第 48 卷第 7 期
2020 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 7
July，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20190727

模板剂组成对 SAPO-34 分子筛结构和甲醇制烯烃性能的影响

王钰佳[1,2]，李 璐[1]，白英芝[1]，魏 民[1]，王海彦[1,2]

(1. 辽宁石油化工大学，辽宁 抚顺 113001；2. 中国石油大学 (华东)，山东 青岛 266555)

摘 要：添加双模板剂三乙胺和四乙基溴化铵，利用水热法合成片状 SAPO-34 作为晶种，改变模板剂组成合成不同厚度的层状 SAPO-34 分子筛。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、氨气程序升温脱附等手段对合成的分子筛进行表征，在固定床反应器上评价 SAPO-34 的甲醇制烯烃催化性能。实验结果表明：添加晶种使 SAPO-34 分子筛的晶化时间缩短了 36 h，无模板剂导向作用无法合成 SAPO-34，利用模板剂组成可以调变层状 SAPO-34 分子筛的厚度；板层状 SAPO-34 比片层状和立方体状分子筛的低碳烯烃选择性略高，但其稳定性较片层的 SAPO-34 稍差。

关键词：层状 SAPO-34；晶种；低碳烯烃；反应寿命
中图分类号：TQ51　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1128–06
网络出版时间：2020–04–13



Effect of Template Composition on Structure and Methanol to Olefins Catalytic Performance of SAPO-3 4 Molecular Sieve

WANG Yujia[1,2], *LI Lu*[1], *BAI Yingzhi*[1], *WEI Min*[1], *WANG Haiyan*[1,2]
(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;
2. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, Shandong, China)

Abstract: The flake structure SAPO-34 was firstly synthesized *via* a hydrothermal method with co-template triethylamine and tetraethylammonium bromide as crystal seeds, and then the layered SAPO-34 molecular sieves with different thicknesses were synthesized *via* changing the template composition. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and NH_3-temperature programmed desorption. The methanol to olefins catalytic performance of the SAPO-34 was evaluated by a fixed-bed reactor. The results show that the crystallization time of SAPO-34 shortens by to 36 h and the SAPO-34 cannot be produced without template. The template has an influence on the thickness of layered SAPO-34. The lamellar SAPO-34 has better light olefins selectivity than the flake and cubic ones, but its catalytic stability is slightly inferior to that of the flake one.

Keywords: layered SAPO-34; seed crystal; light olefins; reaction life

SAPO-34 分子筛具有特有的孔道结构、适宜的酸强度和较好的水热稳定性，表现出优异的甲醇制烯烃(MTO)催化性能[1]。传统水热合成的 SAPO-34 分子筛颗粒大，但催化寿命较短，极易结焦失活[2]。造成催化剂结焦失活的主要原因是催化剂的酸性过强，导致反应过快而加大结焦速率[3]和生成的大分子向外扩散孔道窄或扩散路径过长而增大了传质阻力[4]。因此，降低催化剂的酸量和酸强度[5]，制备多级孔道结构[6]、小晶粒[7]或片状 SAPO-34 分子筛[8–10]来解决其催化寿命较短问题，合成出具有高烯烃选择性、较长催化寿命的 SAPO-34 分子筛成为研究热点。

模板剂在分子筛合成中起到结构导向、平衡骨架电荷和空间填充等作用，SAPO-34 分子筛的合成也不例外。现有 SAPO-34 合成使用模板剂分为单一模板剂如：三乙胺(TEA)、丝光沸石(MOR)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)，和混合模板剂如：TEA&TEAOH、TEAOH&MOR。模板类型、模板用量和模板组合

收稿日期：2019–11–06。　修订日期：2019–12–24。
基金项目：辽宁省教育厅科研项目(L2017LQN008)；国家自然科学基金项目(2016-Z0030)。
第一作者：王钰佳(1988—)，女，硕士，实验师。

Received date : 2019–11–06.　**Revised date:** 2019–12–24.
First author: WANG Yujia (1988–), female, Master.
E-mail: fsyzww@126.com

