

文章编号:1671-6833(2014)02-0083-05

# SAPO-17 分子筛的合成及其对甲醇制 烯烃反应的催化性能

徐 军<sup>1</sup>, 李满枝<sup>1</sup>, 韩 丽<sup>1</sup>, 陈宜俚<sup>1</sup>, 李兆飞<sup>2</sup>, 阎立军<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院, 北京 100000)

**摘 要:**以环己胺(CHA)为模板剂,在水热合成条件下系统研究了不同硅源、晶化时间、模板剂添加量、硅铝比等因素对 SAPO-17 分子筛合成的影响. 实验结果表明:硅溶胶为硅源,96 h 为最佳晶化时间,0.11 (SiO<sub>2</sub>)<sup>4</sup>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):1(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):1(CHA):50(H<sub>2</sub>O)为最佳原料配比,此时合成出的 SAPO-17 分子筛结晶度最高,并且完全没有结晶态杂质. 采用 XRD、SEM、N<sub>2</sub> 吸附脱附、FT-IR、NH<sub>3</sub>-TPD 等方法研究了 SAPO-17 分子筛的物化性能,并用甲醇制烯烃(MTO)反应评价其催化活性. 结果表明,SAPO-17 分子筛表现出了优异的催化性能. 甲醇转化率、低碳烯烃(C<sub>2</sub><sup>=</sup>~C<sub>3</sub><sup>=</sup>)选择性分别达到 100%,85.86%.

**关键词:**水热合成;SAPO-17 分子筛;表征;MTO

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.02.019

## 0 引言

近年来,为应对石油资源短缺以及价格暴涨,我国大力开发由煤制气合成甲醇,再经甲醇催化制低碳烯烃(MTO)的工艺路线. 其中,MTO 工艺的关键技术是研发出一种高活性、高选择性和高寿命的催化剂. 目前 MTO 催化剂的研究主要集中在 SAPO-34 和 ZSM-5 分子筛上,其中小孔 SAPO-34 分子筛催化剂由于具有高催化活性和高低碳烯烃选择性而被更多关注,但也存在催化剂易于结焦失活等问题<sup>[1]</sup>.

SAPO-17 分子筛是美国联合碳化物公司于 1984 年首先合成出来的一种小孔分子筛<sup>[2]</sup>. 它是 ERI 型<sup>[3]</sup>类毛沸石结构的分子筛,具有和 SAPO-34 一样的八元环三维孔道,孔径为 0.36 × 0.51 nm<sup>[4]</sup>. 研究显示,SAPO-17 的微孔结构能够有效分离 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub><sup>[5]</sup>,并在烃类化合物的催化裂化反应中具有良好的抗积碳性能<sup>[6]</sup>. 目前关于 SAPO-17 合成规律及用于催化反应的研究还少见报道. 笔者以水热合成法,通过改变原料配比和合成反应条件,研究 SAPO-17 的合成规律,采用 XRD 等方法对合成的样品进行表征,并初步

考察了 SAPO-17 在 MTO 反应中的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

异丙醇铝(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);磷酸(分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司);硅溶胶(工业纯,浙江省宇达化工有限公司);白炭黑(工业纯,苏州市东化钒硅有限公司);硅酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);环己胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水(自制);不锈钢反应釜(郑州宇祥设备有限公司).

### 1.2 分子筛的合成

按一定比例将异丙醇铝,磷酸,硅源,模版剂环己胺和去离子水剧烈搅拌直至均匀后倒入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 200 ℃ 和自生压力下,晶化一定时间,水热合成出 SAPO-17 分子筛. 合成出的固体样品经抽滤、干燥后,得到 SAPO-17 分子筛原粉.

### 1.3 样品的表征

XRD 表征采用丹东傲龙 Y-2000 Automated X-ray Diffractometer System X 射线衍射仪,石墨

收稿日期:2013-11-15;修订日期:2013-12-16

基金项目:中国石油天然气股份有限公司资助项目(PRIKY13022)、NSFC-河南人才培养联合基金资助(U1204215).

