

多级 SAPO-34 的合成及其在甲醇制烯烃反应中的催化性能

崔杏雨 王晶晶 潘 梦 宁伟巍 颜琳琳 郑家军* 李瑞丰

(太原理工大学能源化工与催化研究中心, 太原 030024)

摘要: 针对 SAPO-34 在甲醇制烯烃(MTO)催化过程中易于失活的问题, 采用水热法合成了具有不同粒径及多级孔 SAPO-34。详细研究了铝源、硅源对 SAPO-34 分子筛晶粒尺度的调控性能及二次模板剂对多级孔 SAPO-34 合成的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外(FT-IR)、N₂ 吸附-脱附、透射电子显微镜(TEM)以及 NH₃-TPD 等手段对合成的材料进行了表征。结果表明采用不同铝源可以实现对 SAPO-34 粒径的有效调控, 二次模板剂的引入可以在纳米 SAPO-34 晶粒内部创造出孔壁晶化的晶内介孔结构。在甲醇制烯烃的催化反应过程中, 大颗粒 SAPO-34 具有较高的低碳烯烃的选择性, 多级 SAPO-34 因为纳米化或介孔的引入使得微孔孔道有效缩短, 提高了其在 MTO 催化反应过程中的稳定性, 但是对低碳烯烃的选择性受到抑制, 而对油品的选择性则因为外表面积的增大而显著增加。

关键词: 纳米晶体; 多级孔; 甲醇制烯烃; 油/烯比

中图分类号: O643.32*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)02-0300-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.046

Hierarchical SAPO-34: Synthesis and Catalytic Performances in Methanol to Olefins

CUI Xing-Yu WANG Jing-Jing PAN Meng NING Wei-Wei

YAN Lin-Lin ZHENG Jia-Jun* LI Rui-Feng

(Research Centre of Energy Chemical & Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: SAPO-34 is prone to losing its activity during methanol to olefins (MTO). Hierarchical SAPO-34 with different particles size was synthesized in a hydrothermal procedure. The factors controlling the size of SAPO-34 zeolite such as aluminum species and silicon species, and the effect of secondary template on the synthesis of hierarchical SAPO-34 were investigated in details. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy (TEM), and NH₃-TPD techniques. The results displayed that the different silicon species can tailor the crystalline size effectively, Secondary template can give the as-synthesized SAPO-34 a mesopore structure with crystalline walls, which contributes to enhancing the thermostability, especially the hydrothermal stability during the MTO process. The catalytic performance of the as-synthesized SAPO-34 was investigated during the MTO, as compared with the referenced SAPO-34-R, hierarchical SAPO-34 displayed an excellent catalytic performance during the MTO by giving a prolonged catalytic life and an elevated selectivity for oil while a depressed olefins selectivity because of the shortened microporous channel length caused by the nanocrystallization or the introduced mesopore system.

Keywords: nanocrystals; hierarchical pores; methanol to olefins; oil/olefin ratios

收稿日期: 2017-07-11。收修改稿日期: 2017-08-31。

国家自然科学基金委-中石化联合基金(重点支持项目 No.U1463209)、国家自然科学基金(No.21371129, 21376157)和中国石油化工股份有限公司(No.116050)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhengjiajun@tyut.edu.cn

0 引言

SAPO-34 在甲醇制烯烃 (MTO, methanol to olefins)过程中具有良好的催化性能,例如对低碳烯烃具有较高的选择性^[1-5]。但是,其较小的微孔孔道 (0.40~0.45 nm) 会限制反应分子特别是产物分子在微孔孔道中的传输速率。在 MTO 反应过程中,伴随产生较大的产物分子(如油品)在 SAPO-34 微孔孔道中传输、扩散阻力较大,长的扩散路径(起源于较大的晶粒尺寸)使得 SAPO-34 在 MTO 反应过程中易于结焦失去活性^[6-7]。制备多级 SAPO-34,如具有晶内介孔结构和小晶粒尺寸的 SAPO-34 是解决其在 MTO 催化反应过程中存在扩散限制及由此所导致的积碳和失活问题的重要手段^[4,5,8-12]。

本文基于通过缩短微孔孔道来改善 MTO 催化过程中 SAPO-34 孔道内的扩散限制,在水热合成的基础上,通过改变硅源、铝源和加入不同二次模板剂等条件下制备了不同粒径和引入晶内介孔结构的多级 SAPO-34,并研究了具有不同粒径和酸性能的 SAPO-34 用于甲醇制烯烃反应过程中的催化性能,并详细探讨了因纳米化或介孔引入对催化剂上 MTO 反应过程中的油品/烯烃的调节性能。

1 实验方法

1.1 药品

异丙醇铝、四乙基氢氧化铵,分析纯,上海才瑞化工科技有限公司;氢氧化铝,分析纯,天津市化学试剂三厂; γ - Al_2O_3 ,分析纯,淄博美亚新材料技术有限公司;拟薄水铝石,工业品;磷酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硅溶胶,工业品,青岛海洋试剂厂;气相二氧化硅,工业品,Degussa®;白炭黑,工业品,山西同德化工股份有限公司;蒸馏水,自制;F-127、P-123,分析纯,Sigma-Aldrich 公司。

