

ZSM-5 分子筛中相邻酸性位的酸性强度及其对乙烯质子化反应影响的理论计算

王善鹏, 王伊蕾, 曹 亮, 邢双英, 周丹红

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: 应用量子力学与分子力学联合的 ONIOM2(B3LYP/6-31G(d,p):UFF)方法, 对 ZSM-5 分子筛中与 T6, T9 和 T12 位相邻的骨架铝的落位稳定性以及酸性强度进行了理论计算. 根据 Si/Al 替代能确定了最稳定的相邻酸性位在 Al6-Al6 位, 其次是 Al6-Al9 位, 通过 (Si/Al,H) 替代能计算确定了氢质子的落位. 计算结果证明了相邻骨架铝会导致酸性强度降低, 而且 Al6-Al9 位的酸性低于 Al6-Al6 位. 应用密度泛函理论方法进一步考察了相邻酸性位对乙烯分子吸附和质子化反应历程的影响. 结果表明, -Al-O-Si-O-Al-结构的相邻酸性位对乙烯分子的吸附以及质子化反应历程有明显影响, 尤其是使乙醇盐产物更不稳定.

关键词: ZSM-5 分子筛; 相邻酸性位; 乙烯质子化; ONIOM 方法

中图分类号: O643 文献标识码: A

Theoretical Study on the Acidity of Neighboring Acid Sites in ZSM-5 Zeolite and Its Effect on Ethylene Protonation

WANG Shanpeng, WANG Yilei, CAO Liang, XING Shuangying, ZHOU Danhong*

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

Abstract: By the QM/MM hydride ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p):UFF) method, the substitution of framework Al pairs at T6, T9, and T12 sites in ZSM-5 was calculated, and the stability and acidity of the neighboring acid sites were theoretically studied. According to the calculated Si/Al substitution energy, the most stable acid site is located at Al6-Al6, and the more stable acid site is at Al6-Al9. The localization of acidic proton was explored by calculating (Si/Al,H) substitution energy, and the acid strength was evaluated with the calculated deprotonation energy. The results indicated that the neighboring framework Al leads to the decrease in acid strength, and the acidity is in the order Al6-Al9 < Al6-Al6. The adsorption property of ethylene molecule on the neighboring acid sites was also explored. It was found that the -Al-O-Si-O-Al- structure neighboring acid sites have strong effect on the adsorption and the protonation of ethylene and especially lead to very low stability of ethoxide product.

Key words: ZSM-5 zeolite; next-nearest-neighbor acid site; ethylene protonation; ONIOM method

ZSM-5 型分子筛是目前重要的分子筛催化材料之一, 广泛应用于石油加工、煤化工与精细化工等催化领域. ZSM-5 分子筛具有二维十元环孔道, 一个为十元环直孔道, 另一个为具有正弦形状的十元环孔道^[1]. 其酸性催化性能与骨架中的铝含量有较大关系^[2]. 当骨架中 Si/Al 比足够大时, 骨架铝原子之间距离较远, 形成孤立的酸性位. 随着 Si/Al 比降

低则可能出现相邻的骨架铝的情况. 根据 Löwenstein 规则^[3], 两个骨架铝原子不能共用一个氧桥, 即 Al-O-Al 结构不存在. 因此分子筛中距离最近的铝为 -Al-O-Si-O-Al- 结构, 简称为 NNN (next-nearest-neighbor) 位^[4]. 而 -Al-O-Si-O-Si-O-Al- 结构被称为 NNNN (next-next-nearest-neighbor) 位. 许多研究证明, 随着占据 NNN 位铝原子数目的增加, 分子筛

收稿日期: 2008-10-29.

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

基金来源: 国家自然科学基金 (20773058); 辽宁省教育厅高等学校科学研究项目 (A 类 05L211).

酸强度逐渐下降^[4-8]. 也就是说, 随着分子筛中骨架铝含量的增大, 酸性位的数目增多了, 但是酸性强度反而降低. 在分子筛催化剂中, NNN 和 NNNN 酸性位的存在对于一些二价金属离子的分布^[9]以及金属氧化物(如 $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$, $(\text{V}_2\text{O}_5)^{2+}$ 等)的负载是十分必要的^[10,11]. 尤其令人感兴趣的是 Mo/H-ZSM-5 催化剂, 其活性中心 Mo 物种的前体以 $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ 形态锚定在分子筛骨架上^[12,13], 两个铝原子间距离应该为 0.45~0.55 nm^[13], 因此, 存在 NNN 和 NNNN 酸性位是十分必要的. 而反应的中间产物乙烯要在酸性位上进一步芳构化, 过多的酸性位又容易造成积炭. 所以合适的酸性位落位和浓度对于该催化体系是非常重要的. 为了深入理解 ZSM-5 分子筛的催化特性, 有必要探讨该分子筛中相邻酸性位的落位和酸性规律.

