

甲醇制烯烃催化剂失活机理的研究进展

吴勇, 杨保江, 徐春华, 吴月芳

(中国神华煤制油化工有限公司北京工程分公司, 北京 100011)

摘要: 综述了甲醇制低碳烯烃(MTO)过程中吸附、扩散和反应过程对催化剂失活的影响, 其中催化剂表面积炭是MTO工失活的主要因素, 同时介绍了甲醇催化转化低碳烯烃过程催化剂结构对反应活性和选择性的影响。

关键词: 甲醇制烯烃; 分子筛催化剂; 焦炭; 失活

中图分类号: TQ221.21; O622.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0047-05

Latest advances in deactivation of methanol to olefins

WU Yong, YANG Bao-jiang, XU Chun-hua, WU Yue-fang

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Engineering Company, Beijing 100011, China)

Abstract: The effects of adsorption, diffusion and reaction process of methanol to olefins (MTO) on the deactivation of the catalyst are reviewed. Coke formation is the main factor of MTO deactivation. The influences of catalyst structures on the reaction activity and selectivity of MTO is introduced as well.

Key words: methanol to olefins; molecular sieve catalyst; coke; deactivation

低碳烯烃(如乙烯、丙烯等)作为化学工业重要的基本有机化工原料,在现代石化工业中具有举足轻重的作用,由于产业发展水平和市场供需平衡情况直接影响到我国石化工业的发展水平和产业规模。当前,生产乙烯、丙烯等低碳烯烃单体的重要途径,主要来自石油产品中的石脑油、轻柴油的催化裂化过程。随着石油资源的匮乏,原油价格持续上涨,造成烯烃生产成本的攀升,严重影响我国烯烃工业以及下游产业的发展。我国提出了大力发展煤炭洁净利用技术,提高煤炭利用效率,减少对石油资源的依赖。当前,煤制甲醇大型化技术的日臻完善,由甲醇制取低碳烯烃(methanol to olefins, MTO)的生产路线不仅实现了烯烃原料多元化,而且拓宽了煤化工技术的发展领域,实现了石油资源的部分替代。

目前, MTO 过程主要通过分子筛(ZSM-5, SAPO-34 等)在不同的反应条件下进行催化反应, 催化剂的反应机理和工艺流程在许多综述已经详细说明^[1-2]。然而, 分子筛的催化工艺通常包括各类副反应, 从而在催化剂表面形成焦炭, 导致催化剂的失活^[3], 并且催化剂的活性和选择性也受积炭的影响。因此了解 MTO 过程中焦炭的形成机理, 有利于深入了解甲醇制烯烃过程。本文中首先简要介绍了甲醇制烯烃催化剂失活问题的研究方法, 重点阐述了 MTO 分子筛催化剂在吸附、扩散和反应过程中形成焦炭的反应途径, 焦炭形成的位置, 以及分子筛晶体尺寸、结构、组成、酸性位点的密度和强度对催化剂活性的影响。

1 甲醇制烯烃催化剂失活问题的研究方法

1.1 气相色谱及质谱法

气相色谱及气相色谱/质谱联用是 MTO 产物检测的重要手段之一。利用气相色谱将低碳烯烃如乙烯、丙烯、丁烯及其他组分, 在适当条件下进行检测反应产物间的定量关系, 通过质谱分析确切的组分。对于存在于催化剂孔内以及在催化剂表面上的产物和副产物可以采用氢氟酸溶液将催化剂溶解, 再使用有机溶剂萃取, 最后使用气相色谱或气质联用技术进行成分检测。Song 等^[4]结合气质联用和固体核磁研究了 SAPO-34 分子筛, 发现其表面的高聚甲苯对烯烃具有较高的活性, 并且活性随着聚甲苯上甲基取代数的增加, 丙烯选择性也显著提高。

1.2 微量震荡天平法

微量震荡天平可以通过原位吸附测得焦炭形成的特性信息。由于吸附作用注入甲醇后, 催化剂内外的焦炭质量迅速提高, 最大质量为在 6 s 脉冲条件下等温线外推的吸附量。甲醇注入后无需任何诱导期, 切断甲醇进料后, 焦炭质量略有下降。SAPO-34 在 MTO 反应中具有高的催化活性, 而催化剂表面的积炭是快速失活的主要原因^[5]。Aguayo 等^[6]使用氨法微分吸附热测量和程序升温氨的解吸研究催化剂的总酸度和酸性强度分布情况, 高的反应热还取决于烯烃选择性。

