

## SAPO-18 分子筛晶化机理及其甲醇制烯烃性能

郭云鸦<sup>1</sup> 梁光华<sup>2</sup> 张燕挺<sup>2</sup> 何祖光<sup>1</sup> 梁亚凝<sup>2</sup> 李 宁<sup>2</sup> 李晓峰<sup>\*,1</sup> 窦 涛<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> 太原理工大学化工学院, 精细化工研究所, 太原 030024)

(<sup>2</sup> 太原大成环能化工技术有限公司, 太原 030024)

**摘要:** 分别以拟薄水铝石、硅溶胶、磷酸为铝源、硅源、磷源, *N,N*-二异丙基乙胺为模板, 采用水热法制备出不同晶化时间下的 SAPO-18 分子筛。采用 X 射线衍射(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)、氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)、固体核磁共振(<sup>29</sup>Si MAS NMR, <sup>27</sup>Al MAS NMR)、傅里叶红外(FT-IR)等对不同晶化时间下的产物进行表征以及甲醇制烯烃(MTO)催化性能检测。表征结果结合 MTO 催化反应性能表明: 水热体系下 SAPO-18 分子筛生长过程可分为 3 个阶段: 晶化初期(≤2 h), 快速生长期(6~12 h), 生长稳定期(1~3 d)。其中, 在晶化初期只有极少量的硅进入 Al(PO)<sub>4</sub> 类中间体; 此后为快速生长期, 硅原子进入 Al(PO)<sub>4</sub> 类中间体及 SAPO-18 晶体取代磷、铝原子, 以 SM II 机制为主, SM III 机制为辅; 在生长稳定期 2 种取代机制主次发生了变化。

**关键词:** SAPO-18; 晶化机理; 水热合成; 甲醇制烯烃

中图分类号: O643.36; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)02-0185-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.044

## Crystallization Mechanism and Performance in Methanol to Olefins Reaction of SAPO-18 Molecular Sieve

GUO Yun-Ya<sup>1</sup> LIANG Guang-Hua<sup>2</sup> ZHANG Yan-Ting<sup>2</sup> HE Zu-Guang<sup>1</sup>

LIANG Ya-Ning<sup>2</sup> LI Ning<sup>2</sup> LI Xiao-Feng<sup>\*,1</sup> DOU Tao<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Fine Chemical Engineering, Chemical Engineering Institute, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(<sup>2</sup> Taiyuan Dacheng Huaneng Chemical Co. Ltd., Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** SAPO-18 molecular sieves with the different crystallization times were prepared by hydrothermal method, which respectively taking the *pseudo*-boehmite, silica sol and phosphoric acid as the aluminum source, silicon source, phosphorus source, and *N,N*-diisopropylethylamine as the template. The samples at different crystallization times and its MTO (methanol to olefins) catalytic performance were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), NH<sub>3</sub>-TPD, <sup>29</sup>Si MAS NMR, <sup>27</sup>Al MAS NMR, FT-IR and other methods. The characterization results combined with the catalytic performance of MTO indicated that the growth process of SAPO-18 molecular sieve in the hydrothermal system could be divided into three stages: initial crystallization (≤2 h), rapid growth (6~12 h) and stable growth (1~3 d). In the early stage of crystallization, only a small amount of silicon enter the Al(PO)<sub>4</sub> intermediates. The silicon atoms then enter the Al(PO)<sub>4</sub> intermediates and SAPO-18 crystal, and replace phosphorus and aluminum atoms. SM II mechanism is as the priority and SM III mechanism is as the auxiliary pole in the fast growing period. The two substitution mechanisms of growth stabilization are in the opposite order.

**Keywords:** SAPO-18; crystallization mechanism; hydrothermal synthesis; methanol-to-olefins

收稿日期: 2018-08-17。收修改稿日期: 2018-11-23。

国家科技型中小企业技术创新项目(No.14C26211400552)和火炬计划项目(No.2014061002-01)资助。

\*通信联系人。E-mail: lixiaofeng6008@163.com, dtaol@163.com

## 0 引言

乙烯和丙烯是重要的化工基础原料,其主要来源为石脑油裂解路线制备。随着全世界石油资源的减少和经济快速发展等因素的影响,乙烯和丙烯的需求量逐年增加,开发新的非石油路线制取低碳烯烃成为弥补烯烃缺口的重要手段<sup>[1-3]</sup>。自从 Mobil 公司报道了 ZSM-5 分子筛用于甲醇制取低碳烯烃的工艺,开启了全世界范围内甲醇制取低碳烯烃的研究热潮<sup>[4]</sup>。目前报道可用于 MTO 反应的分子筛催化剂主要有 ZSM-5<sup>[5]</sup>、BETA<sup>[6]</sup>、MCM-22<sup>[7]</sup>等硅铝型和 SAPO-*n* 含硅磷酸铝系列。其中,SAPO-*n* 系列由于具有形成多甲基苯中间产物(MTO 反应的活性物种)的适宜孔道结构和中等强度的酸性,用于 MTO 反应时具有良好的催化性能。目前用于 MTO 反应的 SAPO-*n* 系列分子筛主要有 SAPO-34 分子筛、SAPO-18 分子筛以及二者共晶相,其中 SAPO-34 分子筛已经应用于工业化,但与 SAPO-18 分子筛相比,容易失活<sup>[8-11]</sup>。SAPO-18 分子筛具有类似于 SAPO-34 分子筛的骨架结构和适宜的酸性,其用于 MTO 反应具有较高的双烯选择性和稳定性,成为一种可以替代 SAPO-34 的分子筛催化剂<sup>[12-13]</sup>。

分子筛的酸性质会明显的影响催化反应,进一步影响产物分布和选择性,所以深入了解分子筛的酸性质对 MTO 催化反应结果的影响成为研发高效催化剂的关键。SAPO 分子筛的酸性主要来源于硅原子取代分子筛骨架的磷、铝原子。研究表明:SAPO-34 分子筛合成过程中硅原子进入分子筛骨架取代磷铝原子的方式主要有 2 种:SM II 机理(1 个硅原子取代 1 个磷原子)和 SM III 机理(2 个硅原子同时取代 1 对邻近的磷、铝原子)<sup>[12,14-15]</sup>。

