

纳米 SAPO-34 分子筛合成研究

郭磊*, 朱伟平, 李飞, 薛云鹏, 郭智慧

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211)

摘要:从分子筛晶化机理的角度出发, 分析了对纳米 SAPO-34 分子筛合成较为重要的影响因素, 综述了近年来国内外纳米 SAPO-34 分子筛的合成方法及在甲醇制烯烃反应中的应用, 并对未来纳米 SAPO-34 分子筛合成的发展进行了展望。

关键词:SAPO-34 分子筛; 纳米; 合成方法; 甲醇制烯烃

中图分类号:TQ426.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0020-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.005

Synthesis of nano-sized SAPO-34 molecular sieves

GUO Lei*, ZHU Wei-ping, LI Fei, XUE Yun-peng, GUO Zhi-hui

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: The important factors affecting the preparation of nano-sized SAPO-34 molecule sieves are analyzed as viewed from its crystallization mechanism. The synthesis technologies and development of nano-sized SAPO-34 molecular sieves in methanol to olefin (MTO) reaction are summarized. The development trends of synthesis technologies for nano-sized SAPO-34 molecular sieves in the future are also prospected.

Key words: SAPO-34 molecular sieve; nano-sized; synthetic method; MTO

SAPO 系列分子筛是一类由 SiO_2 、 AlO_2^- 、 PO_2^+ 3 种四面体单元构成的磷酸铝硅晶体, 其种类繁多, 在国际沸石协会数据库中报道的不同结构 SAPO 分子筛就有 20 余种。其中, SAPO-34 分子筛作为 SAPO 系列分子筛的重要代表之一, 以其适宜的酸性以及良好的水热稳定性, 在甲醇制烯烃 (MTO) 催化反应中表现出较高的低碳烯烃选择性和甲醇转化率, 被认为是目前最优的 MTO 工艺催化剂^[1-3]。随着纳米材料在催化领域的应用日益广泛, 纳米 SAPO 分子筛也以其独特的物理与化学性能受到研究者越来越多的关注。诸多研究^[4-8]也表明, SAPO-34 分子筛粒径的大小对其在 MTO 反应中的催化寿命有着重要的影响。分子筛粒径的减小不仅可以提高外比表面积, 增加外表面孔口数, 从而提高分子筛的比活性, 而且有利于缩短反应物和产物分子的扩散路径, 减弱扩散的限制, 进而提高催化剂的抗积碳能力, 延长催化剂寿命。本文中从分子筛晶化机理出发, 分析了对纳米 SAPO-34 分子筛合成较为重要的影响因素, 综述了近年来纳米 SAPO-34 分子筛的合成方法及应用进展。

1 分子筛晶化机理

从分子筛晶化过程来看, 主要包含成核 (晶核生成) 和晶核生长 2 个过程。对于 SAPO-34 分子筛而言, 在合成初期, 铝、硅、磷和模板剂等原料经过充

分混合反应后形成初始凝胶, 此时构成骨架的有效离子浓度较低, 未达到饱和状态, 结晶过程不能发生; 随着温度的升高, 晶化的“活性中间体”逐渐形成且浓度不断升高, 达到过饱和状态时, 结晶过程开始, 即形成晶核, 随即晶核进入生长长大过程和进一步的成核过程出现。通常, 成核速率和生长速率存在着竞争, 且晶核的生长更占优势, 而成核速率随着时间的增长会出现峰值, 超过该峰值, 成核速率会迅速下降, 直至为零。因此不难看出, 分子筛粒径的大小取决于成核速率和生长速率之比, 成核速率越高, 生长速率越慢, 越有利于纳米晶粒的形成。而成核速率的大小又在一定程度上受制于晶化体系的过饱和度以及模板剂的性质及其浓度的高低, 以及其他晶化条件。

2 纳米 SAPO-34 的合成

2.1 晶化体系浓度的影响

Heyden 等^[9] 研究结果表明, 在纳米晶的引发期, 溶液的过饱和和有益于快速形成均一的晶核, 进而形成大量单分散分布的晶粒; 在形成晶核后, 最初的粒子开始生长, 体系浓度越大晶粒生长速度越快。因此, 合成纳米级分子筛, 晶化液体系应在凝胶状态前提下, 使真溶液处于高度过饱和状态; 而在晶粒生长过程中, 为了降低这一过程的反应动力学, 溶液应越稀释越好。

