

磷改性 ZSM-5 沸石水热稳定性提高的理论研究

杨静, 孙淮*

上海交通大学, 化学化工学院, 上海 200240

* 联系人, E-mail: huaisun@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2008-06-05; 接受日期: 2008-07-11

国家重点基础研究发展计划(编号: 2003CB615804)资助项目

摘要 采用密度泛函理论和团簇模型在微观角度研究了磷改性 ZSM-5 沸石的水热稳定性. 通过计算水解能证实加磷提高了沸石的水热稳定性. 进一步研究了在水分子环境下沸石脱铝的初步过程发现, Al—O 配位键在水分子的作用下易断裂, 一到三个水分子可以和骨架 Al 形成较稳定的配位键并释放能量. 我们的计算从热力学和动力学的角度证明了磷改性可以抑制脱铝发生. 计算的 ^{27}Al NMR 化学位移和实验值一致, 验证了预测结构的合理性.

关键词

密度泛函理论
P-ZSM-5 沸石
脱铝
NMR

1 引言

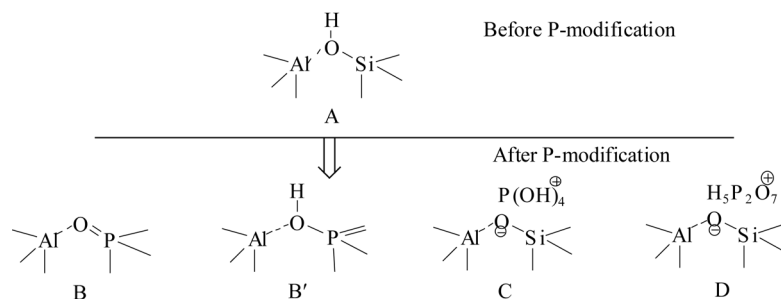
ZSM-5 分子筛是石油化工领域广泛使用的催化材料之一. ZSM-5 沸石在高温水热条件下存在脱铝现象, 由于骨架中脱铝所产生的空缺使沸石的骨架发生变化, 从而破坏了骨架结构, 并使沸石失去了催化活性. 大多数沸石催化反应都是在水热条件下进行的. 因此, 改善分子筛的水热稳定性是分子筛领域的研究重点之一.

磷作为调整分子筛酸性的有效元素, 既能保持一定的酸强度, 又能显著提高分子筛的水热稳定性, 从而延缓脱铝过程的发生, 被广泛应用在 ZSM-5 分子筛改性上. 从 Kaeding 等人的开创性工作开始^[1,2], 已有许多磷改性 ZSM-5 分子筛的研究报道. 表征手段通常为 XRD, NH_3 -程序升温脱附(TPD), 吡啶-红外光谱(IR), ^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P 核磁共振谱等. 文献中普遍认为: 加磷提高 ZSM-5 分子筛热稳定性的原因是磷与分子筛作用, 使得 Al-O 键变强, 从而抑制分子筛骨架脱铝. 由于磷原子上的羟基能提供质子酸, 分子筛保

留了一定的酸密度. 但是磷和分子筛作用的具体形态不清楚.

文献中推断磷主要以式 1 中所列的 B, B', C 和 D 结构存在^[3-5]. 图中未改性的 H-ZSM-5 沸石用模型 A 表示. 模型 B 是磷取代骨架硅形成的结构. 模型 B' 是在沸石骨架表面形成的结构; 离子对模型 C 和 D 是磷酸根和焦磷酸根阳离子与沸石骨架在表面相互作用形成的.

本文从计算化学的角度探讨加磷促进水热稳定性的现象. Sano 等人^[6]根据实验数据提出脱铝是由可在沸石中自由移动的质子所催化的. Lamberov 等人^[7]用 AM1 方法计算了高硅沸石中的脱铝过程, 认为脱铝过程分三步进行, 每一步都有水参与. 这些工作未涉及磷改性后的水解脱铝过程. 我们认为水解是沸石骨架脱铝过程的关键因素, 因此了解水分子如何与沸石骨架相互作用能够更好地理解磷改性对 ZSM-5 沸石的稳定化作用, 同时也可以为新催化材料的设计提供新的理论依据.



