

低有机模板剂用量合成 SAPO-34 分子筛及其甲醇制烯烃催化性能研究

贾玉清¹, 左磊杰¹, 李永辉¹, 申学峰²

(1. 中安联合煤化有限责任公司, 安徽 淮南 232092; 2. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司 绿色化工与工业催化全国重点实验室, 上海 201208)

摘要: 为了合成纯相的 SAPO-34 分子筛并使其具有较好的甲醇制烯烃(MTO)催化性能, 一般需要添加较多的有机模板剂。然而, 较高的有机模板剂用量不仅会提高 SAPO-34 分子筛的合成成本, 而且在后处理的过程中还会对环境产生污染。在低有机模板剂添加量下($n(\text{三乙胺}+\text{四乙基氢氧化铵}):n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.7:1.0$), 添加氨水和不添加氨水分别导向合成了 SAPO-34 分子筛。结果表明, 相对于不添加氨水合成的 SAPO-34 分子筛(C-SAPO-34), 添加氨水合成的 SAPO-34 分子筛(L-SAPO-34)的结晶度升高, 晶体骨架中硅含量升高, 酸强度升高。L-SAPO-34 的晶体骨架中, 硅原子以 $\text{Si}(\text{Al})_4$ 形式存在, 较高的硅含量说明存在较多的反应活性位点。反应活性位点增多有利于减小每个活性位点在 MTO 反应中的甲醇分压, 有助于提高双烯(乙烯+丙烯)选择性, 同时, 也可以降低积炭速率, 延长分子筛的使用寿命。

关键词: SAPO-34 分子筛; 有机模板剂; 甲醇制烯烃; 反应活性位点

中图分类号: TQ426.6 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2026)06-030-07

Study on synthesis of SAPO-34 zeolites with low-dosage organic template and their catalytic performances for methanol to olefins

JIA Yuqing¹, ZUO Leijie¹, LI Yonghui¹, SHEN Xuefeng²

(1. Zhong An United Coal Chemical Co., Ltd., Huainan 232092, Anhui, China; 2. State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

Abstract: In order to synthesize pure phase SAPO-34 zeolites with good catalytic performances for methanol to olefins, it is often necessary to add a large amount of organic template agent. However, a large amount of organic template agent not only increases the synthesis cost of SAPO-34 zeolites, but also pollutes the environment during the post-treatment process. With low-dosage template addition ($n(\text{triethylamine} + \text{tetraethylammonium hydroxide}):n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.7:1.0$), SAPO-34 zeolites were synthesized with and without ammonia. The results show that compared to SAPO-34 zeolite synthesized without ammonia (C-SAPO-34), the SAPO-34 zeolite synthesized with ammonia (L-SAPO-34) exhibits higher crystallinity, higher silicon content (mass fraction) in the crystal framework and higher acid strength. In the crystal framework of L-SAPO-34, silicon atoms exist in the form of $\text{Si}(\text{Al})_4$, then a higher content of silicon indicates the presence of more active sites. More active sites can reduce the partial pressure of methanol of each active site in MTO reaction, which is beneficial for improving the selectivity of dienes (ethylene + propylene), reducing the coking rate and prolonging the service life of zeolites.

Keywords: SAPO-34 zeolites; organic template; methanol to olefins; active sites

甲醇制烯烃(MTO)反应是碳一化学中非常重要的反应, 受到了研究者的广泛关注^[1]。MTO 反应

以非石油资源甲醇为原料, 合成重要且应用广泛的工业原料: 乙烯和丙烯(以下简称“双烯”)。甲醇可

收稿日期: 2025-06-30; 修回日期: 2025-08-07。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFA1507704)。

第一作者: 贾玉清(1981—), 本科, 高级工程师, 研究方向为甲醇制烯烃工业研究, E-mail: jiajq.zalh@sinopec.com。

通信作者: 申学峰(1989—), 博士, 副研究员, 研究方向为甲醇制烯烃催化剂的开发及应用, E-mail: shenxf.sshy@sinopec.com。

以由煤、天然气和生物质制得,大大缓解了现今社会对石油的依赖^[2-3],因此MTO反应代表了未来轻质烯烃(乙烯和丙烯)的关键生产技术之一。

目前,在MTO反应中应用最广、性能最优且成本最低的催化剂是SAPO-34分子筛。SAPO-34分子筛是具有CHA拓扑结构的磷酸硅铝分子筛,具有适宜的孔道结构(0.38 nm × 0.38 nm 开孔结构和0.7 nm × 0.7 nm × 1.0 nm 笼状结构)^[2]、适宜的酸性和高水热稳定性^[4],这些特点使其在MTO反应中的双烯选择性通常高于80%。SAPO-34分子筛的合成过程中,必须使用有机模板剂,包括三乙胺(TEA)、二乙胺(DEA)、二丙胺、二异丙胺、四乙基氢氧化铵(TEAOH)和吗啉等^[5-10],其不仅起到结构导向的作用,同时作为碱源,使体系处于弱碱性或者中性环境下,从而使初始凝胶可以成核、结晶,最终形成SAPO-34分子筛。

