

## DEA-H<sub>2</sub>O 体系中 SAPO 分子筛选择性转化

张 玲, 王海彦

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 介绍了以二乙胺(DEA)为模板剂, 水热合成法合成了 SAPO 分子筛. 采用 XRD, SEM, FT-IR, NMR 等表征手段系统考察了各种合成条件对 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛合成的影响. 结果表明, 通过调节水热合成条件, SAPO-5 和 SAPO-34 可以选择性的形成. DEA 加入量、硅含量、陈化时间、晶化时间及 Si/Al 对产品的结晶度及晶相组成影响较大. 较长的晶化时间以及较高的 Si/Al 有利于合成纯 SAPO-34 分子筛. 相反, 较易形成 SAPO-5 分子筛 AFI 结构.

**关键词:** SAPO-5; SAPO-34; 水热合成; 晶化时间; 硅铝比

**中图分类号:** O647 **文献标志码:** A

关于 SAPO 系列分子筛的合成和催化性能的研究已有不少报道, 在铝源、磷源、硅源和模板剂都一样的情况下, 采用不同配比的反应混合物, 可得到不同种类的 SAPO 分子筛, 包括 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-34 和 SAPO-41 分子筛<sup>[1]</sup>. SAPO-5 分子筛作为 SAPO 系列分子筛中的一员, 由  $\text{PO}_4^{+}$ 、 $\text{AlO}_4^{-}$  和  $\text{SiO}_4$  四面体交替构成的十二元环一维孔结构为基本单元的 AFI 型微孔分子筛, 孔径为 0.73 nm, 骨架呈负电性, 具有阳离子交换能力和可调控的表面酸性, 广泛地用于裂化反应、异构化反应、MTO 转化反应等领域<sup>[1-4]</sup>. 而 SAPO-34 分子筛晶体结构与天然产物菱沸石结构很类似, 归属于 CHA 结构<sup>[5-7]</sup>. 具有 D6Rs 基本结构单元, 即双六元环的十二个顶点两两连接, 环外接圆直径为 0.38 nm, 多个 D6Rs 基本结构单元呈斜方六面体排列, 晶面间距为 0.94 nm, 从而生长成为立方体形貌. 由于具有特殊的孔道结构以及硅元素取代磷铝元素之后形成的广泛分布的酸性位, 在甲醇制烯烃(MTO)反应中具有广泛的应用<sup>[8-9]</sup>.

在传统的 SAPO-34 分子筛合成过程中经常伴随着 SAPO-5 的生成, 晶化得到的产品很难得到 SAPO-34 纯相, 所以合适的水热体系对 SAPO-34 结晶纯度的影响具有非常重要的意义<sup>[10-11]</sup>. 一方面, 由于合成时需要加入 Si、Al、P 3 种骨架组成元素

前驱体, 反应条件的轻微改变都会导致产物相态的转变. 晶体的形成是在一定热力学条件下发生的物质相变过程, 一般分为成核和晶体长大两个阶段. 从化学平衡的观点出发, 晶体的形成过程是物质由其他聚集态(包括非晶态和其它晶相)向特定晶态转变的过程, 形成晶体的过程实质上是控制相变的过程. 如果这一过程中除了要形成的晶体的组分外, 还有其它组分, 那形成晶体这个动态过程实际上不可能在平衡状态下进行. 分子筛材料的合成是一个复杂的过程, 该过程同时受多种因素的控制<sup>[12]</sup>. 合成体系中合成条件(包括不同的凝胶组成、pH、不同的模板剂、硅源、晶化时间和温度, 以及不同的介质)的变化不仅会影响到所得的分子筛的结构类型, 并且对于骨架上 Si 原子的分布、分子筛的粒径分布以及酸性位性质等也有显著的影响.

研究表明, 在合成 SAPO-5 和 SAPO-34 过程中, 通过提高晶化温度以及模板剂比例有利于 SAPO-34 分子筛的形成. 模板剂对分子筛的合成起结构导向剂和补充骨架电荷作用, 采用不同的模板剂对分子筛骨架结构及产品性能有显著影响, 目前人们常采用二乙胺、三乙胺来代替价格昂贵的四乙基氢氧化铵<sup>[13-15]</sup>. 但是, 在单一的 DEA-H<sub>2</sub>O 体系中合成纯相 SAPO-5 或 SAPO-34, 相关晶化条件的考察却很少有研究.