Wang 等^[10] 通过采用两步水热晶化过程, 利用

低温晶化改善体系的过饱和度,在较高温度晶化条件下,用等量的纯水替换体系介质,从而降低 SAPO-34 分子筛生长溶液的浓度,合成出了粒径在 160 ~ 550 nm 的 SAPO-34 纳米分子筛。此外,他们还采用 H_2O_2 氧化的方法脱除模板剂来避免分子筛骨架结构破坏、不可逆的团聚等影响,以保持分子筛最初的骨架结构。从实验结果可以看出,作为 MTO 反应的催化剂,随着 SAPO-34 分子筛粒径的减小,反应活性明显增强、催化剂的寿命延长,其中,粒径为 160 nm 的 SAPO-34 分子筛表现出最优的催化活性与寿命,烯烃选择性和催化寿命分别为 94.9% 和 10 h。于吉红等^[11]也报道了一种通过加入特定溶剂来控制反应凝胶的浓度合成纳米片状结构的 SAPO-34 分子筛的方法,用该方法合成出的 SAPO-34 分子筛粒径范围在 20 ~ 300 nm。

2.2 模板剂的影响

模板剂又称结构导向剂,是指在分子筛晶化过程中起着结构模板、空间填充和平衡骨架电荷等作用的一类物质,它对引导分子筛形成其特殊结构起着主要的作用。对于 SAPO-34 分子筛的合成,模板剂的使用种类主要包括四乙基氢氧化铵 (TEAOH)、三乙胺 (TEA)、吗啉 (Mor) 和二乙胺 (DEA) 等,其中

不同模板剂所合成 SAPO-34 分子筛的粒径范围又不尽相同。研究者普遍认为,TEAOH 所合成的 SAPO-34 分子筛粒径较小,甚至可以达到纳米级,而 Mor 更利于合成粒径较大的 SAPO-34 分子筛。由于对单一模板剂有大量研究报道,在此不过多赘述,主要介绍复合模板剂对合成 SAPO-34 分子筛粒径的影响。

刘红星等^[12-13]利用 Mor 作为主模板剂,少量 TEAOH 作为辅助模板剂,合成了 SAPO-34 分子筛,并对其性能进行了分析表征。结果表明,利用复合模板剂合成的分子筛粒径远远小于单模板剂合成的分子筛,当 $n(\text{Mor}):n(\text{TEAOH})=4$ 时样品的粒径最小,平均粒径为 1.8 μm 。Najafi 等^[14]利用 2 种和多种模板剂的复合,水热合成纳米 SAPO-34 分子筛。结果表明,复合模板剂是合成纳米 SAPO-34 分子筛的一种有效方法,所合成出的分子筛粒径范围在 100 ~ 350 nm。通过对所合成分子筛的表征结果可以看出,模板剂种类不仅对 SAPO-34 分子筛的粒径产生影响,还会对其结晶度和比表面积产生影响。当采用 TEOH、TEA、Mor 和 DEA 作为复合模板剂时,所合成的 SAPO-34 分子筛具有最大的比表面积,可达 673.85 m^2/g 。

(上接第 19 页)

- [12] 牛玉峰,刘振华,乔凯,等. 非均相共沸精馏分离乙二醇及 1,2-丙二醇的研究[J]. 当代化工,2011,40(6):560-561.
- [13] 宋高鹏. 共沸精馏分离乙二醇-丙二醇-丁二醇物系的研究[D]. 天津:天津大学,2006.
- [14] 李强. 从混合醇中分离乙二醇的研究[D]. 长春:吉林大学,2014.
- [15] 王昭然. 合成气制乙二醇产物的分离工艺研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.
- [16] De Figueiredo M F, Brito Karoline Dantas, Ramos W B, *et al.* Effect of solvent content on the separation and the energy consumption of extractive distillation columns[J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(9):1191-1199.
- [17] Chen Yi-Chun, Hung Shih-Kai, Lee Hao-Yeh. Energy-saving designs for separation of a close-boiling 1,2-propanediol and ethylene glycol mixture[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(15):3828-3843.
- [18] Malone M F, Doherty M F. Reactive distillation[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39:3953-4404.
- [19] Shubham P Chopade, Man Mohan Sharma. Acetalization of ethylene glycol with formaldehyde using cation-exchange resins as catalysts: Batch versus reactive distillation[J]. Reactive and Functional Polymers, 1997, 34(1):37-45.
- [20] Dhale A D, Myrant L K, Chopade S P, *et al.* Propylene glycol and ethylene glycol recovery from aqueous solution via reactive distil-

lation[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59:2881-2890.

