

不同加铝方式对 SAPO-34 分子筛合成及 MTO 催化性能的影响

李晓峰^{*,1} 王 平¹ 梁光华¹ 狄春雨¹ 李志宏¹ 王 龙¹ 窦 涛^{*,1,2}

(¹ 太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

(² 中国石油大学中国石油天然气集团催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 在水热合成体系中, 以三乙胺(TEA)和四乙基氢氧化铵(TEAOH)为混合模板剂, 考察了在初始凝胶形成过程中铝源的加入方式对合成 SAPO-34 分子筛及甲醇制烯烃(MTO)催化性能的影响; 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、氮气等温吸附脱附(BET)、²⁹Si 固体核磁(²⁹Si MAS NMR)、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)等方法对合成产物进行物性表征, 并研究了其在甲醇转化制烯烃(MTO)反应中的催化性能。结果表明, 随着首先加铝量的增加, 粒径有逐渐变小的趋势, 且逐渐出现板层状形貌的 SAPO-34 分子筛; 同时, 产物分子筛骨架中 Si(4Al)配位结构的数量增加, 强酸比例在逐渐增大, 且酸密度增加; 随着强酸比例和酸密度的提高, SAPO-34 分子筛在 MTO 催化反应中的寿命逐渐延长, 丙烯选择性逐渐增大而乙烯选择性逐渐减小。

关键词: SAPO-34 分子筛; 成胶; 加铝方式; 酸性; MTO

中图分类号: TQ426. 61 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)03-0450-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.070

Influence of the Manner of Adding Aluminum Source on the SAPO-34 Molecular Sieves Synthesis and the MTO Catalytic Properties

LI Xiao-Feng^{*,1} WANG Ping¹ LIANG Guang-Hua¹ DI Chun-Yu¹

LI Zhi-Hong¹ WANG Long¹ DOU Tao^{*,1,2}

(¹Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: In hydrothermal synthesis system, with triethylamine (TEA) and tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH) as the mixed template agent, the influence of the manner of adding aluminum in the preparation of the initial gel on the SAPO-34 molecular sieves synthesis and the catalytic performances of methanol to olefins(MTO) reaction was investigated. The products were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Nitrogen isothermal adsorption stripping (BET), ²⁹Si MAS NMR and NH₃-TPD. The catalytic performances of methanol to olefins (MTO) were also investigated. The results showed that the particle size of SAPO-34 molecular sieve became smaller and the cubic morphology gradually turned into sheet-like, with the increased of the first addition amount of aluminum, and the proportion of Si(4Al) species in the as-synthesized SAPO-34 increased, the amount of strong acidity and the acid density also increased. The results also showed that the lifetime of SAPO-34 molecular sieve in MTO reaction is gradually extended, the ethylene selectivity decreases and the propylene selectivity increases with the increasing of the first addition amount of aluminum source.

Keywords: SAPO-34 molecular sieve; gelling; the manner of adding aluminum source; acidic property; MTO

收稿日期: 2015-10-31。收修改稿日期: 2016-01-11。

国家重点基础研究发展规划“973”项目(No.2004CB217806)、国家自然科学基金(No.20973123)和山西省火炬计划(No.2014061002-01)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lixiaofeng6008@163.com

SAPO-34 分子筛由于其独特的孔道结构、适宜的酸性和较好的稳定性,在甲醇制烯烃(MTO)反应中表现出优异的催化活性和低碳烯烃选择性,被认为是 MTO 反应的最佳催化剂^[1-4]。近几年,SAPO-34 分子筛的合成及在 MTO 催化过程的应用研究成为分子筛研究领域的焦点,国内外已有大量的相关文献报道。

SAPO-34 分子筛主要通过水热法合成,合成过程影响因素很多,不同的铝源、模板剂及其溶胶组成、成胶、晶化过程等均会对产物的物性及催化性能产生较大影响。目前,已经公开发表的相关研究工作主要集中在不同模板剂选用^[5-7]、溶胶组成^[8-9]及晶化过程^[10-11]对 SAPO-34 分子筛合成的影响方面,以期获得 SAPO-34 分子筛合成的最佳方法。相关研究已经形成部分共识,如四乙基氢氧化铵是合成 SAPO-34 分子筛的最佳模板剂,但其价格昂贵,将其与三乙胺模板剂混合使用不仅可以降低成本,而且也保证了产品性能等。

