

物质学院杨波课题组研究揭示分子筛催化甲苯甲基化反应机制

ON 2021-06-25

CATEGORY 科研进展

近日，上科大物质学院杨波课题组在HZSM-5型分子筛用于催化甲苯甲基化的机理研究中取得重要进展。该理论模拟研究采用从头计算分子动力学方法结合自由能采样技术，对于甲苯与甲醇反应生成二甲苯分子及二甲苯分子沿孔道扩散的历程进行了模拟计算，并确定了对二甲苯高选择性的来源。该成果以“Identifying the Key Steps Determining the Selectivity of Toluene Methylation with Methanol over HZSM-5”为题发表在国际知名学术期刊《自然·通讯》（Nature Communications）上。



ARTICLE



<https://doi.org/10.1038/s41467-021-24098-5>

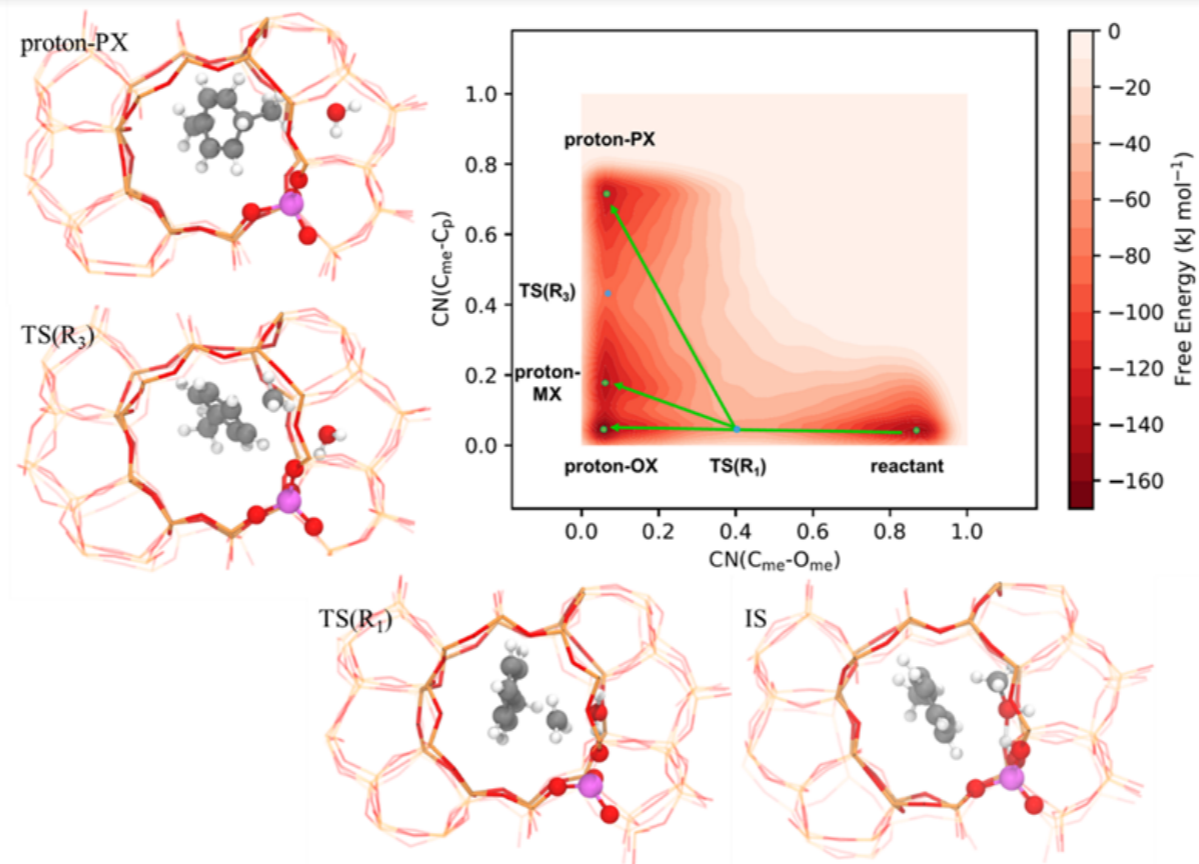
OPEN

Identifying the key steps determining the selectivity of toluene methylation with methanol over HZSM-5

Qingteng Chen¹, Jian Liu¹ & Bo Yang¹

对二甲苯是一种重要的工业原材料，可以用于制备纤维、胶片、薄膜等产品。目前对二甲苯主要还是通过石油工业中的石脑油催化重整获得二甲苯混合物，经分离提纯得到对二甲苯，这种方法相对低效。近些年的科研成果发现，经过修饰的HZSM-5分子筛中，甲苯与甲醇反应生成对二甲苯的选择性在实验中可以达到90%以上。但对二甲苯高选择性的来源长期以来存在争议，实验上无法给出直观的证据，理论模拟则可以从分子/原子层面模拟反应的历程，从而给出合理的解释。





甲苯甲基化反应的二维自由能面以及中间态和过渡态的结构图

研究人员采用包含metadynamics、slow-growth和blue-moon在内的多种从头计算分子动力学方法结合自由能采样技术，分别模拟生成质子化二甲苯、质子化二甲苯脱氢以及二甲苯分子在分子筛内扩散等反应历程，得到了二甲苯分子生成、相互异构化以及扩散的自由能变化。结果显示，生成对二甲苯和间二甲苯分子的自由能垒相近；二甲苯分子沿直孔道方向扩散的自由能垒均低于它们相互异构化的自由能垒，因此可以扩散离开分子筛；但间二甲苯沿之字形孔道扩散的自由能垒要高于其异构化形成对二甲苯的自由能垒，因此有可能发生扩散受阻而异构化形成对二甲苯。通过这样一种效应实现了对二甲苯的高选择性。值得一提的是，研究中虽然采用了多种自由能采样技术，但是它们都是基于相同的从头计算分子动力学基础设置，因此所得结果可以进行相互比较。且研究中考虑了温度效应以及分子筛在反应条件下的骨架振动，使得研究结果更贴近真实反应条件下的状态。

该项成果中，物质学院2019级硕士研究生陈庆腾为第一作者，助理研究员刘健和杨波教授为共同通讯作者，上科大为唯一完成单位。该研究获得了上海市科委“青年科技启明星计划”、国家自然科学基金委员会面上项目及上科大启动经费的支持。相关计算在上科大图信中心高性能计算平台及上海超级计算中心完成。

论文链接: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-24098-5>



