

文章编号: 1001-8719(2009)增刊-0049-04

SAPO-46 分子筛对 MTO 反应催化性能初探

戴卫理, 曾基, 李兰冬, 武光军, 关乃佳, 李牛

(南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 以正二丙胺为模版剂, 利用水热法合成了具有 AFS 拓扑结构的磷酸硅铝分子筛 SAPO-46, 并考察了合成体系中不同硅含量对产物结构和酸性的影响。采用广角 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和 NH₃-TPD 方法对样品进行了表征和分析。首次将 SAPO-46 用于连续固定流动床甲醇制烯烃(Methanol-to-olefins 简称 MTO)反应, 发现该催化剂具有较好的催化活性和 C₂⁻、C₃⁻ 选择性。

关键词: SAPO-46; MTO; 酸性

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

STUDY ON CATALYTIC ACTIVITY OF SAPO-46 MOLECULAR SIEVE FOR THE REACTION OF METHANOL TO OLEFINS

DAI Wei-li, ZENG Ji, LI Lan-dong, WU Guang-jun, GUAN Nai-jia, LI Niu

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Aluminum phosphate molecular sieve SAPO-46 with topology of AFS was synthesized hydrothermally by using di-*n*-propylamine as template. Effects of Si amount in the synthesis system on the structure and acidity of SAPO-46 were investigated. The physico-chemical properties of SAPO-46 were characterized by XRD, SEM and NH₃-TPD. In catalytic reaction of MTO (methanol-to-olefins), SAPO-46 exhibited high initial activity, and the selectivities to C₂⁻, C₃⁻ olefins were high.

Key words: SAPO-46; methanol-to-olefins(MTO); acidity

磷酸硅铝(SAPOS)分子筛从 1984 年首次合成开始就得到了研究者的广泛关注。作为固体酸催化剂, 因其温和的酸性分布和合适的孔道结构, 在化工行业展现了广阔的应用前景^[1-3]。甲醇制低碳烯烃(methanol-to-olefins, 简称 MTO)是一个重要的工业催化反应, 对催化剂有多方面的要求, 其中较重要的方面是催化剂要具备适宜的孔道结构和酸性^[4]。常用的催化剂有 SAPO-34、ZSM-5 等。笔者以正二丙胺为模板剂, 水热法合成了不同硅/铝比的 SAPO-46。该分子筛具有十二元环和八元环交叉的三维孔道结构, 其十二元环和八元环孔道的孔径分别为 0.70 nm × 0.70 nm 和 0.40 nm ×

0.40 nm, 并且具有直径为 0.98 nm 的笼。该分子筛具备较好的扩散性能和一定的酸性, 初步考察了其 MTO 反应的催化活性以及酸性的影响。

1 实验部分

1.1 SAPO-46 分子筛的合成

以拟薄水铝石(AlO(OH)·3H₂O)作为 Al 源, H₃PO₃ (99%, 质量分数)和 H₃PO₄ (85%, 质量分数)作为 P 源, 正二丙胺(简称 DPA, 质量分数 99%)作为模板剂, 硅溶胶(SiO₂, 0.00595 mol/L)作为 Si 源。根据文献[3]所述方法, 按照原料配比 $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ $n(\text{H}_3\text{PO}_3)$ $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$ $n(\text{DPA})$

收稿日期: 2009-07-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2009CB623502)资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23509140; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

$n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.2 : 1.0 : 2.0 : 4.0 : x : 50$, 合成了不同硅含量的 SAPO-46, 其中 x 为 0.6、0.75、1.0 和 1.5, 分别表注为样品 A、B、C 和 D。

1.2 催化剂的表征

采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪进行产品粉末衍射测试, 测试条件: 铜靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围: 2θ 为 $5 \sim 50^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$ 。采用日本 Hitachi S-4700 扫描电镜观测 SAPO-46 的形貌。采用程序升温脱附法 (NH_3 -TPD) 表征样品的酸性。

1.3 催化剂评价装置

将合成的催化剂在空气中煅烧, 经压片、破碎、过筛后, 取 20~40 目的样品 0.4 g, 用于甲醇制低碳烯烃(简称 MTO) 反应。催化活性的评价采用连续流动固定床反应器。采用上海天美公司的 GC-7890 型气相色谱仪分析产物组成, FID 检测器, Porapak Q 填充柱进行产物分离, 内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 所合成的 SAPO-46 的理化性质

