

高丙烯选择性 FMTP 催化剂的合成及研究

王 琪^{1,2},毛熙康³,王晓龙^{1,2},杨文武⁴,肖天存^{1,2}

(1. 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司,北京 102209;2. 煤基清洁能源国家重点实验室,北京 102209;
3. 中国石油大学(北京)科学技术研究院,北京 102249;4. 北京化工大学 化学工程学院,北京 100029)

摘要:为提高甲醇制丙烯催化剂的丙烯单程收率,降低催化剂结焦,发展易于工业化应用的多级孔结构 SAPO-34 制备方法,提出利用合成晶化液自身的磷酸-三乙胺缓冲体系对晶体原位自刻蚀,通过 XRD、SEM、氮吸附等方法对合成样品表征并催化评价。结果表明:晶化初期以晶粒生长为主,后期在磷酸-三乙胺缓冲体系下被刻蚀出现介孔和大孔,介孔孔容占微介总孔容的 53.7%;随晶化/刻蚀时间的延长,晶体 4 个侧面形成沿对角线分布的刻蚀区和非刻蚀区,进而形成金字塔形结构的 SAPO-34。自刻蚀分子筛丙烯单程收率达 45.5%,焦炭选择性<2%,催化剂寿命提高>2 倍。该方法在 2 m³ 搅拌釜成功工业化放大,制备的催化剂寿命达 250 min。

关键词: 甲醇制丙烯;SAPO-34;催化剂;原位自刻蚀;缓冲溶液;多级孔结构

中图分类号:TQ423.93 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2018)01-0121-06

Synthesis and characterization of high propene selectivity FMTP catalyst

WANG Qi^{1,2}, MAO Xikang³, WANG Xiaolong^{1,2}, YANG Wenwu⁴, XIAO Tiancun^{1,2}

(1. Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China; 2. State Key Laboratory of Coal-based Clean Energy, Beijing 102209, China;
3. Science and Technology Research Institute, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
4. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to improve the propene yield and inhibit coking, a synthetic method of hierarchical porous SAPO-34 using in-situ self-etching in phosphoric acid-triethylamine buffer solution was proposed. The synthetic products were characterized through X-ray diffraction, scanning electron microscope and nitrogen adsorption and catalytic testing. Results show that the crystal grows preliminary and it is etched in the H₃PO₄-TEA buffer in a later period resulting in mesopores and macropores, the mesoporous volume of which is as high as 53.7% of micro-mesoporous volume. With the increase of crystallization/etching time, the four side surfaces of the crystal are etched diagonally to etching and non-etching zones, parallelepiped SAPO-34 crystal even becomes pyramid. The in-situ self-etching SAPO-34 achieves 45.5% selectivity of propene, together with the coke selectivity less than 2%, and triple lifetime. This method has been successfully applied in a 2 m³ stirred tank for industrial scaling-up, and the catalyst is active during 250 min with WHSV of 1.5 h⁻¹.

Key words: methanol to propene; SAPO-34; catalyst; in-situ self-etch; buffer solution; hierarchical pore

0 引 言

随着美国页岩气的大规模开采,廉价乙烷替代石脑油生产乙烯已成为趋势^[1],乙烷裂解仅副产极少的丙烯,因此将使传统石油路线的丙烯产量减少。甲醇制丙烯是非石油路线获取丙烯的重要技术,近年来受到广泛关注。甲醇制丙烯主要分为固定床工

艺和流化床工艺^[2],前者以 Lurgi 公司开发的 MTP 技术为代表,通常以改性 ZSM-5 为催化剂,在固定床中反应,催化剂结焦少,副产部分汽油;后者以清华大学开发的 FMTP 技术为代表,采用 SAPO-18/34 交生相催化剂和循环流化床反应器,可根据需要灵活调节丙烯和乙烯产品的比例,不产生汽油和芳烃等副产物。FMTP 先将甲醇转化为乙烯、丙烯、丁

收稿日期:2017-12-18;责任编辑:李柏熹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.021

基金项目:中国华能集团资助项目(HN-HN00-201500201-JSJK00007)

作者简介:王 琪(1988—),男,黑龙江鸡西人,工程师,博士,从事煤炭清洁转化技术研发工作。E-mail:wangqi@hnceri.com

引用格式:王琪,毛熙康,王晓龙,等.高丙烯选择性 FMTP 催化剂的合成及研究[J].洁净煤技术,2018,24(1):121-126.