然而,很少有人关注成胶过程,特别是配制 SAPO-34 分子筛合成溶胶时,各种物料的加料顺序变化对形成溶胶、晶化与产物性能的影响。邢爱华等^[12]考察并优化了物料投放顺序,即按照将铝源、氟化物与有机胺模板剂形成的复合模板剂先混合均匀,再依次加入磷源、硅源的加料顺序制备初始凝胶,制备的 SAPO-34 分子筛应用于 MTO 催化反应,其双烯(乙烯、丙烯)选择性较高,催化剂不易积炭失活,寿命较长。相反,李增喜等^[13]发现通过调整加料顺序,延迟铝源的加入时间,即将其它原料混合均匀后再加入铝源,制备的 SAPO-34 分子筛应用于 MTO 催化反应中能有效提高乙烯和丙烯的选择性。

针对上述不同观点及结论,本文以四乙基氢氧化铵、三乙胺为混合模板剂,设计了一系列不同加铝方式,在水热合成条件下考察了成胶过程中加铝顺序及方式对 SAPO-34 分子筛的合成及 MTO 催化性能的影响。即首先加入所需总质量 0%、40%、70%、100%的拟薄水铝石于模板剂和蒸馏水的混合液中,再陆续加入其它原料并混合均匀,最后将剩余量的拟薄水铝石加入,制备出不同的 SAPO-34 分子筛晶化前驱体初始溶胶,在水热条件下完成晶化过程。参考相关合成过程机理研究的文献^[14-15],本文尝试利用已有机理解释成胶过程中不同加铝方式如何对后期晶化及产物物性产生影响。同时,通过比较不同样品的 MTO 催化性能,选择出实验条件

下适当的加铝方式,对工业化生产具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂

拟薄水铝石,质量分数 76%,江苏省姜堰市化学助剂厂;磷酸,质量分数 85%,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硅溶胶,质量分数 25%,青岛海洋化工有限公司;四乙基氢氧化铵(TEAOH),质量分数 35%,分析纯,上海天莲精细化工有限公司;三乙胺(TEA),质量分数 99%,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 SAPO-34 分子筛的制备

采用 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{TEA}}:n_{\text{TEAOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=0.3:1.0:1.0:2.7:0.27:60$ 比例制备晶化前驱体凝胶混合物。具体成胶过程步骤:在室温下先将 TEAOH、TEA 及蒸馏水混合搅拌均匀,再加入所需总质量 0%、40%、70%、100%的拟薄水铝石(首次加铝量),充分搅拌并胶溶完全后,缓慢滴加一定量的磷酸,待磷酸添加完后搅拌均匀,然后加入一定量的硅溶胶搅拌 20 min,最后各自加入剩余量的拟薄水铝石(最后加铝量),搅拌均匀后获得初始溶胶。将初始溶胶装入高压反应釜中,于在 200 °C 条件下晶化 48 h,产物经洗涤、离心和干燥获得分子筛原粉,550 °C 焙烧 5 h 即得 H-SAPO-34 分子筛,挤压、造粒、筛分出 20~40 目的颗粒后备用。样品编号 S-1、S-2、S-3、S-4,分别表示首次加铝量为总共加铝质量的 0%、40%、70%、100%所合成的分子筛。

1.3 SAPO-34 分子筛的物相表征

采用(Rigaku D)max-2500 型 X 射线衍射仪检测产品的物相及相对结晶度,测试条件 Ni 滤波片, Cu K α 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 2θ 为 5°~35°。样品的比表面积通过美国 Micromeritics ASAP2000 型氮气物理吸附仪测定。MAS NMR 测试在 AMX-400 型核磁共振仪(Bruker 公司)上进行,²⁹Si 的共振频率为 79.49 MHz,脉冲宽度为 2 μ s(对应 $\pi/2$ 的脉冲),对应的循环延迟时间是 100 s,化学位移的参比样品为四甲基硅(TMS),样品转速频率为 4 kHz。样品的化学成分通过电感耦合等离子体分析法(ICP)在 Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 分析仪上测定。NH₃-TPD 采用天津先权 TL 5000. II 型多用吸附仪测定,活化处理后的样品在 120 °C 脉冲吸附氨至饱和,然后以 10 °C·min⁻¹