为了得到纯相且性能较好的SAPO-34分子筛, $n(\text{有机模板剂})/n(\text{磷源 } \text{P}_2\text{O}_5)$ 通常需大于1.8。LIU等^[11]以DEA为有机模板剂合成了SAPO-34分子筛,发现 $n(\text{DEA})/n(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 1.9$ 时才能合成纯相SAPO-34分子筛; $n(\text{DEA})/n(\text{P}_2\text{O}_5) < 1.9$ 时,产物中会有其他杂晶(SAPO-11)形成; $n(\text{DEA})/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 2.5$ 时,合成的SAPO-34分子筛的双烯选择性为78.8%。SUN等^[12]以TEA为有机模板剂,调节了 $n(\text{TEA})/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.2 \sim 5.0$,发现不添加晶种情况下, $n(\text{TEA})/n(\text{P}_2\text{O}_5) > 2.0$ 才能合成SAPO-34分子筛,且 $n(\text{TEA})/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 4.0$ 时,双烯选择性为79.7%。丁佳佳等^[13]以失活MTO催化剂为部分铝源、磷源和全部硅源,合成了纯相SAPO-34分子筛,发现在合成的过程中,需要使用晶种导向液,而且因为失活MTO催化剂中铝源和磷源以磷酸铝盐的形式存在,而不是 H_3PO_4 的形式,少量的有机模板剂就可以使合成体系呈中性或者弱碱性,最终合成配比中, $n(\text{有机模板剂})/n(\text{P}_2\text{O}_5) < 1.8$ 。该方法合成的SAPO-34分子筛在MTO反应中的双烯选择性为82.1%。较高的有机模板剂用量,不仅会提高SAPO-34分子筛的合成成本,而且在后处理的过程中会对环境产生污染。减少合成过程中有机模板剂用量,对于实现SAPO-34分子筛的绿色生产具有重要意义。

在合成SAPO-34分子筛的过程中,有机模板剂需调节凝胶的酸碱性,使其维持中性或者弱碱性状态。降低有机模板剂用量,会使产物中产生杂晶或者降低SAPO-34分子筛的催化性能。本文在低有机模板剂用量下,采用氨水代替部分有机模板剂,

调节初始凝胶的酸碱性,合成L-SAPO-34分子筛。同时,作为对比,低有机模板剂用量下,不添加氨水合成C-SAPO-34分子筛。对两个分子筛的结晶度、形貌、织构性质、元素状态、酸性、MTO反应催化性能以及失活后催化剂的积炭情况进行研究,以期为低有机模板剂用量合成SAPO-34分子筛提供新方法。

1 实验部分

1.1 实验试剂

磷酸(H_3PO_4),质量分数85%;TEA($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$),分析纯;TEAOH($\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$),质量分数25%;硅溶胶($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),质量分数40%;拟薄水铝石($\text{AlOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$),氧化铝质量分数70%;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),质量分数25%~28%;甲醇(CH_3OH),质量分数99.7%。以上试剂均采购于国药集团化学试剂有限公司,使用之前未经过提纯。

1.2 分子筛制备

L-SAPO-34: 首先将拟薄水铝石、磷酸和去离子水混合均匀,加入TEA和TEAOH并搅拌均匀后,加入硅溶胶和氨水,形成初始凝胶($n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{TEA}):n(\text{TEAOH}):n(\text{SiO}_2):n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00:1.00:0.50:1.20:0.30:0.04:48.00$,即 $n(\text{TEA} + \text{TEAOH}):n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.7:1.0$)。然后,将其转移到晶化釜中,200 °C反应48 h。随后,将温度降至室温,经离心、洗涤,得到样品L-SAPO-34。

C-SAPO-34: 首先将拟薄水铝石、磷酸和去离子水混合均匀,加入TEA和TEAOH并搅拌均匀后,加入硅溶胶,形成初始凝胶($n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{TEA}):n(\text{TEAOH}):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 1.0:1.0:0.5:1.2:0.3:48.0$)。然后,将其转移到晶化釜中,200 °C下反应48 h。随后,将温度降至室温,经离心、洗涤,得到样品C-SAPO-34。

1.3 分子筛表征

XRD表征在Bruker公司D8 Advance型X射线衍射仪上进行。采用Cu K α 射线, $\lambda = 1.540589 \text{ \AA}$ (1 $\text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$),步长为0.02°,扫描范围为5°~50°。

SEM表征在ZEISS公司Gemini 300型场发射扫描电子显微镜上进行。测试条件为2 kV,电流35 μA 。

N_2 吸/脱附表征在Micromeritics公司3Flex型物理吸附仪上进行。测试前,将样品在200 °C真空下处理16 h,通过Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算比表面积、微孔体积和平均孔径。采用 t -plot法,以相对压力为0.99的单点脱附孔体积得到总孔体