**收稿日期:** 2015-12-04; **修回日期:** 2016-03-02.

**基金项目:** 辽宁省自然科学基金项目(201202126)(Liaoning Province (No. 201202126)).

**作者简介:** 张玲(1975-), 女, 博士, 讲师, E-mail: zl214357222@gmail.com (Zhang Ling (1975-), Female, Ph. D., instructorship. E-mail: zl214357222@gmail.com).

采用传统的水热合成法，在 DEA-H<sub>2</sub>O 体系中进行了 SAPO-5—SAPO-34 分子筛相转化的研究，按照设计的合成条件，对影响合成因素进行较深入地探讨，在合成的过程中主要讨论 DEA 的用量、陈化时间及晶化温度、晶化时间及硅用量对产物选择性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

拟薄水铝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 70.0%，中石油抚顺石化分公司催化剂厂)；正硅酸四乙酯 (分析纯，国药集团化学试剂有限公司)；磷酸 (分析纯，85.0%，国药集团化学试剂有限公司)；二乙胺 (分析纯，国药集团化学试剂有限公司)。所有药品和试剂均未经进一步处理直接使用。

1.2 SAPO 分子筛的合成

以二乙胺为模板剂，在摩尔配比为 1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (0.3 ~ 0.6) SiO<sub>2</sub> : *x*DEA : 60H<sub>2</sub>O 的体系下，*x* 为 DEA 用量，按一定顺序向其中加入一定量的拟薄水铝石、磷酸、正硅酸四乙酯和去离子水，充分搅拌均匀制得凝胶，然后将其装入高压反应釜中，40 ℃ 陈化 0 ~ 14 h，然后在晶化温度 160 ~ 200 ℃ 水热晶化 24 ~ 48 h。晶化产物经离心分离、洗涤、烘干后，于 600 ℃ 焙烧 4 h 除去模板剂备用。

1.3 分子筛样品的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪上进行。Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 100 mA，扫描范围 2θ = 5° ~ 45°，扫描速率 4°(2θ)/min。使用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对分子筛样品进行观测，测试条件：加速电压 5.0 kV；放大倍率 1.1 ~ 800 K。FT-IR 在 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪上进行测定分析，将样品与 KBr 按质量比例 1 : 300 混合经仔细研磨细滑后压片，扫描范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>，分辨率 4 cm<sup>-1</sup>，扫描累加次数 16。<sup>29</sup>Si 固体核磁共振 (<sup>29</sup>Si MAS NMR) 在 BRUKER AMX-400 型核磁共振仪上测量。共振频率为 79.5 MHz，转速频率 4 kHz，化学位移以三甲基硅丙磺酸钠 (DSS) 为参比外标。使用 BBO MAS 探头和 7 mm ZrO<sub>2</sub> 样品管。

2 结果与讨论

2.1 DEA 用量对产物选择性的影响

模板剂的加入能够起到有效的结构导向作用，促进晶核的形成与生长，从而提高分子筛的结晶度。但是用量也可能影响产品的纯度及晶相组成。按照一定的配比，将各物料混合原位合成 SAPO 分子筛样品，表示为 A、B、C、D、E、F、G。表 1 列出不同晶化条件对产品组成的影响，从获得的晶相分

表 1 SAPO-5 和 SAPO-34 分子筛的合成条件  
Table 1 conditions for synthesis of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves

| Sample | DEA   | H <sub>2</sub> O | Temperature/℃ | Time/h | Crystallinity/% | Product         |
|--------|-------|------------------|---------------|--------|-----------------|-----------------|
| A      | 3.5 g | 40 g             | 160           | 24     | 75              | SAPO-5          |
| B      | 3.7 g | 40 g             | 160           | 24     | 81              | SAPO-5          |
| C      | 4.5 g | 40 g             | 180           | 24     | 84              | SAPO-5          |
| D      | 5.0 g | 40 g             | 180           | 24     | 89              | SAPO-5          |
| E      | 6.0 g | 40 g             | 180           | 36     | 92              | SAPO-5          |
| F      | 6.0 g | 40 g             | 200           | 48     | 95              | SAPO-34         |
| G      | 6.0 g | 40 g             | 180           | 48     | 93              | SAPO-5& SAPO-34 |

