

H-ZSM-5 分子筛上的乙烯二聚反应机理的理论计算研究

张 佳, 周丹红, 倪 丹

(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:应用分子力学和量子力学联合的 ONIOM2(B3LYP/6-31G(d,p):UFF)计算方法研究了 H-ZSM-5 分子筛上乙烯二聚反应的机理。用 40T 簇模型模拟 ZSM-5 分子筛位于孔道交叉点的酸性位,对乙烯二聚过程的分步反应和协同反应两种机理进行了考察。对于分步反应机理,乙烯分子首先通过 π -氢键作用在酸性位形成稳定的吸附络合物,再进一步发生质子化并生成乙醇盐中间体,随后乙醇盐与第二个乙烯分子发生碳-碳键结合形成丁醇盐产物。第一步质子化和第二步碳链聚合的活化能分别为 152.88 和 119.45 kJ/mol,表明乙烯质子化反应为速控步骤。对于协同反应机理,乙烯质子化、碳-碳键和碳-氧键生成同时进行,生成丁醇盐,反应的活化能为 162.30 kJ/mol,略高于分步反应机理中的速控步骤。计算结果表明这两种反应机理之间存在相互竞争。

关键词: H-ZSM-5 分子筛; 乙烯; 二聚反应; 理论计算

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Investigation on Ethylene Dimerization over H-ZSM-5 Zeolite by Theoretical Calculation

ZHANG Jia, ZHOU Danhong*, NI Dan

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

Abstract: By the QM/MM hybrid ONIOM2(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) method, the reaction mechanism of ethylene dimerization over H-ZSM-5 zeolite was investigated. A 40T cluster model was used to simulate the acidic sites located at the intersection of channels in ZSM-5 zeolite. Both stepwise and concerted reaction pathways were examined. For the stepwise mechanism, the ethylene molecule was firstly adsorbed at the Brønsted acid site via π -hydrogen bonding to form a stable complex, which then went through the protonation, leading to the formation of the ethoxide intermediate. Furthermore, the ethoxide reacted with the second ethylene molecule to form the butoxide product. The calculated activation energies for the first and second steps were 152.88 and 119.45 kJ/mol, respectively. The ethylene protonation step was confirmed as the rate-limiting step. For the concerted mechanism, the protonation, C-C and C-O bonds formation proceeded simultaneously to produce butoxide. The calculated activation energy of 162.30 kJ/mol was slightly higher than that of the rate-limiting step in the stepwise mechanism. It was proposed that there should be a competition between the two reaction mechanisms.

Key words: H-ZSM-5 zeolite; ethylene; dimerization; theoretical calculation

由于石油资源的短缺及其日益增长的消费需求,将天然气直接转化为高附加值的化学品受到广泛的关注^[1~3]。研发更加经济的甲烷转化方法是对

催化化学家的重要挑战^[4]。在各种测试的催化剂中,钼修饰的 H-ZSM-5 分子筛催化剂在甲烷无氧芳构化反应中表现出良好的催化性能^[5~9]。已有的研

研究表明, Mo/H-ZSM-5 分子筛催化剂具有双功能催化特性^[10~13]: 甲烷 C-H 键在钼活性中心被活化和解离, 形成最原始的 C-C 键, 乙烯分子作为初始中间体, 在 Brønsted 酸(B 酸)位上继续聚合并芳构化, 从而得到最终产物. 然而, 酸性分子筛催化乙烯低聚及芳构化的反应机理尚不清楚. 本文的重点是研究乙烯在分子筛酸性位上的进一步聚合反应的机理, 该研究将作为探讨 Mo/H-ZSM-5 催化剂上的甲烷活化及芳构化反应机理的重要组成部分.

理论计算对于研究催化机理具有不可替代的作用. 为了模拟沸石孔道结构并完成有效计算, 通常采用分子力学和量子力学结合的方法^[14], 如 ONIOM 方法^[15~20] (our own N-layer integrated MO and MM method). 在该方法中, 一个大的体系可以被分为数层, 其中发生化学进程的活性中心采用比较精确的量子力学方法, 而体系中其余的部分则用较低水平的半经验和分子力学方法加以处理. 该方法已成功应用于研究分子筛的各种催化反应^[21~23]. 本文报道了通过划分两层的 ONIOM2 方法研究 H-ZSM-5 分子筛上乙烯的二聚反应.

