

H-SSZ-13 分子筛催化乙醇脱水制乙烯反应的原位固体核磁共振研究

曾 妹^{1,2}, 徐舒涛^{1*}, 魏迎旭¹, 刘中民^{1#}

1. 低碳催化技术国家工程研究中心, 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要: 本文采用原位连续流动条件和间歇条件下的固体核磁共振技术, 以及二维 ^{13}C - ^{13}C 基于偶极耦合的结合 R2 (COmbined R2 Driven, CORD) 自旋扩散序列的核磁共振实验捕获了 H-SSZ-13 分子筛催化乙醇脱水过程中多种中间物种, 并揭示了各种中间物种的动态演变过程. 结果发现 H-SSZ-13 分子筛催化乙醇脱水过程中, 存在两种不同吸附构型的乙醇、活化态的乙醚、乙氧基以及三乙基氧鎓离子, 并首次通过原位固体核磁共振技术观测到乙烯的生成. 这些结果加深了相关研究者对乙醇脱水反应的认识.

关键词: 原位固体核磁共振; 乙醇脱水; 分子筛催化

中图分类号: O482.53 文献标识码: A

Investigation of the Ethanol Dehydration to Ethene Reaction on H-SSZ-13 Molecular Sieve by *in situ* Solid-state NMR Spectroscopy

ZENG Shu^{1,2}, XU Shu-tao^{1*}, WEI Ying-xu¹, LIU Zhong-min^{1#}

1. National Engineering Research Center of Lower-Carbon Catalysis Technology, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: *In situ* solid-state nuclear magnetic resonance (ssNMR) techniques under continuous flow and batch-like conditions as well as 2D ^{13}C - ^{13}C dipolar-based COmbined R2 Driven (CORD) spin diffusion NMR experiments were utilized to investigate the dehydration process of ethanol on molecular sieve H-SSZ-13. Kinds of intermediate species including ethanol with different adsorption orientation, diethyl ether under activated state, the surface ethoxy, triethylxonium ion and even ethene were captured directly, and the evolution process of these intermediate species was also revealed in this paper. Moreover, it can be emphasized that the ethene species were observed *in situ* by ssNMR for the first time. These results enriched the fundamental research of ethanol dehydration reaction.

Key words: *in situ* solid-state nuclear magnetic resonance, ethanol dehydration, zeolite catalysis

收稿日期: 2021-09-08; 在线发表日期: 2021-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22022202, 21972142, 21991090, 21991092); 兴辽英才计划(XLYC1807227, XLYC1808014).

通讯联系人(Corresponding author): * Tel: 0411-84379942, E-mail: xushutao@dicp.ac.cn;

Tel: 0411-84379942, E-mail: liuzm@dicp.ac.cn.

引 言

乙烯是重要的基础化工原料之一,其通过低聚、烷基化、卤化、氧化反应等反应可以生产各种重要的化工中间体,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等,进而用于合成多种化工产品。目前,乙烯的生产工艺主要为石脑油蒸汽裂解,严重依赖传统的石油化工路径。这一路径不仅面临石油资源日益枯竭的问题,而且引发的环境问题(如温室效应等)也亟待解决。随着“碳中和”和“碳达峰”概念的提出,传统的以化石能源为主的能源体系向以可再生能源为主、多种能源互补的低碳能源体系的转变势在必行,并促使众多研究者关注低二氧化碳甚至无二氧化碳排放的可再生能源的探索。生物乙醇可以由生物质分解、发酵得到,可再生并且低二氧化碳排放的特点使其受到研究者的广泛关注^[1]。由生物乙醇出发,获得以乙烯为主的低碳烯烃路径更是能破除能源之间的壁垒,搭建生物质能源与石油化工的桥梁,进而缓减乙烯的供应压力。

在众多催化剂中,分子筛由于具备良好的水热稳定性、规整的孔道结构以及可调节的酸性,在醇类制乙烯反应中备受关注^[2]。而且,相比传统的氧化铝催化剂,基于分子筛催化的乙醇制乙烯反应需要的温度更低,因而反应能耗更低^[3-6]。其中具有 MFI 结构的 ZSM-5 分子筛和具有 Chabazite (CHA) 结构的 SAPO-34 和 SSZ-13 分子筛在醇类制烯烃反应中广泛应用^[7-10]。乙醇在反应初始阶段通过脱水即能得到乙烯,已有多个理论研究^[11,12]和实验研究^[13,14]涉及了这一过程中包含的科学问题。目前,大部分研究认为上述过程存在单分子乙醇脱水机理和双分子乙醇脱水机理。单分子乙醇脱水机理认为分子筛酸性位点上的质子与单分子乙醇-OH 基团结合,脱除一分子水,进而生成乙烯^[15,16];而双分子乙醇脱水机理认为两分子乙醇通过分子间脱水生成乙醚,乙醚进而分解得到产物乙烯^[13,17]。这两种脱水机理通常同时存在,但相比较而言,双分子乙醇脱水机理需要的反应温度更低^[17]。对乙醇脱水过程中中间反应物种的捕获可以帮助我们更好地理解乙烯生成的机制。有研究者曾通过固体核磁共振(ssNMR)和红外光谱等手段在乙醇脱水过程中捕获到乙氧基物种,并认为该物种是生成乙烯的前驱体^[18,19]。Zhou 等^[20]通过原位 ssNMR 技术在 ZSM-5 分子筛催化的乙醇脱水过程中捕获到三乙基氧鎓离子,并通过理论计算发现经三乙基氧鎓离子分解生成乙烯和乙氧基的路径在能量上更为有利。作者所在团队之前的研究工作^[21]也报道了 ZSM-5 分子筛催化的乙醇脱水过程中存在两种吸附态乙醇、活化态乙醚、乙氧基、三乙基氧鎓离子多种中间物种。

