

## SSZ-13 和 RUB-50 分子筛上甲醇制烯烃的对比研究

李 鹏, 张维萍, 韩秀文, 包信和

中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

**摘要:** 对比研究了 SSZ-13 (CHA 拓扑结构) 和 RUB-50 (LEV 拓扑结构) 硅铝分子筛笼大小对甲醇制烯烃反应性能的影响, 并采用 X 射线衍射、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、固体核磁共振、热重和紫外-可见光谱等技术对催化剂的结构及反应后的碳物种进行了表征. 结果表明, 笼尺寸较大的 SSZ-13 分子筛在反应中的稳定性和产物丙烯选择性均较高; 而笼尺寸较小的 RUB-50 分子筛中乙烯的选择性较高. 酸洗可以除去分子筛中大部分非骨架 Al, 且在一定程度上改变了分子筛的酸性, 但没有显著改变产物中乙烯和丙烯的相对比例. 另外, 分子筛笼的大小决定了碳物种的体积, 较小笼径的分子筛上可能生成较多的乙烯. 因此, 用于甲醇制烯烃的分子筛笼径大小对调变产物中乙烯和丙烯选择性十分重要.

**关键词:** 甲醇; 烯烃; 乙烯; 丙烯; SSZ-13 分子筛; RUB-50 分子筛 笼尺寸

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## A Comparative Study of Methanol to Olefins over SSZ-13 and RUB-50 Zeolites

LI Peng, ZHANG Weiping\*, HAN Xiuwen, BAO Xinhe\*

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

**Abstract:** The effect of cage size on the catalytic performance of SSZ-13 with CHA structure and RUB-50 with LEV structure has been comparatively investigated in the methanol-to-olefin (MTO) reaction. The zeolite structure and coke deposit were characterized by X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, solid-state NMR, thermogravimetry and UV-Vis spectroscopy. It is found that SSZ-13 zeolite with larger cage size has better stability and higher propylene selectivity in the MTO reaction, while RUB-50 zeolite with smaller cage size has higher ethylene selectivity. Most of nonframework Al can be extracted, and the acidity is altered to some extent after the zeolites were washed with dilute acid. However, this would not obviously change the ratio of propylene to ethylene in the products. In addition, the volume of carbonaceous species is dependent on the zeolite cage size. More ethylene would be produced in the zeolite with smaller cage size. Thus, the zeolite cage size is very important in altering the ethylene and propylene selectivity in the MTO reaction.

**Key words:** methanol; olefin; ethylene; propylene; SSZ-13 zeolite; RUB-50 zeolite; cage size

随着近年来煤和天然气的地位在能源化工领域中的提升, 甲醇转化制烯烃 (MTO) 备受重视<sup>[1,2]</sup>. 乙烯和丙烯是基本的有机化工原料, 随着市场需求的变化, 如何适时调变乙烯和丙烯的产量是 MTO 反应中很有意义的研究内容. 大量早期 MTO 研究中目标产物是乙烯<sup>[3]</sup>. 例如, Ni-SAPO-34 分子筛可使甲醇转化率达 100%, 乙烯选择性为 90%<sup>[4,5]</sup>. 随着丙烯市场需求的增长, 甲醇制丙烯目前已成为研究热点; 该反应中除了要提高丙烯选择性外, 调变丙

烯对乙烯的比例也很重要. 涉及这方面研究工作的催化剂体系有 P 改性的 ZSM-5 和 ZSM-5/ZSM-11 共生分子筛<sup>[6-8]</sup>、F 改性的纳米 ZSM-5<sup>[9]</sup> 和介孔 ZSM-5 分子筛<sup>[10,11]</sup>等. 通过调节 ZSM-5 分子筛的酸性及改变扩散性能, 可提高产物中丙烯对乙烯的比例. 在 MTO 反应机理的研究中, Song 等<sup>[12]</sup>认为, 乙烯和丙烯相对比例的调变与碳池中甲苯侧链的甲基数有关. 而笼基分子筛被认为是较好的 MTO 反应催化剂, 反应活性物种碳池一般是在分子筛笼中

收稿日期: 2010-09-07. 接收日期: 2010-10-13.

联系人: 张维萍. Tel: (0411)84379976; E-mail: wpzhang@dicp.ac.cn

包信和. Tel: (0411)84686637; E-mail: xhbao@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623507).