1 模型的选取和计算方法

1.1 模型的选取

为了考察分子筛酸性位及周围孔道结构对乙烯二聚反应的影响, 我们选取了 40T 的分子筛簇模型, 如图 1 所示. 该模型从 ZSM-5 分子筛的晶格结构^[24]中截取, 其中骨架铝落位在 T12 位, B 酸质子落位在桥氧原子 O24 上(文中标记为 O1-H1). 在 ZSM-5 分子筛晶体单胞中有 96 个 T 位(正四面体中心), 分属于 12 个不同的晶格位置. 理论研究已表明^[25~29], 铝替代硅时更容易落位于介于竖直孔道和之字形孔道交叉处的 T12 位. 模型截断时形成的悬断硅都由氢原子饱和, Si-H 键长固定为 0.146 0 nm, 其方向与先前的 Si-O 键方向一致.

1.2 计算方法

所有计算都是由 Gaussian 03 程序^[30]中的 ONIOM 模块完成的. 本文中 40T 簇模型体系分为两层: 高层为 3T 区域 $[(O)_3Si(H)Al(O)_2OSi(O)_3]$, 并包括所有反应物分子, 用 B3LYP/6-31G(d,p)方法来描述; 模型中其余部分被归为低层, 由 UFF 分子力场的方法来描述. 结构优化过程中, 只有高层区域的原子被松弛, 其余骨架原子的笛卡尔坐标均被固定.

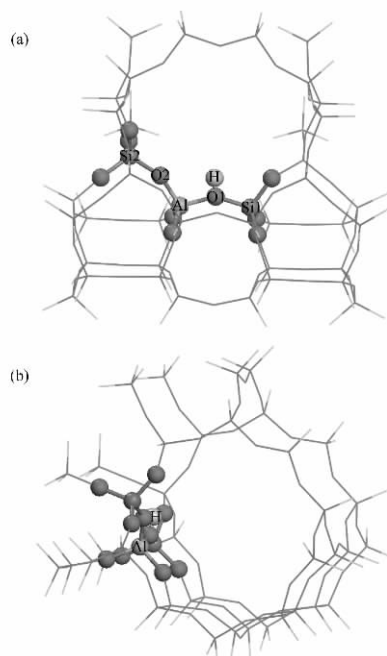
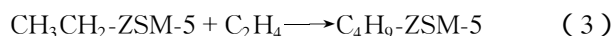
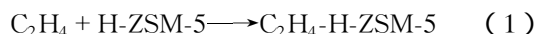


图 1 用 ONIOM2 方法分层的 40T 的 H-ZSM-5 模型
Fig 1 The ONIOM2 layer of the 40T model of H-ZSM-5
(a) Viewed from the zigzag direction, (b) Viewed from the straight channel
(Balls and sticks represent the high layer, and lines represent the low layer.)

2 结果与讨论

2.1 分步反应路径

乙烯在 H-ZSM-5 分子筛上的二聚生成丁醇盐的过程可能存在两种反应路径: 分步反应路径和协同反应路径. 对于分步反应路径, 通常按照以下步骤进行^[31]:



第一步, 乙烯通过 π -氢键作用吸附在分子筛酸性位上. 第二步, 乙烯吸附络合物经质子化形成乙醇盐中间体. 第三步, 第二个乙烯分子吸附, 并进攻乙醇盐, 形成 C-C 键和一个新的共价 C-O 键, 得到丁醇盐. 图 2 给出了计算得到的第一步和第二步的反应势能图以及相应的各驻点的结构(只显示反应中心部分). 可以看出, 乙烯分子吸附后其分子平面垂直于 H1-O1-Al 平面, 这有利于形成 π -氢键, 与文献报道一致^[31~34]. 乙烯和分子筛的结构只发生了细微的变化. 乙烯分子的 C1=C2 双键和 B 酸 O1-H1 键长分别增加了 0.000 5 nm 和 0.001 0 nm, 这表明吸附作用略微削弱了 C1=C2 键和