WANG Qi, MAO Xikang, WANG Xiaolong, et al. Synthesis and characterization of high propene selectivity FMTP catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 121-126.

烯等产物,然后将产物中部分乙烯和丁烯转化为丙烯^[3],提高过程经济性的核心之一是提高甲醇转化反应的丙烯单程收率,抑制丙烷、焦炭等主要副产物^[4]的产生。丙烷主要由双酸性位引发丙烯发生二次氢转移副反应产生^[5],故适当降低催化剂酸密度有利于减少丙烷的生成,以提高丙烯选择性。焦炭还与催化剂的孔道结构有关^[6],孔道堵塞将导致催化剂的积碳失活。所以采用具有微孔、介孔的多级孔结构分子筛是减少结焦的重要思路^[7],包括干胶转化法^[7]、介孔前体法^[8-10]、介孔导向剂法^[11-13]、草酸或氢氟酸处理法^[14-16]、碱处理法^[17-18]等,这些方法难以可控的制备分子筛,或不具备经济性,因此未见实现工业化放大的报道。SAPO-34在酸、碱中都容易被刻蚀,说明SAPO-34在酸性、碱性溶液中发生沉淀-溶解平衡,但随着刻蚀的发生,溶液本身pH发生变化,不易控制。磷酸是多元中强酸,能够与碱性的有机胺形成缓冲溶液且具有多个缓冲区^[19]。本文提出利用原料中过量的磷酸与三乙胺形成的缓冲溶液对合成晶体进行原位自刻蚀,使微孔SAPO-34形成介孔和大孔,并在4 L、2 m³搅拌釜中合成了多级孔道结构、低酸性密度的新型SAPO-34分子筛甲醇制丙烯催化剂,扩散性能优异、丙烯选择性高、结焦少、寿命长。

1 试验

1.1 试验试剂

催化剂合成用的磷源为85%分析纯磷酸(国药集团),铝源为工业级拟薄水铝石(山东铝业),硅源为30%硅溶胶(青岛海洋化工),模板剂为分析纯三乙胺(国药集团)。催化剂评价所用原料为99.9%分析纯甲醇(国药集团);N₂、H₂、He、空气均为99.999%高纯气体(液化空气公司)。作对比的常规分子筛为南开催化剂厂商用分子筛NKF-9。

1.2 催化剂的合成

在有效容积为4 L的高压搅拌釜中试验,投料量约3 kg;按摩尔比SiO₂:AlOOH:H₃PO₄:(C₂H₅)₃N:H₂O=0.09:1:1.05:1.5:25配制晶化初始凝胶,陈化一定时间后升温到190℃;晶化8~72 h后,从取样口将晶化釜中将固液混合物原位少量取出进行表征。晶化浆液通过离心机洗涤分离,产物干燥12 h后于600℃焙烧6 h。

催化剂的放大制备在2 m³搅拌釜中进行,采用

与4 L釜相同的合成条件,合成的分子筛原粉经水洗、造粒成型、焙烧等制备成型催化剂。将合成的催化剂原粉与载体、黏结剂按一定比例混合并离心喷雾干燥,雾化转速10 000 r/min,进风温度350℃,出风温度150℃。

