

文章编号:1006-3080(2010)01-0006-08

SAPO-34 分子筛的合成及其对甲醇制低碳烯烃反应的催化性能

叶丽萍¹, 胡浩¹, 曹发海¹, 孙启文², 应卫勇¹, 房鼎业¹

(1. 华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;
2. 煤液化及煤化工国家重点实验室, 上海 201203)

摘要: 制备具有适宜酸性能和最佳物理性质的催化剂是甲醇制低碳烯烃(MTO)工艺的关键。采用水热晶化法, 考察了不同模板剂、模板剂用量、pH、晶化时间和温度等因素对 SAPO-34 分子筛制备的影响, 并采用 XRD、SEM、BET 和 NH₃-TPD 等方法进行表征, 从而考察分子筛结构、表面酸性等性质对分子筛催化剂在 MTO 反应中的催化性能的影响。结果表明: 四乙基氢氧化铵(TEAOH)为合成 SAPO-34 的最佳模板剂, 与二乙胺相比, TEAOH 制得的 SAPO-34 比表面积大($>400 \text{ m}^2/\text{g}$), 呈立方晶形, 颗粒尺寸较小且分布均匀, 具有比例适宜的强、弱酸中心; 而以二乙胺为模板剂合成的 SAPO-34 具有较多的强酸中心, 酸性较强。采用 TEAOH 为模板剂, 当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2.02~1.35 时, 减少模板剂用量, 合成产物仍为 SAPO-34, 相对结晶度减小; 当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1.35~1.01 时, 减少模板剂用量会导致 SAPO-5 与 SAPO-34 共生。直接、快速的升温过程不利于晶粒的成长; 先升温至 90~150 °C 并维持这一温度, 待过渡相态稳定后再继续升温至 170~250 °C 晶化, 有利于得到更高结晶度的 SAPO-34 晶体, 此时 SAPO-34 分子筛在 MTO 反应中显示了最优的催化性能, 甲醇转化率 100%, 对低碳烯烃的选择性为 83.40%, 活性时间为 220 min。

关键词: SAPO-34; 甲醇制低碳烯烃(MTO); 分子筛; 合成

中图分类号: TQ426.94; TQ426.61 **文献标志码:** A

Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieves and Their Catalytic Performances in Methanol-to-Olefins Reaction

YE Li-ping¹, HU Hao¹, CAO Fa-hai¹, SUN Qi-wen², YING Wei-yong¹, FANG Ding-ye¹

(1. Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology, Ministry of Education, State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Coal Liquefaction and Coal Chemical Technology, Shanghai 201203, China)

Abstract: SAPO-34 molecular sieves were synthesized hydrothermally. The effects of templates, template amounts, pH, crystallization temperature and time on the synthesis were investigated. By means of XRD, SEM, BET and NH₃-TPD techniques, the influences of the molecular sieve structure and surface acidity on the catalytic properties were also studied. The results show that compared with DEA, TEA and TMAOH, TEAOH is the most proper template for synthesis of SAPO-34 with large BET surface areas ($>400 \text{ m}^2/\text{g}$), homogeneous cubic crystals of narrow size distribution and proper ratio of strong to weak

收稿日期: 2008-02-16

基金项目: 国家重点科技支撑计划(No. 2006BAE02 B02)

作者简介: 叶丽萍(1981-), 女, 安徽巢湖人, 博士生, 研究方向: 催化反应工程。E-mail: ylp_by@yahoo.com.cn

通讯联系人: 应卫勇, E-mail: wying@ecust.edu.cn

acid sites, while the SAPO-34 prepared by using DEA as template shows stronger acidity. Using TEAOH as template with its amount in the range of $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ of 2.02—1.35, the crystallinity of product SAPO-34 decreases upon reducing the amount of template. Reducing TEAOH amount in the range of $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ of 1.35—1.01 leads to SAPO-5 co-generating with SAPO-34. A directly fast heating is unfavorable for the growth of crystals. The procedure of preheating to 90—150 °C, keeping this temperature until the transition state becomes stable and then heating to 170—250 °C for crystallization is favorable for the synthesis of SAPO-34 with higher crystallinity which shows the best catalytic performances with a 100% methanol conversion, a selectivity of 83.40% for $\text{C}_2 = \text{C}_3$, and a life time of 220 min.

