

应用理论计算研究 MCM-22 分子筛相邻 酸性位上乙烯和苯的吸附

倪 丹 , 周丹红 , 张 佳

(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 116029)

摘要 :应用 ONIOM 计算方法研究了 MCM-22 分子筛超笼 12 元环上存在两个酸性位时的酸强度及其与骨架铝之间距离的关系,并研究了乙烯和苯分子吸附的规律.计算采用 52T 簇模型和 B3LYP/6-31G**/MNDO 方法.结果表明,存在两个酸性位且两个骨架铝之间间隔 1 个骨架硅时,酸强度比孤立的酸性位明显降低;当间隔的硅原子数增加时,酸强度呈上升趋势,间隔 3 个以上骨架硅时,其酸强度与孤立的酸性位几乎没有差别.对于乙烯的吸附,当两个骨架铝之间间隔 1~4 个骨架硅时,其吸附能几乎没有差别(31~35 kJ/mol);对于苯的吸附,当两个骨架铝之间间隔 1 个骨架硅时,其吸附能有所提高,因为两个桥羟基同时对苯分子产生氢键吸附作用.当两个骨架铝之间的距离增大时,苯的吸附能几乎相同(21~29 kJ/mol).若两个乙烯分子或苯分子同时吸附在双酸性位上,其吸附能与单个分子在孤立酸性位吸附时几乎没有差别.应用自然键轨道计算分析了吸附配合物的电子结构,进一步探明了乙烯和苯在分子筛酸性位上吸附的本质.

关键词 :密度泛函;MCM-22 分子筛;乙烯;苯;吸附能

中图分类号 : O643 **文献标识码 :** A

Study of Ethylene and Benzene Adsorption on Brönsted Acid Sites in MCM-22 Zeolites by Theoretical Calculation

NI Dan , ZHOU Danhong* , ZHANG Jia

(Institute of Chemistry for Functionalized Materials , College of Chemistry and Chemical Engineering ,
Liaoning Normal University , Dalian 116029 , Liaoning , China)

Abstract : The ONIOM method was used to perform the computational study on the acid strength of double acid sites in the 12 member-ring of MCM-22 zeolite. The calculation was carried out by the B3LYP/6-31G**/MNDO method based on the 52T cluster model. The dependency of the acid strength on the interval distance of the framework Al atoms was examined , and the adsorption of ethylene and benzene on the adjacent acid sites was investigated. The calculation results indicated that when two acid sites existed near each other and spaced out by one Si atom , the acidity descends obviously with respect to the isolated acid site. If the Si atom number between two framework Al atoms increases , the acidity rises up. When the Si atom number is more than three , the acid strength reaches a steady value , being equivalent to the isolated system. For C₂H₄ adsorption , its adsorption energy in all cases is 31-35 kJ/mol , independent on the interval distance between the framework Al atoms. For C₆H₆ benzene adsorption , its adsorption energy on next nearest neighbour acid sites is higher than that on single acid site , and when the Si atom number is more than three , its adsorption energy is 21-29 kJ/mol. The adsorption energy of either two C₂H₄ molecules or two C₆H₆ molecules at the adjacent acid sites is equivalent to that of single molecule on the isolated acid site. The natural bond orbital analysis for the adsorption complexes ascertained their electronic structure , and the nature of C₂H₄ and C₆H₆ adsorption on the acid sites was explored.

Key words : density functional theory ; MCM-22 zeolite ; ethylene ; benzene ; adsorption energy

收稿日期 : 2007-10-15. 第一作者 : 倪 丹 , 女 , 1982 年生 , 硕士研究生.

联系人 : 周丹红 . Tel : (0411) 82158088 ; E-mail : dhzhou@dicp.ac.cn.

基金来源 : 辽宁省教育厅科研基金(A205L211).

高硅分子筛 MCM-22(MWW) 是美国 Mobil 公司 1990 年合成的^[1]。MCM-22 分子筛具有两层互不相通的孔道结构, 一层是由 10 元环(10-MR)构成的二维正弦曲线状孔道(0.4 nm×0.5 nm), 另一层是由 12 元环(12-MR)的超笼(1.82 nm×0.71 nm)所组成^[2]。两层之间通过 6 个稍微扭曲的 10-MR 窗口连接。MCM-22 分子筛独特的孔道结构使其具有 10-MR 和 12-MR 的共同特性。近年来, MCM-22 分子筛被用作甲烷无氧芳构化催化剂的载体, 表现出较高的苯选择性。研究 MCM-22 分子筛的酸性位的分布和酸强度, 及其对 C₂H₄ 和 C₆H₆ 的吸附作用, 对于了解发生在分子筛孔道中的各种催化反应及分子筛的择形作用具有重要意义。

