

# SAPO-34 和 MeAPSO-34 分子筛的合成及催化性能

王红霞 李建伟\* 李英霞 陈标华

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用水热合成法制备了具有 CHA 骨架结构的 SAPO-34 和 MeAPSO-34 (Me = Ni、Zn、Fe、Cu 和 Ni-Zn) 分子筛。以甲醇裂解制取低碳烯烃 (MTO) 为模型反应, 采用固定床反应装置, 对所制备的分子筛进行了催化性能评价。结果表明, 所制备的 MeAPSO-34 分子筛具有比 SAPO-34 分子筛更高的乙烯选择性和乙烯与丙烯总选择性, 且 Ni-Zn 双金属改性比单金属改性更有利于乙烯与丙烯总选择性的提高, 但金属离子的添加会导致丙烯选择性的降低。与 SAPO-34 相比, 单金属 Ni 的加入可使乙烯的选择性增加 7.7% (由 SAPO-34 的 40.7% 增加至 NiAPSO-34 的 48.4%), 乙烯与丙烯总选择性增加 2.5%; 而双金属 Ni-Zn 的加入可使乙烯的选择性增加 6.5%, 乙烯与丙烯总选择性增加 3.2%。

**关键词:** SAPO-34; MeAPSO-34; MTO; 分子筛

**中图分类号:** TQ426.61

## 引 言

乙烯和丙烯作为重要的基本有机化工原料, 在现代化学工业中占有举足轻重的地位<sup>[1]</sup>。传统上乙烯和丙烯主要来源于石油裂解<sup>[2]</sup>, 而我国是贫油国家, 煤资源相对丰富, 以煤为原料经合成气制取甲醇, 再由甲醇裂解生成乙烯和丙烯等低碳烯烃 (MTO) 的工艺构思实现了非石油路线生产烯烃, 具有重要的现实意义。

以煤为原料制取甲醇已有相当长的工业化历史<sup>[3]</sup>, 而甲醇裂解制取低碳烯烃的大规模工业化仍处于起步阶段。性能优良的甲醇裂解催化剂的研发一直是 MTO 核心技术之一, 各国科研人员对此做了大量研究。目前, 应用于 MTO 工艺的催化剂主要有 ZSM-5 和 SAPO-34 两类分子筛, 当以 ZSM-5 分子筛为催化剂时, 得到的主要产物为丙烯和 C<sub>4</sub><sup>+</sup> 烃类, 且产物中含有较高含量的芳烃。与 ZSM-5 相比, SAPO-34 分子筛的孔径相对更小, 使其应用于甲醇裂解反应时更有利于低碳烯烃的生成, 产物中 C<sub>5</sub><sup>+</sup> 组分含量显著减少, 且几乎没有芳烃生成<sup>[4]</sup>。因而, 为获得更高的低碳烯烃 (主要是乙烯和丙烯) 收率, 人

们针对 SAPO-34 分子筛开展了大量的改性研究工作<sup>[5-6]</sup>。综合此类文献报道可以看出, 在合成过程添加某一金属元素, 是 SAPO-34 分子筛改性的重要手段之一, 所得到的 MeAPSO-34 分子筛有着比 SAPO-34 分子筛更优越的低碳烯烃生成性能, 但有关双金属改性对 SAPO-34 分子筛在 MTO 性能方面的影响尚未见文献报道。

本文将对 SAPO-34 分子筛的合成及其单金属和双金属合成改性进行较为系统的研究, 并以 MTO 为模型反应对所制备的分子筛进行性能评价, 探讨金属改性对 SAPO-34 分子筛在 MTO 性能方面的影响规律, 为该类分子筛催化剂性能的进一步提高提供基础参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

拟薄水铝石, 工业级, 山东铝业股份有限公司研究院; 正磷酸, 分析纯, 北京化工厂; 硅酸乙酯, 分析纯, 天津市光复化工研究所; 吗啉、硝酸锌、硝酸镍、硝酸铁、硝酸铜、甲醇, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

