

HZSM-5 分子筛上乙烯芳构化过程中 C4 至 C6 中间体的反应机理

曹亮¹, 周丹红¹, 邢双英¹, 李新²¹ 辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029² 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: 应用量子力学和分子力学联合的 ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) 方法, 采用包含分子筛孔道结构的 78T 簇模型, 对 HZSM-5 分子筛上乙烯芳构化过程中 C4 至 C6 中间体的反应历程进行了研究, 探讨了分子筛的酸催化机理和择形催化作用. 结果表明, 作为乙烯二聚产物的表面正丁基烷氧络合物 (C4) 直接与乙烯作用得到正己基烷氧络合物 (C6), 在分子筛孔穴尺寸的限制下, 很难实现碳链的折叠环化. 按照间歇反应历程, 丁基烷氧络合物先发生 C-O 键断裂, 脱质子生成 1-丁烯, 然后在酸性位上再与乙烯加成, 在分子筛表面生成 3-甲基戊基烷氧络合物. 该烷氧络合物脱除质子给分子筛, 同时环化生成甲基环戊烷, 后者再与分子筛酸性质子共同脱除氢分子, 生成不稳定的碳正离子中间体, 然后重构成环己烷正离子. 丁基烷氧络合物脱质子的活化能为 158.42 kJ/mol; 1-丁烯与乙烯加成反应的活化能为 130.71 kJ/mol; 3-甲基戊基烷氧络合物脱氢环化生成甲基环戊烷的活化能为 122.06 kJ/mol. 由于孔穴的限域作用, 五员环的甲基环戊烷是重要的中间体.

关键词: 密度泛函理论; 乙烯; 芳构化; HZSM-5 分子筛; 反应机理; 禁闭效应

中图分类号: O643

文献标识码: A

Reaction Mechanism of Ethylene Aromatization over HZSM-5 Zeolite:
From C4 to C6 IntermediatesCAO Liang¹, ZHOU Danhong^{1,*}, XING Shuangying¹, LI Xin²¹Institute of Chemistry for Functionalized Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: The ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) method based on the 78T cluster model was used to study the reaction mechanism of C4 to C6 intermediates during the ethylene aromatization over HZSM-5 zeolite. The catalytic mechanism of acidic zeolite and the effect of zeolite pore size on the shape selectivity for the products was discussed. The results indicated that the *n*-butoxide, which is the intermediate product of ethylene dimerization, reacted with ethylene to form *n*-hexane alkoxide, but it was difficult to carry out further cyclization because of the restriction of the pore size of ZSM-5 zeolite. However, along the stepwise pathways, *n*-butoxide was transformed into *n*-butene through deprotonation and then reacted with ethylene to form 3-methylpentane alkoxide intermediate, which then formed methylcyclopentane through cyclization and deprotonation. The methylcyclopentane released a hydrogen molecule by the aid of zeolite acidic proton and formed the unstable methyl-cyclopentane carbonium, which then generated the cyclohexane carbonium through reconfiguration. The calculated activation energy was 158.42 kJ/mol for *n*-butoxide deprotonation, 130.71 kJ/mol for the oligomerization of 1-butene and ethylene, and 122.06 kJ/mol for the cyclization of 3-methylpentane alkoxide. As a result of the confinement of zeolite pore, the five-member ringed methylcyclopentane was formed as a crucial intermediate.

Key words: density functional theory; ethylene; aromatization; HZSM-5 zeolite; reaction mechanism; confinement effect

由于石油资源的短缺及其需求的日益增长, 将天然气直接转化为高附加值的化学品受到广泛的关注^[1-3], 研发更加经济的甲烷转化方法是对催化科学

的重要挑战^[4]. 1993年, Wang等^[1]首次报道了在无氧条件下, 以 Mo/HZSM-5 为催化剂, 在固定床连续流动进料情况下, 甲烷可以高选择性地转化成苯, 甲烷

收稿日期: 2009-11-12.

联系人: 周丹红. Tel: (0411)82158088; Fax: (0411)84256858; E-mail: dhzhou@lnnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20073058).

