

SAPO-34 分子筛的合成方法 及其辅助合成的研究进展

汲永钢*

(大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:综述了 SAPO-34 分子筛合成方法的研究近况, 阐述了不同 SAPO-34 分子筛合成方法的特点及其产品 SAPO-34 分子筛的甲醇制烯烃反应性能, 介绍了晶种、F 离子、惰性填充组分、超声波、微波辅助方法在 SAPO-34 分子筛合成上的应用。指出降低分子筛合成成本、减少污染, 实现 SAPO-34 合成的节能降耗、对环境友好的可持续生产是 SAPO-34 分子筛今后研究的重要方向与挑战。

关键词: SAPO-34; 分子筛; 合成; 甲醇制烯烃

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0058-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.013

Progress on synthesis methods and assisted synthesis of SAPO-34 molecular sieve

Ji Yong-gang

(PetroChina Daqing Petrochemical Research Center, Daqing 163714, China)

Abstract: Latest researches of SAPO-34 molecular sieves synthesis methods are reviewed. The characteristics of different synthesis methods and the performances of corresponding SAPO-34 molecular sieves in the methanol to olefins reaction are described in detail. The applications of crystal seed, F-ions, inert filler components, ultrasonic and microwave on the synthesis of SAPO-34 molecular sieve are introduced. The important future research direction and challenges for the synthesis of SAPO-34 molecular sieves sustainable production are to achieve energy-saving and cost reduction, and environmentally friendly and sustainable production.

Key words: SAPO-34; molecular sieves; synthesis; methanol to olefins

近年来,随着石油资源供应日益紧张,煤化工将肩负起化工领域中的诸多任务。作为煤化工中的关键技术之一的甲醇制烯烃(MTO)工艺过程以其原料来源广泛、高烯烃产率、良好的经济效益等特点,被认可为最有希望代替传统石油路线制取乙烯、丙烯等烯烃的技术。到2014年,我国甲醇制烯烃装置总产能超过500万t/a。

目前,最先进的MTO催化剂均是以SAPO-34分子筛为活性主体的球形流化床催化剂。因此,高性能的SAPO-34分子筛的合成既是MTO过程技术的关键,也是制约烯烃生产成本的关键。SAPO-34分子筛由 PO_4 、 SiO_4 、 AlO_4 3种四面体单元组成,其结构类似菱沸石(CHA),具有中等的酸性和特殊的孔道结构,在MTO反应中具有很高的低碳烯烃选择性。随着研究的深入,SAPO-34分子筛的MTO反应性能除了受分子筛酸性强度、元素组成因素影响外,还与其晶粒尺寸、晶粒结构等因素有关^[1]。在固定原料及物料配比的条件下,可通过改变分子筛的合成方式、添加合成助剂、改变晶化反应环境等合成过程,有效地改善SAPO-34分子筛的物化性能,

减小分子筛合成过程对环境的污染,甚至降低能耗,提高SAPO-34分子筛合成的性价比。下面对近年来SAPO-34分子筛的主要合成方法及其辅助合成方法加以介绍。

1 SAPO-34 分子筛的主要合成方法

1.1 水热法

在合成SAPO-34分子筛的方法中,最常用的是水热合成法。该方法以水为分子筛合成晶化介质,在室温条件下,将铝源、磷源、硅源、模板剂和去离子水按照一定的配比和顺序混合,搅拌均匀制备成凝胶后装入密闭的水热合成釜中,于150~250℃,自生压力下晶化反应一段时间,所得产品用去离子水洗涤至中性后经干燥、焙烧得到SAPO-34分子筛。

水热法合成的SAPO-34分子筛的物化性能及MTO反应活性与原料的配比、种类和晶化工艺条件等因素有关,其中模板剂对SAPO-34分子筛合成的影响较大^[2]。与二乙胺(DEA)、三乙胺(TEA)和吗啉(Mor)等模板剂相比,模板剂四乙基氢氧化铵(TEAOH)所合成的SAPO-34分子筛的酸性适宜,