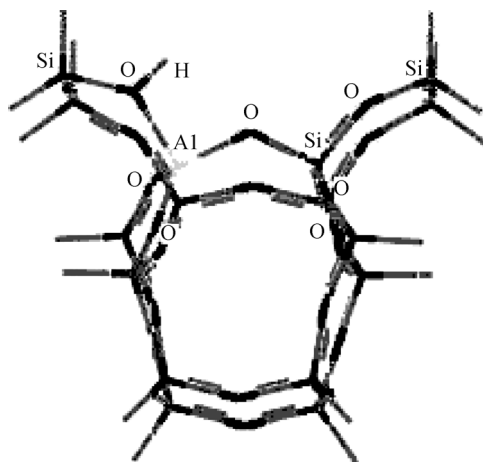
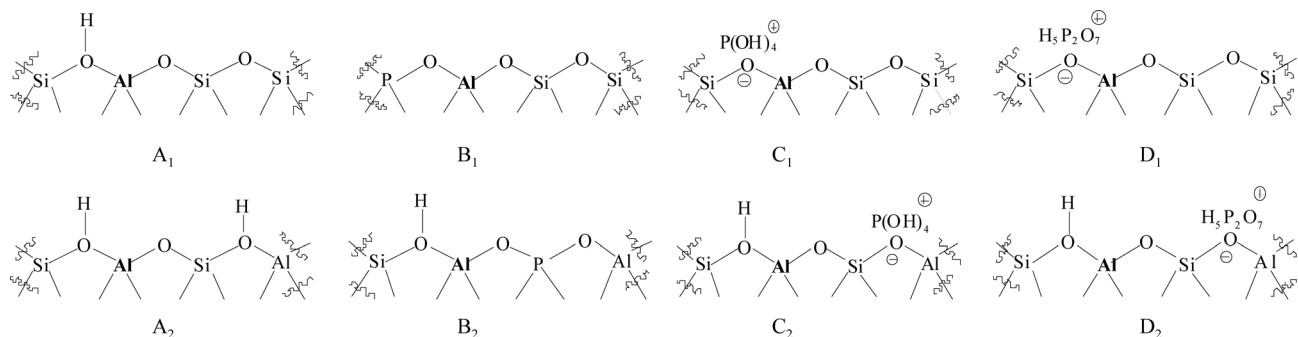
式 1

2 计算方法和模型

计算基于密度泛函B3LYP^[8,9]/6-31G(d)^[10]计算水平和团簇模型。首先用能量最小化方法优化分子结构, 并通过振动频率分析确定优化结构的可靠性。得到的能量采用零点能校正, 并计算了 298 K 下的反应焓变 $\Delta_{298}H$ 和自由能变 $\Delta_{298}G$ 。NMR化学位移通过计算屏蔽常数得到。溶剂化效应采用PCM模型^[11,12]。计算采用Gaussian03 程序完成^[13]。

代表沸石的团簇模型是从ZSM-5 晶体结构^[14]中截取的位于十元环“Z”字型孔道和直型孔道交叉位置的笼状结构(如图 1 所示)。这一结构是该沸石的特征单元。在这个模型中, 中心T12 位置的硅被铝原子所取代, 中心铝原子被两层原子包围, 末端Si都用氢原子饱和, Si—H键的键长固定为 1.47Å。在优化的过程中, 图中标示的原子是自由优化的, 其他的固定在晶体结构上。在模型A₁ 基础上构造的模型示意于图 2。

其中模型 A₁, B₁, C₁ 和 D₁ 只有一个铝中心。模型 A₂, B₂, C₂ 和 D₂ 中包括“铝对”的结构。

图 1 根据 ZSM-5 沸石晶体结构的团簇模型 A₁图 2 带有一个铝中心的模型 A₁, B₁, C₁ 和 D₁ 及带有“铝对”结构的模型 A₂, B₂, C₂ 和 D₂

3 结果与讨论

3.1 水解能

我们计算了图 3 所示(以模型A₁为例)的水解脱铝反应. 反应由模型分子和三分子的水反应生成一个具有羟基巢空缺的产物和氢氧化铝^[15]. 对于如图 2 所示的所有模型, 脱铝反应都是脱去 T12 位置的用粗体标记的 Al 原子.

