

[综述]

低碳烷烃催化反应机理的固体核磁共振研究*

贺鹤勇 邹艳 马卓娜 岳斌

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

摘要 结合实验研究, 介绍了 ^{13}C 原位固体核磁共振技术及其在催化反应机理研究中的应用, 主要工作包括温和条件下丙烷在镓改性 H-ZSM-5 上的活化研究, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\cdot\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 H-MOR 催化剂上正丁烷的异构化反应机理研究, 以及利用原位 ^{13}C MAS NMR 测定催化剂超强酸性。

关键词: 原位, 固体核磁共振, 机理, 催化反应, 低碳烷烃

中图分类号: O643

运用原位技术在分子水平上探索反应物的活化历程和催化反应机理, 是设计、开发和优化新型催化剂的关键, 近年来越来越引起人们的广泛兴趣^[1-26]。目前可使用的原位技术包括红外光谱、拉曼光谱、紫外可见光谱、X 射线衍射、电镜、核磁共振(NMR)、顺磁共振等。其中, X 射线衍射、电镜等技术适合检测反应过程中催化剂的结构变化, 顺磁共振谱适合检测具有一个或多个未配对电子的顺磁性物种, 但它们一般不适用于针对有机分子的研究。虽然大多数有机化合物可以通过紫外可见光谱进行观察, 但所获信息量较少、分辨率不高。红外和拉曼光谱能获得有机分子中官能团的信息, 且灵敏度高, 可进行快速时间分辨研究, 是研究催化反应机理的有效手段, 但其谱峰强度和物种的含量难以定量, 谱峰易重叠。原位魔角旋转(MAS)固体核磁共振技术(下称原位固体核磁共振技术)可跟踪特定 ^{13}C 标记原子在反应中的行为, 谱峰易归属且定量, 也是一种在分子水平上研究催化反应机理和反应动力学的有效工具。由于 ^{13}C 核磁共振信号弱, 此技术需使用特殊制备且价格不菲的 ^{13}C 富集的反应物, 在研究体系上受到一定的限制。

原位固体核磁共振技术主要可以分为两种: 控制气氛法^[7-18]和流动法^[19-26]。流动法接近于连续微反法, 近年来此技术有较大发展。但其消耗大量的 ^{13}C 标记物, 成本极高, 且只能检测到吸附态的反应物、中间体和产物。与流动法相比, 控制气氛法类似

于釜式反应, ^{13}C 标记物需求量低, 且易改变反应时间、温度和压力等。另外, 控制气氛法可定量检测所有的吸附态、凝聚态和气态的反应物、中间体和产物, 为反应机理的研究提供更为详尽和全面的信息。

控制气氛法有两种装样方法, 一种是在特制的玻璃样品管中装入催化剂和反应物后, 用火焰将样品管熔融密封, 得到高度对称的样品管, 置于 NMR 转子内进行测定^[8-9, 14]; 另一种是利用特殊的方法或特殊的盖子在普通的 NMR 转子中载入催化剂和反应物进行研究^[15, 18]。

随着原位核磁共振技术的发展, 已有不少综述性文献报道了其技术和应用^[1-6, 27-28]。本文结合课题组近期的工作, 介绍了此技术在多相催化领域中重要的低碳烷烃催化反应机理方面的研究进展。

1 温和条件下丙烷在镓负载的 H-ZSM-5 催化剂上的活化

Derouane 等^[29]首次采用原位固体核磁共振技术, 2- ^{13}C -丙烷作反应物, 发现在温和条件下(573 K)2- ^{13}C -丙烷能在镓负载的 H-MFI 的酸性和氧化还原双功能活性位上最终转化为一份 2- ^{13}C -丙烷和二份 1- ^{13}C -丙烷。这一现象很难通过其它手段观察到。原位固体核磁共振技术的研究结果表明丙烷的活化是通过环化的中间体进行的, 他们由此提出了质子化准环丙烷(PPCP)中间体的丙烷活化机理。由 PPCP 进一步转化而成的碳正离子可与苯等富电

子分子在较温和的条件下进行芳构化反应等. 他们所使用的催化剂中含有离子型镓及分布在分子筛外表面和内孔道中的氧化镓等镓组分. 我们对此类催化剂中镓的活性物种作了进一步的研究^[30], 制备并考察了离子交换型(Ga, H)-MFI、只存在于外表面的浸渍型 $Ga_I/H-MFI$ 、存在于外表面和孔道中的浸渍型 $Ga_{IT}/H-MFI$ 和未改性的 H-MFI 催化剂上丙烷的活化(图 1). 可以看出(Ga, H)-MFI(图 1b)的催化活性明显高于 H-MFI(图 1a), 表明对于丙烷在温和条件下的活化, 镓的氧化还原性和分子筛酸性的协同效应明显优于单独分子筛酸性. 相比之下, 浸渍型 $Ga_I/H-MFI$ 和 $Ga_{IT}/H-MFI$ 均显示出很低的活性(图 1c 和 1d), 表明无论是外表面还是孔道内的浸渍型镓物种(Ga_2O_3)均不是温和条件下活化丙烷的活性物种. $Ga_I/H-MFI$ 的活性低于未改性的 H-MFI, 有可能是 Ga_2O_3 的存在阻碍了丙烷分子进

入孔道并在酸性位上的反应. 与 $Ga_I/H-MFI$ 相比, $Ga_{IT}/H-MFI$ 的活性更低, 是因为 Ga_2O_3 进入孔道后, 不仅影响了丙烷分子的流通, 还起到了对酸性位的部分屏蔽作用. (Ga, H)-MFI 的催化活性是 4 种催化剂中最高的, 说明镓改性的 H-MFI 分子筛中镓的活性物种是离子交换型的镓, 它以 Ga^{3+} 或 $(GaO)^+$ 的形态存在. 文献报道, 与未改性的 H-MFI 相比, 无论是浸渍型或离子交换型镓改性的 H-MFI, 高温条件(773 K)下丙烷芳构化反应中均呈现出比 H-MFI 更高的催化活性^[31-32]. 而对于丙烷在温和条件(573 K)下的活化反应, 活性物种是离子交换型镓物种. 由此可知, 在镓改性的 H-MFI 催化剂上, 丙烷在温和条件下的活化与高温下的芳构化反应可能具有不同的反应机理.