分子筛由于其特定的拓扑结构,对反应物和反应产物大小、以及过渡态尺寸具有择形作用,进而调控反应路径和产物分布^[22-25]。具有 CHA 结构的分子筛在醇类转化中,尤其是已经实现工业化的甲醇制烯烃(MTO)反应中占据重要位置^[2,26]。近几年,多项研究^[27-29]都揭示了具备不同拓扑结构的分子筛对反应中间体的择形作用。而对于具有 CHA 拓扑结构的分子筛能否调控乙醇脱水过程,中间物种是否一致等问题的研究尚未见报道。本文选用具有 CHA 拓扑结构的 H-SSZ-13 硅铝分子筛,采用原位连续流动条件和原位间歇条件下的 ssNMR 技术,以及二维 ^{13}C - ^{13}C 基于偶极耦合的结合 R2 自旋扩散序列(^{13}C - ^{13}C CORD) NMR 实验研究了乙醇脱水过程中的中间物种,丰富了乙醇脱水的机理研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂和催化剂合成

乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 纯度>99.9%)购于北京百灵威科技有限公司。载气氦气(纯度为 99.9%)

购于大连特种气体有限公司。

H-SSZ-13 分子筛的合成方法参考文献[30], 具体如下所述. 第一步, 合成 CHA 胚胎溶液: 在 N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵 (TMAdaOH) 溶液 (由 32.53 g TMAdaOH 和 17.61 g 去离子水组成) 中加入 1.59 g 异丙醇铝, 搅拌形成澄清溶液; 然后滴加正硅酸乙酯 (TEOS, 24.31 g), 得到最终凝胶, 所获得的凝胶具体组分摩尔配比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TMAdaOH}:\text{H}_2\text{O}=30:1:3:600$; 搅拌 4 h 后, 将凝胶转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 50 °C 下静态加热 10 h, 然后 140 °C 下静态加热 14 h 获得 CHA 胚胎溶液. 第二步, 将 CHA 胚胎用于辅助合成 SSZ-13 分子筛: 向含 3.38 g TMAdaOH、0.91 g NaOH 和 45.35 g 去离子水的溶液中加入 0.42 g 铝酸钠并搅拌 15 min; 再加入 8.00 g 硅胶和 8.68 g CHA 胚胎溶液, 搅拌 2 h, 所得的凝胶组成摩尔配比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{TMAdaOH}=30:1:2.5:600:0.9$; 最后, 将凝胶转移到聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 140 °C 下结晶 3.5 天; 过滤收集产物, 并用去离子水洗涤 3 次, 100 °C 干燥 24 h 后, 即得到 Na 型 SSZ-13 样品; 将 Na 型 SSZ-13 样品与 1 mol/L 硝酸铵溶液按照液固体积比 40 进行混合, 在 80 °C 水浴中搅拌 2 h 进行铵交换, 然后离心收集固体产物, 并用去离子水洗涤三遍, 重复铵交换操作三遍, 离心得到固体铵型 SSZ-13 样品; 最后, 将铵型 SSZ-13 分子筛样品置于管式炉中, 通入空气, 流速控制为 100 mL/min, 在 550 °C 条件下焙烧 6 h, 得到 H 型 SSZ-13 分子筛, 即 H-SSZ-13.

所得 H-SSZ-13 的粉末 X 射线衍射 (XRD) 实验在荷兰帕纳科 PANalytical X'Pert PRO 型仪器上测定. 仪器配备 Cu 靶, $K\alpha$ 线为辐射源, 波长为 1.541 8 Å (1 Å=0.1 nm), 管电压为 40 kV, 电流为 40 mA. 样品的扫描范围为 5°~60°, 扫描速度为 5°/min. 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析在日本日立公司的 Hitachi SU8020 上进行. 电子的加速电压为 2.0 kV. 将微量的分子筛样品置于导电胶上, 然后转移至样品仓, 在抽真空后进行样品形貌观测. 图 1 为所合成 H-SSZ-13 样品的 SEM 照片和 XRD 图谱. 可以看出所合成的 H-SSZ-13 分子筛具有良好的结晶度, 分子筛晶粒呈现出规整的立方体形貌且分布均匀, 晶粒大小约为 3 μm. 通过 X 射线荧光光谱 (XRF) 测得 H-SSZ-13 分子筛的硅铝比 (Si/Al) 为 9.56.

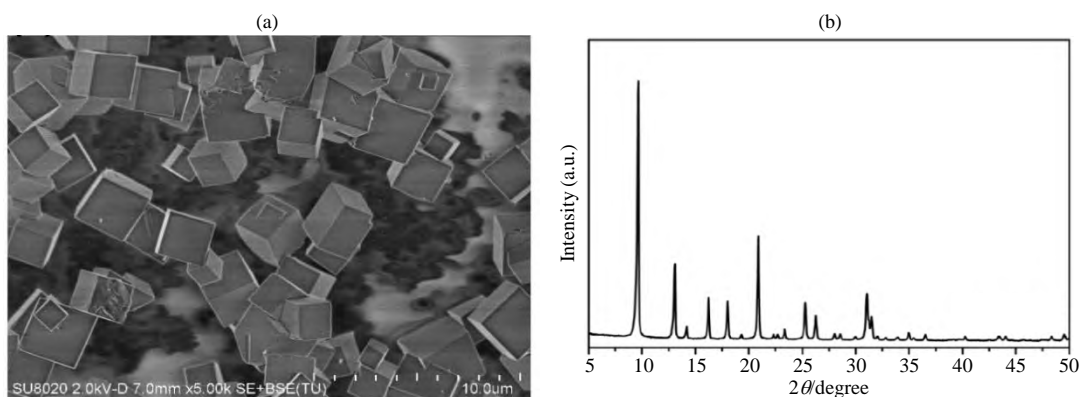


图 1 H-SSZ-13 分子筛的(a) SEM 照片和(b) XRD 图谱
Fig. 1 (a) The SEM image and (b) XRD pattern of H-SSZ-13 zeolite

