

# HSAPO-34 分子筛上氧鎓叶立德机理的第一性原理研究

王仰东, 王传明, 刘红星, 谢在库

中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208

**摘要:** 采用基于周期性边界条件的密度泛函理论研究了 HSAPO-34 分子筛上甲醇通过氧鎓叶立德机理直接耦合生成乙烯的可能性. 结果表明, 二甲醚和三甲氧鎓离子在 HSAPO-34 分子筛上的生成能垒分别为 1.68 和 0.93 eV, 中间体氧鎓叶立德不能稳定存在, 同时表明 C-C 键通过协同反应形成的能垒均超过 3.0 eV. 因此, 甲醇制烯烃催化过程不可能遵循氧鎓叶立德机理.

**关键词:** HSAPO-34 分子筛; 甲醇制烯烃; 氧鎓叶立德机理; 密度泛函理论; 三甲氧鎓离子

中图分类号: O643 文献标识码: A

## A First-Principle Study of Oxonium Ylide Mechanism over HSAPO-34 Zeolite

WANG Yangdong, WANG Chuanming, LIU Hongxing, XIE Zaiku\*

Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China

**Abstract:** Based on density functional theory calculation with periodic boundary conditions, the possibility of the direct coupling of methanol into ethene by oxonium ylide mechanism was investigated. The calculated results indicate that the energy barriers for the formation of dimethyl ether and trimethyl oxonium ion inside HSAPO-34 zeolite are 1.68 and 0.93 eV, respectively. The suggested intermediate oxonium ylide is very unstable and the energy barriers for the formation of C-C bond are over 3.0 eV by concerted pathway. It is thus concluded that the methanol to olefin reaction cannot follow the oxonium ylide mechanism.

**Key words:** HSAPO-34 zeolite; methanol to olefin process; oxonium ylide mechanism; density functional theory; trimethyl oxonium ion

乙烯、丙烯等低碳烯烃是重要的基本有机化工原料, 传统上主要通过石油催化裂解得到. 随着石油资源日益枯竭, 以煤或天然气为原料经甲醇制取低碳烯烃 (MTO) 的工艺提供了一条重要的替代路线. 因此以分子筛为代表的固体酸催化剂催化甲醇制烯烃的反应在学术界和工业界引起广泛关注<sup>[1~4]</sup>.

为了更好地实现对乙烯、丙烯等产物的生成活性和选择性的控制, 以及实现对分子筛催化剂的设计, 深入了解 MTO 催化反应机理显得尤为重要. MTO 反应机理中的关键是 C-C 键如何从甲醇等 C<sub>1</sub> 物种生成, 到目前为止, 已提出超过 20 种不同的反应机理<sup>[5~7]</sup>. 根据反应路线中所涉及到的中间体, 可以将 MTO 反应机理分为直接反应路线和间接反应路线. 其中直接反应路线是指烯炔由 C<sub>1</sub> 物种直接耦合

反应得到, 反应中涉及到的 C<sub>1</sub> 物种可能包括碳正离子、卡宾、自由基和氧鎓离子等. 间接反应路线 (即烃池机理) 是指甲醇首先和分子筛中已经存在的有机活性中心反应得到环状化合物中间体, 然后通过消除反应得到乙烯和丙烯等烯烃产物. 目前越来越多的实验和理论结果表明直接反应路线不大可能是 MTO 的反应机理, 而烃池机理获得了越来越多的认可<sup>[8~21]</sup>.

近年来, 以密度泛函理论 (DFT) 为代表的模拟计算已经成为催化领域中一种必不可少的研究手段. 通过与实验的紧密结合, 它可以在催化剂的结构解析和反应机理研究方面提供分子水平的理解. 以团簇模型为代表的量子化学 (QM) 方法和量子化学/分子力学 (QM/MM, ONIOM) 方法由于模型简单, 计算

收稿日期: 2009-08-12.

