

## ZSM-5 分子筛氮化的密度泛函理论研究

武光军, 杨雅莉, 王贵昌, 章福祥, 关乃佳

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 利用量子化学中的密度泛函理论, 基于 ZSM-5 分子筛的 8T 簇模型, 在 Gaussian 98 程序中采用 B3LYP 方法和 6-311G(d,p) 基组计算了 ZSM-5 分子筛中氮的最佳取代位置. 计算结果表明, 分子筛骨架中氧原子被氮原子取代的最佳位置为 O<sub>11</sub> 和 O<sub>21</sub> 位. 由于位于 B 酸位上的 O<sub>11</sub> 原子是氮原子的最佳取代位置之一, 所以氮化可以减弱分子筛表面的 B 酸强度.

关键词: 密度泛函理论; ZSM-5 分子筛; 氮化; 取代

中图分类号: O643 文献标识码: A

近年来, 利用高温氮化的方法以氮原子取代分子筛骨架中的氧原子来制备固体碱催化剂引起了人们的广泛关注. 由于氮原子的电负性比氧原子低, 取代后分子筛骨架的 Lewis 碱性增强. 同时, 利用氮化方法制备的碱性分子筛具有与原料相同的骨架结构和高比表面积. 目前已有多种微孔分子筛(如 SAPO-11<sup>[1]</sup>, ZSM-5<sup>[2-4]</sup>, SAPO-34<sup>[5,6]</sup>, Beta<sup>[7]</sup>等)被用于氮化研究. 与介孔分子筛的氮化相比, 微孔分子筛因结晶度高和结构有序性好而难以氮化, 因此制得的含氮微孔分子筛碱性较低. 前文<sup>[3,4]</sup>表明, 氮化可以作为一种改性方法调变 ZSM-5 分子筛的表

面酸性, 氮化的 ZSM-5 分子筛催化剂在乙苯和乙醇烷基化制备对二乙苯的反应中表现出良好的稳定性和选择性.

为了进一步研究氮化对分子筛表面酸性的修饰作用及取代机理, 本文采用密度泛函的方法模拟计算得到了 ZSM-5 分子筛氮化过程中氮原子的最佳取代位置.

以包含有 8 个硅原子和 7 个氧原子的 8T 簇模型作为 ZSM-5 分子筛计算的簇模型(图 1(a)), 根据 van Koningsveld 等<sup>[8]</sup>报道的 ZSM-5 的晶体结构确定簇模型中各原子的相对位置. 每个 8T 簇模型

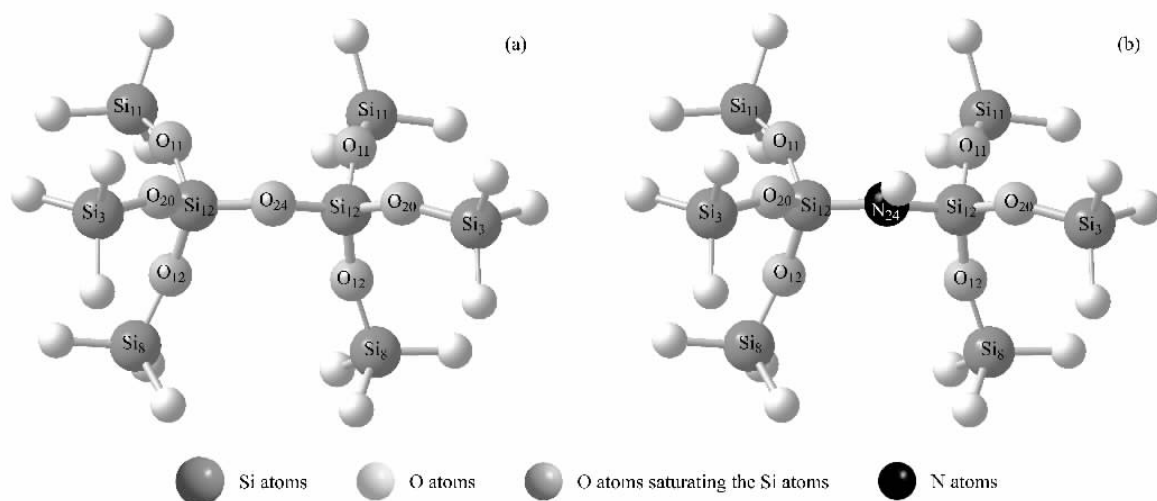


图 1 O<sub>x</sub> 簇模型和 N<sub>x</sub> 簇模型

Fig 1 O<sub>x</sub> cluster model (a) and N<sub>x</sub> cluster model (b)

收稿日期: 2007-09-06. 第一作者: 武光军, 男, 1982 年生, 博士研究生.

