

# SAPO-34/堇青石整体式催化剂的制备及其 催化甲醇制烯烃性能

吕丹丹 田树勋 季生福\*

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用气相转移法(Q)、原位合成法(Y)和涂覆法(Z),制备出了 3 个系列的不同 SAPO-34 含量的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂。采用 XRD 和  $N_2$ -吸脱附等分析测试技术表征了催化剂的结构,在固定床反应器上评价了整体式催化剂的甲醇制烯烃反应性能。结果表明:3 个系列的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂堇青石表面 SAPO-34 分子筛的基本骨架没有发生大的改变,气相转移法制备的催化剂具有相对较大的比表面积,原位合成法制备的催化剂具有相对稍大的孔径。在催化剂的 SAPO-34 含量相近的情况下,气相转移法制备的催化剂具有最好的催化性能;以(Q)19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂为例,在反应温度 380~420℃、空速 520~810 mL/(g·h)的条件下有利于低碳烯烃的生成。在 400℃和 670 mL/(g·h)的反应条件下,低碳烯烃的选择性最高,乙烯和丙烯的选择性分别可达到 40.91%和 32.80%,乙烯和丙烯的总选择性能达到 73.71%。

**关键词:** SAPO-34; 整体式催化剂; 甲醇; 烯烃

**中图分类号:** TQ221

## 引 言

甲醇制烯烃(MTO)技术是一条非石油原料制取低碳烯烃的新路线,具有重要的现实意义<sup>[1]</sup>。MTO 技术的催化剂主要有 ZSM-5 分子筛和 SAPO-34 分子筛,其中 SAPO-34 分子筛由于其独特的三维孔道结构,在催化 MTO 反应时可获得相对较高的乙烯选择性<sup>[2-3]</sup>。但颗粒催化剂床层中的反应热难以移出,容易使催化剂烧结失活<sup>[4-5]</sup>,而且传统的颗粒催化剂存在床层传质阻力较大,反应过程的能耗大等缺点。

整体式催化剂是一种新型催化剂,与颗粒催化剂相比,具有床层压降低、反应物扩散阻力小等优点,能使一些催化反应的目标产物快速脱离反应体系,从而有效避免了目标产物深度氧化,特别适合空速大和放热强的催化反应。整体式催化剂目前已在催化氧化和催化燃烧<sup>[6]</sup>、加氢脱氢<sup>[7]</sup>、F-T 合成<sup>[8]</sup>等催化反应中表现出了很好的性能。MTO 是一个

放热反应,且目标产物烯烃极易进一步发生反应,采用整体式催化剂可能改善反应工艺。故本课题组制备了用于 MTO 反应的 ZSM-5/整体式催化剂<sup>[9]</sup>,这种整体式催化剂在比较大的空速条件下对乙烯和丙烯具有很好的选择性。而以 SAPO-34 为活性组分的 MTO 整体式催化剂的研究尚未见相关的报道。

本文采用 3 种不同方法,制备出了 SAPO-34/堇青石整体式催化剂,采用 XRD 和 BET 对催化剂的结构进行了表征,在微型固定床反应器上评价了 MTO 反应的催化性能,考察了 SAPO-34 分子筛含量、反应温度、空速等参数与 MTO 反应的产物组成的关系,获得了一些 SAPO-34/堇青石整体式催化剂的 MTO 反应性能规律,以期对 MTO 反应工艺的改善以及工业放大提供一些参考。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将市售的堇青石蜂窝陶瓷(62 孔/cm<sup>2</sup>)制成直径 8 mm、高 50 mm 的圆柱体,经一定浓度的草酸溶液煮沸、水洗、干燥后,将一定  $Al_2O_3$  含量的浆液浸渍于堇青石蜂窝陶瓷,然后经干燥、焙烧,得到堇青石蜂窝陶瓷微孔道表面有一层多孔  $Al_2O_3$  的整体式催化剂载体。SAPO-34/堇青石整体式催化剂分别采用气相转移法、原位合成法、涂覆法 3 种方法制

收稿日期: 2012-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(20473009)