MCM-22 分子筛晶体的对称性为 P6/mmm^[3]。每个晶胞中共有 72 个 T 位(正四面体中心原子), 属于 8 种不同的晶格位置, 分别称为 T1~T8 位。Sastre 等^[4]认为, MCM-22 分子筛的两种孔道体系中都有稳定的酸中心, 但酸强度不同; 较强的酸中心位于 12-MR 超笼内, 而 10-MR 正弦孔道内的酸中心较弱。一些文献报道了理论计算方法对骨架 Al 和质子酸落位所做的系统研究^[5~7]。12-MR 超笼中的质子酸最有可能落位在 Al1-O3H-Si4 和 Al4-O3H-Si1 桥基上, 并且其强度几乎相同。根据 MCM-22 分子筛的骨架结构, 在 12-MR 中共有 12 个 Si 原子, 分属于 T1 和 T4, 交替与 O3 原子连接。由于 T1 和 T4 位的 Si 原子被 Al 原子替代的可能性相同, 所以在 12-MR 上出现双 Al 取代形成相邻酸性位的几率较高。根据 Löwenstein 规则, 在分子筛中, 两个 Al 原子不能同时与一个 O 原子相连(即 Al-O-Al 连接方式不存在), Al 原子连接的最邻近 T 位一定都是 Si。因此, 最靠近的 Al 原子落位是 Al-O-Si-O-Al 方式, 称为 NNN 位(next-nearest-neighbor site); 那么, 次近落位就是 Al-O-Si-O-Si-O-Al 方式, 即 NNNN 位(next-next-nearest-neighbor site)^[7]。

此前, 人们就 Si/Al 替代落位在 NNN 位上对 MCM-22 分子筛酸强度的影响进行了大量的研究^[8~11]。随着落位在 NNN 位 Al 原子数的增加, MCM-22 分子筛的酸强度逐渐下降^[9]。也就是说, Al 原子数增加时, 分子筛酸性位的数目增加, 但其酸强度却呈下降的趋势。van Santen 等^[12]采用键级守恒定律解释了这一现象。Dempsey 等^[13]发现, 具有一定 Si/Al 比的分子筛中, Al-O-Si-O-Al 型结

构极少; 随着两个 Al 原子之间 Si 原子数的增加, 相对能降低。王妍等^[14]针对 T1 位选取一种完全对称的模型, 研究了不同杂原子(Ga, Fe, B, Al)落位在 NNN 位上对 MCM-22 分子筛酸强度的影响, 发现随着 NNN 位替代数目的增加, 分子筛的酸强度下降。Pine 等^[8]也得到了相同的结论。但是, 这些计算都是采用簇模型, 只包含酸性位中心部位的少数几个原子, 不能反映骨架结构和孔道效应的作用。近年来, ONIOM 方法使得用较大模型来模拟分子筛的三维孔道结构成为可能^[15,16]。该方法的特点是对催化活性中心及反应物分子等参与化学反应的区域可以用精确的量子化学方法处理, 而对活性中心周围的环境则可采用精确度稍低的量子化学方法或者分子力学方法来处理。因此, 兼具量子化学的精确性和分子力学的高效性, ONIOM 方法在研究分子筛的结构和催化性能等方面已经得到成功的应用^[7~24]。

本文重点研究了 MCM-22 分子筛 12-MR 超笼中存在两个骨架 Al 替代时对酸强度和吸附作用的影响。采用含超笼结构的 52T 模型, Al 原子落位在 T1 或 T4 位, 应用 ONIOM2 方法计算。研究了 C₂H₄ 和 C₆H₆ 分子在相邻酸性位上吸附的规律, 并应用自然键轨道(NBO)计算分析了吸附配合物的分子轨道和电子结构, 从微观上揭示了 C₂H₄ 和 C₆H₆ 在分子筛酸性位上吸附的本质。

1 模型选取

计算模型截取自 MCM-22 分子筛骨架, 各原子的坐标均取自 Leonowicz 等^[25]报道的 MCM-22 晶体结构。52T 模型包括 188 个骨架原子, 并包含超

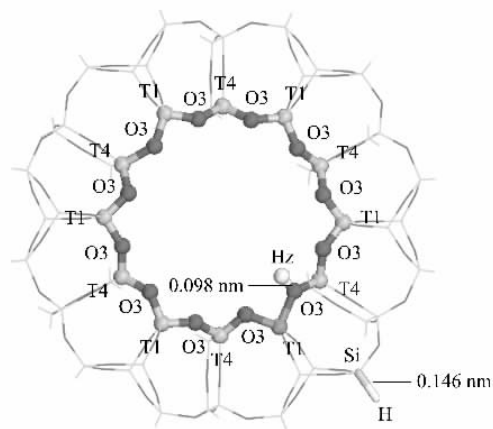


图 1 MCM-22 分子筛中 12-MR 超笼的 52T 模型
Fig 1 52T model of 12-MR supercage in MCM-22 zeolite
(H₂—acidic proton.)

笼的 12-MR, 环上每个 T 位的终端是 OSiH₃ 基团, 其中 H 原子替代了原来骨架 O 原子, 并固定 Si-H 键长为 0.146 nm, H 原子的取向保持其替代的 O 原子在分子筛中的方向不变. 所有酸性质子落位在 O3 上. 图 1 为 MCM-22 分子筛中 12-MR 超笼的 52T 模型. NBO 计算采用 6T 模型(见图 2), 此模型可以完成量子力学计算而不影响计算效率, 计算所得到的吸附配合物的结构与 52T 模型的结构也没有明显差别.