2.1.1 XRD 表征

图 1 为不同硅含量的 SAPO-46 的 XRD 谱图。由图 1 可知, 不同硅含量的 SAPO-46 分子筛均具有典型的 AFS 基本骨架结构, 只是衍射峰的强度有所不同。样品 A 有较强的衍射峰, 其结晶度较高。随着硅含量的增加, 峰强度逐渐减弱, 说明结晶度逐渐降低。同时, 样品 D 在 13° 左右出现 1 个较明显的杂质峰。

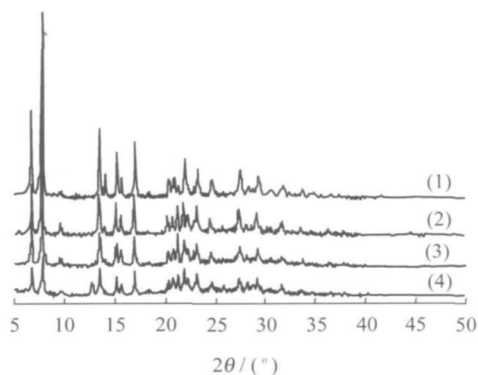


图 1 不同硅含量的 SAPO-46 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of SAPO-46 with different Si contents

Sample: (1) A; (2) B; (3) C; (4) D

2.1.2 SEM 表征

图 2 为不同硅含量的 SAPO-46 的 SEM 照片。由图 2 可见, 不同硅含量的 SAPO-46 的样品均具有标准的正六棱柱结构; 随着硅含量的增加, 分子筛颗粒的大小也逐渐增加, 形貌的规整度有所下降。其中样品 D 颗粒部分破碎, 有团聚现象。

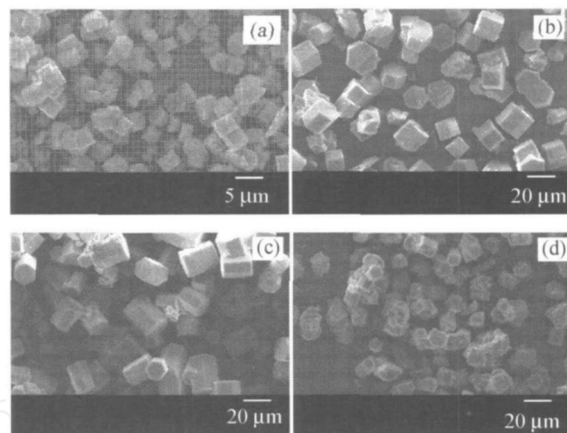


图 2 不同硅含量的 SAPO-46 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of SAPO-46 with different Si contents

Sample: (1) A; (2) B; (3) C; (4) D

2.1.3 NH_3 -TPD 表征

图 3 为不同硅含量 SAPO-46 的 NH_3 -TPD 曲线。由图 3 可见, 4 种样品均具有 2 个 NH_3 的脱附峰。第 1 个脱附峰出现在 $160 \sim 170^\circ\text{C}$, 第 2 个脱附峰出现在 $370 \sim 410^\circ\text{C}$, 说明其表面存在 2 个不同强度酸中心。由脱附峰的位置可以推断, 样品 B 的酸量和强酸中心的酸强度最大, 样品 C 其次。样品 A 的酸量最小且酸强度最弱。

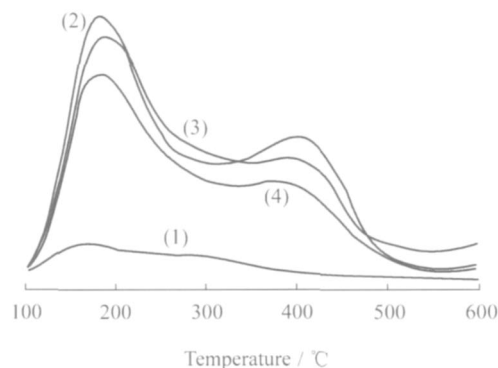


图 3 不同硅含量的 SAPO-46 的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of SAPO-46 with different Si contents

Sample: (1) A; (2) B; (3) C; (4) D

2.2 所合成的 SAPO-46 的 MTO 催化活性

在反应温度 450 °C、质量空速 (WHSV) 1 h^{-1} 的条件下考察了不同硅含量的 SAPO-46 的 MTO 催化活性, 结果列于表 1。如表 1 所示, 4 种不同硅含量的 SAPO-46 分子筛在反应初始阶段都具有较好 MTO 催化活性。样品 A, B, C 上甲醇初始转化率均为 100%, 并具有较高的乙烯和丙烯的选择性, 其中丙烯的选择性最高达到 32.6%。但样品 D 上甲醇初始转化率仅为 88.9%, 烯烃的选择