作者简介:徐军(1965-),男,河南信阳人,郑州大学副教授,博士,硕士生导师,从事催化新材料的研究,E-mail:jx-uzzu@aliyun.com.

单色器, Cu K $\alpha$  线辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速度为 5  $^{\circ}\text{min}^{-1}$ . SEM 表征采用荷兰 FEI 公司 Quanta-200 型扫描电镜拍摄. 采用北京贝士德仪器科技有限公司 3H-2000PM2 型比表面及孔隙度分析仪进行样品的比表面积和孔径分析, 样品在 300  $^{\circ}\text{C}$  下真空脱气预处理 4 h 以上. 采用溴化钾压片法对合成样品进行处理, 使用北京瑞利分析仪器公司 WQF-510 型傅立叶变换红外光谱仪对产物进行红外光谱分析.

采用 MTO 反应评价催化剂的催化性能. 将合成的 SAPO-17 分子筛 550  $^{\circ}\text{C}$  焙烧 6 h 去除模板剂, 压片后破碎成直径 0.3 ~ 0.45 mm 的小颗粒, 用以甲醇转化制低碳烯烃 (MTO) 的反应. 反应器为连续流动固定床式反应器, 反应温度为 450  $^{\circ}\text{C}$ 、空速为 1  $\text{h}^{-1}$ 、氮气流速为 30 mL/min, 常压条件下进行. 使用 SP-2500 气相色谱仪测定转化产物组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成因素对 SAPO-17 分子筛合成的影响

#### 2.1.1 硅源的影响

图 1 为采用不同硅源合成样品的 XRD 图, 合成条件均为以环己胺为模板剂, 磷酸为磷源, 异丙醇铝为铝源, 原料配比为  $n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{P}_2\text{O}_5 : n\text{CHA} : n\text{H}_2\text{O} = 0.1 : 1 : 1 : 1 : 50$ , 晶化温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ , 晶化时间为 96 h. 由图 1 可以看出, 在同样合成条件下, 当采用硅酸钠作为硅源时得到的产品是 SAPO-5 分子筛. 以白炭黑和硅溶胶作为硅源时, 合成得到的样品为 SAPO-17 分子筛, 其 XRD 谱图与文献[7]中标准谱图一致, 且样品中没有其它杂晶出现. 并且以硅溶胶作为硅源时样品的结晶度要高于白炭黑作硅源的结晶度. 这一结果说明硅源对 SAPO-17 的生成和结晶度都有较大的影响. 以下合成反应均采用硅溶胶作为硅源.

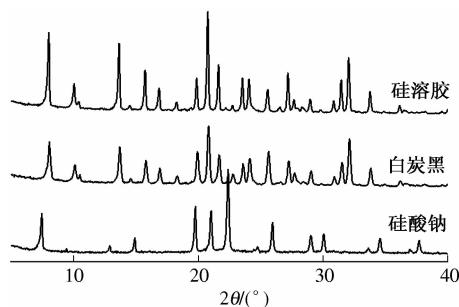


图 1 不同硅源合成样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of products synthesised by using different silicon sources

#### 2.1.2 模板剂含量的影响

图 2 为不同模板剂用量下合成 SAPO-17 分子筛的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 模板剂的用量较少时 ( $n = 0.8$ ), 不足以对晶体成长起到结构导向的作用, 虽然出现了 SAPO-17 的特征峰, 但相对结晶度较低, 并在  $2\theta = 7.4^{\circ}$  处出现了 SAPO-5 杂晶的特征峰; 当模板剂用量增大到  $n = 1.0$  时, SAPO-17 的特征峰增强, 产物的相对结晶度提高, SAPO-5 杂晶峰也完全消失. 随着模板剂用量继续增大 ( $n = 1.2$  和 1.4), 过量的模板剂会影响正常的结构导向作用, 导致 SAPO-17 的结晶度降低, 并出现大量 SAPO-5 杂晶. 综合考虑合成产物的结晶度、纯度以及合成成本, 选择模板剂添加量为  $n = 1.0$  作为最佳的模板剂添加量.