Key words: SAPO-34; MTO; molecular sieves; synthesis

近些年,在石油资源日益紧缺的形势下,甲醇制低碳烯烃(MTO)作为非石油资源制低碳烯烃路线受到人们的广泛关注^[1-2],合适的催化剂是这一新工艺的关键所在。早在1977年,Mobil公司采用ZSM-5分子筛作为MTO的催化剂^[3]。ZSM-5分子筛是一种具有十元环交联孔道((0.53~0.56 nm)×(0.51~0.55 nm))的中孔沸石。这种分子筛作为MTO催化剂时,其较大的孔道结构和较强的表面酸性会导致乙烯和丙烯的选择性降低,并不可避免地生成芳烃及石蜡等副产物。

SAPO-34分子筛^[4]是美国联合碳化物公司(UCC)于1984年开发的新型磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-*n*,*n*代表结构型号)的一种,由 PO_4 、 AlO_4 和 SiO_4 四面体构成三维孔道结构。与硅铝分子筛相比,SAPO-34分子筛由于具有更小的孔口直径(0.43~0.50 nm)和中等酸性,在MTO反应中比ZSM-5具有更优异的催化性能,被公认为MTO反应中的最佳催化剂^[5-6]。然而由于SAPO-34分子筛具有较小的孔径,极易发生积炭现象,积炭成为MTO反应过程中低碳烯烃收率下降和催化剂失活的主要原因^[7-8]。积炭从两方面影响催化剂的活性:一是积炭覆盖在催化剂的活性位导致催化剂失活;二是积炭堵塞催化剂的孔道,影响反应物和产物的扩散速率。形成积炭的因素很多,不仅与催化剂酸强度和酸量有关,而且还与催化剂的物理性质如晶型、晶粒大小、比表面积、孔结构等有关。催化剂酸性能和物理性质的综合效应是指导制备具有高活性、高选择性和优良稳定性的催化剂的关键^[9]。

SAPO-34通常采用水热合成法制备,模板剂、晶化混合物的组成、晶化混合物pH、晶化时间和晶化温度等合成因素对分子筛合成影响显著^[10-13]。Dumitriu等^[14]研究表明高吡啶(Pip.)含量易导致SAPO-20与SAPO-34竞争共生,低吡啶含量下可

生成SAPO-34、SAPO-17和SAPO-35晶相,当 $n(\text{Pip.}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.1 : 1.0$ 时,得到具有高结晶度的纯相SAPO-34。产物中SAPO-34与SAPO-20分布随着晶化温度不同而不同,而晶化时间对其分布的影响较弱(7~10 d)。合成因素显著影响分子筛的类型、孔结构、晶粒大小、结晶度,并通过影响骨架中硅元素的分布影响分子筛的总酸量和酸强度,进而以其综合效应影响分子筛在MTO反应中的催化性能。

近些年,有关MTO反应中催化剂制备的研究很多,但从不同合成因素出发,系统研究SAPO-34分子筛的制备、表征及其在MTO反应中的催化性能的报道却很少。本文采用水热合成法对SAPO-34分子筛的合成因素包括模板剂、模板剂用量、pH和晶化时间、晶化温度进行系统研究,并采用XRD、SEM、BET和NH₃-TPD等方法进行表征,从而考察分子筛结构、表面酸性等性质对其在MTO中的催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 分子筛的合成

采用水热晶化法,分别以异丙醇铝或拟薄水铝石为铝源、85%(质量分数,下同)正磷酸为磷源、30%硅溶胶为硅源,按照一定配比配制,所得凝胶置于高压反应釜中,一定温度自生压力下进行晶化反应。所用反应釜为1 L钛材反应釜,耐高压、耐腐蚀。晶化产物经反复水洗,离心至中性,110 °C下空气干燥即得分子筛原粉。再经550 °C焙烧4 h,可得甲醇制低碳烯烃反应用分子筛。

1.2 测试表征

X射线衍射(XRD)表征在日本Rigaku D/max-RA型X射线衍射仪上进行,使用Cu K α 射线,扫

扫描范围 $5^\circ\sim60^\circ$,管压40 kV,管流30 mA,连续扫描速率为 0.02 min^{-1} 。采用日本JEOL公司JSM-6360LV扫描电镜对催化剂的形貌进行观察。比表面积和孔径分布采用Micromeritics ASAP-2020M测试。酸性能采用氨气程序升温还原(NH_3 -TPD),所用仪器为Micromeritics AutoChemII 2920。焙烧后的催化剂0.1 g在氦气氛下于 500°C 预处理3 h,以脱除孔道中的水和其他杂质,再冷却至 100°C 后以氨气饱和吸附1 h,并经氦吹扫1 h除去吸附过量的氨气,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 100°C 升温至 600°C 进行程序升温脱附。