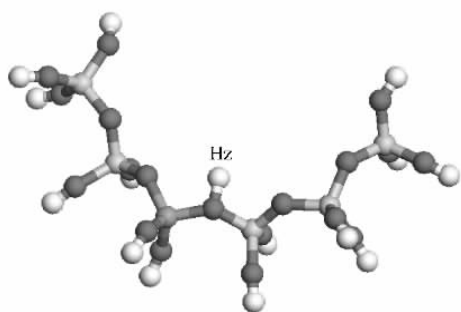


图 2 MCM-22 分子筛中 12-MR 超笼的 6T 模型

Fig 2 6T model of 12-MR supercage in MCM-22 zeolite

2 计算方法

Evleth 等^[26]曾利用半经验法、从头计算法和密度泛函理论(DFT)分别计算了 C₂H₄, C₃H₆ 和 C₂H₂ 在两种不同大小的分子筛簇模型上的反应, 比较了反应的活化能, 认为 DFT 理论的计算结果比较合理. 本文采用 Gaussian 03 软件包中的 ONIOM 方法. 把 52T 模型中与化学反应有关的骨架原子划分到高层部分(图 1 中的球棍显示部分), 用 DFT 方法(B3LYP/6-31G**)计算; 其余骨架原子划分到低层部分, 用 MNDO 半经验方法计算. 酸性质子和吸附分子都被纳入高层计算. 在优化过程中, 除 12-MR 以外的所有原子坐标固定, 以保持骨架的结构和刚性. 在计算 C₂H₄ 分子和 C₆H₆ 分子的吸附能时首先采用 B3LYP/6-31G**/MNDO 计算方案进行结构优化, 然后采用 B3LYP/6-311**G**/MNDO 计算方案计算单点能. 所有计算没有考虑零点能和基组迭加误差校正, 也没有进行温度校正. 这是因为本文主要目的是考察能量的相对大小, 计算都是基于相同大小的模型(分子筛 52T 簇模型), 且计算前后模型的结构变化不大.

NBO 计算在 Gaussian 03 软件包中的 NBO 3.1 模块上完成, 应用 DFT 的 B3LYP/6-31G** 方法进

行优化和计算. NBO 分析用来考察吸附分子与酸性位之间的作用. 其中二阶微扰理论能量分析用于评价电子“给体-受体”的相互作用. 对于每个给体和受体, 与非定域有关的稳定化能可表示为:

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i F^2(i, j) (\epsilon_j - \epsilon_i)$$

其中, 下标 i 和 j 分别表示给体和受体; q 是轨道的电子占有数; ϵ 是轨道能量; $F(i, j)$ 是非对角线 Fock 矩阵要素. 稳定化能越高, 说明电子越容易从给体流向受体, 成键作用越强. $E(2)$ 用于评价吸附配合物的氢键相互作用.

3 结果与讨论

3.1 两个质子同时落位在 12-MR 的酸强度

分子筛的酸强度由两个因素决定: 一个是 Al 原子的落位, 另一个是 Al 的含量. 在 12-MR 上, T1 或 T4 位的 Si 被 Al 取代后, 酸性质子更倾向于落位在 T1-O3-T4 中桥氧 O3 原子上. 双铝替代模型以 Al(n Si)Al 表示($n = 1 \sim 5$). 对于 Al(2Si)Al 和 Al

表 1 Al(n Si)Al 模型中质子的落位及替代能

Table 1 Proton localization and its substitution energy in Al(n Si)Al model

| H position | $E_{(Al,H)}$ a. u. | $\Delta E_{(Al,H)}$ a. u. | ΔE_{rel} kJ/mol |
|---------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|
| HAlI(1Si)HAlI | -4310.64751 | 93.19240 | 0 |
| HAlI(1Si)AlIH | -4310.62849 | 93.21142 | 49.93 |
| HAlI(1Si)HAl4 | -4310.63446 | 93.20548 | 34.29 |
| HAlI(1Si)Al4H | -4310.60810 | 93.23181 | 103.42 |
| HAlI(2Si)Al4H | -4310.62934 | 93.21057 | 11.58 |
| HAlI(2Si)HAl4 | -4310.63376 | 93.20615 | 0 |
| AlIH(2Si)Al4H | -4310.63339 | 93.20652 | 0.96 |
| AlIH(2Si)HAl4 | -4310.62730 | 93.21261 | 16.94 |
| HAlI(3Si)AlIH | -4310.83238 | 93.00753 | 7.61 |
| HAlI(3Si)HAlI | -4310.83507 | 93.00484 | 0.54 |
| AlIH(3Si)HAlI | -4310.83528 | 93.00463 | 0 |
| HAlI(3Si)Al4H | -4310.80749 | 93.03242 | 72.89 |
| HAlI(3Si)HAl4 | -4310.81019 | 93.02972 | 65.82 |
| Al4H(3Si)HAl4 | -4310.80671 | 93.03320 | 74.94 |
| HAlI(4Si)Al4H | -4310.82053 | 93.01938 | 4.43 |
| HAlI(4Si)HAl4 | -4310.82238 | 93.01753 | 0 |
| AlIH(4Si)Al4H | -4310.82233 | 93.01758 | 0.13 |
| AlIH(4Si)HAl4 | -4310.81999 | 93.01992 | 6.27 |
| HAlI(5Si)AlIH | -4310.83478 | 93.00513 | 0 |
| HAlI(5Si)HAlI | -4310.83262 | 93.00729 | 5.56 |
| HAlI(5Si)Al4H | -4310.80993 | 93.02998 | 65.20 |
| HAlI(5Si)HAl4 | -4310.80954 | 93.03037 | 66.24 |

