第 48 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 4
2020 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190624

合成方法对合成多级孔 SAPO-11 分子筛的影响

陈治平[1,2]，石发翔[1]，汪广恒[1]，周文武[1,2]，瞿　颖[1]，杨志远[1,2]，周安宁[1,2]

(1. 西安科技大学化学与化工学院，西安 710054；2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室，西安 710021)

摘　要：采用以十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)作为介孔模板剂和盐酸后处理的方法分别制备了多级孔 SAPO-11 分子筛。利用 X 射线衍射、N_2 吸附–脱附、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等分析手段对 2 种方法合成的多级孔 SAPO-11 分子筛进行了表征，研究不同合成方法对多级孔 SAPO-11 结构、形貌等性质的影响。结果表明，介孔模板剂 DTAB 的含量对 SAPO-11 的孔结构和外表面积有较大的影响，当 n(DTAB): $n(Al_2O_3)$=0.4:1.0，原料配比为 $n(Al_2O_3)$:$n(P_2O_5)$:n(二正丙胺+二异丙胺):$n(SiO_2)$:$n(H_2O)$=1.0:1.0:1.0:0.5:50.0 的条件下，合成的多级孔 SAPO-11 外表面积和孔体积最大；盐酸酸洗方法中，当盐酸浓度为 0.3 mol/L 时得到的多级孔 SAPO-11 外表面积和孔体积最大；2 种合成方法相比，盐酸酸洗破坏了 SAPO-11 的球形晶貌，孔道除了来源于片状晶粒堆积产生的狭缝孔外，还来源于大量层状结构产生的狭缝孔，而以介孔模板剂合成的多级孔 SAPO-11 孔道主要来源于片状晶粒堆积产生的狭缝孔，更好地保留了分子筛的晶型结构，增大了比表面积。

关键词：SAPO-11 分子筛；多级孔；介孔模板剂；盐酸后处理
中图分类号：TQ426.7　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)04–0577–07
网络出版时间：2020–01–14



Effect of Synthetic Methods on Synthesis of Hierarchical Porous SAPO-11

CHEN Zhiping[1,2], *SHI Faxiang*[1], *WANG Guangheng*[1], *ZHOU Wenwu*[1,2], *QU Ying*[1], *YANG Zhiyuan*[1,2], *ZHOU Anning*[1,2]
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China;
2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710021, China)

Abstract: A hierarchical porous SAPO-11 zeolite was synthesized *via* dodecyl trimethylammonium bromide (DTAB) as a mesoporous template and hydrochloric acid post-treatment, respectively. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption–desorption, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The effect of different synthetic methods on the structure and morphology of the hierarchical porous SAPO-11 was investigated. The results indicate that the content of mesoporous template DTAB has a great influence on the pore structure and external surface area of SAPO-11. When n(DTAB):$n(Al_2O_3)$=0.4:1.0, the composition of the synthesis system is $n(Al_2O_3)$:$n(P_2O_5)$:n(DPA+DIPA):$n(SiO_2)$:$n(H_2O)$= 1.0:1.0:1.0:0.5:50.0, the external surface area and pore volume of the synthesized hierarchical pore SAPO-11 become the maximum values. For the hydrochloric acid post-treatment, the maximum external surface area and pore volume of hierarchical pore SAPO-11 are obtained when the concentration of hydrochloric acid is 0.3 mol/L. Compared to the two methods, hydrochloric acid treatment can destroy the spherical morphology of SAPO-11. Besides the slit holes produced due to the grain accumulation, the channels also come from the slit holes formed due to the layer structure. The hierarchical holes of SAPO-11 synthesized with mesoporous template DTAB mainly comes from the slit holes formed due to the grain accumulation. The crystal structure of the zeolite retains and the specific surface area increases.

Keywords: SAPO-11 zeolite; hierarchical porous; mesoporous template; hydrochloric acid post-treatment

收稿日期：2019–09–11。　修订日期：2019–09–25。
基金项目：国家自然科学基金项目(21706206，21908174)；"博士后创新人才支持计划"项目(BX20190280)；"重质油国家重点实验室开放课题"项目(SKLOP201902002)。
第一作者：陈治平(1982—)，男，博士，讲师。
通信作者：周文武(1988—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–09–11.　**Revised date:** 2019–09–25.
First author: CHEN Zhiping (1982–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: cupczp@163.com
Correspondent author: ZHOU Wenwu (1988–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: Zhww1015@163.com

SAPO-11 分子筛因其独特的孔道结构和适中的酸性，在烃类异构化反应中表现出了良好的催化性能[1]。然而，由于 SAPO-11 分子筛孔径的限制，严重限制了大分子烃类的吸附与扩散，导致催化剂失活[2–4]。因此，兼具微孔和介孔的多级孔 SAPO-11 分子筛逐渐成为烃类异构化催化剂研究关注的热点[5–6]。赵思梦等[7]采用 SBA-15 分子筛作为硅源和介孔模板成功的在 SAPO-11 分子筛中引入介孔孔道，并将合成的多级孔 SAPO-11 用于正十二烷临氢异构化，结果表明介孔孔道的引入有利于产物扩散，异构产物的选择性明显提高；宋浩[8]利用酸处理成功制备了具有介孔结构的 SAPO-11 分子筛，该分子筛在焦化蜡油异构化过程中明显提高了汽油产物中异构烷烃的比例；胡小夫等[9]采用二甲基十八烷基氯化铵(或癸二胺)为模板剂，成功制备出了梯度孔 SAPO-11 分子筛，以该分子筛为载体制备的催化剂其异构化活性和单支链异构体选择性比常规 SAPO-11 为载体的催化剂有明显提高；王磊等[10]用 HCl 溶液对 SAPO-11 分子筛进行酸处理并应用于 Fischer–Tropsch 合成，结果表明，酸处理后分子筛的外表面积有所增加，并且产生了介孔，在 Fischer–Tropsch 合成反应中表现出很好的催化性能，异构产物的选择性明显提高。