### 1.2 分子筛的制备

#### 1.2.1 SAPO-34 分子筛的合成

分别以正磷酸、拟薄水铝石、硅酸乙酯和吗啉 (MOR) 为磷源、铝源、硅源和模板剂, 将其按一定的顺序和物质的量比 ( $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{SiO}_2) :$

收稿日期: 2010-04-01

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (20625621)

第一作者: 女, 1985 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn

$n(\text{MOR}):n(\text{H}_2\text{O})=1.0:1.0:0.6:3.0:100$ ) 混合均匀配制成晶化液,密封于 200 mL 晶化釜中陈化 2 h,再于 200 ℃、自生压力和 200 r/min 搅拌速度条件下晶化 48 h,将晶化得到的固体产物用去离子水洗涤至中性,在 110 ℃ 的烘箱中烘干,然后于马弗炉中按选定升温程序升温至 600 ℃ 保持 6 h,焙烧除去模板剂,即可得到焙烧型 SAPO-34 分子筛。

### 1.2.2 MeAPO-34 分子筛的合成

其合成方法与 SAPO-34 分子筛类似,唯一不同之处在于合成 MeAPO-34 分子筛的晶化液中添加金属盐类。本文实验制备含单金属分子筛时添加的金属盐类分别为硝酸铜、硝酸铁、硝酸镍和硝酸锌,采用的物料物质的量比为: $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):n(\text{MOR}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{金属离子})=1.0:1.0:0.6:3.0:100:0.01$ ,所制备的分子筛依次命名为 CuAPO-34、FeAPO-34、NiAPO-34 和 ZnAPO-34;制备含双金属分子筛时添加的混合金属盐为硝

酸镍和硝酸锌,采用的物料物质的量比为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{SiO}_2):\text{MOR}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{Zn}^{2+})=1.0:1.0:0.6:3.0:100:0.005:0.005$ ,所制备的分子筛命名为 Ni-ZnAPO-34。

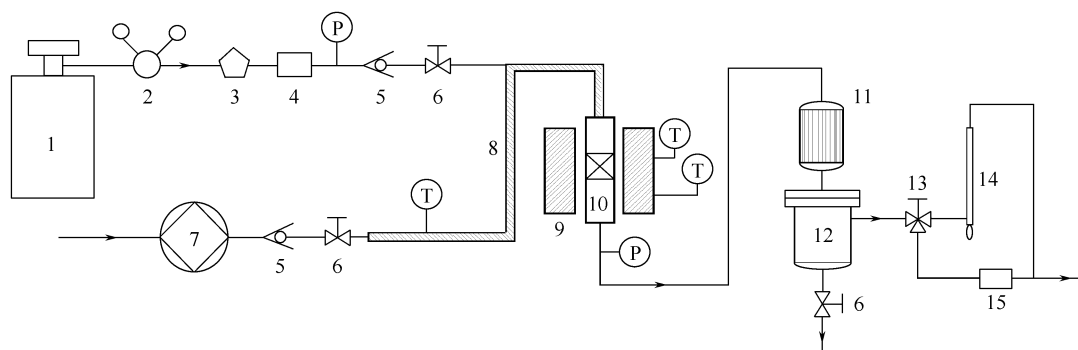
### 1.3 分子筛的 XRD 表征

采用 Bruker D8FOCUS 型 X 射线衍射仪对所制备的分子筛进行物相分析,测试条件为:Cu 靶,  $K_\alpha$  射线,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $5^\circ \sim 50^\circ$ 。

### 1.4 分子筛催化性能评价

#### 1.4.1 实验装置

以甲醇裂解制取低碳烯烃为模型反应,采用流程如图 1 所示的实验装置,对所制备的分子筛的催化性能进行实验评价。所采用的等温固定床积分反应器的尺寸为  $\Phi 7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times L300 \text{ mm}$ ,床层温度由 XL4P 型 PID 温控仪自动控制,恒温时,床层温度波动在  $\pm 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$  以内。