1.2 原位 ssNMR 实验

已有研究^[31,32]表明采用原位 NMR 技术可以对真实反应条件下的反应中间体进行在线检测. 本文所有原位 ssNMR 实验均在 Bruker 600 MHz 固体 NMR 谱仪上进行. ^1H 、 ^{13}C 核的工作频率分别为 600.1 和 150.9 MHz. H-SSZ-13 样品用于原位反应前需进行脱水处理: 将一定量的样品装入脱水管

中, 并与真空线系统相连, 在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($<10^{-3}\text{ Pa}$) 下抽空处理 12 h 以上, 以脱除分子筛孔道中吸附的水和杂质. 原位 ssNMR 实验包括原位连续流动条件和原位间歇条件两种形式^[33-35], 装置示意图如图 2 所示.

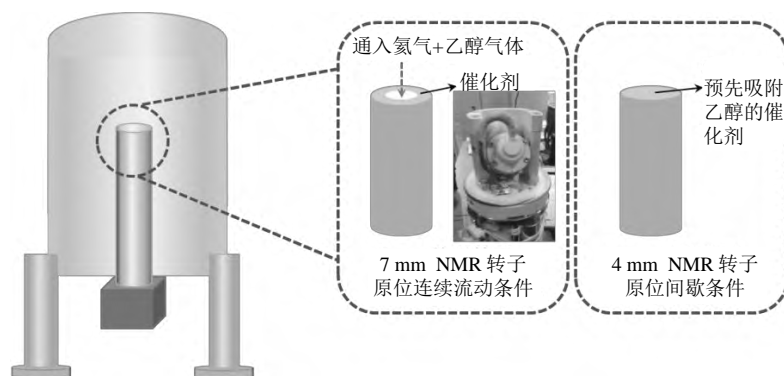


图 2 原位连续流动条件和原位间歇条件下的固体核磁共振实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of *in situ* ssNMR experimental devices under continuous flow and batch-like condition

1.2.1 原位连续流动条件下乙醇脱水反应的 ssNMR 实验

在进行原位连续流动条件下乙醇脱水反应的 ssNMR 实验时, 首先将脱水处理后的约 200 mg 的 H-SSZ-13 分子筛样品在手套箱中通过特定的装样工具转移到 7 mm 氧化锆材质的转子中, 并压制中空圆柱体形状. 然后将转子放置于 7 mm 魔角旋转 (MAS) CAT 探头中, 作为原位反应的反应器, 在中空的圆柱体样品中插入反应进气针, 并设置 MAS 转速为 3.8 kHz. 将氮气作为探头变温气使温度升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, H-SSZ-13 样品在此温度下活化 30 min, 此期间通入氮气作为活化气体, 流速设定为 36.5 mL/min. 然后通过温度控制单元将探头温度调整至反应设定温度 $158\text{ }^{\circ}\text{C}$, 把活化气体切换为反应气, 通过氮气将饱和管内的 $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ 饱和蒸汽携带出来并引入到原位探头内的转子中, 饱和管置于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中. 在切换为反应气体的同时, NMR 谱仪开始进行连续 ^{13}C MAS NMR 谱图采集, 监控乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上的原位脱水反应. 连续流动反应中, 乙醇的质量空速设置为 0.5 h^{-1} . 原位 ^{13}C MAS NMR 采用单脉冲序列, 脉冲时间间隔为 0.5、1、2 s, 累加次数为 60. 即在反应前 10 min 时, 每隔 30 s 获得一张谱图; 反应 10~20 min 时, 每隔 60 s 获得一张谱图; 反应 20~32 min 时, 每隔 120 s 获得一张谱图. 化学位移参考金刚烷的高场次甲基峰信号峰 ($\delta_{\text{C}} 29.5$).

1.2.2 原位间歇条件下乙醇脱水反应的 ssNMR 实验

在进行原位间歇条件下乙醇脱水反应的 ssNMR 实验时, H-SSZ-13 样品在真空线上脱水处理后降至室温, 然后在线吸附约 20 kPa $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ 饱和蒸汽, 平衡 30 min 后, 抽空 1 min 以除去催化剂表面过饱和吸附的乙醇. 随后在手套箱中将吸附乙醇的 H-SSZ-13 样品迅速转移到 4 mm 转子中, 用氧化锆帽子进行密封. 最后将转子放置于 4 mm WVT 双共振探头上, 以氮气作为探头变温气, 通过温度控制单元控制反应温度从 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $173\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每升至特定温度 ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $66\text{ }^{\circ}\text{C}$, $106\text{ }^{\circ}\text{C}$, $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $173\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时稳定 5 min 后, 分别进行 ^{13}C 交叉极化 (CP)/MAS、 ^{13}C 高功率质子去耦 (HPDEC) MAS 和 ^1H MAS NMR 谱图采集. ^{13}C CP/MAS NMR 谱图采用交叉极化序列, 转速为 12 kHz, 脉冲时间间隔 2 s, 接触时间 3 ms, 采样次数为 60; ^{13}C HPDEC MAS NMR 谱图采用高功率去耦序列, 转速为 12 kHz, 脉冲时间间隔 10 s, 采样次数为 60; ^1H MAS NMR 谱图采用单脉冲序列, 转速为 12 kHz,

$\pi/2$ 脉冲宽度为 3.9 μs , 脉冲时间间隔 2 s, 采样次数为 16, 化学位移参考金刚烷标样 ($\delta_{\text{H}} 1.74$).