综上所述，采用加入介孔模板剂或酸处理的方法都能制备出多级孔 SAPO-11 分子筛。本工作分别采用加入介孔模板剂和酸处理的方法制备多级孔 SAPO-11 分子筛，对比 2 种制备方法对合成多级孔 SAPO-11 分子筛的影响，为开发具有高活性和高选择性的烃类异构化催化剂提供材料支持。

1 实验

1.1 多级孔 SAPO-11 的合成

原料：拟薄水铝石(山东铝业有限公司，氧化铝质量分数为 65%)；磷酸(阿拉丁试剂，质量分数为 85%)；二正丙胺(DPA，阿拉丁试剂，分析级)、二异丙胺(DIPA，阿拉丁试剂，分析级)；酸性硅溶胶(青岛海洋化工有限公司，二氧化硅质量分数为 30%)；十二烷基三甲基溴化铵(DTAB，麦克林试剂，分析级)；稀盐酸；乙醇(天津市富宇精细化工有限公司，分析级)。

将拟薄水铝石溶解于磷酸与去离子水的混合溶液中，在 35 ℃水浴锅内连续搅拌一段时间，然后加入一定量等物质的量混合的微孔模板剂 DPA、DIPA 和介孔模板剂 DTAB，继续搅拌，最后加入酸性硅溶胶和乙醇，搅拌 2 h，得到白色混合液，将得到的混合液转入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内，190 ℃晶化 24 h，最后将产物进行抽滤，水洗数次，100 ℃隔夜干燥，焙烧，最终得到淡黄色粉末状多级孔 SAPO-11。

合成 SAPO-11 的初始配比为 $n(Al_2O_3):n(P_2O_5):n(DPA+DIPA):n(SiO_2):n(H_2O)=1.0:1.0:1.0:0.5:50.0$，将制得的微孔 SAPO-11 命名为 S0。

1.2 SAPO-11 分子筛的表征

采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)测定分子筛样品的晶相结构，测定前首先需将分子筛压片成型，测定条件：Cu K_α 射线，扫描范围 5°~30°，扫描速率 5 (°)/min；采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020C 型全自动物理化学分析仪测定孔体积和孔分布、分子筛的比表面积，在–196 ℃测定样品的 N_2 吸附–脱附曲线，其中比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算，孔体积和外比表面积根据 t-plot 法计算，介孔分布(2~50 nm)根据 Barret-Joyner-Halenda (BJH)方法计算；采用荷兰飞纳公司生产的 Phenom/pro 型台式扫描电子显微镜(SEM)和日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)测定分子筛样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 介孔模板剂用量对合成多级孔 SAPO-11 的影响

用不同含量 DTAB 合成 SAPO-11 分子筛时将得到的分子筛命名为 S*X* (*X* 为 DTAB 与 Al_2O_3 的物质的量比，分别为 0.2、0.3、0.4)。图 1 为不同含量 DTAB 合成的 SAPO-11 的 XRD 谱，8.1°、9.4°、13.1°、15.6°、20.4°、21°和 22.1°~23.2°为 SAPO-11 的特征峰位置。由图 1 可见，S0、S0.2、S0.3 和 S0.4 均为 AEL 晶相结构[11–12]。4 种分子筛都为纯相 SAPO-11 分子筛，无杂峰，均具有良好的结晶度和纯度。加入不同含量的 DTAB 得到的 SAPO-11 分子筛衍射峰的位置和强度基本相同，最强衍射峰位置出现在 22.1°处，与常规 SAPO-11 分子筛的最强衍射峰位置相同，相对于常规 SAPO-11 分子筛，加入介孔模板剂 DTAB 后，XRD 衍射峰强度减小，宽化较明显，特别是 2θ 在 8.1°，9.4°和 13.1°处特征峰强度明显减小，但特征峰并未消失，表明 DTAB 会在一定程度上降低 SAPO-11 分子筛的结晶度。SAPO-11 前驱体由于硅原子引入而带负电荷，因此阳离子表面活性剂之间的静电吸附使其很容易吸附在 SAPO-11 前

驱体表面，逐渐降低前驱体表面的负电荷数，从而降低了 SAPO-11 前驱体表面的电荷密度、使前体晶体之间产生静电排斥。因此，阳离子表面活性剂在前驱体表面的吸附导致了晶体的絮凝，结晶度降低。当前驱体的负电荷被表面活性剂的阳离子完全中和后，溶液中的阳离子表面活性剂将通过形成的双层胶束进一步桥接到前驱体表面，它不断增加前驱体表面的正电荷数，直至达到稳定。因此，阳离子表面活性剂的分散作用占主导地位，造成晶粒减小，结晶度增加[15]。因此，S0.2 和 S0.3 样品结晶度减小，随着 DTAB 继续加入，S0.4 样品的结晶度变大。