1—高纯氮;2—减压阀;3—稳压阀;4—质量流量计;5—单向阀;6—两通快速球阀;7—双柱塞计量泵;8—汽化管;9—电加热炉;10—反应管;11—冷凝器;12—气、液分离器;13—三通快速球阀;14—皂膜流量计;15—气相色谱仪

图1 SAPO-34 和 MeAPO-34 分子筛催化性能评价装置

Fig.1 Apparatus for evaluation of the catalytic performance of SAPO-34 and MeAPO-34 zeolites

#### 1.4.2 实验流程

精确称取焙烧型分子筛样品 2.0 g (0.3 ~ 0.45 mm) 装填于反应器恒温区内,在氮气保护下,按选定升温程序在 500 ℃ 下活化 5 h,然后将温度降至设定反应温度,将预先配制好的水和甲醇混合液经 2ZB-11L10 型微量双柱塞泵计量后通入汽化器,汽化后的反应物料和通过质量流量计计量的补充气(氮气)混合后,一起在电加热保温下进入反应器,催化剂作用发生甲醇裂解制取低碳烯烃的反应,反应后的气体经冷凝和气、液分离后,不凝性气体进入计量和色谱分析系统,液体产物则通过采样瓶定期收集,密封存放供分析和检测用。

#### 1.4.3 分析方法

气体产物定量分析在山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产的 SP-6890 型气相色谱仪上完成,色谱柱为 PLOT- $\text{Al}_2\text{O}_3$  毛细管柱 ( $\Phi 0.53 \text{ mm} \times L50 \text{ m}$ ),FID 检测器,外标法定量,色谱分析条件:汽化室温度 200 ℃,检测室温度 200 ℃,柱箱温度采用程序升温方式(在 55 ℃ 保持 5 min,以 3.5 ℃/min 速率升至 185 ℃ 保持 5 min),载气  $\text{N}_2$ ;液体产物定量分析在北京市东西电子技术研究所生产的 GC4000A 型气相色谱仪上完成,色谱柱为 GDX-105 填充柱 ( $\Phi 4 \text{ mm} \times L3 \text{ m}$ ),TCD 检测器,外标法定量,色谱分析条件:汽化室温度 120 ℃,检测室温度 120 ℃,柱箱温度 80 ℃,桥流 130 mA,载气  $\text{H}_2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 2 为所合成分子筛样品的 XRD 谱图。由图 2 可见,所有样品均在  $2\theta$  为  $9.5^\circ$ 、 $26^\circ$  和  $31^\circ$  处出现了 SAPO-34 分子筛的特征衍射峰,与文献[6]报道完全吻合,说明所合成的分子筛具有相同的 CHA 骨架结构。因此,本文成功合成出了 SAPO-34 和 MeAPSO-34 分子筛。

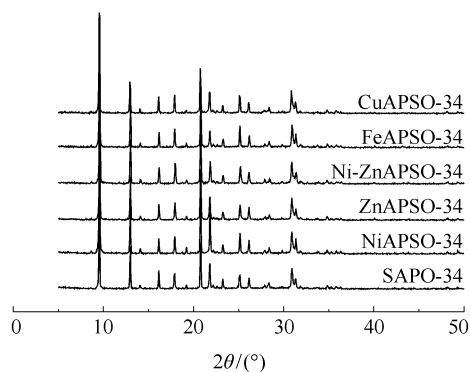


图 2 添加不同金属离子合成样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of zeolites obtained by adding different ions during the synthesis

为进一步考察合成过程金属离子的添加对分子筛晶体结构的影响,这里以锌为例,制备了一系列不同锌离子添加量的 ZnAPSO-34 分子筛(分子筛制备过程添加的 Zn/Si 物质的量比分别为 0、0.005、0.010、0.030、0.050、0.065、0.080),所进行的 XRD 表征结果如图 3 所示。由图 3 可见,随着锌含量的增加,所制备分子筛在  $2\theta$  为  $22^\circ$  附近的衍射峰不断变弱,这一观察现象与文献[7]相同,其原因是由于添加的金属离子进入了分子筛骨架造成分子筛孔道