1.3 催化性能考评

1.3.1 考评条件 MTO反应性能评价装置采用 $\Phi12\text{ mm}\times1.5\text{ mm}$ 的不锈钢管制成的固定床反应器,等温段处催化剂 1.5 g (粒径 $0.15\sim0.18\text{ mm}$)与同粒度石英砂以等质量稀释后混合装填。原料为分析纯甲醇,质量空速 1.0 h^{-1} ,预热温度 250°C ,反应温度 425°C ,氮气作载气,流速 $60\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.2 产物分析 反应产物经气液分离后,气体产物经色谱Agilent GC6890N进行在线分析,采用 $0.32\text{ mm}\times50\text{ m}\times40\text{ }\mu\text{m}$ Plot Al₂O₃/KCl毛细管柱,FID检测器;液体产物经天平称量后,用色谱Agilent GC6820分析,采用 $0.53\text{ mm}\times30\text{ m}\times8\text{ }\mu\text{m}$ Plot Q毛细管柱,TCD检测器。

2 结果与讨论

2.1 合成因素对分子筛催化剂催化性能的影响

2.1.1 模板剂的影响 模板剂在分子筛合成中主要有4个方面的作用,即模板作用、结构导向作用、空间填充作用和平衡骨架电荷作用^[12]。在分子筛合成过程中模板剂的选择十分关键,模板剂的加入会促使晶格的骨架生长,对骨架的结构产生很大的影响。模板剂的种类不同,作用机理不同,合成分子筛的结构也会随之变化。本文采用水热晶化法,参

照文献[15-17],使用四乙基氢氧化铵(TEAOH)、二乙胺(DEA)、三乙胺(TEA)、四甲基氢氧化铵(TMAOH)等不同模板剂进行分子筛的合成,制得5个催化剂,分别编号为S1~S5(具体合成条件如表1所示),其XRD图谱、SEM图谱和物理性质比较分别见图1、图2和表2。

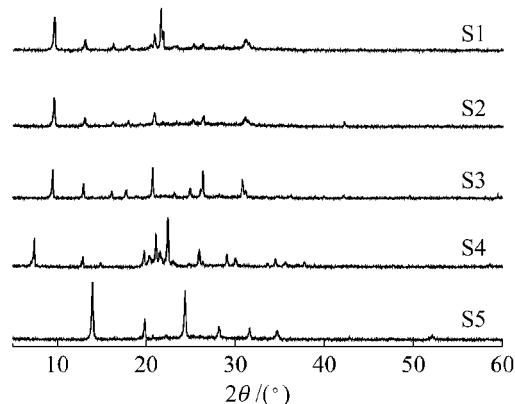


图1 不同模板剂合成分子筛的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of molecular sieves synthesized with different templates

如图1所示,采用不同模板剂制备所得产物的XRD图谱,无论是其出峰位置还是衍射峰强度均存在较大差异。以TEAOH和DEA为模板剂有利于形成具有菱沸石(CHA)结构的SAPO-34分子筛;TEA易形成具有AlPO₄-5(AFI)结构的大孔分子筛SAPO-5,以TEA为模板剂制备的SAPO-34受制备环境影响很大,产物不稳定^[17]。比较合成条件相同,但模板剂分别为TMAOH和TEAOH的S5和S1,可认为TMAOH是合成具有方钠石(SOD)结构的SAPO-20分子筛的主要模板剂,与文献[18]结论一致。

由表2可以看出,以TEAOH为模板剂合成的SAPO-34分子筛具有较高的结晶度、较大的比表面积($>400\text{ m}^2/\text{g}$)和孔容积。由S1和S2的SEM图谱(图2)可以观察到:改变TEAOH含量,所得的SAPO-34分子筛晶粒形貌不变,均为规则的立方晶

表1 不同模板剂合成分子筛的合成条件

Table 1 Synthesis conditions for molecular sieves with different templates

Samples	Template	Composition						Temperature/ °C	t/h	Literature			
		n(Template):	n(Al ₂ O ₃):	n(P ₂ O ₅):	n(SiO ₂):	n(H ₂ O):							
S1	TEAOH($w=25\%$)	2.02	:	1.0	:	0.89	:	0.30	:	85.0	215	99	[15]
S2	TEAOH($w=20\%$)	2.02	:	1.0	:	0.89	:	0.30	:	101.5	215	99	[15]
S3	DEA	2.37	:	1.0	:	1.10	:	0.79	:	57.4	200	72	[16]
S4	TEA	1.21	:	1.0	:	0.85	:	0.47	:	50.7	200	50	[17]
S5	TMAOH	2.02	:	1.0	:	0.89	:	0.30	:	85.0	215	99	[15]

型,但晶粒尺寸不同。较高的TEAOH含量有利于得到具有更小粒度、晶粒尺寸分布更窄的SAPO-34分子筛;与TEAOH相比,以DEA为模板剂合成的SAPO-34分子筛比表面积较小,晶粒尺寸较大,且粒径分布范围宽(表2),但微观形貌不变,为规则的立方晶型(图2中S3)。