的速率升温至 550 °C, TCD 检测脱附的氨量。采用 JEOL JBM-6700F 型扫描电子显微镜观测产物的晶粒大小和形貌。

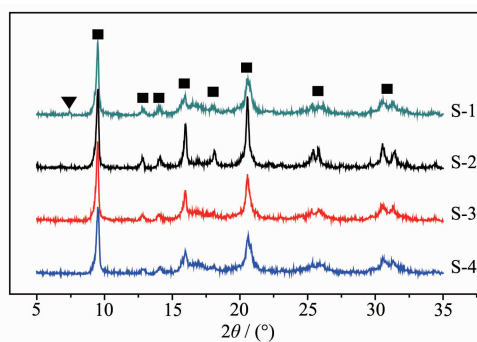
1.4 SAPO-34 分子筛的催化性能评价

MTO 反应在 10 mm×550 mm 的固定床反应器上进行, 内装催化剂 1.0 g, 反应原料为质量分数 95% 的甲醇, 常压, 空速为 3.0 h⁻¹, 反应温度 450 °C。采用气相色谱分析(GC-950, FID 检测器, Poraplot Q 色谱柱 50 m×0.32 mm×10 μm)反应产物。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

合成样品 S-1、S-2、S-3、S-4 的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 样品 S-1 的 XRD 图在 $2\theta=7.5^\circ$ 左右处出现一个杂质峰, 为 SAPO-5 分子筛的特征衍射峰, 表明首先加铝量为 0 时, 即铝源在其他所有原料混合均匀后最后全部加入, 产物样品出现杂晶, 而样品 S-2、S-3、S-4 均为纯相的 SAPO-34 分子筛, 并且, 随着首次加铝量的增加, 衍射峰的峰形变宽, 这是由于晶体粒径变小导致的, 也为其后



▼: Characteristic peak of SAPO-5; ■: Characteristic peaks of SAPO-34

图 1 不同加铝方式合成样品 S-1、S-2、S-3 和 S-4 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples S-1, S-2, S-3 and S-4 synthesized with different ways of adding aluminum source

SEM 表征结果所证实。

2.2 SEM 表征

样品 S-1、S-2、S-3 和 S-4 的 SEM 照片如图 2 所示。从样品电镜图可以看出, S-1、S-2、和 S-3 产物样品的晶粒形貌均呈立方体状, 而 S-4 样品中部分晶

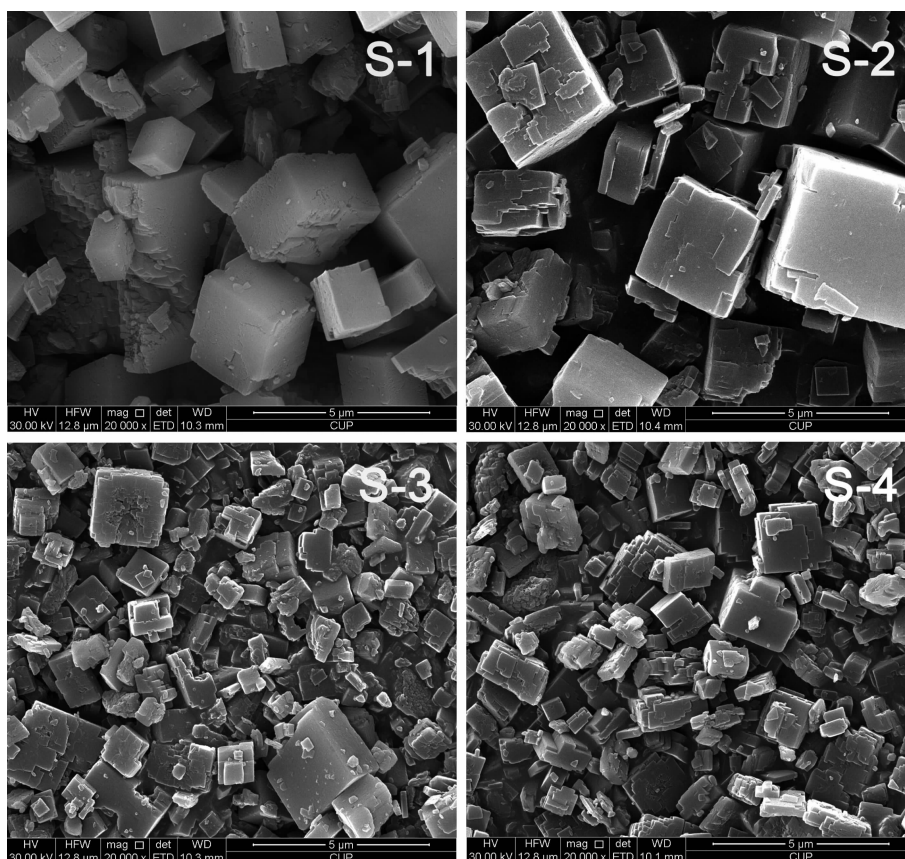


图 2 不同 SAPO-34 样品的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of different SAPO-34 samples