硅铝酸盐分子筛的骨架由 SiO_4 和 AlO_4 四面体组成. 由于硅原子和铝原子半径相近, 离子的电子层结构相同, 四面体骨架中 Si 和 Al 的排列或分布很难由常规的结构测定方法加以确定. 而理论计算正在被广泛用于研究分子筛的酸性和催化反应, 并提供了许多重要的参考数据.

由于分子筛是周期性结构的晶体, 即使一个单胞也包含几百个原子, 因此采用纯粹的量子力学计算十分耗时. 为了有效模拟分子筛孔道结构, 同时精确描述酸性中心的电子结构特征, 通常采用量子力学和分子力学相结合的方法^[14-18], 其中 ONIOM (our own *n*-layer integrated MO and MM method) 方法^[15-17]是将一个大的体系分为 2~3 层, 其中活性中心部分采用比较精确的量子力学方法, 而其余的部分则用较低水平的分子力学或半经验方法加以处理. 该方法已成功应用于研究分子筛的各种催化反应^[19-21]. 本研究通过建立一个 52T 的簇模型, 利用 ONIOM2 方法对 ZSM-5 分子筛中双骨架铝替代所表现出的酸性规律进行了理论表征, 并研究了乙烯分子在双酸性位吸附的性质. 此外还针对活性中心部位采用密度泛函理论(DFT)计算, 进一步研究了相邻酸性位对乙烯质子化反应历程的影响.

1 模型的选取和计算方法

在 ZSM-5 分子筛的每个单元晶胞中, 有 12 种

不同的四面体中心, 被依次称为 T1~T12 位^[22]. 在催化剂制备过程中, Al^{3+} 取代一部分氧化硅骨架中的 Si^{4+} , 使取代位出现了多余的负电荷, 这个负电荷能被质子所补偿, 从而形成了 Brønsted 酸性位. 对于 ZSM-5 分子筛, 许多研究表明, T6, T9 和 T12 位是较稳定的 Al 替代位^[23,24], 也有一些研究认为 T12 位是 Al 最稳定的落位^[25-28]. 这三种 Brønsted 酸性位在 ZSM-5 分子筛晶胞中的位置如图 1 所示. 如果在这三个骨架铝附近出现 NNN 位骨架铝, 就可能有 T3-T12 和 T6-T9 双酸性位, 而出现 NNNN 位骨架铝则只有 T6-T6 双酸性位成为可能.

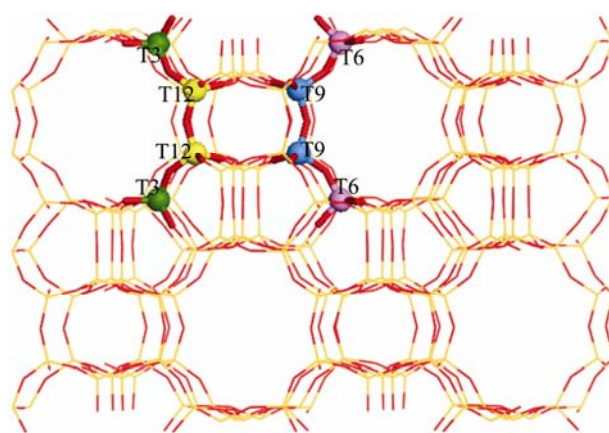


图 1 ZSM-5 分子筛晶胞中不同 T 位的位置

Fig. 1. Distinct T sites in ZSM-5 zeolite.

我们从 ZSM-5 分子筛晶格结构中围绕 T6, T9 和 T12 位分别截取了 52T 簇模型(见图 2), 截取时形成的悬断键用氢原子饱和, Si-H 键长固定为 0.146 nm, 其方向与先前的 Si-O 键方向保持一致.