1.3 催化剂表征

采用日本理学D/MAX-III A型衍射仪对分子筛的晶相结构进行X射线粉末衍射表征,Cu靶K α 射线, $\lambda=0.1541\text{ nm}$,扫描速率为4(°)/min。催化剂形貌采用日本电子株式会社JBM-6510电子显微镜表征,采用二次电子模式,扫描电压3~5 kV。催化剂孔结构在77 K下氮吸附表征,采用美国康塔公司QUADRASORB EVO全自动吸附仪,选取相对压力0.000 1~0.001的数据点计算等效BET比表面积(拟合系数 $R>0.9999$,BET常数 $C>10\ 000$);采用DFT方法得到孔径分布、微介孔孔容。成型催化剂粒度采用英国马尔文仪器公司Mastersizer 3000激光粒度分析仪测试。成型催化剂磨损指数测试选用带质量流量计控制、加湿除静电和自动定时敲打的磨损指数仪,流量10 L/min,取磨损第1~5 h计算。

1.4 催化剂评价

催化性能评价在自行搭建的固定床微型反应评价装置进行。催化剂装填量0.38 g,反应温度400℃,重时空速1.5 h⁻¹,采用氩气对甲醇进行稀释,Ar流量为30 mL/min。产物在150℃保温全组分进入气相色谱分析。采用2个FID检测器和1个TCD检测器的安捷伦7890B气相色谱对甲醇、二甲醚、乙烯、丙烯、丁烯异构体、戊烯异构体、己烯异构体、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷异构体、戊烷异构体、己烷异构体、炔烃、二烯烃、环烷烃、芳烃、Ar、H₂、CO、CO₂等在线分析。烃类组分采用50 m氧化铝色谱柱分离,重组分及醇醚采用30 m聚乙二醇色谱柱分离,永久性气体采用分子筛填充柱分离。

将二甲醚计入未反应的反应物中(不计入产物),反应转化率 α 的计算公式为

$$\alpha = 1 - \frac{m_1 + m_2}{m_{\text{all}}} \quad (1)$$

式中, α 为转化率; m_1 为产物中未转化甲醇(C基)的质量,kg; m_2 为二甲醚(C基)的质量,kg; m_{all} 为产物中物质的总C含量,kg。

根据焦炭氢碳比0.7及反应前后氢碳比守恒来计算焦炭含量。计算的选择性为焦炭的碳基真实选择性(真实选择性和气相选择性的区别于后者不考

虑焦炭、液相副产物、CO、CO₂ 的选择性而前者考虑所有副产物),结果更准确。

$$\beta = \frac{m_3}{m_4} \quad (2)$$

式中, β 为选择性; m_3 为产物中某物质的 C 基质量,kg; m_4 为产物中所有已转化物质的 C 基质量,kg。

产物采用外标法定量,所有测试的尾气浓度加和均在 95% ~ 100%。催化测试根据碳元素平衡原理对数据校核,所有测试的碳平衡均在 99% ~ 105%,碳平衡计算公式为

$$\gamma = \frac{m_{\text{out}}}{m_{\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, γ 为碳平衡,%; m_{in} 、 m_{out} 分别为入口和出口所有 C 的质量,kg。

催化剂寿命定义为转化率 > 99% 的反应时间 (TOS);结果为反应转化率 > 99% 数据点平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 晶相分析

不同晶化时间下合成产物 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出:不同晶化时间合成的产物均出现 SAPO-34 分子筛的特征衍射峰 ($2\theta = 9.5^\circ$ 、 16.0° 、 20.5°),而没有出现低硅条件下容易生成的 SAPO-5 杂晶特征峰 ($2\theta = 7.5^\circ$),通过与标准谱图数据库对比,匹配率指数 FOM < 3。因此仅以三乙胺为模板剂,在搅拌釜中能够稳定地合成纯相 SAPO-34 分子筛。

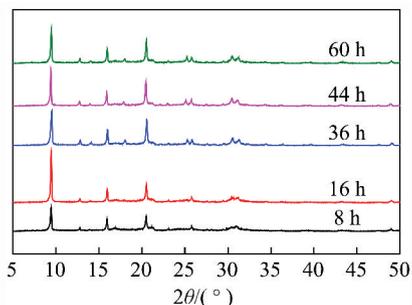


图 1 不同晶化时间合成产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized samples at different crystallization time

