

骨架富含 Si(4Al) 结构的 SAPO-34 分子筛的合成及其对甲醇制烯烃反应的催化性能

许 磊^{1,2}, 杜爱萍¹, 魏迎旭¹, 孟霜鹤¹, 何艳丽¹, 王莹利^{1,2},
于政锡^{1,2}, 张新志¹, 刘中民¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 通过在初始凝胶中加入 HF 合成了骨架富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛。使用 X 射线衍射、扫描电镜、X 射线荧光和核磁共振等表征手段研究了初始凝胶中 HF 的加入对合成 SAPO-34 分子筛的晶体结构、晶体形貌、元素组成以及骨架硅配位环境的影响。结果表明, 在初始凝胶中加入 F 离子后, 合成的 SAPO-34 分子筛的晶体结构更加规整, 随着初始凝胶中 F 离子含量的提高, 合成的 SAPO-34 分子筛晶体骨架中 Si(4Al) 配位结构的数量增多, Si(nAl) (n=3~0) 配位结构的数量减少。将合成的 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃反应, 结果显示, SAPO-34 分子筛骨架中富含 Si(4Al) 配位结构可以有效提高反应产物中乙烯的选择性, 同时能够延长催化剂的寿命。

关键词: SAPO-34 分子筛; 氟化氢; Si(4Al) 结构; 甲醇制烯烃反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis of SAPO-34 with Rich Si(4Al) Coordination Environment in the Framework and Its Catalytic Performance in Methanol-to-Olefins Reaction

XU Lei^{1,2}, DU Aiping¹, WEI Yingxu¹, MENG Shuanghe¹, HE Yanli¹, WANG Yingli^{1,2},
YU Zhengxi^{1,2}, ZHANG Xinzhil¹, LIU Zhongmin^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;
2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: SAPO-34 molecular sieve samples with rich Si(4Al) coordination environment were synthesized by adding HF in the initial gel. The crystalline phase, crystal morphology, elemental composition, and Si coordination environment of the as-synthesized samples were determined by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, and nuclear magnetic resonance. The crystallization of SAPO-34 molecular sieve can be adjusted by adding HF in the initial gel, and correspondingly, the Si coordination modeling can be controlled. The proportion of Si(4Al) species in the as-synthesized SAPO-34 increased, and that of Si(nAl) (n=3~0) decreased with increasing fluorine ion content in the initial gel. The catalytic performance of the SAPO-34 catalysts with various Si coordination was investigated in the methanol-to-olefins reaction. The results showed that SAPO-34 catalysts with rich Si(4Al) coordination structure had higher selectivity to ethylene and longer life time.

Key words: SAPO-34 molecular sieve; hydrogen fluoride; Si(4Al) coordination environment; methanol-to-olefins reaction

SAPO-34 分子筛是美国联合碳化物公司 (UCC) 于 1984 年开发的新型磷酸硅铝系列分子筛 (SAPO- n , n 代表结构型号) 的一种^[1], 由 PO_4 , AlO_4 和 SiO_4 四面体构成三维骨架结构. 与硅铝分子筛相比, SAPO-34 分子筛具有中等强度的酸性中心, 同时具有八元环小孔结构, 在甲醇制低碳烯烃反应 (MTO) 中比 ZSM-5 沸石分子筛具有更优异的催化性能, 许多研究者对 SAPO-34 分子筛催化剂的制备及其在甲醇制低碳烯烃反应中的催化性能进行了广泛研究^[2~4]. SAPO 分子筛的酸性可以看作是由于 Si 原子进入 AlPO_4 分子筛骨架, 形成了 $\text{Si}(4\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$ 等多种硅结构单元, 引起骨架内电荷不平衡, 由此形成表面桥式羟基所产生的. 研究表明, Si 取代产生的桥式羟基的酸强度与 Si 的配位环境相关, 并具有 $\text{Si}(0\text{Al}) < \text{Si}(4\text{Al}) < \text{Si}(3\text{Al}) < \text{Si}(2\text{Al}) < \text{Si}(1\text{Al})$ 的酸强度顺序^[5].