析可以看出，原料中 DEA 用量对晶化后的产品晶相组成有加大的影响，相应的广角 XRD 图谱 (图 1 中 a-g)。当 DEA 用量小于 6.0 g 时，样品 A、B、C、D、E 均形成 SAPO-5 产物。继续增加模板剂用量，产物中晶相开始出现相转变，由 SAPO-5 相向 SAPO-34 相转变，直至生成 SAPO-34 纯相。这是由于二乙胺自身很强的碱性造成反应体系中 pH 值的变化，从而引起了反应物化学状态的变化。从图 1 中还可以看到在 DEA-H<sub>2</sub>O 水热体系中，晶化时间

为 24 h 时所有的样品均在 2θ 为 7.2°、13°、20° ~ 23°、26°、29°和 30°处出现了 SAPO-5 的特征峰，说明所合成的分子筛具有 AFI 结构<sup>[16]</sup>，此时溶液中 pH 为 5 ~ 6。在晶化温度为 180 ℃时，随着晶化时间的延长 SAPO-34 的特征峰出现，产品中除了 SAPO-5 分子筛还有 SAPO-34 分子筛相存在；晶化温度升高至 200 ℃时，SAPO-5 分子筛已经趋于完全消失，晶相中只检测到 SAPO-34 分子筛的 CHA 特征峰，同时溶胶 pH 达到 9。这表明晶化时间越长，体系越

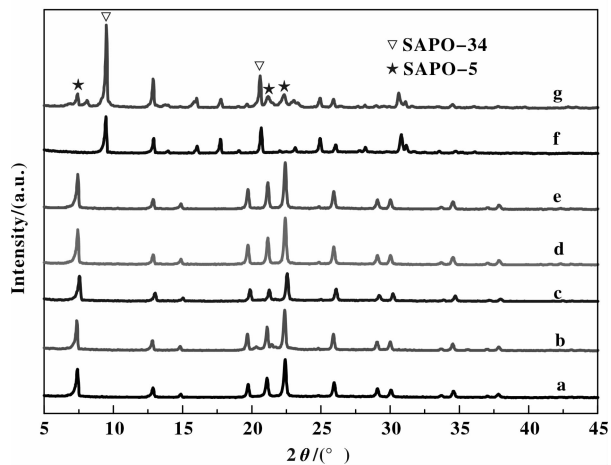


图 1 不同 DEA 用量合成样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of zeolites synthesized with different DEA amount

倾向于生成 SAPO-34 分子筛晶体.

在 SAPO 分子筛晶化过程中, DEA 主要起的是电荷导向和空间填充物的作用. DEA 的用量变化也可能引起溶液体系 pH 的变化, 导致模板剂电荷效应的变化. 因此, 在合成 SAPO 分子筛时, DEA 作为模板剂主要起结构导向剂和补充骨架电荷的作用.

2.2 陈化时间对产物选择性的影响

图 2 为分子筛合成过程中陈化的影响, 合成的混合物凝胶在 40℃ 陈化 6、10 和 14 h 后, 与未经

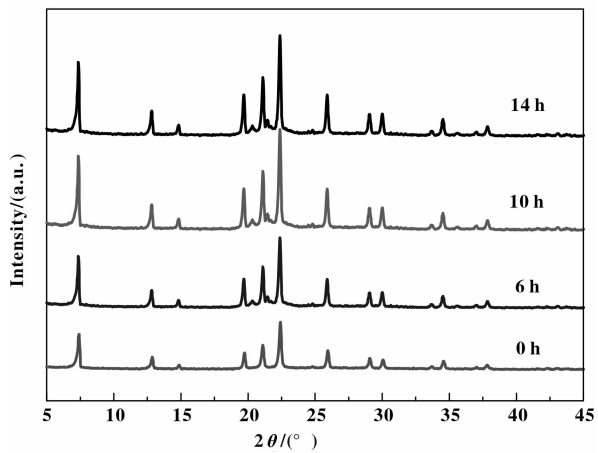


图 2 不同陈化时间合成样品的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of zeolites synthesized with different time of aging