$E_{(Al,H)}$ —Optimized total energy; $\Delta E_{(Al,H)}$ —Al H/Si substitution energy; ΔE_{rel} —Relative Al H/Si substitution energy with respect to the same model.

(4Si)Al 模型,质子的落位有 4 种可能的情况:HA(nSi)HAl, HAl(nSi)AlH, AlH(nSi)HAl, AlH(nSi)AlH. 由于模型是环状的,对于 T1(nSi)T1 和 T4(nSi)T4 双铝替代的情况,HA(nSi)HAl 和 AlH(nSi)AlH 在构型上是完全相同的. 因此,Al(Si)Al 和 Al(3Si)Al 模型只有 3 种不同的质子落位;对于 Al(5Si)Al 模型,只有 HA(5Si)HAl 和 HA(5Si)AlH 两种质子落位.

酸性位的稳定性可用(Al, H)替代能 $\Delta E_{(Al, H)}$ 来衡量. 表 1 为 Al(nSi)Al 模型中质子的落位及替代能. 为方便比较,在每组数据中计算了相对替代能 ΔE_{rel} . 可以看出, $n = 1$ 时模型的总能稍高,说明其稳定性差. 这与文献 [11] 的结论一致(即 Al-(H)O-Si-(OH)-Al 结构不存在). 而且计算结果也符合键级守恒定律^[12]. 当模型中 $n = 2, 4$ 时,与落位在同侧相比,两个质子同时落位在两个取代 Al 的内侧或外侧的 $\Delta E_{(Al, H)}$ 值都稍高一些,说明前者更稳定. 当模型中 $n = 3, 5$ 时,这种规律则不存在. 但是,与 T4(nSi)T4 双铝替代相比, T1(nSi)T1 双铝替代的 ΔE_{rel} 明显较高. 这说明两个 Al 原子同时取代 Si 原子更容易发生在 T1 位.

3.2 C₂H₄ 和 C₆H₆ 分子在 12-MR 酸性位上的吸附
我们研究了 C₂H₄ 和 C₆H₆ 分子在 MCM-22 中 12-MR 超笼酸性位上的吸附,重点考察了 12-MR 上两个酸性位之间的距离对酸强度和吸附能的影响.

除 Al(1Si)Al 模型中的两个质子落位在同侧 (HT(1Si)HT), 其他 Al(nSi)Al ($n = 2 \sim 5$)模型都是 HA(nSi)AlH 模式. 图 3 为 Al(2Si)Al 模型中 T1 位吸附 C₂H₄ 时优化后的模型. 图中 Hz 代表酸性质子. 优化后的几何结构参数列于表 2.

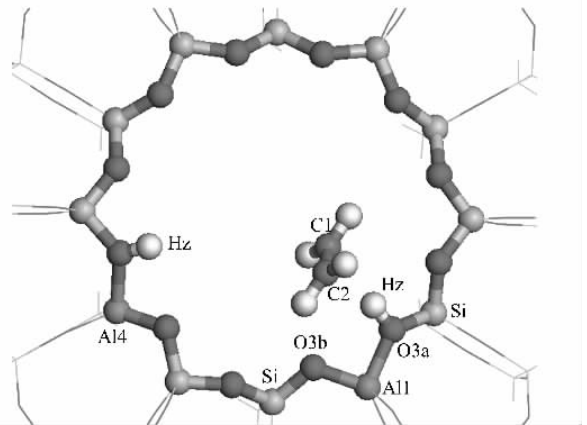


图 3 Al(2Si)Al 模型中 T1 位吸附 C₂H₄ 时优化后的结构
Fig 3 Optimized structure for C₂H₄ molecule adsorbed on T1 acid site in Al(2Si)Al model

由图 3 可以看出, C₂H₄ 分子靠近酸中心时,其 C=C 双键与 AlO(H)Si 桥基的平面垂直,两个 C 原子与分子筛桥羟基 H 之间的距离均为 0.215 ~ 0.220 nm (见表 2). 吸附后 C₂H₄ 分子的 C1-C2 键比自由态增长了 0.001 nm, 而分子筛的桥羟基 O-H 键增长了 0.001 ~ 0.002 nm. 这些结果与文献