Mohadese 等<sup>[16]</sup>从合成方法的角度研究 SAPO-18 分子筛,对比 HTC(水热法)、SAC(蒸汽辅助转换法)、VPT(蒸汽转移法)发现不同的合成方法导致生长机理的不同从而形成不同的形貌和酸性,并影响催化结果。其中,VPT 法合成时凝胶中极少量的水减缓硅原子从凝胶相向分子筛晶体相的转移,硅分布比较均匀,拥有更多的 Si(4Al,0Si)骨架结构,在 3 种合成法中有最长的催化寿命,在双烯选择性上无明显差异。Zhao 等<sup>[17]</sup>研究三乙胺和 *N,N*-二异丙基乙胺为混合模板剂水热法合成 SAPO-18 分子筛发现:2 种模板剂添加的比例不同会导致不同的取代机制发生,随着三乙胺用量的减少,硅原子取代更倾向于 SM

III 机理(2 个硅原子同时取代一对邻近的磷、铝原子)。孙启明等<sup>[18]</sup>研究 TEAOH 为模板剂合成 SAPO-18 分子筛发现,铝源采用拟薄水铝石粉或异丙醇铝得到的分子筛骨架硅元素的环境大不相同,相比较而言前者的催化寿命更长,双烯选择性略高。

以上关于 SAPO-18 分子筛的报道分别从合成方法、混合模板剂的使用、不同铝源等方面对晶化机理或硅原子化学环境及催化性能进行了研究。而分子筛合成的晶化时间作为一个重要变量,直接影响催化性能。刘中民课题组<sup>[19-20]</sup>对 SAPO-34 分子筛水热法和胺热法合成的晶化过程研究发现,晶化时间的变化会引起分子筛一系列物理化学性质的变化,硅原子的化学环境和取代机制亦发生改变。而关于 SAPO-18 分子筛水热晶化过程中物理化学性质发生的变化、及硅原子的取代机理和化学环境分布的变化对影响 MTO 催化性能的研究目前尚未见报道。

本实验采用水热合成法制备 SAPO-18 分子筛,取不同晶化时间的产物进行分析。通过绘制晶化动力学曲线将晶化过程大致分为 3 个阶段,对不同晶化阶段的样品进行表征及 MTO 催化反应评价,揭示不同晶化阶段的晶化机理和特征及其与催化性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

拟薄水铝石粉,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数 74%,山东铝业公司生产;硅溶胶,质量分数 25.5%,青岛海洋化工生产;磷酸,质量分数 85%,天津市科密欧试剂;*N,N*-二异丙基乙胺(DIEA),质量分数 99.5%,阿拉丁试剂出品;蒸馏水,实验室自制。

### 1.2 样品制备与实验方法

按照一定的加料顺序加入水、铝源、磷源、硅源、模板剂,充分搅拌 3 h,得到初始凝胶( $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{DIEA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:0.90:0.41:1.23:40$ )<sup>[16]</sup>。把配制好的初始凝胶称取一定的量装入具有聚四氟内衬的不锈钢高压反应釜中,在 170 °C 下恒温晶化,取不同晶化时间的产物进行固液分离,测定体系 pH 值;用蒸馏水对晶化产物进行洗涤离心,并将分离得到的固相于 120 °C 下烘干 8 h,得到不同晶化时间下的 SAPO-18 型分子筛;将样品烘干研磨后置于马弗炉中采用程序升温法至 550 °C 维持 5 h 烧除模板剂,其中升温速率为 2 °C·min<sup>-1</sup>,得到不同晶化时间的 H-SAPO-18 分子筛样品。样品编号以晶化时间命名,例如 1 h 表

示晶化时间 1 h 样品;1 d 表示晶化时间 1 d 样品。

### 1.3 测试与表征

SAPO-18 分子筛的表征:样品的物相及相对结晶度使用 Rigaku D/max2550 型 X 射线衍射仪进行分析。测试条件为 Cu  $K\alpha$  射线,电流 30 mA,电压 36 kV,滤片为 Ni,扫描速度  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围  $2\theta=5^\circ \sim 40^\circ$ ;样品晶体形貌及大小在 HitachiSU8010 型场发射扫描电子显微镜下进行观察,扫描电压 15 kV。

H-SAPO-18 分子筛的表征:样品的酸量分布在 TP-5080 TPD/TPR 氨气程序升温脱附仪上进行测试(天津先权公司生产);样品的骨架结构用 FT-IR 进行表征;样品的骨架元素和化学环境在瑞士 Bruker 公司 AVANCE IIIITM 600 MHz 上进行测试, $^{27}\text{Al}$  采用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$  为参照物, $^{29}\text{Si}$  采用  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  为参照物。

MTO 催化反应性能测试:样品压片造粒后称取粒径 40~60 目的样品装入固定床微型反应器中,在  $\text{N}_2$  气氛下  $550^\circ\text{C}$  活化 2 h 后进行 MTO(甲醇制烯烃)测试。反应温度为  $450^\circ\text{C}$ ,进料甲醇质量分数为 40%,质量空速为  $5 \text{ h}^{-1}$ ,催化产生的气相产物使用 GC 950 上海海欣色谱分析仪器进行检测,色谱柱为安捷伦 HP-PLOT-Q,FID 检测器。催化剂寿命定义为甲醇转化率不小于 98%维持的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶化阶段分类

图 1、图 2、图 3 分别表示不同晶化时间下样品的 XRD 图、相对结晶度的生长曲线拟合图、不同晶

化时间下样品的电镜图。由图 1 可知,晶化 1 h 的样品为无定形结构,晶化 2 h 的样品为纯相 SAPO-18 分子筛,晶化 6、12 h 的样品也为纯相 SAPO-18 分子筛,且位于  $2\theta=9.6^\circ$ 、 $17^\circ$ 、 $20^\circ$  附近的衍射峰明显增强,