陈化的样品对比. XRD 结果显示, 随着陈化时间的增加, 所制备的分子筛在 2θ 为 20° 附近的衍射峰不断增强, 说明低温陈化能提高成核速率, 相当于低温反应, 在陈化过程中沉淀晶体不断生长, 晶体粒径增大, 有利于合成均匀、稳定的晶体结构. 陈化给凝胶的转化及成核创造时间和条件, 有利于获得较大晶体颗粒及较高结晶度 SAPO-5 相. 随着陈化时间的增加, 晶化开始时的初级结构单元缩聚反应形成晶核, 晶核长大形成晶粒 (见图 3). 在晶化初期反应体系中有大量无定形物质存在, 随着陈化

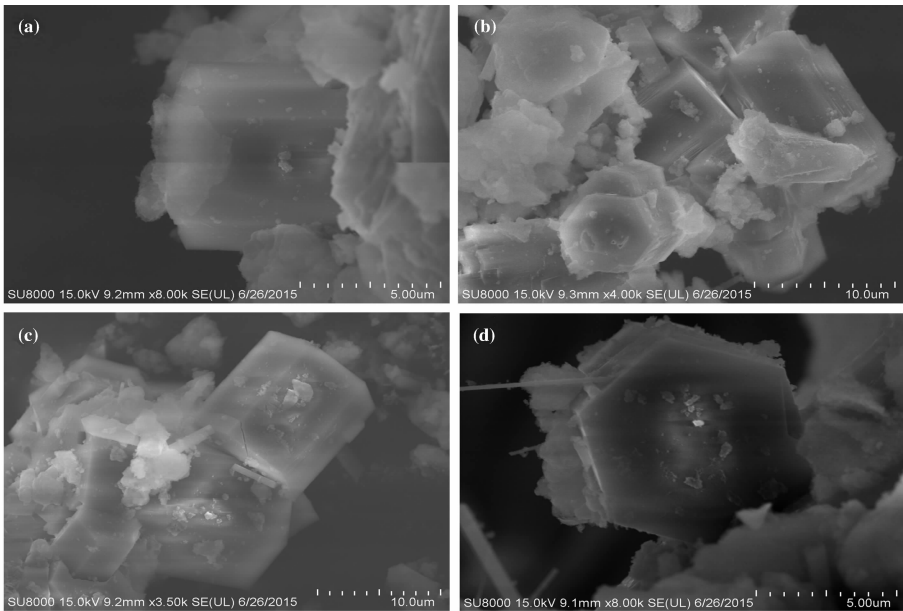


图 3 不同陈化时间合成样品的 SEM 谱图  
Fig. 3 SEM of zeolites synthesized with different time of aging  
a. 0 h; b. 6 h; c. 10 h; d. 14 h

时间的延长, 无定形物质及微晶逐渐消失, 晶粒开始长大, 在陈化时间为 14 h 生成的晶体比较稳定, 晶粒尺寸达 10  $\mu\text{m}$  左右, 结晶度相对较高, 分子筛晶形更加规整. 说明混合凝胶的陈化处理对晶化过程的进行起着关键性的作用.

### 2.3 硅含量对产物选择性的影响

**2.3.1 样品 XRD 分析** 在固定合成原料摩尔比为  $1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{SiO}_2 : 2.0\text{DEA} : 60\text{H}_2\text{O}$ , 考察了硅用量对 SAPO 合成的影响, 所得的样品 XRD 谱见图 4.

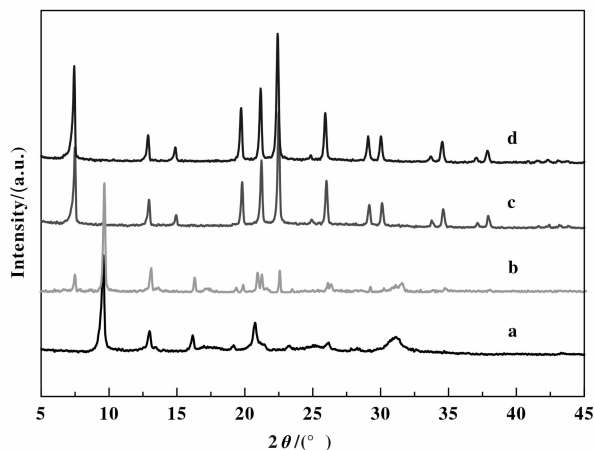


图 4 不同  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  合成样品 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of zeolites synthesized with different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