体形貌呈板层状,并且晶体粒径呈逐渐减小的趋势。结果表明,随着首先加铝量的增加,分子筛晶体粒径整体呈减小的趋势,且当首次加铝量为100%时,合成样品晶体形貌除立方体形貌外还出现部分板层状形貌晶粒,这可能由于随着第一次加铝量的增加,在反应成核初期反应体系中产生了更多的晶核,从而导致晶粒变小,形貌也逐渐呈板层状。

2.3 BET 与 ICP 分析

表1列出了S-1、S-2、S-3和S-4样品的比表面积、孔体积以及样品元素组成。从表1可以看出,随着首先加铝量的增加,总比表面积及外比表面积逐渐增加,这可能是因为合成产物粒径变小所致。从ICP分析结果可以看出S-1、S-2、S-3和S-4样品的元素组成相近,表明成胶过程中首先加铝量的变化对产物组成无较大影响。

2.4 ^{29}Si MAS NMR 结果

在SAPO-34分子筛合成过程中,硅原子一般以两种配位方式进入 AlPO_4 四面体骨架,一种为SM2取代机理,即1个Si原子直接取代1个P原子形成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 配位结构,从而形成酸性较强的B酸中心;另一种为SM3取代机理,即Si原子同时取代相邻的Al、P原子形成 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n=0\sim3$)配位结构,最终形成不同的强酸中心^[16-17]。

采用 ^{29}Si MAS NMR对所合成的纯相SAPO-34样品S-2、S-3、S-4的Si化学环境进行分析和比较,结果如图3所示。分析结果发现,3个样品均在化学位移 -91.2 和 -95.0 处出现了对应于 $\text{Si}(4\text{Al})$ 和 $\text{Si}(3\text{Al})$ 的较强共振吸收峰^[18],而在化学位移 -100.3 、 -104.5 、 -109.0 处分别对应 $\text{Si}(2\text{Al})$ 、 $\text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$ 的共振吸收峰相对较小,表明本研究样品晶化过程中, Si原子同时以SM2和SM3两种取代机理进入分子筛骨架,并以SM2取代方式为主。

其次,可以推测出纯相SAPO-34分子筛S-2、S-3和S-4样品骨架中存在“硅岛”形态,并且大部分“硅岛”是以小面积(5~8个硅原子)聚集形式存在。

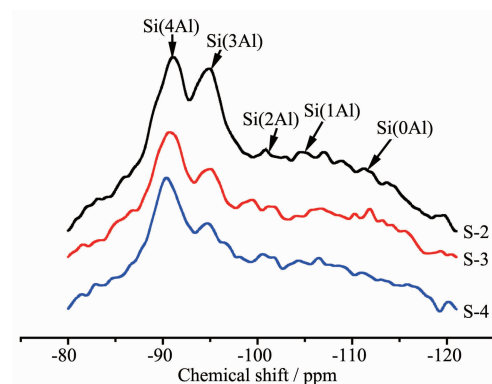


图3 不同SAPO-34样品的 ^{29}Si MAS NMR图

Fig.3 ^{29}Si MAS NMR spectra of different SAPO-34 samples

因为“硅岛”的面积越大,所包含的 $\text{Si}(0\text{Al})$ 、 $\text{Si}(1\text{Al})$ 、 $\text{Si}(2\text{Al})$ 的比例就相应增大,这与 ^{29}Si MAS NMR表征结果不符。同时,从样品的 ^{29}Si MAS NMR谱图中亦可看出,随着首次加铝量的逐渐增加,所合成的样品中 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构所占比例逐渐增加, Si原子以“硅岛”的形式存在分子筛骨架中的数量逐渐减少。