晶体晶粒较小, MTO 反应的乙烯和丙烯选择性较高, 达到 80% 以上。但模板剂 TEOH 昂贵, 合成 SAPO-34 分子筛的成本较高。为降低分子筛的合成成本, 目前 SAPO-34 分子筛水热合成研究均采用双模板剂法或多模板剂法。Ye 等^[3]使用了 TEOH 和 DEA 双模板剂合成 SAPO-34 分子筛, 产品分子筛的比表面积、酸强度、晶粒尺寸等物化特性介于其单一模板剂合成的产品之间, 但分子筛的 MTO 反应性能有所增强, MTO 反应寿命达到 545 min, MTO 反应产物中乙烯和丙烯体积分数达到 86.41%。随着分子筛多模板剂合成研究的深入, 具有介孔结构的微孔分子筛相继合成。Wang 等^[4]以 DEA 为主模板剂, 两性有机硅烷三甲氧基硅丙基二甲基十八烷基氯化铵(TPOAC)为部分硅源和助模板剂, 合成了具有多级孔的 SAPO-34 分子筛。与传统 DEA 模板剂合成的 SAPO-34 相比, 该多级孔的 SAPO-34 分子筛的比表面积增大, 酸强度有所降低, MTO 反应寿命延长了 1 倍, 达到 308 min, 平均积炭速率降低了 1/3, 为 0.214 mg/min, MTO 产品气中乙烯和丙烯的选择性达到 81.16%。

水热法合成 SAPO-34 分子筛具有产品较纯、结晶度高、晶型可控、生产操作简单等特点。此外, 可通过动态水热法, 即在晶化过程中将反应合成液旋

转搅拌, 降低反应合成液的温差和浓度差, 使得产品分子筛晶粒尺寸均一, 并提高分子筛合成的稳定性及重复性, 更易于实现 SAPO-34 分子筛工业化放大生产。但水热合成 SAPO-34 分子筛后会产生大量的含模板剂的碱性废水, 容易造成环境污染, 成为 SAPO-34 分子筛水热法合成亟需解决的问题。

1.2 气相转移法

气相转移法是一种分子筛合成的新方法, 是干胶合成法中的一种, 其反应物分成固液两相且两相不直接接触, 通过液相产生的模板剂和水的混合蒸汽扩散、吸附到固相进而促进固相晶化^[5]。气相转移法合成 SAPO-34 分子筛是按照一定的配比和顺序将铝源、磷源、硅源和去离子水搅拌混合形成凝胶, 然后将凝胶烘干制备成干胶, 研细, 置于内部带有支架的反应釜的上部, 釜底为易挥发有机胺模板剂和少量水的混合液, 恒温晶化一定时间即可得到 SAPO-34 分子筛原粉。

李建青等^[6]以 Mor 和 TEA 为模板剂, 研究了干胶配比、硅铝比、晶化温度等因素对气相转移法合成 SAPO-34 分子筛的影响, 得到最佳的干胶物料摩尔配比为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2 : 30$, 最佳的晶化温度为 180℃, MTO 反应中甲醇的转化率达 98% 以上, 乙烯和丙烯的选择性超过 80%。

(上接第 57 页)

[17] 张裕卿, 梁江华, 李滨县. β -葡萄糖苷酶促进降解纤维素的应用[J]. 天津大学学报, 2007, 40(3): 317-320.

[18] Dobe G, Rossinskaja G, Dizhbite T, et al. Application of catalysts for obtaining 1, 6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2005, 74(1): 401-405.

[19] Wang Z, Lu Q, Zhu X F, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose to prepare levoglucosenone using sulfated zirconia [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(1): 79-84.

[20] Lu Q, Ye X N, Zhang Z B, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to produce levoglucosenone using magnetic $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 10-15.

[21] Zhang Z, Lu Q, Ye X, et al. Selective production of levoglucosenone from catalytic fast pyrolysis of biomass mechanically mixed with solid phosphoric acid catalysts [J]. Bio Energy Research, 2015, 8(3): 1263-1274.

[22] Zheng Y, Chen D, Zhu X. Aromatic hydrocarbon production by the online catalytic cracking of lignin fast pyrolysis vapors using $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 514-520.

[23] Thangalazhy-Gopakumar S, Adhikari S, Chattanathan S A, et al. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst [J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 150-157.