联系人: 谢在库. Tel: (021)68461279; Fax: (021)68462283; E-mail: xzk@sript.com.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623504).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

量小,成为目前研究分子筛催化的主要手段<sup>[14,22~29]</sup>.但存在计算模型有待完善和长程作用无法考虑等缺点,因而周期性的密度泛函理论方法(PBC-DFT)成为最为理想的选择.由于大多数分子筛晶胞都含有较多的原子,用PBC-DFT方法需要较多的计算资源,因此一直以来只用于较小体系分子筛的研究.目前,用PBC-DFT方法研究MTO反应主要局限在反应物甲醇的吸附以及反应生成二甲醚等方面<sup>[30~33]</sup>,深入的研究还有待进行.

本文采用DFT的第一性原理计算方法研究以氧鎓叶立德机理为代表的直接反应机理在HSAPO-34催化MTO过程中存在的可能性.HSAPO-34分子筛由于具有适宜的内孔道结构和固体酸性强度,能够提高烯烃选择性,是MTO反应中一类非常重要的商用催化剂.

## 1 理论方法和计算模型

所有的计算用DMol<sup>3</sup>软件包完成,交换相关泛函使用广义梯度近似GGA-PBE<sup>[34~36]</sup>.程序使用数值原子轨道基组(DNP, double numerical basis with polarization functions),其在实空间中的截断半径为0.5 nm.计算中所有元素用全电子基组展开.倒空间中对布里渊区的积分用Monkhorst-Pack方法对间隔为 $0.5 \text{ nm}^{-1}$ 的 $k$ -点进行取样近似<sup>[37]</sup>.结构优化中,能量和力的收敛标准分别是 $1 \times 10^{-4}$  Hartree和 $4 \times 10^{-2}$  Hartree/nm.为了得到反应能垒,本文首先采用线性同步和二次同步转换(LST/QST)方法进行过渡态的搜索.由于该方法采用的是均方根力的收敛标准,得到的结构和能量有待进一步的优化,因此最后本文采用基于振动分析的本征矢跟踪方法来优化过渡态结构<sup>[38,39]</sup>.

磷酸硅铝分子筛HSAPO-34采用菱沸石(CHA)结构<sup>[40]</sup>,具有双六元环、八元环与四元环构成的椭球形笼(直径约为1 nm)和三维交叉孔道结构(孔径为 $0.38 \text{ nm} \times 0.38 \text{ nm}$ ),属于小孔分子筛.以CHA结构( $a = b = c = 0.942 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 94.2^\circ$ )为基础,首先将Si原子(在CHA结构中等同)用P和Al原子交替替换,然后将晶胞中的一个或两个P原子用Si原子取代,则可在每个晶胞中引入一个或者两个Brønsted酸性中心,如图1所示.计算模型中所有的原子全优化.

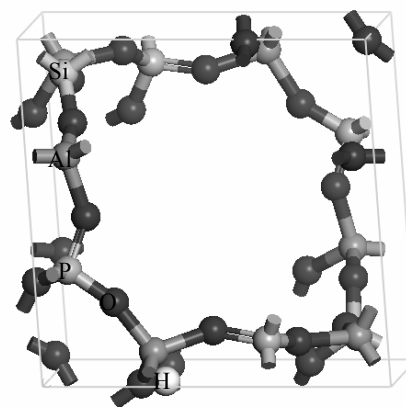
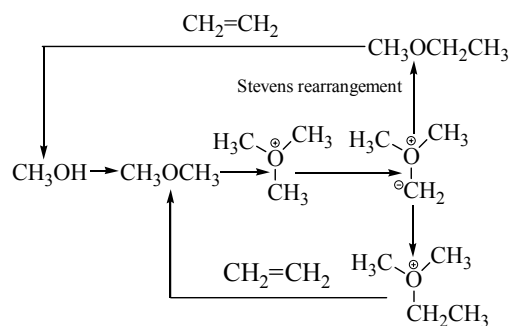


图 1 HSAPO-34 分子筛结构图  
Fig. 1. Optimized structure of HSAPO-34 zeolite.

