

两步晶化法合成 SAPO-34 分子筛 及其催化氯甲烷制低碳烯烃研究

孔令涛, 沈本贤*, 蒋章

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:以吗啡琳为模板剂, 考察了晶化条件对 SAPO-34 分子筛粒径的影响, 利用 XRD、SEM、BET 和 NH_3 -TPD 等方法对所合成的 SAPO-34 分子筛结构性质进行了一系列表征。结果表明, 当晶化温度为 200℃ 时, 降低晶化时间可以将 SAPO-34 分子筛的粒径从 10 μm 左右减小到约 3 μm ; 随 SAPO-34 分子筛粒径减小, 其硅元素质量分数略有增加, 比表面积及孔体积均有所增大; NH_3 -TPD 结果表明, 减少粒径使分子筛弱酸及强酸中心的数目增加。在 420℃, 空速为 1.89 h^{-1} 的条件下, 考察了 SAPO-34 的粒径对其催化氯甲烷的反应影响, 结果表明, 减小粒径可以延缓 SAPO-34 分子筛失活, 同时增加积碳含量, 然而并未对低碳烯烃的选择性产生明显影响。

关键词: 两步晶化法; SAPO-34; 粒径; 氯甲烷; 低碳烯烃

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0073-05

Synthesis of SAPO-34 with small crystallite by stepwise crystallization method and its catalytic performance in chloromethane to light olefin reaction

KONG Ling-tao, SHEN Ben-xian*, JIANG Zhang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Morpholine is employed as an inexpensive template for the synthesis of SAPO-34 with small crystallite by stepwise crystallization method. The physicochemical properties of SAPO-34 samples have been characterized by XRD, SEM, BET, NH_3 -TPD and TG. The results show that the reduction in crystallization time can decrease the particle size of SAPO-34 from 10 μm to about 3 μm at 200℃. By decreasing the size of SAPO-34 crystallite, the increase in Si content, specific surface area and pore volume of SAPO-34 sample have been observed. At the same time, NH_3 -TPD analysis indicates that the weak and strong acid sites are slightly increased with decreasing the size of SAPO-34 crystallite. The effect of crystalline size of SAPO-34 on the catalytic performance in chloromethane conversion is investigated under 420℃ (1.89 h^{-1}). The results demonstrate that decreasing the size of SAPO-34 crystallite leads to the enhanced catalytic activity of SAPO-34 and the increased carbon amount, while the selectivities of light olefins are not clearly changed.

Key words: stepwise crystallization; SAPO-34; particle size; chloromethane; light olefins

SAPO-34 属于磷酸硅铝系列微孔分子筛, 因其具有较小的孔口直径, 适宜的酸性质及优良的水热稳定性而被广泛应用于吸附、分离和催化等领域^[1-3]。在甲醇制烯烃(MTO)反应中, SAPO-34 分子筛表现出较高的低碳烯烃选择性和甲醇转化率, 因而被公认为最具潜力的 MTO 催化剂。此外在甲烷经氯甲烷制取低碳烯烃反应中, SAPO-34 也显示出较高的催化活性及乙烯丙烯选择性^[4]。在 MTO 和氯甲烷制低碳烯烃工艺中, SAPO-34 极易因积碳堵塞微孔孔道失活, 因此提高 SAPO-34 的寿命是其发展的关键^[5]。许多方法已经被尝试来提高 SAPO-34 分子筛寿命, 如合成多级孔 SAPO-34 分子筛, 减小粒径和调变酸性等^[6-7]。

