

SO₄²⁻/ZrO₂上异丁烷重构化反应机理的原位核磁共振研究

张丽, 岳斌, 钱林平, 贺鹤勇

复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 先进材料实验室, 上海 200433

摘要: 采用原位魔角旋转固体核磁共振技术研究了 2-¹³C-异丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上的重构化反应机理, 考察了反应温度和 H₂ 气氛对反应的影响. 结果表明, 反应初期, 异丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上的重构化反应以单分子机理为主, 之后向双分子机理转变; 反应温度的升高有利于单分子机理向双分子机理的转变; H₂ 的存在抑制了异丁烷的重构化反应, 特别对其双分子机理的反应有较强的抑制作用.

关键词: 硫酸氧化锆; 核磁共振; 异丁烷; 重构化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

In Situ ¹³C MAS NMR Study on Reaction Mechanism of Isobutane Rearrangement over Sulfated Zirconia

ZHANG Li, YUE Bin*, QIAN Linping, HE Heyong*

Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract: In situ ¹³C MAS NMR was employed to study the reaction mechanism of isobutane rearrangement over sulfated zirconia using 2-¹³C-isobutane as a reactant. The effects of temperature and hydrogen atmosphere on the reaction were investigated. The results showed that the reaction of isobutane proceeded mainly via a monomolecular mechanism in its early stage, and then a bimolecular mechanism became dominant. Increasing temperature also led to the reaction from monomolecular to bimolecular mechanism. In the presence of hydrogen, the reaction of isobutane rearrangement, in particular that through the bimolecular pathway, was significantly inhibited.

Key words: sulfated zirconia; nuclear magnetic resonance; isobutane; skeletal rearrangement

正丁烷异构化是石化工业中一个很重要的反应, 其产物异丁烷是生产高辛烷值汽油的原料之一, 异丁烷的脱氢产物异丁烯可用于生产无铅汽油添加剂甲基叔丁基醚和乙基叔丁基醚. 目前, 工业上正丁烷异构化反应主要使用 Pt/Cl-Al₂O₃ 类催化剂, 在此类催化剂上, 反应所需温度 (400~460 K) 较低, 但催化剂易中毒, 对水和芳烃敏感, 而且在使用过程中需不断加入含氯化合物以保持反应所需的酸强度, 存在一定的腐蚀和环境污染问题, 因而促使人们致力于研究环境友好的固体酸催化剂. 沸石分子筛、杂多酸盐和 SO₄²⁻ 促进的金属氧化物催化剂是目前研究较

多的三大类烷烃异构化催化剂, 其中 SO₄²⁻/ZrO₂ 在较低温度下即对正丁烷异构化反应有较高的催化活性, 具有潜在的应用前景^[1-4].

催化反应机理的研究, 是设计、开发和优化新型催化剂的关键. 有关正丁烷异构化反应机理的研究已有大量报道, 主要包括单分子和双分子两种反应机理^[5-10]. Li 等^[1]研究了正丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上的异构化反应, 发现异丁烷由单分子机理生成, 而副产物丙烷和戊烷则通过双分子机理生成. Echizen 等^[9]研究了 SO₄²⁻/ZrO₂ 上 1,4-¹³C-正丁烷的异构化反应, 发现在低温时反应以双分子机理为主, 高温时单分子

收稿日期: 2009-06-16.

联系人: 贺鹤勇. Tel: (021)65643916; Fax: (021)55665572; E-mail: heyonghe@fudan.edu.cn

岳斌. Tel: (021)65642779; Fax: (021)55665572; E-mail: yuebin@fudan.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20633030, 20721063, 20873027); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623506); 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2009AA033701); 上海市重点学科建设项目 (B108); 上海市科学技术委员会重点实验室项目 (09DZ2271500).

和双分子机理并存. Yang 等^[10]研究正丁烷在不同酸强度的固体酸催化剂上的异构化反应时,对单分子机理进行了修正,认为吸附在催化剂表面的正丁烷形成的是伯碳正离子而非仲碳正离子,伯碳正离子再经质子化的甲基环丙烷中间体形成异丁烷. Garin 等^[11]研究了临氢条件下 1-¹³C-正丁烷和 ¹³C-异丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上的异构化反应,发现当转化率低于 30% 时,反应以单分子机理为主. Luzgin 等^[12]发现,在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上 1-¹³C-正丁烷开始时有两个平行反应,按单分子机理进行的生成 2-¹³C-正丁烷的碳迁移反应,以双分子机理进行的生成 ¹³C-异丁烷的异构化反应. 总体而言,单分子机理中,催化剂上吸附的正丁烷分子首先生成丁基碳正离子,然后经质子化的甲基环丙烷中间体生成异丁烷,此机理可较好地解释反应初期异丁烷的高选择性;双分子机理中,正丁烷异构化反应中涉及由丁基碳正离子和丁烯形成的 C₈ 中间体, C₈ 中间体直接或经异构化后通过 β 断裂等生成目标产物异丁烷及副产物丙烷和异戊烷等,它可较好地解释反应中副产物和烯烃的生成,并能说明积炭导致催化剂失活.