## 2 结果与讨论

图式1为氧鎓叶立德机理.由图式1可知,由甲醇生成的二甲醚首先与吸附在分子筛Brønsted酸位的甲醇分子作用生成三甲基氧鎓离子,然后分子筛骨架中的氧夺取三甲基氧鎓离子上的一个质子生成二甲基氧鎓叶立德中间体.此中间体可以通过分子筛内Stevens重排得到甲乙醚,或者通过甲基化得到乙基二甲基氧鎓离子,最终这些C<sub>2</sub>物种都可以通过 $\beta$ -消除得到乙烯.中间体氧鎓叶立德的存在与否以及C<sub>2</sub>物种的生成能垒是否与反应条件相符是这一机理争论的重点.



图式 1 MTO 反应中的氧鎓叶立德机理

Scheme 1. Oxonium ylide mechanism in the methanol to olefin reaction.

### 2.1 二甲醚的形成

本文首先计算了在HSAPO-34分子筛上催化两个甲醇分子生成二甲醚的过程.如图2所示,单个甲醇分子在Brønsted酸位的吸附能为0.90 eV,吸附态(MS1)中存在着两类氢键:分子筛骨架的氢与甲醇

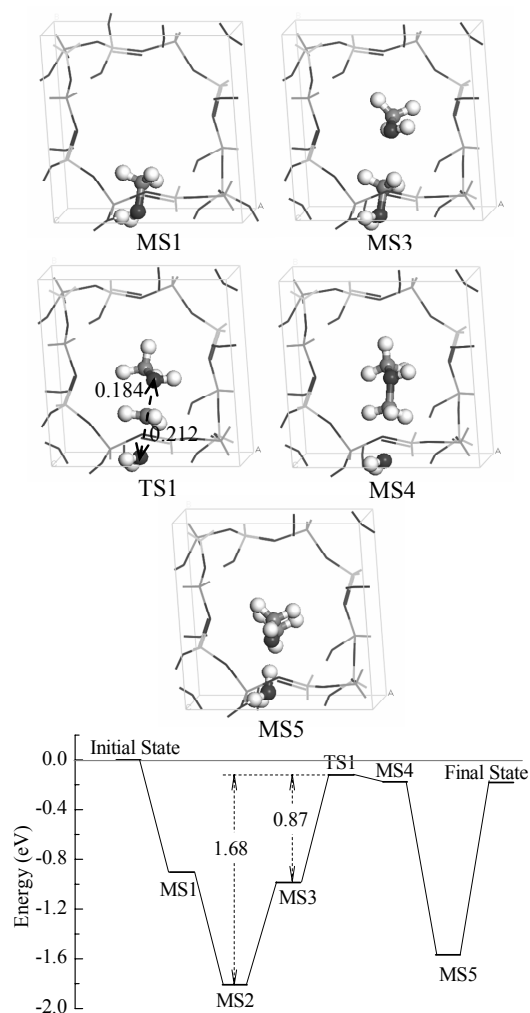


图 2 HSAPO-34 分子筛催化甲醇生成二甲醚的能量和结构示意图

Fig. 2. Energy profile and involved structure for the formation of dimethyl ether from methanol on HSAPO-34 zeolite.

的氧对应的强氢键, 以及甲醇的氢与分子筛骨架的氧对应的弱氢键. 首先假定两个甲醇分子分别吸附在各自的 Brønsted 酸位上 (MS2), 其中一个甲醇分子需要首先迁移到另外一个甲醇分子所在的分子筛笼中 (MS3) 才能发生反应, 该过程需要消耗 0.81 eV 的能量. 此时, 吸附在 Brønsted 酸位的甲醇分子的甲基通过  $S_N2$  反应进攻另外一个甲醇分子的氧原子, 生成得到二甲基氧鎓离子 (MS4), 整个反应的总能垒为 1.68 eV. 二甲基氧鎓离子非常容易转移一个质子到分子筛上得到二甲醚 (MS5). 就过渡态 TS1 的结构而言, 断裂和形成的 C-O 键的距离分别为 0.212 和 0.184 nm, 非常符合  $S_N2$  反应的特征.