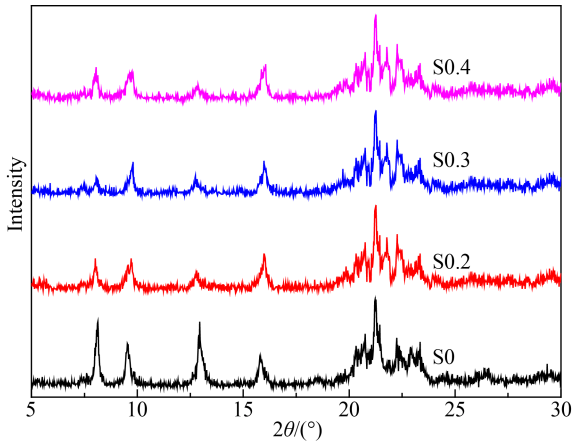


图 1　不同含量 DTAB 改性的 SAPO-11 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of SAPO-11 modified with different contents of dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB)

图 2 和图 3 为未加介孔模板剂和添加不同含量介孔模板剂得到的 SAPO-11 分子筛样品吸附–脱附等温线和 BJH 孔径分布图。由图 2 可见，N_2 在未加介孔模板剂 SAPO-11 分子筛上的吸附类型为 I 型吸附等温线，这主要归因于其典型的微孔结构。N_2 在添加不同含量介孔模板剂得到的 SAPO-11 分子筛上的吸附等温线类型为典型的 I 、Ⅳ混合型，在相对压力较低的吸附阶段(p/p_0<0.1)，吸附量的明显上升是由于 N_2 在微孔内的填充，表明 3 种 SAPO-11 分子筛均具有微孔结构；在相对压力 p/p_0>0.4 时，随着 p/p_0 的增加，N_2 吸附量也逐渐增加，表明在此阶段产生了多层吸附，而较为开放的 H4 型滞后环表明 S0.2、S0.3、S0.4 样品均存在介孔结构。图 3 是根据 N_2 吸附–脱附等温线的脱附分支得到的 4 种分子筛的 BJH 孔径分布图。由图 3 可见，S0 几乎不存在介孔，S0.2、S0.3、S0.4 样品的介孔主要集中在 2.5 和 25 nm 处，与未加介孔模板剂合成的 SAPO-11 相比，加入不同含量的 DTAB 合成的分子筛具有明显的微介孔复合孔道结构。当相对压力 p/p_0>0.9 时，S0.2 样品吸附等温线呈现出一定程度的上翘，这是晶粒堆积产生的二次孔的特征。

表 1 为未加介孔模板剂和添加不同含量介孔模板剂得到的 SAPO-11 分子筛的孔结构数据。由表 1 可见，未加介孔模板剂的样品 S0 是典型的微孔分子筛材料，其微孔比表面积和微孔孔体积较高，少量介孔孔体积单纯来自于晶粒之间的堆积，而加入不同含量 DTAB 后合成的 SAPO-11 比表面积，外表面积，介孔体积都显著增大，其中 S0.4 的外表面积和介孔孔体积最大。根据异构化反应机理[13]，较大的介孔孔体积对烃类多支链异构化反应有利。且较大的外表面积会暴露较多的孔口，根据锁匙机理[14]，孔口数量的增多能够为烃类多支链异构化提供更多的反应场所[15]。

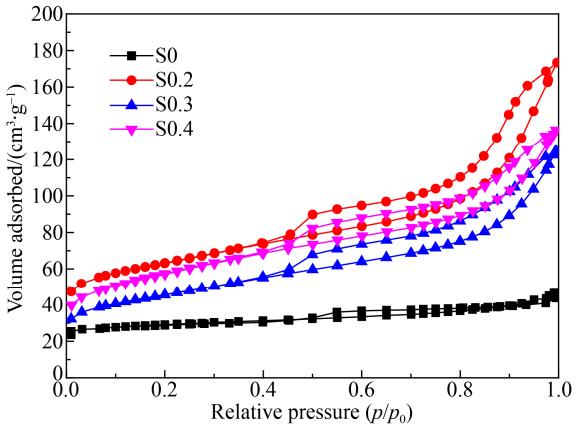


图 2　不同含量 DTAB 合成的 SAPO-11 分子筛样品的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 2　N_2 adsorption–desorption isotherms of the SAPO-11 samples synthesized *via* DTAB with different contents

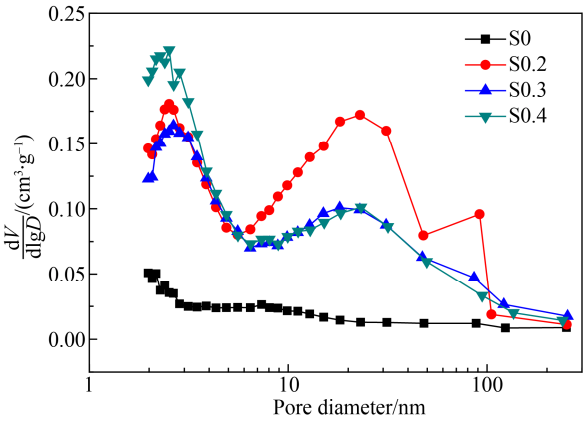


图 3　不同含量 DTAB 合成的 SAPO-11 分子筛样品的孔径分布图

Fig. 3　Pore size distribution of the SAPO-11 samples synthesized *via* DTAB with different contents