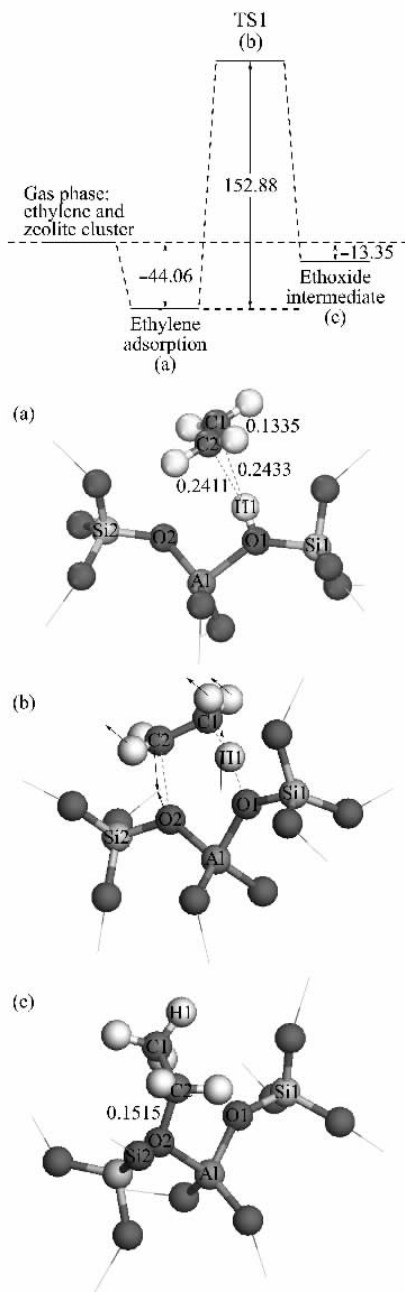


图 2 计算得到的分步反应中的第一步和第二步的能线图及各驻点的结构

Fig 2 Calculated energy profile for the stepwise reaction pathway in steps (1) and (2) and the structures of the stationary points

O1-H1 键,这也为乙烯的质子化提供了可能.我们计算得到乙烯在酸性位上的吸附能为 -44.06 kJ/mol,比乙烯在 H-FAU 上的吸附能的实验估测值^[35] (-37.66 kJ/mol)大,这也解释了 H-ZSM-5 分子筛较 H-FAU 分子筛的酸性更强的实验事实^[36].质子化的乙烯不能以稳定的碳正离子的形式存在,很快与另一个桥氧原子 O2 形成一个共价键而转化

为一个较稳定的乙醇盐中间体.

图 2(b)为计算得到的过渡态结构,只有一个 -590.26 cm^{-1} 的虚频对应于以下位移:分子筛质子 H1 移向乙烯碳原子 C1(C1-H1 和 O1-H1 距离分别为 0.1219 和 0.1436 nm),同时乙烯的 C1=C2 键从 0.1335 nm 伸长到 0.1403 nm,并且另一个碳原子 C2 移向分子筛骨架上临近的氧原子 O2,从而形成一个共价键.计算得到该步反应的活化能和表观活化能分别为 152.88 和 108.87 kJ/mol,均比 Namuangruk 等^[31]针对 FAU 沸石计算得到的能量高 20 kJ/mol 左右.这是因为 C-O 共价键的形成将导致较大的几何结构变化,在我们所选的模型中,其酸性位处在一个十元环孔道之中,相对于 FAU 沸石的十二元孔道而言,其键角张力要大一些.