2 不同酸性催化剂上正丁烷的异构化反应机理

2.1 正丁烷在 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂上的异构化反应机理

SO_4^{2-}/ZrO_2 型固体超强酸具有酸强度高、制备简单等优点, 近年来在正丁烷异构化反应的研究中倍受关注^[33-35]. 对于 SO_4^{2-}/ZrO_2 及改性 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂上的正丁烷异构化反应机理, 目前主要存在三种不同的观点^[36-41]: (1)单分子机理; (2)双分子机理; (3)单分子机理向双分子机理转变. 由于各研究中催化剂组成及反应条件的不同, 很可能导致人们对正丁烷异构化反应机理的不同认识^[42]. 我们利用原位固体核磁共振技术, 研究了正丁烷在 SO_4^{2-}/ZrO_2 及其改性的催化剂上的异构化反应. 并利用核磁共振定量的优点, 获得时间 t 时体系内产物的相对浓度 $c_{i,t} = 100\% \times I_{i,t} / \sum I_{i,0}$, 其中 $I_{i,0}$ 和 $I_{i,t}$ 分别表示反应物或产物 i 在反应开始和时间 t 时的核磁共振峰面积.

图 2 为 295 K 时 $1-^{13}C$ -正丁烷在 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化剂上发生异构化反应的 ^{13}C MAS NMR 图谱. 在反应初期, 只观察到反应物 $1-^{13}C$ -正丁烷和重排产物 $2-^{13}C$ -正丁烷, 即正丁烷发生的主要是分子内的 ^{13}C 重排反应. 随着反应的进行, 出现了异构化产物 $1-^{13}C$ -异丁烷和 $2-^{13}C$ -异丁烷, ^{13}C 标记的异丁烷的浓度逐渐增加, 而重排产物 $2-^{13}C$ -正丁烷的浓度有一最大值. 显示 $2-^{13}C$ -正丁烷为中间产物, 它通过 $1-^{13}C$ -正丁烷的重排反应生成后又继续参与异构化反应. 在这段反应期间, 所检测到的 ^{13}C 标记的正

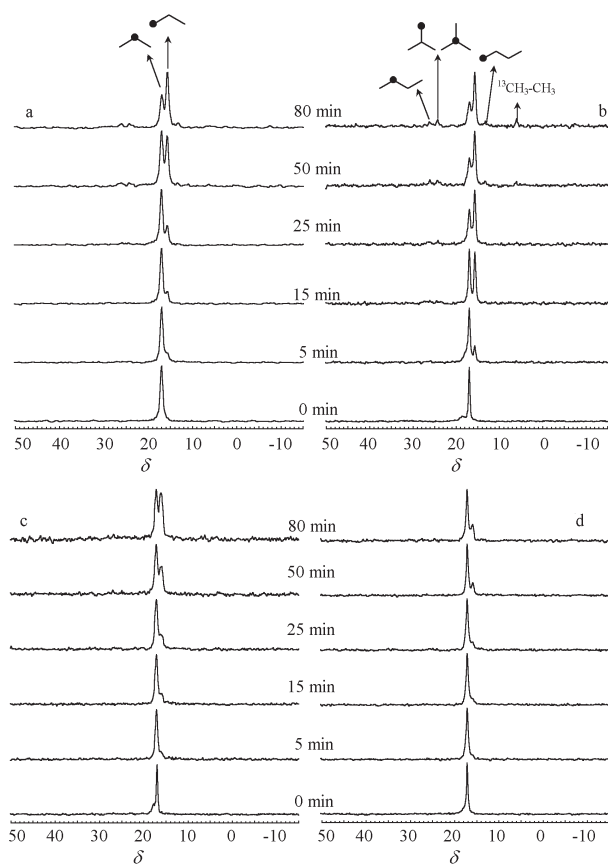


图 1 573 K 时 $2-^{13}C$ -丙烷在 H-MFI(a)、(Ga, H)-MFI(b)、 $Ga_I/H-MFI$ (c) 和 $Ga_{IT}/H-MFI$ (d) 上活化反应前后的原位 ^{13}C MAS NMR 谱图^[30]

Fig. 1 ^{13}C MAS NMR spectra observed in $2-^{13}C$ -propane activation at 573 K over H-MFI(a), (Ga, H)-MFI(b), $Ga_I/H-MFI$ (c), and $Ga_{IT}/H-MFI$ (d)