转化率为 5%~8%, 芳烃选择性达 70%. 目前, 关于甲烷无氧芳构化反应的研究依然活跃. 在所采用的催化劑中, Mo/ZSM-5 分子筛催化劑表现出良好的催化性能^[5-9]. 而单纯的 HZSM-5 和 HMCM-22 酸性分子筛或各种钼物种都不具有催化甲烷无氧芳构化的活性. 大量实验证实, HZSM-5 和 HMCM-22 担載的钼催化劑具有双功能作用^[10-13]. 首先, 钼活性中心催化甲烷 C-H 键发生断裂, 形成最原始的 C-C 键或乙烯中间体; 然后, 在 Brønsted 酸 (B 酸) 位上乙烯继续聚合并芳构化, 得到最终产物苯和氢分子. 由于 HZSM-5 和 HMCM-22 分子筛的孔穴直径与苯的动力学直径相当, 因而成为选择性最好的催化劑载体. 但有关分子筛酸催化的烯烃聚合机理, 以及微孔尺寸的禁闭效应对选择性催化中机理的影响仍不十分清楚, 因而成为研究热点. Limtrakul 课题组^[14-16]采用理论计算研究了乙烯分子在 HFAU 和 HZSM-5 分子筛上的吸附状态, 表明烯烃在 B 酸位上通过 π -氢键作用吸附. Namuangruk 等^[17,18]研究了 FAU 分子筛上乙烯的二聚反应及苯和乙烯的烷基化反应历程, 对协同机理和分步机理进行了分析比较. 我们曾应用理论计算研究了在 HZSM-5 分子筛上酸催化的乙烯二聚反应历程^[19]. 在位于 HZSM-5 分子筛孔道交叉点的 Si12-O24(H)-Al12 酸位上, 乙烯二聚反应可以按照分步机理和协同机理进行, 其产物都是以共价键与分子筛骨架氧结合的正丁基烷氧络合物 Si-O(-C₄H₉)-Al. 为了进一步研究乙烯生成苯的反应机理, 本文探讨了由表面正丁基烷氧络合物为反应物 (C4), 经与乙烯聚合生成 C6 产物的反应历程,

并考察了 ZSM-5 分子筛的酸催化机理以及孔穴禁闭效应对反应机理和产物选择性的影响.

1 模型选取和计算方法

1.1 模型选取

为描述分子筛孔道内的酸位所表现的择形催化作用, 本文选择包含分子筛孔道和酸中心的 78T 簇模型, 如图 1 所示. 该模型取自 ZSM-5 分子筛的晶格结构^[20]. 其单个晶胞含有 96 个 T 位 (正四面体中心), 可归属为 12 种不同的晶格 T 位. 已有研究表明, ZSM-5 中骨架 Al 更容易替代位于直孔道和正弦孔道交叉处的 T12 位 Si 原子^[21-25]. 因此, 本文中 Al 的替代位也选取为 T12 位, 而 B 酸质子落位在桥氧原子 O24 上 (标记为 O1-H1). 模型最外层悬断键的 Si 原子都由 H 原子饱和, Si-H 键距离为 0.146 nm, 并与先前的 Si-O 键方向保持一致.

1.2 计算方法

计算采用 ONIOM2 方法, 发生反应的中心区域划分到高层, 即分子筛 5T 簇 [Si(O)₃SiO-Al(O)₂OSi(O)₃Si], 并包括所有反应物分子, 用 B3LYP/6-31G(d,p) 方法处理. 构成分子筛孔穴部分的骨架原子被归为低层, 用 UFF 分子力场方法^[14]处理. 由于 UFF 力场参数中不定义原子的电荷参数, 所以计算的非键能中只包括范德华作用, 它可反映分子筛孔穴壁对反应物种的禁闭效应, 也可弥补密度泛函计算不能描述色散作用的不足^[18]. Derouane 等^[26,27]发现, 禁闭效应主要是范德华作用的结果. 结构优化过程中, 只有高层部分被松弛, 其余原子的迪卡