由图 1 可知,随晶化时间增加,各衍射特征峰强度出现先增大后减小的趋势,晶化 44 h 产物衍射峰的峰面积是 36 h 衍射峰的 82%,60 h 衍射峰总面积为 36 h 衍射峰的 78%,36 h 前的衍射峰强度随晶化

时间的增加而增大,表明晶化过程前期以晶体生长为主,而后期晶体在磷酸-三乙胺缓冲体系下发生了晶体刻蚀。SAPO-34 是 CHA 型结构,为典型六方晶系^[20], a 轴晶胞尺寸约 1.38 nm, c 轴晶胞尺寸约 1.485 nm, 9.5° 衍射峰对应 (101) 晶面, 12.8° 衍射峰对应 (110) 晶面,其中 12.8° 比 9.5° 衍射峰降低得更多,表明 (110) 晶面的刻蚀作用强于 (101) 晶面,刻蚀有一定取向性。

2.2 分子筛形貌与孔道结构

不同晶化时间产物的 SEM 分析如图 2 所示。晶化 20 h 时合成产物为经典的 SAPO-34 平行六面体晶粒,尺寸约 3 μm ,存在少量无定型物质。晶化 36 h 时无定型物质基本消失,晶粒尺寸增大到约 5 μm 。随晶化时间增至 60 h,晶粒尺寸仍保持约 5 μm ,但可明显观察到分子筛表面有大孔。晶粒 6 个晶面的孔形貌可分为 2 类:① 2 个底面的孔为随机型的分布;② 4 个侧面的孔则沿对角线呈现 2 个相对密实的非刻蚀区域和 2 个相对多孔的刻蚀区域。底面和侧面的不同反映了 SAPO-34 六方晶系的对称性;晶化 60 h 分子筛表面及内部被明显刻蚀,晶化延长到 72 h 后,平行六面体的分子筛晶粒刻蚀非常严重,已成金字塔形。

通过 N₂ 吸附对刻蚀分子筛与常规分子筛进行孔结构的表征,如图 3 所示。常规 SAPO-34 (南开商用分子筛 NKF-9) 的等效 BET 比表面积为 517 m²/g,而合成的分子筛在 72 h 晶化后的比表面积略高 (612 m²/g)。常规分子筛的孔容为 0.205 cm³/g,其中微孔的孔容为 0.195 cm³/g,介孔孔容仅 0.010 cm³/g,介孔孔容占微介孔总孔容的 4.9%;而采用原位自刻蚀方法晶化 72 h 合成的分子筛的孔容达 0.473 cm³/g,其中微孔孔容 0.219 cm³/g,介孔孔容高达 0.254 cm³/g,介孔孔容占微介孔总孔容的 53.7%。采用非线性 DFT 方法进行吸附等温线拟合得到孔径分布,拟合误差均 < 5%,DFT 拟合结果表明原位自刻蚀法得到的分子筛具有丰富的介孔结构,介孔的孔径为 10 ~ 25 nm,介孔有利于产物扩散,减少催化剂结焦。

通过 SEM 和 77 K-氮等温吸附结果可证明磷酸-三乙胺缓冲体系下,仅通过晶化液自身的刻蚀作用,而不需要额外的酸碱处理,就能对分子筛进行刻蚀形成介孔和大孔,这对于多级结构分子筛的工业化放大过程,缩短了其工艺流程,减少酸碱处理的废水排放,使工艺过程更加可控。