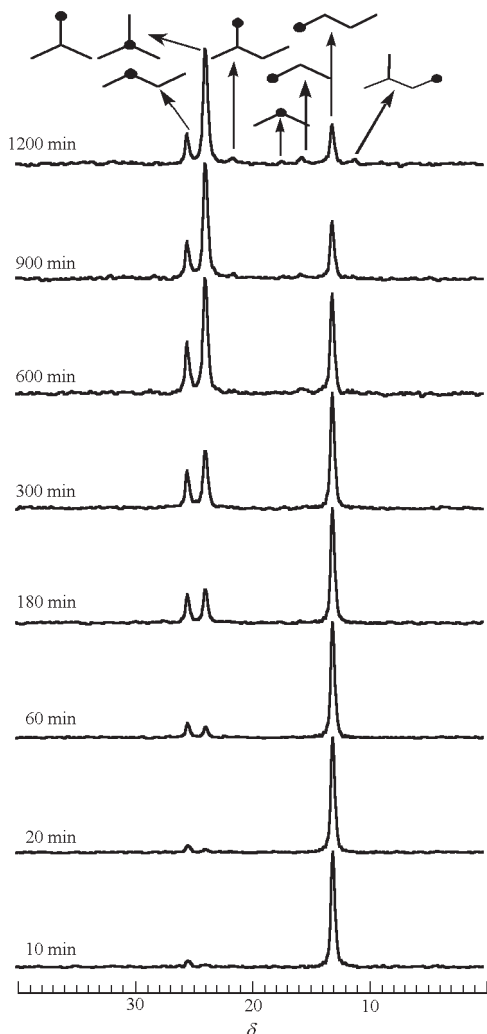
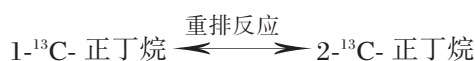


图2 295 K时 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷异构化的原位 ^{13}C MAS NMR谱图

Fig. 2 ^{13}C MAS NMR spectra observed in the course of $1\text{-}^{13}\text{C}$ -*n*-butane isomerization at 295 K over sulfated zirconia

丁烷和异丁烷的总量接近于100% ^{13}C 标记量,说明在反应前期我们检测到所有的 ^{13}C 标记化合物,不存在任何双分子反应机理产生的产物。

因此,反应初期正丁烷分别进行单分子的 ^{13}C 重排反应和单分子的异构化反应。根据其变化规律和动力学计算^[42],表明存在一个平行-连串反应:



因为单分子的正丁烷异构化反应不可避免地要经过能垒较高的伯碳正离子,而重排反应只需经过能垒较低的仲碳正离子,所以重排反应要比异构化反应

容易进行。

在反应后期(10 h后),伴随着异丁烷浓度的增加,出现了 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -丙烷、 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -丙烷、 $4\text{-}^{13}\text{C}$ -异戊烷和 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异戊烷。 C_3 、 C_5 烷烃的生成,是双分子反应机理起作用的明显迹象。双分子机理主要涉及到由丁基碳正离子 C_4^+ 和烯烃通过烷基化反应得到的 C_8^+ 中间体,然后经 β -断裂、氢转移等复杂过程,最后生成异丁烷、丙烷和异戊烷等。在双分子反应中涉及到烯烃聚合反应,生成部分核磁共振实验难以观察到的聚合物,因此反应后期标记化合物总量有所下降。

Kim 等^[43-45]采用稳态同位素瞬时动力学分析的方法,判定 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上存在两种活性位,即活泼活性位和稳定活性位,反应初期的高活性主要来自于活泼活性位,以单分子的异构化反应为主;在活泼活性位被聚合物覆盖而部分失活之后,则在稳定活性位上进行双分子反应。

综上所述,室温下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上正丁烷的异构化反应在反应初期为单分子机理,之后转变为双分子机理。这与 Matsushashi 等^[46]利用 GC 研究 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 正丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上的异构化反应所得结论相一致。

进一步研究发现,反应温度越高,副产物 C_3 、 C_5 烷烃出现的时间越早,其含量随温度升高明显增加。例如,当反应温度升至 353 K,反应一开始就可以检测到副产物 C_3 、 C_5 烷烃。这表明温度升高有利于正丁烷的异构化反应由单分子机理向双分子机理转化。但我们不能因此否定正丁烷异构化反应前期单分子反应机理的存在。

2.2 正丁烷在 $\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 系列催化剂上的异构化反应

Keggin 型磷钨杂多酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)中的部分质子被铯离子交换后,形成的固体磷钨杂多酸铯盐($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)具有很强的酸性、较多的表面质子酸位和较高的比表面,是一类具有广泛应用前景的固体酸催化材料。磷钨杂多酸铯盐及负载 Pt 等贵金属的催化剂在正丁烷异构化等酸催化反应中表现出很高的活性^[47-49]。在负载 Pt 的催化剂上正丁烷的异构化反应被认为是按照“双功能机理”进行^[50],即正丁烷在贵金属中心上进行加氢脱氢反应,在酸中心上进行骨架异构化反应。在磷钨杂多酸铯盐上,正丁烷通过酸催化进行异构化反应,其反应机理可为单分子反应机理和双分子反应机理。我们^[51]采用原位固体核磁共振技术研究了正丁烷在具有不

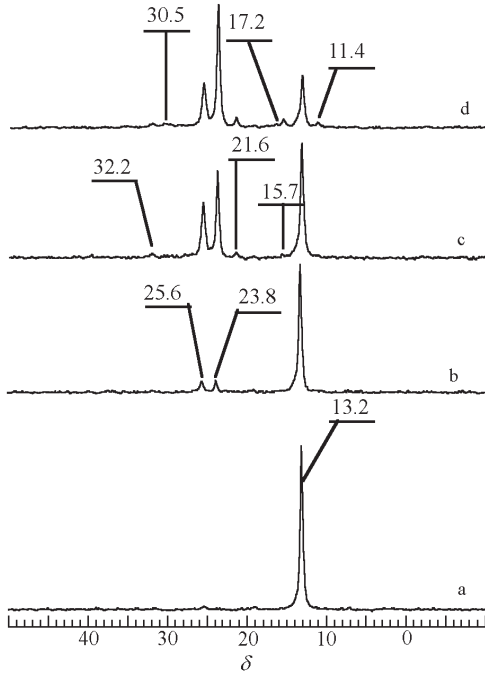


图3 373 K 时 Cs_{2.5} 催化剂上 1-¹³C- 正丁烷异构化 ¹³C MAS NMR 谱^[51]

Fig. 3 ¹³C MAS NMR spectra observed in the course of 1-¹³C- *n*-butane isomerization at 373 K over Cs_{2.5} catalyst
a) 0 min, b) 5 min, c) 60 min, d) 230 min

同 Cs/P 比的 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 催化剂(Cs_x)上的异构化反应.