[24] Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, et al. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods [J]. Renewable Energy, 2015, 79: 28-37.

[25] Blasi C D, Branca C, Galgano A. Products and global weight loss rates of wood decomposition catalyzed by zinc chloride [J]. Energy & Fuels, 2007, 22(1): 663-670.

[26] Amarasekara A S, Ebede C C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200 C and identification of the products [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(21): 5301-5304.

[27] Oh S J, Jungs H, Kim J S. Co-production of furfural and acetic acid from corncob using ZnCl_2 through fast pyrolysis in a fluidized bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2013, 144: 172-178.

[28] Lu Q, Wang Z, Dong C, et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl_2 : Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 273-279.

[29] Branca C, Di Blasi C, Galgano A. Pyrolysis of corncobs catalyzed by zinc chloride for furfural production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 9743-52.

[30] Leng S, Wang X, Cai Q, et al. Selective production of chemicals from biomass pyrolysis over metal chlorides supported on zeolite [J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 341-345. ■

此外,研究发现,采用气相转移法可在 140℃ 和 160℃ 的晶化条件下合成出纯相的 SAPO-34 分子筛;在晶化过程中对模板剂搅拌有利于提高 SAPO-34 产品的结晶度。Zhang 等^[7]以 Mor 为模板剂,对比了气相转移法和水热法合成的 SAPO-34 分子筛的 MTO 反应性能,发现物料摩尔配比为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1 : 1 : 1$ 条件下,气相转移法得到的 SAPO-34 分子筛具有较长的 MTO 反应寿命,达到 157 min, MTO 产物中乙烯和丙烯的质量分数达 82.1%,而水热法仅为 80.9%。

与传统的水热合成法相比,气相转移法得到的分子筛和母液是直接分离的,省去了分离母液过程,便于模板剂的回收和重复利用,减少了分子筛合成和洗涤的用水量,避免产生大量碱性废液,对环境更加友好。但气相转移法得到的 SAPO-34 分子筛产品的结晶度较低,比表面积较小,且分子筛的合成需要较长的晶化时间和复杂的设备,制约了其放大生产应用。

1.3 干胶转化合成法

干胶转化合成法与气相转移法较为相似,但其固相干胶中含有模板剂,而液相部分仅为水,通过加热所产生的蒸汽传递分子筛晶化反应所需的原料,因此其合成过程又称为蒸汽辅助晶化法^[8]。

与水热合成法相比,干胶转化合成法用水量少,SAPO-34 分子筛成核密度大,晶核增长速率慢,更容易获得小晶粒的 SAPO-34 分子筛。Hirota 等^[9]使用干胶转化合成法合成出了纳米 SAPO-34 分子筛晶体。在干胶物料摩尔配比为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{TEAOH}) = 1 : 0.6 : 1 : 1.8$ 条件下,180℃ 晶化 3 h 后,可获得晶粒尺寸为 45 nm 的 SAPO-34 分子筛,晶化 6 h 后,SAPO-34 晶粒尺寸达到 70 nm,继续延长晶化时间,SAPO-34 分子筛平均晶粒尺寸稳定在 75 nm 左右。而在相同物料配比和晶化温度条件下,采用水热法晶化 3 h 后,得到的 SAPO-34 分子筛的晶粒尺寸达到 300 nm。Askari 等^[10]以 Mor 为模板剂,研究了晶化时间、凝胶干燥温度、晶化用水量对 SAPO-34 分子筛干胶转化合成的影响。发现物料摩尔配比为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{Mor}) = 1 : 0.6 : 1 : 4$,凝胶干燥温度为 100℃,水与干胶质量比为 0.1 时,200℃ 晶化 3 h 后,即可得到晶粒尺寸为 67~790 nm 的 SAPO-34 分子筛。提高凝胶干燥温度、晶化用水量,延长晶化时间都有利于提高 SAPO-34 产品的相对结晶度,且其晶粒尺寸也有所增大,但大部分小于 500 nm。与