联系人: 关乃佳. Tel: (022)23500319; E-mail: guannj@nankai.edu.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2003CB615801); 国家自然科学基金(20573059, 20777039).

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> ).

均以  $O_x$  原子 ( $O_x$  簇模型) 为中心, 共建立 26 个  $O_x$  簇模型. 所有簇模型中, 外围硅原子均以氢原子饱和, Si-H 键沿着晶体数据确定的 Si-O 键方向且其键长固定为 0.146 nm. 以  $O_x$  簇模型为基础, 通过氮原子取代中心的  $O_x$  原子建立 ZSM-5 分子筛的氮取代簇模型 ( $N_x$  簇模型, 图 1(b)). 本文所有计算均在 Gaussian 98<sup>[9]</sup> 程序中采用 B3LYP 方法和 6-311G(d,p) 基组完成.

在量子化学计算模型中, 为了得到可靠的结果, 几何优化是至关重要的. 由于全优化可能造成优化

后的结构与实验制备的分子筛的几何结构差异较大<sup>[10]</sup>, 因此计算中  $O_x$  簇模型不优化, 而  $N_x$  簇模型部分优化. 即当计算  $N_x$  簇模型时, 保持其它原子的位置固定不变, 只优化簇模型内部的  $O_3Si-N(H)-SiO_3$  原子.

表 1 列出了利用上述簇模型计算得到的分子筛几何参数与 Mulliken 原子电荷密度. 可以看出, O-Si 键键长与文献<sup>[11~13]</sup>报道的基本一致, 硅原子和氧原子的 Mulliken 电荷密度也基本在文献报道的范围之内.

表 1 计算得到的 O-Si 键键长和 Mulliken 原子电荷密度与文献中相应数值的比较

Table 1 Comparison of bond lengths and Mulliken atomic charges of the investigated ZSM-5 zeolites with the data from the literature

Parameter	This work	Ref. [ 11 ]	Ref. [ 12 ]	Ref. [ 13 ]
$r(O-Si)/nm$	0.157-0.161	0.164-0.194	0.159	0.170
$q_{Si}/ e $	0.835-1.477	0.882-1.200	2.180	0.900-1.200
$q_O/ e $	-0.709 to -0.753	-0.596 to -0.730	-1.090	-0.460 to -0.750

ZSM-5 分子筛骨架中氧原子的活泼性和取代后氮原子的稳定性可由  $O_x$  簇和  $N_x$  簇模型的总能量  $E(O_x)$  和  $E(N_x)$  确定.  $E(O_x)$  越高, 则氧原子在骨架中越活泼;  $E(N_x)$  越低, 则取代后氮原子在骨架中越稳定. 计算得到的  $O_x$  簇模型的总能量如图 2(a) 所示. 可以看出,  $O_x$  簇模型能量的大小顺序为  $E(O_9) > E(O_{16}) > E(O_1) > E(O_5) > \text{其它} > E(O_{18}) > E(O_{11}) > E(O_{24}) > E(O_{10})$ , 即在 ZSM-5 分子筛骨架中,  $O_9, O_{16}, O_1$  和  $O_5$  原子比较活泼, 容易被氮原子取代, 而  $O_{18}, O_{11}, O_{24}$  和  $O_{10}$  原子则比较稳定. 但是, 由于  $O_3, O_4, O_6, O_9, O_{10}, O_{12}$ ,