由文献[8]报道可知, 减小 SAPO-34 分子筛粒径可以提高其比表面积, 缩短物质传递路径, 进而减弱扩散限制, 可以显著提升 SAPO-34 分子筛的抗积碳能力。刘红星等^[9]利用复合模板剂法合成出 1 μm 左右的 SAPO-34 分子筛; 王鹏飞等^[10]采用分步晶化法, 合成出的粒径 200 nm 左右 SAPO-34 分子筛, 均不同程度地延长了 SAPO-34 分子筛在 MTO 中的反应寿命。在水热晶化过程中, SAPO-34 晶核极易发生自聚, 形成较大的粒径; 同时模板剂种类、晶化条件等也是影响粒径大小的重要因素^[11]。笔者采用分步晶化法, 探索了晶化时间和温度对以吗啡琳为模板剂合成小粒径 SAPO-34 分子筛的影响。同时, 还考察了 SAPO-34 粒径大小对其催化氯

收稿日期: 2015-01-13

作者简介: 孔令涛(1987-), 男, 博士生, 研究方向为石油加工, lingtao_kong@hotmail.com; 沈本贤(1947-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为石油加工工艺学, 通讯联系人, sbx@ecust.edu.cn。

甲烷制取低碳烯烃的性能影响。

1 实验

1.1 试剂与原料

拟薄水铝石,质量分数为 68.77%,山东淄博金琪化工科技有限公司生产;硅溶胶,质量分数为 30%,上海应用物理研究所硅溶胶部生产;磷酸,质量分数为 85%,上海凌峰化学试剂有限公司生产;吗啡啉,质量分数为 99%,江西永华精细化学品有限公司生产;氯甲烷,质量分数为 99.99%,上海加杰特种气体有限公司生产。

1.2 催化剂合成

根据文献[12]报道,合成分子筛的摩尔配比为: $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):n(\text{MOR}):n(\text{H}_2\text{O})=1.0:1.0:0.6:2.0:60$,按一定顺序混合以上物质形成晶化前驱液,移入 200 mL 聚四氟内衬的晶化釜中,室温陈化 24 h,之后按表 1 所列条件制备分子筛样品,将得到的固液混合物离心分离并用去离子水洗至中性,然后在烘箱内于 110℃ 干燥 6 h,再将其置于马弗炉中 550℃ 焙烧 6 h,即得到 SAPO-34 分子筛,压片、破碎成 40~60 目,待用。将得到的分子筛按不同晶化条件分别命名为 S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-6、S-7、S-8。

1.3 催化剂表征

样品晶型采用 Rigaku 公司生产的 D/max 2550VB/PC X 射线衍射仪进行分析,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,扫描范围 $2\theta=3\sim 50^\circ$ 。样品的表面微观形貌采用日本电子公司(JEOL)JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察,加速电压为 15 kV,样品均进行喷金处理。催化剂样品的表面元素分析在美国 EDAX 公司生产的 FALCON 型电子能谱仪上进行。样品比表面积和孔径分布采用 ASAP2020 物理吸附仪测定,预处理时间为 360 min,温度为 300℃,样品比表面积采用 BET 方法计算,孔径分布及孔体积大小采用 BJH 方法测试。失活催化剂积碳分析在美国 TA 公司的 SDTQ600 热重分析仪上进行,分析条件为:空气气氛,气速为 50 mL/min,升温速率为 10℃/min,室温至 800℃。

样品的 NH_3 -TPD 表征在 ASAP2920 化学吸附仪进行,0.1 g 焙烧后的分子筛样品在 He 气氛下以 10℃/min 的速率升温至 550℃,预处理 1 h,以脱除孔道中的水分和其他杂质;然后冷却至 100℃,通过 NH_3 -He 混合气 30 min;再经 He 吹扫 30 min,除去

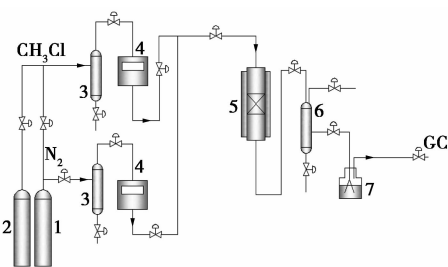
吸附过量的 NH_3 ;最后以 10℃/min 的速率从 100℃ 升温至 800℃ 进行程序升温脱附收集数据。