形成的. 基于此, 改变分子筛笼的尺寸可调控产物中乙烯和丙烯的比例. 有关笼尺寸对 MTO 反应中烯烃选择性影响的报道较少. 因此, 本文选取了两种孔口尺寸相近而笼大小不同的 SSZ-13 (笼尺寸  $0.67 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm}$ ) 和 RUB-50 (笼尺寸  $0.63 \text{ nm} \times 0.73 \text{ nm}$ ) 分子筛, 通过酸洗, 以减少非骨架 Al 对笼尺寸的修饰, 对比研究了分子筛笼大小对其催化 MTO 反应性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

NaRUB-50 (Si/Al = 13.3) 和 NaSSZ-13 (Si/Al = 13.2) 分子筛由德国 BASF 公司提供. NaRUB-50 分子筛的合成方法参照文献[13]. Na 型分子筛经如下铵交换过程制备成 H 型分子筛: 将 1.0 g 分子筛与 10 ml 硝酸铵溶液 (0.4 mol/L) 充分混合均匀, 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  回流 2 h, 连续交换 2 次, 过滤洗涤烘干后, 在  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 3 h. 酸处理过程如下: 配制 5 ml 稀盐酸溶液 (0.05 mol/L), 与 0.5 g 分子筛充分混合, 室温下磁力搅拌 12 h 后, 过滤、洗涤、烘干. SSZ-13 和 RUB-50 酸洗处理后的样品分别标记为 SSZ-13-wash 和 RUB-50-wash.

### 1.2 催化剂的表征

样品的晶相结构在 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪上测定, Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 200 mA, 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ , 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ .  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验于  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  下在 Quantachrome ASAP 2000 型吸附仪上进行, 测试前样品在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  脱水 10 h. 比表面积采用多点 BET 方法计算, 总孔体积在  $p/p_0 = 0.99$  下计算获得.

固体核磁共振 (NMR) 实验在 Varian Infinity-plus-400 型核磁共振谱仪上进行.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱在共振频率 104.3 MHz 下采集, 转速 10 kHz, 累加 1 024 次, 采用  $\pi/4$  脉冲 ( $1.8 \mu\text{s}$ ), 驰豫延迟 2 s, 化学位移以 1% 硝酸铝水溶液为参考外标.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱在共振频率 79.4 MHz 下采集, 转速 4 kHz, 化学位移以硅丙磺酸钠 (DSS) 为参考外标, 累加 1 024 次, 采用  $\pi/4$  脉冲 ( $2.15 \mu\text{s}$ ) 和驰豫延迟 4 s.  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱测试前, 所有样品于  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  和 1 mPa 真空下脱水 20 h, 在共振频率 399.9 MHz 下采集, 驰豫延迟 4 s, 累加 80 次, 转速 10 kHz, 化学位移以 DSS 为参

考外标.

热重 (TG) 实验在 Perkin-Elmer 1700 型分析仪上进行. 样品用量 10 mg, 升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气流量  $100 \text{ ml}/\text{min}$ , 温度范围从室温到  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  之前的失重峰为物理吸附的水, 而  $250 \text{ }^\circ\text{C} \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$  的失重为积炭的燃烧过程, 以此为基础计算积炭含量.

紫外-可见 (UV-Vis) 光谱表征积炭样品的过程参照文献[14]. 谱图在 Jasco V-550 型紫外光谱仪上采集, 波长范围  $190 \sim 800 \text{ nm}$ , 扫描速率  $200 \text{ nm}/\text{min}$ .

### 1.3 催化剂的评价

甲醇转化反应在常压微型固定床反应器中进行, 反应温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 催化剂装填量 60 mg. 甲醇从鼓泡器中用  $\text{N}_2$  夹带的方式进料, 鼓泡器温度设定在  $26.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 甲醇的质量空速  $2 \text{ h}^{-1}$ . 每次反应前, 催化剂在  $\text{N}_2$  氛围下于  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  活化 1 h, 然后降至指定温度通入甲醇进行反应. 产物组成由 HP 6890 型色谱在线检测, 采用 FID 检测器和 HP-PLOT Q 色谱柱 (30 m).