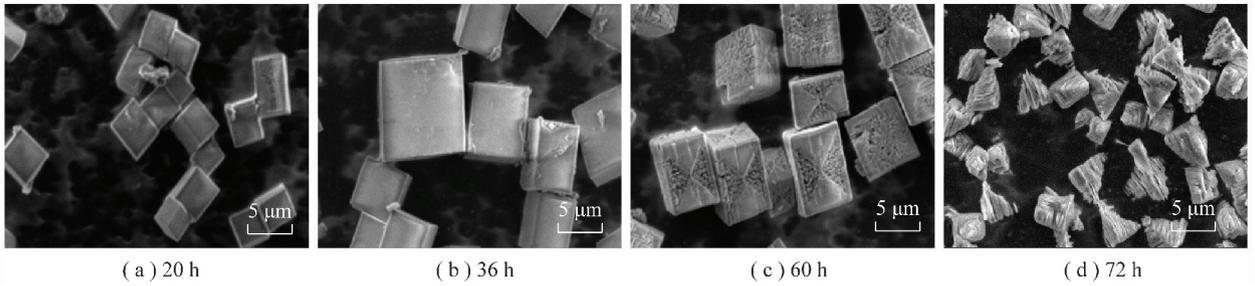


图2 不同晶化时间的分子筛形貌

Fig. 2 SEM images of synthesized samples at different crystallization time

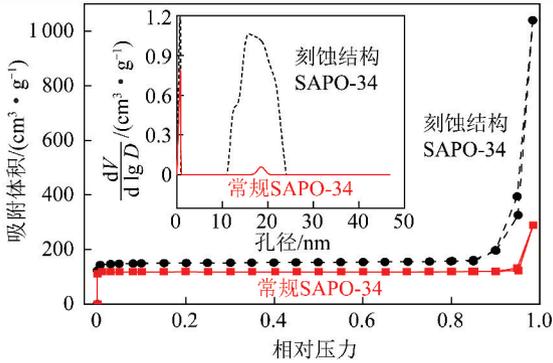


图3 合成 SAPO-34(72 h)与常规 SAPO-34 的氮吸附等温线及 DFT 孔径分布

Fig. 3 N₂-adsorption and DFT of synthesized SAPO-34(72 h) and conventional SAPO-34

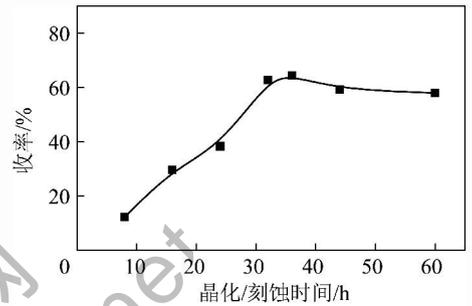


图4 不同晶化/刻蚀时间的分子筛收率

Fig. 4 Yield of synthesized SAPO-34 at different crystallization time

2.3 分子筛收率

对不同晶化时间的产品烘干焙烧称重得到收率,如图4所示。晶化36 h前,随晶化时间增加,产品收率增加;晶化36 h后,产品收率略有下降,说明反应前期以晶化过程为主,反应后期刻蚀作用显现出来。在磷酸-三乙胺缓冲体系下,刻蚀速率较为适宜,刻蚀程度可控性较高且未使产率大幅降低。

2.4 催化评价结果

采用微型反应评价装置对常规分子筛与自刻蚀法制备的分子筛进行催化评价与对比,见表1。常

规分子筛转化率>99%的反应时间为40 min,而自刻蚀晶化分子筛由于具有更丰富的介孔和大孔,催化剂孔道不易堵塞,催化寿命可提高3~4.5倍。产物分布上,自刻蚀晶化分子筛的乙烯、丙烯、丁烯等目标产物的选择性均高于常规分子筛,甲烷、乙烷、丙烷、焦炭的选择性均低于常规分子筛,一方面由于自刻蚀晶化分子筛的硅铝比低于常规分子筛,因而具有较低的酸性和弱的氢转移副反应活性,另一方面由于独特的微介孔复合结构,产物能够迅速扩散,降低了在孔道内滞留的时间,减少了氢转移和结焦副反应的发生。自刻蚀晶化分子筛的焦炭碳基选择性仅为2.05%和1.75%,约为常规分子筛的1/3。

表1 常规 SAPO-34 与自刻蚀分子筛催化性能对比

Table 1 Comparison of catalytic tests of synthesized SAPO-34 and conventional SAPO-34