图3为 1-¹³C- 正丁烷 373 K 时在 Cs_{2.5} 催化剂上发生异构化反应的 ¹³C MAS NMR 图谱. 室温时在 $\delta = 13.2$ 处检测到反应物 1-¹³C- 正丁烷的 CH₃ 基团. 373 K 加热 5 min 后(图 3b), 分别在 δ 为 25.6 和 23.8 处检测到新的峰. 根据化学位移判断, 前者对应于重排产物 2-¹³C- 正丁烷的 CH₂ 基团; 后者分别对应异构化产物 1-¹³C- 异丁烷和 2-¹³C- 异丁烷的 CH₃ 和 CH 基团. 随着反应进行(图 3c、3d), 各种标记的 C₃ 和 C₅ 烷烃开始出现, 并且它们的浓度随时间的增加而增大. 其中, 反应 60 min 后(图 3c), 在 δ 为 15.7、21.6 及 32.2 处检测到的峰分别为 1-¹³C- 丙烷、1-¹³C- 异戊烷及 3-¹³C- 异戊烷. 反应 230 min 后(图 3d), 在 δ 为 17.2、11.4 及 30.5 处检测到的峰分别为 2-¹³C- 丙烷、4-¹³C- 异戊烷及 2-¹³C- 异戊烷.

图4为不同温度下 Cs_{2.5} 催化剂上的正丁烷异构化反应. 可以看出, 反应温度越高, 副产物 C₃、C₅ 烷烃出现的时间越早, 其含量随温度升高明显增

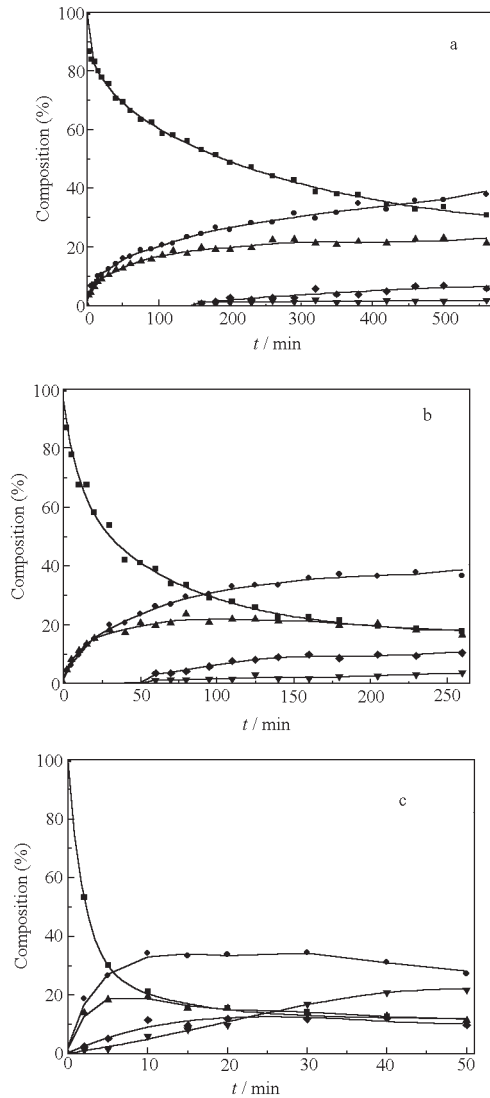


图4 不同温度下 Cs_{2.5} 催化剂上 1-¹³C- 正丁烷的异构化反应^[51]

Fig. 4 Isomerization of 1-¹³C- *n*-butane over Cs_{2.5} catalyst at different temperatures

- a) 353 K, b) 373 K, c) 423 K;
 ■) 1-¹³C- *n*-butane,
 ●) 1-¹³C-isobutane and 2-¹³C-isobutane,
 ▲) 2-¹³C- *n*-butane, ▼) 1-¹³C-propane and 2-¹³C-propane,
 ◆) ¹³C-isopentane

加. 353 K 时, C₃、C₅ 烷烃在反应 150 min 后出现(图 4a), 423 K 时 C₃、C₅ 烷烃在反应开始时即出现(图 4c). 反应达到平衡时, C₃、C₅ 烷烃的总浓度超过异丁烷. 这表明温度升高有利于正丁烷的异构化反应由单分子机理向双分子机理转化. 我们还考察了 373 K 时具有不同 Cs/P 比催化剂上的正丁烷异构化反应, 把反应 10 min 时的 1-¹³C- 正丁烷的转化率和产物分布列于表 1. 从表 1 可知, 正丁烷在 Cs_x

表 1 373 K 反应 10 min 后在 Cs_x 催化剂上 $1-^{13}C$ -正丁烷的转化率及产物分布

Table 1 Conversion of $1-^{13}C$ -*n*-butane and product distribution over Cs_x catalysts at 373 K after 10 min

Catalyst	conversion (%)	Yield (%)	
		$2-^{13}C$ - <i>n</i> -butane	^{13}C -isobutane
$Cs_{2.25}$	15.8	8.3	7.5
$Cs_{2.5}$	23.6	12.7	10.9
$Cs_{2.75}$	3.2	2.4	0.8

上的重排反应快于异构化反应, 当 $x = 2.5$ 时, $Cs_{2.5}$ 的转化率和异构化活性最高.