表 2 Al(2Si)Al 模型中 T1 位吸附 C₂H₄ 后的几何参数和能量

Table 2 Geometrical parameters and energy for C₂H₄ molecule adsorbed on T1 site in Al(2Si)Al model

| Parameter | 52T-Al1 | Model | | | | | HT1(2Si)T4H | | HT1(4Si)T4H | |
|-------------------------------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|---------------|--------|
| | | HT1(1Si)-HT1 | HT1(2Si)-T4H | HT1(3Si)-T1H | HT1(4Si)-T4H | HT1(5Si)-T1H | T1 | T4 | T1 | T4 |
| O3a-Hz (nm) | 0.100 | 0.099 | 0.099 | 0.099 | 0.099 | 0.099 | 0.099 | 0.099 | 0.099 | 0.010 |
| C1-Hz (nm) | 0.217 | 0.220 | 0.219 | 0.218 | 0.218 | 0.216 | 0.219 | 0.217 | 0.219 | 0.215 |
| C2-Hz (nm) | 0.215 | 0.216 | 0.220 | 0.219 | 0.218 | 0.217 | 0.219 | 0.216 | 0.220 | 0.215 |
| C1-C2 (nm) | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 | 0.134 |
| C2-O3b (nm) | 0.335 | 0.377 | 0.327 | 0.329 | 0.330 | 0.329 | 0.325 | 0.341 | 0.329 | 0.345 |
| Al-O3a (nm) | 0.182 | 0.181 | 0.182 | 0.182 | 0.182 | 0.182 | 0.182 | 0.183 | 0.182 | 0.182 |
| Al-O3b (nm) | 0.168 | 0.169 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.169 | 0.168 | 0.169 |
| O3a-Si (nm) | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 | 0.165 |
| O3b-Si (nm) | 0.160 | 0.161 | 0.160 | 0.160 | 0.160 | 0.160 | 0.160 | 0.160 | 0.160 | 0.160 |
| Al-O3a-H (°) | 116.31 | 118.72 | 115.54 | 116.02 | 116.01 | 116.43 | 115.49 | 116.89 | 115.97 | 116.36 |
| Si-O3b-Al (°) | 119.86 | 119.52 | 118.39 | 119.90 | 119.62 | 119.88 | 118.48 | 117.36 | 119.62 | 118.22 |
| C2-O3b-Al (°) | 98.07 | 89.31 | 101.74 | 101.34 | 100.40 | 104.16 | 102.77 | 104.06 | 102.53 | 104.43 |
| O3b-Al-O3a (°) | 94.66 | 94.73 | 93.96 | 94.47 | 94.38 | 94.98 | 93.94 | 94.07 | 94.24 | 93.82 |
| ΔE_{ads} / (kJ/mol) | -35.13 | -33.25 | -33.67 | -34.21 | -33.96 | -31.53 | -32.87 (av) | | -34.75 (av) | |
| ΔE_{sp} / (kJ/mol) | -22.79 | -21.12 | -24.59 | -22.75 | -24.76 | -22.88 | | | | |

ΔE_{ads} — Adsorption energy calculated by B3LYP/6-31G**/MNDO; ΔE_{sp} — Single point energy calculated by B3LYP/6-311**G**/MNDO.

[18, 19] 报道一致, 即 C_2H_4 分子与分子筛的桥羟基之间通过氢键作用形成了 π -配合物.

根据下式计算吸附能 ΔE_{ads} :

$$\Delta E_{ads} = E_{Z-x} - E_Z - E_x$$

式中, E_{Z-x} 为分子筛和被吸附分子相互作用结构优化后的总能量, E_Z 为分子筛的总能量, E_x 为吸附分子的总能量. ΔE_{ads} 值越大, 表明分子筛酸位与吸附分子的相互作用越强.

从表 2 可以看出, 当双酸性位的两个骨架 Al 之间有 2~5 个骨架 Si 时, C_2H_4 吸附能均为 31~35 kJ/mol, 与单个酸性位的吸附能没有差别. 这与 ZSM-5 及 FAU 等酸性分子筛的结果接近^[27-29]. 当两个 C_2H_4 分子同时吸附时, 也对吸附能没有明显影响. 表 2 中 ΔE_{ads} 的最后两个数据是两个 C_2H_4 分子同时吸附在双酸性位时的平均吸附能. 图 4 为

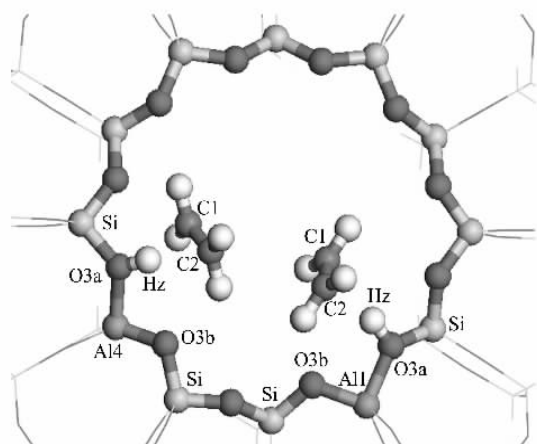


图 4 A(2Si)Al 模型中 T1 位和 T4 位同时吸附 C_2H_4 时优化后的结构

Fig 4 Optimized structure for two C_2H_4 molecules adsorbed on T1 and T4 acid sites in A(2Si)Al model

A(2Si)Al 模型中 T1 位和 T4 位同时吸附 C_2H_4 时优化后的结构.

