孔材料^[1,2], 在气体吸附、分离^[3]和工业催化^[4]等领域具有重要的应用价值。一个典型的代表是具有小孔大笼 CHA 结构的 SAPO-34 分子筛、由于其优异的甲醇制烯烃(MTO)催化性能率先实现了商业应用^[5]。然而, 分子筛狭小的微孔通道严重阻碍了反应物及产物的传输, 导致分子筛活性位点利用率低, 孔道内易形成积碳, 催化寿命短。发展先进的合成方法, 有效调控 SAPO 分子筛的形貌将有机会缩短扩散路径, 提升传

收稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21676262, 21991090, 21991091)和中国科学院大连化学物理研究所创新研究基金(批准号: DICP I201909)资助。

联系人简介: 杨淼, 女, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要从事分子筛类多孔材料的合成及催化应用研究。E-mail: yangmiao@dicp.ac.cn

田鹏, 女, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事分子筛类多孔材料的合成及催化应用研究。E-mail: tianpeng@dicp.ac.cn

质效率和分子筛催化性能^[6,7]。

目前,研究者已开发出多种合成特殊形貌 SAPO 分子筛的路线与方法。GAO^[8]等通过降低水热晶化温度实现了纳米薄片柱状组装体 SAPO-5 分子筛的合成。除改变晶化动力学外,引入各种溶剂或介孔模板剂也是改变 SAPO 分子筛形貌的有效途径。ZHAO 等以丁二酸、氯化胆碱和四乙基溴化铵复配而成的共熔混合物为溶剂和模板,合成出六角纳米盘状^[9]和六角花瓣状^[10]的 SAPO-5 分子筛。Ryoo 等设计合成了一端带有亲水季铵基团和有机硅烷基团,另一端带有疏水长链烷基的表面活性剂 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]\text{Cl}$ (TPHAC),合成出一系列具有特殊形貌的 AlPO-5, AlPO-11 和 SAPO-5^[11-13]分子筛。与合成特殊形貌 SAPO-5 分子筛相比,调控 SAPO-34 分子筛的形貌更具挑战。由于 SAPO-34 分子筛自身晶体对称性等缘故,其晶体产品经常呈现微米级菱方体形貌。早期,研究者们通过使用特殊的硅、铝源^[14]和预制特殊形貌的 SAPO 干胶^[15]等手段来调控 SAPO 分子筛的形貌。SCHMIDT^[16]等人使用碳材料作为硬模板合成多级孔 SAPO-34 分子筛,但只有碳纳米管才能使介孔通道贯通晶体、促进分子筛的扩散性能。硬模板通常与无机物的相互作用力较弱,容易发生相分离,在合成过程中常需要对硬模板进行特殊的处理。比较而言,软模板分子更易根据需要进行设计剪裁,更易影响分子筛形貌^[17]。SUN^[18]等人使用双亲的有机硅烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$ (TPOAC) 复配吗啉合成出纳米晶组装成立方体的 SAPO-34。而 WANG^[19]等同样使用 TPOAC 复配二乙胺模板剂得到纳米片组装成球形的 SAPO-34。这一结果显示:微孔模板剂对控制 SAPO-34 分子筛的形貌同样重要。由于微孔模板剂同时对 SAPO-34 分子筛的 MTO 催化性能有重要影响,因此探索更多新型的介孔模板剂与微孔模板剂组合是合成新型 SAPO 分子筛催化剂材料的重要途径。

我们之前的工作中,使用商业化的 3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷 (PZPMS) 与三乙胺复配合成出性能优异的纳米晶 SAPO-34 分子筛^[20]。PZPMS 同时起到共模板剂、晶体生长抑制剂和部分硅源的三重作用。本工作开展以 PZPMS 为介孔模板剂、异丙胺 (IPA) 为微孔模板剂合成 SAPO 分子筛的研究。结果显示,合成产品的晶相随着硅投料量和 PZPMS 量的增加发生变化,依次合成出具有特殊形貌的 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛。对合成样品的晶相、形貌、组成和织构性质等进行了详细表征,并分析了分子筛特殊形貌的成因。其中特殊形貌 SAPO-34

分子筛显示出优异的 MTO 催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

磷酸（80%）购自四川先锋化工有限公司；正硅酸乙酯（TEOS，分析纯）购自天津科密欧化学试剂有限公司；异丙醇铝（ $\text{Al}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ，98%）购自阿拉丁试剂有限公司；异丙胺（IPA，化学纯）购自国药集团化学试剂有限公司；二乙胺（DEA，分析纯）购自天津市大茂化学试剂厂；三乙胺（TEA，分析纯）购自天津市大茂化学试剂厂；3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷（PZPMS，95%）购自南京奥诚化工有限公司；去离子水。

粉末 XRD 表征使用荷兰 PANalytical X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪，测试条件为 Cu 靶， $\text{K}\alpha$ 辐射源，扫描范围 5° - 40° ，扫描速度 $12^\circ/\text{min}$ ；测试样品形貌在 Hitachi TM 3000 台式扫描电镜和 Hitachi SU8020 扫描电子显微镜上进行；测试样品组成在荷兰 PANalytical 公司 AXios X-射线荧光分析仪上进行；测试样品酸性在美国 Micromeritics 公司 Autochem 2920 型化学吸附仪上进行；氮气物理吸附测试在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪上进行；固体核磁表征在 Bruker Avance III 600 谱仪上进行；热重分析在美国 TG 公司 SDT Q600 热分析仪上进行。