样品	寿命/min	选择性/%								
		乙烯	丙烯	丁烯	低碳烯烃	戊烯	甲烷	乙烷	丙烷	焦炭
常规 SAPO-34	40	29.1	37.4	14.6	81.0	2.59	0.61	0.76	7.90	5.96
自刻蚀晶化 36 h	120	33.2	43.6	14.8	91.6	2.40	0.46	0.23	1.97	2.05
自刻蚀晶化 72 h	180	30.6	45.5	15.1	91.1	4.30	0.46	0.13	1.42	1.75

对比晶化36 h与72 h的分子筛,发现72 h更为强烈的刻蚀作用导致的介孔和大孔增加,大分子

的丙烯、丁烯异构体和戊烯异构体的选择性明显增加,而乙烯选择性降低,戊烯选择性从刻蚀36 h的

2.40% 增至刻蚀 72 h 的 4.30%, 表明刻蚀作用使平均孔径增加, 产物分布向重组分方向移动。

2.5 自刻蚀多级孔分子筛的放大及性能

在容积为 2 m³ 的搅拌釜中对低硅自刻蚀分子筛进行放大, 得到的产品原粉的 XRD 谱图如图 5 所示。经过与标准 PDF 卡片对比可知, 该衍射峰为标准 CHA 结构, SAPO-34 分子筛的特征衍射峰 ($2\theta = 9.5^\circ$ 、 16.0° 、 20.5°) 明显, 低硅条件下易生成 SAPO-5 杂晶^[21]的特征峰 ($2\theta = 7.5^\circ$) 未出现, 表明 2 m³ 搅拌釜中合成的产品为纯相 SAPO-34 分子筛。

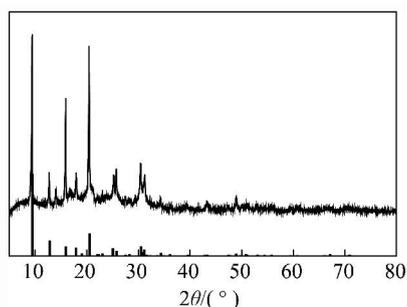
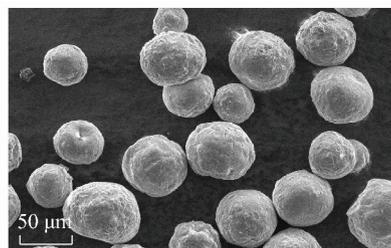


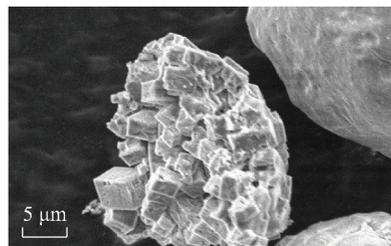
图 5 自刻蚀多级孔道 SAPO-34 工业化放大产品的 X 射线衍射谱图

Fig. 5 XRD patterns of the self-etched SAPO-34 synthesized in a 2 m³ stirred tank

采用离心喷雾法, 对合成的自刻蚀多级孔道 SAPO-34 原粉造粒形成了球状颗粒, 如图 6 所示, 观察剖开的颗粒内部, 分子筛具有大孔并形成独特的 X 形侧面。在 2 m³ 的搅拌釜中合成多级结构分子筛, 证明原位自刻蚀方法能够应用于工业放大, 实现多级结构 SAPO-34 分子筛的可控合成。



(a) 造粒产品



(b) 破碎局部

图 6 自刻蚀多级孔道 SAPO-34 工业化放大 SEM

Fig. 6 SEM images of the spray drying particles of self-etched SAPO-34 synthesized

自刻蚀多级结构 SAPO-34 分子筛造粒成型催化剂的主要性能指标见表 2, 催化剂颗粒平均粒径为 65.9 μm, 为适于流化的 Geldart A 类颗粒。造粒催化剂的强度没有因原粉大孔的存在而较低, 磨损指数为 0.95%/h。在空速 1.5 h⁻¹ 下进行催化评价, 得到转化率 >99% 的活性时间为 250 min, 250 min 内平均乙烯选择性 32.5%、丙烯选择性 44.3%、丁烯选择性 15.3%、低碳烯烃单程总选择性为 92.2%、副产物丙烷和焦炭的选择性分别为 1.55% 和 1.94%。因此吨级放大合成的 SAPO-34 分子筛具有良好的物理性质和催化性能。