图 5 为 A(2Si)Al 模型中 T1 位吸附 C_6H_6 时优化后的结构, 其几何结构参数列于表 3. 计算结果表明, 吸附后的 C_6H_6 分子平面垂直于桥羟基, 其中苯环上的 1 个 C=C 键与桥羟基 O-H 靠近, 而 C=C 和 C-Hz 键长的变化却不明显 (C=C 键长为 0.1397 nm, C-H 键长为 0.1084 nm^[30]). 分子筛上的 Si-O3a, Al-O3a 和 O3a-Hz 等键稍有增长, Si-O3a-Al 键角也略有增大.

从表 3 吸附能数据可以看出, 当两个骨架 Al 之间有 1 个骨架 Si 时, C_6H_6 的吸附能比在单个酸性位上的高. 这是由于 A(Si)Al 模型中两个桥羟基的距离较近, 吸附的 C_6H_6 分子落位在两个酸性位之间, 与两个桥羟基都存在氢键作用. 当两个 Al 之间

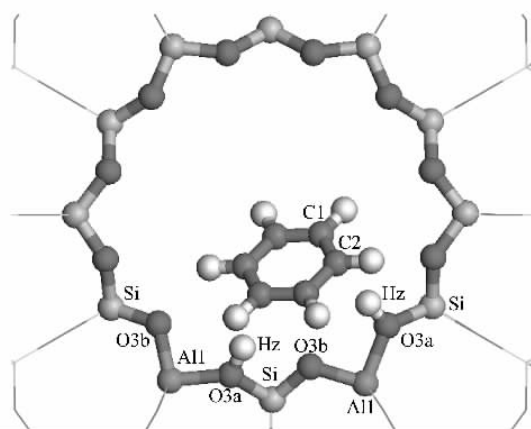


图 5 A(2Si)Al 模型中 T1 位吸附 C_6H_6 时优化后的结构

Fig 5 Optimized structure for one C_6H_6 molecule adsorbed on T1 acid site in A(2Si)Al model

表 3 A(nSi)Al 模型中 T1 位吸附 C_6H_6 后的几何参数和能量

Table 3 Geometrical parameters and energy for C_6H_6 adsorbed on T1 acid site in A(nSi)Al model

| Parameter | 52T-Al1 | Model | | | | | HTI(2Si)T4H | | HTI(4Si)T4H | |
|-----------------------------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------|-------------|--------|
| | | HTI(1Si) HT1 | HTI(2Si) T4H | HTI(3Si) T1H | HTI(4Si) T4H | HTI(5Si) T1H | T1 | T4 | T1 | T4 |
| C1-Hz (nm) | 0.230 | 0.253 | 0.229 | 0.261 | 0.263 | 0.237 | 0.228 | 0.214 | 0.221 | 0.214 |
| C2-Hz (nm) | 0.240 | 0.225 | 0.240 | 0.224 | 0.224 | 0.229 | 0.232 | 0.241 | 0.257 | 0.245 |
| C1-C2 (nm) | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 |
| C1-H (nm) | 0.109 | 0.109 | 0.109 | 0.108 | 0.108 | 0.108 | 0.109 | 0.109 | 0.109 | 0.109 |
| O-Hz (nm) | 0.099 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.098 | 0.099 | 0.099 | 0.099 |
| Si-O3a (nm) | 0.166 | 0.166 | 0.165 | 0.166 | 0.166 | 0.165 | 0.165 | 0.166 | 0.165 | 0.166 |
| Al-O3a (nm) | 0.182 | 0.181 | 0.182 | 0.182 | 0.182 | 0.182 | 0.182 | 0.183 | 0.182 | 0.182 |
| Al-O3b (nm) | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.168 | 0.169 | 0.168 | 0.169 |
| Si-O3a-Al (°) | 125.36 | 124.46 | 125.70 | 125.65 | 125.54 | 125.84 | 125.61 | 126.40 | 125.44 | 126.10 |
| ΔE_{ads} / (kJ/mol) | -27.06 | -41.53 | -28.14 | -28.69 | -28.44 | -21.54 | -26.39 (av) | | -25.55 (av) | |
| ΔE_{sp} / (kJ/mol) | -18.82 | -30.61 | -19.82 | -17.61 | -19.40 | -16.85 | | | | |

的 Si 原子数增加时, C_6H_6 的吸附能没有明显变化(约 28 kJ/mol), 与单个酸性位上的相当. 因此, 如果分子筛中存在过多的相邻酸性位(AK Si)Al), 将不利于 C_6H_6 的解吸脱附. 表 3 中 ΔE_{ads} 的最后两个数据是两个 C_6H_6 分子同时吸附在双酸性位的平均吸附能. 结果表明双酸性位上同时吸附 C_6H_6 分子时吸附能也没有明显变化.

单点能计算结果表明, C_2H_4 和 C_6H_6 分子的吸附能均有所降低. 这与文献 [28] 的结果相一致.