1.4 SAPO-34 催化氯甲烷反应装置

SAPO-34 样品催化氯甲烷反应评价装置如图 1 所示。称取 0.72 g 催化剂装入反应器的恒温段内,保持 420℃ 左右;然后通入氯甲烷气体,同时通入氮气作为稀释气(稀释体积比为 5/1),其中氯甲烷的质量空速(WHSV)为 1.89 h^{-1} 。两股气体进入反应器前汇合,经预热段后,在恒温段反应;流出产品中无液相产物,气体产物经碱洗除去氯化氢气体,定时收集产品气体后,利用上海海欣色谱仪生产的 GC-920 型气相色谱仪分析产物组成,PLOT/ Al_2O_3 毛细管柱(50 mm×0.53 mm×20 μm),FID 检测器。

表 1 不同条件对合成 SAPO-34 分子筛粒径大小影响

样品	预晶化温度	晶化温度	结构特征	相对收率/%	粒径大小/ μm
S-1	130℃/4 h	180℃/12 h	CHA + amorphous	20.77	2~3
S-2	130℃/4 h	180℃/16 h	CHA + amorphous	15.97	2~3
S-3	130℃/4 h	180℃/20 h	CHA + amorphous	19.09	4~5
S-4	—	200℃/24 h	CHA	100	8~10
S-5	130℃/4 h	190℃/15 h	CHA	45.37	2~9
S-6	140℃/4 h	190℃/18 h	CHA	46.35	3~9
S-7	140℃/4 h	200℃/15 h	CHA	76.55	3~9
S-8	140℃/4 h	200℃/12 h	CHA	70.72	2~3



1—氮气钢瓶;2—氯甲烷钢瓶;3—干燥器;4—质量流量计;5—固定床反应器;6—液体收集器;7—氢氧化钠溶液

图 1 SAPO-34 分子筛催化氯甲烷制取低碳烯烃装置流程

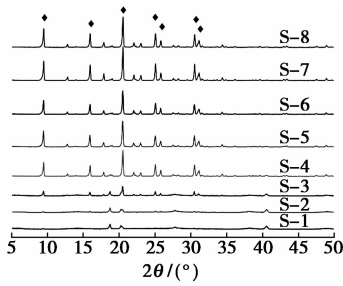
2 结果与讨论

2.1 SAPO-34 分子筛结构性质表征

不同晶化条件下合成 SAPO-34 分子筛的 XRD 如图 2 所示。

由图 2 可知,当晶化温度为 180℃ 时,采用两步晶化法并未出现标准的 XRD 衍射峰;仅 S-3 样品

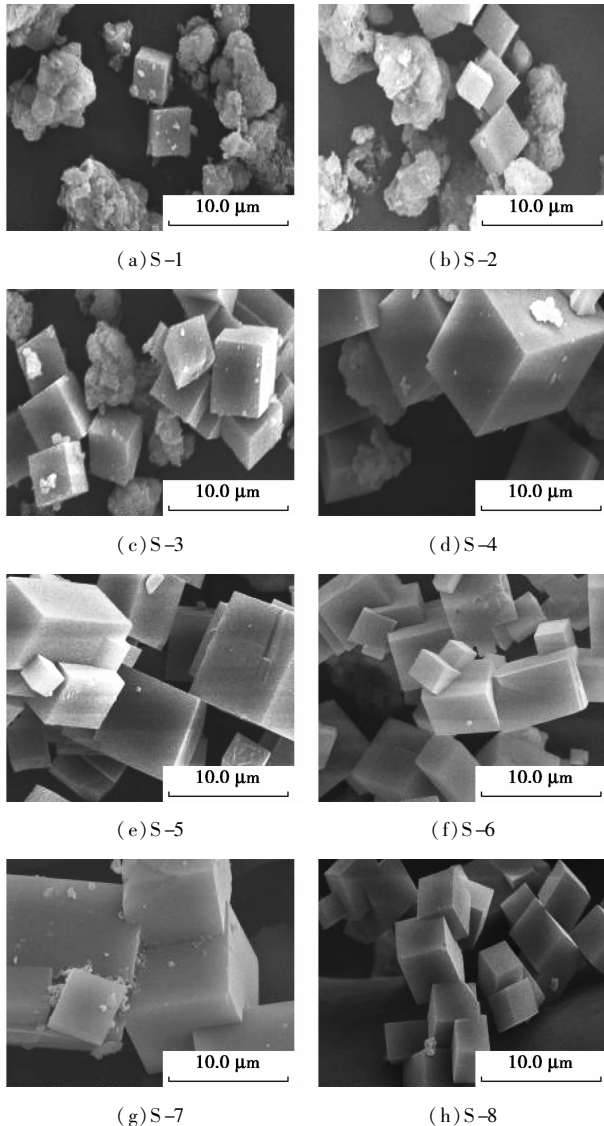
在 $2\theta = 9.5、15.9、20.5、23.0、25.0、30.0^\circ$ 出现部分 SAPO-34 的特征衍射峰。