所有计算均采用 Gaussian 03 软件包中的 ONIOM 模块^[29]. 将 52T 簇模型划分为两层, 其中酸性中心部分作为高层, 如图 2 模型中球棍显示部分, 采用 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算; 而周围的骨架原子作为低层, 如图 2 模型中线形显示部分, 用分子力学中的 UFF 方法计算. 计算时所有低层原子的坐标固定, 只有高层原子松弛. 计算乙烯分子在双酸性位的质子化反应采用 6T 模型和纯粹的密度泛函方法 B3LYP/6-31G(d,p), 6T 模型即 52T 中的高层部分, 悬断键用 H 原子饱和, 固定 O-H 键长为 0.100 nm, 其坐标在计算过程中固定, 其余原子松弛.

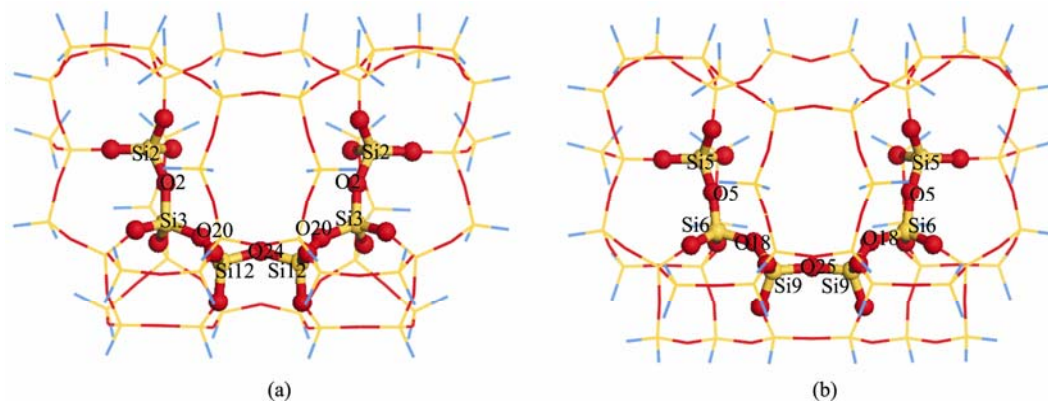


图 2 用 ONIOM2 方法分层的 52T 的 ZSM-5 模型

Fig. 2. 52T models of ZSM-5. (a) Centered on T6 and T9; (b) Centered on T3 and T12. Balls and sticks represent the high layer, and lines represent the low layer.

2 结果与讨论

2.1 双铝原子的落位

本文研究的双铝原子落位共有三种情形, 其中 T3-T12 和 T6-T9 位属于 NNN 位, 而 T6-T6 位属于

NNNN 位, 图 3 是其结构示意图.

表 1 列出了 T3-T12, T6-T9 和 T6-T6 位的铝原子替代前后的结构参数. 结果表明, Al-O 键均增长, 而其相邻的 Si-O 键缩短; Al-O-Si 键角则基本都比取代前的 Si-O-Si 键角小. 其构型的变化符合 van

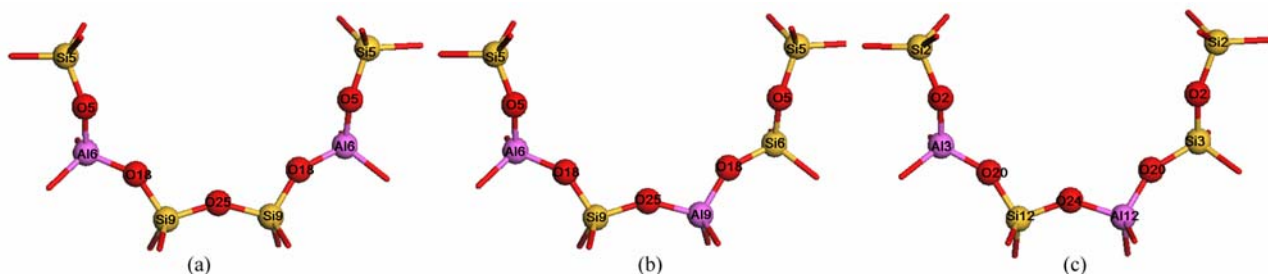


图 3 ZSM-5 分子筛中双铝原子落位

Fig. 3. Dual Al positions in ZSM-5 zeolite. (a) T6-T6; (b) T6-T9; (c) T3-T12.