原位技术已被广泛用于催化反应机理的研究,其中原位魔角旋转固体核磁共振 (MAS NMR) 技术可跟踪 ¹³C 标记原子在反应中的行为,且谱峰易归属和定量,是一种在分子水平上研究催化反应机理的有效工具^[13-17]. 近年来,本课题组亦用原位 MAS NMR 技术对 1-¹³C-正丁烷在不同酸强度的 SO₄²⁻/ZrO₂, Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 和氢型丝光沸石催化剂上的异构化反应进行了研究^[7,16,18],发现反应机理与催化剂酸强度密切相关. 在强酸催化剂 SO₄²⁻/ZrO₂ 和 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 上正丁烷异构化反应主要通过单分子机理进行,催化剂的酸性越强,单分子反应活化能越低,反应后期或提高反应温度,双分子机理逐渐替代单分子机理;在酸性较弱的氢型丝光沸石上主要为双分子反应机理.

由于反应条件的不同,目前所报道的正丁烷异构化的反应机理尚无统一定论,有必要继续进行深入的探索. 异丁烷的重构化与正丁烷的异构化存在互逆关系,反应中均包含骨架碳原子的重排. 研究异丁烷在固体酸催化剂上的重构化反应有助于进一步了解正丁烷的异构化反应机理. 本文以 2-¹³C-异丁烷为反应物,应用原位 MAS NMR 技术研究了其在

SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂上不同反应温度和临氢气氛下的重排反应,探索其反应机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在强烈搅拌下向 0.4 mol/L 的氧氯化锆 (ZrOCl₂·8H₂O, 上海化学试剂公司) 溶液中缓慢滴加 6 mol/L 的氨水, 即有白色沉淀生成, 至 pH=9~10 时, 将沉淀过滤、反复洗涤, 直至滤液中无 Cl⁻ 存在. 于 383 K 烘干, 即得无定形氢氧化锆. 经研磨, 过 100 目筛, 然后按 15 ml/g 的比例用 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液浸渍, 过滤, 于 383 K 烘干, 于 923 K 焙烧 3 h, 即制得 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相分析在 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K_{α1} 辐射 (λ = 0.154 06 nm), 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 5°~80°, 扫描速率 4°/min.

催化剂的形貌在 Jeol JEM2011 型透射电子显微镜上观测. 样品经研磨后, 在无水乙醇中用超声波处理后分散在铜网上.

1.3 原位 MAS NMR 测试

准确称取一定量的催化剂, 装入自制的外径为 5.56 mm 的玻璃样品管中, 于 573 K 真空 (< 0.04 Pa) 活化 3 h 后, 按 1 g 催化剂对 162 μmol 异丁烷的比例, 在液氮保护下将 2-¹³C-异丁烷 (99% ¹³C, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) 装入样品管, 并将样品管上部仔细熔融密封, 获得高度对称的密封样品管. H₂ 按类似方法加入, H₂ 与 2-¹³C-异丁烷的摩尔比约为 0.5. 样品管在设定温度下反应一定时间后, 迅速投入液氮中淬灭反应.

高功率质子去耦单脉冲及非质子去耦单脉冲原位 ¹³C MAS NMR 谱在 Bruker Avance DSX300 型谱仪上获得. 使用 7 mm 的氧化锆转子, ¹³C 共振频率为 75.5 MHz, 脉冲宽度 5.2 μs (90° 脉冲), 弛豫延迟时间 10 s, 采样次数 300~600, 以四甲基硅烷 (TMS) 作为 ¹³C 化学位移的外标. 质子去耦功率强度为 50 kHz, MAS 速度为 1 kHz.

时间 *t* 时, 反应物或产物的浓度 *Y_{i,t}* 按下式计算: $Y_{i,t} = (I_{i,t} / \sum I_{i,0}) \times 100\%$. 式中, *I_{i,0}* 和 *I_{i,t}* 分别表示反应物和产物 *i* 在开始和 *t* 时核磁共振峰的面积.