2.5 NH_3 -TPD 图

采用 NH_3 -TPD考察了不同SAPO-34分子筛催化剂表面酸性的分布,结果见图4和表2。从结果可以看出,4种样品在 220°C 和 400°C 左右分别出现弱酸中心和强酸中心的吸收峰。随着首次加铝量的

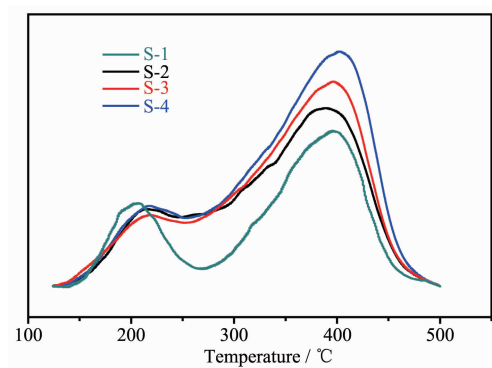


图4 不同SAPO-34样品的 NH_3 -TPD图

Fig.4 NH_3 -TPD profiles of different SAPO-34 samples

表1 不同SAPO-34样品的组成、总比表面和外比表面积

Table 1 Composition, total surface area and external surface area of different SAPO-34 samples

Sample	Molar composition (ICP)	Total surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	External surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
S-1	$\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.46}\text{O}_2$	509	30
S-2	$\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.46}\text{O}_2$	511	35
S-3	$\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.44}\text{O}_2$	528	48
S-4	$\text{Si}_{0.07}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.44}\text{O}_2$	540	57

表 2 不同 SAPO-34 样品的酸量和酸密度

Table 2 Acid amount and density of different SAPO-34 samples

Sample	Strong acid amount / (mmol·g ⁻¹)	Weak acid amount / (mmol·g ⁻¹)	Strong acid molar ratio / %	Acid density / (mmol·m ⁻²)
S-1	0.215	0.104	67.4	6.3×10 ⁻⁴
S-2	0.292	0.088	76.8	8.7×10 ⁻⁴
S-3	0.454	0.094	82.8	9.7×10 ⁻⁴
S-4	0.600	0.097	86.1	1.0×10 ⁻⁴

增加,4种样品的弱酸量变化较小,而样品强酸量却在不断增加,其中S-1样品的弱酸量最高,强酸量最低,其中原因可能不仅与骨架中硅含量有关,还应与样品中出现SAPO-5的杂晶有关。结合²⁹Si MAS NMR结果与ICP表征结果,S-2、S-3和S-4样品骨架中硅含量相近,而骨架中的硅原子是SAPO-34分子筛酸性的主要来源,骨架中的Si(4Al)结构代表一个硅原子对应一个酸性位,当骨架中形成“硅岛”后,产生Si(0Al)配位结构,这种结构的硅原子没有酸性^[9]。因而,在SAPO-34分子筛骨架硅含量相同的情况下,当硅原子更多的是以Si(4Al)配位结构而非“硅岛”存在时,说明更多的硅原子产生强酸性位,分子筛的强酸量也就增加,酸密度也相应提高。因此,随着首先加铝量的增加,合成出的SAPO-34分子筛样品骨架中Si(4Al)的比例增大,强酸量及酸密度相应增加。

2.6 机理探讨

由于SAPO-34分子筛的骨架结构是由铝氧四面体、硅氧四面体和磷氧四面体按照一定方式连接而成,在水热法合成SAPO-34分子筛过程中,SAPO-34分子筛形成过程可看作是初始凝胶中[SiO₄]⁻、[AlO₄]⁻和[PO₄]⁻3种四面体在模板剂的作用下结构重排和羟基脱水的过程。本文在通过改变加铝方式制备初始凝胶过程中,发现随着首次加铝量的增加,最后得到的初始凝胶更加均匀,这是由于当首先加入的铝源与碱性模板剂混合后,会发生化学胶溶反应,铝物种与碱性有机胺模板剂结合,具有较高的反应活性,可直接参与分子筛骨架的形成,本文在机理模型中将这部分铝原子称为“活性铝原子”。再将磷源加入混合后,也会与未反应完全的碱性有机胺模板剂反应并同样均匀分散在模板剂周围。待整个体系搅拌均匀呈凝胶状,这时再将剩余的铝源加入,这部分铝很难再与模板剂结合并均匀分散在其周围,原因是:(1)凝胶中大部分的有机胺模板剂已与首次加入的铝源和磷源结合,很难再与最后加入铝源结合;(2)整个凝胶体系pH值接近中