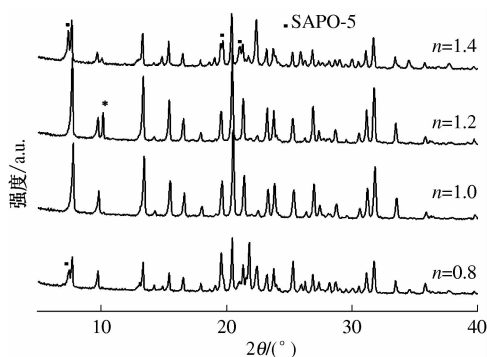


图 2 不同模板剂含量下合成样品的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns of products synthesised by using different amounts of template

#### 2.1.3 晶化时间的影响

图 3 为晶化时间对 SAPO-17 合成影响的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 当晶化时间为 72 h 时, 已能得到结晶度较好的 SAPO-17 样品, 但存在一个杂晶峰. 当晶化时间为 96 h 时, 合成出来的样品为 SAPO-17, 其结晶度很高并且没有出现其它结晶态的杂质. 当晶化时间分别延长为 120 h 和 144 h 时, 虽然仍出现了 SAPO-17 的典型特征峰, 但是都伴随着出现了 SAPO-5 的杂晶峰. 这是由于适当延长晶化时间可以提高结晶度, 但过长晶化时间, 可能会发生晶相的转变, 生成共晶或杂晶相.

#### 2.1.4 硅铝比的影响

图 4 为不同硅铝比时合成样品的 XRD 谱峰. 由图可见, 当硅的摩尔添加量在 0.08 ~ 0.11 时, 均能合成出比较纯净的 SAPO-17. 随着硅铝比逐渐增加, 样品的结晶度也越来越高.

综合以上合成因素实验, 笔者得到的 SAPO-17 的优化合成实验条件为: 采用以环己胺为模板剂,

异丙醇铝为铝源,硅溶胶为硅源,晶化温度为 200 ℃,晶化时间为 96 h,原料配比为 0.11 ( $\text{SiO}_2$ ):1 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):1 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ):1 (CHA):50 ( $\text{H}_2\text{O}$ ). 将该优化合成条件下合成出的高结晶度的 SAPO-17 分子筛进行结构表征和性能测试.

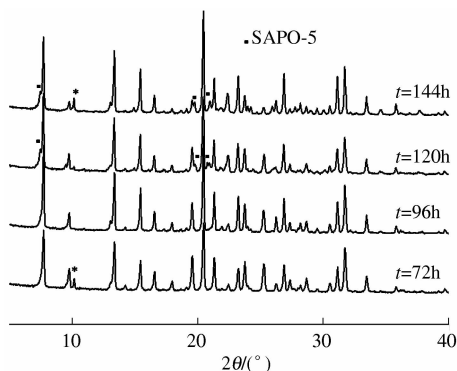


图3 不同晶化时间下合成样品的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of products synthesised at different crystallization time

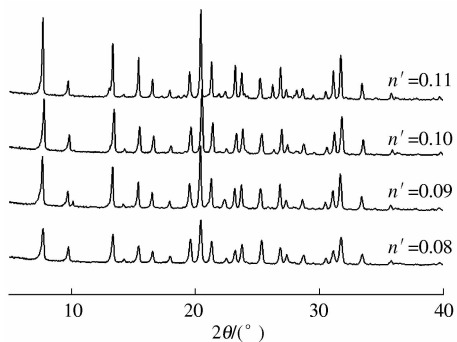


图4 不同硅铝比下合成样品的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of products at different silicon to aluminum ratio

## 2.2 SAPO-17 分子筛的表征

### 2.2.1 SEM 表征

图5为在以上优化条件下所得纯相 SAPO-17 分子筛的 SEM 图.从图5中可以看出合成的 SAPO-17 分子筛为针状晶体,与文献[8]描述相符.长度约为 10~15  $\mu\text{m}$ ,尺寸较为规整,为典型的 ERI 结构分子筛晶貌.