2 结果与讨论

2.1 温度对异丁烷反应的影响

经 XRD 检测, 所制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂为纯 ZrO_2 四方相. TEM 结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的粒径约为 5 nm.

图 1 为 313 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱. 由图可见, 各谱线除在 $\delta=24.2$ 处有反应物 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷的信号外, 反应 40 min 以后均在 $\delta=25.7$ 处还有一可归属为 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷的弱峰出现^[7]. 整个反应过程中未发现 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷和其他产物.

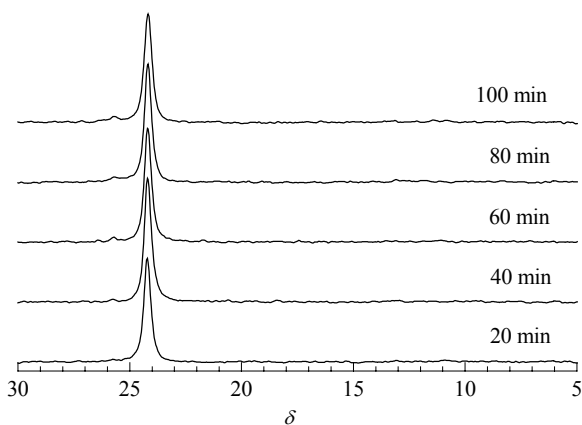


图 1 313 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱

Fig. 1. ^{13}C MAS NMR spectra of $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction for different time over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ at 313 K.

图 2 为 323 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化. 由图可见, 反应 10 min 时检测到有 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷 ($\delta=25.7$), 反应 40 min 时检测到有 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷 ($\delta=12.9$), 反应 75 min 时检测到有 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异戊烷 ($\delta=21.5$), $4\text{-}^{13}\text{C}$ -异戊烷 ($\delta=11.0$), $1\text{-}^{13}\text{C}$ -丙烷 ($\delta=15.6$) 和 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -丙烷 ($\delta=17.2$). $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷的量均随反应时间的延长而增加, 而 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷的量在反应初期先增加, 之后略有下降. 这表明 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷可能是一个反应中间产物. 该反应温度下异丁烷转化率达到 30% 时约需 105 min.

图 3 为 338 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化. 可以看出, 依次在反应 5 和 20 min 时检测到有 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷和 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷, 在反应 25 min 时检

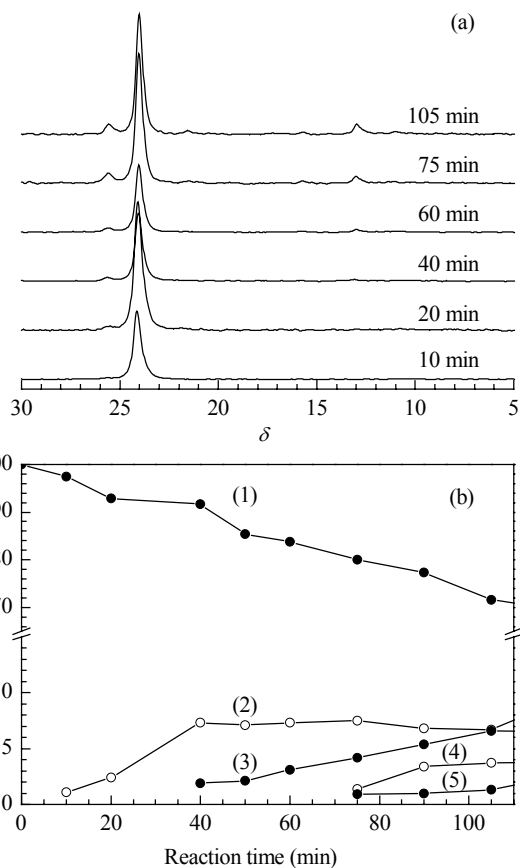


图 2 323 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化

Fig. 2. ^{13}C MAS NMR spectra (a) of $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction for different time over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ at 323 K and composition (b) of reaction mixture. (1) ^{13}C -isobutane; (2) $2\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (3) $1\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (4) ^{13}C -isopentane; (5) ^{13}C -propane.

测到有 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷. $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷的量均随反应时间的延长而增加, 而 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷的量在单调增加后出现一个峰值, 这些变化趋势与 323 K 时相似. 异丁烷转化率达 30% 约需 50 min. 可见, 升高温度可加快反应速率.