有关 CHA 分子筛催化甲醇生成二甲醚计算的

能垒和结构已有文献报道. Sandre 等<sup>[41]</sup>利用周期性模型计算得到的能垒为 1.37 eV, 而 Blaszkowski 等<sup>[42]</sup>利用团簇模型计算得到的能垒为 1.50 eV, 两者均低于本文计算值. 这是由于 CHA 分子筛酸性强于 HSAPO-34 的缘故. 在实验中可以观察到二甲醚的存在<sup>[5]</sup>, 而本文计算得到的能垒也符合 MTO 的反应条件.

## 2.2 氧鎓叶立德的稳定性

本文在 HSAPO-34 分子筛笼中引入一个二甲醚分子和一个甲醇分子 (MS6) 作为初始结构, 它仍然通过  $S_N2$  甲基化过程生成三甲基氧鎓离子 (MS7), 反应的能量变化和涉及到的结构如图 3 所示. 该过程需要克服的能垒为 0.93 eV, 根据阿伦尼乌斯公式推测在 350 K 左右即可观察到三甲基氧鎓离子. 但反应需要吸热 0.66 eV, 中间体稳定性比反应物差. 也就是说三甲基氧鎓离子并不是非常稳定的, 这与 Munson 等<sup>[43]</sup>的实验结果一致. 他们用 NMR 在 HZSM-5 分子筛中检测到三甲基氧鎓离子, 但随着温度升高, 它又很容易回到反应物 (二甲醚和甲氧基).

接下来本文研究了氧鎓叶立德机理中关键的中

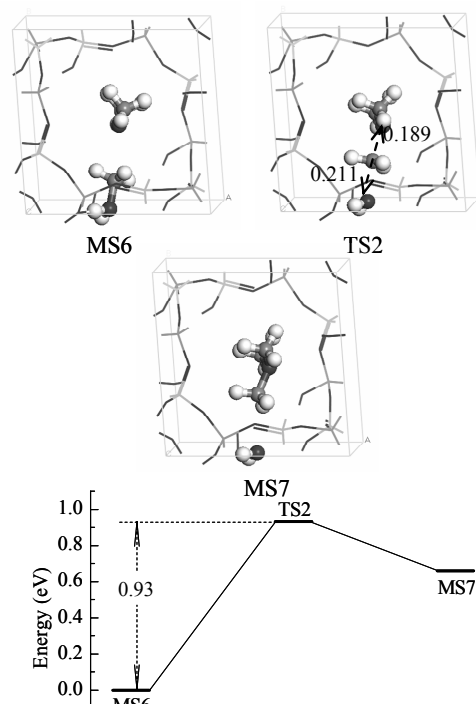


图 3 HSAPO-34 分子筛上三甲基氧鎓离子的生成能量以及结构示意图

Fig. 3. Energy profile and involved structure for the formation of trimethyl oxonium ion on HSAPO-34 zeolite.

间体氧鎓叶立德的稳定性, 该中间体是通过三甲基氧鎓离子的质子转移形成的. 在计算中, 不论采用何种初始构型, 都无法得到一个稳定的中间体结构. 因此本文计算了质子转移过程中体系能量的变化与质子转移程度的关系, 如图4所示. 可以看出, 随着质子转移程度的增加, 体系的能量越来越高. 因此我们认为氧鎓叶立德在分子筛中单独存在的可能性非常低. 利用 ONIOM 模型, Lesthaeghe 等<sup>[25]</sup>也指出氧鎓叶立德不能在 HZSM-5 分子筛中稳定存在.