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 和 $\text{N}_2$ 吸附-脱附结果

图 1 是两种 H 型分子筛样品在酸洗前后的 XRD 谱. 与标准谱图对照表明, SSZ-13 和 RUB-50 分子筛分别具有典型的 CHA 和 LEV 拓扑结构. 酸处理后两种分子筛的衍射峰强度有所下降, 但其拓扑结构没有改变.

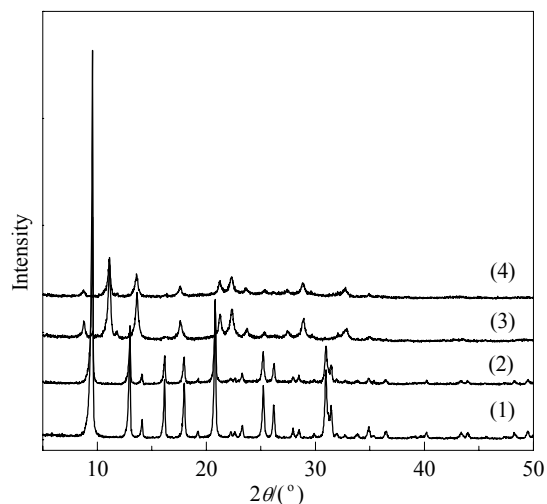


图 1 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛样品的 XRD 谱  
Fig. 1. XRD patterns of SSZ-13 (1), SSZ-13-wash (2), RUB-50 (3), and RUB-50-wash (4).

表 1 为各样品的结构性质. 可以看出, 酸洗后, SSZ-13 的比表面积有增加, 而 RUB-50 的略有下降, 但总孔体积在酸洗前后没有明显的变化. 这表明酸洗没有破坏两种分子筛的基本孔道结构, 仍保持其拓扑结构.

表 1 分子筛样品的比表面积、孔体积和硅铝比以及反应 2 h 后的积炭含量

Table 1 BET surface areas, pore volumes, Si/Al ratios of fresh zeolite samples and coke contents of spent zeolite samples after reaction for 2 h

| Sample      | $A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$ | Pore volume<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Si/Al <sup>a</sup> | Coke content <sup>b</sup><br>(%) |
|-------------|--|---|--------------------|----------------------------------|
| SSZ-13      | 746                                    | 0.46                                      | 21                 | 22.2                             |
| SSZ-13-wash | 837                                    | 0.47                                      | 23                 | 21.4                             |
| RUB-50      | 667                                    | 0.55                                      | 17                 | 21.5                             |
| RUB-50-wash | 617                                    | 0.49                                      | 23                 | 21.1                             |

<sup>a</sup>Calculated from  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.

<sup>b</sup>Calculated from TG profiles.

## 2.2 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 结果

图 2 为各样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱. 其中  $\delta = 54\sim 59$  处的谱峰归属为四配位的骨架 Al;  $\delta = 0$  左右的谱峰归属为六配位的非骨架 Al<sup>[15]</sup>. 可以看出, SSZ-13 和 RUB-50 分子筛中 Al 的配位状态主要以四配位为主, 但仍有少量的六配位 Al 存在. 为了防止非骨架 Al 对分子筛孔道和笼的堵塞, 我们对其进行了酸洗. 由图可见, 酸洗后,  $\delta = 0$  处的谱峰强度明显降低, 表明样品中非骨架 Al 的含量明显减少, 其对 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛笼尺寸的影响也降到

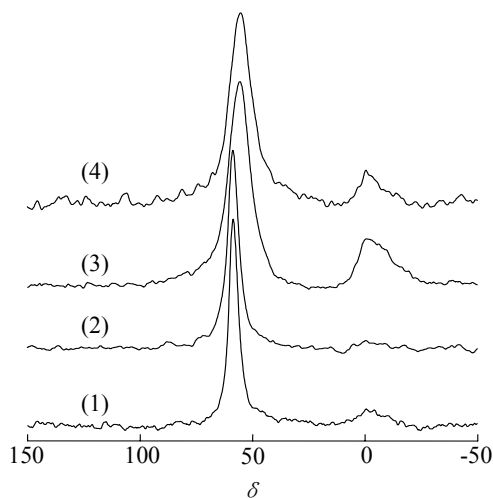


图 2 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛样品的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱  
Fig. 2.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of SSZ-13 (1), SSZ-13-wash (2), RUB-50 (3), and RUB-50-wash (4).