在分子筛合成过程中, HF 不仅可以起到矿化作用, 还可以像模板剂一样起到结构导向和稳定分子筛结构的作用^[6,7]. Abbad 等^[8] 利用含有 HF 的晶化液合成出了纯的 SAPO-31 分子筛. 祁晓岚等^[9] 在合成 β 沸石时加入了 F 离子, F 离子同硅源和铝源络合, 促进氧化铝和二氧化硅的溶解, 加速了溶胶相的转化和晶核的形成. Vistad 等^[10~13] 也发现以吗啉为模板剂合成 SAPO-34 分子筛时, HF 的加入可以促进铝源的溶解, 同时促进了晶核的形成. 他们用核磁共振 (NMR) 技术分析了 SAPO-34 的初始凝胶, Al 的 NMR 谱表明, 凝胶中不含 HF 时得到四面体 Al, 而有 HF 存在时形成八面体的磷酸盐和氯化物的联合体. 这些结果表明, F 离子可以和分子筛合成初始凝胶相互作用, 并能够促进分子筛的晶化.

本文利用 F 离子与分子筛初始凝胶的相互作用, 在 SAPO-34 分子筛合成初始凝胶中加入 HF 来控制 Si 进入分子筛骨架的方式, 研究了不同 F 离子浓度对 SAPO-34 分子筛的晶化过程及其骨架 Si 配位结构的影响, 并考察了合成的 SAPO-34 分子筛催化剂对催化甲醇制烯烃反应的性能.

1 实验部分

1.1 分子筛的合成

按凝胶比例 $3.0\text{NEt}_3 : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.6\text{SiO}_2 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 50\text{H}_2\text{O} : x\text{HF}$ 配制分子筛合成初始凝胶混

合物 ($x = 0, 0.09, 0.22$ 和 0.33 , NEt_3 为三乙胺), 硅源、磷源和铝源分别为硅溶胶、磷酸和拟薄水铝石. 将配制好的初始凝胶混合物装入 200 ml 内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 密闭加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 在自生压力下恒温晶化 24 h. 待晶化完成后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中干燥, 得到 SAPO-34 分子筛样品.

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, $K_{\alpha 1}$ 辐射源, 管压 40 kV, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$. 扫描电镜 (SEM) 照片在 KYKY-AMRAY-1000B 型扫描电子显微镜上获得. 粒度分布测试在丹东百特仪器有限公司 BT-9300 型激光粒度分析仪上进行, 分析前在水溶液中超声分散 5 min, 以获得均匀的粒度分布. N_2 物理吸附在美国 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪上进行, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空处理, 以 N_2 作为吸附气体, 在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 液氮温度下进行物理吸附测定. 比表面积和微孔孔容分别采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法和 Horvath-Kawazoe (H-K) 方法计算获得. X 射线荧光 (XRF) 元素分析在 Philips MagiX X-ray 型荧光仪上进行, 采用 Cu 靶, 数据通过 IQ⁺ 无标定量软件计算获得. ^{29}Si 魔角旋转核磁共振 (MAS NMR) 谱的测量在 Bruker DRX-400 型核磁共振波谱仪上进行, 使用 BBO MAS 探头和 4 mm ZrO_2 样品管, 共振频率为 79.5 MHz, 以三甲基硅丙磺酸钠 (DSS) 为参考内标.

1.3 催化剂评价

采用固定床反应器评价所合成的 SAPO-34 分子筛催化剂甲醇制烯烃反应的性能. 将焙烧后的 SAPO-34 分子筛样品压片, 破碎筛分出 20~40 目的颗粒, 取 2.5 g 装入不锈钢反应器中, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 通氮气活化 1 h, 然后降温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 进行反应, 甲醇重量空速 = 2 h^{-1} . 产物采用 Varian 3800 气相色谱仪在线分析, 氢火焰检测器, Varian Poropak Q-HT 毛细管色谱柱.