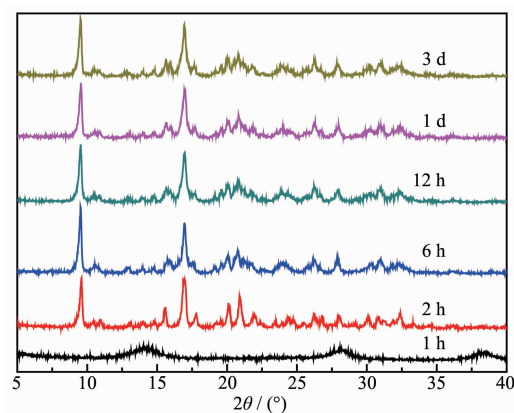


图 1 不同 SAPO-18 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different SAPO-18 samples

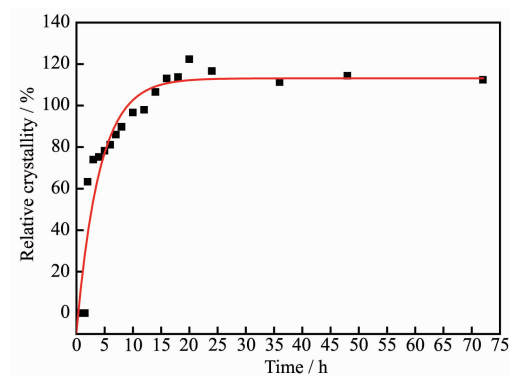


图 2 不同 SAPO-18 样品的相对结晶度

Fig.2 Relative crystallinity of different SAPO-18 samples

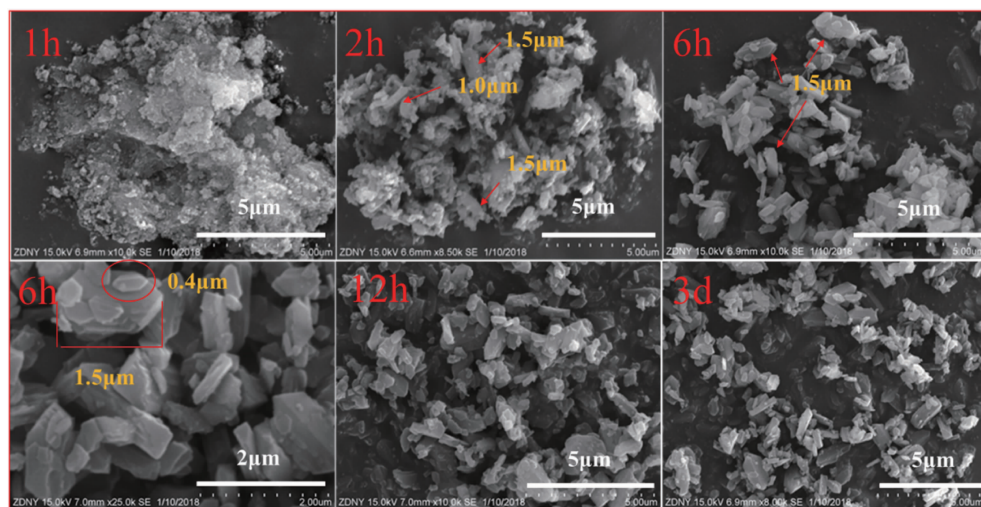


图 3 不同 SAPO-18 样品 SEM 图

Fig.3 SEM images of the different SAPO-18 samples



晶化 3 d 样品 XRD 特征峰衍射强度不再增加。结合生长动力学曲线(图 2)可知,晶化 1~2 h 的样品从无定形到开始生成 SAPO-18 分子筛,为晶化初期;晶化 6~12 h 的样品处于快速生长期;晶化 1~3 d 的样品处于生长稳定期。图 3 表明晶化 1 h 的样品为无规则形状的团聚物,晶化 2 h 时样品开始从团聚物中生成少量的 1 和 1.5  $\mu\text{m}$  左右的六棱柱状的薄片和少量长条状物质;晶化 6 h 时已经生成了少量形貌清晰的六棱柱薄片和大小相近的长条状物质,与文献报道一致<sup>[9,16,21]</sup>,且可观察到 1.5  $\mu\text{m}$  左右六棱柱薄片附近存在同样形貌的 0.4  $\mu\text{m}$  左右小薄片,说明晶体尺寸随着晶化时间的延长在增加。晶化 12 h 的样品相对 6 h 的样品形貌规整的样品数量明显增加;晶化 3 d 的样品已经生成了大量形貌清晰、颗粒分明的 SAPO-18 分子筛,形状主要为六棱柱薄片和部分长条物质,分子筛的形貌基本不再发生变化。

## 2.2 Si 谱和 Al 谱

图 4(a,b)分别为不同晶化阶段样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 图;图 5 为使用 DIMfit 软件对

晶化 6 h、12 h、3 d 样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 进行分峰拟和后的谱图。由于晶化 2 h 的样品中硅进入磷酸铝骨架的量极少,且  $^{29}\text{Si}$  的天然丰度仅为 4.7%(w/w),导致基线波动大,在分峰拟合时省去。拟合结果见表 1。

图 4a 表明晶化 2 h 的样品在位移  $\delta=-90.22$ 、 $-94.78$ 、 $-99.53$ 、 $-105.29$ 、 $-110.89$  附近均出现了衍射峰,峰强度极低,分别对应骨架中的  $\text{Si}(4\text{Al},0\text{Si})$ 、 $\text{Si}(3\text{Al},1\text{Si})$ 、 $\text{Si}(2\text{Al},2\text{Si})$ 、 $\text{Si}(1\text{Al},3\text{Si})$ 、 $\text{Si}(0\text{Al},4\text{Si})$ ,其中  $\delta=-105$ 、 $-110$  附近的峰位置与其他晶化阶段的样品相比有所偏移,这很有可能是原料中存在未发生解聚的二氧化硅<sup>[20,22-23]</sup>。由 4b 可知,晶化 2 h 的样品中已经出现了化学位移在  $\delta=-14.21$  附近的六配位铝和  $\delta=36.04$  附近的四配位骨架铝。由于四配位的 Al 及六配位的 Al 与 P 原子在空间上具有相关性,说明生成了 Al-O-P 结构单元的过渡态物质,晶化 2 h 的样品形成的这种过渡态物质中已经有极少量的 Si 原子进入 SAPO-18 分子筛骨架<sup>[19]</sup>;在晶体快速生长期,从图 4a 观察到晶化 6 和 12 h 的样品在化学位