图 4 为 353 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化. 可以看出, 反应 5 min 后同时检测到有 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷和 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷存在, 反应 10 min 后同时检测到 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷. 可见各产物的生成时间随反应温度的升高进一步提前. 反应初期 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷的量随反应时间的变化趋势与较低反应温度时一致. ^{13}C -丙烷大量生成, 这可能与较高温度下异戊烷等的裂解反应加剧有关. 相对于较低温度时, 353 K 下 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异

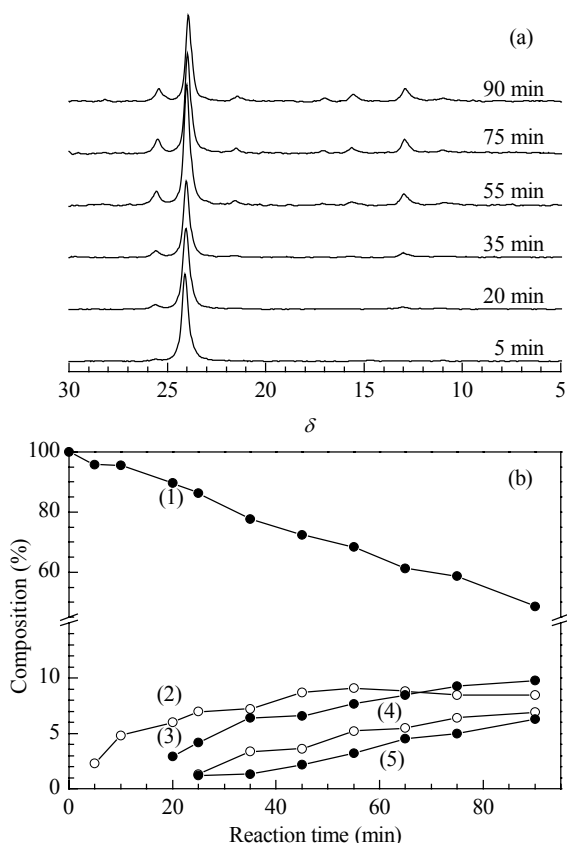


图 3 338 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化

Fig. 3. ^{13}C MAS NMR spectra (a) of $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction for different time over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ at 338 K and composition (b) of reaction mixture. (1) ^{13}C -isobutane; (2) $2\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (3) $1\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (4) ^{13}C -isopentane; (5) ^{13}C -propane.

丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上的反应速率进一步加快, 反应约 10 min 后, 异丁烷转化率已达约 30%.

图 5 为不同温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷反应过程中 ^{13}C 总量随反应时间的变化. 由图可见, 反应初期各温度下的标记碳总量均接近 100%. 随着反应时间的延长, 标记碳总量逐渐减少; 且反应温度越高, 标记碳总量减少得越快. 丁烷异构化反应的双分子机理中涉及到烯烃的生成, 烯烃易在催化剂表面发生寡聚反应, 生成 NMR 难以检测到的寡聚物. 标记碳总量的减少可能是由于烯烃寡聚生成了寡聚物所致.

综上所述, 异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应所需温度较高; $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上的反应产物为 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷. 反应初期以 ^{13}C -正丁烷为主, 且在不同反应温度下 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷的含量始终随时间变化有一个最大峰