第一作者: 女,1986 年生,硕士生

\* 通讯联系人

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

备。

气相转移法(Q): 配比关系是  $2.1R: 1.0Al_2O_3: 1.0P_2O_5: 0.6SiO_2: (40 \sim 60) H_2O$  (R 为模板剂吗啉), 晶化过程中已浸渍一定量合成液的堇青石载体并未与合成液直接接触, SAPO-34 分子筛的负载量为 14.9% ~ 29.6%。

原位合成法(Y): 配比关系是  $2.1R: 1.0Al_2O_3: 1.0P_2O_5: 0.6SiO_2: (40 \sim 100) H_2O$ , 晶化过程中堇青石载体与合成液直接接触, SAPO-34 分子筛的负载量为 14.7% ~ 30.2%。

涂覆法(Z): 将已成型的 SAPO-34 分子筛直接浸渍到堇青石载体表面, SAPO-34 分子筛的负载量为 15.1% ~ 29.7%。

### 1.2 催化剂的结构表征

XRD 测定采用 Bruker/D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪, 扫描速度  $0.5(^{\circ})/\text{min}$ , Cu 靶 Ka 射线辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围  $2\theta = 5^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。N<sub>2</sub> 吸脱附实验在美国的康塔公司 Quadrasorb SI 型分析仪上进行, 测试前样品在 350 °C 抽真空处理 5 h, 比表面积采用 BET 法计算。

### 1.3 催化剂性能评价

催化剂的活性评价在固定床反应器中进行。反应前先将催化剂在 300 °C、N<sub>2</sub> 吹扫 2 h, 然后通过 N<sub>2</sub> 鼓泡法, 将甲醇引入反应器中。进入反应器的甲醇含量, 由盛放甲醇容器的水浴锅的温度控制, 本实验中进入到反应器的甲醇体积分数为 10%。气体流量由质量流量计控制, 反应温度为 360 ~ 500 °C, 反应在常压下操作。反应后的尾气通过水冷凝器冷却, 气相产物由在线色谱进行分析, 冷凝的液相产物 (主要是部分 C<sub>4</sub> 和二甲醚) 经萃取后进行分析, 然后与气相产物的色谱分析结果归一后确定各产物的组成。液相中 C<sub>5</sub> 及 C<sub>5</sub> 以上的烃很少, 整个产物中未计入。本实验条件下, 甲醇的转化率均为 100%, 乙烯、丙烯等产物经碳平衡计算得出。

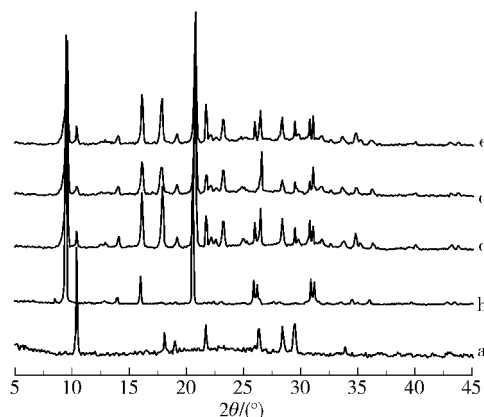
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备方法的比较

#### 2.1.1 3 种催化剂的物相分析

堇青石、SAPO-34、SAPO-34/堇青石整体式催化剂的 XRD 谱图见图 1。谱线 a 在  $2\theta = 10.5^{\circ}, 18.2^{\circ}, 21.8^{\circ}, 26.4^{\circ}, 28.5^{\circ}, 29.5^{\circ}$  等处出现的是堇青石的特征衍射峰<sup>[10]</sup>。谱线 b 在  $2\theta = 9.5^{\circ}, 16^{\circ}, 20.5^{\circ}, 26^{\circ}, 31^{\circ}$  等处出现的是 SAPO-34 分子筛的特