1.2 多级 SAPO-34 的合成

在烧杯中依次加入模板剂、铝源和蒸馏水,搅拌均匀后缓慢地加入硅源,继续搅拌一段时间后再加入磷酸,继续搅拌后将得到的硅铝凝胶混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中并于 180 °C 的恒温烘箱内晶化 5 d。随后取出冷却并清洗至中性后在 90 °C 烘箱中干燥一夜,干燥后的样品在 550 °C 空气气氛中焙烧 6 h,分别记为 SAPO-34-*xa*、SAPO-34-*ys*、SAPO-34-*zt*,其中 *a*, *s* 和 *t* 分别代表铝、硅和模板剂;*x*, *y* 和 *z* 分别表示不同的铝、硅物种和二次模板剂种类。不同 SAPO-34 详细合成条件分别见表 1、表 2 和表 3。

表 1 不同铝源 SAPO-34-*xa* 制备条件

Table 1 Synthesis conditions of SAPO-34-*xa* with different Al-species

Raw material	SAPO-34-Pa	SAPO-34-Aa	SAPO-34- γ a	SAPO-34-Oa
Al-species	2.8 g pseudo-boehmite	3.0 g $\text{Al}(\text{OH})_3$	2.0 g γ - Al_2O_3	7.9 g $\text{Al}(\text{OPri})_3$
V_{TEAOH} / mL	45.3	45.3	45.3	45.3
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ / mL	10.5	10.5	10.5	10.5
m_{Aerosil} / g	1.16	1.16	1.16	1.16
$V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ / mL	5.3	5.3	5.3	5.3

TEAOH: tetraethylammonium hydroxide; $\text{Al}(\text{OPri})_3$: aluminium isopropoxide.

表 2 不同硅源 SAPO-34-*ys* 制备条件

Table 2 Synthesis conditions of SAPO-34-*ys* with different Si-species

Raw material	SAPO-34-Ls	SAPO-34-Ss	SAPO-34-As
$m_{\text{Al}(\text{OPri})_3}$ / g	7.9	7.9	7.9
V_{TEAOH} / mL	45.3	45.3	45.3
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ / mL	8.2	10.5	10.5
Si-species	2.3 mL Ludox (40% in weight)	1.16 g silica	1.16 g aerosil
$V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ / mL	5.3	5.3	5.3

表 3 二次模板合成样品 SAPO-34-zt 制备条件

Table 3 Synthesis conditions of SAPO-34-zt with different secondary template

Raw material	SAPO-34-R	SAPO-34-Ct	SAPO-34-Ft	SAPO-34-Pt
$m_{\text{pseudo-boehmite}} / \text{g}$	6.82	2.8	2.8	2.8
Secondary template	—	0.5 g CTAB	0.5 g F127	0.5 g P123
SDA	8.54 mL morpholine	45.3 mL TEAOH	45.3 mL TEAOH	45.3 mL TEAOH
$V_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL}$	46.38	8.2	8.2	8.2
Si-species	2.25 g aerosol	2.3 mL ludox	2.3 mL ludox	2.3 mL ludox
$V_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{mL}$	6.4	5.3	5.3	5.3

SDA: structure directing agent; CTAB: cetyltrimethylammonium bromide; F127: tri-block copolymer of F127; P123: poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol).

1.3 催化剂表征

NH_3 -TPD 在天津先权公司 TP-5076 型全自动程序升温化学吸附仪上进行。100 mg 样品置于石英管中,先用 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的载气(He)进行吹扫,样品随后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 3 h,再降至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$,通入 $V_{\text{NH}_3}:V_{\text{He}}=15:85$ 混合气, $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,吸附 30 min,然后切换为纯 He 吹扫,待基线平稳后,以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$,TCD 检测器检测 NH_3 的脱附量;氮气吸附-脱附试验在美国康塔(Quantachrome)公司的 Quantachrome Quadrasorb S 型物理吸附仪上进行,测定样品的比表面积、孔径和孔结构;X 射线衍射于日本岛津公司 LabX XRD-6000 型全自动旋转靶 X 射线衍射仪上进行,Cu $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$),Ni 滤波,40 kV,30 mA, $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速度,步长 0.01° ,扫描范围为 $5^\circ \sim 35^\circ$;红外扫描采用日本岛津公司 FT-IR 8400 型红外光