a. 0.6; b. 0.5; c. 0.4; d. 0.3

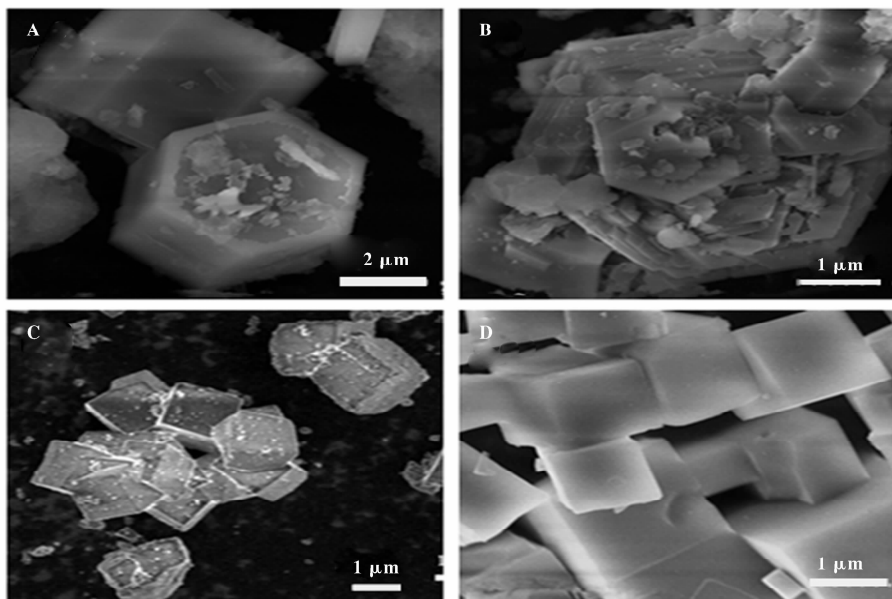


图 5 不同  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品扫描电镜

Fig. 5 SEM images of zeolites synthesized with different Si amounts

A. 0.3; B. 0.4; C. 0.5; D. 0.6

由图 4 可知, 当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 0.3 时, 产物为结晶度很高的 SAPO-5 分子筛纯相, 随着  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比值的增加, SAPO-5 的结晶度逐渐降低, 在比值为 0.5 时, 样品中出现 SAPO-34 分子筛杂晶, 此时分子筛 SAPO-5 及 SAPO-34 两种分子筛同时存在. 但是当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  增至 0.6 时, 产物中 SAPO-5 分子筛已经完全消失, 已经全部转变为 SAPO-34 分子筛. 这是因为分子筛材料属于介稳相, 与那些热力学稳定的致密氧化物相比是不稳定的, 在一定条件下可以转化为其它晶相. 而且, 硅含量的变化同时也影响了合成凝胶的 pH 值, pH 的改变导致晶化过程及产物结构也会发生变化, 最终影响晶体形貌, 因此硅含量在 SAPO-5 的合成中是一项很重要的影响因素. 当  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  时,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的范围在 0.3 ~ 0.4 左右才能得到较纯的 SAPO-5 分子筛, 而当  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.5$ , 有 SAPO-34 分子筛相生成.

**2.3.2 分子筛晶体形貌** 图 5 为合成的分子筛晶体形貌照片. 从图中可以看出, 硅铝比为 0.3 时, 样品呈现出典型的 SAPO-5 六角柱形状(图 5A); 当硅铝比增加到 0.4 时, 样品表面变得粗糙不平, 颗粒不均匀, 而且出现碎片. 继续增大硅铝比, 晶体颗粒逐渐转化为立方体形状的 SAPO-34 为主, 呈现 SAPO-5 和 SAPO-34 的混和体系. 最终样品 D 完全转化为呈立方体状 SAPO-34.

由于低含量的硅物种将有利于 SAPO-5 的形成, 而不利 SAPO-34 的形成, 形成的主要是 SAPO-5 晶相. 随着 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的增加, SAPO-5 晶相将向 SAPO-34 转晶, 同时在晶化初期生成的少量的 SAPO-34 晶体也将不断吸收附近的前驱体而长大, 最终的结果就是形成纯净的 SAPO-34 晶体. 采用不同硅铝比合成时, 小硅铝比的晶化液更容易生成 SAPO-5. 这一点与 XRD 测试结果很好的对应.