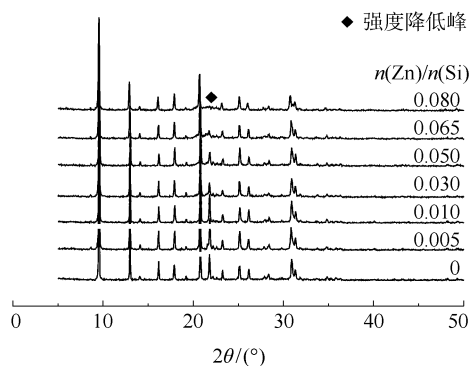


图 3 不同 Zn/Si 物质的量比合成样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of zeolites synthesized with different Zn/Si molar ratios

结构参数变化引起的<sup>[7]</sup>。

### 2.2 催化性能

在常压、 $450^\circ\text{C}$ 、反应器入口水/甲醇质量比 2:1、甲醇质量空速  $1.5\text{ h}^{-1}$  和补充气氮气流量  $80\text{ mL/min}$  的条件下,以甲醇裂解制取低碳烯烃为模型反应,对所制备的 SAPO-34 和 MeAPSO-34 分子筛的催化性能进行了实验评价。结果分别如图 4~6 所示,图示结果均在甲醇转化率为 100% 情况下取得。

#### 2.2.1 金属离子改性对乙烯选择性的影响

图 4 为分子筛合成过程添加不同金属离子对乙烯选择性的影响。

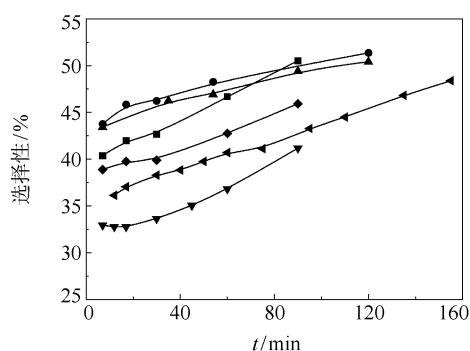


图 4 不同分子筛上的乙烯选择性

Fig. 4 Ethylene selectivity over different zeolites

由图 4 可见,所合成的 SAPO-34 和 MeAPSO-34 分子筛对应的乙烯选择性均随着使用时间的增加而升高,这一结果与大多数文献结果相似,如文献[8-9],表明 SAPO-34 分子筛在甲醇裂解制取乙烯方面表现出非定态催化性能特性。除金属 Cu 外,所制备的其他添加金属的 CHA 骨架结构分子筛(NiAPSO-34、ZnAPSO-34、FeAPSO-34 和 Ni-ZnAPSO-34)对应的乙烯选择性均高于 SAPO-34 分子筛,并以添加金属 Ni 的效果更好,而双金属 Ni-ZnAPSO-34 分子筛对应的乙烯选择性介于单金属 NiAPSO-34 分子筛和 ZnAPSO-34 分子筛之间,并接近于 NiAPSO-34 的效果,这预示着 Zn 和 Ni 的交互作用结果提高了 Zn 对 SAPO-34 性能的改进作用。所制备分子筛在使用时间为 60 min 时对应的乙烯选择性由大到小的顺序为:

NiAPSO-34(48.4%) > Ni-ZnAPSO-34(47.2%) > ZnAPSO-34(46.7%) > FeAPSO-34(42.8%) > SAPO-34(40.7%) > CuAPSO-34(36.8%)。

与 SAPO-34 相比, NiAPSO-34 使乙烯的选择性

提高了 7.7%, Ni-ZnAPSO-34 使乙烯的选择性提高了 6.5%。

### 2.2.2 金属离子改性对丙烯选择性的影响

图 5 为分子筛合成过程添加不同金属离子对丙烯选择性的影响。

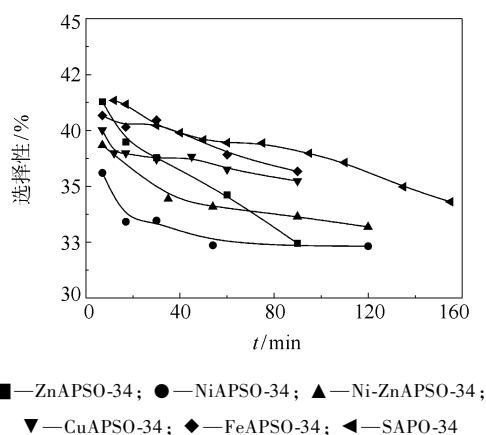


图 5 不同分子筛上的丙烯选择性

Fig. 5 Propylene selectivity over different zeolites

由图 5 可以看出,无论是单金属 Ni、Zn、Fe、Cu 或双金属离子 Ni-Zn 的添加,均导致 CHA 骨架结构分子筛在甲醇裂解制取低碳烯烃过程中丙烯选择性的降低,因此,以丙烯为目标产物制备的分子筛中不宜添加上述金属离子。

### 2.2.3 金属离子改性对乙烯和丙烯总选择性的影响

图 6 为分子筛合成过程添加不同金属离子对乙烯和丙烯总选择性的影响,显然,在实验考查的范围内,除金属 Cu 外,其它金属离子的添加均有利于乙烯和丙烯总选择性的提高。相对而言,添加双金属 Zn 和 Ni 的分子筛具有更高的乙烯和丙烯总选择

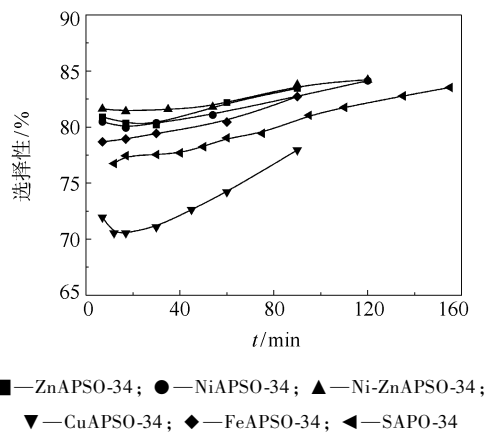


图 6 不同分子筛上的乙烯和丙烯总选择性

Fig. 6 Total selectivity of ethylene and propylene over different zeolites

性,与 SAPO-34 相比,使用时间为 60 min 时, NiAPSO-34 和 Ni-ZnAPSO-34 分别使乙烯和丙烯总选择性提高了 2.5% 和 3.2%。

综合图 4~6 结果可知, (1) SAPO-34 分子筛在甲醇裂解制取低碳烯烃过程中表现出明显的非定态催化性能特性,其工业化过程应针对这一特性选择适宜的反应技术,以达到催化剂性能有效发挥的目的; (2) SAPO-34 分子筛合成过程添加 Ni、Zn、Fe 或 Ni-Zn 制备的 MeAPSO-34 分子筛可明显提高乙烯的选择性和乙烯与丙烯的总选择性,并以 Ni 和 Ni-Zn 的效果更好,但上述金属离子的添加将导致丙烯选择性有所降低; (3) 合适的双金属交互作用可更有效地调控分子筛的催化性能和提高乙烯和丙烯的总选择性。

## 3 结论

(1) 通过在 SAPO-34 分子筛合成过程添加金属离子 Ni、Zn、Fe 或 Ni-Zn 的改性方式,可有效地起到调控其甲醇裂解制低碳烯烃催化性能的作用。

(2) Ni-Zn 双金属改性的交互作用提高了 Zn 对 SAPO-34 分子筛性能的改进作用。

(3) 添加 Ni、Zn、Fe 或 Ni-Zn 制备的 MeAPSO-34 分子筛具有比 SAPO-34 分子筛更高的乙烯选择性和乙烯与丙烯总选择性,并以 Ni 和 Ni-Zn 的效果更好。