了最低.

## 2.3 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR 结果

图 3 是 SSZ-13 和 RUB-50 样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱. 由图可见, SSZ-13 分子筛上位于  $\delta = -114$  和  $-111$  处谱峰归属为分子筛上结晶学不等价的  $\text{Q}^4$  位, 即分辨出二个  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  基团的共振峰;  $\delta = -105$  处谱峰归属为  $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$  位,  $\delta = -101$  处谱峰归属为硅羟基  $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ <sup>[15]</sup>. 而 RUB-50 分子筛上,  $\text{Q}^4$  位分别位于  $\delta = -115$  和  $-109$ <sup>[13]</sup>,  $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$  和  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  谱峰的位置分别位于  $\delta = -103$  和  $-99$ . 根据 Loewenstein 规则, 在晶格中不存在 Al-O-Al 结构, 由  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱拟合可得分子筛的骨架 Si/Al 比<sup>[16]</sup>. 由表 1 可见, 酸洗后, SSZ-13 骨架 Si/Al 比略有增加. 而 RUB-50 分子筛的 Si/Al 比明显增加. 这表明酸洗除了洗掉非骨架 Al 外, 也不可避免地洗掉了 RUB-50 分子筛上的部分骨架 Al, 而 SSZ-13 分子筛上的骨架 Al 含量变化不大. 这可能是由于两种不同结构的分子筛上骨架 Al 的位置和

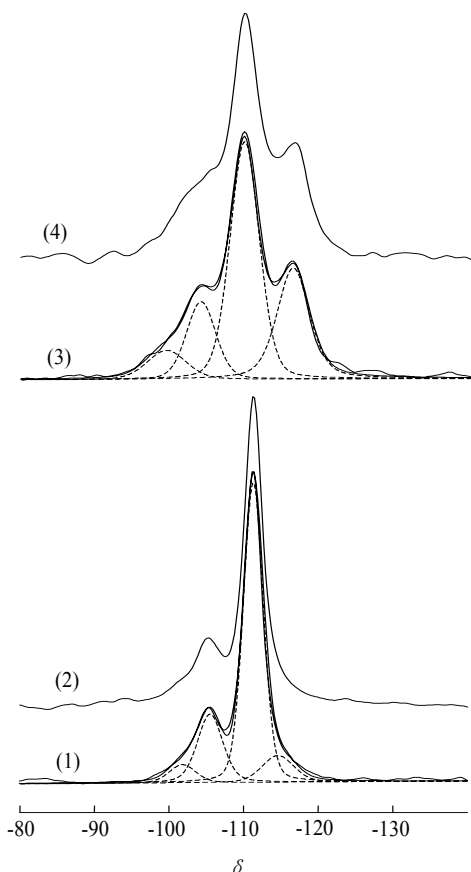


图 3 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱  
Fig. 3.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of SSZ-13 (1), SSZ-13-wash (2), RUB-50 (3), and RUB-50-wash (4).

稳定性不同, 因而导致酸洗后骨架 Si/Al 比有所差别.

## 2.4 $^1\text{H}$ MAS NMR 结果

高分辨  $^1\text{H}$  MAS NMR 是检测分子筛酸性强有力的工具. 图 4 是样品的  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱.  $\delta = 1.8$  处信号归属为硅羟基;  $\delta = 2.4$  处谱峰归属为非骨架 Al 羟基; 而桥羟基即 Brønsted 酸位于  $\delta = 4.0$  处<sup>[15,17]</sup>. 由图 4 可见, 酸洗后 RUB-50 分子筛样品中位于  $\delta = 4.0$  处谱峰的强度明显降低, 而酸洗后 SSZ-13 分子筛 Brønsted 酸位并没有明显的变化. 这表明酸洗过程减少了 RUB-50 的 Brønsted 酸位, 对其酸中心产生了影响. 结合图 3 可知, 这可能是酸洗造成骨架 Al 的减少所致.