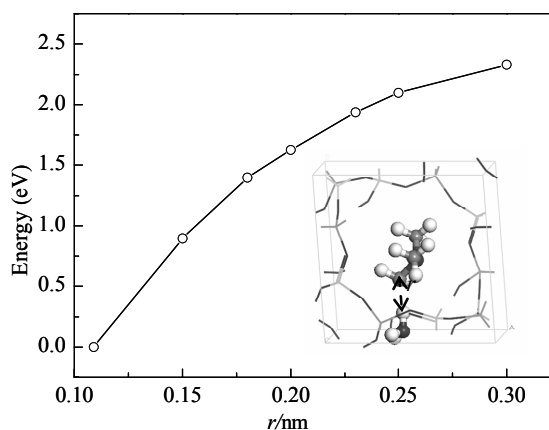


图4 HSAPO-34 分子筛上二甲基氧鎓叶立德的稳定性

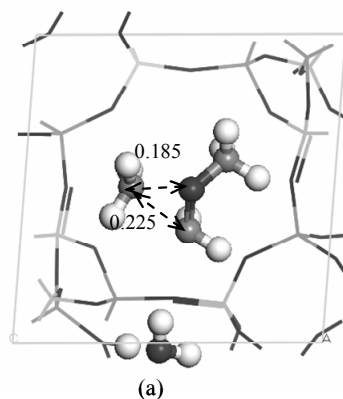
Fig. 4. Stability of dimethyl oxonium methylide on HSAPO-34 zeolite.

### 2.3 C-C 键的形成

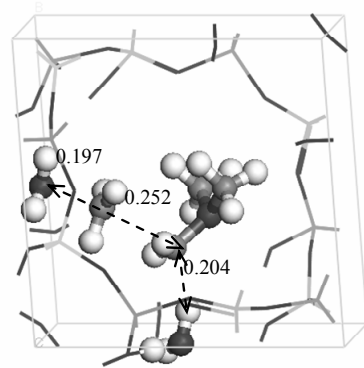
由于氧鎓叶立德不能在分子筛中稳定存在, 如果 MTO 反应中是以氧鎓叶立德机理生成  $C_2$  或含有更多 C 原子物种的话, 则只能采用协同反应路线: (1) 三甲基氧鎓离子在转移质子的同时进行分子内甲基转移 (即 Stevens 重排) 生成甲乙醚; 或者 (2) 吸附在第二个 Brønsted 酸位的甲醇分子或者甲氧基在转移质子的同时通过甲基化生成乙基二甲基氧鎓离子. 本文模拟了这两条生成  $C_2$  物种的路线, 过渡态结构如图5所示. 计算的这两条路线所需的能垒分别为 3.71 和 3.04 eV. 也就是说, 在正常的 MTO 反应条件下不可能遵循氧鎓叶立德机理生成乙烯和丙烯等低碳烯烃.

## 3 结论

本文利用第一性原理研究了甲醇制烯烃 (MTO) 反应中一类具有代表性的直接反应机理. 分别计算了 HSAPO-34 分子筛中甲醇生成二甲醚的能垒和



(a)



(b)

图5 HSAPO-34 分子筛上生成甲乙醚和乙基二甲基氧鎓离子的过渡态结构

Fig. 5. Optimized transition state structure for the formation of methylethyl ether (a) and ethyldimethyl oxonium ion (b) on HSAPO-34 zeolite.

C-C 键耦合的能垒. 结果表明, 在 MTO 催化反应过程中, 乙烯和丙烯等烯烃产物不可能通过氧鎓叶立德机理生成. 这是因为中间体氧鎓叶立德不能稳定存在于分子筛中, 同时计算得到的能垒与反应温度不符. 因此该结果也间接地认可了以烃池机理为代表的间接反应机理. 对于分子筛中有机活性中心结构的识别及其结构与催化性质之间的关系的研究将是实现催化剂优化设计的主要内容.