- [21] Zhu Fanghong, Huang Kejin, Wang Shaofeng, *et al.* Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns (IV): Application to a high-purity ethylene glycol-reactive distillation column[J]. Chem Eng Sci, 2009, 64:3498-3509.
- [22] Chen Yi-chun, Li Kung-ling, Chen Cheng-liang, *et al.* Design and control of a hybrid extraction-distillation system for the separation of pyridine and water[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(31):7715-7727.
- [23] 肖剑,钟禄平,陈亮. 分离乙二醇,丙二醇和丁二醇的方法:CN, 102372601[P]. 2012-03-14.
- [24] 戴传波,潘高峰,刘艳杰. 一种共沸精馏与萃取耦合技术分离乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的新方法:CN, 103772148[P]. 2013-07-08.
- [25] 孙璐. 乙醇酸甲酯-乙二醇气液平衡测定及草酸二甲酯加氢制乙二醇产物的分离工艺研究[D]. 上海:华东理工大学,2007.
- [26] 刘俊涛,王万民,刘国强. 乙二醇精制的方法:CN, 102219641[P]. 2011-10-19.
- [27] 肖剑,钟禄平,陈亮. 分离乙二醇,丙二醇和丁二醇的方法:CN, 102372601[P]. 2012-03-14.
- [28] 钟禄平,肖剑,卢咏琰. 乙二醇和丁二醇的分离方法:CN, 102372598[P]. 2012-03-14.
- [29] 钟禄平,肖剑,卢咏琰. 分离乙二醇和丁二醇的方法:CN, 102372599[P]. 2013-03-14. ■

2.3 添加物的影响

2.3.1 晶种的影响

杨森等^[15]报道了一种小晶粒 SAPO-34 分子筛的合成方法,即将作为原料的 SAPO-34 分子筛预处理得到低结晶度的晶化前驱体,随后将其与晶化混合液按一定比例混合,在一定温度下进行水热晶化,最终得到粒径在 10 ~ 800 nm 的 SAPO-34 分子筛。这种方法晶化条件宽泛,反应时间较短,同时还为合成母液的回收和二次利用提供了有效途径。

2.3.2 表面活性剂的影响

表面活性剂具有双亲性,能吸附在固体表面,其长分子链的位阻效应可避免纳米粒子的团聚,利用表面活性剂有序聚集体(胶团、反胶团、微乳液、液晶及囊泡等)所提供的特殊环境作为晶化反应的“微反应器”或模板,可制备出不同结构和形貌的纳米材料。刘艳娜等^[16]报道了一种在晶化液体体系中加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)制备纳米 SAPO-34 分子筛的方法,通过控制 CTAB 的加入量可制备出粒径小于 300 nm 的 SAPO-34 分子筛。CTAB 的加入不仅能够降低水的表面张力,降低颗粒间的自聚能力,而且能在分子筛前驱体之间产生空间位阻,从而有效抑制颗粒的生长。Wang 等^[17]利用有机硅烷表面活性剂二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(TPOAC)和 DEA 作为双模板剂合成 SAPO-34 分子筛,所合成的纳米片状 SAPO-34 分子筛厚度仅为 50 nm。由于 TPOAC 的存在,分子筛存在介孔和微孔的复合孔道结构,使其在 MTO 反应中催化寿命较常规 SAPO-34 分子筛延长 2 倍以上。

另外,一些对分子筛生长起限制作用的惰性物质也可以合成较小晶粒或纳米级别的分子筛。Schmidt 等^[18]首次采用碳黑作为惰性介质,利用空间限制的方法来控制纳米沸石的晶粒大小及分布。

2.4 晶化条件的影响

2.4.1 分步晶化合成纳米 SAPO-34 分子筛

杨德兴等^[19]采用分步晶化的方法,以 TEAOH 为模板剂,分两步在晶化温度为 130℃ 和 180℃ 的条件下合成出粒径为 200 ~ 300 nm 的晶形完整的纳米级 SAPO-34 分子筛。结果表明,相同反应凝胶在不同的低温晶化的条件下,所合成出来的晶粒尺寸也有一定的差别。这也说明晶化温度对 SAPO-34 粒径的控制有一定的影响。此外,该方法制备的纳米分子筛对 MTO 反应的低碳烯烃选择性可达 92%,单程寿命接近 10 h,明显优于传统方法合成的大粒

