

1003 - 7713/2000/05 - 0637 - 04

模板剂合成 ZSM-35 动力学模拟计算^{*}

王利军^a, 李宝会^a, 陈铁红^b, 金庆华^a, 王敬中^b, 唐世雄^b, 丁大同^{a**}

(南开大学 a 物理系, b 化学系, 天津 300071)

摘 要: 通过分子模拟途径, 将吡咯烷、乙二胺、正丁胺三种有机模板剂与 ZSM-35 沸石骨架间非成键相互作用的能学分析分别于它们的合成实验结果进行对照, 论证模板剂与沸石间非键相互作用能与合成速率的关联。发现处于十员环孔道中的上述三种模板剂与 ZSM-35 骨架间非成键相互作用能从小到大的顺序与晶化速率从快到慢的顺序一致。

关键词: 沸石; 模板剂; 能学分析; 合成速率

中图分类号: O647 文献标识码: A

1 前 言

ZSM-35 是 Plank 等人首先实现其人工合成的中孔分子筛^[1]。它具有 FER(镁碱沸石) 结构属正交晶系, 骨架内含垂直相交的十员环孔道(0.42 × 0.54 nm) 和八员环孔道(0.35 × 0.48 nm)。ZSM-35 分子筛对丁烯或戊烯的异构化反应具有很好的催化效果^[2]。ZSM-35 可藉多种模板剂合成, 如吡咯烷^[1]、乙二胺^[1]、正丁胺^[3]等等。比较不同模板剂对其合成速率的影响是十分困难的, 因为一般来说影响合成速率的因素还有温度、酸碱度、溶剂等等。

90 年代初, 人们对于模板(或结构导向) 作用的讨论由定性推向定量的努力取得实质性进展^[4,5]。最基本的理论要点是: 模板剂作为非成键客体存在于分子筛基质之中, 模板剂(有机离子) 与分子筛骨架之间的非成键相互作用能量为负则有利于骨架的稳定和生成。基于这种半定量能学讨论已经一定程度地诠释了某些情况下模板剂与沸石骨架之间所表现出的分子识别现象^[6]。此外混有模板剂的合成体系中分子筛的结晶速度也可与模板剂、沸石骨架间的非成键相互作用能关联起来^[7]。

作为一种简化的讨论, 本文的能学分析只涉及两种能量: 模板剂 - 沸石骨架之间的非成键相互作用能 $E_{\text{temp-zeol}}$ 和模板剂 - 模板剂之间的非成键相互作用能 $E_{\text{temp-temp}}$ 。在模板剂 - 沸石骨架所构成的系统中, 模板剂 - 模板剂之间的相互作用也成为影响系统稳定性的因素。我们把这个因素约化为两个毗邻模板剂分子与沸石骨架的互作用问题, 将它们的总能量写成:

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{temp1-zeol}} + E_{\text{temp2-zeol}} + E_{\text{temp1-temp2}} \quad (1)$$

本文用分子模拟方法分别对吡咯烷、乙二胺、正丁胺三种模板剂与全硅 ZSM-35 沸石骨架间非成键相互作用能 E_{TOT} 进行计算, 并将计算结果分别与使用以上三种模板剂合成 ZSM-35 的实验结果进行对照, 论证启用与骨架非成键相互作用能越低的模板剂合成沸石所需的晶化时间越短。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(29603004)。

^{**} 通讯联系人, E-mail: dingdt@sun.nankai.edu.cn

收稿日期: 1999 - 12 - 30; 修回日期: 2000 - 08 - 16。

2 分子模拟方法

2.1 模板剂 - 全硅沸石骨架相互作用能量的计算公式

模板剂 - 全硅骨架以及毗邻模板剂之间的非成键相互作用能按以下指数势公式^[8]计算:

$$E_{vdw} = \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (290000 e^{-12.5R_{ij}} - 2.25 R_{ij}^{-6}) \quad (2)$$

当两个原子之间的相互作用能为正值时,用下面的公式代替(2)式以便计算迅速收敛:

$$E_{vdw} = 336.176 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} R_{ij}^{-2} \quad (3)$$

其中: $R_{ij} = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}$, $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ 。 r_{ij} 为骨架原子 i 与模板剂分子中原子 j 或分属不同模板剂分子的原子 i 、 j 之间的实际距离。 R_i^* 、 R_j^* 为原子 i 和 j 的范德华半径。