1.2 分子筛合成

合成特殊形貌 SAPO-5 和 SAPO-34 样品的凝胶配比见讨论部分，具体合成步骤如下：将异丙醇铝和去离子水混合后依次加入一定量的磷酸、正硅酸乙酯、异丙胺和 PZPMS，将初始凝胶混合均匀后转移到 50 mL 不锈钢反应釜中，在 200°C 转动烘箱晶化 48 h 后将反应釜取出，快速冷却至室温。用去离子水洗涤离心，置于 120°C 干燥烘箱中烘干，产品在空气气氛下将其在 650°C 焙烧 2 h 脱除模板剂。

合成常规 SAPO-34 样品（S-T-C）的初始凝胶配比如下： $0.85\text{P}_2\text{O}_5$: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 1DEA : 1.5TEA : $50\text{H}_2\text{O}$: 0.75SiO_2 ，将初始凝胶混合均匀后转移到 50 mL 不锈钢反应釜中，在 200°C 转动烘箱晶化 24 h。洗涤离心、烘干及焙烧步骤同上。

1.3 甲醇制烯烃（MTO）性能评价

[键入文字]

采用固定床常压反应器对催化剂进行 MTO 性能测试。反应评价步骤如下：称取 0.3 g 焙烧后的分子筛催化剂（40-60 目），装入固定床石英管反应器中，在 500 °C 下以 45 mL/min 的流速用 N₂ 活化 30 min，然后调整到反应温度 450 °C，采用 N₂ 携带饱和甲醇蒸汽的进料方式通入原料气反应，甲醇的质量空速为 2 h⁻¹。利用 Agilent 7890 在线气相色谱仪（PoraPLOT Q-HT 色谱柱，FID 检测器）对产物进行分析，所得产品分布结果采用质量百分数的方式，以总的烃类作为 100%，计算中二甲醚（DME）计为反应物。反应寿命定义为甲醇转化率高于 99% 的持续时间。

2 合成结果与讨论

2.1 特殊形貌 SAPO-5 分子筛的合成与表征

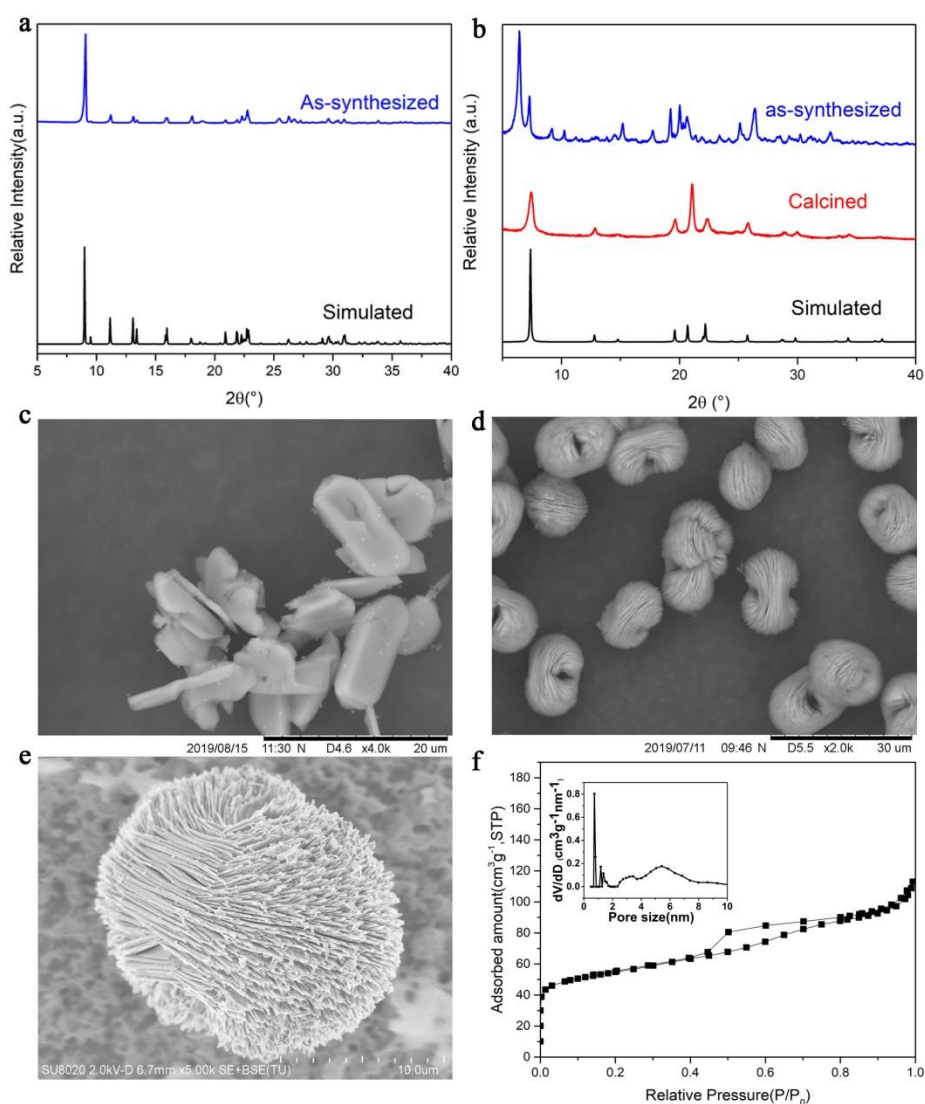
选取 SAPO 分子筛的合成凝胶配比如下：1P₂O₅: 1Al₂O₃: 1.375IPA: 75H₂O: *m*PZPMS: *n*TEOS，分别改变 PZPMS 和 TEOS 的投料量，合成结果如表 1 所示。当合成体系中不含 PZPMS 时，产品晶相为具有 AFN 拓扑结构的 SAPO-14 分子筛。引入 PZPMS 后，产品的形貌和晶相都发生了明显的改变。图 1a 和 1b 给出了样品 S-P-1 和 S-P-2 的模拟及实验 XRD 谱图。S-P-1 在 9.2° 出现强的衍射峰，其实验 XRD 谱图与 AFN 结构的模拟谱图一致，说明样品是 SAPO-14 纯相。当引入 PZPMS 后，所合成的 S-P-2 样品的 XRD 谱图发生了明显的改变，其原粉样品在 6.5°; 10.3°; 15.2° 出现一系列衍射峰，此外，还有一套可以索引至 AFI 晶相的衍射峰。XRF 结果显示产品的 Si 含量从 S-P-1 的 0.8% 增加至 S-P-2 的 2.1%，表明 PZPMS 被引入 S-P-2 产品中。焙烧 S-P-2 后，样品的 XRD 谱图只呈现典型的 SAPO-5 特征峰，推测 S-P-2 原粉中存在热稳定性较差的层状相，焙烧后结构倒塌。图 1c 和 1d 给出了 S-P-1 和 S-P-2 的电镜照片。晶体形貌在添加 PZPMS 前后发生了明显的改变。S-P-1 是微米级的片状晶体，而 S-P-2 呈现由纳米薄片组装成的均一鸟巢状(图 1d)，单个片层的厚度约为 70-100 nm (图 1e)，样品形貌在焙烧前后没有变化，我们推测 S-P-2 是由特殊形貌 SAPO-5 与层状相复合而成的共生体。根据布拉格方程计算可知 6.5° 衍射峰对应的层间距约为 6.8 Å，这一尺寸与引入的 PZPMS 分子尺寸相当。我们推测层状结构是由 PZPMS 与 IPA 通过氢键相互作用组装支撑磷酸铝无机层形成，当有机物被焙烧除去后层状结构倒塌，剩余具有均一鸟巢形貌的 SAPO-5 分子筛。当 TEOS 和 PZPMS 同时增加