$O_{16}$  和  $O_{17}$  原子均不参与 ZSM-5 分子筛直孔道的构建, 在氮化过程中难以与氨气接触, 所以这些氧原子很难被氮原子取代. 图 2(b) 示出了  $N_x$  簇模型的总能量, 可以看出,  $E(N_x)$  的大小顺序为  $E(N_{11}) < E(N_{21}) < E(N_{15}) < E(N_{22}) < \text{其它} < E(N_{16}) < E(N_3) < E(N_9) < E(N_{13})$ , 且各  $N_x$  位之间的相对能量分布超过 44 kJ/mol, 足以区分各  $N_x$  位之间的差异. 因此, 在取代后的 ZSM-5 分子筛骨架中,  $N_{11}, N_{21}, N_{15}$  和  $N_{22}$  原子比较稳定, 而  $N_{13}, N_9, N_3$  和  $N_{16}$  原子则不稳定.

氮化过程中, 取代反应进行的难易程度可以通过氮化前后的能量差 ( $\Delta E$ ) 来衡量, 即  $\Delta E_x = E(N_x) + E(H_2O) - E(O_x) - E(NH_3)$ , 其中  $E(NH_3)$  和  $E(H_2O)$  分别表示氨气分子和水分子的能量. 明显可见,  $\Delta E_x$  越小, 取代反应越容易进行.

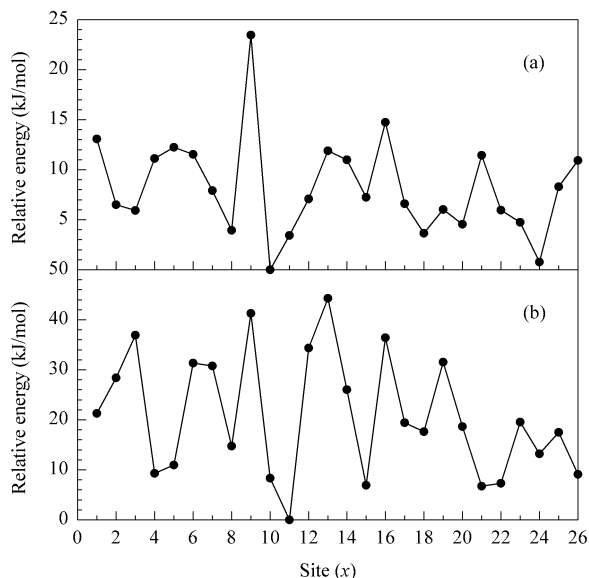


图 2  $O_x$  簇和  $N_x$  簇模型的相对能量

Fig 2 Relative energies of  $O_x$  clusters (a) and  $N_x$  clusters (b)

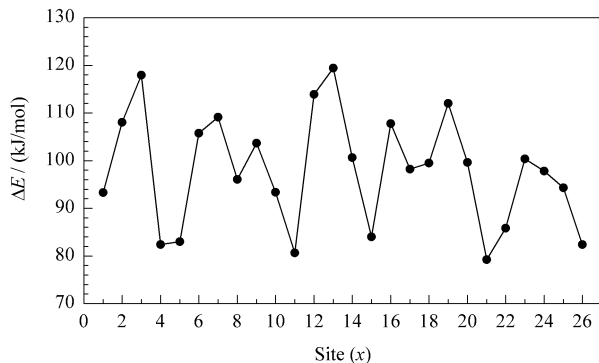


图 3 不同 O 位被 N 取代的  $\Delta E$  值

Fig 3  $\Delta E$  values of different O sites substituted by N atoms

图 3 示出了氮原子取代不同氧原子的  $\Delta E$  值。可见,  $\Delta E$  的大小顺序为  $\Delta E_{21} < \Delta E_{11} < \Delta E_{26} < \Delta E_4 < \Delta E_5 < \text{其它}$ , 即不同氧位上发生氮取代反应的难易顺序为  $O_{21} < O_{11} < O_{26} < O_4 < O_5 < \text{其它}$ 。