2 结果与讨论

2.1 合成 SAPO-34 分子筛的晶相和晶体形貌

以不同初始凝胶 HF/ Al_2O_3 摩尔比合成的 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱如图 1 所示. 可以看出, 所合成的分子筛产物均具有 SAPO-34 分子筛的特

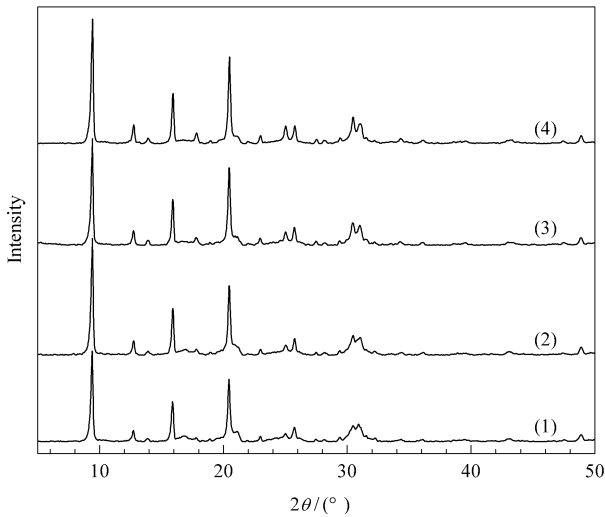


图 1 不同 HF/Al₂O₃ 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of SAPO-34 samples synthesized under various HF/Al₂O₃ molar ratios

$n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0, (2) 0.09, (3) 0.22, (4) 0.33
(Synthesis conditions: 3.0NEt₃:1.0Al₂O₃:0.6SiO₂:
1.0P₂O₅:50H₂O: x HF, 200 °C, 24 h.)

征衍射峰,表明它们均为 SAPO-34 分子筛晶体. 同时还可看出不同 HF/Al₂O₃ 摩尔比条件下合成产物的特征衍射峰的相对强度有所不同,在 9.42° 和 20.48° 处两个 SAPO-34 分子筛的特征衍射峰的相对强度随 HF/Al₂O₃ 摩尔比的增加逐渐增大,在 20.48° 处的肩峰随着 HF 的加入而变弱. 在 25° 和 30° 左右的两个较小的双峰由未加入 HF 时的较宽、较矮且不分明的双峰转变为较清晰的双峰,其衍射峰的强度也有所增大,因此可以认为 HF 的引入使合成的 SAPO-34 分子筛的晶体结构更加规整.

图 2 为初始凝胶中有和无 HF 条件下合成的 SAPO-34 分子筛的 SEM 照片. 可以看出,与无 HF 条件下合成的 SAPO-34 分子筛晶体形貌相比,初始凝胶中加入 HF 后,其晶体形貌没有明显变化,均为规整的六面体结构. 但从合成产物的粒径分布结果可知,初始凝胶中加入 HF 后合成的 SAPO-34 分子筛的平均粒径减小. 在无 HF 条件下合成 SAPO-34 分子筛的长度平均径和中位径分别为 1.88 μm 和 3.79 μm,而在 HF/Al₂O₃ 摩尔比为 0.33 条件下合成的 SAPO-34 分子筛的长度平均径和中位径分别减小为 1.80 μm 和 3.76 μm.

一般认为, HF 可与难溶的拟薄水铝石发生作用,并与磷酸生成 [Al(H₂O)_{3-x}(H₂PO₄)_x(FOH)_x]²⁺ (3 ≤ x ≤ 6) 螯合物,加速铝源的溶

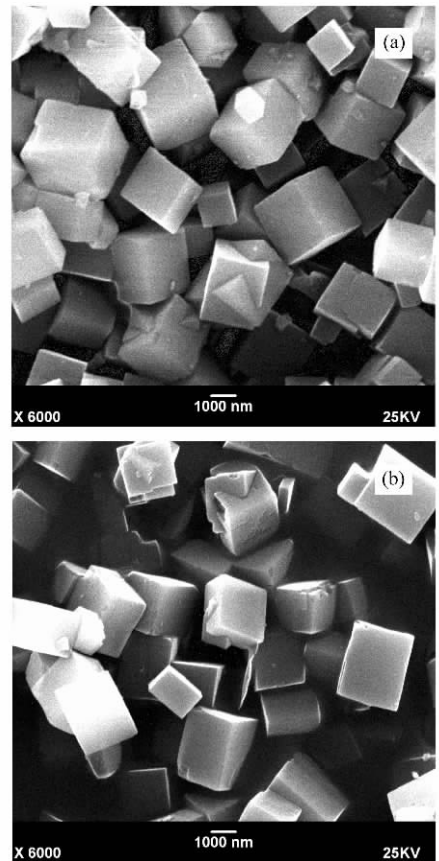


图 2 合成初始凝胶中有无 HF 条件下合成的 SAPO-34 分子筛的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of SAPO-34 samples synthesized with and without HF in the initial gel
 $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (a) 0, (b) 0.33

解^[13]. HF 还可与硅形成 SiF₆²⁻ 螯合物,加速硅源的溶解^[10,14]. 这些螯合物热稳定性较差,当温度升高到晶化温度时,螯合物的结构被破坏, Si, P 和 Al 原子在模板剂以及氯化物的导向作用下逐渐形成有序分子筛结构. 因此可以推测, HF 的加入有利于 SAPO-34 分子筛晶体微观结构的有序生长,使合成产物的相对结晶度提高.