对 SAPO-34 分子筛结构和形态均有影响。与单模板合成相比，使用几种模板剂可以使立方纳米晶体的结晶度增加，晶粒尺寸减小。因此，利用混合模板剂，可以得到纳米级分子筛，操作较为简单[11–14]。石华等[13]以三乙胺和双端氨基聚乙二醇 800 为模板剂合成出棱片状 SAPO-34。Liu 等[10]以三乙胺为模板剂，用 SBA-15 代替 Si 源，合成出由片层堆叠成不规则块状形貌的 SAPO-34 分子筛。Yang 等[8]则以四乙基氢氧化铵为模板剂合成出尺寸在 200~400 nm 之间，厚度为 40~50 nm，形貌较为完整的板层状 SAPO-34，较块状 SAPO-34 表现出更稳定的果糖脱氢催化活性。

Chen 等[14]的研究表明 SAPO-34 晶体大小对其 MTO 反应稳定性产生影响。晶体大小为 2.5 μm 的 SAPO-34 由于孔道过长会限制甲醇和二甲醚的扩散，易造成孔道结焦堵塞使催化剂失活。而大小为 0.25 μm 的晶体，由于扩散通道太短导致大量的甲醇和二甲醚未转化成烯烃就从孔道逸出。以上两种情况都会导致甲醇转化率降低。当晶体尺寸为 0.5 μm 时，烯烃的生成量最大且催化剂稳定性最好。Cai 等[15]的研究结果表明，SAPO-34 分子筛颗粒尺寸对丙烯的扩散影响比乙烯更显著，乙烯丙烯的扩散速率会随催化剂结焦量的增加而降低。所以，合成出适宜尺寸和形貌的 SAPO-34 成为提高催化剂寿命的重要途径之一。

本工作用四乙基溴化铵(TEABr)代替价格昂贵的 TEAOH，以 TEA&TEABr 双模板剂，通过水热法合成出纯相片状 SAPO-34，并以此为晶种，加入不同模板剂，通过晶种法[16–17]快速合成不同形貌 SAPO-34 分子筛。缩短了晶化时间，降低了 SAPO-34 的合成成本，并探讨了模板剂组成对合成样品的晶相结构、酸性和 MTO 催化活性。

1　实验

1.1　原料

实验所用试剂拟薄水铝石、硅溶胶、磷酸、四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四乙基溴化铵(TEABr)、三乙胺(TEA)和甲醇均为分析纯，由国药集团生产。去离子水为实验室自制。

1.2　SAPO-34 分子筛的制备

1.2.1　水热法合成 SAPO-34 晶种　　将拟薄水铝石溶于适量去离子水，在搅拌条件下依次逐滴加入磷酸、硅溶胶。充分搅拌加入适量模板剂，继续搅拌 4 h。将搅拌均匀的混合物转移至有四氟内衬的水热釜中，170 ℃晶化 84 h。所得固体产物用去离子水洗涤数次，80 ℃干燥 12 h，马弗炉中程序升温至 550 ℃焙烧 6 h，去除模板剂得到 T-1 和 T-2。

1.2.2　晶种法合成 SAPO-34 分子筛　　按照合成晶种的物料配比和加料顺序制备初始凝胶，加入晶种(T-1)0.39 倍质量的 SiO_2[16]继续搅拌 2 h。所得凝胶转移至水热釜中 190 ℃晶化 48 h。固体沉淀物经过滤、洗涤、干燥、焙烧等步骤与晶种合成过程相同。所制备粉末状样品经压片、粉碎、筛分，取粒径为 420~840 μm 的颗粒备用。改变模板剂组成得到样品分别标记为 TT-1、TT-2、TT-3，各样品的初始凝胶组成见表 1。

表 1　样品的初始凝胶组成

Table 1　Composition of initial gel of samples

Sample No.	Composition of initial gel	Mole ratio of composition
T-1	$SiO_2/Al_2O_3/P_2O_5$/TEA/TEABr/H_2O	0.15:0.80:1.00:1.80:1.50:50.00
T-2	$SiO_2/Al_2O_3/P_2O_5$/TEA/TEAOH/H_2O	0.15:0.80:1.00:1.80:1.50:50.00
TT-1	$SiO_2/Al_2O_3/P_2O_5$/TEA/TEABr/H_2O	0.15:0.80:1.00:1.80:1.50:50.00
TT-2	$SiO_2/Al_2O_3/P_2O_5/H_2O$	0.15:0.80:1.00:50.00
TT-3	$SiO_2/Al_2O_3/P_2O_5$/TEAOH/H_2O	0.15:0.80:1.00:1.80:50.00

TEA is triethylamine; TEABr is tetraethylammonium bromide; TEAOH is quaternary ammonium hydroxide.