以共价键缔合的乙醇盐物种的构型伴随着显著的分子筛结构的变化. Al-O1 和 Si1-O 键长分别减少了 0.0200 和 0.0096 nm,与此同时, Al-O2 和 Si-O2 键长分别增长了 0.0256 和 0.0079 nm. Si1-O1-Al 键角增大 0.7° ,而 Si2-O2-Al 键角减小了 3.1° . Boronat 等^[37]指出,醇盐的稳定性受到碱性桥氧位置以及 Al-O-Si 角度的影响.在这里,我们所获得的乙醇盐中间体的稳定性要差一些,相对乙烯吸附络合物而言,吸热 30.71 kJ/mol.而据前人计算在 FAU^[31]或 MOR^[34]沸石中,乙醇盐物种或多或少地都比吸附络合物稳定.这可能是 ZSM-5 分子筛相对狭小的孔道环境导致较大空间位阻所致.

乙醇盐中间产物与第二个乙烯分子反应得到丁醇盐,其吸附络合物、过渡态和产物的结构,以及反应过程的势能图见图 3.在这一过程中,第二个乙烯分子首先物理吸附在乙醇盐附近(图 3(a)),乙烯与乙醇盐分子和分子筛骨架原子的距离在 $0.2 \sim 0.4$ nm,计算的吸附能为 -38.53 kJ/mol,这完全是由于物理吸附和分子筛骨架的禁闭作用的贡献.丁醇盐产物更加稳定,总反应热为 -204.35 kJ/mol.

图 3(b)给出了计算得到的过渡态结构,只有一个 -214.16 cm^{-1} 的虚频与之对应,图中与虚频对应的过渡态振动方向显示了 C2-O2 键的断裂以及 C2 和 C3 之间新键的形成.同时,第二个乙烯分子的 C4 进攻碱性氧原子 O1.计算的活化能为 119.45 kJ/mol,比第一步反应活化能低 33 kJ/mol,表明乙烯质子化是乙烯二聚的速控步骤.

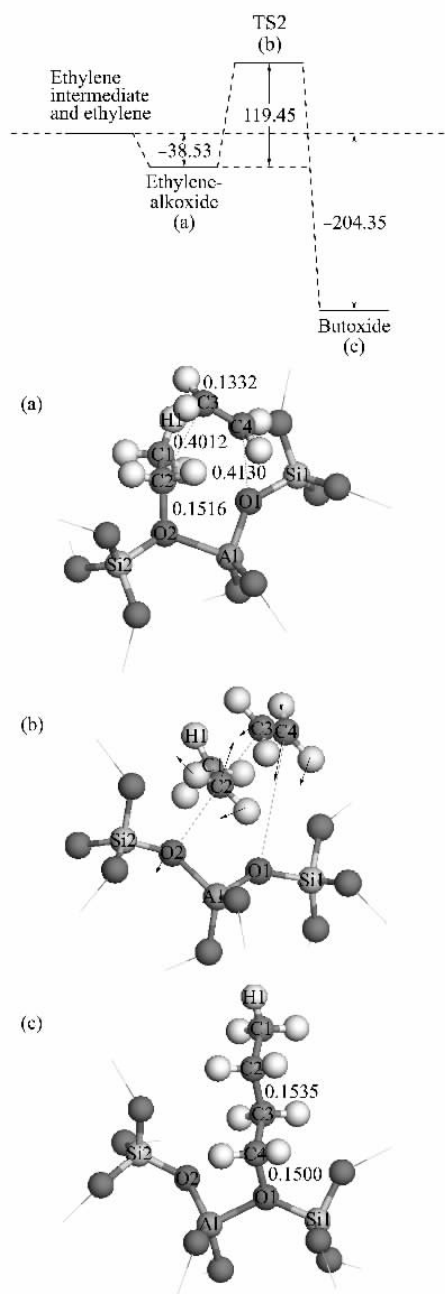
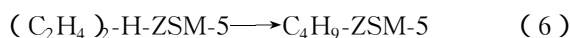
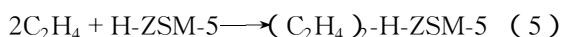


图 3 计算得到的分步反应中的第三步的能线图及络合物(a)、过渡态(b)和产物(c)的结构

Fig 3 Calculated energy profile for the stepwise reaction pathway in step (3), and the structures of the complex (a), the transition state (b), and the product (c)

2.1 协同反应路径

对于协同反应路径,首先是两个乙烯分子在酸性位上形成共吸附络合物,然后质子化反应、C-C键和C-O键生成同时进行,产物为丁醇盐。反应步骤如下:



该路径的反应势能图以及相应的驻点(a)和过渡态(b)的结构示于图4(图4中(c)与图3中(c)为同一结构)。在共吸附络合物中,一个乙烯分子以 π -氢键作用吸附在酸性位上,另一个乙烯分子借助物理吸附和分子筛骨架的禁闭作用吸附在其附近,总吸附能达到 -93.09 kJ/mol ,这相当于 π -氢键吸附能的两倍,说明分子筛骨架的禁闭作用对第二个乙烯分子的物理吸附有重要的贡献。随着质子化的发生,C-C键和C-O键生成同时进行。与此过程对应的过渡态中,只有一个 -242.53 cm^{-1} 的虚频与之对应,振动方向如图4(b)所示。可以看出,分子筛质子H1移向乙烯碳原子C1,H1与O1和C1的距离分别为 0.1165 和 0.1651 nm ,而C1=C2和C3=C4键变长。此外,C2原子开始与另一个乙烯的碳原子C3趋向成键,同时C4原子移向分子筛桥

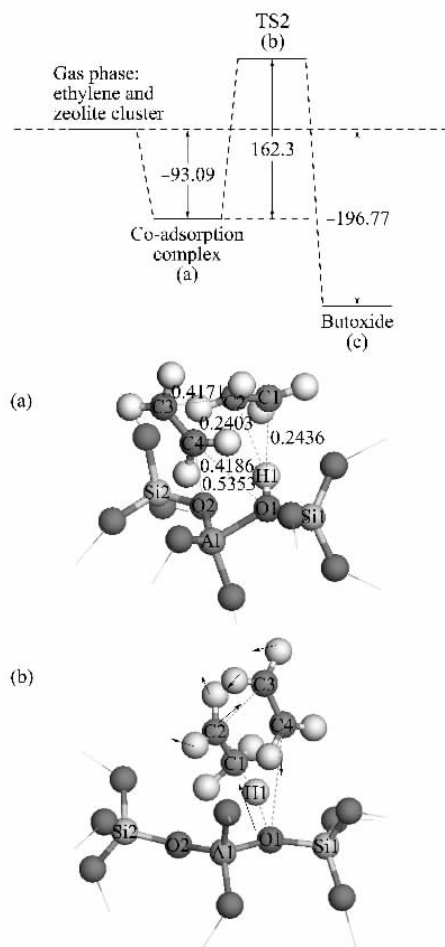


图 4 计算得到的协同反应的能线图及驻点的结构
Fig 4 Calculated energy profile for the concerted reaction pathway and the structures of the stationary points

氧原子 O1. 计算得到这一步的能垒和表观活化能分别为 162.30 和 69.16 kJ/mol. 该步骤的活化能与分步反应的速控步骤的活化能相比只高 9.42 kJ/mol, 表明两种反应机理之间可能存在竞争.

3 结论

H-ZSM-5 分子筛催化的乙烯二聚反应可能存在分步反应和协同反应两种机理. 在两种反应机理中, 乙烯分子首先在分子筛酸性位上吸附, 形成比较稳定的 π -氢键络合物, 而第二个乙烯的物理吸附主要依靠分子筛孔道壁的禁闭作用. 在分步反应机理中, 乙烯经质子化生成乙醇盐中间产物, 然后再与第二个乙烯分子反应, 生成丁醇盐. 活化能计算表明第一步为速控步骤. 而按照协同反应机理, 两个乙烯分子共吸附在分子筛酸性位上, 随后质子转移、C-C 键和 C-O 键生成同时进行, 得到丁醇盐. 比较两种机理的活化能表明两种反应路径之间存在相互竞争.