因此,在SAPO-34的合成中,模板剂不仅对合成纯相的SAPO-34起着关键作用,同时对晶核的生成、晶粒的生长都有很大影响。

2.1.2 模板剂用量的影响

反应混合物中即使Al、P、Si元素含量保持不变,仅改变模板剂用量,也

能使Si、Al、P所处的状态发生变化,从而导致产物结构的变化。以样品S2为对比,改变模板剂TEAOH用量,分别制得样品S6、S7,并对其进行XRD、SEM和BET测试,具体原料配比、合成条件及表征结果如表3所示。

其他合成条件相同,仅改变模板剂用量,当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为2.02~1.35时,所得产物均为纯相SAPO-34分子筛,但结晶度随模板剂用量的减少而下降;当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为1.35~1.01时,产物由纯相SAPO-34转变为SAPO-5与SAPO-34共生。同时随着模板剂用量改

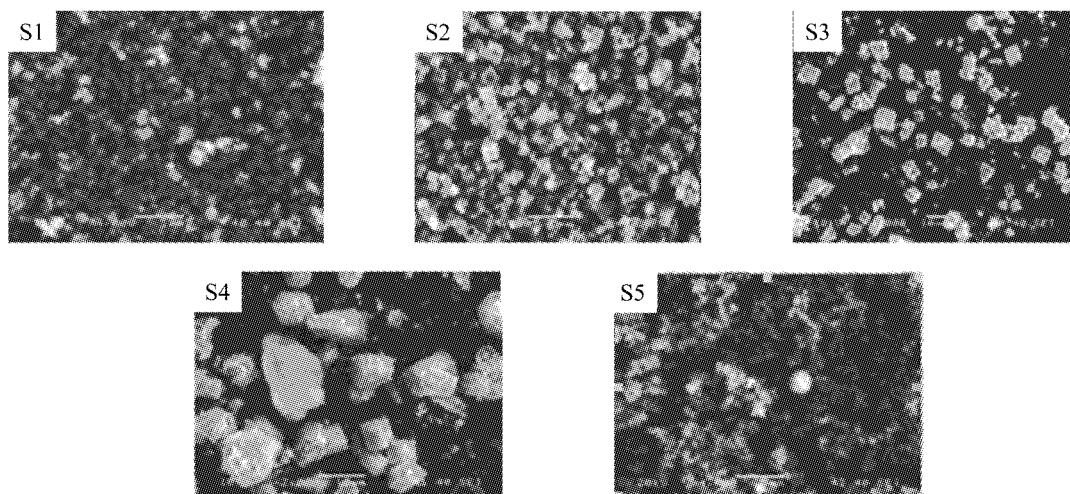


图2 不同模板剂合分子筛的SEM图

Fig. 2 SEM images of molecular sieves synthesized with different templates

表2 不同模板剂合分子筛的物理性质

Table 2 Physical properties of molecular sieves synthesized with different templates

Samples	Type	Crystallinity/ (%)	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_T / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_M / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d / \mu\text{m}$
S1	SAPO-34	100	497	0.25	0.22	0.5~1.0
S2	SAPO-34	91	425	0.21	0.18	1.0~2.0
S3	SAPO-34	77	223	0.18	0.15	4.0~9.5
S4	SAPO-5	—	100	0.13	0.03	3.0~12.0
S5	SAPO-20	—	10	0.019	0.000 45	0.5~0.8

V_T —Total pore volume; V_M —Micropore volume

表3 不同用量模板剂合分子筛的条件及其性质

Table 3 Synthesis conditions for molecular sieves with different template amounts and their properties

Samples	Type	Composition					Temper-	t/h	Crysta-	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d / \mu\text{m}$				
		$n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O})$													
S2	SAPO-34	2.02	:	1.0	:	0.89	:	0.30	:	101.5	215	99	100	425	1.0~2.0
S6	SAPO-34	1.35	:	1.0	:	0.89	:	0.30	:	101.5	215	99	82.6	281	0.5~1.2
S7	SAPO-34+ SAPO-5	1.01	:	1.0	:	0.89	:	0.30	:	101.5	215	99	43.3	47	1.0~22.0

变,产品晶粒形貌和尺寸变化显著(图3):当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 由2.02减少至1.35时,晶粒仍为规则的立方晶型,但晶粒尺寸趋小,结晶度下降,比表面积减小;当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 继续减小至1.01时,颗粒形貌各异,大小不一,分布范围较宽($1.0 \sim 22.0 \mu\text{m}$)。这可能是因为SAPO分子筛的骨架结构是由 PO_4^+ 、 AlO_4^- 、 SiO_4 3种四面体按