到一定量时，晶化产物中会出现 SAPO-34 晶相（S-P-7），显示更高的 Si 投料量有利于 **CHA** 晶相的生成，这部分的内容会在后面有更多讨论。

Table.1 The influence of the amount of PZPMS on the synthesis

Sample	n	m	Product Composition	Product	Morphology
S-P-1	0.04	0	$\text{Al}_{0.521}\text{Si}_{0.008}\text{P}_{0.469}\text{O}_2$	SAPO-14	flat
S-P-2	0.04	0.15	$\text{Al}_{0.495}\text{Si}_{0.021}\text{P}_{0.484}\text{O}_2$	SAPO-5	nest
S-P-3	0.04	0.25	$\text{Al}_{0.483}\text{Si}_{0.057}\text{P}_{0.460}\text{O}_2$	SAPO-5+ amorphous	—
S-P-4	0.08	0	$\text{Al}_{0.490}\text{Si}_{0.021}\text{P}_{0.488}\text{O}_2$	SAPO-14	flat
S-P-5	0.08	0.06	$\text{Al}_{0.495}\text{Si}_{0.026}\text{P}_{0.478}\text{O}_2$	SAPO-5	nest
S-P-6	0.08	0.12	$\text{Al}_{0.493}\text{Si}_{0.027}\text{P}_{0.478}\text{O}_2$	SAPO-5	nest
S-P-7	0.08	0.25	$\text{Al}_{0.490}\text{Si}_{0.062}\text{P}_{0.447}\text{O}_2$	SAPO-5+ SAPO-34	—

The initial gel molar composition: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{PZPMS}/\text{TEOS}=1.0/1.0/1.375/75/\text{m}/\text{n}$, crystallization condition: 200 °C, 48h.



[键入文字]

Fig. 1 XRD patterns of samples S-P-1(a) and S-P-2 (b), SEM images of S-P-1 (c), and S-P-2 (d,e) and N₂ sorption isotherms and pore size distribution (the insert) of S-P-2 (f)

图 1f 为 S-P-2 样品的 N₂ 物理吸附曲线, N₂ 吸附量在 P/P_0 小于 0.01 时陡峭上升, 在 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 时存在一个明显的回滞环, 说明样品除典型的微孔结构外还存在介孔结构。DFT 孔径分布曲线 (图 1f 的插入图) 显示, 样品的微孔孔径主要集中在 0.8 nm 左右, 与 SAPO-5 的 12 元环的孔径 (0.73 nm) 吻合。此外, 还在 3-6 nm 存在介孔。

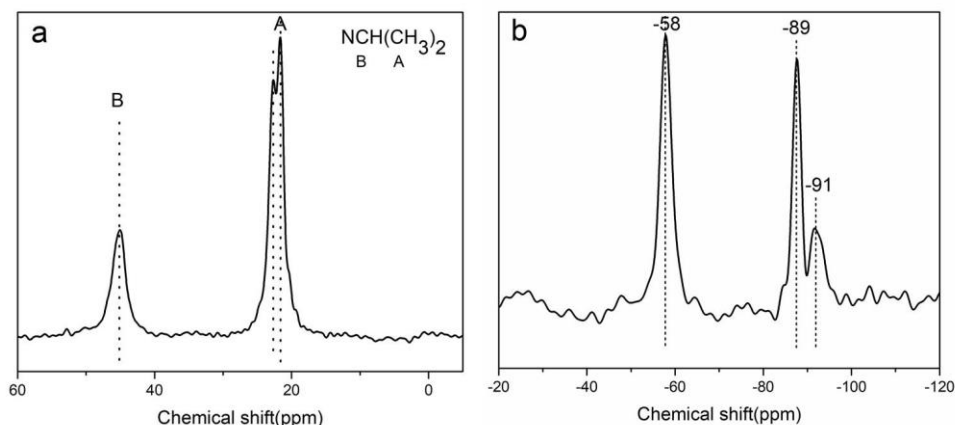


Fig. 2 ¹³C MAS NMR spectrum (a) and ²⁹Si CP MAS NMR spectra (b,) of as-synthesized sample S-P-2.