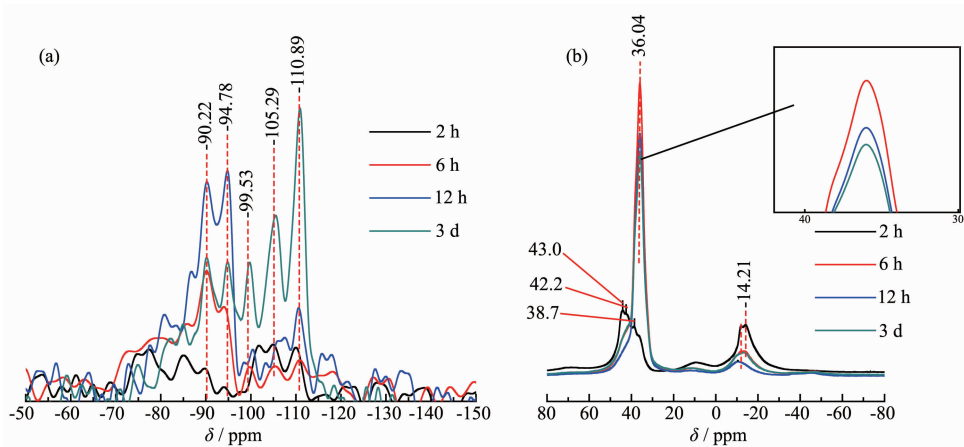


图 4 (a) 不同 SAPO-18 样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 图和(b)  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 图

Fig.4 (a)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and (b)  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of different SAPO-18 samples

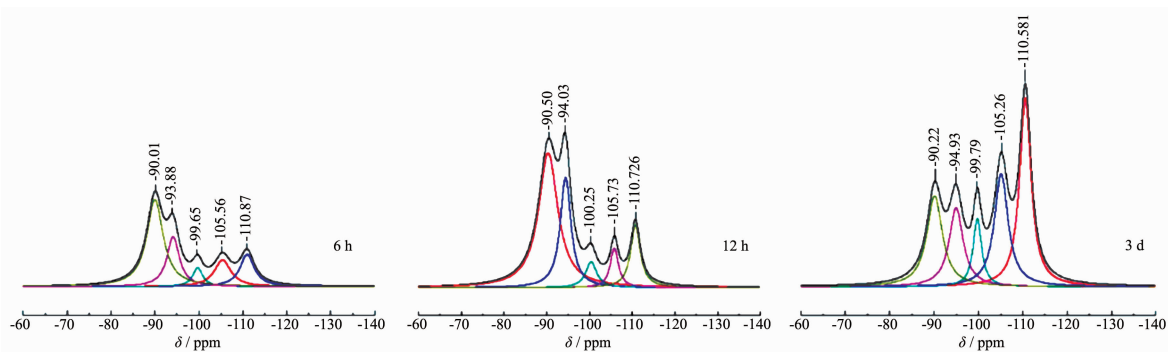


图 5 不同 SAPO-18 样品分峰拟合后的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 图

Fig.5  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of different SAPO-18 samples after peak fitting

表 1 不同 SAPO-18 样品硅原子化学环境分布图

Table 1 Distribution of silicon atomic chemical environment in different SAPO-18 samples

| Sample | Si(4Al, 0Si) | Si(3Al, 1Si) | Si(2Al, 2Si) | Si(1Al, 3Si) | Si(0Al, 4Si) |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 6 h    | $A_{15.20}$  | $A_{8.76}$   | $A_{3.31}$   | $A_{5.65}$   | $A_{4.65}$   |
| 12 h   | $A_{24.14}$  | $A_{19.75}$  | $A_{4.61}$   | $A_{7.08}$   | $A_{11.20}$  |
| 3 d    | $A_{15.75}$  | $A_{13.70}$  | $A_{11.85}$  | $A_{19.58}$  | $A_{32.75}$  |
| 6 h    | $R_{45.6}$   | $R_{19.83}$  | $R_{5.96}$   | $R_{14.66}$  | $R_{13.95}$  |
| 12 h   | $R_{52.03}$  | $R_{23.64}$  | $R_{5.7}$    | $R_{6.51}$   | $R_{12.12}$  |
| 3 d    | $R_{30.66}$  | $R_{16.28}$  | $R_{8.49}$   | $R_{22.78}$  | $R_{31.8}$   |

\* Net peak area after fitting is represented by  $A$ , and the subscript represents the area value; Proportion of a single peak in each sample is represented by  $R$ , and the proportion is represented by subscript

移在  $\delta=-90.22$  附近的峰值随着晶化时间延长快速增加,其在硅原子的 5 种化学配位环境所占比例分别为 45.6%和 52.03%(表 1),其次是  $\delta=-94.78$ 。由于  $\delta=-90$  附近的峰位置是 Si(4Al,0Si)的骨架结构,且在 SAPO 分子筛中这种结构是由 1 个硅原子取代 1 个磷原子形成的,即 SM II 取代机理;位移在  $\delta=-94.78, -99.53, -105.29, -110.89$  的这几种骨架结构是由 2 个硅原子同时取代 1 对相邻的磷、铝原子形成,即 SM III 取代机理。而 SM III 机理不能单独发生,其存在必伴随 SM II 机理<sup>[24]</sup>。由图 4b 铝的化学环境可知,晶化时间达 6 h 时四配位骨架铝的量达到最大值,此后开始减少,衍射峰宽度逐渐变窄,说明铝的配位环境变的逐渐稳定,过渡态物质基本不再增加。在生长稳定期,晶化 3 d 的样品硅谱中  $\delta=-110.89$  的硅的化学环境所占比例达样品最大值,在铝谱中  $\delta=36.04$  附近的四配位骨架铝与快速生长期相比有所减少。