表 1 列出了不同模型水解能 ΔE , 298 K 的反应焓 $\Delta_{298}H$ 和自由能变 $\Delta_{298}G$ 及用 PCM 模型计算的水解自由能 $\Delta_{\text{sol}}G$. 对于模型A₁, 水解能 ΔE 是 57.0 kJ·mol⁻¹, 而对于模型B₁, C₁ 和 D₁, 计算的水解能分别增加了 42.7, 79.8 和 63.6 kJ·mol⁻¹, 这表明磷的存在使骨架铝的稳定性显著增加. 模型C₂ 和 D₂ 的水解能 ΔE 比模型A₂ 高约 23.4 和 3.4 kJ·mol⁻¹, 可以推断: 铝原子也能被不直接相连的磷酸根和焦磷酸根阳离子保护, 这个结论证实了 Blasco 等人通过实验提出的假设^[3]. 另外, 分别对比模型C₁与C₂和D₁与D₂的水解能, 表明磷与铝相隔的稳定化的程度比磷与铝直接相连弱. 对比模型B₁, C₁和D₁之间的水解能, 它们大小顺序是: C₁ > D₁ > B₁, 这表明在沸石表面覆盖的磷酸根阳离子对铝

的稳定化作用最大, 其次是在表面的焦磷酸根阳离子, 最后是与铝直接相连的磷. 考察 298 K 下的焓变 $\Delta_{298}H$ 及自由能变 $\Delta_{298}G$ 都是正值, 说明所有反应都是吸热反应且都不能自发进行. 对于所有的反应, 在水中的水解自由能 $\Delta_{\text{sol}}G$ 都比气相中的 $\Delta_{298}G$ 更低一些, 这和预想一致, 即溶剂化效应使得水解更容易进行. 对于模型A₁, B₁, A₂ 和 B₂, 溶剂效应使自由能降低小于 20 kJ·mol⁻¹, 而对于模型C₁, D₁, C₂ 和 D₂, 由于溶剂化作用的影响使得自由能降低更多, 在 40~65 kJ·mol⁻¹ 之间, 这说明水溶液的作用对离子对模型C和D的影响大于模型A和B.

3.2 脱铝水解机理

我们进一步考察了磷改性前后的水解脱铝过程. 脱铝水解的反应过程示意于图 4 中. 图中 Si 取代 P 的位置同时出现一个 B 酸质子(用括号表示)对应着模型 A₁, 反之对应着模型 B₁. 我们考察了五步反应. 首先在水分子的作用下 Al—O_{bridge} 配位键发生断裂, 一个水分子与中心 Al 原子配位形成四配位体(II)(反应 1). 四配位结构可能与第二个水分子加合形成五配位水合物(III) (反应 2), 也可能水分子中的 H⁺离子转移