1.2.3 原位 ssNMR 实验温度校正

以溴化钾 (KBr) 作为指示剂, 根据 ^{79}Br NMR 谱图在不同温度下化学位移的变化, 对探头实际温度进行校正. ^{79}Br 核在 Bruker 600 MHz 固体 NMR 谱仪上工作频率为 150.4 MHz. 根据文献^[36]报道, ^{79}Br NMR 的化学位移与温度呈线性关系, 斜率为 -0.0249 ppm/K . 将 23 $^{\circ}\text{C}$ 静态条件下 ^{79}Br NMR 的化学位移设为 0 ppm, 探头设定温度 T_{set} ($^{\circ}\text{C}$) 下 ^{79}Br NMR 的化学位移为 δ , 探头实际温度 T_{real} ($^{\circ}\text{C}$) 与化学位移之间的关系可以表示为:

$$T_{\text{real}} = 23 - \delta/0.0249$$

如图 3(a)所示, 左边标注的温度为仪器显示的探头温度, 即设定温度 T_{set} , 右边对应着相应的化学位移. 根据 4 mm WVT 探头在 12 kHz 转速条件下 ^{79}Br NMR 的化学位移, 则可以计算出此时 NMR 探头对应的实际温度 T_{real} . 图 3(b)中采用 Origin 软件对探头实际温度 T_{real} 和设定温度 T_{set} 之间的关系进行拟合, 可以发现探头实际温度与设定温度存在很好的线性关系, 二者之间的关系式可表示为:

$$T_{\text{real}} = -12.73 + 1.55 T_{\text{set}}$$

根据此关系式, 我们即可以获得本文实验条件下探头任意设定温度下的实际温度.

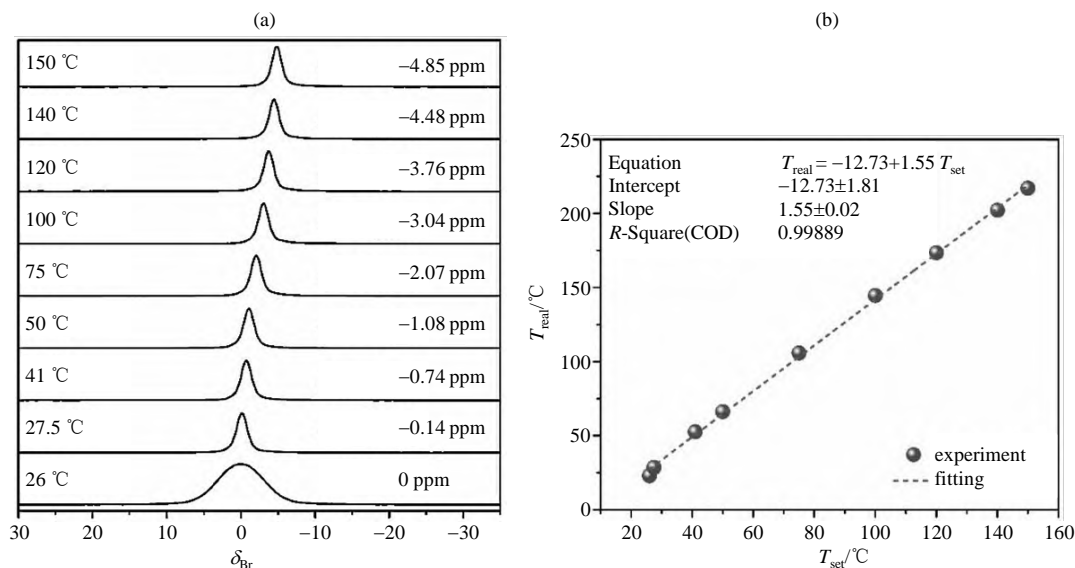


图3 使用 4 mm WVT 探头, 不同设定温度下(a) KBr 的 ^{79}Br MAS NMR 谱图和(b)校正后的实际探头温度, 数据采用 Origin 软件进行线性拟合

Fig. 3 (a) The ^{79}Br MAS NMR spectra of KBr under different setting temperatures and (b) the real temperatures of 4 mm WVT probe, the data were linearly fitted by software Origin

1.2.4 二维 ^{13}C - ^{13}C CORD 实验

用于进行二维 ^{13}C - ^{13}C CORD NMR 实验的 H-SSZ-13 样品制备条件如下: 首先在 420 $^{\circ}\text{C}$ 以及高真空条件下 ($<10^{-3} \text{ Pa}$) 对样品进行脱水处理 12 h, 然后降至 20 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 20 kPa 的 $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ 饱和蒸汽, 升高温度至 150 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h 使乙醇在分子筛上发生脱水反应并生成多种表面物种, 随后用液氮进行速冷, 获得反应后的催化剂样品. 二维 ^{13}C - ^{13}C CORD NMR 实验使用的是 4 mm WVT 探头, 温

度为 20 °C. 采用结合 R2 (CORD) 自旋扩散序列^[37], 转速为 12 kHz, 脉冲时间间隔 2 s, 自旋扩散混合时间为 500 ms. 采样期间 ¹H 去耦采用 TPPM 序列, 去耦功率为 55.6 kHz.