◆为 SAPO-34 标准 XRD 衍射峰

图2 不同条件下合成 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱图

不同晶化条件下 SAPO-34 分子筛的晶体形貌如图 3 所示。由图 3 可知,当晶化温度为 180°C 时,



出现较多的无定形相,随晶化时间延长,立方晶粒数目增多且其尺寸逐渐变大,这与图 2 所示相一致。由表 1 可知,S-1、S-2 和 S-3 样品相比于常规方法合成的 S-4 样品,其相对收率明显下降,这表明以吗啡琳为模板剂,在较低晶化温度下不利于形成 SAPO-34 晶粒。当晶化温度提高到 190°C 时,样品 S-5 和 S-6 均出现标准的 SAPO-34 衍射峰;与晶化温度为 180°C 相比,其相对收率明显提高,然而其晶粒大小不均一。当预晶化温度为 140°C ,晶化温度提高到 200°C 时,S-7 和 S-8 样品均呈现出明显的 SAPO-34 特征衍射峰,结果如图 2 所示。与 S-4 相比,S-7 的粒径在 $3 \sim 9 \mu\text{m}$ 之间;S-8 样品粒径在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间,这表明,缩短晶化时间,可以减小粒径尺寸,同时其相对收率有一定程度降低,这主要是由于缩短晶化时间,减少了晶粒进一步成长,进而降低了其相对收率。

不同晶化条件下 SAPO-34 样品的元素组成、比表面积及孔体积参数如表 2 所示。由表 2 可知,两步晶化及缩短晶化时间法增加了 SAPO-34 分子筛的硅含量,这与文献[6]报道基本一致。此外,与常规 SAPO-34 样品 S-4 相比,S-7 和 S-8 样品的比表面积和孔体积均随晶化时间缩短而增大,这与前述其粒径不断减小相对应。

表 2 SAPO-34 分子筛样品的元素组成及其结构性质

样品	$n(\text{元素})/\%$			比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
	铝	磷	硅		
S-4	0.633	0.273	0.094	514	0.287
S-7	0.518	0.362	0.120	538	0.298
S-8	0.517	0.364	0.118	583	0.321

不同条件下合成 SAPO-34 分子筛的酸性质利用 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 方法测定,结果见图 4。3 种分子筛样品均出现 2 个明显的氨气脱附峰, $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内所对应的是弱酸峰, $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内对应中等和强酸酸性中心。与 S-4 样品相比,S-7 和 S-8 样品均在弱酸和强酸中心数目上有所增多,即减小粒径可以增加 SAPO-34 分子筛的酸中心数目。在 SAPO-34 水热晶化过程中,硅元素通过取代的方式引入中性磷铝分子筛中并产生了酸性位,其中硅元素的数目及其分布与 SAPO-34 的酸性质紧密相关。文献[13]中,在晶化初期硅、磷和铝同时参与 SAPO-34 分子筛骨架的构建,形成了孤立的 B 酸酸性位 $\text{Si}(4\text{Al})$;在晶化后期部分硅原子通过取代的方式进入骨架,这主要是 2 个硅原子同时取代相邻