积,总孔体积减去微孔体积得到介孔体积。

^{27}Al 、 ^{29}Si 和 ^{31}P 固体MAS-NMR表征在Varian公司400M型核磁共振仪上进行,采用7.5 mm固体探头。 ^{27}Al MAS-NMR测试条件:共振频率104.2 MHz, MAS转速12 kHz,循环延迟0.5 s,以硝酸铝为化学位移参考。 ^{29}Si MAS-NMR测试条件:共振频率79.4 MHz, MAS转速8 kHz,循环延迟45 s,采样次数160次,采用八(三甲基硅氧基)立方硅氧烷(Q8M8)为化学位移参考。 ^{31}P MAS-NMR测试条件:共振频率161.8 MHz, MAS转速12 kHz,采样次数100次, $\pi/4$ 脉冲宽度为2.25 μs ,采样延迟为10 s,以磷酸二氢铵为化学位移参考。

NH_3 -TPD表征在天津市鹏翔科技有限公司PX200A型 NH_3 -TPD装置上进行。样品先在600 $^\circ\text{C}$ 、氦气氛围下,处理1 h。然后在低于100 $^\circ\text{C}$ 下进行 NH_3 吸附至饱和(40 min),关闭 NH_3 阀门,在100 $^\circ\text{C}$ 下基线平衡后进行程序升温脱附(100~600 $^\circ\text{C}$),升温速率为10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

XRF表征在SHIMADZU公司XRF-1800型X射线荧光光谱仪上进行。

TGA表征在Perkin Elmer公司TGA 7型热分析仪上进行。升温速率为20 $^\circ\text{C}/\text{min}$,空气氛围,测试范围为室温到800 $^\circ\text{C}$ 。

原位傅里叶红外光谱表征在Bruker公司Vertex 70V型FTIR光谱仪上进行,采用高真空透射红外池。在350~400 $^\circ\text{C}$ 、真空($< 2.0 \times 10^{-6}$ Pa)下脱水2.5 h后,将样品冷却至室温,然后收集背景光谱。通过体积和压力方波的傅里叶变换,从等效基波正弦波扰动中推导出频率响应(FR)谱,即相对于频率的特征函数。通过万机仪器(中国)有限公司698A11TRC型高精度差分Baratron压力传感器测量样品对体积扰动的压力变化响应。实验数据采用Yasuda吸附模型或单一纯扩散过程模型进行拟合。

1.4 分子筛MTO反应催化性能评价

在固定床反应器上进行SAPO-34分子筛MTO反应催化性能测试。固定床中的反应管材质为316L型不锈钢(外径:14 mm;内径:10 mm;长度:760 mm)。具体操作如下:(1)通过压片机将SAPO-34分子筛压片(压力为20 MPa),然后用筛网筛分出20~40目的SAPO-34分子筛作为MTO催化剂并装填至固定床反应器中;(2) N_2 吹扫(流速为150 mL/min),设置反应温度为733 K。然后关闭 N_2 ,通入原料甲醇(质量分数为99.7%)15 min后开始取样,直至产物中二甲醚产量明显高于丙烷,即催化

剂失活,停止加入甲醇,打开 N_2 吹扫,并停止加热。

反应产物由Agilent公司GC 7890N型气相色谱(HP-Plot/Q毛细管柱)离线分析,定量检测采用火焰离子化检测器,计算采用归一化法。将二甲醚视为反应物,甲醇转化率($C, \%$)计算方法见式(1),双烯选择性($S, \%$)计算方法见式(2)。

$$C = 1 - w_1 - w_2 \quad (1)$$

$$S = \frac{w_3 + w_4}{1 - w_1 - w_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中, w_1 为产物中甲醇质量分数, $\%$; w_2 为产物中二甲醚质量分数, $\%$; w_3 为产物中乙烯质量分数, $\%$; w_4 为产物中丙烯质量分数, $\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 晶体结构分析

L-SAPO-34和C-SAPO-34的XRD谱图见图1。由图1可知,两种分子筛的XRD谱图在 $2\theta = 9.5^\circ$ 、 12.9° 、 16.0° 、 20.6° 、 25.9° 和 30.5° 处均出现了强度明显、峰型尖锐的衍射峰,以上衍射峰分别归属于CHA拓扑结构的(100)、 $(10\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(20\bar{1})$ 、(221)和(310)晶面^[4]。L-SAPO-34的衍射峰强度明显高于C-SAPO-34,特别是(100)晶面对应的峰强度是C-SAPO-34的1.35倍,说明L-SAPO-34具有较好的结晶度。