### 2.3 FT-IR 分析

图 6 为不同晶化阶段样品红外表征数据,从图中可以看出:位移在  $490\text{ cm}^{-1}$  附近的峰为  $\text{SiO}_4$  四面体中 Si-O 键弯曲产生,除了晶化 1 h 的产物外,其他样品均在此处出现不同程度的振动。这是因为晶化 1 h 的样品为无定形产物,硅未进入磷酸铝骨架;位移在  $650\text{ cm}^{-1}$  附近的峰为 SAPO-18 分子筛双六元环中 T-O (Si-O, Al-O, P-O) 键的振动,晶化 2 h 的样品开始在该位置出现明显的峰,说明体系中生成了六元环结构单元;随着晶化时间的延长,位于

$1100\text{ cm}^{-1}$  附近的峰由  $1103\text{ cm}^{-1}$  分别变为  $1109$ 、 $1124$ 、 $1130\text{ cm}^{-1}$ ,这是由于骨架中硅含量增加引起的位移变化,与 XRD 和固体核磁结果一致<sup>[10]</sup>。

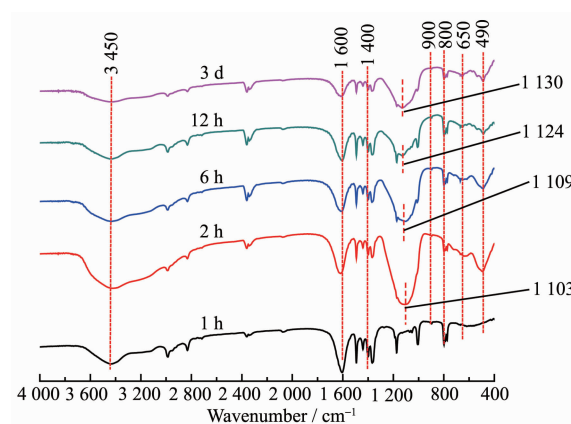


图 6 不同 SAPO-18 样品的红外谱图

Fig.6 FT-IR spectrum of different SAPO-18 samples

### 2.4 晶化机理探讨

表 2 为反应体系的 pH 值及化学分析法测得的固体样品的硅铝比。由表 2 可知,通过化学分析法测得晶化 2 h、6 h、12 h、1 d、3 d 的样品的硅铝比( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ )为 0.14、0.20、0.36、0.42、0.64;晶化反应液 pH 值变化:初始凝胶体系的 pH=6,晶化 1 和 2 h 的样品体系 pH 值分别为 7 和 8,表明合成体系在模板剂作用下开始晶化,初始凝胶中处于无序排列状态的 T-O 四面体(T 指代 P、Al、Si)开始组装成一些四元环和六元环的次级结构单元,进一步组成双六元环结构的笼,开始形成极少量的 SAPO-18 分子筛(AEI 拓扑

表 2 不同 SAPO-18 样品体系 pH 值和硅铝比

Table 2 pH values in reaction system and Si/Al ratios ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ) of different SAPO-18 samples

| Sample                        | 1 h | 2 h  | 6 h  | 12 h | 1 d  | 3 d  |
|-------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| pH value                      | 7   | 8    | 10   | 12   | 13   | 13   |
| $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ | —   | 0.14 | 0.20 | 0.36 | 0.42 | 0.64 |

结构)。随着晶化时间的延长,磷酸不断被消耗形成磷铝骨架,故体系碱性增加;晶化 6 和 12 h 样品体系 pH 值分别为 10 和 12,表明晶化继续进行;晶化 1 和 3 d 的样品体系的 pH=13,表明体系磷酸消耗趋于平衡,晶化基本趋于稳定。在体系 pH 值不断升高的过程中,越来越多的 SAPO-18 分子筛生成,并

通过硅原子的取代由不完美晶体逐渐形成完美晶体。高等<sup>[20]</sup>研究胺热和水热体系合成 SAPO-34 分子筛的晶化机理认为,合成 SAPO-34 分子筛的初始凝胶会形成一个  $\text{Al}(\text{PO})_4$  半晶质层结构相,该结构在 XRD 图上基本不会出现特征衍射峰,在晶化初期该类半晶质层结构相通过化学键连接、重排、硅取代形

