

# SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛上吸附甲醇的 TPSR-MS 研究

杜爱萍<sup>1,2</sup>, 许 磊<sup>1</sup>, 张大治<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1</sup>, 王公慰<sup>1</sup>

(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 100039)

**摘要:** 采用程序升温表面反应-质谱(TPSR-MS)和程序升温脱附(TPD)技术考察了 SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛表面的酸性与其催化甲醇转化为低碳烯烃性能的关系。结果表明, SAPO 分子筛表面存在两种活性中心, 这两种活性中心与分子筛表面不同的酸性中心相对应。表面吸附的甲醇在不同强度的酸性中心上进行不同的反应, 在弱酸中心上主要进行甲醇脱水生成二甲醚的反应, 在强酸中心上主要进行二甲醚进一步转化为低碳烯烃的反应。同时, 探讨了 SAPO 分子筛表面的酸强度对低碳烯烃生成温度的影响。

**关键词:** SAPO 分子筛, 甲醇, 吸附, 低碳烯烃, 程序升温表面反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

## TPSR-MS Study of Adsorbed Methanol over SAPO-34 and SAPO-44 Molecular Sieves

DU Aiping<sup>1,2</sup>, XU Lei<sup>1</sup>, ZHANG Dazhi<sup>1,2</sup>, LIU Zhongmin<sup>1\*</sup>, WANG Gongwei<sup>1</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Temperature-programmed surface reaction-mass spectrometry (TPSR-MS) and temperature-programmed desorption (TPD) techniques were used to study the relationship between the catalytic activity of SAPO-34 and SAPO-44 molecular sieves for methanol to olefin (MTO) reaction and their acidity. The result showed that there were two kinds of active sites on SAPO-34 and SAPO-44 molecular sieves, which were corresponding to the acidic sites with different strength on the molecular sieves. The adsorbed methanol underwent different reactions on different acidic sites. Methanol converted to dimethyl ether on the weak acidic sites, and light olefins were formed mainly from the adsorbed dimethyl ether on the strong acidic sites. The effect of the acid site strength on the light olefin formation temperature was also elucidated.

**Key words:** SAPO molecular sieve, methanol, adsorption, light olefin, temperature-programmed surface reaction

1984 年, UCC 公司开发了 SAPO-*n* 系列分子筛<sup>[1]</sup>, 其中 SAPO-34 具有由八元环构成的椭球形笼和三维孔道结构, 属类菱沸石结构。SAPO-34 分子筛因其独特的小孔结构(孔直径为 0.43 nm)、中等强度的酸性、良好的水热稳定性以及在催化甲醇制低碳烯烃(MTO)反应中表现出来的比 ZSM-5 型沸石分子筛更优良的催化性能<sup>[2]</sup>而备受关注。SAPO-44 分子筛具有与 SAPO-34 相同的 CHA 结构, 因而

它在 MTO 反应中也表现出较好的催化性能。

尽管人们对 MTO 反应已做了大量研究<sup>[3,4]</sup>, 但对反应过程中诸如初始 C-C 键的形成、酸性中心的结构与作用和择形作用的实质等问题仍未探明。本文采用程序升温表面反应-质谱(TPSR-MS)技术考察了 SAPO-34 及 SAPO-44 分子筛表面的酸性与其催化甲醇转化为低碳烯烃性能的关系, 探讨了分子筛表面的酸强度对低碳烯烃生成温度的影响。

收稿日期: 2003-11-10。第一作者: 杜爱萍, 女, 1978 年生, 硕士研究生。

联系人: 刘中民。Tel: (0411)84685510; E-mail: zml@dicp.ac.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的制备

分子筛合成所用的原料为假勃姆石 (72.2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 抚顺石油三厂), 磷酸 (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 沈阳市联邦试剂厂), 硅溶胶 (25%  $\text{SiO}_2$ , 上海试剂二厂), 去离子水, 三乙胺 ( $\text{Et}_3\text{N}$ , 辽宁医药经贸公司试剂厂) 和 环己胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ , 天津市博迪化工有限公司)。

制备 SAPO-34 分子筛所用的原料配比为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{Et}_3\text{N}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.2 : 1.3 : 50$ , 在搅拌的条件下, 将上述原料按一定顺序混合, 充分搅拌成凝胶, 装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 密闭加热至 200, 在自生压力下, 恒温晶化 17 h, 待晶化完全后, 固体产物经离心分离, 用去离子水洗涤至中性, 在 120 干燥后于 550 焙烧 3~5 h, 即得 SAPO-34 分子筛; 采用同样的方法制备 SAPO-44 分子筛, 所用的原料配比为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.6 : 1.2 : 40$ , 恒温晶化时间为 96 h。