谱仪,采用与溴化钾粉末混合制片的方法制得样品片剂;样品的形貌和介孔结构分别采用 S-4800 扫描电镜和 JEM-2100F 透射电镜进行分析测试。

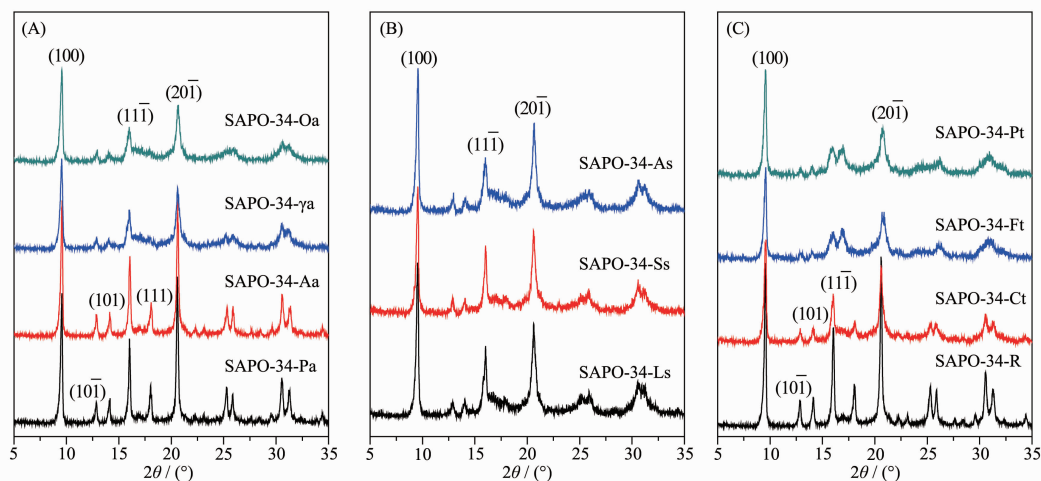
1.4 催化反应

甲醇制烯烃反应在常压微反装置上进行。利用压片机在 3~5 MPa 压力下压片,然后破碎,随后过筛得到 20~40 目的催化剂颗粒。取 200 mg 催化剂样品装入石英反应管中,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下、 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 气流中活化 2 h,随后恒温在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$,微量进样泵进样,空速为 1.0 h^{-1} ,气相色谱进行在线分析(氢火焰检测器,毛细管柱,HP-PLOT/Q;30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 40 μm)。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

图 1 是不同配比(表 1~3)合成的 SAPO-34 的



(A) SAPO-34-xa; (B) SAPO-34-ys; (C) SAPO-34-zt

图 1 合成样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the synthesized samples

XRD 图。由图 1(A)可知采用异丙醇铝、 γ - Al_2O_3 、氢氧化铝和拟薄水铝石 4 种铝源在前述的合成条件下均可以获得 SAPO-34。参比样品 SAPO-34-R 特征衍射峰极为尖锐,采用异丙醇铝和 γ - Al_2O_3 作为铝源获得的样品在 $2\theta=20.62^\circ$ 处的特征衍射峰较采用氢氧化铝和拟薄水铝石作为铝源得到的样品对应的特征衍射峰有明显的宽化现象,这说明异丙醇铝和 γ - Al_2O_3 作为铝源获得样品中 SAPO-34 的晶粒粒径较小^[5,13]。图 1(A)还表明与采用异丙醇铝和 γ - Al_2O_3 作为铝源合成的样品相比,以拟薄水铝石和氢氧化铝作为铝源合成的样品的(111)晶面衍射峰强度则大幅度增强,铝源不同,在晶化过程中它们进入分子筛骨架的行为和能力亦不同,导致分子筛的结晶度与不同晶面的生长均存在差异^[14]。由图 1(B)可见在铝源和其他条件相同的情况下,均可以得到 SAPO-34 分子筛,不同样品的 XRD 图没有明显差异;图 1(C)表明二次模板剂的加入不影响 SAPO-34 的合成,且二次模板剂加入后,样品 SAPO-34-Pt 和 SAPO-34-Ft 较 SAPO-34-Ct 在 $2\theta=20.62^\circ$ 处的特征衍射峰也出现明显宽化现象。

图 2 为合成的 SAPO-34 样品的 FT-IR 图。490 cm^{-1} 处是四面体的 T-O 弯曲振动峰,637 cm^{-1} 处为双六元环振动峰,720 cm^{-1} 处为 P-O 或 Al-O 对称伸缩振动峰,1 097 cm^{-1} 为 O-P-O 非对称振动峰^[15]。图 2 表明所合成样品均具有 SAPO-34 分子筛的骨架

特征。图 2(C)还表明,二次模板剂加入后并未影响和改变 SAPO-34 分子筛的骨架特征。1 000~1 100 cm^{-1} 处振动峰的位置常用来辨识沸石骨架硅铝比或磷硅比。由图 2(A)~(C)可知,不同条件下合成的样品位于 1 000~1 100 cm^{-1} 处振动峰位置存在明显差异,表明合成的样品可能具有不同的磷硅比或硅铝比。在 SAPO-34 晶化过程中,不同的硅源或者铝源进入 SAPO-34 骨架的能力有所不同^[14],直接导致了其骨架磷硅比或硅铝比差异。

图 3 为合成的 SAPO-34 样品的 SEM 图。参比样品 SAPO-34-R 为边长约 10 μm 的立方块,以拟薄水铝石和氢氧化铝为铝源合成的样品 SAPO-34-Pa 和 SAPO-34-Aa 为边长约 500 nm 的立方块,其中 SAPO-34-Aa 样品表面较为粗糙;而以 γ - Al_2O_3 和异丙醇铝为铝源得到的样品 SAPO-34- γa 和 SAPO-34-Oa 整体为边长 1 μm 的立方多晶聚集体,这些多晶聚集体进一步分别由大约 200 nm 和 350 nm 的初级纳米薄片构成。不同硅源对 SAPO-34 形貌影响不太明显,在前述条件下合成的 SAPO-34 样品宏观上为边长 1~3 μm 的多晶立方块,这些多晶立方块进一步由 200~350 nm 的初级纳米粒子组成。前述的 XRD 和 FT-IR 结果表明二次模板剂的加入并不影响 SAPO-34 的形成,但是图 3 表明,二次模板剂的加入影响 SAPO-34 样品的形貌,样品颗粒既不是如 SAPO-34-Aa 和 SAPO-34-Pa 那样相互分离的单晶立方颗粒,也不是如 SAPO-34- γa 和 SAPO-34-