1.3 红外、紫外光谱法

红外和紫外光谱作为常见的研究物质物性的方

法之一,也被应用于 MTO 催化剂失活的研究。拉曼光谱研究表明,甲醇在 523 K 进料时,焦炭带在 $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ 出现,这可以归因于烯烃类在 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动。当温度升高到 773 K 时,新的谱带在 $1\ 392, 2\ 822, 2\ 987\ \text{cm}^{-1}$, 分别归属于 CH_x ($x = 2 \sim 3$) 对称变形模式、对称和非对称伸缩振动^[7]。焦炭分子的性质同时与烯烃和聚烯烃有关,芳烃 1~2 个苯环和 3~4 个苯环分别是由 ERI 和 UFI 检测的。已经清楚地证明,焦炭的形成是一种过渡态的选择性反应,并且笼的空间限制焦炭分子的大小。

1.4 电子显微法

电子显微法是一种最直接的研究催化剂表观变化的工具,共聚焦荧光显微镜可视化焦炭分子和它们的前体在催化剂颗粒内形成。由于 HSAPO-34 在该反应的扩散限制,反应过程中在表面附近形成了活性荧光成分。这些结果也说明,在晶体的边缘形成了含碳沉积物,防止焦炭进入晶体中心使催化剂失活^[8]。Yua 等^[9]用扫描电镜研究了一种新型快捷的途径,通过加入 ZSM-11 作为晶种合成 ZSM-5 沸石的过程,对比传统方法(36 h)其结晶时间更短(12~16 h)。

1.5 X 射线衍射法

X 射线衍射法是通过材料进行 X 射线衍射,分析其衍射图谱,获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信息的研究手段。使用同步加速器粉末 X 射线衍射(PXRD)和拉曼光谱与产物通过质谱法在线分析实际条件下研究 SAPO-34 催化剂。这些技术提供催化剂表面物质性质的信息和焦炭分子、焦炭所处的位置。通过对比位于笼内催化剂实际和表观密度的焦炭,发现与同步加速器粉末 X 射线衍射(PXRD)分析得到的观察结果相吻合。

1.6 核磁共振波谱法

焦炭组成物的提取方法:将结焦的催化剂溶解于氢氟酸(质量分数 15%),用四氯化碳萃取孔中释放出的有机材料,萃取液通过气相进行分析。Song 等^[10]使用 GC 和固态 MAS ^{13}C NMR 分析了在停止进料之后随着冲洗时间增加,乙烯对丙烯的比例增加,聚甲基苯中间体甲基基团数量减少,烯烃的生成由过渡态择形控制。

2 反应物和产物扩散对催化剂失活的影响

在反应介质中反应物和产物的扩散对化学反应有影响,如果扩散过慢易发生一些副反应,MTO 反应也有类似的现象。通常,使用尺寸较小的晶体反

应物和产物较易扩散,进而增加了催化剂的使用寿命。对于 H-ZSM-5 来说,较小的催化剂增加了芳烃的选择性。然而,在相同的焦炭含量的情况下晶体尺寸并不能改变 SAPO-34 的选择性^[11]。通过可控的方式,获得相同酸位密度和分布而尺寸不同的催化剂^[6],在相同的条件下,0.25~2.5 μm 的催化剂尺寸,研究了催化剂内扩散对甲醇转化为烯烃的影响^[4]。实验结果表明,0.4~0.5 μm 的催化剂具有最高反应速率和结焦率。二甲醚(DME)扩散对烯烃的形成也发挥了重要作用。通过较小的催化剂产生了二甲醚,并在 SAPO-34 的孔道中转化成低碳烯烃,从而提高了低碳烯烃收率。

通过甲醇的累积用量研究 MTO 过程 SAPO-34 分子筛的积炭过程,甲醇瞬时加入量和累积量分析催化剂反应可能会导致矛盾的结论^[12]。然而,Qi 等^[13]采用甲醇累积加入量分析不同空速条件下催化剂失活过程,结果表明在低的氧化物(甲醇和二甲醚混合物)含量、高的烯烃含量和低空速条件下增加了催化剂积炭量,焦炭沉积速率与烯烃的浓度相关,其中含氧化合物转化是几乎完全的,积炭变化与空速无显著联系。此外,在较高压力下的甲醇分压和质量空速下形成更多的焦炭。H-ZSM-5 催化剂研究还表明,在 673 K 时催化剂的容量和焦炭选择性分别是 29.3 和 0.006,而在 823 K 时,催化剂的容量和焦炭选择性分别是 4.0 和 0.045,在较高的温度下积炭比烯烃生成的反应更容易,催化剂更易失活。