1.3　分子筛的表征

X 射线粉末衍射(XRD)表征采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪。X 射线光源为 Cu 靶 K_α 射线(λ=0.154 18 nm)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描步长 0.02°，扫描范围 5°~50°。样品的相对结晶度用 2θ=9.6°、13.1°、16.2°、20.9°、25.2°和 30.8°处的峰面积之和与所选参照物(天津南化催化剂有限公司生产的 SAPO-34 分子筛)在相同衍射角度处的衍射峰面积之和的比值来表示。氨气程序升温脱附(NH_3-TPD)表征在 TL 5000-Ⅱ型多用吸附仪上进行，活化处理后的样品在 120 ℃脉冲吸附氨至饱和，然后以 10 ℃/min 的速率升温至 550 ℃，热导检测器(TCD)检测脱附的氨量。合成样品的形貌利用日本日立电子株式会社 SU8010 型冷场发射电子扫描电镜(SEM)进行分析。

1.4　MTO 活性评价

在实验室自制小型固定床反应器上进行样品的 MTO 活性评价实验。将粒径为 420~840 μm 的 SAPO-34 分子筛装入反应管中间位置，上下部分装入石英砂，并用石英棉堵住反应管口，接入反应装置。通入 N_2 至 0.2 MPa，对整个装置进行气密性检测。程序升温至 460 ℃，在氮气分压 0.2 MPa，空速 2 h^{-1} 下进行反应。反应产物用美国 Agilent 7890A 型气相色谱分析，SAPO-34 的 MTO 催化活性用甲醇

转化率和双烯(乙烯＋丙烯)选择性来表示。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 为合成样品的 XRD 谱。由图 1 可见，样品 T-1 和样品 T-2 的 XRD 谱在 2θ 为 9.6°、13.1°、16.2°、18°、20.9°、25.2°和 30.8°处出现了 SAPO-34 分子筛的典型特征峰，说明该样品为 SAPO-34 分子筛(JCPDS 47-0429)。但样品 T-1 的特征峰衍射强度较样品 T-2 弱，说明样品 T-1 的结晶度较差，衍射峰较宽也说明其晶体粒度较小。由于不同模板剂所产生的环境碱性不同[8]，导致铝在凝胶中存在形态不同，进入分子筛骨架的行为和能力有所差异，这些都对分子筛的结晶度和晶面生长产生影响[14]。在 2θ=13.1° 处，样品 T-1 的各衍射峰强度明显弱于样品 T-2，可能是晶体的某个晶面生长受到抑制造成的。以样品 T-1 为晶种，添加不同模板剂或无模板剂合成的样品 TT 系列的 XRD 谱表明，除 TEA 外分别添加 TEABr 和 TEAOH 的混合模板剂合成的样品 TT-1 和样品 TT-3 均与晶种 T-1 有相同的衍射峰，为纯相 SAPO-34 分子筛。而未加模板剂合成的样品 TT-2 则生成了未知晶状物，与对比卡比对，并未生成 SAPO 系列的物质，但有 $AlPO_4$ 存在，无模板剂对混合物进行结构导向，凝胶中的 Si 无法进入骨架中，Al 和 P 形成致密的晶状物将晶种包裹其中。

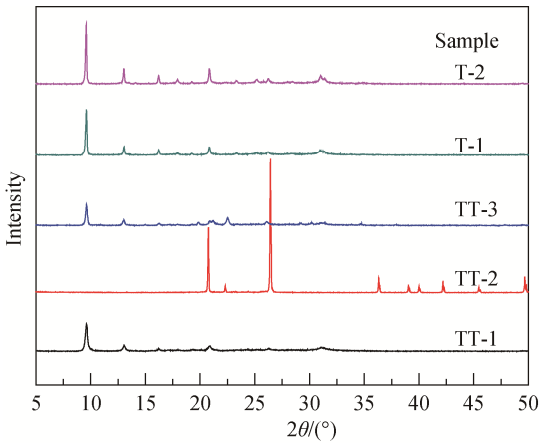


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized samples

表 2 为晶种和样品的结晶度和平均晶粒尺寸的分析结果。由表 2 可见，结晶度大小与晶体生长的完整度有关，晶体缺陷越少，结晶度越大，XRD 特征峰越尖锐。而且结晶度越高，样品的平均粒径越大。