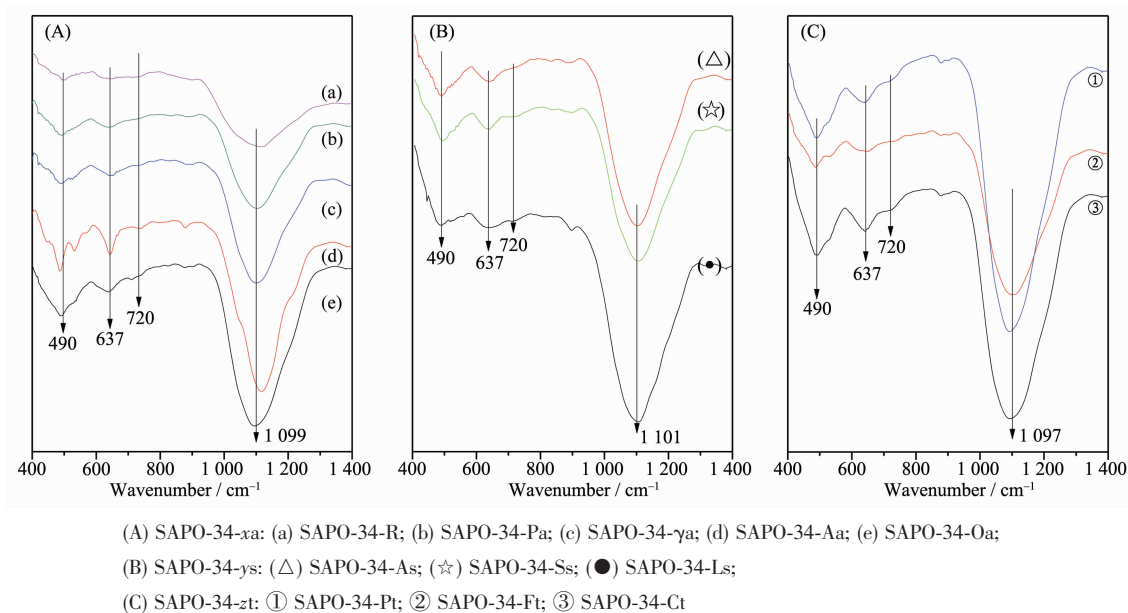


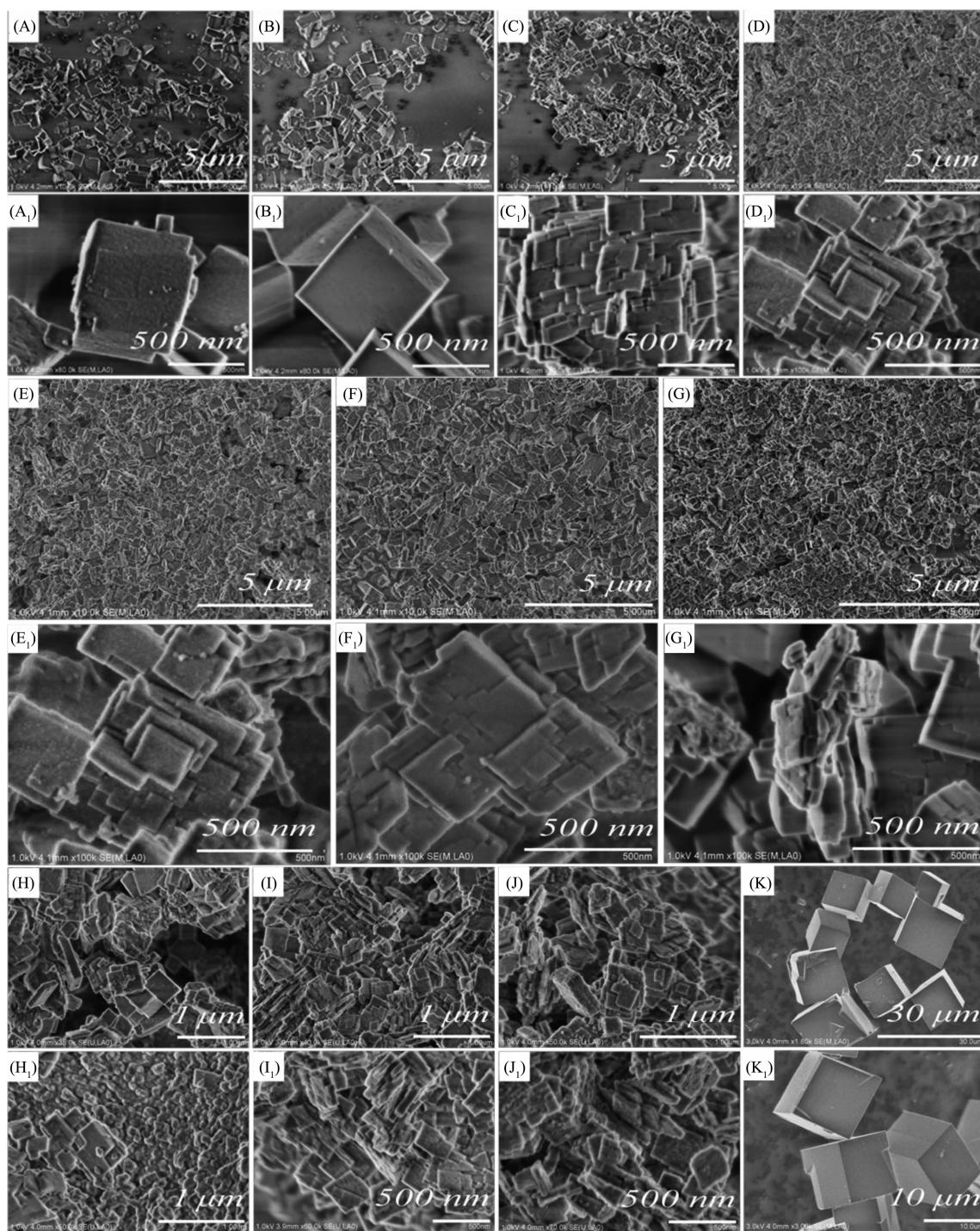
图2 SAPO-34 样品的 FT-IR 图

Fig.2 FT-IR patterns of SAPO-34 samples

Oa 那样由初级纳米粒子构成的相互分离的多晶聚集颗粒。图 3H~J 表明加入二次模板剂后得到的样品为 200~400 nm 的片状晶粒, 这些片状纳米晶粒无序堆积或粘连在一起形成“整块”, 且组成“整