表 1 不同含量 DTAB 合成的 SAPO-11 分子筛样品的孔结构参数

Table 1 Pore properties of the SAPO-11 samples modified with different contents of DTAB

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)			Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
	S_{BET}	S_{mic}	S_{ext}	V_{tot}	V_{mic}	V_{mes}
S0	98.1	65.9	32.2	0.09	0.03	0.06
S0.2	208.9	91.9	117.0	0.12	0.03	0.09
S0.3	159.2	48.4	110.8	0.10	0.02	0.08
S0.4	221.3	50.2	171.1	0.15	0.03	0.12

S_{BET} is specific area; S_{mic} is micropore specific area; S_{ext} is external specific area; V_{tot} is total pore volume; V_{mic} is micropore volume; V_{mes} is mesopore volume.

梯级因子(hierarchical factor，HF)是衡量多级孔分子筛的一个重要指标[16, 19]，其定义为(V_{mic}/V_{tot})×(S_{ext}/S_{BET})。由表 1 可以算出，S0、S0.2、S0.3 和 S0.4 样品的 HF 分别为 0.11、0.14、0.14 和 0.15，S0.2、S0.3 和 S0.4 的 HF 都高于文献[19]中多级孔 SAPO-11 分子筛的 HF 值 0.12，这进一步说明加入不同含量的介孔模板剂得到的 SAPO-11 分子筛为多级孔结构的 SAPO-11 分子筛。

2.2 酸改性对合成多级孔 SAPO-11 的影响

对 SAPO-11 分子筛进行酸洗，能够使 SAPO-11 分子筛产生晶格缺陷，形成二次孔结构。取 3 g 未加介孔模板剂合成的 SAPO-11 分子筛溶解到 50 mL 一定浓度的盐酸中，40 ℃水浴搅拌 30 min，抽滤，水洗，100 ℃烘干 6 h，焙烧，得到酸处理之后的 SAPO-11，将其命名为 HS*X*(*X* 为盐酸浓度，分别为 0.1、0.2、0.3 mol/L)，考察盐酸浓度对形成多级孔 SAPO-11 的影响。

图 4 为不同浓度盐酸酸洗 SAPO-11 后得到的 XRD 谱，8.1°、9.4°、13.1°、15.6°、20.4°、21°和 22.1°~23.2°为 SAPO-11 的特征峰位置。由图 4 可见，4 种分子筛都为纯相 SAPO-11 分子筛，无杂峰。与常规 SAPO-11 相比，不同浓度盐酸处理的样品 SAPO-11 的特征衍射峰强度减小，且峰间距变宽，表明盐酸酸洗造成 SAPO-11 分子筛结晶度变差，但特征峰并未消失，其中 HS0.3 样品特征峰最明显，表明酸洗降低了 SAPO-11 分子筛的结晶度。当稀盐酸浓度为 0.1 和 0.2 mol/L 时，特征衍射峰宽化较明显，可能是酸脱铝造成样品晶粒尺寸过小导致的。

图 5 和图 6 为未用盐酸酸洗的 SAPO-11 分子筛和不同浓度盐酸酸洗后得到的 SAPO-11 分子筛的吸附–脱附等温线和 BJH 孔径分布图。从图 5 可见，在相对压力较低的吸附阶段(p/p_0<0.1)，吸附量明显上升，表明 4 种 SAPO-11 分子筛均具有明显的微孔

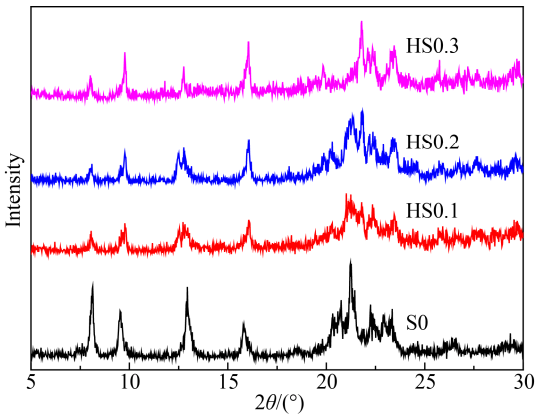


图 4 不同浓度 HCl 改性的 SAPO-11 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of SAPO-11 modified with different concentrations of HCl