由以上实验可以得出, 正丁烷在 Cs_x 催化剂上的异构化反应机理类似于 SO_4^{2-}/ZrO_2 . 在反应初期, 异构化反应主要通过单分子机理进行, 且单分子的 ^{13}C 重排反应和单分子的异构化反应平行进行, 重排反应快于异构化反应; 反应后期, 单分子反应和双分子反应两种机理同时存在. 当 $x = 2.5$ 时, $Cs_{2.5}$ 催化剂的重排反应和异构化反应活性最高, 此结果与文献^[50]一致. 不同铯盐催化剂的活性顺序是, $Cs_{2.5} > Cs_{2.25} > Cs_{2.75}$. 巧合的是, 不同铯盐催化剂的表面酸量也是按照这个顺序变化. 可能是由于反应活性和催化剂的表面酸量之间存在一定的对应关系, 导致 $Cs_{2.5}$ 样品的活性最高.

2.3 正丁烷在 H-MOR 系列催化剂上的异构化反应

氢型丝光沸石(H-MOR)是一种环境友好的固体酸催化剂, 也应用于正丁烷异构化反应. 一般认为在 H-MOR 上的正丁烷异构化反应主要是按照双分子反应机理进行^[52]. Tran 等^[53]还发现 H-MOR 的酸性位密度越大, 对正丁烷异构化反应越有利, 这与正丁烷异构化反应的双分子机理特点相关. 我们在 SO_4^{2-}/ZrO_2 、磷钨杂多酸铯盐等具有不同酸强度的催化剂的研究基础上, 进一步用原位固体核磁共振技术研究了正丁烷在 H-MOR 上的异构化反应机理.

与 SO_4^{2-}/ZrO_2 和 $Cs_xH_3-xPW_{12}O_{40}$ 催化剂相比, H-MOR 的酸性相对较弱, 所需的反应温度更高. 反应温度在 473 ~ 513 K 时 H-MOR 催化剂上的正丁烷异构化反应动力学曲线见图 5. 可以看出, 温度越低, $1-^{13}C$ -正丁烷的 ^{13}C 重排反应速率越快于异构化反应速率. 升高温度, 异构化和烷基化 β -断裂反应速率都明显加快. 在正丁烷异构化反应的整个过程中, 异丁烷浓度的增长基本上是伴随着 C_3 、 C_5

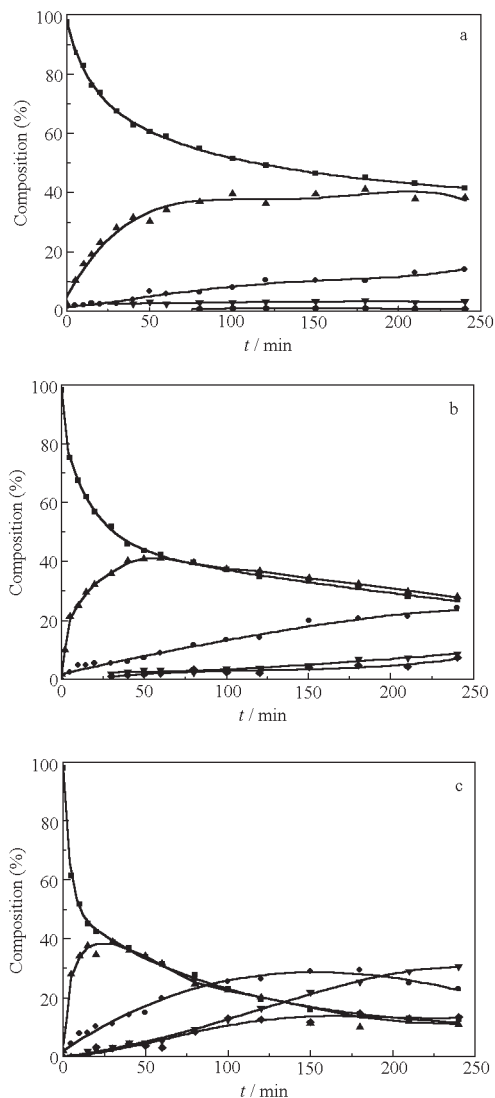


图 5 不同温度下 H-MOR 上 $1-^{13}C$ -正丁烷的异构化反应
Fig. 5 Isomerization of $1-^{13}C$ -*n*-butane over H-MOR catalyst at different temperatures

a) 473 K, b) 493 K, c) 513 K, \blacksquare) $1-^{13}C$ -*n*-butane, \bullet) $1-^{13}C$ -isobutane and $2-^{13}C$ -isobutane, \blacktriangle) $2-^{13}C$ -*n*-butane, \blacktriangledown) $1-^{13}C$ -propane and $2-^{13}C$ -propane, \blacklozenge) ^{13}C -*n*-pentane and ^{13}C -isopentane

烷烃浓度的增长. 当正丁烷的转化率较低时 (< 20%), C_3 与 C_5 烷烃的浓度比约为 1:1; 之后, C_3 烷烃的浓度远大于 C_5 烷烃. 同时我们发现 ^{13}C 标记化合物的总量减少至 90% 左右, 表明生成了 NMR 难以观察到的多聚物. 与 SO_4^{2-}/ZrO_2 和 $Cs_xH_3-xPW_{12}O_{40}$ 催化剂上的正丁烷异构化反应相比, H-MOR 催化剂在反应过程中对异丁烷的选择性明显降低. 基于以上结果, 可以认为在 H-MOR 催化剂上, 正丁烷的异构化反应主要是按照双分子机理进行.