性,在这种较温和条件下铝很难再发生胶溶反应并均匀分散在模板剂周围。本文将不能均匀分散在模板剂周围,而以其他状态存在的不能直接参与分子筛骨架形成,将这部分铝原子统称为“惰性铝原子”。

因此,在初始溶胶中,随着第一次加入铝源的量增加,“活性铝原子”的数量也越来越多,相当于溶胶中Si/Al的比值不断减小。据文献报道^[20]绝大部分(约90%)的硅原子是直接参与晶核的形成与晶体的长大过程,并且大部分是以SM2的方式进入分子筛骨架,只有少量硅是晶化后期以取代的方式进入SAPO-34分子筛骨架,同时硅原子进入骨架的方式也随初始凝胶中硅铝比的变化而改变。所以,在SAPO-34分子筛晶体的成核和生长过程中,随着第一次加铝量的增加,“活性铝原子”的比值逐渐减小,硅物种的更加趋向分散,导致硅原子更容易单独取代磷原子进入分子筛骨架,从而形成Si(4Al)配位结构,如图5所示的SM2反应途径。相反,随着第一次加入的铝源量的减少,分子筛中形成的Si(3Al)配位结构就越多。

随着分子筛骨架的逐渐形成,反应体系的碱性增强,在高温条件下,“惰性铝原子”开始与模板剂

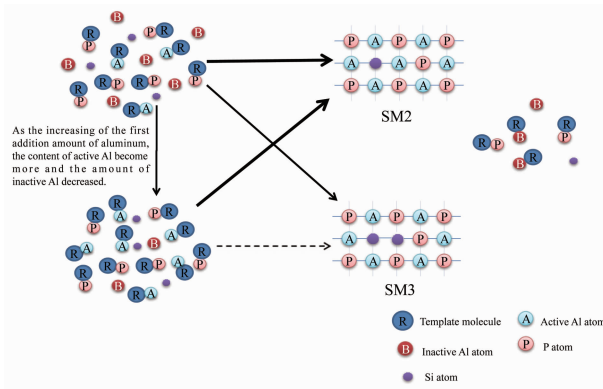


图 5 不同加铝方式 Si 进入 SAPO-34 分子筛骨架的方式及晶化过程示意图

Fig.5 Diagram of the crystallization process and the way of Si into SAPO-34 molecular sieve with different adding methods

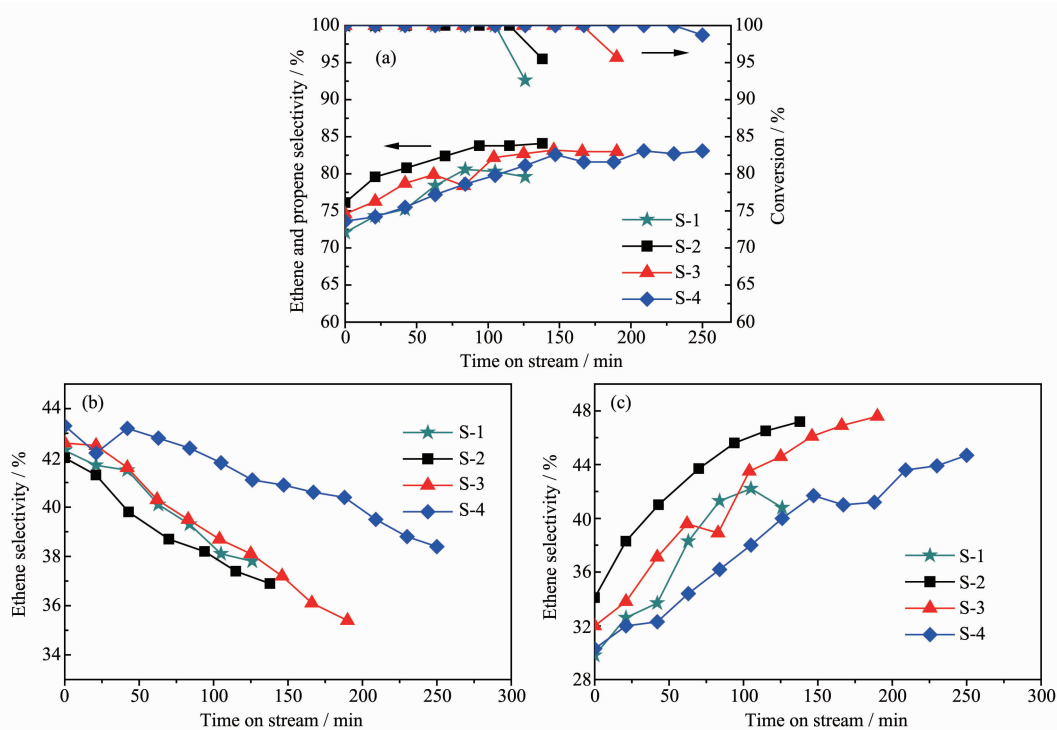
结合,转变为具有较高的反应活性的“活性铝原子”而逐渐参与分子筛骨架的生长。在反应初始溶胶中,随着首次加铝量的减少为零时,凝胶中的“活性铝原子”也减少至能够合成出纯相 SAPO-34 分子筛的最低限度,这也是分子筛样品 S-1 出现 SAPO-5 的原因。