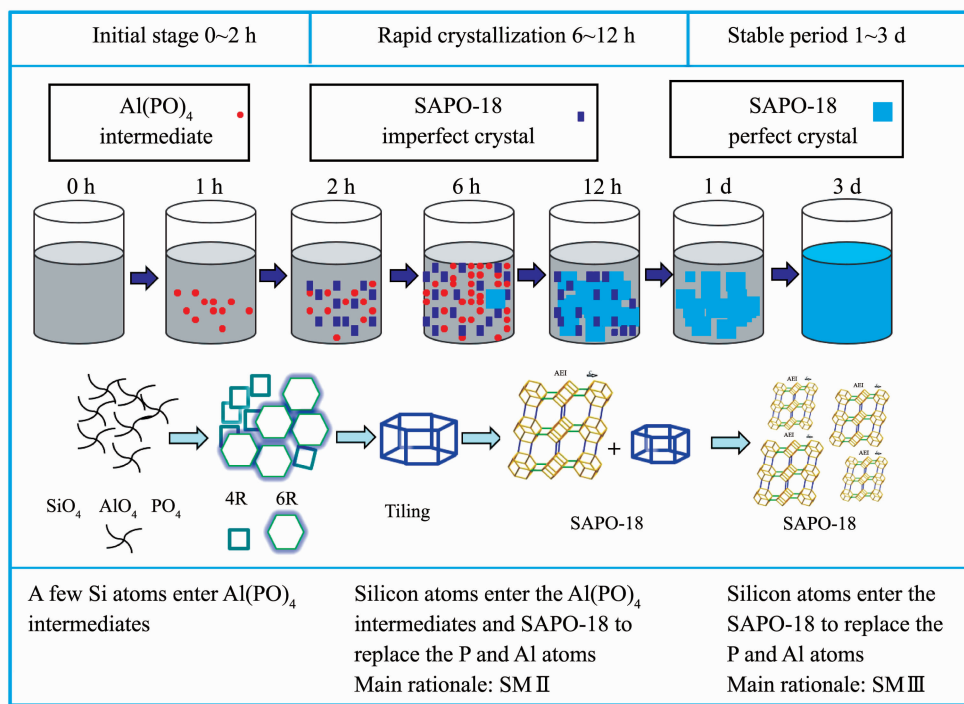


图 7 SAPO-18 分子筛晶化机理图

Fig.7 Crystallization mechanism of SAPO-18 molecular sieve

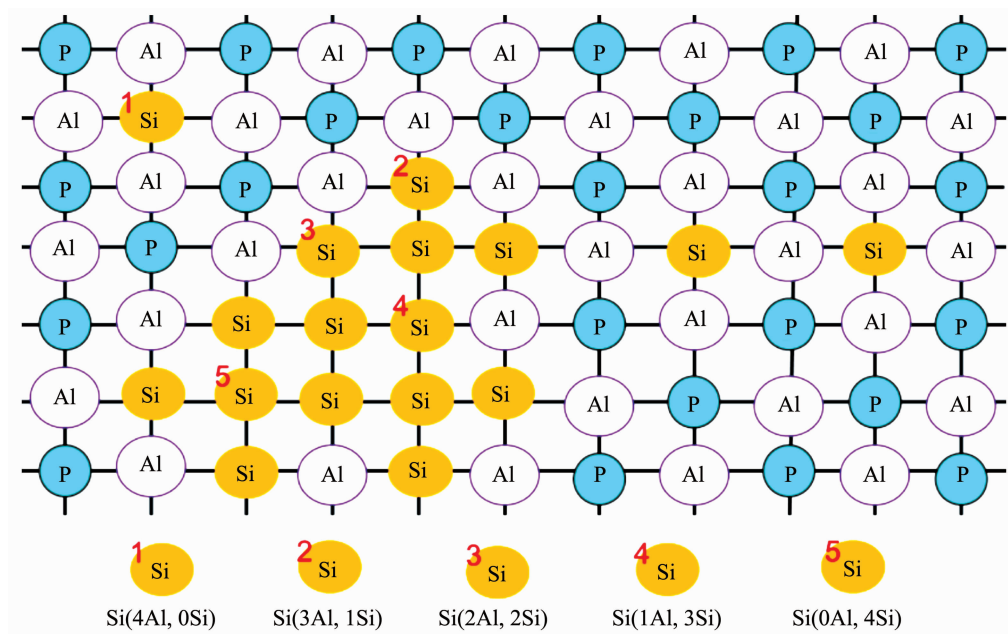


图 8 SAPO-18 样品中硅的不同配位环境取代机理图

Fig.8 Substitution mechanism of silicon under different coordination environments in SAPO-18 samples

成分子筛晶核。与此类似,SAPO-18 分子筛在晶化初期形成与 SAPO-34 分子筛类似的一种  $\text{Al}(\text{PO})_4$  类中间体与聚合态  $\text{SiO}_2$  共存的过渡态物质,随着体系 pH 值的上升,硅原子首先进入  $\text{Al}(\text{PO})_4$  类中间体发生取代,此时已经生成极少量的 SAPO-18 晶体;在快速晶化期,体系 pH 值开始迅速上升,聚合态二氧化硅被解聚,硅原子开始分别取代  $\text{Al}(\text{PO})_4$  类中间体中的磷、铝原子以及分子筛骨上的磷、铝。结合图 4 (a,b)可知,该阶段  $\text{Al}(\text{PO})_4$  类中间体晶化和硅原子取代同时发生,晶化时间为 6 h 左右时四配位骨架铝达最大值,这种类中间体物质生成量基本不再增加。解聚的硅原子主要在  $\text{Al}(\text{PO})_4$  类中间体发生取代,SM II 取代为主,SM III 取代为辅;当晶化进入稳定阶段后,分子筛骨架基本形成,该阶段合成体系 pH 值为 13,二氧化硅充分的解聚,只发生硅原子取代分子筛骨架的磷、铝原子,以 SM III 取代为主,SM II 取代为辅。大量的硅原子不断取代分子筛骨架的磷、铝原子,导致骨架硅铝比增加,与化学法测定该阶段的硅铝比大幅度提高的结果一致。晶化机理中分子筛的取代机制、空间结构变化和硅原子化学环境分布图分别如图 7 和图 8 所示。

## 2.5 $\text{NH}_3$ -TPD

图 9 为不同晶化阶段样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图。由图可知,不同晶化阶段样品脱附峰位置集中在 200 和 400  $^{\circ}\text{C}$  附近。在晶化初期晶化 1 h 的样品已经生成了大量弱酸,结合 XRD 与 FT-IR 表征结果及相关文献可知,该弱酸是由无定形磷酸铝高温焙烧后表面羟基或  $\text{AlO}_2$ -连接的 P-OH 基形成的。晶化 2 h 的样品弱酸总量明显减少,并生成了少量的强酸,这极少量的强酸是硅开始进入磷酸铝类中间体骨架取代 P、Al 的结果。位于 200  $^{\circ}\text{C}$  左右的弱酸中心随着晶化时间的延长向低温方向移动,且对应的峰面积逐渐减小,说明弱酸的强度和酸量在减小;400  $^{\circ}\text{C}$  左右的强酸中心随着晶化时间的延长向高温方向移动,对应