2 结果与讨论

2.1 原位连续流动条件下乙醇脱水反应的 ssNMR 监测

首先, 本文利用原位连续流动条件下的 ¹³C MAS NMR 实验监测真实反应条件下的乙醇低温脱水过程. 图 4 展示了 158 °C 较低的反应温度下, 乙醇在 H-SSZ-13 样品上脱水转化的过程. 在整个 32 min 的原位反应中, 主要可以观测到三个信号峰, 其中 δ_c 62.5 和 68.2 可以分别归属为乙醇和乙醚的亚甲基碳 (-CH₂-), δ_c 16.2 归属为乙醇和乙醚的甲基碳 (-CH₃), 星号代表谱图的边带. 由于 MAS 速度较低 (3.8 kHz), 谱图的分辨率因此不足以区分乙醇和乙醚的甲基碳信号. 随着反应气乙醇的通入, δ_c 62.5 处出现信号峰, 表明乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上逐渐吸附. 随后, δ_c 68.2 处信号峰逐渐产生, 并且强度逐渐增强, 说明此过程中乙醇逐渐脱水转化为乙醚.

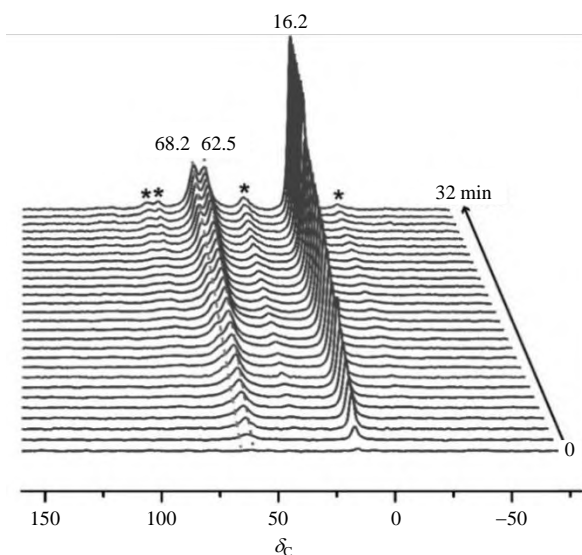


图 4 158 °C 原位连续流动条件下 H-SSZ-13 分子筛上乙醇脱水的 ¹³C MAS NMR 谱图
Fig. 4 *In situ* ¹³C MAS NMR spectra for the ¹³CH₃¹³CH₂OH dehydration on H-SSZ-13 zeolite under continuous flow condition at 158 °C

2.2 二维 ¹³C-¹³C CORD NMR 实验

为了更好的区分乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上脱水阶段形成的表面物种, 我们制备了富含多种表面物种的样品, 并于 20 °C 条件下在 4 mm WVT 探头上开展了二维 ¹³C-¹³C CORD NMR 实验. 如图 5 所示, F_1 维代表着乙醇脱水阶段在 H-SSZ-13 分子筛上形成的表面物种的亚甲基碳 (-CH₂-) 化学位移, F_2 维代表着表面物种甲基碳 (-CH₃) 的化学位移, 通过谱图上 (F_2 , F_1) 处出现的交叉峰则能够确定表面物种的具体结构. (δ_c 16.2, 60.5) 和 (δ_c 15.1, 63.3) 处交叉峰证明存在两种不同状态的乙醇; (δ_c 13.4, 66.0) 和 (δ_c 15.0, 67.5) 处交叉峰证明存在两种不同状态的乙醚. 除此之外, (δ_c 15.2, 70.5) 处较强的交叉峰信号分别对应着乙氧基物种的甲基碳和亚甲基碳信号^[38]. 因此, 通过二维 ¹³C-¹³C CORD ssNMR 谱图, 我们可以更为精确的区分乙醇、乙醚以及乙氧基中间物种.

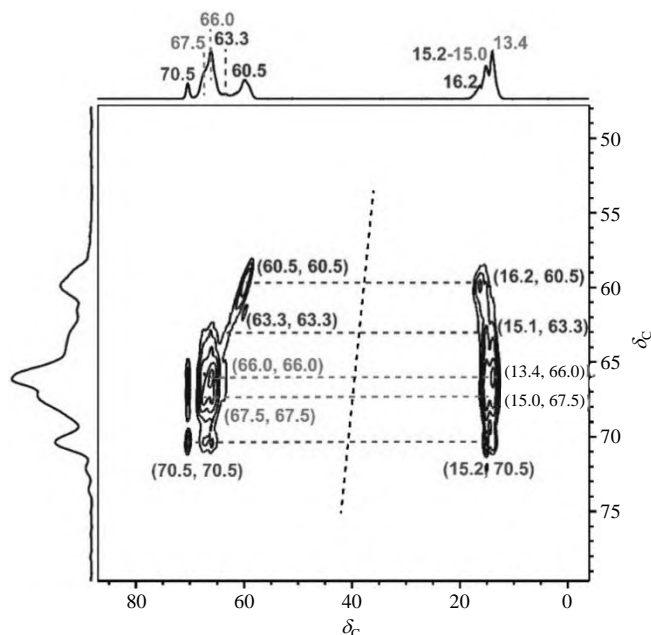


图 5 乙醇在 150 °C 温度下 H-SSZ-13 分子筛上脱水反应后的二维 ^{13}C - ^{13}C CORD NMR 谱图 (20 °C 条件下采谱)

Fig. 5 2D ^{13}C - ^{13}C CORD NMR spectrum of H-SSZ-13 sample after the ethanol dehydration at 150 °C (sampling at 20 °C)