一定方式相互连接而成,模板剂的用量不同,它们相互连接时受到的模板作用就不同,因而它们连接的顺序和取向也将不同,最终产生不同结构类型的晶相;另一方面,模板剂用量不同,则反应体系中pH及其变化规律也不同,因而Si、P、Al元素存在状态也不同,引起产物结构类型的变化。

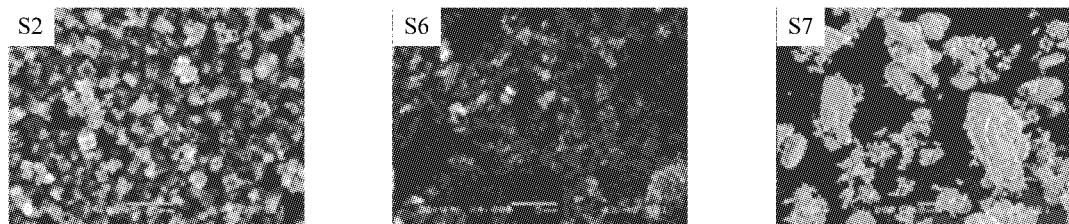


图3 不同用量模板剂合成分子筛的SEM图

Fig. 3 SEM images of molecular sieves synthesized with different template amounts

2.1.3 晶化混合物pH的影响 只有当晶化混合物的pH在合适的范围内时才能生成所需产物^[14]。在样品S2(pH=8.5)基础上,通过添加盐酸,改变初始凝胶pH制得样品S8(pH=6.5),并对两者进行XRD表征,结果如图4所示。晶化混合物pH的改变对产物晶型有较大影响。当pH=8.5时,合成产物为纯相SAPO-34分子筛;当pH=6.5时,产物为SAPO-34和SAPO-5的混合物。图4中星号代表SAPO-5晶相的特征峰。同时,由SEM图谱(图5)可以看出,SAPO-34和SAPO-5的混合产物晶貌各异,有立方体形、长条形以及粒子的团聚体,晶粒尺寸分布在 $1.0 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间。由此可得,对于一定的晶化混合物组成,pH必须在合适的范围内才能生成纯相SAPO-34。本文采用的体系若在弱碱范围内则生成纯相的SAPO-34,若在弱酸环境中则有SAPO-5杂生。

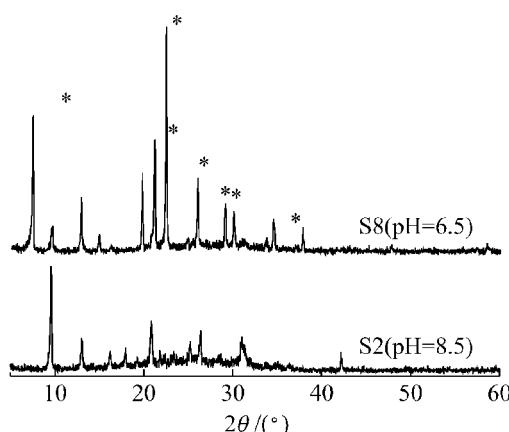


图4 不同pH合成分子筛的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of molecular sieves synthesized with different pH

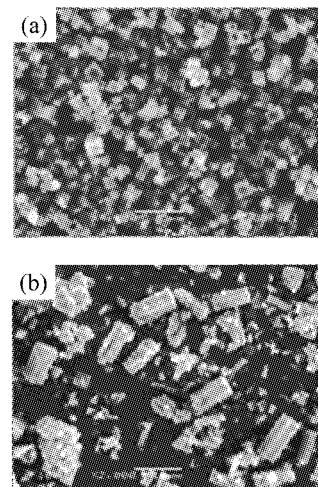


图5 不同pH合成分子筛的SEM图谱比较

Fig. 5 SEM images of molecular sieves synthesized with different pH

a—SAPO-34; b—SAPO-34+SAPO-5

2.1.4 晶化温度和晶化时间的影响 晶化温度和晶化时间是分子筛合成的两个重要参数。以样品S2作比较,在相同晶化温度215℃下,缩短晶化时间至72 h制得样品S9;晶化时间72 h不变,采取程序升温方式,合成样品S10,具体合成条件及表征结果分别如表4和图6所示。

分别比较样品S2和S9,S9和S10(表4),当晶化温度相同时,在较长的晶化时间下($>772 \text{ h}$),改变晶化时间对晶型及结晶度影响较弱;当晶化时间相同时,采用程序升温方式更有利于晶体的成长,晶化速率显著提高,可得到具有更高结晶度的SAPO-34分子筛。这可能是因为当低于90℃时,系统以一种无定形的状态存在;随着温度的升高,在90~