## 参 考 文 献

- 1 Stocker M. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**: 3
- 2 Song W G, Haw J F. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 892
- 3 Zhu Q, Kondo J N, Tatsumi T, Inagaki S, Ohnuma R, Kubota Y, Shimodaira Y, Kobayashi H, Domen K. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 5409
- 4 Bleken F, Bjorgen M, Palumbo L, Bordiga S, Svelle S, Lillerud K P, Olsbye U. *Top Catal*, 2009, **52**: 218
- 5 Haw J F, Song W G, Marcus D M, Nicholas J B. *Acc Chem Res*, 2003, **36**: 317

- 6 Haw J F, Marcus D M. *Top Catal*, 2005, **34**: 41
- 7 Olsbye U, Bjorgen M, Svelle S, Lillerud K P, Kolboe S. *Catal Today*, 2005, **106**: 108
- 8 Song W G, Haw J F, Nicholas J B, Heneghan C S. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 10726
- 9 Arstad B, Kolboe S. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 8137
- 10 Song W G, Fu H, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 4749
- 11 Song W G, Marcus D M, Fu H, Ehresmann J O, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 3844
- 12 Bjorgen M, Olsbye U, Petersen D, Kolboe S. *J Catal*, 2004, **221**: 1
- 13 Cui Z M, Liu Q, Song W G, Wan L J. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 6512
- 14 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 1714
- 15 Marcus D M, McLachlan K A, Wildman M A, Ehresmann J O, Kletnieks P W, Haw J F. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 3133
- 16 Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Olsbye U, Lillerud K P, Kolboe S, Bjorgen M. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 14770
- 17 Bjorgen M, Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Kolboe S, Bonino F, Palumbo L, Bordiga S, Olsbye U. *J Catal*, 2007, **249**: 195
- 18 Svelle S, Olsbye U, Joensen F, Bjorgen M. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 17981
- 19 Cui Z M, Liu Q, Ma Z, Bian S W, Song W G. *J Catal*, 2008, **258**: 83
- 20 Mores D, Stavitski E, Kox M H F, Kornatowski J, Olsbye U, Weckhuysen B M. *Chem Eur J*, 2008, **14**: 11320
- 21 Wang C M, Wang Y D, Xie Z K, Liu Z P. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 4584
- 22 Arstad B, Nicholas J B, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 2991
- 23 Lesthaeghe D, De Sterck B, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 1311
- 24 McCann D M, Lesthaeghe D, Kletnieks P W, Guenther D R, Hayman M J, Van Speybroeck V, Waroquier M, Haw J F. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 5179
- 25 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Chem Phys Lett*, 2006, **417**: 309
- 26 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Ind Eng Chem, Res*, 2007, **46**: 8832
- 27 倪丹, 周丹红, 张佳. 催化学报 (Ni D, Zhou D H, Zhang J. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 366
- 28 张佳, 周丹红, 倪丹. 催化学报 (Zhang J, Zhou D H, Ni D. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 715
- 29 朱洪元, 张元, 周丹红, 关静, 包信和. 催化学报 (Zhu H Y, Zhang Y, Zhou D H, Guan J, Bao X H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 180
- 30 Shah R, Payne M C, Lee M H, Gale J D. *Science*, 1996, **271**: 1395
- 31 Stich I, Gale J D, Terakura K, Payne M C. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 3292
- 32 Hytha M, Stich I, Gale J D, Terakura K, Payne M C. *Chem Eur J*, 2001, **7**: 2521
- 33 Kang L H, Zhang T, Liu Z M, Han K L. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 5526
- 34 Delley B. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 7756
- 35 Delley B. *J Chem Phys*, 1990, **92**: 508
- 36 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**: 3865
- 37 Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*, 1976, **13**: 5188
- 38 Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, King-Smith D, Andzelm J. *Comput Mater Sci*, 2003, **28**: 250
- 39 Banerjee A, Adams N, Simons J, Shepard R. *J Phys Chem*, 1985, **89**: 52
- 40 Lok B M, Messina C A, Patton R L, Gajek R T, Cannan T R, Flanigen E M. *J Am Chem Soc*, 1984, **106**: 6092
- 41 Sandre E, Payne M C, Gale J D. *Chem Commun*, 1998: 2445
- 42 Blaszkowski S R, van Santen R A. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**: 5152
- 43 Munson E J, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 1991, **113**: 6303