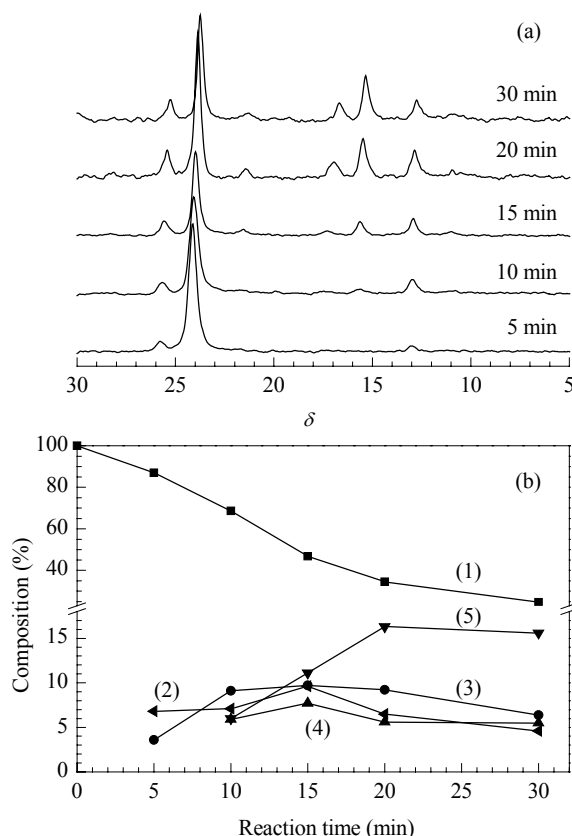


图 4 353 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化

Fig. 4. ^{13}C MAS NMR spectra (a) $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction for different time over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ at 353 K and composition (b) of reaction mixture. (1) ^{13}C -isobutane; (2) $2\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (3) $1\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (4) ^{13}C -isopentane; (5) ^{13}C -propane.

值, 表明它可能是一个反应中间产物, 反应后期有较多的 ^{13}C -丙烷和 ^{13}C -异戊烷生成; 升高反应温度有

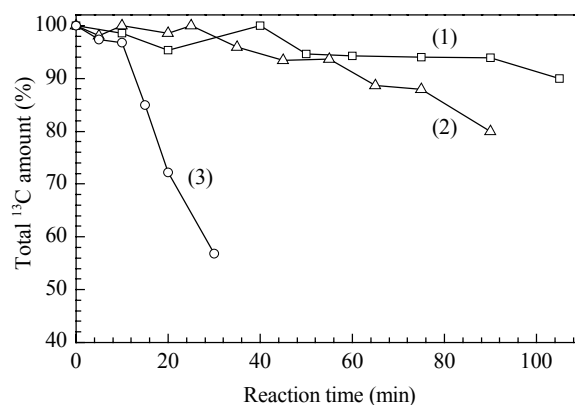


图 5 不同温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷反应过程中 ^{13}C 的总量

Fig. 5. Total ^{13}C amount as a function of reaction time at different temperatures in the course of $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. (1) 323 K; (2) 338 K; (3) 353 K.

利于加快异丁烷的转化,也有利于副产物 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷的生成. 另外,反应初期 ^{13}C 总量损失很少,随着反应时间的延长,由于较大量的烯烃生成并发生寡聚反应,使可检测到的 ^{13}C 总量减少,且反应温度的升高加剧了可检测 ^{13}C 总量的减少.

由于 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷和 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷的化学位移相差很小,在质子去耦的 ^{13}C MAS NMR 谱上,两者很难被区分开. 图 6 为 353 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应 30 min 后的非质子去耦 ^{13}C MAS NMR 谱. 可以发现, ^{13}C -异丁烷的峰分裂为四重峰,表明有 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷的生成,但峰面积比为 1:3.7:3.7:1,而非纯 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷的 1:3:3:1. 这说明 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应过程中,有重排产物 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷生成.

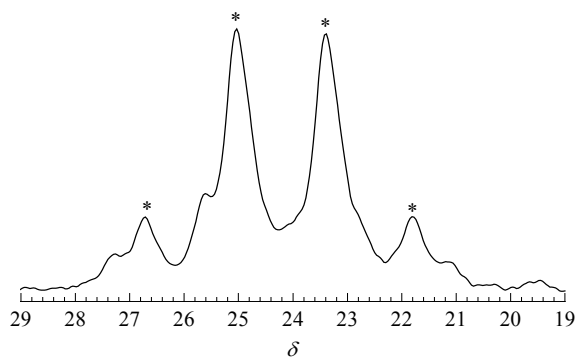


图 6 353 K 时 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应 30 min 后的非质子去耦 ^{13}C MAS NMR 谱

Fig. 6. Non-proton decoupled ^{13}C MAS NMR spectrum of $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ for 30 min at 353 K.

2.2 H_2 气氛对异丁烷反应的影响

正丁烷异构化反应的单分子机理涉及丁基正离子的生成,双分子机理除涉及丁基正离子外,还涉及丁烯的生成. 因此, H_2 的存在对正丁烷异构化反应的单、双分子反应途径均有抑制效应,致使反应中间体减少,且对双分子反应的抑制作用更加明显^[7,19,20]: $\text{C}_4^+ + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4 + \text{H}^+$, $\text{C}_4^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4$.