表 1 双铝原子替代前后构型结构优化参数对照

Table 1 The geometric parameters of different sties before and after Al1 substitution

	Parameter	T3-T12		T6-T9			T6-T6		
		Si3-Si12	Al3-Al12	Parameter	Si6-Si9	Al6-Al9	Parameter	Si6-Si6	Al6-Al6
T-O	O2-T3	1.6189	1.7480	O5-T6	1.6264	1.7388	O5-T6	1.6264	1.7385
	T3-O20	1.6199	1.6808	T6-O18	1.6364	1.7119	T6-O18	1.6364	1.7488
	O24-T12	1.6247	1.7038	O25-T9	1.6202	1.6891	O18-T6	1.6364	1.7488
	T12-O20	1.6205	1.7540	T9-O18	1.6266	1.7630	T6-O5	1.6264	1.7386
Si-O	Si2-O2	1.6372	1.5773	Si5-O5	1.6278	1.5578	Si5-O5	1.6278	1.5662
	O20-Si12	1.6206	1.5721	O18-Si9	1.6266	1.5882	O18-Si9	1.6266	1.5807
	Si12-O24	1.6247	1.5872	Si9-O25	1.6202	1.5787	Si9-O18	1.6266	1.5807
	O20-Si3	1.6199	1.5546	O18-Si6	1.6364	1.5699	O5-Si5	1.6278	1.5662
∠T-O-T	∠Si2-O2-T3	149.94	138.21	∠Si5-O5-T6	148.24	142.19	∠Si5-O5-T6	148.24	141.96
	∠T3-O20-Si12	151.52	142.13	∠T6-O18-Si9	142.01	133.978	∠T6-O18-Si9	140.01	130.50
	∠Si12-O24-T12	142.51	133.65	∠Si9-O24-T9	153.20	149.43	∠Si9-O18-T6	142.01	130.50
	∠T12-O20-Si3	151.54	141.04	∠T9-O18-Si6	142.01	130.17	∠T6-O5-Si5	148.24	141.96

Santen 等人提出的键级守恒定律^[6], 即每一个原子有其固定的价效分布于各键, 一个键的强度增强将导致其它键的强度减弱.

Al 替代能^[30]可用 $\Delta E_{(Al)} = E_{(Z-Al)^{2-}} - E_Z$ 式计算, 其中, $E_{(Z-Al)^{2-}}$ 表示铝替代模型的总势能, 由于是双铝替代, 所以模型带两个单位的负电荷, E_Z 代表纯硅模型的总势能. Al 替代能 $\Delta E_{(Al)}$ 越小, 说明在这个位置上 Si 越容易被 Al 取代, 构型稳定性就越好. 所

有模型的 Al 替代能计算结果列于表 2. 为了便于比较各能量, 各模型以 T6-T6 位替代的 $\Delta E_{(Al)}$ 作为参考, 得到各自的相对替代能 $\Delta E'_{(Al)}$.

根据计算, 双铝原子落位在 NNNN 位的替代能小于 NNN 位的替代能, 说明铝原子在分子筛中的分布是尽量远离的. 另外, T3-T12 双铝替代能最高, 因为其中包含了不利于骨架铝替代的 T3 位. 从表 2 可以看出, 双铝替代稳定性为 T6-T6 > T6-T9 > T3-T12.

表 2 各构型 Al 替代能和相对 Al 替代能

Table 2 Calculated Si/Al substitution energy and relative Si/Al substitution energy at different T sites

Structure	$E_Z/\text{a.u.}$	$E_{(Z-Al)^{2-}}/\text{a.u.}$	$\Delta E_{(Al)}/\text{a.u.}$	$\Delta E'_{(Al)}/(\text{kcal/mol})$
T3-T12	-3172.79845	-3078.70700	94.09145	24.77
T6-T9	-3172.72810	-3078.64581	94.08229	19.50
T6-T6	-3172.72810	-3078.67612	94.05198	(0.00)

E_Z —potential energy of pure silicalite model, $E_{(Z-Al)^{2-}}$ —potential energy of Al substituted model, $\Delta E_{(Al)}$ —substitution energy, $\Delta E'_{(Al)}$ —relative substitution energy relative to T6-T6 model.