径 SAPO-34 分子筛。

2.4.2 微波合成纳米 SAPO-34 分子筛

微波辐射加热作为一种快速有效的合成方法,利用其加热快速、均质高效等特点合成分子筛,所得产物颗粒均匀、尺寸和形貌可调、易于生成小尺寸晶粒。Lin 等^[20]采用微波辐射加热的方法,合成出了粒径约为 100 nm 的 SAPO-34 分子筛,并研究了硅源、水量、晶化时间和陈化时间对产物微观形貌的影响。Li 等^[21]也利用微波加热合成了粒径更小(约为 20 nm)的 SAPO-34 分子筛,该分子筛在 MTO 反应中表现出比传统水热合成制备分子筛更长的催化寿命。

2.4.3 高温快速合成纳米 SAPO-34 分子筛

通常,SAPO-34 分子筛的传统水热合成条件为 180 ~ 200℃ 晶化 24 ~ 72 h。Dargahi 等^[22]尝试在高温条件下合成纳米 SAPO-34 分子筛,其将晶化温度由 195℃ 提高到 400℃,而水热晶化时间由 24 h 减少为 0.75 h。通过对所合成样品的 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)的分析可以看出,在该条件下可以合成出 SAPO-34 分子筛,且晶粒大小仅为 50 ~ 200 nm,明显小于传统水热条件下合成的分子筛。

2.5 其他影响因素

2.5.1 超声波处理合成纳米 SAPO-34 分子筛

超声处理是指将初始的凝胶体系在水热晶化前按照一定条件进行超声波辐射。其原理是利用声学的空化现象,利用气泡在液体体内形成、长大和瓦解的过程,空化气泡破裂后,其周围温度快速下降,溶液容易过饱和,从而提高初始胶体溶液的过饱和度,促使大量晶核形成,减小分子筛晶粒的尺寸。同时,温度的快速降低也可避免颗粒凝聚和重新组合。Askari 等^[23-25]在这方面做了许多工作,他们利用超声处理的方法合成出了平均粒径为 50 nm 的 SAPO-34 分子筛,并且将晶化时间缩短至 1.5 h。此外,他们还系统地研究了超声相关变量对纳米 SAPO-34 分子筛合成的影响。结果表明,超声波对 SAPO-34 的晶核形成有着重要的影响,超声的功率强度越大、超声温度越高、适中的辐射时间都更有利于纳米 SAPO-34 分子筛的合成。

2.5.2 干胶法合成纳米 SAPO-34 分子筛

与水热合成的方法不同,干胶法是将合成体系中的固体原料与液体相分离,在高温条件下的液相汽化后的蒸汽与固体原料相互作用从而促使分子筛晶化过程的进行。Hirota 等^[26]利用干胶合成的方

法,以 TEOAH 为模板剂合成了平均粒径为 75 nm 的纳米 SAPO-34 分子筛。Rimaz 等^[27]在干胶法的基础上,晶化过程中引入碳纳米管作为硬模板剂,合成出了具有多级孔道结构的纳米 SAPO-34 分子筛。

3 结论与展望

纳米 SAPO-34 分子筛因其粒径的减小,比表面积增大等优势,在 MTO 反应中表现出更高的反应活性和更长的催化寿命,是未来 MTO 催化剂发展的一个重要方向。因此,对于纳米 SAPO-34 合成方法也是研究众多,不断有新的方法出现。但目前多数方法仍处于实验室研究阶段,仍不十分成熟与完善,大大限制了它在工业上的大规模应用和生产。而这就需要更深入地理解纳米分子筛的晶化机理,综合分析晶化过程中的各种影响因素,进而摸索出一条成熟的纳米 SAPO-34 合成技术路线,真正实现纳米 SAPO-34 分子筛的可控合成并应用于工业生产领域。