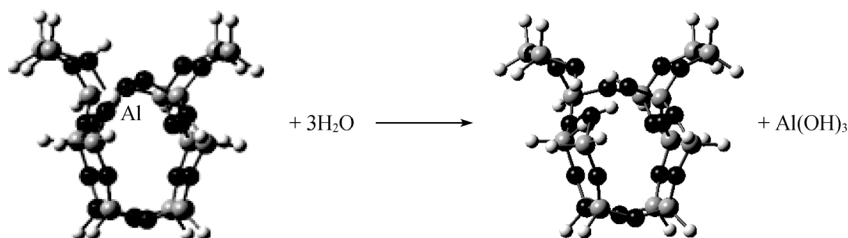


图 3 以模型 A₁ 为例的水解脱铝反应

表 1 不同模型在水解脱铝反应中的水解能

模型	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{298}H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{298}G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{sol}}G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
A ₁	57.0	46.3	120.9	102.6
B ₁	99.7	89.6	163.1	143.3
C ₁	136.8	127.2	199.2	135.4
D ₁	120.6	111.0	181.3	121.8
A ₂	51.2	40.7	114.9	109.6
B ₂	82.7	72.4	146.4	135.6
C ₂	74.6	64.2	136.5	94.3
D ₂	54.6	46.0	114.9	64.9

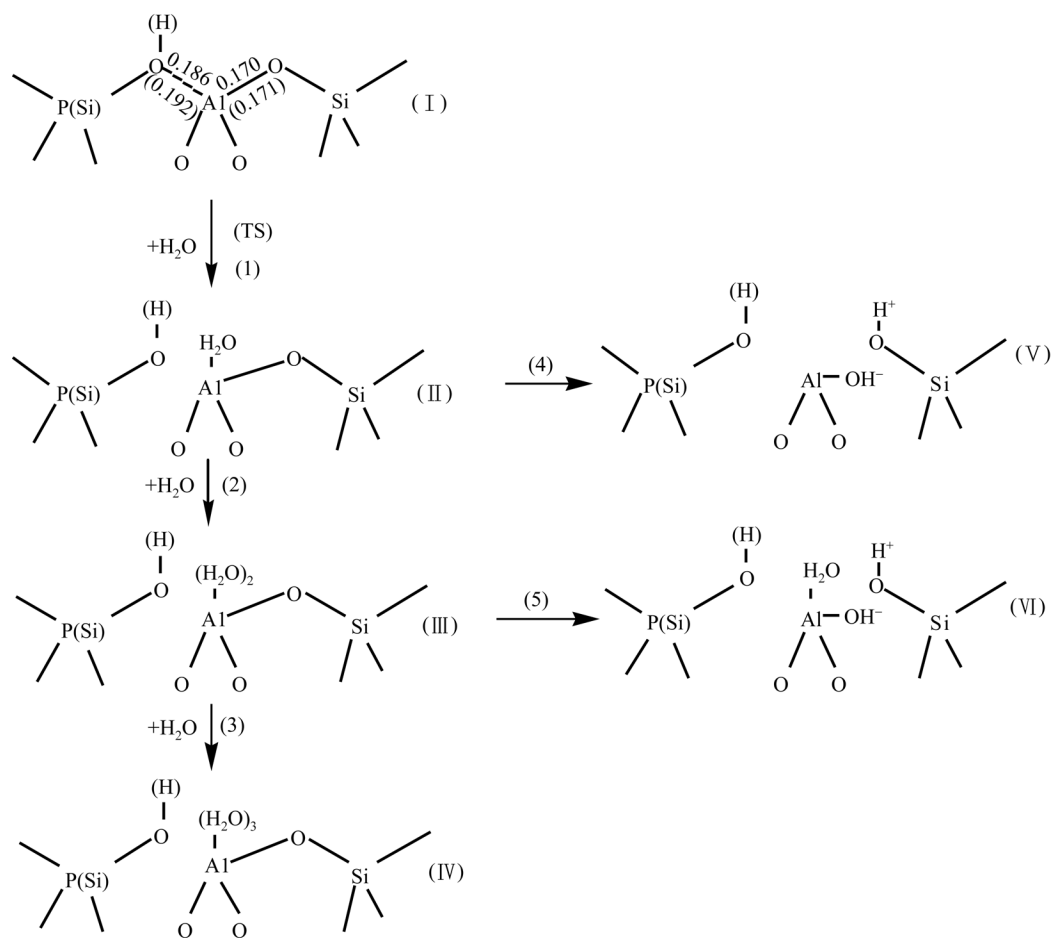


图 4 脱铝水解的反应过程示意图(未改性的模型 A₁ 可用括号内的元素取代得到)

与氧相结合使相邻的 Al—O 共价键发生断裂 (反应 4). 五配位体(III)能与第三个水分子继续加合形成六配位化合物(IV) (反应 3), 另外一个可能的反应路径是其中的一个水分子离解并且断裂相邻的 Al—O 共价键(反应 5). 上述各个反应对应的能量变化 ΔE 在表 2 中列出.