2.2 氢质子的落位

分子筛骨架上的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 形成正四面体配体的铝原子就引入一个负电荷 (AlO_4^-), 为了补偿这个负电荷就必须引进一个质子, 而对于双铝替代而言则必须引进两个质子才能使电荷平衡. 由于每个铝原子周围有 4 个骨架氧, 任何一个都有可能与补偿质子相连接, 质子的落位直接影响到酸性位的稳定性和酸性强度. 对于 T6-T6 位双铝替代, HAl-HAl 和 AlH-AlH 在构型上是完全相同的, 因此只有 3 种氢质子落位的情况; 而 T3-T12 和 T6-T9 位双铝替代都有 4 种情况, 分别为 HAl-HAl, HAl-AlH,

AlH-HAl 和 AlH-AlH.

氢质子落位后分子筛的稳定性可以用 (Al,H) 替代能^[31]来考察, 即 $\Delta E_{(Al,H)} = E_{(Al,H)} - E_Z$ 其中 $\Delta E_{(Al,H)}$ 代表 (Al,H) 替代能, $E_{(Al,H)}$ 和 E_Z 分别代表 (Al,H) 替代后和替代前的体系总势能, $\Delta E_{(Al,H)}$ 越低越有利于氢质子的落位, 计算结果见表 3. 结果表明, 无论是 NNN 位替代还是 NNNN 位替代, 若两个氢质子同时落位在两个替代铝原子之间的位置 (AlH-HAl) 上, 则 $\Delta E_{(Al,H)}$ 高很多, 非常不稳定, 这与 Tielens 等^[8] 的研究结果一致, 即 H-O-Si-O-H 结构是不存在的, 而且计算结果也符合键级守恒定律^[6]. NNN 位替代

表 3 各构型的 (Al, H) 替代能 $\Delta E_{(Al,H)}$

Table 3 Substitution energy $\Delta E_{(Al,H)}$ at different T sites

Structure	$E_Z/\text{a.u.}$	$E_{(Al,H)}/\text{a.u.}$	$\Delta E_{(Al,H)}/\text{a.u.}$
T3-T12	<u>(O2-H)Al3-(O24-H)Al12</u>	-3172.79845	-3079.90189
	Al3(O20-H)-Al12(O20-H)	-3172.79845	-3079.87782
	(O2-H)Al3-Al12(O20-H)	-3172.79845	-3079.87475
	Al3(O20-H)-(O24-H)Al12	-3172.79845	-3079.87731
T6-T9	(O5-H)Al6-(O25-H)Al9	-3172.72810	-3079.82463
	<u>Al6(O18-H)-Al9(O18-H)</u>	-3172.72810	-3079.83123
	(O5-H)Al6-Al9(O18-H)	-3172.72810	-3079.82395
	Al6(O18-H)-(O25-H)Al9	-3172.72810	-3079.80733
T6-T6	<u>(O5-H)Al6-(O18-H)Al6</u>	-3172.72810	-3079.83680
	<u>(O5-H)Al6-Al6(O5-H)</u>	-3172.72810	-3079.83772
	Al6(O18-H)-(O18-H)Al6	-3172.72810	-3079.82376

$E_{(Al,H)}$ —(Al,H) substitution energy, $\Delta E_{(Al,H)}$ —relative (Al,H) substitution energy. Structures underlined are stable.

时,特别是T3-T12双铝替代,两个氢质子同时落位在两个取代铝原子外侧的位置(HA1-A1H)上也是不稳定的,这说明(H)O-Al-O-Si-O-Al-O(H)结构也可能不存在.而氢质子更容易落位在两个取代铝原子的同侧(HA1-HA1或A1H-A1H).对于T3-T12双铝取代来说,骨架氧原子O24更容易接受质子;而对于T6-T9双铝取代来说,骨架氧原子O18更容易接受质子.T6-T6位双铝替代时,HA1-HA1和HA1-A1H稳定性相似.根据计算结果我们可以看出,氢质子落位具有一定的选择性.表3中下划线标注的是每种取代类型中稳定的构型,以下将讨论这些稳定构型的酸性强度.