参考文献

- [1] 吴秀章. 煤制低碳烯烃工业示范工程最新进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 787-794.
- [2] Tian P, Wei Y X, Ye M, *et al.* Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization[J]. ACS Catal, 2015, 5(3): 1922-1938.
- [3] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. SAPO-34 分子筛研究新进展[J]. 工业催化, 2002, 10(4): 49-54.
- [4] Chen D, Moljord K, Fuglerud T, *et al.* The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction[J]. Micropor Mesopor Mat, 1999, 29(1): 191-203.
- [5] 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, 28(5): 527-530.
- [6] Nishiyama N, Kawaguchi M, Hirota Y, *et al.* Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-to-olefin reaction[J]. Appl Catal A-Gen, 2009, 362(1/2): 193-199.
- [7] Yang G, Wei Y, Xu S, *et al.* Nanosize-enhanced lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol-to-olefin reactions[J]. J Phys Chem C, 2013, 117, 8214-8222.
- [8] Dai W L, Wu G J, Li L D, *et al.* Mechanisms of the deactivation of SAPO-34 materials with different crystal sizes applied as MTO catalysts[J]. ACS Catal, 2013, 3: 588-596.
- [9] Heyden H V, Mintova S, Bein T. Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions[J]. Chem Mater, 2008, 20(9): 2956-2963.
- [10] Wang P F, Yang D X, Hu J, *et al.* Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction[J]. Catal Today, 2013, 212: 62. e1-62. e8.
- [11] 于吉红, 杨国炬, 徐如人. 具有立方体或薄片形貌的纳米 SAPO-34 分子筛及其应用: CN, 102616810A[P]. 2012-08-01.
- [12] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 用 TEOAH-C₄H₉NO 复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛的研究 I. SAPO-34 分子筛的合成与表征[J]. 催化学报, 2004, 25(9): 702-706.
- [13] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 用 TEOAH-C₄H₉NO 复合模板剂合成 SAPO-34 分子筛的研究 II. SAPO-34 分子筛的表面酸性和催化性能[J]. 催化学报, 2004, 25(9): 707-710.
- [14] Najafi N, Askari S, Halladj R. Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates[J]. Powder Technol, 2014, 254: 24-330.
- [15] 杨森, 田鹏, 刘中民, 等. 制备小晶粒 SAPO-34 分子筛方法及其产品和用途: CN, 104340986A[P]. 2015-02-11.
- [16] 刘艳娜, 肖松, 董鹏, 等. 一种纳米 SAPO-34 分子筛的制备方法: CN, 104973609A[P]. 2015-10-14.
- [17] Wang C, Yang M, Tian P, *et al.* Dual template-directed synthesis of SAPO-34 nanosheet assemblies with improved stability in the methanol to olefins reaction[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 5608-5616.
- [18] Schmidt I, Madsen C, Jacobsen C J H. Confined space synthesis: a novel route to nanosized zeolites[J]. Inorg Chem, 2000, 39(11): 2279-2283.
- [19] 杨德兴, 王鹏飞, 徐华胜, 等. 两步晶化法合成纳米 SAPO-34 分子筛及其催化性能[J]. 高等化学学报, 2011, 32(4): 939-945.
- [20] Lin S, Li J, Sharma R P, *et al.* Fabrication of SAPO-34 crystals with different morphologies by microwave heating[J]. Top Catal, 2010, 53(19/20): 1304-1310.
- [21] Li Z B, Martínez-Triguero J, Concepción P, *et al.* Methanol to olefins: activity and stability of nanosized SAPO-34 molecular sieves and control of selectivity by silicon distribution[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15: 14670-14680.
- [22] Dargahi M, Kazemian H, Soltanieth M, *et al.* Rapid high-temperature synthesis of SAPO-34 nanoparticles[J]. Particuology, 2011, 9(5): 452-457.
- [23] Askari S, Halladj R. Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals[J]. Ultrason Sonochem, 2012, 19(3): 554-559.
- [24] Askari S, Halladj R, Nazari M. Statistical analysis of sonochemical synthesis of SAPO-34 nanocrystals using Taguchi experimental design[J]. Mater Res Bull, 2013, 48(5): 1851-1856.
- [25] Askari S, Halladj R. Effects of ultrasound-related variables on sonochemically synthesized SAPO-34 nanoparticles[J]. J Solid State Chem, 2013, 201: 85-92.
- [26] Hirota Y, Murata K, Tanaka S, *et al.* Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals[J]. Mater Chem Phys, 2010, 123(2/3): 507-509.
- [27] Rimaz S, Halladj R, Askari S. Synthesis of hierarchal SAPO-34 nano catalyst with dry gel conversion method in the presence of carbon nanotubes as a hard template[J]. J Colloid Interf Sci, 2016, 464: 137-146. ■