参 考 文 献

- 1 Wang L, Tao L, Xie M, Xu G, Huang J, Xu Y. *Catal Lett*, 1993, **21**(1-2): 35
- 2 Xu Y, Bao X, Lin L. *J Catal*, 2003, **216**(1-2): 386
- 3 Shu Y, Ichikawa M. *Catal Today*, 2001, **71**(1-2): 55
- 4 Crabtree R H. *Chem Rev*, 1995, **95**(4): 987
- 5 Zhang C L, Li S, Yuan Y, Zhang W X, Wu T H, Lin L W. *Catal Lett*, 1998, **56**(4): 207
- 6 Shu Y, Xu Y, Wong S, Wang L, Guo X. *J Catal*, 1997, **170**(1): 11
- 7 Solymosi F, Cserényi J, Szöke A, Bánsági T, Oszkó A. *J Catal*, 1997, **165**(2): 150
- 8 Wang D, Lunsford J H, Rosynek M P. *J Catal*, 1997, **169**(1): 347
- 9 Ding W, Meitzner G D, Iglesia E. *J Catal*, 2002, **206**(1): 14
- 10 Solymosi F, Erdöhelyi A, Szöke A. *Catal Lett*, 1995, **32**(1-2): 43
- 11 Xu Y, Shu Y, Liu S, Huang J, Guo X. *Catal Lett*, 1995, **35**(3-4): 233
- 12 Shu J, Adnot A, Grandjean B P A. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**(10): 3860
- 13 Liu S, Wang L, Ohnishi R, Ichikawa M. *J Catal*, 1999, **181**(2): 175
- 14 Vreven T, Byun K S, Komáromi I, Dapprich S, Montgomery J A Jr, Morokuma K, Frisch M J. *J Chem Theory Comput*, 2006, **2**(3): 815
- 15 Maseras F, Morokuma K. *J Comput Chem*, 1995, **16**(9): 1170
- 16 Matsubara T, Sieber S, Morokuma K. *Int J Quantum Chem*, 1996, **60**(6): 1101
- 17 Humbel S, Sieber S, Morokuma K. *J Chem Phys*, 1996, **105**(5): 1959
- 18 Svensson M, Humbel S, Morokuma K. *J Chem Phys*, 1996, **105**(9): 3654
- 19 Vreven T, Morokuma K. *J Comput Chem*, 2000, **21**(16): 1419
- 20 Tschumper G S, Morokuma K. *J Mol Struct (TheoChem)*, 2002, **592**(1-3): 137
- 21 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin G B, Waroquier M. *Chem Phys Lett*, 2006, **417**(4-6): 309
- 22 Solans-Monfort X, Bertran J, Branchadell V, Sodupe M. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(39): 10220
- 23 Pabchanda S, Pantu P, Limtrakul J. *J Mol Catal A*, 2005, **239**(1-2): 103
- 24 Van Koningveld H, Van Bekkum H, Jansen J C. *Acta Crystallogr B*, 1987, **43**: 127
- 25 Derouane E G, Fripiat J G. *J Phys Chem*, 1987, **91**(1): 145
- 26 Lonsinger S R, Chakraborty A K, Theodorou D N, Bell A T. *Catal Lett*, 1991, **11**(2): 209
- 27 Fripiat J G, Berger-André F, André J M, Derouane E G. *Zeolites*, 1983, **3**(4): 306
- 28 Derouane E G, Fripiat J G. *Zeolites*, 1985, **5**(3): 165
- 29 Chatterjee A, Vetrivel R. *Microporous Mater*, 1994, **3**(3): 211
- 30 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 C 02 ed.* Wallingford: Gaussian, Inc, 2004
- 31 Namuangruk S, Pantu P, Limtrakul J. *Chem Phys Chem*, 2005, **6**(7): 1333
- 32 Panjan W, Limtrakul J. *J Mol Struct*, 2003, **654**(1): 35
- 33 Kasuriya S, Namuangruk S, Treesukul P, Tirtowidjojo M, Limtraku J. *J Catal*, 2003, **219**(2): 320
- 34 Correa R J, Mota C J A. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, **4**(2): 375
- 35 Cant N W, Hall W K. *J Catal*, 1972, **25**(1): 161
- 36 Limtrakul J, Nanok T, Jungstutiwong S, Khongpracha P, Truong T N. *Chem Phys Lett*, 2001, **349**(1-2): 161
- 37 Boronat M, Viruela P M, Corma A. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(10): 3300