表4 各稳定构型的去质子化能和相对去质子化能

Table 4 Calculated deprotonation energy of different models correlating to the localizations of two protons

Structure	$E_{Al-Al}/a.u.$	$E_{(Al,H)}/a.u.$	$\Delta E_{dp}/a.u.$	$\Delta E'_{dp}/(kcal/mol)$
HA13-HA112	-3078.70700	-3079.90189	1.19489	21.47
A16H-A19H	-3078.64581	-3079.83123	1.18542	15.52
HA16-HA16	-3078.67612	-3079.83680	1.16068	(0.00)
HA16-A16H	-3078.67612	-3079.83772	1.16160	0.58

总体来看,NNNN位双铝替代的酸性要强于NNN位替代的.这说明骨架铝之间距离越近,对酸性降低就越多.ZSM-5分子筛中相邻酸性位的酸性强度依次为:HA16-HA16 \cong HA16-A16H > A16H-A19H > HA13-HA112.

2.4 乙烯吸附性质

乙烯分子在分子筛酸性位上能够形成 π 氢键吸附络合物,并可进一步发生质子化而形成化学吸附产物乙醇盐.在已有的文献中报道了在各种分子筛或不同酸性位上乙烯分子的物理吸附和化学吸附的能量,但是关于相邻酸性位对乙烯吸附和质子化反应的影响尚未见报道.在本节中,我们利用6T模型和纯粹的DFT计算研究了乙烯质子化过程的活化能垒和反应能.采用小模型是基于计算效率的考虑,另外,反应过程中主要在分子筛酸性位周围发生电子结构变化,用6T模型可以反映出这种变化.

我们考察了四种双酸性位上乙烯分子的吸附性质,并且与单酸性位的吸附能进行了对比,结果列于表5中.吸附能计算是乙烯吸附络合物的总势能与孤立的乙烯和酸性位模型的总势能之差^[32].酸性越强,吸附能越低.表中前四个数据是在单个酸性

2.3 去质子化能

分子筛的酸性可以通过质子亲和势来衡量^[30],质子亲和势越大,给予质子的能力越弱,因此酸性就越弱.分子筛固体酸的质子亲和势可以用去质子化能 ΔE_{dp} 来表示. $\Delta E_{dp}=E_{(Zeo-O-)}-E_{(Zeo-OH)}$,其中 $E_{(Zeo-O-)}$ 和 $E_{(Zeo-OH)}$ 分别为分子筛去质子化模型和质子化模型的总势能.去质子化能越小,给予质子能力越强,酸性就越强.表4列出了几种稳定构型的去质子化能的计算结果.由于是双铝取代,所以去质子化能为双质子的去质子化能.以结构(O5-H)A16-(O18-H)A16的去质子化能 ΔE_{dp} 作为参考,得到各种稳定构型的相对去质子化能 $\Delta E'_{dp}$.

表5 乙烯分子在各种酸性位上的吸附能

Table 5 Calculated adsorption energy of ethylene on different acidic sites

Acid site	$\Delta E_{ads}/(kcal/mol)$
Si3-HA112	-11.09
A16H-Si9	-12.90
Si6-A19H	-12.32
Si6-HA16	-12.90
HA13-HA112	-9.91
A16H-A19H	-12.36
A16H-A19H	-12.36
HA16-HA16	-12.56

位上的乙烯吸附能,可以看出,酸性强度顺序为A16>A19>A112.表中后四个数据是双酸性位的结果.显然,在A112的NNN位有A13存在时,A112位的酸性强度下降,乙烯吸附能增高.对于A16位,在NNN位有相邻酸性位(A16H-A19H)时,酸性强度有些降低,乙烯吸附能比在独立酸性位上提高了0.54 kcal/mol.但是当A19位有NNN相邻酸性位(A16H-A19H)时,乙烯吸附能几乎与独立酸性位相同.从乙烯吸附络合物的结构可以看出,在相邻的A16H-A19H和A16H-A19H酸性位上,乙烯分子实际上吸附在两个酸性位之间(图4(a)),这是因为A16和A19位的酸性