图3 不同条件下合成 SAPO-34 分子筛的 SEM 谱图

的 1 个磷原子和 1 个铝原子,形成了不同硅原子的配位环境 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n=0-3$)。硅原子的配位环境直接影响 SAPO-34 分子筛的酸强度,其酸性强弱顺序为: $\text{Si}(0\text{Al}) < \text{Si}(4\text{Al}) < \text{Si}(3\text{Al}) < \text{Si}(2\text{Al}) < \text{Si}(1\text{Al})$,即不同大小规模硅岛的存在提高了 SAPO-34 分子筛的酸强度。杨德兴等^[6]认为 SAPO-34 分子筛粒径减少,使硅原子的分布更加分散,所形成的“硅岛”边缘硅原子多于单独的硅原子,进而提供更多的酸性中心。

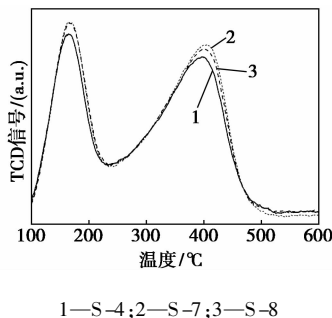


图 4 不同条件合成 SAPO-34 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图

2.2 SAPO-34 催化氯甲烷性能评价

不同 SAPO-34 样品催化氯甲烷的转化率与主要产物选择性如图 5 所示。反应初期,3 种分子筛样品均表现出 90% 以上的氯甲烷转化率,随反应时间延长,氯甲烷的转化率均逐渐降低。这主要是由于反应过程中生成的积碳堵塞了 SAPO-34 孔道及覆盖了分子筛内部的酸性位所致。与甲醇制烯烃工艺相比,氯甲烷在 SAPO-34 分子筛的转化反应中表现出相似的原料分子结构、产物分布及相同的催化剂,因此文献^[14]中普遍认为氯甲烷在 SAPO-34 分子筛上的反应同样遵循“碳池”机理。即 SAPO-34 分子筛笼内酸性中心与积碳前驱物(多甲基苯)共同作为催化剂,氯甲烷在“碳池”中经过一系列的反应生成产物分子,最终通过 SAPO-34 内的孔道扩散出来。与 S-4 样品相比,S-7 和 S-8 催化剂活性下降更慢,一方面主要是由于减小粒径,提高了反应物和产物的传递效率,缩短了传递路径;另一方面是由于减小 SAPO-34 分子筛的粒径,增大了外比表面积,因此外部的酸性中心增多,提高了 SAPO-34 的活性。

SAPO-34 分子筛催化氯甲烷的主要产物包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、 C_4 烷烃、 C_4 烯烃及氯化氢等,图 5 所示为主要产物随时间的变化趋势。从图 5 可知,粒径大小并未对 SAPO-34 催化氯甲烷产物的选择性产生明显的影响。杨国炬等^[8]考察