2.2 形貌特征

图 2 为晶种及合成样品的 SEM 照片。由图 2 可见，晶种和样品的形貌可分为较规则的片状或立方体及不规则的片层堆积状。以 TEA 和 TEABr 混合物为模板剂合成晶种样品 T-1 是厚度约 0.1 μm 的不规则板层状结构。仅将样品 T-1 中的模板剂 TEABr 替换成 TEAOH，合成的样品 T-2 则是边长约 0.5~2.0 μm 的立方体。

表 2 样品的相对结晶度和平均晶粒尺寸

Table 2 Relative crystallinity and average particle size

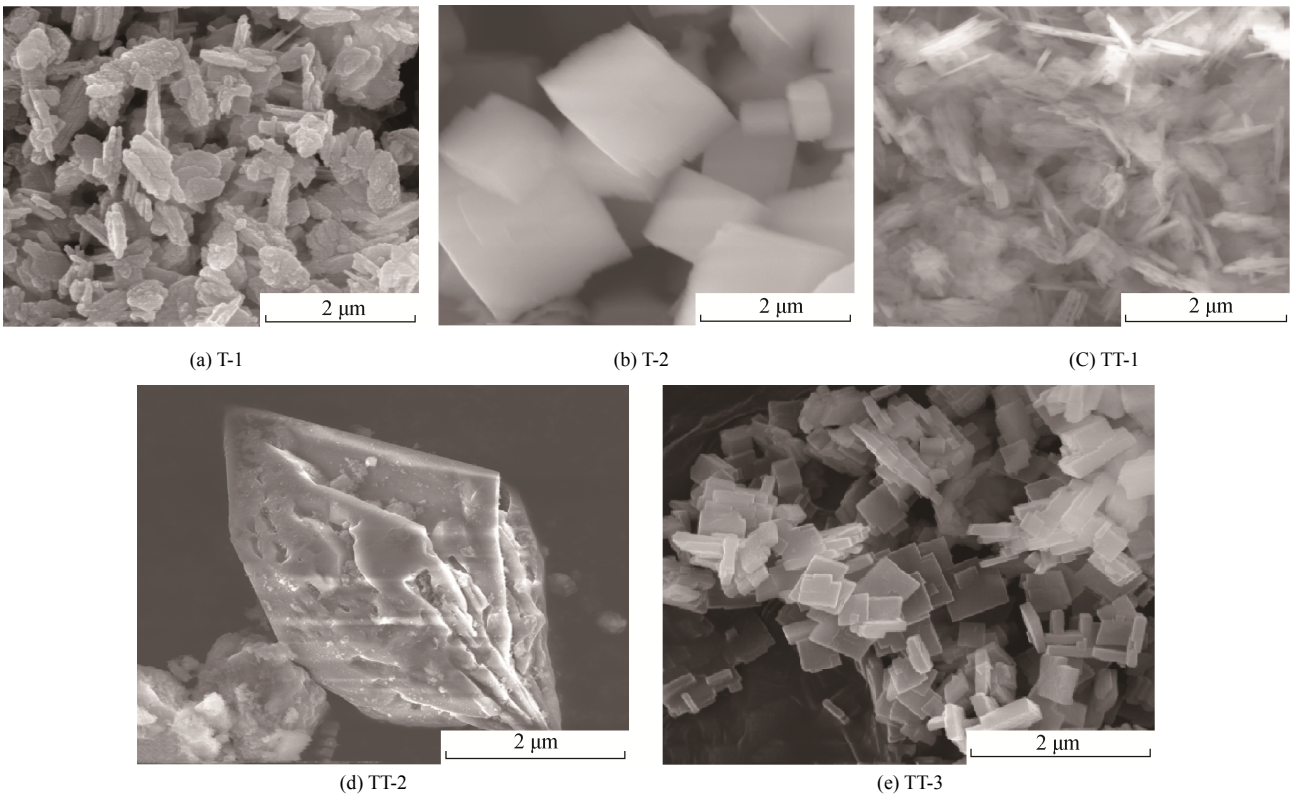
Sample No.	Relative crystallinity/%	Average particle size/nm
T-1	21.0	27.7
T-2	55.5	73.0
TT-1	62.0	36.6
TT-3	65.1	49.1