结构；在相对压力 p/p_0>0.4 时，随着 p/p_0 的增加，N_2 的吸附量也逐渐增加，表明在此阶段发生了多层吸附，此时 H4 型滞后环对应于样品的介孔孔道，但 HS0.1、HS0.2 和 HS0.3 的 H4 型滞后环不明显，表明其介孔较少。当相对压力 p/p_0>0.9 时，HS0.1、HS0.2 和 HS0.3 的吸附等温线呈现出明显的上翘，这是晶粒堆积产生的二次孔的特征。与常规方法合成的 SAPO-11 相比，不同浓度盐酸酸洗后在高压区有较大的 H3 型滞后环，吸附分支、脱附分支在饱和蒸气压处很陡，表明粒子在孔型和孔尺寸方面不可能有完全均一的结构，可能有大孔的出现(>50 nm)[17–18]。根据 N_2 吸附–脱附等温线的吸附分支计算得到分子筛的 BJH 孔径分布图(图 6)可见，通过盐酸酸洗，S0 样品中 2~10 nm 处的介孔逐渐扩孔形成更大介孔，故 HS0.1 和 HS0.2 样品在 2~10 nm 处的孔体积较小。S0 几乎不存在介孔结构，HS0.1 样品的孔径集中在 35 nm 处，HS0.2 样品的孔径集中在 6、9 和 70 nm 处，HS0.3 样品的孔径分布较宽，集中在 2.5 和 3.0~100.0 nm 处。结合图 5 和图 6 可见，S0 具有微孔结构，HS0.1、HS0.2 和 HS0.3 具有微-介-大孔复合孔道结构，孔道主要来源于晶粒堆积产生的二次孔。表明盐酸酸洗 SAPO-11 之后不仅会形成介孔，还会产生大量大孔，且随着盐酸浓度的增加，介孔和大孔也增加。表 2 为未用盐酸酸洗和不同浓度盐酸酸洗得到的 SAPO-11 分子筛的孔结构数据。由表 2 中可见，随着盐酸浓度的增加，多级孔 SAPO-11 外表面积和介孔体积都增大，HS0.3 的外表面积和介孔体积最大。由表 2 可见，HS0.1、HS0.2 和 HS0.3 的梯级因子 HF 分别为 0.13、0.12 和 0.15，都大于或等于文献[19]中多级

孔 SAPO-11 分子筛的 HF 值 0.12，进一步说明不同浓度盐酸酸洗得到的 SAPO-11 分子筛为多级孔结构的 SAPO-11 分子筛，其中 HS0.3 的多级孔效果最显著。

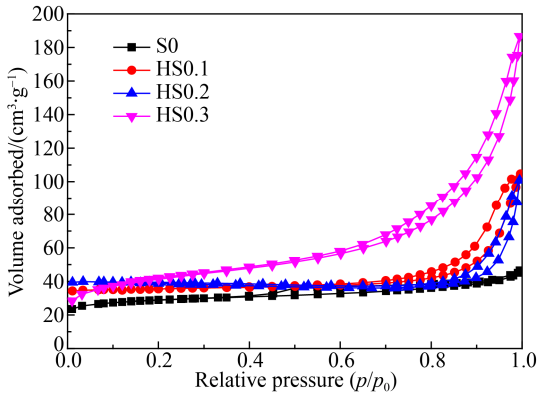


图 5　不同浓度盐酸酸洗后的 SAPO-11 分子筛样品的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 5　N_2 adsorption–desorption isotherms of the SAPO-11 samples treated with different concentrations of hydrochloric acid

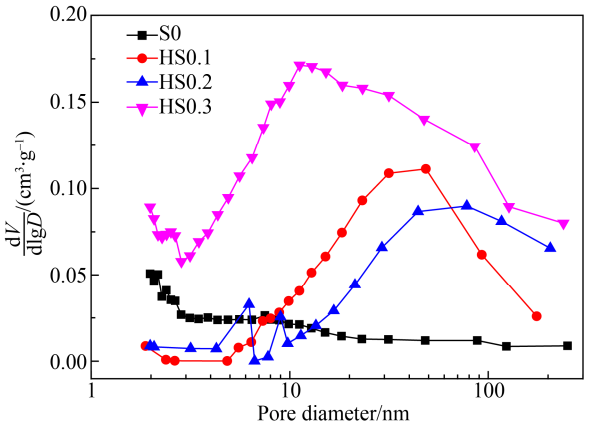


图 6　不同浓度盐酸酸洗后的 SAPO-11 分子筛样品的孔径分布图

Fig. 6　Pore size distribution of the SAPO-11 samples treated with different concentrations of hydrochloric acid

表 2　不同浓度盐酸酸洗后的 SAPO-11 分子筛样品的孔结构参数

Table 2　Pore properties of SAPO-11 samples treated with different concentrations of hydrochloric acid

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)			Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
	S_{BET}	S_{mic}	S_{ext}	V_{tot}	V_{mic}	V_{mes}
S0	98.1	65.9	32.2	0.09	0.03	0.06
HS0.1	109.1	30.5	70.5	0.10	0.02	0.08
HS0.2	117.4	35.7	81.7	0.12	0.02	0.10
HS0.3	144.5	38.1	106.4	0.15	0.03	0.12

2.3　不同方法得到的多级孔 SAPO-11 性质对比

实验结果表明，合成过程中加入介孔模板剂或者对常规合成的 SAPO-11 进行酸处理都能得到多级孔 SAPO-11，下面以常规合成的 SAPO-11(S0)为参照，将 2 种不同方法得到的结晶度较高，外表面积和孔体积最大的样品 S0.4 和 HS0.3 的结晶度、孔结构和晶体形貌进行了对比。