作为正丁烷异构化逆向反应的异丁烷重构化反应, H_2 的存在也会受到影响. 图 7 为 353 K 时 H_2 气氛下 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱及反应混合物组成的变化. 由图可见, $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷的反应产物仍为 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷、 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷,但与无 H_2 存在时相比, H_2 的存在抑制了各产物的生成,尤其是 ^{13}C -异戊

烷和 ^{13}C -丙烷的生成及异丁烷的重构化反应(见图 4),同时减少了 ^{13}C 总量的损失(见图 5). 由此可以推测,在异丁烷重构化反应中,特别是在反应后期,涉及到双分子反应历程.

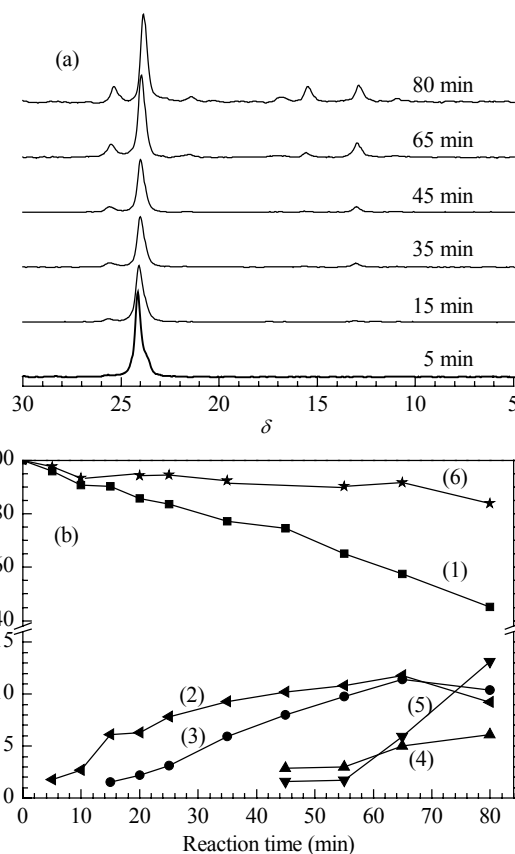
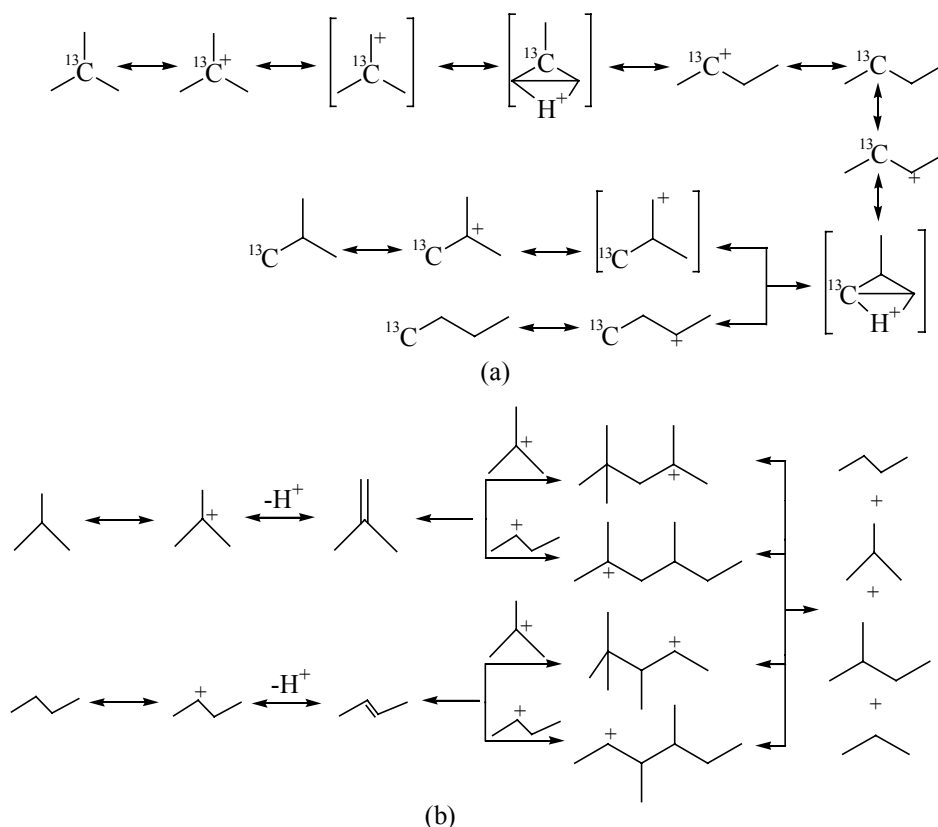


图 7 353 K 时 H_2 气氛下 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上反应不同时间的 ^{13}C MAS NMR 谱和反应混合物组成的变化

Fig. 7. Influence of H_2 on $2\text{-}^{13}\text{C}$ -isobutane reaction for different time over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ at 353 K. (a) ^{13}C MAS NMR spectra; (b) Composition of reaction mixture. (1) ^{13}C -isobutane; (2) $2\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (3) $1\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane; (4) ^{13}C -isopentane; (5) ^{13}C -propane; (6) Total ^{13}C amount.