### 1.2 分子筛的表征

分子筛样品的 XRD 测试在日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪上进行。NH<sub>3</sub>-TPD 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD 实验在自建的装置上进行。将 0.2 g 催化剂在 He 气氛中于 650 活化 30 min, 然后降温至 100, He 气吹扫 30 min, 吸附 NH<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 至饱和, 再用 He 气吹扫 30 min 后开始程序升温脱附反应, 线性升温至 650, 升温速率为 20 /min, 脱附产物采用热导池检测。

TPSR-MS 实验在 Micromeritics Autochem 2910 型化学吸附仪上进行。以 He 气作为载气, 催化剂在 50 吸附甲醇至饱和, He 气吹扫 30 min 后开始程序升温表面反应, 线性升温至 650, 升温速率为 10 /min, 用 Omnistar 300 型质谱仪在线检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子筛的 XRD 结果

图 1 为分子筛样品的 XRD 谱。可以看出, 样品分别具有 SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛晶体的特征衍射峰<sup>[5~7]</sup>。其中, 合成的 SAPO-34 分子筛在  $2\theta = 9.44^\circ, 15.92^\circ$  和  $20.5^\circ$  处出现强衍射峰; 合成的 SAPO-44 分子筛在  $2\theta = 9.36^\circ, 20.67^\circ, 24.27^\circ$  和  $30.82^\circ$  处出现强衍射峰。表明所合成的样品分别为 SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛。

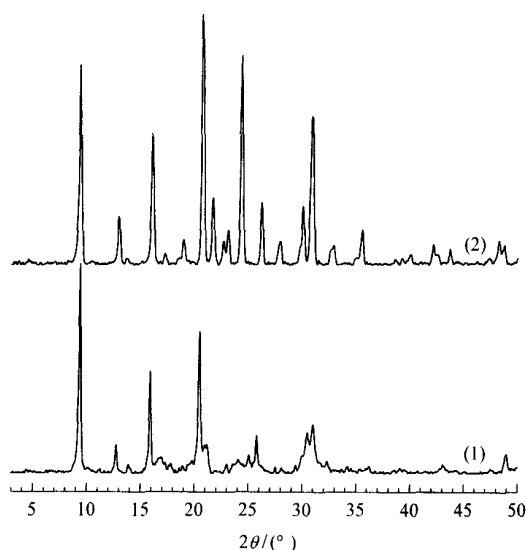


图 1 SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of SAPO-34 (1) and SAPO-44 (2) molecular sieves

### 2.2 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD 结果

图 2 为 SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱。可以看出, 样品均有二个很强的 NH<sub>3</sub> 脱附峰。SAPO-34 的脱附峰峰温分别约为 198 和 410, SAPO-44 的相应峰温为 186 和 457。与 SAPO-34 分子筛的相比, SAPO-44 分子筛上 NH<sub>3</sub> 的低温脱附峰向低温方向位移, 而其高温脱附峰向高温方向位移。这说明在 SAPO 分子筛表面存在两种不同强度的酸性中心, 其中 SAPO-44 分子筛弱酸中心的酸强度小于 SAPO-34 分子筛弱酸中心的酸强度, 而其强酸中心的酸强度大于 SAPO-34 分子筛强酸中心的酸强度。

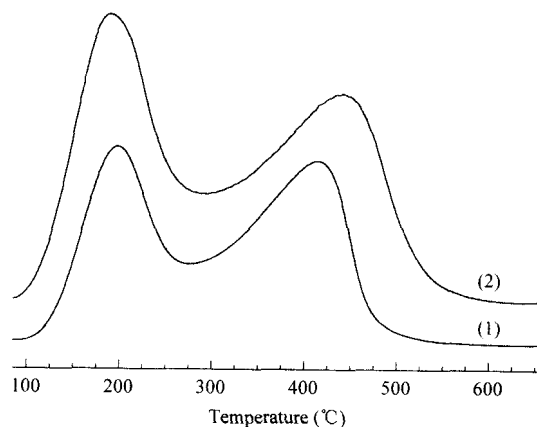


图 2 SAPO-34 和 SAPO-44 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱

Fig 2 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of SAPO-34 (1) and SAPO-44 (2) molecular sieves

图 3 为 SAPO-34 分子筛的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD 谱. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 SAPO-34 分子筛上存在两个脱附峰. 其中, 低温脱附峰面积较小, 仅有少量 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 发生脱附, 其脱附温度为 141 左右, 说明吸附 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的量少; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 主要在高温区脱附, 脱附峰温度约为 205 .