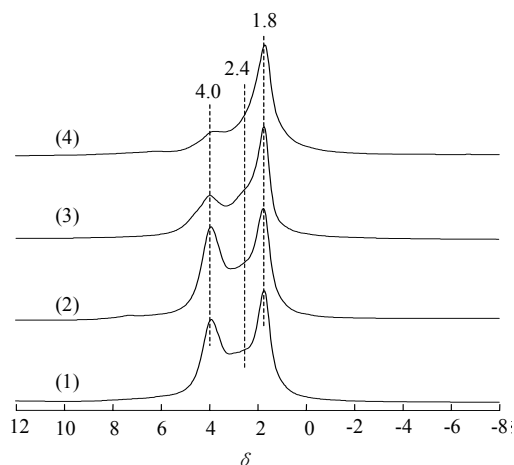


图 4 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛样品的  $^1\text{H}$  MAS NMR 谱  
Fig. 4.  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of SSZ-13 (1), SSZ-13-wash (2), RUB-50 (3), and RUB-50-wash (4).

## 2.5 MTO 反应性能

图 5 是 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛上 MTO 反应性能. 二甲醚 (DME) 作为产物计入选择性的计算中. 由图 5(a) 可见, 在  $400^\circ\text{C}$  反应 2 h 内所有分子筛样品上甲醇转化率保持在 95% 以上; 随着反应时间的延长, 甲醇转化率均有下降. 酸洗 SSZ-13 分子筛上甲醇转化率在 4 h 内没有明显下降; 然而, RUB-50 比 SSZ-13 失活更快, 催化剂稳定性较差. 通过比较酸洗前 SSZ-13 和 RUB-50 上甲醇转化率可以看出, 笼大的 SSZ-13 分子筛的稳定性要好于笼小的 RUB-50 分子筛. 这可能是由于 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛上的 Brønsted 酸含量不同所致. 酸洗后 SSZ-13 分子筛的稳定性较高, 可能是酸洗洗掉

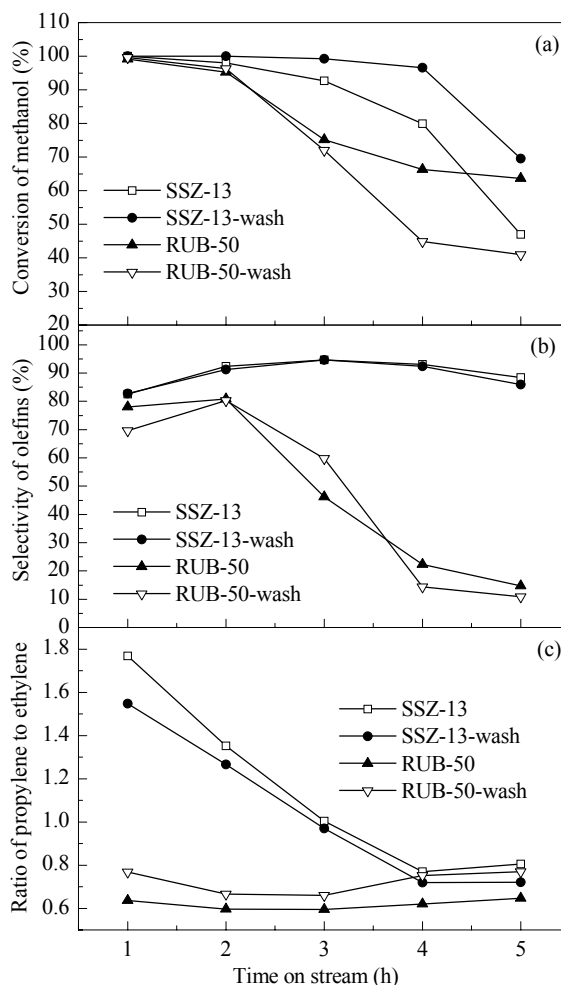


图 5 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛对 MTO 反应的催化性能  
Fig. 5. Catalytic performances of SSZ-13 and RUB-50 zeolites for methanol-to-olefin (MTO) reaction. (a) Methanol conversion; (b) Olefin selectivity; (c) Ratio of propylene to ethylene. Reaction conditions: WHSV(MeOH) =  $2\text{ h}^{-1}$ , catalyst 60 mg,  $\theta = 400^\circ\text{C}$ .

了非骨架 Al, 使分子筛的笼和孔道更加畅通, 因而稳定性提高. 而酸洗后 RUB-50 分子筛的稳定性却下降, 可能是酸洗过程破坏了 RUB-50 分子筛的部分 Brønsted 酸中心, 从而进一步加快了催化剂的失活. 这一点可由图 4 得到证实.