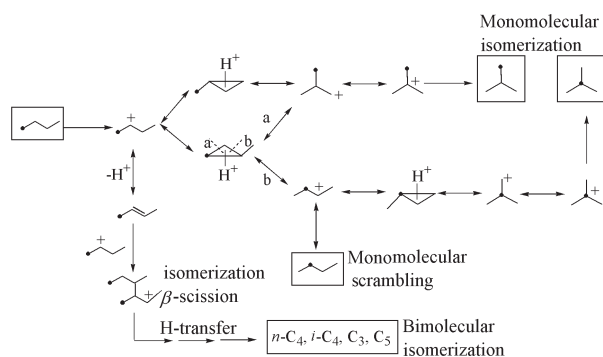


图6 正丁烷在固体酸催化剂上反应途径

Fig. 6 The reaction pathways of *n*-butane isomerization on solid acid catalysts

2.4 正丁烷异构化反应机理

在以上的研究基础上,我们建立了一个在酸催化剂上 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷异构化反应机理模型.图6显示正丁烷在固体酸催化剂上两种异构化途径.受催化剂种类、性质等因素的影响,正丁烷异构化的主要途径有所不同.在固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 上, $1\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷主要通过质子化的甲基环丙烷进行分子内的 ^{13}C 重排反应和异构化反应,分别生成 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷和 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷.由于单分子异构化反应过程中会涉及异丁基伯碳正离子,所需的能垒较高,因而反应初期正丁烷的 ^{13}C 重排反应比异构化反应容易进行,反应速率快.而生成的重排产物 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -正丁烷会继续参与异构化反应,生成 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -异丁烷,这与我们的实验现象相一致.而在丝光沸石 H-MOR 催化剂上,由于酸性相对较弱,正丁烷主要经 C_8 中间体进行双分子反应,由 C_8 中间体经异构化、 β -断裂和氢转移等一系列复杂过程,生成异丁烷、丙烷和异戊烷等产物,降低了异丁烷的选择性.并且在反应过程中,生成的烯烃易聚合,覆盖催化剂的活性位上,导致催化剂失活.相比而言,单分子的异构化反应则不会有这些缺点.正丁烷异构化反应只有在强酸性催化剂上才有可能按单分子反应途径进行.同时催化剂酸性的增强,降低了反应温度,有利于提高平衡转化率.因此,性能优越的正丁烷异构化催化剂应具有强酸性.

3 原位 ^{13}C MAS NMR 谱表征催化剂超强酸性

由于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 类催化剂的超强酸性,在室温下可以使正丁烷异构化,引起了研究者的广泛关

注.常见的表征其超强酸的方法有 Hammett 指示剂法^[54]、程序升温脱附法^[55]、量热法^[56]和典型反应法^[57]等.这些方法各有利弊,例如 Hammett 指示剂法不适宜于有色样品,程序升温脱附法中碱性探针分子有可能在催化剂上发生氧化反应,典型反应法测定的是样品的相对值等等.因此,必须根据不同的样品选择合适的方法,或者采用多种方法同时测定,相互补充和印证.通过原位 ^{13}C MAS NMR 谱测定正丁烷异构化反应的速率常数也可以表征催化剂的超强酸性,其特点是测量条件比其它方法更接近于实际反应体系^[58].

测量时,连续获得室温下 ^{13}C 标记正丁烷在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 上异构化反应的原位固体核磁共振谱,计算反应物和主要产物的浓度,并对反应时间作图,获得异构化反应的动力学曲线.由于反应初期正丁烷进行的单分子的 ^{13}C 重排反应和异构化反应存在一个平行-连串反应(见 2.1),且反应物的含量低(如催化剂与正丁烷的摩尔比为 1:0.01),可以认为异构化反应主要在固体催化剂表面进行,符合 Langmuir-Hinshelwood 一级可逆表面反应的动力学方程.在低压情况下,可以假设 $K_{nc_4} = K_{ic_4}$ 和 $K_{nc_4}(P_{nc_4} + P_{ic_4}) \ll 1$.因此,动力学方程式可简化为

$$-\ln\left[1 - \left(1 + \frac{1}{K_{eq}}\right) \frac{P_{ic_4}}{P_{total}}\right] = kK_{nc_4} \left(1 + \frac{1}{K_{eq}}\right) t \quad (3)$$

式中 k , P_{ic_4} , P_{total} , K , K_{eq} 和 t 依次表示表面反应速率常数,异丁烷分压,反应总压,吸附平衡常数,反应平衡常数和反应时间.取 295 K 时正丁烷异构化反应的平衡常数 $K_{eq} = 4.661$,将时间和由核磁共振谱计算得到的异丁烷分压与反应总压的比值代入(3)式拟合,实验数据与(3)式十分吻合, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的 kK_{nc_4} 值为 $1.68 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.正丁烷异构化反应是典型的酸催化反应,文献中不同实验方法证明低温下催化剂的正丁烷异构化反应活性与其超强酸性有关^[59],因此,所得到的 kK_{nc_4} 值可用于表示催化剂超强酸性的强弱.例如,与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 相比较,Al 促进的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂得到的正丁烷异构化反应速率常数为 $2.36 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,约提高了 40%,此结果与文献完全一致.我们采用此法测定了用一步-醇热法和一步-醇热-超临界干燥方法制备的各种 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂,发现这些催化剂的超强酸性的强弱均与相应正丁烷异构化反应速率常数的大小一致^[58],说明这种超强酸性的表征方法可行.