2.7 SAPO-34 分子筛的催化性能

采用固定床反应器,在 450 °C 催化反应温度、空速为 3 h⁻¹ 条件下,对 S-1、S-2、S-3 和 S-4 分子筛样品进行 MTO 催化性能评价,分子筛催化剂的单程寿命以甲醇转化率为 100% 的持续反应时间为准,具体的 MTO 数据结果如图 6、表 3。

由图 6(a) 和表 3 可以看出,与 S-2、S-3 和 S-4 纯

相 SAPO-34 分子筛样品催化性能相比较,样品 S-1 在 MTO 催化反应过程表现出最短的反应寿命和最低的双烯(乙烯+丙烯)选择性,原因不仅由于样品本身的酸性较低,能够提供的活性位较少,也可能是样品中含少量的 SAPO-5 杂晶对 MTO 催化反应不利。然而,比较 S-2、S-3 和 S-4 三种样品的 MTO 催化反应性能发现,3 种样品的双烯选择性都能达到 83% 以上,均具有较高的低碳烯烃选择性;分子筛样品的单程寿命由短变长依次是: S-2<S-3<S-4, 样品 S-4 的催化反应寿命达到了 230 min,即随着首次加铝量的增加,分子筛样品的单程催化寿命在逐渐增加。这是由于 SAPO-34 分子筛骨架中存在的 Si(4Al) 配位结构比例增大,“硅岛”数量相应减少,催化剂



(a) Ethene and propene selectivity and the methanol conversion of the SAPO-34 samples (b) Propene selectivity of the SAPO-34 samples (c) Ethene selectivity of the SAPO-34 samples

图 6 不同 SAPO-34 样品的 MTO 反应催化性能

Fig.6 Catalytic performance of SAPO-34 samples in the MTO reaction

表 3 MTO 催化评价数据

Table 3 MTO reaction results of SAPO-34 catalysts synthesized with different methods

Sample	Composition / %								Methanol conversion / %	Lifetime / min
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅ ⁺	C ₂ =+C ₃ =		
S-1	2.6	42.2	0.9	38.1	1.6	10.9	3.7	80.3	100	105
S-2	2.1	45.6	0.7	38.2	1.2	9.3	2.9	83.8	100	126
S-3	1.9	46.1	0.8	37.2	1.1	8.9	4.0	83.3	100	168
S-4	1.5	43.6	0.8	39.5	1.5	9.6	3.5	83.1	100	230

的寿命相应的得到延长,同时晶体粒径变小,扩散路径变短,一定程度上也抑制了积碳的生成。

SAPO-34 催化剂催化 MTO 反应产物中丙烯和乙烯随时间的变化如图 6(b)和(c)所示。可以看出, MTO 反应开始后, 丙烯选择性随时间的延长而降低, 乙烯选择性随时间的延长而增加, 与 Wu 等研究结果一致^[21]。这是因为反应开始后积碳不断地在分子筛孔穴和孔道内生成和累积, 阻碍了气体产物分子的扩散, 尤其限制了具有较大分子直径的气体分子的扩散, 因为乙烯的分子直径比丙烯小, 随着反应的进行, 产物中乙烯含量相对增加, 而丙烯含量相对减少。