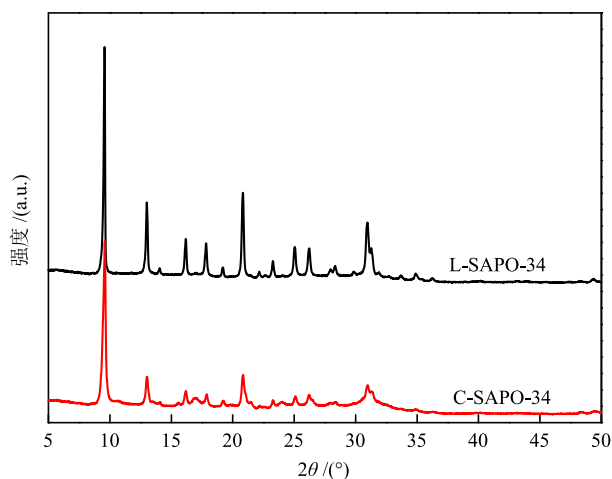


图1 L-SAPO-34和C-SAPO-34的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of L-SAPO-34 and C-SAPO-34

2.1.2 微观形貌分析

L-SAPO-34和C-SAPO-34的SEM照片见图2。由图2可知,L-SAPO-34和C-SAPO-34的形貌明显不同,L-SAPO-34具有立方体形貌,颗粒存在多级孔结构(最长边长为0.5~2.0 μm);C-SAPO-34为片

状形貌, 具有较多碎裂的片状结构(最长边长为 0.2~1.5 μm)。L-SAPO-34 的晶体颗粒更加完整, 晶体结构的长程有序性较好; C-SAPO-34 的晶体

颗粒尺寸较小, 晶体结构的长程有序性较差。所以, XRD 谱图中 L-SAPO-34 的衍射峰强度明显强于 C-SAPO-34。

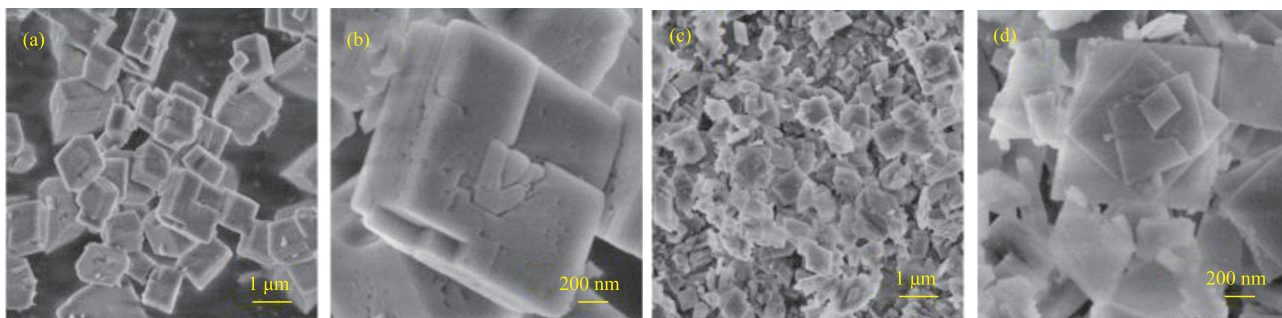


图2 L-SAPO-34(a)、(b)和C-SAPO-34(c)、(d)的SEM照片

Fig. 2 SEM images of L-SAPO-34 (a), (b) and C-SAPO-34 (c), (d)

2.1.3 织构性质分析

L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的 N_2 吸/脱附曲线和孔径分布见图 3, 织构性质见表 1。由图 3(a)可知, L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的 N_2 吸/脱附曲线均为 I 型等温线, 在 $p/p_0 < 0.02$ 时, N_2 吸/脱附曲线具有明显的跃升, 这是两个分子筛的 CHA 拓扑结构引起

的。L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的比表面积非常接近, L-SAPO-34 的微孔表面积高于 C-SAPO-34 (表 1), 说明 L-SAPO-34 具有较好的晶体结构, 与 XRD 结果一致。C-SAPO-34 为片状形貌, 所以其外比表面积高于 L-SAPO-34 样品。由图 3(b)可知, 两种分子筛的孔径分布情况相似。

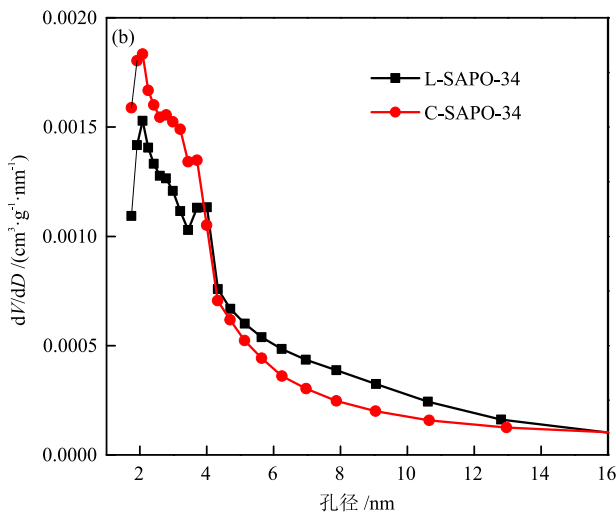
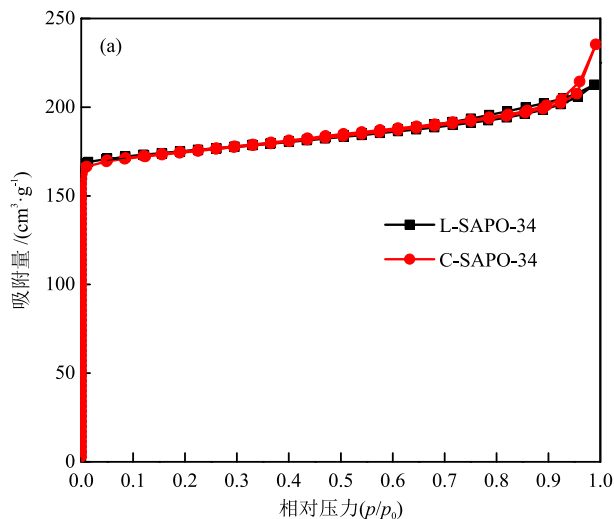