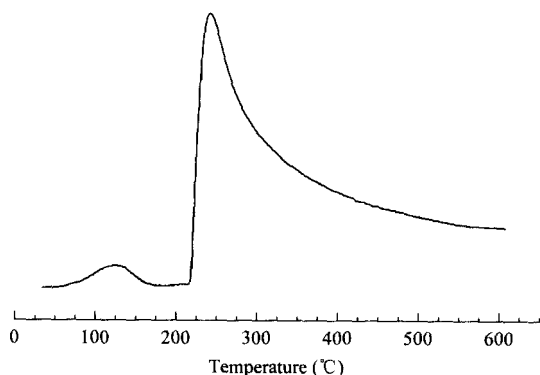


图 3 SAPO-34 分子筛的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD 谱

Fig 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-TPD profile of SAPO-34 molecular sieve

### 2.3 分子筛上吸附甲醇的 TPSR-MS 结果

#### 2.3.1 SAPO-34 上吸附甲醇的 TPSR-MS 结果

为了更好地了解甲醇在 MTO 过程中的行为, 考察了 SAPO-34 分子筛上吸附甲醇的 TPSR-MS 谱, 结果示于图 4. 可以看出, TPSR-MS 谱可以分为两个温度区间: 区间 I, 从 119 至 300 ; 区间 II, 从 300 到 400 . 在各温度区间中主要脱出物的归属列于表 1.

从图 4 和表 1 可以看出, 在温度区间 I 内主要的脱附物种为甲醇和二甲醚. 甲醇在 120 时开始脱出, 至 164 时脱附峰强度最大; 二甲醚在 140 开始脱出, 其脱附峰强度随温度的升高而增大, 至 190 后二甲醚成为该温度区间内主要的脱附物种. 因此可以认为, 在温度区间 I 内, SAPO-34 分子筛上主要进行的是吸附的甲醇分子间脱水转化为二甲醚的反应, 且所生成的二甲醚在此温度范围内并

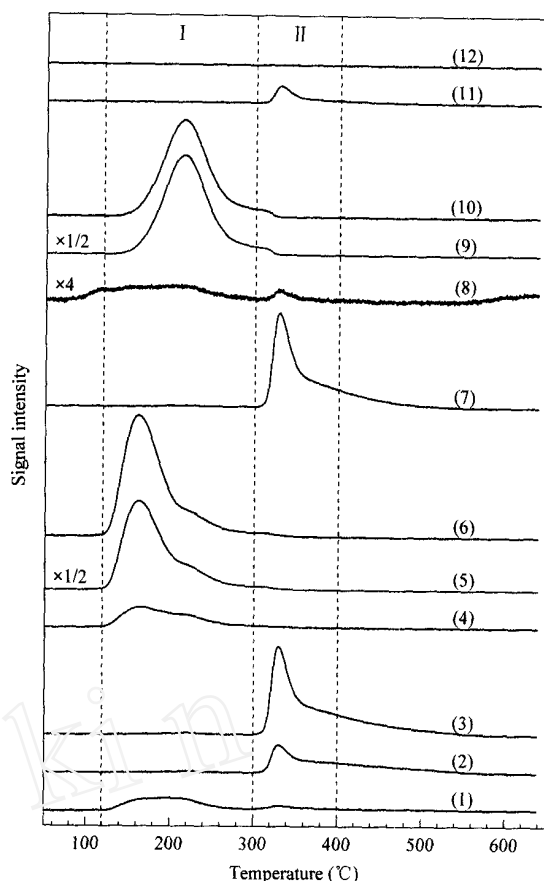


图 4 SAPO-34 分子筛吸附甲醇的 TPSR-MS 谱

Fig 4 TPSR-MS profiles of methanol adsorbed on SAPO-34 molecular sieve

M/z ratio: (1) 16, (2) 26, (3) 27, (4) 30, (5) 31, (6) 32, (7) 42, (8) 44, (9) 45, (10) 46, (11) 56, (12) 58

不进一步转化, 而是随着脱附温度的升高从 SAPO-34 分子筛上脱附下来. 在温度区间 II 内主要的脱附物种为乙烯、丙烯和丁烯等低碳烯烃, 表明在温度区间 II 内所进行的反应是 SAPO-34 分子筛上未脱附的二甲醚进一步催化转化生成低碳烯烃. 因此可以认为, 在 SAPO-34 分子筛上至少存在着两种不同反应性能的活性中心, 吸附的甲醇在这两种活性中