图 5(b) 为 MTO 反应中产物烯烃 (乙烯, 丙烯和丁烯) 的选择性. 可以看出, 酸洗对烯烃选择性的影响并不明显. 笼较大的 SSZ-13 分子筛上烯烃选择性在反应 3 h 达到 92%, 且较为稳定; 而笼较小的 RUB-50 分子筛上烯烃选择性从反应 2 h 的 80% 开始随着反应的延长而快速下降, 此时产物中开始生成大量的 DME (图中未列出).

图 5(c) 是丙烯对乙烯的比例随着反应时间的

变化. 可以看出, 在反应初始的 3 h 内, SSZ-13 分子筛上丙烯对乙烯的比例大于 1, 即丙烯的生成量大于乙烯; 反应 3 h 后乙烯的生成量大于丙烯. 笼较小的 RUB-50 分子筛, 在 5 h 的反应时间内, 丙烯对乙烯的比例始终小于 1. 这说明乙烯是 RUB-50 分子筛上的主要烯烃产物.

SSZ-13 和 RUB-50 分子筛上反应 2 h 内甲醇转化率在 95% 以上, 产物烯烃选择性在 80% 以上. 这说明催化剂处于工作状态, 并没有进入失活阶段; 从催化剂没有失活的反应数据可以看出 SSZ-13 和 RUB-50 上丙烯和乙烯相对比例的差别 (见图 5(c)). 此时, SSZ-13 分子筛上, 乙烯选择性为 35%, 丙烯选择性为 47%; 而 RUB-50 分子筛上的分别为 44% 和 26%. 酸洗后的样品在 2 h 的反应时间内, 丙烯对乙烯的比例变化并不十分显著, 仍然是 SSZ-13 分子筛上生成的丙烯多于乙烯, 而 RUB-50 分子筛上生成的乙烯多于丙烯. 随着反应时间的进行, 酸洗前后的 SSZ-13 上丙烯对乙烯的比例开始下降, 积炭对孔口的影响越来越明显, 使得乙烯的选择性显著提高. 4 h 时, SSZ-13 和 RUB-50 上丙烯对乙烯的比例较为接近. 这已经是催化剂的失活阶段, 除了分子筛笼径大小外, 积炭对孔口也可能有影响, 此时的数据不能完全反映出笼径大小对烯烃选择性的影响. 为了进一步研究分子筛笼尺寸对 MTO 反应产物选择性的影响, 我们选取反应 2 h 后没有失活的样品进行了 TG 和 UV-Vis 表征.

## 2.6 反应后样品的 TG 分析

由 TG 曲线算得反应后样品的积炭含量见表 1. 反应 2 h 后 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛上的积炭含量非常接近 (21%~22%). 图 6 为各样品的 DTG 曲线. 由图可见, SSZ-13 上的积炭失重变化速率最大值的温度约为 578°C, 而 RUB-50 上的约为 540°C. 这表明笼较大的 SSZ-13 上更多的是贫氢的积炭物种, 故高温区的失重变化更显著; 而笼较小的 RUB-50 分子筛上更多的是富氢的积炭物种. 尽管反应 2 h 后 SSZ-13 和 RUB-50 上的积炭含量接近, 但积炭物种略有不同. 这可能是由分子筛结构中笼的大小不同决定的.

## 2.7 反应后样品的 UV-Vis 谱

按照文献[14]方法, 反应 2 h 后分子筛样品用 40% 氢氟酸溶解其骨架后用  $\text{CCl}_4$  萃取积炭物种, 然

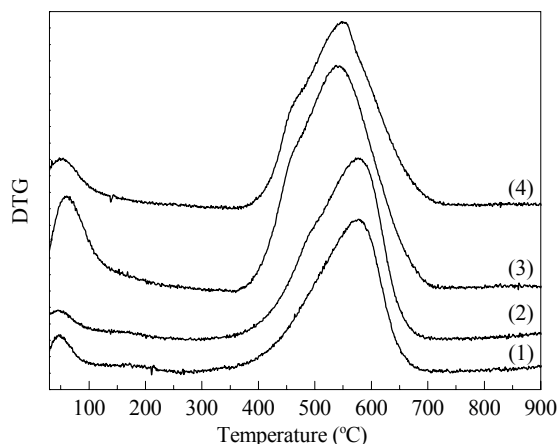


图 6 反应 2 h 后 SSZ-13 和 RUB-50 分子筛样品的 DTG 曲线

Fig. 6. DTG curves of SSZ-13 (1), SSZ-13-wash (2), RUB-50 (3), and RUB-50-wash (4) after reaction for 2 h.