2.3.1　结晶度　　图 7 为常规 SAPO-11(S0)和分别加入介孔模板剂(S0.4)、盐酸酸洗(HS0.3) 2 种方法得到的 SAPO-11 样品的 XRD 谱，8.1°、9.4°、13.1°、15.6°、20.4°、21°和 22.1~23.2°为 SAPO-11 的特征峰位置。由图 7 可见，3 种分子筛都为纯相 SAPO-11 分子筛，无杂峰。S0.4 和 HS0.3 样品的衍射峰位置基本相同。采用酸洗得到的多级孔 SAPO-11 特征衍射峰较窄，这是晶粒过小导致的。在 20°~23.2°内，加入介孔模板剂得到的多级孔 SAPO-11 的特征峰较明显。以常规 SAPO-11(S0)样品作为基准，通过比较分别加入介孔模板剂(S0.4)、盐酸酸洗(HS0.3)两种方法得到的 SAPO-11 样品的 XRD 谱特征峰峰面积之和，发现 S0.4 和 HS0.3 的结晶度略低，其相对结晶度分别为 93.94%和 91.05%。

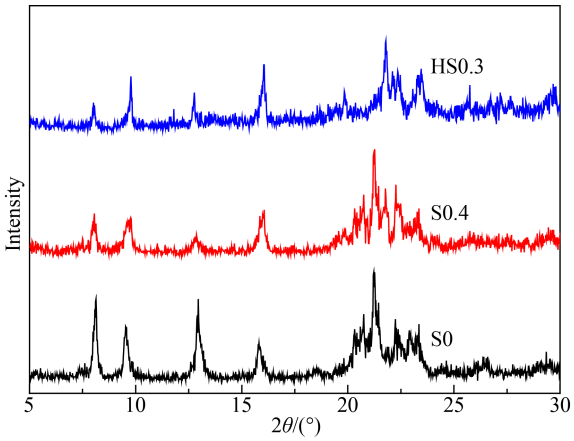


图 7　不同方法合成的多级孔 SAPO-11 的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of hierarchical SAPO-11 synthesized by different methods

2.3.2　孔结构　　图 8 和图 9 为常规 SAPO-11(S0)和分别加入介孔模板剂(S0.4)、盐酸酸洗(HS0.3)两种方法得到的 SAPO-11 样品的吸附–脱附等温线和 BJH 孔径分布图。由图 8 可见，S0.4 样品在中压区($0.3<p/p_0<0.8$)H4 型滞后环较明显，说明介孔来源于片状颗粒堆积形成的狭缝孔。HS0.3 的滞后环属于 H3 与 H4 的“混合型”，这说明介孔来源除了片状颗粒堆积形成的狭缝孔外，还有大量层状结构产生的

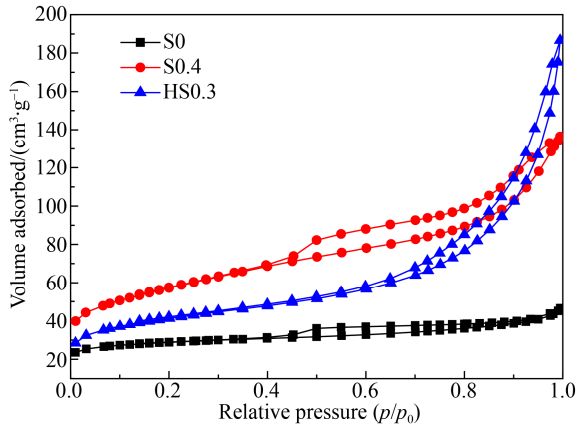


图 8 不同方法合成的多级孔 SAPO-11 样品的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 8 N_2 adsorption–desorption isotherms of the hierarchical SAPO-11 synthesized by different methods

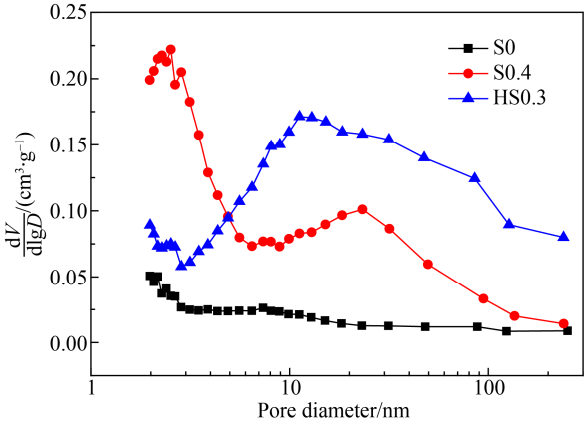


图 9 不同方法合成的多级孔 SAPO-11 样品的孔径分布图

Fig. 9 Pore size distribution of the hierarchical SAPO-11 synthesized by different methods