征衍射峰, 且基本无杂相, 表明实验室合成的 SAPO-34 分子筛非常纯净。谱线 c、d 和 e 中均同时出现了 SAPO-34 分子筛和堇青石的特征衍射峰, 表明制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂均在堇青石表面形成一层 SAPO-34 分子筛膜。比较谱线 b、c、d、e 还可以发现, SAPO-34 的特征峰的峰位置基本没有变化, 但峰强度略有变化。通过积分 SAPO-34 分子筛在  $2\theta = 9.5^{\circ}$  的特征峰的面积, 发现 (Q) 19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂的峰面积最大, (Z) 19.8% SAPO-34/堇青石整体式催化剂的峰面积次之, 而 (Y) 20.1% SAPO-34/堇青石整体式催化剂的峰面积最小。文献报道, 溶液体系的 pH 值对 SAPO-34 晶体的生长有很大的关系<sup>[11]</sup>。因此, SAPO-34 的 XRD 特征峰强度的差异, 可能是 SAPO-34 晶体生长过程中的 pH 值差异造成的。但这个问题比较复杂, 相关的深入研究还在进行中。



a—堇青石; b—SAPO-34; c—(Q) 19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂; d—(Y) 20.1% SAPO-34/堇青石整体式催化剂; e—(Z) 19.8% SAPO-34/堇青石整体式催化剂

图 1 堇青石、SAPO-34、SAPO-34/堇青石整体式催化剂的 XRD 谱图比较

Fig. 1 XRD patterns of cordierite, SAPO-34, and SAPO-34/cordierite catalysts

#### 2.1.2 3 种催化剂的孔结构特征

表 1 为 3 种不同方法制备的、不同 SAPO-34 含量的 SAPO-34/堇青石催化剂的比表面积和孔结构参数结果。自制的 SAPO-34 分子筛的 BET 比表面积、孔体积和孔径分别为  $421.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$  和  $1.7 \text{ nm}$ 。由表 1 可以看出, 气相转移法制备的 (Q) SAPO-34/堇青石整体式催化剂中, SAPO-34 的质量分数与催化剂的比表面积有一定的关系, 当 SAPO-34 的质量分数较低时, 催化剂的比表面积比 SAPO-34 粉末的要小, 如 (Q) 14.9% SAPO-34/堇青石整体

式催化剂的比表面积为  $372.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比 SAPO-34 粉末的要小  $49.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这主要是由于堇青石蜂窝陶瓷的比表面积非常小, 虽然制备催化剂之前用草酸溶液进行了预处理, 增加了一些比表面积, 但当 SAPO-34 的质量分数较低时, 堇青石对催化剂比表面积有相对较大的贡献, 因此 SAPO-34 含量低的催化剂, 其比表面积比 SAPO-34 粉末要小。随着 SAPO-34 质量分数的增加, SAPO-34 对催化剂比表面积的贡献就会增加, 催化剂的比表面积也会明显增加, 如 (Q) 25.1% SAPO-34/堇青石整体式催化剂的比表面积为  $410.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比 SAPO-34 粉末的仅小  $11.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。从表 1 还可以看出, SAPO-34 的质量分数与催化剂孔体积和孔径的变化不大, 并且与 SAPO-34 粉末的差别也不大, 表明催化剂中 SAPO-34 质量分数的变化对孔体积和孔径影响较小。

表 1 SAPO-34 粉末和不同 SAPO-34 含量的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore structure of pure SAPO-34 and SAPO-34/cordierite monolithic catalysts with different SAPO-34 contents

方法	$w(\text{SAPO-34})/\%$	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D/\text{nm}$
气相转移法	14.9	372.4	0.28	1.6
	19.7	388.7	0.27	1.5
	25.1	410.3	0.29	1.3
	29.6	392.9	0.28	1.4
原位合成法	14.7	347.9	0.24	1.9
	20.1	356.3	0.25	1.8
	25.3	359.4	0.25	1.8
	30.2	361.2	0.23	1.7
涂覆法	15.1	361.6	0.25	1.7
	19.8	368.9	0.26	1.7
	24.9	374.2	0.27	1.6
	29.7	386.7	0.27	1.5