表 2 自刻蚀多级结构 SAPO-34 分子筛造粒成型催化剂的主要性能指标

Table 2 Properties of the spray drying particles of self-etched SAPO-34 synthesized

平均粒径/ μm	磨损指数/ (% · h ⁻¹)	寿命/ min	选择性/%					
			乙烯	丙烯	丁烯	低碳烯烃	丙烷	焦炭
65.90	0.95	250	32.5	44.3	15.3	92.2	1.55	1.94

3 结 论

1) 配料中稍过量的磷酸和三乙胺形成缓冲溶液体系, 可对合成的 SAPO-34 晶体进行原位的可控刻蚀。

2) 晶化的初始阶段以晶粒生长为主, 晶化后期晶体被刻蚀形成多级孔结构, 以晶化时间为控制变量, 可调变分子筛的介孔和大孔。

3) 自刻蚀分子筛具有更丰富的介孔和大孔, 有利于分子质量更大的烯烃扩散; 在产物分布上有利于丙烯、丁烯等大分子烯烃生成, 且更不容易生成焦炭堵塞孔口导致催化剂失活, 催化剂寿命提高 3 倍。

4) 通过缓冲溶液原位自刻蚀法合成多级结构分子筛实现了工业化放大, 造粒后的催化剂磨损指数为 0.95%/h, 单程丙烯真实选择性 44.3%, 单程

低碳烯烃总选择性 92.2% ,焦炭碳基选择性 <2% ,
催化剂在重时空速 1.5 h^{-1} 时的寿命可达 250 min。

参考文献 (References) :

[1] 刘建佳. 中美乙烷裂解项目经济性对比研究——以美国乙烷为原料[J]. 上海化工, 2017, 42(4) : 31-34.
LIU Jianjia. Comparative study on the economic performance of ethane cracking in China and America—based on ethane in America[J]. Journal of Shanghai Chemical Industry, 2017, 42(4) : 31-34.

[2] 袁学民, 孙世谦, 张蒙, 等. 国内甲醇制烯烃技术最新进展[J]. 现代化工, 2012, 32(12) : 29-31.
YUAN Xuemin, SUN Shiqian, ZHANG Meng, et al. The latest progress of methanol to olefins technology in China [J]. Journal of Modern Chemical Industry, 2012, 32(12) : 29-31.

[3] 赵以辉, 苏传好, 吕杨. 清华大学流化床甲醇制丙烯 (FMTP) 试验装置核心——反应再生系统技术特点[J]. 山东化工, 2011, 40(5) : 98-99.
ZHAO Yihui, SU Chuanhao, LYU Yang. Core test device of fluidized bed methanol to propylene (FMTP) from Tsinghua university-reaction regeneration system[J]. Journal of Shandong Chemical Industry, 2011, 40(5) : 98-99.

[4] 赵以辉, 苏传好. 流化床甲醇制丙烯 (FMTP) 技术催化剂损耗问题探讨[J]. 河南化工, 2011, 28(11) : 34-36.
ZHAO Yihui, SU Chuanhao. Discussion on catalyst loss of methanol to propylene in fluidized bed (FMTP) [J]. Journal of Henan Chemical Industry, 2011, 28(11) : 34-36.

[5] ZHOU Huaqun, WANG Yao, WEI Fei, et al. Kinetics of the reactions of the light alkenes over SAPO-34[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 348(1) : 135-141.

[6] 田树勋. 甲醇制烃反应催化剂积炭研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(2) : 427-436.
TIAN Shuxun. Progress of coke study on methanol to hydrocarbon catalysts[J]. Journal of Petroleum Processing (Petroleum processing), 2016, 32(2) : 427-436.

[7] YANG Heqin, LIU Zhicheng, GAO Huanxin, et al. Synthesis and catalytic performances of hierarchical SAPO-34 monolith [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(16) : 3227-3231.