表 1 SAPO-34 分子筛吸附甲醇的 TPSR-MS 结果

Table 1 TPSR-MS result of methanol adsorbed on SAPO-34 molecular sieve

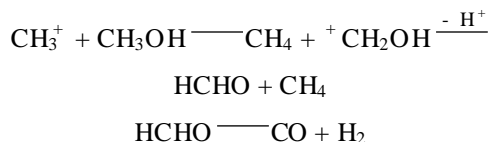
Temperature region (119 ~ 300 )				Temperature region (300 ~ 400 )			
M/z ratio	Desorption species	Desorption peak temperature ( )	Peak intensity	M/z ratio	Desorption species	Desorption peak temperature ( )	Peak intensity
16	CH <sub>4</sub>	140 ~ 250	weak	16	CH <sub>4</sub>	325	weak
30	CH <sub>2</sub> O	140 ~ 250	weak	26, 27	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	328	moderate
31, 32	CH <sub>3</sub> OH	164	strong	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	328	moderate
44	CO <sub>2</sub>	120 ~ 250	weak	44	CO <sub>2</sub>	328	weak
45, 46	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	217	strong	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	328	weak

心上分别进行不同的反应. 在温度区间内, 甲醇在两种中心上均可进行分子间脱水生成二甲醚, 但第一种活性中心上所生成的二甲醚随着温度的升高而脱附出来, 第二种活性中心上生成的二甲醚则仍吸附在分子筛表面或发生部分脱附. 当温度上升至温度区间时, 第二种活性中心上吸附的二甲醚进一步转化而生成低碳烯烃.

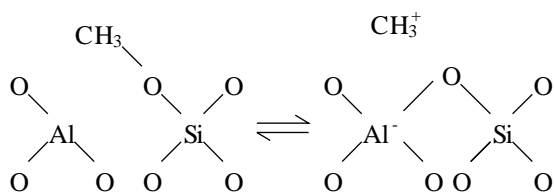
由图 3 所示的  $C_2H_4$ -TPD 谱可知,  $C_2H_4$  主要吸附在 SAPO-34 分子筛的强酸中心上, 其脱附峰温度为 205. 而在 TPSR-MS 实验中, 当温度高于 316 时才有烯烃脱出. 这说明, 在 TPSR-MS 实验中温度区间内脱出的低碳烯烃是由吸附在 SAPO-34 分子筛上的二甲醚在一定温度下直接转化生成的.

将根据图 4 中脱附物种的分布而得出的在 SAPO-34 分子筛上存在着两种不同反应性能的活性中心的结论与图 2 示出的 SAPO-34 分子筛的  $NH_3$ -TPD 谱相关联, 可以看出, 在 SAPO-34 分子筛上的两种不同反应性能的活性中心可能与其表面两种不同强度的酸性中心相对应, 在弱酸中心上吸附的甲醇主要进行分子间脱水生成二甲醚, 而在强酸中心上二甲醚可进一步转化生成低碳烯烃. 这与在实际研究开发 MTO 催化剂时必须调整分子筛酸性的做法相一致.

值得注意的是在温度区间内除了主要脱出物种外, 还可观察到少量可归属为  $CH_4$ ,  $CH_2O$  和  $CO_2$  的脱附峰, 这与实际 MTO 反应所生成的副产物相一致. 文献[8~10]认为, 这可能是由于在分子筛上游离的  $CH_3^+$  基团与甲醇相互作用所致, 反应式如下:



通常游离的  $CH_3^+$  基团是不稳定的, 但当甲醇吸附在酸性分子筛表面时, 就可形成吸附态的甲氧基( $CH_3O^-$ ). 这种表面  $CH_3O^-$  可以在催化剂上与游离的  $CH_3^+$  处于共振平衡, 从而稳定了  $CH_3^+$  基团, 如下式所示:



### 2.3.2 SAPO-44 上吸附甲醇的 TPSR-MS 结果

SAPO-44 分子筛上吸附甲醇的 TPSR-MS 谱示于图 5. 可以看出, 在 SAPO-44 分子筛上吸附的甲醇在 TPSR 过程中表现出与 SAPO-34 分子筛相同的反应特征, 其脱出物的谱峰分布和归属也相同. 进一步比较时可以发现, 在两种分子筛上主要脱出物种的脱附峰峰温存在着一些有规律的差别, 结果列于表 2.