在计算两个既定原子间相互作用能时以上公式中所取相应参数^[8]见表 1。

表 1 指数势非键相互作用计算参数

Table 1 The exponential potential parameters for non-bonding energy

Atom	Si	O	C	H(-C)	H(-N)	N
$R_i^*/\text{\AA}$	2.250	1.740	1.900	1.500	1.050	1.820
$\epsilon_i/\text{kJ mol}^{-1}$	0.585	0.209	0.184	0.196	0.142	0.230

2.2 模板剂构象的生成

鉴于模板剂在沸石骨架中所取构象并不预知,所以我们以其在自由空间所取的低能稳定构象作近似。即首先用分子动力学初温 2000 K 随机产生模板剂分子一定概率范围内的构象抽样集;继而对此产生的抽样一一通过 MM2 力场进行能量优化;最后选取其中空间能(Steric energy)计算值最低者作为模板剂在沸石骨架中真实构象的近似应试体。

2.3 建立全硅沸石骨架模拟空间

ZSM-35(空间群 Immm(No. 71))结构中的十员环孔道沿[001]方向,八员环孔道沿[010]方向。原始坐标引用 Vaughan 等人报道的数据^[9]。在数值计算中,沸石骨架为全硅并始终保持刚性,根据公式(2)或(3)的收敛范围,在实施计算时代表骨架的模拟空间取成 $38 \times 27 \times 15 \text{\AA}$ (相当于 8 个晶胞)。

2.4 模板剂分子在模拟骨架中位置及取向的优化

经前面介绍的优化手续得到与最低立体能所对应模板剂构象应试体的几何细节是已知的。将两个应试体随机注入模拟骨架中两个毗邻交叉孔道区域。根据应试体相对模拟骨架的坐标就可按式(2)或(3)计算相应的模板剂 - 沸石骨架和模板剂 - 模板剂之间的相互作用能。

继而以模拟退火途径,通过应试体在模拟骨架中的刚性平动和转动获取相互作用能量极小值。以能量极小值所对应的模板剂分子构象在模拟骨架中的位置、取向作为最终的计算结果。

3 结果与讨论

Plank 和 Jacobs 等人的实验表明^[1,10],在晶化温度基本相同的条件下,吡咯烷、乙二胺、正丁胺三种模板剂均能合成 ZSM-35 沸石,其晶化速率对比如表 2 所示。表 2 的数据表明,晶化

速率的顺序大致上是 吡咯烷 < 乙二胺 < 正丁胺。

表 2 三种模板剂对 ZSM-35 沸石晶化速率的影响
Table 2 Effect on ZSM-35 zeolite synthesis rate of three templates

Templates	Temperature of crystallization /k	Time of crystallization /d	Reference
Pyrrolidine	450	15	[1]
Ethylenediamine	450	10	[1]
<i>n</i> -butylamine	453	24	[10]

将两个模板剂构象应试体分别置入 ZSM-35 模拟骨架两个毗邻的十员环和八员环孔道中, 经优化后的位置、取向如图 1 所示, 相应的相互作用能量计算结果列于表 3。

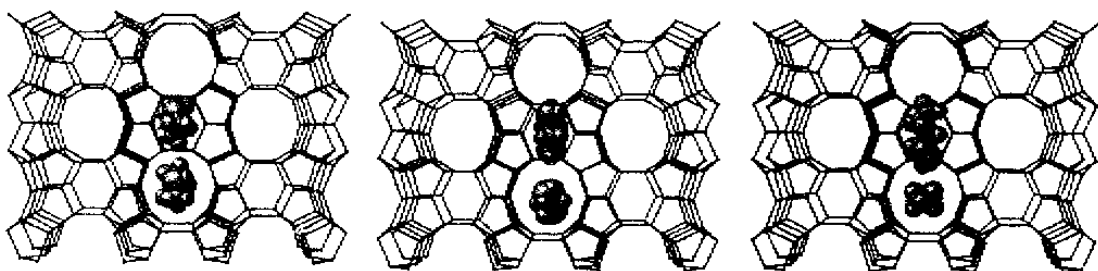


图 1 ZSM-35 与三种近邻模板剂之间的位置关系([001] 方向)

Fig.1 The position relation between ZSM-35 and three near-neighbor templates (viewed from [001])

表 3 三种模板剂与 ZSM-35 分子筛的相互作用能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table 3 The interaction-energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) between the three templates and ZSM-35