150 ℃生成了过渡相态,并将在170~250 ℃形成SAPO-34晶型分子筛。Vistad^[19]指出,过渡相态的存在很大程度上影响后续合成分子筛的晶型。因此可以认为:与直接、快速的升温过程相比,程序升温晶化方式更有利于晶粒的生长,先升温至90~150 ℃并反应一定时间,再继续升温至170~250 ℃,有利于过渡相态稳定,从而得到具有更高结晶度的SAPO-34晶体。

表4 晶化温度和晶化时间对分子筛合成的影响

Table 4 Effect of crystallization temperature and time on molecular sieves synthesis

Samples	Temperature/℃	t/h	Type	Crystallinity/(%)	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
S2	215	99	SAPO-34	72.2	425
S9	215	72	SAPO-34	75.5	433
S10	110	24	SAPO-34	100	525
	215	48			

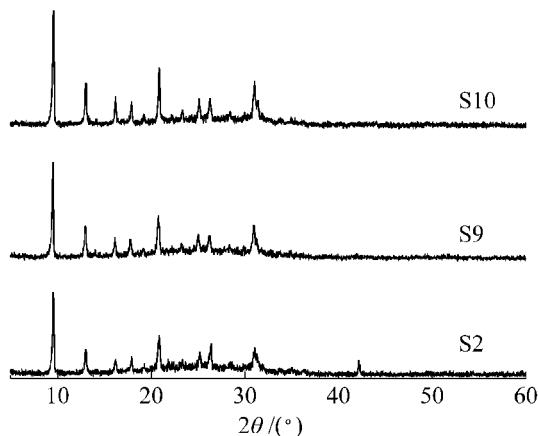


图6 不同晶化条件下合成分子筛的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of molecular sieves synthesized with different temperature and time

2.2 分子筛催化剂对MTO反应的催化性能

在前述工艺条件下对所制得的分子筛进行MTO反应的催化性能考评,结果如表5所示。

2.2.1 不同模板剂的MTO催化性能 不同模板剂合成制得的样品S1~S5所对应的催化剂,在MTO反应中的催化性能各异。具有微孔结构的SAPO-34分子筛(S1~S3),不论在对甲醇的转化率、对低碳烯烃的选择性还是活性时间方面,均显示出了优异的催化性能。S4所对应的SAPO-5催化剂对低碳烯烃的选择性很低,并且快速失活,其中对丙烯的选择性较对乙烯的选择性相对偏高。这是因为SAPO-5为大孔结构分子筛,产物分子极易在孔道中不经历进一步反应即逸出;而S5所对应的催化剂为SAPO-20结构分子筛,对MTO反应基本没有活性。产物中二甲醚质量分数高达98%以上,可能是因为SAPO-20酸性较弱,不含强酸位,但乙烯、丙烯的生成主要依赖强酸位^[20],而甲醇生成二甲醚反应在弱酸位上即能进行。

与TEAOH模板剂相比,以DEA为模板剂合成的SAPO-34分子筛对低碳烯烃尤其是对乙烯的选择性较高,但失活较快。这是因为以TEAOH为模板剂合成的SAPO-34具有适宜比例的强、弱酸中心,而且酸强度适中(见图7),同时比表面积较大($425 \text{ m}^2/\text{g}$);而以DEA为模板剂合成的SAPO-34具有较多的强酸中心,同时酸强度更强,而比表面积较小($223 \text{ m}^2/\text{g}$),因此更有利于乙烯的生成,但同时更强的酸位易导致聚合等其他副反应的发生,产生的大分子在孔道中无法逸出,覆盖酸位进而失活。另一方面,以DEA为模板剂合成的SAPO-34具有较大的晶粒尺寸(表2),有利于烯烃进一步发生氢

表5 MTO反应中分子筛催化剂的催化性能

Table 5 Catalytic performances of molecular sieves in MTO reaction

Samples	Type	Life time ¹⁾ /min	Conversion/(\%)	Selectivity/(\%)		
				C_2H_4	C_3H_6	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$
S1	SAPO-34	98	99.10	50.88	32.97	83.85
S2	SAPO-34	170	100.00	42.83	33.58	76.41
S3	SAPO-34	70	100.00	55.58	26.63	82.21
S4	SAPO-5	50	94.67	24.50	31.10	55.60
S5	SAPO-20	0	98.42	0.31	0.18	0.49
S6	SAPO-34	165	100.00	52.09	27.38	79.47
S7	SAPO-34+SAPO-5	35	95.60	31.44	32.92	64.36
S8	SAPO-34+SAPO-5	110	97.46	39.00	31.23	70.23
S9	SAPO-34	170	100.00	44.09	34.34	78.43
S10	SAPO-34	220	100.00	49.92	33.48	83.40

1) Life time means the time sustaining catalyst activity until intermediate product DME exists