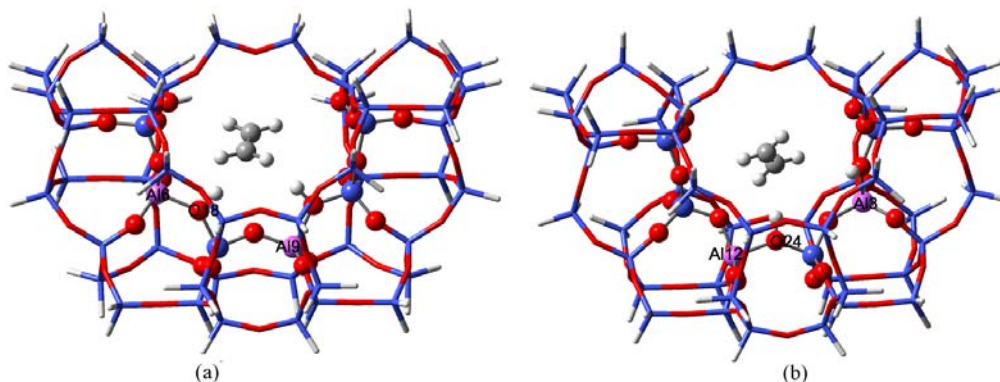


图 4 乙烯分子在双酸性位上的吸附

Fig. 4. The adsorption complexes of ethylene at NNN-acid sites. (a) Al16H-Al19H/C₂H₄; (b) HA13-HA112/C₂H₄.

强度接近, 位置上又比较靠近, 结果使吸附能偏低. 对于同样是 NNN 相邻酸性位的 HA13-HA112 模型, 乙烯分子只与 Al12 酸性位作用(图 4(b)), 这主要是因为 Al12 位酸性明显强于 Al13 位的酸性. 当 Al16 位在 NNNN 位有相邻酸性位(HA16-HA16)时, 酸性强度略有降低, 乙烯吸附能比在独立酸性位上提高了 0.34 kcal/mol.

乙烯在酸性位吸附后, 分子筛的酸性质子转移到其中的一个碳原子, 乙烯 π 键同时发生断裂, 另外一个碳原子与分子筛骨架氧形成共价键, 最终形成产物乙醇盐^[33]. 我们对乙烯在 Al13 和 Al16 酸性位以及存在 NNN 和 NNNN 相邻双酸性位时的反应过程进行 DFT 计算, 所得能量值列于表 6. 其中 $\Delta E_{1\text{ads}}$ 是采用 6T 模型计算得到的吸附能, 而反应能垒 ΔE_{TS} 是过渡态与吸附络合物的能量差, 反应能 ΔE_{re} 是乙醇盐与反应物(乙烯和酸性分子筛)的能量差. 首先可以发现, 计算得到的吸附能 $\Delta E_{1\text{ads}}$ 都小于相应的 52T 模型的 ONIOM2 计算结果, 这是由于后者不仅考虑了分子筛酸性的作用, 还包括了分子筛孔穴壁与乙烯分子之间的范德华作用. 从表中还可以看出, 在 NNN 酸性位上, 乙烯的吸附能明显小于独立酸性位, 对于 Al13 位, 活化能垒提高了 20%, 而在 Al16 位, 活化能垒却略有降低, 但是在这两个酸性位上, 乙醇盐的稳定性大大降低. 在 NNNN 酸性位, 相邻酸性位的存在对反应历程没有明显影响. 以上结果表明, 由于乙烯质子化过程中分子筛酸性位周围发生了电子结构变化, -Al-O-Si-O-Al- 结构的相邻酸性位的存在对反应历程将有较大的影响, 尤其是导致乙醇盐更加不稳定.

表 6 乙烯分子在各种酸性位上质子化反应的各种能量

Table 6 Calculated energy of ethylene protonation on different acidic sites

Acid site	$\Delta E_{1\text{ads}}$ (kcal/mol)	ΔE_{TS} (kcal/mol)	ΔE_{re} (kcal/mol)
Si3-HA112	-7.06	24.58	-12.07
Al6H-Si9	-8.33	27.84	-13.13
HA13-HA112	-5.40	30.13	-3.99
Al6H-Al19H	-6.94	25.18	-1.05
HA16-HA16	-8.25	29.23	-14.75

$\Delta E_{1\text{ads}}$ —Adsorption energy, ΔE_{TS} —energy barrier at transition state, ΔE_{re} —reaction energy relative to the isolated acidic zeolite and ethylene molecule.