对 S-P-2 样品进行 ¹³C MAS NMR 固体核磁表征, 结果如图 2a 所示。谱图中 48 ppm(B)的信号对应异丙胺中连氮的碳原子, 而在 21 ppm(A)附近出现的强共振信号可以归属为异丙胺中与次甲基相连的-CH₃基团。但 21 ppm(A)处共振信号存在明显的分裂, 并且 48 ppm(B)的共振峰也存在一定的宽化现象, 因此我们推测可能存在其他有机物具有与异丙胺重叠的信号。从 S-P-1 和 S-P-2 两样品组成对比可知, PZPMS 分子应该以有机硅源的形式被引入产品中, 因此进一步对原粉样品进行了 ²⁹Si CP MAS NMR 测试。如图 2b 所示, -89 ppm 和 -91 ppm 的共振峰可以分别归属为 Si(4Al)和 Si(3Al)^[21]的信号, -58ppm 的强共振信号归属为 T_n基团 (T_n=RSi(OAl)_n(OH)_{3-n}, n=2 和 3)^[22,23], 证实 PZPMS 水解后与骨架上的 Al 原子键合, 存在于 S-P-2 中。这一结果进一步被 TG/DTA 热分析证实 (图 3)。

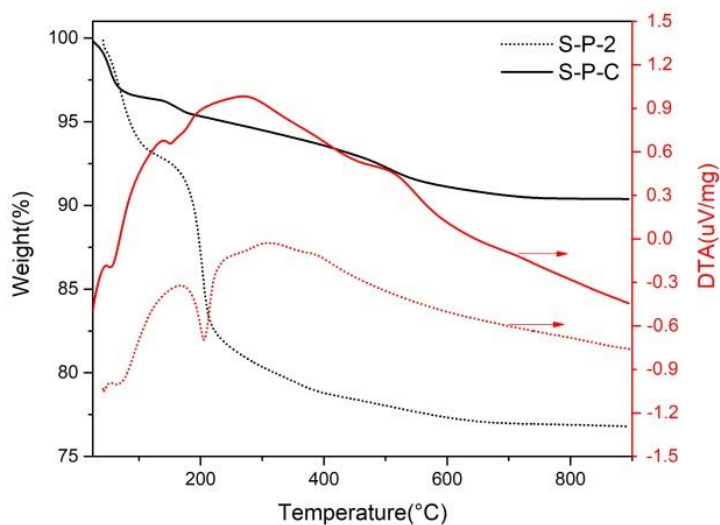


Fig. 3 TG-DTA curves of sample S-P-2 and conventional SAPO-5 (S-P-C) .

TG 曲线中, S-P-2 明显比常规 SAPO-5 (S-P-C) 具有更高的热失重量。在 100-200 °C 陡峭的失重归因于有机物种的脱除, 因同时层状相倒塌, DTA 曲线有明显的放热峰。这部分模板剂脱除温度较低是由于有机物与无机骨架仅存在较弱氢键作用。200-400 °C, S-P-2 更多的热失重源于分子筛孔道内 PZPMS 介孔模板剂的脱除。

2.2 特殊形貌 SAPO-34 分子筛的合成、表征及 MTO 催化性能

Table. 2 The influence of the amount of TEOS on the synthesis

Sample	x	Product Composition	Product	Morphology
S-T-1	0	$\text{Al}_{0.498}\text{Si}_{0.017}\text{P}_{0.484}\text{O}_2$	SAPO-5	nest
S-T-2	0.08	$\text{Al}_{0.503}\text{Si}_{0.031}\text{P}_{0.465}\text{O}_2$	SAPO-5	nest
S-T-3	0.15	$\text{Al}_{0.513}\text{Si}_{0.073}\text{P}_{0.412}\text{O}_2$	SAPO-5+SAPO-34	—
S-T-4	0.35	$\text{Al}_{0.501}\text{Si}_{0.110}\text{P}_{0.388}\text{O}_2$	SAPO-5+SAPO-34	—
S-T-5	0.45	$\text{Al}_{0.500}\text{Si}_{0.125}\text{P}_{0.375}\text{O}_2$	SAPO-34	pyramid
S-T-6 ^a	0.45	$\text{Al}_{0.500}\text{Si}_{0.127}\text{P}_{0.373}\text{O}_2$	SAPO-34	pyramid
S-T-C	—	$\text{Al}_{0.483}\text{Si}_{0.136}\text{P}_{0.381}\text{O}_2$	SAPO-34	cube

The initial gel molar composition: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}/\text{PZPMS}/\text{TEOS}=1.0/1.0/1.375/75/0.15/\text{x}$, crystallization condition: 200 °C, 48h. ^a Adding 5% amount of milled SAPO-34 as seeds into the initial gel.