2.3 原位间歇条件下乙醇脱水反应的 ssNMR 监测

图 6 显示了乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上脱水反应的 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱图随温度的变化. 4 mm WVT 探头能够实现更高的 MAS 速度 (12 kHz), 获得分辨率更高的 NMR 谱图. 此外, 缓慢提高反应温度, 能减缓乙醇脱水反应速率, 从而获得更加丰富的中间物种演变信息, 以更好理解乙醇的脱水过程. 从图 6(a)中可以看到, 23 °C 时, 吸附的乙醇亚甲基碳在 δ_{C} 61.8 和 60.5 出现信号峰, 甲基碳在 δ_{C} 15.3 出现信号峰. 这两类不同的化学位移可能是由于乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上不同的吸附构型所导致, 类似于乙醇在 ZSM-5 分子筛上吸附以及甲醇在分子筛上吸附产生的不同构型现象^[21]. 其中 δ_{C} 60.5 和 61.8 分别归属为图 6(d)所示 end-on 吸附构型和 side-on 吸附构型的乙醇亚甲基碳 ($-\text{CH}_2-$) 信号峰. 随着温度从 23 °C 逐渐升高至 173 °C, side-on 吸附构型的乙醇亚甲基碳的化学位移逐渐向低场移动, 由 δ_{C} 61.8 位移至 δ_{C} 62.5, 说明 side-on 吸附构型受温度的影响较大. 106 °C 下生成的 δ_{C} 67.5 和 145~173 °C 下生成的 δ_{C} 68.5 可以归属为吸附的乙醚的亚甲基碳 ($-\text{CH}_2-$) 信号峰, δ_{C} 13.4 归属于吸附乙醚甲基碳 ($-\text{CH}_3$) 信号峰. 在前期基于 ZSM-5 分子筛的乙醇转化过程研究^[21]中, 我们曾通过理论计算证明升高温度, 吸附的乙醚能逐渐将分子筛骨架 B 酸上的质子拉至乙醚氧上而被活化, 这一活化状态的乙醚通常具有较高的化学位移. 据此, 我们将较低场 δ_{C} 68.5 归属为活化状态的乙醚的亚甲基碳信号. 在低温 23~66 °C 时, 分子筛上吸附的乙醇尚未转化, 所以没有乙醚的信号; 进一步提高温度到 106 °C 时, 乙醇发生脱水生成吸附态的乙醚, 尚未被活化, 在 δ_{C} 67.5 处出现信号; 随着温度进一步提高至 145~173 °C, 吸附态的乙醚被活化, 在 δ_{C} 68.5 处出现信号, 同时观测到乙烯 δ_{C} 123.7 信号的出现. 结合图 4 中 158 °C 时乙醚的化学位移为 δ_{C} 68.2, 以及图 5 中 20 °C 采谱条件下乙醚的化学位移为 δ_{C} 67.5 和 66.0, 可以进一步验证温度对乙醚的活化作用.

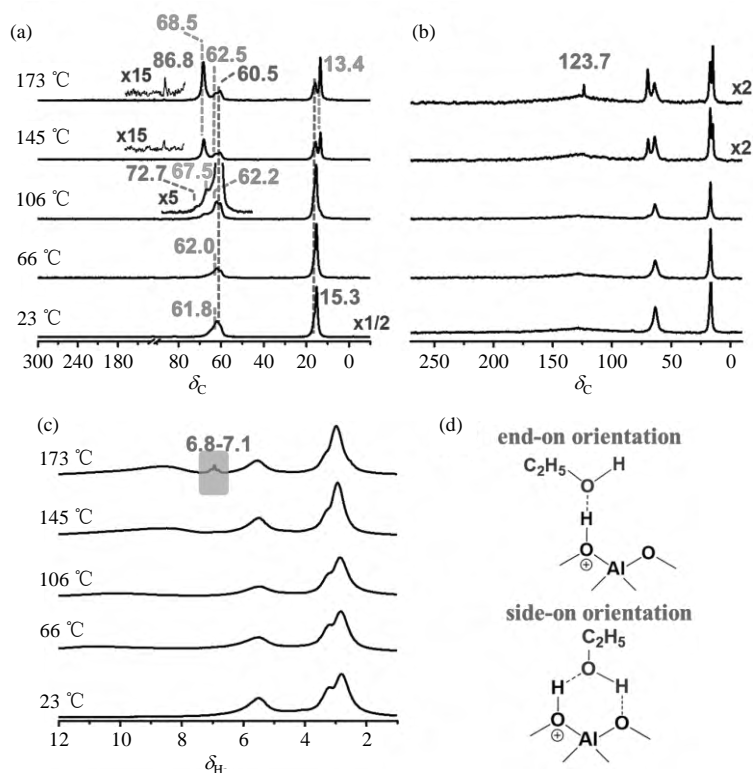


图 6 $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ 在 H-SSZ-13 分子筛程序升温脱水反应的 (a) ^{13}C CP/MAS NMR、(b) ^{13}C HPDEC NMR、(c) ^1H MAS NMR 谱图, (d) 乙醇两种吸附构型示意图

Fig. 6 Temperature-programmed (a) ^{13}C CP/MAS NMR, (b) ^{13}C HPDEC NMR, and (c) ^1H MAS NMR spectra of $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ dehydration on H-SSZ-13 zeolite; (d) The schematic diagram of two adsorption configurations of ethanol