其相同物料配比条件下水热法合成的 SAPO-34 相比,干胶转化合成法得到的 SAPO-34 的比表面积较大,酸度较小, MTO 反应中乙烯和丙烯的选择性为 78% 左右,略小于水热法合成的 SAPO-34,但 MTO 反应寿命超过 160 min,近水热法 SAPO-34 的 3 倍。

干胶转化合成过程的特点与气相转移法相似,干胶物料在晶化反应中始终保持固态,省去母液分离过程,避免了水热液相合成过程中母液环境变化对分子筛结晶产生的不利影响,但目前干胶转化合成法所得到的 SAPO-34 分子筛的 MTO 反应催化性能相对较低,且合成过程需要的设备复杂,尚没达到工业放大生产推广的要求。

1.4 干胶液相转化法

干胶液相转化法是一种介于水热法和气相转移法之间的新工艺。该方法一般是先将铝源、磷源、硅源和去离子水混合搅拌均匀,制备成分子筛前体溶胶,再将溶胶烘干,制备成干胶,研细,然后将干胶直接置于反应釜中,同时加入一定比例的模板剂和水的混合液,并与干胶充分搅拌混合,晶化一段时间后即可得到 SAPO-34 分子筛原粉^[11]。

林淑勤等^[12]研究了干胶液相转化制备 SAPO-34 的反应过程,并在干胶溶解实验基础上,考察了干胶粒度对其晶化过程的影响。实验发现,模板剂水溶液对干胶具有的溶胀作用使得模板剂渗透到干胶内部,导致硅铝酸盐骨架结构改变,其状态与水热法相同,但由于溶胀程度有限,大部分原料的晶化过程仍与气相转移法相似。此外,小粒径的干胶晶化后更易得到较小晶粒尺寸的分子筛产品,但由于原料比例和晶化环境相同,样品分子筛的 MTO 反应评价结果差距不大。Li 等^[13]以 Mor 和 TEAOH 为模板剂,研究了不同合成方法合成的 SAPO-34 分子筛的 MTO 反应催化性能。实验发现,在以 Mor 模板剂合成 SAPO-34 时,干胶液相转化法与水热法和气相转移法得到的 SAPO-34 产品晶粒尺寸相同,为 3 μm 左右,但其比表面积最大,达到 463.2 m²/g。不同合成方法得到的 SAPO-34 产品的 MTO 反应寿命为:干胶液相转化法>水热法>气相转移法。而 3 种方法制得的 SAPO-34 的乙烯和丙烯选择性相差不大,但加入 TEAOH 模板剂后,干胶液相转化法制得的 SAPO-34 的乙烯和丙烯选择性达到 87.9%,反应寿命超过 240 min。

干胶液相转化法避免了水热合成法晶化过程中易产生分子筛黏壁及结块的问题,且操作工艺简单,分子筛产品结晶度较高,晶化需水量少,具有较大的

工业应用潜力。

1.5 超浓体系合成法

超浓体系合成法是一种分子筛固相合成技术,合成过程一般是将铝源、磷源、硅源和模板剂按照一定的配比和顺序混合后,直接晶化得到 SAPO-34 分子筛原粉。超浓体系合成过程以固相化学为基础,反应体系不需另加入水,能够减少碱性废水的排放,是值得倡导的研究方法。

石秀峰等^[14]以 Mor 为模板剂,首次在超浓体系下合成了 SAPO-34 及其共晶分子筛。通过调节模板剂 Mor 和硅源用量,能有效地控制 SAPO-34 及共晶 SAPO-20 的生成,当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.6, $n(\text{Mor})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于 1.9 时,可得到结晶度较高的纯相 SAPO-34。张奇等^[15]将硅溶胶、拟薄水铝石、磷酸和模板剂(TEAOH、DEA 和 TEA 混合液)直接混合、晶化,进行了超浓体系 50 L 中试放大生产 SAPO-34 试验。并对 SAPO-34 分子筛进行中试喷雾成型,MTO 催化剂的寿命达到 260 min,乙烯和丙烯的选择性为 84.98%。