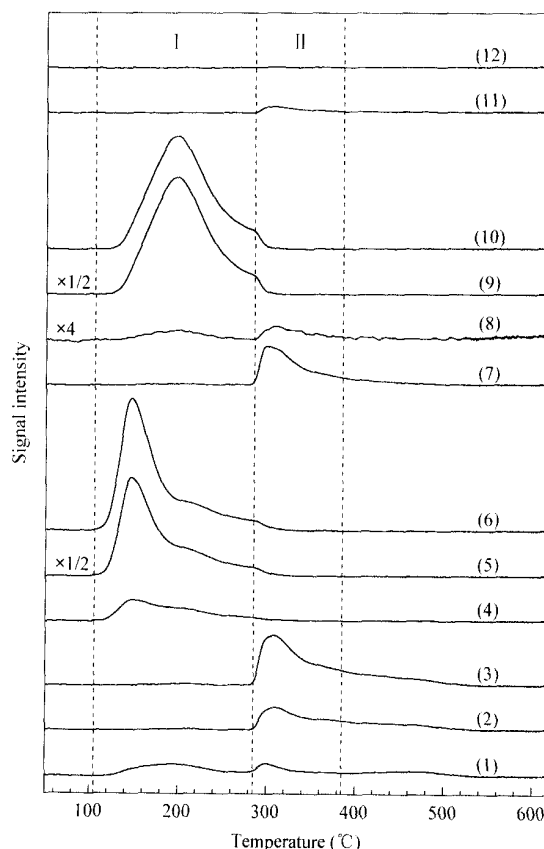


图 5 SAPO-44 分子筛吸附甲醇的 TPSR-MS 谱

Fig 5 TPSR-MS profiles of methanol adsorbed on SAPO-44 molecular sieve

$M/z$  ratio: (1) 16, (2) 26, (3) 27, (4) 30, (5) 31, (6) 32, (7) 42, (8) 44, (9) 45, (10) 46, (11) 56, (12) 58

从表 2 可以看出, 与 SAPO-34 相比, SAPO-44 分子筛上各主要脱出物种的脱附峰温均向低温方向位移. 其中, 温度区间内谱峰位移了 14~17, 温度区间内谱峰位移了 15. 这可能是由于两种分子筛表面性质的差异而造成的.

图 2 示出的  $NH_3$ -TPD 结果表明, SAPO-44 分子筛的弱酸中心的酸强度比 SAPO-34 分子筛的弱酸中心的酸强度弱. 因此, SAPO-44 上吸附的甲醇和二甲醚的脱附温度比 SAPO-34 分子筛上的相应

物种脱附温度低. 在温度区间内, 由于 SAPO-44 分子筛的强酸中心的酸强度大于 SAPO-34 分子筛的强酸中心的酸强度, 其催化二甲醚转化生成烯烃

的温度比 SAPO-34 分子筛的温度低. 因此, SAPO-44 分子筛上主要脱出物种的脱附峰温均向低温方向位移.

表 2 SAPO-34 与 SAPO-44 分子筛吸附甲醇的 TPSR-MS 实验中主要物种的脱附温度

Table 2 Desorption temperature of main species in TPSR-MS of methanol adsorbed on SAPO-34 and SAPO-44 molecular sieves

Desorption species	Temperature region			Temperature region		
	SAPO-34 ( )	SAPO-44 ( )	t/	SAPO-34 ( )	SAPO-44 ( )	t/
CH <sub>3</sub> OH	164	150	14	—	—	—
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	217	200	17	—	—	—
CH <sub>4</sub>	211	200	11	322	307	15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	322	307	15
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	322	307	15
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	—	—	—	322	307	15

### 参 考 文 献

- Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. *J Am Chem Soc*, 1984, **106**(20): 6092
- Dubois D R, Obrzut D L, Liu J, Thundimadathil J, Adekkanattu P M, Guin J A, Punnoose A, Seehra M S. *Fuel Process Technol*, 2003, **83**(1-3): 203
- Marchi A J, Froment G F. *Appl Catal*, 1991, **71**(1): 139
- 刘红星, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄. 催化学报 (Liu H X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2003, **24**(4): 279
- 李君, 李恒欣. 西北大学学报 (自然科学版) (Li J, Li H X. *J Northwest Univ (Natur Sci Ed)*), 1995, **25**(6): 629
- Prakash A M, Unnikrishnan S, Rao K V. *Appl Catal A*, 1994, **110**(1): 1
- Akolekar D B, Bhargava S K, Gorman J, Paterson P. *Coll Surf A*, 1999, **146**(1-3): 375
- Chang C D. *Catal Rev-Sci Eng*, 1983, **25**(1): 1
- Ono Y, Mori T. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1981, **77**(9): 2209
- Sayed M B, Cooney R P. *Aust J Chem*, 1982, **35**(12): 2483

(Ed YHM)