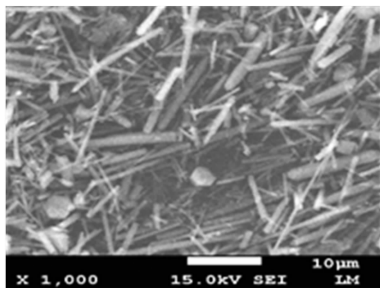


图5 SAPO-17 分子筛的扫描电镜图  
Fig.5 SEM images of SAPO-17

### 2.2.2 BET 表征

图6为 SAPO-17 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线以及从中计算得到的微孔孔径分布曲线.从图中的吸附—脱附等温线可以看到,吸附—脱附等温线属于 I 型,等温线无滞后环,为典型的具有微孔结构的特征吸附等温线.合成所得 SAPO-17 的比表面高达 406  $\text{m}^2/\text{g}$ ,微孔孔容为 0.16  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,分子筛孔径均匀,主要集中在 0.65 nm.说明合成出的 SAPO-17 是比表面积较高的小孔分子筛.

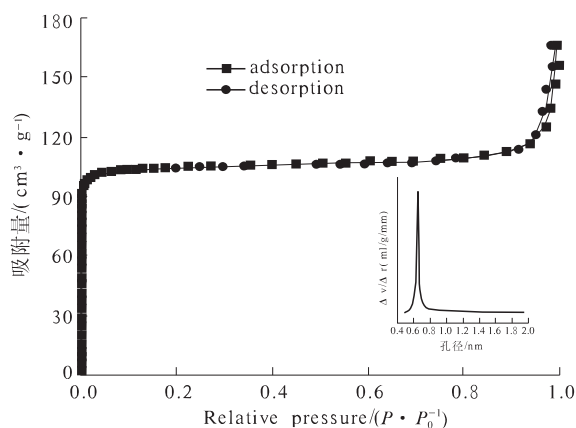


图6 SAPO-17 的  $\text{N}_2$  吸附脱附等温线  
以及孔径分布曲线

Fig.6 Adsorption-desorption isotherm and pore radius distribution of SAPO-17

### 2.2.3 FT-IR 分析

图7为优化后 SAPO-17 分子筛的红外光谱图.波数从低到高可归纳如下<sup>[9]</sup>:450  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动峰为 T—O—T 键弯曲振动峰,500  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动峰为  $\text{SiO}_4$  或  $\text{AlO}_4$  四面体的 T—O 弯曲振动峰,640  $\text{cm}^{-1}$ 处为双六元环振动峰,双六元环是构成 SAPO-17 分子筛的基本结构单元,此处的振动峰为 SAPO-17 分子筛独特的结构单元振动峰.730  $\text{cm}^{-1}$ 处为分子筛骨架内部四面体的 T—O—T 对称伸缩振动峰,1 000~1 200  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现的峰是骨架内四面体 T—O—T 反对称伸缩振动峰.

### 2.2.4 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

氨气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 经常被用来研究分子筛的酸性.图8给出的分别是 SAPO-17 的  $\text{NH}_3$ -TPD 图以及经过高斯拟合后的曲线图.从  $\text{NH}_3$ -TPD 图中可以看出,SAPO-17 分子筛在低温区出现了一个较大的氨气脱附峰,而在高温区则没有明显的脱附峰出现,只是出现了肩峰.经高斯拟合后可以分成两个峰,低温区较大的氨气脱附峰出现在 160 ℃左右,这个脱附峰与样品弱酸位有关;而在 230 ℃左右出现了相对平坦的氨气脱

附峰,这个脱附峰则认为与样品中的中等强度酸位有关.这一结果也表明 SAPO-17 分子筛的酸性位在弱酸性位以及中等强度酸性位上都有一定分布.从脱附峰峰面积可以得到,SAPO-17 分子筛的弱酸酸量高于中等强度酸酸量.