4 总 结

近年来, 原位固体核磁共振技术用于催化反应机理的研究取得了很大进展, 通过 ^{13}C 标记的反应物定量跟踪特定原子在反应中的行为, 可为反应机理的研究提供用其它技术难以得到的独特信息. 原位固体核磁共振技术作为在分子水平上研究反应机理和反应动力学等方面的有力工具, 将在催化研究中发挥更大的作用.

References

- 1 Derouane, E. G.; He, H. Y.; Derouane-Abd Hamid, S. B.; Lambert, D.; Ivanova, I. I. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, **158**(1): 5
- 2 Derouane, E. G.; He, H.; Derouane-Abd Hamid, S. B.; Ivanova, I. I. *Catal. Lett.*, **1999**, **58**(1): 1
- 3 Han, X. W.; Yan, Z. M.; Zhang, W. P.; Bao, X. H. *Curr. Org. Chem.*, **2001**, **5**(10): 1017
- 4 Gladden, L. F. *Topics Catal.*, **1999**, **8**(1-2): 87
- 5 Haw, J. F.; Song, W. G.; Marcus, D. M.; Nicholas, J. B. *Accounts Chem. Res.*, **2003**, **36**(5): 317
- 6 Haw, J. F. *Topics Catal.*, **1999**, **8**(1-2): 81
- 7 Haw, J. F. *Spec. Publ. -R. Soc. Chem.*, **1992**, **114**: 1
- 8 Carpenter, T. A.; Klinowski, J.; Tennakoon, D. T. B.; Smith, C. J.; Edwards, D. C. *J. Magn. Reson.*, **1986**, **68**: 561
- 9 Anderson, M. W.; Klinowski, J. *Nature*, **1989**, **339**: 200
- 10 Anderson, M. W.; Klinowski, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**(1): 10
- 11 Xu, T.; Munson, E. J.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**(5): 1962
- 12 Munson, E. J.; Ferguson, D. B.; Kheir, A. A.; Haw, J. F. *J. Catal.*, **1992**, **136**(2): 504
- 13 Ernst, H.; Freud, D.; Mildner, T. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **229**(3): 291
- 14 Ivanova, I. I.; Brunel, D.; Runel, D.; Nagy, J. B.; Daelen, G.; Derouane, E. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, **78**: 587
- 15 Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, I. S.; Lazo, N. D.; Speed, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**: 2052
- 16 Munson, E. J.; Ferguson, D. B.; Kheir, A. A.; Haw, J. F. *J. Catal.*, **1992**, **136**(2): 504
- 17 Munson, E. J.; Murray, D. K.; Haw, J. F. *J. Catal.*, **1993**, **141**(2): 733
- 18 Ma, D.; Shu, Y. Y.; Zhang, W. P.; Han, X. W.; Xu, Y. D.; Bao, X. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(16): 2928
- 19 Hunger, M.; Horvath, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**: 1423
- 20 Hunger, M.; Seiler, M.; Horvath, T. *Catal. Lett.*, **1999**, **57**(4): 199
- 21 Haw, J. F.; Goguen, P. W.; Xu, T.; Skloss, T. W.; Song, W.; Wang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**(7): 948
- 22 MacNamara, E.; Raftery, D. *J. Catal.*, **1998**, **175**(1): 135
- 23 Isbester, P. K.; Zalusky, A.; Lewis, D. H.; Douskey, M. C.; Pomije, M. J.; Mann, K. P.; Munson, E. J. *Catal. Today*, **1999**, **49**(4): 363
- 24 Keeler, C.; Xiong, J.; Lock, H.; Dec, S.; Tao, T.; Maciel, G. E. *Catal. Today*, **1999**, **49**(4): 377
- 25 Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Song, W. G.; Deng, F.; Wang, Z. K.; Xu, T.; Heneghan, C. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(19): 4763
- 26 Barich, D. H.; Xu, T.; Song, W. G.; Wang, Z. K.; Deng, F.; Haw, J. F. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(37): 7163
- 27 Ivanova, I. I. *Colloid Surface A*, **1999**, **158**(1-2): 189
- 28 Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Accounts Chem. Res.*, **1996**, **29**(6): 259
- 29 Derouane, E. G.; Hamid, S. B. A.; Ivanova, I. I.; Blom, N.; Højlund-Nielsen, P. E. *J. Mol. Catal.*, **1994**, **86**(1-3): 371
- 30 Zou, Y.; Shi, L.; Ma, Z. N.; Zhu, K. K.; He, H. Y. *Chem. J. Chinese Universities*, **2003**, **24**(3): 525 [邹雁, 石磊, 马卓娜, 朱卡克, 贺鹤勇. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, **24**(3): 525]
- 31 Iglesia, E.; Baumgartner, J. E.; Price, G. L. *J. Catal.*, **1992**, **134**(2): 549
- 32 Meriaudeau, P.; Naccache, C. *J. Catal.*, **1995**, **157**(2): 283
- 33 Tanabe, K.; Holderich, W. F. *Appl. Catal. A*, **1999**, **181**(2): 399
- 34 Arata, K.; Matsushashi, H.; Hino, M.; Nakamura, H. *Catal. Today*, **2003**, **81**(1): 17
- 35 Yadav, G. D.; Nair, J. J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **33**(1-3): 1
- 36 Ono, Y. *Catal. Today*, **2003**, **81**(1): 3
- 37 Yamaguchi, T. *Appl. Catal. A*, **2001**, **222**(1-2): 237
- 38 Adeeva, V.; Liu, H. Y.; Xu, B. Q.; Sachtler, W. M. H. *Topic. Catal.*, **1998**, **6**(1-4): 61
- 39 Garcia, E.; Volpe, M. A.; Ferreira, M. L.; Rueda, E. *J. Mol. Catal. A*, **2003**, **201**(1-2): 263
- 40 Luzgin, M. V.; Arzumanov, S. S.; Shmachkova, V. P.; Kotsarenko, N. S.; Rogov, V. A.; Stepanov, A. G. *J. Catal.*, **2003**, **220**(1): 233
- 41 Echizen, T.; Suzuki, T.; Kamiya, Y.; Okuhara, T. *J. Mol. Catal. A*, **2004**, **209**(1-2): 145
- 42 Tran, M. T.; Gnep, N. S.; Guisnet, M.; Nascimento, P. *Catal. Lett.*, **1997**, **47**(1): 57
- 43 Kim, S. Y.; Goodwin, J. G.; Farcasiu, D. *Appl. Catal. A*, **2001**, **207**(1-2): 281
- 44 Kim, S. Y.; Goodwin, J. G.; Galloway, D. *Catal. Today*, **2000**, **63**(1): 21
- 45 Kim, S. Y.; Goodwin, J. G.; Galloway, D. *Catal. Lett.*, **2000**, **64**(1): 1
- 46 Matsushashi, H.; Shibata, H.; Nakamura, H.; Arata, K. *Appl. Catal. A*, **1999**, **187**: 99
- 47 Na, K.; Okuhara, T.; Misono, M. *Chem. Lett.*, **1993**: 1141
- 48 Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. *Adv. Catal.*, **1996**, **41**: 113
- 49 Na, K.; Okuhara, T.; Misono, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, **91**(2): 367