图3 L-SAPO-34和C-SAPO-34的 N_2 吸/脱附曲线(a)和孔径分布(b)

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption curves (a) and pore size distributions (b) of L-SAPO-34 and C-SAPO-34

表 1 L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的织构性质

Table 1 Textural properties of L-SAPO-34 and C-SAPO-34

分子筛	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	外比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 / nm
L-SAPO-34	559.2	497.0	62.3	0.3	0.2	2.3
C-SAPO-34	559.4	487.3	72.1	0.3	0.2	2.3

2.1.4 化学位移分析

L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的固体 MAS-NMR 谱图见图 4。由图 4(a)可知, L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 在化学位移为 -14、15 和 42 处出现共振峰, 分别归属

于六配位、五配位和四配位的铝原子, 其中, 化学位移为 42 处的共振峰强度最高, 说明样品中主要为四配位的铝原子。六配位和五配位的铝原子的产生是由于四配位的铝原子和 -OH 基团额外成键^[14-15], 较高的六配

位共振峰强度说明两种分子筛均具有较多的缺陷位。由图4(b)可知,化学位移为-16的共振峰归属于不饱和的磷原子($\text{HOP}(\text{OAl})_3$),在化学位移为-30的共振峰归属于四配位的磷原子($\text{P}(\text{OAl})_4$)^[16]。由图4(c)可知,L-SAPO-34只在化学位移为-90处出现强度较高的归属于骨架中 $\text{Si}(\text{Al})_4$ 配位结构的共振峰^[14],说明在L-SAPO-34

中硅原子以单分散的形式存在。C-SAPO-34在化学位移为-90处同样出现强度较高的共振峰,但是在化学位移为-85和-88处出现较明显的共振峰,分别归属于 $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ 和 $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$ (由断裂 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键形成)^[17],说明C-SAPO-34的晶体结构缺陷位较多,长程有序度较差,与XRD结果一致。

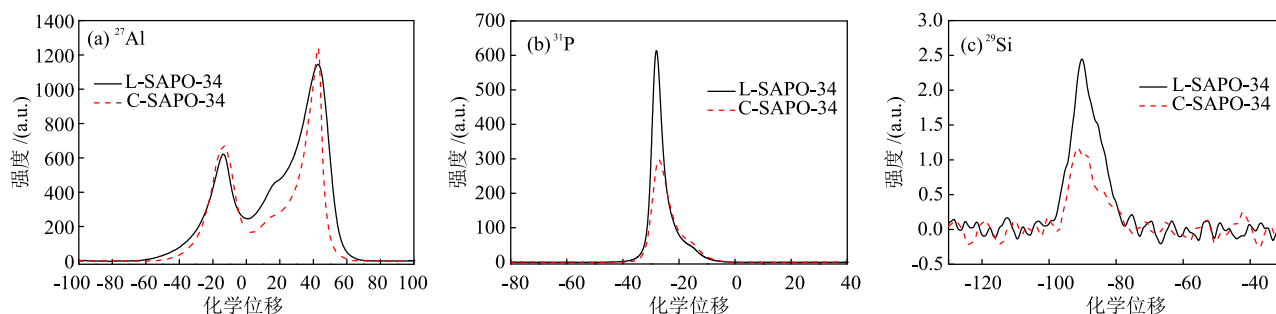


图4 L-SAPO-34和C-SAPO-34的固体MAS-NMR谱图

Fig. 4 Solid-state MAS-NMR spectra of L-SAPO-34 and C-SAPO-34

2.1.5 酸性分析

L-SAPO-34和C-SAPO-34的 NH_3 -TPD曲线见图5,脱附峰的位置代表样品酸强度,脱附峰的面积代表酸浓度。C-SAPO-34的 NH_3 -TPD曲线在194 °C和401 °C处的峰对应于弱酸和强酸^[14,18]。弱酸主要来源于表面硅羟基,强酸主要来源于强Brønsted酸,即 $\text{Si}(\text{Al})_n$ ($n=0\sim 4$)^[14], $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ 为MTO反应的活性中心。