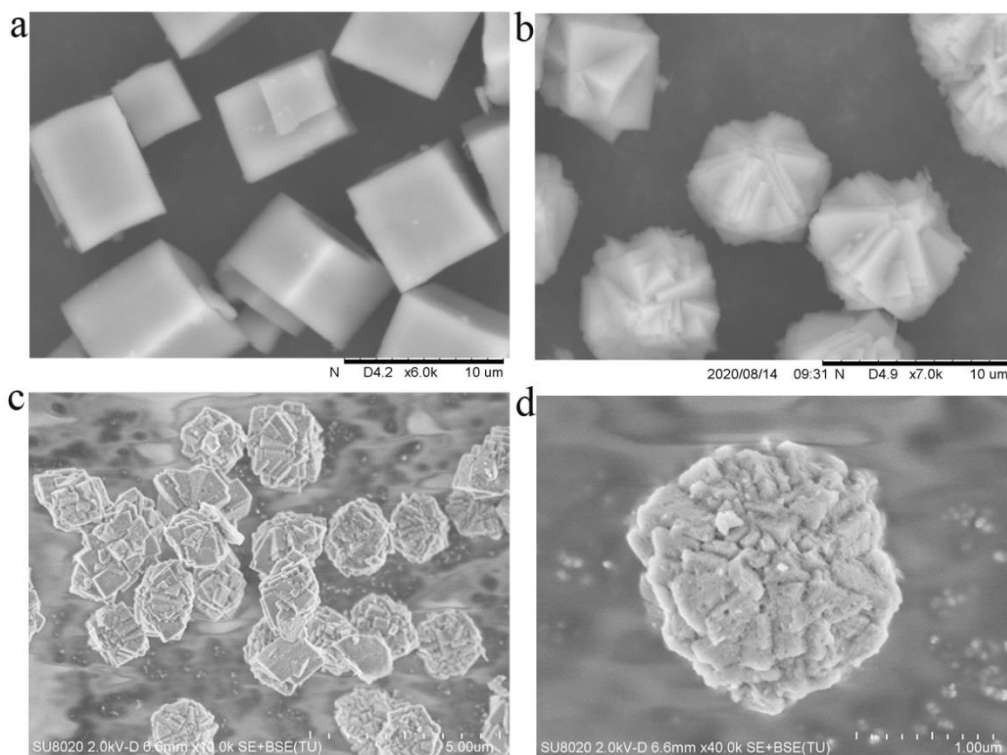


Fig. 4 (a) SEM images of S-T-C, (b) SEM images of S-T-5 and (c,d) SEM images of S-T-6.

2.1 部分的合成结果显示,当体系中 Si 投料量足够多时,有可能获得 SAPO-34 晶相。因此我们在凝胶配比 $1\text{P}_2\text{O}_5$: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 1.375IPA : $75\text{H}_2\text{O}$: 0.15PZPMS : $x\text{TEOS}$ 条件下尝试增加 Si 投料量,合成结果如表 2 所示,合成样品的 SEM 结果见图 4。当 TEOS 的量增至 0.45 时可以获得纯相 SAPO-34 分子筛。S-T-5 样品呈现均一的多晶粒聚集的六角锥形貌,粒度约在 10 微米(如图 4b)。进一步向 S-T-5 样品的合成体系中添加晶种,可获得形貌为纳米晶组装体的 S-T-6 样品(如图 4c 和 4d)。S-T-6 的颗粒尺寸为 1-2 微米,一次粒子的尺寸约为 200-350 纳米。

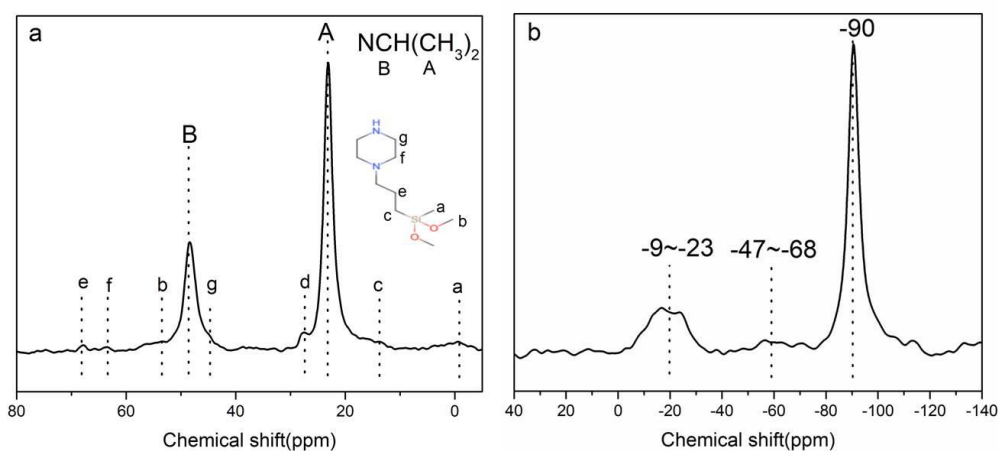


Fig. 5 Solid-state ^{13}C MAS NMR spectrum (a) and ^{29}Si CP MAS NMR spectrum (b) of as-synthesized sample S-T-5.

对 S-T-5 样品进行 ^{13}C MAS NMR 固体核磁表征, 结果与前面 S-P-2 样品的极为相似, 如图 5a 所示。21 ppm(A)和 48 ppm(B)的强共振峰及其附近的若干肩峰(a,b,c,d,e,f,g)可以归属为 IPA 和 PZPMS 的信号^[24]。对原粉样品进行了 ^{29}Si CP MAS NMR 测试, 如图 5b 所示, 最强的-90 ppm 的共振峰可归属为 Si(4Al) ^[21]的信号。此外, 样品在-9~-23 ppm 和 -47~-68 ppm 出现较宽的信号, 分别归属为 D_n 基团 ($\text{D}_n=\text{RR}'\text{Si(OAl)}_n(\text{OH})_{2-n}$, $n=1$ 和 2) 和 T_n 信号 ($\text{T}_n=\text{RSi(OAl)}_n(\text{OH})_{3-n}$, $n=2$ 和 3), 表明 PZPMS 分子的有机 Si 原子引入分子筛骨架中^[20,25,26]。

Table.3 MTO lifetime and product distribution on sample S-T-6 and S-T-C

Sample	Lifetime(min) ^a	C_2^- (%)	C_3^- (%)	$\text{C}_2^-+\text{C}_3^-$ (%) ^b
S-T-6	327	53.25	33.70	86.95
S-T-C	242	48.11	34.05	82.16

^a The catalyst lifetime is defined as the reaction time with methanol conversion greater than 99%.