3.3 C_2H_4 和 C_6H_6 分子吸附的 NBO 分析

我们对 6T 模型上 C_2H_4 和 C_6H_6 分子的吸附配

合物进行了 NBO 计算和分析, 结果列于表 4. 可以看出, C_2H_4 在分子筛酸性位的吸附主要是由于 π 电子密度向桥羟基 O-H 键的 σ^* 轨道转移, 形成 π 氢键作用(见图 6(a)); 而 C_6H_6 吸附后, 共轭 π 电子体系被破坏, C 上孤立的 p 电子向 O-H 键的 σ^* 轨道转移, 形成 p 氢键作用(见图 6(c)). 还可以看出, 分子筛的碱性桥 O 原子向 C_2H_4 或 C_6H_6 的 C-H 键的 σ^* 轨道提供电子, 形成弱氢键作用(见图 6(b)和图 6(d)). 这种作用导致所吸附的 C_2H_4 分子和 C_6H_6 分子都向骨架 Al 另一侧的碱性桥 O 原子方向倾斜.

表 4 MCM-22 分子筛吸附 C_2H_4 和 C_6H_6 分子的 NBO 分析结果

Table 4 NBO analysis results for C_2H_4 and C_6H_6 adsorbed on MCM-22 zeolite

| Acid site | Molecule | NBO(i)(hybrid) | NBO(j) | $E(2)$ (kJ/mol) | q_i | q_j |
|-----------|----------|----------------------|--------------|-----------------|---------|---------|
| Al1H | C_2H_4 | BD(2) C1-C2 | BD*(1) O3-H | 50.31 | 1.94865 | 0.05038 |
| | | LP(1) O3' (sp^3) | BD*(1) C2-H2 | 4.22 | 1.91636 | 0.01312 |
| | | LP(1) O2 (sp^3) | BD*(1) C1-H1 | 1.38 | 1.90969 | 0.01175 |
| Al1H | C_6H_6 | LP(1) C1 (p) | BD*(1) O3-H | 8.15 | 0.99953 | 0.03079 |
| | | LP(1) C2 (p) | BD*(1) O3-H | 15.85 | 1.00763 | 0.03079 |
| | | LP(1) O3 (sp^3) | BD*(1) C2-H2 | 4.77 | 1.91663 | 0.03079 |
| | | LP(1) O3' (sp^3) | BD*(1) C1-H1 | 0.54 | 1.90975 | 0.01318 |

i — donor, j — acceptor, $E(2)$ — stabilization energy, q — orbital occupancy, BD(1) — single bond, BD(2) — double bond, BD* — corresponding antibond, LP — lone pair.

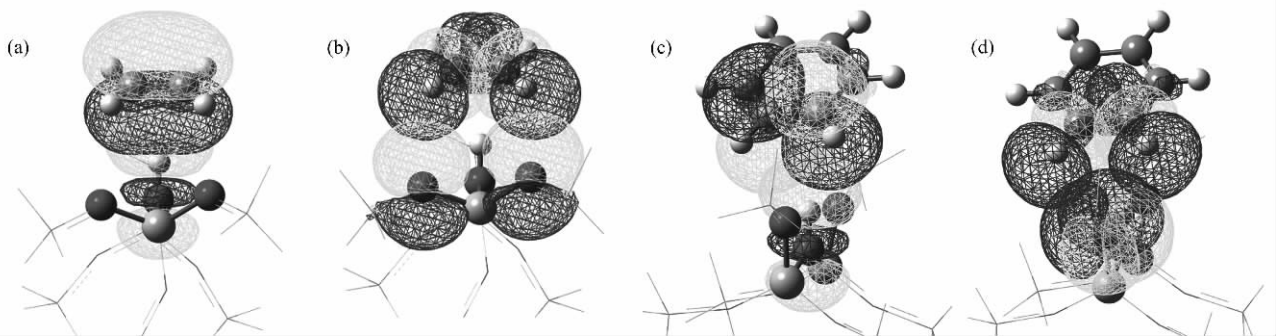


图 6 6T-T1 位吸附 C_2H_4 或 C_6H_6 分子时氢键作用模型

Fig 6 Contours of hydrogen bonding for C_2H_4 or C_6H_6 adsorbed on 6T-T1 acid site in AK n Si)Al model
(a) $\pi \rightarrow \sigma^*(O-H)$ for C_2H_4 adsorption complex; (b) $O(p) \rightarrow \sigma^*(C-H)$ for C_2H_4 adsorption complex;
(c) $O(p) \rightarrow \sigma^*(O-H)$ for C_6H_6 adsorption complex; (d) $O(p) \rightarrow \sigma^*(C-H)$ for C_6H_6 adsorption complex

4 结论

在 MCM-22 分子筛中, 当 12 元环上两个骨架 Al 之间有一个骨架 Si 时, 则酸强度较低; 当间隔的 Si 原子数增加时, 酸强度呈上升的趋势, 当间隔 3 个以上 Si 原子时, 其酸强度与孤立的酸性位上几乎没有差别. 对于 C_2H_4 吸附, 无论是孤立的酸性位, 还是两个骨架 Al 之间间隔 1~4 个骨架 Si 时, 其吸附能几乎没有差别. 对于 C_6H_6 吸附, 当两个骨架 Al