对  $O_x$  簇和  $N_x$  簇模型总能量以及不同氧位上发生氮取代反应难易程度的分析可知, 氮化过程中, 在不考虑 Si-OH 中氧原子的情况下, ZSM-5 骨架中氧原子被氮原子取代的最佳位置是  $O_{11}$  和  $O_{21}$  位。在 ZSM-5 分子筛的晶体结构中,  $O_{11}$  原子与  $T_{12}$  原子相连, 而  $T_{12}$  位是铝原子的最优先取代位置<sup>[14]</sup>, 即  $O_{11}$  原子处于 B 酸位。当  $O_{11}$  原子被氮原子取代后, 生成碱性基团  $-\text{NH}-$ , 使 B 酸的强度减弱。因此与氮化前样品相比, 氮化后样品表面的 B 酸强度减弱, 这与前文<sup>[3,4]</sup>报道的氮化前后分子筛的吡啶吸附红外光谱结果一致。

由于氮化可以减弱 ZSM-5 分子筛表面的 B 酸强度, 因此在乙苯和乙醇烷基化制对二乙苯的反应中, 分子筛内表面的积炭作用和外表面的异构化作用均被抑制, 氮化的 ZSM-5 分子筛表现出稳定的乙苯转化率和高的对二乙苯选择性<sup>[3,4]</sup>。

综上所述, ZSM-5 分子筛骨架中氧原子被氮原子取代的最佳位置为  $O_{11}$  和  $O_{21}$  位。由于位于 B 酸位上的  $O_{11}$  原子是氮原子的最佳取代位置之一, 氮化后样品的 B 酸强度减弱。因此, 氮化可以作为一种有效调变分子筛表面酸性的改性方法。

### 参 考 文 献

1 Xiong J, Ding Y, Zhu H, Yan L, Liu X, Lin L. *J Phys*

*Chem B*, 2003, **107**(6): 1366

2 Zhang C M, Xu Z, Wan K, Liu Q. *Appl Catal A*, 2004, **258**(1): 55

3 Guan X X, Li N, Wu G J, Chen J X, Zhang F X, Guan N J. *J Mol Catal A*, 2006, **248**(1-2): 220

4 关新新, 李娜, 武光军, 章福祥, 陈继新, 关乃佳. 催化学报( Guan X X, Li N, Wu G J, Zhang F X, Chen J X, Guan N J. *Chin J Catal* ), 2005, **26**(8): 634

5 Guan X X, Zhang F X, Wu G J, Guan N J. *Mater Lett*, 2006, **60**(25-26): 3141

6 关新新, 刘克成, 武光军, 章福祥, 关乃佳. 分子催化( Guan X X, Liu K Ch, Wu G J, Zhang F X, Guan N J. *J Mol Catal ( China )* ), 2006, **20**(3): 270

7 Narasimharao K, Hartmann M, Thiel H H, Ernst S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **90**(1-3): 377

8 van Koningsveld H, van Bekkum H, Jansen J C. *Acta Crystallogr, Sect B*, 1987, **43**: 127

9 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A.9, Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 1998

10 Sauer J. In: Pacchioni G, Bagus P S, Parmigiani F eds. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena. New York: Plenum Press, 1992. 533

11 Bhan A, Joshi Y V, Delgass W N, Thomson K T. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(38): 10476

12 Cook S J, Chakraborty A K, Bell A T, Theodorou D N. *J Phys Chem*, 1993, **97**(25): 6679

13 Klemm E, Wang J G, Emig G. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **26**(1-3): 11

14 Lonsinger S L, Chakraborty A K, Theodorou D N, Bell A T. *Catal Lett*, 1991, **11**(2): 209

## Density Functional Theory Study of Nitridation of ZSM-5 Zeolite

WU Guangjun, YANG Yali, WANG Guichang, ZHANG Fuxiang, GUAN Naijia\*

( Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China )

**Abstract**: Density functional theory was used to predict the preferred oxygen site substituted by a nitrogen atom in the nitridation of the ZSM-5 zeolite. Calculations were performed on an 8T cluster of ZSM-5 by the Gaussian 98 program at the B3 LYP/6-311G(d,p) level. The calculated results showed that the most preferred oxygen sites substituted by nitrogen are  $O_{11}$  and  $O_{21}$  sites. Because the  $O_{11}$  atom located at the Brönsted acid site is one of the most preferred sites for nitrogen substitution, nitridation can decrease the strength of Brönsted acid on the surface of the ZSM-5 zeolite.

**Key words**: density functional theory; ZSM-5 zeolite; nitridation; substitution

( Ed LN )