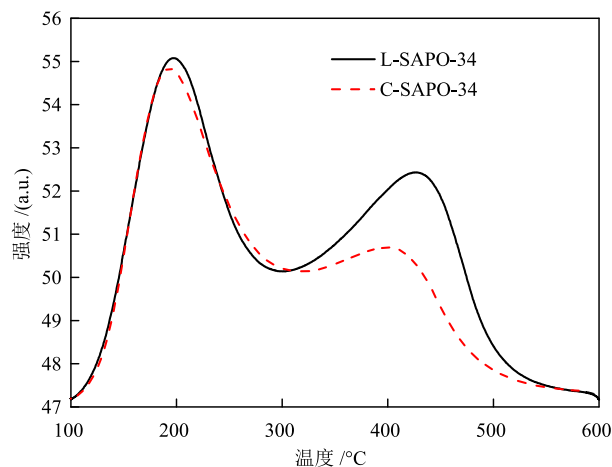


图5 L-SAPO-34和C-SAPO-34的 NH_3 -TPD曲线

Fig. 5 NH_3 -TPD curves of L-SAPO-34 and C-SAPO-34

由图5可知,L-SAPO-34的弱酸强度和浓度略高于C-SAPO-34,强酸强度和浓度明显高于C-SAPO-34。C-SAPO-34的硅含量(质量分数)低于L-SAPO-34(表2),说明添加氨水可以提高体系碱性,促进硅原子进入CHA拓扑结构中,L-SAPO-34的 ^{29}Si MAS NMR谱图证明其晶体结构中,硅原子以 $\text{Si}(\text{Al})_4$ 形式存在,因此,L-SAPO-34的强酸浓度增

大;C-SAPO-34的晶体结构中,硅含量较低,且一部分硅原子以 $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})$ 和 $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$ 形式存在于骨架中,所以C-SAPO-34含有较少的强酸。

表2 L-SAPO-34和C-SAPO-34的元素组成(XRF结果)

Table 2 Elemental compositions of L-SAPO-34 and C-SAPO-34 (XRF results)

分子筛	含量(质量分数) /%		
	Al	P	Si
L-SAPO-34	33.56	25.95	4.86
C-SAPO-34	33.72	26.03	4.67

对L-SAPO-34和C-SAPO-34进行了傅里叶红外光谱测试,采用氘代乙腈吸附,结果见表3。由表3可知,L-SAPO-34的 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ 含量明显高于C-SAPO-34,与 NH_3 -TPD和XRF结果一致。

表3 L-SAPO-34和C-SAPO-34的傅里叶红外光谱定量数据
Table 3 Quantified data of Fourier infrared spectroscopy of L-SAPO-34 and C-SAPO-34

峰类型	L-SAPO-34		C-SAPO-34	
	峰位置/ cm^{-1}	峰面积	峰位置/ cm^{-1}	峰面积
Lewis酸	2320	0.856	2320	0.730
$\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$	2294	0.567	2294	0.494
$\text{Al}-\text{OH}$	2287	0.075	2287	0.005
$\text{P}-\text{OH}$	2283	0.353	2283	0.336
$\text{Si}-\text{OH}$	2273	0.208	2273	0.150
物理吸附	2261	0.042	2260	0.032