块”的初级纳米粒子的表面极为粗糙。

图 4 为合成的 SAPO-34 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔分布图。参比样 SAPO-34-R 为典型的“Ⅰ”型等温线, 表明其为典型的微孔材料。样品 SAPO-34-



(A), (A₁) SAPO-34-Pa; (B), (B₁) SAPO-34-Aa; (C), (C₁) SAPO-34-γa; (D), (D₁) SAPO-34-Oa; (E), (E₁) SAPO-34-As; (F), (F₁) SAPO-34-Ls; (G), (G₁) SAPO-34-Ss; (H), (H₁) SAPO-34-Ct; (I), (I₁) SAPO-34-Ft; (J), (J₁) SAPO-34-Pt; (K), (K₁) SAPO-34-R

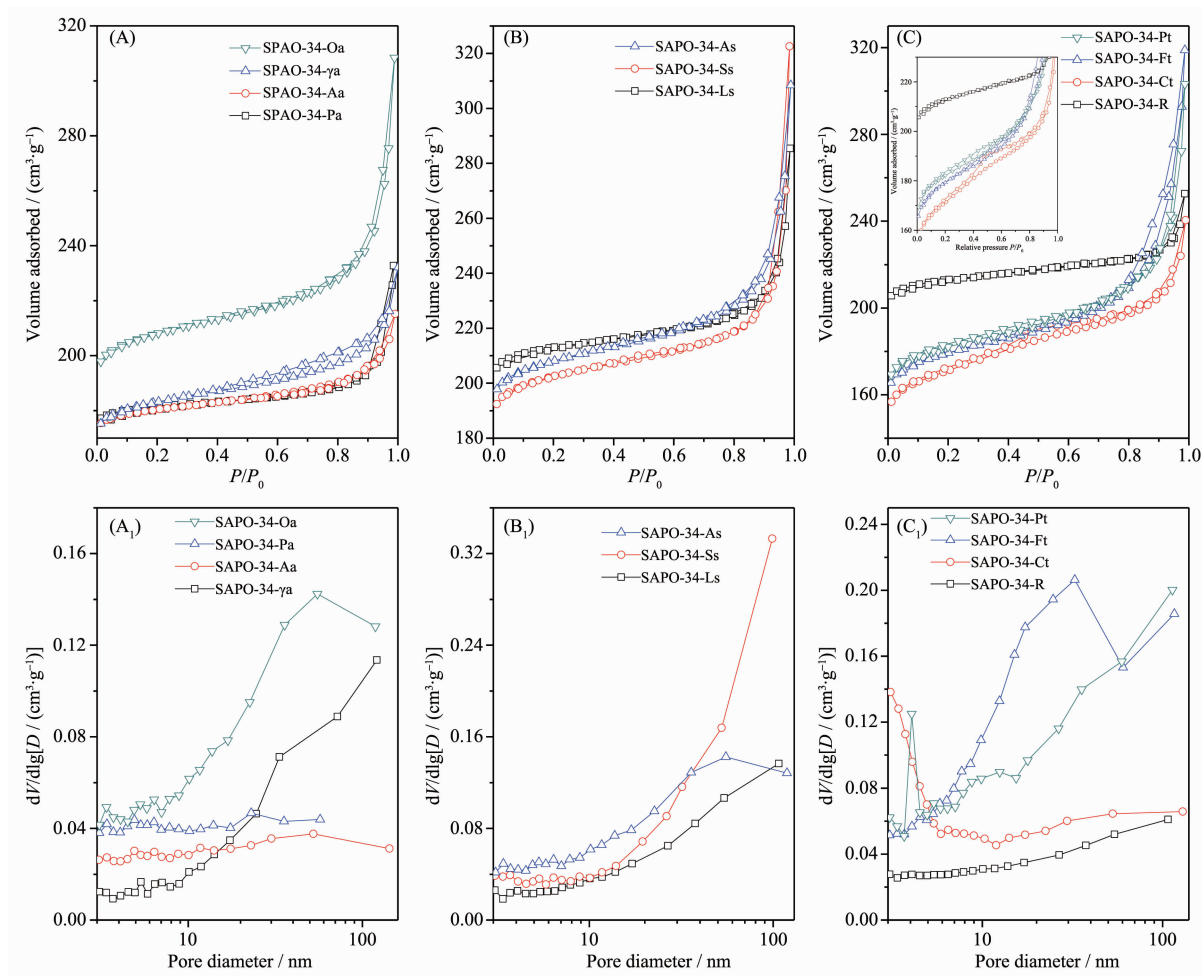
图 3 样品的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of the samples