后测定其 UV-Vis 光谱, 结果见图 7.  $\lambda = 260\sim 300\text{ nm}$  间的紫外吸收峰可归属为苯或萘上芳环的共轭双键的吸收谱带,  $\lambda = 300\sim 400\text{ nm}$  间的吸收谱带可归属为 3 个芳环积炭物种上共轭双键吸收,  $\lambda > 400\text{ nm}$  的吸收峰可归属为 4 个以上芳环积炭物种的共轭双键吸收峰<sup>[14]</sup>. 由图 7 可见, 4 个样品在  $\lambda = 290\sim 300\text{ nm}$  有吸收谱带, 可以认为积炭中存在苯或者萘物种. 在  $\lambda = 300\sim 400\text{ nm}$  范围内, 4 个样品的吸收谱带有所不同. SSZ-13 分子筛样品上出现  $\lambda = 333, 355$  和  $385\text{ nm}$  三个吸收峰, 而 RUB-50 分子筛样品只有一个  $\lambda \approx 355\text{ nm}$  的吸收峰. 这表明笼较大的 SSZ-13 分子筛上在反应 2 h 后有更多的不同种类的 3 个芳环的积炭物种, 而笼较小的 RUB-50 上由于空间限制, 3

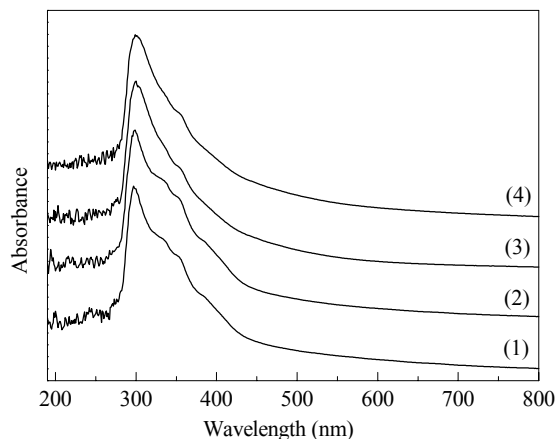


图 7 MTO 反应 2 h 后各分子筛样品的 UV-Vis 谱

Fig. 7. UV-Vis spectra of SSZ-13 (1), SSZ-13-wash (2), RUB-50 (3), and RUB-50-wash (4) after reaction for 2 h.

个芳环的积炭物种较少。

CHA 和 LEV 两种分子筛 (都是八元环小孔分子筛) 的孔口大小接近, 而其笼尺寸有差别。<sup>1</sup>H MAS NMR 谱表明, 两种分子筛上 Brönsted 酸量略有不同, 但 Brönsted 酸含量不是影响笼基小孔分子筛上 MTO 反应中低碳烯烃选择性的主要原因<sup>[18]</sup>。由图 4 可知, 酸洗也在一定程度上改变了分子筛的酸性, 尽管产物中丙烯和乙烯的相对比例略有变化, 但依然是 SSZ-13 上生成丙烯较多, RUB-50 上生成乙烯较多。这说明酸性对烯烃选择性的影响并不明显。而且我们选择的两种分子筛粒度相似, 不存在多级孔。在排除了以上因素的影响以及分子筛孔口大小相似的情况下, 比较笼的大小对 MTO 反应产物中烯烃选择性的影响是合理的。由 MTO 反应结果可知, 笼较大的 SSZ-13 分子筛上生成丙烯较多, 而笼较小的 RUB-50 分子筛上生成乙烯较多。这表明乙烯和丙烯的选择性在不同结构的分子筛上是不同的, 分子筛的笼尺寸大小改变了乙烯和丙烯的相对比例。反应 2 h 后, 甲醇转化率超过 95%; 这时既不是 MTO 反应的诱导期, 也没有进入催化剂的失活阶段, 烯烃选择性的差别并不是由积炭对孔口的影响造成的。DTG 和 UV-Vis 表征结果说明, 不同笼结构的分子筛上碳物种是不同的。Song 等<sup>[12]</sup>提出乙烯和丙烯的生成与碳物种中甲苯上侧链的甲基数有关。在随后的研究中他们采用瓶中造船的方法用 PH<sub>3</sub> 修饰 CHA 笼, 发现尺寸变小的 CHA 笼在 MTO 反应中乙烯的选择性显著提高<sup>[19]</sup>。我们的研究也发现, 比 CHA 笼尺寸小的 LEV 笼, 由于笼的大小本身限制了碳物种的体积, 有可能改变了通过芳环侧链反应得到乙烯和丙烯的相对比例, 较小笼径的分子筛上生成较多的乙烯。因此, 小孔硅铝分子筛中笼径大小是影响 MTO 反应中乙烯和丙烯相对含量的一个重要因素。