^b The highest selectivity of ethene plus propene under >99% methanol conversion.

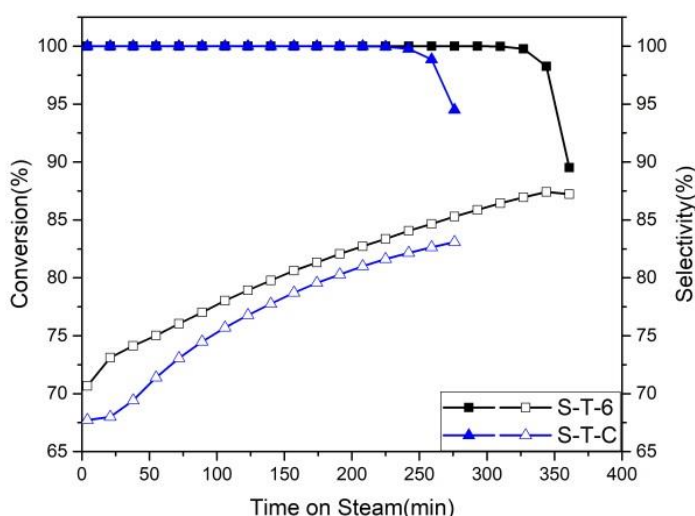


Fig. 6 Methanol conversion and product selectivity as a function of time on steam on samples S-T-6 and S-T-C.

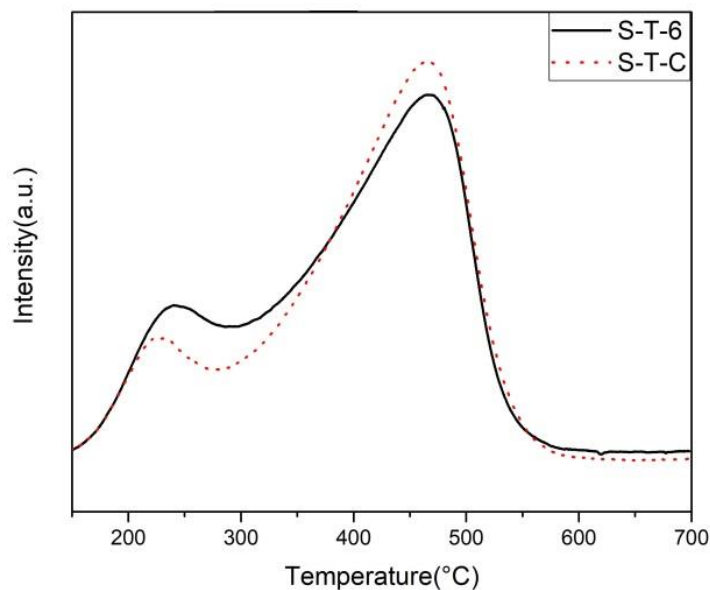
Experimental conditions: $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}_{\text{methanol}}=2\text{ h}^{-1}$.

S-T-6 样品的 MTO 催化结果见表 3 和图 6。作为对比, 与 S-T-6 具有接近硅含量的常规微米 SAPO-34 S-T-C (如图 4a) 的 MTO 催化结果也列入图 6 和表 3。可以看到, S-T-6 具有明显更长的催化寿命和更高的乙烯加丙烯选择性。S-T-6 上的最高双烯选择性高达 86.95%, 处于文献报道的最高水平^[17]。这可能与合成选用了异丙胺微孔模板剂有关^[27]。NH₃-TPD 实验 (图 7) 显示两个样品具有相当

的酸性质。 N_2 物理吸附实验结果（表 4）显示，尽管 S-T-6 样品的微孔比表面积和微孔容积低于常规 SAPO-34 样品，但其具有明显更大的外比表面积和介孔孔容。因此 S-T-6 样品上较长的 MTO 催化寿命应归因于其特殊形貌有效改善了反应物和产物的扩散传质效率。

Table.4 Textural properties of S-T-6 and S-T-C

Sample	S_{total}	S_{mic}	S_{ext}	V_{mic}	V_{meso}^a
S-T-6	494	432	62	0.2	0.085
S-T-C	580	573	7	0.27	0.011

Fig. 7 NH_3 -TPD profiles of samples S-T-6 and S-T-C.

2.3 分子筛特殊形貌成因讨论

为理解 SAPO 分子筛特殊形貌的成因，我们固定凝胶配比为 $1P_2O_5: 1Al_2O_3: 1.375R_1: 75H_2O: 0.15PZPMS: 0.04TEOS$ ，选择另外两种伯胺（正丙胺和正丁胺），两种仲胺（正二丙胺和哌啶）和两种叔胺（三乙胺和三正丙胺）与 PZPMS 复配合成 SAPO 分子筛，所得产品形貌示于图 8。不难发现：当选取伯胺为模板剂时，产品的形貌都是片层的组装体，而仲胺和叔胺与 PZPMS 的复配无法产生类似的形貌。我们推测伯胺中的 N 原子只与一个有机基团相连，更易与 PZPMS 中的哌嗪基团形成氢键相互作用，从而组装形成层状相。而仲胺和叔胺的 N 原子周围有多个基团与之相连，更多的空间位阻使之与 PZPMS 的相互组装更为困难，因此获得产品形貌明显异于与伯胺复配的结果。