Oa、SAPO-34-Ss、SAPO-34-Pt 和样品 SAPO-34-Ft 等在 $P/P_0=0.8$ 以后氮气的吸附量出现激增现象,可归结于样品中纳米粒子之间因晶粒堆积而形成的介孔结构^[4-5,13];加入二次模板剂后的样品 SAPO-34-Pt 和 SAPO-34-Ft 在 $P/P_0=0.35$ 之后存在明显的滞后环(图 4(C)插图),可以归结于因二次模板剂的引入在晶粒中创造出的晶内介孔结构^[16-17]。对应的 BJH 孔分布曲线表明以拟薄水铝石和氢氧化铝为铝源合成的 SAPO-34-Pa 和 SAPO-34-Aa 与参比样 SAPO-34-R 具有相似的孔分布;而样品 SAPO-34-Oa、SAPO-34- γ a、SAPO-34-Ss 和 SAPO-34-Ls 等存在较为宽泛的介于介孔和大孔之间的孔分布;二次模板剂的加入使得样品 SAPO-34-Ct 具有在 3~5 nm 之间较窄的孔分布,而样品 SAPO-34-Ft 的介孔分布主要集中在 10~40 nm 之间。

表 4 是 SAPO-34 样品的孔结构参数,参比样

SAPO-34-R 具有最高的微孔面积和最高的微孔容积,这归结于其较大的晶粒尺寸和样品较高的结晶度。合成的 SAPO-34-xa 和 SAPO-34-ys 系列样品微孔面积和微孔容积都有不同程度减少,同时外表面积和介孔容积出现不同程度增加。二次模板剂的引入降低了 SAPO-34 的微孔面积,但是显著增加样品的外表面积和介孔容积。纳米多晶聚集体和多级孔如 SAPO-34-Oa 和 SAPO-34-Ft 的微孔特征受到显著削弱应归结于其晶粒纳米化或者介孔结构的引入,从而导致其微孔孔道的有序性被削弱^[18-19],直接结果就是导致其微孔面积和微孔容积等微孔特性明显减弱。上述结果表明合成的 SAPO-34-Oa、SAPO-34- γ a、SAPO-34-Ss、SAPO-34-Ls 和 SAPO-34-Ft 等样品不仅具有 SAPO-34 分子筛自身的微孔,还具有初级纳米晶粒堆积形成的晶粒间的二次介(大)孔结构和因为二次模板剂的引入形成的晶粒内部



(A), (A₁) SAPO-34-xa; (B), (B₁) SAPO-34-ys; (C), (C₁) SAPO-34-zt

图 4 SAPO-34 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔分布图

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of SAPO-34

表 4 SAPO-34 样品的孔结构参数

Table 4 Pore structure parameters of SAPO-34 samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SAPO-34-Oa	832	770	62	0.30	0.17
SAPO-34- γ a	733	681	52	0.26	0.10
SAPO-34-Aa	723	688	35	0.27	0.06
SAPO-34-Pa	730	703	27	0.27	0.08
SAPO-34-As	826	762	64	0.30	0.18
SAPO-34-Ss	807	749	58	0.29	0.21
SAPO-34-Pt	715	635	80	0.25	0.22
SAPO-34-Ft	711	620	91	0.24	0.25
SAPO-34-Ct	678	564	114	0.21	0.17
SAPO-34-R	821	805	16	0.31	0.02

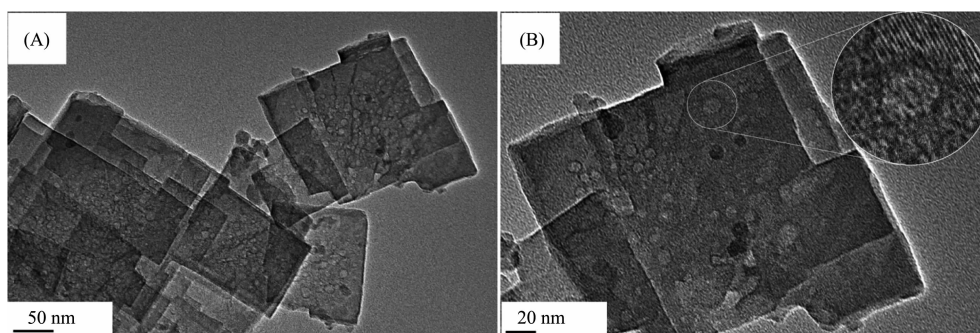


图 5 SAPO-34-Ft 的透射电镜图

Fig.5 TEM images of the SAPO-34-Ft

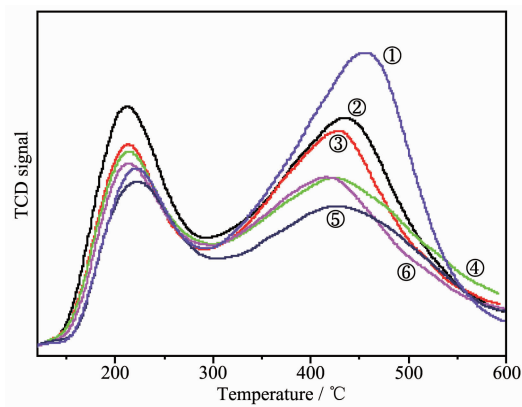
的介孔结构,表明合成的 SAPO-34 为典型的多级孔沸石分子筛材料。

关于多孔材料的合成一直是沸石分子筛领域的研究热点,但是,迄今为止,已获得孔壁晶化的介孔结构的文献鲜有报道。图 5 为样品 SAPO-34-Ft 的 TEM 图,图 5(A)表明样品 SAPO-34-Ft 由 100~200 初级纳米的晶粒构成,且在初级纳米晶粒上存在众多的 10~20 nm 介孔结构,这与前述的氮吸附观察结果是一致的;图 5(B)还表明这些介孔结构的孔壁为晶体,且介孔结构与孔壁微孔连接贯通。上述结果表明二次模板的加入在 SAPO-34 晶粒上引入了大量的孔壁晶化的晶内介孔结构,而孔壁晶化对于提高孔结构的热和水热稳定性是十分重要的^[5]。