转移反应生成烷烃和芳烃^[21],成为积炭前驱体,从而导致催化剂的快速失活。

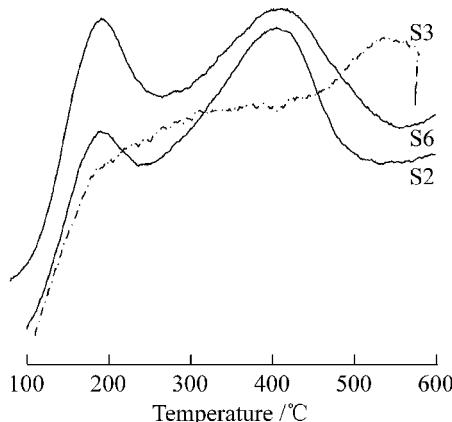


图 7 不同模板剂合成 SAPO-34 分子筛的 NH₃-TPD 测试

Fig. 7 NH₃-TPD profiles of SAPO-34 synthesized with different templates

2.2.2 不同模板剂用量的 MTO 催化性能 比较
表 5 中不同模板剂用量合成制得的样品 S2、S6 和 S7 在 MTO 反应中的催化性能发现,SAPO-34 分子筛较(SAPO-34+SAPO-5)混合分子筛具有更高的甲醇转化率、对低碳烯烃的选择性和较长的活性时间,这与 2.2.1 节中结论一致;S2 和 S6 均为 SAPO-34 分子筛,在 MTO 反应中,具有相当的活性时间和对低碳烯烃的选择性。

由图 7 可得,样品 S2 和 S6 具有相当的总酸量和酸强度,但强弱酸位比例随着模板剂的减少而减小。这是因为 SAPO 分子筛的骨架结构是由 PO⁺、AlO₄⁻、SiO₄ 3 种四面体按一定方式相互连接而成,模板剂的用量不同,它们相互连接时受到的模板作用就不同,从而影响硅在骨架中的分布,进而导致酸分布不同。

一方面,总酸量和酸强度相当,强弱酸位比例的减小有利于延缓催化剂的失活速率;另一方面,随着模板剂用量的减少,样品 S6 的结晶度减小,从而具有更小的比表面积。酸性质变化和物理性质变化的协同效应决定了样品 S2 与 S6 在 MTO 反应中的催化性能相当。

2.2.3 晶化混合物 pH 的影响 在 MTO 反应中,不同 pH 条件下合成制得的晶化混合物 S2 (pH=8.5)、S8(pH=6.5)所对应的催化剂,不论是在对低碳烯烃的选择性、甲醇的转化率还是活性时间方面,SAPO-34 分子筛较(SAPO-34+SAPO-5)混合分子筛均具有更优异的催化性能,这与 2.1.2 节中所得结论一致。

2.2.4 晶化温度和晶化时间的影响 晶化 72 h 和

99 h 下合成得到的催化剂 S9 和 S2 对 MTO 反应的催化性能相当(图 8),因此,在较长反应时间下,改变反应时间对分子筛的物理和化学性能影响很小,这与文献报道一致。Vistad^[19]指出,晶化时间超过 4 h 之后,改变反应时间不影响合成分子筛的晶粒尺寸,同时随着反应时间延长,骨架中的硅含量逐渐增大,铝、磷含量特别是磷含量显著减少,当反应时间超过 20 h 之后,骨架中的硅、铝、磷含量基本保持不变。

采用程序升温方式制得的样品 S10,一定程度上延缓了结焦速率,延长了催化剂的活性时间,同时具有更高的低碳烯烃选择性。这是因为样品 S10 的总酸量和酸强度较 S9 稍有增加,酸强度增强有利于提高低碳烯烃特别是乙烯的选择性,同时强弱酸位比例显著减小(图 8),而且 S10 具有更高的结晶度和更大的比表面积,从而延缓催化剂的失活速率,延长活性时间。

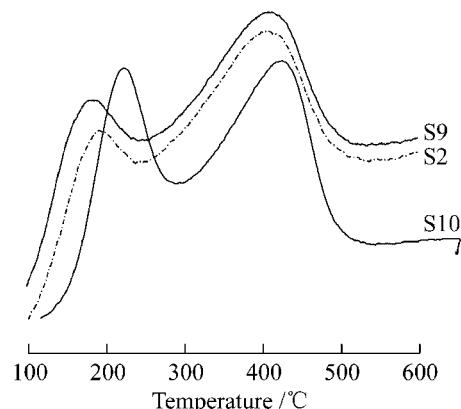


图 8 不同晶化温度和晶化时间合成 SAPO-34 分子筛的 NH₃-TPD 测试

Fig. 8 NH₃-TPD profiles of SAPO-34 prepared with different synthesis time and heating profiles