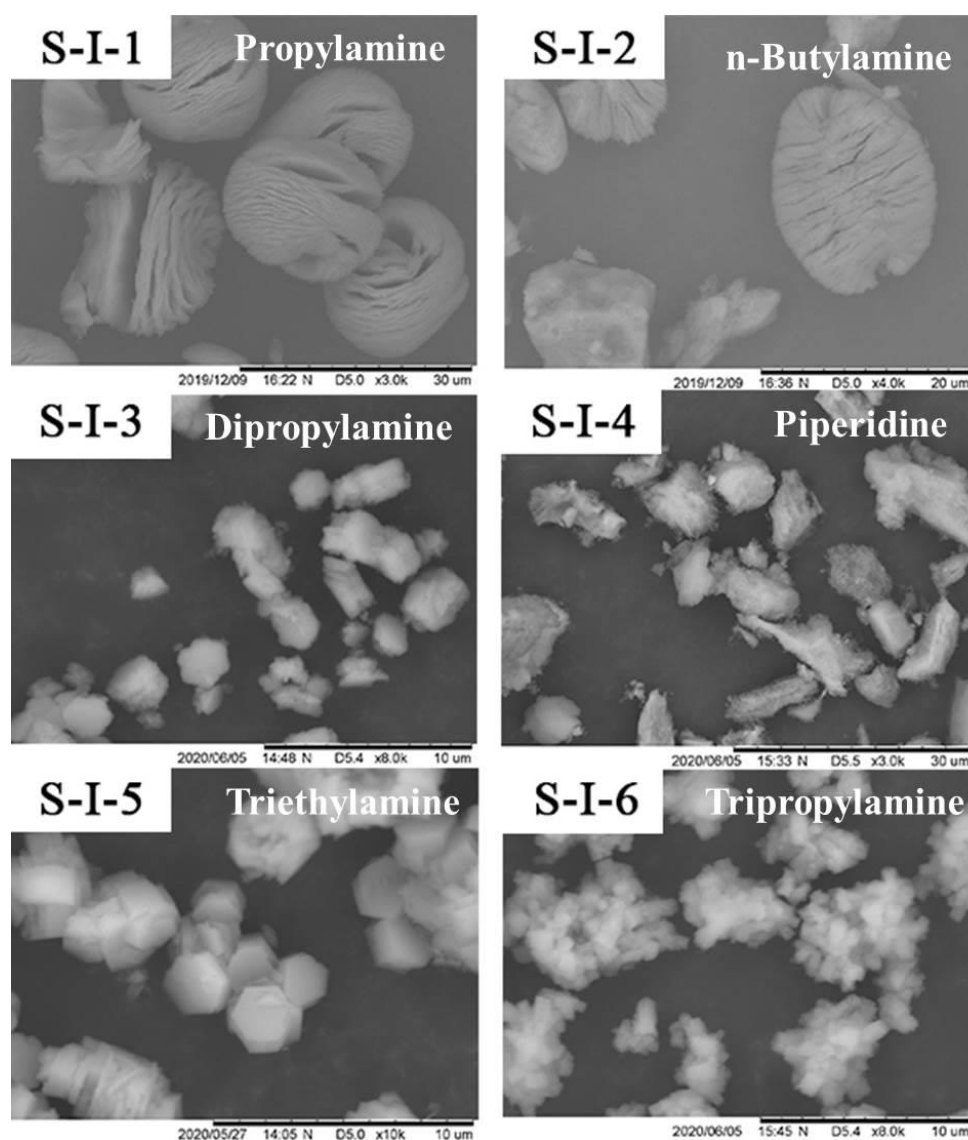


Fig. 8 SEM images of the samples synthesized with different templates.

3 结论

通过向异丙胺体系添加廉价的有机硅烷 PZPMS，水热合成了具有鸟巢状的 SAPO-5 插片组装体和纳米晶组装体 SAPO-34 分子筛。表征结果证实 PZPMS 与分子筛的骨架发生了键合，留存在合成的产品中。通过对比实验揭示，相比于仲胺和叔胺，伯胺更易与 PZPMS 复配，从而获得具有特殊形貌的 SAPO 分子筛产品。Si 投料量对 SAPO 分子筛的晶相具有重要影响。低硅条件下合成产品为 SAPO-14 或 SAPO-5；高 Si 条件下，产品为 SAPO-34。合成的纳米晶组装体 SAPO-34 由于具有良好的扩散传质性能，展现了优异的 MTO 催化性能，最高乙

烯加丙烯选择性高达 86.95%。本工作提供了一种调控 SAPO 分子筛形貌的有效策略, 更多关于特殊形貌 SAPO 分子筛合成的工作有待开展。

参 考 文 献

- [1] Lok B. M., Messina C. A., Patton R. L., Gajek R. T., Cannan T. R., Flanigen E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6092–6093
- [2] Verboekend D., Milina M., Pérez-Ramírez J., *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 4552–4562
- [3] Sedighi M., Mohammadi M., Sedighi M., *J. Pet. Sci. Eng.*, **2018**, 171, 1433–1442
- [4] Shi J., Wang Y. D., Yang W. M., Tang Y., Xie Z. K., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 8877–8903
- [5] Tian P., Wei Y. X., Ye M., Liu Z. M., *ACS Catal.*, **2015**, 5, 1922–1938
- [6] Chaikittisilp W., Davis M E., Okubo T., *Chem. Mater.*, **2007**, 19(17): 4120- 4122
- [7] Hua Z. L., Zhou J., Shi J. L., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10536
- [8] Gao B. B., Tian P., Li M. R., Yang M., Qiao Y. Y., Wang L. Y., Xu S. T., Liu Z. M., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 7741
- [9] Wen J. J., Zhao X. H., Zhang S., He X. H., Liu L. L., Li J. Q., *Fine Chem.*, **2017**, 34(6), 645-650 (问娟娟, 赵新红, 张爽, 贺新怀, 刘浪浪, 李金前, 精细化工, **2017**, 34(6), 645-650)
- [10] Zhang J. W., Duan W. T., Zhao X. H., *Fine Chem.*, **2020**, 37(3), 547-554 (张峻维, 段维婷, 赵新红, 精细化工, **2020**, 37(3), 547-554)
- [11] Choi M., Srivastava R., Ryoo R., *Chem. Commun.*, **2006**, 42, 4380–4382
- [12] Newland S. H., Sinkler W., Mezza T., Bare S. R., Carravetta M., Haies I. M., Levy A., Keenan S., Raja R., *ACS Catal.*, **2015**, 5, 6587–6593
- [13] Danilina N., Krumeich F., van Bokhoven J. A., *J. Catal.*, **2010**, 272, 37–43
- [14] Zhu J., Cui Y., Wang Y., Wei F., *Chem. Commun.*, **2009**, 22, 3282-3284
- [15] Yang H. Q., Liu Z. C., Gao H. X., Xie Z. K., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(16), 3227-3231
- [16] Schmidt F., Paasch S., Brunner E., Kaskel S., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 164, 214–221
- [17] Yang M., Fan D., Wei Y. X., Tian P., Liu Z. M., *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1902181
- [18] Sun Q. M., Wang N., Xi D. Y., Yang M., Yu J. H., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6502
- [19] Wang C., Yang M., Tian P., Xu S. T., Yang Y., Wang D. H., Yuan Y. Y., Liu Z. M., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 5608–5616