图 6 是样品的 NH_3 -TPD 图,所有样品都存在两个介于 150~300 $^{\circ}\text{C}$ 和 300~550 $^{\circ}\text{C}$ 之间的脱附峰,分别对应 SAPO-34 样品中的弱酸位和强酸位^[13]。图 6 表明几种催化剂的弱酸酸位的强度和酸量较为接近,而强酸量和酸强度存在显著差异,参比催化剂 SAPO-34-R 具有最高的强酸酸量和最强的酸强度,不同催化剂的强酸量具有如下顺序:SAPO-34-R>

SAPO-34-Pa > SAPO-34-Aa > SAPO-34- γ a > SAPO-34-As > SAPO-34-Ft。

不同催化剂的酸量存在显著区别的原因一方面应归结于不同的骨架组成。前述的红外表征结果表明合成的 SAPO-34 具有不同的磷硅比或硅铝比。这是因为在沸石合成过程中,不同的硅源或者铝源



① SAPO-34-R; ② SAPO-34-Pa; ③ SAPO-34-Aa; ④ SAPO-34- γ a; ⑤ SAPO-34-Ft; ⑥ SAPO-34-As

图 6 SAPO-34 的 NH_3 -TPD 图Fig.6 NH_3 -TPD of SAPO-34 samples

具有不同的活性, 导致其进入骨架的能力有所不同^[14]; 另一方面, 不同催化剂的酸量差异可能还与其微孔特征(尤其是微孔面积)有关系。由表 4 可知上述催化剂的微孔面积有如下关系: SAPO-34-R($805 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > SAPO-34-Pa ($703 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > SAPO-34-Aa($688 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > SAPO-34- γ a ($681 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) > SAPO-34-Ft($620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 这与催化剂的酸量顺序基本一致。

2.2 催化评价

图 7 是不同 SAPO-34 用于甲醇制烯烃反应中转化率随时间变化曲线图。甲醇在不同催化剂上的初始转化率几乎一致, 然而参比催化剂 SAPO-34-R 的稳定性较差, 50 min 以后其活性由 100% 下降到约 55%, 而其它催化剂的稳定性以不同程度增加。与参比催化剂 SAPO-34-R 相比, SAPO-34-Aa、SAPO-35-As 和 SAPO-34-Ft 等催化剂稳定性提高一方面应归结于催化剂中 SAPO-34 晶粒纳米化或者介孔孔道引入^[4,5,13]的结果(图 3 和图 5); 另一方面, 应该归结于催化剂中较弱的酸强度和较低的酸量, 特别是受到削弱的强酸酸量(图 6)。纳米化或者介孔

孔道的引入导致催化剂的微孔孔道被有效缩短, 孔口数目显著增多^[19], 这不仅有利于反应物和产物的快速扩散^[13], 同时也有利于积碳前驱体从微孔孔道中逸出^[20,21], 避免催化剂快速失活。所有催化剂中 SAPO-34-Ft 具有最高的稳定性, 高稳定性的存在不仅得益于它较弱的强酸位, 更得益于多孔结构尤其是孔壁晶化的介孔结构(图 5)的引入。甲醇脱水过程中会有大量的水产生, 孔壁晶化对于提高孔结构的热稳定性特别是水热稳定性是十分重要的^[5]。

表 5 为不同催化剂在 MTO 催化反应中的产物分布情况。参比催化剂上的低碳烯烃(乙烯和丙烯)的选择性为 80.46%, 而 SAPO-34-Aa 上乙烯和丙烯的选择性为 81.83%, 稍高于参比催化剂, 但是催化剂的稳定性得以大大提高。与 SAPO-34-R 相比, SAPO-34-Aa 催化剂上较高的低碳烯烃特别是较高的乙烯的选择性的原因主要在于它较低的酸量和酸强度^[22]。从对油的选择性看, SAPO-34As 和 SAPO-34-Ft 上的油的选择性分别为 45.73% 和 49.21%, 远高于其他催化剂。图 8 为不同催化剂上烯烃和油的