2.2 合成 SAPO-34 分子筛的 N₂ 物理吸附分析

图 3 示出了初始凝胶中有和无 HF 条件下合成 SAPO-34 分子筛的 N₂ 物理吸附-脱附等温线. 可以看出,两样品的等温线相似,均可归属为 I 型等温线. 即在低相对压力段,吸附量迅速增加;在较高的相对压力段,因孔道已经被吸附分子充满,增加的吸附量很少,呈现一个平台区. 表 1 给出了采用 BET 方法和 H-K 方法计算得到的有无 HF 条件下合成 SAPO-34 分子筛的比表面积和微孔容积. 可以看出,初始凝胶中加入 HF 后合成的 SAPO-34 分子筛

比表面积和微孔孔积增大,说明在分子筛合成初始凝胶中加入 HF,不仅可以提高合成分子筛的相对结晶度,而且有利于形成较大的比表面积和孔体积。

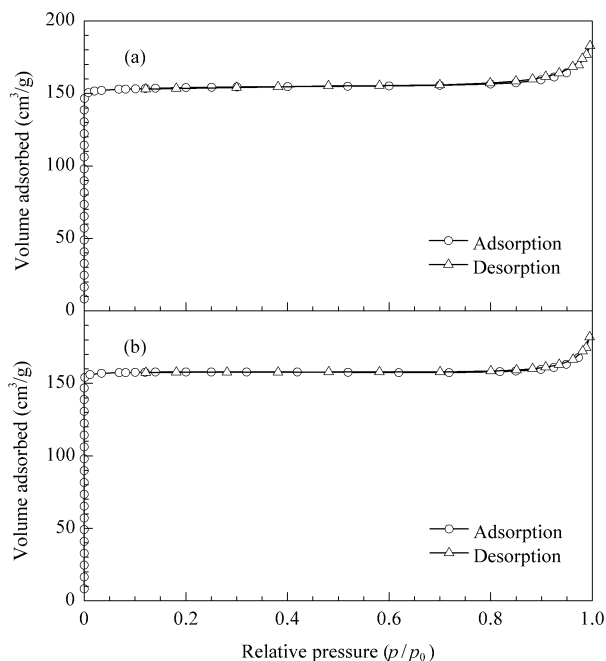


图 3 合成初始凝胶中有无 HF 条件下合成 SAPO-34 分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of SAPO-34 samples synthesized with and without HF in the initial gel $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (a) 0, (b) 0.33

表 1 合成初始凝胶中有无 HF 条件下合成 SAPO-34 分子筛的 BET 比表面积和微孔孔容

Table 1 BET surface area and microporous volume of SAPO-34 samples synthesized with and without HF in the initial gel

$n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	BET surface area (m^2/g)	Micropore area (m^2/g)	Maximum pore volume (cm^3/g)
0	508.47	493.26	0.23
0.33	520.26	514.77	0.24

2.3 合成 SAPO-34 分子筛的元素组成

表 2 为初始凝胶中不同 HF/ Al_2O_3 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛的元素组成。可以看出,在合成初始凝胶中引入 F 离子后,产物中并没有 F 离子出现,说明 F 离子没有与分子筛骨架原子相结合,只是起到了结构导向或促进剂的作用。另一方面,从分子筛骨架 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ 比值可以看出,当初始凝胶中 $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.22$ 时,分子筛骨架 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ 比均大于 1。根据 Si 以两种方式进入 AlPO_4 分子筛骨架形成 SAPO 分子筛的取代机理^[15~19]可知,此时 SM2 和 SM3 两种取代机理共存,即一个 Si 单独取代一个 P 原子形成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结