3 催化剂结构性质对催化剂失活影响

催化剂的失活不仅仅与催化剂表面的焦炭含量,而且与焦炭分子的性质及其分布位置有关。通常催化剂的失活与焦炭含量呈线性关系,但在较高的温度下失活速度较快,这表明在高温的条件下形成了较大的焦炭分子^[14]。其中,较大的催化剂失活速率比较小的催化剂失活速率快,这主要是由于焦炭生成在催化剂颗粒外表面,逐步堵塞含氧化合物在催化剂孔道内部扩散路径,如同在催化裂化过程,甲醇制烯烃时也是将分子筛催化剂在空气中燃烧除去附着在催化剂表面或内部的焦炭。然而,在 613~693 K 的温度研究 SAPO-34 催化剂发现,表面积炭速率随着温度降低而减小,这可能是焦炭前体的分解造成的^[15]。

Djeugoue 等^[16]研究了 4 种小孔 SAPO 催化剂,SAPO-35 具有较低的烯烃收率和选择性,较小笼式

结构是 SAPO-35 催化剂快速失活的主要原因。SAPO-34 的积炭速率低于 ZSM-5, 则是较小的催化剂的笼式结构从空间上束缚了炭的生长。SAPO-35 由于每个笼结构开孔数量较少, 减缓了孔内扩散, 加速了焦炭分子堵塞孔道引起的失活。因此, 适当的笼式结构尺寸有利于改善催化剂活性。

酸性位点的密度和酸性强度也是导致结焦的主要原因之一。通过对比在不同的酸性强度与酸性位点密度下的菱沸石结构 MTO 催化剂, 研究发现中等酸位点密度有利于催化剂的稳定性。Bleken 等^[17]也进行了类似的研究, 合成了具有相同的晶体大小和酸中心密度的 SAPO-34 和 SSZ-13 分子筛催化剂, 通过酸性强度降低反应能垒, 从而提高了反应速率。H-SSZ-13 催化剂的乙烯生成速度要快于 H-SAPO-34 催化剂。同时, 较高的酸性位点强度也使 H-SSZ-13 焦炭形成速度更快。高酸性强度的 SAPO-18 和 SAPO-34 造成高反应速率, 由于 SAPO-18 和 SAPO-34 有类似的酸性强度, 在 SAPO-34 上具有更大的酸性位点密度是催化剂快速失活的原因^[18]。酸性位点的密度在 MTO 反应中有类似的初始速率和选择性, 但更高的酸位点密度易造成催化剂更快地失活。通过使用钴、锰、铁、铜、钛、铬、铜、锌、镁、钙、锶、钡改性以及调节催化剂中硅含量, 其中降低硅含量有利于延长催化剂的使用寿命, 硅的主要作用就是减少了催化剂上酸性位点的数量^[19]。通过掺杂金属的催化剂, 减少酸密度, 导致更高的乙烯选择性, 减少焦炭的形成, 从而提高催化剂的寿命^[20]。此外, 进料中的水也增加了烯烃选择性, 减少积炭, 这主要是由于强酸位点被极性水分子占据。

4 催化剂积炭对甲醇制烯烃产物的影响

通常, 烯烃产物被确定为甲醇-二甲醚混合物的初级产品, 而饱和碳二和碳三被确定为烯烃的次级产物。在不同的碳氢化合物与焦炭含量选择性的变化, 乙烯含量随着焦炭含量增加而增大。在同一转化率水平下有结焦的 SAPO-34 与新鲜的 SAPO-34 有明显的差别。不同分子质量的烯烃将形成不同大小的中间体, 而较大的中间体反应失活速度更快^[21]。

通常有 3 种类型的择形性, 即反应物、产物和过渡态择形, 而 MTO 反应主要以产品的择形性和过渡态择形控制反应产物分布。Dahla 等^[22]用乙醇和 2-丙醇作为分子探针, 应用在不同大小的催化剂晶