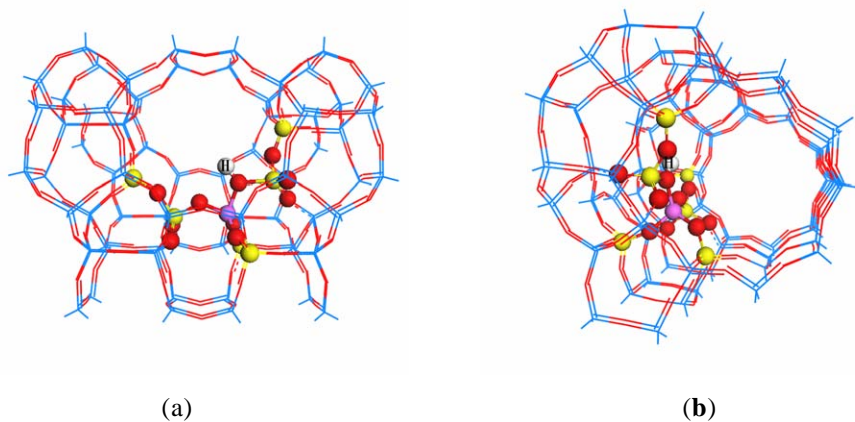


图 1 用 ONIOM2 方法分层的 78T 的 HZSM-5 模型

Fig. 1. The ONIOM2 layer of the 78T model of HZSM-5. Balls and sticks represent the high layer and lines represent the low layer. (a) The model viewed from the sinusoidal channel; (b) The model viewed from the straight channel.

尔坐标均被固定,以保持分子筛骨架的刚性. 结构优化或过渡态优化的判据分别是除固定原子外,参与反应的原子相关的振动没有虚频或有唯一虚频. 所有计算都应用 Gaussian 03 程序中的 ONIOM 模块^[28]完成.

2 结果与讨论

2.1 丁基烷氧络合物碳链继续增长的可能过程

在前期工作中,我们对 HZSM-5 分子筛上乙烯二聚反应机理进行了研究,结果表明,乙烯首先在 B 酸位上吸附,经过质子化得到乙基烷氧络合物中间体,然后再与第二个乙烯加成生成丁基烷氧络合物中间产物;也可能两个乙烯分子共同吸附,质子化与 C-C 聚合同时进行,同样生成丁基烷氧络合物. 那么,丁基烷氧络合物碳链继续增长的过程也可能存在两种反应路径:一种是连续反应,即丁基烷氧络合物直接与乙烯聚合生成直链的正己基烷氧络合物 **a**,再脱氢分子、环化生成 C6 正离子 **b** 或环状 C6 烷氧络合物 **c**;另一种是间歇过程,即丁基烷氧络合物先脱氢生成丁烯,丁烯再与乙烯发生加成反应,生成 3-甲基戊基烷氧络合物中间体 **d**. 针对以上两种路径中的 4 种中间产物进行了结构优化,结果见图 2,为简化起见,该图中只显示模型的高层部分. 结果表明,产物 **a** 和 **d** 的热力学稳定性相近,前者的总能量比后者低 10.7 kJ/mol;而产物 **a** 转化为产物 **b** 和 **c**,分别吸热 144.1 和 112.5 kJ/mol. 但是通过对分子筛孔道内的整体构象进行观察发现,直链正己基烷氧络合物已插入正弦孔道与主孔道交叉的孔道中(图 3),由于孔道空间的限制,直链 C6 烷氧络合物再发生构象转化形成环状结构势必需克服较高能垒,所以不利于连续反应机理,因此,下文只讨论间歇反应过程.