3 结论

根据 Si/Al 替代能的计算, ZSM-5 分子筛中双骨架铝替代更容易出现在 Al6-Al16 位, 即 NNNN 位双铝替代. 其次比较稳定的是 Al6-Al19 位, 它属于 NNN 位替代. 通过计算去质子化能, 确定了 Brønsted 酸性质子的最可能落位. 对于 T6-T9 双铝取代来说, 两个氢质子更容易落位在两个取代铝原子的同侧, 即骨架氧原子 O18 上. 对于 NNNN 位双铝替代, 氢质子落位在两个取代铝原子同侧和外侧, 其稳定性相似. 通过比较几种稳定构型的去质子化能我们发现, NNNN 位双铝取代的酸性要强于 NNN 位取代. 通过计算乙烯在独立酸性位和相邻酸性位上的吸附能, 进一步证明了由于邻近有骨架铝替代, 导致酸性强度下降, 乙烯吸附能提高. 但是, 若两个酸性位处于 NNN 位且强度相近, 那么乙烯分子就可能吸附在两个酸性位之间, 导致吸附能偏低. NNN 相邻酸性位的存在对反应历程将有明显影响, 尤其是导致乙醇盐更不稳定.

参 考 文 献

- 甄开吉, 王国甲, 毕颖丽, 李荣生, 阚秋斌. 催化作用基础. 第三版. 北京: 科学出版社(Zhen K J, Wang G J, Bi Y L, Li R Sh, Kan Q B. Foundation of Catalysis. 3rd Ed. Beijing: Sci Press), 2005. 117-119, 136-138
- Sierka M, Eichler U, Datka J, Sauer J. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 6397
- Löwenstein W. *Am Mineral*, 1954, **39**: 92
- Pine L A, Maher P J, Wachter W A. *J Catal*, 1984, **85**: 466
- Schröder K P, Sauer J C. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 6579
- Van Santen R A, Kramer G J. *Chem Rev*, 1995, **95**: 637
- Teraishi K, Akanuma K. *J Phys Chem B*, 1997, **101**: 1298
- Tielens F, Langenaeker W, Geerlings P. *J Mol Struct: Theochem*, 2000, **496**: 153
- Barbosa L A M M, Zhidomirov G M, van Santen R A. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, **2**: 3909
- Borry III R W, Kim Y H, Huffsmith A, Reimer J A, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 5787
- Lacheen H S, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 5462
- Ding W, Li S, Meitzner G D, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 506
- Li W, Meitzner G D, Borry III R W, Iglesia E. *J Catal*, 2000, **191**: 373
- Vreven T, Byun K S, Komáromi I, Dapprich S, Montgomery J A Jr, Morokuma K, Frisch M J. *J Chem Theory Comput*, 2006, **2**: 815
- Maseras F, Morokuma K. *J Comput Chem*, 1995, **16**: 1170
- Humbel S, Sieber S, Morokuma K. *J Chem Phys*, 1996, **105**: 1959
- Svensson M, Humbel S, Morokuma K. *J Chem Phys*, 1996, **105**: 3654
- Tschumper G S, Morokuma K. *J Mol Struct: Theochem*, 2002, **592**: 137
- Lesthaeghe D, van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Chem Phys Lett*, 2006, **417**: 309
- Solans-Monfort X, Bertran J, Branchadell V, Sodupe M. *J Phys Chem B*, 2002, **106**: 10220
- Pabchanda S, Pantu P, Limtrakul J. *J Mol Catal A*, 2005, **239**: 103
- Van Koningsveld H, Jansen J C, van Bekkum H. *Zeolites*, 1990, **10**: 235
- Stave Mark S, Nicholas J B. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 15046
- Chatterjee A, Chandra A K. *J Mol Catal A*, 1997, **119**: 51
- Redondo A, Jeffrey Hay P. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 11754
- Derouane E G, Fripiat J G. *Zeolites*, 1985, **5**: 165
- Lonsinger S R, Chakraborty A K, Theodorou D N, Bell A T. *Catal Lett*, 1991, **11**: 209
- Chatterjee A, Vetrivel R. *Microporous Mater*, 1994, **3**: 211
- 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 C02 ed., Wallingford. Gaussian, Inc, 2004
- Zhou D H, He N, Wang Y Q, Yang G, Liu X C, Bao X H. *J Mol Struct: Theochem*, 2005, **756**: 39
- Zhou D H, Bao Y, Yang M M, He N, Yang G. *J Mol Catal A*, 2006, **244**: 11
- Panjan W, Limtrakul J. *J Mol Struct: Theochem*, 2003, **654**: 35
- 张佳, 周丹红, 倪丹. 催化学报(Zhang J, Zhou D H, Ni D, *Chin J Catal*), 2008, **29**: 715