2.3 异丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上的重构化反应机理

综上所述,反应初期产物以 ^{13}C -正丁烷为主,且 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷可能是反应中间产物, ^{13}C 总量损失不很明显,表明反应以单分子机理为主. 随着反应进行, ^{13}C 总量明显下降,表明通过双分子历程生成烯烃,形成 NMR 难以检测的寡聚烯烃. 升高反应温度加剧 ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷的生成以及 ^{13}C 总量的损失. H_2 的存在抑制了反应中间物丁基正离子和丁烯的生成,对双分子反应的抑制作用大于单分子反应. 因此, ^{13}C 总量降低变缓, ^{13}C -异戊烷和 ^{13}C -丙烷的生成也受到抑制.



图式 1 2-¹³C-异丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂上重构化的反应机理

Scheme 1. Reaction mechanism of 2-¹³C-isobutane isomerization over SO₄²⁻/ZrO₂. (a) Monomolecular mechanism; (b) Bimolecular mechanism.

异丁烷的重构化反应和正丁烷的异构化反应是两个相关的可逆反应, 由以上 2-¹³C-异丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上的反应结果及先前对 1-¹³C-正丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上反应机理的研究^[7], 可以看出两个反应的机理存在一致性. 由此推测 2-¹³C-异丁烷的重构化反应机理如图式 1 所示. 反应初期 2-¹³C-异丁烷重构化反应以单分子机理为主, 产物以 ¹³C-正丁烷为主, 且 2-¹³C-正丁烷是反应中间产物; 之后随反应时间的延长向双分子机理转变, 有 ¹³C-异戊烷和 ¹³C-丙烷的生成. 临氢条件下, 由于 H₂ 与反应中间物丁基正离子或丁烯发生反应, 抑制了异丁烷重构化反应, 尤其是其双分子反应的进行, 从而减少了因烯烃寡聚而造成的 ¹³C 总量损失.

3 结论

利用原位魔角旋转固体核磁共振技术对 2-¹³C-异丁烷在 SO₄²⁻/ZrO₂ 上的重构化反应进行了研究. 反应初期, 产物以 2-¹³C-正丁烷和 1-¹³C-正丁烷为主, 且前者更易生成, ¹³C-丙烷和 ¹³C-异戊烷主要在反应

后期出现. 反应温度升高有利于丙烷和异戊烷的生成. SO₄²⁻/ZrO₂ 上异丁烷重构化反应在反应初期以单分子机理为主, 之后向双分子机理转化. 升高反应温度可促进单分子机理向双分子机理转变. H₂ 可抑制异丁烷重构化反应, 尤其是对其双分子反应途径有较强的抑制作用, 使反应以单分子机理为主.

参 考 文 献

- Li X B, Nagaoka K, Simon L J, Olindo R, Lercher J A. *J Catal*, 2005, **232**: 456
- Li X B, Nagaoka K, Simon L J, Olindo R, Lercher J A, Hofmann A, Sauer J. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 16159
- Stepanov A G, Luzgin M V, Arzumanov S S, Wang W, Hunger M, Freude D. *Catal Lett*, 2005, **101**: 181
- 缪长喜, 华伟明, 高滋. 催化学报 (Miao Ch X, Hua W M, Gao Z. *Chin J Catal*), 1997, **18**: 13
- Lohitharn N, Lotero E, Goodwin J G Jr. *J Catal*, 2006, **241**: 328
- Matsushashi H, Shibata H, Nakamura H, Arata K. *Appl Catal A*, 1999, **187**: 99
- Ma Zh N, Zou Y, Hua W M, He H Y, Gao Z. *Top Catal*, 2005, **35**: 141
- Suzuki T, Okuhara T. *Catal Lett*, 2001, **72**: 111