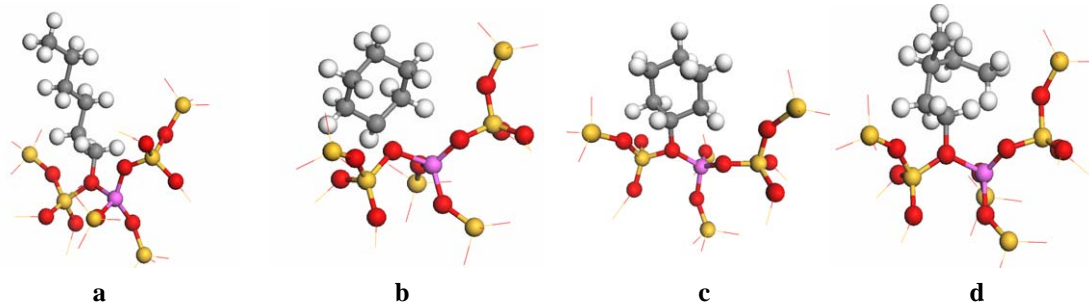


图 2 C6 中间产物的优化结构

Fig. 2. The optimized structure of C6 intermediates. (a) *n*-Hexane alkoxide; (b) Cyclohexane cation; (c) Cyclohexoxide; (d) 3-Methylpentane alkoxide.

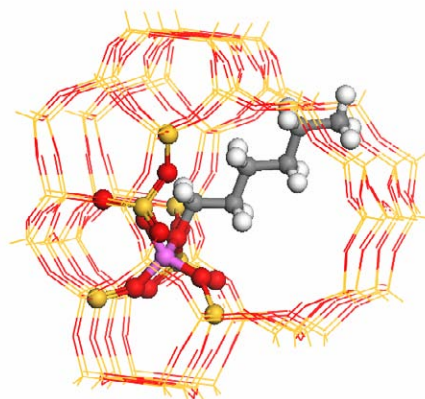


图 3 分子筛孔穴中正己基烷氧络合物的结构

Fig. 3. Structure of *n*-hexane alkoxide in the pore of ZSM-5 zeolite.

2.2 丁基烷氧络合物脱质子生成 1-丁烯的过程

间歇机理的第一步是丁基烷氧络合物脱质子. 由于分子筛骨架的局域结构,连接在碱性骨架氧原子 O2 上的正丁基有两种构象,分别指向主孔道和侧孔道. 对两种构象的优化结果表明,两者能量相近,只相差 10.03 kJ/mol,说明都有可能存在. 两种构象的脱质子机理都是 β -C 上的 H 转移到相邻碱性骨架氧原子上,计算得出的活化能分别为 158.42 和 159.22 kJ/mol,差别很小,说明两种构象都有可能发生反应. 图 4 给出了指向主孔道的正丁基烷氧络合物结构 (**R**) 以及脱质子过程中的过渡态 (**TS**) 和产物 1-丁烯的结构 (**P**). 可以看出,丁基烷氧络合物脱去的质子还给分子筛,形成 O-H 酸性位,而 1-丁烯以 π -氢键作用吸附在 B 酸位上.