体得到了相反的结论, 其反应是产品择形性控制烯烃产品的分布。同时, 还发现乙醇的转化率不受乙醇扩散限制, 而 2-丙醇扩散控制 2-丙醇的转化率。这主要是由于 2-丙醇中的扩散系数可能是由于结构不同造成的, 在 MTO 反应中 2-丙醇和乙醇的脱水反应速度不同。Wilson 等^[23]通过测定在不同的温度气相条件下乙烯/丙烯比以及热力学来预测产物的择形性。Hereijgers 等^[24]通过¹³C 分析也得到了类似结论, 即通过分析 SAPO-34 笼内的残留分子来确定产物的形状选择性。由于过渡态择形积炭本身抑制了焦炭分子的生成, 并且焦炭选择性的变化与分子质量较高的烯烃随着焦炭含量变化有类似的现象。

积炭也可促进催化剂的活性。在质量分数 5% 积炭的情况下, 二甲醚转化率略微增加, 催化剂的积炭对烯烃的生成有阻碍作用。MTO 形成的积炭可分为 2 大类: 由吸附的烯烃生成的非活性的焦炭对 MTO 反应有阻碍作用或由含氧化合物生成的积炭具有促进反应的作用。结果表明, 积炭既是甲醇和二甲醚混合物的主产物也是由烯烃转化的副产物。因此, 深入理解积炭过程对促进 MTO 催化反应和失活反应的研究具有重要的意义。

5 甲醇制烯烃的反应机理及焦炭的形成途径

MTO 反应研究主要集中在—碳到二碳的变化。首先是甲醇迅速在分子筛 Brønsted 酸位上脱水生成二甲醚, 并形成甲醇、二甲醚、甲氧基和水的平衡^[25]。然后, 通过一个较慢的反应步骤生成碳碳键的产物即连续路径或平行路径, 初始形成更多的低碳烯烃^[26]。最后, 低碳烯烃通过缩聚、环化、氢转移、烷基化、脱氢等反应生成高级烯烃、饱和烷烃和芳烃, 此过程伴随着结焦积炭等反应。其中, 当前认可程度最高的机理主要包括烃池机理和有机活性中心^[27]。六甲基苯是目前已发现的最活跃的有机活性中心, 通过配对反应降低反应能垒。Arstad 等^[27]在 H-ZSM-5 基础上提出了一个完整的催化循环的甲醇制烯烃转化, SAPO-34 分子筛催化剂具有不同的结构和表面性质。当 SAPO-34 完全失活时, 焦炭的密度与六甲基苯类似。在低焦炭含量和密度的情况下, 新鲜 SAPO-34 催化剂在甲醇制二甲醚反应中有高的催化活性, 活性位点在 698 K 和甲醇分压 7.2 kPa 的条件下覆盖率约为 23%, 这比在焦炭中甲苯含量更高, 即使在高温下焦炭含量也有同样的情况。这意味着在第一次催化循环中的含氧化合物

转化不能由烃池机理进行说明^[28]。

MTO 过程生成的焦炭中芳族化合物与多甲基基团占多数,这些发现最终导致烃池机理的发现。Li 等^[29]对 SAPO-34 分子筛的结构和酸性对 MTO 反应机理影响的基础上,利用其合成的新型分子筛材料的超大笼和强酸性的特点,在真实 MTO 反应体系中观察到了中间体七甲基苯基碳正离子 (heptaMB⁺) 及去质子化产物 (HMMC) 的存在,从而直接证实了在催化诱导后期的烃池机理的合理性,利用 ¹³C 同位素示踪实验验证了该中间体在甲醇转化中的重要作用以及以该碳正离子作为中间体的烯烃生成途径。随着焦炭增加,焦炭组分从 1 个芳香环增加为 2 个芳香环。随着焦炭含量增加,促进 MTO 反应活性成分降低。SAPO-34 具有小孔(8 元环)和较大的笼式结构,在典型的 MTO 反应条件下不仅芳香族,而且支链烯烃和烷烃也被滞留在笼内。SAPO-34 的反应可以由双循环反应机理进行说明,并且每个反应-再生周期对产品的贡献取决于累积的焦炭,特别是芳烃。随着时间的推移,烯烃逐步通过环化和脱氢转换为芳烃,并提供反应中心,甲醇和二甲醚通过烃池转化为烯烃,这就解释了低焦炭含量的活性增加的原因。焦炭是烃池初级产物,而烯烃是甲醇的高转化率的二次产物。平行反应途径导致烯烃和焦炭的形成可能有类似的中间体形成,即在低焦炭含量生成有烯烃性质的焦炭,而在高焦炭含量情况下,生成具有芳烃活性的焦炭^[30]。