模型 A₁(I)与水加合形成四配位水合物的结合能是 $-48.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 四配位体结构中水分子的氧原子与分子筛骨架铝原子形成了配位键, 水分子氢原子与桥氧原子形成分子内氢键. 形成五配位水合物也是一个放热反应($-46.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这个五配位体(III)与第三个水分子继续加合形成六配位化合物(IV)放出 $42.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的热. 从模型 A₁ (I)与一到三个水分子加合的能量来看, 随着水分子数量的增加, Al 的配

表 2 水解脱铝过程的能量

反应	A ₁	B ₁
	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
(1)	-48.7	-32.8
(2)	-46.5	-29.1
(3)	-42.7	-26.0
(4)	13.3	27.4
(5)	8.0	18.9

位能力依次减少. 反应(4)和(5)中水分子进攻相邻的 Al—O 共价键并使其断裂, 并且它们都是吸热反应 (13.3 和 $8.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 磷改性模型 B₁(I)的水解脱铝过程与模型 A₁ (I)类似. 模型 B(I)与一到三个水分子加合形成四配位体、五配位体和六配位体的结合能分别为 -32.8 , -29.1 和 $-26.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这些值均比模型

$A_1(I)$ 中相应的值更弱,同时配位水的能力也是依次减弱的.对比模型 B_1 与模型 A_1 中反应(4)和(5)的能量,断裂 $Al-O$ 共价键的能量分别是 27.4 和 $18.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明磷的存在增强了 $Al-O$ 共价键的强度.

表 3 中列出了形成配位水合物的结构参数.模型 A_1 中 $Al-O_{\text{water}}$ 键长从四配位的 0.190 nm 增加到五配位的 0.195 和 0.227 nm ,六配位的 0.202 , 0.212 和 0.218 nm .模型 B_1 的四配位 $Al-O_{\text{water}}$ 键长是 0.190 nm ,五配位是 0.196 和 0.223 nm ,六配位是 0.207 , 0.207 和 0.217 nm .反映了 Al 与水形成的配位键之间的相互竞争关系.

表 3 水解脱铝过程中的配位水合物的部分键长

模型	A_1	B_1
	$r(Al-O_{\text{water}})/\text{nm}$	$r(Al-O_{\text{water}})/\text{nm}$
(II)	0.190	0.190
(III)	0.195, 0.227	0.196, 0.223
(IV)	0.202, 0.212, 0.218	0.207, 0.207, 0.217

根据以上这些热力学能量和结构参数,可以看出磷改性 ZSM-5 沸石的水热稳定性要优于无改性的沸石,磷改性可以抑制脱铝.

图 5 列出了第一个水分子进攻 $Al-O_{\text{bridge}}$ 的反应

机理.在形成 $Al-O_{\text{water}}$ 配位键的同时 $Al-O_{\text{bridge}}$ 配位键断裂.对于模型 A_1 和 B_1 过渡态的能垒分别为 50.3 和 $71.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明磷改性使 $Al-O_{\text{bridge}}$ 配位键更稳定.从结构数据上看,模型 A_1 中 $Al-O_{\text{bridge}}$ 键长(0.192 nm)比模型 B_1 (0.186 nm)大,也反映了磷的加入使 $Al-O_{\text{bridge}}$ 配位键变强. $Al-O_{\text{bridge}}$ 键由于水的进攻发生断裂,在模型 A_1 和 B_1 的过渡态中 $Al-O_{\text{bridge}}$ 键长分别增加至 0.243 和 0.256 nm ,而新形成的 $Al-O_{\text{water}}$ 键长分别为 0.196 和 0.197 nm .在反应完成后 $Al-O_{\text{bridge}}$ 键已断裂,分别为 0.366 和 0.375 nm ;而 $Al-O_{\text{water}}$ 键长分别为 0.190 和 0.190 nm .