随着温度从 23 °C 升高到 106 °C, 乙醇逐渐脱水生成乙醚, 同时在 δ_{C} 72.7 处产生一个微弱的信号. 参考之前有关乙醇脱水的工作^[20], 可以将这一信号归属为乙氧基信号峰. 与图 5 中 20 °C 采样条件下乙氧基化学位移 (δ_{C} 70.5) 相比, 106 °C 下其化学位移往低场方向移动, 这可能是由于温度对乙氧基物种的活化作用. 当温度进一步升高至 145 °C 时, 吸附态的乙醚被活化, 同时 δ_{C} 86.8 处出现新信号. 分子筛催化剂上形成的低聚态烷氧基物种的特征化学位移通常被认为在 δ_{C} 78.0~90.0 之间^[17,39], 例如在甲醇脱水阶段产生的三甲基氧鎓离子在 δ_{C} 80.0 处出现特征信号峰^[40], 乙醇在 ZSM-5 分子筛上脱水阶段产生的三乙基氧鎓离子在 δ_{C} 85.0 处出现特征峰^[20,21]. 据此, 我们认为 δ_{C} 86.8 信号的出现说明乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上生成了三乙基氧鎓离子. 值得注意的是, 当反应温度升高到 173 °C 时, 三乙基氧鎓离子信号峰有所增强, 此时 ^{13}C HPDEC NMR 谱图的 δ_{C} 123.7 处出现一个对称且尖锐的信号峰, 同时从 ^1H MAS NMR 谱图中 δ_{H} 6.8~7.1 处观测到 C-C 双键质子的特征峰, 结合这两个现象, 可以确定地将 δ_{C} 123.7 归属为乙烯的特征峰. 这也是首次在乙醇脱水阶段利用 ssNMR 捕获到乙烯物种的生成. 原位间歇条件下乙醇转化实验详细地揭示了乙醇脱水阶段乙醇经由乙醚、乙氧基、三乙基氧鎓离子中间物种演变生成乙烯的动态过程.

3 结论

本文利用原位连续流动条件和间歇条件下的 ssNMR 实验, 以及二维 ^{13}C - ^{13}C CORD NMR 实验揭示了乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上脱水生成乙烯的动态演变过程, 如图 7 所示, 捕获了乙醇脱水过

程中不同吸附构型的乙醇, 不同活化状态的乙醚、乙氧基、三乙基氧鎓离子, 以及乙烯, 为阐明乙醇脱水生成乙烯的具体反应路径提供了新的实验证据. 此外, 结合早期乙醇在 ZSM-5 分子筛中脱水过程的研究, 进一步证实了乙醇经乙醚、乙氧基和三乙基氧鎓离子生成乙烯这一路径的合理性.

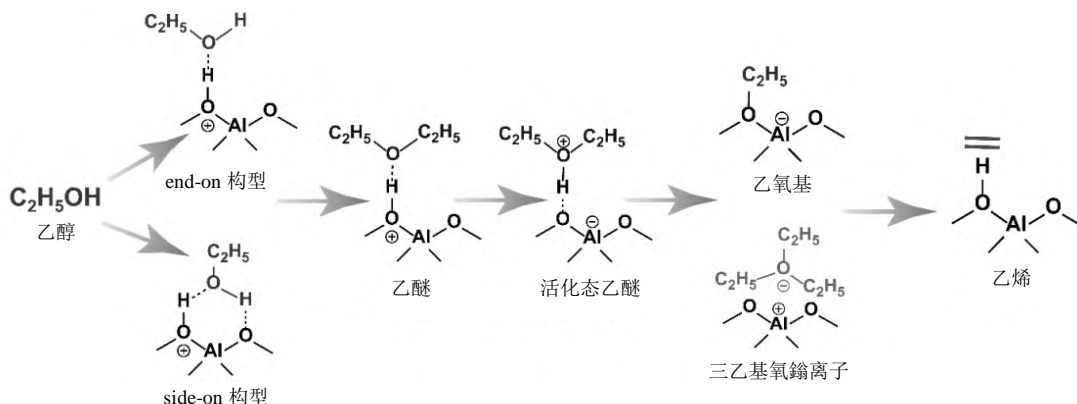


图 7 乙醇在 H-SSZ-13 分子筛上脱水反应的动态演变过程示意图

Fig. 7 The dynamic evolution process of ethanol dehydration reaction on H-SSZ-13 zeolite

致谢

感谢国家自然科学基金 (22022202, 21972142, 21991090, 21991092) 和兴辽英才计划 (XLYC1807227, XLYC1808014) 的资助.

利益冲突

无

参考文献:

- [1] FARRELL A E, PLEVIN R J, TURNER B T, et al. Ethanol can contribute to energy and environmental goals[J]. *Science*, 2006, 311(5760): 506-508.
- [2] TIAN P, WEI Y X, YE M, et al. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(3): 1922-1938.
- [3] BI J D, GUO X W, LIU M, et al. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2010, 149(1,2): 143-147.
- [4] ARAI H, SAITOY, YONEDA Y. Ethanol dehydration on alumina catalysts II. The infrared study on adsorption of diethyl ether over alumina[J]. *J Catal*, 1968, 10: 128-133.
- [5] GAYUBO A G, TARRIO A M, AGUAYO A T, et al. Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(16): 3467-3474.
- [6] KWAK J H, MEI D H, PEDEN C H F, et al. (100) facets of γ -Al₂O₃: The active surfaces for alcohol dehydration reactions[J]. *Catal Lett*, 2011, 141(5): 649-655.
- [7] TRET'YAKOV V F, MAKARFI Y I, TRET'YAKOV K V, et al. The catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbon fuel: A review and study[J]. *Catalysis in Industry*, 2011, 2(4): 402-420.
- [8] SONG Z X, TAKAHASHI A, NAKAMURA I, et al. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 384(1,2): 201-205.
- [9] DAI W L, SUN X M, TANG B, et al. Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13[J]. *J Catal*, 2014, 314: 10-20.
- [10] XU S T, ZHI Y C, HAN J F, et al. Advances in catalysis for methanol-to-olefins conversion[J]. *Adv Catal*, 2017, 61: 37-122.
- [11] ALEXOPOULOS K, JOHN M, VAN DER BORGHT K, et al. DFT-based microkinetic modeling of ethanol dehydration in H-ZSM-5[J]. *J Catal*, 2016, 339: 173-185.