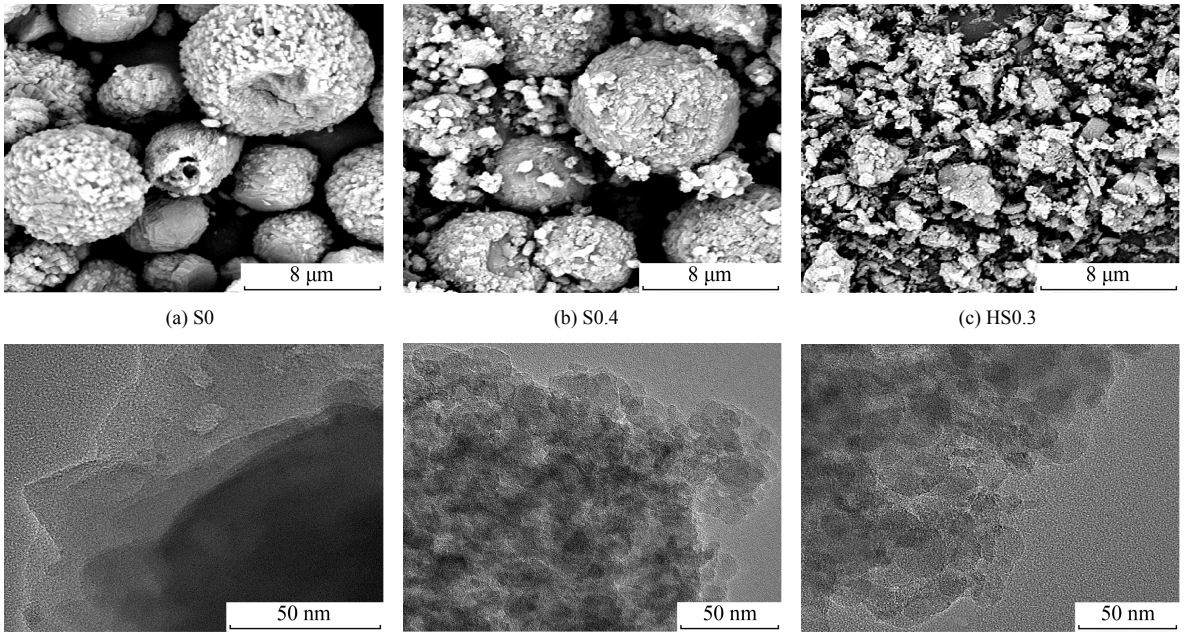
狭缝孔。根据 N_2 吸附–脱附等温线的吸附分支计算得到分子筛的 BJH 孔径分布图，如图 9 所示。由图 9 可见，S0.4 孔径集中在 3 和 25 nm 左右，HS0.3 孔径集中在 3 和 3~100 nm，与 HS0.3 晶粒堆积产生较多的二次孔相比，S0.4 的介孔较集中，有序度较好。表 3 为不同方法合成的多级孔 SAPO-11 样品的孔结构数据，由表 3 可见，S0.4 与 HS0.3 相比，前者外表面积和比表面积更大。

表 3 不同方法合成的多级孔 SAPO-11 样品的孔结构参数

Table 3 Texture properties of the SAPO-11 samples synthesized by different methods

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)			Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
	S_{BET}	S_{mic}	S_{ext}	V_{tot}	V_{mic}	V_{mesr}
S0	98.1	65.9	32.2	0.07	0.03	0.04
S0.4	221.3	50.2	171.1	0.15	0.03	0.12
HS0.3	144.5	38.1	106.4	0.15	0.03	0.12

2.3.3 晶体形貌 图 10 为常规 SAPO-11(S0)和分别加入介孔模板剂(S0.4)、盐酸酸洗(HS0.3)两种方法得到的 SAPO-11 样品的 SEM 和 TEM 照片。由 SEM 照片(图 10a~图 10c)可见，S0、S0.4 分子筛样品均呈球状或椭球状颗粒，与 S0 相比，S0.4 分子筛样品较好的保留了 SAPO-11 分子筛的球形结构，但不定形物质增多，这是未溶解的 DTAB 所致，S0.4 分子筛微球的颗粒在一定程度上减小。盐酸酸洗(HS0.3)后 SAPO-11 分子筛形貌有较大的改变，颗粒较松散，表明盐酸酸洗破坏了 SAPO-11 分子筛



(a) S0 (b) S0.4 (c) HS0.3

(d) S0 (e) S0.4 (f) HS0.3

图 10 制备的常规和梯度孔 SAPO-11 分子筛样品的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 10 SEM and TEM images of conventional prepared and hierarchical porous SAPO-11 samples

的球形晶貌。由 TEM 照片(图 10d~图 10f)可见，常规 SAPO-11(S0)分子筛是由纳米层状晶体堆积而成，表面较为平整，加入介孔模板剂(S0.4)后 SAPO-11 分子筛晶体表面或边缘呈纳米晶粒堆积状，形成大量堆积介孔，盐酸酸洗(HS0.3)后 SAPO-11 分子筛的晶体片层明显变小。综上所述，在合成体系中加入介孔模板剂 DTAB 或盐酸酸洗 SAPO-11 分子筛都会不同程度的改变分子筛样品的晶体形貌，盐酸酸洗破坏了 SAPO-11 分子筛的球形晶貌，与酸洗改性之后得到的多级孔 SAPO-11 相比，加入介孔模板剂后得到的样品较好的保留了 SAPO-11 的球形结构。

3　结论

1) 采用 2 种方法合成了具有多级孔结构的 SAPO-11 分子筛，以 DTAB 作为介孔模板剂，采用水热法合成多级孔 SAPO-11，当 n(DTAB): $n(Al_2O_3)$= 0.4:1.0 时，合成的多级孔 SAPO-11 外表面积和孔体积最大；采用盐酸酸洗常规 SAPO-11 分子筛成功制备出多级孔 SAPO-11，当盐酸浓度为 0.3 mol/L 时得到的多级孔 SAPO-11 外表面积和孔体积最大。

2) 多级孔 SAPO-11 分子筛的孔道结构与合成方法密切相关，以 DTAB 作为介孔模板剂合成的多级孔 SAPO-11 与利用盐酸后处理得到的多级孔 SAPO-11 相比，盐酸酸洗破坏了 SAPO-11 的球形晶貌，加入介孔模板剂得到的多级孔 SAPO-11 更好地保留了 SAPO-11 的晶型结构，显著增大外表面积和比表面积。

参考文献:

[1] BÉRTOLO R, SILVA J M, RIBEIRO M F, et al. Microwave synthesis of SAPO-11 materials for long chain *n*-alkanes hydroisomerization: Effect of physical parameters and chemical gel composition[J]. Appl Catal A Gen, 2017, 542: 28–37.