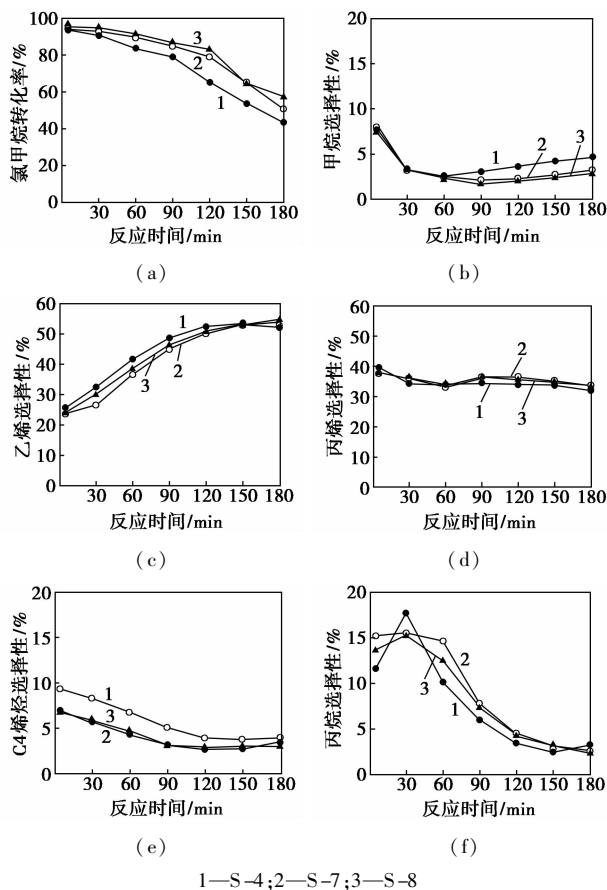
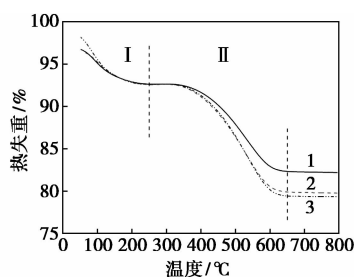


图 5 不同条件下合成 SAPO-34 样品催化氯甲烷的反应性能

了粒径从 20 nm 至 8 μm 的 SAPO-34 分子筛催化甲醇制烯烃反应,结果表明,粒径显著影响了 SAPO-34 催化氯甲烷制低碳烯烃的寿命及积碳行为,粒径越小,催化剂寿命越长,然而其对产品选择性的影响较小。

2.3 失活催化剂热重分析

3 种失活 SAPO-34 样品的热失重谱图如图 6 所示。3 种样品均显示出 2 个明显的失重峰。常温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 为失活催化剂附着的水分及其杂质脱附峰;250~650 $^{\circ}\text{C}$ 为 SAPO-34 内积碳脱除的失重峰。S-4、S-7 和 S-8 样品热失重质量分数分别为 10.32%、12.67% 和 13.17%,即粒径越小,积碳量越大。Nishiyama 等^[16]研究了不同粒径 SAPO-34 在 MTO 反应中的积碳行为,结果表明,SAPO-34 催化剂的粒径越小,失活催化剂上的积炭量增加,催化剂抗积碳失活的能力越强。对于较大粒径的 SAPO-34 分子筛,随着反应时间延长及二次反应加剧,积碳逐渐堵塞催化剂孔道,致使氯甲烷分子无法进入大粒径分子筛内部的酸性中心,即减小粒径,提高了催化剂的使用效率。



1—S-4;2—S-7;3—S-8

图6 失活催化剂热重分析谱图

3 结论

以相对廉价的吗啡啉为模板剂,利用两步晶化法成功地将 SAPO-34 的粒径从 10 μm 左右降到 3 μm ,并对其结构性质进行了表征。结果表明,当晶化温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,吗啡啉不利于合成出纯净及高收率的 SAPO-34 分子筛;当晶化温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,缩短晶化时间可以显著减小分子筛粒径。随着粒径减小,SAPO-34 分子筛中硅元素质量分数略微增加,同时其比表面积和孔体积均逐渐增大。 NH_3 -TPD 结果显示,减小粒径可以略微增加分子筛弱酸和强酸中心数目。减小粒径可以提高氯甲烷的转化率,同时积炭量增大,然而对该反应中低碳烯烃的选择性影响不大。

参考文献

- [1] 顾建峰,阿古拉,贾美林,等. Pd/SAPO-34 催化剂上 CO 低温氧化反应[J]. 催化学报,2010,31(3):322-328.
- [2] 郝腾,王军,于铁,等. NO_2 对 Cu/SAPO-34 分子筛催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO 性能的影响[J]. 物理化学学报,2014,30(8):1567-1574.
- [3] 胡浩,叶丽萍,应卫勇,等. SAPO-34 分子筛催化剂上甲醇制烯烃反应的本征动力学[J]. 华东理工大学报:自然科学版,2009,35(5):655-660.