- [20] Wu P. F., Yang M., Zhang W. N., Xu S. T., Guo P., Tian P., Liu Z. M., *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 4985–4988
- [21] Shen W. L., Li X., Wei Y. X., Tian P., Deng F., Han X. W., Bao X. H., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 158, 19–25
- [22] Suzuki T. M., Nakamura T., Sudo E., Akimoto Y., Yano K., *J. Catal.*, **2008**, 258, 265–272
- [23] Xue Z. T., Ma J. H., Hao W. M., Bai X., Kang Y. H., Liu J. H., Li R. F., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 2532–2538
- [24] Mei Q. B., Tong B. H., Liang L. Y., Lu M. G., *J. Photochem. Photobiol., A*, **2007**, 191(2-3), 216–221
- [25] Zhang Z. P., Gorman B. P., Dong H. J., Orozco-Teran R. A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 28(2), 159–165
- [26] Hoebbel D., Reinert T., Schmidt H., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1996**, 6, 139–149
- [27] Fan D., Tian P., Su X., Yuan Y. Y., Wang D. H., Wang C., Yang M., Wang L.Y., Xu S. T., Liu Z. M., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(45), 14206–14213

Morphology Control of SAPO Molecular Sieves under the Assistance of Organosilane

WANG Ye^{1,2}, ZHANG Xiaosi², SUN Lijing², LI Bing², LIU Lin², YANG Miao^{2,*}, TIAN Peng^{2,*},
LIU Zhongyi¹, LIU Zhongmin²

(1.Green Catalysis Center, and College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou,450001, PR China

2.National Engineering Laboratory for Methanol to Olefins, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian
Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, PR China)

Abstract SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with special morphology were synthesized by employing isopropylamine (IPA) as the organic-structure directing agent and 3-piperazinypropylmethyldimethoxysilane (PZPMS) as a meosporogen. The effects of the amount of organosilane and silica source were systematically investigated which may change both crystalline phase and the crystal morphology. The products were SAPO-14, SAPO-5 and SAPO-5/SAPO-34 in turn as the addition

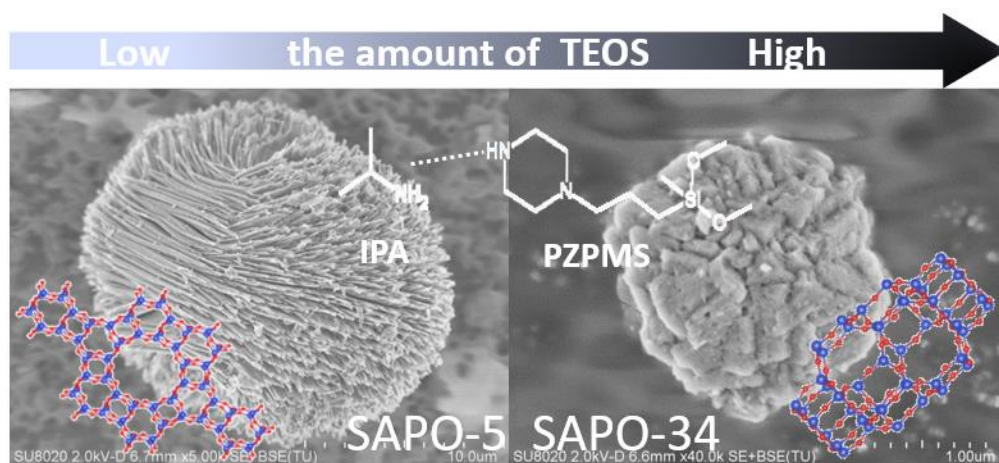
[键入文字]

and increase of PZPMS. SAPO-5 will transfer to SAPO-34 with the increased dosage of TEOS. The synthesized samples were well characterized, and the presence of PZPMS in the product was confirmed. Hierarchical channels formed after removal of the organics, and the MTO catalytic performance of SAPO-34 molecular sieve was significantly improved. The hydrogen bond interaction between PZPMS and IPA is the key to synthesize SAPO with special morphology. This work provides an effective strategy to control the morphology of SAPO molecular sieves.

Keywords SAPO molecular sieves; Morphology control; Organosilane; Hydrothermal synthesis

The authors thank the financial support of the National Natural Science Foundation of China (Nos.21676262, 21991090, 21991091) and the Innovation Research Foundation of Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (No. DICP I201909).

(本文具有代表性的图像目录为)



SAPO molecular sieves with special morphology are synthesized with the assistance of dual templates.