进一步分析表 1 的数据可以看出, 用不同方法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂, 其制备方法对催化剂的比表面积有较大的影响, 如 SAPO-34 质量分数相近的 (Q) 14.9% SAPO-34/堇青石催化剂、(Y) 14.7% SAPO-34/堇青石催化剂和 (Z) 15.1% SAPO-34/堇青石催化剂的比表面积分别为  $372.4$ 、 $347.9$  和  $361.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比 SAPO-34 粉末分别降低了  $49.5$ 、 $74$  和  $60.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这可能是不同方法制备的

SAPO-34/整体式催化剂, 其 SAPO-34 的结晶度的差别引起的, 从 XRD 表征结果可见催化剂的 SAPO-34 特征衍射峰强度不同, 表明 SAPO-34 的结晶度确有差别。因此, 催化剂的比表面积也会不同。

### 2.1.3 3 种催化剂的性能评价

表 2 是 3 种不同方法制备的、不同 SAPO-34 含量的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂的催化性能评价结果, 反应的主产物是乙烯和丙烯, 副产物包括少量的甲烷、乙烷、DME、C4 (丁烯和丁烷) 等。从表 2 中可以看出, 采用气相转移法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂中 SAPO-34 分子筛的质量分数为 14.9% 时, 主产物乙烯的选择性为 34.55%, 丙烯的选择性为 31.93%, 副产物中 C4 的选择性比较高,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、DME 的选择性都比较低。与 HZSM-5/堇青石整体式催化剂相比<sup>[9]</sup>, 气相转移法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂, 在 SAPO-34 的质量分数与 HZSM-5 相近的情况下, 乙烯的选择性低一些, 丙烯的选择性要高一些,  $\text{CH}_4$  的选择性明显降低了, 这是有利的。随着 SAPO-34 质量分数的增加, 目标产物乙烯和丙烯的选择性均表现出先增高后降低的变化趋势, 并且 SAPO-34 分子筛含量相同时, 乙烯的选择性均高于丙烯的选择性, 这可能是由于 SAPO-34 的微孔结构更有利于乙烯分子的扩散<sup>[12]</sup>。从乙烯和丙烯的选择性来看, 当催化剂中的 SAPO-34 质量分数为 19.7% 时, (Q) SAPO-34/堇青石整体式催化剂的催化性能最好, 乙烯和丙烯的选择性分别可达 40.91% 和 32.80%, 乙烯和丙烯的总选择性能达到 73.71%。另外, 在 SAPO-34 的质量分数较高的情况下, SAPO-34/堇青石整体式催化剂比 HZSM-5/堇青石整体式催化剂在乙烯的选择性和丙烯的选择性都要高, 而  $\text{CH}_4$  的选择性要低的多。可见, 高 SAPO-34 含量催化剂的性能明显优于 HZSM-5/堇青石整体式催化剂。

从表 2 中还可以看出, SAPO-34 的质量分数对 C4 的选择性有一定的影响, 而对  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、DME 等的选择性影响较小。

采用原位合成法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂中 SAPO-34 分子筛质量分数为 14.7% 时, 乙烯的选择性为 29.60%, 丙烯的选择性为 28.91%, 乙烯的选择性稍高于丙烯的选择性。但 C4 的选择性相对比较高, 这可能与 (Y) SAPO-34/堇青石整体式催化剂的孔径相对较大有关, 而  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、DME 的选择性都比较低。与 HZSM-5/堇



表 2 SAPO-34/堇青石整体式催化剂的催化性能  
Table 2 Performance of SAPO-34/cordierite monolithic catalysts

方法	$w(\text{SAPO-34})/\%$	选择性/%						
		$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	C4	DME
气相转移法	14.9	1.33	34.55	1.17	31.93	0.68	28.11	2.32
	19.7	1.29	40.91	1.45	32.80	0.83	21.82	1.49
	25.1	1.37	38.76	1.16	32.22	0.88	23.31	1.53
	29.6	2.54	37.13	1.73	27.84	1.24	26.93	1.86
原位合成法	14.7	2.17	29.60	1.34	28.91	1.47	33.15	2.95
	20.1	2.23	30.13	1.46	29.13	1.35	31.81	2.88
	25.3	2.29	25.81	1.53	26.24	1.83	38.93	3.21
	30.2	2.57	26.24	1.74	22.41	1.78	41.39	3.17
涂覆法	15.1	1.29	33.94	1.23	31.74	0.96	27.63	2.42
	19.8	1.35	37.31	1.19	33.56	0.89	22.82	2.06
	24.9	1.43	37.92	1.42	33.73	1.21	21.31	2.43
	29.7	2.46	34.21	1.68	32.10	1.07	24.91	2.35