与水热法相比,超浓体系合成法得到的 SAPO-34 分子筛结晶度较低,产品容易混有杂晶,仍需深入研究。

1.6 离子热合成法

离子热合成法是一种以离子液体或低共熔混合物为介质的新型分子筛合成方法。该方法合成过程与水热法相似,但由于离子液体或低共熔混合物具有有机阳离子结构,在分子筛合成中,既可作为反应溶剂,又可作为模板剂。此外,离子液体或低共熔混合物种类繁多,通过对其结构设计,使分子筛的合成变得可控,为分子筛材料的合成提供了新的方向。

张耀日等^[16]采用离子热法在高岭土微球上原位合成了 SAPO-34 分子筛。该方法以高岭土微球作为分子筛合成的硅源和铝源,将磷酸、水、有机胺、氢氟酸和高岭土微球依次加入到介质季戊四醇和四乙基氯化铵低共融混合物中,混合均匀后装入反应釜动态旋转晶化,得到 SAPO-34 分子筛微球。合成过程中,水和氢氟酸可促进分子筛进行原位晶化,加速分子筛的成核及生长。有机胺为 *N*-甲基咪唑和 2-甲基咪唑时,更有利于 SAPO-34 分子筛的生成。实验发现,在晶化温度 180℃,凝胶中物料摩尔比例为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{有机胺}) : n(\text{HF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.26 : 0.5 : 0.66 : 0.3 : 26.4$ 时,晶化 20 h 即可得到结晶度较高的 SAPO-34 分子筛微球。

由于离子液体液程宽、挥发性低等特殊性质,使得分子筛离子热合成可在常压或低压进行,降低了分子筛合成的压力风险,但较难得到纯相分子筛产品,且离子液体成本较高,离子液体的回收、流失等问题制约其工业推广和应用。

2 SAPO-34 分子筛主要的辅助合成方法

2.1 晶种/导向剂辅助合成

分子筛合成中,加入晶种或导向剂可增加晶核数目,为分子筛晶化过程提供更多的晶化面,从而加快晶化速率。田树勋等^[17]在 SAPO-34 合成过程中引入晶种,研究了晶种用量、模板剂用量和磷源用量对 SAPO-34 合成的影响。实验发现,在晶化过程中加入晶种,相当于增加了模板剂的用量或延长了晶化反应时间,能明显地提高分子筛产品的结晶度,且在低磷铝比($\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$)条件下,由于晶种的诱导作用可合成纯相的 SAPO-34 产品。增加晶种的用量,能提高晶化反应中 SAPO-34 的选择性,当晶种干基与 SiO_2 质量比为 0.39 时,可使 SAPO-5 杂晶消失,晶化时间缩短了 24 h。狄春雨等^[18]在 SAPO-34 合成过程中预先制备晶种导向剂,再通过补加晶化反应所需的硅、铝和磷源,获得了 SAPO-34 分子筛。研究发现,与传统的水热法相比,由于晶种导向剂中含有大量的 SAPO-34 晶核及其晶核形成的前驱体,可以减少分子筛合成所需的模板剂用量,降低合成成本。引入晶种导向剂有利于生成片层或板状垛叠结构的 SAPO-34,使得分子筛孔道变短,分子易于扩散,低碳烯烃反应深度减少,能够提高分子筛的催化性能,在温度 475℃ 和甲醇空速 30 h^{-1} 条件下进行 MTO 反应,分子筛的寿命超过 1 500 s,乙烯和丙烯的选择性近 90%。

此外,通过向 SAPO-34 合成凝胶中添加其他分子筛或其晶种等材料,合成复合分子筛材料,可改善 SAPO-34 分子筛的物化性能。Zheng 等^[19]在 SAPO-34 制备过程中引入 ZSM-5 分子筛,合成了 SAPO-34 和 ZSM-5 复合分子筛新材料。与纯相的 SAPO-34 和 ZSM-5 相比,SAPO-34@ZSM-5 新材料具有更大的比表面积和孔容,分别为 $474 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$,且其弱酸强度介于纯相 SAPO-34 和 ZSM-5 之间,而强酸强度明显减弱。