- 9 Echizen T, Suzuki T, Kamiya Y, Okuhara T. *J Mol Catal A*, 2004, **209**: 145
- 10 Yang T S, Chang T H, Lin C H, Yeh C T. *J Mol Catal A*, 2000, **159**: 397
- 11 Garin F, Seyfried L, Girard P, Maire G, Abdulsamad A, Sommer J. *J Catal*, 1995, **151**: 26
- 12 Luzgin M V, Arzumanov S S, Shmachkova V P, Kotsarenko N S, Rogov V A, Stepanov A G. *J Catal*, 2003, **220**: 233
- 13 Wang W, Jiang Y J, Hunger M. *Catal Today*, 2006, **113**: 102
- 14 Zeng D L, Yang J, Wang J Q, Xu J, Yang Y X, Ye C H, Deng F. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **98**: 214
- 15 Ma D, Shu Y Y, Zhang W P, Han X W, Xu Y D, Bao X H. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**: 2928
- 16 Ma Zh N, Hua W M, Ren Y, He H Y, Gao Z. *Appl Catal A*, 2003, **256**: 243
- 17 Derouane E G, He H Y, Derouane-Abd Hamid S B, Lambert D, Ivanova I I. *J Mol Catal A*, 2000, **158**: 5
- 18 马卓娜, 胡军成, 范康年, 曹勇, 贺鹤勇, 高滋. 化学学报 (Ma Zh N, Hu J Ch, Fan K N, Cao Y, He H Y, Gao Z. *Acta Chim Sin*), 2003, **61**: 1352
- 19 Tran M T, Gnep N S, Guisnet M, Nascimento P. *Catal Lett*, 1997, **47**: 57
- 20 Kim S Y, Goodwin J G, Hammache S, Auroux A, Gallo-way D. *J Catal*, 2001, **201**: 1

第六届国际环境催化大会 (ICEC6, 2010)

2010年9月12~15日 北京 中国科学院生态环境研究中心主办

第六届国际环境催化大会 (6th International Conference on Environmental Catalysis, ICEC6) 将于2010年9月12~15日在北京召开。国际环境催化大会是环境催化领域的高学术水平会议, 具有很高的国际知名度。该大会于1995年在意大利比萨首次举行, 随后分别于1998年在美国迈阿密、2001年在日本东京、2005年在德国海德堡、2008年在英国贝尔法斯特举行, 已举办了5届, 在环境催化领域产生了很大影响, 促进了各国研究者之间的合作与交流。在全球气候变化、环境污染和能源危机等问题引起广泛关注的背景下, 本届大会由中国科学院生态环境研究中心负责主办。中国科学院大连化学物理研究所李灿院士担任大会主席, 中国科学院生态环境研究中心贺泓研究员担任大会组委会共同主席。

本届大会将继承前几届大会的传统, 展示近年来环境催化领域在科学和工程上所取得的最新研究进展, 推进全球环境催化科学的交流及其在环境保护和发展新能源方面的应用, 并为学术界和工业界研究者提供交流和学习的平台。大会将邀请国内外著名学者和专家就环境催化领域的研究和应用前沿进展做精彩报告, 详细信息请见会议网站 www.icec2010.org 或通过电子邮件与我们联系 (info@icec2010.org)。大会组委会诚挚邀请国内外环境催化领域的专家、学者、技术人员和相关企业参加本届大会。

1. 征文范围

1) 机动车尾气催化净化最新研究进展; 2) 用于空气和水质净化的催化科学和技术; 3) 可持续洁净能源转化过程中的催化科学和技术; 4) 温室气体的催化消除; 5) 涉及绿色化学的催化过程。

2. 征文要求

论文符合主题范围, 且未在国内外学术期刊上正式发表。论文详细摘要以A4纸不超过1页为宜。来稿经审阅后将编入会议论文集。部分优秀稿件经审稿后可选择在 *Catalysis Today* 和《催化学报》上发表。

欢迎登陆会议主网页 (www.icec2010.org) 投稿、注册和查看会议筹备进展情况。

3. 重要日期

2010年3月10日 论文投稿截止

2010年6月30日 优惠注册截止

2010年8月30日 酒店预订截止

4. 联系方式

会议咨询热线: 010-62174061, 62180141

会议网址: www.icec2010.org

秘书处: 北京市海淀区中关村南大街1号, 友谊宾馆苏园写字楼15-303, 中国国际科技会议中心, 邮编100873

传真: 010-62180141/2

E-mail: info@icec2010.org

报名办法: 请登录 www.icec2010.org 进行网上注册

(第六届国际环境催化大会组委会)