**2.3.3 分子筛 FT-IR 谱图** 由于在硅铝四面体内 Al—O 键较长, Al 的电负性比 Si 小, 而 Si 和 Al 的质量相近, 所以随硅铝比减小, 导致波数降低. 四面体外部键和振动是由骨架振动引起的, 因此对分子筛的结构变化敏感. 利用分子筛骨架振动的红外光谱, 可以考察分子筛的结晶过程以及确定分子筛的骨架结构. 图 6 是不同硅含量分子筛样品 FT-IR 谱图, 样品 D 从前面 XRD 结构可以看到, 典型的 SAPO-34 分子筛已经形成. 该样品的 FT-IR 图谱在 488、640 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰分别为 SiO<sub>4</sub> 四面体的 T—O 弯曲振动峰、双六元环振动峰, 730 cm<sup>-1</sup> 为 P—O(或 Al—O)对称振动峰, 在 1 100 cm<sup>-1</sup> 附近为 O—P—O 非对称振动峰. 样品 A 在 467、570、630、1 098 cm<sup>-1</sup> 处出现了 SAPO-5 分子筛的特征峰<sup>[17]</sup>, 分别对应于硅氧四面体或铝氧四面体的弯曲振动、双环变形振动(四元环和六元环)、T—O—T 双六元环振动峰和分子筛骨架的 O—T—O 反对称伸缩振动(T=Si, Al 或 P)<sup>[18]</sup>. 这种表征结果与 XRD 所

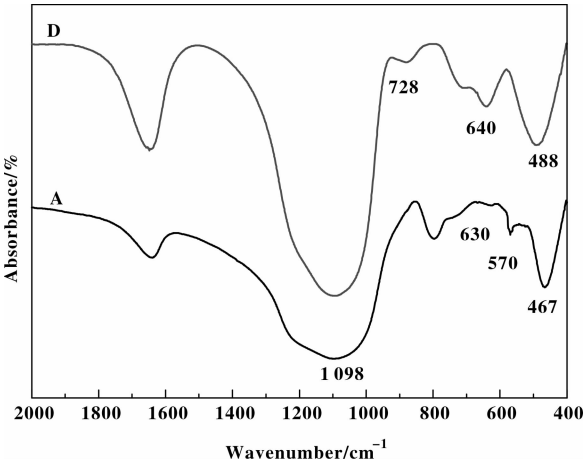


图 6 不同硅含量分子筛样品 FT-IR 谱图  
Fig. 6 FT-IR spectra of zeolites synthesized with different Si amounts

A. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.3; D. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.6

得分析结果完全一致.

结果表明, SAPO-34 和 SAPO-5 是含有硅氧四面体、磷氧四面体和铝氧四面体所组成的多元环的骨架结构, 而晶格骨架中的硅氧、磷氧和铝氧四面体会随着骨架硅含量的增加由 SAPO-5 晶相将会转化为的 SAPO-34 晶相.

**2.4 分子筛<sup>29</sup>Si NMR 谱图**

图 7 给出了不同 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 条件下合成的样品的<sup>29</sup>Si MAS NMR 谱. 可以看出, 几个样品均在化学位移为 -92 ppm 处出现共振峰, 可归属为 Si