2.2 F 离子辅助合成

在分子筛的合成过程中,F 离子通常作为矿化剂加入其凝胶中。在 SAPO-34 初始凝胶中,F 离子可在磷酸的作用下,与难溶解的铝源生成

[Al(H₂O)_{6-x}F_x]^{+3-x} (3 ≤ x ≤ 6) 螯合物,也可与硅作用生成 SiF₆²⁻ 螯合物,促进原料对硅、铝原子的释放,有助于缩短分子筛的晶化时间^[20-21]。此外,F 离子与 Al、P 和 Si 原子结合,具有模板剂作用,能平衡有机胺模板剂上的正电荷,减少分子筛缺陷,提高结晶度^[22-23]。Yan 等^[24]对添加 F 离子合成 SAPO-34 分子筛的晶化过程进行了研究,发现 F 离子可加速凝胶晶化,晶化时间为 70 min 就可生成 SAPO-34 晶型结构,而没有添加 F 离子的样品在相同条件下需要晶化 360 min 以上。此外,F 离子对分子筛的结构具有一定的影响,F 离子可稳定磷铝双四元环,不利于 Si 进入骨架,抑制了 SM3 取代机理的发生,使得 Si 多以 Si(OAl)₄ 和 Si(OSi)₄ 的方式存在,改善了产品分子筛的酸性。

2.3 惰性填充物辅助合成

在分子筛晶化过程中,纳米碳化物、聚合物等物质可作为用于空间填充的模板剂,有助于合成具有特殊晶体形貌的分子筛。Gong 等^[25]将明胶-戊二醛交联液作为 SAPO-34 合成的惰性填充组分,通过气相转移合成过程,合成出了外表为立方结构,而内部为具有空洞和多层结构的特殊构型 SAPO-34 晶粒。Schmidt 等^[26]将碳纳米管作为 SAPO-34 合成的硬模板剂加入到其凝胶中,合成出了具有介孔孔道的 SAPO-34 材料,有效地改善了分子筛对分子的扩散性能,MTO 反应产物中,乙烯和丙烯的质量分数高于 85%,与未添加碳纳米管的分子筛样品相比,MTO 反应寿命延长了 1 倍,超过 300 min,且再生 4 次后,该分子筛的催化活性没有明显降低。

2.4 超声波辅助合成

超声波在分子筛凝胶介质中传播产生空化现象,在空化泡沫破灭的极短时间内,可产生 5 000~25 000 K 的高温和 181.8 MPa 的高压,并伴有强烈的冲击波和高速射流,可改善非均相传质,对分子筛晶核的形成及其增长产生较大的影响^[27]。Mojtaba 等^[28]以 TEOH 为模板剂研究了超声波辅助合成的 SAPO-34 分子筛的物化性能及其 MTO 反应性能。实验发现,超声波的引入不会改变 SAPO-34 分子筛中 Al、P、Si 元素的质量含量,但由于超声波对凝胶的分散作用,使得分子晶粒尺寸均一,65%以上晶粒粒径集中在 0.3~0.6 μm,而传统水热法得到的晶粒尺寸分布较宽,0.3~0.6 μm 的晶粒仅占 44.8%。此外,超声波法得到的分子筛的比表面积较大,达到 606.66 m²/g,而相同物料配比条件下传统水热法得到的分子筛产品的比表面积仅为 384.04 m²/g。在

MTO 反应中,超声波法得到的分子筛的活性更强,采用氮气携带甲醇饱和气进料的评价方式,超声波法合成的 SAPO-34 的寿命超过 1 400 min,乙烯和丙烯的初始选择性超过 90%,而传统水热法合成的 SAPO-34 的乙烯和丙烯的初始选择性为 86%左右,反应寿命不足 300 min。