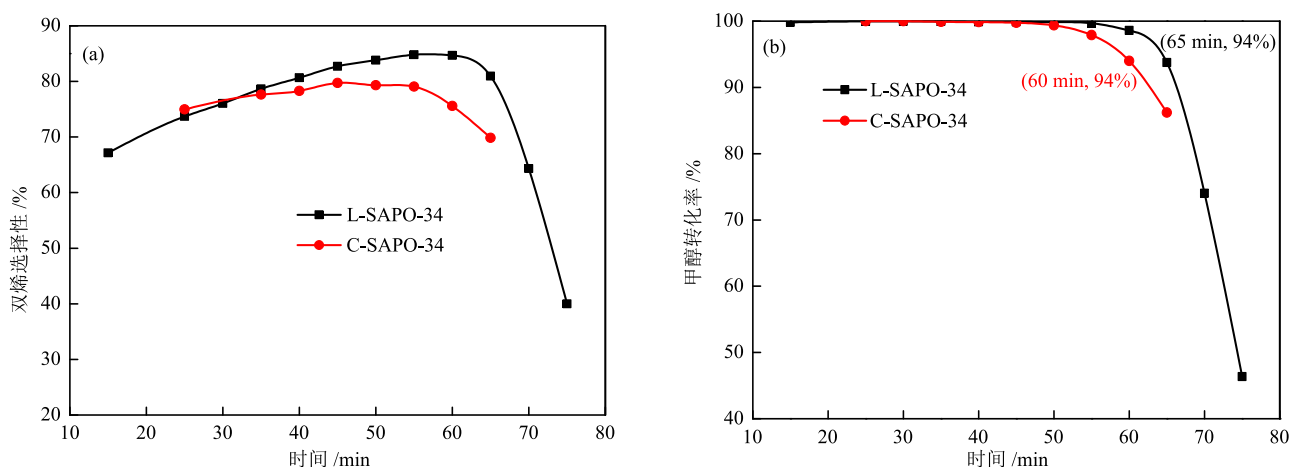
2.2 MTO反应催化性能和积炭量分析

2.2.1 MTO反应催化性能

L-SAPO-34和C-SAPO-34分子筛的MTO反应

催化性能见图 6, 和文献^[10,13]中 0.7-H-SAPO-34 和 C-SAPO-34 分子筛的 MTO 反应催化性能对比见表 4。由图 6 和表 4 可知, L-SAPO-34 的双烯选择性相对于 C-SAPO-34 提高了约 5%, 达到 84.78%, 相对于文献^[10,13]中的分子筛, L-SAPO-34 的双烯选择性也明显较高。在 MTO 反应中, 甲醇转化率降到 94% 时, L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 催化下的反应时间分别为 65 min 和 60 min, 由此推断 L-SAPO-34 的催化寿命相对 C-SAPO-34 延长了约 8%。²⁹Si MAS-NMR 谱图证明 L-SAPO-34 中的硅原子以 Si(Al)₄ 形式存在于晶体结构中, XRF 表征和傅里叶红外光谱证明

L-SAPO-34 的硅含量和 Si—OH—Al 含量更高, 且根据文献^[19]报道, 对于 SAPO-34 分子筛, 通常每个反应活性位点占据一个 CHA 拓扑结构笼。因此, L-SAPO-34 含有更多孤立的反应活性位点。在相同甲醇进料速率和相似比表面积下, 反应活性位点的增多有利于减小每个反应活性位点上的甲醇分压, 降低每个反应活性位点上的积炭速率, 提高催化剂的双烯选择性^[20]。L-SAPO-34 的晶体结构更完整, 长程有序度更高, 其在 MTO 反应中稳定性也更高, 而且, L-SAPO-34 中较多的反应活性位点降低了积炭速率, 同样可以延长其寿命。



反应温度为 733 K, 空速为 6.0 h^{-1} , 催化剂质量为 2 g, 原料为甲醇。

图 6 L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的 MTO 反应催化性能

Fig. 6 Catalytic performances of L-SAPO-34 and C-SAPO-34 for MTO reaction

表 4 分子筛的 MTO 反应催化性能对比

Table 4 Comparison of catalytic performances of zeolites for MTO reaction

分子筛	反应时间 /min	产物选择性 /%							
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₅₊ 烯烃	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆
L-SAPO-34	55	2.08	48.88	1.02	35.90	1.47	8.52	1.80	84.78
C-SAPO-34	45	2.55	40.15	0.68	39.56	1.29	12.09	3.42	79.71
0.7-H-SAPO-34 ^[10]	75	2.83	47.73	0.84	34.13	1.32	9.46	3.25	81.85
C-SAPO-34 ^[13]	85								82.30

注: 0.7-H-SAPO-34^[10] 和 C-SAPO-34^[13] 反应条件为固定床反应器, 反应温度为 460 °C, 空速为 6.0 h^{-1} , 催化剂质量为 2 g, 原料为甲醇。

2.2.2 积炭量分析

对失活的 L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 进行了 TGA 表征, 结果见图 7(a)。由图 7(a) 可知, L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的 TGA 曲线在温度低于 200 °C 和 300~800 °C 这两个区间有明显的质量损失。温度低于 200 °C 时的质量损失是因为分子筛中水分蒸发, 该区间 L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的质量损失分别为 5.744% 和 9.195%; 温度在 300~800 °C 区间的质量损失是因为失活后分子筛中的积炭热分解,

该区间 L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 的质量损失分别为 16.867% 和 11.323%。L-SAPO-34 的积炭量明显高于 C-SAPO-34, 说明 L-SAPO-34 具有更高的容炭量, 主要因为 L-SAPO-34 相对 C-SAPO-34 具有更多的反应活性位点。

对失活的 L-SAPO-34 和 C-SAPO-34 进行了 NH₃-TPD 表征, 结果见图 7(b)。由图 7(b) 可知, 两个分子筛失活后, 代表强酸的位于 400 °C 处的峰消失, 这是因为强酸主要来源于 Si—OH—Al (反应活性位

点),MTO反应过程中形成的积炭覆盖反应活性位点, NH_3 分子不能吸附在活性位点上。L-SAPO-34的反应活性位点较多,积炭完全覆盖这些位点所需要的积炭量也较高,所以L-SAPO-34具有更高的容炭量。

对失活的L-SAPO-34和C-SAPO-34进行了 N_2 吸/脱附测试,结果见图7(c)。由图7(c)可知,在 $p/p_0 < 0.02$ 时, N_2 吸/脱附曲线没有跃升或者跃升不

明显,与新鲜分子筛明显不同,说明失活后,积炭物质堵塞分子筛的晶体孔道,且L-SAPO-34的反应活性位点多,几乎分布于整个晶体结构中,反应活性位点被积炭覆盖,造成整个晶体结构的微孔孔道堵塞。C-SAPO-34的反应活性位点较少,不能分布于整个晶体结构,其失活后,还有部分没有反应活性位点的微孔没有被覆盖。