构(SM2 取代机理)和两个 Si 同时取代一对相邻的 P 和 Al 形成 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n = 3 \sim 0$) 多种结构(SM3 取代机理)。随着 HF 含量的增多,当 $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.33$ 时,合成产物骨架 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ 比等于 1,说明此时 Si 仅以 SM2 取代方式进入 AlPO_4 分子筛骨架,即一个 Si 单独取代一个 P 原子形成 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构。由此可知,在 SAPO-34 分子筛合成初始凝胶中加入 HF,可以抑制 $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n = 3 \sim 0$) 配位结构的形成,从而在高硅条件下合成出富含 $\text{Si}(4\text{Al})$ 结构的 SAPO-34 分子筛。

表 2 合成初始凝胶中不同 HF/ Al_2O_3 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛的元素组成

Table 2 Molar composition of SAPO-34 samples synthesized under various HF/ Al_2O_3 molar ratios

$n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Molar composition of the products	$(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ molar ratio
0	$\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$	1.041
0.09	$\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$	1.041
0.22	$\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.41}\text{Si}_{0.10}\text{O}_2$	1.041
0.33	$\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.41}\text{Si}_{0.09}\text{O}_2$	1.000

2.4 合成 SAPO-34 分子筛的硅配位结构

初始凝胶中不同 HF/ Al_2O_3 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛的 ^{29}Si MAS NMR 谱如图 4 所示。可以看出,所有样品的 ^{29}Si 谱均在 $\delta = -92.7$ 处出现强的共振峰,对应于分子筛骨架的 $\text{Si}(4\text{Al})$ 配位结构,这是由一个 Si 原子单独取代一个 P 原子所形成的^[17,20]。同时,所有样品还在 $\delta = -96.7$ 处出现一个肩峰,对应于分子筛骨架的 $\text{Si}(3\text{Al})$ 配位结

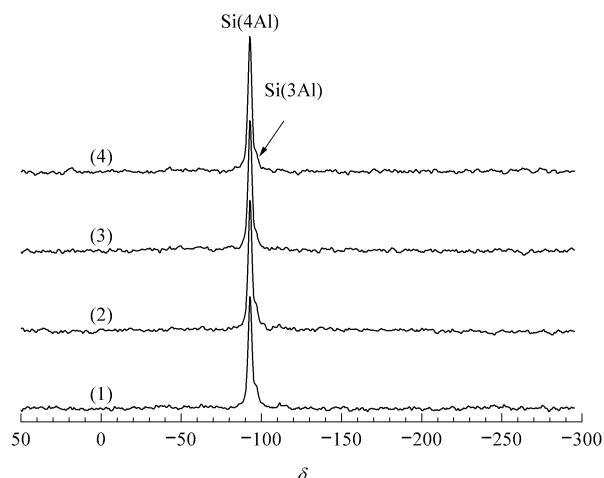


图 4 不同 HF/ Al_2O_3 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛的 ^{29}Si MAS NMR 谱

Fig 4 ^{29}Si MAS NMR spectra of SAPO-34 samples synthesized under various HF/ Al_2O_3 molar ratios $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$: (1) 0, (2) 0.09, (3) 0.22, (4) 0.33

构。在 $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ 条件下合成样品的谱中还同时在 -100 , -106 和 -111 处出现小峰, 分别对应于分子筛骨架中的 Si(2Al), Si(1Al) 和 Si(0Al) 结构。随着合成初始凝胶中 F 离子浓度的增加, ^{29}Si MAS NMR 谱中 Si(2Al), Si(1Al) 和 Si(0Al) 结构共振峰强度逐渐减弱或消失。由于各样品中的 Si 配位环境主要以 Si(4Al) 和 Si(3Al) 为主, 其它硅配位环境非常少, 因此仅将 Si(4Al) 和 Si(3Al) 配位结构对应的共振峰强度拟合计算出的峰面积列于表 3 中。可以看出, 随着 HF 含量的增加, 合成样品中 Si(4Al) 的数量逐渐增加, 而 Si(3Al) 的数量明显降低。在没有引入 HF 时, 分子筛骨架中 Si(4Al) 与 Si(3Al) 比例为 2.8 左右; 随着 HF 含量的增加, 合成的 SAPO-34 骨架中 Si(4Al) 配位结构的数量增加, 同时 Si(3Al) 配位结构的数量逐渐减少。当 HF/Al₂O₃ 摩尔比增加到 0.33 时, Si(4Al)/Si(3Al) 比增加到 66 左右, 可见 F 离子的加入有利于 Si(4Al) 结构的形成。