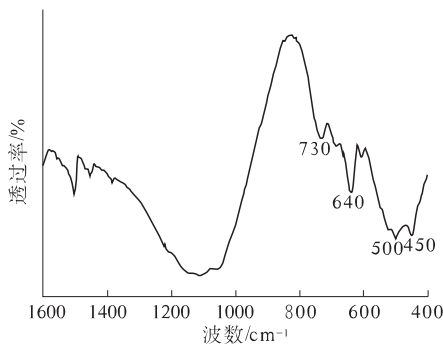


图 7 样品分子筛 SAPO-17 的红外谱图  
Fig. 7 FT-IR spectra of SAPO-17

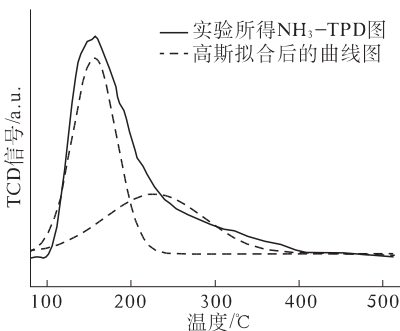


图 8 SAPO-17 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 图  
以及经过高斯拟合后的曲线图

Fig. 8 NH<sub>3</sub>-TPD curve of SAPO-17 and the result  
of NH<sub>3</sub>-TPD curve fitted by gauss function

3 甲醇转化制烯烃反应催化性能

在反应温度 450 ℃,甲醇重量空速 1 h<sup>-1</sup>条件下,考察 SAPO-17 分子筛上反应时间对甲醇转化

率和选择性的影响,结果见表 1.由表 1 可见,SAPO-17 分子筛在反应 3 h 内具有非常高的 MTO 催化活性.在甲醇转化率达到 100% 时,低碳烯烃(C<sub>2</sub><sup>=</sup>~C<sub>3</sub><sup>=</sup>)的选择性最高可达 85.86% (其中乙烯 59.51%,丙烯 26.35%),在低碳烯烃产物中乙烯的选择性远高于丙烯的选择性,表明 SAPO-17 的孔道结构和弱酸性更利于乙烯的生成.另外,副产物中烷烃以及 C<sub>5</sub> 以上化合物非常少.反应 4 h 时,虽然甲醇转化率降低,但是低碳烯烃的选择性仍然高达 76.35%.反应时间为 5 h 时,甲醇转化率降至 24.96%,产物中开始出现大量二甲醚,(C<sub>2</sub><sup>=</sup>~C<sub>3</sub><sup>=</sup>)的含量很少,催化剂的 MTO 活性基本上完全丧失.这可能是由于 SAPO-17 分子筛的孔径小,而内部却有比较大的笼,反应中生成的大分子化合物在孔道中不易扩散出去,覆盖在酸位上导致催化剂失活.

从初步反应结果可以看出,SAPO-17 分子筛具有与 SAPO-34 分子筛一样优异的 MTO 催化性能,催化活性以及低碳烯烃选择性极高,催化剂稳定性也较好.特别是低碳烯烃产物中乙烯选择性更高.

4 结论

(1)在水热合成条件下,得到的优化合成条件为:异丙醇铝为铝源,硅溶胶为硅源,晶化温度为 200 ℃,晶化时间为 96 h,原料摩尔配比为 0.11 (SiO<sub>2</sub>):1 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):1 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):1 (CHA):50 (H<sub>2</sub>O).合成得到 SAPO-17 分子筛成针状结构,长度约为 10~15 μm,比表面积高达 406 m<sup>2</sup>/g,酸性位在弱酸性位以及中等强度酸性位都有一定分布,弱酸酸量高于中等强度酸酸量.