3 结 论

(1) 以 TEAOH 和 DEA 为模板剂有利于形成具有 CHA 结构的 SAPO-34,以 TEA 为模板剂会导向 SAPO-5 分子筛的形成,TMAOH 是形成具有 SOD 结构的 SAPO-20 的主要模板剂。SAPO-34 较 SAPO-5 和 SAPO-20 具有更大的比表面积和孔容积。

(2) 与 DEA 相比,TEAOH 有利于得到比表面积大、颗粒尺寸小且分布均匀的立方晶型,并具有适宜比例的强、弱酸中心;而以 DEA 为模板剂合成的 SAPO-34 具有较多的强酸中心,酸度较强。

(3) 以 TEAOH 为模板剂,当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2.02~1.35 时,减少模板剂用量,合成产物为 SAPO-34,相对结晶度减小;当 $n(\text{TEAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1.35~1.01 时,减少模板剂用量会导致 SAPO-5 与 SAPO-34 共生。

(4) 与直接、快速的升温过程相比,程序升温晶化方式更有利于晶粒的生长。

(5) 以 TEAOH 为模板剂,采取程序升温的方式制得具有微孔结构的 SAPO-34 分子筛。该分子筛在 MTO 反应中显示了优异的催化性能,甲醇转化率 100%,对低碳烯烃的选择性 83.40%,活性时间 220 min。而 SOD 结构的 SAPO-20 基本没有活性。

参考文献:

- [1] 应卫勇,曹发海,房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2004:87-99.
- [2] Marchi A J, Forment G F. Catalytic conversion of methanol into light alkenes on mordenite-like zeolites [J]. Appl Catal A:General, 1993, **94**(1): 91-106.
- [3] Chang C D, Silvestri A J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts [J]. J Catal, 1977, **47**: 249-259.
- [4] Lok B M, Messina C A, Paton R L. Silicoaluminophosphate molecular sieves: Another new class of microporous crystalline inorganic solids [J]. J Am Chem Soc, 1984, **106**: 6092-6093.
- [5] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior [J]. Micropor Mesopor Mater, 1999, **29**: 3-48.
- [6] Pastore H O, Coluccia S, Marchese L. Porous aluminophosphates: From molecular sieves to designed acid catalysts [J]. Annu Rev Mater Res, 2005, **35**: 351-395.
- [7] 胡浩,叶丽萍,应卫勇,等. 甲醇制烯烃反应机理和动力学研究进展 [J]. 工业催化, 2008, **16**(3): 18-23.
- [8] Chen D, Grønvold A, Moljord K, et al. Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Reaction network and deactivation kinetics [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, **46**: 4116-4123.
- [9] Aguayo A T, Gayubo A G, Vivanco R, et al. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins [J]. Appl Catal A: General, 2005, **283**(1-2): 197-207.
- [10] Inui T, Ishihara T, Morinaga N, et al. Olefin synthesis from methanol on a modified zeolite catalyst [J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1983, **22**: 26-30.
- [11] 刘红星,谢在库,张成芳,等. SAPO-34 分子筛研究新进展 [J]. 工业催化, 2002, **10**(4): 49-54.
- [12] Briand M, Vomscheid R, Peltre M J, et al. Influence of the choice of the template on the short- and long-term stability of SAPO-34 zeolite [J]. J Phys Chem, 1995, **99**: 8270-8276.
- [13] Popova M, Minchev C, Kanazirev V. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium [J]. Appl Catal A:General, 1998, **169**(2): 227-235.
- [14] Dumitriu E, Azzouz A, Hulea V, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent [J]. Microp Mater, 1997, **10**: 1-12.
- [15] Kvist S, Wendelbo R, Ren H. Procedure for synthesis of crystalline microporous silico-alumino-phosphates: USA, WO93/13013 [P]. 1994.
- [16] 何长青,刘中民,蔡光宇,等. 以二乙胺为模板剂合成磷酸硅铝分子筛:中国,1096496A [P]. 1994.
- [17] 刘中民,蔡光宇,何长青,等. 一种以三乙胺为模板剂的合成硅磷铝分子筛及其制备:中国,1088483A [P]. 1992.
- [18] 王秀山,王绪绪. 磷酸盐分子筛的应用前景 [J]. 石油化工, 1992, **21**(6): 425-429.
- [19] Vistad Ø B, Akporiaye D E, Lillerud K P. Identification of a key precursor phase for synthesis of SAPO-34 and kinetics of formation investigated by in situ X-ray diffraction [J]. J Phys Chem B, 2001, **105**: 12437-12447.
- [20] Travalloni L, Gomes A C. Methanol conversion over acid solid catalysts [J]. Catal Today, 2008, **133-135**: 406-412.
- [21] Lee Y J, Baek S C, Jun K W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method [J]. Appl Catal A:General, 2007, **329**(1): 130-136.