- 50 Na, K. ; Okuhara, T. ; Misono, M. *J. Catal.*, **1997**, **170**(1): 96
- 51 Ma, Z. N. ; Hua, W. M. ; Ren, Y. ; He, H. Y. ; Gao, Z. *Appl. Catal. A*, **2003**, **256**: 243
- 52 Asuquo, R. A. ; Eder-Mirth, G. ; Seshan, K. ; Pieterse, J. A. Z. ; Lercher, J. A. *J. Catal.*, **1997**, **168**(2): 292
- 53 Tran, M. T. ; Gnep, N. S. ; Szabo, G. ; Guisnet, M. *J. Catal.*, **1998**, **174**(2): 185
- 54 Hino, M. ; Kobayashi, S. ; Arata, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**: 6439
- 55 Ebitani, K. ; Konishi, J. ; Horie, A. ; Hattori, H. ; Tanabe, K. ; Tanaka, T. *Acid-base catalysis*. Tokyo: Kodansha, 1989: 491
- 56 Gao, Z. ; Xia, Y. D. ; Hua, W. M. ; Miao, C. X. *Topics Catal.*, **1998**, **6**(1-4): 101
- 57 Gao, Z. ; Chen, J. M. ; Hua, W. M. ; Tang, Y. *Acid-base catalysis II*. Tokyo: Kodansha, 1994: 507
- 58 Ma, Z. N. ; Hu, J. C. ; Fan, K. N. ; Cao, Y. ; He, H. Y. ; Gao, Z. *Acta Chim. Sinica*, **2003**, **61**(9): 1352 [马卓娜, 胡军成, 范康年, 曹勇, 贺鹤勇, 高滋. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2003**, **61**(9): 1352]
- 59 Hino, M. ; Arata, K. *Catal. Lett.*, **1995**, **30**(1-4): 25

In situ MAS NMR Spectroscopy Study on Catalytic Reaction Mechanism of Light Alkanes*

He He-Yong Zou Yan Ma Zhuo-Na Yue Bin

(*Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract *In situ* MAS NMR spectroscopy has been successfully applied to study catalytic reaction mechanisms. Examples taken from our own study illustrate that the batch-like condition *in situ* MAS NMR technique with strategically ^{13}C labeled reactants can contribute to the understanding of reaction pathway. The results indicate that the ion-exchanged and/or its related Ga species are the highly active catalytic components for the activation of propane under mild condition over Ga-modified H-MFI catalysts. Reaction mechanism of skeletal isomerization of *n*-butane over a series of solid acid catalysts in the acidic strength order of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and H-MOR was also studied. The mechanism of *n*-butane isomerization is dependent on the type of solid acid catalyst. Under low temperature, *n*-butane isomerization on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts proceeds through a monomolecular pathway in the initial stage of the reaction. At the later stage, C_3 and C_5 are detected, giving the evidence of the contribution of the bimolecular process. On H-MOR catalyst, *n*-butane isomerization occurs primarily *via* a bimolecular pathway. Further study shows that the kinetics of *n*-butane isomerization on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst at ambient temperature can be well represented by Langmuir-Hinshelwood equation for a reversible first order surface reaction. The calculated isomerization reaction rate constant can be used as a measure of the solid superacidity of the catalysts.

Keywords: *In situ*, Solid state NMR, Mechanism, Catalytic reaction, Light alkanes

Received: February 16, 2004; Revised: April 1, 2004. Correspondent: He He-Yong (E-mail: heyonghe@fudan.edu.cn; Tel: 021-65643916).

*The Project Supported by NSFC (20005310), Shanghai Science and Technology Committee (03DJ14004) and NKBRP(2003CB615807)