在形成水合物(II, III)后, $Al-O$ 共价键的断裂涉及水分子上的一个质子转移到相邻的氧原子上.由于这时磷原子是否存在已不重要,我们没有进一步计算其活化能.

3.3 ^{27}Al NMR

水热脱铝过程中产生的各种结构可以在 ^{27}Al MAS NMR 谱图中有所体现.我们通过量子化学的方法计算了 ^{27}Al NMR 化学位移(见表 4).计算采用 $Al(NO_3)_3$ 做参比样(即作为 0 ppm 的峰),并与同一参比样的实验值作对比.四面体骨架铝的模型

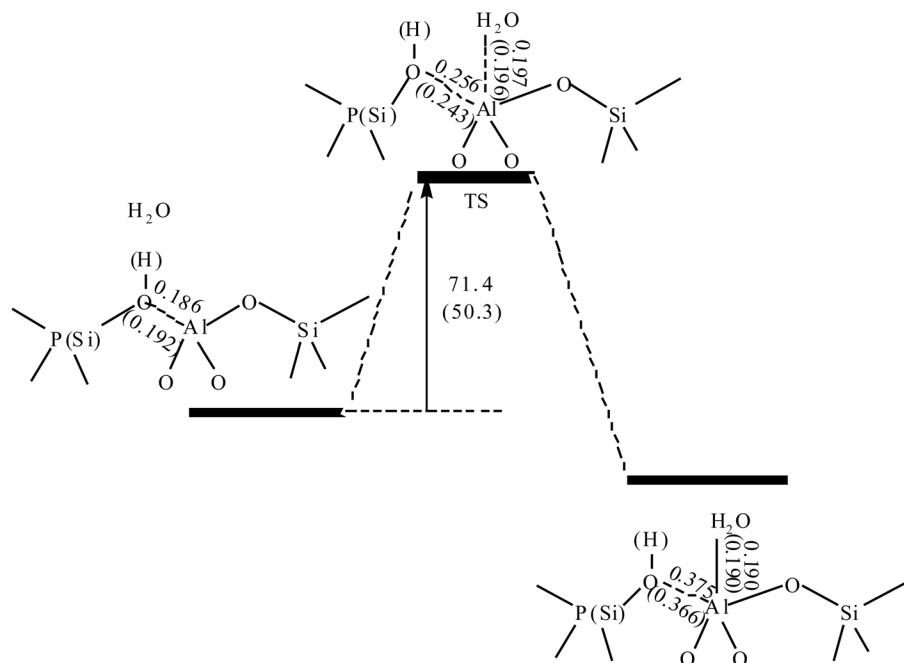


图 5 反应(1)中 $Al-O$ 键断裂过渡态的势能面图

表 4 计算的 ^{27}Al NMR 化学位移

配位数	模型	$\delta_{\text{calc.}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{exp.}}/\text{ppm}$ ^[12]
Al^{IV}	$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}-\text{OH}-\text{SiH}_3 (\text{A}_1)$	56.4	54
	$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}\cdot\text{H}_2\text{O}$	51.3	
	$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_2-\text{AlOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	50.4	
Al^{V}	$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.6	30-40
	$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_2-\text{AlOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.2	
Al^{VI}	$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.3	0-10
	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	-19.8	