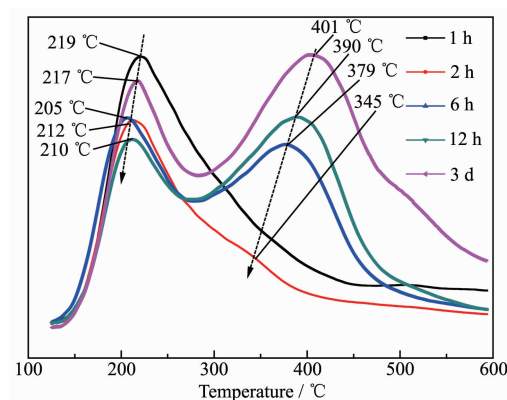


图 9 不同 SAPO-18 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

Fig.9  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of different SAPO-18 samples

的峰面积也逐渐增加,说明强酸的强度和酸量在逐渐增加。当晶化达到稳定期,分子筛的强酸量和弱酸量较快速晶化期均明显增加,且强酸量增加较多。结合表 2 化学分析结果可知,晶化时间 2 h、6 h、12 h、3 d 的硅铝比分别为 0.14、0.20、0.36、0.64,可见分子筛骨架硅铝比的增加是强酸量增加的主因<sup>[12,14]</sup>。

## 2.6 MTO 性能

图 10 和图 11 为不同晶化阶段样品的 MTO 催化产物分布图和甲醇转化率图。表 3 为不同晶化阶段样品双烯平均选择性数据。从催化产物总体分布来看,除了晶化初期 2 h 的样品,其他样品催化产物均以低碳烯烃(乙烯+丙烯)为主,其次是甲烷和 C4 及 C4 以上产物。晶化 2 h 的样品有相当长的动力学诱导期<sup>[29]</sup>,MTO 反应超过 160 min 后转化率依然不到 100%。这是因为在 SAPO-*n* 分子筛中,甲醇在不同强度的酸中心上进行不同的反应:磷酸铝经焙烧产生的弱酸上主要进行甲醇脱水生成二甲醚反应;硅进入分子筛骨架取代磷铝产生的强酸则主要进行二甲醚进一步转化为低碳烯烃反应。晶化初期的样品强酸量较少,烃池物种生成量较少,因此动力学诱导期与其它晶化阶段样品相比较长。在快速晶化阶段和相对稳定期更多的硅进入磷酸铝骨架取代,产

表 3 不同 SAPO-18 样品的  $\text{C}_2\text{H}_4$  (E) 和  $\text{C}_3\text{H}_6$  (P) 平均选择性(S)

Table 3 Average selectivity (S) of  $\text{C}_2\text{H}_4$  (E) and  $\text{C}_3\text{H}_6$  (P) in different SAPO-18 samples

| Sample        | 2 h   | 6 h   | 12 h  | 3 d   |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $S_E / \%$    | 16.49 | 32.34 | 33.02 | 34.01 |
| $S_P / \%$    | 24.55 | 45.49 | 45.04 | 44.85 |
| $S_P/S_E$     | 1.49  | 1.41  | 1.36  | 1.32  |
| $S_{PE} / \%$ | 41.04 | 77.83 | 78.06 | 78.86 |

\* Average selectivity of MTO reaction products in Table 3 is defined as the arithmetic mean of selectivity values at different sampling points within catalytic lifetime (except 2 h sample)



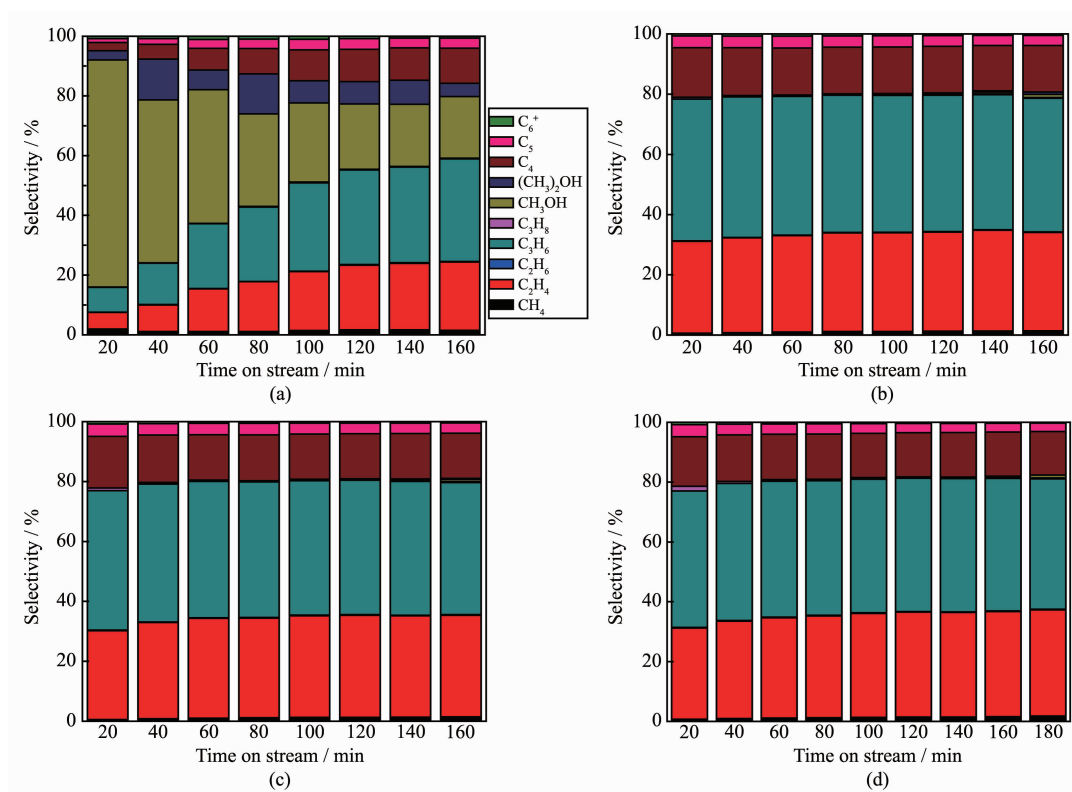


图 10 晶化 (a) 2 h、(b) 6 h、(c) 12 h 和 (d) 3 d 的 SAPO-18 样品的 MTO 催化产物分布图

Fig.10 MTO production of different SAPO-18 samples crystallized (a) 2 h, (b) 6 h, (c) 12 h and (d) 3 d