2.3 丁烯与乙烯在分子筛上的加成反应

图 5 为计算得到的丁烯与乙烯在分子筛 B 酸位上吸附、反应过渡态和产物的结构,相应的几何结构参数见表 1. 在分子筛孔穴内,乙烯分子通过物理吸

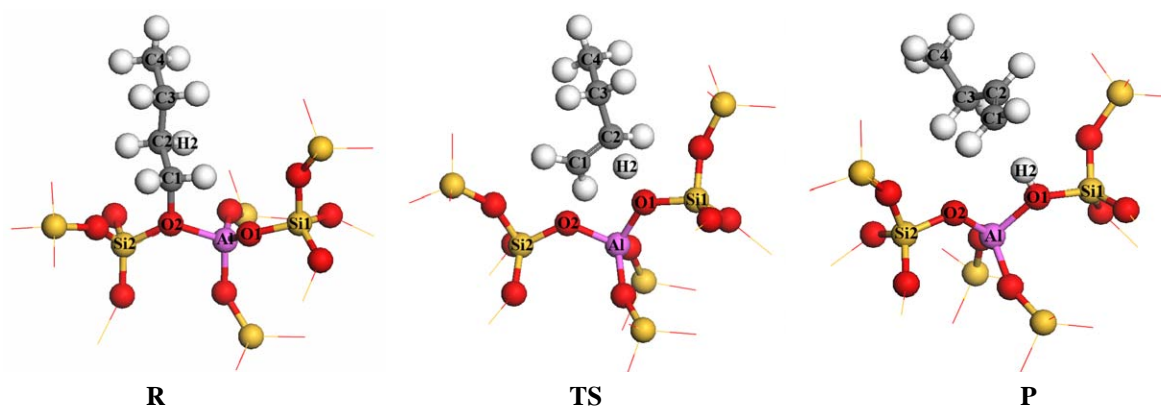


图4 指向主孔道的丁基烷氧络合物脱质子反应各驻点的结构

Fig. 4. Structure of station states during deprotonation of butoxide (only high level atoms are shown). **R**: reactant; **TS**: transition state; **P**: product.

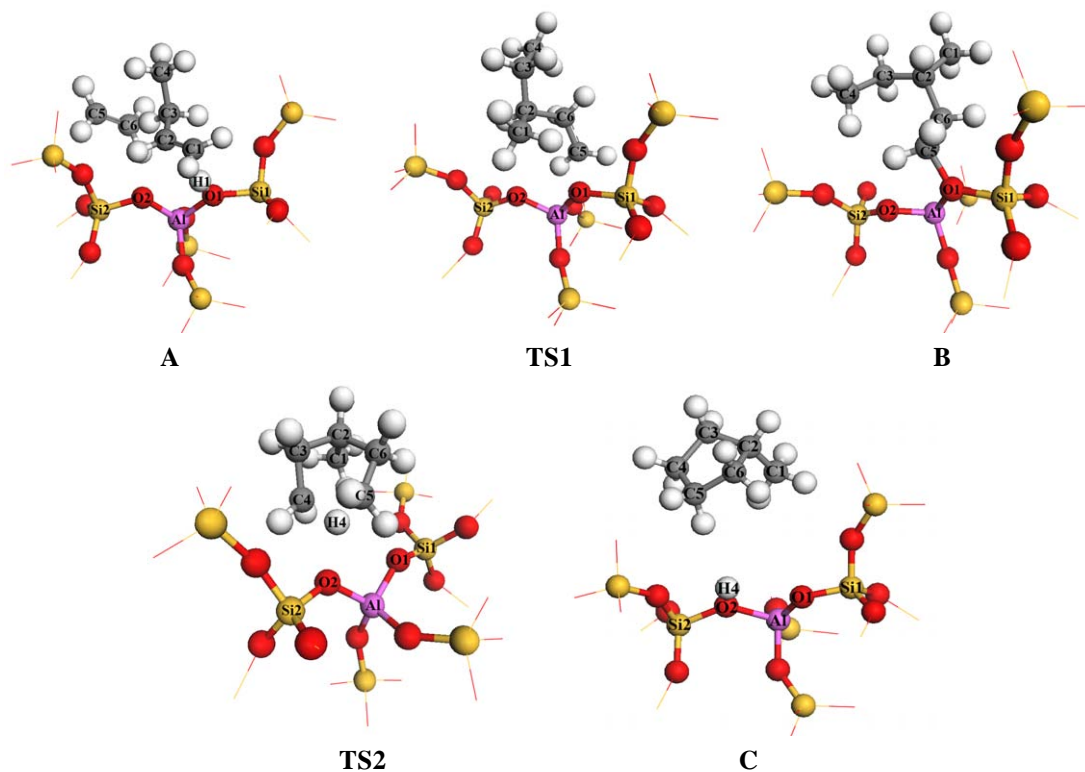


图5 分子筛中 O1-H 酸性位上丁烯与乙烯反应过程中各驻点的结构

Fig. 5. Structure of the station states during the reaction of butylene with ethylene at O1-H acid site of zeolite (only high level atoms are shown).