样品 TT-1 是厚度约 0.05 μm 的薄片，相较于样品 T-1 的粗糙表面，样品 TT-1 的表面更加光滑，且板层厚度变得更薄。样品 TT-2 为不规则致密结晶相，说明在无模板剂的条件下只添加晶种无法合成出 SAPO-34 分子筛。同样以样品 T-1 为晶种，仅使用 TEAOH 为模板剂时，合成的样品 TT-3 厚度为 0.1 μm，边长约为 0.5 μm，呈正方形板层状晶粒。与样品 TT-1 相比，样品 TT-3 的晶体形貌更为规则，晶粒大小更均匀，具有一定厚度。说明以 TEAOH 为模板剂合成的 SAPO-34 分子筛的形貌更倾向于晶型较完整的板层状，而以 TEA 和 TEABr 为混合模板剂合成出的是形状不规则的薄片状。这可能是由于 TEA 和 TEABr 混合模板剂产生的中性环境利于片层状 SAPO-34 的生成。比较合成样品 T-2 和样品 TT-3 的模板剂可知，仅以 TEAOH 为模板剂的强碱性溶液使硅溶胶的水解速率易于获得样品 TT-3 片层状 SAPO-34 分子筛。而在 TEA 和 TEAOH 混合模板剂的碱性条件下，硅溶胶的水解速率不利于板层状 SAPO-34 的生成，进一步表明硅溶胶在碱性条件下水解是制备片状 SAPO-34 分子筛的关键因素，可以抑制晶体在某一方向的生长[8]。

2.3 分子筛的酸性

图 3 为样品的 NH_3-TPD 图，4 个样品在 220 ℃左右的脱附峰，对应的是 SAPO-34 分子筛的弱酸中心。样品 T-2、样品 TT-1 和样品 TT-3 在 450 ℃左右的脱附峰，对应的是 SAPO-34 的强酸中心，而样品 T-1 的强酸中心的脱附峰向低温方向发生偏移，峰位在 370 ℃左右，且样品 T-1、样品 TT-1 和样品 TT-3 的强酸脱附峰较样品 T-2 明显减弱。一般来说，SAPO-34 的酸性来源于 Si 原子的同晶取代，晶化初期多发生 SMⅡ取代机制(即 Si 取代 P，骨架为

Si(4Al))，晶化后期多发生 SMⅢ取代(2Si 取代 Al 和 P)[18]。Popova 等[19]认为，SAPO-34 的弱酸酸性来自骨架中，这是由于 P 原子未连接到 AlO_4 四面体形成的 POH，POH 越多晶体框架结构缺陷越多。而强酸酸性则源于 Si 原子通过同晶取代形成的 SiOHAl 骨架结构。样品 T-1 的 2 个脱附峰最小，说明无论酸强度还是酸量都是 4 个样品中最小的。尤其是强酸部分，只有 1 个微弱的峰，这可能与晶化时间短、大部分 Si 原子未能进入骨架有关。样品 TT-1 与样品 TT-3 的酸强度和酸量大致相同，但均远大于样品 T-1 的酸强度和酸量，表明在以样品 T-1 为晶种进行二次晶化、晶体在晶种的基础上继续生长过程中不断出现缺陷，但进入骨架的 Si 原子增多。李晓峰等[20]的研究结果表明，SAPO-34 样品的颗粒尺寸越小其强酸量越低。



(a) T-1　(b) T-2　(C) TT-1

(d) TT-2　(e) TT-3

图 2　合成 SAPO-34 分子筛的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of synthesized SAPO-34 zeolite