从图 6(b)和(c)亦可以看出, 随着首次加铝量的增加, S-2、S-3 和 S-4 分子筛样品的丙烯选择性呈总体上升的趋势, 乙烯选择性呈总体下降趋势。而 SAPO-34 分子筛在 MTO 反应中表现出的优异的低碳烯烃选择性与其自身酸性密切相关, 由 NH_3 -TPD 结果可知, S-2、S-3 和 S-4 的酸密度依次增大, 强酸量依次增加。说明在一定范围内, 具有较高的酸密度及较大的强酸比例的 SAPO-34 分子筛催化剂在 MTO 反应中有利于生成更多的丙烯, 而降低了乙烯选择性, Wilson 等^[22]的研究也获得相似的结论。

3 结 论

以 TEA、TEAOH 混合物为模板剂水热合成 SAPO-34 分子筛体系中, 通过成胶过程中改变铝源的加入方式可以合成出不同物性及 MTO 催化性能的分子筛产物, 优化的成胶过程加铝方式为首先 100%加铝, 即模板剂-铝源-磷源-硅源为最佳顺序。随着首先加铝量的增加, 粒径有逐渐变小的趋势, 且形貌由立方体状逐渐转化为板层状; 同时, 产物强酸比例在逐渐增大、酸密度增加; 随着强酸比例和酸密度的提高, SAPO-34 分子筛在 MTO 催化反应中的寿命逐渐延长, 丙烯选择性逐渐增大而乙烯选择性逐渐减小。机理分析, 随着首先加铝量的增加, 硅物种的更加趋向分散, 导致硅原子更容易单独取代磷原子以 SM2 反应途径进入分子筛骨架, 从而形成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 配位结构。

参考文献:

[1] HE Chang-Qin (何长青), LIU Zhong-Min (刘中民), CAI

Guang-Yu (蔡广宇). *J. Mol. Catal.* (分子催化), **1996**, **10**(1): 48-54

[2] Hereijgers B P C, Bleken F, Nilsen M H, et al. *J. Catal.*, **2009**, **264**(1):77-87

[3] Nawaz S, Kolboe S, Kvisle S, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**:421-427

[4] Schoenfelder H, Hinderer J, Werther J, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, **49**(24):5377-5390

[5] LIU Guang-Yu (刘广宇), TIAN Peng (田鹏), LIU Zhong-Min (刘中民). *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2012**, **33**(1):174-182

[6] Najafi N, Askari S, Halladj R. *Power Technol.*, **2014**, **254**(2): 324-330

[7] Rostami R B, Ghavipour M, Behbahani R M, et al. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2014**, **20**(2):312-318

[8] Sedighi M, Towfighi J, Mohamadizadeh A. *Power Technol.*, **2014**, **259**(2):81-86

[9] LI Jun-Fen (李俊汾), FAN Wei-Bin (樊卫斌), DONG Mei (董梅), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2011**, **32**(3):765-771

[10] Shalmani F M, Rouein H, Askari S. *Power Technol.*, **2012**, **221**(5):395-402

[11] Wu L, Liu Z, Qiu M, et al. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2014**, **111**(1):319-334

[12] XING Ai-Hua (邢爱华), ZHU Wei-Ping (朱伟平), XUE Yun-Peng (薛云鹏), et al. *CN:102285669 A*. 2011-12-21.

[13] LI Zeng-Xi (李增喜), WANG Qian (王茜), ZHANG Suo-Jiang (张锁江), et al. *CN:101559956 A*. 2009-10-21.

[14] Fjermestad T, Svelle S, Swang O. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**:2086-2095

[15] YANG Dong-Qing (杨冬青), WANG Yong-Rui (王永睿), MU Xu-Hong (慕旭宏), et al. *Sci. China Ser. B: Chem.* (中国科学:化学), **2014**, **44**(1):138-145

[16] Ashtekar S, Satyanarayana C V V, Chakrabarty D K. *Proc.-Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **1994**, **106**(3):621-628

[17] Wei Y, Zhang D, He Y, et al. *Catal. Lett.*, **2007**, **114**(1/2): 30-35

[18] Wei Y, Zhang D, Xu L, et al. *Catal. Today*, **2008**, **131**(1/2/3/4):262-269

[19] Sastre G, Lewis D W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, **94**(19):3049-3058

[20] Tan J, Liu Z, Bao X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, **53**(1):97-108

[21] Wu X, Abraha M G, Anthony R G. *Appl. Catal., A*, **2004**, **260**(1):63-69

[22] Wilson S, Barger P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **29**(1):117-126