附作用与丁烯形成共吸附络合物 **A**, 总吸附能为 -67.3 kJ/mol. 计算得到丁烯双键 C1 和 C2 原子上的电荷分别为 -0.252 和 -0.065 e, 所以分子筛上的酸性质子优先进攻 C1 原子. 随着酸性质子转移到丁烯的 C1 上, 导致 C2 原子上带过多的正电荷, 与乙烯 π 电子发生亲电作用. 在过渡态结构 (**TS1**) 中, 分子筛的酸性质子 H1 移向丁烯碳原子 C1, H1 与 O1 和 C1 的距离分别为 0.244 和 0.109 nm, C1=C2 和 C5=C6

键增长, 而 C6 原子与乙烯的 C2 原子趋向成键, 乙烯的 C5 原子的电荷由 -0.207 e 降低到 0.015 e, 由于分子筛上负电荷的强吸引作用, C5 一端移向分子筛桥氧原子 O1. 与此对应的结构中有一个虚频, 为 -627.8 cm^{-1} . 这一步的内禀活化能垒和表观活化能分别为 130.71 和 63.45 kJ/mol.

丁烯与乙烯在 O1-H1 上反应后的产物是分子筛表面的 3-甲基戊基烷氧络合物 **B**. 该中间体再脱

表 1 分子筛 O1-H 酸性位上丁烯与乙烯反应各驻点结构的几何参数

Table 1 The geometric parameters of the station states during the reaction of butylene with ethylene at the acid site O1-H of zeolite

| R/nm | A | TS1 | B | TS2 | C |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| O1-H1 | 0.0990 | 0.1545 | — | — | — |
| H1-C1 | 0.2240 | 0.1099 | — | — | — |
| H1-C2 | 0.2183 | — | — | — | — |
| C1-O1 | — | — | 0.1510 | — | — |
| C1-C2 | 0.1340 | 0.1545 | 0.1540 | — | — |
| C2-C6 | 0.6088 | 0.1569 | — | — | — |
| C5-C6 | 0.1331 | 0.1443 | 0.1540 | — | — |
| C4-H4 | — | — | 0.1137 | 0.1304 | — |
| H4-O2 | — | — | — | 0.1862 | 0.0967 |
| C5-O1 | — | 0.2023 | — | 0.2730 | — |
| C4-C5 | — | — | — | — | 0.1559 |

除质子,同时形成 C-C 键,生成甲基环戊烷 C. 其反应过渡态的结构为 TS2. C4 上的 H4 原子移向分子筛上的 O2 原子 (C4-H4 0.1304 nm vs O2-H4 0.1862 nm),同时 C4 和 C5 原子间的距离从 0.3558 nm 缩短到 0.1982 nm,有成键趋势,而 C5-O1 键明显拉长. 该过渡态只有一个 -905.3 cm^{-1} 的虚频,计算得到的内禀活化能垒和表观活化能分别为 122.06 和 60.32 kJ/mol. 以上反应过程的能级图见图 6.

生成甲基环戊烷后,分子筛的酸性质子落位在 O2 上. 由于在实验条件下,酸性质子在相邻碱性骨架氧之间发生跳跃^[29,30],最终还将生成更稳定、酸性更强的 O1-H 酸性位. 图 7 中 R' 是甲基环戊烷在该 B 酸位的吸附络合物结构. 在此酸性位上,甲基环戊烷与酸性质子共同脱除氢分子,计算得到的内禀活化能和表观活化能分别为 139.95 和 50.70 kJ/mol. 由图 7 的过渡态结构 TS' 可见, H5 原子移向分子筛的酸

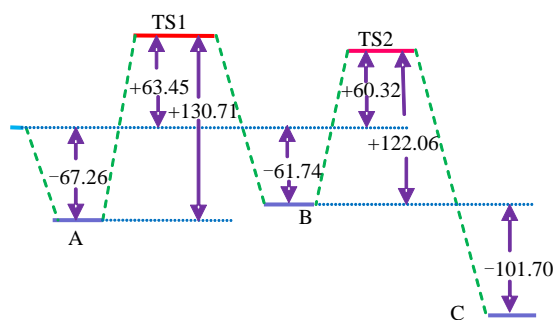


图 6 分子筛酸性位上丁烯与乙烯反应过程的能线图

Fig. 6. Energy profile for the reaction of butylene with ethylene at acid site of zeolite (energy in kJ/mol).