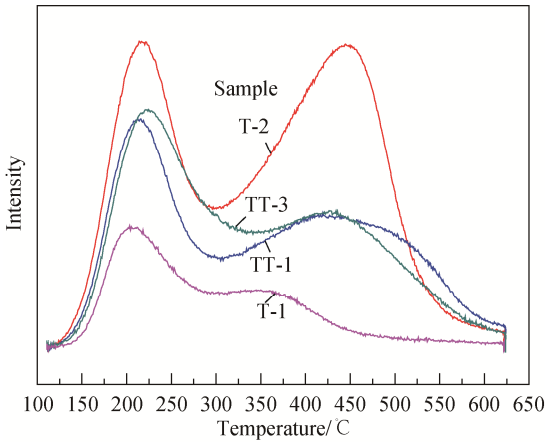


图 3　SAPO-34 的 NH_3-TPD 图

Fig. 3　NH_3-temperature programmed desorption diagram of SAPO-34

2.4　SAPO-34 分子筛的 MTO 反应活性

图 4 为不同样品上甲醇制烯烃反应中甲醇转化率随时间的变化关系。由图 4 可见，反应起始阶段，每个样品上的甲醇转化率均能达到 100%，230 min 后样品 T-2 的甲醇转化率开始降低。而样品 TT-1 和样品 TT-3 上甲醇转化率分别在 370 和 330 min 开始下降，说明催化剂的寿命由长到短的顺序为样品 TT-1＞样品 TT-3＞样品 T-2。依据样品的 MTO 活性实验结果，结合 SEM 和 NH_3-TPD 曲线进行分析，从样品的形貌来看，样品 T-2 的晶粒为立方体，而样品 TT-1 和样品 TT-3 为片层状或板层状。样品的颗粒尺寸由小到大顺序为样品 TT-1＞样品 TT-3＞样品 T-2，说明反应物在催化剂中扩散路径由长到短的顺序为样品 T-2＞样品 TT-3＞样品 TT-1。扩散路径越长，产物扩散阻力越大，越容易发生二次反应生成多环芳烃堵塞通道，使催化剂结焦失活[21–22]。另一方面，从 NH_3-TPD 曲线可以看出 T-2 的酸量和酸强度均略高于样品 TT-1 和样品 TT-3。据文献[20]

报道，酸性越强、酸密度越大，反应物与酸中心接触越多，反应越快，越容易结焦失活。而样品 TT-1 和样品 TT-3 较弱的酸强度有效地降低反应速率，减少积炭前驱体与酸中心的接触，进而抑制了二次反应生成烷烃、稠环芳烃等产物的机会，延长催化剂的寿命。这进一步表明小颗粒尺寸的 SAPO-34 的强酸量少、催化稳定性越好，与文献[20]研究结论相同。

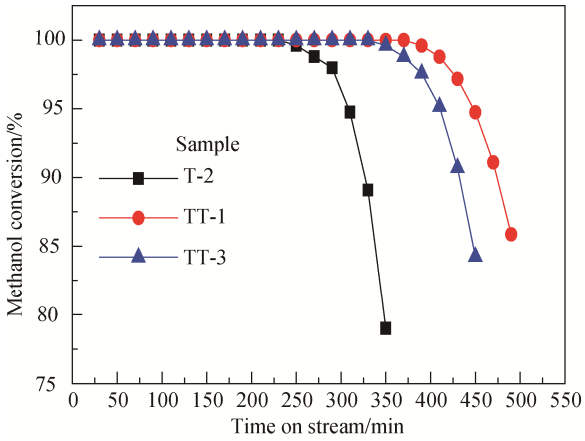


图 4 合成样品上的甲醇转化率

Fig. 4 Methanol conversion rate on synthesized samples

图 5 和表 3 为不同 SAPO-34 样品上 MTO 反应中乙烯和丙烯的选择性。由表 3 可见，样品 TT-3 的低碳烯烃选择性较高，可达到 84.9%，其次是样品 TT-1，样品 T-2 的双烯总选择性最低(82.2%)，而且其 $C_2^=$和 $C_3^=$的质量比最小，原因主要是样品 T-2 的酸强度和酸量都较大，适宜的酸强度和酸量有利于烯烃选择性，尤其是乙烯选择性的提高[24–25]。合成样品的 MTO 活性与文献[2]报道的结果相一致。Leonardo 等[1]研究表明甲醇脱水主要发生在催化剂弱酸位上，而 C_2 和 C_3 化合物的生成主要在强酸位，且多余的强酸位会使二次反应加剧，将部分低碳烯烃转化为烷烃和稠环芳烃，因此强酸酸位越多，低碳烯烃总选择性越小[23]。与样品 TT-3 相比，样品 TT-1 低碳烯烃的选择性略低，这也许与两者的晶体形貌有关。样品 TT-1 晶粒为薄片状，甲醇进入分子筛中反应生成中间体二甲醚，由于反应通道过短，二甲醚未完全反应就从孔道中溢出，导致在酸强度相差不多的情况下，样品 TT-1 的低碳烯烃总选择性略低于样品 TT-3。通过分析表 3 中 $C_2^=/C_3^=$和图 3 的 NH_3-TPD 曲线，可推测其比值与分子筛的强酸酸量有关，强酸酸量越少，$C_2^=$和 $C_3^=$的比值越大，即越有利于乙烯的生成。可见适宜的晶粒尺寸才能获得更好的 MTO 催化活性。