[2] 吴海琳, 孙娜, 王海彦, 等. 间接模板剂法合成介孔 SAPO-11 分子筛及其加氢异构化性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1447–1452.
WU Hailin, SUN Na, WANG Haiyan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 1447–1452.

[3] 孙娜, 王海彦, 李浩, 等. 剑麻纤维素合成多级孔 SAPO-11 分子筛及其临氢异构化性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 108–115.
SUN Na, WANG Haiyan, LI Hao, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 108–115.

[4] VERBOEKEND D, MILINA M, PÉREZRAMÍREZ J. Hierarchical silicoaluminophosphates by postsynthetic modification: Influence of topology, composition, and silicon distribution[J]. Chem Mater, 2014, 26(15): 4552.

[5] ZHANG P, LIU H, YUE Y, et al. Direct synthesis of hierarchical SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization performance[J]. Fuel Process Technol, 2018, 179: 72–85.

[6] FAN Y, XIAO H, SHI G, et al. Alkylphosphonic acid- and small amine-templated synthesis of hierarchical silicoaluminophosphate molecular sieves with high isomerization selectivity to di-branched paraffins[J]. J Catal, 2012, 285(1): 251–259.

[7] 赵思梦, 林明桂, 郗宏娟, 等. 以 SBA-15 为硅源合成多级孔 SAPO-11 分子筛及其在正十二烷临氢异构化中的应用[J]. 燃料化学学报, 2018, 26(6): 71–80.
ZHAO Simeng, LIN Minggui, XI Hongjuan, et al. J Fuel Chem Technol (in Chinese), 2018, 26(6): 71–80.

[8] 宋浩. Meso-SAPO-11 微介复合体的制备及其焦化蜡油异构化性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.
SONG Hao. Preparation of meso-SAPO-11 and its application in isomerization of coking gas oil (in Chinese, dissertation). Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013.

[9] 胡小夫, 马跃龙, 李作金, 等. 梯度孔 SAPO-11 分子筛的合成及 Pt/SAPO-11 催化剂的加氢异构化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(1): 35–41.
HU Xiaofu, MA Yuelong, LI Zuojin, et al. Acta Petrol Sin (in Chinese), 2016, 32(1): 35–41.

[10] 王磊, 曲炜, 王炳春, 等. 酸处理的 SAPO-11 分子筛用于费托合成产物的转化[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(s1): 142–145.
WANG Lei, QU Wei, WANG Bingchun, et al. Acta Petrol Sin (in Chinese), 2006, 22(s1): 142–145.

[11] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Crystalline salicoaluminaphusprous sieve[P]. US Patent, 4440871. 1984.

[12] 汪哲明, 阎子峰. SAPO-11 分子筛的合成[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 360–366.
WANG Zheming, YAN Zifeng. J Fuel Chem Technol (in Chinese), 2003, 31(4): 360–366.

[13] SONG C M, FENG Y, MA L L. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion[J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 147(1): 205–211.

[14] 王妮, 张君涛, 梁生荣. 轻质烷烃异构化催化剂及机理研究进展[J]. 当代化工, 2012, 41(3): 251–255.
WANG Ni, ZHANG Juntao, LIANG Shengrong, et al. Contemp Chem Ind (in Chinese), 2012, 41(3): 251–255.

[15] Guo L, Bao X, Fan Y, et al. Impact of cationic surfactant chain length during SAPO-11 molecular sieve synthesis on structure, acidity, and n-octane isomerization to di-methyl hexanes[J]. J Catal, 2012, 294(10): 161–170.

[16] PÉREZ-RAMÍREZ J, VERBOEKEND D, BONILLA A, et al. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators[J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(24): 3972–3979.

[17] 杨通在, 罗顺忠, 许云书. 氮吸附法表征多孔材料的孔结构[J]. 炭素, 2006(1): 17–22.
YANG Tongzai, LUO Shunzhong, XU Yunshu. Carbon (in Chinese), 2006(1): 17–22.

[18] 陈金妹, 谈萍, 王建永. 气体吸附法表征多孔材料的比表面积及孔结构[J]. 粉末冶金工业，2011，21(2): 45–49.
CHEN Jinmei, TAN Ping, WANG Jianyong. Powd Metal Ind (in Chinese), 2011, 21(2): 45–49.

[19] ZHANG P, LIU H, YUE Y, et al. Direct synthesis of hierarchical SAPO-11 molecular sieve with enhanced hydroisomerization performance[J]. Fuel Process Technol, 2018, 179: 72–85.

[20] 樊荟. SAPO-11 分子筛的孔结构调变及其催化性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
FAN Hui. Study on pore structure modulation of SAPO-11 and its catalytic isomerization (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China Normal University, 2016.