$(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}-\text{OH}-\text{SiH}_3$ 从 ZSM-5 晶体中切取, 其中 T12 的位置用铝取代硅, 结构中所有末端 $\text{Si}-\text{H}$ 键都设为 1.47 Å, 计算得到的化学位移 56.4 ppm, 和实验值 54 ppm 吻合较好. $\text{Al}-\text{O}$ 配位键断裂后与水分子加合形成的四配位模型 $(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、五配位模型 $(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和六配位模型 $(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_3-\text{Al}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的峰分别出现在 51.3, 32.6 和 2.3 ppm, 均在实验测得的位移区间内; $\text{Al}-\text{O}$ 共价键断裂后形成了结构 $(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_2-\text{AlOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{H}_3\text{Si}-\text{O})_2-\text{AlOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 由于结构发生了扭曲使位移向高场稍微移动, 分别为 50.4 和 32.2 ppm; 六水合铝离子的峰出现在-19.8 ppm, 与实验报道的-17.2 ppm 相近.

4 结论

采用 B3LYP/6-31G(d)计算水平, 用团簇模型研究了磷改性 ZSM-5 沸石的水热稳定性. 从磷改性前后脱铝水解能的角度可以看出磷改性后的稳定性均高于改性前的模型, 同时磷能保护与它不直接相连(相隔)的铝. 对水解脱铝过程的计算表明脱铝从水解断裂 $\text{Al}-\text{O}_{\text{bridge}}$ 配位键开始, 一到三个水分子使 $\text{Al}-\text{O}$ 配位键断裂, 与骨架 Al 形成较稳定的配位水合物并释放能量. 从热力学和动力学的角度均可看出磷改性可以抑制脱铝发生. 本文的计算中得到的 ^{27}Al NMR 化学位移和实验值吻合很好, 证明模型选择比较合理.

参考文献

- 1 Kaeding W W, Butter S A. Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins. J Catal, 1980, 61: 155—164^[DOI]
- 2 Kaeding W W, Chu C, Young L B, Weinstein B, Butter S A. Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene. J Catal, 1981, 67: 159—174^[DOI]
- 3 Blasco T, Corma A, Martínez-Triguero J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. J Catal, 2006, 237: 267—277^[DOI]
- 4 Zhuang J, Ma D, Yang G, Yan Z, Liu X M, Liu X C, Han X, Bao X, Xie P, Liu Z. Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking. J Catal, 2004, 228: 234—2428^[DOI]
- 5 Xue N, Chen X, Nie L, Guo X, Ding W, Chen Y, Gu M, Xie Z. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5. J Catal, 2007, 248: 20—26^[DOI]
- 6 Sano T, Ikeya H, Kasuno T, Wang Z B, Kawakami Y, Soga K. Influence of crystallinity of HZSM-5 zeolite on its dealumination rate. Zeolites, 1997, 19: 80—8^[DOI]
- 7 Lamberov A A, Kuznetsov A M, Shapnik M S, Masliy A N, Borisevich S V, Romanova R G, Egorova S R. Quantum-chemical investigation of the formation of Lewis acid centers of high-siliceous zeolites. J Mol Catal A: Chem, 2000, 158: 481—486^[DOI]
- 8 Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys Rev A, 1988, 38: 3098—3100^[DOI]
- 9 Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-savetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B, 1988, 37: 785—789^[DOI]

- 10 Ditchfield R, Hehre W J, Pople J A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules. *J Chem Phys*, 1971, 54: 724—728 [\[DOI\]](#)
- 11 Cossi M, Barone V, Cammi R, Tomasi J. *Ab initio* study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model. *Chem Phys Lett*, 1996, 255: 327—335 [\[DOI\]](#)
- 12 Cancès E, Mennucci B, Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J Chem Phys*, 1997, 107: 3032—3041 [\[DOI\]](#)
- 13 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven J T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M S, Calmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A. Gaussian 03, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003
- 14 van Koningsveld H, Jansen J C, van Bekkum H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. *Zeolites*, 1990, 10: 235—242 [\[DOI\]](#)
- 15 Bhering D L, Ramirez-Solis A, Mota C J A. A density functional theory based approach to extraframework aluminum species in zeolites. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 4342—4347 [\[DOI\]](#)