反应温度 400 ℃, 空速 670 mL/(g·h)

青石整体式催化剂催化剂相比<sup>[9]</sup>, 原位合成法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂, 在 SAPO-34 的质量分数与 HZSM-5 相近的情况下, 乙烯的选择性要低的多, 丙烯的选择性相差不大, 表明原位合成法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂反应性能不是太好。

随着 SAPO-34 质量分数的增加, 乙烯和丙烯的选择性也呈现出先增大后降低的趋势, 这种变化趋势与 (Q)SAPO-34/堇青石整体式催化剂的变化趋势是一致的。当催化剂中的 SAPO-34 质量分数为 20.1% 时, (Y)SAPO-34/堇青石整体式催化剂的催化性能最好, 乙烯和丙烯的选择性分别可达 30.13% 和 29.13%, 乙烯和丙烯的总选择性能达到 59.26%, 但比 SAPO-34 质量分数相近的 (Q)19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂要低 14.45%。

采用涂覆法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂中 SAPO-34 分子筛的质量分数为 15.1% 时, 乙烯的选择性为 33.94%, 丙烯的选择性为 31.74%, 乙烯的选择性要高于丙烯的选择性。而 C4 的选择性也比较高, 为 27.63%, 但  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、DME 的选择性都比较低。与 HZSM-5/堇青石整体式催化剂催化剂相比<sup>[9]</sup>, 涂覆法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂, 在 SAPO-34 的质量分数与 HZSM-5 相近的情况下, 乙烯的选择性稍低, 丙烯的选择性稍高,  $\text{CH}_4$  的选择性也很低。

随着 SAPO-34 质量分数的增加, 乙烯和丙烯的选择性也呈现出先增大后降低的趋势, 这种变化趋势与 (Q)SAPO-34/堇青石整体式催化剂和 (Y)SAPO-34/堇青石整体式催化剂的变化趋势是一致的, 并且乙烯的选择性高于丙烯的选择性。当催化剂中 SAPO-34 质量分数为 24.9% 时, (Z)SAPO-34/堇青石整体式催化剂的催化性能最好, 乙烯和丙烯的选择性分别可达 37.92% 和 33.73%, 乙烯和丙烯的总选择性 71.65%, 这与 SAPO-34 质量分数相近的 (Q)25.1% SAPO-34/堇青石整体式催化剂相比 (乙烯和丙烯的总选择性为 70.79%), 乙烯和丙烯的总选择性稍高一些, 但与 SAPO-34 质量分数低的 (Q)19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂 (乙烯和丙烯的总选择性为 73.71%) 很接近, 表明涂覆法制备的 (Z)SAPO-34/堇青石整体式催化剂与气相转移法制备的 (Q)SAPO-34/堇青石整体式催化剂具有相近的催化性能, 但 SAPO-34 的质量分数要高一些。另外, 在 SAPO-34 的质量分数较高的情况下, 涂覆法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂比 HZSM-5/堇青石整体式催化剂在乙烯的选择性和丙烯的选择性都要高, 而  $\text{CH}_4$  的选择性要低的多。表明高 SAPO-34 质量分数含量催化剂的性能明显优于 HZSM-5/堇青石整体式催化剂。

通过对比分析气相转移法、原位合成法、涂覆法 3 种方法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂的