表 3 合成 SAPO-34 上低碳烯烃选择性

Table 3 Light olefins selectivity of synthesized SAPO-34

Sample No.	Mass fraction/%		
	C_2H_4	C_3H_6	$C_2^=+C_3^=$
TT-1	45.3	38.8	84.1
TT-3	46.3	38.6	84.9
T-2	39.6	42.3	82.2

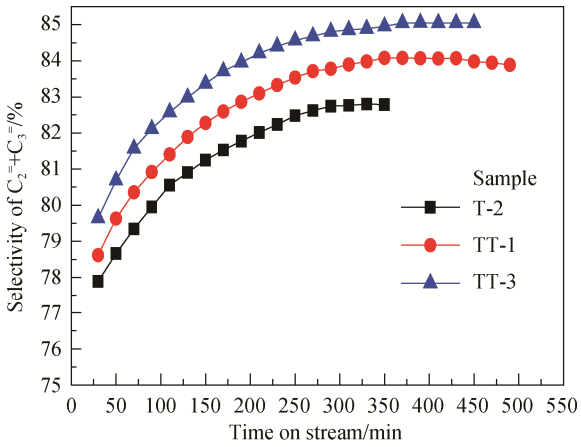


图 5 乙烯和丙烯的选择性

Fig. 5 Selectivity of ethylene and propylene

3 结论

以 TEA&TEABr 和 TEA&TEAOH 双模板剂，利用水热法晶化 84 h 分别得到片层状和立方块状 SAPO-34 分子筛。以片状分子筛为晶种添加不同模板剂，晶化 48 h 合成不同厚度层状的 SAPO-34 分子筛。当以 TEA&TEABr 为模板剂时，合成出厚度为 0.05 μm 的不规则片层状的纯相 SAPO-34 分子筛。以 TEAOH 为模板剂得到厚度为 0.1 μm、晶体结构更完整的板层状。无模板剂导向作用，未合成出 SAPO-34 分子筛。活性评价实验表明，板层状比片层状和立方块状 SAPO-34 的低碳烯烃的选择性略高，可达 84.9%，但片层状 SAPO-34 的稳定性略好，其单程反应寿命为 370 min。

参考文献:

[1] LEONARDO T, ALEXANDRE C L G, ALEXANDRE B G, et al. Methanol conversion over acid solid catalysts[J]. Catal Today, 2008, 133(15): 406–412.

[2] 李强, 刘佳佳, 李方倪, 等. 纳米级 SAPO-34 分子筛的制备及其在甲醇制烯烃反应中的应用进展[J]. 化学通报, 2019, 82(7): 585–589.
LI Qiang, LIU Jiajia, LI Fangni, et al. Chemistry (in Chinese), 2019, 82(7): 585–589.

[3] 孙启明. 高性能 SAPO-34 分子筛的合成及 MTO 催化反应性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
SUN Qiming. Syntheses of SAPO-34 zeolites with excellent MTO

performance (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2016.

[4] 郭智慧, 朱伟平, 孙琦, 等. 高性能甲醇制低碳烯烃催化剂 SAPO-34 分子筛的研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(3): 563–569.
GUO Zhihui, ZHU Weiping, SUN Qi, et al. Appl Chem Ind (in Chinese), 2018, 47(3): 563–569.

[5] 刘广宇, 田鹏, 刘中民. 用于甲醇制烯烃反应的 SAPO-34 分子筛改性研究[J]. 化学进展, 2010, 22(8): 1531–1537.
LIU Guangyu, TIAN Peng, LIU Zhongmin. Prog Chem (in Chinese), 2010, 22(8): 1531–1537.