性位,同时酸性质子脱离分子筛骨架 O1 原子,靠近 H5,与此结构对应的只有一个 -929.8 cm^{-1} 的虚频. 脱氢后的产物是与骨架氧成共价键的 3-甲基环戊烷氧络合物 P',其 C-O 键断裂后产生甲基环戊烷碳正离子. 而后者很容易重排生成环己烷碳正离子^[31]. 环己烷碳正离子再通过一系列的脱氢反应最后生成苯分子,该过程的计算正在进行中.

综上所述,乙烯聚合生成六员环中间产物过程中,有两个重要的中间体,即 1-丁烯和五员环的甲基环戊烷. 1-丁烯在与乙烯聚合时得到了甲基环戊烷氧络合物,而不是直链的己基烷氧络合物;而甲基环戊烷氧络合物环化得到甲基环戊烷,后者在分子筛 B 酸位上继续脱氢,生成不稳定的碳正离子,再重排形成六员环. 在上述反应过程中,分子筛 B 酸位起到非常重要的作用,反复成为质子的给体和受体,而碱性骨架氧与碳氢化合物形成共价 C-O 键,有利于反应中间体的稳定,同时分子筛骨架结构和孔穴大小

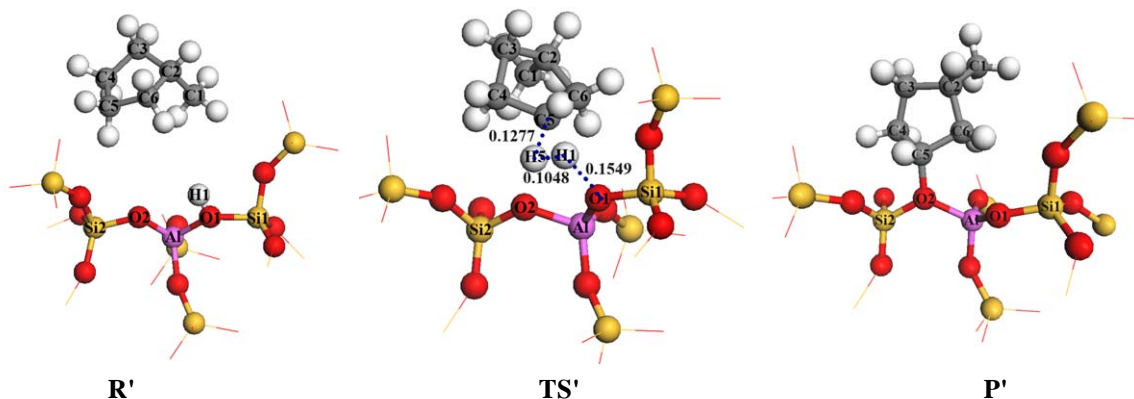


图 7 甲基环戊烷脱氢反应各驻点的结构

Fig. 7. Structures of the station states during the dehydrogenation of zeolite- methylcyclopentane (only the high level atoms are shown).

限制了这种表面烷氧络合物的几何结构,对产物的择形起到重要作用.上述结果为揭示分子筛酸催化机理和孔穴的择形作用提供了依据.

3 结论

采用 78T 簇模型和 ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) 计算方法,对 HZSM-5 分子筛上乙烯芳构化机理进行了理论计算.结果表明,分子筛表面的正丁基烷氧络合物中间体与乙烯聚合可能得到直链和支链 C6 烷氧络合物产物,两者的热力学稳定性只有 10 kJ/mol 的差别,但是由于孔穴所限,直链的正己基烷氧络合物再发生环化而生成环状 C6 产物的可能性很小,所以反应更可能按照间接机理进行,即丁基烷氧络合物先脱质子生成 1-丁烯,然后再与乙烯加成得到甲基戊基烷氧络合物,经脱质子并环化得到五员环的甲基环戊烷.后者再与酸性质子共同脱除氢分子,生成碳正离子中间体,再重构成六员环的环己烷正离子.分子筛的 Brønsted-酸作为催化活性中心,反复成为质子的给体和受体,并且有相邻碱性骨架氧的协同作用.