表 3 不同 HF/Al₂O₃ 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛的硅配位环境分布

Table 3 Changes of Si coordination environment in SAPO-34 samples synthesized under various HF/Al₂O₃ molar ratios

$\frac{n(\text{HF})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	Chemical shift	Simulated peak area	Si coordination mode	$\frac{\text{Si}(4\text{Al})}{\text{Si}(3\text{Al})}$
0	-92.7	411.93	Si(4Al)	2.75
	-96.1	149.67	Si(3Al)	
0.09	-92.7	514.83	Si(4Al)	7.90
	-96.7	65.15	Si(3Al)	
0.22	-92.7	532.34	Si(4Al)	26.99
	-96.9	19.72	Si(3Al)	
0.33	-92.7	567.35	Si(4Al)	66.35
	-96.7	8.55	Si(3Al)	

李宝宗等^[21]采用量子化学方法计算了 F 离子对沸石分子筛双四元环的影响, 发现 F 离子的存在为磷铝双四元环提供了额外的稳定化能量, 但降低了硅铝双四元环的稳定性。由于 F 离子的存在稳定了磷铝双四元环, 而 Si 的进入降低了双四元环的稳定性, 因此 F 离子的存在有利于生成 AlPO₄ 分子筛的初始结构, 而不利于 Si 原子进入骨架, 即晶化初期, 磷铝双四元环在含有 F 离子的体系中可能会比在没有 F 离子存在的体系中更加稳定, 在相同硅含量条件下, 硅取代磷原子进入分子筛骨架的能力减弱。由于在 SAPO 分子筛骨架中硅含量达到一定程度后才会发生两个硅原子取代一对磷铝的过程 (SM3 取代机理), 所以含有 F 离子的体系, 可以抑

制 SM3 取代机理的发生, 降低 Si(*n*Al) (*n* = 3 ~ 0) 配位结构的生成, 从而可以合成出富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛。

2.5 合成 SAPO-34 分子筛的催化性能

将不同 HF/Al₂O₃ 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛经 550 °C 焙烧后进行甲醇制烯烃 (MTO) 反应, 结果如表 4 所示。随着 HF 含量的增加, 合成的 SAPO-34 分子筛催化剂对烷烃的选择性均呈下降趋势, 乙烯的选择性逐渐增加, 而丙烯的选择性有所降低, 乙烯和丙烯的总选择性增加。同时, 乙烯与乙烷的比值和丙烯与丙烷的比值明显增加, 合成体系不含 F 离子时合成的 SAPO-34 分子筛催化剂的乙烯与乙烷的比值为 37.25, 丙烯与丙烷的比值为 5.62。当合成初始凝胶中 $n(\text{HF})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.33$ 时, 合成的 SAPO-34 分子筛催化剂的乙烯与乙烷的比值增加到 51.68, 丙烯与丙烷的比值增加到 7.64。另一方面, 引入 F 离子后, 催化剂的反应寿命明显延长, 不含 HF 时合成的 SAPO-34 分子筛催化剂的 MTO 反应寿命只有 140 min, 而加入 HF 后合成的 SAPO-34 的反应寿命可提高到 200 min。结合 NMR 分析结果可知, 在初始凝胶中添加 HF 后, 随着 HF 含量的增加, 合成的 SAPO-34 分子筛骨架 Si(4Al) 配位环境数增多, 富含 Si(4Al) 结构环境的 SAPO-34 分子筛催化剂有利于乙烯选择性的提高, 同时, Si(4Al) 结构形成的较弱的酸中心强度使得氢转移反应降低, 烷烃生成减少, 从而降低了结焦速率, 延长了催化剂的反应寿命。

表 4 不同 HF/Al₂O₃ 摩尔比条件下合成的 SAPO-34 分子筛催化剂的甲醇制烯烃反应结果

Table 4 Methanol-to-olefins reaction results over the SAPO-34 catalyst synthesized with various HF/Al₂O₃ molar ratios in the initial gel