[8] LIU Yuanlin, WANG Lingzhi, ZHANG Jinlong, et al. A layered mesoporous SAPO-34 prepared by using as-synthesized SBA-15 as silica source [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 145(1/2/3) : 150-156.

[9] KANG Eun A, KIM Tae Wan, CHAE Ho Jeong, et al. Synthesis of mesoporous SAPO-34 zeolite from mesoporous silica materials for methanol to light olefins[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(11) : 7498-7503.

[10] 刘蓉, 王晓龙, 肖天存, 等. 多级孔结构 SAPO 分子筛的制备及其催化甲醇制烯烃的性能[J]. 石油化工, 2016, 45(12) : 1434-1440.
LIU Rong, WANG Xiaolong, XIAO Tiancun, et al. Preparation of

hierarchical SAPO molecular sieve and its catalytic performance in methanol to olefins [J]. Journal of Petrochemical Industry, 2016, 45(12) : 1434-1440.

[11] KONG L, JIANG Z, ZHAO J, et al. The synthesis of hierarchical SAPO-34 and its enhanced catalytic performance in chloromethane conversion to light olefins[J]. Catalysis Letters, 2014, 144(9) : 1609-1616.

[12] SUN Q, WANG N, XI D, et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance [J]. Chemical Communications, 2014, 50(49) : 6502-6505.

[13] 刘蓉, 肖天存, 王晓龙, 等. 介孔导向剂制备多级孔结构 SAPO-34 分子筛催化剂及其在甲醇制烯烃反应中的应用[J]. 工业催化, 2016, 24(12) : 23-30.
LIU Rong, XIAO Tiancun, WANG Xiaolong, et al. Preparation of hierarchical SAPO molecular sieve and its catalytic performance in methanol to olefins [J]. Journal of Petrochemical Industry, 2016, 24(12) : 23-30.

[14] 丁佳佳, 刘红星, 管洪波, 等. SAPO-34 分子筛的介孔化制备及其在甲醇制烯烃中的应用[C]//2015 年中国化工学会年会论文集. 北京: [s. n.], 2015.

[15] XI D, SUN Q, CHEN X, et al. The recyclable synthesis of hierarchical zeolite SAPO-34 with excellent MTO catalytic performance [J]. Chemical Communications, 2015, 51(60) : 11987-11989.

[16] 任淑, 刘国娟, 吴昉, 等. 酸处理可控制备多级孔 SAPO-34 及其甲醇制烯烃性能[J]. 催化学报, 2017, 38(1) : 123-130.
REN Shu, LIU Guojuan, WU Xian, et al. Enhanced MTO performance over acid treated hierarchical SAPO-34 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(1) : 123-130.

[17] 刘休, 任淑, 杨承广, 等. 碱处理法制备多级孔 SAPO-34 及其 MTO 催化性能[C]//第 18 届全国分子筛学术大会论文集(上). 上海: [s. n.], 2015.

[18] OGURA M, SHINOMIYA S Y, TATENA J, et al. Alkali treatment technique - new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219(1) : 33-43.

[19] 朱彭龄. 磷酸三乙胺-乙腈流动相体系反相分离 2,4-二硝基氟苯-氨基酸衍生物[J]. 分析测试技术与仪器, 2012, 18(1) : 1-13.
ZHU Pengling. Anti-phase separation of 2,4-dinitrofluorobenzene-amino acid derivatives in TEA-acetonitrile flow phase system [J]. Analytical Test Techniques and Instruments, 2012, 18(1) : 1-13.

[20] 朱杰. 流化床甲醇制丙烯催化剂的研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.

[21] 吴金雄, 李牛, 项寿鹤. 低硅体系下 SAPO-34 分子筛的合成[J]. 石油化工, 2012, 41(5) : 510-514.
WU Jinxiong, LI Niu, XIANG Shouhe. Synthesis of SAPO-34 under low silicon system [J]. Journal of Petrochemical Industry, 2012, 41(5) : 510-514.