6 结论

甲醇制烯烃作为石油替代战略中最有前途的工艺技术,主要是由于甲醇制烯烃反应对乙烯和丙烯的高选择性。然而,积炭形成导致催化剂迅速失活。目前,通过研究 MTO 反应过程的烯烃和焦炭的形成、晶体尺寸、酸性强度、焦炭密度、失活的机理等,进而更好地理解这一反应,改善催化剂的活性,并且在此基础上进一步发展催化剂。必须注意的是,催化反应的操作温度是一个关键的工艺参数,其调整对乙烯或丙烯的产物选择性有重要的影响。晶体尺寸也是合理的催化剂设计中最重要参数之一,相对小的晶体尺寸可避免扩散限制、降低焦炭选择性,减缓催化剂的失活。

参考文献

[1] Haw James F, Song Weiguo, Marcus David M, *et al.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. *Accounts of Chemical Re-*

search, 2003, 36(5): 317-326.

- [2] Wang Wei, Hunger Michael. Reactivity of surface alkoxy species on acidic zeolite catalysts[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(8): 895-904.
- [3] 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 and Mesoporous Materials*, 1999, 29(1/2): 191-203.
- [4] Song Weiguo, Haw James F, Nicholas John B, *et al.* Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(43): 10726-10727.
- [5] Izadbakhsh Ali, Farhadi Fatholah, Khorasheh Farhad, *et al.* Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, 364(1/2): 48-56.
- [6] Aguayo Andrés T, Gayubo Ana G, Vivanco Raquel, *et al.* Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2005, 283(1/2): 197-207.
- [7] Wragg David S, Johnsen Rune E, Balasundaram Murugan, *et al.* SAPO-34 methanol-to-olefin catalysts under working conditions: A combined in situ powder X-ray diffraction, mass spectrometry and Raman study[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268(2): 290-296.
- [8] Mores Davide, Stavitski Eli, Kox Marianne H F, *et al.* Space- and time-resolved in-situ spectroscopy on the coke formation in molecular sieves: Methanol-to-olefin conversion over H-ZSM-5 and H-SAPO-34[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2008, 14(36): 11320-11327.
- [9] Yua Qingjun, Menga Xiaojing, Liua Jianwei, *et al.* A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in methanol-to-olefin[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 181: 192-200.
- [10] Song Weiguo, Fu Hui, Haw James F. Supramolecular origins of product selectivity for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(20): 4749-4754.
- [11] Nishiyama Norikazu, Kawaguchi Masumi, Hirota Yuichiro, *et al.* Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-to-olefin reaction[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, 362(1/2): 193-199.
- [12] Chen D, Rebo H P, Gronvold A, *et al.* Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Kinetic modeling of coke formation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 35(6): 121-135.
- [13] Qi Guozhen, Xie Zaiku, Yang Weimin, *et al.* Behaviors of coke deposition on SAPO-34 catalyst during methanol conversion to light olefins[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(5): 437-441.
- [14] Chen D, Grnvolnd A, Moljord K, *et al.* Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: Reaction network and deactivation kinetics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(12): 4116-4123.
- [15] Aguayo Andrés T, Campo Ana E Sánchez del, Gayubo Ana G, *et al.*

- Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74(4): 315-321.
- [16] Djieugoue Marie-Ange, Prakash A M, Kevan Larry. Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves; Influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location, and nickel concentration[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(27): 6452-6461.
- [17] Bleken Francesca, Bjorgen Morten, Palumbo Luisa, *et al.* The effect of acid strength on the conversion of methanol to olefins over acidic microporous catalysts with the CHA topology[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52(3): 218-228.
- [18] Baek Seung-Chan, Lee Yun-Jo, Jun Ki-Won, *et al.* Influence of catalytic functionalities of zeolites on product selectivities in methanol conversion[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 593-598.
- [19] Zhu Qingjun, Kondo Junko N, Ohnuma Ryosuke, *et al.* The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 112(1/2/3): 153-161.
- [20] Salmasi Maede, Fatemi Shohreh, Najafabadi Ali Taheri. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(4): 755-761.
- [21] Chen D, Rebo H P, Moljord K, *et al.* Methanol conversion to light olefins over SAPO-34. Sorption, diffusion, and catalytic reactions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(11): 4241-4249.
- [22] Dahla Ivar M, Kollboeb Stein. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34. 2. Isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(1): 304-309.
- [23] Wilson Stephen, Barger Paul. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 29(1/2): 117-126.
- [24] Hereijgers Bart P C, Bleken Francesca, Nilsen Merete H, *et al.* Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 264(1): 77-87.
- [25] Blaszkowski Solange R, van Santen Rutger A. Theoretical study of CC bond formation in the methanol-to-gasoline process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(21): 5020-5027.
- [26] Wang Chuan-ming, Wang Yang-dong, Xie Zai-ku. Insights into the reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in HSAPO-34 from first principles; Are olefins themselves the dominating hydrocarbon pool species? [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 8-19.
- [27] Arstad Bjørnar, Nicholas John B, Haw James F. Theoretical study of the methylbenzene side-chain hydrocarbon pool mechanism in methanol to olefin catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(9): 2991-3001.
- [28] McCann David M, Lesthaeghe David, Kletnieks Philip W, *et al.* A complete catalytic cycle for supramolecular methanol-to-olefins conversion by linking theory with experiment [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(28): 5179-5182.
- [29] Li Jinzhe, Wei Yingxu, Chen Jingrun, *et al.* Observation of heptamethylbenzenium cation over SAPO-type molecular sieve DNL-6 under real MTO conversion conditions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 836-839.
- [30] Bjorgen Morten, Svelle Stian, Joensen Finn, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249(2): 195-207. ■

巴西世界杯比赛用球阿迪达斯“Brazuca”使用了拜耳的先进材料

经过 150 万巴西人投票,巴西世界杯比赛用球最终选择“Brazuca”名称,凭借拜耳材料和特殊粘合剂实现最佳性能,阿迪达斯“Brazuca”成为本次世界杯比赛的官方用球。这款多彩的产品由体育用品制造商阿迪达斯提供,使用拜耳材料科技的特殊材料制成,具备完美的造型、一流的质量和优异的性能。

“Brazuca”的出色性能部分归因于拜耳材料科技的专业技术和一系列特殊材料。足球的外表面由 5 层材料制成,所使用的聚合物材料来自拜耳公司。正是这些聚氨酯层使足球在踢过之后能够恢复其原来的形状。足球的球体表面也因此而持久耐用、富有弹性。球皮的最里层是粘合涂层,将织物基材与上方的层相连。在此之上是聚氨酯泡沫塑料层,约为 1 mm 厚,由数百万气体填充的微球体组成。这种泡沫塑料弹性较高,因此足球在被踢变形之后能够立刻恢复其球形形状,以确保实现最佳轨迹。足球的外表皮包括 3 层具有不同厚度的紧凑层。这些紧凑层能够出色地抵抗外部影响和磨损,并实现足球的高弹性。它们还

有助于保持足球独特的外观。

传统足球的表面由 12 块拼接皮面、16 块拼接皮面甚至 32 块拼接皮面拼接而成,而“Brazuca”则仅由绝对相同形状的 6 块拼接皮面组成。完美的对称不仅实现了杰出的几何效果,还拥有以下这些巨大的优势:球体表面的拼接皮面越多,可能吸收水分的接缝就越多。更少的拼接皮面意味着足球可以更加坚固耐用,并抵抗各种环境的影响。各个拼接皮面使用享有专利的热粘合技术粘合而成。制造商能够在定义的压力和温度条件下获得最佳的效果——使用基于拜耳 Dispercoll® U 原材料的特殊热活化粘合剂。

拜耳材料科技在足球材料研发领域拥有丰富的经验,其与阿迪达斯的合作可以追溯至 1986 年。两家公司最近一次携手是在两年之前,他们共同创造了欧洲足球锦标赛的比赛用球——“探戈 12”。自 1970 年起,阿迪达斯便开始生产世界杯的官方比赛用球。最近,拜耳与国际足联的现有合作协议已续约至 2030 年,拜耳材料科技也很高兴能够继续为阿迪达斯提供材料方面的支持。(薛 ■ 丽)