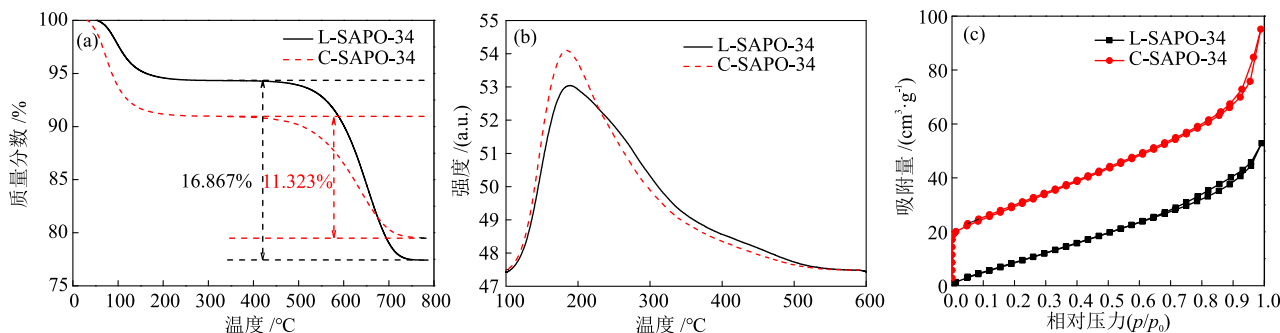


图7 失活的L-SAPO-34和C-SAPO-34的TGA曲线(a)、 NH_3 -TPD曲线(b)和 N_2 吸/脱附曲线(c)

Fig. 7 TGA curves (a), NH_3 -TPD curves (b) and N_2 adsorption/desorption curves (c) of deactivated L-SAPO-34 and C-SAPO-34

3 结论

在低有机模板剂添加量下($n(\text{TEA} + \text{TEAOH}): n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.7:1.0$),添加氨水和不添加氨水导向合成了SAPO-34分子筛(L-SAPO-34和C-SAPO-34),分别对合成的SAPO-34分子筛的结构、形貌、酸性和MTO反应催化性能等进行了研究,得到以下结论。

(1)添加氨水合成的L-SAPO-34的结晶度升高,硅含量升高,强酸强度升高。L-SAPO-34晶体结构中,硅原子均以 $\text{Si}(\text{Al})_4$ 形式存在,因此,L-SAPO-34具有较多的反应活性位点。

(2)在相同反应条件下,L-SAPO-34相对C-SAPO-34具有更多的反应活性位点,有利于减小每个反应活性位点上的甲醇分压,降低每个反应活性位点上的积炭速率,提高双烯选择性。L-SAPO-34的双烯选择性相对C-SAPO-34提高了约5%,且其寿命较长。

本研究通过添加氨水提高了SAPO-34合成体系的碱性,在较低的有机模板剂用量下合成了高性能SAPO-34分子筛,大大降低了SAPO-34合成成本,对推动MTO催化剂的绿色合成具有重要意义。

参考文献

[1] LIU Y T, DENG D H, BAO X H. Catalysis for selected C1 chemistry [J]. Chem, 2020, 6(10): 2497-2514.
[2] WANG Q H, DAI W J, DAI Y, et al. Design synthesis of low-silica SAPO-34 nanocrystals by constructing isomorphous core-shell structure: An effective catalyst for improving catalytic performances in methanol-to-olefins reaction [J].

ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(44): 14308-14320.
[3] YU W H, WU X W, CHENG B H, et al. Synthesis and applications of SAPO-34 molecular sieves [J]. Chemistry—A European Journal, 2022, 28(11): e202102787.
[4] BAKHTIAR S H, ISMAIL A, ALI S, et al. Tuning the acidity of SAPO-34 zeolite through niobium incorporation for enhanced catalytic performance during MTO reaction [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 159: 111835.
[5] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 用氟化氢-三乙胺复合模板剂合成SAPO-34分子筛[J]. 催化学报, 2003, 24(4): 279-283.
LIU H X, XIE Z K, ZHANG C F, et al. Synthesis of SAPO-34 molecular sieve using hydrogen fluoride and triethylamine as composite template [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(4): 279-283.
[6] LIU G Y, TIAN P, ZHANG Y, et al. Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1): 416-423.
[7] FAN D, TIAN P, XU S T, et al. SAPO-34 templated by dipropylamine and diisopropylamine: Synthesis and catalytic performance in the methanol to olefin (MTO) reaction [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(5): 4236-4244.
[8] VOMSCHEID R, BRIEND M, PELTRE M J, et al. The role of the template in directing the Si distribution in SAPO zeolites [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(38): 9614-9618.
[9] ROSTAMI R B, GHAVIPOUR M, BEHBAHANI R M, et al. Improvement of SAPO-34 performance in MTO reaction by utilizing mixed-template catalyst synthesis method [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 20: 312-318.
(下转第64页)