(4) 当以提高丙烯选择性为目的时,合成过程添加 Ni、Zn、Fe、Cu 或双金属离子 Ni-Zn 进行改性是不适宜的。

## 参考文献:

- [1] 王红秋. 我国乙烯工业的发展环境分析[J]. 国际石油经济, 2008, 16(2): 38-42.  
Wang H Q. Development environment analysis of Chinese ethylene industry [J]. International Petroleum Economics, 2008, 16(2): 38-42. (in Chinese)
- [2] 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.  
Liu H X, Xie Z K, Zhang C F, et al. Latest researches in SAPO-34 molecular sieve [J]. Industrial Catalysis, 2002, 10(4): 49-54. (in Chinese)
- [3] 付宗燕, 王广勤. 甲醇制烯烃技术及进展[J]. 石油化工技术与经济, 2009, 25(1): 59-62.  
Fu Z Y, Wang G Q. Methanol-to-olefin (MTO) technologies and its advance [J]. Technology & Economics in

- Petrochemicals, 2009, 25(1): 59–62. (in Chinese)
- [4] 柯丽, 冯静, 张明森. 甲醇转化制烯烃技术的新进展 [J]. 石油化工, 2006, 35(3): 205–211.
- Ke L, Feng J, Zhang M S. Advances in catalytic conversion process of methanol to light olefins [J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(3): 205–211. (in Chinese)
- [5] Niekerk M J V, Fletcher J C Q, O'Connor C T. Effect of catalyst modification on the conversion of methanol to light olefins over SAPO-34 [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 138(1): 135–145.
- [6] Kang M. Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPO-34s) [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 160(2): 437–444.
- [7] 何长青, 刘中民, 杨立新, 等. CoAPO-34 分子筛的合成与性能 [J]. 催化学报, 1996, 17(4): 291–295.
- He C Q, Liu Z M, Yang L X, et al. Investigation on the synthesis and properties of molecular sieve CoAPO-34 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1996, 17(4): 291–295. (in Chinese)
- [8] Dubois D R, Obrzut D L, Liu J, et al. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 83(1/2/3): 203–218.
- [9] Lee Y J, Baek S C, Jun K W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 329: 130–136.

## Synthesis and catalytic performance of SAPO-34 and MeAPO-34 zeolites

WANG HongXia LI JianWei LI YingXia CHEN BiaoHua

(The Key Laboratory of Chemical Reactions Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** SAPO-34 and MeAPO-34 (Me = Ni, Zn, Fe, Cu or Ni-Zn) zeolites have been synthesized by the hydrothermal method. The catalytic performance of these zeolites was experimentally evaluated taking methanol to olefins (MTO) as a model reaction in a fixed-bed reactor. The results showed that the MeAPO-34 (Me = Ni, Zn, Fe, or Ni-Zn) zeolites prepared by adding metal ions during the synthesis of SAPO-34 had a higher selectivity for ethylene and higher total selectivity for ethylene and propylene than SAPO-34 zeolite. The total selectivity for ethylene and propylene was higher for Ni-ZnAPO-34 than for other MeAPO-34 (Me = Ni, Zn, Fe, Cu) and it was noteworthy that adding metal ions led to a decrease in the propylene selectivity. The NiAPO-34 gave an increase in ethylene selectivity of 7.7% (from 40.7% over SAPO-34 to 48.4% over NiAPO-34) and the total selectivity for ethylene and propylene increased by 2.5%; the Ni-ZnAPO-34 gave an increase of ethylene selectivity of 6.5% and an increase in total selectivity for ethylene and propylene of 3.2%.

**Key words:** SAPO-34; MeAPO-34; MTO; zeolite