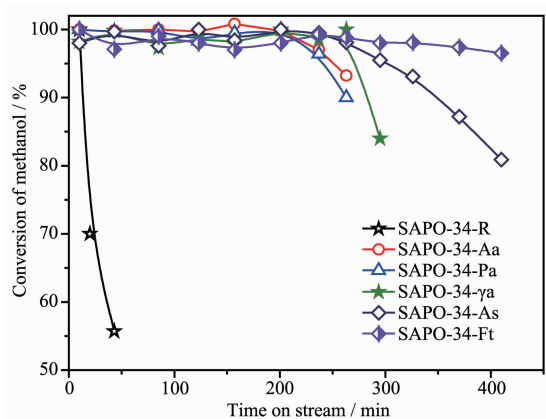


图 7 不同催化剂上 MTO 反应随时间变化曲线

Fig.7 Time on stream of MTO over different catalysts

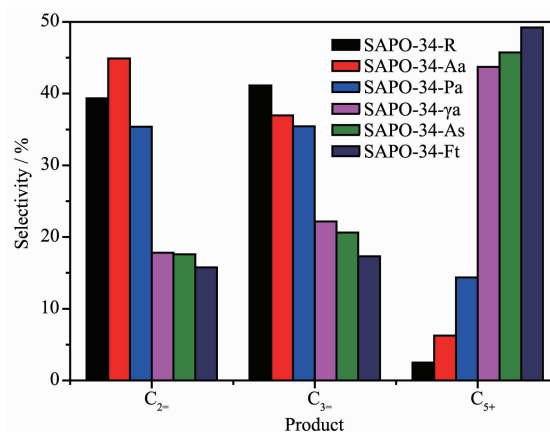


图 8 不同催化剂上产物油-烯比

Fig.8 Oil-olefin ratio in products over different catalysts

表 5 不同 SAPO-34 催化剂上甲醇脱水过程中产物的选择性

Table 5 Selectivity of products during the MTO over the different catalysts

Sample ^a	Conversion / % ^b	Selectivity / % ^②				
		C ₁ +C ₂	C ₂ +	C ₃ +	C ₄	C ₅ +
SAPO-34-R	100	11.29	39.33	41.13	5.72	2.50
SAPO-34-Pa	100	1.36	35.38	35.43	13.45	14.37
SAPO-34-Aa	100	1.70	44.88	36.95	10.20	6.25
SAPO-34- γ a	100	8.59	17.82	22.17	7.68	43.72
SAPO-34-As	100	7.44	17.59	20.63	8.59	45.73
SAPO-34-Ft	100	8.38	15.78	17.32	9.30	49.21

^aReaction conditions: temperature: 450 °C, the space velocity: 1.0 h⁻¹; ^bMolar fraction

选择性直方图。结合表 5、图 3 和图 8 可见,粒径减小或者说催化剂的外表面的增大有助于提高催化剂对油的选择性,但是催化剂上烯烃的选择性会受到抑制。晶粒减小一方面缩短了微孔孔道,另一方面产生了较多堆积介孔(表 4)。介孔结构引入可能有利于低碳烯烃的聚合,形成更大尺寸的中间体,提高了对油品的选择性。

3 结 论

本文采用水热合成的方法,通过改变硅源、铝源制备了不同粒径的 SAPO-34,通过加入二次模板剂制备了孔壁晶化的多级孔 SAPO-34。甲醇制烯烃催化反应表明较大的晶粒尺寸有助于提高低碳烯烃的选择性,而晶粒粒径减小或者多级孔结构的引入导致催化剂微孔孔道被有效缩短有助于提高催化剂的稳定性,但是抑制烯烃的形成。外表面积增大有助于提高产物中油品的选择性,合成的 SAPO-34 用于 MTO 中可以有效调节产物中的油-烯比,是一种潜在的高效 MTO 或 MTG 催化剂。

参考文献:

- [1] Van Speybroeck V, De Wispelaere K, Van der Mynsbrugge J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(21):7326-7357
- [2] Goeppert A, Czaun M, Jones J P, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(23):7995-8048.
- [3] Haw J F, Song W, Marcus D M, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2003**,**36**(5):317-326
- [4] Hirota Y, Murata K, Miyamoto M, et al. *Catal. Lett.*, **2010**, **140**(1/2):22-26
- [5] Li Z B, Martínez-Triguero J, Yu J H, et al. *J. Catal.*, **2015**, **329**:379-388
- [6] Liang J, Li H, Zhao S, et al. *Appl. Catal.*, **1990**,**64**:31-40
- [7] YUAN Cui-Yu(袁翠峪), WEI Ying-Xu(魏迎旭), LI Jin-Zhe(李金哲), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33**(2):367-374
- [8] Xi D, Sun Q, Xu J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(42): 17994-18004
- [9] Serrano D P, Pizarro P. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**(9):4004-4035
- [10] LIU Zhi-Cheng(刘志成), WANG Yang-Dong(王仰东), XIE Zai-Ku(谢在库). *Chemical Reaction Engineering and Technology*(化学反应工程与工艺), **2013**,**29**(5):385-391
- [11] Mei C, Wen P, Liu Z, et al. *J. Catal.*, **2008**,**258**(1):243-249
- [12] Van Donk S, Janssen A H, Bitter J H, et al. *Catal. Rev.*, **2003**,**45**(2):297-319
- [13] Zheng J J, Zhang H Y, Liu Y J, et al. *Catal. Lett.*, **2016**, **146**:1457-1469
- [14] LIANG Guang-Hua(梁光华), DI Chun-Yu(狄春雨), WNAG Long(王龙), et al. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*(石油学报石油加工), **2014**,**30**(5):885-890
- [15] Duan C, Zhang X, Zhou R, et al. *Catal. Lett.*, **2011**,**141**: 1821-1827
- [16] Groen J C, Zhu W, Brouwer S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(2):355-360
- [17] Cho K, Cho H S, De Menorval L C, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(23):5664-5673
- [18] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. *Langmuir*, **2005**,**21**:504-507
- [19] Mintova S, Gilson J P, Valtchev V. *Nanoscale*, **2013**,**5**(15): 6693-703
- [20] Martínez A, Peris E, Derewinski M, et al. *Catal. Today*, **2011**,**169**(1):75-84
- [21] Wang X, Li Y, Luo C, et al. *Rsc Adv.*, **2013**,**3**(18):6295-6298
- [22] Gamero M, Aguayo A T, Ateka A, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**,**54**(32):7822-7832