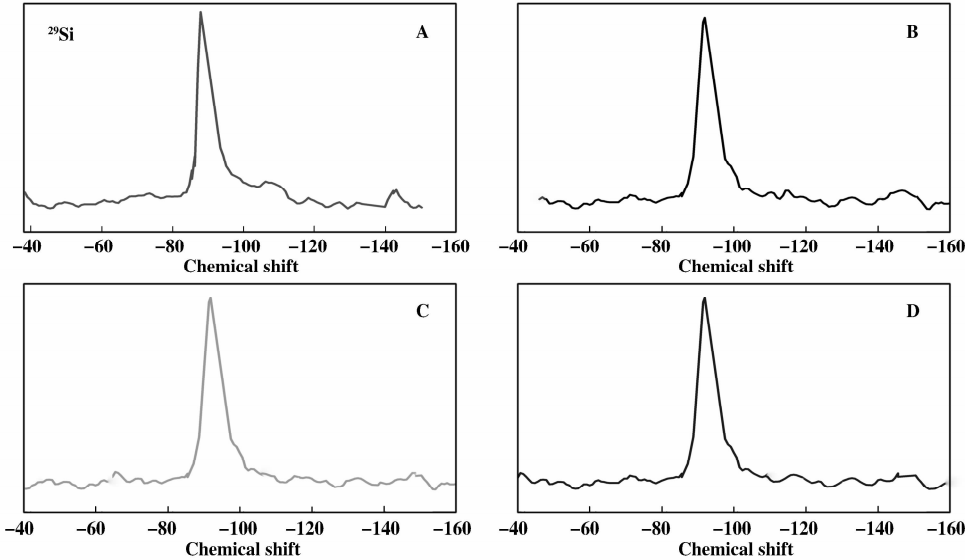


图 7 不同硅含量合成样品的<sup>29</sup>Si MAS NMR 谱  
Fig. 7 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of zeolites synthesized with different Si amounts  
A. 0.6; B. 0.5; C. 0.4; D. 0.3

(4Al)特征共振峰. 随着骨架硅含量的增加,  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱在  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.4$  后, 在  $\delta = -94, -100, -104$  和  $-109$  ppm 等处出现多种硅结构的共振信号, 分别对应于 Si (3Al), Si (2Al), Si (1Al) 和 Si (0Al) 等结构微环境, 说明 Si 通过取代方式进入分子筛骨架形成 Si( $n$ Al) ( $n = 0 \sim 4$ ) 结构<sup>19</sup>. 根据 SAPO-34 的晶化机理, P、Al 物种首先结合形成磷酸铝结构, 随晶化时间增加, 硅原子通过取代机理进入分子筛骨架. 样品中 Si (4Al)、Si (3Al)、Si (2Al) 和 Si (1Al) 物种结构增加, 更多的硅原子进入分子筛骨架中. 对于硅含量较高的样品 C、D, Si 原子以 SM2 和 SM3 两种方式进入分子筛骨架中, 而硅含量较低的 A 样品谱图中由于仅存在 Si (4Al), Si 以 SM2 方式进入骨架<sup>20</sup>. 另外, 随着硅含量的增加, Si (3Al)、Si (2Al) 的共振信号减弱, 晶格骨架中对应的 Si (4Al) 共振峰迅速增强, 标志着 SAPO-34 产品中 Si 含量增加.

综上所述, SAPO-34 与 SAPO-5 的合成是一组竞争的关系, 由于 SAPO-5 的结晶活化能比 SAPO-34 低, 而 SAPO-5 晶体的吉布斯自由能比 SAPO-34 分子筛要高<sup>[6, 10]</sup>. 因此, 在 SAPO 分子筛的合成过程中, 从动力学的控制角度出发, 在晶化初期加入低温晶化的步骤, SAPO-5 可以首先合成, 而随着晶化时间的延长, 已经结晶的 SAPO-5 晶相将会转化为能量更低的 SAPO-34 晶相, 这一阶段可以归因于热力学控制范围.

### 3 结论

在 DEA-H<sub>2</sub>O 体系中, 采用不同的晶化时间合成 SAPO 分子筛时, 晶化时间较长更有助于形成纯 SAPO-34, 能够减少杂晶的产生. 陈化过程是得到高结晶度的分子筛影响因素, 适当的陈化时间能够抑制杂晶的生成, 减少无序凝胶的出现. 为防止杂晶出现,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  分别在一定范围内变化才能得到较纯的 SAPO-5 以及 SAPO-34 分子筛.