甲醇制烯烃反应性能,发现 SAPO-34 分子筛含量相近的催化剂其催化活性有所不同。其中气相转移法制备的(Q)SAPO-34/堇青石整体式催化剂具有相对最好的乙烯和丙烯的选择性,原位合成法制备的(Y)SAPO-34/堇青石整体式催化剂乙烯和丙烯的选择性低一些,涂覆法制备的(Z)SAPO-34/堇青石整体式催化剂与气相转移法制备的(Q)SAPO-34/堇青石整体式催化剂具有相近的催化性能,但 SAPO-34 的含量要高一些。为了深入认识反应条件对 SAPO-34/堇青石整体式催化剂性能的影响,这里选用催化性能相对最好的、气相转移法制备的(Q)19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂为例,考察了不同反应温度 and 不同反应气体空速条件下,催化剂的性能变化规律,对反应条件进行优化。

## 2.2 催化剂反应条件优化

### 2.2.1 温度

图 2 给出了气相转移法制备的(Q)19.7% SAPO-34/堇青石催化剂在不同反应温度下的催化性能结果。

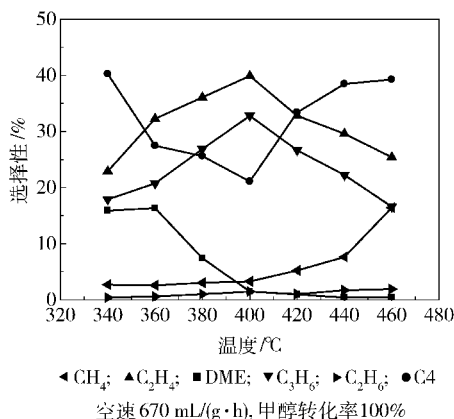


图 2 反应温度对(Q)19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂性能的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on catalytic performance of (Q) 19.7% SAPO-34/cordierite monolithic catalysts

由图 2 可以看出,在反应温度较低的 340 °C 时,乙烯和丙烯的选择性并不是很高,而 C<sub>4</sub> 的选择性比较高,DME 的选择性也较高,CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的选择性都很低(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的选择性非常低,图中未给出)。随反应温度的升高,乙烯和丙烯的选择性明显提高了,C<sub>4</sub> 和 DME 的选择性都明显下降了,在 400 °C 的反应温度下,乙烯和丙烯的选择性达到最高,乙烯和丙烯的选择性分别可达 40.91% 和 32.80%,乙烯和丙烯的总选择性能达到 73.71%。而 C<sub>4</sub> 的选择性明

显降低了,DME 的选择性也下降的非常低了,CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的选择性变化不大。

根据 MTO 催化反应的特性,二分子的甲醇首先脱水生成二甲醚(DME),然后生成产物。因此,当反应温度升高时,表面甲氧基(CH<sub>3</sub>O—)活性变强,易于参加反应,使 CH<sub>3</sub>OH 脱掉一分子水生成 DME,CH<sub>3</sub>OH/DME 迅速形成平衡混合物,这时有一定含量的 DME。当温度升高到一定程度后,DME 就会减少,CH<sub>4</sub> 量增加。SAPO-34/堇青石整体式催化剂上的 MTO 反应,温度较低时,可能有利于生成了较多的丁烷,丁烯等副产物;温度较高时,可能甲氧基活性增强,使乙烯丙烯含量增加,使反应有利于低碳烯烃生成,此时 CH<sub>4</sub> 含量也逐渐增加。当温度继续升高,乙烯、丙烯的含量逐渐减少,而 CH<sub>4</sub> 进一步升高,这不利于生成低碳烯烃。所以,SAPO-34/堇青石整体式催化剂在 380 ~420 °C 时更有利于低碳烯烃的生成,温度过高或过低均不利于低碳烯烃的生成。

### 2.2.2 空速

图 3 是气相转移法制备的(Q)19.7% SAPO-34/堇青石催化剂在不同反应气体空速条件下的催化反应结果。从图 3 可以看出,在较低空速时,丙烯的选择性高于乙烯的选择性,表明低空速有利于丙烯的生成。另外,C<sub>4</sub> 的选择性也比较高,而 DME、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的选择性都比较低。随着空速增加,乙烯的选择性明显提高了,丙烯的选择性有一定的下降,但在空速为 520 mL/(g·h)时丙烯的选择性开始上升,在 670 mL/(g·h)时,乙烯和丙烯的选择性相对是最高的。而 C<sub>4</sub> 和 DME 的选择性随着空速的增加都有一定程度的下降,CH<sub>4</sub> 的选择性随着空速的增加逐步升高,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的选择性则变化不大。在空速进一步提高时,乙烯的选择性会下降,丙烯的选择性有一定程度的提高,C<sub>4</sub> 和 DME 的选择性都有一定程度的下降,而 CH<sub>4</sub> 的选择性升高比较明显。综合各个产物的选择性,在空速为 520 ~810 mL/(g·h)时,有利于乙烯和丙烯的生成,副产物的选择性相对较低。