2.5 微波辅助合成

分子筛凝胶在微波环境晶化时,凝胶中的分子吸收能量动能增加,并将自身振动和分子间碰撞的能量转换为热能,实现分子级别的加热和搅拌,促进原料的溶解与混合,减少杂晶生成,提高晶化速率,缩短晶化时间,降低合成能耗。Wu 等^[29]采用 TEOH 模板剂通过微波辅助法在 165℃ 的低温条件下,晶化 0.75 h 后获得了 20 nm 的球状纯相 SAPO-34 分子筛,但酸中心数量较少。当凝胶经 220℃ 晶化 2 h 后,可获得纳米级片状的 SAPO-34,其比表面积增大到 593 m²/g,与同原料配比水热法合成的 SAPO-34 分子筛相比,MTO 反应寿命延长了 80%,分子筛的积炭速率降低近一半,低碳烯烃(C₂⁻-C₄⁻)选择性提高了 3.39%,达到 90.2%。而 Shalmani 等^[30]发现,微波功率会影响分子筛晶核种类的形成及分布。增大微波功率,可提高凝胶结晶速率,能够促进结晶速率快的 SAPO-5 分子筛生成,不利于合成纯相 SAPO-34。延长微波照射时间可促进凝胶形成晶核,生成形态均一的 SAPO-34 分子筛,但微波照射时间过长会促进分子筛晶粒增长,发生团聚。

3 结语

SAPO-34 分子筛工业合成亟需解决的问题是减少有机胺废水污染、降低合成成本、缩短合成时间,以实现节约能源、环境友好的可持续生产。气相转移法和干胶转化合成法具有废液排放少、产品无需与母液分离等优势,但合成过程需要的装置较为复杂,放大生产困难,而离子热合成法的合成成本较高,目前都无法替代水热法实现 SAPO-34 的工业生产。干胶液相转化法和超浓体系合成法晶化需水量少,具有较大的应用潜力,但凝胶的混合、产品分子筛收率等问题仍需深入研究,因此继续优化 SAPO-34 合成过程,研发低用水量、高分子筛收率、低成本的合成方法仍是 SAPO-34 合成研究的重要方向。此外,通过增加分子筛辅助合成过程,尤其是超声波法和微波法,可实现节能降耗、提升产品分子筛 MTO 反应性能的作用,但装置的处理量少、设备复

杂、技术放大等问题制约其推广应用;晶种、导向剂、氟化物、纳米惰性填充物等物质可作为分子筛合成的助剂,改善产品 SAPO-34 物化性能,甚至缩短分子筛晶化的反应时间,但由于助剂的成本、毒性等问题尚没得到工业生产的认可,进而继续研发无毒、廉价的合成助剂,实现在 SAPO-34 放大生产中光、声、磁等辅助方法的高效利用,也成为 SAPO-34 分子筛合成及其制备工艺研究的重要方向与挑战。