### 参考文献:

- [1] a. Fan D, Tian P, Xu S, *et al.* A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template [J]. *J Mat Chem*, 2012, **22**(14): 6568–6574.  
b. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Wen Jian(温健), *et al.* Study on catalytic synthesis of 2, 6-dimethylnaphthalene over SAPO-11 zeolites modified by steam(水蒸气处理改性的 SAPO-11 分子筛催化合成 2, 6-二甲基萘的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 331–338.
- [2] c. Su Qian(苏潜), Huang Yan(黄妍), Zhang Ying(张颖), *et al.* Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> of Cu-SAPO-34(铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 151–158.
- [3] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, *et al.* Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids [J]. *J Amer Chem Soc*, 1982, **104**(4): 1146–1147.
- [4] Galadima A, Muraza O. Recent Developments on Silicoaluminates and Silicoaluminophosphates in the Methanol-to-Propylene Reaction: A Mini Review [J]. *Ind & Engin Chem Res*, 2015, **54**(18): 4891–4905.
- [5] Jin Y, Sun Q, Qi G, *et al.* Solvent-Free Synthesis of Silicoaluminophosphate Zeolites [J]. *Ang Chem-Inter Ed*, 2013, **52**(35): 9172–9175.
- [6] Askari S, Sedighi Z, Halladj R. Rapid synthesis of SAPO-34 nanocatalyst by dry gel conversion method templated with morpholine: Investigating the effects of experimental parameters [J]. *Micro Mes Mater*, 2014, **197**: 229–236.
- [7] Sastre G, Lewis D W, Catlow C R A. Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves [J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(27): 5249–5262.
- [8] Szostak R. Handbook of molecular sieves: structures [M]. Springer Science & Business Media, 1992.
- [9] Yang G, Wei Y, Xu S, *et al.* Nanosize-enhanced lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol-to-olefin reactions [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(16): 8214–8222.
- [10] Li J, Wei Y, Chen J, *et al.* Cavity controls the selectivity: Insights of confinement effects on MTO reaction [J]. *Acs Catal*, 2015, **5**(2): 661–665.
- [11] Jhung S H, Chang J S, Hwang J S, *et al.* Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating [J]. *Micro Mes Mater*, 2003, **64**(1): 33–39.
- [12] Yoon J W, Jhung S H, Kim Y H, *et al.* Selective crystallization of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves in alkaline condition: Effect of heating method [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2005, **26**(4): 558–562.
- [13] Liu G, Tian P, Li J, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using di-

- ethylamine as a template[J]. *Micro Mes Mater*, 2008, **111**(1/3): 143–149.
- [13] Liu Hong-xing(刘红星), Xie Zai-ku(谢在库), Zhang Cheng-fang(张成芳), *et al.* Synthesis of SAPO-34 molecular sieve using hydrogen fluoride and triethylamine as composite template(用氟化氢-三乙胺复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2003, **24**(4): 279–283.
- [14] Hao Zhi-xian(郝志显), Zhao Hai-tao(赵海涛), Wang Li-jun(王利军), *et al.* Effects of Si/Al molar ratio on the crystallinity and toluene adsorption of SAPO-5 synthesized under microwave radiation(微波辐射法合成 SAPO-5 分子筛中硅铝比对产物结晶度和甲苯吸附性能的影响)[J]. *Acta Phys -Chim Sin*(物理化学学报), 2009, **25**(05): 829–834.
- [15] Chen Y, Zhou H, Zhu J, *et al.* Direct synthesis of a fluidizable SAPO-34 catalyst for a fluidized dimethyl ether-to-olefins process[J]. *Catal Lett*, 2008, **124**(3/4): 297–303.
- [16] Lok B M, Messina C A, Patton R L, *et al.* Crystalline silicoaluminophosphates[P]. 1984.
- [17] Martens J A, Mertens M, Grobet P J, *et al.* Synthesis and characterisation of silicon-rich sapo-5[C]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, **37**: 97–105.
- [18] Yadav R, Singh A K, Sakhivel A. Mesoporous silicoaluminophosphates derived from microporous precursors as promising catalyst for hydroisomerization[J]. *Catal Today*, 2015, **245**: 155–162.
- [19] Wei Y, Zhang D, He Y, *et al.* Catalytic performance of chloromethane transformation for light olefins production over SAPO-34 with different Si content[J]. *Catal Lett*, 2007, **114**(1/2): 30–35.
- [20] Zibrowius B, Löffler E, Hunger M. Multinuclear MAS n. m. r. and i. r. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves[J]. *Zeolites*, 1992, **12**(2): 167–174.

## Selective Transformation of SAPO zeolites in the DEA-H<sub>2</sub>O System

ZHANG Ling, WANG Hai-yan

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** SAPO molecular sieves were synthesized using hydrothermal method and diethylamine (DEA) as the template in this article. The products had been investigated by XRD, SEM, FT-IR, and NMR spectroscopy, which clearly revealed that SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves are phase-selectively obtained via adjusting the synthesis parameters. The results show that, the crystallinity and phases of products were affected by the dosage of DEA and silicon, the time of aging, crystallization time and Si/Al. The results indicate that longer crystallization time and higher Si/Al are favorable conditions for SAPO-34. On the contrary, it will form the SAPO-5 zeolites (AFI).

**Key words:** SAPO-5; SAPO-34; hydrothermal synthesized; crystallization time; Si/Al