- [4] 张大治. 分子筛催化转化氯甲烷制取低碳烯烃及其反应机理的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2006.
- [5] 齐国祯,谢在库,刘红星,等. 甲醇制烯烃反应过程中 SAPO-34 分子筛催化剂的积碳行为研究[J]. 石油化工,2006,35(1):29-32.
- [6] 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]. 高等学校化学学报,2010,32(4):939-945.
- [7] Kong Lingtao, Jiang Zhang, Zhao Jigang, *et al.* The synthesis of hierarchical SAPO-34 and its enhanced catalytic performance in chloromethane conversion to light olefins [J]. Catal Lett, 2014, 144(9):1609-1616.
- [8] Yang Guoju, Wei Yingxu, Xu Shutao, *et al.* Nanosize-enhanced lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol-to-olefin reactions [J]. J Phys Chem C, 2013, 117(16):8214-8222.
- [9] 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.
- [10] Wang Pengfei, Yang Dexing, Hu Jie, *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, 212:62-62.
- [11] 邢爱华,林泉,岳国,等. SAPO-34 分子筛可控制备研究进展 [J]. 石油炼制与化工,2010,41(11):8-13.
- [12] Prakash A M, Unnikirihnan S. Synthesis of SAPO-34: High silicon incorporation in the presence of morpholine as template [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(15):2291-2296.
- [13] Tan Juan, Liu Zhongmin, Bao Xinhe, *et al.* Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34 [J]. Micropor Mesopor Mat, 2002, 53:97-108.
- [14] Svelle S, Aravinthan S, Bjørger M, *et al.* The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 [J]. J Catal, 2006, 241:243-254.
- [15] Sima A, Rouein H, Morteza S. Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst [J]. Micropor Mesopor Mat, 2012, 163(15):334-342.
- [16] Norikazu N, Masumi K, Yuichiro H, *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):193-199. ■

空气产品公司 Carbowet[®] GA 系列研磨助剂荣获 2015 年度荣格技术创新奖

空气产品公司 2015 年 6 月 8 日空宣布其材料技术部研发的 Carbowet GA 系列研磨助剂于近日荣膺 2015 年度中国涂料行业荣格技术创新奖,这是公司连续第 5 年荣获此项殊荣。

此次获奖的 Carbowet GA 系列研磨助剂专为需要经过长时间颜料研磨过程的涂料和油墨应用而设计。这些表面活性剂可使研磨和分散过程中的润湿性和稳定性达到理想的平衡状态,从而帮助配方师提升研磨和分散效率并改善配方的性能。该系列产品具有动态润湿和动态稳定的特点,可以改善分散剂或研磨树脂性能,提升遮盖力,获得更好的光泽度、色彩鲜艳度以及更快的展色速

度。Carbowet GA 系列研磨助剂可用于诸如 TiO_2 、无机颜料、有机颜料、碳黑等众多颜料色浆配方,均能取得卓越的性能。

荣格技术创新奖是荣格工业传媒自 2006 年以来组织设立的奖项,现已成为中国最具影响力的工业大奖之一。今年,共有来自 39 家公司的 50 种产品角逐涂料行业奖项。由国内权威协会、大学和研究机构专家组成的独立评审委员会最终在树脂、颜料、添加剂、乳液、机器及设备,以及其它创新产品/技术这六大类中评选出了 24 种创新型产品。空气产品公司的 Carbowet GA 系列研磨助剂获得了添加剂类的奖项。(陈丽颖)