Template	$E_{\text{templ-zeol}}$ in 10-ring channel	$E_{\text{templ-zeol}}$ in 8-ring channel	$E_{\text{templ-templ}}$	E_{TOT}
Pyrrolidine	- 63.2	- 94.5	- 2.1	- 159.8
Ethylenediamine	- 67.4	- 75.0	- 1.6	- 144.0
<i>n</i> -butylamine	- 89.3	- 93.8	- 4.1	- 187.2

表 3 的计算结果表明: ① 三种有机分子与骨架的相互作用能均呈负值, 说明它们的介入会使骨架稳定, 都起到对 ZSM-35 骨架生成有利的模板作用。② 根据分子模拟计算的结果, 三种有机分子均显示它们处于八员环孔道中与 ZSM-35 骨架间的非成键相互作用能 $E_{\text{templ-zeol}}$ 低于它们处在十员环孔道时的 $E_{\text{templ-zeol}}$ 。说明模板剂促使八员环孔道结构的形成较为容易, 而十员环孔道结构的形成则成为控制生长速率的主要环节。③ 虽然 E_{TOT} 的大小顺序为: 乙二胺 > 吡咯烷 > 正丁胺与实验晶化速率: 吡咯烷 < 乙二胺 < 正丁胺未显示理想的顺序关联, 但是就正丁胺-ZSM-35 骨架相互作用能 E_{TOT} 明显低于吡咯烷和乙二胺来说, 也能一定程度地说明用正丁胺作为模板剂在合成 ZSM-35 分子筛时的晶化速率远高于吡咯烷或乙二胺的实验结果。

当考虑模板剂对十员环孔道形成是影响晶化的主要速控步骤时, 处于十员环孔道中模板剂与 ZSM-35 骨架间非成键相互作用能 $E_{\text{templ-zeol}}$ 的大小顺序: 吡咯烷 > 乙二胺 > 正丁胺, 与晶化速率大小顺序吡咯烷 < 乙二胺 < 正丁胺就显示了很好的关联。

参 考 文 献

- [1] Plank C J , Rosinski E J , Rubin M K . U.S. Patent , 1977 : 4 , 061 , 245
- [2] Mooiweer H H , Jong K P , Kraushaar Czarnetki B , Stork W H J , Krutzen B C H . *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 1994 , **84** : 2327
- [3] Feng Fangxia (冯芳霞) , Dou Tao (窦涛) , Xiao Yongzhuang (萧壟壮) , Cao Jinghui (曹景慧) , Zhong Bing (钟炳) . *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Sect.)(石油学报 (石油加工))* , 1998 , **14** : 77
- [4] Vincent Shen , Alexis T Bell . *Microporous Materials* , 1996 , **7** : 187
- [5] Lewis D W , Freeman C M , Catlow C R A . *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** : 11194
- [6] Wang Lijun (王利军) , Li Baohui (李宝会) , Jin Qinghua (金庆华) , Zhu Shuiping (朱水平) , Guo Zhenya (郭振亚) , Wang Jingzhong (王敬中) , Ding Datong (丁大同) . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 343
- [7] Harris T V , Zones S I . *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 1994 , **84** : 29
- [8] CS Chem3D Pro Software : MM2 Atom Type Parameters , Cambridge , ver. 4.0 , 1997
- [9] Vaughan P A . *Acta Cryst.* , 1966 , **21** : 983
- [10] Jacobs P A , Martens J A . *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 1987 , **33** : 217

Simulation of Synthesizing ZSM-35 Kinetics with Templates^{*}

Wang Lijun^a , Li Baohui^a , Chen Tiehong^b , Jin Qinghua^a ,

Wang Jingzhong^b , Tang Shixiong^b , Ding Datong^{a**}

(*a.* Department of Physics , *b.* Department of Chemistry , Nankai University , Tianjin 300071)

Abstract Molecular simulation of the interactions of three kinds of organic templates , pyrrolidine , ethylenediamine and *n*-butylamine , with zeolite ZSM-35 , is carried out. The calculated energies are associated with the experimental synthesis rates of ZSM-35. It proves that the synthesis rate of ZSM-35 can be rationalized with the non-bonding interaction-energy of templates and zeolite.

Key words Zeolite , Template , Energy analysis , Synthesis rate

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29603004).

** To whom correspondence should be addressed.