根据 Stocker 提出的甲醇制烯烃反应的 Hydrocarbon Pool 机理<sup>[13]</sup>,在催化剂的孔道中可形成多甲基的烃类化合物,此类化合物具有很高的反应活性,当这类化合物被甲醇甲氧基化后,会进一步发生脱烷基反应,同时释放出 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub> 分子。并且随着甲基数量的减少,乙烯与丙烯的生成比会增大。如果甲醇存在过多,还会抑制烯烃间的转化<sup>[14]</sup>。因

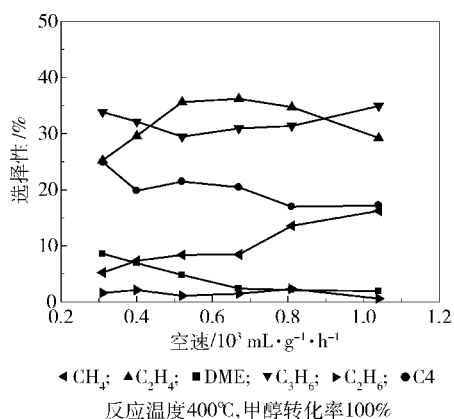


图 3 空速对(Q) 19.7% SAPO-34/堇青石整体式催化剂性能的影响

Fig. 3 Effect of feed space velocity on catalytic performance of (Q) 19.7% SAPO-34/cordierite monolithic catalysts

此,当空速从较低的  $310 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$  逐渐升高时,乙烯的选择性逐渐增加,丙烯和 C4 选择性逐渐减少,可能是因为碳池上甲氧基有利于生成乙烯,而且使 C4 裂解成了乙烯,所以就会增加乙烯的选择性。但当空速进一步增加时,单位时间内通过催化剂的甲醇量也会增加,甲醇与催化剂表面活性组分颗粒的接触时间就会增加,这时甲氧基过多,生成的丙烯就会相对增加。当空速太高时,甲醇的量过多会抑制 C4 裂解为乙烯,所以乙烯的选择性又开始下降了。

### 3 结论

(1) 3 种方法制备的 SAPO-34/堇青石整体式催化剂中气相转移法制备的催化剂具有相对较大的比表面积,活性组分负载量为 19.7% 时具有最好的 MTO 性能乙烯和丙烯选择性分别可达 40.91% 和 32.80%。

(2) 催化反应温度为  $380 \sim 420^\circ\text{C}$ ,空速为  $520 \sim 810 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$  时,有利于乙烯和丙烯的生成。

### 参考文献:

- [1] 朱杰,崔宇,陈元君,等. 甲醇制烯烃过程研究进展[J]. 化工学报, 2010, 61(7): 1674-1684.  
Zhu J, Cui Y, Chen Y J, et al. Recent researches on process from methanol to olefins [J]. CIESC Journal, 2010, 61(7): 1674-1684. (in Chinese)
- [2] 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. Recommendations for the restructuring of China's refining capacity [J]. International Petroleum

Economics, 2008, 16(2): 38-42. (in Chinese)