表 1 在 SAPO-17 催化剂下 MTO 反应结果  
Tab. 1 MTO reaction results of SAPO-17

反应时间 /h	甲醇 转化 率/%	产率/%									
		C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> <sup>=</sup> ~C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup> ~C <sub>3</sub> <sup>=</sup> 选择性
1	100	6.32	59.51	26.35	0.33	6.99	0.23	4.17	0	85.86	85.86
2	100	6.69	58.84	24.04	0.26	6.54	0.29	3.34	0	82.88	82.88
3	99.06	7.8	60.60	22.15	0	4.39	1.02	2.99	0	82.75	83.53
4	44.40	4.27	25.98	7.92	0.06	4.52	1.02	0.62	0	33.9	76.35
5	24.96	1.38	3.41	0.84	0	0	0	0	19.33	4.25	17.03

(2)SAPO-17 分子筛表现出优异的 MTO 催化性能.催化活性以及低碳烯烃选择性都非常高,并且寿命较长.甲醇转化率达到 100% 时,C<sub>2</sub><sup>=</sup>~C<sub>3</sub><sup>=</sup> 选择性最高可达 85.86%,更有利于乙烯的

生成.

参考文献:

[1] CHEN D,REBO H P,GRØNVOLD A,et al. Methanol

- conversion to light olefins over SAPO-34 kinetic modeling of coke formation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35 – 36: 121 – 135.
- [2] LOK B M, MESSINA C A, PATTON R L, et al. Crystalline silicoaluminophosphates [P]. United States 4440871. 1984.
- [3] DJIEUGOUE M A, PRAKASH A M, KEVAN L. Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves; influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location, and nickel Concentration[J]. J. Phys. Chem., 2000, 104(27): 6452 – 6461.
- [4] BAERLOCHER C, MCCUSKER L B, OLSON D H. Atlas of zeolite framework types[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. 128 ~ 129.
- [5] 赵兴祥, 张丽莉, 徐晓亮, 等.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  在 SAPO-17 上的吸附分离性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(5): 383.
- [6] 韩淑云, 张武阳, 卢德新, 等. 磷酸硅铝分子筛 SAPO-17 的合成与性能研究[J]. 高等学校化学学报, 1988, 9(8): 838 – 840.
- [7] DJIEUGOUE M A, PRAKASH A M, ZHU Zhi-dong, et al. Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of ion-exchanged NiH-SAPO-17 and NiH-SAPO-35 molecular sieves: comparison with ion-exchanged NiH-SAPO-34 molecular sieve[J]. J. Phys. Chem. B, 1999, 103(34): 7277.
- [8] GIRNUS I, LOFFLER E, LOHSE U, et al. Small pore AlPO<sub>4</sub>/SAPO structures formed in dependence on the silicon content of the synthesis gel[J]. Central Institute of Physical Chemistry, 1992(57): 947.
- [9] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗, 等. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1987. 90 – 126.

## Synthesis of SAPO-17 Molecular Sieve and Its Catalytic Performance in Methanol-To-Olefins Reaction

XU Jun<sup>1</sup>, LI Man-zhi<sup>1</sup>, HAN Li<sup>1</sup>, CHEN Yi-liang<sup>1</sup>, LI Zhao-fei<sup>2</sup>, YAN Li-jun<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 100000, China)

**Abstract:** The SAPO-17 zeolite has been synthesized by means of the hydrothermal synthesis method using cyclohexylamine (CHA) as a template. The influence of the different silica sources, the crystallization time, the content of the templating agent, as well as the ratio of silica to alumina on the synthesis was systematically investigated. The experiment results show that the synthesised SAPO-17 zeolite was highly crystalline and free of crystalline impurity under the following optimal synthesis conditions: silica source was aqueous silica sol, the ratio of gel was  $0.11(\text{SiO}_2) : 1(\text{Al}_2\text{O}_3) : 1(\text{P}_2\text{O}_5) : 1(\text{CHA}) : 50(\text{H}_2\text{O})$ , and the crystallization time was 96 h. The properties of SAPO-17 were characterized by XRD, SEM,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption,  $\text{NH}_3$ -TPD and FT-IR technique. When methanol was applied to olefin (MTO) reactions, SAPO-17 showed excellent catalytic performance. The methanol conversion and  $\text{C}_2^= \sim \text{C}_3^=$  selectivity were 100%, 85.86%, respectively.

**Key words:** hydrothermal synthesis, SAPO-17 molecular sieve, characterization, MTO