性也较低。与工业常用的 SAPO-34 分子筛相比, 产物当中还有较多的 C_4 和芳香烃, 表明由于 SAPO-46 的孔道比 SAPO-34 大, 孔道内形成的大分子更易于扩散出来。产物中芳香烃的存在也验证了国际上普遍提出的 MTO “烃池” 机理 (Hydrocarbon pool)^[5], 即在 MTO 反应中, 分子筛催化剂的酸性位上形成的芳香烃起到反应媒介的作用, 甲醇与其发生反应, 并进一步裂解生成乙烯和丙烯。

表 1 在不同硅含量 SAPO-46 分子筛上 MTO 反应的转化率 (X) 和产物的选择性 (S)

Table 1 The conversion (X) of methanol and products selectivity (S) of MTO over SAPO-46 with different Si contents

Sample	x	X/ %	S/ %							
			CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{-C}_7$	Aromatics
A	0.60	100	14.49	19.32	1.10	21.77	8.78	2.59	28.78	3.17
B	0.75	100	4.56	16.72	1.84	31.41	15.92	-	28.48	1.07
C	1.00	100	25.69	19.20	5.68	32.59	-	0.38	14.29	2.17
D	1.50	88.9	1.34	0.13	0.03	6.17	-	59.51	21.54	10.84

Reaction conditions: 450 °C; MHSV = 1 h^{-1} , Time on stream (TOS) is 2 min

图 4 为在不同硅含量 SAPO-46 上 MTO 反应甲醇转化率随反应时间的变化。样品 A 和 B 在起始 90 min 里均保持 100% 的转化率, 180 min 时降至 75% 左右; 样品 C 在 180 min 仍能保持 100% 的转化率。样品 A 的酸性最弱, B 与 C 酸性相近, 但它们的 MTO 反应催化活性并无太大的差异, 相反样品 D 上的转化率较低, 在起始 2 min 时仅为 88.9%, 360 min 时, 降至 67% 左右。样品 D 的酸性逊于 B 和 C, 但是优于 A, 这表明催化剂的 MTO 活性与其结晶度有关。样品 D 在合成时有部

分颗粒破损, 不能保持较好的正六棱柱形貌结构, 结晶度降低 (见图 2)。

不同硅含量 SAPO-46 样品催化 MTO 反应在不同反应时间的产物选择性见图 5。样品 A、B、C 上的 MTO 反应在起始的 2 min 内均具有较好的烯烃选择性; 当反应 90 min 时, 烯烃选择性略有下降; 反应 180 min 后, 样品 A 和 B 的烯烃选择性急剧降低, 接近于零, 而样品 C 仍保持较好的乙烯选择性, 丙烯选择性有所下降, 但在反应 270 min 时, 急剧下降至 3% 左右。另外, 4 种样品中都有较多的 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 和少量的芳香烃。这与 SAPO-46 的大笼有关, 大分子的产物易于在笼中形成并扩散。随着产物的聚合, 大的稠环化合物也易于形成, 甚至堵塞分子筛的孔道, 这可能是 SAPO-46 较快失活的原因。样品 A 较弱的酸性有利于抑制 MTO 次级反应的发生, 大笼也增加了分子筛的扩散能力。这些现象可能对 MTO 机理的研究有较大的价值。

3 结论

水热法合成了不同硅含量的 SAPO-46 分子筛, 其结构形貌相似, 但酸性有较大的差异。不同硅含量的 SAPO-46 分子筛结晶度和酸性均对其催化 MTO 反应有一定影响。大孔的 SAPO-46 分子筛具有较好的扩散性能, 产物中存在一定量芳香

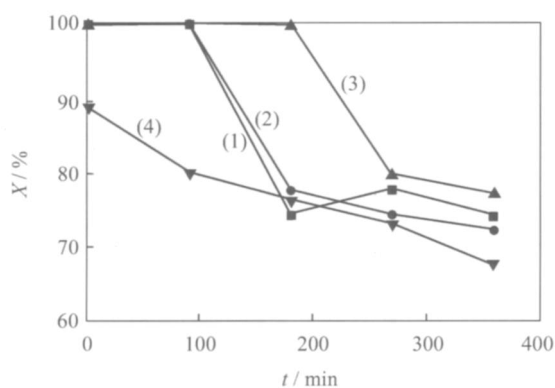


图 4 在不同硅含量 SAPO-46 上 MTO 反应甲醇转化率 (X) 随反应时间 (t) 的变化

Fig. 4 Methanol conversion (X) of MTO over SAPO-46 with different Si contents of different time