- [3] 汪颖军,吴红玉,吴红姣,等. SAPO 分子筛的合成及影响因素的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(1): 9-14.  
Wang Y J, Wu H Y, Wu H J, et al. Advance in study in synthetic and influences of SAPO molecular sieve [J]. Chemical Research and Application, 2011, 23(1): 9-14. (in Chinese)
- [4] 胡浩,叶丽萍,应卫勇,等. 甲醇制烯烃反应机理和动力学研究进展[J]. 工业催化, 2008, 16(3): 18-22.  
Hu H, Ye L P, Ying W Y, et al. Advances in mechanism and kinetics for MTO reaction [J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(3): 18-22. (in Chinese)
- [5] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified ZSM-5: deactivation and product distribution for MTO [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 5527-5532.
- [6] Chang J, Wang A J, Liu J, et al. Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  modified with alkaline earth metals [J]. Catalysis Today, 2010, 149: 122-126.
- [7] 郭亚男,曾鹏晖,季生福,等. Mo 助剂含量对 Mo-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 催化学报, 2010, 31(3): 329-334.  
Guo Y N, Zeng P H, Ji S F, et al. Effect of Mo promoter content on performance of Mo-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/Cordierite monolithic catalyst for hydrodesulfurization [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(3): 329-334. (in Chinese)
- [8] Hilmen A M, Bergene E, Lindvåg A O, et al. Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials [J]. Catalysis Today, 2001, 69: 227-232.
- [9] 拜冰阳,贾志刚,季生福,等. HZSM-5/堇青石整体式催化剂的制备及催化性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2011, 38(5): 29-34.  
Bai B Y, Jia Z G, Ji S F, et al. Preparation of HZSM-5/cordierite monolithic catalysts and their catalytic performance of methanol to olefins [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2011, 38(5): 29-34. (in Chinese)
- [10] 韶晖,姚建峰,张利雄. 气相转移法在堇青石蜂窝陶瓷上负载 MnAPO-5 分子筛[J]. 石油化工, 2010, 39(9): 966-970.  
Shao H, Yao J F, Zhang L X. Supporting MnAPO-5 molecular sieves on cordierite honeycomb monolith by vapor phase transport [J]. Petrochemical Technology, 2010, 39

- (9): 966–970. (in Chinese)
- [11] Zhang L, He R, Gu H C. Synthesis and kinetic shape and size evolution of magnetite nanoparticles[J]. Material Research Bulletin, 2006, 41: 260–267.
- [12] Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216: 298–312.
- [13] Kang M. Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s(MeAPSO-34s)[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 160: 437–444.
- [14] Svelle S, Rønning P O, Kolboe S. Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions: 1. coreaction of [ $^{12}\text{C}$ ] ethane and [ $^{13}\text{C}$ ] methanol[J]. Journal of Catalysis, 2004, 224: 115–123.

## Preparation of silicon aluminium phosphate SAPO-34/cordierite monolithic catalysts and their performance for methanol to olefin conversion

LU DanDan TIAN ShuXun JI ShengFu

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Three series of silicon aluminium phosphate SAPO-34/cordierite monolithic catalysts have been prepared on a pretreated cordierite support by vapor transfer, in situ synthesis and direct coating methods. The samples were characterized by XRD and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption measurements. The catalytic performance of the SAPO-34/cordierite monolithic catalysts for methanol to olefin conversion was evaluated in a fixed-bed micro-reactor. The results showed that the structure of the SAPO-34 molecular sieve was retained in all of the SAPO-34/cordierite monolithic catalysts. The BET surface area of the SAPO-34/cordierite monolithic catalysts prepared by the vapor transfer method were higher than those of materials prepared by the other methods. The pore diameter of the SAPO-34/cordierite monolithic catalysts prepared by the situ synthesis method were larger than those of the other materials. For catalysts with similar SAPO-34 contents, the catalytic activities of SAPO-34/cordierite monolithic catalysts prepared by the vapor transfer method were the best. The optimum conditions for production of olefins involved temperatures in the range 380–420 °C and feed space velocities in the range 520–810 mL/(g·h). A 19.7% SAPO-34/cordierite monolithic catalyst prepared by the vapor transfer method had the best catalytic activity for methanol to olefin conversion. The selectivities to ethene and propylene of this catalyst were 40.9% and 32.8%, respectively, and the total selectivity of the olefins reached 73.7% at a temperature of 400 °C and space feed velocity of 670 mL/(g·h).

**Key words:** SAPO-34; monolithic catalysts; methanol; olefins