参考文献

- [1] 刘红星,谢在库,张成芳,等.小晶粒 SAPO-34 分子筛的合成 I.化学合成法[J].华东理工大学学报,2003,29(5):527-530.
- [2] 代跃利,王磊,刘德阳.用于催化甲醇制烯烃的 SAPO-34 分子筛合成的研究进展[J].化工进展,2015,34(3):731-737.
- [3] Ye Liping, Cao Fahai, Ying Weiyong, *et al.* Effect of different TEAOH/DEA combinations on SAPO-34's synthesis and catalytic performance[J]. Journal of Porous Materials, 2011, 18(2): 225-232.
- [4] Wang Chan, Yang Miao, Tian Peng, *et al.* Dual template-directed synthesis of SAPO-34 nanosheet assemblies with improved stability in the methanol to olefins reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5608-5616.
- [5] Nazmul Abedin Khan, Jung Hwa Park, Sung Hwa Jhung. Phase-selective synthesis of a silicoaluminophosphate molecular sieve from dry gels[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(4): 377-381.
- [6] 李建青,王晓梅,石梅,等.气相晶化法合成 SAPO-34 分子筛[J].石油化工,2007,36(7):664-669.
- [7] Zhang Lu, Huang Yining. Crystallization and catalytic properties of molecular sieve SAPO-34 by a vapor-phase transport method [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8): 4522-4529.
- [8] Zhang Lu, Bates Jennifer, Chen Donghan, *et al.* Investigations of formation of molecular sieve SAPO-34 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(45): 22309-22319.
- [9] Hirota Yuichiro, Murata Kenji, Tanaka Shunsuke, *et al.* Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123(2/3): 507-509.
- [10] Askari Sima, Sedighi Zahra, Halladj Rouein. Rapid synthesis of SAPO-34 nanocatalyst by dry gel conversion method templated with morpholine: Investigating the effects of experimental parameters [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 197: 229-236.
- [11] 张璐璐,陈立宇,程惠亭,等.液相晶化法合成 SAPO-34 分子筛及其催化甲醇制低碳烯烃反应[J].石油化工,2009,38(2): 124-127.
- [12] 林淑勤,陈立宇,张璐璐,等.干胶液相转化法合成 SAPO-34 分子筛的晶化过程研究[J].天然气化工: C1 化学与化工,2011, 36(2): 23-27.
- [13] Li Jianqing, Li Zhuo, Han Dezhi, *et al.* Facile synthesis of SAPO-34 with small crystal size for conversion of methanol to olefins [J]. Powder Technology, 2014, 262: 177-182.
- [14] 石秀峰,李玉平,任蕾,等.超液体系下 SAPO-34 及其共晶分子筛的合成[J].石油学报:石油加工,2008,(B10): 230-233.
- [15] 张奇,王涯,陈胜利,等.甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 分子筛的制备和喷雾成型[J].工业催化,2014,22(10): 775-779.
- [16] 张耀日,裴仁彦,霍志萍,等.高岭土微球离子热法原位合成 SAPO-34 分子筛[J].无机盐工业,2015,47(4): 75-78.
- [17] 田树勋,岳国,李艺,等.晶种参与合成 SAPO-34 分子筛[J].石油化工,2009,38(12): 1276-1280.
- [18] 狄春雨,张贺,徐丹,等.导向剂法合成 SAPO-34 分子筛及其在甲醇制烯烃中的性能[J].工业催化,2012,20(2): 33-36.
- [19] Zheng Jiajun, Wang Guangshuai, Pan Meng, *et al.* Hierarchical core-shell zeolite composite ZSM-5@ SAPO-34 fabricated by using ZSM-5 as the nutrients for the growth of SAPO-34 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 206: 114-120.
- [20] Vistad O B, Hansen E W, Akporiaye D E, *et al.* Multinuclear NMR analysis of SAPO-34 gels in the presence and absence of HF: The initial gel [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(15): 2540-2552.
- [21] 祁晓岚,刘希尧,陈钢,等.四乙基溴化铵-氟化物复合模板剂合成 β 沸石(II)- β 沸石晶化过程研究[J].高等学校化学学报, 2000, 21(8): 1161-1166.
- [22] Abbad B, Attou M, Kessler H. Synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-31 in the presence of fluoride ions and its characterization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 21(1): 13-18.
- [23] 董卉,刘素花,唐雨薇,等.SAPO-34 分子筛晶体形貌控制[J].大连工业大学学报,2014,33(3): 200-202.
- [24] Yan Zhimin, Chen Banghao, Huang Yining. A solid-state NMR study of the formation of molecular sieve SAPO-34 [J]. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2009, 35(2): 49-60.
- [25] Gong Jie, Tong Fei, Ji Xiaobo, *et al.* Hollow SAPO-34 Cubes with hierarchically organized internal structure [J]. Crystal Growth and Design, 2014, 14(8): 3857-3863.
- [26] Schmidt Franz, Paasch Silvia, Brunner Eike, *et al.* Carbon templated SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO-reaction [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 164: 214-221.
- [27] Askari Sima, Alipour Shayan Miar, Halladj Rouein, *et al.* Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: A review [J]. Journal of Porous Materials, 2013, 20(1): 285-302.
- [28] Mojtaba Chorghand, Mohammad Haghghi, Saeed Saedy, *et al.* Efficient hydrothermal synthesis of nanostructured SAPO-34 using ultrasound energy: Physicochemical characterization and catalytic performance toward methanol conversion to light olefins [J]. Advanced Powder Technology, 2014, 25(6): 1728-1736.
- [29] Wu Lei, Liu Ziyu, Qiu Minghuang, *et al.* Morphology control of SAPO-34 by microwave synthesis and their performance in the methanol to olefins reaction [J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2014, 111(1): 319-334.
- [30] Shalmani Fariba Marzpour, Halladj Rouein, Askari Sima. Effect of contributing factors on microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves [J]. Powder Technology, 2012, 221: 395-402. ■