生的强酸量和酸强度均大幅度增加<sup>[26-27]</sup>。在一定范围内, 晶化时间的延长使得样品的各项催化性能均有所变化。由图 10、11 及表 3 可知, 晶化时间的延长使得双烯选择性明显提高, 2 h、6 h、12 h、3 d 的双烯选择性平均值( $S_{P+E}$ )分别为 41.04%、77.83%、78.06%、78.86%; 丙烯/乙烯的比例( $S_P/S_E$ )逐渐下降, 分别为 1.49、1.41、1.36、1.32; 催化寿命逐渐增加, 6 h、12 h、3 d 催化寿命分别为 183、197、219 min, 这与骨架铝比的增加有关<sup>[28]</sup>。

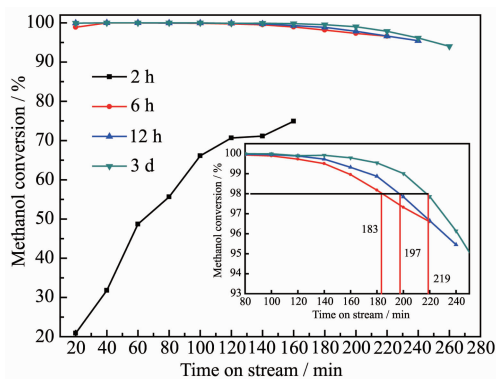


图 11 不同 SAPO-18 样品的甲醇转化率

Fig.11 Methanol conversion rate of different SAPO-18 samples

### 3 结 论

(1) 采用水热法合成 SAPO-18 分子筛, 随着晶化时间的延长, 样品的相对结晶度逐渐增加、形貌逐渐规整、弱酸酸量减少和强酸酸量增加。

(2) 按照晶化动力学, 划分不同的晶化阶段, 研究发现不同晶化阶段硅进入骨架取代磷铝原子的方式不同, 其中在稳定期大量硅原子发生取代, 有利于提供更多的酸性中心和活性中心。

(3) 随着晶化时间的延长, MTO 双烯选择性提高, 催化寿命增加, 但丙烯/乙烯比例下降。催化产物的规律性变化表明可以根据市场需求调节晶化时间, 从而定向改变产物分布。

#### 参考文献:

- [1] Tian P, Wei Y X, Ye M, et al. *ACS Catal.*, **2015**, *5*(3):1922-1938
- [2] Sattler J J, Ruizmartinez J, Santillanjimenez E, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*(20):4708-4715
- [3] Chen J Q, Bozzano A, Glover B, et al. *Catal. Today*, **2005**, *106*(1):103-107



- [4] Chang C D. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1984**,**26**(3/4):323-345
- [5] Ono Y, Mori T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1981**,**77**(9): 2209-2221
- [6] Bjrgen M, Olsbye U, Petersen D, et al. *J. Catal.*, **2004**,**221** (1):1-10
- [7] Wang S, Wei Z H, Chen Y Y, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(2): 1131-1144
- [8] Zhong J W, Han J F, Wei Y X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**,**7**(21):4905-4923
- [9] Nazari M, Behbahani R M, Moradi G, et al. *J. Porous Mater.*, **2016**,**23**(4):1037-1046
- [10] Zhao D P, Zhang Y, Li Z, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(2):939-946
- [11] Chen J R, Li J Z, Wei Y X, et al. *Catal. Commun.*, **2014**,**46** (5):36-40
- [12] Chen J S, Wright P A, Thomas J M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(40):10216-10224
- [13] Gayubo A G, Aguayo A T, Alonso A, et al. *Catal. Today*, **2005**,**106**(1/2/3/4):112-117
- [14] Fung S, Janssen M, Vaughn S, et al. *US Patent*, 6395674. 2002-05-28.
- [15] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), HUO Qi-Sheng(霍启升), et al. *Molecular Sieve and Porous Material Chemistry*(分子筛与多孔材料化学), Beijing: Science Press, **2014**:49-52
- [16] Nazari M, Moradi G, Behbahani R M, et al. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2016**,**29**:337-344
- [17] Zhao D P, Zhang Y, Peng Y H, et al. *Catal. Lett.*, **2016**,**146** (11):1-7
- [18] Sun Q M, Ma Y H, Wang N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(42):17828-17839
- [19] Tan J, Liu Z M, Bao X H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**,**53**(1):97-108
- [20] Gao B B, Fan D, Sun L J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**,**248**:204-213
- [21] Chen J R, Li J Z, Yuan C Y, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**4**(1):3268-3277
- [22] Álvaro-Muoz T, Márquez-álvarez C, Sastre E. *Top. Catal.*, **2016**,**59**(2/3/4):278-291
- [23] Wei Y X, Zhang D Z, Xu L, et al. *Top. Catal.*, **2008**,**131**(1/ 2/3/4):262-269
- [24] YANG De-Xing(杨德兴), WANG Peng-Fei(王鹏飞), XU Hua-Sheng(徐华胜), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2011**,**32**(4):939-945
- [25] Haw J F, Marcus D M. *Top. Catal.*, **2005**,**34**(1/2/3/4):41-48
- [26] Li J Z, Wei Y X, Chen J R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(2):836-839
- [27] Dai W L, Wang X, Wu G J, et al. *ACS Catal.*, **2011**,**1**(4): 292-299
- [28] GUO Lei(郭磊), ZHU Wei-Ping(朱伟平), LI Fei(李飞), et al. *Industrial Catalysis*(工业催化), **2015**,**23**(5):384-389