参 考 文 献

- 1 Wang L S, Tao L X, Xie M S, Xu G F, Huang J S, Xu Y D. *Catal Lett*, 1993, **21**: 35
- 2 Xu Y D, Bao X H, Lin L W. *J Catal*, 2003, **216**: 386
- 3 Shu Y Y, Ichikawa M. *Catal Today*, 2001, **71**: 55
- 4 Crabtree R H. *Chem Rev*, 1995, **95**: 987
- 5 Zhang C L, Li S A, Yuan Y, Zhang W X, Wu T H, Lin L W. *Catal Lett*, 1998, **56**: 207
- 6 Shu Y Y, Xu Y D, Wong S T, Wang L S, Guo X X. *J Catal*, 1997, **170**: 11
- 7 Solymosi F, Cserenyi J, Szoke A, Bansagi T, Oszko A. *J Catal*, 1997, **165**: 150
- 8 Wang D J, Lunsford J H, Rosynek M P. *J Catal*, 1997, **169**: 347
- 9 Ding W P, Meitzner G D, Iglesia E. *J Catal*, 2002, **206**: 14
- 10 Solymosi F, Erdohelyi A, Szoke A. *Catal Lett*, 1995, **32**: 43
- 11 Xu Y D, Shu Y Y, Liu S T, Huang J S, Guo X X. *Catal Lett*, 1995, **35**: 233
- 12 Shu J, Adnot A, Grandjean B A P. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**: 3860
- 13 Liu S T, Wang L S, Ohnishi R, Ichikawa M. *J Catal*, 1999, **181**: 175
- 14 Kasuriya S, Namuangruk S, Treesukul P, Tirtowidjojo M, Limtrakul J. *J Catal*, 2003, **219**: 320
- 15 Panjan W, Limtrakul J. *J Mol Struct*, 2003, **654**: 35
- 16 Namuangruk S, Tantanak D, Limtrakul J. *J Mol Catal A*, 2006, **256**: 113
- 17 Namuangruk S, Pantu P, Limtrakul J. *J Catal*, 2004, **225**: 523
- 18 Namuangruk S, Pantu P, Limtrakul J. *Chem Phys Chem*, 2005, **6**: 1333
- 19 张佳, 周丹红, 倪丹. 催化学报 (Zhang J, Zhou D H, Ni D. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 715
- 20 Van Koningveld H, Van Bekkum H, Jansen J C. *Acta Crystallogr B*, 1987, **43**: 127
- 21 Derouane E G, Fripiat J G. *Zeolites*, 1985, **5**: 165
- 22 Lonsinger S R, Chakraborty A K, Theodorou D N, Bell A T. *Catal Lett*, 1991, **11**: 209
- 23 Chatterjee A, Vetrivel R. *Microporous Mater*, 1994, **3**: 211
- 24 Derouane E G, Fripiat J G. *J Phys Chem*, 1987, **91**: 145
- 25 Fripiat J G, Berger-Andre F, Andre J M, Derouane E G. *Zeolites*, 1983, **3**: 306
- 26 Derouane E G, Chang C D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2000, **35-36**: 425
- 27 Derouane E G. *J Mol Catal A*, 1998, **134**: 29
- 28 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A Jr, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, et al. Gaussian 03, Revision C.02 ed. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004
- 29 Wang Y, Zhou D H, Yang G, Liu X C, Ma D, Liang D B, Bao X H. *Chem Phys Lett*, 2004, **388**: 363
- 30 Ryder J A, Chakraborty A K, Bell A T. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 6998
- 31 Joshi Y V, Thomson K T. *J Catal*, 2005, **230**: 440