Sample: (1) A; (2) B; (3) C; (4) D

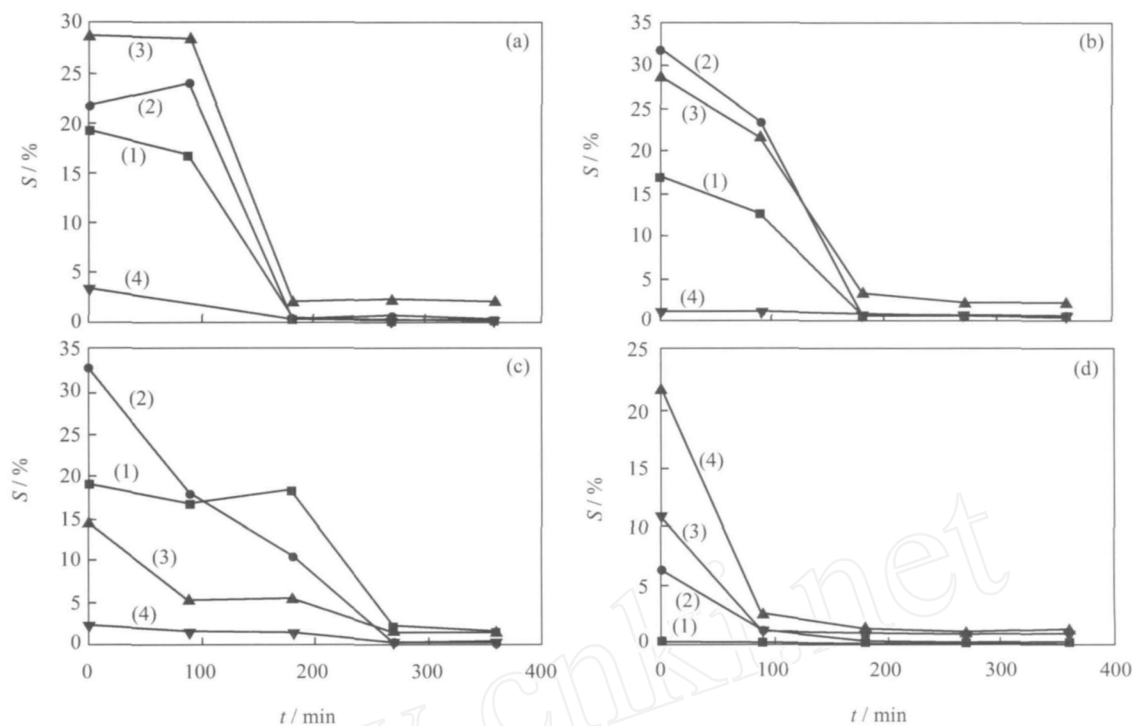


图5 不同硅含量 SAPO-46 催化 MTO 反应在不同反应时间(t) 产物的选择性

Fig. 5 Product selectivity in MTO reaction over SAPO-46 with different Si contents at different reaction time

(a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C; (d) Sample D

(1) C_2^- ; (2) C_3^- ; (3) $C_4 - C_7$; (4) Aromatics

烃,从而验证了“烃池”机理。虽然 SAPO-46 分子筛上 MTO 反应的 $C_2 \sim C_3$ 烯选择性下降较快,不具备工业化条件,但它独特的结构特征可能对 MTO 反应机理的研究有较大的价值,有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 胡健,王建伟,张昕,等. 不同硅铝比的 SAPO-41 分子筛物化性质及催化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 451.
 [2] 张飞,耿承辉,高志贤,等. Pt/SAPO-11 临氢异构化催

化剂反应特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 309 - 313.

- [3] KONG W B, DAI W L, LIN, et al. A one-step route to SAPO-46 using H_3PO_3 -containing gel and its application as the catalyst for methanol dehydration[J]. J Mol Catal A, 2009, in press.
 [4] HAW J F, SONG W G, MARCUS D M, et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis [J]. Acc Chem Res, 2003, 36: 317 - 326.
 [5] DAHL I M, KOLBOE S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34[J]. Catal Lett, 1993, 20: 329 - 336.