[6] 崔杏雨, 王晶晶, 潘梦, 等. 多级 SAPO-34 的合成及其在甲醇制烯烃反应中的催化性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(2): 300–308.
CUI Xingyu, WANG Jingjing, PAN Meng, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2018, 34(2): 300–308.

[7] CHEN D, MOLJORD K, FUGLERUD T, et al. The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 29: 191–203.

[8] YANG H, LIU X H, LU G Z, et al. Synthesis of SAPO-34 nanoplates *via* hydrothermal method[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 225: 144–153.

[9] GAO B B, YANG M, QIAO Y Y, et al. A low-temperature approach to synthesize low-silica SAPO-34 nanocrystals and their application in the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction[J]. Catal Sci Technol, 2016, 20: 1–11.

[10] LIU Y L, WANG L Z, ZHANG J L, et al. A layered mesoporous SAPO-34 prepared by using as-synthesized SBA-15 as silica source[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2011, 145: 150–156.

[11] 朱洋洋. 晶种法合成 SAPO-34 分子筛及其甲醇制烯烃性能研究[D]. 青岛：中国石油大学(华东)，2017.
ZHU Yangyang. Preparation of SAPO-34 with seed method and its application in MTO (in Chinese, dissertation). Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017.

[12] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 不同模板剂合成 SAPO-34 分子筛的表征与热分解过程研究[J]. 化学物理学报, 2003, 16(6): 521–527.
LIU Hongxing, XIE Zaiku, ZHANG Chengfang, et al. Chin J Chem Phys (in Chinese), 2003, 16(6): 521–527.

[13] 石华, 耿玉侠, 马国栋, 等. 复合模板剂制备片状 SAPO-34 分子筛及催化 MTO 反应[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(5): 109–112.
SHI Hua, GENG Yuxia, MA Guodong, et al. Chem Ind Eng (in Chinese), 2015, 32(5): 109–112.

[14] CHEN D, MOLJORD K, FUGLERUD T, et al. The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 29: 191–203.

[15] CAI D L, CUI Y, JIA Z, et al. High-precision diffusion measurement of ethane and propane over SAPO-34 zeolites for methanol-to-olefin process[J]. Front Chem Sci Eng, 2018, 12(1): 77–82.

[16] DI C Y, LI X F, WANG P, et al. Green and efficient dry gel conversion synthesis of SAPO-34 catalyst with plate-like morphology[J]. Pet Sci, 2017, 14: 203–213.

[17] 田树勋, 岳国, 李艺, 等. 晶种参与合成 SAPO-34 分子筛[J]. 石油化工, 2009, 38(12): 1276–1280.
TIAN Shuxun, YUE Guo, LI Yi, et al. Petrochem Technol (in Chinese), 2009, 38(12): 1276–1280.

[18] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[19] POPOVA M, MINCHEV C, KANAZIREV V, et al. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium[J]. Appl Catal A: Gen, 1998, 169: 227–235.

[20] 李晓峰, 王平, 狄春雨, 等. 双头铵模板剂辅助合成板层状 SAPO-34 分子筛及 MTO 催化性能表征[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(6): 1099–1105.
LI Xiaofeng, WANG Ping, DI Chunyu, et al. Acta Petrol Sin: Pet Process Sect (in Chinese), 2016, 32(6): 1099–1105.

[21] DAI W L, WU G J, LI L D, et al. Mechanisms of the deactivation of SAPO-34 materials with different crystal sizes applied as MTO catalysts[J]. ACS Catal, 2013(3): 588–596.

[22] GUISNET M, COSTA L, RIBEIRO F R. Prevention of zeolite deactivation by coking[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 305(1–2): 69–83.

[23] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 硅源量和晶化时间对 SAPO-34 分子筛结构和性能的影响[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 240–245.
LIU Hongxing, XIE Zaiku, ZHANG Chengfang, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2003, 19(3): 240–245.

[24] 薛茹君, 陈春阳, 周敏, 等. 氮化改性的 SAPO-34 分子筛的 MTO 性能研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2013, 33(3): 30–38.
XUE Rujun, CHEN Chunyang, ZHOU Min. J Anhui Univ Sci Technol (in Chinese), 2013, 33(3): 30–38.

[25] WILSON S, BARGER P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 29: 117–126.