$\frac{n(\text{HF})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	0	0.09	0.22	0.33
Selectivity (%)				
CH ₄	0.93	1.02	1.23	0.89
C ₂ H ₄	31.29	31.41	35.66	35.66
C ₂ H ₆	0.84	0.97	0.86	0.69
C ₃ H ₆	39.55	39.04	37.49	38.41
C ₃ H ₈	7.04	7.80	5.45	5.03
C ₄ H ₈	11.66	11.59	10.66	10.83
C ₄ H ₁₀	4.63	4.66	4.18	4.32
$\Sigma\text{C}_2^= - \text{C}_3^=$	70.84	70.45	73.15	74.07
$\text{C}_2^= / \text{C}_2^0$	37.25	32.38	41.47	51.68
$\text{C}_3^= / \text{C}_3^0$	5.62	5.01	6.88	7.64
Life time* (min)	120-140	160-180	160-180	180-200

* Time on stream when the conversion of methanol was 100%.

3 结论

在合成的 SAPO-34 分子筛初始凝胶中加入 HF 可以提高合成分子筛的相对结晶度,同时合成的 SAPO-34 分子筛比表面积和微孔孔容增加. 分子筛合成初始凝胶中 F 离子的加入可以抑制 SAPO-34 分子筛骨架中 Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) 和 Si(0Al) 等硅配位结构的生成,使 Si(4Al) 配位环境的数量增多,从而合成出骨架富含 Si(4Al) 配位结构的 SAPO-34 分子筛. 该分子筛催化剂应用于甲醇制烯烃反应时, SAPO-34 分子筛中 Si(4Al) 结构数量的增多有利于提高产物中乙烯的选择性,并抑制烷烃的生成,从而降低了催化剂的结焦速率,延长了催化剂的寿命.

参 考 文 献

- Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. US 4 440 871. 1984
- Liang J, Li H Y, Zhao S G, Guo W G, Wang R H, Ying M L. *Appl Catal*, 1990, **64**: 31
- Xu Y, Grey C P, Thomas J M, Cheetham A K. *Catal Lett*, 1990, **4**(3): 251
- Inui T. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **105**(Part 2): 1441
- Barthomeuf D. *Zeolites*, 1994, **14**(6): 394
- Soulard M, Bilger S, Kessler H, Guth J L. *Zeolites*, 1987, **7**(5): 463
- Patarin J, Kessler H, Guth J L. *Zeolites*, 1990, **10**(7): 674
- Abbad B, Attou M, Kessler H. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **21**(1-3): 13
- 祁晓岚, 刘希尧, 陈钢, 陈学艺, 李士杰, 林炳雄. 高等学校化学学报(Qi X L, Liu X Y, Chen G, Chen X Y, Li Sh J, Lin B X. *Chem J Chin Univ*), 2000, **21**(8): 1161
- Vistad O B, Hansen E W, Akporiaye D E, Lillerud K P. *J Phys Chem A*, 1999, **103**(15): 2540
- Vistad O B, Akporiaye D E, Lillerud K P. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(50): 12437
- Vistad O B, Akporiaye D E, Taulelle F, Lillerud K P. *Chem Mater*, 2003, **15**(8): 1650
- Vistad O B, Akporiaye D E, Taulelle F, Lillerud K P. *Chem Mater*, 2003, **15**(8): 1639
- Kessler H, Patarin J, Schott-Darie C. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **85**: 75
- Sastre G, Lewis D W, Catlow C R A. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(27): 5249
- Vomscheid R, Briend M, Peltre M J, Man P P, Barthomeuf D. *J Phys Chem*, 1994, **98**(38): 9614
- Ashtekar S, Chilukuri S V V, Chakrabarty D K. *J Phys Chem*, 1994, **98**(18): 4878
- Chakraborty B, Pulikottil A C, Viswanathan B. *Appl Catal A*, 1998, **167**(2): 173
- Prakash A M, Unnikrishnan S. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, **90**(15): 2291
- Tan J, Liu Zh M, Bao X H, Liu X Ch, Han X W, He Ch Q, Zhai R Sh. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, **53**(1-3): 97
- 李宝宗, 徐文国, 裘式纶, 庞文琴, 徐如人. 高等学校化学学报(Li B Z, Xu W G, Qiu Sh L, Peng W Q, Xu R R. *Chem J Chin Univ*), 1998, **19**(6): 930