之间间隔 2 个以上骨架 Si 时, 其吸附能与独立吸附时相当; 而在 NNN 型相邻酸性位上吸附时, 由于分子同时与两个桥羟基形成氢键, 导致吸附能明显增高, 从而不利于 C_6H_6 的解吸脱附. 两个 C_2H_4 或 C_6H_6 分子同时吸附在相邻酸性位上, 平均吸附能与 T1 位单独吸附时几乎没有差别. C_2H_4 和 C_6H_6 在 MCM-22 分子筛酸性位的吸附主要是由于 π 电子密度向桥羟基 O-H 键的 σ^* 轨道转移, 形成 π -氢键作用. 同时, 分子筛中的碱性桥 O 原子向 C_2H_4 或

C₆H₆ 的 C-H 键的 σ^* 轨道提供电子, 形成弱氢键作用, 并造成吸附分子向碱性桥 O 原子倾斜.

参 考 文 献

- Rubin M K, Chu P. US 4 954 325. 1990
- 李英霞, 陈标华, 孟伟娟, 李成岳, 王文兴, 曹钢. 催化学报(Li Y X, Chen B H, Meng W J, Li Ch Y, Wang W X, Cao G. *Chin J Catal*), 2003, **24**(7): 494
- Cambler M A, Corma A, Diaz-Cabanas M-J, Baerlocher C. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(1): 44
- Sastre G, Fornes V, Corma A. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(18): 4349
- 周丹红, 杨明媚, 王妍, 杨刚, 刘宪春. 无机化学学报(Zhou D H, Yang M M, Wang Y, Yang G, Liu X Ch. *Chin J Inorg Chem*), 2004, **20**(1): 41
- 鲍莹, 周丹红, 杨明媚, 辛长波, 武跃. 无机化学学报(Bao Y, Zhou D H, Yang M M, Xin Ch B, Wu Y. *Chin J Inorg Chem*), 2005, **21**(7): 971
- Zhou D H, Bao Y, Yang M M, He N, Yang G. *J Mol Catal A*, 2006, **244**(1/2): 11
- Pine L A, Maher P J, Wachter W A. *J Catal*, 1984, **85**(2): 466
- Derouane E G, Fripiat J G. *Zeolites*, 1985, **5**(3): 165
- Teraishi K, Akanuma K. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(8): 1298
- Tielens F, Langenaeker W, Geerlings P. *J Mol Struct (Theochem)*, 2000, **496**(1-3): 153
- van Santen R A, Kramer G J. *Chem Rev*, 1995, **95**(3): 637
- Dempsey E, Kühl G H, Olson D H. *J Phys Chem*, 1969, **73**(2): 387
- Wang Y, Zhou D H, Yang G, Miao Sh J, Liu X Ch, Bao X H. *J Phys Chem A*, 2004, **108**(32): 6730
- Maseras F, Morokuma K. *J Comput Chem*, 1995, **16**(9): 1170
- Dapprich S, Komáromi I, Byun K S, Morokuma K, Frisch M J. *J Mol Struct (Theochem)*, 1999, **461/462**: 1
- Raksakoon C, Limtrakul J. *J Mol Struct (Theochem)*, 2003, **631**(1-3): 147
- Namuangruk S, Pantu P, Limtrakul J. *J Catal*, 2004, **225**(2): 523
- Bobuatong K, Limtrakul J. *Appl Catal A*, 2003, **253**(1): 49
- Jiang N, Yuan Sh P, Wang J G, Jiao H J, Qin Zh F, Li Y W. *J Mol Catal A*, 2004, **220**(2): 221
- Jiang N, Yuan Sh P, Wang J G, Qin Zh F, Jiao H J, Li Y W. *J Mol Catal A*, 2005, **232**(1/2): 59
- Jiang N, Yuan Sh P, Wang J G, Qin Zh F, Jiao H J. *J Mol Catal A*, 2005, **242**(1/2): 105
- 蒋南, 袁淑萍, 秦张峰, 王建国, 焦海军, 李永旺. 催化学报(Jiang N, Yuan Sh P, Qin Zh F, Wang J G, Jiao H J, Li Y W. *Chin J Catal*), 2004, **25**(10): 779
- Yuan Sh P, Shi W, Li B R, Wang J G, Jiao H J, Li Y W. *J Phys Chem A*, 2005, **109**(11): 2594
- Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, Rubin M K. *Science*, 1994, **264**(5167): 1910
- Evleth E M, Kassab E, Jessri H, Allavena M, Montero L, Sierra L R. *J Phys Chem*, 1996, **100**(27): 11368
- Limtrakul J, Nanok T, Jungsuttiwong S, Khongpracha P, Truong T N. *Chem Phys Lett*, 2001, **349**(1/2): 161
- Kasuriya S, Namuangruk S, Treesukol P, Tirtowidjojo M, Limtrakul J. *J Catal*, 2003, **219**(2): 320
- Panjan W, Limtrakul J. *J Mol Struct*, 2003, **654**(1-3): 35
- Rungsirisakun R, Jansang B, Pantu P, Limtrakul J. *J Mol Struct*, 2005, **733**(1-3): 239

(Ed WGZh)