### 3 结论

孔口尺寸相近而笼径尺寸不同的 SSZ-13 和 RUB-50 硅铝分子筛上 MTO 反应性能明显不同: 笼较大的 SSZ-13 分子筛的稳定性好于笼较小的 RUB-50 分子筛, 并且前者生成的丙烯较多, 后者生

成的乙烯较多。酸洗后除去了分子筛中大部分的非骨架 Al, 也在一定程度上改变了分子筛酸性, 但依然是 SSZ-13 上生成丙烯多, RUB-50 上生成乙烯多。反应后样品表征结果说明, 分子筛笼的大小决定了碳物种的体积, 较小笼径的分子筛上可能生成较多的乙烯。因此, 小孔硅铝分子筛中笼径的大小可改变 MTO 反应中乙烯和丙烯选择性。

致谢: 感谢德国 BASF 化学公司的 Ulrich Müller 博士和 Bilge Yilmaz 博士提供的分子筛样品。

### 参 考 文 献

- 1 Stocker M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**: 3
- 2 Keil F J. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**: 49
- 3 Liu Z M, Liang J. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1999, **4**: 80
- 4 Inui T, Phatanasri S, Matsuda H. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1990: 205
- 5 Inoue M, Dhupatemiya P, Phatanasri S, Inui T. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **28**: 19
- 6 Zhao T S, Takemoto T, Tsubaki N. *Catal Commun*, 2006, **7**: 647
- 7 Liu J, Zhang C X, Shen Z H, Hua W M, Tang Y, Shen W, Yue Y H, Xu H L. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1506
- 8 Li P, Zhang W P, Han X W, Bao X H. *Catal Lett*, 2010, **134**: 124
- 9 郭强胜, 毛东森, 劳嫣萍, 卢冠忠. 催化学报 (Guo Q Sh, Mao D S, Lao Y P, Lu G Zh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1248
- 10 Mei C S, Wen P Y, Liu Z C, Liu H X, Wang Y D, Yang W M, Xie Z K, Hua W M, Gao Z. *J Catal*, 2008, **258**: 243
- 11 Sun C, Du J M, Liu J, Yang Y S, Ren N, Shen W, Xu H L, Tang Y. *Chem Commun*, 2010, **46**: 2671
- 12 Song W G, Fu H, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 4749
- 13 Yamamoto K, Ikeda T, Onodera M, Muramatsu A, Mizukami F, Wang Y, Gies H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **128**: 150
- 14 Park J W, Lee J Y, Kim K S, Hong S B, Seo G. *Appl Catal A*, 2008, **339**: 36
- 15 Li X J, Zhang W P, Liu S L, Xu L Y, Han X W, Bao X H. *J Catal*, 2007, **250**: 55
- 16 Fyfe C A, Feng Y, Grondey H, Kokotailo G T, Gies H. *Chem Rev*, 1991, **91**: 1525
- 17 刘勇, 张维萍, 谢素娟, 徐龙伢, 韩秀文, 包信和. 催化学报 (Liu Y, Zhang W P, Xie S J, Xu L Y, Han X W, Bao X H. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 119
- 18 Zhu Q J, Kondo J N, Ohnuma R, Kubota Y, Yamaguchi M, Tatsumi T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **112**: 153
- 19 Song W G, Haw J F. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 892