- [12] KIM S, ROBICHAUD D J, BECKHAM G T, et al. Ethanol dehydration in HZSM-5 studied by density functional theory: Evidence for a concerted process[J]. *J Phys Chem A*, 2015, 119(15): 3604-3614.
- [13] PHUNG T K, BUSCA G. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths[J]. *Chem Eng J*, 2015, 272: 92-101.
- [14] CHIANG H, BHAN A. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites[J]. *J Catal*, 2010, 271(2): 251-261.
- [15] ZHANG M H, YU Y Z. Dehydration of ethanol to ethylene[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(28): 9505-9514.
- [16] SUN J, WANG Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals[J]. *ACS Catal*, 2014, 4(4): 1078-1090.
- [17] NGUYEN T M, LE VAN MAO R. Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites: Study of the reaction network[J]. *Appl Catal*, 1990, 58(1): 119-129.
- [18] KONDO J N, ITO K, YODA E, et al. An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on bronsted acid sites in zeolite[J]. *J Phy Chem B*, 2005, 109(21): 10969-10972.
- [19] WANG W, JIAO J, JIANG Y J, et al. Formation and decomposition of surface ethoxy species on acidic zeolite Y[J]. *Chem Phys Chem*, 2005, 6(8): 1467-1469.
- [20] ZHOU X, WANG C, CHU Y Y, et al. Observation of an oxonium ion intermediate in ethanol dehydration to ethene on zeolite[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1961-1961.
- [21] ZENG S, LI J J, WANG N, et al. Investigation of ethanol conversion on H-ZSM-5 zeolite by in situ solid-state NMR[J]. *Energ Fuel*, 2021, 35(15): 12319-12328.
- [22] MOWER P, FRILETTER V, MAATMAN R, et al. Catalysis by crystalline aluminosilicates II. Molecular-shape selective reactions[J]. *J Catal*, 1962, 1: 307-312.
- [23] CSICSERY S M. Shape-selective catalysis in zeolites[J]. *Zeolites*, 1984, 4(3): 202-213.
- [24] DEGNAN T. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries[J]. *J Catal*, 2003, 216(1,2): 32-46.
- [25] TEKETEL S, LUNDEGARRD L F, SKISTAD W, et al. Morphology-induced shape selectivity in zeolite catalysis[J]. *J Catal*, 2015, 327: 22-32.
- [26] WU P F, YANG M, SUN L J, et al. Synthesis of nanosized SAPO-34 with the assistance of bifunctional amine and seeds[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(79): 11160-11163.
- [27] LI J Z, WEI Y X, CHEN J R, et al. Cavity controls the selectivity: insights of confinement effects on MTO reaction[J]. *ACS Catal*, 2014, 5(2): 661-665.
- [28] ZHANG W N, CHEN J R, XU S T, et al. Methanol to olefins reaction over cavity-type zeolite: Cavity controls the critical intermediates and product selectivity[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(12): 10950-10963.
- [29] ZHOU Y, QI L, WEI Y, et al. Comparative investigation of the MTH induction reaction over HZSM-5 and HSAPO-34 catalysts[J]. *Mol Catal*, 2017, 433: 20-27.
- [30] WANG L Y, ZHU D L, WANG J, et al. Embryonic zeolite-assisted synthesis of SSS-13 with superior efficiency and their excellent catalytic performance[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 15238-15245.
- [31] YANG Y N, WANG X L, YAO Y F. The effects of reaction environment on photocatalytic methanol reforming studied by operando nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Chinese J Magn Reson*, 2020, 37(1): 104-113.
杨于宁, 王雪璐, 姚叶峰. 原位核磁共振技术研究反应环境对光催化甲醇重整过程的影响[J]. *波谱学杂志*, 2020, 37(1): 104-113.
- [32] LIU W Q, SONG Y H, WANG X L, et al. In operando nuclear magnetic resonance spectroscopy study on photocatalytic methanol reforming[J]. *Chinese J Magn Reson*, 2019, 36(3): 298-308.
刘文卿, 宋艳红, 王雪璐, 等. 光催化甲醇重整机理的原位核磁共振研究[J]. *波谱学杂志*, 2019, 36(3): 298-308.
- [33] HUNGER M, HORVATH T. Conversion of propan-2-ol on zeolite LaNaY and HY investigated by gas chromatography and in situ MAS NMR spectroscopy under continuous-flow conditions[J]. *J Catal*, 1997, 167 (1): 187-197.
- [34] WANG W, JIANG Y J, HUNGER M. Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy[J]. *Catal Today*, 2006, 113(1,2): 102-114.
- [35] HAW J F, NICHOLAS J B, SONG W G, et al. Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(19): 4763-4775.
- [36] THURBER K R, TYCKO R. Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of ^{79}Br in KBr powder[J]. *J Magn Reson*, 2009, 196(1): 84-87.
- [37] HOU G J, YAN S, TREBOSC J, et al. Broadband homonuclear correlation spectroscopy driven by combined R2(n)(v) sequences under fast magic angle spinning for NMR structural analysis of organic and biological solids[J]. *J Magn Reson*, 2013, 232: 18-30.
- [38] SUN T, CHEN W, XU S, et al. The first carbon-carbon bond formation mechanism in methanol-to-hydrocarbons process over chabazite zeolite[J]. *Chem*, 2021, 10.1016/j.chempr.2021.05.023.
- [39] STEPANOV A G, LUZGIN M V, ROMANNIKOV V N, et al. The nature, structure, and composition of adsorbed hydrocarbon products of ambient temperature oligomerization of ethene on acidic zeolite H-ZSM-5[J]. *J Catal*, 1998, 178: 466-477.
- [40] FRIDGEN T D, MCMAHON T B. The reaction of protonated dimethyl ether with dimethyl Ether: temperature and isotope effects on the methyl cation transfer reaction forming trimethyloxonium cation and methanol[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(17): 3980-3985.